

単分子ワイヤ上における錯形成反応の観察と反応性の制御

Single-molecule Observation of Complexation Reaction and Control of Reactivity

東工大理¹ ○(D)原島 崇徳¹, 西野 智昭¹

School of Science, Tokyo Institute of Technology¹

E-mail: harashima.t.aa@m.titech.ac.jp

【緒言】電子ドナーと電子アクセプタが会合した電荷移動錯体は、近年、分子機械をはじめとする微小分子デバイスの合成や設計に汎用され、盛んに研究が行われている。この錯形成の反応性や相互作用様式を単分子スケールで理解することは、分子デバイスの設計において重要であるが、その知見は十分でない。そこで本研究では、金属のナノギャップ構造に架橋させたドナー分子を用いて、溶液中のアクセプタ分子との電荷移動錯体の形成反応を電気伝導度計測に基づき単分子スケールにて観察することを目的とし、その反応性の制御を目指した。

【実験】試料は、ドナー分子として 1,4-bis(4-aminophenoxy)benzene (APB)、およびアクセプタ分子として methyl viologen (MV)を用いた(Fig. 1a)。金(111)基板は真空蒸着により作成し、APB エタノール溶液に浸漬し修飾した。単分子接合の形成、および電気伝導度の計測は走査型トンネル顕微鏡を用いた break junction(STM-BJ)法に基づき、 10^{-5} – 1 M の MV を含む水溶液中にて行った。

【結果・考察】純水中にて APB 修飾基板を用いて STM-BJ 計測を行った結果、APB 単分子ワイヤが形成され、 $10^{-5.9} G_0$ ($G_0 = h/2e^2$)の伝導度を示すことが分かった(Fig. 1b)。一方、MV 1.0 M 水溶液中においては分子ワイヤの伝導度は $10^{-6.4} G_0$ に減少した。これは MV が APB 単分子ワイヤに錯形成したことに起因し、APB の伝導軌道と STM 金探針および基板のフェルミ準位とのエネルギー差が大きくなったためであると考えられる。続いて、MV の濃度を変化させて同様に STM-BJ 計測を行い、MV が非結合/結合した分子ワイヤの観測確率を評価することにより、各濃度での錯形成確率を求めた結果、結合定数が 20 M^{-1} と求まった。一方、紫外可視吸収スペクトルから見積もった溶液中における結合定数は 0.56 M^{-1} であり、APB 単分子ワイヤ上では溶液中に比べ結合定数が増加することを明らかにした。二価カチオンである MV の局所濃度が、電気二重層の形成により、ナノギャップ近傍において増加したためであると考えられる。以上、伝導度計測に基づき単分子の錯形成反応の評価に成功し、単分子ワイヤ上における反応収率の向上を見出した。

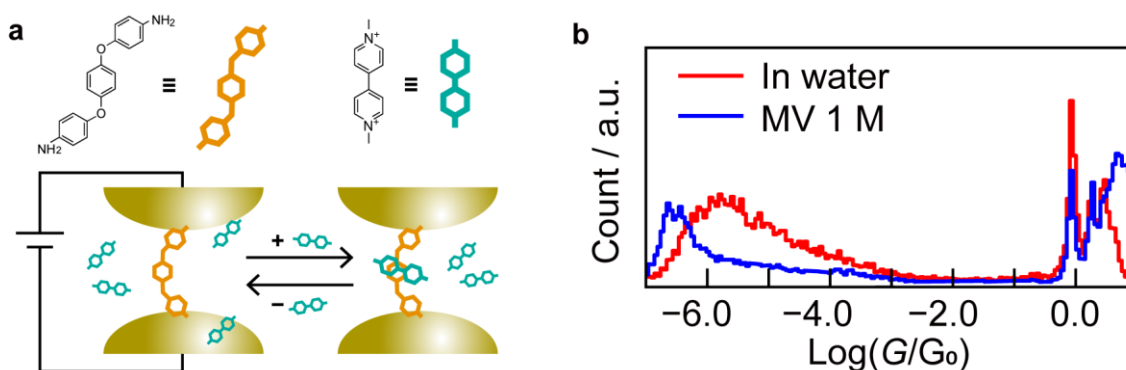


Figure 1: (a) Schematic of complex formation on single-molecule wire. (b) Conductance (G) histogram measured in water (red line) and 1.0 M MV solution (blue line).