

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02717

研究課題名(和文) プラズモン効果による単分子フォトクロミック反応の実現検証

研究課題名(英文) Investigation of possibility of single molecule photochromic reactions with plasmonic effect

研究代表者

清水 智子 (SHIMIZU, Tomoko)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・准教授

研究者番号：00462672

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、照射する光の波長によって2状態を行き来するフォトクロミック分子の一種であるジアリールエテンに対し、単分子スイッチングの実現可能性を検証することを目的とした。走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて、銅および銀の表面に吸着したジアリールエテン分子に電子を注入する、光を照射するなどの方法を試した。分子が単分子膜やクラスターなどの集合構造を作った場合は異性化反応が阻害される場合があること、周囲に分子がなく孤立した状態であっても一部が解離する反応がスイッチングに競合すること等が明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、有機分子1個を1ビットとした有機メモリの実現に不可欠な要素技術の検証という意義があった。密に規則正しく分子を並べることは大容量の観点で重要であるが、同時に分子同士の相互作用がスイッチング現象に影響を及ぼすことが明らかとなった。電極金属との相互作用も重要なファクターである。このような詳細は、近未来のデバイス創成における基礎情報として重要であると同時に、表面化学分野における興味深い現象を発見したという意味でも重要である。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study was to investigate the possibility of single-molecule switching of one of the photochromic molecules called diarylethene. Using scanning tunneling microscopy (STM), we performed experiments such as light irradiation and electron injection to single diarylethene molecules adsorbed on copper and silver surfaces. We found that isomerization reactions are likely hampered when molecules are assembled to form monolayers or clusters. We also observed that dissociation competes with the isomerization reactions even when the molecules are isolated from one another.

研究分野：表面科学

キーワード：走査型トンネル顕微鏡 フォトクロミック分子 単分子反応 自己組織化

1. 研究開始当初の背景

数ナノメートルサイズの有機分子 1 個を 1 ビットとした有機メモリは、数テラビット/平方インチという超高密度記録媒体の実現が可能といわれ 2000 年代初頭に研究が盛んになった。2016 年にノーベル化学賞が「分子機械の設計と合成」に対し授与されたことから、分子マシンの最も基本的かつ重要な要素である分子スイッチの制御に関する興味が再燃した。しかし、有機メモリ、特に単分子を 1 ビットとしたメモリの実現のためには大きく 3 つの課題が存在する：1) 固体基板に分子をどう規則正しく密に配列させるか？ 2) 個々の分子のオン - オフ状態をどう制御するか？ 3) 2 状態をどう判別するか？ これまで、分子が自発的に集合構造を形成する自己組織化現象を利用した分子膜形成や、単分子スイッチングの実証など、これらの課題を個別に検証したケースは多数あったものの、特定の分子に対して総合的に検証したケースは少なかった。

本研究ではジアリールエテンという分子を検証のターゲットとした。照射する光の波長によって 2 つの状態を行き来するフォトクロミック分子の一種である。紫外光を当てると色がつき、可視光を当てると無色となる。これは、開環体と閉環体という構造が異なる 2 つの異性体を交互に行き来することによる (図 1 参照)。溶液中や単結晶ではフォトクロミック反応、つまり光照射による異性化反応が実現されているが、電極金属上に吸着した状態の分子に対しては報告が少ない。金属基板上に形成された自己組織化膜に光を当てると、2 種の領域が確認されたという報告[1]はあったが、所望の分子のみのスイッチングは達成されていなかった。研究代表者らは、本研究実施前に、金属上にジアリールエテン分子が吸着すると、分子と基板との間で電荷移動が起こり分子が多少イオン化することで 2 つの異性体の安定性が逆転するという報告をしている[2]。また、銅基板上では NaCl を共に吸着させると、均一な単分子膜が形成されることも発見している[3]。しかし、スイッチング、つまり可逆的な異性化反応の検証は実施できていなかった。そもそも、金属基板上のジアリールエテン分子に、外部から光や電気的な刺激を与えると何が起こるのか、知見が不足していた。

2. 研究の目的

本研究では、ジアリールエテンの単分子スイッチングの実現可能性を検証することを目的とした。1 つの分子に電流を流す (電子を注入する) 方法や、分子をナノギャップに閉じ込めてから光を照射しプラズモン効果を利用する方法などについて調査した。また、分子の周辺に何も無い状態 (孤立吸着) と、分子集合体が形成され周囲に同じ分子が多く存在するときの違い、基板となる金属の種類の影響についても検証することとした。単分子スイッチングの実現が目標ではあったものの、実現されない系に対しては、その理由を詳細に考察することを目指した。

3. 研究の方法

金属表面上に吸着した単分子の性質を調べ、スイッチング反応を誘起するには、単原子・単分子のスケールで物質の構造が観察および制御ができる走査型トンネル顕微鏡 (STM) が必須である。本研究では、超高真空 (10^{-8} Pa 台) 液体ヘリウム温度 (約 5 K) で動作する STM を用いて実験を行った。

金属基板には銅 Cu(111) と銀 Ag(111) の単結晶を用いた。いずれも、超高真空中でアルゴンイオンスパッタと加熱を繰り返すことで清浄化した。原子レベルで平坦かつ清浄となった基板に、図 1 に示すジアリールエテン分子の粉末を加熱セルから昇華させ蒸着した。NaCl の共吸着が必要な系では、基板清浄化後に NaCl を先に蒸着し、その後分子を蒸着した。蒸着後試料を STM へ搬送し、約 5 K に冷やした後、観察を行った。

STM ではプローブ探針が表面上をなぞるようにスキャンすることで、表面の凹凸と電気伝導度に応じた構造を画像化する。そのスキャンに用いる電流値は数ピコアンペア (pA) から数十 pA と小さくした。所望の分子 1 つに電流を注入したときは、探針 - 試料間に掛けるバイアス電圧値を上げ、電流量も増やして反応を誘起した。光照射は探針が試料から遠い場合と、近い場合の両方について実施した。近い場合にはプラズモン効果により光の電場が増強される可能性があり、反応確率が上がることを期待した。

以上のような試料準備と観察を繰り返すことで、以下の項目について順次調査した。

- (1) 銅基板上に形成された単分子膜に対する光照射および電子注入反応
- (2) 銅基板上の孤立分子に対する電子注入反応
- (3) 銀基板上の自己組織化構造に対する光反応および電子注入反応

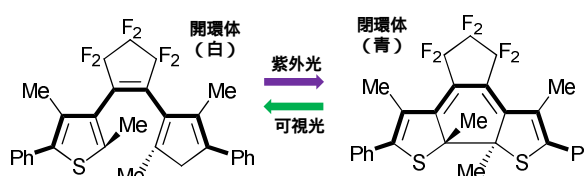


図 1. 本研究で用いたジアリールエテン分子の光異性化反応

4. 研究成果

各項目に対する結果と考察内容を以下に記す。

(1) 銅基板上に形成した単分子膜に対する光照射および電子注入反応

研究開始前にすでに均一な単分子膜が形成できることが分かっていた系に対して、紫外光および可視光を照射した場合の反応の有無や変化を追跡した。

図2(a)に示すような単分子膜は全て閉環体分子から成るものであり[3]、溶液や単結晶での反応機構を考えると可視光の照射で閉環体への反応が起こるはずである。しかし、可視光の照射では何も変化が起きなかった。これは、分子が金属との相互作用により、元の状態を維持できていないことを示唆する。そこで、よりエネルギーの大きい紫外光を照射したところ、分子の中心が明るくなる変化が見られた。STMの探針から電子を特定の分子に注入することでも、中心が明るくなる変化を誘起できた。図2(b)から(c)への変化はその様子を示している。しかし、光照射と電子注入で得られた中心が明るい分子は、明るい位置にずれがあったことから同種のものではないと判定した。光反応、電子注入反応、ともに変化が起きた後の分子は、開環体の見え方とは異なり、化学種を特定することは困難であった。単分子膜中の分子は、隣接する分子との間に相互作用が働くことから、大きな構造変化は抑制される可能性が高い。一見開環体と閉環体の構造は似ているように見えるが、金属基板上への吸着構造は大きくことなることから、異性化反応は難しい可能性が高いと推察する。

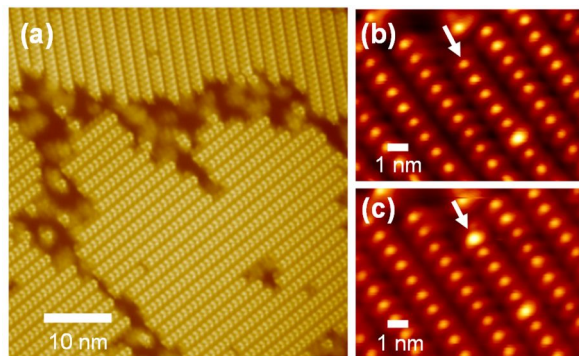


図2. 銅基板上に形成したジアリールエテン単分子膜のSTM像。(a)全体像。(b,c)拡大像。(b)の矢印の位置に電子を注入したところ(c)のように分子の中心が明るくなる様子が観察された。

(2) 銅基板上の孤立分子に対する電子注入反応

上記(1)の結果を踏まえ、分子間相互作用の影響が少ない孤立吸着させた分子に対する単分子反応の可能性を検証した。(1)との比較のため、閉環体に対して電子注入を行った。孤立吸着したジアリールエテン閉環体は、STM像においては二等辺三角形のような形で、中心が両サイドよりも明るく映った。ある一定値以上のエネルギーをもつ電子を注入すると、その二等辺三角形の片側が暗くなる反応が誘起された。分子の空軌道に電子が入り励起状態となり反応が進行したと考えるのが妥当である。片側が暗くなった分子にさらなる電子注入を実施し、その変化の様子から閉環体から開環体になる際に切れるべき炭素間 C-C 結合が切れ、分子構造の自由度が上がったと予測した。しかし可逆性がなかったことから、観察された変化は閉環体から開環体への異性化反応ではないと判断した。第一原理計算およびSTM像シミュレーションとの比較から、分子の一部が解離した反応であることが示唆された。

以上から、銅基板上では、ジアリールエテンは異性化反応よりも解離反応が優先的に起こることが明らかとなった。その理由は、銅基板上にジアリールエテン分子が比較的強く結合していることと関連すると考察している。

(3) 銀基板上の自己組織化構造に対する光反応および電子注入反応

銅基板上では異性化スイッチング反応の可能性が低いことが判明したため、銅よりも相互作用が弱いとされる銀基板での実験にシフトした。

銀 Ag(111)基板上では、ジアリールエテン分子は全く予想しなかったクラスター構造を形成した。閉環体と開環体が共存する状況においては鎖構造やカイラル構造をもつクラスターが、閉環体のみ存在する状況では3回対称性をもつクラスターが現れた。3回対称性をもつクラスターを構成する分子の数は3の倍数であり、3方向に伸びるようであった。単に蒸着により分子を吸着させただけで大型分子クラスターが形成できるのは非常に稀なことであり、大きな発見である。これらのクラスター内の分子は明るさやサイズ、形状など見え方が異なるものがあり、立体的な構造を取っていると予測している。この予測の真偽を確かめるため、現在理論計算による検証を進めている。

これらクラスターが存在する状況で、紫外光を照射したが、変化は起こらなかった。STM探針を近づけナノメートル程度のギャップ内にクラスターを位置させても同様であった。これは、効率的にプラズモン効果が利用できていないことを示す。電子注入では、クラスターの分解が起こった。電子のエネルギーは分子間相互作用を解くことに優先的に使われ、分子自体を反応させることは無かった。

以上から、銀基板では、ジアリールエテン分子は孤立吸着や単分子膜ではなく大型クラスターが形成され、クラスターを異性化反応のユニット(素子)として制御するのは現時点では難しいことが示唆された。

上記(1)(2)(3)から、本実験で用いたジアリールエテン分子では、銅および銀(111)基板上でフ
ォトクロミック単分子反応を実現することはできなかった。否定的な検証結果となったものの、
下記のような有用な知見が得られた。

- 膜やクラスターなど自己組織化構造を形成している場合、分子間相互作用の影響により、溶
液中で支配的な反応が阻害される可能性がある。
- 金属基板上では、分子の一部が解離する反応が異性化反応に競合することがある。これは分
子のどの部位で基板と結合しているのかに大きく依存すると考えられる。
- 分子と基板の組み合わせによっては、立体的な大型分子クラスターの形成が可能である。
これらは本実験で用いた分子に特有のことではなく、立体的な吸着構造を取る分子や複雑な分
子間相互作用が存在しうる大きい分子など、他分子系にも拡張できる一般的な知見であると考
える。

参考文献

- [1] たとえば Sergii V. Snegir *et al.*, “STM observation of open- and closed-ring forms of functionalized diarylethene molecules self-assembled on a Au(111) surface” *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011)2433-2436.
- [2] Tomoko K. Shimizu, Jaehoon Jung, Hiroshi Imada and Yousoo Kim, “Adsorption-induced stability reversal of photochromic diarylethene on metal surfaces” *Chem. Commun.* 49 (2013) 8710-8712.
- [3] Tomoko K. Shimizu, Jaehoon Jung, Hiroshi Imada and Yousoo Kim, “Supramolecular assembly through interactions between molecular dipoles and alkali metal ions” *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 13729-13733

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Yamanami Kanae, Fujita Yuto, Matsui Kazuma, Asari Ryu, Kusawake Tomoko, Shimizu Tomoko K.	4. 巻 38
2. 論文標題 Evidence of One-Dimensional Channels in Hydrogen-Bonded Organic Porous Thin Films Fabricated at the Air/Liquid Interface	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 1910 ~ 1914
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.1c03176	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 Matsui K., Watanabe H., Shimizu T. K.	4. 巻 12
2. 論文標題 Stability and formation process of hydrogen-bonded organic porous thin films: A molecular dynamics study	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 105109 ~ 105109
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0106036	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 5件／うち国際学会 9件）

1. 発表者名 Tomoko K. Shimizu
2. 発表標題 Structures and reactions of adsorbed molecules studied by high-resolution scanning probe microscopy
3. 学会等名 The 3rd Workshop of the Reaction Infography (R-ing) Unit (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 清水智子
2. 発表標題 STMとAFMによる表面に吸着した機能性有機分子の構造・物性解析
3. 学会等名 分子系の複合電子機能第181委員会第35回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tomoko K. Shimizu
2. 発表標題 How to bridge the materials gap in high resolution STM/AFM
3. 学会等名 1st IMS(Institute for Molecular Science)-FHI(Fritz-Haber Institute) Symposium -Emerging Techniques of Scanning Probe Microscopy (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoko K, Shimizu
2. 発表標題 Effect of molecule-substrate interaction on the adsorption of meso-dibenzo porphycene tautomers studied by scanning probe microscopy
3. 学会等名 Pacifichem2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuma Matsui, Kanae Yamanami, Hiroshi Watanabe, Tomoko K. Shimizu
2. 発表標題 Molecular dynamics simulation of hydrogen-bonded porous nanosheets
3. 学会等名 13th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '21 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kanae Yamanami, Kazuma Matsui, Ryu Asari, and Tomoko K. Shimizu
2. 発表標題 Nanoscale characterization of porous organic thin films fabricated at the air/liquid interface
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤田 優人, 山波 加苗, 浅里 隆, 松井 一真, 清水 智子
2. 発表標題 気液界面上で自己組織化した多孔性有機薄膜の膜厚評価
3. 学会等名 2021年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水 智子
2. 発表標題 相互作用を理解する：機能性有機分子の自己組織化
3. 学会等名 日本表面真空学会・マイクロピームアナリシス技術部会第9回研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kanae Yamanami, Kazuma Matsui, Yuto Fujita, Ryu Asari, Tomoko Kusawake, Tomoko K. Shimizu
2. 発表標題 Structural Characterization and Self-assembling Mechanism of Hydrogen-Bonded Organic Porous Thin Films
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuto Fujita, Kanae Yamanami, Ryu Asari, Kazuma Matsui, Tomoko Kusawake, Tomoko K. Shimizu
2. 発表標題 Nanoscale structural analysis of porous organic thin films fabricated at the air/liquid interface
3. 学会等名 14th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomoko K. Shimizu
2. 発表標題 High-resolution scanning probe microscopy to bridge the “materials gap”
3. 学会等名 14th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hirokazu Sato, Lee Minhui, Emiko Kazuma, Yousoo Kim, Tomoko K. Shimizu
2. 発表標題 Single-molecule reactions of diarylethene induced by tunneling electron injection
3. 学会等名 14th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤裕和, 李民喜, 數間恵弥子, 金有洙, 清水智子
2. 発表標題 銅表面に吸着したジアリールエテンの単分子反応
3. 学会等名 日本表面真空学会2022年度関東支部講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤田優人, 山波 加苗, 浅里 隆, 松井 一 真, 艸分倫子, 清水 智子
2. 発表標題 気液界面上で自己組織化した多孔性有機薄膜の構造と膜厚依存性の評価
3. 学会等名 日本表面真空学会2022年度関東支部講演大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (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		
韓国	蔚山大学校	全南大学校	