

超構造分子の創製と有機量子デバイスへの応用

雀部 博之 (千歳科学技術大学)

コアとデンドロンとの組み合わせにより種々の高世代ポリアミン系デンドリマーの一段階構築を確立した。C₁₈-Cytを含むジアセチレンを有する重合性核酸塩基誘導体 (DA-Ade、DA-Thy) が気水界面において鋳型のオリゴヌクレオチド d(GT)₁₅、d(GGT)₁₀ を認識して配列して重合することに成功した。Au(111)面を SNOM/STM 同時測定より、空間分解能が開口サイズによらず $\lambda/100$ を切る高い値が得られた。STM 探針によりスピン情報の書き込みが可能な、2.8 nm の超微細線状パターンの形成や単分子スピン整流素子とみなせる、ナノスケールサイズのスピン分極分子の合成に成功した。

Hyper-Structured Molecules for Organic Quantum Device Applications

Hiroyuki Sasabe (Chitose Institute of Science and Technology)

We have developed the new general synthetic method for polyamine-based dendrimers by combination of a core-dendron with peripheral dendrons. Photopolymerization study on ternary of DA-Ade, DA-Thy, and C₁₈-Cyt with subphases containing oligonucleotide, d(GT)₁₅ or d(GGT)₁₀ at the air-water interface suggested that the DA-Ade/DA-Thy base pair and C₁₈-Cyt can recognize dT and dG in the oligonucleotides, respectively. A simultaneous SNOM/STM observation was performed for an Au (111) surface and $\lambda/100$ optical resolution of our homemade SNOM/STM system was achieved. A nanoscale stripe pattern with a 2.8 nm spacing was successfully constructed. The stripe consists of 2-dimensional self-assembly of a spin-active molecule and it can be manipulated with a STM tip. Furthermore, a nanoscale spin-polarized molecule with molecular wires and thiol terminates was synthesized. This hyper-structured molecule can be regarded as a unimolecular spin-rectifier.

1. 研究テーマ

「超構造分子の創製と有機量子デバイスへの応用」

研究代表者： 雀部博之（千歳科学技術大学、理化学研究所）

2. 研究の概要

トポロジカルに構造制御された分子を“超構造分子” (Hyper Structured Molecules: HSM) と定義する。超構造分子に電荷分布の非対称性、反応性・電子移動・エネルギー移動の異方性等を付与し、光機能・電子機能に量子効果を発現させることを目指した。一方、トポロジカルに設計された π 電子系は、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対象に分子内に組み込まれた配列制御部位の示す自己集積能によって超構造体を形成し、“量子スピン素子” (Quantum Spin Device) の創製を目指した。本研究では、超構造分子や超構造体を設計・合成し、超構造分子による量子ドット・量子細線等の光機能性量子効果デバイスの創製、超構造体内での π -トポロジー制御による量子スピンデバイスへの展開を目標として、理化学研究所を中心とする「超構造分子チーム」及び東京大学を中心とする「量子スピン素子チーム」(菅原 正リーダー・東京大学大学院総合文化研究科)の2チーム構成の研究体制をとった。

「超構造分子チーム」(雀部博之：理研)は、基本ユニットを放射状にネズミ算式に段階的に合成し、コアの結合様式を選ぶことによって真球や回転楕円体等トポロジカルに制御可能な巨大分子、即ち dendrimer を対象とした。まず、光・電子活性な dendrimer として、共役 π 電子を有する共役エレメント (オリゴチオフェンおよびキノイド化合物)、カルバゾール環等を導入した divergent 型 dendrimer、またカルバゾール環を dendron の基本ユニットとして種々の形態 (分岐状高分子、頭尾型高分子、樹枝状オリゴマー) で組み入れた分子を合成した。

超構造分子として、コア、ラテラル双方部分での多様な機能発現が可能なポリアミン系 dendrimer の合成を確立した。3-プロモプロピルアミンから出発して、1点中心コアを合成し、これを出発原料として、第2世代コアへと継代することができた。ラテラル部 dendron での世代伸長法の開拓は高世代 dendrimer の構築には不可欠である。一端がプロモ基である高世代ラテラル部 dendron の構築法を探究し、現時点で3世代目までの合成を達成している。これらの合成法の確立によって dendron と1点中心コアとのそれぞれの組み合わせにより種々の高世代 dendrimer の一段階構築が可能となった。これらの dendron はコア部にラテラル部と異なる機能部を組み込むこともでき、極めて利用範囲の広い dendron である。光電子応答特性を持つ機能部としては、すでに光電子授受物性が明らかになっているカルバゾール誘導体を選び、現在これらを組み込んだ dendrimer 構築と機能検証の最終段階を迎えている。

基本的な量子効果を見るために、dendrimer の合成と並行して光・電子活性なクロモフォ

ア及びカルバゾール環を包含する高分子もしくは環状オリゴマーあるいはカリックスアレーンを合成し、分子内での高効率エネルギー移動を確認した。光捕集系としてアントラセン誘導体を末端に有する剛直なカルバゾールデンドロンを合成し、選択的にカルバゾールデンドロンを励起することによってカルバゾール部位からアクセプター部位への高効率な分子内エネルギー移動を確認した。また、デンドロンの世代が上がるにつれ発光強度が高くなっていることから光捕集能が向上する。

これらの基礎的なプロセスを理解するために、超構造分子に組み入れた際の微小領域における色素間相互作用の影響をサブピコ秒分光法及び電場変調分光法を用いて、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検討した。

一方、超構造分子をレーザの放射場や STM チップ等による“分子ピンセット”を用いて操作し、さらにフォトン STM 等の“分子接点”を用いて超構造分子への1電子あるいは1フォトン入出力制御・計測技術を確立することも目的とした。超構造分子の単分子操作と単分子認識技術の確立を目指して既存の走査型トンネル顕微鏡 (STM) と自作の走査型近接場光学顕微鏡 (SNOM) との複合化を行った。ナノメートルサイズの開口を持つ金属コーティングされた先鋭化光ファイバー探針を用いて、SNOM 像と STM 像を同時に測定することを可能とした。超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なうと共にユーロピウムキレート発光の観測に成功し、単分子発光の観測に応用できる可能性を示した。残念ながら、分子ピンセットに関する研究には着手できなかった。

DNA は π 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、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である。DNA の一次元性を活かした量子細線の構築を目指し、平成 11 年度から「DNA チーム」(下村政嗣:北海道大学)にも参加して頂いた。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。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、メソスコピックな DNA 集合体の規則的なラインパターンを作製し、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。また、単一 DNA 分子検出のための試料調整法とその評価法の確立を目的として、界面における静電的相互作用を用いて DNA 一分子を伸張しかつ孤立化して固定化する方法を開発した。DNA はリン酸残基を有する高分子電解質であり、反対電荷を有する単分子膜と気液界面において高分子性のイオン対 (ポリオイオンコンプレックス) を形成する。塩基ユニットあたりの濃度がサブマイクロモルのラムダファージ DNA (48.5kbp) 水溶液を調整し、その水面上に長鎖ジオクタデシルジメチルアンモニウム塩の単分子膜を展開した後、5 mN/m まで圧縮してガラス基板に一層だけ移し取る。あらかじめ DNA に特異的に結合する蛍光色素 (YOYO-1) を添加し、蛍光顕微鏡に装着した SIT カメラで単一分子イメージングを行った。さらに、画像処理により蛍光強度のマッピングを行った。その結果、単分子膜が二次元の液体状態になる圧力でゆっくりとガラス基板の引き上げを行うと、基板全面にわたって DNA が一本ずつ伸張して固

定化されること、基板引き上げ方向に配列することを見出した。画像処理によって鎖が十分に伸びきった DNA だけを抽出し、長さの分布を調べたところ、平均の長さはB型で伸張したとして分子量から求めた長さ（16.5 ミクロン）とほぼ一致した。このことから、カチオン性単分子膜を支持体とすることで、DNA 一分子を伸張固定化できることを明らかにした。

「量子スピン素子チーム」（菅原 正：東京大学）の研究目的は、分子という究極の量子構造体に電子スピンを担わせ、顕著にスピン分極した電子構造をもつ“スピン分極分子”を設計・合成し、それらを超構造化・集積化することにより、外場によりスピン系の変換が可能な“操作型スピン系”を実現することにある。さらにそれらの基盤上にとって、新概念に基づく“量子スピン素子”を創成することを究極の目標としている。上記目標を達成するために遂行された研究の成果を、三つの段階に分けて紹介する。

まず、第一段階では、配列制御部位を組み込んだ種々のスピン分極分子が合成され、その自己集合化能を最大限に発揮させることにより、水素結合性結晶からなる有機強磁性体、特徴ある低次元スピン系（一次元フェリ磁性スピンシステム、スピンラダー、カゴメ格子）が実現された。これらのスピン系は、すでに、世界的に周知のものとなっており、高い評価を受けている。

ついで第二段階として、これらの分子スピン系に外的刺激（電子授受、光照射、格子変調）を加えることにより、スピン系が変調しうるしくみを組み込んだ“操作型スピン系”の開発を行った。電子授受スピン変換系として、“スピン分極ドナー”という、全く新しい電子構造をもつドナーラジカルの創出に成功したことは特筆されよう。このドナーラジカルは、 π -ドナーに π -ラジカルが交差共役的に連結した分子で、一電子酸化によりドナー部から電子が抜かれ、基底三重項カチオンジラジカルを与える。さらに、ドナー部に、各々2個、3個、4個のラジカル部が組み込まれた“超構造スピン分極ドナー”が合成された。これらのポリラジカルドナーを一電子酸化すると、ドナー部の酸化により生じる π -ラジカルが、ラジカル部の不対電子と強磁性的な相互作用を持つため、複数のラジカル部位の不対電子が一斉に揃うという特色をもつ。その他、スピンを担う2つの分子軌道が互いに縮重し、かつ、直交する条件を満たす分子として、ポルフィリン環が、meso-位で連結した直交型ポルフィリンアレイを取り上げ、化学的酸化に伴い、生じるジカチオン・ジラジカルが高スピン状態を取ることを明らかにした。

光誘起スピン発生系としては、ピレンをアンテナ部として組み込んだジアゾ化合物が合成された。これらのアンテナ付きスピン活性分子のピレン部を光励起すると、後続のエネルギー移動により一光子で複数のジアゾ基が分解し、高スピン種を与えることが確認された。さらに、ピレン誘導体をアンテナ部として脂質二分子膜に組み込み、膜を介した光誘起電子移動により、高スピン種が生成する超分子系が構築されている。

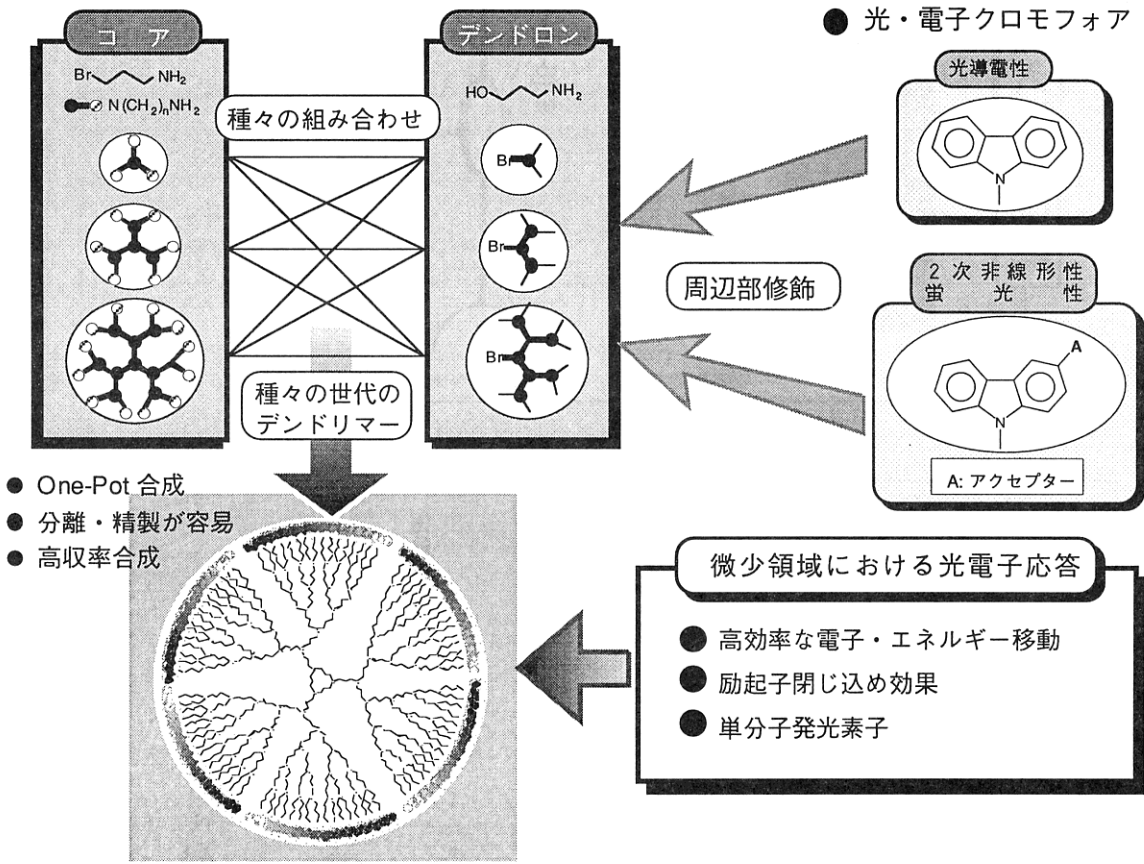
格子変調型スピン系として構築された銅イオンを含む層状化合物は、外部からの静水圧、または、層内の有機分子が引き起こす化学圧により、磁気転移を含む磁性変調を示す。また、Mn12クラスターからなるナノマグネットは、ブロッキング温度以下の低温領域でクラスター内のス

ピンが整列し、その磁化曲線はヒステリシスを示す。このブロッキング温度は、クラスター内のMnの局所的なサイトが受ける格子変形に極めて鋭敏であることも明らかとなった。

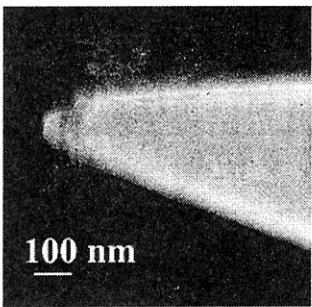
第三段階では、これらの操作型のスピンの系の中でも特に電子授受型スピン変換系を利用し、スピン分子素子の開拓を行った。グラファイトあるいは金基板上に、スピン活性分子が自己集合化した集積体は、スピン記録素子としての機能が期待される。さらに、スピン分極ドナーの特徴ある電子構造を利用して、‘単分子スピン整流素子’が考案され、すでにその機能を備えた分子系が構築されるなど、分子のもつ量子性の大きなスピン分極電子構造を反映した量子スピン素子の具体例が提示された。

ナノメータサイズでそのトポロジーが制御された3次元構造をなす超構造分子においては、分子内での励起子閉じ込め効果、階層的に交互に電子供与性や受容性クロモフォアを配置されたものの量子井戸構造など、超構造分子単独で量子ドットとして機能することが期待され、また単分子発光（超分子エレクトロルミネッセンス）構造等を構築できる可能性も高く、多くの研究者をひきつけている。われわれが他に先駆けてこのようなプロジェクトを遂行できたことに深く感謝します。

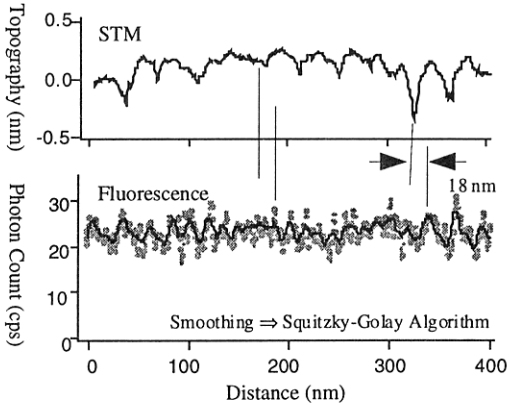
超構造分子の創製：新規ポリアミン系デンドリマーの開発



複合型 SNOM/STM の開発

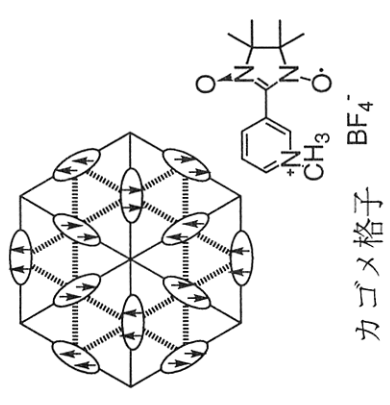
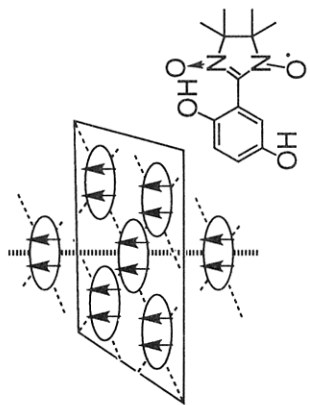


金属二重コーティング光ファイバー探針の走査電子顕微鏡像

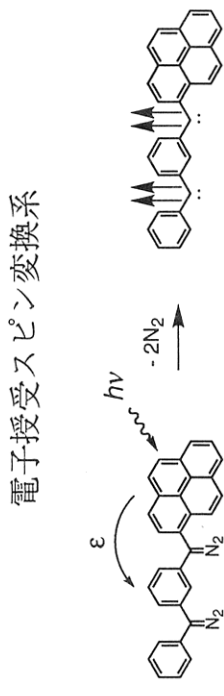
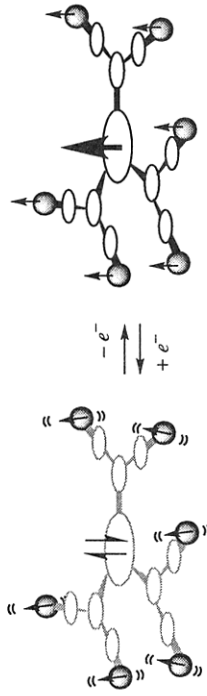


SNOM/STM 同時測定断面図

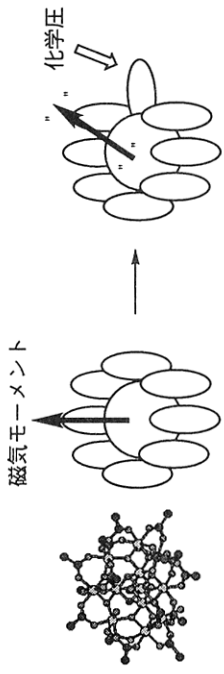
分子スピンスystem



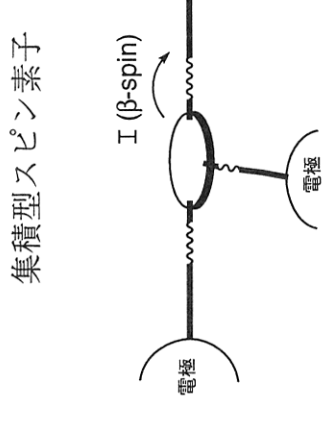
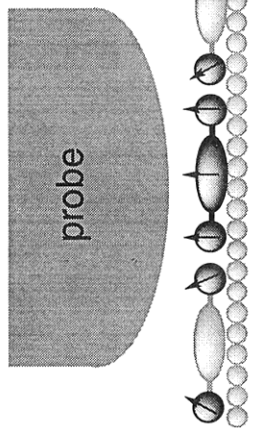
操作型スピンスystem



光照射スピントランスチェンジ系



量子スピンスystem



「有機量子スピンスystemグループ」における研究展開

4. 主要論文リスト (主要論文を選んで、A4 で1 ページ以内でリストアップする。)

1. T. Wada, Y. Zhang, T. Aoyama and H. Sasabe, "Multifunctional Carbazole Oligomer for Monolithic Photorefractive Materials", *Proc. Japan Acad.*, **73**, Ser. B, No.8, 165-169 (1997).
2. Y. Zhang, T. Wada and H. Sasabe, "Carbazole Photorefractive Materials", *J. Mater. Chem.*, **8** (4), 809-828 (1998).
3. 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**, 3949-3953, Part 1, No. 6B, June (1999).
4. S. Maruyama, X.-T. Tao, H. Hokari, T. Noh, Y. Zhang, T. Wada, H. Sasabe, H. Suzuki, T. Watanabe and S. Miyata, "Electroluminescent Applications of a Cyclic Carbazole Oligomer", *J. Mat. Chem.*, **9**, 893-898 (1999).
5. H. Kimura-Suda, Y. Zhang, T. Sassa, T. Wada and H. Sasabe, "Polar Alignment in Spin-Coated Carbazole Main- and Side-Chain Polymer Films", *Adv. Mater.*, **12** (6), 1196-1199 (2000).
6. H. Kimura-Suda, T. Sassa, Tatsuo Wada and H. Sasabe, "Simultaneous Determination of Average Direction of Molecular Orientation and Effective Second Order Nonlinear Optical Const (d^{eff}) by Phase Measurements of Second Harmonic Generation", *J. Phys. Chem. B*, **105** (9), 1763-1769 (2001).
7. M. Weisser, J. Kaeshammer, B. Menges, J. Matsumoto, F. Nakamura, K. Ijiro, M. Shimomura, S. Mittler, "Adenine-Uridine Base Pairing at the Water-Solid Interface", *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 87-95 (2000).
8. J. Matsumoto, K. Ijiro, M. Shimomura, "Molecular Recognition and Photopolymerization of Nucleobase Monolayer Containing Diacetylene Group at the Air-Water Interface", *Chem. Lett.*, 1280-1281 (2000).
9. M. Morisue, K. Ijiro, M. Shimomura, "Fine Tuning of Chromophore Orientation Due to Hydrogen Bond Formation in Nucleobase-Terminated Azobenzene Monolayer", *Studies in Surface Science and Catalysis*, **132**, 549-552 (2001).
10. M. M. Matsushita, A. Izuoka, T. Sugawara, T. Kobayashi, N. Wada, N. Takeda, M. Ishikawa, "Hydrogen-Bonded Organic Ferromagnet", *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4369-4379 (1997).
11. W. Fujita, K. Awaga, "Reversible Structural Transformation and Drastic Magnetic Change in a Copper Hydroxides Intercalation Compound", *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4563-4564 (1997).
12. T. Sugawara, "Manipulating Spin System", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **334**, 257-273 (1999).
13. 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).
14. Spin Alignment in Singly Oxidized Spin-Polarized Diradical Donor: Thianthrene Bis(nitronyl nitroxide) A. Izuoka, M. Hiraishi, T. Abe, T. Sugawara, K. Sato, T. Takui, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3234-3235 (2000).
15. H. Sakurai, A. Izuoka, T. Sugawara, "Design, Preparation and Electronic Structure of High-Spin Cation Diradicals Derived from Amine-Based Spin-Polarized Donors", *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9723-9734 (2000).

5. 外部発表件数

論文 86 件 (43 (超構造分子) ; 8 (DNA) ; 35 (量子スピン))

口頭発表

国内発表 150 件 (73 (超構造分子) ; 14 (DNA) ; 63 (量子スピン))

国際会議発表 125 件 (79 (超構造分子) ; 13 (DNA) ; 33 (量子スピン))

特許出願 国内 6 件 (2 (超構造分子) ; 4 (量子スピン))

外国 (アメリカ) 2 件 (超構造分子)