

## $\sigma$ 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

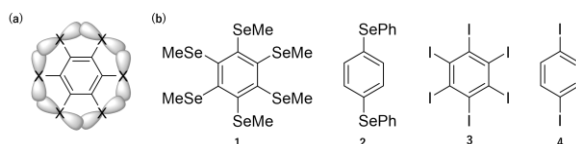


Fig. 1. (a) Schematic diagram of  $\sigma$ -delocalized system. (b) Chemical structure of **1-4** used in this study.

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。

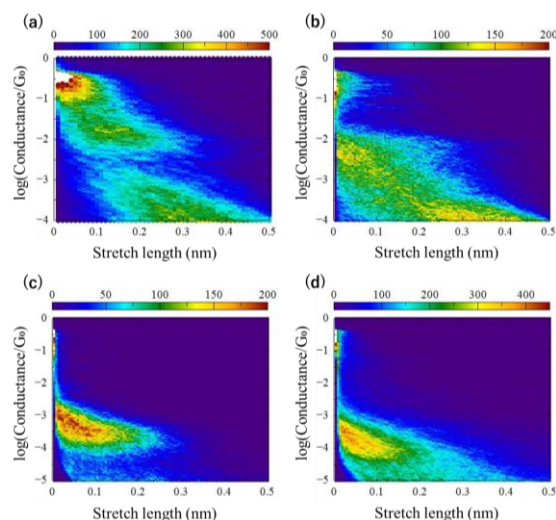


Fig. 2. 2D histograms of conductance versus stretch length curves for single-molecule junctions of (a) **1** (b) **2** (c) **3** (d) **4**.

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.