

単分子レベルの エレクトロニクスとフォトンクス

奈良先端科学技術大学院大学
物質科学教育研究センター 教授

河合 壮

CONTENTS

Introduction

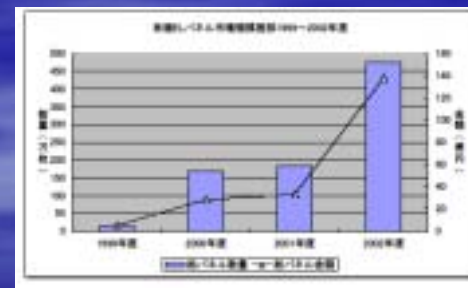
単一分子レベルのエレクトロニクス
単一分子レベルの光メモリ

実用の分子材料-1

Ex1 液晶



Ex2 有機EL



Ex3 カーボンナノチューブ

実用の分子材料-2

- Ex 4 スマートウィンドウ
 エレクトロクロミック-ディスプレイ
 90年代～ ニコン社カメラ用

Plastic electrochromic devices

Electrochromic devices are transparent materials that become coloured when an electric potential difference is applied to them.



This property has already been exploited commercially for

分子の“機能性”

- 分子集団の機能性

LCD

液晶配向の電場応答

有機EL

電荷輸送 & 電界発光

- 個別 (単一) 分子の機能性

電気伝導現象

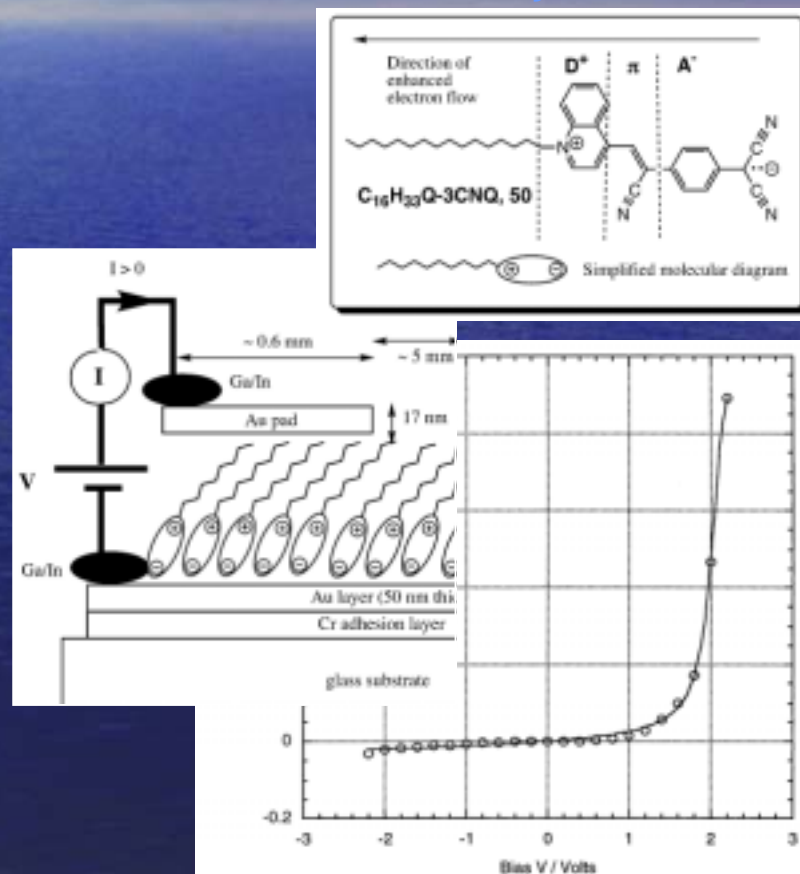
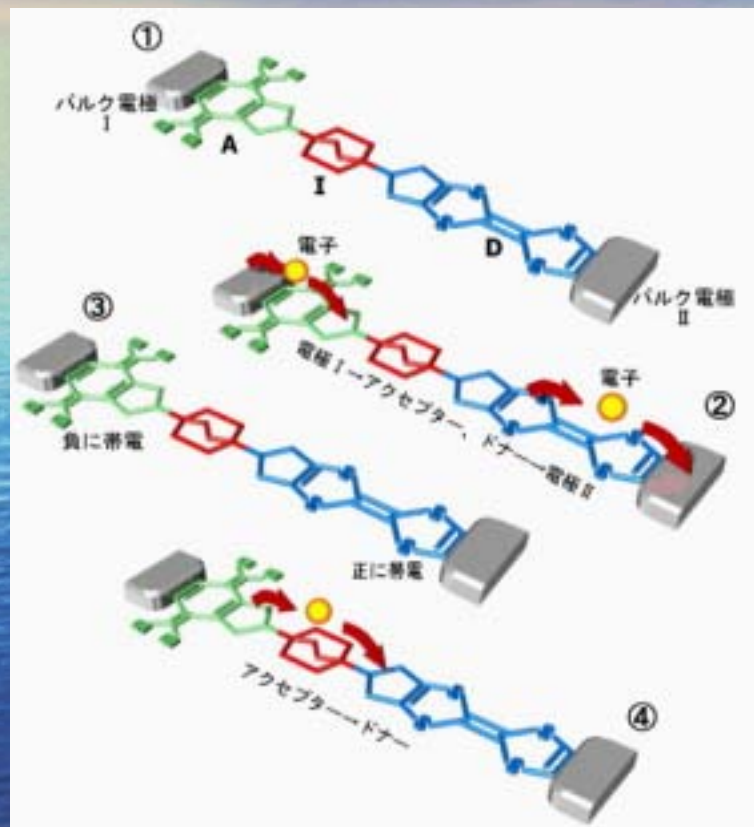
フотクロミズム

エレクトロクロミズム

蛍光発光

Aviram による分子ダイオードの提案

Chem.Phys.Lett. 1974

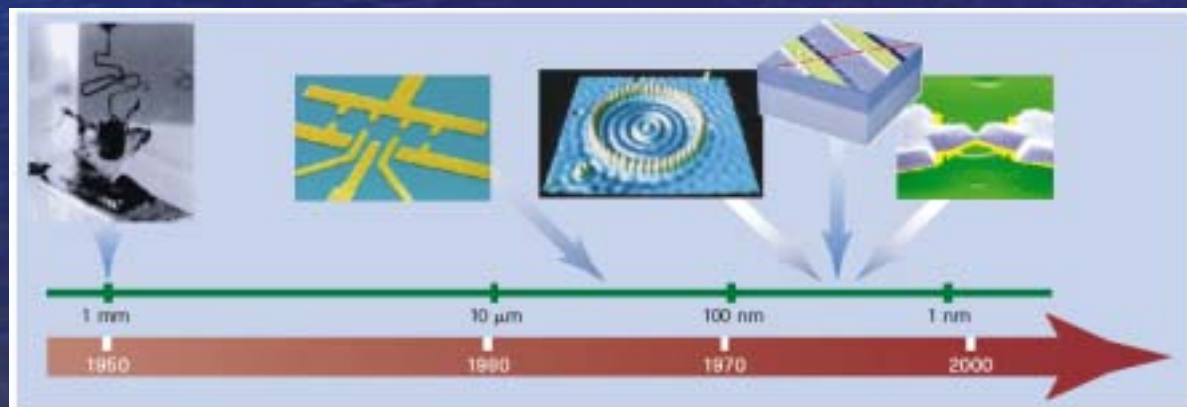


1997 Metzgerによる分子整流素子の実証

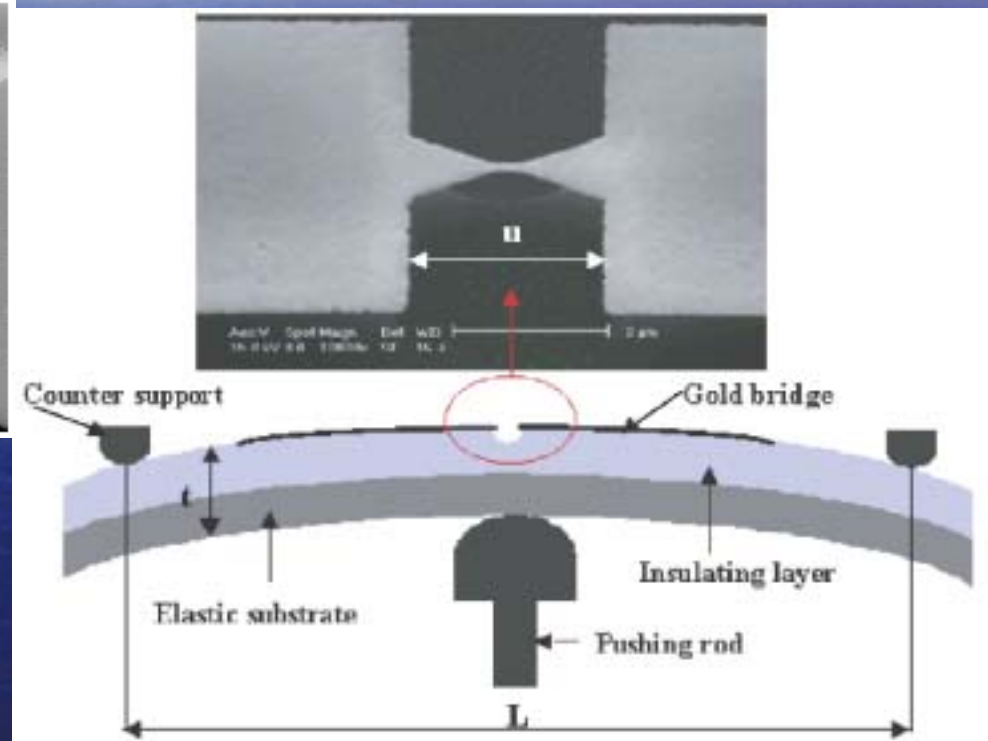
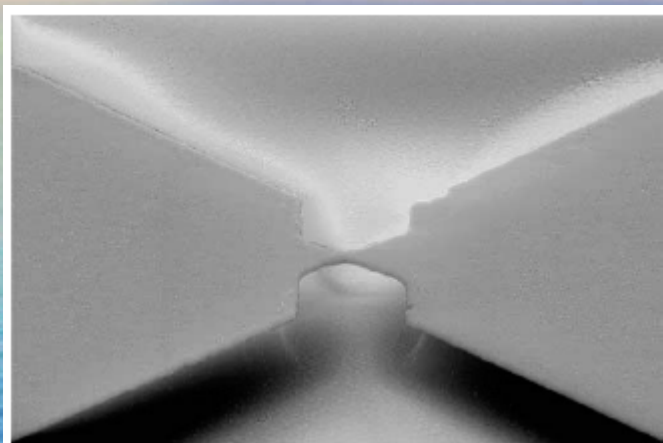
J.Amer.Chem.Soc., 1997

単分子のエレクトロニクス素子

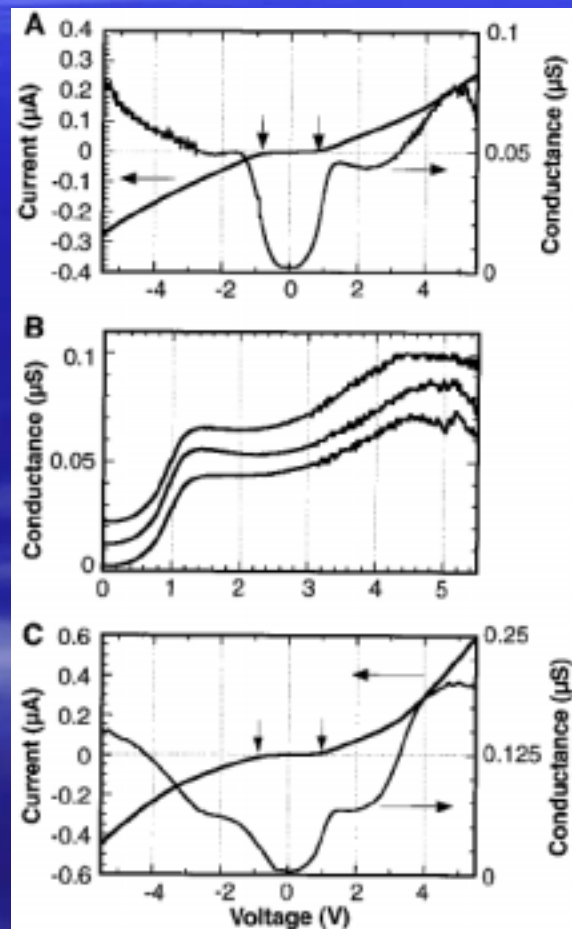
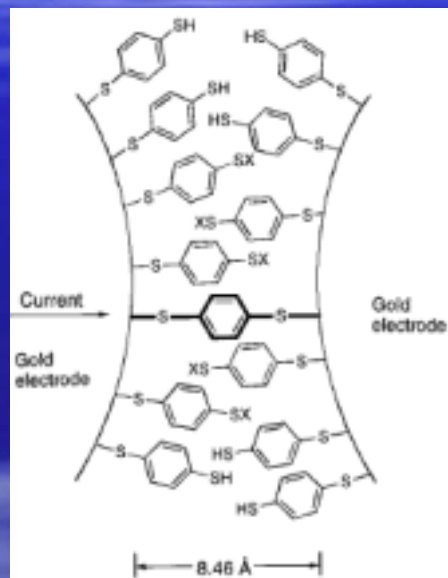
- 機能分子の開発
 - ナノチューブ、 フラーレン、
DNA、 ロタキサン
 - D- π -A分子、 フォトクロミック分子
- 電極の開発



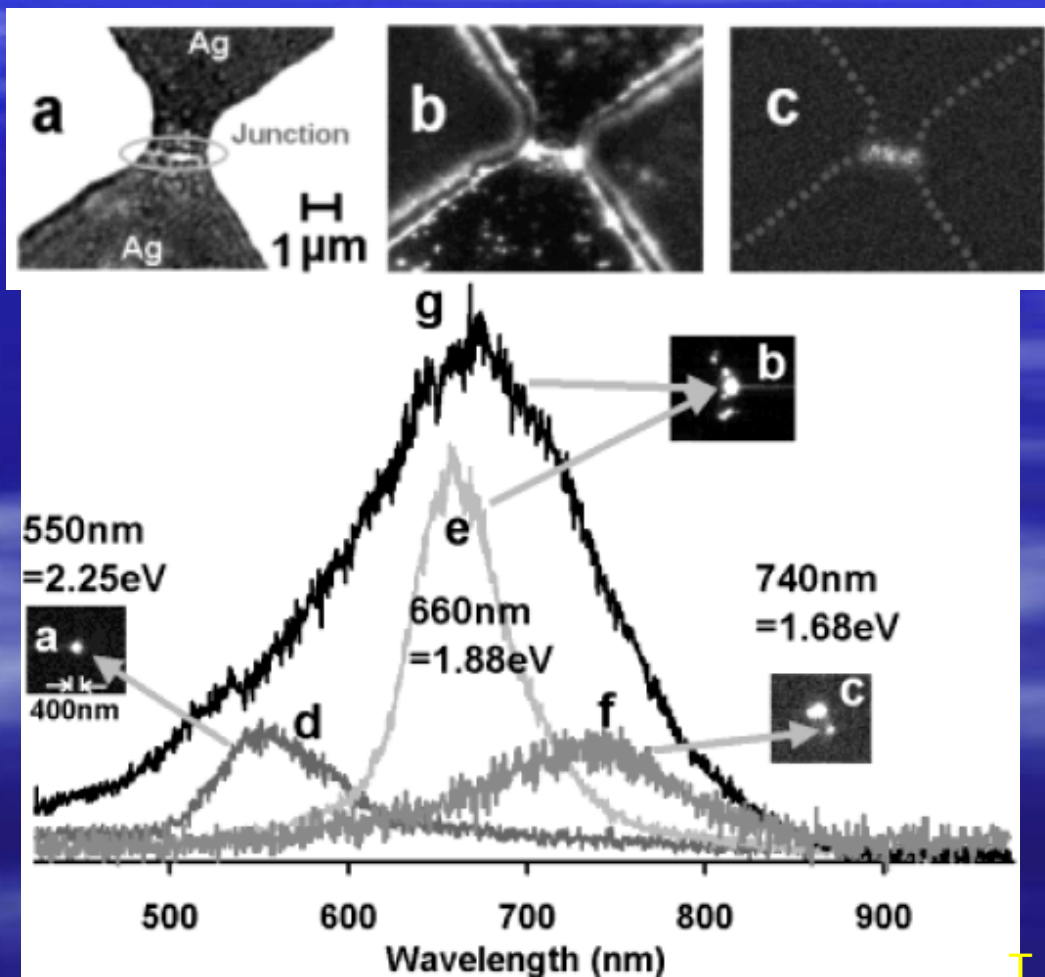
ブレイク・ジャンクション電極



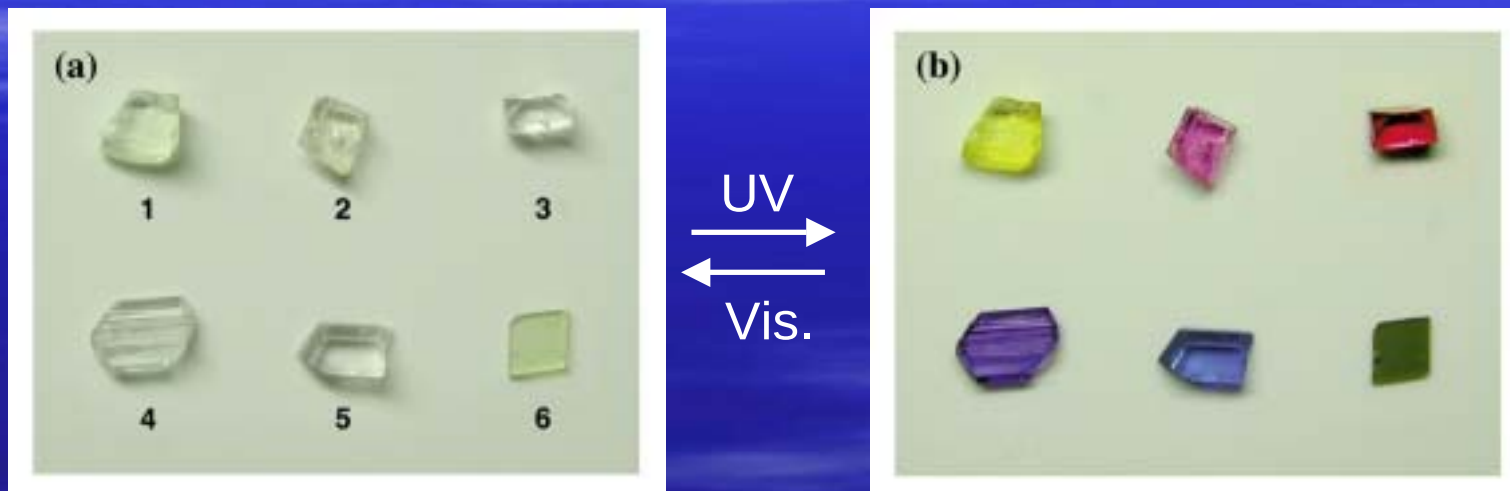
単一分子の電流電圧特性



单分子 (?) EL (電界発光) 素子

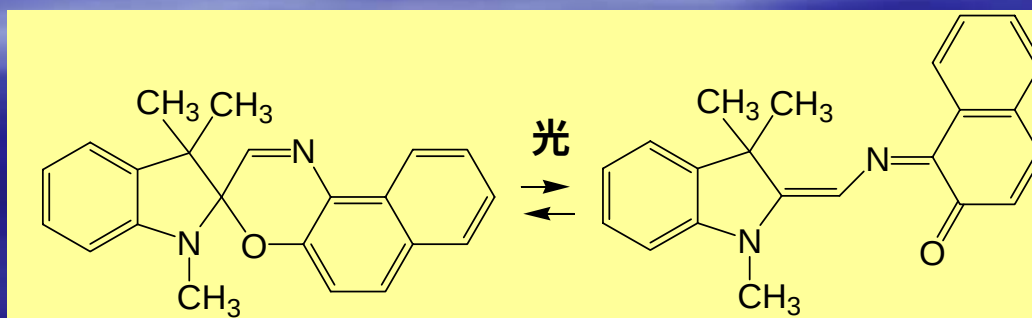
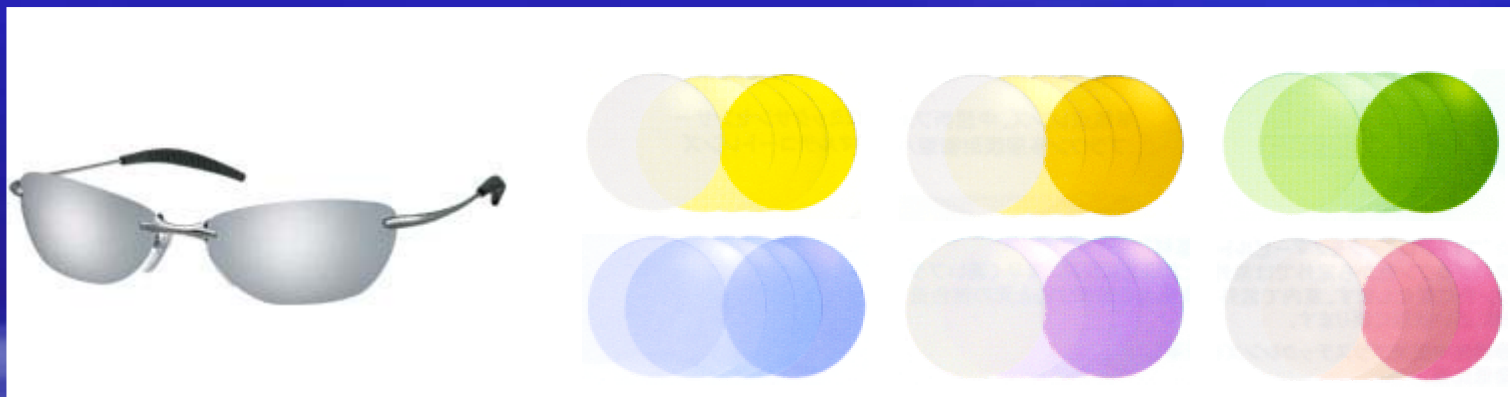


フォトクロミック分子材料



フotクロミック分子材料の応用

■ 調光レンズ



フォトクロミック分子材料の可能性

分子の多様な性質が光によって変化する
色、形、大きさ、融点、沸点
発光性、電気伝導性、 etc

- 光・放射線センサー
- 光メモリ ディスク型 & チップ型
 - 分子素子
 - 分子コンピューター

3次元光メモリ

従来のDVDなどではディスクの厚さ (1.1mm) のうち
0.1%しか使っていない。

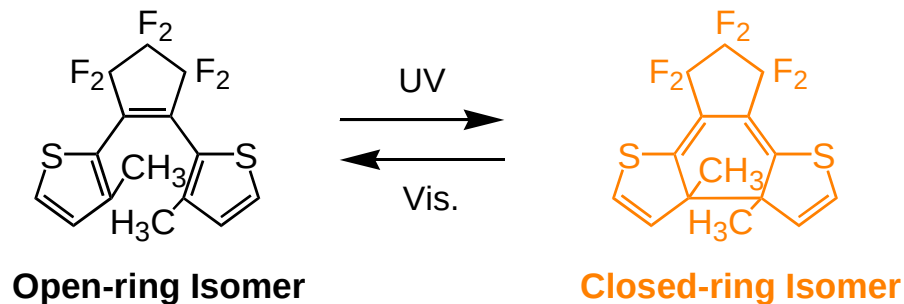
多層化→高密度化が可能

光照射で蛍光、屈折率等が変化

蛍光モード、ホログラム

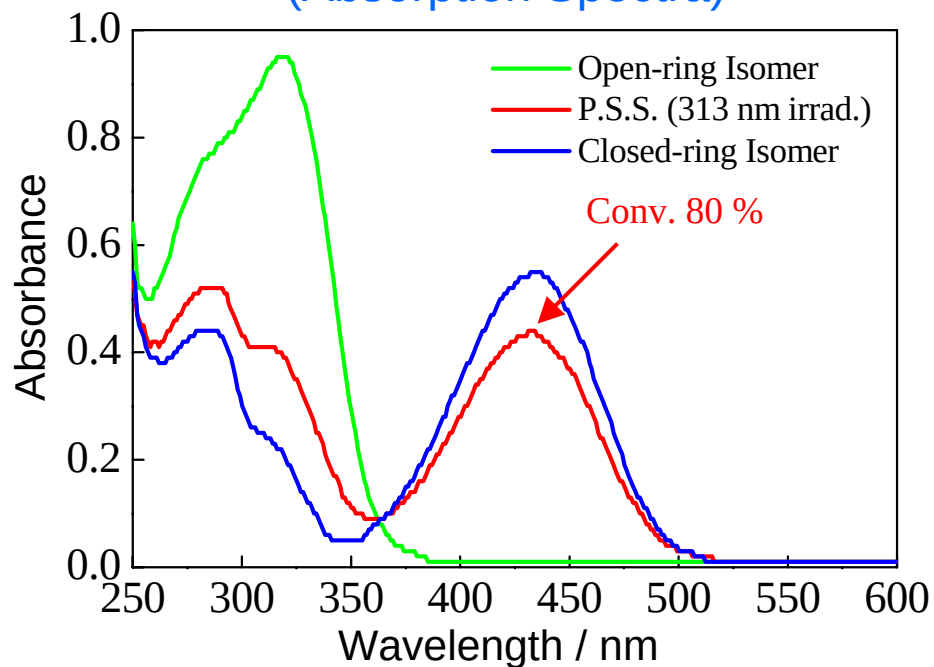
透明性、光透過性のある材料でないと使えない

→ 合金や半導体は不利



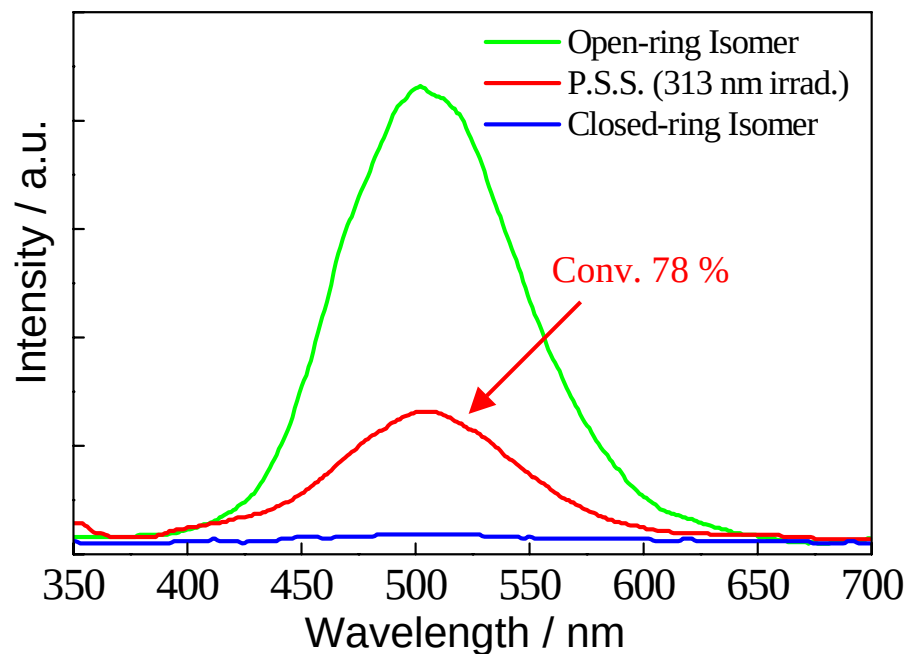
Photochromism in Solution

(Absorption Spectra)



$$\Phi_{o \rightarrow c} = 0.54, \Phi_{c \rightarrow o} = 0.37$$

(Fluorescence Emission Spectra)

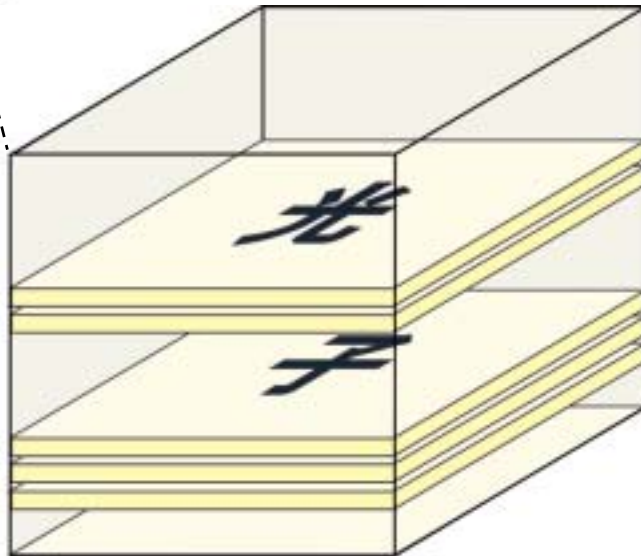
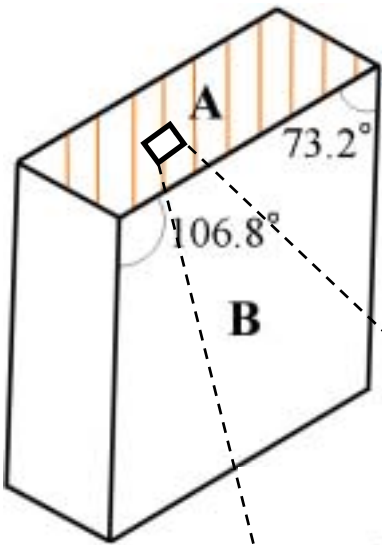


$$\Phi_f \text{ (Open-ring Isomer)} = 0.0073$$

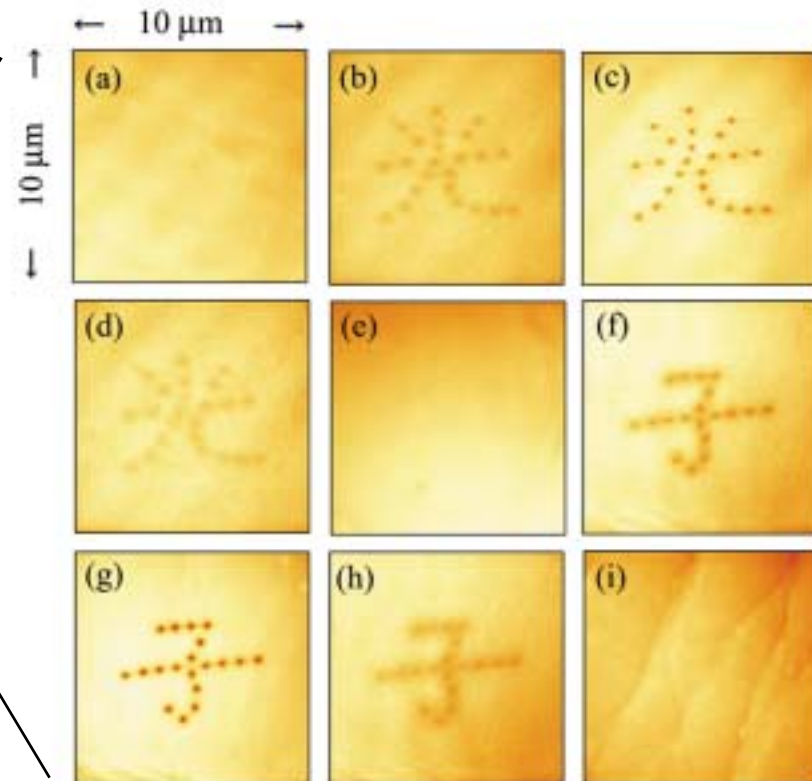
Solvent : Hexane, $C = 8 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex.}} = 313 \text{ nm}$, R.T.

3D Erasable Optical Recording

- Writing/Reading Laser : Ar ion laser (336-363 nm)
- Erasing Laser : Ar-Kr ion laser (488 nm)
- Writing Time : 10 ms • Image Intervals : $0.4\text{ }\mu\text{m}$



(Fluorescence Image)



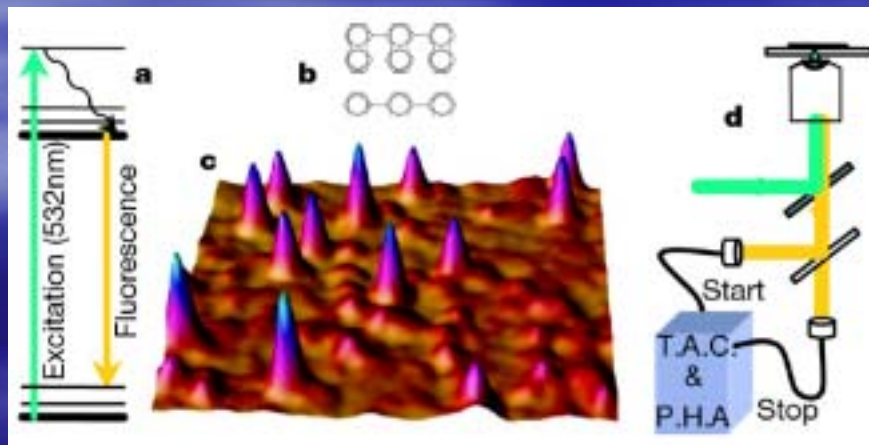
単一フォトクロミック分子の メモリー効果

究極のメモリー分子



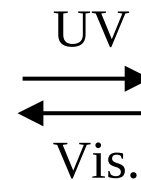
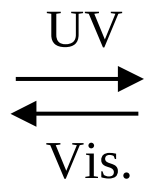
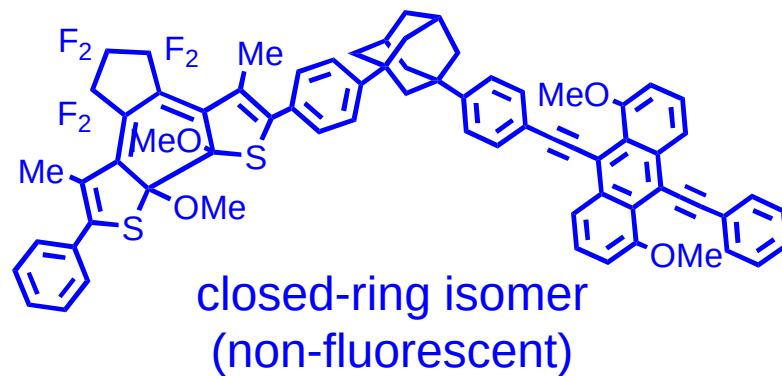
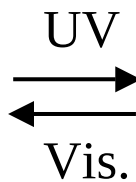
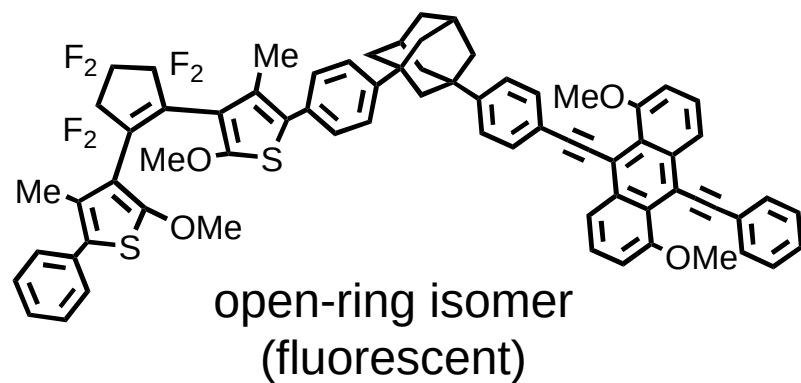
分子1つで光記録

検出方法 = 単分子蛍光検出



Moe/mer, Nature 2000

Photochromism ~ Fluorescence Spectra



(open-ring isomer)

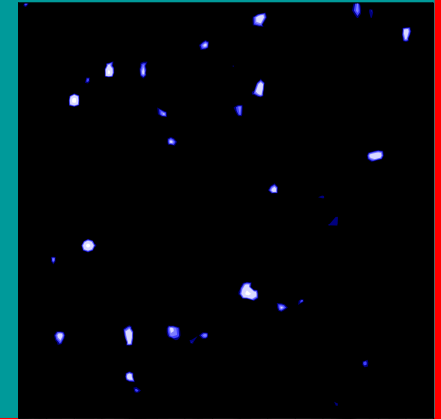
(closed-ring isomer)

(open-ring isomer)

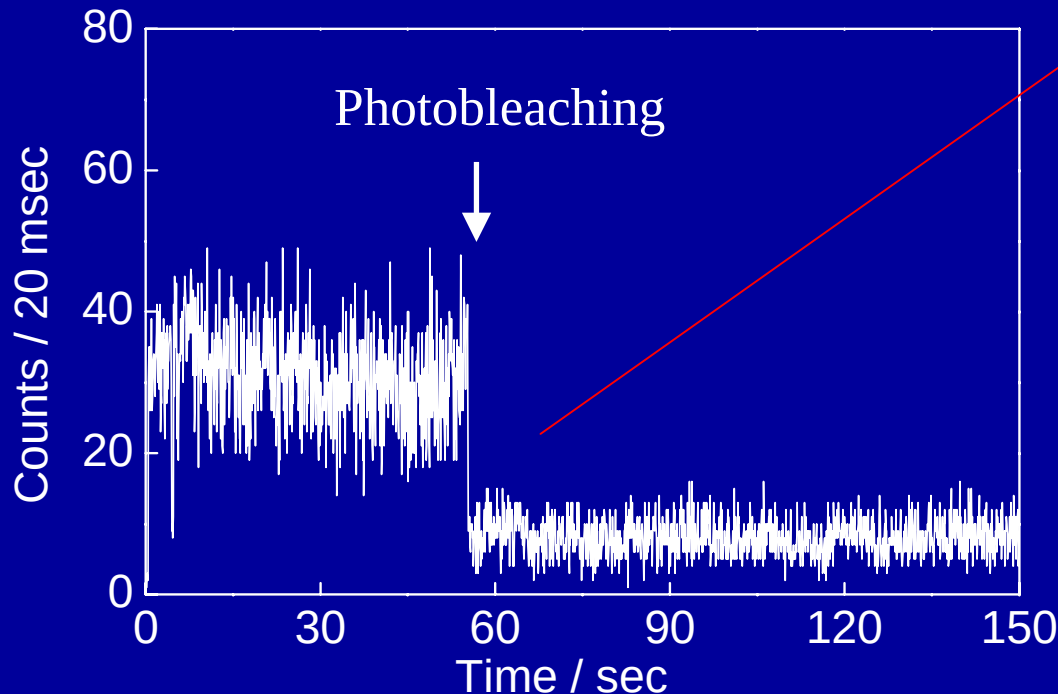
(closed-ring isomer)

単一分子測定の結果

レーザースキャン像 ⇒



1点の強度-時間依存 ↓



一段階でのPhotobleaching

＜約100分子に対する平均寿命＞

53.8 sec

(Excitation Cycles 10^6)

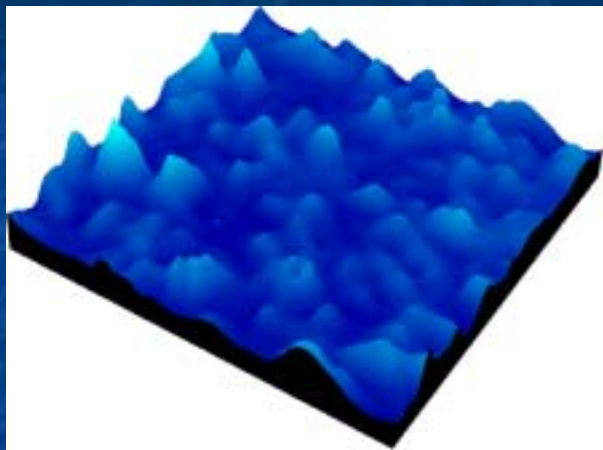
窒素雰囲気

Bin Time : 20 msec

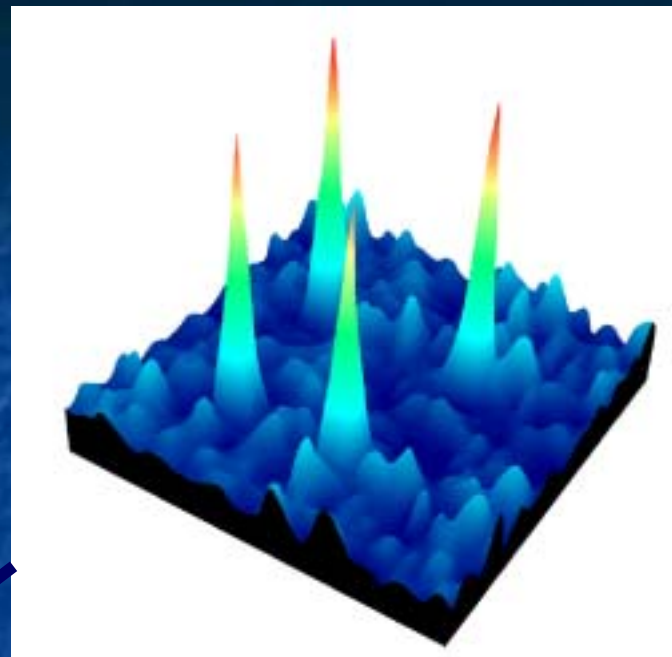
Excitation Wavelength : 488 nm

Excitation Power : 50 W/cm²

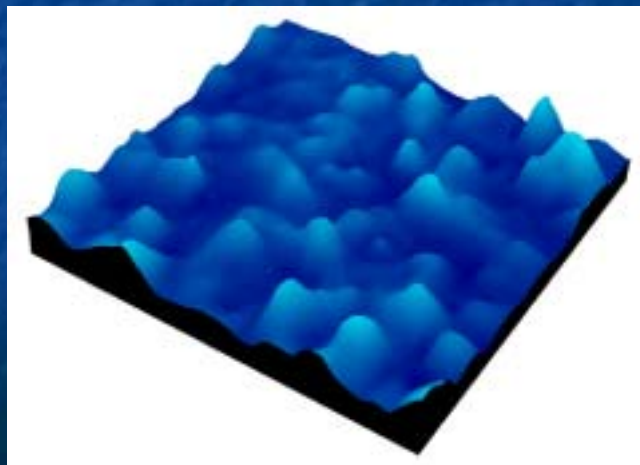
(円偏光励起)



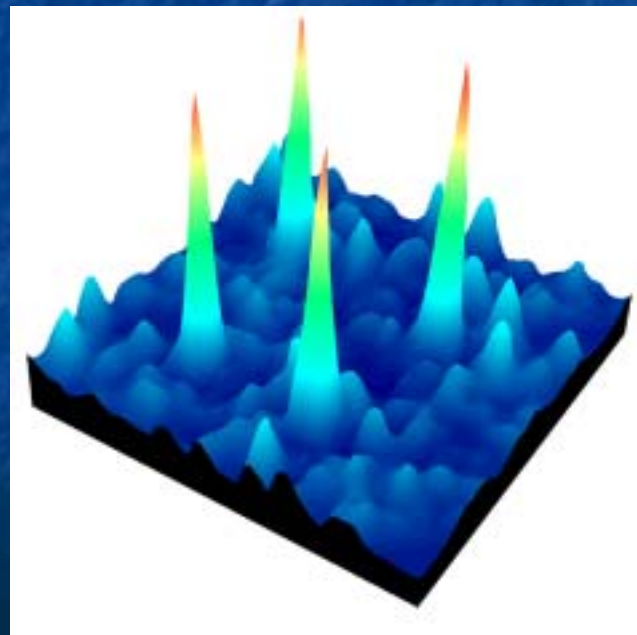
Vis.



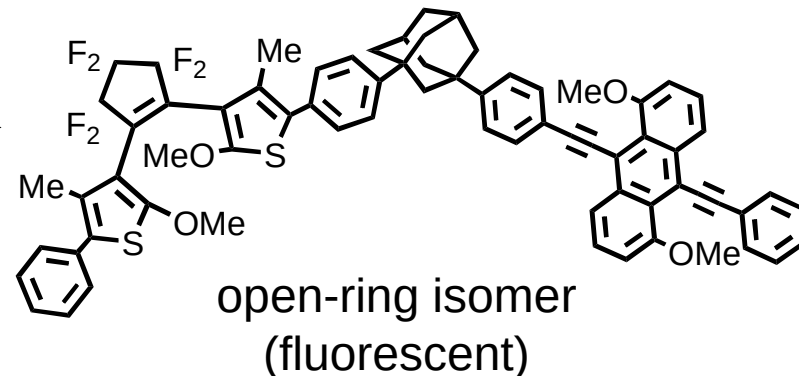
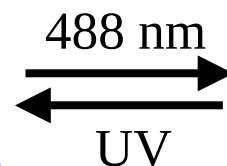
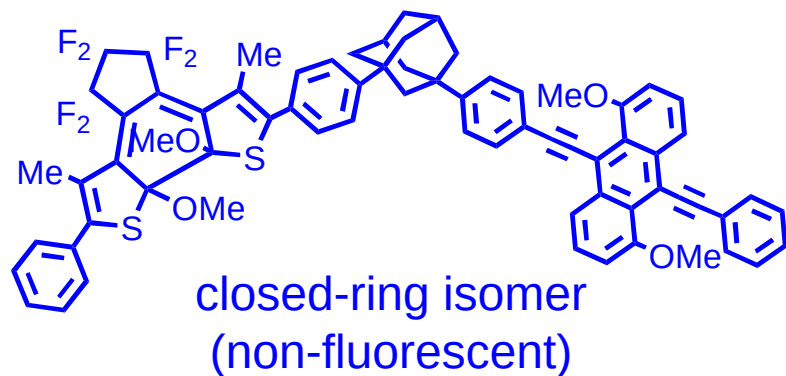
UV



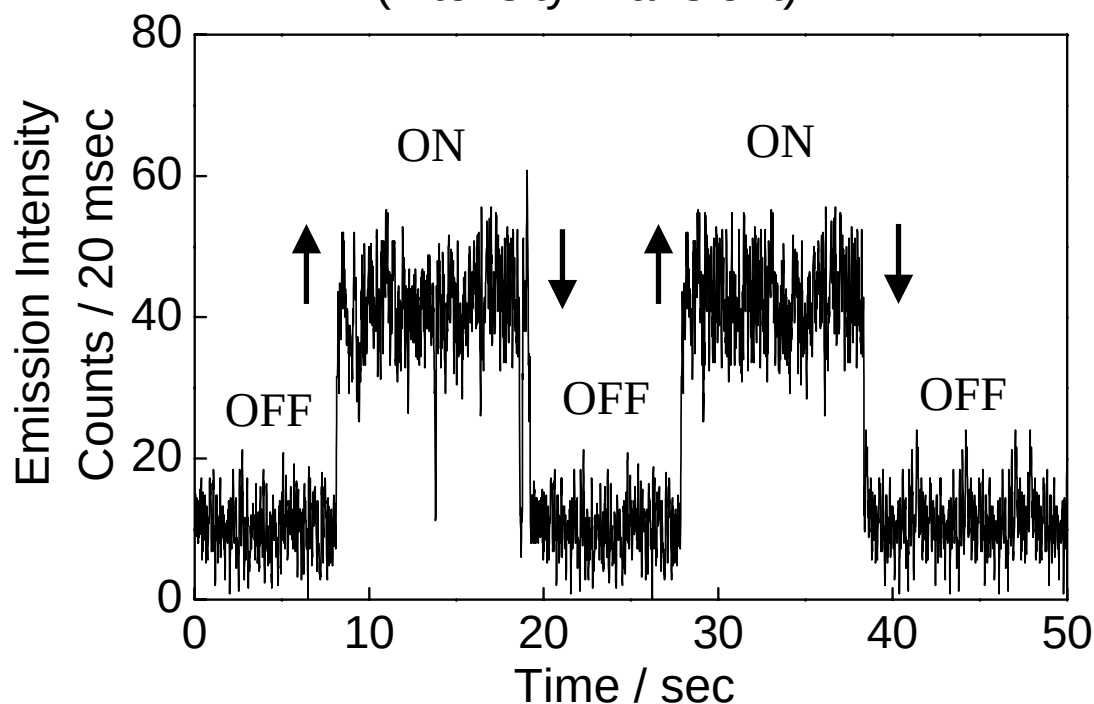
Vis.



Single Molecule Photochromism ~ Intensity Transient ~



(Intensity Transient)



N₂ atmosphere

Bin Time : 20 msec

Excitation Wavelength : 488 nm

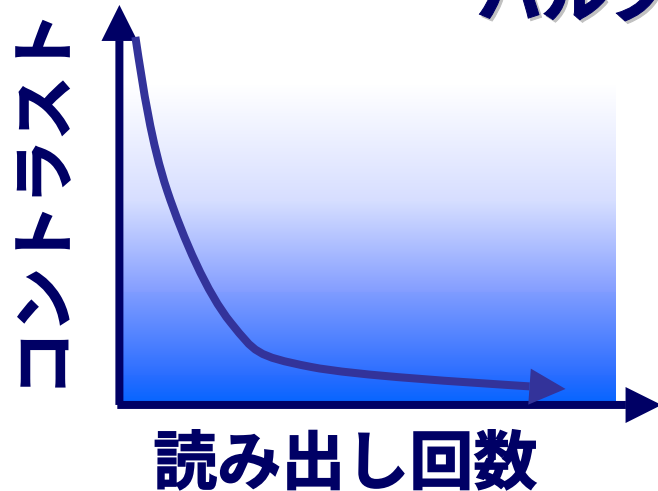
Excitation Power : 100 W/cm²

UV light : 325 nm : 27 μW/cm²

(Circular Polarized)

蛍光の繰り返し読み出しに伴う記録破壊とデジタル化

バルクシステム＝アナログ



繰り返し
読み出し

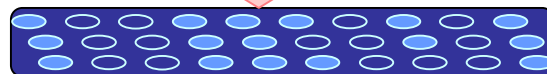
1 0 0 1 1 1 0 1 0 1



情報劣化



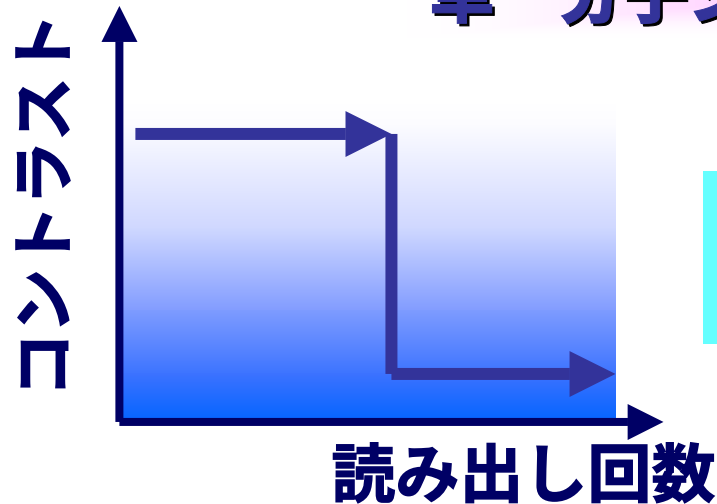
情報劣化



再生不能
非可逆劣化

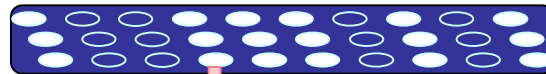


単一分子システム＝デジタル



繰り返し
読み出し

1 0 0 1 1 1 0 1 0 1



情報劣化



情報劣化

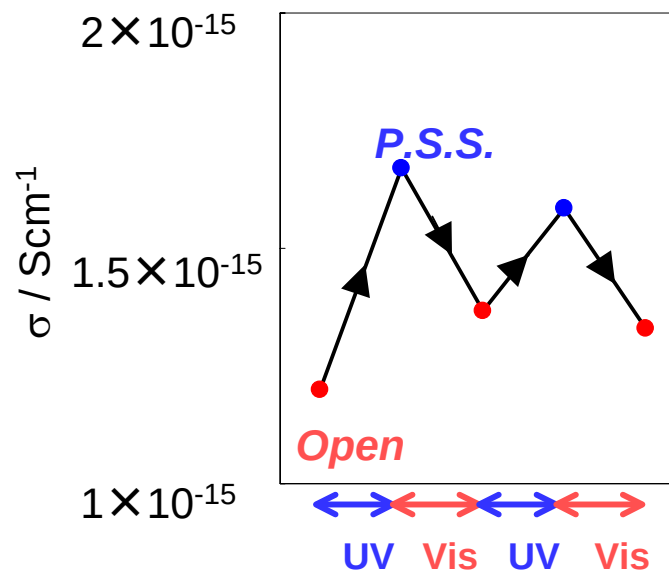
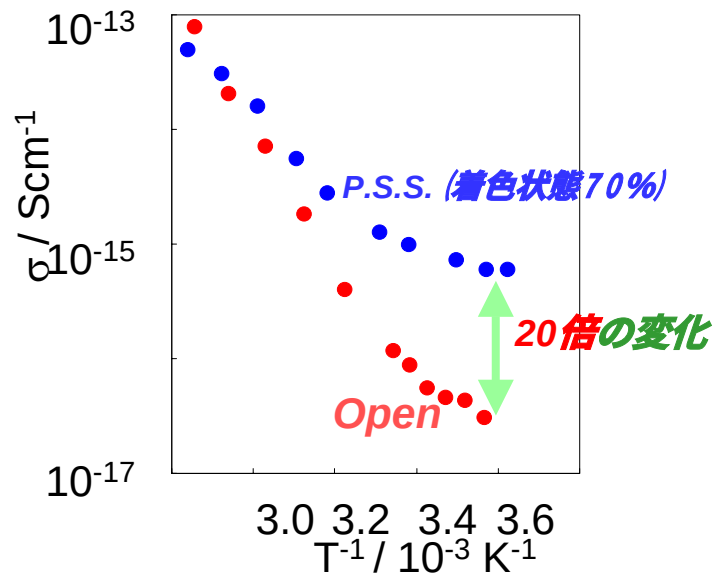
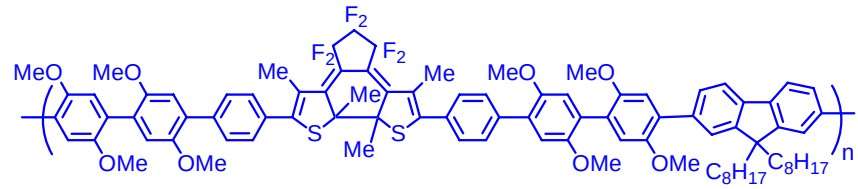
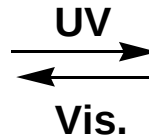
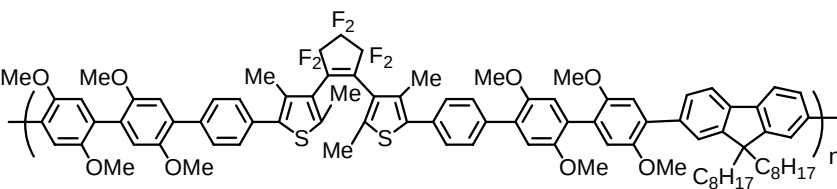


情報再生



単一分子情報処理：デジタル性＋冗長性＝高信頼性＆高耐久性

光による電気抵抗の可逆変化



- **単分子素子のメリットは？**

デジタル性、離散性、非線形性

高密度、低消費電力、安価