

光スイッチ分子の単分子電気伝導

(阪大産研¹、首都大院理工²、JST-さがけ³)谷口正輝^{1,3}、筒井真楠¹、高瀬雅祥²、伊與田正彦²、川合知二¹

[はじめに] ナノスケール分子デバイスの実現には、単分子デバイスの特性評価とデバイス作製プロセスの開発が求められている。我々は、ナノ加工と機械的破断接合(MCBBJ)を組み合わせたナノ MCBBJ を開発し[1]、コンダクタンスから電極に接続されている分子の数[1]、非弾性トンネル分光から電極に接続されている分子の種類[2]、単分子接合の寿命から接合の局所温度[3]を知ることができる。さらに、単分子接合の寿命から、単分子接合の形成メカニズムを明らかにし[4]、電極-分子接合部の安定性を評価する[5]ことができるようになった。このように、単分子デバイスの特性評価は、ここ数年間で飛躍的に進展した。一方、化学反応を援用した逐次的な自己組織化により、ナノ電極間に分子ワイヤーを配線する自己組織化配線法を開発し、分子長 30nm の光スイッチデバイスのデバイス特性を実証している[6]。しかし、自己組織化配線法では、1つの光スイッチデバイスを作製することは困難であり、また作製当時、ナノ MCBBJ の開発段階であったため、光スイッチ単分子のデバイス特性を評価することができていない。そこで、本研究では、光スイッチ単分子デバイスの特性を明らかにするため、ナノ MCBBJ を用いて単分子電気伝導計測を行った。

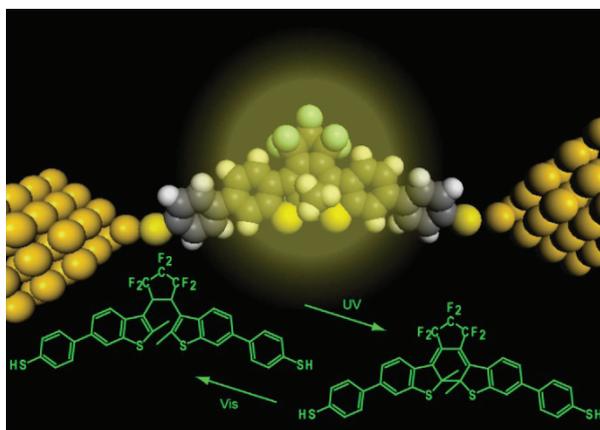


図1. 光スイッチ単分子接合のモデル図と光スイッチ分子の分子構造。

[実験] 光スイッチ分子として、自己組織化配線法で作製した光スイッチ分子デバイスと同じ分子骨格を持つジアリルエテン分子を用いた。ジアリルエテンのジヨード体と保護基修飾された4-ブロモベンゼンチオールを鈴木カップリング反応により、分子を合成した。

トリクロロベンゼンに溶解(約 10mM)した光スイッチ分子を金細線上に滴下し、ナノ MCBBJ により金細線を破断した後、室温・真空中で電気伝導計測を行った。なお、電気伝導度測定は、ナノ MCBBJ により金細線の破断・接合を繰り返し、破断していく過程(電極間を広げる過程)で行われた。電極の印加電圧は 0.2V で、電極間の引き離し速度は 6nm/s であった。

[結果と考察] 合成した光スイッチ分子のクロロホルム溶液の UV-Vis スペクトルを測定すると、388nm と 547nm に吸収極大が観察され、このピーク強度は可視光(532nm)を照射するとともに減少していった。一方、可視光照射後、UV(350nm)の照射時間とともに、ピーク強度は増加していった。光スイッチ分子の閉環体では、 π 電子が分子全体に非局在化するため

HOMO-LUMO ギャップ(DFT 計算値 : 1.5eV)が小さくなり、開環体では π 電子が局在化するため HOMO-LUMO ギャップ(DFT 計算値 : 2.2eV)が大きくなる。従って、UV-Vis 測定の結果から、合成した分子は、532nm の光照射で開環体になり、350nm の光照射で閉環体になることが分かった。

閉環体光スイッチ分子のナノ MCBJ への導入は、分子の溶液に UV 照射した状態で行われた。典型的なコンダクタンストレースを図 2a に示す。分子を導入しなければ、 $1G_0$ (G_0 : 量子化コンダクタンス) のみに、金の単原子接合の形成を示すコンダクタンスプラトーが観察された。分子を導入後、 $1G_0$ の他に $4mG_0$ 付近にコンダクタンスプラトーが頻度よく観察された。354 のコンダクタンストレースから作成されたコンダクタンスヒストグラムを図 2b に示す。図から明らかのように、 $4mG_0$ 付近にコンダクタンスピークが観察された。従って、閉環体の単分子接合のコンダクタンスは、 $4mG_0$ であると考えられる。

閉環体の単分子接合を保持した状態で 532nm のレーザー光を電極中心部に照射したが、現在のところ、光スイッチ機能は得られていない。これは、分子長程度(約 2nm)の電極ギャップには効果的に光が照射されていないためと考えられる。

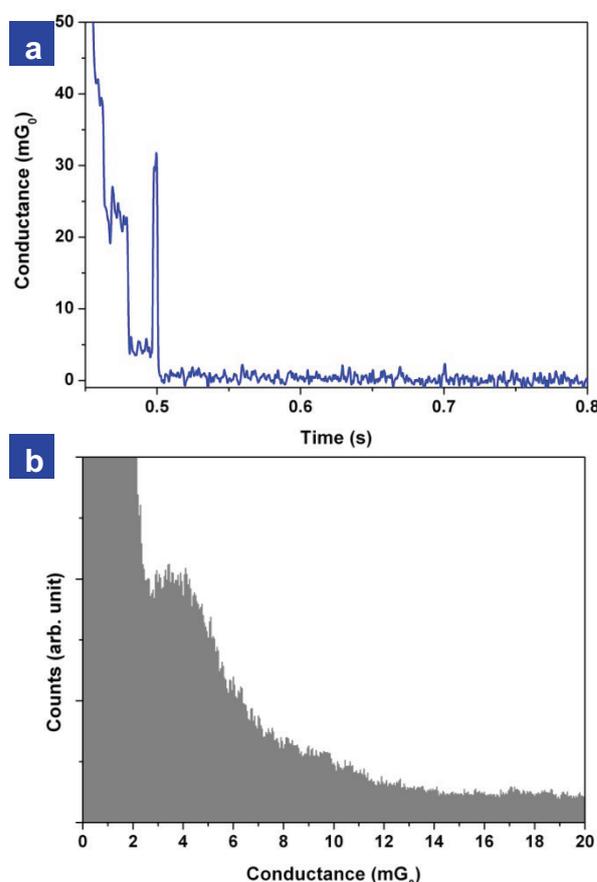


図 2. 光スイッチ分子 (閉環体) 接合の電気伝導特性。(a) 典型的なコンダクタンストレースと (b) コンダクタンスヒストグラム。

[参考文献]

1. M. Tsutsui, K. Shoji, M. Taniguchi, and T. Kawai, **Nano Lett.** 8 (2008) 345-349.
2. M. Taniguchi, M. Tsutsui, K. Yokota, and T. Kawai, **Nanotechnology**, *in press*.
3. M. Tsutsui, M. Taniguchi, and T. Kawai, **Nano Lett.** 8 (2008) 3293-3297.
4. M. Tsutsui, M. Taniguchi, and T. Kawai, **Nano Lett.** 9 (2009) 2433-2439.
5. M. Tsutsui, M. Taniguchi, and T. Kawai, **J. Am. Chem. Soc.** 131 (2009) 10552-10556.
6. M. Taniguchi, et al., **J. Am. Chem. Soc.** 128 (2006) 15062-15063 (Communication).