

令和 4 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02788

研究課題名(和文) スピン依存の光励起ダイナミクスを利用した開殻分子エレクトロニクス

研究課題名(英文) Molecular Electronics of Open-Shell Molecule Based on Spin-Dependent Photoexcited State Dynamics

研究代表者

松田 建児 (MATSUDA, Kenji)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：80262145

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：ジアリアルエテン縮環体を間に持つビスイミノニトロキッドを合成し、縮環体を介したスピン間の交換相互作用をESRの線形より見積もり、縮環体が閉環体と同様に優れた電子輸送能を持つことを明らかにした。アームチェア型グラフェンナノリボンの電子輸送能を交換相互作用の減衰定数の計算により見積もり、幅が $N=3n-1$ のときに優れた電子輸送能を持つことが分かった。STMの見かけの高さ測定により、ラジカル置換基がある場合とない場合の分子ワイヤ間で単一分子コンダクタンスを比較した。STM画像の統計分析により、ラジカル置換ワイヤは、非ラジカル置換リファレンスよりもコンダクタンスが大きいことが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ESRの線形から見積もられる交換相互作用の見積もり、計算によって得られた交換相互作用の減衰定数、STM測定高さによる分子コンダクタンスの見積もり、などの手法により、優れた電子輸送特性を有する分子骨格はどのようなものであるかを示すことができた。今後より高度な機能をもつ分子回路の設計に重要な知見が得られたと言える。

研究成果の概要(英文)：Bis(imino nitroxide) bridged by a diarylethene annulated isomer was synthesized, and the exchange interaction between the two radicals was determined by the simulation of the ESR spectrum. The exchange interaction was found to be as large as that of the closed-ring isomer, suggesting that the annulated isomer can be used as a highly-conductive molecular wire. Electron tunneling efficiency of armchair graphene nanoribbons was evaluated by calculating decay constant of the exchange interaction. It was found that the electron tunneling efficiency is significantly large in the case of  $N = 3n-1$ . Single-molecular conductances were compared between molecular wires with and without radical substituent by STM apparent height measurement. Statistical analysis of the STM images revealed that the radical-substituted wire has larger conductance than the non-radical-substituted reference.

研究分野：物理有機化学

キーワード：分子エレクトロニクス 開殻分子 励起状態

### 1. 研究開始当初の背景

微細構造の加工技術、微小空間の制御技術の近年の進歩によって、有機分子の大きさ程度の構造の加工や位置の制御が徐々に可能になり、有機材料は一様な固体や液体としてではなく、個々の独立した分子としてとらえる必要が生じている。そうすることにより、従来の物性物理にはない、分子の視点でのエレクトロニクス、つまり分子スケールエレクトロニクスの発想が生じ、これまでに我々のグループを含めて研究が進められてきた。開殻系分子化学、光機能材料化学、分子エレクトロニクスの3つの分野は個別に発展してきたために、それらの境界領域は未開拓である一方で、開殻分子のスピンの関与した光化学、分子エレクトロニクスには広大な興味深い領域が存在することを申請者は認識した。

### 2. 研究の目的

本研究では、分子エレクトロニクス分野に「光」と「スピン」のキーワードを導入し、励起状態と開殻分子が関与するユニークな電子物性を見出し、新たな分子エレクトロニクス機能を実現することを目的とする。励起状態と開殻分子が関与する分子電導はどのようなものであるか、どのように制御できるのか、というのが本研究課題の核心をなす学術的「問い」である。

### 3. 研究の方法

本研究では、「光」と「スピン」が関与した分子エレクトロニクスの諸問題について取り組む。その手法として、分子ワイヤの両端に有機ラジカルを置換した分子を合成しその交換相互作用を見積もることで電子輸送能を評価するという手法、量子化学計算により分子ワイヤの交換相互作用を見積もりその長さに対する減衰挙動を調べ電子輸送能を評価するという手法によって、分子骨格と電子輸送能の関係について調べる。また、ラジカル置換基をもつ分子ワイヤと持たない分子ワイヤについて、それぞれ別々の長さの側鎖をもつテンプレート分子に結合させ、固液界面で2次元相分離したドメインを形成させ、それぞれのドメインで分子のSTMの測定高さを測定し、統計分析することにより、ラジカル置換基がある場合とない場合の単一分子コンダクタンスを比較することにした。

### 4. 研究成果

#### (1) ジアリアルエテン縮環体の優れた電子輸送能<sup>[1]</sup>

ジアリアルエテンのフォトクロミズムにおいて、開環体は交差共役系であり閉環体は完全共役系であることを反映し、閉環体は開環体より2桁以上高い電子輸送能が報告されている。ここでは閉環体と同じ完全共役系を持つ、フォトクロミック反応の副生成物であるジアリアルエテン縮環体の電子輸送能を評価した。

設計および合成した分子 **1o**, **2o**, **1c**, **2c**, **1a** および **2a** を図1に示す。安定ラジカルであるイミノニトロキシドをメタおよびパラ位に導入した。光反応で縮環体の生成量が多くなるペルヒドロシクロペンテン環をエテンユニットに選択した。フェニレン環を挿入することによって、ESRスペクトルによって交換相互作用を評価できるようにした。**1o**, **2o** の合成は対応するホルミル体から行った。**1c**, **2c** は **1o**, **2o** への紫外光照射によって得た。**1a**, **2a** は、ホルミル体を一旦縮環体に変換してからラジカルに誘導した。交換相互作用を *p*-フェニレン分子ワイヤと比較するために、参照化合物 **3** および **4** も設計および合成した。

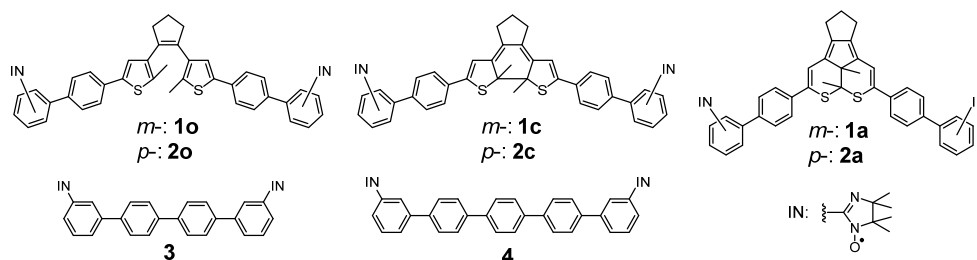


図1 合成した化合物

得られたジラジカルについて、ジクロロメタン中で ESR スペクトルを測定し、交換相互作用の値をスペクトルシミュレーションによって決定した(図2)。開環体 **1o** および **2o** の交換相互作用  $J$  値はどちらも  $|2J/g\mu_B| < 1\text{ G}$  と決定された。これは、ペルフルオロシクロペンテン環を有するビフェニル置換ジアリアルエテンで報告された結果と矛盾しない。閉環体 **1c** および **2c** の  $J$  値はそれぞれ  $|2J/g\mu_B| = 22.5\text{ G}$  および  $|2J/g\mu_B| = 224\text{ G}$  であった。一方、縮環体 **1a** および **2a** の  $J$  値はそれぞれ  $|2J/g\mu_B| = 11.4\text{ G}$  および  $|2J/g\mu_B| = 115\text{ G}$  であった。縮環体の交換相互作用は、開環体の交換相互作用の約半分であり、開環体の交換相互作用よりはるかに大きいことが分かった。パラ置換ジラジカルは、メタ置換体の約10倍の交換相互作用を示した。同じ方法で評価した参照ジラジカル **3** および **4** の  $J$  値はそれぞれ  $|2J/g\mu_B| = 86.9\text{ G}$  および  $|2J/g\mu_B| = 11.5\text{ G}$  であった。

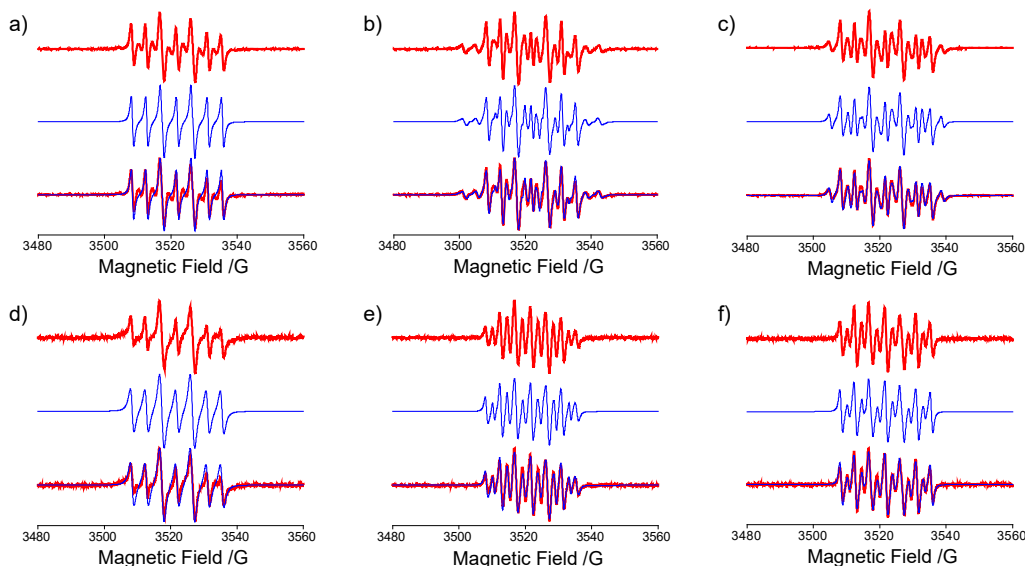


図2 (a) **1o**, (b) **1c**, (c) **1a**, (d) **2o**, (e) **2c**, (f) **2a** の ESR スペクトル (9.88 GHz, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). (上) 実験結果、(中) シミュレーション、(下) 重ね合わせ

縮環体の  $J$  値は、閉環体の  $J$  値の約半分であった。最適化構造を詳しく調べると、縮環体と閉環体で、コアのジヒドロジチアアセナフチレン環と側鎖のベンゼン環の間の二面角がそれぞれ  $34.9^\circ$  と  $18.0^\circ$  であることが分かった。分子コンダクタンス  $G$  は、二面角を  $\theta$  とすると  $\cos^2\theta$  に比例することが知られており、交換相互作用  $J$  も計算により  $\cos^2\theta$  に比例することが知られている。二面角が  $18^\circ$  の場合に外挿した **1a** の  $J$  値は  $|2J/g\mu_B| = 20.6$  G となり、**1c** と近いことが分かった。この結果は、縮環体と閉環体の固有の交換相互作用が近い値をとることを示唆している。

化合物 **3**, **4**, **1o**, **1c** および **1a** の  $J$  値を比較し、より詳細な検討を行った。化合物 **3** と **4** の  $J$  値と、 $p$ -フェニレンの長さの  $4.3$  Å から、 $p$ -フェニレンの減衰定数  $\beta_J$  は  $0.47$  Å<sup>-1</sup> と決定された。得られた減衰定数は、報告された値とよく一致している。化合物 **4** と **1a** の  $J$  値は互いに類似しており、縮環体が交換相互作用の減衰に関して1つの  $p$ -フェニレン基と等しいことを示唆している。化合物 **3**, **1c** および **1a** を比較すると、閉環体と縮環体の  $\beta_J$  値は、閉環体および縮環体の長さが  $7.8$  Å および  $6.9$  Å であることを考慮すると  $0.17$  Å<sup>-1</sup> および  $0.29$  Å<sup>-1</sup> とそれぞれ求められた。得られた値は、 $p$ -フェニレンの減衰定数よりもはるかに小さく、これらの分子が高導電性分子ワイヤとして用いることができることを示唆している。

## (2) ラジカル間交換相互作用の量子化学計算によるアームチェア型グラフェンナリボンの電子輸送能の評価<sup>[2]</sup>

グラフェンの部分構造であるアームチェア型グラフェンナリボン(AGNRs)はその幅  $N$  が  $N = 3n-1$  ( $n=1,2,3,\dots$ ) の場合に、 $N = 3n, 3n+1$  の場合と比較して顕著に小さいバンドギャップを示すと予測されている。有限の分子長を持つ AGNRs の単分子コンダクタンス  $G$  についても  $N$  と分子長に依存して規則的に変化すると予測されるが、AGNRs の  $G$  はワイヤ両端のエッジに起因する開殻性により広く用いられる NEGF-DFT 法では正確に評価できないという指摘もある。そこで、本研究では AGNRs の開殻性をペリ縮環によって抑制したモデル分子系 (図 3 a) を用いて、AGNRs の単分子コンダクタンスの分子長依存性を  $N = 5-14$  の系について評価した。

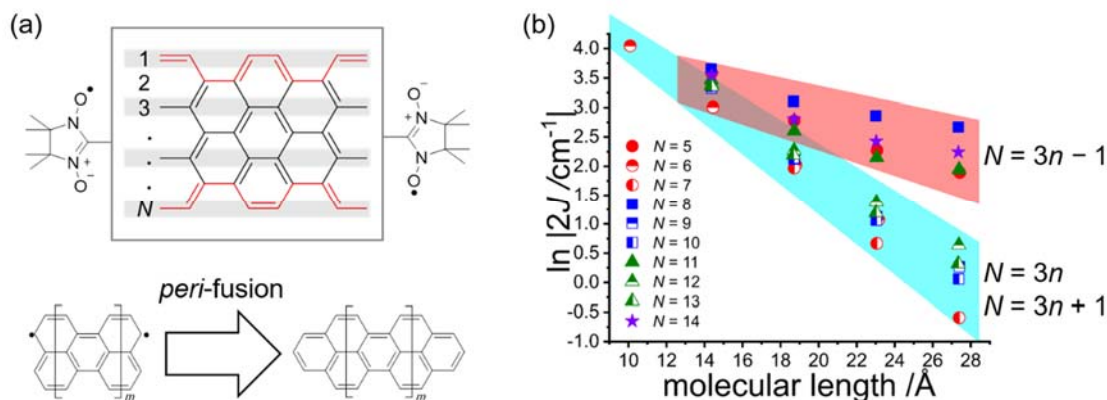


図3 (a) ニトロニルニトロキッド(NN)で置換した幅  $N$  の AGNRs の概念図とエッジ由来のスピンを打ち消すペリ縮環 (b) NN 間の交換相互作用  $J$  の分子長依存性

電子の長距離輸送特性の指標となる  $G$  のワイヤ長  $l$  に対する減衰定数  $\beta_G$  の大きさは、両端に置換したスピン局在ラジカル間にはたらく交換相互作用  $J$  の減衰定数  $\beta_J$  と相関することが報告されている。そこで本研究では AGNRs の両端にニトロニルニトロキシド(NN)を導入した分子について、 $J$  のワイヤ長  $l$  に対する減衰定数  $\beta_J$  を非制限 DFT 法(UB3LYP/6-31G\*)によって評価した。ペリ縮環を行っていない分子ではエッジスピンの影響により、交換相互作用の分子長に対する指数関数的減衰が見られなかったが、ペリ縮環を行った分子では指数関数的減衰が見られた。幅の異なる AGNRs についてそれぞれ  $\beta_J$  を計算したところ、ワイヤ幅  $N=3n, 3n+1$  のときには減衰定数は  $\beta_J=0.2 \text{ \AA}^{-1}$  程度かそれより大きい値となったが、 $N=3n-1$  においては、 $\beta_J=0.1 \text{ \AA}^{-1}$  程度と顕著に小さくなった (図 3b)。この大小関係は先述した AGNRs のバンドギャップの規則性と矛盾しない結果であり、AGNRs のバンド構造に由来する導電性の評価ができたと考えられる。

### (3) ラジカル置換ワイヤにおける分子コンダクタンスの増大<sup>[3]</sup>

有機ラジカル分子の分子コンダクタンスに関して、我々のグループを含め近年萌芽的に関心が持たれている。本研究では、ラジカル置換基をもつ分子ワイヤと持たない分子ワイヤについて、分子コンダクタンスの比較を行うこととした。定電流モードでの STM 測定は、トンネル電流が一定となるように測定するため、STM 測定高さは分子の分子コンダクタンスを反映したものとなる。我々はこれまで、固液界面での分子配列において、異なる分子ワイヤをそれぞれ別々の分子テンプレートに結合させ、テンプレートの分子配列の 2 次元相分離を行い、それぞれの分子を同じ画像の異なるドメインで測定し、統計処理し分子コンダクタンスに関する情報を得るといった手法を開発してきた。

本研究では、上記の手法を用いて、部分的に共役したラジカルが単一分子コンダクタンスにどのように影響するかを調べた。具体的には、ラジカルの効果を明確に説明するために、ワイヤユニットは **IN-Wire** と **Me-Wire** の両方で同じものを用い、ラジカル置換 4-(ピフェニル-4-イル)ピリジン誘導体 **IN-Wire** と参照分子 **Me-Wire** を設計・合成した。ラジカル置換の分子 **IN-Wire** とメチル基置換の参照分子 **Me-Wire** のピフェニルユニットの周りのねじれ角がほぼ同じであることを量子化学計算により確認した。**Me-Wire** と **IN-Wire** を、それぞれ側鎖の長さが異なる Rh ポルフィリンに結合させ、Rh ポルフィリン錯体 **C22-Rh-Me** と **C30-Rh-IN** とし、固液界面で STM 測定を行った (図 4)。配位子の交換が起こらないように結合の強い Rh ポルフィリンを選択した。

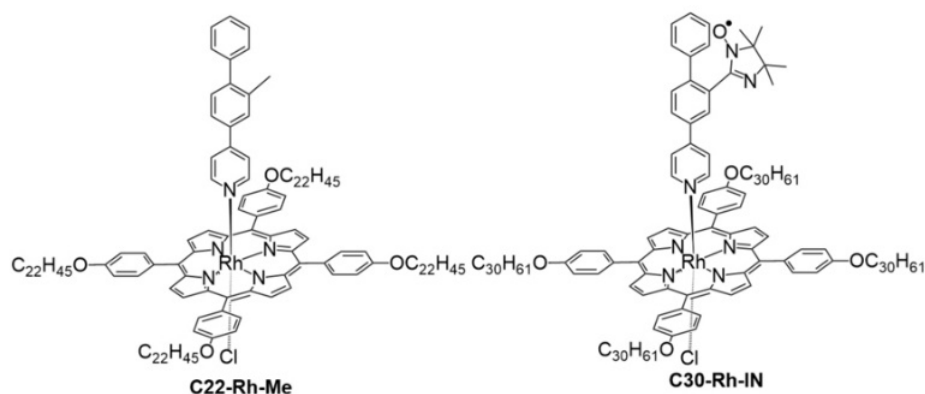


図 4 測定に用いた異なる長さの側鎖をもつ Rh ポルフィリン錯体 **C22-Rh-Me** と **C30-Rh-IN**

**C22-Rh-Me** と **C30-Rh-IN** をそれぞれ室温下オクタン酸/HOPG 固液界面で STM 測定を行った結果、これまで過去に報告されている同じ長さの側鎖をもつ Rh ポルフィリン錯体と同じ格子定数の配列を示すことが明らかとなった。次に **Me-Wire** と **IN-Wire** の分子コンダクタンスを比較するために、**C22-Rh-Me** と **C30-Rh-IN** を同時に観察した (図 5 a)。**C22-Rh-Me** (0.38 $\mu$ M) と **C30-Rh-IN** (0.22 $\mu$ M) の混合オクタン酸溶液において、格子定数が異なる 2 つのドメインの STM 画像を取得することに成功した。格子定数は、ドメイン A では(3.9 $\pm$ 0.2 nm, 1.8 $\pm$ 0.1 nm, 81 $\pm$ 5 $^\circ$ )、ドメイン B では(4.9 $\pm$ 0.3 nm, 1.8 $\pm$ 0.2 nm, 81 $\pm$ 4 $^\circ$ )であった。格子定数に基づいて、ドメイン A と B は、それぞれ **C22-Rh-Me** と **C30-Rh-IN** と归属できた。ドメイン A と B の見かけの高さのヒストグラムを図 5 bc に示す。**C22-Rh-Me** と **C30-Rh-IN** の見かけの高さの差( $\Delta h$ STM)は、ガウスフィッティングによって 0.81 $\pm$ 1.29 $\text{\AA}$  と導出された。精度を向上させるために、他の 8 つの画像に対して同じ分析を繰り返し、 $\Delta h$ STM は 0.98 $\pm$ 0.44 $\text{\AA}$  と決定された。ギャップの減衰定数にアルカンの減衰定数(1.2  $\text{\AA}^{-1}$ )を用い、**Me-Wire** と **IN-Wire** の間のコンダクタンス比は  $G_{\text{IN}}/G_{\text{Me}}=3.2\pm 1.7$  であると決定された。この変化は、閉殻の置換基の効果より大きく、スピンの効果であると考えられる。

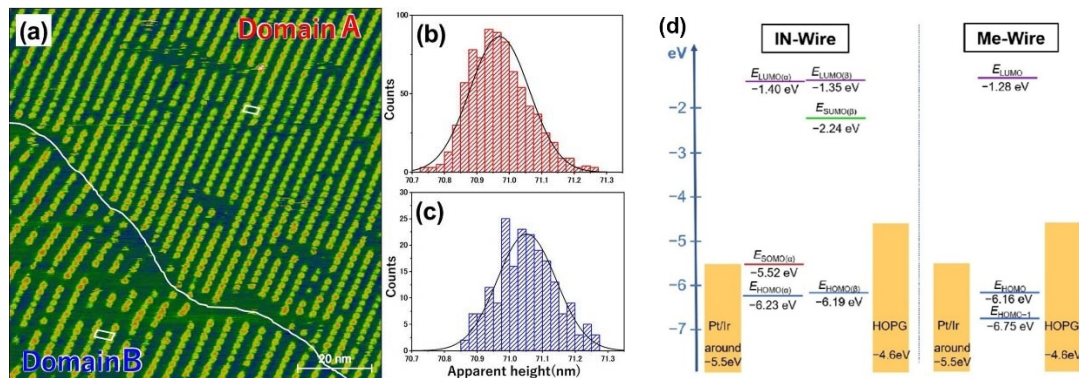


図5 (a) C22-Rh-Me (0.38  $\mu\text{M}$ )と C30-Rh-IN (0.22  $\mu\text{M}$ )の混合オクタン酸溶液の HOPG 基板上での定電流モード STM 像( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ,  $I_{\text{set}} = 20 \text{ pA}$ ,  $V_{\text{bias}} = -1.2 \text{ V}$ ) (b) domain A と(c) domain B の STM 測定高さのヒストグラム (c) IN-Wire と Me-Wire のエネルギー準位図

分子コンダクタンスの増大の起源を明らかにするために分子軌道計算を行った (図 5 d)。IN-Wire では Pt/Ir 探針と HOPG 基板のフェルミ準位に近い  $-5.52 \text{ eV}$  に SOMO の準位があるが、Me-Wire ではフェルミ準位付近に軌道が無いことが分かった。ラジカル置換の IN-Wire の高コンダクタンスには高位の SOMO が寄与していることが示唆された。フロンティア軌道エネルギーギャップの減少 (Me-Wire の場合は HOMO-LUMO、IN-Wire の場合は HOMO-SUMO と SOMO-LUMO) もコンダクタンスの増加に寄与すると考えられる。一方、IN-Wire のスピンは主にイミノニトロキシド部分に局在し、SOMO の自然軌道係数の 17% のみが分子ワイヤ部分に存在することが計算された。ワイヤ部分での SOMO の 17% の非局在化により、分子コンダクタンスが 3.2 倍となったことは興味深い。

#### 参考文献

- [1] Y. Sumiya, K. Higashiguchi, K. Matsuda, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 2447–2450.
- [2] T. Shinozuka, S. Nishizawa, D. Shimizu, K. Matsuda, *Chem. Phys. Lett.* **2021**, 780, 138923.
- [3] R. Yasui, D. Shimizu, K. Matsuda, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202104242.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Iizuka Tomoya, Shimizu Daiki, Matsuda Kenji  | 4. 巻<br>10                    |
| 2. 論文標題<br>STM apparent height measurements of molecular wires with different physical length attached on 2-D phase separated templates for evaluation of single molecular conductance | 5. 発行年<br>2020年               |
| 3. 雑誌名<br>RSC Advances   | 6. 最初と最後の頁<br>22054 ~ 22057   |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/d0ra04484a   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)   | 国際共著<br>-                     |
| 1. 著者名<br>Wakayama Yutaka, Hayakawa Ryoma, Higashiguchi Kenji, Matsuda Kenji   | 4. 巻<br>8                     |
| 2. 論文標題<br>Photochromism for optically functionalized organic field-effect transistors: a comprehensive review   | 5. 発行年<br>2020年               |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Materials Chemistry C   | 6. 最初と最後の頁<br>10956 ~ 10974   |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/d0tc02683b   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                     |
| 1. 著者名<br>Sumiya Youki, Higashiguchi Kenji, Matsuda Kenji  | 4. 巻<br>56                    |
| 2. 論文標題<br>A diarylethene annulated isomer as a highly-conductive molecular wire evaluated by the exchange interaction between two nitroxides  | 5. 発行年<br>2020年               |
| 3. 雑誌名<br>Chemical Communications  | 6. 最初と最後の頁<br>2447 ~ 2450     |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/c9cc10017b   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                     |
| 1. 著者名<br>Shinozuka Tomohito, Nishizawa Shohei, Shimizu Daiki, Matsuda Kenji   | 4. 巻<br>780                   |
| 2. 論文標題<br>Evaluation of electron transport capability of armchair graphene nanoribbons (AGNRs) by calculating exchange interaction between terminally attached radicals               | 5. 発行年<br>2021年               |
| 3. 雑誌名<br>Chemical Physics Letters   | 6. 最初と最後の頁<br>138923 ~ 138923 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.cplett.2021.138923   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                     |

|  |                          |
|--|--------------------------|
| 1. 著者名<br>Yasui Ryuto, Shimizu Daiki, Matsuda Kenji  | 4. 巻<br>28               |
| 2. 論文標題<br>Large Enhancement of the Single Molecular Conductance of a Molecular Wire through a Radical Substituent | 5. 発行年<br>2022年          |
| 3. 雑誌名<br>Chemistry - A European Journal   | 6. 最初と最後の頁<br>e202104242 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1002/chem.202104242   | 査読の有無<br>有               |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                |

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件)

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Youki Sumiya, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda  |
| 2. 発表標題<br>A diarylethene annulated isomer as a highly-conductive molecular wire evaluated by the exchange interaction between two nitroxides |
| 3. 学会等名<br>2020年web光化学討論会   |
| 4. 発表年<br>2020年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>墨谷 祐希、東口 顕士、松田 建児                 |
| 2. 発表標題<br>ポリエテン構造を持つジアリールエテン縮環体ダイマーの 共役特性評価 |
| 3. 学会等名<br>日本化学会 第101春季年会                    |
| 4. 発表年<br>2021年                              |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>安井 隆登、清水 大貴、松田 建児                       |
| 2. 発表標題<br>有機ラジカルを含む分子ワイヤーの固液界面STMを用いた単分子コンダクタンス評価 |
| 3. 学会等名<br>日本化学会 第101春季年会                          |
| 4. 発表年<br>2021年                                    |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>篠塚 智仁、清水 大貴、松田 建児              |
| 2. 発表標題<br>計算化学によるラジカル置換基が分子の開殻性に与える影響の調査 |
| 3. 学会等名<br>日本化学会 第102春季年会                 |
| 4. 発表年<br>2022年                           |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Kenji Matsuda  |
| 2. 発表標題<br>Photochromic Molecules for Photoswitching Units in Molecular Optoelectronics |
| 3. 学会等名<br>IEEE 3M-NANO 2019 (招待講演) (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Kenji Matsuda   |
| 2. 発表標題<br>Control over the Emission Properties of Helicenes by Controlling Orbital Symmetry   |
| 3. 学会等名<br>The 9th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Kenji Matsuda   |
| 2. 発表標題<br>Design and Synthesis of CPL-Emissive Helicenes by Controlling Transition Electric and Magnetic Dipole Moments |
| 3. 学会等名<br>The 10th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (招待講演) (国際学会)                          |
| 4. 発表年<br>2022年  |



〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

京都大学 工学研究科 合成・生物化学専攻 物理有機化学分野 松田研究室  
<http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/matsuda-lab/index.html>

6. 研究組織

|  | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|