

単一 π スタック分子接合の電子伝導特性

(東工大院・理工¹, 東大院・工²) ○木口学¹, 高橋雄太¹, 山内祥弘², 村瀬隆史²,
藤田誠², 多田朋史², 渡辺聡²

序) π 共役分子が積層した π スタック系の電子伝導は、有機 FET などの有機電子材料、有機伝導体、ポリマーなどの材料系、DNA などの生体系などの様々な系において重要な電子輸送過程である。これまでバルクの π スタック系の電子輸送特性に関しては多くの研究が行われ、詳細が明らかとなっているが、 π スタック間の電子輸送特性を単分子レベルで計測した例はなく、その素過程は明らかとはなっていない。それは、電極間に π 共役分子を狙った枚数、制御された形でトラップさせ、伝導度計測を行うことが困難であるからである。最近、我々はベンゼンを用いて、金属電極間に単分子をトラップさせ、その伝導特性を解明することに成功した[1]。一方、東大の藤田グループは図 1 に示すようにかご型分子を用いることで、 π 共役分子を制御された形で積層させた超分子を合成することに成功した[2]。そこで、本研究では、この 2 つの技術を組み合わせることで、 π スタック間の電子輸送特性を単分子レベルで解明することを目的とした。

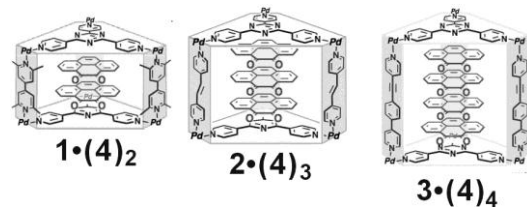


図 1. 実験に用いた π 積層分子

実験結果) 実験は 3mM の π スタック分子を含む水溶液中で STM を用いて Au 接合を形成、破断を繰り返し、破断過程における伝導度変化を計測した。図 2 には π 共役分子を 2 枚積層した π スタック分子を含む溶液中で Au 接合を破断させた際に観測された Au 接合の伝導度変化を示す。金単原子接合に対応する $1 G_0$ に加え、 $6 \times 10^{-4} G_0$ に単分子接合形成に対応するステップが観測された。多数の単分子接合について伝導度計測を行い、最終的に単分子接合の伝導度を $6 \pm 3 \times 10^{-4} G_0$ と決定した。

π スタック分子から中心の π 共役分子を取り出した”かご

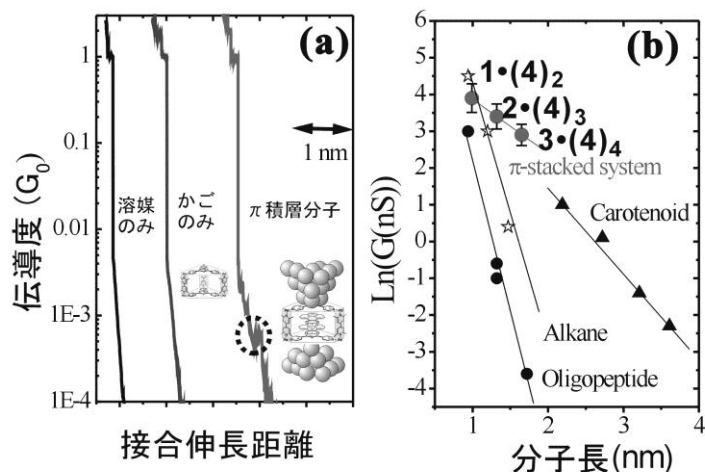


図 2. (a) π 積層分子溶液中における Au 接合の伝導度変化 (b) 単分子接合の伝導度の分子サイズ依存性.

分子”で同様の計測を行うと単分子接合形成に由来するステップは観測されず、伝導度は検出限界以下であった。つづいて、積層分子の数を2, 3, 4枚と変えたπスタック分子について単分子接合の伝導度計測を行い、単分子接合の伝導度の分子サイズ依存性を調べた。その結果、分子サイズの増加に伴って単分子接合の伝導性は減少した。以上の結果は、電子がπスタックを経由して伝導していることを示している。図2(b)には代表的な共役、非共役分子を用いた単分子接合の伝導度の分子サイズ依存性を示した。今回のπスタック分子では、伝導度のサイズによる減衰が他の系と比較して小さく、πスタック系の優れた電子輸送特性が明らかとなった。

続いて、単一πスタック分子接合の構造を調べるため、単分子接合におけるギャップ間隔とπスタック分子サイズの

関連を調べた。ギャップ間隔は、分子溶液において金属接合を伸長する過程において、金属接合が破断した状態から、最終的に単分子接合が破断するまでに引き延ばした距離として求めた。図3(a)は多数の単分子接合を作製して求めたギャップ間隔のスタック分子数依存性を示したものである。分子サイズの増加に従って、ギャップ間隔はおおよそ0.25nmずつ増大した。この0.25nmという値はちょうどπ積層分子間の距離に対応し、πスタック分子は、図3(b)に示すように上下のパネル面で金属電極に接続した構造をとっていることが明らかとなった。

以上、かご構造を利用したπスタック分子に対して単分子伝導度計測を適用することで、様々な分野で重要な電子輸送過程であるπスタック間の電子輸送特性を単分子レベルで解明することに成功した。そして、πスタック系の優れた電子輸送特性も明らかとなった。

参考文献

- [1] **M. Kiguchi**, O. Tal, S. Wohlthat, F. Pauly, M. Krieger, D. Djukic, J. C. Cuevas, J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 046801.
 [2] Y. Yamauchi, M. Yoshizawa, M. Akita, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 960–966.
 [3] **M. Kiguchi**, T. Takahashi, Y. Takahashi, Y. Yamauchi, T. Murase, M. Fujita, T. Tada, S. Watanabe, *Angew. Chem. Int. Ed* **50** 5708-5711 (2011), selected as *Hot paper*, Cover picture, *Highlight in Nature Asia Materials*

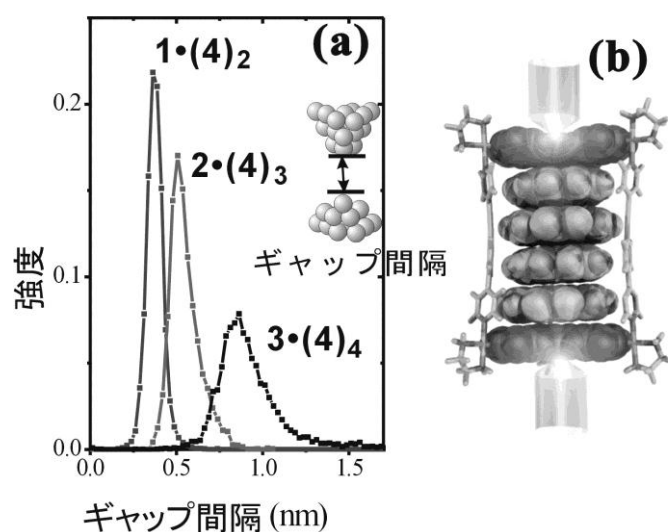


図3. (a) 単一π積層分子接合におけるナノギャップ間隔の分子サイズ依存性 (b)構造モデル.