

「量子効果等の物理現象」

平成7年度採択研究代表者

雀部 博之

(千歳科学技術大学光科学部 教授、理化学研究所 客員主管研究員)

「超構造分子の創製と有機量子デバイスへの応用」

1. 研究実施の概要

トポロジカルに構造制御された分子である“超構造分子”(Hyper Structured Molecules: HSM、例えば、 dendrimer等)を設計・合成し、それらに電荷分布の非対称性、反応の異方性等を付与する。一方、トポロジカルに設計された π 電子は、結合切断、電子授受をトリガーとして分子内でスピン整列し、高スピン状態を実現する。このような高スピン分子を“量子スピン素子 (Quantum Spin Device)”と位置づけ、分子内に組み込まれた配列制御部位の示す磁気集積能により、超構造体を形成する。これらの超構造分子を用いて量子効果を示す有機デバイスを創製することを目的とし、超構造分子グループ(理研)と量子スピン素子グループ(東大)の二者で協力的に研究を進めている。

2. 研究実施内容

(1) 超構造分子グループ

これまで得られたイオン化ポテンシャルなどのエネルギー準位や超高速分光計測によって解明された励起状態のダイナミクスに関する知見、および高世代 dendrimer やカリックスアレーンなど環状化合物の合成の指針を踏まえ、ターゲット分子として有機金属錯体 dendrimer、カリックスアレーンや環状化合物およびハイパーランチポリマーにしぼり、レーザーマニピュレーション近接場光学分光を主たる手段として、これらの超構造分子の単分子操作、単分子認識技術の確立を目指し、量子デバイスへの展開を図っている。

1. 超構造分子の設計・合成

光・電子活性なクロモフォアとしてアクセプター導入カルバゾールを分子構造単位に選び、これらカリックス[4]アレーンや環状に導入した超構造分子の構造最適化を行った。当グループの独自の新規化合物である環状化合物において、その環員数や環の大きさを合成化学的に制御する手法を確立した。この環状化合物では効率良く分子内エネルギー移動ができることを蛍光の消光実験より明らかにした。また、その空間的な配置に基づき量子化されたエネルギー準位と電荷輸

送および発光プロセスの相関を検討し、バルク材料としては、エレクトロルミネッセンス素子へ応用している。

合成収率や高世代化の合成知見をもとに、三次元性を持つ高世代 dendrimer として、ハイパーブランチポリマーについて、そのトポロジーに基づく機能発現を図ってきた。このハイパーブランチポリマーの分岐部に位置するクロモフォアは凝集系において、孤立分子と同様な挙動を示すことが、分光学的に明らかになっている。このハイパーブランチポリマーは固相ではそのトポロジーに基づくパッキングを示す。特に、新規に開発したオリゴマーを繰り返し単位に有するハイパーブランチポリマーでは、大きな Stokes・シフトが観測されており、超高速分光計測によって、その励起状態のダイナミクスを解明している。

このような超構造分子は単一分子で多機能性を示すため、フォトリフラクティブ材料として効率良く位相共役波を発生できる。そのため、擾乱によって乱れた波面の補正に応用することが可能であった。さらに、三角および円のイメージ像を角度多重記録し、そのホログラムに不完全な入力像として半円のイメージ像をシグナル光として入射させると、その位相共役波光に元の円のイメージ像を再生することができ、超構造分子が連想想起光メモリとして機能することが確認された。

2. 光物性・光機能の評価

超構造分子における分子構造・電子構造の次元性と非線形光学応答の異方性との関係を解明し、量子デバイスへの展開を図るため、二次元系のモデル分子として環状共役分子（金属フタロシアニン）をとりあげて理論的実験的検討を行ってきた。このような二次元的分子は、二重縮退した励起状態のために、通常的一次元的分子とは大きく異なる非線形光学応答の異方性を示すことを明らかにした。ランダム配向系のポンププローブ応答においては、プローブ光に応答する遷移の性質によって、ポンプ偏光とプローブ偏光が平行な場合の応答と垂直な場合の応答の大きさの比は 4:3（基底状態の depopulation による吸収飽和など）ないしは 8:1（蛍光帯における誘導放射による吸収飽和など）となり、一次元的分子の 3:1 とは大きく異なる異方性を示す。また、8:1 の異方性の場合には、縮退励起状態間の位相緩和によってピコ秒程度で 4:3 に緩和する。

さらに、会合体のように分子間相互作用により電子状態が変化する場合は、分子配列により相互作用の対称性が異なるため、波長によって二次元性が保たれる場合と一次元性が現われる場合があることを明らかにした。以上の次元性と異方性に関する知見を基に、次元性を制御した超構造分子の設計及び合成を行なう。また、超構造分子による量子デバイスのプロトタイプとして、金属フタロシアニン誘導体を用いた量子コヒーレンス光スイッチ素子などへの展開を図り、すでに

導入されているサブピコ秒波長可変レーザーシステムにより評価を行っている。

3. 単分子発光測定

近接場光学顕微鏡 (SNOM) の分解能を、現在達成されている 50–100 nm (主に開口サイズに依存) から飛躍的に向上させ、個々の原子・分子を観察するのに必要なものにするためには、走査型トンネル顕微鏡 (STM) などの顕微鏡群に試料–探針間距離の制御を委ね、探針を表面の近接場以内に近付ける必要がある。そこで超構造分子グループでは新規の SNOM/STM 複合装置を開発した。STM で距離制御を行うことによって、探針は常に試料の接近 (vicinity) 場内に保たれる。30 nm 程度の先端曲率半径、100nm 以下の微少開口をもつ先鋭化光ファイバー探針を自作した。開口部の先端には 20nm 程度の超薄膜を蒸着しており、開口部先端が光信号検出と同時にトンネル電流に対しての測定点としても作用する。SNOM モードでの分解能はすでに STM モードのそれと同等で、高さ方向では 1 nm 程度、水平方向でも数 nm オーダーである。この水平方向の分解能は入射光の波長と比較すると百分の一であり、回折限界をはるかに超える分解能が達成された。

平成 10 年度はさらに SNOM を原子間力顕微鏡 (AFM) と複合した新規の市販装置 (SNOAM) を導入し、その立ち上げを行った。複合型 SNOM 装置 (SNOM/STM 並びに SNOAM) を用いて、新規に創製された超構造分子の実空間観察とレーザーマニピュレーション法を確立する方向へ研究を展開している。

(2) 量子スピン素子グループ

最近、半導体の量子ドットに磁性金属を混入させ、磁性量子ドットを作成しスピン分極の寄与のある量子輸送現象を、引き起こさせる研究が行われるようになった。これに対し本研究は、スピン分極ドットを超構造化した有機分子で構築しようという、極めて独創的なものである。この目的のために、すでに"スピン分極ドナー"と呼ばれる従来にはない電子構造をもつドナーラジカルを設計・合成した。

このドナーラジカルは、「ドナー部を一電子酸化すると生成したスピンの、分子全体に非局在化し、ラジカル部のスピンを強磁性的に整列させる」ように創られている。従って、このようなスピン分極ドナーを超構造化してコア一部とし、分子ワイヤーで電極に固定すると、半導体量子ドットより遙かにダウンサイズが可能のため、室温でも量子効果が観測できる"スピン整流型単一電子トランジスター"を実現することができる。この有機量子スピン素子は、精密設計が可能有機分子から構成されているため、高品質、高機能のものを確実に製作できる点にも大きな特色がある。

1. 精密設計スピン分子の合成

これに関しては、平成 9 年度までに、ほぼ必要とする精密設計スピン分子の合

成を完了した。この間、電子授受により基底スピン多重度を可逆的に変換できるスピンシステムや、伝導電子と局在スピンが強磁性的にカップルした有機磁性金属を実現する上で、「スピン分極ドナー」が極めて有用であることが明らかになった。平成10年度は、研究内容を絞り込み、1) スピン分極ドナーの超構造化とトポロジー制御された超構造分子の光磁化過程の追求、2) スピン分極ドナーの超分子化による有機磁性金属へのアプローチ、3) 量子スピン素子実現の上で重要な単分子磁石へのアプローチ、について重点的に研究を行った。また以上の成果に基づき量子スピン素子への具体的提案を目指すこととした。

2. 超構造化スピンシステムの構築

2-1 光制御型高スピン分子

i) 高スピン状態を出現する上で電極酸化、化学酸化の外に光誘起電子移動や光化学結合切断が有効である。超分子系におけるスピン状態の光制御を目指し、(1) 電子受容性ポルフィリンπラジカル単結晶の構築と光物性、(2) ポルフィリン分子アーキテクチャーの光化学、(3) メソ位直結型ポルフィリンアレイのスピン制御に関する研究を行った。

ii) 高スピン有機分子の光化学的発生の高効率化と発生するスピン状態の光による制御を実現するために、光吸収部位となるピレンにメタフェニレン基で連結されたビスジアゾ化合物を新規に設計・合成した。さらに、このビスジアゾ体の光分解過程と発生する化学種のスピン状態を精査した。

2-2 電子授受によるスピン多重度変換系

一電子酸化により高スピン状態を与えるスピン分極ドナーのドナーコアとして、チアンスレン環を選び、ドナーコアに2個の安定ラジカルを交差共役的に連結したスピン分極ジラジカルドナーを合成し、一電子酸化により、基底四重項種を与えることを証明した。

3. 超分子スピンシステムの構築

3-1 スピンラダー系

分子性強磁性金属をつくる目的から、強磁性的な性質が期待できる p-EPYNN と高電気伝導性が期待できる [Ni(dmit)₂] を組み合わせた塩、p-EPYNN · [Ni(dmit)₂] が合成され、その結晶中で S=1/2 の [Ni(dmit)₂]-分子が理想的なラダー構造をつくることを見いだした。その他、特徴ある格子変調型スピン系である有機無機複合系、および水素結合部位を持った有機ドナーの集積化によるラダー構造の構築にも成功した。

3-2 有機磁性導電系

有機磁性導電体の構成要素となるドナーラジカルの改良を重ねた結果、TTF 骨格に p-チオフェニレン基をスペーサーとして NN を組み込んだ EMTN が、上

記の目的に適合することを見出した。さらに π 系を拡張したドナーラジカルの新しい合成法を開拓した。

4. 量子スピン素子の創出

量子スピン素子の創出は、本プロジェクトの究極目標であり、上記の成果上立って初めて、その展望が拓かれるものといえる。

第2回阪大産研国際シンポジウム(1999年1月、大阪)の招待講演において、超構造化スピン分極ドナーを用いた量子スピン素子の可能性について、具体的提案を行ない高い関心を集めた。現段階において、量子スピン素子に関し、一定の見通しが立ったことは評価できよう。

3. 主な研究成果の発表(論文発表)

- Y. Zhang, T. Wada and H. Sasabe: "Carbazole Photorefractive Materials", *J. Mater. Chem.*, 8 (4), 809-828 (1998).
- S.-A. Choi, T. Wada, Y. Zhang, H. Kimura-Suda, J.-D. Kim and H. Sasabe: "Spontaneous Noncentrosymmetric Alignment of Carbazole Polymers", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 316, 83-86 (1998).
- K. Nakajima, R. Micheletto, K. Mitsui, T. Isoshima, M. Hara, T. Wada, H. Sasabe and W. Knoll: "Development of a Hybrid SNOM/STM and its Application to Organic Ultra-Thin Films", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 322, 209-214 (1998).
- T. Wada, Y. Zhang, T. Aoyama, Y. Kubo and H. Sasabe: "Multifunctional Hyper-Structured Molecules", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 488, 255-264 (1998).
- T. Sassa, T. Aoyama, Y. Zhang, T. Wada and H. Sasabe: "Photorefractive Effect from Photo-induced Orientation of a Novel Carbazole Derivative", in 'Xerographic Photoreceptors and Organic Photorefractive Materials IV', *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 3471, 81-87 (1998).
- H. Kimura-Suda, T. Wada, W. Liang, H. Nakahara and H. Sasabe: "Phase Measurement of Second-Harmonic Generation in Langmuir-Blodgett Films", in 'Second-Order Organic Nonlinear Optics', *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 3474, 68-74a (1998).

他2件