

京都大学	博士 (工 学)	氏名	坂野 豪
論文題目	Application of Photochromic Molecules to Electric Circuit as Photo-Controlling Conductance Switches (電導性光スイッチとしてのフォトクロミック分子の電気回路への応用)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、光異性化を示すフォトクロミック分子を単一分子の電導性光スイッチとして応用することを目指したものであり、ボトムアップアプローチからの基礎的な研究を行った成果についてまとめたものであり、以下の5章からなっている。</p> <p>第1章では、金ナノ粒子に接続したジアリールエテン分子が可逆な光異性化を示し、光異性化に伴う電導性の変化を示し得るかについて研究している。光照射によってπ共役のON/OFFを可逆に切り替え可能なジアリールエテンを金ナノ粒子で連結したネットワーク構造をくし型金電極間に作製し、光照射に伴う電導性変化について検討している。光照射に伴う吸収スペクトル変化から金属表面でジアリールエテン分子が可逆な光異性化を示すことを明らかにした。また、光照射に伴うネットワーク電導性変化から、π共役が分子両末端で連結される方向への光異性化に伴い電導性が高くなることを明らかにした。観測された電導性変化は可逆的であり、金ナノ粒子に連結されたジアリールエテンが電導性光スイッチ分子として機能することを明らかにした。</p> <p>第2章では、ジアリールエテン・銀ナノ粒子ネットワークにおいて、分子の異性化速度と電導性変化の関係について研究している。光照射に伴うネットワーク中のジアリールエテン分子の異性化速度は光照射初期が最も早く、徐々に減衰して光定常状態に達する挙動を示した。一方、光照射に伴うネットワークの電導性変化速度は光照射初期が遅く、徐々に加速する挙動を示した。異性化反応速度とネットワークの電導性変化が比例関係にはなく、閉環体生成量がある閾値を超えたところから急激に電導性が増加する挙動は、ジアリールエテン・銀ナノ粒子ネットワークのパーコレーション特性によって説明された。</p> <p>第3章では、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いたトンネル電導性の比較法について、統計解析を適用する手法について研究している。従来の方法では、1枚のSTM像の中に観察される測定対象分子数が少ないため、測定ごとの電導性値の誤差が大きいという問題がある。これに対し、統計解析によって改善を試みている。ポルフィリンの軸配位能と基板上での自己組織化を利用することで、基板上に測定対象分子を多数配置し統計解析を可能にした。電導性比較を行った2種類の配位子は、ポルフィリンテンプレート側鎖のアルキル鎖長を変えることで、二次元相分離によって同一基板上に別々のドメインに配列させている。ドメインごとの見かけの高さの統計解析の結果、配位子による見かけの高さの差は、配位子の違いによる電導性比を反映した。実測した電導性比は、計算される電導性比とよく一致していた。本手法は、従来の電導性比較法に統計解析が適用可能であることを示した。</p>			

氏名	坂野 豪
----	------

(論文内容の要旨つづき)

第4章では、STMを用いて分子レベルでの二次元結晶成長過程について研究している。固液界面において face-on、edge-on 二種類の配列様式を持つ亜鉛ポルフィリンの相転移を STMにより観察している。STM観察の結果から、亜鉛ポルフィリンは速度論的に face-on 配列が優先的に配列するが、時間の経過とともに熱力学的に安定な edge-on 配列に相転移することを明らかにした。経時変化の観察によって、小さな edge-on 配列から大きな face-on 配列、続いてさらに大きな edge-on 配列に相転移する連続的な配列変化を明らかにした。この連続的な相転移は、亜鉛ポルフィリンの二次元結晶のオストワルド成長が二次元配列様式に依存せずに肥大化することを示している。また、分子間水素結合可能なアミド基を有するポルフィリン亜鉛錯体の二次元配列について研究を行っている。グラファイト表面の二次元配列の STM観察において、分子像の他にグラファイト基板との干渉から生じるモアレ縞が見られた。モアレ縞の周期とグラファイト基板の周期から、edge-on 配列を形成するポルフィリン間のスタック距離を厳密に算出した。モアレ縞は溶液中で形成した会合体をグラファイト基板上に滴下した場合にも観察され、モアレ縞による解析は超分子会合体の分子間距離の決定にも応用可能であることを示した。

第5章では、固液界面におけるジアリールエテンの光異性化に伴う二次元配列相転移について研究している。固液界面における配列の光相転移は、これまでにジアリールエテンにおいて報告されているが、相転移のメカニズムは溶液中で光異性化した分子が基板上に配列した分子と置き換わる吸脱着平衡である。ここでは、分子間相互作用が強いジアリールエテンを用いることで、吸脱着平衡を介さない光誘起相転移について検討している。STM観察により、開環体、閉環体で異なる配列を形成することが明らかになった。基板上的開環体の配列に紫外光照射を行うと、開環体、閉環体のどちらでもない新しい配列 γ を形成した。短時間の紫外光照射によるSTM観察により、開環体の配列中に新しい配列 γ の生成が観察された。配列 γ は、開環体の配列が光照射により表面で異性化したことによって生じた閉環体の準安定な配列であることが明らかになった。また、光照射による二次元配列の相転移は、二次元キラリティーを保持して相転移することを明らかにした。

氏名	坂野 豪
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、光異性化を示すフォトクロミック分子を単一分子の電導性光スイッチとして応用することを目指したものであり、ボトムアップアプローチからの基礎的な研究を行った成果についてまとめたものであり、得られた成果は次の通りである。

第1章では、光照射によって π 共役のON/OFFを可逆に切り替え可能なジアリールエテンを金微粒子で連結したネットワーク構造を作製し、光照射に伴う電導性変化について研究を行っている。金属表面でジアリールエテン分子が可逆な光異性化を示すこと、 π 共役が分子両末端で連結される方向への光異性化に伴いネットワークの電導性が高くなることを明らかにした。

第2章では、ジアリールエテン・銀微粒子ネットワークにおいて、分子の異性化速度と電導性変化の関係について検討している。それらの関係は比例関係になく、パーコレーション特性を示すことを明らかにした。

第3章では、異なる配位子を持つ2種類のポルフィリン錯体を、固液界面での二次元相分離の手法を用いて同一基板上に別々のドメインに配列させ、走査トンネル顕微鏡(STM)によって電導性比較を行っている。配位子の二面角の違いによるSTM像の見かけの高さの差を実測しており、見かけの高さの差から配位子の二面角のねじれによる電導性比を算出した。本手法は、従来の電導性比較法に統計解析が適用可能であることを示した。

第4章では、固液界面においてface-on、edge-on二種類の配列様式を持つ亜鉛ポルフィリンポルフィリンの相転移をSTMにより分子レベルで観察している。結晶成長過程で、周囲の微結晶を溶かしながら成長する「オストワルド熟成」によるedge-onからface-on、さらにedge-onに戻る連続的な相転移が観察されることを示した。亜鉛ポルフィリンの二次元結晶が、オストワルド成長過程で結晶様式に依存せずに肥大化することを分子レベルで明らかにした。

第5章では、ジアリールエテンの二次元配列において、光誘起相転移によって準安定配列を構築した。相転移は二次元キラリティーを維持したまま進行すること、生成した配列は光誘起相転移によってのみ構築できる配列であることを見出した。

以上、本論文は、ジアリールエテンが光異性化に伴い電導性が変化すること、グラファイト基板上の分子の配列を光で制御できることを示した研究であり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成24年1月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。