

## 単一分子接合の化学

(東工大院・理工) 木口学

**序)** 単分子を電極間に架橋させた単分子接合は分子エレクトロニクスへの応用が期待され注目を集めている。ここで、単分子接合を改めて見てみると、ナノスケールの1次元構造体であること、2つの分子—金属接合界面を有する構造体であることに気づく。これら構造的な特徴により、単分子接合では、孤立分子やバルクとは異なる物性の発現が期待出来る。また単分子接合は電極まで含めた新しい分子の物質相として考えることも出来る。我々は、この魅力あふれる単分子接合に対し、制御された系の作製、原子・電子構造解析、そして新規物性探索という三位一体のアプローチで研究を展開し、単分子接合に特徴的な物性の探索およびその物性発現機構の解明を行ってきた[1]。

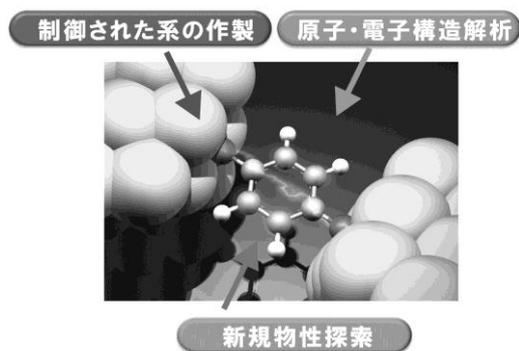


図 1. 単分子接合への三位一体のアプローチ

**制御された系の作製：** 単分子接合の作製に際し、我々は単分子接合の機械的安定性および伝導性に決定的な影響を与える金属と分子の接合界面に着目した。これまでのほとんどの研究において、金属と分子の接合界面には Au-S が用いられてきた。Au-S は安定な共有結合を形成するが、電気的な接続は悪く、抵抗として作用してしまうという課題があった。我々は STM や自作の装置(MCBIJ)を用いて、新規金属—分子接合部位の開拓を行った。その結果、Pt-S をはじめとする 20 種類以上の接合部位の開拓に成功した。電極を Au から Pt などの遷移金属にすることで、単分子接合の安定性、伝導性が向上することを明らかにした。また、ベンゼンや C<sub>60</sub> などの  $\pi$  共役分子を電極に直接接続することで、単分子接合が金属単原子接合同程度の極めて高い伝導性を示すことに明らかにし、direct binding 法を新たに開拓した[2]。

**原子・電子構造解析：** 単分子接合研究における大きな課題は、架橋した分子を直接観測することが難しいことである。多くの研究では接合破断時の電気伝導度変化から、単分子接合の伝導度を議論している。このため、実験の再現性を含め課題が多い。我々は、非弾性トンネル電子分光(IETS)を用いた架橋分子種の規定法、ショットノイズと電気伝導度の同時計測を用いた架橋分子数の決定法を新たに開拓した。一例としてピラジン単分子接合スイッチの例を示す。図 2 は Pt 電極間距離を変調させた際の、ピラジン単分子接合の電気伝導度変化である。電極間距離を変調させることで、分子が斜めに架橋した高伝導度状態、そして、分子が水平に架橋した低伝導度状態の 2

値の間をスイッチした。2つの状態における単分子接合の構造は IETS, 伝導度計測、理論計算により決定し、スイッチングのメカニズムを解明できた。以上は超高真空、極低温における実験であるが、最近では金属ナノギャップ間に形成される光増強場を利用した SERS を用いることで、室温にて単分子接合のダイナミックな動きを捉えることにも成功している。

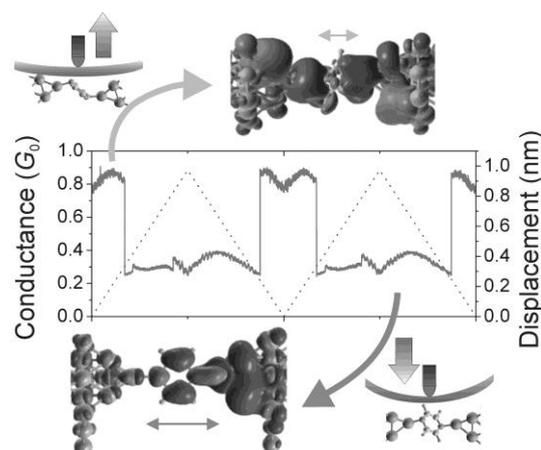


図 2. Pt 電極に架橋したピラジン単分子を利用した単分子スイッチ

**新規物性探索:** 単分子接合研究における大きな目標は単分子接合に特徴的な物性を発現することにある。我々は、バルクで絶縁体であるベンゼンが、単分子接合では金属並の伝導性を示すことや、バルクで不活性な Au が単原子接合では特異的に水素を解離吸着することなどを明らかにしてきた。最近では、以上の単分子計測技術を用いて、電子輸送の基礎過程を解明する研究にも展開している[3]。図3に示すように $\pi$ 分子を積層させた $\pi$ スタック超分子を用いることで $\pi$ 分子間の電子輸送過程を、また Au イオンを内包した Au イオンクラスターを用いることで金属イオンワイヤ内の電子輸送過程を単原子・単分子レベルで解明することにも成功している。

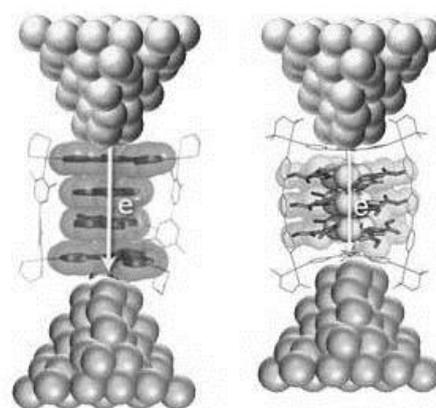


図 3.  $\pi$ スタック単分子接合およびイオンワイヤ

**謝辞:** 単分子接合の研究は北海道大学理学研究院化学部門村越敬教授のもとで、はじめた研究である。共同研究者の村越教授および研究室の学生、ライデン大学 Ruitenbeek 教授、東京大学藤田誠教授、東京大学渡邊聡教授、多田朋史准教授、東京工業大学理工学研究科化学専攻の学生に謝意を申し上げる。

### 参考文献

- [1] M. Kiguchi, S. Kaneko, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 2253 – 2267 (2013).
- [2] M. Kiguchi, J. M. van Ruitenbeek *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 101, 046801 (2008).
- [3] M. Kiguchi, M. Fujita, T. Tada, S. Watanabe *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed* 50, 5708-5711 (2011), *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 6202-6205 (2013).