

分子間相互作用を会した分子接合の 電気伝導性制御法の開発

東京工業大学 化学生命科学研究所
田中 裕也

1. 研究背景と目的

分子間相互作用を介した電気伝導は自然界でよく見られる現象であり、その理解は有機半導体トランジスタや分子エレクトロニクスなどの次世代有機・分子デバイスを実現する上で重要である。一方、デバイス構造から直接その詳細な伝導メカニズムを明らかにすることは難しい。最近、単一分子を電極で架橋した分子接合が、分子レベルの伝導性を明らかにするツールとして研究されている^[1]。STM ブレイクジャンクション (STM-BJ) 法は、金属電極間の距離を操作することで分子を架橋しその電気伝導度を計測する手法であり、 π 共役系有機分子の π スタック構造を介した電気伝導性の評価が可能である^[2]。

二価の白金錯体は平面四配位構造に由来した平面構造を持つ。固体や溶液中で白金-白金間相互作用や π - π 相互作用を示す異なるスタック構造をとり、単分子状態では見られない特異な光物性を発現することから材料化学で注目されている^[3]。このようなスタック構造では、分子軌道相互作用に由来した電気伝導特性が期待されるものの、これまで未解明であった。そこで本研究では、チオエーテル基を持つ新規な白金錯体**1**のスタッキング状態でのSTM-BJ測定による、電気伝導挙動の解明を目指した(図1)。BJ計測では、動的な接合破断過程を観測できる。異なるスタック構造に起因した伝導状態の解明を目的とした。

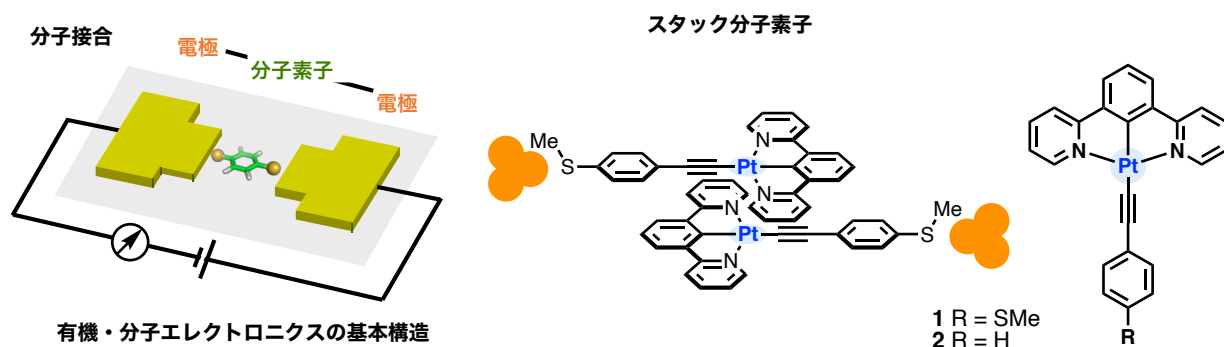


図1. 分子接合の構造と本研究のスタック分子ジャンクション

2. 研究結果

白金錯体**1**および**2**は既報を参考にNCNピンサー白金(II)クロライド錯体とエチニルベンゼン誘導体を銅触媒存在下で作用させることにより合成した。電気伝導度計測をSTM-BJ法により行った(100 mVバイアス、0.1 mMメシチレン溶液)。電極の引き伸ばし距離に対する電気伝導度変化では、 $10^{-2} \sim 10^{-5} G_0$ ($1 G_0 = 77.5 \mu S$)の領域にブランク測定では観測されなかった分子伝導が観測された。高低二つの伝導ピークが2000回の測定から構築された一次元ヒストグラムにより示された(2図、 3×10^{-3} および $2 \times 10^{-4} G_0$)。チオエーテル基を持たない錯体**2**では有意な伝導ピークが見られなかったことから、**1**のチオエ

ーテル基が金電極と接合して、分子ジャンクションを形成していることが示された。二次元ヒストグラムからは高い伝導と低い伝導に対するヒートマップを確認することができ、その伸長距離は0.3および0.7 nmと、低伝導度の方がより長い電極間距離まで伝導状態が保たれることがわかった。

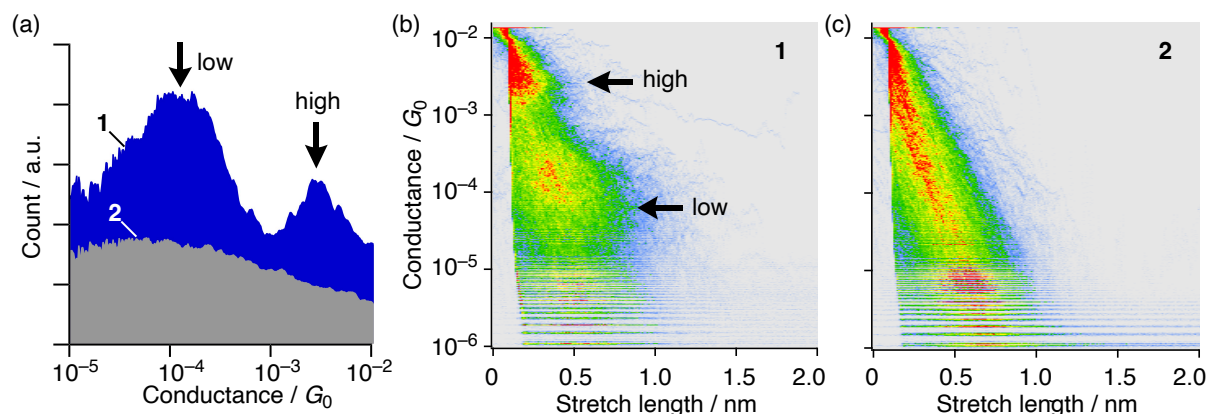


図2 白金錯体1, 2の (a) 一次元ヒストグラム (bias; 100 mV, 0.1 mM in mesitylene) と(b,c) 二次元ヒストグラム

続いて、STM-BJ計測で観測された二つのピークについてクラスタリング解析によりその関連性を明らかにした。クラスタリング解析では、測定データの特徴量の類似性から分類し、グループ化する。小本らが開発した手法に基づき解析したところ^[4]、5つのクラスターが得られた(図3)。そのうち $10^{-2} \sim 10^{-5} G_0$ 領域に寄与が見られ、最もカウント数が多いクラスター3と4に焦点をあて議論をする。なお、クラスター0と1はクラスター3で観測される二つの伝導状態におけるそれぞれ単独の状態を、クラスター2は分子ジャンクションを形成していない状態をそれぞれ表す。クラスター毎の一次元ヒストグラムを再構築したところ、クラスター3では 3×10^{-3} と $1 \times 10^{-4} G_0$ に伝導ピークが観測された(図4)。クラスター4では 3×10^{-4} に一つの伝導ピークを観測し、計三つの伝導状態が寄与していることが明らかとなった。

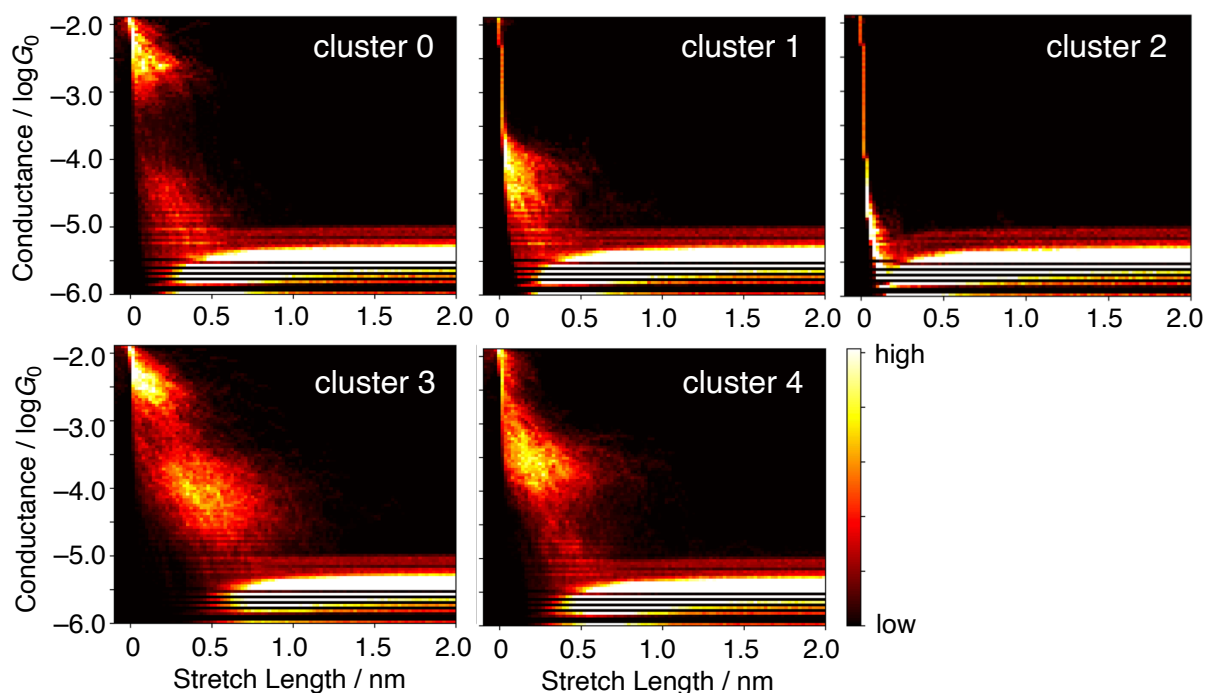


図3 白金錯体1のSTM-BJ法で得られたヒストグラムにおけるクラスタリング解析

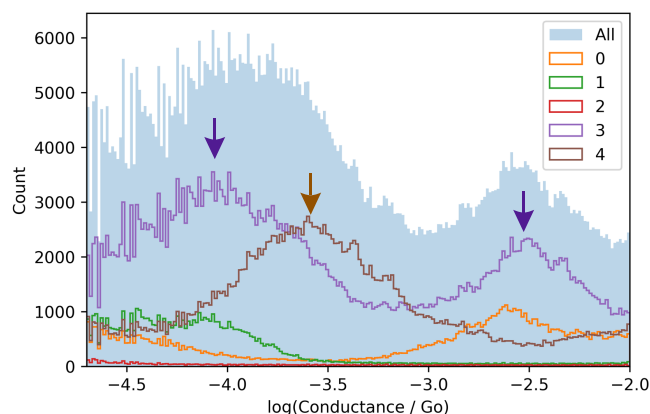


図4 クラスタリングに基づき再構成された白金錯体1の一次元ヒストグラム

伝導ピークの起源を明らかにするためにフリッカーノイズ解析を行った。フリッカーノイズ解析では、単一分子もしくは複数分子の伝導を区別することができる。クラスター3の高伝導に対応する伝導状態に対して楕円形のシグナルが得られ、高伝導接合プロセスは分子間相互作用に起因することが示された(図5)。またフリッカーノイズとの相関係数は1.6と求めた。相関係数が1に近いと分子内伝導、2に近いと分子間伝導を示すことから、分子間相互作用が示唆された。

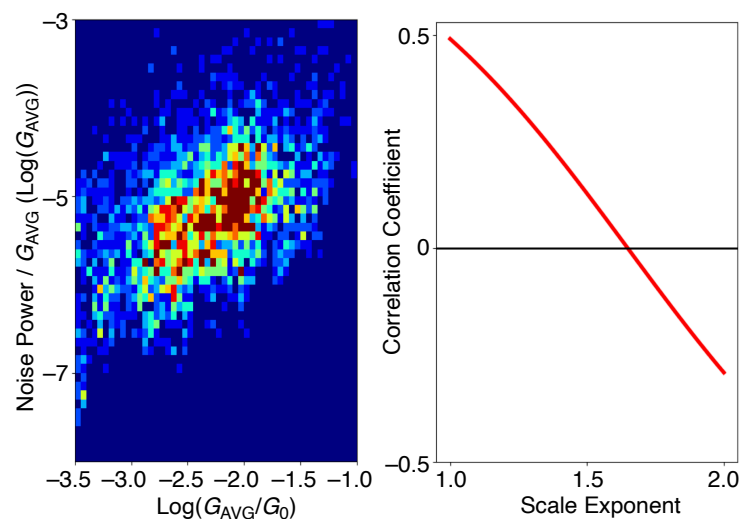


図5 白金錯体1のフリッカーノイズ解析

続いてDFT計算から、各クラスターにおける伝導度とその接合構造を明らかにした(図6)。計算は電極と分子のジャンクションモデル構造を作成し、電極間距離を伸ばしながら各ステップで構造最適化を行い、そのエネルギーを計算した。まず二分子間のスタックジャンクションでは、白金-白金間相互作用を持つスタック構造($d_{\text{Pt-Pt}} = 3.3 \text{ \AA}$, $1.1 \times 10^{-3} G_0$)と π - π 相互作用によるスタック構造($d_{\text{Pt-Pt}} = 4.4 \text{ \AA}$, $1.2 \times 10^{-4} G_0$)がそれぞれ準安定構造として得られ(図6a矢印)、計算で見積もられた伝導度はクラスター3で観測された実測値と良い一致を示した。クラスター3では連続した二つの伝導過程が見られたが、これが金属-金属間相互作用と π - π 相互作用を介した接合に由来し、さらに前者が高い伝導性を示すことが明らかとなった。続いて、単一分子におけるジャンクション構造では、 π 結合に由来した接合構造が準安定となりその伝導度は $7.8 \times 10^{-4} G_0$ と見積もられた(図6b)。この値はクラスター4における伝導度と近い値であり、クラスター4が単独の伝導に起因することが示唆された。

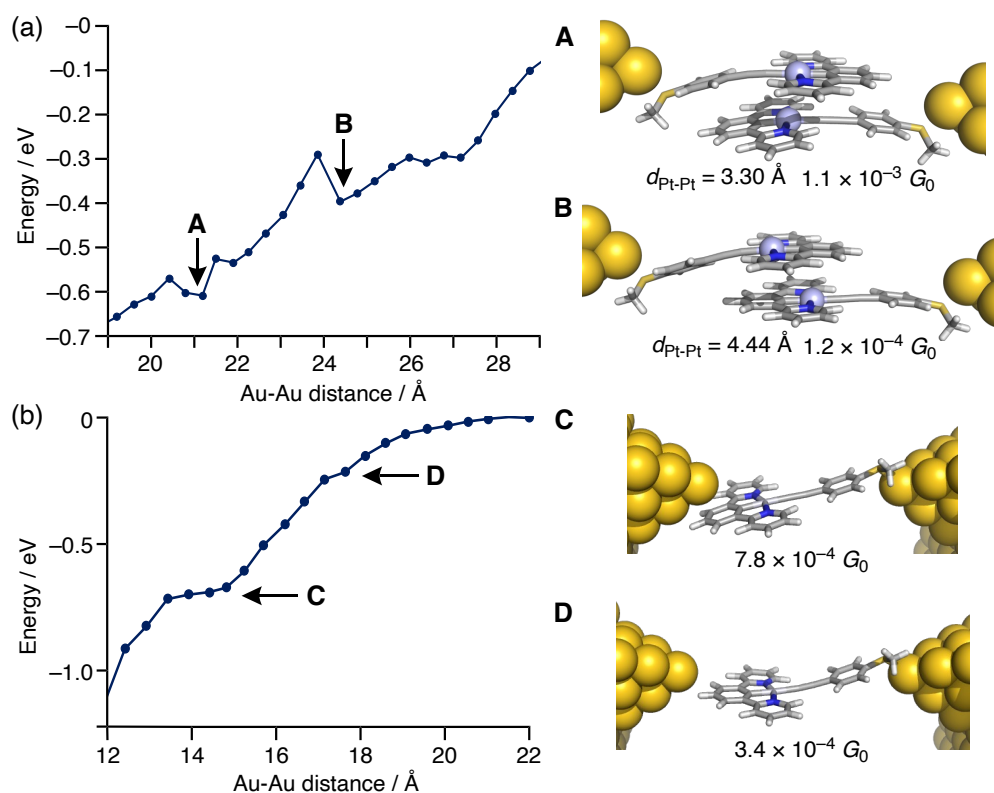


図6 白金錯体**1**のDFT計算 (a) 二分子スタックジャンクションと (b) 単分子ジャンクション

3. まとめ

本研究では、分子間相互作用を介した電気伝導解明を目的に白金錯体の STM-BJ 計測を行った。観測された複数の伝導度に関して、クラスタリングとフリッカーノイズ解析、DFT 計算によりその接合構造を解明した。金属-金属間相互作用を持つスタック状態が $\pi-\pi$ 相互作用を持つスタック状態よりも高い伝導性を示すことを初めて明らかにした。また単分子接合状態に由来した伝導も観測された。電極間距離によりスタック構造が変化することで、伝導度を自在に制御できる分子スイッチとしての応用が期待できる。

4. 謝辞

本研究遂行にあたり、クラスタリング解析では小本祐貴博士（大阪大学）、フリッカーノイズ解析では本間寛治氏、金子哲博士（東京科学大）、DFT 計算では大戸達彦博士（名古屋大学）にそれぞれご協力いただいたことを心より感謝申し上げます。公益財団法人天野工業技術研究所からの研究助成支援に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] T. A Su, M. Neupane, M. L. Steigerwald, L. Venkataraman, C. Nuckolls, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 1-15.
- [2] X. Li, W. Ge, S. Guo, J. Bai, W. Hong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *135*, e202216819.
- [3] L. Murphy, J. A. G. Williams, *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *28*, 75-111.
- [4] Y. Komoto, J. Ryu, M. Taniguchi, *Discover nano*, **2024**, *19*, 20.