

## 高耐久性フォトクロミックジアリールエテンを用いる 単一分子光メモリ

Single-molecule optical memory using high-performance  
photochromic diarylethenes

入江 正浩 (Irie Masahiro)

立教大学・理学部・教授



### 研究の概要

分子一つ一つに光情報を記憶させる究極の光メモリである「単一分子光メモリ」の実現をめざし、「化学」の立場から、単一分子光メモリに適した光メモリ分子の合成と単一分子光反応の評価をすすめた。フォトクロミックジアリールエテンを光スイッチ部とし、アントラセンあるいはペリレン誘導体を蛍光発光部とする光メモリ分子を設計・合成し、それらを高分子媒体に分子分散させ、単一分子の蛍光の光スイッチ計測を行った。その結果、高いT<sub>g</sub>の高分子媒体中での単一分子は、受け取った光子の数を数えると言う「メモリ効果」を示すことが明らかとなった。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：単一分子計測、フォトクロミズム、蛍光、ジアリールエテン、共焦点顕微鏡

### 1. 研究開始当初の背景・動機

有機化学者が夢とする光メモリは、分子一つ一つに光情報を記録させる「単一分子光メモリ」である。光検出手段の進歩により、分子一つ一つの蛍光を計測することが可能となり、このこともあながち夢と言えなくなっていた。フォトクロミック分子を光スイッチ部として用いれば、「単一分子光メモリ」が実現するはずであり、いくつかのグループにおいて試みられていたが、いずれも成功していなかった。その理由は、蛍光検出に用いる高強度レーザー照射に十分耐えるフォトクロミック分子がなかったことによる。我々は、高耐久性フォトクロミック分子であるジアリールエテンを開発してきていたことから、この分子の誘導体をを用いれば、この夢が実現すると考えた。

### 2. 研究の目的

究極の光メモリである「単一分子光メモリ」の実現をめざして、「化学」の立場から、単一分子光メモリに適した分子を設計・合成するとともに、単一分子からの蛍光の光スイッチ計測を行い、単一分子光メモリの可能性を評価・追究することを目的とした。特に、単一分子の光反応機構を解明して「単一分子光メモリ」への化学的アプローチの基礎を固めることをめざした。

### 3. 研究の方法

究極の光メモリである「単一分子光メモリ」を実現するには、高効率光スイッチ機能、高い光耐久性、高い蛍光量子収率を併せもつ高性能光メモリ分子を設計・合成する有機合成力と、単一分子からの微弱蛍光を検出する物理化学計測手法の両者が高いレベルにおいて融合することが要請される。本基盤研究においては、高性能光メモリ分子を種々の視点から検討し、分子内エネルギー移動消光型分子と分子内電子移動消光型分子とを合成し、それらの単一分子からの蛍光の光スイッチを計測し

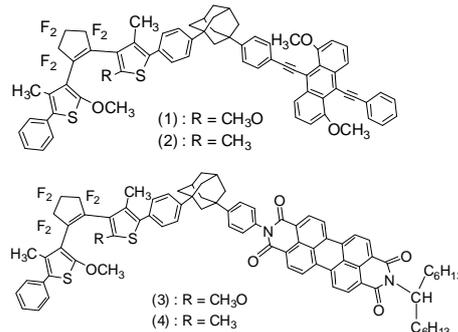
た。微弱蛍光検出には、高感度APDを備えた共焦点顕微鏡およびデジタル分光カメラシステムを併用した。

### 4. 研究の主な成果

「単一分子光メモリ」を実現させるには、高性能光メモリ分子を設計・合成することと、単一分子を検出する手段（装置）を開発することが求められる。「単一分子光メモリ」に用いる分子には、①効率よい光スイッチ機能をもつ ②繰り返し光励起により劣化しない ③高い蛍光量子収率をもつことが要求される。加えて、非破壊機能の付与が必須である。更に重要なことは、単一分子の光反応がどのような反応機構ですすむかを明らかにすることである。単一分子の光反応は、確率過程ですすむ。この確率過程の詳細な解析が反応機構の解明に求められる。これらを目的として、ジアリールエテンのフォトクロミック反応を光スイッチにもちいる光メモリ分子の設計・合成とその単一分子蛍光計測とその解析をすすめた。

#### (1) 機能分離型蛍光性ジアリールエテン（分子内エネルギー移動消光型分子）

蛍光発光部として蛍光量子収率が高いアントラセンあるいはペリレン誘導体をもちい、無蛍光性ジアリールエテンを光スイッチ部とする下記の光メモリ分子を合成した。

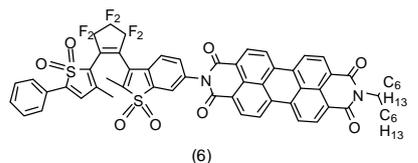
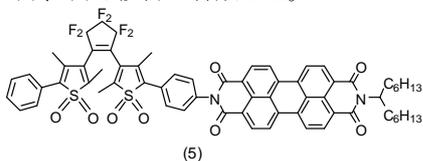


これらの分子では、蛍光発光部からジアリールエテン閉環体への分子内エネルギー移動により、フォトクロミック反応に伴い蛍光強度が変化する。蛍光発光部と光スイッチ部とをアダマンチルスペーサーで分離することにより、高い蛍光量子収率と効率の良い光スイッチ機能を両立させることができた。

アントラセン誘導体を蛍光部位として用いた場合、on/offの繰り返しにより、この蛍光部はスイッチ部であるジアリールエテンよりも早く光劣化する。この劣化を防ぐため、蛍光部位をアントラセンからペリレンへと変更した光メモリ分子(3)、(4)を設計・合成した。

## (2) 機能分離型ジアリールエテン (分子内電子移動消光型分子)

分子内エネルギー移動により蛍光を消光する光メモリ分子では、蛍光観測時にフォトクロミック反応が誘起され、記録が破壊されることになる。この分子内エネルギー移動による読み出し破壊を避けるには、分子内電子移動消光により蛍光強度が変化する光メモリ分子の開発が欠かせない。分子内電子移動消光型の分子として下記の分子(5)、(6)を設計・合成した。



## (3) 単一分子蛍光計測とその解析

分子(1)を極く低濃度 ( $10^{-11}$  M) に分子分散したアモルファスポリオレフィンフィルムを作製し、高感度APDを備えた共焦点顕微鏡をもちいて単一分子蛍光の光スイッチングを計測した。その結果、単一分子蛍光は、紫外光・可視光照射によりデジタル的に一段階でon/offスイッチすることが認められた。しかし、光スイッチの応答時間(量子収率に対応する)は一定でなく、変化することが観測された。

この量子収率が一定でないことが、分子が異なる環境にあるためか、それとも単一分子反応に固有のものであるかを明らかにするため、多数回の光スイッチが可能である分子(4)を用いて、蛍光の光スイッチを測定した。その結果、量子収率のゆらぎが単一分子反応に固有のものであることが明らかとなった。

光反応の応答時間(on-timeあるいはoff-time)の分布を測定すると、ピークの現れることが認められた。ピークの現れる理由を明らかにするために、高分子媒体を変えて測定するとT<sub>g</sub>の高い高分子媒体中に特有の現象であることが明らかとなった。

T<sub>g</sub>の高い媒体において、なぜ分布にピークが現れるかを、理論的に検討した。T<sub>g</sub>の高い硬い高分子媒体中では、励起状態、基底状態いずれにおいても複数の局所ミニマムが存在し、そのために、メモリー効果が現れたと考察された。この現象は、単一分子蛍光計測ではじめて見出された現象であり、今後高分子媒体中での光反応に対して新しい見方を与えることになると思われる。

## 5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

- (1) 単一分子光メモリに関する世界の関心は高く、2002年に発表したNatureの速報(M. Irie et al. *Nature*, 420, 759 (2002))の被引用件数は、200回を越えている。本基盤研究による研究論文(*J. Am. Chem. Soc.*, 126, 14843 (2004))も、掲載から3年しか経過しないのにも関わらず、被引用件数は61回を数え注目論文となっている。また、光スイッチに関する総説(*J. Photochem. Photobiol. C*, 5, 169 (2004))は、被引用件数が3年間で73回とこれも多数回引用されている。
- (2) 我々が開発し単一分子蛍光光スイッチに用いた光メモリ分子は注目をあび、ドイツ・マックスプランク研究所のS. W. Hellらは、同一の分子を独自に合成し、その光物性計測した結果を報告している(S. W. Hell et al., *Chem. Eur. J.* 13, 2503 (2007))。更に、応答時間に分布がありピークが現れることに関しては、理論化学者の興味を引き、その理論解析に関する8ページもの論文(K. Seki et al. *J. Chem. Phys.* 126, 044904 (2007))が出されている。この理論解析は複数の局所ミニマムの存在を仮定している点において我々の解釈と同じである。

## 6. 主な発表論文

(研究代表者は太字、研究分担者には下線)

- 1) T. Fukaminato, T. Umemoto, Y. Iwata, S. Yokojima, M. Yoneyama, S. Nakamura, **M. Irie** Photochromism of Diarylethene Single Molecules in Polymer Matrices *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 5932-5938 (2007)
- 2) S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, **M. Irie** Rapid and Reversible Shape Changes of Molecular Crystals on Photoirradiation *Nature*, 446, 778-781 (2007)
- 3) Y. Odo, T. Fukaminato, **M. Irie** Photoswitching of Fluorescence Based on Intramolecular Electron Transfer *Chem. Lett.*, 240-241 (2007)
- 4) S. Yokojima, K. Ryuo, M. Tachikawa, T. Kobayashi, K. Kanda, S. Nakamura, T. Ebisuzaki, T. Fukaminato, **M. Irie** Conformational Dependence of Energy Transfer Rate between Photochromic Molecule and Fluorescent Dye *Physica E*, 40, 301-305 (2007)
- 5) T. Fukaminato, T. Umemoto, Y. Iwata, **M. Irie** Direct Measurement of Photochromic Durability at the Single-molecule Level *Chem. Lett.*, 676-677 (2005)
- 6) T. Fukaminato, **M. Irie** Synthesis of Fluorescent Diarylethene Derivative for a Single Molecule Logic Gate *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 431, 555-558 (2005)
- 7) T. Fukaminato, T. Sasaki, T. Kawai, N. Tamai, **M. Irie** Digital Photoswitching of Fluorescence Based on the Photochromism of Diarylethene Derivatives at a Single-Molecule Level *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 14843-14849 (2004)
- 8) K. Matsuda, **M. Irie** Diarylethene as a Photoswitching Unit *J. Photochem. Photobiol. C*, 5, 169-182 (2004)