

一般セッション(口頭講演) | 12 有機分子・バイオエレクトロニクス: 12.2 評価・基礎物性

2025年3月14日(金) 13:30 ~ 18:00 会 K404 (講義棟)

**[14p-K404-1~17] 12.2 評価・基礎物性**

藤井 慎太郎(東京科学大)、三坂 朝基(阪大)

13:30 ~ 13:45

[14p-K404-1]

Au希薄ドーブPCBM薄膜の非線形電気特性を用いたリザーバ演算の実証

○三坂 朝基<sup>1</sup>、Dong Han<sup>1</sup>、大山 浩<sup>1</sup>、松本 卓也<sup>1</sup> (1.阪大院理)

13:45 ~ 14:00

[14p-K404-2]

神経型電気特性を示すポリマーネットワークのスケールパラメータ

西村 雄汰<sup>1</sup>、大山 浩<sup>1</sup>、○松本 卓也<sup>1</sup> (1.阪大)

14:00 ~ 14:15

[14p-K404-3]

金微粒子架橋共鳴トンネル神経型デバイスのI-V特性

○(M1)若松 慈久<sup>1</sup>、松尾 将矢<sup>1</sup>、大山 浩<sup>1</sup>、松本 卓也<sup>1</sup> (1.阪大院理)

14:15 ~ 14:30

[14p-K404-4]

{Mo<sub>154/152</sub>}-ringのナノスケール接合における電気特性○(B)近藤 悠真<sup>1</sup>、木元 克<sup>1</sup>、三坂 朝基<sup>1</sup>、大山 浩<sup>1</sup>、松本 卓也<sup>1</sup> (1.阪大院理)

## ◆ 英語発表

14:30 ~ 14:45

[14p-K404-5]

Optimizing Molecular orientation in polymer thin films for  
Physical reservoir computing○(P)Moulika Desu<sup>2,1</sup>、Usami Yuki<sup>2,1</sup>、Hirofumi Tanaka<sup>2,1</sup>、Nagano shusaku<sup>3</sup>、Ishizaki Yuya<sup>3</sup>、  
Shyam S Pandey<sup>4</sup> (1.Neuromorph Center, 2.Kyutech, 3.Rikkyo university, 4.LSSE kyutech)

14:45 ~ 15:00

[14p-K404-6]

PEDOT:PSSの単一分子膜作成と二次元電気伝導特性

宋 明遠<sup>1</sup>、村野 佑馬<sup>1</sup>、○蔡 徳七<sup>1</sup>、中山 優弘<sup>1</sup>、松本 卓也<sup>1</sup> (1.阪大院理)

15:00 ~ 15:15

[14p-K404-7]

局所障壁高さによるLi内包フラーレンの電気双極子モーメントの分子レベル評価

○宗澤 祐紀<sup>1</sup>、小野 裕太郎<sup>1</sup>、河野 優輝<sup>1</sup>、延山 知弘<sup>2</sup>、上野 裕<sup>3</sup>、山田 洋一<sup>1</sup> (1.筑波大数理、2.京都大、3.東北大)

15:15 ~ 15:30

[14p-K404-8]

アンモニウム修飾フェロセン分子の可逆的運動制御

○西野 史<sup>1</sup>、クリューガー ピーター<sup>2</sup>、ワン チーシェン<sup>3</sup>、根本 諒平<sup>4</sup>、チャン ユーシン<sup>3</sup>、細貝 拓也<sup>5</sup>、  
長谷川 友里<sup>6</sup>、福谷 圭祐<sup>1</sup>、解良 聡<sup>1</sup>、堀江 正樹<sup>3</sup>、山田 豊和<sup>2</sup> (1.分子研、2.千葉大院工、3.国立清

華大化工、4.物材研、5.産総研、6.筑波大)

---

15:30 ~ 15:45

[14p-K404-9]

クラウンエーテル環状分子の表面合成

○柏木 知弥<sup>1</sup>、関 温杜<sup>1</sup>、新井田 真衣<sup>1</sup>、堀江 正樹<sup>2</sup>、山田 豊和<sup>1</sup> (1.千葉大院工、2.国立清華大化工)

---

16:00 ~ 16:15

[14p-K404-10]

摩擦力顕微鏡で見た余剰アルキル鎖生成に伴う摩擦増大効果とその起源

○宮田 稜<sup>1</sup>、若崎 優作<sup>1</sup>、鈴木 陸央<sup>3</sup>、井上 悟<sup>1</sup>、松井 弘之<sup>3</sup>、杉本 宜昭<sup>4</sup>、中嶋 健<sup>2</sup>、長谷川 達生<sup>1</sup> (1.東大工、2.科学大、3.山形大 ROEL、4.東大新領域)

---

16:15 ~ 16:30

[14p-K404-11]

窒素有無の異なる前駆体分子が形成するメッシュ構造

○村中 佑輔<sup>1</sup>、坂上 弘之<sup>1</sup>、富成 征弘<sup>2</sup>、田中 秀吉<sup>2</sup>、鈴木 仁<sup>1</sup> (1.広島大院、2.情通研機構)

---

◆ 英語発表

16:30 ~ 16:45

[14p-K404-12]

Spontaneous Orientation Polarization in TPBi Isomers: Insights into Structural Influence

○(D)Zhangcheng Liao<sup>1</sup>, Osumi Shuto<sup>2</sup>, Nakanotani Hajime<sup>2</sup>, Adachi Chihaya<sup>2</sup>, Kawashima Kyohei<sup>3</sup>, Mori Toshifumi<sup>3</sup>, Albrecht Ken<sup>3</sup> (1.IGSES, Kyushu University, 2.OPERA, Kyushu University, 3.IMCE, Kyushu University)

---

16:45 ~ 17:00

[14p-K404-13]

STM-BJ法を用いた単一分子接合の電気伝導度データの自動分類に向けたクラスタリング手法の開発

○(B)荻野 旭<sup>1</sup>、山田 亮<sup>2</sup>、多田 博一<sup>2</sup> (1.阪大基礎工、2.阪大院基礎工)

---

17:00 ~ 17:15

[14p-K404-14]

金接合領域の伝導度解析によるオクタンジチオール分子接合形成予測

○(M1)福原 岳<sup>1</sup>、小本 祐貴<sup>1</sup>、谷口 正輝<sup>1</sup> (1.阪大産研)

---

17:15 ~ 17:30

[14p-K404-15]

分子レベルにおける反芳香族分子の電子物性

○藤井 慎太郎<sup>1</sup>、磯野 阜士郎<sup>2</sup>、忍久保 洋<sup>2</sup>、西野 智昭<sup>1</sup> (1.科学大院理、2.名大院工)

---

17:30 ~ 17:45

[14p-K404-16]

$\sigma$ 非局在系を有する単分子接合の電気伝導特性

○(B)吉川 樹<sup>1</sup>、藤井 慎太郎<sup>1</sup>、瀬古 紗弥<sup>2</sup>、田中 泰地<sup>2</sup>、吉原 勇輝<sup>1</sup>、古川 俊輔<sup>2</sup>、西野 智昭<sup>1</sup>、斎藤 雅一<sup>2</sup> (1.東京科学大、2.埼玉大)

---

17:45 ~ 18:00

[14p-K404-17]

単一のアミノ酸二量体の電子輸送特性の評価

○(M1)高橋 泰星<sup>1</sup>、西野 智昭<sup>1</sup> (1.科学大理)

---

# Au 希薄ドーブ PCBM 薄膜の非線形電気特性を用いたリザーバ演算の実証

## Demonstration of Reservoir Calculation by Nonlinear Electrical Conduction in Au Adsorbed PCBM

阪大院理, Dong Han, ◯三坂朝基, 大山浩, 松本卓也

Osaka Univ. Dong Han, ◯Tomoki Misaka, Hiroshi Ohyama and Takuya Matsumoto

E-mail: misakat18@chem.sci.osaka-u.ac.jp

【序論】ニューラルネットワークの一種であるリザーバコンピューティング(RC)のうち、リザーバ層で行われる演算を物理現象に置き換えたような系は物理リザーバと呼ばれ、物質を用いた脳神経型の物理演算デバイスとして注目されている。RC 計算のために要求される電気特性の一つに非線形特性がある。これまで我々は、[6,6]-フェニル-C<sub>61</sub>-酪酸メチルエステル(PCBM)に Au 原子をドーブした PCBM-Au 系では PCBM-Au 間の結合に由来する分子軌道がホッピングサイトとなって電気伝導性を示すこと、ナノギャップ電極を用いることでこの系で非線形電気特性が得られることを報告した[1]。本発表ではこの非線形特性を利用した RC のデモンストレーションとして波形生成を行った結果を報告する。

【実験】EB リソグラフィーを用いて SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に Au 電極を作成した。これらの基板上に PCBM のクロロホルム溶液 (20 μL, 4 mM) を滴下し、スピコートで製膜した。その後アモルファス薄膜と結晶性薄膜を作成するために 100°C, 260°C で 1 h 加熱した。この PCBM 薄膜に Au を 6ML 熱蒸着した。測定は真空中 (<10<sup>-4</sup> Pa) で行い、

波形生成では 100 Hz の sin 波を入力して得られた出力を用いて学習を行った。

### 【結果】

Fig. 2 に波形生成タスクの結果を示す。sin3ω ではアモルファス、結晶性膜共に高い正答率を示した。一方で、sin2ω ではアモルファス性膜が、sin5ω では結晶性膜がもう一方より高い正答率を示すことが分かった。ナノ電極間の伝導ではホッピング伝導のサイト数が 10~100 個程度のオーダーであるため、伝導経路に応じた多様な非線形特性が得られる。さらにアモルファス性薄膜と結晶性薄膜ではサイトの密度が異なるため、二種類の薄膜から得られる非線形電気特性や周波数応答特性も異なり、それが波形生成タスクの正答率の差に反映されている。講演では他の入力周波数や学習波形についても議論する。

[1] Dong Han ら, 2024 年第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 16p-B6-9

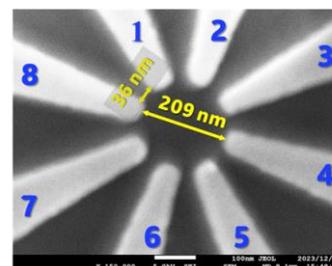


Fig. 1 ナノギャップ電極の SEM 像

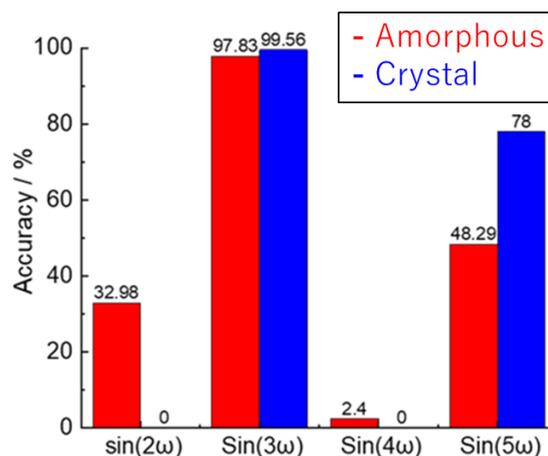


Fig. 2 各倍波における波形生成タスクの正答率

# 神経型電気特性を示すポリマーネットワークのスケールパラメータ

## Scale parameter of polymer networks exhibiting neuromorphic electric properties

阪大院理<sup>1</sup> (M2)西村 優汰<sup>1</sup>, 大山 浩<sup>1</sup>, ○松本 卓也<sup>1</sup>

Osaka Univ.<sup>1</sup>, °Yuta Nishimura<sup>1</sup>, Hiroshi Ohoyama<sup>1</sup>, Takuya Matsumoto<sup>1</sup>

E-mail: nishimuray22@chem.sci.osaka-u.ac.jp

【序】 近年、材料の乱雑さを活かしたニューロモルフィックネットワーク型デバイスが注目されている。電気伝導性ポリマーは、電気伝導性のグレインとその周辺の絶縁部分の混合状態から成り立っているため、ニューラルネットワーク型の構造を有している。このような系をニューロモルフィックデバイスとして応用するには、1. 非線形電気特性と、2. 伝導経路依存性が必要である。上記1, 2の特性を得るには、伝導性グレインの共役長をできるだけ大きく、電極間隔をできるだけ小さくして、ホッピング伝導の各ノードにかかる有効電界強度を強くするとともに、非線形特性の平均化を防ぐ必要がある。

これまで、自己ドーピング型ポリアニリンと PEDOT/PSS を用いて、神経型情報処理のベンチマークテストである波形生成タスクを行ってきた。その結果、共役長と有効ギャップ長との比をパラメータとすることで、ニューロモルフィック機能の評価を行うことができることがわかった。

この考え方を PEDOT/PSS 薄膜に適用し、エチレングリコール (EG) の添加によりグレインサイズの増大の効果について調べた。PEDOT/PSS のグレインサイズを変化させることで、電子ホッピングの回数やグレイン内部の導電性を調整し、スケールパラメータの有効性を確認した。

作成したデバイスにおける1入力-1出力のI-V測定の結果を Fig.2 に示す。グレインサイズを変えることで、非線形応答を維持しながらより大きな電流値を持つ応答を得られた。これはグレインサイズが大きくなることで電子ホッピングの回数が減り、またグレイン内部の結晶性が向上したためであると考えられる。これらの出力を用いて、波形生成学習を試みたところ、Fig.3 に示したように EG 添加後において添加前より高い精度を得られた。現在 EG の添加量を調整することで幅広いグレインサイズにおける電気特性の測定を試みている。

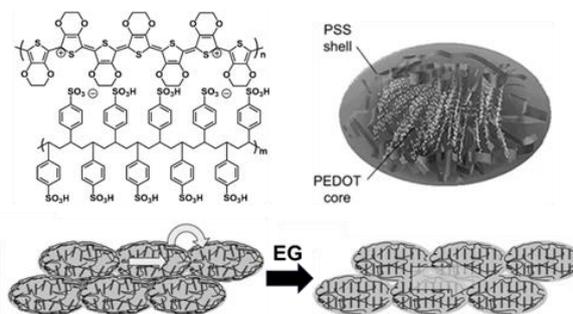


Fig.1 Effect of ethylene glycol to PEDOT/PSS

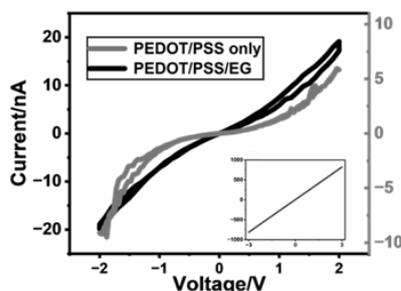


Fig.2 I-V curves of PEDOT/PSS and PEDOT/PSS/EG

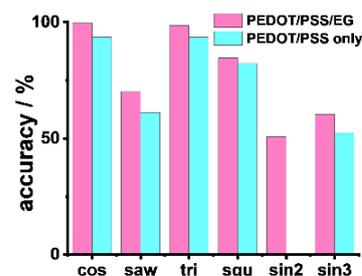


Fig.3 The accuracies of waveform generation task

## 金微粒子架橋共鳴トンネル神経型デバイスの I-V 特性

### I-V Characteristics of Resonant Tunneling Neuromorphic Devices by Cross-linking AuNP

阪大院理<sup>○</sup>(M1)若松慈久, 松尾将矢, 大山浩, 松本卓也

Osaka Univ. <sup>○</sup>Yoshihisa Wakamatsu, Masaya Matsuo, Hiroshi Ohyama, and Takuya Matsumoto

E-mail: [wakamatsuy23@chem.osaka-u.ac.jp](mailto:wakamatsuy23@chem.osaka-u.ac.jp)

ニューラルネットワークの一種であるリザバーコンピューティング(RC)のうち、リザバー層で行われる演算を物理現象に置換したものは物理リザバーと呼ばれ、近年注目を集めている。リザバー層には信号を非線形変換するノード間でのネットワーク構造が必要で、分子を用いたネットワーク構造を用いることで、分子の特性を生かした非線形特性の発現が期待されている。我々はこれまでに、6-アミノ-1-ヘキサンチオール(6-AHT)単分子膜を形成したナノギャップ金電極上に Ru 錯体分子 N719 の分子膜を積層させ、金微粒子(AuNP)で架橋した Au/6-AHT/N719/AuNP 接合の電気測定を行ってきた。この系では 1V 付近に明確な閾値を有する非線形な I-V カーブ得られている[1,2]。本研究ではこの系の非線形 I-V 特性を活かした物理リザバーの実現を目指す。

EB リソグラフィ法を用いて作製した十字型の並んだナノギャップ電極(Fig 1.)に、エタノール中で 6-AHT と N719 の 2 層膜を形成した後、粒径 150nm、クエン酸被膜 AuNP の水分散液をインクジェット装置で滴下して架橋構造を形成した。10<sup>-4</sup>Pa の高真空環境下にて電気伝導特性の測定を行った。

I-V 測定により、Fig 1.のように測定する電極の組み合わせによって様々な形をした I-V カーブが得られた。1V より外れた箇所に閾値を持つものも多く、これは、電極上で不均一に存在する分子膜が電極ギャップによって異なる接合を形成する(Fig 2.)ことによるものと考えられる。このような特性から、このデバイスは物理リザバー計算に有効であることが分かった。

[1] S. Nishijima et al., *Nanotechnology*, **29** 245205 (2018).

[2] Y. Otsuka et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2019)

DOI:10.1021/acsami.9b05569

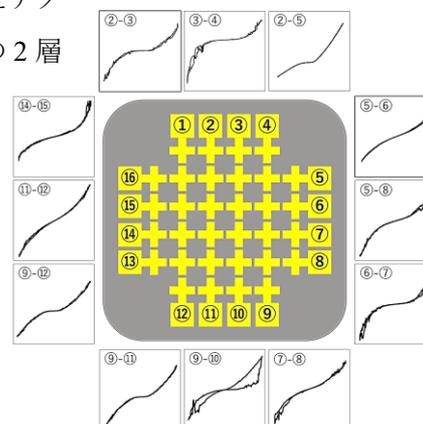


Fig 1. 十字型電極と多様な非線形 I-V 特性



Fig 2. 不均一な膜形成により起こる複数の接合パターン

# {Mo<sub>154/152</sub>}-ring のナノスケール接合における電気特性

## Electrical Characteristics of {Mo<sub>154/152</sub>}-ring in Nanoscale Junctions

阪大院理<sup>1</sup>, ○(B)近藤 悠真<sup>1</sup>, 木元 克<sup>1</sup>, 三坂 朝基<sup>1</sup>, 大山 浩<sup>1</sup>, 松本 卓也<sup>1</sup>

Osaka Univ.<sup>1</sup>, °Yuma Kondo<sup>1</sup>, Suguru Kimoto<sup>1</sup>, Tomoki Misaka<sup>1</sup>, Hiroshi Ohoyama<sup>1</sup>,

Takuya Matsumoto<sup>1</sup>

E-mail: [kondoy24@chem.sci.osaka-u.ac.jp](mailto:kondoy24@chem.sci.osaka-u.ac.jp)

【序】ポリオキソメタレート(POM)は、前周期遷移金属に酸素イオンが配位したアニオン性のクラスターであり、複雑な酸化還元特性や熱的な安定性を持つ。また、様々な元素を取り込むことで構造を変化させ、物性を変化させることができる。そのため、エレクトロニクス分野で注目を集めている。今回、POMの一種であり、ホイール状の構造をしている

{Mo<sub>154/152</sub>}-ring[1](Fig.1)に注目した。以前、我々の研究室では、

{Mo<sub>154/152</sub>}-ringのナノスケール接合のI-V特性が履歴効果を示すことを報告した[2](Fig.2)。本発表では、この履歴効果が熱活性であることを報告する。

【実験】SiO<sub>2</sub>/Si基板上にEBリソグラフィ法を用いて、ギャップサイズ30nmの金電極を作成した。電極上に{Mo<sub>154/152</sub>}-ring水溶液(1.0×10<sup>-4</sup> mol/L)

をドロップキャストで1μL滴下・自然乾燥し、{Mo<sub>154/152</sub>}-ring薄膜を作成した。10<sup>-4</sup>Paの真空環境下で2日以上放置したのち、電気伝導特性およびインピーダンス特性の計測を行った。

【結果と考察】Fig.2は加熱前後のI-V測定の結果である。履歴効果は加熱によって消失し、冷却しても元の状態に戻らないことが明らかになった。Fig.3(a)から温度上昇に伴い低周波数域のインピーダンスが低下し、変曲点も高周波数側にシフトすることがわかった。Fig.3(b)は位相シフト、典型的なキャパシタであれば0°から始まり、単調減少しながら-90°に漸近する。一方で、{Mo<sub>154/152</sub>}-ringは図中Aに示す位相シフトが正の値を取る領域があることが分かった。このような位相変化成分がFig.2に現れる履歴効果の由来であると考えられる。領域Aは温度上昇に伴い、高周波側にシフトし、420Kで消失した。発表では、インピーダンスと位相シフトのオンで変化の関係について議論する。

【参考文献】[1] Achim Müller et al. Z. Anorg. Allg. Chem. **1999**, 625, 1187-1192

[2] 木元ら、第84回応用物理学会 23a-A302-1(2023).

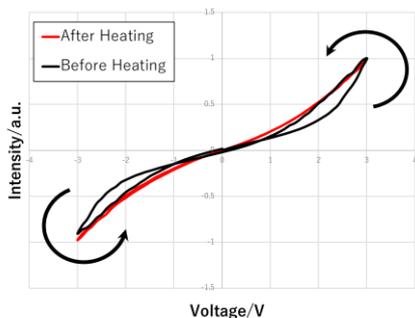


Fig.2; I-V curve at 340K



Fig.1;  
Na<sub>15</sub>[Mo<sup>VI</sup><sub>126</sub>Mo<sup>V</sup><sub>28</sub>O<sub>462</sub>H<sub>14</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>70</sub>]<sub>0.5</sub>  
[Mo<sup>VI</sup><sub>124</sub>Mo<sup>V</sup><sub>28</sub>O<sub>457</sub>H<sub>14</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>68</sub>]<sub>0.5</sub>·  
ca.400H<sub>2</sub>O

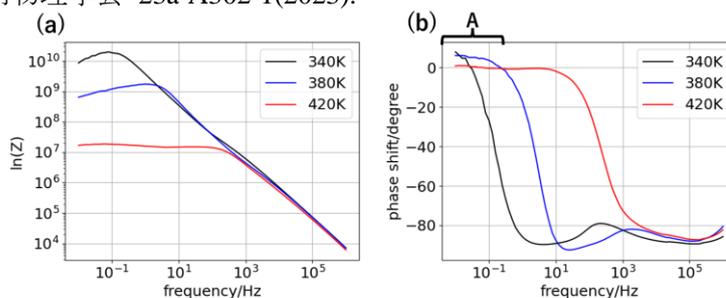


Fig.3; The result of Impedance measurement (Bode plot)  
(a) is ln(Z) vs frequency, (b) is Phase shift vs frequency  
Applied DC and AC voltage are 0V and 3V, respectively.

## Optimizing Molecular orientation in polymer thin films for Physical reservoir computing

Moulika Desu<sup>1,2</sup>, Yuki Usami<sup>1,2</sup>, Yuya Ishizaki<sup>3</sup>, Shusaku Nagano<sup>3</sup>,

Shyam S Pandey<sup>4</sup>, Hirofumi Tanaka<sup>1,2</sup>

1 Graduate School of Life Science and Systems Engineering, Kyushu Institute of Technology

2 Research Center for Neuromorphic AI Hardware, Kyushu Institute of Technology

2-4 Hibikino, Wakamatsu, Kitakyushu, 808-0196, Japan

3 College of Science, Rikkyo University

3-34-1 Nishi-Ikebukuro, Toshima, Tokyo, 171-8501, Japan

4 Department of Biological Functions Engineering, Kyushu Institute of Technology

2-4 Hibikino, Wakamatsu, Kitakyushu, 808-0196, Japan

E-mail:moulika-d@brain.kyutech.ac.jp

**Introduction:** Organic conjugated polymers (CPs) are key materials for advanced electronics, offering tunable semiconducting properties and cost-effective processing. Regioregular poly(3-hexylthiophene) (RR-P3HT) excels in charge transport and responsiveness to stimuli, with molecular orientation playing a crucial role in performance. Using RR-P3HT in physical reservoir computing (PRC) enables efficient signal processing by mapping inputs into higher-dimensional spaces. Optimized orientation enhances charge transport and reservoir dynamics, making CP-based PRC systems ideal for tasks like pattern recognition and sequence prediction. Previously, we examined the impact of  $\pi$ - $\pi$  stacking distance on AI computation accuracy. This time, we investigate how film randomness influences accuracy in AI computation.

**Results and discussion:** Figure 1(a) illustrates the schematic representation of the Floating film transfer method (FTM), which enables the controlled orientation of polymer molecules by adjusting parameters such as polymer concentration, liquid substrate viscosity, temperature, and other factors. The molecular orientation within a single fabricated film can be quantitatively assessed using the dichroic ratio (DR) ( $A_{\parallel}/A_{\perp}$ ) defined as the absorption ratio. By changing in floating distance ( $x$ ) obtained by the film Figure 1(b). As shown in Figure 1(c), DR increases with floating distance, reflecting enhanced orientation. These films, with varying orientations, serve as physical reservoirs to study their influence on reservoir computing performance. Figures 1(d) & (e) present accuracy in waveform generation results for parallel and perpendicular configurations shown in Figure 1(b), revealing that films with lower orientation outperformed others in both configurations, highlighting the role of orientation in computing efficiency and performance

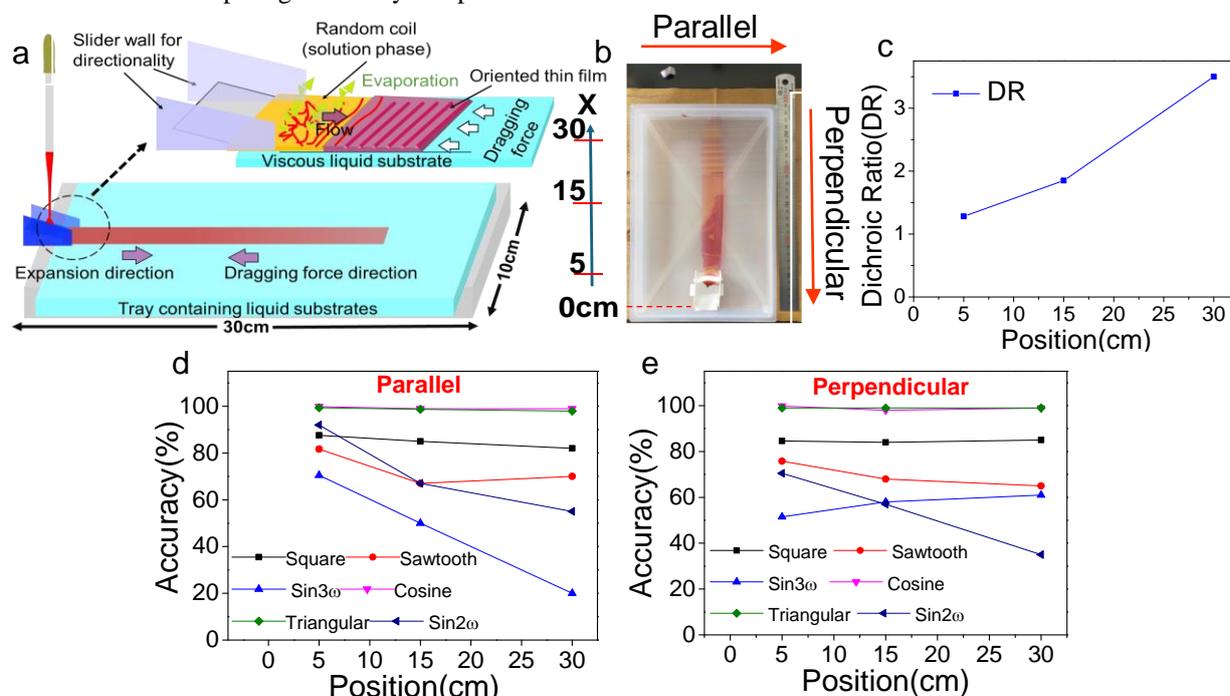


Fig 1. (a) Schematic diagram of Floating film transfer method. (b) Obtained oriented thin of RR-P3HT. (c) DR ratio values with varying position from the slider within a film. (d & e) Waveform generation results at different positions in both configurations.

## PEDOT:PSS の単一分子膜作成と二次元電気伝導特性

### Fabrication of single layer of PEDOT:PSS and wo-dimensional conduction mechanism

阪大院理 (M2) 宋 明遠、村野 佑馬、<sup>○</sup>蔡 徳七、(D2) 中山 優弘、松本 卓也

Osaka Univ., Mingyuan Song, Yuma Murano, <sup>○</sup>Dock-Chil Che, Yasuhiro Nakayama,

Takuya Matsumoto

E-mail: che@chem.sci.osaka-u.ac.jp

【序】 PEDOT:PSS は高い電気伝導性を有する水溶性高分子であり、その電気伝導性はスピンコート法などの薄膜について広く研究が進められている。今回、LB 法を用いて PEDOT:PSS の単一膜形成の作製に成功し、二次元面内電気伝導機構についての考察を行ったので報告する。

【実験】 一般に、LB 法を用いた場合、水溶性分子の単分子膜形成は溶質がトラフ内に溶解するため困難とされる。今回、PEDOT:PSS とイオン結合を作る疎水性分子の ODA (octadecylamine) を組み合わせた手法により単分子膜作製を試みた。PEDOT:PSS を溶解した液面上に ODA を滴下し、界面上で形成した PEDOT:PSS/ODA を LB 法によりマイカ基板上に単一分子膜を作製した。単一分子膜に金電極を蒸着し、真空中で I-V 曲線を計測した。

【結果と考察】 図 1 に数種類の濃度の PEDOT:PSS を溶解した液面上に ODA を滴下したときの  $\pi$ -a 曲線を示す。PSS 内のスルホン基の数と ODA 分子のアミノ基の数が等しくなる濃度を滴定法により決定し、この濃度比を 1:1 と定義した。図中で ODA もしくは PEDOT:PSS のみの場合の  $\pi$ -a 曲線は顕著な変化を示さなかった。しかし、両者を用いた場合、表面圧力が大きく上昇した。これは気液界面付近で ODA と PEDOT:PSS がイオン結合を形成し、界面上に存在しているためであると考えられる。LB 法によりマイカ基板上に単一分子膜を作成した。作成した膜の AFM 画像を解析したところ、表面圧力の上昇とともに基板上の粒子の被覆率が增大することが分かった。S 原子の (2P) に相当する XPS スペクトル計測からは、PEDOT 及び PSS に相当するピークとともにアミノ基と結合した S 原子が観測された。これらの結果から、LB 法により PEDOT:PSS/ODA の単一膜形成に成功したことが確認された。作成した単分子膜の電気伝導特性を計測したところオーミックな伝導特性を示した。図 2 にバイアス電圧が 2.5V のときに計測された電流値を、表面圧力、即ち粒子の被覆率の関数として表した結果を示す。被覆率の増大とともに電流値が増大していることがわかる。電気伝導を可視化するために KFM 画像を測定したところ、表面電位は粒子の高さに影響せず、粒子に由来した電位が観測されていることが確認された。本講演では、二次元電気伝導機構について詳細に議論する。

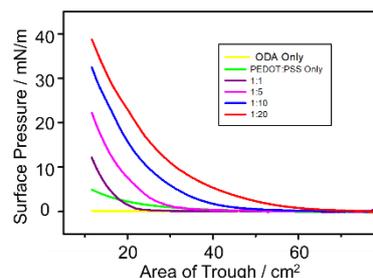


図 1. PEDOT:PSS と ODA による  $\pi$ -a 曲線

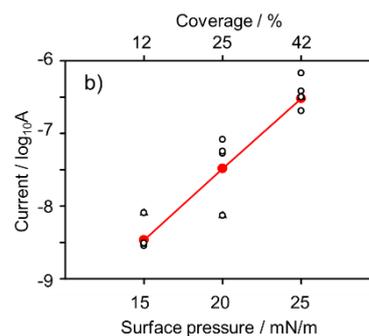


図 2. 表面圧力に依存した電気伝導特性

オーミックな伝導特性を示した。図 2 にバイアス電圧が 2.5V のときに計測された電流値を、表面圧力、即ち粒子の被覆率の関数として表した結果を示す。被覆率の増大とともに電流値が増大していることがわかる。電気伝導を可視化するために KFM 画像を測定したところ、表面電位は粒子の高さに影響せず、粒子に由来した電位が観測されていることが確認された。本講演では、二次元電気伝導機構について詳細に議論する。

## 局所障壁高さによる Li 内包フラーレンの 電気双極子モーメントの分子レベル評価

Local electrical dipole moment of Li endohedral fullerene utilizing local barrier height

筑波大数理<sup>1</sup> 京大<sup>2</sup> 東北大<sup>3</sup>

○宗澤祐紀<sup>1</sup> 小野裕太郎<sup>1</sup> 河野優輝<sup>1</sup> 延山知弘<sup>2</sup> 上野裕<sup>3</sup> 山田洋一<sup>1</sup>

Univ. Tsukuba<sup>1</sup>, Univ. Kyoto<sup>2</sup>, Univ. Tohoku<sup>3</sup>

○Yuki Munezawa<sup>1</sup>, Yutaro Ono<sup>1</sup>, Yuki Kono<sup>1</sup>, Tomohiro Nobeyama<sup>2</sup>, Hiroshi Ueno<sup>3</sup>, Yoichi Yamada<sup>1</sup>

Email: s2011871@u.tsukuba.ac.jp

[はじめに] 走査トンネル顕微鏡 (STM) におけるトンネル電流の大きさは  $I_T = A \cdot \exp(-2\kappa z)$  で表され、 $I_T$  の探針試料間距離  $z$  に関する減衰定数  $\kappa$  は局所障壁高さ (local barrier height : LBH) の情報をもつ。LBH はトンネル電流の  $z$  依存性から以下のように求められる。

$$\text{LBH} = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{d \ln I_T}{dz} \right)^2$$

LBH は探針と試料の仕事関数に関連する物理量であるため、試料表面の電気双極子モーメントによる影響を受ける。ゆえに、LBH 計測によって従来巨視的な理解にとどまっていた金属表面上の吸着分子の双極子モーメントを 1 分子レベルで理解できる可能性がある。

本研究では、LBH 計測の対象として  $\text{Li}^+@\text{C}_{70}$  に注目した (Fig.1)。 $\text{Li}^+@\text{C}_{70}$  の双極子モーメントは内包された  $\text{Li}^+$  に影響され、電荷輸送や電荷移動特性にも寄与すると考えられる[1]。そこで我々は  $\text{Li}^+@\text{C}_{70}$  薄膜に対して STM 及び LBH 計測を行い、 $\text{Li}^+@\text{C}_{70}$  の電気双極子モーメントや電子構造を分子スケールで明らかにした。

[実験]  $\text{Li}^+@\text{C}_{70}$  薄膜は  $\text{Li}^+@\text{C}_{70}$  [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 塩の昇華によって作製した。この成膜方法では  $\text{Li}^+@\text{C}_{70}$  と  $\text{C}_{70}$  の混合薄膜が得られることが知られている。LBH 像を取得する際には  $z$  に正弦波変調を加え、トンネル電流をロックイン検出し、各点の  $dI_T/dz$  を求めた。

[結果・考察]  $\text{Li}^+@\text{C}_{70}:\text{C}_{70}$  の混合分子薄膜の STM 像 (Fig.2.(a))

Fig1  $\text{Li}^+@\text{C}_{70}$  structure

からは、 $\text{Li}^+@\text{C}_{70}$  分子において見かけの高さが大きく観察されるため、 $\text{Li}^+@\text{C}_{70}$  の識別が可能である[2]。一方 LBH 像 (Fig.2.(b)) からは  $\text{Li}^+@\text{C}_{70}$  の LBH が  $\text{C}_{70}$  のそれより低くなることが明らかになった。この結果は内包  $\text{Li}^+$  によって真空側に向けた電気双極子モーメントが生じているためと考えられる。発表では  $I$ - $z$  特性と STS の結果も合わせて金属基板上的内包フラーレンの電子構造について議論する予定である。

[1] H. Ueno, et al., Chem. Eur.

J. 30, e202303908 (2023)

[2] Y. Yamada, et al., J. Phys. Chem. Lett. 2021,

12, 7812

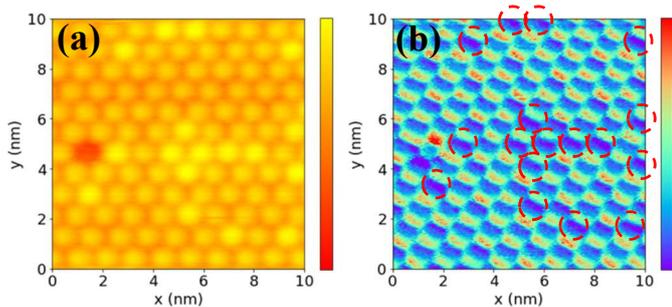


Fig.2 (a)STM image (b)LBH image

## アンモニウム修飾フェロセン分子の可逆的運動制御

### Reversible Sliding Motion by Hole-Injection in Ammonium-Linked Ferrocene

分子研<sup>1</sup>, 千葉大院工<sup>2</sup>, 国立清華大化工<sup>3</sup>, 物材研<sup>4</sup>, 産総研<sup>5</sup>, 筑波大<sup>6</sup>

西野 史<sup>1</sup>, クリュージャー ピーター<sup>2</sup>, ワン チーシェン<sup>3</sup>, 根本 諒平<sup>4</sup>, チャン ユーシン<sup>3</sup>,

細貝 拓也<sup>5</sup>, 長谷川 友里<sup>6</sup>, 福谷 圭祐<sup>1</sup>, 解良 聡<sup>1</sup>, 堀江 正樹<sup>3</sup>, 山田 豊和<sup>2</sup>

IMS<sup>1</sup>, Chiba Univ.<sup>2</sup>, Nat. Tsing Hua Univ.<sup>3</sup>, NIMS<sup>4</sup>, AIST<sup>5</sup>, Tsukuba Univ.<sup>6</sup>

Fumi Nishino<sup>1</sup>, Peter Krueger<sup>2</sup>, Chi-Hsien Wang<sup>3</sup>, Ryohei Nemoto<sup>4</sup>, Yu-Hsin Chang<sup>3</sup>,

Takuya Hosokai<sup>5</sup>, Yuri Hasegawa<sup>6</sup>, Keisuke Fukutani<sup>1</sup>, Satoshi Kera<sup>1</sup>, Masaki Horie<sup>3</sup>,

Toyo Kazu Yamada<sup>2\*</sup>

\*E-mail: toyoyamada@faculty.chiba-u.jp

クラウンエーテル環状分子は、その中心に「環」を持ち、柔軟な骨格に由来するユニークな特性を示す分子として知られている。特に、異種のゲスト分子をクラウンエーテル環状分子が取り込むことで形成されるホスト-ゲスト化合物の外部刺激応答特性は、過去数十年にわたり広範に研究されてきた。代表的な系として、ゲスト分子 [ferrocenylmethyl(methyl)-ammonium]<sup>+</sup>(PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup> (Fc-amm) とホスト分子: 4,4', 5,5'-tetrabromodibenzo[18] crown-6 ether (BrCR) が挙げられる[1-3]。これらの化合物はバルク結晶において優れた性能を示すが、これを固体表面に展開し、外部刺激応答特性を精密に制御することで実現される機能性デバイスとしての応用が注目を集めている。一方で固体とフェロセン(Fc)分子間の相互作用に起因する Fc の分解が、固体表面展開およびデバイス応用への障害であった。

本研究で我々は、Cu(111)基板上のホスト分子である BrCR 単層膜上に吸着したゲスト分子 Fc-amm の単分子構造・電子状態の測定を超高真空・低温走査トンネル顕微鏡/分光法 (STM/STS)を用いて行った。これにより、ゲスト分子 Fc-amm は、基板温度室温での蒸着でも安定に規則配列構造を形成したことを見出した。

BrCR 単層膜上の Fc-amm 分子の配向を STS 電子構造解析より同定したところ、Fc-amm 分子は BrCR 単層膜上で五員環が基板に対して平行な配向(face-on)と垂直な配向(edge-on)の両方を示したことが分かった。特に、edge-on 配向した Fc-amm については、STM 探針から Fc-HOMO へのホール注入に起因すると考えられる可逆的なスライディング運動を生じた[4]。

このような電荷輸送駆動型の分子運動は、光合成、酸化還元反応、分子エレクトロニクスを含む多様な生物、化学、物理現象において重要な役割を果たすと期待できる。

[1] C.-H. Wang, *et al.*, Chem. Sci. **12**, 3871 (2021).

[2] T. K. Yamada, *et al.*, J. Mater. Chem. C **12**, 874 (2024).

[3] T. K. Yamada, *et al.*, Nanoscale Horiz. **9**, 718 (2024).

[4] F. Nishino, *et al.*, Small **2408217** (2024).

## クラウンエーテル環状分子の表面合成

### On-Surface Synthesis using Crown Ether

千葉大院工<sup>1</sup>, 国立清華大化工<sup>2</sup>

○柏木 知弥<sup>1</sup>, 関 温杜<sup>1</sup>, 新井田 真衣<sup>1</sup>, 堀江 正樹<sup>2</sup>, 山田 豊和<sup>1</sup>

Chiba Univ.<sup>1</sup>, Nat. Tsing Hua Univ.<sup>2</sup>

○Tomoya Kashiwagi<sup>1</sup>, Haruto Seki<sup>1</sup>, Mai Niida<sup>1</sup>, Masaki Horie<sup>2</sup> and Toyo Kazu Yamada<sup>1</sup>

E-mail: toyoyamada@faculty.chiba-u.jp

有機分子と磁性原子を組み合わせた量子磁石の開発を、原子分解能で結晶構造と電子状態計測が同時に可能な走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて実施してきた [1-3]。本研究では、4,4',5,5'-テトラブロモジベンゾ[18]-クラウン-6 エーテル(DB18C6-Br4) を用いた表面合成に関して報告する。中心の“環”に異種の原子・分子・イオンをトラップできる極めてユニークな分子であり、量子磁石や触媒クラスタ材料として開発されてきた [4-7]。

この環状分子を前駆体として坩堝にいれ超高真空 STM 装置に取り付け、清浄で原子レベルで平坦な Cu(111)に昇華した。この環状分子の特徴は、終端に臭素原子があるため、金属表面で加熱するとハロゲン元素が脱離し分子間で新たな共有結合をつくる (ウルマン反応)。その結果、ポリマー化する (表面合成)。この環状分子を 453 K アニールすると、“スパゲティ”のような、一次元ランダムストライプネットワークが作製できた [5]。理論計算の予想は、完全なウルマン反応が生じれば、直線状かハニカム格子状のポリマー形成であった。原因は、環状分子間に Cu 原子を介した中間状態によるものと判明した。

そこで、加熱温度を 600 K、650 K、700 K に段階的に上昇し STM 観察を行った。すると、ネットワーク密度低下と分子脱離が観察された。一方、STM 像からハニカム結合割合が 17% から 46%に増加し、直鎖状態や中間状態は減少した。ハニカム格子状態が最安定であることと、直鎖状態での分子脱離が優先的に起こることを示唆した。一方、基板表面全体でのハニカム格子形成は困難とも判明した。異種金属での表面合成に挑戦しているので報告する。

参考文献:

- [1] C. G. Ayani, T. K. Yamada, *et al.*, **Nanoscale** 14, 15111 (2022).
- [2] N. K. M. Nazriq, P. Krueger, T. K. Yamada, **Applied Surface Science** 618, 156628 (2023).
- [3] T. Gozliniski, T. K. Yamada, *et al.*, **Science Advances** 9, eadh9163 (2023).
- [4] T. K. Yamada, *et al.*, **Journal of Materials Chemistry C**, 12, 874 (2024).
- [5] T. K. Yamada, *et al.*, **Nanoscale Horizons**, 9, 718 (2024).
- [6] T. K. Yamada, *et al.*, **The Journal of Physical Chemistry C**, 128, 1477 (2024).
- [7] F. Nishino, T. K. Yamada, *et al.*, **Small**, 202408217 (2024).

# 摩擦力顕微鏡で見た余剰アルキル鎖生成に伴う摩擦増大効果とその起源 Enhanced Friction Effects and its Origins with Forming Extra Alkyl Chains by Friction Force Microscopy

東大工<sup>1</sup>, 山形大 ROEL<sup>2</sup>, 科学大<sup>3</sup>, 東大新領域<sup>4</sup>

○宮田 稜<sup>1</sup>, 若崎 優作<sup>1</sup>, 鈴木 陸央<sup>2</sup>, 井上 悟<sup>1</sup>, 松井弘之<sup>2</sup>, 杉本宜昭<sup>4</sup>, 中嶋 健<sup>3</sup>,  
長谷川 達生<sup>1</sup>

U. Tokyo<sup>1</sup>, ROEL<sup>2</sup>, Sci. Tokyo<sup>3</sup>, GSFS U. Tokyo<sup>4</sup>, °Ryo Miyata<sup>1</sup>, Yusaku Wakasaki<sup>1</sup>, Rikuo Suzuki<sup>2</sup>,  
Satoru Inoue<sup>1</sup>, Hiroyuki Matsui<sup>2</sup>, Yoshiaki Sugimoto<sup>4</sup>, Ken Nakajima<sup>3</sup>, Tatsuo Hasegawa<sup>1</sup>

E-mail: miyata-ryo349@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

$\pi$  電子骨格と長鎖アルキル基を連結した棒状の有機半導体は、溶液法のもとで分子が層状に自己集積する性質に優れ、アルキル鎖が緻密に層状秩序化した均一な表面をもつ分子結晶を構築できる[1]。これらの性質に基づき、アルキル鎖長が異なる2種分子の混合溶液を用いて製膜すると、2種の鎖長差に応じた余剰アルキル鎖を分子層表面に人工的に接続させた系を用意することができる[2]。我々はこれまで、原子間力顕微鏡 (AFM) による摩擦力評価を通して分子運動性の高い余剰アルキル鎖の生成が摩擦増大をもたらすことを明らかにしてきた[3]。今回、2種分子の混合条件を変化させて余剰アルキル鎖の秩序状態と摩擦特性との相関を調べるとともに、摩擦力の速度・温度依存性評価から分子運動性を伴った余剰アルキル鎖の生成による摩擦増大の起源を明らかにしたので報告する。

本研究では典型的なアルキル置換有機半導体である Ph-BTBT- $C_n$  (図 a) を使用し、鎖長の異なる2成分の混合溶液を用いてブレードコート法により単結晶膜を作製した。このとき、2種の混合条件に応じて結晶表面上の余剰アルキル鎖を密度と鎖長を制御することが可能である(図 b)。図 c に短鎖側の鎖長を  $n = 6$  に固定し、長鎖側の鎖長  $n'$  と長鎖モル分率  $\phi_{\text{long}}$  を変えて作製した分子膜の摩擦係数の結果を示す。結果、摩擦係数は  $\phi_{\text{long}}$  の増加とともに  $0 < \phi_{\text{long}} < 0.3$  では増加し、 $0.3 < \phi_{\text{long}} < 1.0$  では次第に減少するなど  $n'$  に依存しない振舞いを示した。ここで、 $(n, n') = (6, 12)$  の混合膜と  $n = 6$  の単成分膜を対象として、異なる温度のもとで AFM 探針のすべり速度に対する摩擦力変化を調べた結果を図 d に示す。すると、速度増加に対して摩擦力は増加し、温度増加に対して摩擦力は減少することが分かった。また、摩擦力の速度・温度依存性は混合膜において顕著に現れたことから、余剰アルキル鎖の分子運動性が摩擦変化に密接に関与していると考えられる。講演では、余剰アルキル鎖を伴う分子層表面の秩序状態を明らかにするとともに、余剰アルキル鎖がもたらす摩擦発生の起源について議論する。

[1] 長谷川・井上、*応用物理* **91**, 613 (2022). [2] S. Arai, *et al. Adv. Mater.* **30**, 1707256 (2018). [3] 宮田等, 第71回応用物理学会春季学術講演会, 25p-1BC-8 (2024).

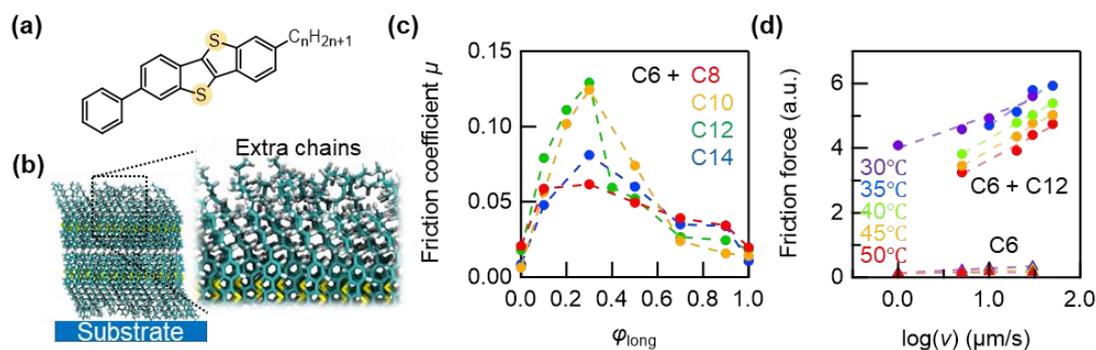


Fig. (a) Chemical structure of Ph-BTBT- $C_n$ . (b) The molecular packing of the two-component film of Ph-BTBT- $C_n$ . (c) The friction vs. applied load curves for  $n = 6 \sim 14$  and  $(n, n') = (6, 12)$ . (d) Velocity dependence of friction force with different temperatures for the one-component film of  $n = 6$  (triangle) and the two-component film of  $n = 6$  and  $n' = 12$  at  $\phi_{\text{long}} \sim 0.3$  (circle).

## 窒素有無の異なる前駆体分子が形成するメッシュ構造

## Mesh structures formed by two kinds of precursor molecules with/without nitrogen

広島大院<sup>1</sup>, 情通研機構<sup>2</sup> <sup>○(M2)</sup>村中 佑輔<sup>1</sup>, 坂上 弘之<sup>1</sup>, 富成 征弘<sup>2</sup>,  
田中 秀吉<sup>2</sup>, 鈴木 仁<sup>1</sup>

Hiroshima Univ.<sup>1</sup>, NICT,<sup>○(M2)</sup> Yusuke Muranaka, Hiroyuki Sakaue, Yukihiko Tominari, Shukichi  
Tanaka, Hitoshi Suzuki.<sup>2</sup>

E-mail: y-muranaka@hiroshima-u.ac.jp

グラフェンに周期的にナノメートルサイズの穴のならんだ構造であるグラフェンナノメッシュを前駆体分子の重合によって形成できることを我々は報告してきた[1]. 一方, 窒素を含むグラフェンはバンドギャップが変化することが報告されている[2]. 窒素を含まない 1,3,5-トリス(4-ブロモ)ベンゼン(TBPB)分子 (Fig.1) と窒素を含む 2,4,6-トリス(4-ブロモフェニル)1,3,5-トリアジン(TBPT)分子 (Fig.1) を混合して構造を形成した場合には, 一部に窒素を含むメッシュ構造を形成することが予想される. 本研究では窒素有無の異なるこれらの分子を前駆体分子として同一基板上に蒸着し, 加熱によって形成した構造を STM を用いて評価した. 実験では, Au(111)表面にこれらの分子を逐次的に蒸着した. その後, 基板を 473K で 30 分アニールし, 形成された構造を STM で観察した.

Au(111)基板上に 2 種類の分子を蒸着した STM 像を Fig2 に示す. 分子はヘリングボーン構造のエルボーに吸着し, 三つ葉状のイメージで観察された. このイメージから 2 種類の分子を判別することはできなかった. 473K でのアニール後では, メッシュ状の構造が形成された (Fig.3). 一部にはハニカム状の規則的な構造も観察され, そのサイズはウルマン反応によって分子が形成すると予想される構造とほぼ同様であった. それ以外にも歪んだ形状の穴も多く観察された.

[1] Y. Nagatomo, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **59** (2020) SDDA16. S. Shingae, et al., **849** (2024) 131317.

[2] Z. Xiang, D. Cao, Macromolecular Rapid Communications. **33**. 1184 (2012)

本研究の一部は JSPS 科研費 21K04844 及び 23K04536 の助成を受けた.

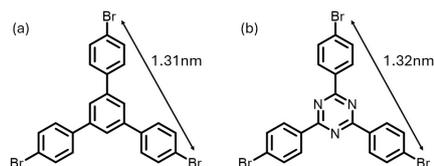


Fig1(a)1,3,5-tris(4-bromophenyl)benzene(TBPB).(b)2,4,6-tris(4-bromophenyl)-1,3,5-triazine(TBPT).

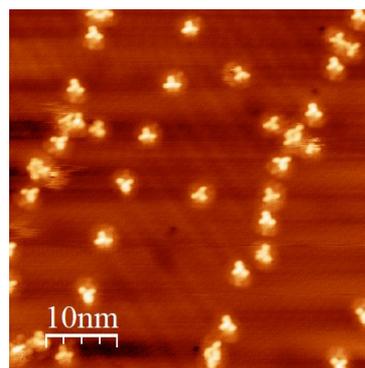


Fig.2 STM image of the molecules deposited on Au(111) surface.

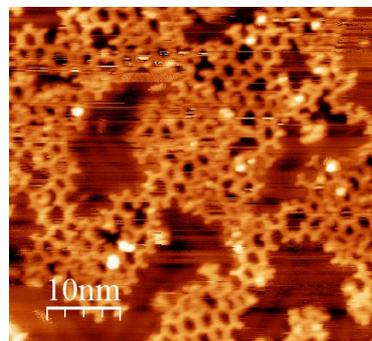


Fig.3 STM image of the structure formed by the molecules after annealing at 473K.

# Spontaneous Orientation Polarization in TPBi Isomers: Insights into Structural Influence

IGSES, Kyushu Univ.<sup>1</sup>, OPERA, Kyushu Univ.<sup>2</sup> IMCE, Kyushu Univ.<sup>3</sup>, \*Zhangcheng Liao<sup>1</sup>, Shuto Osumi<sup>2</sup>, Hajime Nakanotani<sup>2</sup>, Chihaya Adachi<sup>2</sup>, Kyohei Kawashima<sup>3</sup>, Toshifumi Mori<sup>3</sup>, \*\*Ken Albrecht<sup>3</sup>

E-mail: \*liao.zhangcheng.liao.828@s.kyushu-u.ac.jp

\*\*albrecht@cm.kyushu-u.ac.jp

Spontaneous Orientation Polarization (SOP) arises from the partial alignment of molecular dipole moments (PDM) during vacuum deposition, creating a Giant Surface Potential (GSP) that significantly influences charge injection and transport in organic light-emitting diodes (OLEDs). Understanding the relationship between molecular structure and SOP behavior is critical for optimizing electron transport materials (ETMs). TPBi is a well known electron transporting material that shows SOP. Structural modification can modulate the degree of orientation by regulating the conformation.<sup>1</sup>

This study investigates SOP in TPBi and its three isomers (N1, N2, and N3) to explore how structural differences affect polarization performance. Kelvin probe measurements revealed distinct GSP slopes among the compounds. N1 exhibited the highest GSP slope (164.4 mV/nm), indicating strong polarization alignment, followed by N2 (122.8 mV/nm). N3, however, showed a negative slope (-37.0 mV/nm). These differences align with variations in PDM distributions and will be discussed using MD and DFT calculations.

The results emphasize the importance of molecular symmetry and dipole orientation in controlling SOP. While TPBi is a well-established ETM, the isomeric variations provide new insights into tailoring SOP through molecular design. This research highlights how structural modifications can systematically enhance charge transport and injection efficiency.

## Reference

- 1) W.-C. Wang, K. Nakano, D. Hashizume, C.-S. Hsu and K. Tajima, ACS Appl. Mater. Interfaces **14**, 18773 (2022).

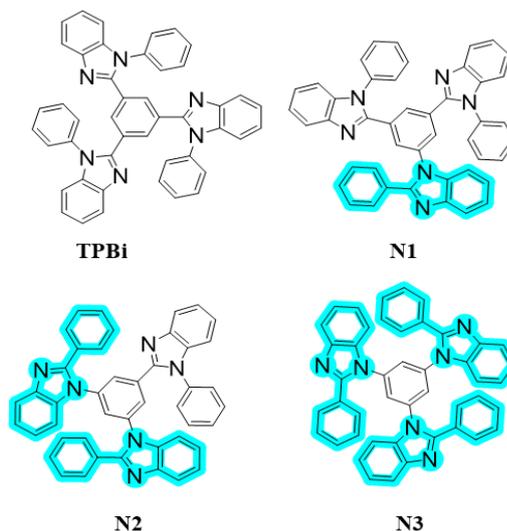


Fig. 1 Structure of TPBi and studied isomers.

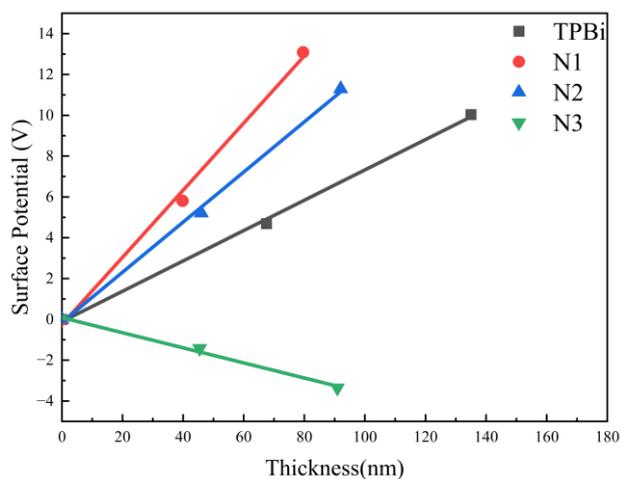


Fig. 2 Thickness dependence of surface potential for TPBi and its isomers.

## STM-BJ 法を用いた単一分子接合の電気伝導度データの 自動分類に向けたクラスタリング手法の開発

Development of a clustering method for automatic classification of electrical  
conductance data from single molecule junctions measured via STM-BJ method

阪大基礎工<sup>1</sup>, 阪大院基礎工<sup>2</sup> ◯(B)荻野 旭<sup>1</sup>, 山田 亮<sup>2</sup>, 夢田 博一<sup>2</sup>

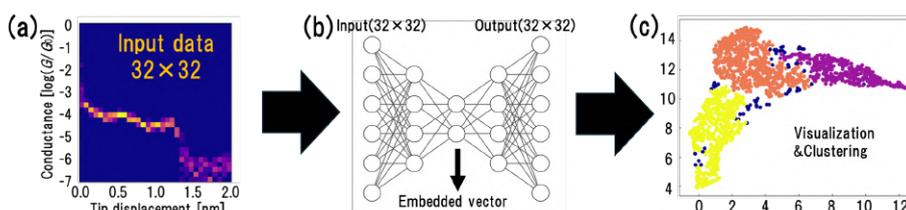
School<sup>1</sup>/Grad. School<sup>2</sup> of Engineering Science Osaka University

◯Kyo Ogino,<sup>1</sup> Ryo Yamada<sup>2</sup> and Hirokazu Tada<sup>2</sup>

E-mail: [ogino\\_k@molelectronics.jp](mailto:ogino_k@molelectronics.jp)

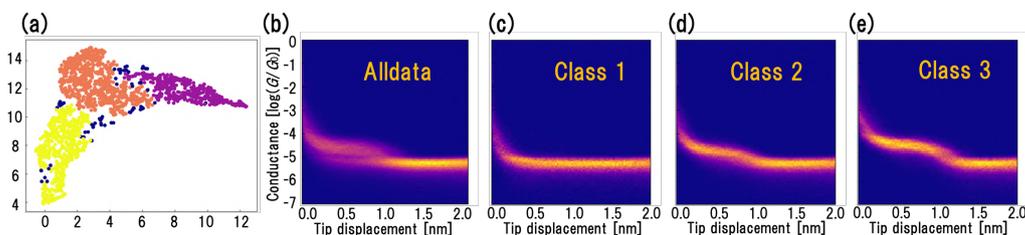
**1. 目的** 単一分子接合における電子輸送特性はブレイクジャンクション法 (BJ 法) の登場により盛んに調べられるようになった [1]。BJ 法では、数万におよぶ膨大なデータを分類し解析する必要がある。教師なし機械学習 (クラスタリング) は、このようなデータの分類に有用な方法である [2]。しかし、クラスタリングの結果は特徴量の選び方に依存してしまうという問題がある。本研究では特徴量を自動で抽出できるクラスタリング手法 (深層オートエンコーダ: DAE) と Uniform Manifold Approximation and Projection (UMAP) による次元削減を利用した汎用的なクラスタリング手法を開発した。

**2. 方法と結果** Figure 1 に手順を示す。先行研究に倣い [3, 4]、単一分子接合の電極間隔を広げる時の電流の変化 (BJ データ) を  $32 \times 32$  ピクセルの画像に変換したものを深層ニューラルネットワーク (DNN) の入力データとして用いた (Fig.1a)。DNN の出力が入力を再現するようにトレーニングを行い、トレーニング後の DNN の中間層に現れる 64 個の値を特徴量として抽出した (Fig.1b)。本研究では、視覚的に理解しやすくするために、UMAP による次元削減を行ったうえでクラスタリングを実行し、二次元分布で表現した (Fig.1c)。



**Figure 1. Overview of the method. (a)** A single BJ data plot is converted to a  $32 \times 32$  pixel image and used as input data. **(b)** The input data is processed through a trained deep autoencoder, and the values at the bottleneck layer of the DNN are used as an embedded feature vector (indicated by the arrow). **(c)** The UMAP algorithm is applied for the additional dimensionality reduction to two dimensions, followed by clustering. The result is shown as a 2D scatter plot.

Figure 2 に実験で得られた 2000 個の BJ データに対して適用した例を示す。Figure 2(a) はクラスタリングされたデータの二次元分布図、Fig.2(b) に 2000 トレースをすべて使った二次元ヒストグラムを、Fig.2 (c), (d), (e) にクラスごとに得られた二次元ヒストグラムを示す。Figure 2(b) を見ると、分子接合をもつクラスと持たないクラスに分かれると予想されるが、クラスタリングを行うと、分子接合には Fig.2(d) と Fig.2(e) のような 2 パターンが存在することがわかり、細かい特徴まで適切に捉えたクラスタリングが行えていることが示された。



**Figure 2. (a)** Clustering results. **(b)** Conductance-distance 2D histogram of the entire dataset, **(c-e)** 2D histograms for individual datasets.

[1] S. V. Aradhya et al., Nature Nanotechnology 8, 399–410 (2013).

[2] C. Yan et al., ACS Nano 18, 28531–28556 (2024).

[3] D. Cabosart et al., Appl. Phys. Lett. 114, 143102 (2019).

[4] F. Huang et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 22, 1674 (2020).

# 金接合領域の伝導度解析によるオクタンジチオール分子接合形成予測

## Prediction of octanedithiol molecular junction formation from the conductance behavior of the metallic junction

阪大産研,<sup>o</sup>福原 岳, 小本 祐貴, 谷口 正輝

Osaka Univ. SANKEN,<sup>o</sup>Gaku Fukuhara, Yuki Komoto, Masateru Taniguchi

E-mail: gaku.fukuhara32@sanken.osaka-u.ac.jp

単分子測定は、ナノテクノロジー技術を用いて作製された金属ナノギャップ間の単一分子の伝導度を測定する手法である。単分子測定は、生体分子の解析や分子デバイスへの応用が期待されている。しかし、単分子測定では分子の架橋率が低く、デバイスへの応用や、分析のためのデータ収集が困難という課題がある。分子の架橋率を向上させるためには、接合形成プロセスのさらなる理解が必要である。先行研究では分子接合が金属接合の破断前に形成されることが示唆されているが、正確な予測は報告されておらず、分子接合を形成する金属接合破断プロセスも明らかになっていない。そのため本研究では、分子接合が形成しやすい電極形成プロセスを解明し、金属接合の挙動と分子接合形成の関係を明らかにすることを目的とした。

単分子測定モデル分子である 1,8-オクタンジチオールの伝導度を、微細加工技術を用いて作製された Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ) 基板を用いて測定した。それぞれの伝導度トレースを金属伝導度領域と分子伝導度領域に分離した後、金属領域の伝導度トレースを伝導度ヒストグラムに変換し、これを予測のための特徴量としてランダムフォレスト分類器を学習し、接合形成を予測するモデルを構築した。

伝導度トレースにプラトーが観測され、伝導度ヒストグラムでは  $10^4 G_0$  付近に明確なピークが現れた。22%の伝導度トレースではプラトーが見られる一方で、78%伝導度トレースでは見られなかった。ここで、金接合領域の伝導度から伝導度トレースにおけるプラトーの出現を予測する機械学習モデルを構築した。図 1 は、予測結果を表す混同行列を示している。プラトーの出現は 91%の精度で予測に成功した。この結果は、分子接合の形成が金属接合の形成プロセスに依存していることを明確に示している。分子接合を形成する金属接合構造を推測するために、予測における伝導度の重要性を調査した。機械学習モデルの結果から、伝導度ヒストグラムの  $7\sim 8 G_0$  の範囲のカウントが大きく寄与していることが明らかになった。この結果から、 $7\sim 8 G_0$  で電極に分子が架橋し、接合が維持されたままギャップ形成され分子のプラトーが観測されたと考えられる。

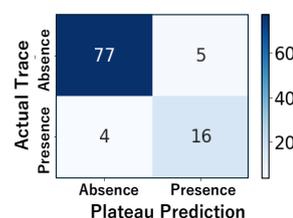


図 1 分子接合形成予測結果の混同行列

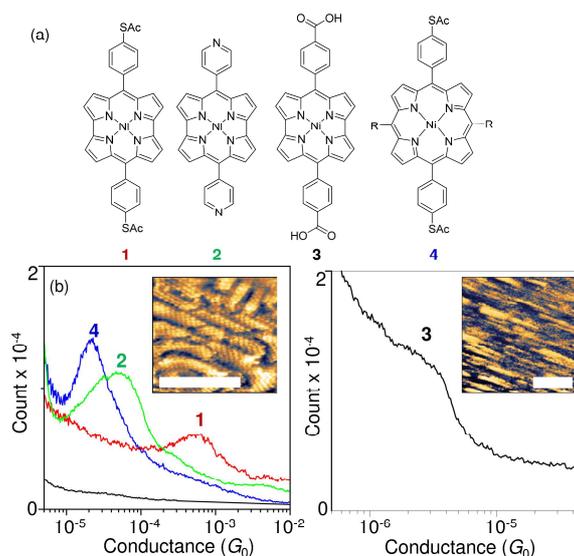
## 分子レベルにおける反芳香族分子の電子物性

## Electronic Properties of Antiaromatic Compounds at the Molecular Level

科学大院理<sup>1</sup>, 名大院工<sup>2</sup> ◦藤井 慎太郎<sup>1</sup>, 磯野 阜士郎<sup>2</sup>, 忍久保 洋<sup>2</sup>, 西野 智昭<sup>1</sup>Science Tokyo<sup>1</sup>, Nagoya Univ.<sup>2</sup> ◦Shintaro Fujii<sup>1</sup>, Koshiro Isono<sup>2</sup>,Hirosi Shinokubo<sup>2</sup>, Tomoaki Nishino<sup>1</sup>

E-mail: fujii.s.af@m.titech.ac.jp

芳香族性は分子の安定性や電子物性を理解するための有機化学における基本概念である。Hückel 則によると、環状平面分子が  $4n+2$  個の  $\pi$  電子を持つ場合には芳香族性を示すのに対し、 $4n$  個の  $\pi$  電子を持つ場合には反芳香族性を示す。反芳香族化合物は、HOMO-LUMO ギャップが狭く、高い酸化還元活性や優れた電荷輸送特性を示すことが期待されており、分子エレクトロニクスにおける新たな材料として注目されている。本研究では、プローブ顕微鏡法や Break junction 法を適用し、反芳香族化合物の分子レベルにおける電子物性を明らかにすることを目的とした。まず、プローブ顕微鏡法を用いて、金表面における Ni ノルコロール(nor)(**1-3**, Fig. 1a)の吸着構造を評価した。その結果、**1** は金と硫黄の強い相互作用により、表面に対して分子が直立し密にパッキングした自己組織化単分子膜を形成し、**3** は分子間水素結合により連結し、一次元表面構造を形成することを見出した(inset, Fig. 1b)。分子末端のカルボキシル基間の強固な水素結合により、分子レベルの線状構造を安定化していると考えられる。一方、金と親和性の低いピリジル基を持つ **2** は金表面上に秩序立った膜構造を形成しなかった。次に、反芳香族性を有する Ni(nor)(**1-3**, Fig. 1a)と芳香族性を有する Ni(ポルフィリン(porph))(**4**, Fig. 1a)を対象に、Break junction 法を用いて単一分子レベルの電気伝導特性を計測した。その結果、Ni(nor)は Ni(porph)と比較して 1 桁以上高い電気伝導性を示した (**1** and **4**, Fig. 1b)。また、非平衡グリーン関数法による輸送計算により、高い伝導性は、反芳香族性に起因するエネルギーギャップの縮小および分子軌道の金属電極フェルミレベルへの接近に起因することが明らかとなった。また、Ni(nor)について、金属電極へのアンカー基を設計し、分子と電極の電気的カップリングを制御することで分子接合の電気伝導度を 2 桁以上調節できることを見出した (**1-3**, Fig. 1b)。反芳香族化合物 Ni(nor)が示す秩序だった表面構造や高い電気伝導性は分子エレクトロニクスデバイス設計における有用性を示している。



**Fig. 1** (a) Chemical structures of molecules used in this study. For **4**, -R is  $C_6H_3(OMe)_2$ . (b) Conductance histograms of molecular junctions for **1-4** measured at 100 mV. The inset figure shows STM images of **1** (left) and **3** (right) on Au(111) (Scale bar = 10 nm).

## $\sigma$ 非局在系を有する単分子接合の電気伝導特性

### Charge Transport Properties of Single-Molecule Junctions with $\sigma$ -Delocalized Systems

東京科学大<sup>1</sup>, 埼玉大<sup>2</sup> ○(B) 吉川 樹<sup>1</sup>, 藤井慎太郎<sup>1</sup>, 瀬古紗弥<sup>2</sup>, 田中泰地<sup>2</sup>,

吉原勇輝<sup>1</sup>, 古川俊輔<sup>2</sup>, 西野智昭<sup>1</sup>, 斎藤雅一<sup>2</sup>

Science Tokyo<sup>1</sup>, Saitama Univ.<sup>2</sup>, °Itsuki Yoshikawa<sup>1</sup>, Shintaro Fujii<sup>1</sup>, Saya Seko<sup>2</sup>,

Taichi Tanaka<sup>2</sup>, Yuki Yoshihara<sup>1</sup>, Shunsuke Furukawa<sup>2</sup>, Tomoaki Nishino<sup>1</sup>, Masaichi Saito<sup>2</sup>

E-mail: yoshikawa.i.ab@m.titech.ac.jp

単分子が 2 つの金属電極間のナノギャップを橋渡しすることで形成する単分子接合は、超小型電子デバイスの基本モデルとして注目されている。中でも  $\pi$  非局在系を持つ分子

接合は電気伝導性に優れており、幅広く研究されている。一方、 $\pi$  非局在系とは異なる軌道分布を示す  $\sigma$  非局在系を有する分子接合の電気伝導性に関する研究は、これまでほとんど行われていない。しかし、近年では  $\sigma$  非局在系を有する分子接合が新たな電子デバイスの基本モデルとして提案されている<sup>[1]</sup>。本研究では、 $\sigma$  非局在系と  $\pi$  非局在系の分子接合を比較することで、 $\sigma$  非局在系を持つ分子の伝導特性を解明することを目的とした。第 16, 17 族元素により六置換されたベンゼン(図 1a)は、ベンゼン環の外周に  $\sigma$  非局在系を形成することが知られている<sup>[2]</sup>。そこで、 $\sigma$  非局在系を形成する分子(1, 3)と  $\pi$  非局在系を形成する分子(2, 4)の電気伝導度の比較を行った。

実験では、break junction 法により単分子接合を繰り返し作製し、単分子接合の伸長時における電気伝導度を計測した(図 2)。その結果、 $\sigma$  非局在系を形成する 1 の電気伝導度は  $\pi$  非局在系を形成する 2 の約 3.3 倍、同様に 3 は 4 の約 3.8 倍の値を示すことが明らかになった。また、理論計算により、1 と 3 の HOMO が  $\sigma$  系の軌道分布を示す一方、2 と 4 の HOMO は  $\pi$  系の軌道分布を示すことを確認した。更に、HOMO の軌道エネルギーを比較したところ、 $\pi$  系より  $\sigma$  系の方が高いことが明らかになった。一般に金属電極のフェルミ準位と分子のフロンティア軌道のエネルギー差が小さくなると電気伝導度は高くなるため、六置換ベンゼンではベンゼン環の外周に新たに  $\sigma$  系のフロンティア軌道を形成することにより電気伝導度が向上したと考えられる。以上、本研究では  $\sigma$  非局在系を形成した分子は、 $\pi$  非局在系の分子よりも高い電気伝導度を示すことを明らかにした。

参考文献 [1] M. Saito *et al*, *Chem. Lett.* **2023**, 52, 97–99. [2] M. Hatanaka *et al*, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 2640-2646.

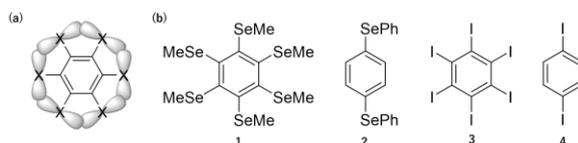


Fig. 1. (a) Schematic diagram of  $\sigma$ -delocalized system. (b) Chemical structure of 1-4 used in this study.

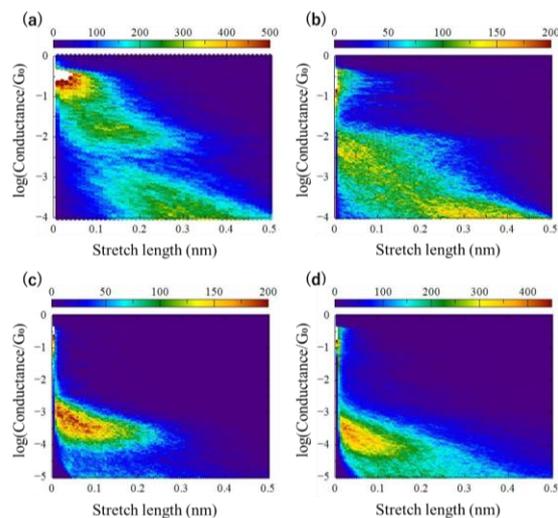


Fig. 2. 2D histograms of conductance versus stretch length curves for single-molecule junctions of (a) 1 (b) 2 (c) 3 (d) 4.

## 単一のアミノ酸二量体の電子輸送特性の評価

### Evaluation of Electron Transport Properties of Single Amino Acid Dimers

科学大理<sup>1</sup> ○(M1)高橋 泰星<sup>1</sup>, 西野 智昭<sup>1</sup>

Science Tokyo<sup>1</sup>, °Taisei Takahashi<sup>1</sup>, Tomoaki Nishino<sup>1</sup>

E-mail: takahashi.t.c7e4@m.isct.ac.jp

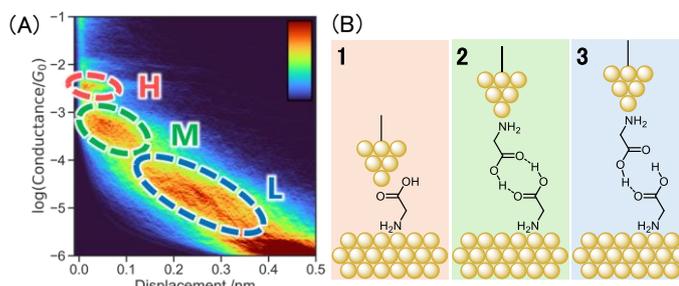
[緒言] 電子デバイスの微小化を目指し、単分子素子の開発が行われている。単分子接合は金属電極間を分子が架橋した構造からなり、単分子の電気伝導特性の評価に盛んに用いられている。アミノ酸は分子接合のリンカー基となるアミノ基とカルボキシ基を持ち、様々な側鎖を持つことから、分子素子への応用が期待される。特に、2種のアミノ酸が分子間水素結合により二量体を形成することで、より多様な分子素子の設計が可能となる。しかし、アミノ酸二量体の電子輸送特性に関する知見は十分でない。そこで本研究では、鎖長の異なる3つのアミノ酸を用い、単一のアミノ酸二量体の伝導度計測を行った。

[実験] Au(111)基板をグリシン、 $\beta$ -アラニン、4-アミノ酪酸によりそれぞれ修飾し、試料として用いた。走査型トンネル顕微鏡による接合破断法 (STM-BJ 法) に基づき、室温・大気中にてアミノ酸二量体の伝導度計測を行った。

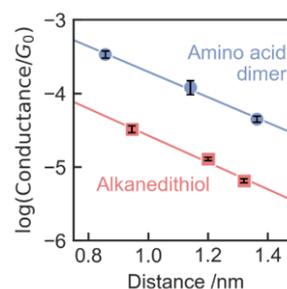
[結果・考察] グリシンで修飾した Au 基板を用いて測定された電気伝導度  $G$  の 2

次元ヒストグラム (Fig. 1A) では、3つの伝導状態 (H, M, L 状態) が観測され、グリシンの単分子や二量体からなる分子接合の形成が示唆された。 $G$  の 1次元ヒストグラムをガウス関数でフィッティングすることで、H, M, L 状態の伝導度が  $G = 10^{-2.5} G_0$ ,  $10^{-3.5} G_0$ ,  $10^{-4.6} G_0$  ( $G_0 = 2e^2/h = 77.5 \mu\text{S}$ ) と決定された。相関解析により、H-M, M-L 状態間にそれぞれ正の相関が観測されたことから、これらの状態に対応する接合様式が連続して形成され得ることが示唆された。H 状態は接合の伸長距離が 0.1 nm 未満であり、 $G$  が塩基性溶液中における報告値と同程度であることから、単分子接合に帰属した (Fig. 1B-1)。M, L 状態については、金電極の緩和を考慮した接合長がグリシン単分子の分子長を超えることから、これらをそれぞれ2本、1本の水素結合からなる二量体接合に帰属した (Fig. 1B-2, 3)。また、M, L 状態を比較すると、構造自由度の高い L 状態はより大きな伝導度の揺らぎを示すことが分かった。以上より、電極間距離の増加に従い、単分子接合及び最安定な環状水素結合による二量体接合が形成された後、準安定な水素結合による会合体を経て分子接合が破断することが示唆された。 $\beta$ -アラニン、4-アミノ酪酸についても同様に H, M, L 状態が観測された。M 状態について  $G$  の距離依存性を表す減衰定数  $\beta$  を算出したところ、 $4.0 \text{ nm}^{-1}$  となった (Fig. 2)。これはアルカン鎖の  $\beta$  の報告値である  $4.2 \text{ nm}^{-1}$  とよく一致しており<sup>1</sup>、二量体の帰属の妥当性が示された。以上より、単一のアミノ酸二量体の2つの接合様式と電気伝導度を明らかにした。

1) Nishino, T. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4592–4595.



**Fig. 1** (A) Two-dimensional conductance histogram for glycine obtained from 4995 traces. (B) Schematic diagrams of glycine molecular junctions. (1) Single molecular junction. (2, 3) Dimer junctions consisting of two and one hydrogen bonds.



**Fig. 2** Distance dependence of conductance values of amino acid dimer (blue) and alkanedithiol (red).