

## 単分子接合における金属-分子接合界面の構造解析

(東工大院・理工) ○木口学, 金子哲, 村井大午

(Tokyo Institute of Technology) Manabu Kiguchi, Satoshi Kaneko, Daigo Murai

**序：** 対向した金属電極間に単分子を架橋させた単分子接合は単分子に素子機能を賦与する単分子素子への応用が期待され注目を集めている。また、単分子接合は二つの金属-分子接合界面を有する低次元ナノ構造体であり、孤立分子や結晶などの分子集合体では観測されない特異的な物性の発現も期待できるので、新規物性探索またそのデバイス利用の点からも単分子接合は興味深い研究対象である。以上の背景から、様々な単分子接合について伝導度計測が行われ、最近ではダイオード、スイッチ特性も報告されるようになってきた[1,2]。一方、多くの研究では、単分子接合の原子・電子構造を規定せず単に電気伝導度から議論されることが多い。特に単分子接合では金属-分子接合界面の構造が、単分子接合の物性に決定的な影響を与えるので、接合界面の構造の解明は重要である。そこで本研究では、表面増強ラマン散乱(SERS)と電流-電圧特性( $I$ - $V$ )の同時計測により、接合界面の構造を決定出来る単分子分光法の開拓を行った。単分子接合では分子が金属ナノギャップにトラップされており、ギャップ間に形成される光増強場を利用するには最適な構造となっている[3]。

**実験結果：** 単分子接合の SERS と  $I$ - $V$  の同時計測は図 1 に示すような自作の Mechanically controllable break junction(MCBJ) システムと顕微ラマン分光システムを組み合わせた装置で行った。

図 2 にベンゼンジチオール(BDT)存在下で Au 接合を破断した際の接合の伝導度と SERS の同時計測結果を示す。BDT 単分子接合の伝導度は  $0.01 G_0(2e^2/h)$  であり、ちょうど単分子接合を形成した時に SERS が著しく増強されていることが分かる。図 3 には多数の接合について計測した結果をまとめた。図 3a は接合の  $I$ - $V$  曲線のヒストグラムである。三

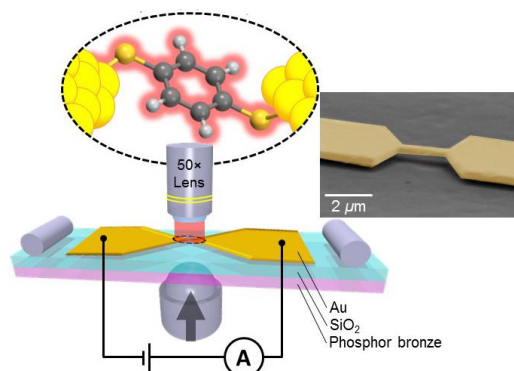


図 1. 構築した単分子接合の SERS と  $I$ - $V$  の同時計測システム。

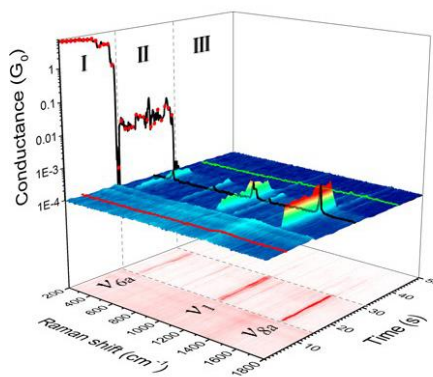


図 2. 接合破断過程における伝導度と SERS の同時計測結果。

つのバンドが観測された。それぞれを平均化した  $I$ - $V$  曲線について、電子が1つの分子軌道を経由していることを仮定したモデルを用いて解析することで、金属と分子の電子的カップリング強度を見積った。得られたカップリング

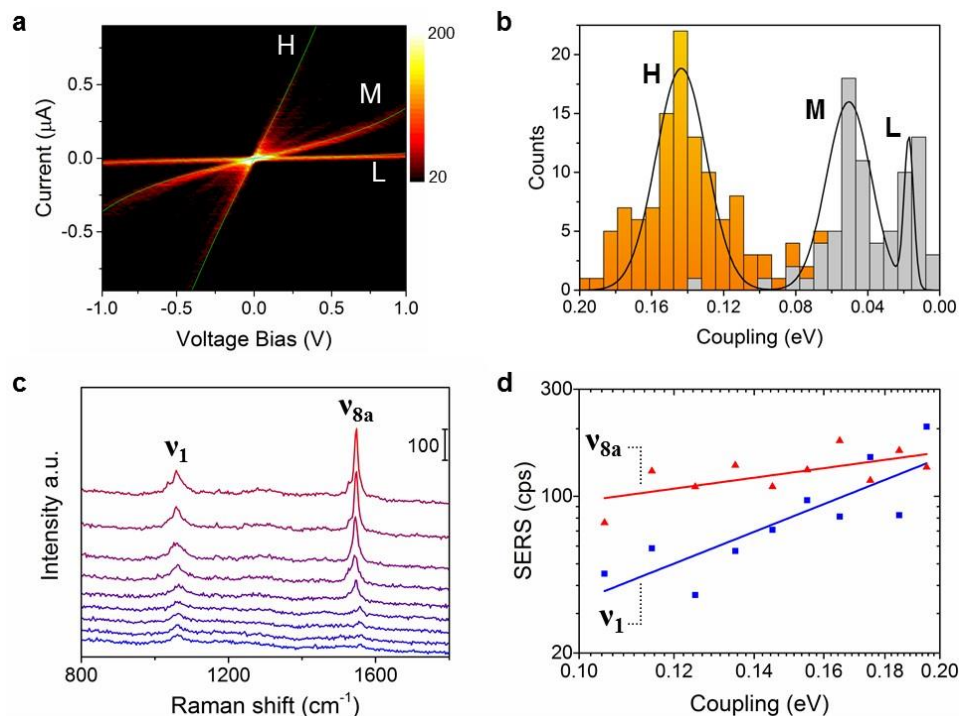


図 3. BDT 単分子接合の SERS と  $I$ - $V$  の同時計測結果のまとめ。

強度と伝導度を理論計算結果と比較することで、 $I$ - $V$  ヒストグラムで観測された三状態は、カップリング強度が大きい順に bridge, hollow, atop に帰属することができた。図 3c は SERS をカップリング強度の順に並べたものである。カップリングが強くなるに従い、SERS 強度が強くなった。その結果をまとめたものが図 3b になる。興味深いことにカップリングの最も大きな bridge サイト(H)でのみ SERS が観測された。さらに、図 3(d)に示すように、SERS 強度がカップリング強度のべき乗で増加し、またべき乗の値が振動モードによって異なることが明らかとなった。観測された SERS 強度とカップリングの関連性は単分子接合のラマン散乱強度の増強に光誘起電荷移動プロセスが関与していることを示している。

以上、本研究では SERS と  $I$ - $V$  の同時計測法を開発することで、サイト選択的な単分子分光計測に成功した。単分子接合に限らず有機デバイスでは、金属と分子の接合界面がデバイス特性に影響を与える。今回、サイト選択的な単分子分光法を開発したが、この分光法を広く有機デバイスに適用できれば、デバイス特性の向上、革新的なデバイス開発へとつながると期待出来る。

## 参考文献

1. S. Fujii, T. Tada, Y. Komoto, T. Osuga, T. Murase, M. Fujita, M. Kiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 137, 5939–5947 (2015).
2. M. Kiguchi, T. Ohto, S. Fujii, K. Sugiyasu, S. Nakajima, M. Takeuchi, and H. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 7327–7332 (2014)
3. T. Konishi, M. Kiguchi, M. Takase, F. Nagasawa, H. Nabika, K. Ikeda, K. Uosaki, K. Ueno, H. Misawa and K. Murakoshi, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 1009–1014 (2013).