

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	Control of Electron Transport Properties of Single-molecule Junctions Using Chemical Reactions Based on Structural Characterization by Surface-enhanced Raman Spectroscopy
Title(English)	Control of Electron Transport Properties of Single-molecule Junctions Using Chemical Reactions Based on Structural Characterization by Surface-enhanced Raman Spectroscopy
著者(和文)	小林 柊司
Author(English)	Shuji Kobayashi
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12317号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:西野 智昭,腰原 伸也,大島 康裕,石内 俊一,谷口 耕治
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12317号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

# Control of Electron Transport Properties of Single-molecule Junctions Using Chemical Reactions Based on Structural Characterization by Surface-enhanced Raman Spectroscopy

小林 柊司 (指導教員: 西野 智昭)

## 【論文の要約】

単分子接合は、単一分子を金属電極間に接続した構造を持ち、分子エレクトロニクスへの応用が期待されている。特に、分子の化学反応は単分子接合の電子状態の変化をもたらすため、単一分子を用いたスイッチ等の素子への応用が期待される。これまで、化学反応を利用した単分子接合の電気伝導度の制御は広く研究されてきたが、金属-分子間の接続構造の多様性に由来した電気伝導度の揺らぎにより、化学反応の電気伝導度の変動への寄与が明らかでないという課題があった。そこで本研究では、化学反応によって引き起こされる電気伝導特性の変化を検出し、表面増強ラマン散乱(SERS)計測により接合構造を規定したうえで、電気伝導度変化の起源を明らかにし、さらにその電気伝導度の制御を目指した。

まず、末端にチオールアンカーを持つスピロピラン分子について、光異性化に伴った開環・閉環の反応による電気伝導度の制御に関する研究を行った。単分子接合を保持しながら、連続的に SERS および電流-電圧( $I$ - $V$ )特性の計測を行ったところ、電気伝導度の減少と連動して、開環体であるメロシアニンに特有なピークから、閉環体であるスピロピランに特有のピークへの変化を検出することができた。また、光照射中において観測された複数の SERS スペクトルに対して主成分分析を行うことにより、分子の開環体・閉環体の違いに由来した SERS スペクトル変化を抽出し、電気伝導度の変化が金属-分子の接続構造の変化ではなく、異性化を起源に持つことを明らかにした。量子化学計算を用いた構造解析により、開環体は閉環体に比べ広い  $\pi$  共役系を持つことが分かった。よって、開環体は閉環体より高い電気伝導度を示す傾向にあることが明らかとなった。以上、スピロピラン分子の異性化に伴う電気伝導特性の変化について明らかにした。

続いて本研究では、電気化学的な酸化還元反応を引き起こしながら単分子接合の SERS と電気伝導特性を同時に計測するために、計測系を新たに開発し、酸化還元活性を持つ  $\alpha$ -テルチオフェン(3T)分子に着目して電気伝導度の制御を試みた。アンカー基を持たない 3T は、金属と接続する分子の  $\pi$  共役系の位置が異なる多様な接続構造の存在が想定されるため、電気伝導度のみを用いた構造の決定が困難であった。そこでまず、電気化学計測に先立ち、3T を架橋した単分子接合について  $I$ - $V$  と SERS の同時計測により、電気伝導度に対応した接続構造を決定した。3T 分子を接続した単分子接合に関する SERS と  $I$ - $V$  の計測を大気中で行い、様々な電気伝導度の領域において単分子接合の SERS と  $I$ - $V$  を計測したところ、 $1500 - 1520 \text{ cm}^{-1}$  の領域に観測される C-C 伸縮振動が、電気伝導度の減少とともに高波数側へシフトした。量子化学計算を併用することで、この変化は 2 つの金電極が同一のチオフェン環に接合した状態から、両端のチオフェン環に接合する状態へと変化することに相当することが分かった。以上、3T 分子を架橋した単分子接合において、電気伝導度に対応した分子の接続構造を明らかにした。

次に、電気化学電位を制御した状態で、電気伝導度と SERS を計測することにより 3T 分子の電気化学的な酸化還元反応を単分子接合上で観測した。水溶液中で電気化学電位を変化させながら 3T 分子の電気伝導度および SERS を計測したところ、低電位の状態では 3T 分子に由来した C-C 伸縮振動のピークが観測された。一方、高電位の状態では異なる C-C 伸縮振動のピークが出現したうえ、その他のピークの強度は大きくなった。新規に出現した振動ピークは、ラマンスペクトルの量子化学計算の結果および、酸化剤を用いて 3T 分子を化学的に酸化させた際に得られたラマンスペクトルの変化から、カチオ

ンに特有な振動モードであることが示唆された。同時に、高電位の状態では電気伝導度も増加した。電気伝導度の増加は、酸化反応に伴い分子のエネルギーギャップが小さくなったことに由来すると考えられる。さらに、電気化学電位を繰り返し掃引したところ、電位の変化に応答した電気伝導度および SERS スペクトルの変化を繰り返し観測することができた。よって、電気化学電位の操作による単分子接合の酸化状態の制御を達成できた。以上、本研究では、SERS と電気伝導度の同時計測を用い、3T 分子の単分子接合上における酸化還元反応を観測するとともに、その制御に成功した。

以上のように本研究では、SERS と  $I$ - $V$  の同時計測により接合の構造を規定した電気伝導度測定を行うことで、単分子接合において化学反応によって引き起こされる電気伝導特性の変化の起源を明らかにし、さらに電気伝導特性を制御することに成功した。本研究で開発した単分子接合の計測法は、単分子接合の SERS 計測の適用対象を拡張するものであり、今後の単分子接合の構造の解析に関わる研究へ応用できることが期待される。

#### 【講演目録】

1. ○小林 柊司, 金子 哲, 塚越 一仁, 西野 智昭, 「主成分分析を用いたスピロピラン単分子接合のラマンスペクトルの解析」, 2020 年日本表面真空学会学術講演会
  2. 小林 柊司, 金子 哲, 塚越 一仁, 西野 智昭, 「単分子接合中における酸化還元反応の SERS 計測」, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, **Poster Award を受賞**
- 他 5 件

#### 【報文目録】

1. S. Kobayashi, S. Kaneko, M. Kiguchi, K. Tsukagoshi, T. Nishino, "Tolerance to Stretching in Thiol-Terminated Single-Molecule Junctions Characterized by Surface-Enhanced Raman Scattering", *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, p.6712 (2020)
2. S. Kobayashi, S. Kaneko, T. Tamaki, M. Kiguchi, K. Tsukagoshi, J. Terao and T. Nishino, "Principal Component Analysis of Surface-Enhanced Raman Scattering Spectra Revealing Isomer-Dependent Electron Transport in Spiropyran Molecular Junctions: Implications for Nanoscale Molecular Electronics", *ACS Omega* **7**, p.5578 (2022)
3. S. Kobayashi, S. Kaneko, K. Tsukagoshi and T. Nishino, "Conductance Modulation in an  $\alpha$ -Terthiophene Molecular Junction Characterized by Surface-Enhanced Raman Scattering", *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **21** p.24 (2023)