

伸張過程における単分子接合の界面構造と電子状態

東工大院理

○藤井慎太郎, 一色裕次, 木口学

**Interface and Electronic Structure of Single-Molecule Junctions
under Mechanical Perturbation**○Shintaro Fujii, Yuji Isshiki, Manabu Kiguchi
Department of Chemistry, Tokyo Tech., Japan

【Abstract】 Structural and electronic detail at the metal-molecule interface has a significant impact on the charge transport across the molecular junctions, but its precise understanding and control still remain elusive. Here, we present a comprehensive approach to investigate the fluctuation in the metal-molecule interface in single-molecule junctions, based on current-voltage (I - V) measurements in combination with first-principles simulation. Analysis in the I - V characteristic provides a correlated description of both, the degree of electronic coupling across the metal-molecule interface, and the molecular orbital-energy (MO) level.^[1] This approach was employed to study fluctuation in single-molecule junctions of 1,4-butanediamine (DAB), pyrazine (PY), 4,4'-bipyridine (BPY), and fullerene (C₆₀). We demonstrate that molecular dependent fluctuation of σ -, π -, and π -plane- type interface can be captured by analyzing MO level under mechanical perturbation. While the MO level of DAB with the σ -type interface shows weak distance dependence and fluctuation, the MO level of PY, BPY, and C₆₀ features unique distance dependence and molecular dependent fluctuation against the mechanical perturbation. This study provides an approach to resolve the structural and electronic fluctuation in the single-molecule junctions and insight into the molecular dependent fluctuation in the junctions.

【Reference】[1] Y. Isshiki, S. Fujii, T. Nishino, M. Kiguchi *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 3760 (2018).

【序】 単分子が金属ナノギャップ空間に捕捉された構造をもつ単分子接合は、微小電子への応用が期待され注目を集めている。一方、単分子接合では一分子の構造揺らぎが電気伝導度などの物性に多大な影響を与える。このため、微小電子デバイスへの応用へ向けて、単分子接合の構造および電子物性のゆらぎの理解が求められている。そこで本研究では単分子接合の構造の揺らぎがその電子状態に与える影響を明らかにすることを目的とした。

【方法 (実験・理論)】 分子として pyrazine (PY), 4,4'-bipyridine (BPY), 1,4-dianobutane (DAB), Fullerene (C₆₀)を用いた。それぞれの分子に対して STM-BJ(Scanning probe microscopy-based break junction)法により単分子接合を作製し、単分子接合を伸張させながら I - V 特性の計測を行った。そして Landauer 理論に基づいた I - V 特性の解析[1]から、単分子接合の伸張過程における分子軌道エネルギー(ϵ)の変化を評価した。また密度汎関数法を用いて分子接合の伸張過程における電子状態計算を行った。

【結果・考察】 図1に単分子接合の伝導度の対数値 ($\log G$)に対する分子軌道エネルギー

一(ϵ)の変化を示す。図 1a-d は計算結果、図 1e-h は実験結果を示している。単分子接合の伝導度計測から $\log G$ は伸張距離の増加にともない単調に減少していることが分かった。従って、図 1 の横 ($\log G$) は伸張距離に対応している。実験結果について、伸張距離に対する分子軌道エネルギー(ϵ)の変動幅に注目すると、DAB は幅の狭い分布を示し、PY, BPY, C60 は幅の広い分布を示すことが分かった。このような実験的な ϵ の変動は、理論計算と良い一致を示すことが分かった。変動幅の違いは分子—金属界面構造の違いを反映していると考えられる。DAB は窒素原子の局在した孤立電子対を介して電極と結合しているのに対して、PY, BPY, C60 は芳香環の非局在化した π 電子を介して電極と結合している。このため、PY, BPY, C60 は伸張距離に応じて多様な界面構造、そして金属—分子相互作用を示し、 ϵ の変動幅が広くなると考えられる。伸張距離に対する ϵ の変動方向に着目すると、BPY と C60 の間に明瞭な差があることがわかる。伸張距離の増加にしたがって、BPY では ϵ が減少しているのに対して、C60 では ϵ が増加している。分子軌道法によれば結合が弱くなる程 ϵ は小さくなる。よって、BPY では伸張距離の増加とともに ϵ が減少すると考えられる。一方、C60 では伸張距離の増加につれて分子の吸着位置が大きく変化し、電極側面から電極中心に移動することが理論計算から明らかになった(図 1d)。C60 ではこのような伸張距離に対する吸着構造の変化に起因して ϵ が増加すると考えられる。以上、単分子接合の伸張過程における電流電圧特性の計測から、分子接合の界面構造の揺らぎに依存した、分子軌道エネルギーの変動の評価に成功した。

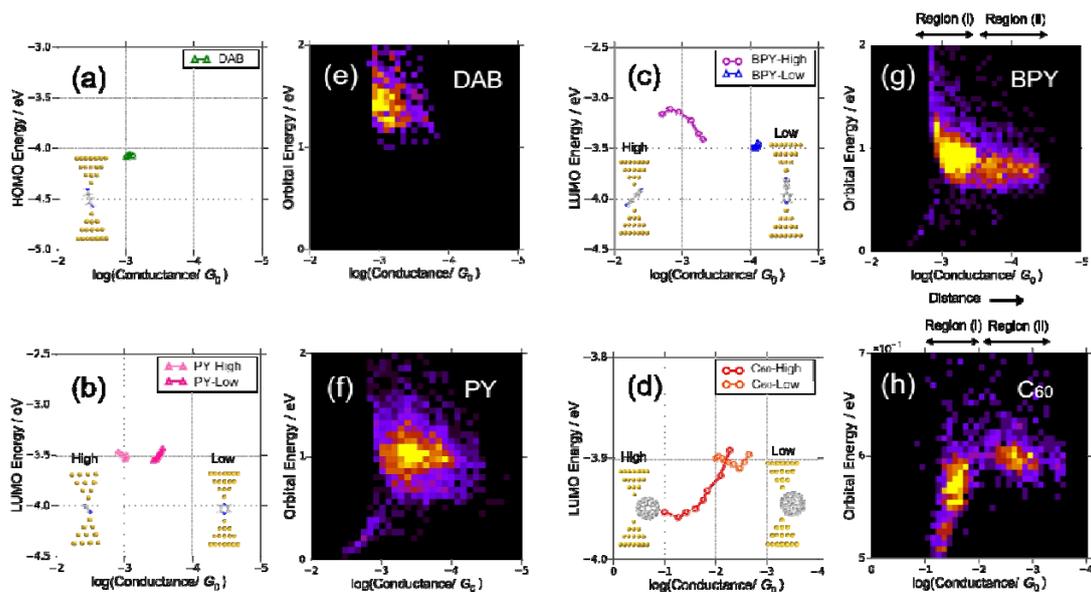


図 1. 電気伝導度($\log G$)に対する分子軌道エネルギー(ϵ)の変化 (a,e) 1,4-dianobutane, (b,f) pyrazine, (c,g) 4,4'-bipyridine, (d,h) C60

【参考文献】

- [1] Y. Isshiki, S. Fujii, T. Nishino, M. Kiguchi *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 3760 (2018).