

文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究(研究領域提案型)  
 π造形科学: 電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出領域略称名「π造形」  
 領域番号2601(平成26~30年度)

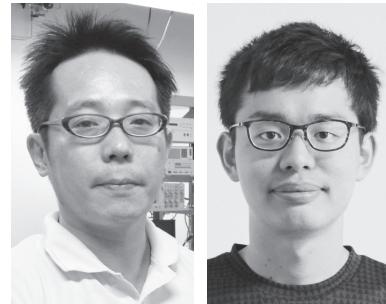


## π造形科学 NEWS Vol. 47

### 研究ハイライト

## 単一分子の結合を「見る」

一色裕次君(東京工業大 木口学研究室)



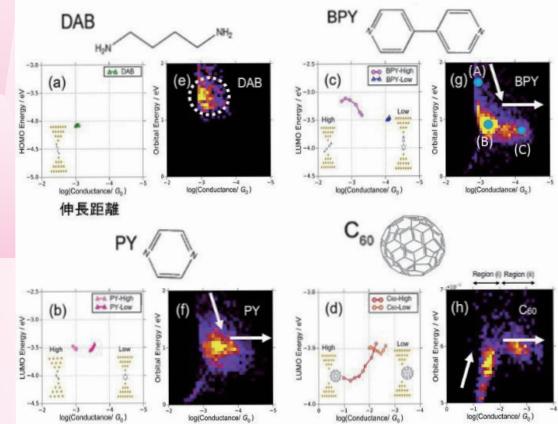
藤井特任准教授（左）と一色さん（右）

本領域A03班の木口学博士・藤井慎太郎博士のグループは、単一分子の化学という分野において、トップを走る研究グループの一つです。単一分子の検出法や分光法の開発、デバイスへの応用など、広く研究を展開しています。

そして今回、グループの修士課程2年一色裕次さんと藤井慎太郎博士らは、一分子の電気特性計測によって、金属と有機分子との間の化学結合形成過程に迫った論文を発表しました(*J. Am Chem. Soc.* 2018, 140, 3760)。

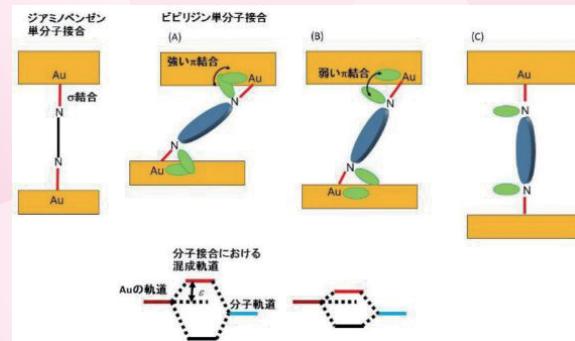
金属表面と有機分子の結合の形成過程を解明することは、たとえば触媒反応の理解のために非常に重要です。また、太陽電池や有機ELなどの有機デバイスの動作機構解明、効率向上などのためにも、大きく寄与すると考えられます。

この目的のため一色さんは、分子を金の電極間にさみ、単分子接合にかける電圧を変化させながら、電流-電圧特性を計測する実験を行いました。電流が分子軌道を介して流れの場合、I-V特性は非線形になり、電流-電圧特性の形状を調べることで分子軌道のエネルギーを決定することが出来ます。電極間の距離を精密に制御しながら実験を繰り返すことで、金属と有機分子間の結合の変化を捉えることが可能です。



測定の対象としては、1, 4-ジアミノベンゼン(DAB)、ピラジン(PY)、4, 4'-ビピリジン(BPY)、フラーレンの4種の化合物が用いられました。結果、DABでは単分子接合の距離を伸ばしても、分子軌道のエネルギーにはほとんど変化がありませんでした。窒素原子が電極の金原子とσ結合で結合しているため、分子の配向などはあまり軌道の重なりに影響しません。このため、電極間距離が変わっても、分子軌道のエネルギーの変化も少なかったと考えられます。

一方、PY及びBPYでは、電極間の距離が比較的短い間は、距離が伸びるに従って分子軌道が低エネルギー側にシフトしますが、その後はあまり変化しませんでした。これは、以下のように解釈されます。電極間距離が短い時には分子が斜めに吸着し、窒素のp軌道が金原子の軌道とπ結合しますが、電極間距離が伸びてくると、分子が立ってきてπ結合の大きさが減少します。分子が完全に立つとπ結合ができなくなり、σ結合のみとなると考えられます。



エレガントなアプローチで結合生成の細かな過程までもあぶり出した本研究は、科学新聞の一面を飾った他、一色さんが国際学会でポスター賞受賞を果たすなど、各方面で高く評価されています。触媒、材料科学、物理化学、量子化学など、幅広い分野に大きなインパクトをもたらす研究になりそうです。

本領域では、領域外の博士課程学生や若手研究者向けのインターンシップとして  
π造形スクールを開校します。詳しくは、本領域ウェブサイトをご覧下さい。  
<http://pi-figuration.jp>

## 研究ハイライト

# 構造固定のもたらすもの

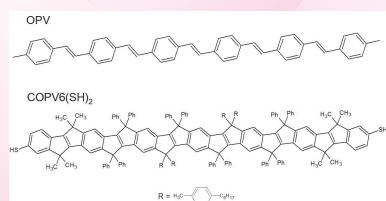
辻 勇人博士(神奈川大学)



辻勇人博士（右端）

有機エレクトロニクス分野において、電子を遠距離に伝える分子ワイヤは最も基本的な要素です。その多くは、オリゴフェニレンビニレン(OPV)やポリチオフェンのような、共役系が長くつながった高分子です。これらは現在広く用いられていますが、柔らかい分子であるため、コンホメーションの変化によって共役系が途切れてしまう可能性があります。

そこで本領域A01班の辻勇人博士は、OPV分子を炭素で橋かけして5員環型に固定した形の化合物群「COPV」をデザインし、その可能性を追求しています。2014年には、COPVは従来のOPVに比べて840倍の速度で電子移動が行えることを明らかにしました(*Nature Chem.* 2014, 6, 899)。光機能・電子機能に優れ、安定性も高いCOPVは、色素増感太陽電池や有機固体レーザーなどにも応用され、優れた成果を挙げています。



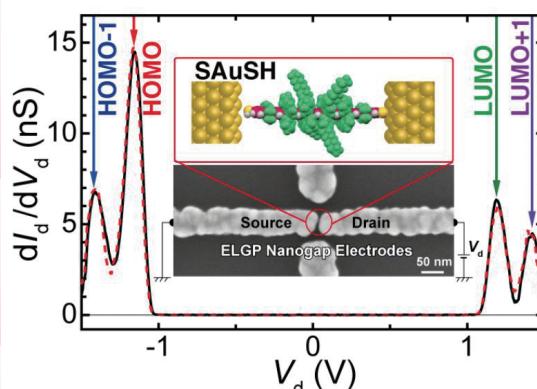
OPV(上)と、今回用いられたCOPV(下)の構造

そして今回辻博士らは、このCOPVを用いて、東工大真島豊教授らとの共同研究で、室温での分子ワイヤの長距離共鳴トンネル現象を確認しました(*ACS Omega*, 2018, 3, 5125)。こうした現象は、無機物ではエキサイタードが知られていますが、有機化合物による分子ワイヤでは世界で初めてのことです。

実験に用いられたのは、繰り返し単位が6つ連結した分子(COPV6)の両端に、チオール基が2つ結合した分子です。この化合物の溶液に、4nmのギャップを持つ金電極を浸して吸着させ、電流-電圧特性を測定する実験が行われました。

ナノギャップ電極間に分子ワイヤが片側のみ化学吸着した状態で電流-電圧特性を測定したところ、4つの微分コンダクタン

スピークを含む電流-電圧特性が9Kで観察されました。



分子ワイヤの共鳴トンネル現象を観察した概念図

これは、分子ワイヤの分子軌道エネルギー準位と左側の金電極のフェルミエネルギーがそれぞれ同じレベルに揃った時に共鳴トンネル現象が起き、分子軌道エネルギー準位を介して左側の金電極に電子が共鳴トンネルしているものと解釈されます。

特筆すべきことに、COPVでは室温でも同様の共鳴トンネル現象を示します。これは、有機トランジスタなどのデバイス開発に向け、大きな一步といえそうです。

ただし、こうした結果はやはり簡単に出てきたものではありません。たとえばCOPV6の置換基をすべてフェニル基にすると、電極に結合しなくなるため、両端の置換基だけをメチル基にしています。こうした細かな工夫が、優れた成果を支えています。

今回の結果は、COPV分子が剛直であるため、分子軌道のエネルギー準位のゆらぎが抑制されているためと考えられます。このように構造を固定することで、従来は極低温でしか起こらなかった現象が室温でも起こるということは、基礎科学的にも応用的にも大きな可能性を秘めている、と辻博士は考えています。COPV自体のポテンシャルはもちろんですが、構造固定というコンセプトの力をも雄弁に示した論文ではないでしょうか。

もっと詳しく→ <http://pi-figuration.jp>