

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24245027

研究課題名(和文) 単分子接合の原子・電子構造決定手法の開拓

研究課題名(英文) Development of the measurement system to characterize the atomic and electronic structures of the single molecular junction

研究代表者

木口 学 (Manabu, Kiguchi)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：70313020

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 28,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、単分子接合の表面増強ラマン散乱、非弾性電子トンネル分光、熱起電力計測を行うことで、単分子接合の原子・電子構造解析法の開発に成功した。さらに多段階の抵抗値を示す単分子スイッチや機能を自由に取り替えることの出来る単分子素子の作製にも成功した。開発した計測法を適用することで、単分子素子における機能発現機構を解明した。

研究成果の概要(英文)：We have developed the new system to characterize the atomic and electronic structures of the single molecular junction by measuring the surface enhanced Raman scattering, inelastic electron tunneling spectroscopy, thermopower measurement. We also succeeded to fabricate the single molecular switch showing multiple conductance states, and single molecular devices whose functionality can be freely replaced. The working mechanism is revealed by the characterization with newly developed system.

研究分野：単分子化学

キーワード：単分子接合 振動分光 表面増強ラマン散乱 電気伝導度

## 1. 研究開始当初の背景

金属電極を単分子で架橋させた単分子接合は、分子エレクトロニクスへの応用が期待され注目を集めている。基礎科学の面では、単分子接合は2つの金属/分子接合界面を有する低次元ナノ構造体であるので、バルク、表面では観測されない新規物性の発現が期待出来る。以上のような背景から様々な単分子接合が作製され、その伝導特性が研究されてきた。最近では単分子接合の整流作用、電界による伝導度制御に関する試み(H. Song *et al.*, *Nature* **2009**, I. Díez-Pérez *et al.*, *Nat. Chem.* **2009**)なども報告されている。

我々の研究グループは単分子接合の安定性に決定的な役目を果たす金属-分子接合界面に注目し、20種類以上の新規金属-分子接合部位を開拓し、単分子接合の安定性、伝導性を飛躍的に向上させることに成功してきた(*J. Am. Chem. Soc.* **2011**)。またバルクでは絶縁体であるベンゼンが単分子接合では金属的な伝導性を示すという単分子接合に特徴的な物性を発見した(*Phys. Rev. Lett.* **2008**)。さらに最近では、 $\pi$ 分子を積層させた超分子について単分子計測を適用することで、 $\pi$ スタック系の電子輸送特性を分子レベルで解明する事にも成功している(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**)。

我々の研究を含め単分子接合の多くの研究では、分子存在下において金属接合を破断し、その伝導度変化から単分子接合の伝導度決定を行っている。単分子接合の構造、電子状態、本当に単分子を測定しているか分からない状況で単に伝導度のみを計測しているのが現状である。単分子接合の規定法の確立が強く望まれている。

## 2. 研究の目的

本研究では、単分子接合の構造、電子状態を規定する手法の確立を目指す。単分子接合の分子種は IETS や SERS などの振動分光、架橋分子数の規定はショットノイズ、電子状態の規定は熱起電力により行う。

ショットノイズは、単分子接合などナノ構造体において、電子の流れが離散的なものになることに起因する電流揺らぎである。主に半導体ナノ構造体において計測されてきたが、本研究では単分子接合にショットノイズ計測を適用する事を目指す。単分子接合ではショットノイズの大きさは透過率の関数として記述でき、同じく透過率の別の関数として記述できる伝導度と組み合わせることで、伝導に関与する軌道数と軌道ごとの伝導度を決定することが可能である。本研究では、単分子接合のショットノイズ計測法を確立し、架橋分子数の数の決定、電子伝導機構の解明を行う。

熱起電力はバルク半導体物質においてキャリアの種類決定などに用いられている方法である。熱起電力から求まるゼーベック係数(Z)は単分子接合の透過率に関する情報

を与え、理論計算と比較することで、フェルミ準位と伝導軌道のエネルギー差を評価することが出来る。本研究では単分子接合の熱起電力計測法を確立し、単分子接合の電子構造の解明を行う。

以上、電気伝導度、IETS、SERS、ショットノイズ、熱起電力計測を組み合わせることで、単分子接合の構造、電子状態を曖昧さなく決定する手法の確立を行う。実験は、水素、酸素といった単純でよく分かっている単分子接合から、光学活性などの機能を有するポルフィリン、 $\pi$ スタック系などの分子に適用し、単分子接合に特徴的な新規物性の開拓を行う。そして、単分子接合に発現した物性を光、電界、磁場、パルス電位、機械的な刺激、電気化学電位などの外部摂動によって制御することを目指す。物性が制御された状態で、本研究が確立した単分子接合の規定法を適用することで、機能発現のメカニズム解明を行う。

## 3. 研究の方法

本研究では単分子接合を作製し、in-situ で単分子接合の原子・電子構造の計測を行う装置を構築する。順次、SERS、ショットノイズ計測システム、熱起電力計測システムを構築し、単分子接合の原子構造・電子構造を規定するシステムの構築を行う。小型の単純な分子を用いて評価を行い、 $\pi$ スタック系など物性的に興味を持たれている分子について本手法を適用し、電子伝導機構の解明、単分子接合に特徴的な物性探索を行う。最終的には、光、パルス電圧、機械的な刺激、電気化学電位などの外部摂動を単分子接合に積極的に与え、単分子接合の物性を自在に制御を行う。新規物性の発現した単分子接合について、本研究で開発した単分子接合の規定法を適用し、機能発現の機構解明を行う。

## 4. 研究成果

本研究では、単分子接合の SERS, IETS, 熱起電力計測法の開発に成功した。特に SERS と単分子接合の I-V 計測で顕著な成果が出たので報告する。単分子接合では分子が金属ナノギャップに捕捉されているので光増強場を利用するのに最適な構造となっている。そこで、本研究では光増強場を利用した表面増強ラマン散乱(SERS)と電気伝導度の同時計測装置を新たに構築した。電極を電子線微細加工で作製することで、単分子接合の安定性の向上、リーク電流の低減、電極の中空ブリッジに酸化物を使うことで、SERS 計測で妨害となる蛍光シグナルの低減を行うなどの工夫を行い、世界で初めて単分子接合の SERS 計測に成功した。

単分子接合は分子存在下、ナノ電極を破断することで作製した。多数の接合について I-V を計測した所、3つの状態(H, M, L)が優先的に形成されていることが明らかとなった。I-V

特性を解析し、金属と分子の波動関数の重なり (Coupling)、電極と分子軌道のエネルギーの差、伝導度と3つの情報を得た。並行して理論計算を行い、coupling, エネルギー差、伝導度と3つのパラメータを実験値と比較することで、H が bridge サイト、M が hollow サイト、L が atop サイトに帰属された。

SERS 強度と  $I$ - $V$  計測の関係性を検討した所、BDT 単分子が特定の Bridge サイトに吸着した時だけ SERS が観測されることが明らかとなった。逆に言えば、SERS が観測された単分子接合では、吸着サイトは Bridge である。サイト選択的な分光法の開発に初めて成功した。同時計測により SERS 強度と coupling 強度の間に、よい相関があることが明らかになった。Bridge サイトでは金属と分子の間の波動関数の重なりが大きい。従って、光誘起の電荷移動遷移が促進されるため SERS が化学効果により増強され、Bridge サイトが選択的に観測されたと考えている。

開発した direct  $\pi$ -binding 法および単分子接合の分光法を用いて、単分子素子の開発に展開した。分子でコンピュータをつくるのに必要な要素はスイッチ、ダイオード、メモリである。単分子スイッチの現状であるが、これまでフォトクロミック分子を用いた光スイッチなどの報告例はある。しかし、バルクで可逆的にスイッチする分子が、単分子接合で可逆性を失なうなど、分子の機能を十分に生かし切れていない。金属と分子の接合界面に注目し、単分子接合に特徴的な動作機構で動くスイッチを開発した。

まず複数の吸着構造で Au 表面に吸着するピラジンを用いて実験を行った。電極間距離は基板を押し力によって制御した。接合の伝導度は電極間距離が短い時には  $0.8G_0$ 、長い時には  $0.3G_0$  と規定された2値の間を可逆的に変化した。ここで強調したいのは、direct  $\pi$ -binding 法の適用により、単分子スイッチが on の時、単分子接合の電気伝導度は  $0.8G_0$  と金属の単原子接点と同程度の高い伝導度を示した点にある。つづいて、単分子スイッチの動作機構を解明するために、開発した単分子接合の振動分光計測を行った。その結果、高伝導度状態では分子が電極に対して傾いた構造、低伝導度状態では直立した構造となることを決定し、スイッチの動作機構を解明した。さらに分子内に複数の接続部位を有するオリゴチオフェンを用いることで、はじめて3つの値を可逆的に示す多段階抵抗スイッチの開発にも成功した。開発したピラジン、オリゴチオフェン単分子スイッチは、外部摂動により分子を変調するという従来の常識を打ち破り、微小な機械的な力により接合界面構造を変調させ、伝導度を制御するという、新しい動作原理に基づく単分子素子である。

続いて、機能を自由に取り替えることのできる単分子素子の開発を行った。かご型分子にドナー分子のトリフェニレン、アクセプター分子のナフタレンジイミドを積層させた超分子について、単分子計測を行った。ドナー分子を2枚ホモ積層させた場合には伝導度が電圧の極性に依存しないが、ドナー分子とアクセプター分子をヘテロ積層させた場合には正側で伝導度が高い。かごのみでは伝導度は検出限界以下であり、かご分子に  $\pi$  分子をホモ積層させることで導電性を、ヘテロ積層させることで整流特性と、積層させる分子を選択することで異なる機能をもつ単分子素子を作りわけることに成功した。ヘテロ積層における整流特性の発現は、基板上に単分子を吸着させた STM 計測からも支持された。理論計算を行うことで、ドナー分子側の分子軌道が金電極とより強く相互作用し、片側の電極電位の影響をうけるため整流特性が発現することを明らかにした。なお、かごに積層した分子はトルエンなどで抽出可能で、また望みの分子を積層させることも出来る。

## 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33件)

全て査読有り

1. M. Iwane, S. Fujii, T. Nishino, M. Kiguchi\*, "Single Tripyridyl-Triazine Molecular Junction with Multiple Binding Sites", *J. Phys. Chem. C*, in press.
2. E. Bedogni, S. Kaneko, S. Fujii, T. Nishino, M. Kiguchi\*, "Electrical Conductance of a Single 1,2-Ethanedithiol Molecular Junction Prepared in Ultra High Vacuum", *Chem. Lett.* in press.
3. S. Kaneko, D. Murai, S. Fujii, M. Kiguchi\*, "Surface enhanced Raman scattering of single 1,4-benzenedithiol molecular junction", *Int. J. Mod. Phys. B*, in press.
4. S. Kaneko, D. Murai, S. Marqués-González, H. Nakamura, Y. Komoto, S. Fujii, T. Nishino, K. Ikeda, K. Tsukagoshi, M. Kiguchi\*, "Site selection in single-molecule junction for highly reproducible molecular electronics", *J. Am. Chem. Soc.* 138,1294–1300 (2016). Security Online News (2016年2月15日)、日刊産業新聞 2月16日 化学工業日報 2月22日
5. S. Suzuki, S. Kaneko, S. Fujii, S. Marqués-González, T. Nishino, M. Kiguchi\*, "Effect of the Molecule-Metal Interface on Surface Enhanced Raman Scattering of 1,4-Benzenedithiol Molecule", *J. Phys. Chem. C* 120, 1038-1042 (2016)

6. Y. Komoto, S. Fujii, T. Nishino, **M. Kiguchi**, “High electronic couplings of single mesitylene molecular junctions”, *Beilstein J. Nanotech.* 6, NIL\_1-NIL\_7 (2015)
7. Y. Li, F. Demir, S. Kaneko, S. Fujii, T. Nishino, A. Saffarzadeh, G. Kirczenow, **M. Kiguchi**\*, Electrical conduction and structure of copper atomic junctions in the presence of water molecules, *PCCP* 17, 32436–32442 (2015)
8. J. Inatomi, S. Fujii\*, S. Marqués-González, H. Masai, Y. Tsuji, J. Terao, **M. Kiguchi**\*, “Effect of Mechanical Strain on Electric Conductance of Molecular Junctions”, *J. Phys. Chem. C*, 119, 19452–19457 (2015).
9. Y. Li, S. Kaneko, S. Fujii, **M. Kiguchi**\*, “Symmetry of Single Hydrogen Molecular Junction with Au, Ag and Cu Electrodes”, *J. Phys. Chem. C*, 119, 19143–19148 (2015).
10. S. Fujii\*, S. Kaneko, L. Chenyang, and **M. Kiguchi**\*, “Single naphthalene and anthracene molecular junctions using Ag and Cu electrodes in ultra high vacuum”, *Appl. Surf. Sci.* 354, 362–366 (2015).
11. S. Marqués-González, R. Matsushita, **M. Kiguchi**\*, “Surface enhanced Raman scattering of molecules in metallic nanogaps”, *J. Optics* 17, 114001 (2015).
12. S. Fujii, T. Tada, Y. Komoto, T. Osuga, T. Murase, M. Fujita, **M. Kiguchi**\*, “Rectifying electron-transport properties through stacks of aromatic molecules inserted into a self-assembled cage”, *J. Am. Chem. Soc.* 137, 5939–5947 (2015). 日刊工業新聞 2015年6月22日号に掲載
13. S. Kaneko, Y. Nakamura, R. Matsushita, S. Marqués-González, **M. Kiguchi**\*, “Simultaneous Measurement of Electrical Conductance and Thermopower of Single Benzenedithiol Molecular Junctions”, *Appl. Phys. Exp.* 8, 065201 (2015).
14. C. Liu, S. Kaneko, Y. Komoto, S. Fujii, and **M. Kiguchi**\*, “Highly conductive single naphthalene and anthracene molecular junction with well-defined conductance”, *Appl. Phys. Lett.* 106, 103103 (2015).
15. R. Matsushita, **M. Kiguchi**\*, “Surface Enhanced Raman Scattering of a Single Molecular Junction”, *PCCP* 17, 21254–21260 (2015).
16. S. Kaneko, Y. Nakamura, **M. Kiguchi**\*, J. Zhang, X. Yang, J. Zhao, “Formation of Single Cu Atomic Chain in Nitrogen Atmosphere”, *J. Phys. Chem. C* 119, 862–866 (2015)
17. R. Takahashi, S. Kaneko, S. Fujii and **M. Kiguchi**\*, Photochromic reaction of the diaryethene derivative on Au nanoparticles, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 6, 015006 (2015).
18. R. Matsushita, S. Kaneko, S. Fujii, H. Nakamura and **M. Kiguchi**\*, “Temperature Dependence of the Thermopower and its Variation of the Au Atomic Contact”, *Nanotechnology* 26, 045709 (2015)
19. R. Takahashi, S. Kaneko, S. Fujii and **M. Kiguchi**\*, “Extension of photopolymerization region from the nanoscale to the macroscopic scale using a chemically amplified photoresist”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 88, 277–282 (2015).
20. C. Liu, S. Kaneko, Y. Komoto, S. Fujii, **M. Kiguchi**\*, “Fabrication of Single Linear Aromatic Molecule Junction with High Formation Probability”, *Appl. Phys. Exp.* 7, 105201 (2014).
21. S. Fujii, M. Ziatdinov, M. Ohtsuka, K. Kusakabe **M. Kiguchi**, T. Enoki, “Role of edge geometry and chemistry in the electronic properties of graphene nanostructures”, *Farad Dis.* 173, 173-199 (2014)
22. D. Murai, T. Nakazumi, S. Fujii, Y. Komoto, K. Tsukagoshi, C. Motta, **M. Kiguchi**\*, “Highly stable Au atomic contacts covered with benzenedithiol in ambient condition”, *PCCP* 16, 15662 – 15666 (2014).
23. T. Nakazumi, D. Murai, K. Tsukagoshi, **M. Kiguchi**\*, “Metal atomic contacts under defined environmental conditions”, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, 39, 225-229 (2014).
24. **M. Kiguchi**\*, T. Ohto, S. Fujii, K. Sugiyasu, S. Nakajima, M. Takeuchi, and H. Nakamura, “Single molecular resistive switch obtained via sliding multiple anchoring points and varying effective wire length”, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 7327–7332 (2014). selected as *Spotlight, Cover picture* 日刊工業新聞 2014年11月19日号に掲載
25. T. Nakazumi, S. Kaneko, **M. Kiguchi**\*, Electron Transport Properties of Au, Ag, and Cu Atomic Contacts in a Hydrogen Environment, *J. Phys. Chem. C* 118, 7489–7493 (2014).
26. **M. Kiguchi**\*, Y. Takahashi, S. Fujii, M. Takase, T. Narita, M. Iyoda, M. Horikawa, Y. Naitoh, and H. Nakamura, “Additive Electron Pathway and Non-additive Molecular Conductance by Using a Multipodal Bridging Compound”, *J. Phys. Chem. C* 118, 5275–5283 (2014).
27. S. Kaneko, **M. Kiguchi**, Investigation on the Pyrazine Molecular Junction Studied by Conductance Measurement and Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 22, 166-172 (2014).
28. Y. Komoto, S. Fujii, K. Hara, **M. Kiguchi**\*, “Single Molecular Bridging of Au Nanogap using Aryl Halide Molecules”, *J. Phys. Chem. C* 117, 24277–24282 (2013)

29. **M. Kiguchi**, J. Inatomi, Y. Takahashi, R. Tanaka, T. Osuga, T. Murase, M. Fujita, T. Tada, S. Watanabe, Highly Conductive [ $3 \times n$ ] Gold Ionic Clusters Enclosed within Self-Assembled Cages, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 6202-6205 (2013)
30. R. Matsushita, M. Horikawa, Y. Naitoh, H. Nakamura, **M. Kiguchi**, "Conductance and SERS Measurement of Benzenedithiol Molecules Bridging Between Au Electrodes", *J. Phys. Chem. C* 117, 1791-1795 (2013).
31. **M. Kiguchi**, S. Kaneko, "Single molecule bridging between metal electrodes", *PCCP* 15, 2253 - 2267 (2013).
32. S. Kaneko, C. Motta, G. Brivio, **M. Kiguchi\***, "Mechanically Controllable Bi-Stable States in Highly Conductive Single Pyrazine Molecular Junction", *Nanotechnology* 24, 315201 (2013)
33. S. Kaneko, J. Zhang, J. Zhao, **M. Kiguchi**, Electronic Conductance of Platinum Atomic Contact in a Nitrogen Atmosphere, *J. Phys. Chem. C* 117, 9903-9907 (2013)

[学会発表] (計 2 2 件)

1. 木口学, 界面制御に基づく単分子接合の新機能の開拓およびその発現機構の解明, 日本化学会, 2016/3/26, 大阪, 招待講演、ハイライト講演
2. 木口学, SERS と I-V の同時計測による金属-分子局所界面構造の決定, 日本化学会, 2016/3/27, 大阪, 招待講演
3. **M. Kiguchi** "Single Molecular Devices using Supermolecules", Pacific Chem 2015, Hawaii(USA), 2015/12/15 招待講演
4. 木口学, 金子哲, 村井大午, ベンゼンジチオール単分子の SERS と電流-電圧特性の同時計測 表面界面スペクトロスコピー2015 埼玉 2015/11/28
5. 木口学, 金子哲, 村井大午, 単分子接合の SERS と電流-電圧特性の同時計測、分子アーキテクニクス研究会 京都 2015/10/24
6. **M. Kiguchi**, Single Molecular Device using STM, ELECTRON CORRELATION IN NANOSTRUCTURES ( ECN-2015 ), Odessa, Ukraine 2015/9/5 招待講演
7. 木口学, 金属と分子の界面構造を舞台とした単分子物性 高分子討論会, 仙台, 宮城, 2015/9/15, 依頼講演
8. 木口学, 単分子接合におけるダイオード、スイッチング特性, 物性研究所短期研究会, 柏, 2015/6/24, 招待講演
9. 木口学, STMを用いた単分子デバイス計測, 日本化学会, 船橋, 2015/3/26, 招待講演
10. **M. Kiguchi**, Investigation on nano scale molecular dynamics using enhanced field at

- the metal nano gap, The 7th International Workshop on Advanced Materials Science, Halong (Vietnam), 2014/11/4招待講演
11. 木口学, "機能性分子を用いた単分子素子開発", 第1回資源研フォーラム, 東京, 2014/10/22招待講演
  12. **M. Kiguchi**, Single Molecular Dynamics Using the Surface Enhanced Raman Scattering, van der Waals colloquium, Leiden (Netherlands) 2014/9/5, 招待講演
  13. **M. Kiguchi**, S. Fujii, S. Nakajima, T. Ohto, H. Nakamura, K. Sugiyasu, M. Takeuchi, Single Molecular Resistive Switch Showing Three Distinct Conductance States, ECOSS30, Antalya (Turkey), 2014/9/2
  14. 木口学, "光を利用した単分子ダイナミクスの解明" 日本化学会 名古屋 2014/3/30 招待講演
  15. 木口学, "単分子接合における金属-分子界面制御" 第4回分子アーキテクニクス研究会 東京, 2013/3/12 招待講演
  16. 木口学, "単一 $\pi$ 共役分子の電子伝導",  $\pi$ 電子系分子探索ワークショップ, 東京, 2013/12/17 招待講演
  17. 木口学, "金属電極間に架橋した単分子の構造および電子伝導特性", HIGH-TECH RESEARCH CENTER SYMPOSIUM 「ナノデバイスの新潮流」 千葉, 2013/12/7 招待講演
  18. 木口学, "振動分光による電極間の架橋した単分子のダイナミクスの研究", 日本表面科学会第76回表面科学研究会, 東京, 2013/10/18招待講演
  19. 木口学, 単分子計測を利用した電子輸送過程の解明、第3回CSJ化学フェスタ2013、船堀, 2013/10/21、招待講演
  20. 木口学, "単一分子接合の化学 (招待講演)" 分子科学会 京都, 2013/9/25招待講演
  21. **M. Kiguchi**, "Electron Transport through Single Molecules of Aromatic Stacks Enclosed in Self-assembled Cages", German-Japanese International Workshop "Structure and Control of Interfaces", 2013/1/11
  22. 木口学, 単一分子接合の作製および物性計測, 大阪, 日本学術振興会 181委員会, 2013/1/21 招待講演
- [図書] (計 1 件)
1. "Single-Molecule Electronics-An Introduction to Synthesis, Measurement and Theory" ed. **Manabu Kiguchi**, Springer, in press.

[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

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~kiguti>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

木口 学 (Manabu Kiguchi)  
東京工業大学・理工学研究科・教授  
研究者番号：70313020

### (2)研究分担者

( )

研究者番号：

### (3)連携研究者

( )

研究者番号：