

ベンゼンクラスターが超高速デバイスになることを理論予測

～「クラスター分子デバイス」分野の開拓に期待～

ポイント

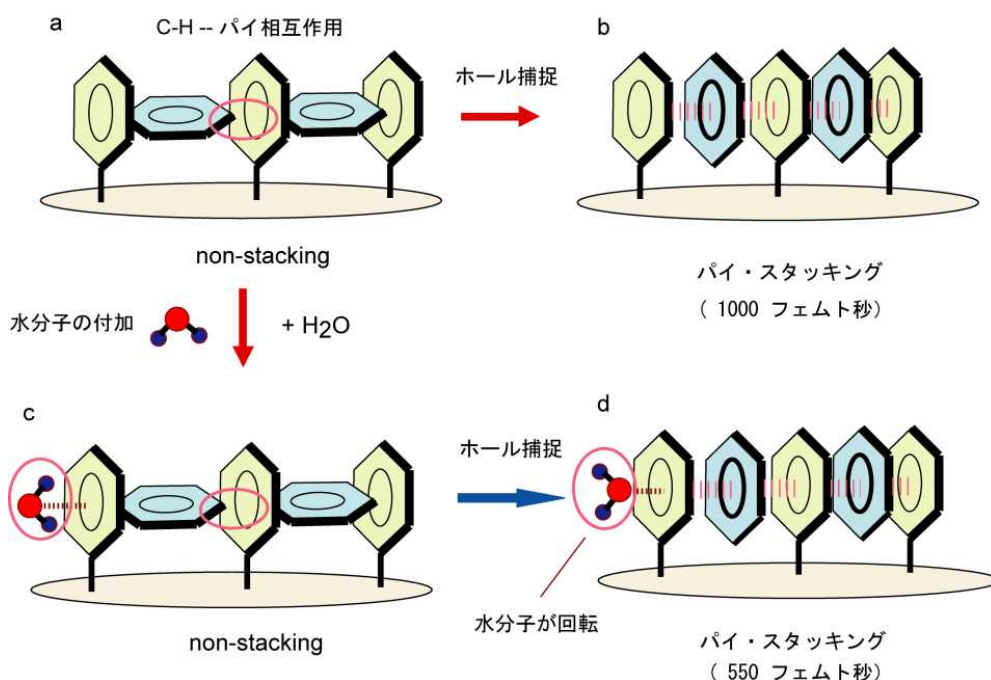
- ・少数の分子のかたまり（クラスター）が超高速な分子デバイスとして作用することを理論的に予測。
- ・クラスターに僅か一つの水分子を加えるだけで、分子デバイスとしての性能が飛躍的に向上。
- ・従来の単一分子デバイスの分野を発展させ、汎用性のある「クラスター分子デバイス」の分野を開拓。

概要

北海道大学大学院工学研究院の田地川浩人助教・川畑 弘学術研究員，同大学院総合化学院修士課程1年の井浦亮周氏らの研究グループは，少数の分子からなる分子クラスター*1（ベンゼンクラスター）が，超高速な分子デバイス*2（スイッチング素子）として作用することを理論的に予測しました。

半導体などの電子材料は通常，たくさんの分子が集まった分子集合体によって構成されています。最近では，その中の1分子を取り出した「単一分子デバイス」の分野も開発されつつあります。本研究では，開発したダイレクト・アブイニシオ分子動力学（AIMD）法を用いることで，数個の分子からなるクラスターが高速な分子デバイスとして作用することを，理論的に予測しました。さらに，このクラスターに水分子（ H_2O ）が一分子付加することによって，この性能が飛躍的に向上することを発見しました。

なお，本研究は英国時間2019年2月20日（水）公開のScientific Reports誌に掲載されました。



クラスター分子デバイスの作動メカニズムと，水分子添加による作動時間の短縮

【背景】

電子材料の高機能化は電子機器の省エネ化や高性能化のために重要です。その一つの方法として、分子間の相互作用を巧みに制御することで、分子の会合状態をコントロールする手法があります。パイ・スタッキング*³（積み重ね）相互作用とは、有機分子の芳香環（ベンゼン環などの環状の構造）の間に働く分散力であり、スタッキングの構造によって、電導性などの物性を変えることができます。パイ・スタッキング相互作用の例として、電荷移動錯体、励起状態錯体、カチオンダイマーなどが知られており、これらの錯体は、たとえば太陽電池が光を受けた初期の状態でも重要な役割を担います。ベンゼン分子は、パイ・スタッキングをする最も基本的な分子です。この分子が少数集まったものがベンゼンクラスターです。

これまで、ベンゼンクラスターが光を受けてイオン化した場合や、電気伝導で重要な役割をするホール*⁴を受け取った場合に、どのようなメカニズムで、どれくらい速くパイ・スタッキングするかは未解明でした。パイ・スタッキングのメカニズムをうまく電子材料に応用するためには、これらの情報が欠かせません。本研究では、ベンゼンクラスターのイオン化（ホール捕捉）後、パイ・スタッキングへ至る時間を理論計算により決定し、そのメカニズムを解明しました。

【研究手法】

量子化学と分子動力学を融合させた新たな計算法であるダイレクト・アブイニシオ分子動力学（AIMD）法を開発し、ベンゼンクラスターのイオン化（ホール捕捉）後のエネルギーと構造変化をフェムト秒*⁵と呼ばれる非常に小さな単位で追尾しました（図1）。

【研究成果】

ベンゼンクラスターが、光を受けてイオン化後のパイ・スタッキングへ至る反応時間を決定しました。ベンゼン2量体及び3量体の反応時間は、950及び1000フェムト秒と計算されました。これらの時間は、分子デバイスとして使える十分な速さを示しています。また、従来の単一分子デバイスは大気中の水や酸素に弱い欠点を持ちますが、クラスターの場合、水分子の存在により、パイ・スタッキングの反応が逆に加速することを発見しました（図2）。

【今後への期待】

クラスター分子デバイスの場合、容易にクラスターのサイズ（個数）を変えることができます。また、ベンゼンをチオフェンなどの他の分子へ置き換えることもできるほか、それらを混ぜた分子の組み合わせへの応用も可能かもしれません。この研究により、クラスター分子デバイスという新たな分野の開拓とともに、新しい機能を持つ電子材料の開発が期待されます（図3）。

論文情報

論文名	Water-accelerated π -Stacking Reaction in Benzene Cluster Cation（一個の水分子がパイ・スタッキング反応を加速する）
著者名	田地川浩人 ¹ 、井浦亮周 ² 、川畑 弘 ¹ （ ¹ 北海道大学大学院工学研究院、 ² 北海道大学大学院総合化学院）
雑誌名	Scientific Reports（ネイチャー・パブリッシング・グループの総合科学論文誌）
DOI	10.1038/s41598-019-39319-7
公表日	英国時間 2019年2月20日（水）（オンライン公開）

お問い合わせ先

北海道大学大学院工学研究院 助教 田地川浩人（たちかわひろと）

メール hiroto@eng.hokudai.ac.jp

URL <http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/eleemat/tachikawa/index.htm>

北海道大学大学院工学研究院 学術研究員 川畑 弘（かわばたひろし）

TEL 011-706-6749 メール kawabata@eng.hokudai.ac.jp

配信元

北海道大学総務企画部広報課（〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目）

TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092 メール kouhou@jimuhokudai.ac.jp

【用語解説】

- *1 分子クラスター … いくつかの分子が集まり、それらの一部もしくは全体が相互作用することによって得られる分子集団のこと。単分子や結晶とは異なり、構成する分子（原子）の個数に依存した独自の物性を有することが多い。
- *2 デバイス … 電子回路を構成する素子のこと。その機能が果たす手段や用途、制御する状態により、電子デバイス、半導体デバイス、光デバイス、分子デバイスなどがある。
- *3 パイ・スタッキング … パイ電子を有する有機化合物が、分子間の分散力により互いに積み重なった配置をとること。分子間の相互作用エネルギーは、パイ電子の数と密接な関係がある。有機分子ナノエレクトロニクスの集積技術において、最も重要な要因の一つである。
- *4 ホール（正孔） … 半導体などにおいて、マイナスの電荷をもつ電子が不足した状態を表す。電子が不足しているため、その部分は相対的にプラスの電荷をもつ穴があると理解することができる。
- *5 フェムト秒 … 時間の国際単位系（SI）の単位であり、それぞれ千兆分の一秒（ 10^{-15} 秒）を意味する。分子科学の研究分野では、フェムト秒は有効な時間領域の限界とされている。

【参考図】

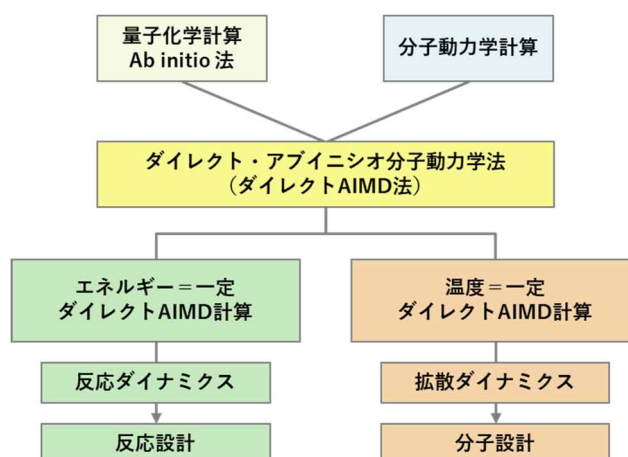


図1. ダイレクト・アブイニシオ分子動力学法（ダイレクト AIMD 法）の概念図

通常の量子化学計算（ab-initio法）は、分子の構造と電子状態に関して詳細な情報が得られるが、反応ダイナミクスなど、時間に関する情報は得られない。一方、分子動力学計算は、時間に対する構造変化を追うことができるが、電子状態の変化を伴った現象（化学反応など）を扱えない。ダイレクト AIMD法は、これら2つを融合したハイブリッドな方法であり、電子状態の変化を伴う反応を、量子化学のレベルで時間追尾することが可能である。エネルギー一定の条件下では反応ダイナミクスを、温度一定の条件下では拡散等の現象を取り扱える、汎用性のある方法である。

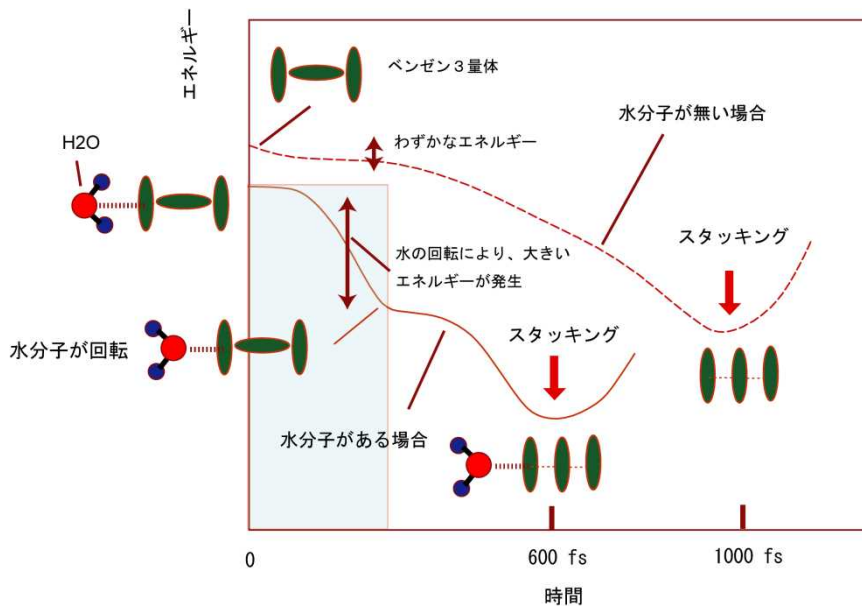


図2. 水分子がスタッキング反応を加速するメカニズム

水 (H_2O) がいない場合、ホール捕捉後、ベンゼン3量体はゆっくりスタッキングを起こす。 H_2O がある場合、ホール捕捉後、 H_2O が回転し、この H_2O の酸素原子がプラス電荷を持つベンゼン3量体（カチオン）に配向するため安定化エネルギーが発生する。この余剰エネルギーがベンゼン3量体（カチオン）のスタッキング反応を加速する。

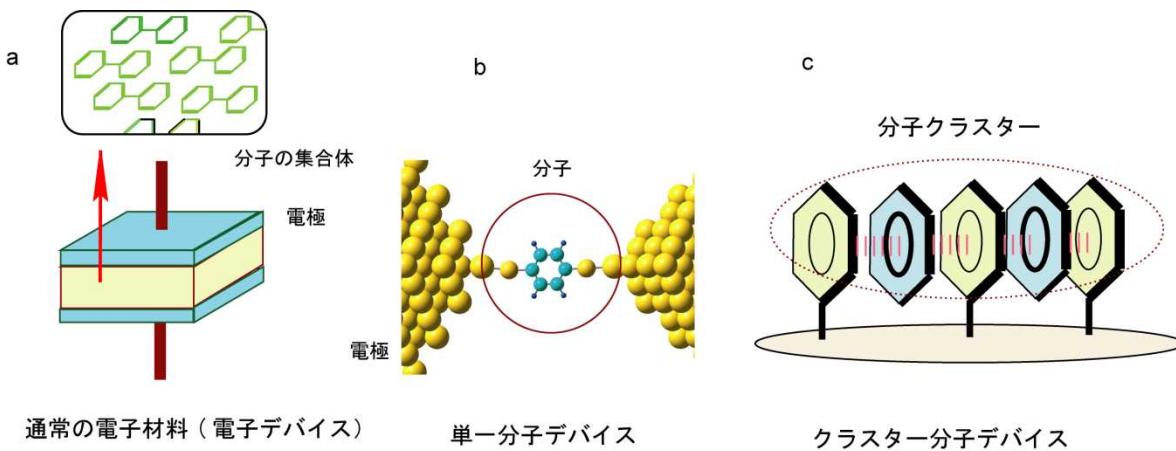


図3. クラスター分子デバイスの概念図

- (a) 通常の電子デバイス。多くの分子の集合体から構成されている。
- (b) 単一分子デバイス。2つの電極を分子でつないでいる。
- (c) クラスター分子デバイス。分子の個数（クラスターサイズ）や種類を変えることにより、異なる性能の分子デバイスを作ることが可能。