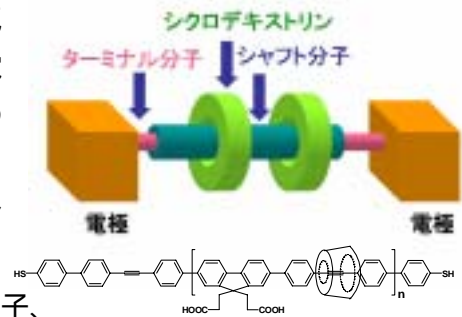


1A12 分子ワイヤの電気伝導

(阪大産研¹・JST, CREST²・Oxford大³) 谷口正輝¹, 藤本辰彦¹, 小嶋薫²
H. L. Anderson³, 川合知二¹

【序】これまで我々は、DNA のナノスケールにおける電気伝導と電子状態について調べてきたが、DNA では分子と電極の接続状態が不明であるため、電気伝導の詳しい機構の解明には至らなかった。^[1-5]そこで、 α -シクロデキストリン(α -CD)で被覆され、分子の両末端にチオール基を持つ分子ワイヤを設計・合成した。この分子ワイヤは、異なる機能がプログラムされた3つの部分、すなわちシャフト分子、カバー分子、およびターミナル分子から構成されている。シャフト分子は共役分子であり、分子ワイヤの導線分子である。 α -CDは結合のみで構成されているため絶縁体として働くと同時に、被覆した分子を直線状に保つ機能を持つ分子(カバー分子)と考えられる。さらに、カバー分子で被覆されたシャフト分子を金属電極と金・チオール結合で接続させる共役分子(ターミナル分子)としてチオールベンゼンを導入した。



【結果と考察】分子ワイヤの合成は以下の方法で行った。フルオレンジヨード体、トランジボロン酸エステル、4-ヨードベンゼンチオール、酢酸パラジウム、 α -CD、および Li_2CO_3 に水を加え 80 で攪拌し、鈴木カップリング反応で分子ワイヤを合成した。16 時間後、 Li_2CO_3 を加え、マイクロメータフィルタで濾過し、濾液を 2N HCl で中和すると沈殿が得られた。沈殿物を遠心分離により得、沈殿物を炭酸リチウム溶液に溶かし、限外濾過により低分子量オリゴマーを除去することで分子ワイヤが得られた。超遠心質量分析の結果、分子量は 16200 であることから、主生成物の重合度は 10 であると考えられる。

合成した分子ワイヤの水溶液をマイカ基板上に展開して、AFM で観測した。凝集した分子も観察されたが、単分子と考えられるものについて統計を取ったところ、平均分子長は 23nm、42nm であり、分子の高さは 0.6 ~ 0.8 nm であった。分子の末端がチオールであるため、S-S 結合によりダイマーを形成した結果、42nm の分子長が観測されたと考えられる。 α -CD の外径が約 1 nm であり、また超遠心質量分析の結果を考慮すると、観察された分子ワイヤの重合度は 10 であり、分子は直線形であることが示された。

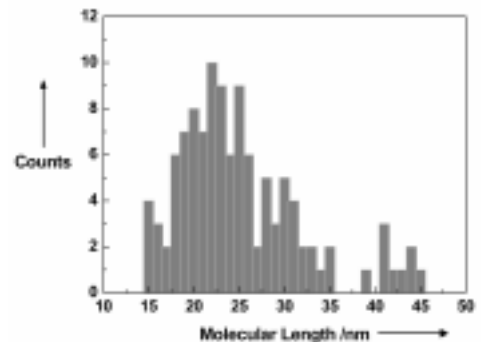


Fig. Histogram of molecular length.

合成した分子の電気伝導を測定するために、膜厚 300nm の SiO_2 基板上に 20 ~ 50nm の電極間距離を持つナノ電極を、電子線リソグラフィーとリフトオフ法により作製した。電極には金、チタンを用い、RF スパッタ法でチタンと金をそれぞれ膜厚 5、15nm で蒸着し、電極作製後、UV 照射と酸素プラズマで表面のクリーニングを行った。20nm のナノギャップを持つ電極上に 0.5 μl の分子ワイヤの水溶液を滴下して、矩形交流 (700mV、10Hz) を印加することで、分子をナノ電極間に架橋した。

分子を固定する前は、1V で測定限界以下(10fA 以下)の電流値しか得られなかった。分子を固定させた後、 1×10^{-5} Torr の真空度、遮光の条件下、室温で測定したところ、原点に対称な電流 電圧曲線が得られ、1V で 2nA の電流値が得られた。 ± 0.5 V 付近で I - V 曲線の傾きが変わっているが、電流の電圧に対する微分を計算すると電流値の揺らぎが大きいためか明確なギャップは見られなかった。この結果は、再現性よく得られた。次に、77K まで冷却して、 I - V 曲線を測定したところ、原点に対照的な I - V 曲線が得られたが、1V での電流値は室温の 10 分の 1 の 0.1nA 程度であった。77K における dI/dV を計算すると ± 0.5 V 付近でギャップが開いていることが確認された。 n が 6 以上では、LUMO は -3eV であり、金のフェルミ準位とのエネルギーギャップが 1.4eV 以上あるため LUMO は伝導パスにはならない。 n が 6 以上の HOMO の分子軌道を見てみると、エネルギー準位が -4.8eV であり、得られたエネルギーギャップは HOMO と金のフェルミ準位間のエネルギーギャップに対応すると考えられる。しかし、低温にすると電流値が減少し、また分子軌道計算から HOMO の電子密度が分子の中央部分に局在する結果を考慮すると、HOMO と電極の電子状態は化学結合により接続されているものの、伝導機構はトンネリングよりホッピング伝導が支配的であると考えられる。

一方、30, 40, 50nm のナノギャップを持つナノ電極で同様な架橋操作を行い電流 電圧測定を行ったが、測定限界以下の電流値しか得られなかった。また、ターミナル分子を 4-ヨードベンゼンチオールから、金と結合を作らないヨードベンゼン-3,5-ジカルボン酸に変えて分子ワイヤ($n=10$)の合成を行い、20 ~ 50 nm のナノ電極を用いて同様な架橋操作を行った。しかし、どのナノギャップを用いた場合でも、測定限界以下の電流値しか得られなかった。従って、合成した分子ワイヤの長さは 20 nm 程度であり、ターミナル分子はチオール基を有し、チオールと金の結合が形成されて始めて電気伝導性が得られることが分かった。

【参考文献】

- (1) S. Tanaka, S. Fujiwara, H. Tanaka, M. Taniguchi, H. Tabata, K. Fukui, and T. Kawai, *Chem. Commun.* (2002) 2330-2331.
- (2) M. Taniguchi, H. -Y. Lee, H. Tanaka, and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) L215-L216.
- (3) M. Taniguchi, Y. Ohtsuka, H. Tabata, and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 6629-6630.
- (4) M. Taniguchi and T. Kawai, *Phys. Rev. E* **70** (2004) *in press*
- (5) H. S. Kato, M. Furukawa, M. Kawai, M. Taniguchi, T. Kawai, T. Hatsui, and N. Kosugi, *Phys. Rev. Lett* (2004) *in press*..

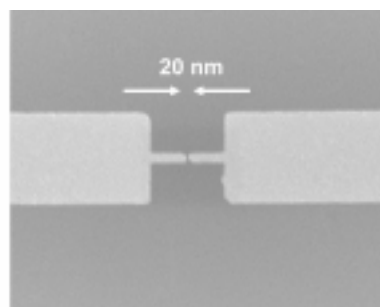


Fig. SEM image of nano-gap electrodes.

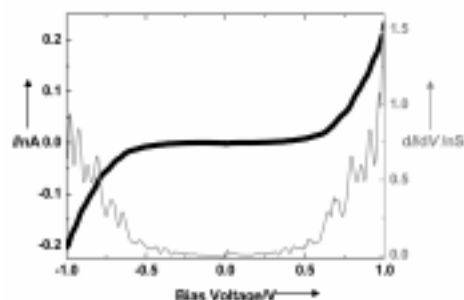


Fig. I - V curve and dI/dV curve of the molecular wire at 77 K.