

## 先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム) 実施状況報告書(平成24年度)

本様式の内容は一般に公表されます

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

### 1. 当該年度の研究目的

今年度は、STMでのフォトクロミック分子の反応識別に対する検討、くし型電極での電導メカニズムの詳細な検討、 $\pi$  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の検討を行うことを目的とした。STMでの反応識別では、光反応後の2次元配列の不安定化が起こらないように、フォトクロミック反応の両異性体で類似した配列を示す化合物を探索することを目的とした。くし型電極での電導メカニズムでは、HOMO-LUMO ギャップと $\pi$  共役の寄与について明らかにすることを目的とした。 $\pi$  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は、分子ワイヤーの両端にニトロキシドラジカルを結合させた分子での交換相互作用の減衰定数を求めることを目的とした。

### 2. 研究の実施状況

STMでの反応識別では、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。HOPG-オクタン酸界面での STM 測定により、ジアリールエテン分子とアルキル鎖の間に水素結合性のアミド基を導入することで配列の安定化ができることが明らかとなった。さらにエチレンスパーサーをジアリールエテン分子とアミド基の間に導入することで構造の柔軟性が増し、開環体配列と閉環体配列が類似したものになることが明らかとなった。この構造を用いて反応識別を目指す。くし型電極での電導メカニズムでは、HOMO-LUMO ギャップの大小から考えると閉環反応でコンダクタンスが増え、 $\pi$  共役のつながり方から考えるとコンダクタンスが減る分子を合成した。金ナノ粒子とネットワークを形成させ、真空下電流のバイアス電圧依存性を測定した結果、閉環反応に伴ってコンダクタンスは減少し、 $\pi$  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。 $\pi$  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の検討では、フェニレンエチニレンの両端にニトロニルニトロキッドを結合させた分子を合成した。ESR スペクトルにより交換相互作用の減衰定数は  $0.38 \text{ \AA}^{-1}$  と求められ、既知のコンダクタンスの減衰定数と良い一致を示すことが分かった。この課題については理論的にも検討を行った。様々な分子ワイヤーと、ニトロニルニトロキッド(NN)、ベルダジル(VER)の二種類のラジカルからなるピラジカルについて DFT 計算を用いて評価した。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反映していると考えられる。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 5 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 5 件            1. T. Kawatsu, K. Matsuda, J.-y. Hasegawa, "Singlet Excitation Energy Transfer Mediated by Local Exciton Bridges", <i>J. Phys. Chem. C</i> 2012, 116, (26), 13865-13876.            2. M. Yamamoto, T. Terui, R. Ueda, K. Imazu, K. Tamada, T. Sakano, K. Matsuda, H. Ishii, Y. Noguchi, "Photoinduced conductance switching in a dye-doped gold nanoparticle transistor", <i>Appl. Phys. Lett.</i> 2012, 101, (2), 023103.            3. S. Nishizawa, J.-y. Hasegawa, K. Matsuda, "Theoretical Investigation of the <math>\beta</math> Value of the Phenylene and Phenylene Ethynylene Units by Evaluating Exchange Interaction between Organic Radicals" <i>Chem. Phys. Lett.</i> 2013, 555, 187-190.            4. T. Hirose, K. Matsuda, "Photoswitching of Chiral Supramolecular Environments and Photoinduced Lower Critical Solution Temperature Transitions in Aqueous Media Following a Supramolecular Approach" <i>Org. Biomol. Chem.</i> 2013, 11, (6), 873-880.            5. R. Hayakawa, K. Higashiguchi, K. Matsuda, T. Chikyow, Y. Wakayama, "Optically- and electrically-driven organic thin film transistors with diarylethene photochromic channel layers", <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> 2013, on the Web, doi: 10.1021/am400030z.            (掲載済み一査読無し) 計 0 件            (未掲載) 計 0 件</p>
<p>会議発表 計 43 件</p>	<p>専門家向け 計 41 件            1. K. Matsuda, "Organic Functional Molecule on Surfaces and Interfaces for Molecular Electronics", 6th Spanish-Portuguese-Japanese Organic Chemistry Symposium, Lisbon, Portugal, July 18-20, 2012.            2. K. Matsuda, H. Yamaguchi, T. Sakano, "Organic Functional Molecule and Noble Metal Nanoparticles in Optoelectronics", The 6th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications, Tokyo, Japan, September 5-8, 2012.            3. K. Matsuda, "Enhanced Emission of Amphiphilic Fluorescent Dyes in Water and in the Solid State", IUPAC 8th International Conference on Novel Materials and their Synthesis, Xi'an, China, October 14-19, 2012.            4. K. Matsuda, "Photofunctional Molecules with Amphiphilic Side Chain: Photoswitching and Aggregate-Induced Enhanced Emission", The 7th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules, Hsinchu, Taiwan, October 21-24, 2012.            5. K. Matsuda, "Photofunctional Molecules and Metal Nanoparticles in Molecular Optoelectronics", 2nd Annual World Congress of Nanoscience and Nanotechnology, Qingdao, China, October 26-28, 2012.            6. M. Shinomiya, K. Higashiguchi, K. Matsuda, "Evaluation of the <math>\beta</math> Value of the Phenylene Ethynylene Unit by Probing Exchange Interaction between Biradicals", The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Kyoto, Japan, November 12-16, Japan            7. Y. Tsunoi, T. Hirose, Y. Fujimori, K. Matsuda, "Fluorescence Behavior of Cofacially Stacked Chromophores", The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Kyoto, Japan, November 12-16, Japan            8. T. Sakano, K. Matsuda, "Formation of 2-D Ordering of Diarylethene Fused-Ring Isomer by in situ UV Irradiation at a Liquid-HOPG Interface", Photoswitchable Organic Molecular Systems &amp; Devices International Network Symposium 2012, Nantes, France, November 28-December 1, 2012.            9. S. Nishizawa, J.-y. Hasegawa, K. Matsuda, "Theoretical Investigation of the <math>\beta</math> Value of the Molecular Wire and Efficiency of Magnetic Switching of Diarylethene Carrying Organic Radicals", Photoswitchable Organic Molecular Systems &amp; Devices International Network Symposium 2012, Nantes, France, November 28-December 1, 2012.            10. R. Hayakawa, K. Higashiguchi, K. Matsuda, T. Chikyow, Y. Wakayama, "Optically- and electrically-driven dual-gate transistor with diarylethene channel layers", 10th International Conference on Nano-Molecular Electronics, Awaji, Japan, December 12-14, 2012.            11. Y. Noguchi, M. Yamamoto, H. Ishii, T. Terui, R. Ueda, K. Imazu, K. Tamada, T. Sakano, K. Matsuda, "Gold Nanoparticle Single-Electron Transistors with Molecular Floating Gates", 10th International Conference on Nano-Molecular Electronics, Awaji, Japan, December 12-14, 2012.            12. M. Yamamoto, Y. Noguchi, H. Ishii, T. Terui, R. Ueda, K. Imazu, K. Tamada, T. Sakano, K. Matsuda, "Wavelength Dependence of Photoresponse in a Copper Phthalocyanine-Doped Gold Nanoparticle Single-Electron Device", 10th International Conference on Nano-Molecular Electronics, Awaji, Japan, December 12-14, 2012.</p>

13. 山本真人・照井通文・上田里永子・今津圭介・玉田薫・坂野豪・松田建児・石井久夫・野口裕、「色素分子をフローティングゲートにした光制御型単電子デバイスにおけるスイッチング特性」、第73回応用物理学会秋季学術講演会、松山市、2012年9月11-14日、公益社団法人応用物理学会
14. 早川竜馬・東口顕士・松田建児・知京豊裕・若山裕「光異性化チャネルを用いた光-電界ゲートトランジスタの開発」、第73回応用物理学会秋季学術講演会、松山市、2012年9月11-14日、公益社団法人応用物理学会
15. 東口顕士・平元輝・佐藤洋介・西村一樹・廣瀬崇至・松田建児、「ジリアルエテンベシクルの光誘起形態変化」、2012年光化学討論会、東京都目黒区、2012年9月12-14日、光化学協会
16. 西尾卓・東口顕士・松田建児、「CNBE化合物の会合誘起増強発光におけるシアノ基の影響」、2012年光化学討論会、東京都目黒区、2012年9月12-14日、光化学協会
17. 平元輝・東口顕士・廣瀬崇至・松田建児、「両親媒性側鎖を持つジリアルエテンが作る会合様式と光反応性」、2012年光化学討論会、東京都目黒区、2012年9月12-14日、光化学協会
18. 東口顕士・井上雅文・松田建児、「構造色バルーンの溶媒応答性および光応答性」、2012年光化学討論会、東京都目黒区、2012年9月12-14日、光化学協会
19. 角井洋平・廣瀬崇至・藤森裕也・松田建児、「空間的に位置を固定した色素の発光挙動」、2012年光化学討論会、東京都目黒区、2012年9月12-14日、光化学協会
20. 廣瀬崇至・井上友喜・長谷川淳也・東口顕士・松田建児、「 $\pi$ 共役長伸長および置換基の立体構造によるCDスペクトルへの影響」、2012年光化学討論会、東京都目黒区、2012年9月12-14日、光化学協会
21. 西澤尚平・長谷川淳也・松田建児、「有機ラジカル間の磁氣的相互作用を利用した分子ワイヤの減衰定数 $\beta$ の理論的計算」、第6回分子科学討論会、東京都文京区、2012年9月18-21日、分子科学会
22. 松田建児・西澤尚平・四宮正亮・東口顕士・長谷川淳也、「ピラジカル間の交換相互作用による $\pi$ 共役ユニットの $\beta$ 値の評価」、第23回基礎有機化学討論会、京都市、2012年9月19-21日、基礎有機化学会
23. 角井洋平・廣瀬崇至・藤森裕也・松田建児、「特定の空間的配置に固定された色素が示す発光挙動の解析」、第23回基礎有機化学討論会、京都市、2012年9月19-21日、基礎有機化学会
24. 今泉洋平・坂野豪・松田建児、「分子間水素結合ネットワークを持つフォトクロミック化合物の二次元配列のSTM観察」、第23回基礎有機化学討論会、京都市、2012年9月19-21日、基礎有機化学会
25. 四宮正亮・東口顕士・松田建児、「ピラジカル間の交換相互作用によるフェニレンエチニレン骨格の $\beta$ 値の評価」、第23回基礎有機化学討論会、京都市、2012年9月19-21日、基礎有機化学会
26. 西尾卓・東口顕士・松田建児、「CNBE化合物の会合誘起増強発光におけるシアノ基の影響」、第23回基礎有機化学討論会、京都市、2012年9月19-21日、基礎有機化学会
27. 平元輝・東口顕士・廣瀬崇至・松田建児、「両親媒性側鎖を持つジリアルエテンが作る会合様式と光反応性」、第23回基礎有機化学討論会、京都市、2012年9月19-21日、基礎有機化学会
28. 松田建児、「分子の特性をいかしたスイッチング分子ナノサイエンス」、熊本大学拠点形成研究B「ソフト溶液」特別講演会、熊本市、2012年12月13日、熊本大学
29. 松田建児、「磁気・光機能性分子のナノサイエンス」、青山学院大学第12回機能物質化学講演会、神奈川県相模原市、2013年2月15日、青山学院大学理工学部化学・生命科学科 機能物質化学研究室
30. 松田建児、「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」、松籟科学技術振興財団 研究助成金贈呈式 研究成果発表、東京都千代田区、2013年2月22日、公益財団法人松籟科学技術振興財団
31. 松田建児、「界面での光機能性分子の光応答挙動」、日本化学会第93春季年会 特別企画講演、滋賀県草津市、2013年3月22-25日、公益社団法人日本化学会
32. 角井洋平・廣瀬崇至・藤森裕也・松田建児、「空間的に位置を固定した色素の速度定数による発光挙動の解析」、日本化学会第93春季年会、滋賀県草津市、2013年3月22-25日、公益社団法人日本化学会
33. 西澤尚平・長谷川淳也・松田建児、「有機ラジカルを両端に持つピラジカルを利用した $\pi$ 共役系分子ユニットの減衰定数 $\beta$ の理論計算」、日本化学会第93春季年会、滋賀県草津市、2013年3月22-25日、公益社団法人日本化学会
34. 四宮正亮・東口顕士・松田建児、「ピラジカル間の交換相互作用によるフェニレンエチニレン骨格の $\beta$ 値の評価」、日本化学会第93春季年会、滋賀県草津市、2013年3月22-25日、公益社団法人日本化学会
35. 松井健太郎・東口顕士・松田建児、「金微粒子ネットワークの電導挙動における置換位置の効果」、日本化学会第93春季年会、滋賀県草津市、2013年3月22-25日、公益社団法人日本化学会
36. 平元輝・東口顕士・廣瀬崇至・松田建児、「両親媒性側鎖を持つジリアルエテンが作る会合様式と光反応性」、日本化学会第93春季年会、滋賀県草津市、2013年3月22-25日、公益社団法人日本化学会
37. 今泉洋平・廣瀬崇至・坂野豪・松田建児、「水素結合ネットワークを有するフォトクロミック化合物の二次元配列のSTM観察」、日本化学会第93春季年会、滋賀県草津市、2013年3月22-25日、公益社団法人日本化学会
38. 中村造・東口顕士・松田建児、「ジリアルエテン誘導体による金ナノ粒子ネットワークの伝導特性」、日本化学会第93春季年会、滋賀県草津市、2013年3月22-25日、公益社団法人日本化学会

様式19 別紙1

	<p>39. 中崎瑞穂・東口顕士・松田建児、「金ナノプリズム上でのジアリールエテンのフォトクロミズム」、日本化学会第93春季年会、滋賀県草津市、2013年3月22-25日、公益社団法人日本化学会</p> <p>40. 横山創一・廣瀬崇至・松田建児、「PTCDI-Melamine ネットワーク内に閉じ込めた光機能性分子のSTM観察」、日本化学会第93春季年会、滋賀県草津市、2013年3月22-25日、公益社団法人日本化学会</p> <p>41. 山本真人・照井通文・上田里永子・今津圭介・玉田薫・坂野豪・松田建児・石井久夫・野口裕、「分子フローティングゲート単電子デバイスにおける光応答性特性およびその波長依存性」、第60回応用物理学会春季学術講演会講演奨励賞受賞記念講演、神奈川県厚木市、2013年3月27-30日、公益社団法人応用物理学会</p> <p>一般向け 計2件</p> <p>1. 松田建児、「一つ一つの分子を見る、触るー分子ナノテクノロジー」、空気調和・衛生工学会近畿支部平成24年度記念講演会、大阪市、2012年5月21日、空気調和・衛生工学会近畿支部</p> <p>2. 松田建児、「スイッチング分子のナノテクノロジー」、京都大学アカデミックデイ“ポスター対話”、京都大学吉田キャンパス(京都府京都市)、2012年9月2日、京都大学</p>
<p>図書</p> <p>計2件</p>	<p>1. 松田建児 “スイッチング分子デバイスとしての可能性” 「最先端材料システム One Point 8 フォトクロミズム」、共立出版、21-28. (2012. 5)</p> <p>2. 松田建児 “論文に見る最重要概念と革新実験データ” 「CSJカレントレビュー12 未来材料を創出するπ電子系の科学」、化学同人 38-41. (2013.3)</p>
<p>産業財産権 出願・取得状況</p> <p>計0件</p>	<p>(取得済み) 計0件</p> <p>(出願中) 計0件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p><a href="http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/matsuda-lab/">http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/matsuda-lab/</a></p>
<p>国民との科学・技術対話の実施状況</p>	<p>空気調和・衛生工学会近畿支部平成24年度記念講演会「一つ一つの分子を見る、触るー分子ナノテクノロジー」、2012年5月21日、大阪市、空気調和・衛生工学会会員対象(非専門家)、100名</p> <p>京都大学アカデミックデイ“ポスター対話”「スイッチング分子のナノテクノロジー」、2012年9月2日、京都大学吉田キャンパス、一般市民対象、650名</p>
<p>新聞・一般雑誌等掲載</p> <p>計0件</p>	
<p>その他</p>	

4. その他特記事項

特になし

## 実施状況報告書(平成24年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されます

## 1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の累計)	③当該年度 受領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	124,000,000	64,000,000	43,000,000	17,000,000	
間接経費	37,200,000	19,200,000	12,900,000	5,100,000	
合計	161,200,000	83,200,000	55,900,000	22,100,000	0

## 2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執行額	②当該年度 受領額	③当該年度 受取利息等 額(未収利息 を除く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	1,476,223	43,000,000	0	44,476,223	39,838,170	4,638,053	
間接経費	16,000,000	12,900,000	0	28,900,000	12,200,000	16,700,000	
合計	17,476,223	55,900,000	0	73,376,223	52,038,170	21,338,053	0

## 3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	36,219,982	AFM/SPMシステム、蛍光分光測定装置、半 導体デバイスアナライザ、ハイパフォーマ ンス・コンピュータ、ガス発生機、AU電極パ ターン、試薬、LED光源 等
旅費	1,796,570	成果発表・情報収集旅費(外国:ポルトガ ル・スペイン・中国、国内:草津市) 等
謝金・人件費等	1,415,565	事務補佐員人件費
その他	406,053	学会参加費等
直接経費計	39,838,170	
間接経費計	12,200,000	
合計	52,038,170	

## 4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
半導体デバイスア ナライザ	B1500A アジレント・テクノロジー(株) 製	1	3,472,455	3,472,455	2012/5/25	京都大学
水冷ペルチェセル ホルダ	ETCS-761型 日本分光(株)製	1	731,957	731,957	2012/5/29	京都大学
精密水素酸素混合 ガス発生装置	サンウェルダール SW-134 サンウェル(株)製	1	882,000	882,000	2012/6/5	京都大学
小型高純度窒素ガ ス発生機	エトミニ NM910-S ジーエルサイエンス(株)製	1	722,925	722,925	2012/8/3	京都大学
ダイオードアレイ検 出器	L-2455型 日立ハイテクノロジー(株)製	1	1,419,600	1,419,600	2012/12/28	京都大学
ハイパフォーマ ンス・コンピュータ	HPC-5000-Z820-sa (株)HPCシステムズ製	1	1,330,560	1,330,560	2013/1/4	京都大学
AFM/SPMシステム	Agilent5500 N9410-KU1 米国Agilent Technologies Inc.製	1	11,999,400	11,999,400	2013/3/26	京都大学
蛍光分光測定装置	Fluorolog-NIR-MS (株)堀場製作所製	1	7,539,000	7,539,000	2013/3/27	京都大学