

α -テルチオフェン単分子接合の表面増強ラマン散乱による構造解析○小林 柊司¹, 金子 哲^{1,2*}, 西野 智昭^{1*}¹ 東京工業大学理学院, ²JST さきがけStructural identification of α -terthiophene single molecule junction by surface-enhanced Raman scattering○Shuji Kobayashi¹, Satoshi Kaneko^{1,2*}, Tomoaki Nishino^{1*}¹Tokyo Institute of Technology, ²JST PRESTO

〔緒言〕金属間に単一分子を架橋した構造体である単分子接合は、分子を用いた微小電子デバイスの材料として期待されている。π共役系を用いた単分子接合は電極間距離に対する電気伝導度の減衰率が小さく、特に、長いπ共役系を持つオリゴチオフェンは分子ワイヤの材料として注目されている。しかし、これまでのオリゴチオフェンの研究は、架橋部位の規定のためにアンカー基を導入したものがほとんどである。したがって、π共役系と金属が直接接続されておらず、高い伝導性を保持したままの単分子接合が形成されていない。そこで本研究では、アンカー基を持たない α -テルチオフェン(3T)を架橋した単分子接合について、電流-電圧(I - V)特性と表面増強ラマン散乱(SERS)を同時に計測することにより、単分子接合の電気伝導度および対応する界面構造の解明を目標とした。

〔実験手法〕単分子接合は Mechanically-Controllable Break-Junction (MCBJ)法により室温・大気中で作製した。様々な電気伝導度の状態で単分子接合を保持し I - V と SERS を計測した。^[1]得られた SERS スペクトルから架橋構造を推定するため、金原子のクラスター間に 3T 分子を架橋させた構造について、Gaussian 16 を用いラマンスペクトルの計算を行った。基底関数として B3LYP/LanL2DZ を用い、計算の初期構造として、Fig.1 に示したように金電極に接続するチオフェン環の組み合わせを①から③まで系統的に変化させたものを用いた。

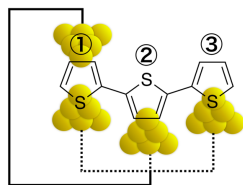


Fig. 1. 計算に用いた架橋部位の概念図

〔結果・考察〕Fig. 2 には、3T 単分子接合の SERS スペクトルおよび I - V 曲線の例を示した。SERS スペクトルでは、チオフェン環の C-C 伸縮に由来する振動が 1520 cm^{-1} 付近(図中青色部)に観測された。また、 I - V 曲線から算出される電気伝導度は、 $10^{-3}\text{ G}_0 \sim 0.1\text{ G}_0$

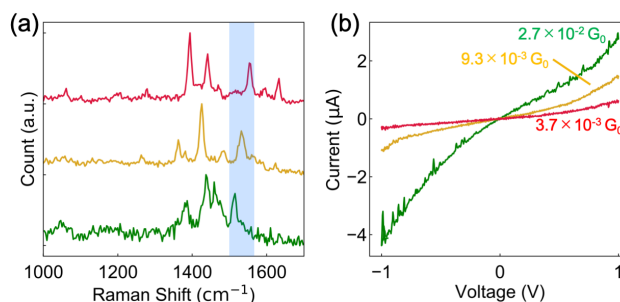


Fig. 2. 3T 単分子接合の(a) SERS と(b) I - V の例

($=2e^2/h$)を中心とした幅広い範囲に分布した。C-C 伸縮振動の振動数は、電気伝導度が高いほど低くなる傾向が見られた。また、 I - V 曲線から算出される金属-分子間の相互作用が大きいほど、C-C 伸縮の振動数が低くなる傾向も見られた。続いて、得られた結果を計算により求めたラマンスペクトルと比較することで、架橋構造を推定した。計算の結果、2つの金電極の接合部位が近いほど、C-C 伸縮の振動数は低くなった。2つの金電極の接合部位が近くなると、電極間の距離が短くなり、金属と分子のπ面の間の角度が垂直に近い配座が有利になる。金属と分子のπ面の間の角度が斜めの状態から垂直な状態に近づくことで、金属-分子間の相互作用の強度が増加し、C-C 伸縮の振動数が孤立分子の値から低下したものと考えられる。^[1]それと同時に、電極間距離の減少と相互作用の増加により電気伝導度が上昇するものと考えられる。

以上、本研究では、アンカーを持たない α -テルチオフェン分子の単分子接合の電気伝導度および、対応する架橋構造を SERS 計測によって明らかにした。

〔謝辞〕MCBJ 基板の作製にあたり、物質・材料研究機構の塚越一仁博士にご協力を頂きました。御礼申し上げます。

文 献

- [1] S. Kobayashi, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 6712 (2020).

*E-mail: skaneko@chem.titech.ac.jp, tnishino@chem.titech.ac.jp