

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21340074

研究課題名（和文） 電気伝導度計測に基づく単分子接合の振動スペクトル法の開拓

研究課題名（英文） Development of vibrational spectroscopy of single molecular junction based on the conductance measurement

研究代表者 木口 学（Manabu Kiguchi）東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：70313020

研究成果の概要（和文）：単分子接合の振動分光計測装置を構築し、Au, Ag, Cu, Pt などに架橋したベンゼン、エチレン、アセチレン、フラーレン単分子の伝導特性および構造を明らかにした。そして、これら $\pi$ 共役分子を電極に直接接続することで、単分子接合が金属と同程度の高い伝導性を示すことを明らかにした。さらに、 $\pi$ スタック分子に研究を展開し、バルクで重要な電子輸送過程である $\pi$ スタック間の電子輸送を単分子レベルで解明することに成功した。

研究成果の概要（英文）： We have developed the measurement system for the vibrational spectroscopy of the single molecular junction. The electron transport properties and atomic configurations of the single benzene, ethylene, acetylene, fullerene molecules bridging between Au, Ag, Cu, Pt electrodes, have been investigated. The conductance of these single molecular junction was about 1Go, which was close to that of the metal atomic contact. We also investigated the electron transport through  $\pi$ -stacked systems using cage molecule.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
2010年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2011年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
年度			
総計	11,100,000	3,330,000	14,430,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：単一分子伝導、振動分光、量子化コンダクタンス、金属ナノワイヤー

## 1. 研究開始当初の背景

単一分子を電子素子と用いる分子エレクトロニクスが注目を集めている。様々な”単分子”の伝導度が測定され、ゲート電圧や光による伝導特性の変化なども報告されている(Park *et al.*, *Nature* 417, 722 (2002))。しかし多くの場合、本当に1分子が架橋しているか不明な状態で伝導度のみが計測されており、単分子の架橋状態を規定する手

法の開拓が望まれていた。

## 2. 研究の目的

いくつかの系について単分子の振動スペクトルは適用され、分子の架橋状態決定において強力な手法であることが示されている。しかしスペクトル計測は実験的な困難さから現在の所、水素、ベンゼンといった極限られた系にしか適用されていない。限

られたデータしかないので、どの振動モードが励起可能かといった選択則、またフォノンが励起された際の伝導度の増減といった振動スペクトルの基礎的な特徴も明らかとはなっていない。伝導度や対称性の異なる種々の分子について系統的な単分子の振動スペクトル計測を行うことで、単分子接合の振動スペクトル法の確立を目指した。

### 3. 研究の方法

まず、極低温にて分子をナノギャップ電極間に導入し、架橋した単分子の伝導度と振動スペクトルの同時計測を行う装置を作製した。分子導入機構として真空装置に蒸着源をとりつけることで、蒸気圧の低い機能性分子もナノギャップ電極に導入可能とした。伝導度と振動スペクトルの同時計測を行うためには、電極間に分子が架橋した状態を数分以上安定に保持させる必要がある。そこで安定性に優れる MCBJ 法をナノギャップ電極作製に用い、極低温にて測定を行った。MCBJ とは刻みを入れた金属ワイヤーを基板に固定し、基板を押し曲げることでワイヤーを破断し、接合破断直後にナノギャップを作製する方法である。基板の湾曲をピエゾ素子により制御するため、ギャップ間隔を原子レベルで制御することが出来る。装置ではこの MCBJ 部を含むインサートを液体 He と直接接触させ、極低温にまで試料を冷却した。

振動スペクトルは単一分子接合を保持した状態で、伝導度のバイアス電圧依存性を測定し、数値微分することにより求める。精度の高い伝導度計測が必要なので、伝導度はロックインアンプを用いた変調法により決定した。変調電圧として振幅 1mV、周波数 8k Hz 程度の交流電圧、バイアス電圧として -200mV から +200mV 程度の直流電圧を印可した。単分子の振動スペクトルは、水素、ベンゼンといった対称性の高い簡単な小分子について行った。そして、得られた知見をもとに、 $\pi$ スタック分子という巨大分子について伝導度計測を STM を用いて行った。

### 4. 研究成果

#### ベンゼン単分子接合

ベンゼン導入後の銀接合のコンダクタンスヒストグラムにおいて、 $0.2 G_0$  ( $2e^2/h$ ) に明瞭なピーク構造が観測され、規定された単

原子あるいは単分子接合の形成が示された。続いて、接合の伝導度を  $0.2 G_0$  程度に保持して、IETS スペクトルを計測した所、 $40 \text{ meV}$  に銀-ベンゼン間の振動に由来する振動モードが観測された。伝導度と IETS 計測を組み合わせることで、銀電極に架橋したベンゼン単分子は規定された伝導度を示し、その伝導度は  $0.24 \pm 0.08 G_0$  となることが明らかとなった。金電極を用いた場合、電気伝導度測定より単分子接合が形成されないことが分かった。金接合破断時において、大きなナノギャップが形成され、ベンゼン分子が両電極間を架橋出来なかったためと考えられる。以上、規定された単分子接合の作製には、分子-金属間の適切な相互作用、及び金属接合の破断過程を考慮する必要がある事が示唆された。

#### エチレン単分子接合

エチレン導入後の Pt 接合のコンダクタンスヒストグラムにおいて  $1G_0$  に、単分子接合形成を示すピークが観測された。エチレン単分子接合について IETS スペクトルを測定した。複数の接合について IETS 計測を行ったところ、 $30, 60, 90\sim 120 \text{ meV}$  の振動モードが観測された。IETS 計測結果と表面吸着系の先行研究を比較することで、エチレンが Pt 電極と  $\sigma$  結合した単分子接合を形成していることが明らかとなった。ベンゼン、エチレンともバルクでは絶縁体であるが、単分子接合になることで、金属並の高い伝導性を示すことが明らかとなった。

#### $\pi$ スタック分子接合

以上の単分子接合に関する研究で、 $\pi$  共役分子を電極金属に直接接続させた全く新しい金属/分子接合部位を開拓し、その有用性を示した。そこで、金属と分子の接合部位、また分子内にも  $\pi$  共役分子が積層した単一  $\pi$  スタック分子に研究を展開した。 $\pi$  スタック間の電子輸送は、DNA をはじめとする生体系、有機 EL、有機 FET などの有機デバイス、ポリマーなどで重要な電子輸送過程である。しかし、 $\pi$  共役分子を決まった枚数、制御した形で電極間に架橋させることが難しく、 $\pi$  スタック間の電子輸送過程を単分子レベルで解明した研究はなかった。我々は、かご分子内に  $\pi$  共役分子を積層させた超分子に注目し、単分子計測を行った。図 1(a)には  $\pi$  共役分子を 2 枚積層した  $\pi$  ス

タック分子を含む溶液中で Au 接合を破断させた際に観測された接合の伝導度変化を示す。金単原子接合に対応する  $1 G_0 (2e^2/h)$  に加え、 $6 \times 10^{-4} G_0$  に単分子接合形成に対応するステップが観測された。πスタック分子から中心のπ共役分子を取り出した”かご分子”で同様の計測を行うと単分子接合形成に由来するステップは観測されず、伝導度は検出限界以下であった。以上の結果から、πスタックを経由して電子が輸送されていることが明らかとなった。

つづいて単一πスタック分子接合の構造を調べるため、単分子接合における金属電極間距離とπスタック分子サイズの関連を調べた。金属電極間距離は、分子溶液において金属接合を伸長する過程において、金属接合が破断した状態から、最終的に単分子接合が破断するまでに引き延ばした距離として求めた。図 1(b)は多数の単分子接合を作製して求めた電極間距離のスタック分子数依存性を示したものである。分子サイズの増加に従って、単分子接合における電極間距離はおおよそ 0.25nm ずつ増大した。この 0.25nm という値はちょうどπ積層分子間の距離に対応し、以上の結果はπスタック分子は、図 1 に示すように上下のパネル面で金属電極に接続した構造をとっていることを示している。図 1(c)に代表的な共役、非共役分子を用いた単分子接合の伝導度の分子サイズ依存性を示す。今回のπスタック分子では、伝導度のサイズによる減衰が他の系と比較して小さく、πスタック系の優れた電子輸送特性が明らかとなった。

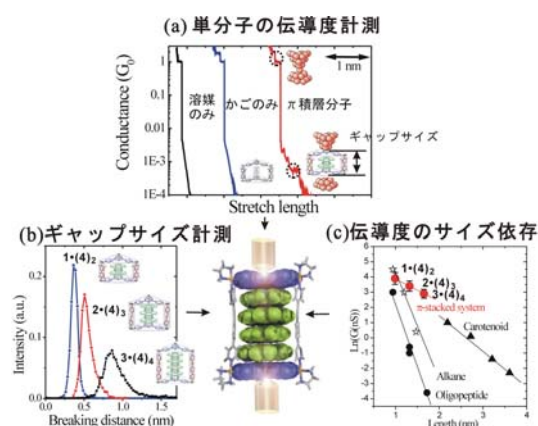


図 1: πスタック間の電子輸送特性の解明 (a) π積層分子、π積層分子からπ共役分子を除いた分子溶液内にて Au 接合を破断した際の伝導度変化, (b) 破断過程から求めた単分子接合におけるギャップサイズの分布の分子サイズ依存性, (c) π積層分子と代表的な単分子接合の伝導度の分子サイズ依存性。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 42 件)

1. **Manabu Kiguchi** and Satoshi Kaneko, "Electron transport through single π-conjugated molecules bridging between metal electrodes", *Chem Phys Chem* **13**, 1116-1126 (2012).
2. **Manabu Kiguchi**, Shigeto Nakashima, Tomofumi Tada, Satoshi Watanabe, Susumu Tsuda, Yasushi Tsuji, Jun Terao, Single Molecule Conductance of π-Conjugated Rotaxane: New Method for Measuring Stipulated Electric Conductance of π-Conjugated Molecular Wire Using STM Break Junction, *Small* **8**, 726-730 (2012).
3. Manabu Kiguchi, Takuya Takahashi, Yuta Takahashi, Yoshihiro Yamauchi, Takashi Murase, Makoto Fujita, Tomofumi Tada, and Satoshi Watanabe. "Electron Transport through Single Molecules Comprising Aromatic Stacks Enclosed in Self-assembled Cages", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 5708-5711 (2011)
4. Ryuji Matsushita, Satoshi Kaneko, Tomoka Nakazumi, **Manabu Kiguchi**, "Effect of metal-molecule contact on electron-vibration interaction in single hydrogen molecule junction", *Physical Review B* **84**, 245412 (2011).
5. Satoshi Kaneko, Tomoka Nakazumi, **Manabu Kiguchi**, "Fabrication of the well defined single benzene molecule junction using Ag electrodes", *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 3520-3523 (2010).
6. **Manabu Kiguchi**, Kunio Hashimoto, Yuriko Ono, Tetsuya Taketsugu, Kei Murakoshi, "Formation of a Pd atomic chain in hydrogen atmosphere", *Physical Review B* **81**, 195401 (2010).
7. Tomoka Nakazumi and **Manabu Kiguchi**, "Formation of Co atomic wire in hydrogen atmosphere", *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 923-926 (2010).
8. **Manabu Kiguchi**, Tomoka Nakazumi, Kunio Hashimoto, Kei Murakoshi, "Atomic motion in H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> single-molecule junctions induced by phonon excitation", *Physical Review B* **81**, 045420 (2010).
9. **Manabu Kiguchi**, Electrical conductance of single C<sub>60</sub> and benzene molecules bridging between Pt electrode, *Applied Physics Letters* **95**, 073301 (2009).

[学会発表] (計 39 件)

1. “溶液中における単一分子の電子伝導特性の解明”, 木口学, 電気化学会, 浜松 2012/3/30, **招待講演**
2. “1 次元単分子ワイヤの創成およびその電子伝導特性の解明”, 木口学, 日本化学会, 横浜 2012/3/28 招待講演
3. “Recent development of single molecule chemistry”, Manabu Kiguchi, Seminar of regional development and cutting edge technology, Wuhan, China, 2011/12/10, **招待講演**
4. “単一分子の電気伝導度計測の現状と課題”, 木口学, 高分子学会若手の会交流会, つくば, 2011/11/21, **招待講演**
5. “Electron Transport through Single Molecules of Aromatic Stacks Enclosed in Self-assembled Cages”, Manabu Kiguchi, China-Japan Joint Symposium on Current and Future Molecular Electronics, Nanjung (China), 2011/10/25, **招待講演**
6. “Electron transport through single  $\pi$  stacked molecules bridging between metal electrodes”, M. Kiguchi, Colloquia in Department of Chemistry, Durham University, Durham (UK), 2011/10/13 **招待講演**
7. “単一  $\pi$  スタック分子接合の電子伝導特性”, 木口学, 高橋雄太, 山内祥弘, 村瀬隆史, 藤田誠, 多田朋史, 渡辺聡, 分子科学会, 札幌, 2011/9/22
8. “Electron Transport through Single Molecules of Aromatic Stacks Enclosed in Self-assembled Cages”, Manabu Kiguchi, Takuya Takahashi, Yuta Takahashi, Yoshihiro Yamauchi, Takashi Murase, Makoto Fujita, Tomofumi Tada, Satoshi Watanabe, ECOSS 28, Wrocław (Poland), 2011/9/2
9. “分子エレクトロニクスの研究開発・素子設計と応用に向けたポイント” 木口学、情報通信機構 5 月セミナー, 東京, 2011/5/20 **招待講演**
10. “制御された単一分子の新規物性制御”, 木口学, 新化学技術推進協会 電子情報技術部会 講演会, 東京, 2011/5/19 **招待講演**
11. “単一分子の表面科学”, 木口学, 表面科学会研究会, 東京, 2011/3/9 **招待講演**
12. “単一  $\pi$  共役分子の電子伝導”, 木口学, 日本化学会, 横浜, 2011/3/11 **招待講演**

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]  
ホームページ等

6. 研究組織  
(1) 研究代表者  
木口学 (Manabu Kiguchi)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：70313020