

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2007～2010年度

課題番号：19685013

研究課題名（和文）：ジアリールエテン—金属微粒子複合系での電導性光スイッチング

研究課題名（英文）：Photoswitching of Conductance in Diarylethene-Metal Nanoparticles Hybrid System

研究代表者

松田 建児（MATSUDA KENJI）

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80262145

研究分野：物理有機化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：分子素子、光スイッチ、金微粒子、電導性、フォトクロミズム

### 1. 研究計画の概要

ジアリールエテンに代表される環状 $6\pi$ 電子系は、光閉環／開環反応により $\pi$ 共役系のトポロジーの組み換えが起こり、分子の右と左に配置した有機ラジカル間の交換相互作用が効率良いスイッチングを起こすことが知られている。本研究では、このスイッチングを用いて「分子エレクトロニクス」分野における分子の電気伝導性のスイッチングを達成することを目的とした。具体的には、ジアリールエテン分子と金微粒子を用いてネットワーク構造を作成し、微小ギャップを持つ電極上に配置し、光を用いて閉環／開環反応を起こさせ、電流をスイッチさせようとするアイデアである。計画としては、マイクロメーターサイズのギャップを持つ櫛型電極とナノメートルサイズのギャップを持つナノギャップ電極を検討することとした。

### 2. 研究の進捗状況

フォトクロミック分子であるジアリールエテンと金ナノ粒子とのネットワーク構造を、ギャップ間隔 $5\mu\text{m}$ のくし型電極と $10\text{nm}$ のナノギャップ電極間に構築し、その電導特性の光スイッチング特性に関して検討を行なった。用いたくし型電極は、ジアリールエテン・ジチオール金の自己組織化により、三次元のネットワーク構造を構築することにより作製した。この電極に紫外光、および可視光を照射すると、電流電圧曲線の傾きが変化することが見出された。これは、ネットワーク中のジアリールエテンが光異性化することで、 $\pi$ 共役が切断された”OFF”の状態と、 $\pi$ 共役が広がった”ON”の状態を可逆に切り替える「分子スイッチ」として機能

していることを示している。次に、ギャップ間隔 $10\text{nm}$ のナノギャップ電極に関して検討した。ナノギャップは、エレクトロマイグレーション法により作製し、ジアリールエテンと平均粒径 $4\text{nm}$ の金ナノ粒子によって架橋した。 $12\text{K}$ においてその電導特性を評価すると、クーロンブロック現象を示し、金ナノ粒子がクーロンアイランドとして機能していることが明らかとなった。続いて光応答性に関して評価したところ、紫外光照射によって電流値が不連続にジャンプする様子が確認された。光照射前後における電流電圧曲線の測定の結果、光照射における不連続な電流値のジャンプは、クーロンアイランドのポテンシャルのデジタルなシフトに由来していることが明らかとなった。

### 3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している  
(理由)

マイクロギャップ電極については、当初の予測の範囲の結果であるが、ナノギャップ電極については当初の計画以上の進展が見られた。

### 4. 今後の研究の推進方策

今後は、マイクロギャップ電極については、スイッチング分子だけでなく光誘起電子移動を起こす系などについて検討する。ナノギャップ電極については、ポテンシャルシフトのメカニズムについてさらに検討を行う。

### 5. 代表的な研究成果

(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)

①M. Ikeda, N. Tanifuji, H. Yamaguchi, M. Irie, K. Matsuda

"Photoswitching of Conductance of Diarylethene-Au Nanoparticle Network"  
*Chem. Commun.* **2007**, (13), 1355-1357. (査読有)

②K. Matsuda, H. Yamaguchi, T. Sakano, M. Ikeda, N. Tanifuji, M. Irie

"Conductance Photoswitching of Diarylethene-Gold Nanoparticle Network Induced by Photochromic Reaction"  
*J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, (43), 17005-17010. (査読有)

③H. Yamaguchi, T. Terui, Y. Noguchi, R. Ueda, K. Nasu, A. Otomo, K. Matsuda

"A Photoresponsive Single Electron Transistor Prepared from Oligothiophene Molecules and Gold Nanoparticles in a Nanogap Electrode"  
*Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, (11), 103117. (査読有)

[学会発表] (計12件)

①K. Matsuda

"Photochromic Diarylethene as an Information Processing Unit: Magnetic and Electric Switching"

The 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-12)

Awaji Island, Japan, July 24, 2007

[図書] (計3件)

①東口顕士、松田建児

"有機機能分子と光分子エレクトロニクス"  
ケミカルエンジニアリング, 2009, 54, (1), 13-17.