

4B17

自己集積化したパイスタック分子の電荷輸送特性

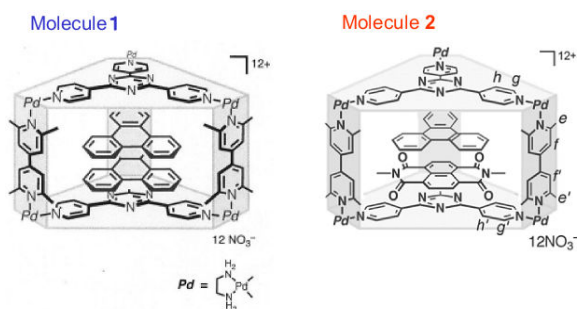
(東工大院・理工 1, 東大院・工 2) ○ 藤井 慎太郎¹, 金 相殷¹,
木口 学¹, 大須賀 孝史², 村瀬 隆史², 藤田 誠²

Charge Transport through Self-Assembled π -Stacked Molecules

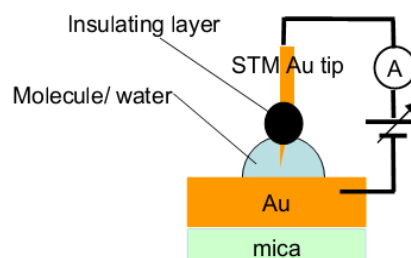
(Tokyo Inst. of Tech. 1, Tokyo Univ. 2) ○ S. Fujii¹, S. Kin¹, M. Kiguchi¹,
T. Osuga², T. Murase², M. Fujita²

【序】

π 共役分子が集積化した π スタックを介した電気伝導は、有機エレクトロルミネセンスや有機太陽電池などの有機電子デバイス中の電荷輸送過程において重要な役割を担っている。これまで、我々の研究グループでは、単分子レベルでの電荷輸送に着目し、かご型骨格中に自己集積化した π スタック分子 [1] の電気伝導特性を報告してきた [2]。これまでの研究ではホモ積層した対称型パイスタック分子が注目されてきたが、本研究では二種類のパイ共役分子（トリフェニレンおよびナフタレンジイミド）がヘテロ積層した非対称型のパイスタック分子（図 A） [3] を介した電荷輸送特性の解明を目的とした。



図A. かご型骨格中に自己集積化したパイスタック分子、(1) ホモ積層 (2) ヘテロ積層



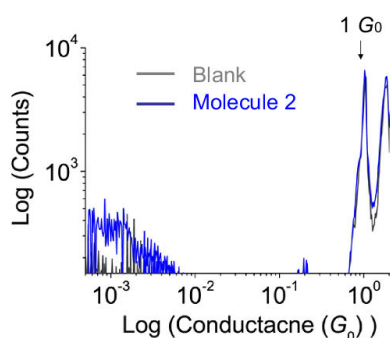
図B. 電気伝導度計測セットアップの模式図

【実験】

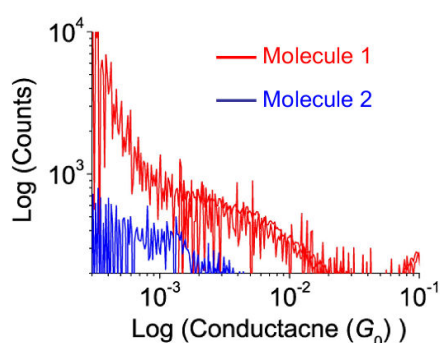
マイカ上に金を真空蒸着し、約 350°C で 2 時間アニーリングすることで金基板を作製した。この金基板に目的分子の 0.5~5mM 水溶液を滴下し、溶液環境下、絶縁膜でコートした金探針と金基板の点接触と破断を繰り返すことで、分子接合の作製を行った (図 B)。ブランクテストとして、目的分子を含まない純溶媒環境下で同様の単原子接合の作製も行った。電気伝導度は印加電圧 20-50mV で計測した。

【結果と考察】

図Cに2220回の電気伝導度計測から構築されたブランクおよび分子(2)のコンダクタンスヒストグラムを示す。黒線で示すように、ブランクでは金の単原子接合の形成に対応する $1 G_0$ ($G_0 = 2e^2/h$, $e =$ 電気素量、 $h =$ プランク定数)のピークが観察され、 $1 G_0$ 以下のコンダクタンス領域には優位なコンダクタンス分布は見られなかった。一方、青線で示すように、分子(2)の存在下では $1 G_0$ 以下のコンダクタンス領域に、分子接合形成に由来すると考えられるコンダクタンス分布が観察された。図Dに $3 \times 10^{-4} \sim 10^{-1} G_0$ 領域を拡大したコンダクタンスヒストグラムを示す。分子(1)および分子(2)は、それぞれ $\sim 10^{-2} G_0$ および $\sim 10^{-3} G_0$ の領域に優位なコンダクタンス分布が確認できる。



図C. ブランク(黒線)および分子2(青線)のコンダクタンスヒストグラム、2220回の電気伝導度計測から構築、(100 bins per decade)

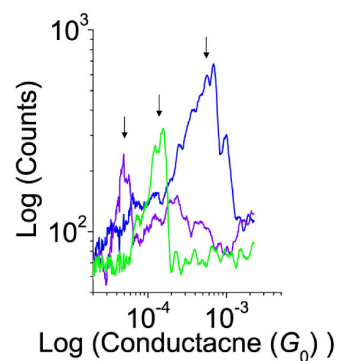


図D. 分子1(赤線)および分子2(青線)のコンダクタンスヒストグラム、2220回の電気伝導度計測から構築、(100 bins per decade)

分子(2)について、 $\sim 10^{-3} G_0$ の領域に注目してコンダクタンスヒストグラムを精査すると、 $5 \times 10^{-5} G_0 \sim 10^{-3} G_0$ の領域に複数のピーク構造を持つことが分かる。その原因として、(i)架橋分子数の違い、(ii)金電極と分子の結合様式の違い、(iii)電子ドナーであるトリフェニレンおよび電子アクセプターであるナフタレンジイミドの、印加バイアス方向に対する積層順序の違い(整流特性)などが考えられる。当日は、走査型トンネル顕微鏡によるパイスタック分子の表面構造観察の結果も踏まえ、これらの解釈について議論したい。

【文献】

- [1] Y. Yamauchi, M. Yoshizawa, M. Akita, M. Fujita, "Engineering Double to Quintuple Stacks of a Polarized Aromatic in Confined Cavities" *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 960-966
- [2] M. Kiguchi, T. Takahashi, Y. Takahashi, Y. Yamauchi, T. Murase, M. Fujita, T. Tada, S. Watanabe, "Electron Transport through Single Molecules Comprising Aromatic Stacks Enclosed in Self-Assembled Cages" *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 5708-5711. M. Kiguchi, J. Inatomi, Y. Takahashi, R. Tanaka, T. Osuga, T. Murase, M. Fujita, T. Tada, S. Watanabe, "Highly Conductive $[3 \times n]$ Gold-Ion Clusters Enclosed within Self-Assembled Cages" *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 6202-6205.
- [3] T. Murase, K. Otsuka, M. Fujita, "Pairwise selective formation of aromatic stacks in a coordination cage" *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 7864-7865.



図E. 分子2のコンダクタンスヒストグラム、それぞれ111回の電気伝導度計測から構築、(100 bins per decade)