

**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25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、スイッチング分子ナノサイエンスの理解を深めるために、1. 交換相互作用を用いた π 共役系分子ワイヤーの β 値の評価において、分子構造と β 値の関係について更なる知見を得ること、2. アミド基を導入することによって STM で観測可能な安定な固液界面配列が形成できることが明らかとなったので、その光変化を観測すること、3. 微小ギャップ電極でのスイッチング分子の電導挙動において、HOMO-LUMO ギャップと π 共役の寄与について切り分けること、の3点について、明らかにすることを目的とした。

2. 研究の実施状況

1. の交換相互作用を用いた π 共役系分子ワイヤーの β 値の評価においては、閉殻構造との共鳴が強い系において、ラジカル間の交換相互作用が長さに対して指数減衰する際に、共鳴が強い領域で、交換相互作用が指数減衰よりも小さくなるのがDFT計算によりわかった。この挙動は、化合物のビラジカル性と有効クーロン反発により、説明できることがわかった。

2. のアミド基を有する分子の固液界面配列の光応答では、アミド基を有する2-チエニル型のフォトクロミックジアリールエテンについて検討を行った。開環体は光反応不活性な平行配座を取り非常に安定な2次元配列を示したのに対して、閉環体では配列が観察されなかった。また、開環体の分子配列の形成は、急激な濃度依存性を示すことが分かった。この濃度依存性は、Langmuir 型の吸着モデルに核生成-伸長モデルの協同効果を取り入れることで説明できることを明らかにした。協同性パラメータは 2.8×10^{-4} であり、隣に分子がいると吸着の速度定数が1000倍以上増加することを示している。また、分子の光応答性を利用して、光照射により配列の形成と消滅が効果的に制御できることも明らかとなった。

3. の微小ギャップ電極でのスイッチング分子の電導挙動では、骨格が同じフォトクロミックジアリールエテンの異なる位置にチオール基を導入した2種類の化合物をつくることに成功した。この2種類の化合物と金微粒子でネットワークを作成し、その電気伝導挙動の光応答性について検討した。2種類の化合物そのものの吸収スペクトルおよび光応答挙動は非常に似通っていたが、ネットワークの電気伝導挙動の光応答性はまったく逆であった。電気伝導の光応答性は、分子の軌道準位だけでなく、分子軌道のトポロジーが重要な役割を果たしていると考えられる。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 13 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 12 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. N. Ito, T. Hirose, K. Matsuda, "Facile Photochemical Synthesis of 5,10-Disubstituted [5]Helicenes by Removing Molecular Orbital Degeneracy", <i>Org. Lett.</i> 2014, <i>16</i>, 2502-2505. 2. S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda, "Phototriggered Formation and Disappearance of Surface-Confined Self-Assembly Composed of Photochromic 2-Thienyl-Type Diarylethene: A Cooperative Model at the Liquid/Solid Interface", <i>Chem. Commun.</i> 2014, <i>50</i>, 5964-5966. (Back cover 掲載) 3. T. Hirose, Y. Inoue, J.-y. Hasegawa, K. Higashiguchi, K. Matsuda, "An Investigation on CD Inversion at Visible Region Caused by a Tilt of π-Conjugated Substituent: Theoretical and Experimental Approaches by Using Asymmetric Framework of Diarylethene Annulated Isomer", <i>J. Phys. Chem. A</i> 2014, <i>118</i>, 1084-1093. 4. S. Nishizawa, J.-y. Hasegawa, K. Matsuda, "Theoretical Investigation of the Dependence of Exchange Interaction on Dihedral Angle between Two Aromatic Rings in the Wire Unit", <i>Chem. Lett.</i> 2014, <i>43</i>, 530-532. 5. M. Yamamoto, R. Ueda, T. Terui, K. Imazu, K. Tamada, T. Sakano, K. Matsuda, H. Ishii, Y. Noguchi, "Wavelength Dependence and Multiple-Induced States in Photoresponses of Copper Phthalocyanine-Doped Gold Nanoparticle Single-Electron device", <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> 2014, <i>53</i>, 01AC02. 6. S. Nishizawa, J.-y. Hasegawa, K. Matsuda, "Theoretical Investigation of the β Value of the π-Conjugated Molecular Wires by Evaluating Exchange Interaction between Organic Radicals", <i>J. Phys. Chem. C</i> 2013, <i>117</i>, 26280-26286. 7. Y. Noguchi, M. Yamamoto, H. Ishii, R. Ueda, T. Terui, K. Imazu, K. Tamada, T. Sakano, K. Matsuda, "Photoresponses in Gold Nanoparticle Single-Electron Transistors with Molecular Floating Gates", <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> 2013, <i>52</i>, 110102. 8. R. Hayakawa, K. Higashiguchi, K. Matsuda, T. Chikyow, Y. Wakayama, "Photoisomerization-induced Manipulation of Single-Electron Tunneling for Novel Si-based Optical Memory", <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> 2013, <i>5</i>, 11371-11376. 9. T. Sakano, Y. Imaizumi, T. Hirose, K. Matsuda, "Formation of Two-Dimensional Ordering of Diarylethene Annulated Isomer upon In Situ UV Irradiation at the Liquid/HOPG Interface", <i>Chem. Lett.</i> 2013, <i>42</i>, 1537-1539. 10. M. Shinomiya, K. Higashiguchi, K. Matsuda, "Evaluation of β Value of Phenylene Ethynylene Unit by Probing Exchange Interaction between Two Nitronyl Nitroxides", <i>J. Org. Chem.</i> 2013, <i>78</i>, 9282-9290. 11. M. Inoue, K. Higashiguchi, K. Matsuda, "Photocontrol of Solvent Responsiveness of Structural Colored Balloons", <i>Langmuir</i> 2013, <i>29</i>, 7047-7051. 12. 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, <i>5</i>, 3625-3630. <p>(掲載済み一査読無し) 計 0 件</p> <p>(未掲載) 計 1 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. S. Nishio, K. Higashiguchi, K. Matsuda, "The Effect of Cyano Substitution on Fluorescence Behavior of 1,2-Bis(pyridylphenyl)ethene", <i>Asian J. Org. Chem.</i> 2014, in press.
<p>会議発表 計 39 件</p>	<p>専門家向け 計 37 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. K. Matsuda, "Enhanced Emission of Amphiphilic Fluorescent Dyes in Water and in the Solid State", The 1st International Symposium on Aggregation-Induced Emission, Wuhan, China, May 17-20, 2013 2. K. Matsuda, "Photocontrol of Conductance and FET Properties Using Photochromic Diarylethene", The 6th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, Hsinchu, Taiwan, September 3-6, 2013 3. K. Matsuda, "Self-Assembly of Amphiphilic Organic Dyes and Photochemical Properties", 246th ACS National Meeting, Symposium "Polymer Science Research and Teaching: A Tribute to Professor Jeffrey S. Moore", Indianapolis, USA, September 8-12, 2013 4. K. Matsuda, "Organic Functional π-Conjugated Molecule in Optoelectronics", 246th ACS National Meeting, Symposium "Supramolecular Nanomaterials", Indianapolis, USA, September 8-12, 2013 5. K. Matsuda, "Phototriggered Surface-Assembled Structural Change of Photochromic Diarylethene: Cooperative Process", International Symposium on Photoresponsive Materials 2014, Sagami-hara, Japan, February 24, 2014.

6. R. Hayakawa, K. Higashiguchi, K. Matsuda, T. Chikyow, Y. Wakayama, "Optically- and Electrically-Driven Organic Thin Film Transistors with Diarylethene Channel Layers", 12th European Conference on Molecular Electronics, London, UK, September 3-7, 2013.
7. M. Yamamoto, H. Ishii, R. Ueda, T. Terui, K. Imazu, K. Tamada, K. Matsuda, Y. Noguchi, "Multi-States and Wavelength Dependence of Photoresponse in a Copper Phthalocyanine-Doped Single-Electron Device", 12th European Conference on Molecular Electronics, London, UK, September 3-7, 2013.
8. K. Matsuda, Y. Imaizumi, T. Sakano, T. Hirose, "STM Observation of 2-D Ordering of Photochromic Diarylethene Molecule at a Liquid-HOPG Interface", International Symposium on Photochromism 2013, Berlin, Germany, September 23-26, 2013.
9. S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda, "STM Observation of Diarylethene Having Amide Group with Long Alkyl Side-Chain at Liquid/HOPG Interface", International Symposium on Photochromism 2013, Berlin, Germany, September 23-26, 2013.
10. J.-i. Kitai, K. Higashiguchi, G. Taira, T. Hirose, K. Matsuda, "Photoinduced Morphological Changes of Supramolecular Structures of Amphiphilic Diarylethenes", International Symposium on Photochromism 2013, Berlin, Germany, September 23-26, 2013.
11. 東口顕士・平 元輝・廣瀬崇至・松田建児、「ジリアルエテン超分子構造体の光誘起形態変化」、第 24 回基礎有機化学討論会、東京都豊島区、2013 年 9 月 5-7 日、基礎有機化学会
12. 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電導特性」、第 24 回基礎有機化学討論会、東京都豊島区、2013 年 9 月 5-7 日、基礎有機化学会
13. 伊藤夏輝・廣瀬崇至・松田建児、「疎水性相互作用を用いたヘリセン誘導体の自己集合」、第 24 回基礎有機化学討論会、東京都豊島区、2013 年 9 月 5-7 日、基礎有機化学会
14. 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」、第 24 回基礎有機化学討論会、東京都豊島区、2013 年 9 月 5-7 日、基礎有機化学会
15. 角井洋平・廣瀬崇至・松田建児、「会合誘起増強発光を示す色素の空間的配置が失活速度的数に及ぼす影響」、第 24 回基礎有機化学討論会、東京都豊島区、2013 年 9 月 5-7 日、基礎有機化学会
16. 横山創一・廣瀬崇至・松田建児、「アミド基を介して二次元配列した 2-チエニル型ジリアルエテンの STM 観察」、第 24 回基礎有機化学討論会、東京都豊島区、2013 年 9 月 5-7 日、基礎有機化学会
17. 西澤尚平・長谷川淳也・松田建児、「有機ラジカル間の交換相互作用を利用した π 共役系分子ワイヤの減衰定数 β の理論的計算」、第 24 回基礎有機化学討論会、東京都豊島区、2013 年 9 月 5-7 日、基礎有機化学会
18. 廣瀬崇至・角井洋平・松田建児、「ナフタレン骨格で連結した蛍光性色素の発光増強特性と速度定数を用いた解析」、2013 年光化学討論会、松山市、2013 年 9 月 11-13 日、光化学協会
19. 横山創一・廣瀬崇至・松田建児、「中心炭素に置換基を有する Triazatriangulene 誘導体の光解離挙動」、2013 年光化学討論会、松山市、2013 年 9 月 11-13 日、光化学協会
20. 北井淳一郎・東口顕士・平 元輝・廣瀬崇至・松田建児、「種々の幾何構造を有する両親媒性ジリアルエテン会合体の光誘起変化特性」、2013 年光化学討論会、松山市、2013 年 9 月 11-13 日、光化学協会
21. 中崎瑞穂・東口顕士・松田建児、「金ナノプリズム上でのジリアルエテンのフォトクロミズム」、2013 年光化学討論会、松山市、2013 年 9 月 11-13 日、光化学協会
22. 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応答性」、2013 年光化学討論会、松山市、2013 年 9 月 11-13 日、光化学協会
23. 呂 澄・廣瀬崇至・松田建児、「電子的效果を利用した光応答性ジリアルエテン配位子の会合挙動の光制御」、2013 年光化学討論会、松山市、2013 年 9 月 11-13 日、光化学協会
24. 今井 純・東口顕士・松田建児、「構造色バルーンの pH 応答性」、2013 年光化学討論会、松山市、2013 年 9 月 11-13 日、光化学協会
25. 西澤尚平・長谷川淳也・松田建児、「有機ラジカルを用いた有機分子ワイヤ中の電子トンネリングに対する計算化学的アプローチ」、第 11 回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム、京都市、2014 年 1 月 23 日、京都大学福井謙一記念研究センター
26. 伊藤夏輝・廣瀬崇至・松田建児、「5,10-二置換[5]ヘリセン誘導体の光化学反応による合成」、日本化学会第 94 春季年会、名古屋市、2014 年 3 月 27-30 日、日本化学会
27. 横山創一・廣瀬崇至・松田建児、「固液界面におけるジリアルエテンの光応答性二次元配列形成と協同性モデルによる解析」、日本化学会第 94 春季年会、名古屋市、2014 年 3 月 27-30 日、日本化学会（学生講演賞受賞）
28. 西澤尚平・長谷川淳也・松田建児、「有機ラジカルを用いた分子ワイヤの電子トンネリング効率の計算」、日本化学会第 94 春季年会、名古屋市、2014 年 3 月 27-30 日、日本化学会
29. 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 94 春季年会、名古屋市、2014 年 3 月 27-30 日、日本化学会

様式19 別紙1

	<p>30. 内田洋介・廣瀬崇至・松田建児、「らせん状多環芳香族化合物の合成と物性評価」、日本化学会第 94 春季年会、名古屋市、2014 年 3 月 27-30 日、日本化学会</p> <p>31. 角井洋平・廣瀬崇至・松田建児、「会合誘起増強発光色素の空間的配置が及ぼす発光特性への影響」、日本化学会第 94 春季年会、名古屋市、2014 年 3 月 27-30 日、日本化学会</p> <p>32. 東山大地・東口顕士・松田建児、「金ナノロッド-ジアリールエテンネットワークにおける電導挙動」、日本化学会第 94 春季年会、名古屋市、2014 年 3 月 27-30 日、日本化学会</p> <p>33. 西谷暢彦・廣瀬 崇至・松田建児、「ウレア基を導入したジアリールエテンの協同的組織化挙動と光応答性」、日本化学会第 94 春季年会、名古屋市、2014 年 3 月 27-30 日、日本化学会</p> <p>34. 今井 純・東口顕士・松田建児、「構造色バルーンの pH 応答性」、日本化学会第 94 春季年会、名古屋市、2014 年 3 月 27-30 日、日本化学会</p> <p>35. 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アリールエテンが作る会合様式 と光反応性」、日本化学会第 94 春季年会、名古屋市、2014 年 3 月 27-30 日、日本化学会</p> <p>36. 中崎瑞穂・東口顕士・松田建児、「異方性を有する金ナノ粒子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 94 春季年会、名古屋市、2014 年 3 月 27-30 日、日本化学会</p> <p>37. 松田建児、「フォトクロミズムによる組織配列の構造変化」、日本化学会第 94 春季年会、名古屋市、2014 年 3 月 27-30 日、日本化学会</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『分子ナノテクノロジー』」、京都大学 オープンキャンパス 模擬授業、京都大学 高校生対象 100 人、2013 年 8 月 8 日</p> <p>2. 松田建児、「一つ一つの分子を見る、触る『分子ナノテクノロジー』」、国際有機化学財団 有機化学高校生講座「分子科学のパイオニアを目指す君に」、福島大学 高校生対象 150 人、2013 年 10 月 5 日</p>
<p>図書</p> <p>計 3 件</p>	<p>1. 松田建児「光増感」 in 「光化学の事典」, 朝倉書店, (分担執筆)印刷中</p> <p>2. 松田建児「ブラウン 有機化学」, 東京化学同人, (分担翻訳)(2014. 1).</p> <p>3. K. Matsuda, "Photochromism of Diarylethenes at Surfaces and Interfaces" in "New Frontiers in Photochromism", M. Irie, Y. Yokoyama, T. Seki eds., pp. 101-116, Springer, Tokyo. (2013. 5).</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>松田研究室</p> <p>http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/matsuda-lab/</p>
<p>国民との科学・技術対話の実施状況</p>	<p>1. 松田建児、「一つ一つの分子を見る、触る『分子ナノテクノロジー』」、京都大学 オープンキャンパス 模擬授業、京都大学 高校生対象 100 人、2013 年 8 月 8 日</p> <p>2. 松田建児、「一つ一つの分子を見る、触る『分子ナノテクノロジー』」、国際有機化学財団 有機化学高校生講座「分子科学のパイオニアを目指す君に」、福島大学 高校生対象 150 人、2013 年 10 月 5 日</p>
<p>新聞・一般雑誌等掲載</p> <p>計 1 件</p>	<p>「分子スケールナノサイエンスで使うスイッチング分子」Harima Quarterly, 2013 年春号</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25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	107,000,000	17,000,000	0	0
間接経費	37,200,000	32,100,000	5,100,000	0	0
合計	161,200,000	139,100,000	22,100,000	0	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	4,638,053	17,000,000	0	21,638,053	21,638,053	0	
間接経費	16,700,000	5,100,000	0	21,800,000	21,800,000	0	
合計	21,338,053	22,100,000	0	43,438,053	43,438,053	0	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	14,631,882	ドライ真空ポンプ、超小型高速ファイバマルチチャンネル分光器、フルレンジCCゲージ、浜ホト蛍光寿命測定装置用アダプタ、Function/Arbitrary Waveform Generator、試薬 等
旅費	2,362,470	シンポジウム出席(中国・ドイツ・東京都)、学会参加(相模原市・名古屋市)情報交換・資料収集(スイス)等
謝金・人件費等	4,107,290	事務補佐員人件費
その他	536,411	学会参加費、実験機器修繕 外
直接経費計	21,638,053	
間接経費計	21,800,000	
合計	43,438,053	

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
サンプルロッド及び サンプルホルダー	オックスフォード・ インストゥルメンツ 株製	1	716,047	716,047	2013/5/29	京都大学
小型ポンピングス テーション	PFEIFFER VAC UUM製 HiCub e80 Eco	1	714,000	714,000	2013/6/17	京都大学
ポテンシオスタット/ ガルバノスタット	米国AGILENT TECHNOLOGI ES INC. 製 N 9415AF	1	1,431,150	1,431,150	2013/8/19	京都大学
紫外・可視分光用 クライオスタット	ユニソク製 Cool SpeK UV US P-203-B	1	1,201,200	1,201,200	2013/8/23	京都大学
フーリエ変換赤外 分光光度計	日本分光株製FT /IR-4200MMO 型	1	2,347,275	2,347,275	2013/10/31	京都大学
Rayonet Chamb er Reactor(光化 学反応器) RPR -200	Rayonet製 Wir ed for 120v 50/60Hz	1	746,539	746,539	2014/3/20	京都大学