

平成 22 年 4 月 7 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20710109

研究課題名（和文） 量子伝導性有機分子の創製

研究課題名（英文） Creation of Ballistic Organic Molecule-Junctions

研究代表者

谷口 正輝（TANIGUCHI MASATERU）

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：40362628

研究成果の概要（和文）：金電極と接続する原子として硫黄、あるいはセレンを持つ有機分子 1 個の電気伝導度を超微小電極で計測したところ、硫黄を持つ有機分子 1 個の電気伝導度が、セレンを持つ有機分子 1 個の電気伝導度より大きいことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We measured the single-molecule conductance of organic molecules including S and Se atoms connected to gold electrodes, using nanoelectrodes. Our results revealed that the single-molecule conductance of organic molecule having S atoms is larger than that of organic molecule having Se atoms.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：単分子科学、ナノテクノロジー

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス

キーワード：ナノ材料、表面・界面物性、マイクロ・ナノデバイス、メゾスコピック系、有機伝導

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 量子伝導機構を持つ単分子接合の開発は、ナノ分子デバイスを実現する上で重要である。研究開始当初までの単分子コンダクタンス測定では、主に分子の両末端にチオール基を有するベンゼン系を主骨格とした  $\pi$  電子系分子が用いられていた。研究開始当初、両末端にアミノ基を有するベンゼン系分子において、単分子コンダクタンスの分子構造依存性に関する系統的な研究がなされていたものの、単分子コンダクタンスを支配する分子の HOMO-LUMO ギャップと電極—分子カ

ップリングをパラメータにした系統的な研究は行われていなかった。これは、金—チオール結合以外の有効な電極—分子界面がそれまで開発されてこなかったことと、量子伝導発現を目指した  $\pi$  電子系分子の設計・開発が行われてこなかったことに起因している。このように、HOMO-LUMO ギャップと電極—分子カップリングの 2 つの重要な物性パラメータを分子設計にフィードバックする試みは成されておらず、量子伝導実現に向けた分子設計指針は存在していなかった。

(2) 研究代表者は、自己組織化配線法を用い

てナノスケール光スイッチングデバイスのデバイス動作を実証し、従来用いられてきた金-硫黄結合より金-セレン結合が分子デバイスに有利な界面であることを明らかにしていた。さらに、研究代表者は、ナノ加工機械的破断接合(Nano-fabricated Mechanically Controllable Break Junction: Nano-MCBJ)を開発し、単分子コンダクタンスの計測技術を完成させていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、それまで得られた知見と計測技術を基盤に、HOMO-LUMO ギャップの小さなテトラチアフルバレン(TTF)と、そのセレン置換体であるテトラセナフルバレン(TSF)の単分子コンダクタンスを計測し、電極-分子カップリングと単分子コンダクタンスの相関を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

電極-分子カップリングとコンダクタンスの相関を明らかにするため、①TTF と TSF の電子状態(HOMO-LUMO ギャップ)評価、②単分子電気伝導測定・評価、③電極-分子カップリングの評価を行った。TSF の合成は、これまで開発してきた合成法により行い、電子状態は電子状態計算により評価した。単分子コンダクタンス測定は独自に開発した Nano-MCBJ を用いて、4K~300K の温度範囲でコンダクタンストレース測定と電流-電圧測定を行った。金基板上的の分子の接合状態シミュレーションを行い、電極-分子の接合状態を評価した。分子の HOMO-LUMO ギャップ、電極-分子接合状態、および単分子コンダクタンスから、電極-分子カップリングと単分子コンダクタンスの相関を調べた。

## 4. 研究成果

(1)典型的な金、TTF、および TSF のコンダクタンストレースを図 1a に示す。金のコンダクタンストレースには、金の単原子接点の形成を示す  $1G_0$  のコンダクタンスプラトーが観察された。一方、TTF と TSF では、それぞれ、 $100mG_0$  と  $10mG_0$  以下にコンダクタンスプラトーが観察された。 $1000$  のコンダクタンストレースを積算したコンダクタンスヒストグラムを図 1b, 1c に示す。TTF と TSF とともに明瞭なコンダクタンスピークが観察された。TSF では、 $3.4mG_0$  の整数倍にピークが観察され、 $3.4mG_0$  以下にピークが観察されなかったため、TSF の単分子コンダクタンスは  $3.4mG_0$  に決定された。一方、TTF のコンダクタンスヒストグラムは、1つの単分子接合状態では解析できなかったため、2つの単分子接合状態があると仮定して解析された。2つの最低ピークコンダクタンスである  $18mG_0$  と  $28mG_0$  を異なる単分子接合状態 A と B に対応

すると仮定する。この場合、分子接合の組み合わせを全て考えると、2分子接合状態では、A-A: $36mG_0$ 、A-B: $46mG_0$ 、B-B: $56mG_0$  が期待される。さらに、3分子接合状態では、A-A-A: $54mG_0$ 、A-A-B: $64mG_0$ 、A-B-B: $74mG_0$ 、B-B-B: $84mG_0$  のコンダクタンスが期待される。この予測されるコンダクタンスを用いて、TTF のコンダクタンスヒストグラムを解析したところ、図 1c のように、予測されるピークコンダクタンスが観察された。従って、TTF の単分子コンダクタンスは、 $18mG_0$  と  $28mG_0$  の2つであると決定された。

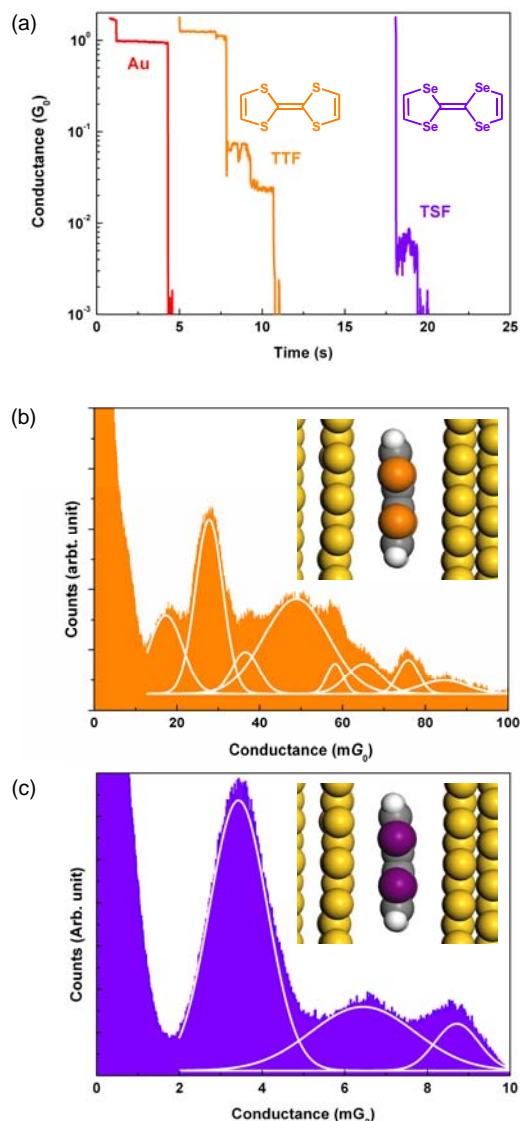


図 1. TTF と TSF 分子接合のコンダクタンス。(a)Au、Au-TTF-Au 接合、および Au-TSF-Au 接合の典型的なコンダクタンストレース。挿入図は、TTF と TSF の分子構造。(b)Au-TTF-Au 接合のコンダクタンスヒストグラム。各コンダクタンスピークは、A:  $18mG_0$  と B:  $28mG_0$  の組み合わせになる。挿入図は、Au-TTF-Au 単分子接合のモデル図。(c)Au-TSF-Au 接合のコンダクタンスヒストグラム。コンダクタンスピークは、 $3.4mG_0$  の整数倍である。挿入図は、Au-TSF-Au 単分子接合のモデル図。

(2)TTF と TSF の結合状態を調べるために、コンダクタンスヒストグラムの電圧依存性が調べられた。TSF のコンダクタンスヒストグラムは電圧に依存しなかった。この結果は、TSF が電極との強い接合により、1つの立体配置で強く安定化されていることを示している。一方、TTF のコンダクタンスヒストグラムは図 2 のように電圧に依存した。特に、単分子コンダクタンスを示す A: $18mG_0$  と B: $28mG_0$  のコンダクタンスピークは、電圧に大きく依存した。低電圧では、B の立体配置の割合が多いが、電圧が大きくなるにつれて、A と B の立体配置の割合は、ほぼ同程度になった。この電圧依存性は、A の立体配置が B の c 立体配置に比べてエネルギー的に安定であることを示唆している。低電圧では、安定な B の立体配置の割合が多い。しかし、高電圧では、金原子のマイグレーションが活性化され、立体配置の早い再構成が生じるため、A と B の立体配置の割合はほぼ同程度になると考えられる。これらの結果は、TSF と電極の接合が、TTF と電極の接合より強いことを示唆している。

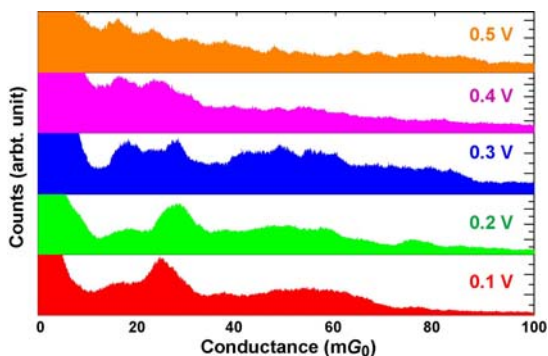


図 2. Au-TTF-Au 接合のコンダクタンスヒストグラムの電圧依存性. 各ヒストグラムは、1000 のコンダクタンストレースから構成されている。

(3)TTF の単分子コンダクタンスは立体配置の違いに関わらず、TSF の単分子コンダクタンスより 6 倍以上も大きい。単分子コンダクタンスの違いは、分子の HOMO-LUMO ギャップ、分子から電極への電荷移動量、接合様式、および分子-電極カップリングに依存する。これらの要因は、個別に独立しておらず、お互いに相関しているが、ここでは、個々の要因を検証していく。まず、分子の HOMO-LUMO ギャップは、密度汎関数の計算から、TTF と TSF でそれぞれ、 $3.8\text{eV}$  と  $3.4\text{eV}$  でありほぼ同程度である。また、TTF と TSF の HOMO のエネルギーが  $-4.6\text{eV}$  と  $-4.7\text{eV}$  であり、この計算結果は TTF と TSF の第一酸化電位がほぼ同程度であることから支持される。このことは、これら 2 つの分子において、分子から電極への電荷移動量

は同じであることを意味している。一方、TTF と TSF の金電極との接合様式は 1 原子レベルで調べられないが、金基板上の吸着構造は結合様式の違いの情報を与える。TTF は金基板上では、電極平面に分子面を並行にして、face-to-face の重なり様式で吸着することが知られている。金基板上における TTF の吸着構造を密度汎関数で計算したところ、報告例と同じ結果となった(図 3a)。そこで、金基板上における TSF の吸着構造を同様に計算したところ、TTF と同じ吸着構造を持つことが明らかとなった(図 3b)。従って、TTF と TSF が、金と接続する様式は同じであり、図 1b, 1c のような電極-分子接合が形成されていると考えられる。

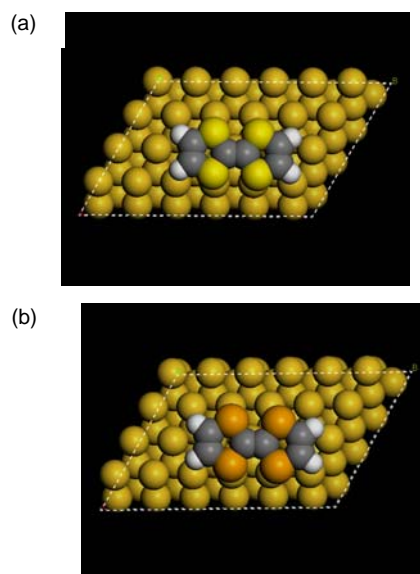


図 3. 吸着構造のモデル図. (a)金(111)面上の TTF の吸着構造. (b)金(111)面上の TSF の吸着構造. 吸着構造は、密度汎関数法を用いて構造最適化された。計算は、DMOL3 を用いて行われた。

(4)最後に、分子-電極カップリングの違いについて考察する。チオール基、あるいはセレンール基を持つ分子が金と接合する場合は、S-Au 結合、あるいは Se-Au 結合が形成される。この結合により、TTF と TSF が金電極に接続されるとき、TSF の単分子コンダクタンスは TTF の単分子コンダクタンスより大きくなると予測される。しかし、得られた結果は、予測とは反対である。TTF と TSF が金基板に対して face-to-face 様式で吸着することを考えると、これらの分子が金電極に対して face-to-face 様式で接合すると期待される。S-Au 結合や Se-Au 結合で、分子が電極に接合される場合、分子の HOMO を形成する  $p_z$  軌道と金の  $6s$  軌道は  $\pi$  型の重なりをする。一方、face-to-face 様式で接合する場合、分子の HOMO を形成する  $p_z$  軌道と金の  $6s$  軌道は  $\sigma$  型の重なりをする。 $\pi$  型の重なりは、S-Au 結

合と Se-Au 結合の間に軌道間相互作用に大きな違いを生まない。しかし、 $\sigma$  型の重なりを持つ Se-Au 接合間の移動積分は、同じ重なりを持つ S-Au 接合間の移動積分より大きくなる。簡単な分子接合モデルでは、分子-電極カップリングの大きさは、分子-電極間の移動積分と金属の局所状態密度に比例する。また、そのモデルでは、同じ電子状態を持つ分子が同じ電極に接続されると、分子-電極カップリングが強くなると、単分子コンダクタンスが減少する。TTF と TSF は同じ電子状態を持ち、共に金電極に接続されるため、分子-電極カップリングが大きい接合が、小さな単分子コンダクタンスを持つ。従って、TTF と TSF の単分子コンダクタンスの結果から、これらの分子は金電極と face-to-face 様式で接合し、TSF がより強く金電極に接続されていると考えられる。これは、TTF が 2 つの安定な立体配置を持つのに対して、TSF が 1 つの立体配置が最安定である事実と一致する。TTF の 2 つの立体配置の詳細は不明だが、金の異なる吸着サイトに接合していると期待される。

(5)本研究では、Nano-MCBBJ を用いて TTF と TSF の単分子コンダクタンスを明らかにした。TTF の単分子コンダクタンスは、TSF の単分子コンダクタンスより 6 倍以上も大きく、TTF の安定な単分子接合状態は 2 つあることが分かった。TTF と TSF のコンダクタンスの結果と、2 つの分子の性質を考察したところ、2 つの分子は、金電極に対して face-to-face 様式で接合していることが示唆された。また、この face-to-face 様式は、Se-Au カップリングが S-Au カップリングより強いことを導き、これが単分子コンダクタンスの違いの原因であると考えられる。face-to-face 結合様式は、原子置換のみにより、分子の電子状態を変えないで、単分子コンダクタンスを大きく変化させる重要な分子-電極接合である。この接合様式は、ナノスケール分子デバイスに適する分子設計指針を与える期待される。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① M. Taniguchi, M. Tsutsui, K. Shoji, H. Fujiwara, and T. Kawai, Single-Molecule Junctions with Strong Molecule-Electrode Coupling, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、131, 2009, 14146-14147.
- ② M. Taniguchi, K. Morimoto, M. Tsutsui, and T. Kawai, Measurement Environment Dependency of Single Molecule Conductance, *Chem. Lett.*, 査読有、37, 2008, 990-991.

[学会発表] (計 8 件)

- ① 横田一道、筒井真楠、谷口正輝、川合知二、金属間架橋オリゴチオフェンの電気伝導における接合界面効果、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 27 日、熊本大学
- ② 谷口正輝、川合知二、単分子デバイスの分子科学、第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月 25 日、長崎大学
- ③ 横田一道、筒井真楠、谷口正輝、川合知二、金属間架橋オリゴチオフェンの単分子電気伝導、第 3 回分子科学会、2009 年 9 月 22 日、名古屋大学
- ④ 谷口正輝、筒井真楠、川合知二、単分子接合の局所加熱、第 70 回応用物理学会学術講演会、2009 年 9 月 9 日、富山大学
- ⑤ 谷口正輝、筒井真楠、庄司昂平、横田一道、川合知二、有機ドナー分子の単分子コンダクタンス、日本物理学会 2009 年・第 64 回年次大会、2009 年 3 月 30 日、立教大学
- ⑥ 森本康友、庄司昂平、筒井真楠、谷口正輝、川合知二、液中における Au-[Ni(dmit)<sub>2</sub>]-Au 接合の電気伝導、第 2 回分子科学討論会、2008 年 9 月 24 日、九州大学
- ⑦ 庄司昂平、森本康友、筒井真楠、谷口正輝、藤原秀樹、杉本豊成、川合知二、Nano-MCBBJ を用いた TTF 誘導体の分子識別、第 56 回応用物理学関係連合講演会、2008 年 9 月 4 日、中部大学
- ⑧ 森本康友、庄司昂平、筒井真楠、谷口正輝、川合知二、溶液中における Ni(dmit)<sub>2</sub> の単分子電気伝導度、第 56 回応用物理学関係連合講演会、2008 年 9 月 4 日、中部大学

[その他]

ホームページ等

<http://www-kawai.sanken.osaka-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

谷口 正輝 (TANIGICHI MASATERU)  
大阪大学・産業科学研究所・准教授  
研究者番号：40362628

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし