

機関番号：82636

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008~2010

課題番号：20510122

研究課題名 (和文) 分子間エネルギー移動を用いた分子フォトニックゲートの構築とその動的解析

研究課題名 (英文) Creating a molecular photonic gate using inter-molecular energy transfer and analyzing its dynamics.

研究代表者

大友 明 (OTOMO AKIRA)

(独) 情報通信研究機構・未来 ICT 研究センターナノ ICT グループ・研究マネージャー

研究者番号：30359096

研究成果の概要 (和文)：分子間のエネルギー移動をキャリアとして用いた単一分子による光子論理ゲート素子の構築を目指して、効果的な分子励起法の検討とポルフィリン分子アレイにおけるエネルギー移動の解析を行った。ポルフィリン分子アレイのエネルギー移動速度制御につながる、リンカー分子の回転の影響を明らかにした。分子アレイの一端に三脚状のアンカー分子を結合した分子を合成し、金属基板上に分子アレイを垂直に配置することに成功し、金属基板上でも高効率で分子間エネルギー移動が可能であることを示した。

研究成果の概要 (英文)：Investigation of an effective molecular excitation method and the analysis of the energy transfer dynamics in porphyrin molecular array were done aiming at the creation of the photonic logic gate with a single molecule that used the inter-molecular energy transfer as a signal carrier. The influence of the rotation of the linker molecule that led to the control of energy transfer rate in the porphyrin array was revealed. The porphyrin array molecule that has an anchor molecule with three legs to connect on a metallic surface was successfully synthesized. It was shown that it was succeeding in the vertical arrangement of a molecular array on a metallic substrate through the anchor, and the effective intermolecular energy transfer was possible even on a metallic surface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：分子フォトニクス、非線形光学、ナノフォトニクス

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ マイクロ・ナノデバイス

キーワード：分子デバイス、エネルギー移動

1. 研究開始当初の背景

情報通信技術は光通信に始まり今日の携帯端末の普及とともに、高速大容量化を目指して拡大発展してきた。更には、100Mbps 級の光ファイバー通信が一般化するに伴い、通

信情報量が近年急激に増加している。2005 年には 1 年で 2 倍程度情報量が増加しており、これに伴う消費電力の増加は、数年後には東京都心での電力消費量の 1/3 を占めるという無視できない状況にある。情報通信技術を持

続可能な発展構造へと転換するためには、高速でしかもエネルギー消費の少ない情報処理技術の開発が必要不可欠である。究極の低エネルギーの素子として期待出来るのが、単一電子や磁束量子を情報キャリアとした単一量子素子である。最近では量子ドット間での近接場光を情報キャリアとした光ゲート素子も提案されており、特にこの場合は、単位量子のエネルギーが高く電子移動を伴わないことから、熱エネルギー限界 kT 程度まで消費エネルギーを下げることが可能であり注目されている。しかし、このような方法は、量子ドットのサイズとドット間距離の精密な制御が必要であり、スケールアップにおける技術的課題が山積している。

2. 研究の目的

我々は、新奇の単一量子素子として、分子間のエネルギー移動をキャリアとして用いた単一分子による光子論理ゲート素子(図1)を提案している。この素子が一回のゲート動作において消費するエネルギーは、1光子相当 ($\sim 10^{-19}$ J) であり、CMOS素子 ($\sim 10^{-15}$ J) に比べて4桁以上低エネルギー化を図ることが可能となる。分子間のエネルギー移動を用いた光スイッチでは、米国の研究グループが酸化還元によるフォトニックゲートを報告し注目を集めた。しかしながら、酸化還元による方法では、分子単位のゲート動作や、それらの素子をカスケードして集積化へと発展させることは難しい。

一方で、分子フォトニックゲートの分子間エネルギー移動では、量子ドットを用いた場合と同様に分子のエネルギー準位と分子間相互作用の精密な制御が必要である。分子のエネルギー準位は分子構造に固有のものであることから、同一機能の分子を有機合成により容易に大量に作製可能である。特にポルフィリンやフタロシアニン等の π 電子系を持つ大環状分子は中心配位金属の種類により異なるエネルギー準位の分子を得ることが出来ることから素子構成が容易になる。また、分子間エネルギー移動速度は、分子間をつなぐリンカー分子の種類により厳密に制御可能である。このように、分子間エネルギー移動を用いる方法は、量子ドットを用いる方法に比べて集積化への発展性が期待できる。我々はこれまで、ポルフィリン分子エネルギー移動アレイにおいて、2光子励起蛍光特性を調べ、ドナー分子である Zn ポルフィリンからの蛍光は、第2光子のみによる励起に由来する発光であることを確認している。

本研究では、ポルフィリン分子アレイ間のエネルギー移動のダイナミクス、特にリンカー分子の回転や、相対角度の影響を明らかにするとともに、独立した2つの光パルス入力によるエネルギー移動制御を試み、光ゲート

による単一分子光子論理素子の可能性を検証する。まず、図1の分子アレイでは、リンカー分子の回転が、エネルギー移動の速度定数を決定づけているとの理論的モデルが提唱されていることから、分子アレイ溶液の溶媒の粘度、および温度に対するエネルギー移動速度の依存性を明らかにする。一方で、分子アレイを基板に分散配置し、単一分子アレイのエネルギー移動ダイナミクスを測定するとともに、エネルギー移動の光制御の可能性を明らかにする。その上で基板上に配置した分子について、図1に示す AND と OR の光子論理動作を実証する。Zn ポルフィリンと Fb ポルフィリンの吸収スペクトル及び発光スペクトルがそれぞれ異なるため、2波長励起による独立した光励起と発光スペクトルによる光出力の分離測定により、光論理動作の検証が可能となる。更には、光論理動作の温度特性やタイミング解析を行うことで素子をカスケードして集積化する上での基礎的知見を得る。

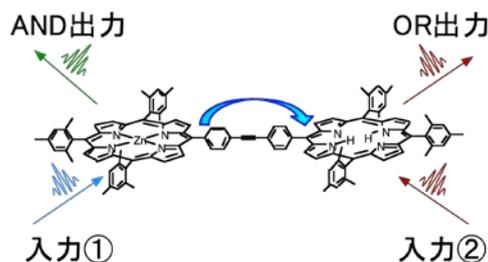


図1 分子光論理ゲート

3. 研究の方法

単一分子光子論理ゲートの検証を効率よく推進するために、下記の3課題を並行して遂行する。

(1) エネルギー移動分子アレイの合成
本研究期間において、分子アレイに対して、基板固定のための三脚型分子アンカーの付与、エネルギー移動の光制御性向上へ向けて、Zn ポルフィリンと Fb ポルフィリンをつなぐリンカー分子の変更などを行う。

(2) 分子間エネルギー移動の動的解析
溶液中に分散した分子アレイの、高時間分解蛍光測定を行う。リンカー分子の回転がエネルギー移動速度定数を決定する要素の一つであると理論的に推定されていることから、フェムト秒時間分解蛍光スペクトルの温度依存性を測定することで、リンカー分子の回転がエネルギー移動速度に与える影響を明らかにする。

(3) 分子間エネルギー移動の光制御の検証
Zn-Fb ポルフィリン分子アレイは、Zn ポルフィリンと Fb ポルフィリンの吸収波長が 560nm と 516nm とそれぞれ異なることと、Zn ポル

イリンを光励起したエネルギーが Fb ポルフィリンへエネルギー移動を行うことを利用して、単一分子による光論理動作を実現しようとする分子素子である。基本動作検証のために照射タイミングが制御できる 560nm と 516nm の異なるパルス光が必要であり、これには同期したオプティカルパラメトリック増幅 (OPA) を用いる。まず過渡吸収スペクトルの測定を行い、制御光が入力した際の吸収スペクトルを解析し、入力光の最適化を図る。また、単一分子レベルでのエネルギー移動を計測するためには、分子アレイを基板上に固定する必要があるが、金属基板上では、主に金属側に励起エネルギーが流れてしまい効果的な分子間エネルギー移動を実現できない問題がある。本研究では、(1) で作製した三脚型分子アンカーを用いて、分子アレイを金属表面から隔離配置し、基板上での効果的な分子間エネルギー移動の実現を図る。

4. 研究成果

ポルフィリン分子アレイのエネルギー移動におけるリンカー分子の回転が及ぼす影響について明らかにするために、蛍光アップコンバージョンによる時間分解測定を行った。分子アレイをトルエン中に分散した系については、室温における光励起エネルギー移動速度は 25ps であり、他の報告と一致した。しかし、これまで報告されていない 100fs 以下の速い緩和成分の存在が明らかとなった (図 2)。この速い成分は溶媒の粘性が高くなる低温では観測されず、一方で遅い成分に変化はないことから、速い成分はねじれ運動等の何らかの構造緩和に関連するものであると考えられる。

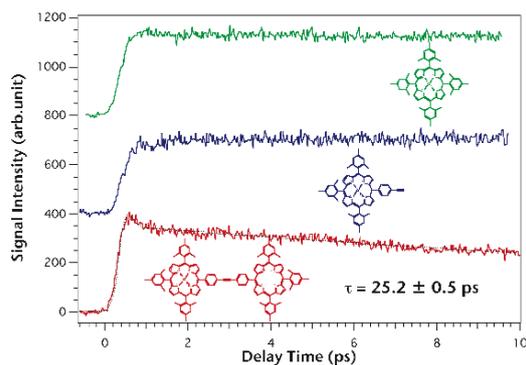


図 2 分子アレイの蛍光寿命

ポルフィリン分子アレイにおけるエネルギー移動の光制御の可能性を明らかにするために、Zn-Fb ポルフィリン分子アレイを分散した高分子膜の過飽和励起蛍光スペクトルの測定を試みた。しかし、高強度のフェム

ト秒レーザーの多光子吸収による分解が支配的となり、再現性ある測定結果は得られなかった。この問題を解決するために、多光子吸収を抑制するためのパルス伸長光学系を構築した。また、アレイ分子を独立して励起するために、既存の 2 波長可変フェムト秒レーザーの出力を、光学遅延ステージ、高開口数顕微鏡レンズを介して試料に導き、反射蛍光をダイクロイックミラーで分光し、光電子増倍管 (PMT) で測定する、2 波長励起時間分解蛍光顕微分システムを構築した。パルス伸張光学系として、分散媒質や音響光学素子を用いたパルス伸張を試みたが、多光子吸収を回避するのに十分なパルス伸張は得られていない。多光子吸収による分解を抑えるためには、今後、低温真空下での測定など他の方法との組み合わせを検討する必要がある。

分子アレイを金属基板上に配置するために分子アレイの一端に三脚状のアンカー分子を結合した分子を新規合成し、この単分子膜の作製を行った。アンカー分子の末端の S と基板上の Au が選択的に結合することにより、三脚を立てた状態で分子が結合し、分子アレイを基板に垂直に配置すると期待出来る。この分子を分散吸着させ分子の結合様態の STM による観察を試みたが、基板上の吸着物が分子アレイの長さ相当ではあるものの、分子アレイそのものであるとの確証は難しい。このため、分子アレイのない三脚状アンカー単体分子を合成し、高密度に共吸着させた。この試料の STM 観察を試みたところ、分子アレイは均等には分散しておらず相分離

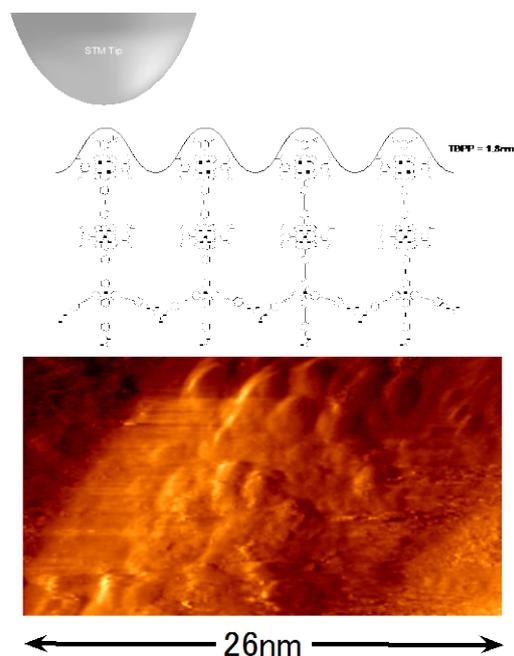


図 3 基板表面の三脚状アンカーを有する分子アレイの STM 像

様態を示したが、分子アレイが集まっている部分では、基板に対して垂直に結合していることを示唆する明確な配列構造を観測することに成功した(図3)。

このように、分子アレイが三脚状アンカー分子を介して垂直に配列している場合に、光励起された分子からの蛍光の失活が抑えられることを、電磁気学的手法により解析した。この解析では、金属表面から一定距離離れた位置に配置した励起双極子の励起寿命の変化を距離の関数で見積もった。Zn-ポルフィリンは三脚分子アンカー分子を介し基板表面から2.2nm離れて位置するが、この場合には金属基板へのエネルギー移動が1/2以下に抑えられ、効果的な蛍光放射が得られることを確認した。Fb-ポルフィリンは更に2nm金属表面から離れていることから、さらに失活を抑えることが出来る。このことは、金属表面を伝搬するプラズモン超集束により回折限界以下に集束した光エネルギーを効果的に分子素子にエネルギー移動させることが可能であることを示唆している。金属基板上の分子は、励起エネルギーが金属に流れてしまうため、蛍光が失活し発光は通常見られないが、金属基板上に三脚結合した分子アレイの単分子膜からは蛍光発光が観測された(図4)。これは、分子アレイが基板に対して垂直に結合していることで基板表面と分子間距離が離れていることを示唆する結果であり、前述の解析の妥当性を示すものである。

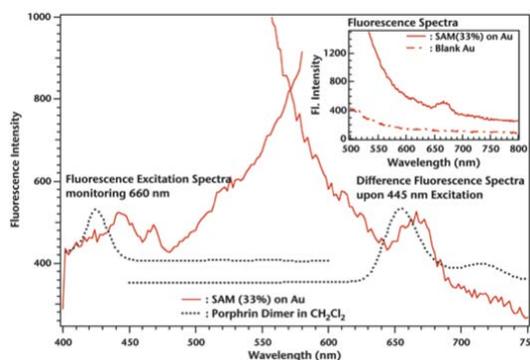


図4 金属基板上に三脚結合した分子アレイの蛍光スペクトル

分子間エネルギー移動を論理素子の情報キャリアとして利用するには、エネルギー移動速度を制御することが重要であるが、リンカー分子の回転の容易さを制御することによっても、これが可能であることが本研究で明らかとなった。また、三脚分子アンカーにより金属基板表面でも高効率の分子間エネルギー移動が可能であることが示されたことにより、最近注目を集めている表面プラズ

モンによる光増強効果を利用して分子の高効率励起が可能となり、三脚分子アンカー分子アレイは、今後、論理素子だけでなく化学反応や発光などへの応用展開も期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計7件)

- ① 大友明、” Study of energy transfer in porphyrin array on metallic surface” 9th International Conference on Nano-Molecular Electronics, 2010年12月15日、神戸国際会議場、兵庫県
- ② 大友明、” Research and development of novel ICT devices based on organic molecular materials” 7th ICT-Asia Seminar, 2010年3月16日、慶應義塾大学、東京都
- ③ 内藤幸人、” Spectroscopic Study of Porphyrin Array Self-Assembled Monolayer” 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics, 2008年12月17日、神戸ポートピアホテル、兵庫県
- ④ 大友明、” Role of energy-transfer in molecular-scale photonic devices” 2008 Japan-US Nanophotonics Seminar, 2008年9月24日、宮崎シーガイア、宮崎県
- ⑤ 内藤幸人、” Energy Transfer Dynamics in Porphyrin Array and the Self-Assembled Monolayer” The 4th International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy, 2008年8月29日、京都大学、京都府

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大友 明 (OTOMO AKIRA)

(独) 情報通信研究機構・未来 ICT 研究センターナノ ICT グループ・研究マネージャー

研究者番号：30359096

(2) 研究分担者

内藤 幸人 (NAITOH YUKITO)

(独) 情報通信研究機構・未来 ICT 研究センターナノ ICT グループ・専攻研究員

研究者番号：90280578

(3) 研究協力者

上門 敏也 (TOSHIYA KAMIKADO)

(独) 情報通信研究機構・未来 ICT 研究センターナノ ICT グループ・専門調査員