

平成 21 年 5 月 21 日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18350074
 研究課題名 (和文) プロトン-電子連動系の理論設計による非破壊読み出し可能な量子光メモリーへの新展開
 研究課題名 (英文) New Development of an Optically-Durable Molecular Memory by the Use of Theoretical Design for Proton-Electron Coupled System
 研究代表者
 三好 永作 (MIYOSHI EISAKU)
 九州大学・大学院総合理工学研究院・教授
 研究者番号：70148914

研究成果の概要：

プロトン-電子連動系の理論設計による非破壊読み出し可能な量子光メモリーの創成ということで、以下のような研究実績を挙げた。まず、プロトン-電子連動系の無機分子 $[\text{Co}(\text{Hbim})(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{NH}_3)_2]_2$ を理論設計し、その分子が量子光メモリーの候補となりうることを強く示唆した。そして実験的に類似物質を合成することに成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	10,200,000	3,060,000	13,260,000
2007 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	15,600,000	4,680,000	20,280,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質科学

キーワード：光スイッチ，分子素子，超分子化学

1. 研究開始当初の背景

光化学・超分子化学の発展に伴い、未来の分子デバイス開発を目指したメモリー分子の設計が盛んに行われている。分子レベルの情報は、分子の電子状態変化として記録されるため、これらのメモリー分子がもつ情報は、しばしば、分子の UV-Vis 光吸収スペクトルの変化として読み出される。しかし、近年、この UV-Vis 読み出し方式に重大な問題が存在していることが指摘された。情報読み出しのために UV-Vis 光吸収スペクトルを測定することは、分子を一旦光励起させることを意味し、基底状態で書き込まれていた分子メモリーを消去することを意味する。つまり、UV-Vis 光による情報読み出しでは、分子に記録されていた情報が破壊されてしまう。こ

の「情報の破壊」と呼ばれる現象が、新規に安定な分子メモリーを構築する上でのネックとなっている。

この情報の破壊を回避することは、新規に安定な分子メモリーを構築する上で不可欠なことである。申請者は、情報の非破壊読み出し可能な分子メモリーの構築ユニットとして、プロトン-電子連動系の利用を提案してきた。プロトン-電子連動系とは、プロトンが正電荷の塊であることを利用して、負電荷分布、すなわち、電子状態変化に連動した水素結合強度や酸性度の変化を起こす系のことをいう。プロトン-電子連動系を利用すれば、電子状態変化を UV-Vis 吸収の変化としてではなく、電子励起を伴わない IR 吸収の変化として、非破壊的に読み出すことが可

能になる。

分子メモリー機構にプロトン移動を用いることは、光メモリーとしての応答速度にも良好な展望を与える。プロトンは量子トンネル機構による移動・伝達が可能な唯一の原子であり、プロトン移動速度は電子移動に匹敵する速度を与えることができるからである。これは、従来、開発・研究がなされてきた分子メモリーには無い特性であり、非破壊読み出しと共にプロトン-電子連動系分子メモリーに特有の長所と言えよう。

このように、分子メモリーの構築においてプロトン-電子相互作用系は、記録メモリーの安定性・メモリー応答速度、いずれの面においても優れた性質をもつと考えられる。それにも関わらず、プロトン-電子相互作用系はこれまでメモリーとして積極的に応用されていない。その理由は、どんな分子を合成すればプロトン-電子連動系が構築できるのかについて、明確な設計指針が無かったからである。

2. 研究の目的

本研究の目的は、プロトン-電子連動系の構築に必要な条件を理論的に導き、情報の非破壊読み出しが可能な分子メモリーの構築を行うことである。プロトンと電子の運動をカップルさせるためには、プロトン移動部位と電子移動部位を併せ持つ超分子錯体を構築すれば良い。本研究では、まず、プロトン-電子連動系分子メモリーの候補となり得る超分子錯体の電子状態を、 $d-\pi$ 軌道相互作用に着目しながら理論的に解析する。続いて、理論的解析から得られた分子設計指針に基づき実際の分子の合成を行い、物性の評価、理論の検証を行う。

3. 研究の方法

これまでの準備研究の成果に基づき、電子移動を誘起するカテコールとプロトン移動部位をもつ 2,2'-ビイミダゾール、二種類の配位子のみに絞った錯体をターゲットにする。配位子を機能性配位子のみに限定し不均化反応を回避することで、合成可能なリアルなプロトン-電子連動系分子メモリーの実現を図る。まず、研究代表者（三好）は、研究協力者（学振特別研究員・森）の協力を受け、密度汎関数理論計算を用いて、たプロトン-電子連動系の候補となり得る錯体で、分子メモリーの構築に不可欠な双安定電子状態が達成できるか調査する。

今回のターゲット錯体は、我々がプロトン-電子連動系としての可能性を初めて見出したモデル錯体とは異なった配位構造をもつため、そのままではフロンティア ($d-\pi$) 軌道エネルギー準位の近接が十分に得られず、プロトン-電子連動ができない可能性も否定

できない。だが、我々は密度汎関数法に基づく高精度な分子軌道の軌道係数・位相を解析することで、理論的かつ明確に、配位子 π 軌道を中心金属 d 軌道に近接させるための置換基導入方法（置換基の種類・導入位置）を導くことができる。直感的な分子設計指針に基づく非効率的な錯体合成を避け、理論的なプロトン-電子連動系分子メモリーの構築を目指す。

共同研究者（東理大・田所）は、理論的に得られた錯体設計指針に基づき実際の錯体合成およびキャラクタリゼーションに着手する。合成された錯体は、光照射・温度変化により、双安定状態間を行き来するだろう。得られる双安定電子状態が、我々の狙い通り IR 光による非破壊読み出し可能になるかどうか、実験結果と理論予測をつき合わせて検討、錯体の理論設計方針にフィードバックする。

4. 研究成果

プロトン-電子連動系の理論設計による非破壊読み出し可能な量子光メモリーの創成ということで、以下のような研究実績を挙げた。まず、プロトン-電子連動系の無機分子 $[\text{Co}(\text{Hbim})(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{NH}_3)_2]_2$ を理論設計し、その分子が多重な安定状態 (^1Ag , $^5\text{A}_1$ および ^9Ag 状態) を持つことを B3LYP レベルの密度汎関数計算により確かめた (図 1 参照)。



図 1. 理論設計によるプロトン-電子連動系の無機分子 $[\text{Co}(\text{Hbim})(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{NH}_3)_2]_2$ の構造。

さらにこの分子の電子状態と振動状態を詳しく調べ、振動による赤外領域の吸収では ^1Ag , $^5\text{A}_1$ および ^9Ag 状態で、それぞれ、2690, 2120, 2770 cm^{-1} で非常に強い吸収があり、中間スピン $^5\text{A}_1$ 状態が他の 2 つの状態に比べて際立っていることを明らかにした (図 2 参照)。2120 cm^{-1} 付近の赤外光をプローブ光としてその吸収の有無を調べることで中間スピン $^5\text{A}_1$ 状態と他の 2 状態を区別出来ることを示している。

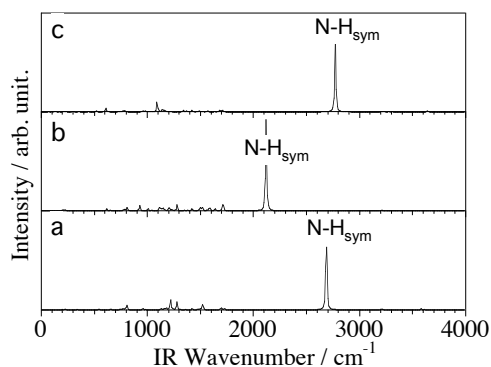


図 2. 理論計算で予測した IR スペクトル. (a) 1^1A_g 状態 (b) 5^1A_1 状態, および (c) 9^1A_g 状態. 強いバンドは水素結合系 NH...N の NH 伸縮振動による.

また, これらの状態間の遷移が可視・紫外光を照射することによって, 比較的容易に進行し得ることを状態間のスピン軌道カップリング定数を理論計算により明らかにした. 記録の書き込みが可能であることを示している (図 3 参照).

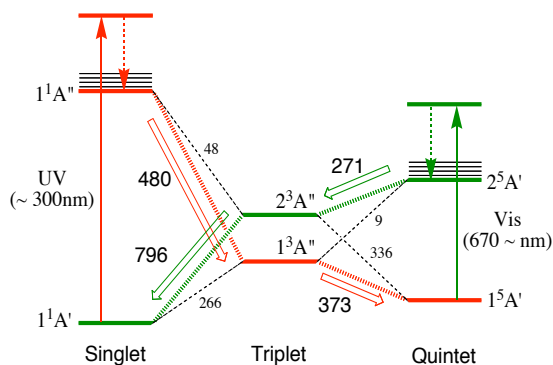


図 3. $[\text{Co}(\text{Hbim})(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{NH}_3)_2]$ のエネルギーダイアグラム. スピン軌道カップリング定数の計算値が示されている. 3重項の中間状態を経由して光励起により 1重項 \rightarrow 5重項と 5重項 \rightarrow 1重項のプロセスが示唆される.

これらのことは無機分子 $[\text{Co}(\text{Hbim})(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{NH}_3)_2]$ が, 図 4 のように量子光メモリーの候補となりうることを強く示唆するものである.

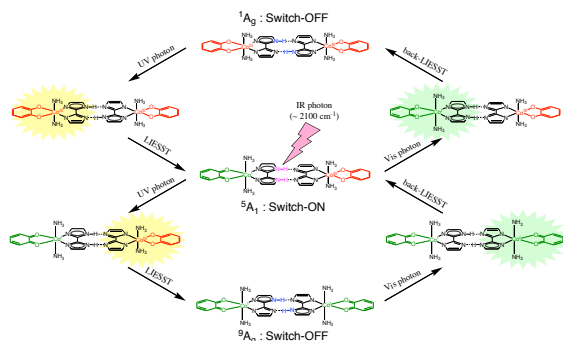


図 4. プロトン-電子連動系の書き込みと読み出しのメカニズム.

実験的には, まず 2 種類の配位子のみからなる化合物 $[\text{RuIII}(\text{SQ})_2(\text{Hbim})_2]$ の合成を行った. この分子の生成は IR スペクトルと質量スペクトルにより確認し, さらにこの化合物の結晶化に成功した.

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)

[雑誌論文] (計 5 件)

1. H. Mori, K. Ishii, E. Miyoshi,
“Electronic Structure and Photo Chemistry of Inorganic Photochromic Complex $[\text{Cu}(\text{N},\text{N}'\text{-diethylethylenediamine})_2]^{2+}$: Planar-Tetrahedral Geometry Change Accompanied with $d^9\text{-}d^{10}$ Electronic Transition”
J. Theor. Comput. Chem. 5, 887-894 (2006).

2. Hirotoshi Mori and Eisaku Miyoshi,
“Possibility of Molecular Switch with Controlled Hydrogen Bond: Electronic and Vibrational Spectra of $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{NH}_3)_2]_2$ ”
Bull. Chem. Soc. Jpn. 80, 1335-1340 (2007).

3. Hirotoshi Mori and Eisaku Miyoshi,
“Possibility of Molecular Switch with Controlled Hydrogen Bond: Electronic and Vibrational Spectra of $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{NH}_3)_2]_2$ ”
Bull. Chem. Soc. Jpn. 81, 235-240 (2008).

4. Y. Kataoka, D. Paul, H. Miyake, T. Yaita, E. Miyoshi, H. Mori, S. Tsukamoto, H. Tatewaki, S. Shinoda, and H. Tsukube,
“Experimental and Theoretical Approaches Toward Anion-responsive Tripode-Lanthanide Complexes: Mixed Donor Ligand Effects on Highly Coordinated Complexation and Luminescence Sensing Profiles”
Chem. Eur. J. 14, 5258-5266 (2008).

5. M. Mine, T. Tsutsui and E. Miyoshi,
“Theoretical Study on the Conductance of Benzene Clusters in the Π -stack Direction”
Jpn. J. Applied Phys. 47, 8033-8038 (2008).

[学会発表] (計 7 件)

1. Hirotoshi Mori and Eisaku Miyoshi,
“Theoretical design of proton-electron coupled system for optical molecular memory”
XII-th International Congress of Quantum

Chemistry (ICQC) (May 21-26, 2006, Kyoto, Japan).

2. M. Kondo, H. Mori, and E. Miyoshi,
“Structures, electronic states, and substituent and solvent effects of organic electroluminescent Zinc(II) complex: a density functional study”

XII-th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC) (May 21-26, 2006, Kyoto, Japan).

3. 森 寛敏, 三好 永作

「水素結合型金属錯体と混合原子価状態を組み合わせたプロトン-電子連動系の理論設計」

2006年9月, 錯体化学討論会, 広島大学

4. 前川曜子, 佐野みなみ, 森 寛敏, 三好永作, 小島憲道, 中筋一弘, 田所 誠

「プロトン-電子連動型スイッチの開発」

2006年10月, 基礎有機化学連合討論会, 九州産業大学

5. 副島英子, 塚本晋也, 森寛敏, 田所誠, 三好永作

「オルトキノイド構造を持つ Ru 錯体の電子状態についての理論研究: プロトン?電子連動系の構築を目指して」

2007年9月, 分子科学総合討論会, 東北大学

6. 飯塚真令, 森 寛敏, 榎本真哉, 宮里裕二, 田所 誠, 三好永作, 小島憲道

「オルトキノイド型配位子をもつ水素結合型 Ru 錯体の構造と性質」

2008年9月, 第58回錯体化学討論会, 金沢大学

7. 飯塚真令, 宮里裕二, 榎本真哉, 小島憲道, 森 寛敏, 三好永作, 田所 誠

「オルトキノイド型配位子をもつ水素結合型ルテニウム錯体の構造と性質」

2008年9月, 第2回分子科学討論会, 福岡国際会議場

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三好 永作 (MIYOSHI EISAKU)

九州大学・大学院総合理工学研究院・教授

研究者番号: 70148914

(2) 研究分担者

田所 誠 (TADOKORO MAKOTO)

東京理科大学・理学部・准教授

研究者番号: 60249951

(3) 連携研究者

森 寛敏 (MORI HIROTOSHI)

お茶の水女子大学・アカデミックプロダクション・助教

研究者番号: 90501825