

最先端・次世代研究開発支援プログラム  
事後評価書

研究課題名	究極の省電力素子を目指したスイッチング分子ナノサイエンス
研究機関・部局・職名	国立大学法人京都大学・大学院工学研究科・教授
氏名	松田 建児

## 【研究目的】

微細構造の加工技術、微小空間の制御技術の近年の進歩によって、有機分子の大きさ程度の構造の加工や位置の制御が徐々に可能になり、有機材料は一様な固体や液体としてではなく、個々の独立した分子としてとらえる必要が生じている。分子スケールの現象をとらえるには、従来の物性物理にはない、分子構造に着目した視点が重要になる。

本研究は、構造物性相関に関する物理有機化学の知見を分子スケールのサイエンスに導入し、スイッチング分子を題材にした分子スケールナノサイエンスを複数のアプローチから展開し、素子が分子一つ一つで構成される究極の省電力素子を目指し、有機分子エレクトロニクスの基盤となる成果を得ようとするものである。

具体的には、1. 櫛型電極を用いた金属微粒子・有機分子ネットワークのコンダクタンス光スイッチング、2. ナノギャップ電極を用いた単一電子トランジスタの光応答、3. STMを用いた単一分子コンダクタンスの光スイッチングの3つの方向に研究をすすめ、新しい分子スケールの現象を探索し、分子構造との相関に対して検討することを計画している。

本研究の着想の源流は、ジアリールエテンの光閉環／開環反応に付随する $\pi$ 共役系のトポロジーの組み換えによって、ラジカルスピン間磁氣的相互作用が2桁以上もスイッチングするという、申請者自身の手による新機能の報告である。このON-OFF現象は、 $\pi$ 系のトポロジーに基づくものであるために、磁氣的相互作用だけでなく、電気伝導にも当てはまる普遍的な現象であろうと考え、金属微粒子・ジアリールエテンネットワークでのコンダクタンス光スイッチングに展開し、さらにナノギャップ電極を用いた単一電子トランジスタの光応答の系に発展させた。

本研究計画では、これらの研究をふまえ、高性能有機スイッチング分子を基盤とした分子スケールナノサイエンスを飛躍的に発展させようとするものである。

3つの方向からのアプローチの具体的な研究目標は、以下に述べるとおりである。

1. 櫛型電極を用いた金属微粒子・有機分子ネットワークのコンダクタンス光スイッチング
2. ナノギャップ電極を用いた単一電子トランジスタの光応答
3. STMを用いた単一分子コンダクタンスの光スイッチング

【総合評価】	
	特に優れた成果が得られている
○	優れた成果が得られている
	一定の成果が得られている
	十分な成果が得られていない

【所見】	
① 総合所見	
<p>ナノサイエンスの分野で、<math>\pi</math>共役長とコンダクタンスの関係の解明、分子コンダクタンスの新しい評価法の提案、2次元安定配列作製のための有用な手法の提示が、本研究代表者らによって達成された。これらはナノサイエンスの進展に寄与が見込まれる。結論を先に述べれば、ほぼ所期の目的を達成した。</p> <p>本研究課題では、高性能有機スイッチング分子を基盤とした分子スケールナノサイエンスの発展を目的として、以下の3つの具体的な研究目標を挙げた。</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 楕形電極を用いた金属微粒子・有機分子ネットワークのコンダクタンス光スイッチング、</li> <li>2. ナノギャップ電極を用いた単一電子トランジスタの光応答、</li> <li>3. STMを用いた単一分子コンダクタンスの光スイッチング。</li> </ol> <p>1. の楕型電極を用いた実験と2. のナノギャップ電極を用いた実験では、おおむね目的を達成し、残された課題はない。3. のSTMを用いた単一分子コンダクタンスの光スイッチングでは、分子長の効果が大きく、正確な分子長の見積もりをするなどして課題を克服する必要がある。適切な参照化合物を用いて克服できると予想される。</p> <p>各目標に対する研究結果を記す。</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. の楕型電極を用いた金属微粒子・有機分子ネットワークのコンダクタンス光スイッチングでは、HOMO-LUMO ギャップの大小と<math>\pi</math>共役のつながり方の重要性について、<math>\pi</math>共役のつながり方の影響が大きいことが明らかとなった。また、</li> <li>2. のナノギャップ電極を用いた単一電子トランジスタの光応答では、ナノギャップ中に金微粒子とフタロシアニンを共存させることで、単一電子トランジスタが光照射および電圧印加によってスイッチングする挙動を示した。</li> <li>3. のSTMを用いた単一分子コンダクタンスの光スイッチングでは、STMの測定高さの情報によりコンダクタンスを評価する実験により、測定の対象となる分子のヒストグラムを分離して取り扱うことができるようになった。その後のフォトルミックジアリールエテンの反応識別を目指した実験で、アミド基の導入の重要性およびエチレンスペーサーの重要性を明らかにした。また、固液界面での吸脱着挙動を協同性モデルで解析することに成功し、アミド基を有するジアリールエテンの配列の高い協同性を明らかにした。研究が目的とした方向と異なった展開を示したために、目的そのものは現段階では達成していないが、研究はかなり前進した。</li> </ol> <p>また、<math>\pi</math>共役系でのコンダクタンスと交換相互作用の減衰定数の関係について、研究期間中に新しく課題として取り上げた。その結果、様々な分子ワイヤーに対して、</p>	

交換相互作用の減衰定数は、コンダクタンスの実験値と非常に良い一致を示し、コンダクタンスも交換相互作用も分子ワイヤーを通る電子のトンネリングが重要な役割をしていることを明らかにした。

分子スケールナノサイエンスは、単に分子の電気伝導を測定するだけでなく、分子の性質を生かしたシステム的设计を行うことに重点が移っている。本研究代表者の一連の結果は、分子の性質を生かした現象をとらえているために、分子素子の可能性を感じさせる点で先進性と優位性がある。

分子軌道 ( $\pi$  電子のトポロジー) と分子の電子物性を、光スイッチングを通じて系統的に扱っている研究例はないので、本研究の知見は大いに先進性があり、他の研究者にとっての指針となりうる。

ナノギャップ中に金微粒子とフタロシアニンを共存させることで、単一電子トランジスタの光照射及び電圧印加によるスイッチングを見出し、そのスイッチング機構の検討から、フタロシアニンの役割を明らかにしている。このことは特筆すべき独自のアイデアからの研究成果である。単一電子トランジスタの光スイッチング挙動の実証は画期的である。

光異性化により、 $\pi$  共役長と HOMO-LUMO ギャップの両方が変化する分子を設計・合成し、金属微粒子とこの分子のネットワークのコンダクタンスを測定した。この結果から、 $\pi$  共役長が HOMO-LUMO ギャップの大小よりもコンダクタンスに大きい影響を及ぼすことを明らかにした。この研究成果は、分子ナノサイエンスの基礎的観点から先進性・優位性が高い。さらに、実験と量子化学計算を用いてコンダクタンスと交換相互作用が、どちらも分子ワイヤー中の電子のトンネリングに関連していることを明らかにした。この成果も先見性のある興味深い結果である。

研究代表者が示した論文発表リストによれば、本研究課題の目的である分子の電子物性のスイッチングの他に、分子集合体のスイッチングや制御、構造発色機能に関する興味深い発表が含まれている。光機能分子のもつ多様な可能性について、次の新たな研究テーマにつながる多くのシーズも同時に生まれている。

分子レベルの 2 次元配列制御の技術は、分子スケールエレクトロニクスにつながる。一分子に情報が記録され、一分子の反応によって演算が行われれば、記録、演算にかかるエネルギーは劇的に小さくなる。分子スケールエレクトロニクスの実現で、情報処理の大幅なエネルギー削減が期待される。本研究の成果は、直接的ではないが、グリーン・イノベーションへ大いにその貢献は見込まれる。

研究計画は適切であった。実験研究者だけでなく、理論研究者も研究に加わっており、研究実施体制も適切であった。頻繁に研究の進捗状況に関する会合が開催されており、適切なマネジメントが行われた。研究設備、消耗品、成果の公表に関する交通費などに、助成金は有効に活用された。指摘事項に関しては、特許出願以外の項目には対応済みである。研究成果の内容を考えると、特許出願を焦る必要はないが、常に大学の関連部署とコンタクトを密にして、今後とも知的財産権の獲得による社会への成果の還元を図ることが望まれる。

研究成果発表・発信については、適切に行われている。学会で評価の高い雑誌に論文を発表しており、本補助事業終了後もその傾向は続くと判断される。一般雑誌にも

研究室の特集が掲載され、研究成果の発信に役立った。

大学の公開講座、オープンキャンパスなどで国民、特に高校生を対象として、科学・技術対話を行った。ナノスケールエレクトロニクスの挑戦、夢などを語るには適切な場と判断する。このように研究者・技術者の育成に対する啓発的努力は十分である。

## ② 目的の達成状況

・所期の目的が

(全て達成された ・ 一部達成された ・ 達成されなかった)

本研究課題では、高性能有機スイッチング分子を基盤とした分子スケールナノサイエンスの発展を目的として、以下の3つの具体的な研究目標を挙げた。

1. 楕形電極を用いた金属微粒子・有機分子ネットワークのコンダクタンス光スイッチング、
2. ナノギャップ電極を用いた単一電子トランジスタの光応答、
3. STMを用いた単一分子コンダクタンスの光スイッチング。

1. の楕型電極を用いた実験と2. のナノギャップ電極を用いた実験では、おおむね目的を達成したと言える。残されている課題はない。3. のSTMを用いた単一分子コンダクタンスの光スイッチングでは、これまで、同じ分子長の分子を用いた比較では、非常に良い結果を与えたが、分子長が異なる場合、分子長の効果が大きく寄与することが明らかとなった。正確な分子長の見積もりをするなどして課題を克服する必要がある。参照化合物をうまく用いるなどの方法を用いて克服できると予想される。各目標に対する研究結果を記す。

1. の楕型電極を用いた金属微粒子・有機分子ネットワークのコンダクタンス光スイッチングでは、HOMO-LUMO ギャップの大小と $\pi$ 共役のつながり方の重要性について、 $\pi$ 共役のつながり方の影響が大きいことが明らかとなった。また、

2. のナノギャップ電極を用いた単一電子トランジスタの光応答では、ナノギャップ中に金微粒子とフタロシアニンを共存させることで、単一電子トランジスタが光照射および電圧印加によってスイッチングする挙動を示すことが明らかとなった。

3. のSTMを用いた単一分子コンダクタンスの光スイッチングでは、STMの測定高さの情報によりコンダクタンスを評価する実験により、測定の対象となる分子のヒストグラムを分離して取り扱うことができるようになった。その後のフォトクロミックジアリールエテンの反応識別を目指した実験では、アミド基の導入の重要性およびエチレンスペーサーの重要性を明らかにできた。また、固液界面での吸脱着挙動を協同性モデルで解析することに成功し、アミド基を有するジアリールエテンの配列の高い協同性を明らかにした。研究が目的とした方向と異なった展開を示したために、目的そのものは現段階では達成されていないが、研究はかなり前進した。

また、 $\pi$ 共役系でのコンダクタンスと交換相互作用の減衰定数の関係について、研究期間中に新しく課題として取り上げた。その結果、様々な分子ワイヤーに対して、交換相互作用の減衰定数は、コンダクタンスの実験値と非常に良い一致を示し、コンダクタンスも交換相互作用も分子ワイヤーを通る電子のトンネリングが重要な役割をしていることを明らかにした。

### ③ 研究の成果

・これまでの研究成果により判明した事実や開発した技術等に先進性・優位性が  
(ある ・ ない)

・ブレークスルーと呼べるような特筆すべき研究成果が  
(創出された ・ 創出されなかった)

・当初の目的の他に得られた成果が (ある ・ ない)

・本研究で得られた研究成果の先進性・革新性・優位性はある。

分子スケールナノサイエンスは、単に分子の電気伝導を測定するだけではなく、分子の性質を生かしたシステムの設計を行うことに重点が移っている。本研究代表者の一連の結果は、分子の性質を生かした現象をとらえているために、分子素子の可能性を感じさせる点で先進性と優位性があると言える。

分子軌道 ( $\pi$  電子のトポロジー) と分子の電子物性を、光スイッチングを通じて系統的に扱っている研究例はないので、本研究の知見は大いに先進性があり、他の研究者にとっての指針となりうる。

・本研究で得られた研究成果で特筆すべきものがある。

ナノギャップ中に金微粒子とフタロシアニンを共存させることで、単一電子トランジスタの光照射及び電圧印加によるスイッチングを見出し、そのスイッチング機構の検討から、フタロシアニンの役割を明らかにしている。このことは特筆すべき研究成果である。独自のアイデアである。単一電子トランジスタの光スイッチング挙動の実証は画期的である。

・当初の目的の他に得られた成果がある

光異性化により、 $\pi$  共役長と HOMO-LUMO ギャップの両方が変化する分子を設計・合成し、金属微粒子とこの分子のネットワークのコンダクタンス測定を行った。この結果から、 $\pi$  共役長が HOMO-LUMO ギャップの大小よりもコンダクタンスに大きい影響を及ぼすことを明らかにした。この研究成果は、分子ナノサイエンスの基礎的観点から先進性・優位性が高い。さらに、実験と量子化学計算を用いてコンダクタンスと交換相互作用が、どちらも分子ワイヤー中の電子のトンネリングに関連していることを明らかにした。この成果も先見性のある興味深い結果である。

研究代表者が示した論文発表リストによれば、本研究課題の目的である分子の電子物性のスイッチングの他に、分子集合体のスイッチングや制御、構造発色機能に関する興味深い発表が含まれている。光機能分子のもつ多様な可能性について、次の新たな研究テーマにつながる多くのシーズも同時に生まれている。

#### ④ 研究成果の効果

・研究成果は、関連する研究分野への波及効果が  
(■見込まれる ・ □見込まれない)

・社会的・経済的な課題の解決への波及効果が  
(■見込まれる ・ □見込まれない)

・本研究の成果は、関連する研究分野の進展に寄与が見込まれる。  
本研究課題が関連するのはナノサイエンスの分野であり、 $\pi$ 共役長とコンダクタンスの関係の解明、分子コンダクタンスの新しい評価法の提案、2次元安定配列作製のための有用な手法の提示が、それぞれなされている。ナノサイエンスの進展に寄与が見込まれる。

分子レベルの2次元配列制御の技術は、分子スケールエレクトロニクスにつながる。一分子に情報が記録され、一分子の反応によって演算が行われれば、記録、演算にかかるエネルギーは劇的に小さくなる。分子スケールエレクトロニクスが実現できると情報処理の大幅なエネルギー削減が期待される。

・本研究の成果は、グリーン・イノベーションへ貢献が見込まれる。  
直接的ではないが、大いにその貢献は見込まれる。

#### ⑤ 研究実施マネジメントの状況

・適切なマネジメントが (■行われた ・ □行われなかった)

・研究目的達成に向けての研究計画の適切性、研究実施体制の適切性、マネジメントの適切性は十分であり、助成金の有効な利活用、指摘事項への対応状況は適切であった。

研究計画は適切であった。実験研究者だけでなく、理論研究者も研究に加わり、研究実施体制も適切であった。頻りに研究の進捗状況に関する会合が開催されており、適切なマネジメントが行われた。研究設備、消耗品、成果の公表に関する交通費などに、助成金は有効に活用された。指摘事項に関しては、特許出願以外の項目には対応済みである。研究成果の内容を考えると、特許出願を焦る必要はないが、常に大学の関連部署とコンタクトを密にして、今後とも知的財産権の獲得による社会への成果の還元を図る必要がある。

・論文発表、会議発表、知的財産権の出願・取得状況、その他への研究成果の積極的な公表や発信が適切に行われた。

研究成果発表・発信については、適切に行われている。学会で評価の高い雑誌に論文を発表しており、本補助事業終了後もその傾向は続くと判断される。一般雑誌 Harima Quarterly の2013年春号に研究室の特集が掲載され、研究成果の発信に役立った。

・国民との科学技術対話が適切に実施された。  
大学の公開講座、オープンキャンパスなどで国民、特に高校生を対象として、科学・

技術対話を行った。ナノスケールエレクトロニクスの挑戦、夢などを語るには適切な場と判断する。このように研究者・技術者の育成に対する啓発的努力は十分である。

「平成 25 年度国際有機化学財団での高校生対象の講座「分子科学のパイオニアを目指す君に～有機化学高校生講座～」では、ノーベル化学賞受賞の根岸英一先生と共に、福島県の高校生を対象とした講演を行った。ふくしまサイエンススクールコミュニティー(FSC)の協力を得て開催され、意識の高い高校生が多く集まり、質問の数、レベルともに高く、有意義な講座であった」と研究代表者は述べている。