

3つの状態を選択的に発現する光スイッチング分子を開発 ～多重スイッチング分子素子への応用に期待～

研究成果のポイント

1. 1つの分子に2種類の光応答部位を組み込むことで、3つの状態を選択的に変換できる光スイッチング分子を開発しました。
2. 緑色光照射と赤色光照射を使い分けることで、1分子内で3つの異なる電子状態を変換できます。
3. 分子エレクトロニクスの実現に向けた多重光スイッチング素子としての応用が期待されます。

国立大学法人筑波大学(以下、「筑波大学」という)数理物質系の大塩寛紀教授らのグループは、1つの分子に2種類の光応答部位を組み込むことにより、1分子で3つの異なる状態を変換することが可能な分子を開発しました。この分子は、緑色光照射と赤色光照射を使い分けることで3つの異なる磁性を持つ状態を、可逆的に発現します。

個々の分子に電子素子の機能を持たせ、これらを集積してデバイスの微細化を目指す分子エレクトロニクス^{※1)}が、新たなナノテクノロジーとして近年注目されています。2つの異なる状態(OFFとON)を光で切り替えられる分子は、分子エレクトロニクスの実現に不可欠な分子スイッチング素子^{※2)}として盛んに研究が行われてきました。しかしながら、1つの分子で3つの状態(OFF, ON1, ON2)を示し、さらに各状態を異なる光で選択的に変換できる分子は、これまでにほとんど例がありませんでした。

本研究では、有機配位子^{※3)}で連結された4つの鉄イオンからなる金属錯体^{※4)}分子を合成し、これを酸化剤を用いて化学的に2電子酸化することで、+2の電荷をもつ鉄(II)イオンと+3の電荷をもつ鉄(III)イオンが1分子内に共存する錯体を合成しました。この錯体では、電荷の異なる2種類の鉄イオンが緑色光および赤色光に別々に応答することを利用し、3種類の異なる状態(OFF, ON1, ON2)を選択的に生成することができます。従来、1つの分子に2種類の光応答部位を組み込むことは極めて困難とされてきましたが、本研究では周到な分子設計と化学的酸化反応を組み合わせることで、複雑な合成過程を経ることなく、目的の化合物を得ることに成功しました。このような化合物は、多重光スイッチング素子として機能することから、分子エレクトロニクスにおける新たな分子素子としての応用が期待されます。

本成果は、2014年5月15日(英国時間)付けで、英国科学雑誌「Nature Communications」オンライン速報版で公開されました。

研究の背景

情報化社会の急激な発展に伴い、微細加工技術に基づく現在のエレクトロニクスに変わる新たなナノテクノロジーの開発が求められています。その一つとして、一つの分子に電子素子としての機能を持たせ、それらを集積して電子回路を作成する分子エレクトロニクスが注目されています。分子エレクトロニクスの実現には、現代の集積型電子回路で用いられているトランジスタなどの素子に対応する分子素子の開発が不可欠です。とりわけ、2つの異なる状態(OFF と ON)を光照射によってスイッチできる分子は、光スイッチング素子として盛んに研究が行われてきました。しかしながら、1つの分子で3つの状態(OFF、ON1、ON2)を選択的に光スイッチできる分子は、これまでほとんど報告例がありませんでした。このような分子を得るためには、1つの分子に異なる光応答部位を共存させなければならず、それには緻密な分子設計と高度な合成技術が必要とされるからです。

研究内容と成果

本研究では、周到的な分子設計と化学的酸化反応を組み合わせることで、複雑な合成過程を経ることなく1つの分子に2種類の光応答部位を組み込むことに成功しました。

鉄イオンを含む錯体は、酸化数の違いに応じて異なる光応答性を示すことは既によく知られていました。+2の電荷をもつ鉄イオンからなる錯体(鉄(II)錯体)は緑色光に、+3の電荷をもつ鉄イオンからなる錯体(鉄(III)錯体)は赤色光に、それぞれ応答して磁性(磁石に応答する性質)が変化します。そこで本研究グループは、1つの分子に鉄(II)イオンと鉄(III)イオンを安定に共存させることが出来れば、異なる光に応答する2種類の応答部位をもつ金属錯体が得られると考えました。様々な構造をもつ金属錯体の酸化還元特性について検討を行った結果、4つの鉄イオンを適切な有機配位子で環状に連結したスクエア型錯体において、2つの鉄(II)イオンと2つの鉄(III)イオンが共存した状態(混合原子価状態)を極めて安定に取り出せることを見出しました。

まず、4つの鉄(II)イオンからなるスクエア型錯体を合成し、光スイッチング特性を調べました。その結果、この錯体は熱と光に応答して磁性が変化するスイッチング分子であることがわかりましたが、光の種類(波長)を変えることによるスイッチング特性の変化は見られませんでした。次に、酸化剤を用いてこの鉄(II)錯体を化学的に2電子酸化し、目的の混合原子価状態をもつスクエア型錯体(図 1)を合成しました。この錯体に 532 nm のレーザー光(緑色光)を照射すると、明らかな磁性の変化が観測されました。続いて、808 nm のレーザー光(赤色光)を照射したところ、さらに大きな磁性変化が観測されました(図 2)。これら2種類の光スイッチング現象を詳細に検討した結果、緑色光では鉄(II)イオンのみが選択的に応答し、赤色光では鉄(II)イオンと鉄(III)イオンが同時に応答することが明らかになりました。すなわち、本錯体は、緑色光と赤色光を使い分けることにより、OFF 状態、ON1 状態、ON2 状態の3つの状態を光で切り替えることができる、多重スイッチング分子であることがわかりました。

今後の展開

本研究で開発した多重光スイッチング分子は、1分子レベルで磁性をスイッチできるとともに、有機配位子の周辺部位を容易に修飾できる特徴があります。そのため、適切な置換基を配位子に組み込むことで、多重光スイッチング分子を金属酸化物などの表面に規則的に並べることが可能です。今後は、金属酸化物表面における多重光スイッチング機能の直接観測や分子ワイヤーとの融合を進めることで、分子エレクトロニクスの基礎となる分子スイッチング素子への応用研究を展開します。

参考図

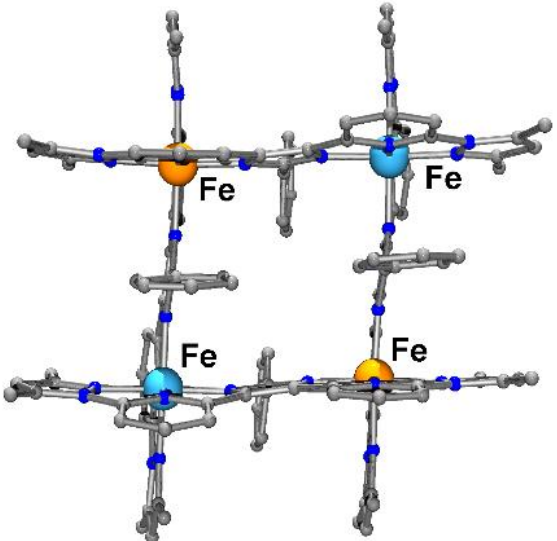


図1 スクエア型錯体の分子構造（青：鉄(II)イオン、黄：鉄(III)イオン、紺：窒素原子）
4つの鉄イオンが正方形に配列するように4つの有機配位子で連結した構造を持ちます。

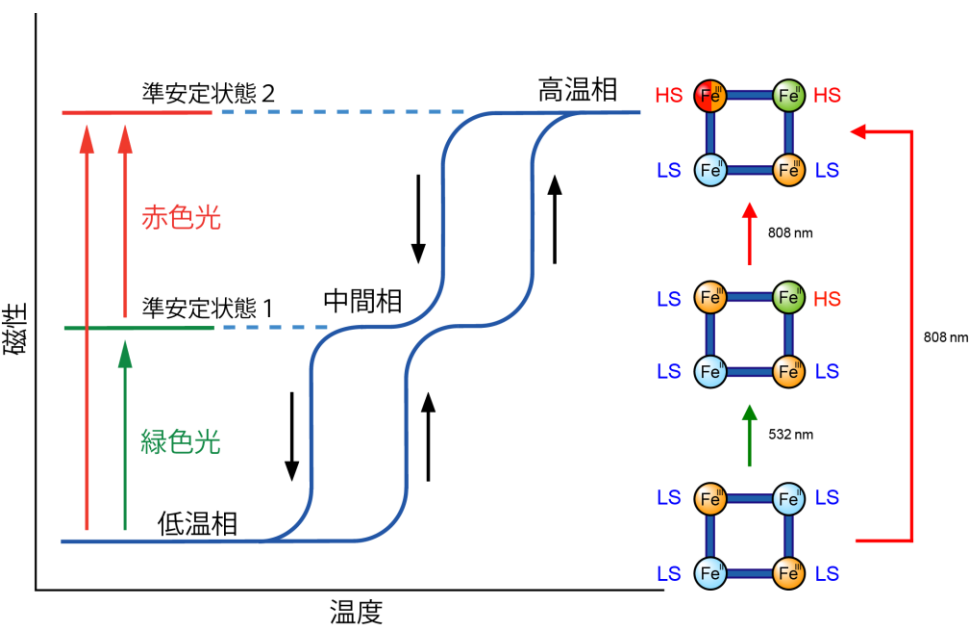


図2 状態変化の概念図 温度変化や光照射によって磁性が変化します。分子の状態は右の模式図のように表され、2種類の異なる応答部位が緑色光と赤色光に対し選択的に変化することで多重スイッチングが達成されます。水色・緑色は鉄(II)イオン、黄色・赤色は鉄(III)イオンを表しており、HS・LSは磁性の違いを表しています。緑色光によって鉄(II)イオンが、赤色光によって鉄(II)と鉄(III)イオンの磁性が選択的に変化します。

用語解説

注1) 分子エレクトロニクス

従来のエレクトロニクスは電子工学と呼ばれ、コンデンサやトランジスタなどの電子素子で集積型電子回路を構築する技術である。微細加工に基づくエレクトロニクスと異なり、ナノサイズをトランジスタやワイヤーなどの素子として利用し、それらを階層的に組み合わせて回路を作成する技術を分子エレクトロニクスと呼ぶ。デバイスのナノサイズ化や省電力化の観点から、近未来の情報技術に不可欠な技術であると考えられている。

注2) 分子スイッチング素子

分子エレクトロニクスで素子として利用される分子を、特に分子素子と呼ぶ。ここでは、スイッチ機能をもつ分子素子を、特に分子スイッチング素子と呼ぶ。

注3) 有機配位子

注4)に示す金属錯体において、金属イオンに結合した有機分子を特に有機配位子と呼ぶ。

注4) 金属錯体

金属イオンとそれを取り囲む有機分子からなる化合物。有機分子と金属イオンは配位結合と呼ばれる共有結合で結合しており、二つの組み合わせを適切に選択することで様々な機能を示す。

掲載論文

【題名】 Programmable spin-state switching in a mixed valence spin-crossover iron grid

【著者名】 Takuto Matsumoto, Graham N. Newton, Takuya Shiga, Shinya Hayami, Yuta Matsui, Hiroshi Okamoto, Reiji Kumai, Youichi Murakami, and Hiroki Oshio

【掲載誌】 Nature Communications

問い合わせ先

大塩寛紀(おおしお ひろき)

筑波大学 数理物質系 教授