

1-6

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 千歳科学技術大学 雀部博之

Hyper-Structured Molecules for Organic Quantum Device Applications

Hiroyuki Sasabe, *Research Director of CREST*

Chitose Institute of Science and Technology

1. はじめに

トポロジカルに構造制御された“超構造分子”(Hyper-Structured Molecules: HSM)を設計・合成し、さらに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。本研究課題では、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、DNAグループ(北大・下村ら)、量子スピン素子グループ(東大・菅原ら)の三者で協力的に研究を進めている。

2. ルテニウム錯体系 dendrimer の光電子物性

低温(150K)における定常照射発光測定からルテニウム錯体グループからニッケル錯体コアへのエネルギー移動が示唆されているが、これを室温で検証するためサブピコ秒波長可変レーザーシステムを用いた時間分解発光分光測定を行った(表1)。図1の三量体3-Dと dendrimer D-13-Niの発光減衰時定数はほぼ等しく、dendrimerにおけるNi錯体コアへの有意なエネルギー移動は見られなかった。また、電場変調分光測定を行い、三次非線型光学係数の評価を行った。1つのルテニウム錯体グループ当りの $\chi^{(3)}$ は化合物によらず約 2×10^{-32} [esu cm³]でほぼ一定であり、ルテニウム錯体グループは独立して機能していることが明らかとなった。

表1 ルテニウム錯体系 dendrimer 及び関連化合物の時間分解発光特性及び三次非線型光学特性

	発光ピーク λ_{em}	発光減衰時定数 τ	三次非線型光学係数 $\chi^{(3)}$ [esu]	規格化三次非線型 光学係数 $\chi^{(3)} / N$ [esu cm ³]	Ru 当り三次非線型 光学係数 $\chi^{(3)} / N_{Ru}$ [esu cm ³]
3-Ru-tp	610 nm	0.15 ns	5.9×10^{-13}	1.6×10^{-32}	1.6×10^{-32}
1-Ru-tp	660 nm	6.6 ns	7.5×10^{-13}	2.0×10^{-32}	2.0×10^{-32}
3-D	680 nm	30 ns	9.5×10^{-13}	7.9×10^{-32}	2.6×10^{-32}
D-13-Ni	680 nm	32 ns	1.1×10^{-14}	2.0×10^{-31}	1.7×10^{-32}

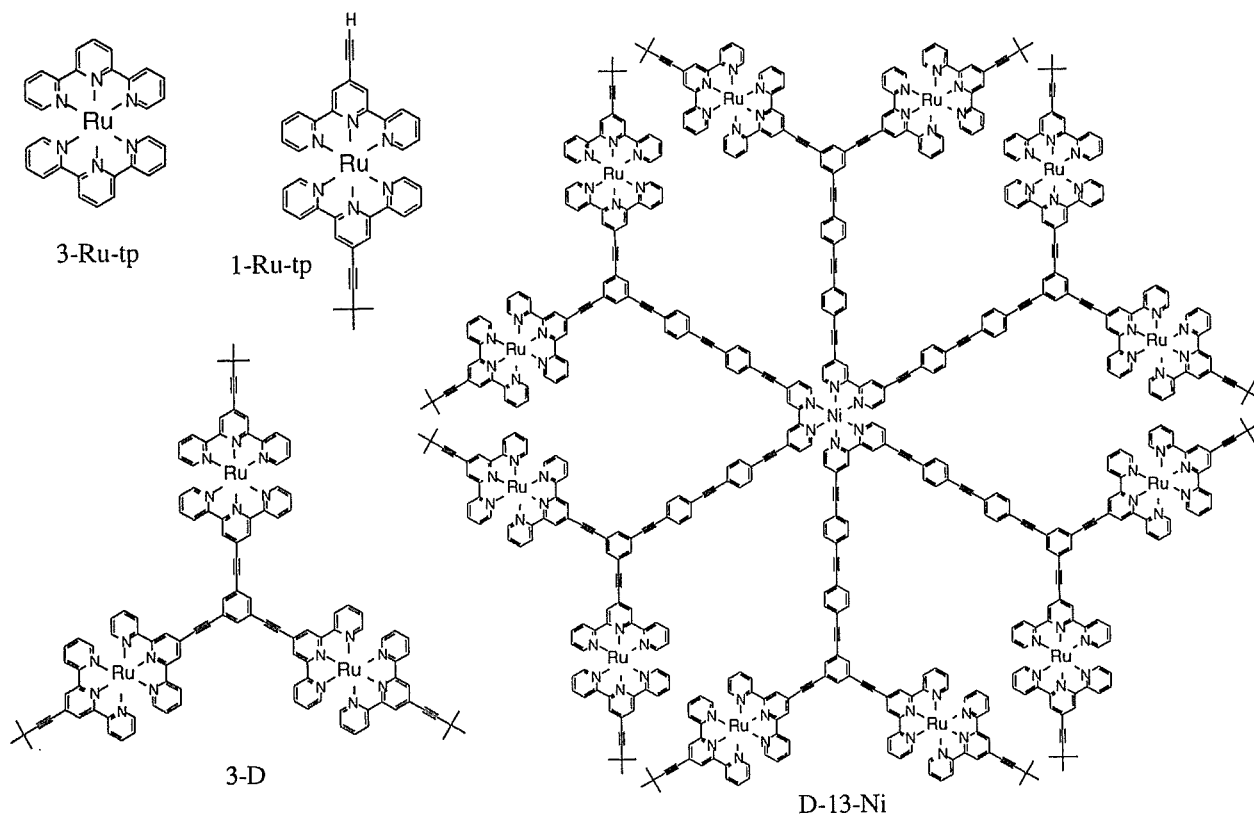


図1 ルテニウム錯体系デンドリマー

3. 二次元超構造分子組織としての DNA-mimetics の作製

DNAはモノマーシーケンスや重合度が厳密に制御された規則性高分子であることから、重合性の核酸塩基からなる単分子膜をシングルストランドDNAを鋳型として配列させることで、鋳型のモノマーシーケンスや重合度を反映した精密重合が可能となる。ここでは鋳型重合のモノマーとして、ジアセチレンを有する核酸塩基誘導体 (DA-Ade、DA-Thy) を新規に合成した (図2)。DA-Ade / DA-Thy を 1:1 に混合した場合、崩壊圧の高い安定な単分子膜が得られた。これは、気水界面において、DNA 内部と同様な A-T 塩基対を形成しているためであると考えられる (図3)。また、DA-Ade / DA-Thy 混合単分子膜をポリウリジル酸 [poly(U)] 水溶液上に展開したところ、Hoogsteen 型の水素結合によると考えられる A-T-U 塩基三量体の形成を示唆する表面圧-面積曲線の変化がえられた。A-T 塩基対単分子膜では、紫外線照射の初期には 638 nm に極大吸収波長を有する青膜のポリジアセチレンが得られ、さらに照射することで 530 nm にシフトした赤膜となった。光照射前後での単分子膜の形態はほとんど変わらないことから、モノマー状態の形態を保ったままジアセチレンが重合したものと考えられる。また、Poly(U) 水溶液上においても、同様の重合挙動を示した。DA-Ade / DA-Thy 塩基対を配列させる鋳型としてオリゴヌクレオチドを用いた。分子量の測定が鋳型重合の決定的な証拠を与えるが、単分子膜での分子量測定は容易ではない。そこで、DA-Ade / DA-Thy 1:1 混合膜中に重合基を持たない核酸塩基誘導体 (C₁₈-Cyt) を配列させることで、重合基間の距離を制御して重合の抑制をみることにした。鋳型オリゴヌクレオチドとしては、A-T 塩基対と塩基三量体を形成するチミンの 30 量体 dT₃₀、C₁₈-Cyt と塩基対を形成するグアニンとチミンが交互に配列したオリゴヌクレオチド、d(GT)₁₅ および d(GGT)₁₀ を用いた。水面上での紫外線照射の結果、いずれの

オリゴマー上で展開した単分子膜でも青色ポリマーが得られたが、反射スペクトルは dT_{30} 、 $d(GT)_{15}$ 、 $(GGT)_{10}$ の順に吸収が短波長シフトし、吸収強度も低くなった。得られたポリマーの共役長が短くなり、重合が抑えられたものと考えられる。このことは、混合膜を構成する DA-Ade / DA-Thy 塩基対と C_{18} -Cyt が気水界面において鑄型を認識して配列していることを示唆する。

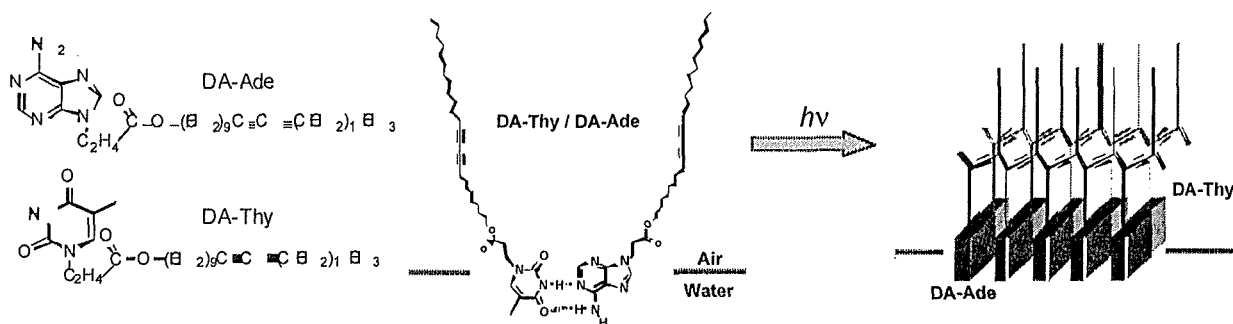


図 2 鑄型重合モノマー

図 3 空気-水界面における混合単分子膜形成と光重合

4. スピン分極を利用した有機量子スピン素子の開発

有機スピンシステムは、精密な設計・制御が可能であり、量子スピン素子として機能することが期待される。すでに我々は、超構造スピン分極コアのプロトタイプとなる種々のスピン分極ドナーの合成に成功している。本年度は、スピン分極コアとして集積型スピン分極コア、単分子型スピン分極コアの2種について、さらに機能の向上を目指し改良を行うとともに、新しいスピン系を構築した。

1) 超構造スピン分極コアの設計・合成

金属的伝導性を担う集積型スピン分極コアとして、従来よりさらにオンサイトクーロン反発が小さく、高い伝導度を担いうるテトラチアペンタレン骨格を有するドナーラジカル及び、TTF骨格に4つのラジカル部を導入したスピン分極テトララジカルドナー (TTPN) を合成した。特に、後者は、一電子酸化に伴い5つのスピンの整列した高スピン種 ($S=5/2$) となることが予想され (図4)、スピン分極コアとして高い性能を有すると期待される。このドナーは、長鎖アルキルを有するため、成膜等の加工性に富んでおり、薄膜状態でドナー部が積層し、分子ワイヤーを形成すると考えられる。ホールドープによるスピン整流効果 (後述) を検出する実験を計画している (菅原)。

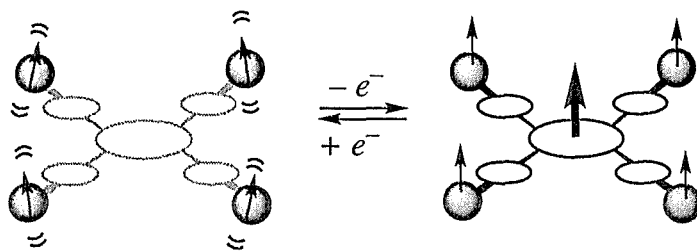


図 4 スピン分極テトララジカルドナーのスピン多重度変換

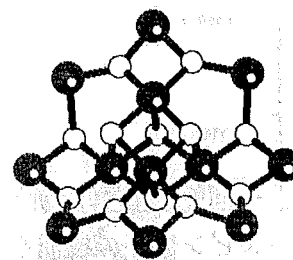


図 5 Mn12核クラスター

一方、金属クラスターを用いた単分子スピン分極コアについても研究が進展した。単分子磁石として注目を集めている Mn 12 核クラスター (図 5) は、磁気異方性が大きいいため、3 K 以下で単分子磁石となることが見いだされており、スピン分極コアとしてすぐれた性能を持つと考えられる。溶媒分子を含むマンガンクラスターを詳細に検討したところ、結晶溶媒から受けるケミカルプレッシャーにより Mn^{3+} サイトの一つが変調を受け、それに伴い単分子磁石の性質を決定するブロッキング温度が急減することが見いだされた。将来の単分子磁石マニピュレーションに向けて、貴重な情報を得ることが出来たといえよう (阿波賀)。

その他、直交ポルフィリンオリゴマー (瀬川)、アンテナクロモフォア部を導入した高スピン発生型超構造分子 (村田) の研究も、それぞれ完成に近づいている。

2) スピン整流分子素子のプロトタイプ構築

スピン分極ドナーに分子ワイヤーを介して、ドナー部の第一酸化電位に当たる電位を印可すると、ドナー部が一電子酸化され、それに伴いドナー部に組み込まれた複数の不対電子が強磁性的に整列し、大きなスピン分極 (α) が引き起こされる。その結果、コア部は β スピンのみを通過させる状態となり、ソース・ドレイン間に、スピン整流された電流が流れると期待される。すでにこのようなスピン整流素子のスピン分極コアとして、 α, α' -ジチエニルピロール誘導体が合成されている。今年度はさらにチエニル基の両 α 炭素に、それぞれクォーターチオフェンを置換したヘテロ 9 量体を合成した。このスピン分極オリゴマーの分子長は、3.5 nm に及び、スピン分極コアを分子ワイヤーで繋いだ単分子型スピン整流素子のプロトタイプと考えられる。この分子ワイヤーの両端にチオール基を導入することにより、金電極と接続し、単分子のスピン整流機能を取り出すべく実験を計画している。

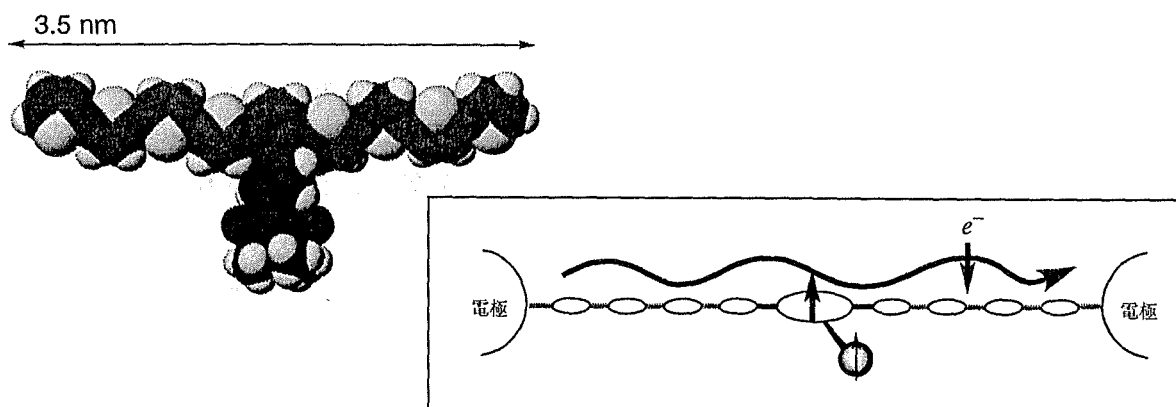


図 6 スピン分極オリゴマーと、その概念図

以上、今回完成された新しいスピン系を用いて、今後様々な計測手段により、新概念に基づく量子スピン素子の機能を確認する予定である。