

単分子接合の破断直前に現れる電子状態の解明

Evaluation of Electronic Structures before Breakage of Single-Molecule Junctions

東工大院理¹, [○](D2)一色 裕次¹, 藤井 慎太郎¹, 西野 智明¹

Tokyo Tech.¹, [○]Yuji Isshiki¹, Shintaro Fujii¹, Tomoaki Nishino¹

E-mail: isschiki.y.ab@m.titech.ac.jp

[緒言] 単分子接合は単分子レベルで分子の電子物性を評価できる系として注目されている。電気伝導度(G)はフェルミ準位から分子の軌道エネルギー位置 (ε)と金属と分子の相互作用 (Γ)によって表され($G = \Gamma^2/(\varepsilon^2 + \Gamma^2)$)、 I - V 計測法によって評価されてきた。 I - V 計測法の時間分解能が ms であるのに対して単分子の表面拡散が十分速いため、平均化された電子構造のみが評価されてきた[1]。そこで本研究では、計測システムの改良により時間分解能を 100 倍上げ、金属—分子の化学結合が破断する直前における、単分子の電子構造の時間変化を観測することを目的とした。

[実験・考察] 探針は Au、基板には 1,4-benzendithiol (BDT)を吸着させた Au(111)/mica を用いた。単分子接合は STM-Break Junction 法によって作製し、Field Programmable Gate Array を用いて計測システムを制御した。接合破断過程において G が 0.01~0.30 G_0 ($G_0 = 2e^2/h$)となった状態で探針位置を止め、電圧を-0.9~+0.9 V まで 100 μ s 毎に 100 回掃引した。さらに、完全に接合が破断するまで探針を引き上げた。この操作を数万回行い、各 I - V を Breit-Wigner 式にフィッティングし [1]、各時刻における G 、 ε 、 Γ のヒストグラムを作成した (図 1)。ここで G が 0.005 G_0 以下に減少した状態を結合破断と定義し、その時刻を原点($t = 0$)とした。 G は破断直前で 20%上昇し、その後急激に減少した。 G が上昇した領域では ε が 3%減少し、 Γ の変化がほとんど見られなかった。一方、 G が急激に減少した領域では ε の減衰率 3%に対して、 Γ が 20%減少していた。密度汎関数法の計算から、BDT-Au 結合距離の増加にともなって ε が単調に減衰することが予測されている[2]。また、 Γ は接合の波動関数の重なりによって表現できるため、結合距離の増加により指数関数的に減衰する。以上、結合の破断直前では ε 、 Γ の減衰率の違いによって G が増減することが明らかになった。

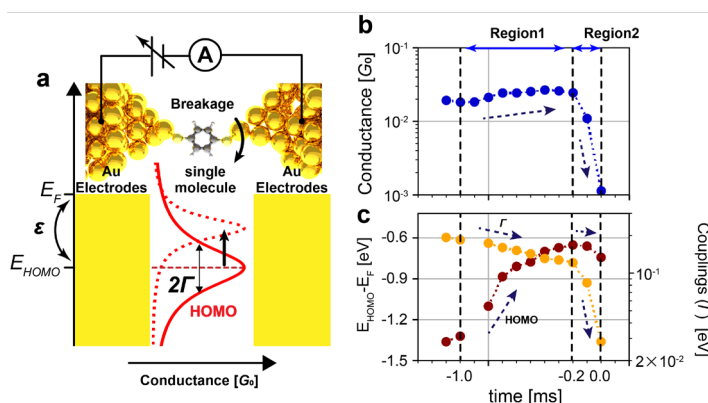


図 1. BDT 単分子接合破断前の電子構造モデルと伝導度、軌道エネルギー、カップリング定数の時間変化。

[1] Y. Isshiki, *et. al*, *J. Am. Chem. Soc.* 140, 10, 3760-3767 (2018)

[2] Ke, S. H. *et. al*, *J. Chem. Phys.* 122, 074704 (2005)