

プログラム構築された精密分子デバイス

—単分子系からメゾスコピック系まで—

真島豊（東京工業大学）、田中健太郎（名古屋大学）

最近、究極のボトムアップ分子素子構築法として、配位プログラミングが注目されている。配位プログラミングは、化学結合を自由度高く可逆的に制御できる配位化学を利用して、金属原子や金属イオンを自在かつ精密に配置し、特異な物理・化学特性を有する機能階層的な超構造体を設計通りに組み上げる方法である。超構造体は単分子系からメゾスコピック系までも拡張可能であり、その内部で、酸化還元ポテンシャルやスピンなどの電子構造を分子／原子レベルで精密に配置・配列できるため、高精度の分子素子をデザインできる。一方、分子デバイスを構築するためには、これらの分子素子とともに用いるサブナノメートルの精度で制御されたナノギャップ電極の開発、分子と電極の接合、微小・微弱な応答の精密計測技術の確立も重要であり、ここ数年、様々なめざましい進歩が報告されてきている。

超精密分子デバイスを生み出すためには、化学者、物理学者、材料科学者、エレクトロニクス間の知識交換、研究交流が必須である。本シンポジウムでは、応用物理学会と日本化学会で活躍する研究者を一堂に集め、上記に関わる最先端超精密分子デバイス研究の講演をして頂き、今後の新しい潮流創成・展開の発端となるべき討論をすることを目的とした。

シンポジウムは、7件の招待講演と4件の一般講演からなり、常時50名の参加者があり盛況であった。以下に、主に招待講演の内容を簡単にまとめさせて頂く。

山元公寿教授（東工大）には、デンドリマーをテンプレートとした、数と種類、空間配置を精密に制御した金属イオンの集積化、その金属イオンを還元して得られる金属ナノクラスターの合成および新しい触媒への展開についてご講演頂いた。あらかじめデンドリマー内に集積した金属イオン数に応じた構成要素から成るナノクラスターは、今まで安定ナノクラスターとして知られている特定のマジックナンバーの金属原子から成るものに比べ、非常に高活性な還元触媒として作用することから、今後の有用物質生産へ繋がるとともに、分子デバイスとしての展開も期待できる。

大塩寛紀教授（筑波大）には、多重双安定性をしめす集積金属錯体の創製についてご講演頂いた。光、電位、温度の掃引に対して、スピン状態に履歴効果が見られる物質は、外場による電子状態変換（スイッチング）が可能である。双安定性部位としてスピントロニクス錯体や混合原子価金属イオン間電子移動を示す金属錯体をクロモフォアとして用いることで、光、電場など、複数の外場に応答する状態変換が可能な物質系を見出された。プログラムが可能な分子性固体の特性を活かした分子スイッチング素子への展開が期待できる。

北川進教授（京大）には、多孔性金属錯体結晶に、ナノとバルクの間であるメゾ領域において特異的に生じる科学現象をもとにした、様々な動的な物質現象に対するアイデアをご紹介頂いた。金属錯体をノードとし、硬い分子構造を持つ架橋配位子で三次元的に繋ぐことで、2 nm 以下のナノ細孔や、2 - 50 nm のメゾ細孔を持つ結晶を自由にデザインして合成できることを見出してきた。限られた空間で、細孔の側壁とゲスト分子が強く相互作用することで、機能性分子の集積場、

反応場として用いることができ、またこれらの吸着が結晶構造への動的な現象としてフィードバックされることから、分子の選択貯蔵、徐放、隔離、輸送、分離、反応場として幅広い展開が期待できる。

寺西利治教授(京大)には、金クラスターを内包したポルフィリン正六面体構造のクラスター粒子合成と単電子デバイスへの応用についてご講演頂いた。寺西教授は、金属クラスターおよび金属ナノ粒子を、単電子トランジスタ、磁石、エネルギー触媒への応用を目指した研究を展開している。講演では、ポルフィリン誘導体を金クラスターの配位子として用いた金クラスターの合成と物性について紹介があった。ポルフィリン誘導体配位子と金クラスターの軌道間相互作用が配位子の構造により大きく異なる点、金クラスターメモリ動作、さらには単電子トランジスタへの最近の展開などについてご講演を頂いた。

西原寛教授(東大)には、電極界面を用いた分子ワイヤーや分子シートのプログラム構築についてご講演頂いた。西原教授は、配位プログラミング化学の第一人者として、この分野を牽引されており、多成分から成る金属錯体を電極上で順番に組み上げることで、分子ワイヤーのポテンシャルを設計して合成できることをいち早く見出されてこられた。講演では分子ワイヤー内での電子移動反応の定量化や、2次元方向への導電性をしめす単層分子シートについて最新の話題をご提供頂いた。

中里和郎教授(名大)には、化学集積素子—化学と半導体との融合による新しい素子の創製についてご講演頂いた。中里教授は、半導体微細加工のスケールと分子超構造体の大きさが、双方共に 10nm となったため、半導体と化学を融合した分子デバイスが構築できる時代となったことを指摘した。ご講演では、分子超構造体を用いたオンチップ電気化学センサについての最新の研究内容をご紹介頂いた。

平川一彦教授(東大)には、精密制御した金属ナノコンタクトのエレクトロマイグレーションと単一分子トランジスタへの展開についてご講演頂いた。平川教授は、エレクトロマイグレーションによるナノギャップ電極作製プロセスにおいて、フィードバック回路を導入し、金、ニッケル、クロムのナノギャップ電極を1個あたり30秒で作製する技術を確立した。また、ニッケルナノギャップ電極間にフラーレンを導入した単電子トランジスタのクーロンダイヤモンドを精密に極低温で測定し、フラーレン分子にはスピントラッキング効果があるという最新の話をお話頂いた。

本シンポジウムは、物質構築と分子デバイスへの展開という、化学、物理、エレクトロニクスにまたがる境界領域の内容であったため、日本化学会、応用物理学会の研究者がほぼ半分ずつ参加していた。このシンポジウムを起点として両分野の研究が連携し、分子デバイスに関する研究がさらに進展することを願う。