

「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 客員主幹研究員)

「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・菅原ら) 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超構造分子合成探索の結果を踏まえ、ターゲット分子として光電子応答性 dendrimer にしぼり、近接場分光を主たる手段として、これらの超構造分子の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. 超構造分子の構造最適化

超構造分子として2次非線形光学応答やフォトリフラクティブ効果を示すカルバゾールを含む dendron の合成に成功した。これらの末端アセチレン基の重合を検討し、高世代化を図った。非対称 dendrimer として異種色素部位との光誘起エネルギーあるいは電子移動を検討した。高世代の dendrimer 合成法として、コアに6方向同時に dendron を導入できる新規な"divergent" 法を開発し、19核の巨大 dendrimer 型金属錯体の合成に成功し、透過型電子顕微鏡による直接観察に成功した。

2. 超構造分子の光電子物性および機能の評価

超構造分子に組み入れたときの微小領域の色素間相互作用の影響を検討するため、サブピコ秒分光と電場変調分光を行い、二次元的・三次元的分子構造に起因する縮退励起状態により引き起こされる特異な光学応答の異方性を見いだした。二次元性（4回対称性のために二重縮退した励起状態を持つ）を有するフタロシアニン誘導体では単量体の吸収ピークの長波長側は偏光比2:1と一次元的、短波長側は偏光比1:1以下と二次元的な異方性が観測された。後者は分子面に垂直なスタック方向のコフェイシャル相互作用のため対称性が高く二次元性が保たれているが、前者は分子面方向のコプレーナ相互作用で対称性が低く一次元性が現われたものと考えられる。

3. 近接場領域における光物性評価

超構造分子の分子操作による有機量子デバイス構築の基礎をなす分子認識技術の確立を図った。1/100の分解能と電子・光子に対する単一チャンネル輸送を実現する近接場光学顕微鏡-走査型トンネル顕微鏡複合装置（SNOM/STM）の整備を完了した。構造分子の光機能の設計および解析に不可欠な、近接場領域における超構造分子と放射場との電磁相互作用の検討を行い、ユーロピウムキレートの発光の観測に成功した。

(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た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、従来にない電子構造をもつドナーラジカルが設計・合成されている。

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遥かにダウンサイズが可能のため、室温でも量子効果が測定できる"スピン整流型単一電子トランジスタ"を実現することができる。この有機量子スピン素子は、精密設計が可能な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

量子スピン素子のグループのプロジェクト研究は、精密設計スピン分子の合成、超分子スピンシステム・超構造分子スピンシステムの構築、そしてこれら

を踏まえた量子スピン素子の開発の3段階からなっている。前年度までの研究により、スピン分極ドナー、直交型ポルフィリンアレイ、光応答スピン分子などが合成されたことにより、精密設計スピン分子の合成は、ほぼ予定通り完成した。本年度は、主として以下のテーマを追求した。

2．超分子スピンシステム（分子集合スピン系）の構築

2 - 1．有機磁性金属結晶

昨年度、伝導電子を担うTTF骨格に、安定ラジカルを組み込んだスピン分極ドナーの合成に成功した。本年度は、一電子酸化種の安定性を増大させるべく、 π -電子系をさらに改良し、ベンゾ縮環型ドナーを合成した。また、このドナーを用いスピン分極ドナーとして初めて、イオンラジカル塩（ドナー：対イオン比 = 2 : 1）の単離に成功した。半導体的導電性のため、未だ局在スピンの整列には至っていないが、磁性金属に向けた大きな前進といえる。

2 - 2．スピンラダー系

ホールドープにより強相関電子系となりうるスピンラダー系が構築され、ドーピングに伴う磁氣的相互作用の変換について、理論的にも重要なスピン系が見出された。

3．超構造分子スピンシステム（単分子スピン系）の構築

3 - 1．超構造高スピン分子の合成

スピン偏極型単分子スピndeバイスの中核を担うユニットとして、以下の3種類の超構造高スピン分子を設計し、それらの合成を行った。

- (a) スピン分極ジラジカルドナー：前年度 π -ドナー部としてのチアンスレンに、2個のニトロニルニトロキシド基を導入したスピン分極ポリラジカルドナーを合成し、その一電子酸化種が高スピン種を与えることをESRにより確認した。本年度はさらにこの点を確認すべく、大阪市立大・工位教授との共同研究により、パルスESRによるスピンニュートレーションスペクトルを測定し、このジラジカルドナーの一電子酸化種が基底四重項であることを証明した。
- (b) スピン分極テトララジカルドナー：超構造ポリラジカル分子を合成し、目的に沿った集合化を行うために、溶解性が高くかつ配列制御に適した長鎖アルキル基を有するビスヒドロキシルアミンおよび、ニトロニルニトロキシドの合成法を確立した。このヒドロキシルアミンを用いることにより、4つのラジカル部をTTF骨格に導入した、ポリラジカルドナーの合成に成功した。

- (c) 有機ラジカルが化学吸着した金ナノ粒子：究極の超構造高スピン分子として、安定ラジカルを化学吸着した金ナノ粒子がある。これまで用いてきたチオール基を有するスピン分極ドナーは、比較的溶解度が小さいため、このラジカルを化学吸着させると、金微粒子が不溶化してしまい、加工成形が出来ないという難点があった。本年度は、上記の長鎖アルキル基を有するビスヒドロキシルアミンを用いることにより、ラジカルが吸着した有機溶媒に可溶なラジカル吸着型金微粒子を得ることに成功した。この金微粒子は、有機量子スピンデバイスを構築する上でも有用である。

3 - 2 . 単分子磁石

マンガン12核金属錯体クラスター [$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$] は、上向きと下向きのスピンの間にポテンシャル障壁をもち、単分子磁石とでもいふべき性質を示す。昨年度は、Mn12核錯体を構成単位とする超分子磁性体の構築を目的として、有機ラジカル $m\text{-MPYNN}^+$ との塩 ($m\text{-MPYNN}^+$) [$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{PhCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$] を合成し、有機ラジカルとクラスターとの相互作用を検討した。本年度は、結晶溶媒を含む結晶 [$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{PhCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$] $\cdot 2\text{PhCO}_2\text{H}$ の合成に成功し、詳細な磁気測定から、この系は、ブロッキング温度の異なる2種類の分子が結晶内に共存するモザイク結晶であることを見いだした。磁気異方性や量子トンネル効果の測定から、双方の分子の磁化容易軸に決定的な違いがあることを発見したほか、結晶構造解析により、この磁氣的な違いが、 Mn_{12} 分子に含まれる Mn^{3+} サイトのヤーン・テラー変形の差異に起因していることが明らかになった。

3 - 3 . 光制御高スピン分子

- (a) アンテナ部を有する光誘起スピン整列系：高効率的に発生する高スピン有機分子を設計するための基礎的な知見を得る目的で、増感部位としてピレンを分子内に持つナイトレンやジカルベン前駆物質を合成し、その光分解過程を詳細に検討した。極低温マトリックス中で発生する五重項ジカルベンの生成速度の、光強度依存性を調べた結果、ジカルベンは一光子過程で生成していることが判明した。一方、溶液中では、この前駆物質の2個のジアゾ基は、段階的に分解し、しかも最初にピレニル基に隣接したジアゾ基が選択的に分解する。以上の結果から、ピレニル基は光吸収部位として機能しており、しかも吸収された光エネルギーは、スピン発生部位に効率よく伝達されて、ジアゾ基の分解を誘発していることがわかった。これらの知見は、さらに効率よく高スピン有機分子を発生させるには、どのような「光吸収部位」、および光吸収部位とスピン前駆部位との「連結部位」を設計すればよいかに関し、指針を与えるものである。

(b) 直交型ポルフィリンアレイを用いたスピン整列系：光制御可能な分子スピンステムの構築をめざし、代表的な光機能分子であるポルフィリンを、直交配列させて結合したメソ位直結型ポルフィリンポリマーを電気化学的に合成した。これらのポリ-ラジカルが、どのようなスピン間相互作用を持つかを、明らかにする目的で、メソ位直結型ポルフィリンダイマービラジカルジカチオンを合成した。100 KでのESR測定から、ゼロ磁場分裂パラメータ $D = 127 \text{ G}$, $E < 3 \text{ G}$ の対称性の高い分子内ビラジカル三重項が確認された。シグナル強度の温度変化からこの三重項は、熱励起によるものであることが明らかになった。

この他、ビスピレニルポルフィリンの光誘起電子移動の制御について検討し、ラジカルの光生成制御に関する知見を得た。

4. 単分子スピン素子の開発

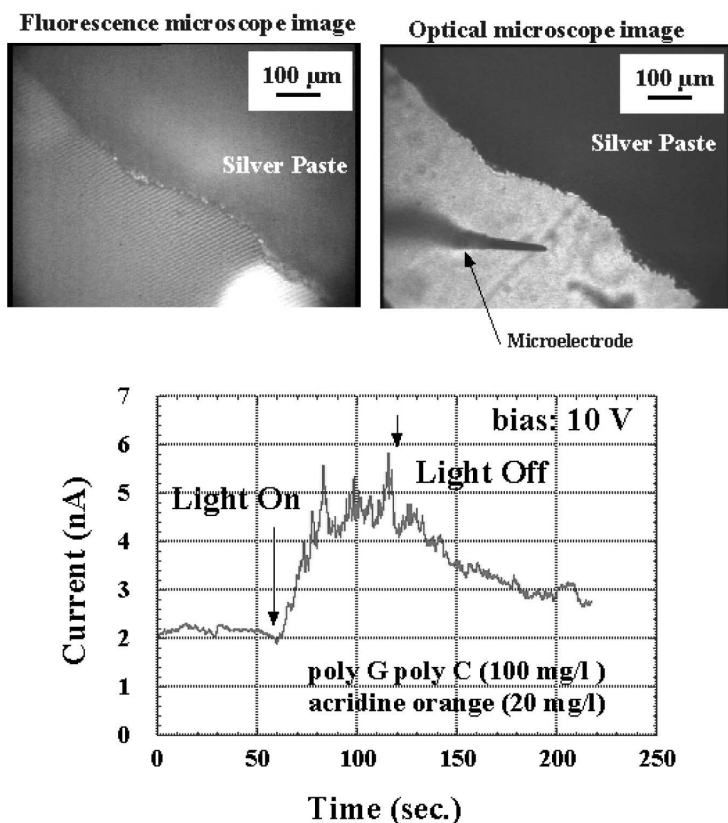
局在スピンを組み込んだ導電性オリゴチオフエンの合成はすでにピロール環を有するスピン分極ドナーを合成しているが、本年度はピロール環の両端にクォーターチオフエンを連結したスピン分極導電性オリゴマーの合成を行った。また、ホールドープした状態でオリゴチオフエンを介してスピン分極が伝達することを確認するために、ビ；クォーター；セクシチオフエンの両端にニトロニルニトロキシドを導入したジラジカルドナーを合成し、オリゴチオフエン部の一電子酸化に伴い、両端のラジカル部の不対電子が強磁性的に整列することを確認した。導電性オリゴマーにスピン分極ドナーを組み込んだ超構造分子の両端にチオール基を導入し、金電極に化学吸着させることにより、スピン整流機能をもつ有機量子スピン素子のプロトタイプが実現すると考えられる。

(3) DNA グループ

DNAは、厳密に決められた塩基配列と分子量を有し、かつ、パイ電子を持つ塩基対が一次元にスタックした特異な構造を持つ高分子である。最近、DNAの塩基対スタッキングをパイ電子メディアとする光誘起電子移動の可能性が示されたことから、塩基の持つ分子情報機能とパイ電子雲の持つ光・電子機能を併せ持つ超構造分子デバイスとしての応用が期待される。本研究では、DNAそのもの、あるいはDNA-mimeticsを固定化し、さらに化学ドーピングにより電子状態を変化させることでデバイス化しようとするものである。今年度は、DNA水溶液からのフィルム形成過程で形成された散逸構造を利用して、メゾスコピックなDNA集合体の規則的なラインパターンを作製、インターカレーターで化学ドーピングすることで生じた光電流応答の測定に成功した。

研究実施内容

すでに本研究者らは、高分子の希薄溶液を固体基板上にキャストする過程で、散逸構造に基づく規則的なメソスコピック構造が形成されることを見出してきた。DNAの希薄水溶液をマイカ基板上に滴下した場合、室温でキャストしても溶媒蒸発が遅く散逸構造の形成は見られなかった。一方、約70度で加熱すると、水のすばやい蒸発によって散逸構造の典型的なパターンであるベナール対流が形成された。さらに、溶媒が蒸発すると、基板に幅数マイクロメートル、高さ数ナノメートルの規則的なストライプ構造が形成された。そこで、このストライプの片端を銀のペーストで固め、適当な距離をはなしてマイクロマニピュレーターに装着したマイクロ電極を圧着し、一本のストライプの伝導度を計った(図)。図下部には、溶媒蒸発時の散逸構造を利用して作製した合成RNA (polyGpolyC) の一本のストライプの光電流応答である。核酸塩基だけでは光電流応答がきわめて小さいので、インターカレーターであるアクリジンオレンジをキャスト時に添加し化学ドーピングを行った。可視光照射に伴い光電流が生じている。グアニン塩基を含まない核酸ポリマーでは光電流は小さいことから、アクリジンオレンジが光増感剤、グアニン塩基が電子供与体として作用しているものと考えられる。



3 . 主な研究成果の発表 (論文発表)

K. Nakajima, R. Micheletto, K. Mitsui, T. Isoshima, M. Hara, T. Wada, H. Sasabe and W. Knoll: "Nanoscopic Studies Investigated by Hybrid SNOM/STM", *Appl. Surf. Sci.*, 144-145, 520-524 (1999).

K. Nakajima, R. Micheletto, K. Mitsui, T. Isoshima, M. Hara, T. Wada, H. Sasabe and W. Knoll: "Development of a Hybrid Scanning Near-field Optical/Tunneling Microscope (SNOM/STM) System", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, Part 1, No. 6B, 3949-3953 (1999).

S. Maruyama, H. Hokari, X.-T. Tao, A. Gunji, T. Wada and H. Sasabe: "Synthesis of Cyclic Oligomer Having a Low Ionization Potential", *Chem. Lett.*, 8, 731-732 (1999).

T. Isoshima, M. Tsuyuki, T. Wada and H. Sasabe: "Poling Behavior of Anisotropic Refractive Index in a Two-Dimensional Charge-Transfer Molecule", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 327, 5-8 (1999).

T. Noh, T. Isoshima, S. Funase, T. Ogawa, T. Wada and H. Sasabe: "Studies on Aggregation of Fluorescein Derivatives by Electroabsorption Spectroscopy", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 327, 9-12 (1999).

H. Kimura-Suda, T. Wada, S.-A. Choi, Y. Zhang and H. Sasabe: "Molecular Orientation of Polar Self-assembled Films", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 327, 91-94 (1999).

T. Iizuka-Sakano, K. Fujita, T. Isoshima, T. Wada and H. Sasabe: "Molecular Arrangement in Peptide Self-assembled Monolayer on Metallic Surface", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 327, 107-110 (1999).

K. Nakajima, R. Micheletto, K. Mitsui, T. Isoshima, M. Hara, T. Wada, H. Sasabe and W. Knoll: "Hybridization of Scanning Near-field Microscope with Scanning Tunneling Microscope", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 327, 241-244 (1999).

T. Isoshima, K. Ishizaki, H. Watanabe, T. Wada and H. Sasabe: "Anisotropy of Transient Absorption Change in Aggregate Metallophthalocyanine with Two-Dimensional Transitions", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 337, 345-348 (1999).

H. Kimura-Suda, T. Wada, Y. Zhang and H. Sasabe: "Molecular Orientation in Spontaneous Polar Films of Carbazole Main- and Side-Chain Polymers", *Nonlinear Optics*, 22, 91-94 (1999).

T. Wada, A. Gunji, Y. Imase, Y. Zhang, H. Kimura-Suda, X.-T. Tao and H. Sasabe: "Hyper-Structured Photonic Molecules: Hyperbranched Polymers and Oligomers", *Nonlinear Optics*, 22, 183-188 (1999).

T. Sassa, S. Umegaki, M. Yokoyama, T. Wada and H. Sasabe: "A Gradually Formed Anti-Guide Structure in a Nonlinear-Optical Photoconducting Polymer", *Nonlinear*

Optics, 22, 201-204 (1999).

T. Aoyama, T. Wada, Y.-D. Zhang, T. Sassa, H. Sasabe, K. Sasaki and Y. Koike: "Photoconductivity and Electro-Optic Effect in Main- and Side-Chain Photorefractive Polymers", *Nonlinear Optics*, 22, 205-208 (1999).

T. Isoshima, H. Watanabe, K. Ishizaki, T. Wada and H. Sasabe: "Anisotropy of Electroabsorption in Two-Dimensional Molecular Systems: Non-Aggregate and Aggregate Metallophthalocyanines", *Nonlinear Optics*, 22, 319-322 (1999).

T. Sugawara: "Manipulating Spin System", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 334, 257-273 (1999).

J. Nakazaki, M. M. Matsushita, A. Izuoka, T. Sugawara: "Novel Spin-Polarized TTF Donors Affording Ground State Triplet Cation Diradicals", *Tetrahedron Lett.*, 40, 5027-5030 (1999).

Y. Ishikawa, T. Miyamoto, A. Yoshida, Y. Kawada, J. Nakazaki, A. Izuoka, T. Sugawara: "New Synthesis of 2-[1,3-Dithiol-2-ylidene]-4,5-dihydro-1,3-dithiolo[4,5-b][1,4]dithiins with Formyl Group on Fused Benzene, [1,4]Dithiin, or Thiophene Ring", *Tetrahedron Lett.*, 40, 8819-8822 (1999).

J. Nakazaki, Y. Ishikawa, A. Izuoka, T. Sugawara, Y. Kawada: "Preparation of Isolable Ion-Radical Salt Derived from TTF-Based Spin-Polarized Donor", *Chem. Phys. Lett.*, 319, 385-390 (2000).

T. Otsuka, K. Awaga, H. Imai, T. Inabe: "Impurity Doping to Molecular Spin Ladders: Magnetic Properties of $p\text{-EPYNN}^+ \cdot [\text{Ni}(\text{dmit})_2]_{1-x}[\text{Au}(\text{dmit})_2]_x$ ", *Synth. Metals*, 103, 2292-2293 (1999).

H. Imai, T. Otsuka, T. Naito, K. Awaga, T. Inabe: "M(dmit)₂ Salts with Nitronyl Nitroxide Radical Cations (M = Ni and Au, dmit = 1,3-Dithiol-2-thione-4,5-dithiolate). Nonmagnetic Single-Chain Formation vs Antiferromagnetic Spin-Ladder-Chain Formation of M(dmit)₂", *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 8098-8103 (1999).

A. Izuoka, M. Hiraishi, T. Abe, T. Sugawara, K. Sato, T. Takui: "Spin Alignment in Singly Oxidized Spin-Polarized Diradical Donor: Thianthrene Bis(nitronyl nitroxide)", *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 3234-3235 (2000).

神 俊雄、東京大学修士論文 (2000).

武田啓司、東京大学博士論文 (2000).

S. Murata, Y. Mori, Y. Satoh, R. Yoshidome, H. Tomioka: "New Findings in Photochemistry of p-Nitrophenyl Azide in the Presence of an Amine: Generation and Trapping of Enamines", *Chem. Lett.*, 597-598 (1999).

S. Wakabayashi, Y. Sugihara, K. Takakura, S. Murata, H. Tomioka, S. Ohnishi, K. Tatsumi: "Self-Assembly of 3-[4'-(Diethylboryl)phenyl]pyridine and 3-[3'-

- (Diethylboryl)phenyl]pyridine: Synthesis, Structural Features, and Stability in Solution", *J. Org. Chem.*, 64, 6999-7008 (1999).
- S. Ikeda, S. Murata, K. Ishii, H. Hamaguchi: "Remarkable Effect of Electron Acceptors on Pyrene-Sensitized Decomposition of N-Phenylglycine", *Chem. Lett.*, 1009-1010 (1999).
- K. Hirakawa, H. Segawa: "Excitation Energy Transfer and Photo-induced Electron Transfer in Axial Bispyrenyl Phosphorus Porphyrin Derivatives: Factors Governing the Competition between Energy and Electron Transfer Processes under the Existence of Intramolecular p- p Interaction", *J. Photochem. Photobiol. A*, 123, 67-76 (1999).
- F. Wu, Y. Maeda, H. Segawa: "Electrochemical Synthesis of Directly Meso-Linked Porphyrin Polymers", *Chemical and Physical Perspective for Molecular Device, 2nd Sanken International Symposium Proceedings*, 441-442 (1999).
- K. Awaga: "Design of Solid-State Ferromagnetic Materials", '*Magnetic Properties of Organic Materials*' (P. M. Lahti ed., Marcel Dekker, 1999), 519-534.
- T. Sugawara, J. Nakazaki, M. M. Matsushita: "Organic Paramagnetic Building Blocks for Ferromagnetic Materials", '*Magnetic Properties of Organic Materials*' (P. M. Lahti ed., Marcel Dekker, 1999), 535-552.
- O. Karthaus, T. Koito, N. Maruyama and M. Shimomura: "Mesoscopic Patterns of Polythiophenes for Electronic Applications", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 327, 253-256 (1999).
- K. Ijiro, T. Ikeda and M. Shimomura: "Effect of Polynucleotides on Fluorescence Quenching in Monolayers at the Air-Water Interface", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 327, 45-48 (1999).
- M. Morisue, H. Nakamura, K. Ijiro and M. Shimomura: "Molecular Recognition and Monolayer Formation of Azobenzene-containing Nucleobase Amphiphile Assisted by Cis-Trans Photoisomerization at the Air-Water Interface", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 337, 457-460 (1999).
- M. Shimomura, J. Matsumoto, F. Nakamura, T. Ikeda, T. Fukazawa, K. Hasebe, T. Sawadaishi and K. Ijiro: "Preparation of DNA-Based Molecular Assemblies by Self-Organization. From Nanometer Scale to Mesoscopic Scale", *Polym J.*, 31, 1115-1120 (1999).