

國立臺灣大學理學院化學研究所
碩士論文

Graduate Institute of Chemistry

College of Science

National Taiwan University

Master Thesis

利用電化學掃描穿隧顯微術之重複斷裂接合法研究

吡啶胺三核金屬串的單分子電導性質

Electrochemical STM Break Junction Studies of

Single Molecular Conductance for

Ligand-Supported Tri-Metal Strings



施凱能

Kai-Neng Shih

指導教授：陳俊顯 博士

Advisor: Chun-hsien Chen, Ph.D.

中華民國 98 年 7 月

July, 2009

摘要

本論文論述重點在於測量三核金屬串化合物的單分子電導值，並藉由改變工作電位的方式使分子發生氧化還原，以達成調控分子之導電能力。我們的目標分子為 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{X})_2]$ ($\text{dpa}^- = \text{dipyridylamido anion}$, $\text{X} = \text{NCS}^-$ 、 CN^-)以及 $[\text{M}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ ($\text{M} = \text{Cr}$ 、 Co 、 Ni 、 Cu)，這兩類分子都是以四個呈螺旋狀結構的吡啶胺配位基將三核金屬架在分子中心，所形成的一維金屬串分子。研究方法為電化學掃描穿隧顯微術 (ECSTM) 所衍生的重複斷裂接合法 (repeated break junction)，重複形成單分子尺度的電極間距，用於電化學條件下得到單分子電導值。根據本實驗室以往在多核金屬串分子的測量結果，所提出的金屬間鍵序影響金屬串導電能力的觀點，我們可藉由電化學方式調控分子氧化還原態，預期改變金屬串錯合物的電子組態及結構，進而達到調節單分子電導值的能力。結果顯示(1) $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 比起 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 的導電能力較佳，可見分子的導電能力受軸向配基與電極的耦合 (coupling) 所影響。(2) $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 氧化態導電能力優於中性態，而 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 導電性在氧化前後無差別。這是由於 CN^- 與鈦金屬有很好的 π -back donation，降低三核鈦金屬的 π^* 軌域能量，使分子的 HOMO 成為 π^* 軌域而非 σ_{nb} 軌域，氧化後的鍵序增加；相對地 NCS^- 並無此效應。(3) $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 中性態導電能力優於氧化態，我們可由氧化前後中心金屬電子從未定域化轉為定域化的觀點說明。(4) 鈷、鎳、銅三核金屬串分子氧化態與中性態導電能力的異同，由金屬間鍵結的程度，也可得到合理的解釋。

Abstract

In this thesis, we demonstrate that manipulation of the single molecular conductance by controlling the redox states of tri-metal string complexes. The target molecules are $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{X})_2]$ ($\text{dpa}^- =$ dipyridylamido anion, $\text{X} = \text{NCS}^-, \text{CN}^-$) and $[\text{M}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$). The metal atoms are collinear and wrapped helically by four ligands. The measurements were carried out by electrochemical STM break junction (ECSTM BJ), which forms the electrode gap of single molecular scale repeatedly under electrochemical conditions. We have proposed that the conductance is related to the bond order between adjacent metal ions. We expect the electronic configurations or structures for a molecular wire are different for the corresponding redox states. Therefore, the electrochemical control is an approach to tune the conductance of the molecules. The results show that (1) The conductance of $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ is superior to that of $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^0$. This indicates that the coupling between the axial ligand and electrode affects the conductivity of the metal string. (2) When $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^0$ is oxidized, the conductance increases. This is due to the increase of the bond order. The formation of the π -backbonding from metal to cyanide reduces the π^* orbital energy, and thus the HOMO of this compound is π^* orbital. In contrast, isothiocyanate doesn't have this effect. The HOMO of $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ is σ_{nb} orbital, so we can't observe the change in conductance. (3) For $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$, the conductance in neutral state is superior to oxidized state. This can be ascribed to the degree of delocalization upon 1-e^- oxidation. (4) With the viewpoint of bond order, plausible explanation regarding the conductance of the redox states of other metal strings will be provided.

目錄

第一章 前言與背景介紹.....	1
1-1 分子開關.....	1
1-2 文獻上測量分子電性之方法.....	5
1-2-1 STS方法.....	5
1-2-2 STM方法.....	7
1-2-3 MCBJ方法.....	8
1-2-4 STM break junction方法.....	9
1-3 多核金屬串分子簡介.....	13
1-4 研究目的與方向.....	18
第二章 實驗部分.....	19
2-1 藥品及耗材.....	19
2-2 實驗器材與儀器設備.....	21
2-3 金表面的製作步驟.....	22
2-3-1 蒸鍍金薄膜的實驗步驟.....	22
2-3-2 金(111)表面的製備.....	22
2-4 ECSTM BJ測量三核金屬串分子的實驗步驟.....	23
2-4-1 絕緣探針的製作.....	23
2-4-2 溶液系統的組裝.....	25
2-4-3 測量的步驟.....	27
2-5 DFT計算分子軌域能階方法.....	28
第三章 研究結果與討論.....	29
3-1 直線三核鈦金屬串分子導電性研究.....	33
3-2 直線三核鉻金屬串分子導電性研究.....	51
3-3 直線三核鈷金屬串分子導電性研究.....	56

3-4 直線三核鎳金屬串分子導電性研究	60
3-5 直線三核銅金屬串分子導電性研究	66
第四章 總結	71
第五章 參考文獻	72



圖目錄

圖 1-1 分子開關示意 ^{3-5,7,8} 。	2
圖 1-2 以金奈米粒子與 STM 結合電化學系統之示意圖 ¹⁷ 。	6
圖 1-3 以 STM 方法定性觀測混組裝於 n-dodecanethiol SAMs 中的 4,4'- di-(phenylene-ethynylene)-benzothiolate 分子的示意圖 ¹⁹ 。	8
圖 1-4 以 MCBJ 測量單分子電性的示意圖 ²¹ 。	9
圖 1-5 STM break junction 測量單分子電導值示意圖 ²³ 。	10
圖 1-6 Hdpa 配位的三種構型。	13
圖 1-7 吡啶胺之結構式。	14
圖 1-8 本論文探討的金屬串分子。上方：三核金屬串分子結構圖。 下方：三核鎳金屬串 $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 的 ORTEP 圖 ³⁰ 。 ..	15
圖 1-9 直線三核金屬串分子的分子軌域、電子組態以及鍵序。	16
圖 2-1 絕緣探針所用之設備示意 ³⁴ 。	24
圖 2-2 ECSTM 所用的液體槽。	25
圖 3-1 使用於 break junction 實驗的金表面之 STM 影像。	29
圖 3-2 以 STM BJ 測量金原子與 octanedithiol 單分子電導值。	31
圖 3-3 電化學控制下進行 break junction 測量電導值的示意圖。	32
圖 3-4 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 之循環伏安圖譜。	34
圖 3-5 循環伏安圖譜(a) $[\text{Ru}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2]^+[(\text{Ru}_2(\mu\text{-OAc})_4\text{Cl})_2\text{Cl}]^-$ 與 (b) $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^+$ 。	35
圖 3-6 經兩千次測量，排除雜訊以及單純穿隧的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^0$ 電導值統計圖。	37
圖 3-7 ECSTM BJ 量測的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 單分子電導值。	38
圖 3-8 由 STM BJ 量測的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^0$ 與 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^+$ $[\text{BF}_4]^-$ 單分子電導值。	40

圖 3-9 ECSTM BJ 量測 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 在 $E_{1/2}(\text{ox}_1)$ 之電導值。.....	41
圖 3-10 ECSTM BJ 量測的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 單分子電導值。.....	42
圖 3-11 STM BJ 量測的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^+[\text{BF}_4]^-$ 單分子電導值。..	43
圖 3-12 三核鈦金屬串與配基間的 π -back donation 導致 π^* 軌域能階下降 示意圖 ⁴⁴ 。.....	44
圖 3-13 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^0$ 的分子軌域圖。.....	46
圖 3-14 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^+$ 的分子軌域圖。.....	47
圖 3-15 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 的分子軌域圖。.....	48
圖 3-16 $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 循環伏安圖譜。.....	52
圖 3-17 ECSTM BJ 量測的 $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 單分子電導值。.....	53
圖 3-18 $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 的分子軌域圖。.....	54
圖 3-19 $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 氧化前後由電子未定域化的對稱結構轉為 電子定域化的非對稱結構。.....	55
圖 3-20 $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 之循環伏安圖譜。.....	56
圖 3-21 ECSTM BJ 量測的 $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 單分子電導值。.....	57
圖 3-22 $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 的分子軌域圖。.....	58
圖 3-23 $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 之循環伏安圖譜。.....	60
圖 3-24 ECSTM BJ 量測的 $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 單分子電導值。.....	61
圖 3-25 $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 的分子軌域圖。.....	62
圖 3-26 鎳核金屬串分子在中性態與一個電子氧化態的電阻值。.....	65
圖 3-27 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 之循環伏安圖譜。.....	66
圖 3-28 ECSTM BJ 量測的 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 單分子電導值。.....	67
圖 3-29 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 的分子軌域圖。.....	68

表目錄

表 3-1 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 和 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 分子之中性態與氧化態的磁性、電子組態、鍵序與單分子電導值。	50
表 3-2 $[\text{M}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 分子(M = Cr、Co、Ni、Cu)之中性態與氧化態的電子組態、鍵序與單分子電導值。	69



第一章 前言與背景介紹

1-1 分子開關

摩爾定律(Moore's law)是由英特爾創辦者其中的摩爾所提出，自從 1950 年代開始，積體電路上可容納的電晶體數目，約每隔 18 個月便會增加一倍，性能也提升一倍，價格下降一半。如果持續這樣的趨勢，微電路元件的尺寸很快便會達到分子或原子層級。於是在 1970 年代，將數個甚至單一分子嵌入兩個電極之間的想法開始萌芽。在一篇開創性文獻中¹，Aviram 和 Ratner 首次提到在電極兩端連接單一分子作為整流器的想法，亦即分子整流器。他們建議只要單分子設計上具有 donor-space-acceptor (d-s-a)結構，便能展現出二極體般的行為。不同於傳統半導體考慮的載體濃度，分子整流器需要操控的是電子從金屬電極流經具有 d-s-a 結構的分子到另一端電極的波函數行為。從理論計算上發現這類 d-s-a 結構的確有整流的趨勢，也開啟分子元件研究的大門。分子電子學(molecular electronics)在這近十年的發展興盛，跨越化學、物理、材料科學領域，其發展核心以單分子作為構築單元，用來製作包含被動元件(passive elements)，比如分子線；以及主動元件(active elements)，比如分子開關、整流器、電晶體等，提供方法將摩爾定律擴展到越過傳統矽積體電路所能達到的最小尺度。

對於探索分子能否作為分子開關的潛力，操縱單分子電導值是基礎且重要的，因此分子電子學領域的科學家致力於了解分子層級下基本的化學物理特性以及電子訊號的傳遞。此領域所探討的實驗架構主要是兩電極間接合單一分子，研究跨越該分子的電流訊號，也藉由理論計算的方式模擬並相互印證。

目前分子開關大致可分成幾類研究：第一類為Heath和Stoddart等人開發的rotaxanes或catenanes分子設計^{2,3}(圖 1-1a)，結構上是由一個環狀分子套在一個啞鈴狀的線型分子或另一個環狀分子上而形成的內鎖型超分子體系。在分子上有兩個外接位置，經由電壓的驅動，給予正向或負向的脈衝，可操控環狀分子在線型分子或另一個環狀分子的外接位置上進行移動，形成雙穩定的構型，達到開關目的。

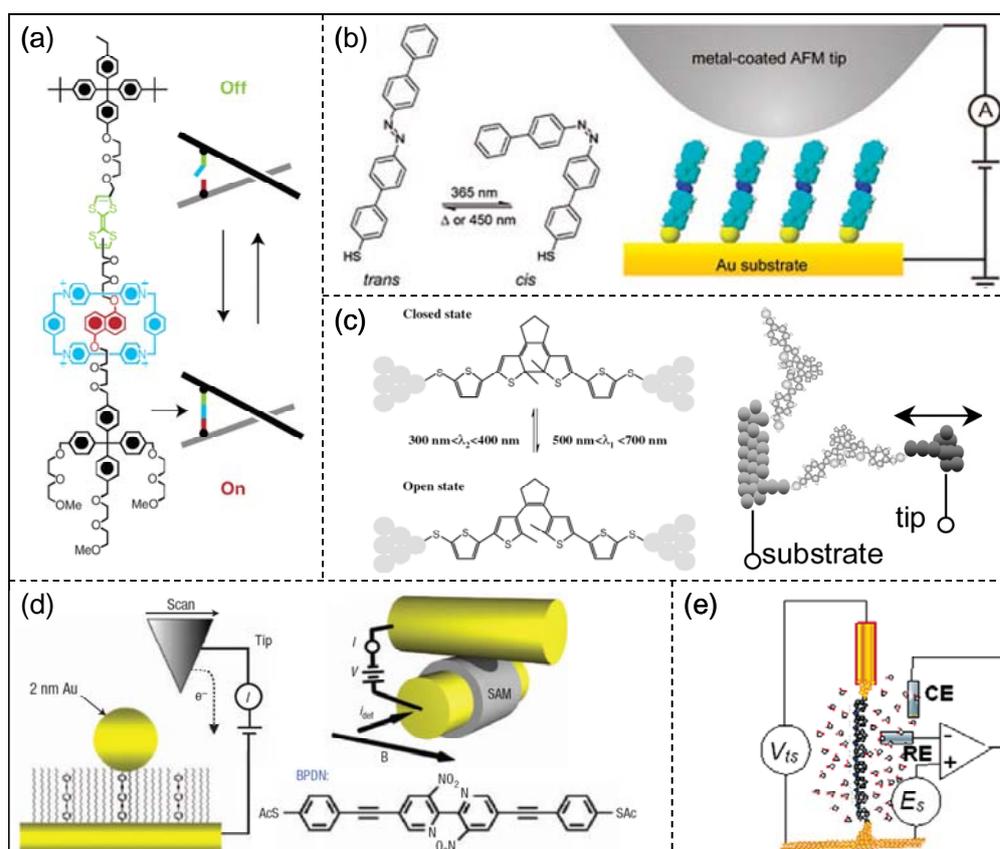


圖 1-1 分子開關示意³⁻⁷。

第二類是分子順反異構化的設計，經由照光或電場誘導，造成分子長度與電偶極矩變化。例如圖 1-1b，對azobenzene分子照射UV光(365 nm)後，分子會由反式轉為順式異構物。導電原子力顯微術(c-AFM)測量顯示分子的電導值增大約 30 倍，符合作者預期的順式結構的穿隧能障低於反式構型。當分子再度照射可見光(450 nm)或加熱，分子又會回到反式結構，導電能力也因此下降⁴。

第三類是分子共軛性改變的設計，可經由光誘導發生，較著名的為diarylethene-based分子^{5,8}(圖 1-1c)，最早是由Irie進行一系列探討。當diarylethene照射可見光，分子會由電導性質好的”開”轉換成電導性質差的”關”。相反地，照射UV光，分子會由”關”回到”開”。由重複斷裂接合法(詳述於 1-2-4 節)測量發現”開”與”關”的電阻值分別為 $4 \pm 1 \text{ M}\Omega$ 和 $526 \pm 90 \text{ M}\Omega$ ，兩者相差約 130 倍⁸。

第四類為分子經由電壓控制而造成構形等的改變(圖 1-1d)。這類的實驗通常先在金表面上自組裝飽和烷硫醇分子單層膜，再將目標分子以置換的方式嵌入在金表面上，利用掃描穿隧顯微術(STM)或crossed-wires等方法進行研究，藉由兩電極間偏壓的變化觀察分子電性上的不同。開關的現象與所施加的偏壓相關，而非隨機(stochastic)轉換的情形。常見的例子有bipyridyl-dinitro oligophenylene-ethynylene dithiols (BPDNs)、oligophenylene-ethynylene dithiols (OPEs)等⁶。

第五類為具有氧化還原活性的分子，目前有許多團隊投入這類研究，研究的分子包括oligo-anilines、類胡蘿蔔素(cartenoid)、perylene tetracarboxylic diimide (PTCDI)、nitro-oligophenylene-ethynylene dithiol (OPE-NO₂)、viologen、pyrrolo-tetrathiafulvalene (PTTF)、多核金屬串分子(EMACs, extended metal atom chains)等^{7,9-12}。通常這類實驗是在溶液相中進行(圖 1-1e)，目的是為了在測量分子電性時，可同時進行電化學控制，致使分子上的活性中心發生氧化還原，而造成導電能力上有明顯的改變，本論文所使用的實驗方式屬於此類。

其他還包括控制雙苯(biphenyl)分子的轉動角度(twist angle)，單分子電導值差異最大可達 20 倍¹³；調控 pH 值造成兩性離子如寡胜肽類發生質子或去質子化而影響電導值¹⁴；將寡胜肽類分子與金屬離子錯合前後在構型上改變，而造成導電能力之差異高達 320 倍¹⁵。

截至現今，我們了解電子在兩電極間經由單分子傳遞的機制可簡單分為非共振穿隧與共振穿隧兩類。非共振穿隧發生於分子的電子能階與穿隧電子能量有明顯差距，電子傳遞的效率隨著分子長度亦即兩電極間距呈負指數般的遞減。相對地，共振穿隧發生在穿隧電子的能量與分子的電子能階匹配的條件。共振穿隧的電子傳遞速率主要受到接觸點的接觸電阻之影響，受到分子長度的影響程度相對較小。目前分子開關的研究仍具有很大的挑戰性，包括該如何設計分子？導致分子導電性質變化的原理與機制為何？要如何製作完整的分子開關元件？以電位或照光的方式改變分子開關狀態，可能會使分子失去在與電極結合的能力，甚或分子發生分解等現象，該如何改善？這些都是很重要而正待解決的議題。



1-2 文獻上測量分子電性之方法

在測量分子電性上，許多研究團隊發展了方便且可信的方法，也經由後來科學家的改進而提升應用性，底下將分門別類加以敘述。

1-2-1 STS方法

隨表面影像分析技術的發展，1980 年初期，Binnig與Rohrer等人發明掃瞄穿隧式顯微鏡(STM, scanning tunneling microscopy)，爾後更發展出原子力顯微鏡(AFM, atomic force microscopy)，這些以探針進行掃瞄的技術統稱為掃瞄探針顯微術(SPM, scanning probe microscopy)。由於STM可將解析度提高到原子等級，因此便有科學家將之應用於分子電性量測。作法是以STM在掃瞄過程中先利用回饋機制保持探針與樣品間的距離固定後，於定點下進行掃瞄穿隧能譜(STS, scanning tunneling spectroscopy)，將回饋機制關閉數百微秒，同時在某電壓範圍內改變探針與分子單層膜甚至單分子間的偏壓，記錄其對應的穿隧電流。所得之電流-電壓曲線(I/V curve)曲線，可對分子電性有進一步瞭解。有鑑於STM探針要尋找到微小單一分子的困難，因此通常會結合上金奈米粒子，稱為nanoparticle coupled STM (圖 1-2)。實驗上先將分子嵌入單硫醇自組裝單層膜內，分子通常為雙端都帶有硫醇基等易與金結合的官能基，或直接以分子形成自組裝單層膜，然後浸置於三苯膦保護的金奈米粒子溶液裡。金奈米粒子會選擇性結合在目標分子末端，造成金屬-目標分子-金奈米粒子的接合，由STM掃描影像也可證實此結果。因修飾在分子上的金奈米粒徑大小約 2.5 nm，因此結合分子的數目將會達到單一到個位數等級，而具有測量單分子電性的能力。實驗上有證據顯示I/V曲線的電流值大小呈現定量的倍數關係。

以STS定性測量分子電性的文獻首見於 1995 年Reifenberger¹⁶ 在超高真空(壓力低於 10^{-6} Torr)以及室溫環境下測量p-xylene- α - α' -dithiol分子，利用自組裝方式將分子在金表面形成一層單分子膜，再將直徑 2 nm大小的金奈米粒子與單層膜外端的硫醇基結合，移動STM探針於金奈米粒子的上方，以掃描穿隧能譜的方式，獲得分子的I/V曲線，並推測p-xylene- α - α' -dithiol單分子的電阻值約為 9 M Ω 。在 2000 年，Nichols 等人更將STM結合電化學系統，量測中心為viologen的 α,ω -polymethylenedithiol的I/V曲線，發現利用電位的控制可達到分子開關功能¹⁷(圖 1-2)。

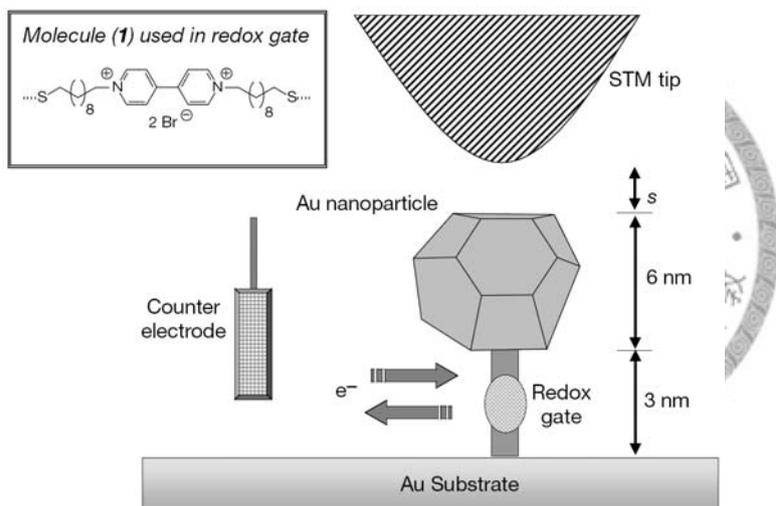


圖 1-2 以金奈米粒子與 STM 結合電化學系統之示意圖¹⁷。施加適當工作電位，可控制電子進出分子，造成 I/V 曲線變化。

除了 STM 外，使用導電探針的原子力顯微鏡(c-AFM)也可進行 STS 測量。在 2001 年 Lindsay 以 nanoparticle coupled c-AFM 方法，測量 HS(CH₂)₈SH 的 I/V 曲線¹⁸。當探針下壓於金奈米粒子上，不僅可增加分子被接觸的面積，在 I/V 曲線的量測也較穩定，不易因分子擠壓而造成量測上的變化，使得 Lindsay 可以報導四千多條導電能力一致的測量曲線，具高度再現性。

c-AFM 與 STM 最大的不同，在於控制探針上下移動位置時，使用力(force)作為回饋。AFM 探針的高度變化不受樣品導電率所影響，因此易於估算探針與樣品的相對位置，也就是便於得知探針接觸或未接觸到分子。c-AFM 若未與金奈米粒子結合使用，以探針尖端半徑來計算，通常會產生數十個分子接合，不適用於探討單分子電性，而比較適合用來量測薄膜的穿隧電流衰減係數(β)與接觸電阻值($R_{n=0}$)。

1-2-2 STM方法

從STM影像對比出待測分子與所處基質的相對導電性稱為STM方法。這類研究在影像解析度有較高的要求，影像中對比的差異歸因於分子電性及物理高度不同。1996年Weiss團隊在*Science*發表一篇名為『Are Single Molecular Wires Conducting?』的文獻¹⁹，利用STM方法比較 4,4'-di(phenylene-ethynylene)-benzothiolate與飽和烷硫醇分子的導電性。Weiss使用混組裝方式將分子插入n-dodecanethiol (DT)單分子膜中(圖 1-3)，以STM定電流模式進行實驗，掃描過程中因樣品表面形貌的高低起伏或者導電能力的差異，使得探針與樣品間的距離改變，這是因為定電流模式，系統會將穿隧電流回饋並和設定值相較，利用STM的壓電元件在z軸方向上下移動藉以固定探針與樣品之間的電流，因而能將表面影像以高度呈現對比。計算上 4,4'-di(phenylene-ethynylene)-benzothiolate分子的物理高度會比呈 30°傾斜的DT自組裝單層膜高出約 7 Å，但實驗卻發現影像的高度對比明顯高於 7 Å，這表示此分子的導電能力比飽和烷鏈高出許多，探針必須提高更多的高度以維持相同的穿隧電流值。然而STM的探針並未接觸分子，而是懸空的，其電流必須經過一段真空或空氣區才能穿隧到分子，因此這類測量方式只能提供定性資訊。

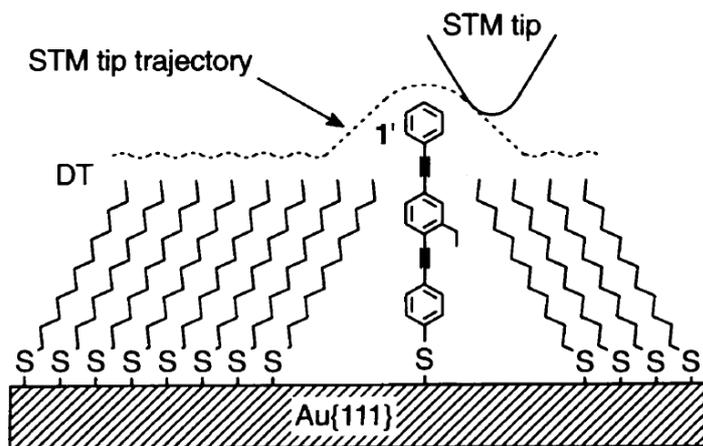


圖 1-3 以 STM 方法定性觀測混組裝於 n-dodecanethiol SAMs 中的 4,4'-di-(phenylene-ethynylene)-benzothiolate 分子的示意圖¹⁹。

在 2008 年，Lebedev 將 STM 結合電化學，在控制電位下定性觀察 quinone-oligo(phenylene vinylene) (Q-OPV) 分子的導電能力變化²⁰。研究發現當分子上端修飾的 quinone 還原為 hydroquinone，高度發生更明顯的對比，且反應具有可逆性，有成為分子開關的潛力。

1-2-3 MCBJ 方法

Reed 和 Tour 在 1997 年發表了第一篇用 MCBJ (mechanically controllable break junction) 方法定量測量 BDT (benzene-1,4-dithiol) 單分子的導電性(圖 1-4)，所獲得的單分子電阻約為 $22 \text{ M}\Omega$ ²¹。這個實驗先將金線浸泡於 benzene-1,4-dithiolate 的溶液中，因硫金之間的作用，分子會吸附在金線 c 上，當下方壓電元件 e 施加機械力往上頂，金線受壓力而伸展與延長，最後斷開。當溶劑揮發後，降低施力值，斷開的金線的間距會縮短而重新接合在一起，此時便有機會在接合過程使 BDT 跨接在兩金線間，測量通過單分子的 I/V 曲線，或者在兩金線間施加偏壓，便能測量流經單分子的電流值或電導值。

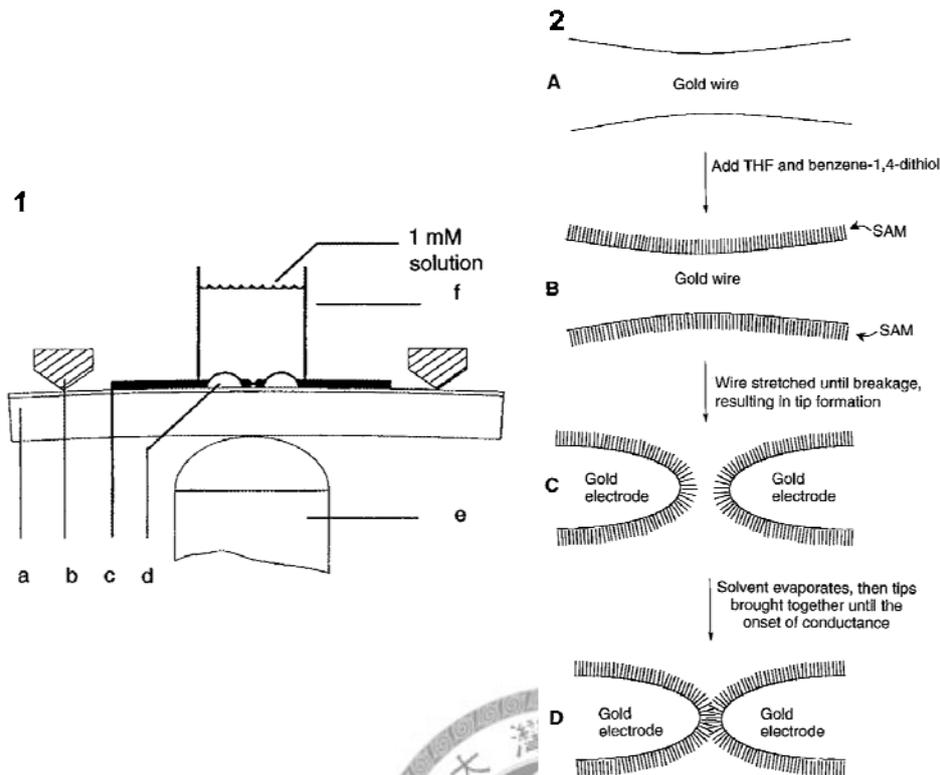


圖 1-4 以 MCBJ 測量單分子電性的示意圖。(1) MCBJ 裝置：(a)可彎曲橫桿，(b)輔助支撐物，(c)中心凹口金線(目前技術約 100 nm 寬)，(d)固定金線的膠，(e)可施機械力於橫桿的壓電元件，(f)裝載樣品溶液槽；(2)測量過程：(A)未拉斷的金線，(B)加入 BDT 溶液，分子在金線自組裝單層膜，(C)機械力拉斷金線，(D)待溶液揮發後，斷開的金線靠近形成分子接合。本圖改編繪自 Reed 和 Tour 在 1997 年發表於 *Science* 的文章²¹。

1-2-4 STM break junction 方法

Ohnishi 等人於 1998 年在 *Nature* 發表一篇文章²²，在超高真空環境使 STM 探針與表面撞擊產生接合後，再將探針往遠離表面的方向拉，由 TEM 證實金線斷開的前刻，會漸漸變成數條約長 1 nm 的金原子線，呈現不連續的電導值。當金原子線以 1、2、4 條並聯，其電導值分別為 $1 G_0$ 、 $2 G_0$ 、 $4 G_0$ ($G_0 = 2e^2/h \sim 77.5 \mu\text{S}$ 或 $(12.9 \text{ k}\Omega)^{-1}$ ； e ：電子電荷； h ：蒲朗克常數)。

試想一個狀況，當金線斷開的瞬間，若分子正巧跨接在間隙中，會有怎樣有趣的事？在 2003 年，Tao 於 *Science* 發表的 STM 斷裂接合法 (STM BJ)²³，用於量測單分子導電度。其方法便是控制 STM 的金探針在含有待測分子的溶液環境，不斷重複地來回撞擊金表面產生融合，當探針重複接近或遠離表面至單分子的距離，單分子便能跨接在探針與表面之間。藉由在兩端施加一固定偏壓，記錄分子跨接在兩電極間時所產生的電流訊號，經由上千次的測量統計後即可得知電導值(圖 1-5)。此方法一個最大的好處便是能快速且重複地獲得單分子導電值的分佈。

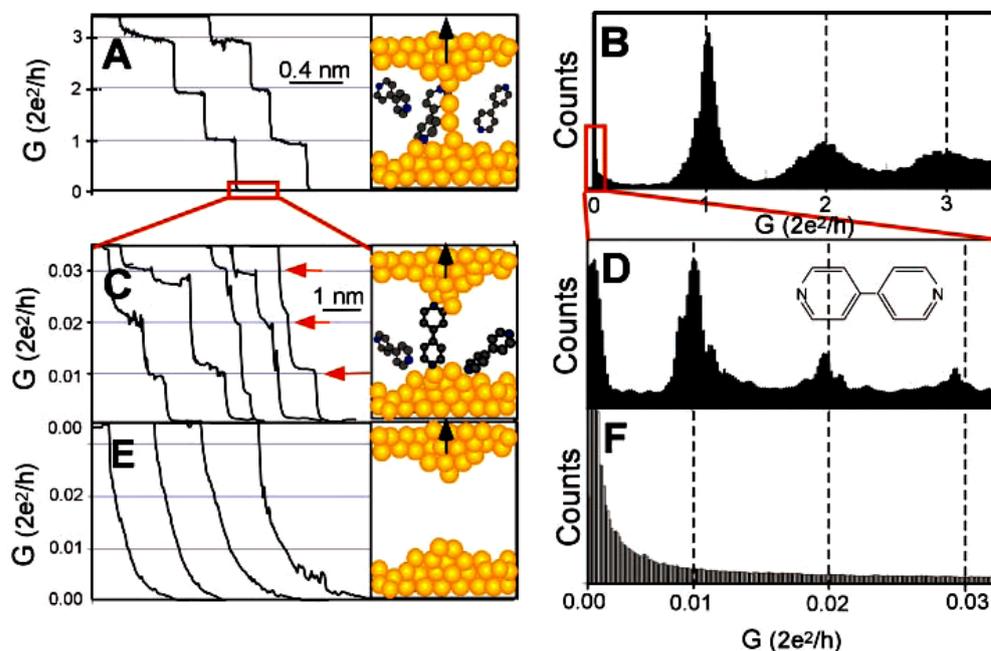


圖 1-5 STM break junction 測量單分子電導值示意圖²³。(A)在 STM 金探針與金表面間形成金原子線的電導值，隨探針遠離表面，電導值會以接近 G_0 ($2e^2/h$) 值的倍數量子化減低。(B)由圖 A 這樣 1000 條的數據累積而得的電導值統計圖(由於電導值量化現象，電導值大小可明確定義在接近 $1 G_0$ 、 $2 G_0$ 及 $3 G_0$)。(C)電導值小於 $1 G_0$ 時表示金探針與金電極表面已經呈分離的狀態，如果溶液中含有 4,4'-bipyridine 分子，在探針與表面間形成穩定

的分子接合，則會發現一組新系列的電導值。(D)經累積 1000 條數據統計結果，4,4'-bipyridine 電導值分佈為 $0.01 G_0$ 、 $0.02 G_0$ 、 $0.03 G_0$ ，歸因於 1、2、3 個分子並聯。(E)和(F)控制組實驗在沒有 4,4'-bipyridine 分子時，沒有特徵電導值。

除了 STM BJ，另外有 I(s)與 I(t)方法是由 Haiss 等人所開發^{24,25}。I(s)法基本上十分類似於 STMBJ，惟獨差別在於探針從未接觸到金表面，在未碰觸的情況，一樣不斷來回上下移動，當每次探針與表面形成適當的距離，便有機會將分子跨接兩極間，記錄電流訊號的變化。同樣地，也可以結合電化學系統，在電位控制下進行電導值量測。比起 STM BJ 的優點在於比較能準確定位出分子斷開時的間距，缺點在於量測分子的機率低。至於 I(t)法，是單純將探針放在適當的距離，分子一有機會跨接形成通路，便可量測流經分子的電流值大小，轉換為電導值，而這樣的實驗必須能有效減低探針漂移的發生，以提高量測機率。

STM BJ 方法比起 MCBJ 的優勢在於可切換進行影像掃瞄及研究其他特性，再者另一優勢是便於在各種環境進行量測，包括電解質溶液，能結合電化學系統進行電位控制。於目前研究，已知可藉由改變電極基材、分子頭基的選用、不同環境下的操作、pH 值的變化、溫度的調控、電化學電位的控制等，達到單分子電性變化。因此我們也致力於結合電化學系統以及 STM BJ 方法，只要分子具有氧化還原中心，便能藉由改變分子的氧化還原狀態，觀察對於導電能力的影響。

上述方法之外，文獻上尚有許多設計。電遷徙(electromigration)分子接合法²⁶是先於矽晶上以電子束蝕刻寬度小於 200 nm 的條紋，沉積金屬線後再沉積上待測分子，藉由電遷徙技術將金屬線形成狹縫。在低溫下於兩端施加電壓，電壓值隨時間變化，通常從 0 V 開始，持

續往正變化，監控電流的變化達到穿隧電流的等級時，金屬線的金屬離子與電子往相反方向遷移，立即停止供電壓，產生僅 1~2 nm 寬的狹縫，進而能將單分子跨接於其上，進行電性的量測。

Crossed-wires 方法²⁷是由兩條直徑為 10 μm 的金線組成，其一金線修飾上目標分子的自組裝薄膜。設計上兩金線會以十字方式排列，並外加一磁場垂直於修飾上分子的金線，經由控制金線迴路上直流電流大小，進而影響勞倫茲力($F = q(v \times B)$)來控制兩金線間距，產生適當的分子接合。然後以另一迴路控制兩金線間偏壓以獲得固定接觸面積下的電流值，推估分子的電導值。

汞滴接合技術²⁸利用成對的汞滴作為電極，將具有硫醇官能基的分子分別自組裝薄膜後形成 Hg-SAM//SAM-Hg 接合，測量單一種或兩種薄膜組成的導電能力。另一方面，可藉由適當的修飾，比如在末端以共價鍵的方式修飾上具有氧化還原活性的分子；又或者將薄膜改質使其具有與氧化還原活性離子相反電性，藉由靜電吸引力吸引住，皆利用電化學系統調整電極電位，預期使電子傳遞展現開關或二極體般的行為。

也有利用金奈米粒子作為架橋或是二維陣列的方式²⁹，形成金電極-(分子-奈米粒子)_n-分子-金電極測量介面，使得排列於兩極間的金奈米粒子藉由表面修飾的分子進行電子傳遞，獨特之處在於可觀察一系列電路之串聯與並聯下分子集體的電導行為。

1-3 多核金屬串分子簡介

對於未來電子元件應用，單分子導線與開關是基本的構築單元，因此合成一維線性分子以及廣泛地了解其導電特性在當代材料研究是一門重點領域。而這研究領域也因發現電子傳遞與分子的結構、長度、構型及頭尾端之取代基有相關而不斷成長中。正當在有機共軛分子上有顯著的進展，線型的有機金屬分子卻較少被探索^{12,30,31}。據報導，最早的多核金屬串分子(EMACs)是在1968年由Hurley和Robinson合成³²，經由元素分析確定分子式為 $\text{Ni}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ ($\text{dpa}^- = \text{di-2-pyridylamine}$)，然而在結構的預測並不正確。這是由於二吡啶胺(Hdpa)依配位的位向可區分為反向-反向型(anti-anti)、反向-順向型(anti-syn)、順向-順向型(syn-syn) (圖 1-6)，一般以二吡啶胺(Hdpa)為配位基時，吡啶環上氮原子的孤電子對較易以反向-反向形式與一個金屬配位成鉗合環結構的單核錯合物。但後來的化學家認為在高溫下或用強鹼來脫除Hdpa胺基上的氫原子，也許就有可能使胺基產生配位的能力，獲得順向-順向型的產物。於是在1991年，Aduldech與Hathanay重複當年Hurley等人的實驗，經由X-ray繞射解晶，證實當時所合成的產物，即為直線型三核金屬串錯合物， $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4\text{Cl}_2]$ ，而非當年預測的鉗合環結構， dpa^- 配基可以以順向-順向型配位的想法才被證實是存在的³³。



圖 1-6 Hdpa 配位的三種構型。

爾後，經由台灣大學彭旭明教授和德州農工大學的Cotton教授兩大團隊分別獨立進行一系列合成、開發、鑑定，多核金屬串分子始有如今多采多姿樣貌。台大彭旭明老師實驗室於 1994 年即開始採用吡啶胺配位基來合成不同中心金屬的直線型多核金屬串分子，參與配位的順向-順向吡啶胺配位基結構式如圖 1-7。

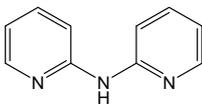
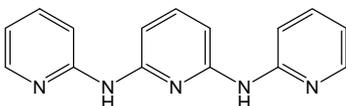
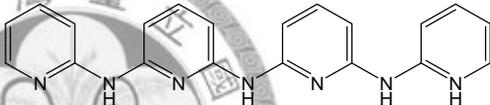
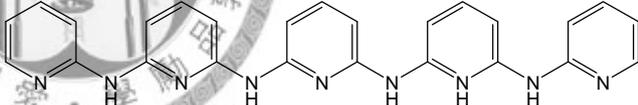
全名和縮寫	結構式
二吡啶胺 Hdpa: di-pyridyl-amine	
三吡啶二胺 H ₂ tpda: tri-pyridyl-di-amine	
四吡啶三胺 H ₃ tepra: tetra-pyridyl-tri-amine	
五吡啶四胺 H ₄ pepra: penta-pyridyl-tetra-amine	

圖 1-7 吡啶胺之結構式。

不同長度的吡啶胺能合成不同長度的金屬串分子，目前已知使用吡啶胺配基所合成的三核金屬串分子已經有鉻、鈷、鎳、銅、鈺、銦；五核的也有鉻、鈷、鎳、鈺；七核的有鉻、鈷、鎳核；九核的有鎳與鉻核，而目前從 MALDI-MS 圖譜裡最長可見到有 17 個鎳金屬中心的線型金屬串分子³¹。對於金屬-金屬間作用力的研究，這樣的多核金屬串分子提供一個良好的平台，而預期上金屬串分子電導值大小與多核金屬間 d 軌域電子鍵結程度有很大相關性。

我們使用台灣大學彭旭明老師所開發的三核金屬串分子作為主題，進行一系列的研究。圖 1-8為三核金屬串分子 $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 的X-ray鑑定結構，四個呈螺旋狀結構的吡啶胺順向-順向式配位基，將三核的鎳金屬原子以線型方式架在分子中心，而分子兩端各有一軸向配基。為使分子與所使用的金表面基材有特殊親和力，進而能結合在兩金電極間進行電導值測量，本實驗所用的分子是將原型軸向配基的氯離子配基 Cl^- 改成異硫氰基 (NCS^-) 或氰基 (CN^-) 。

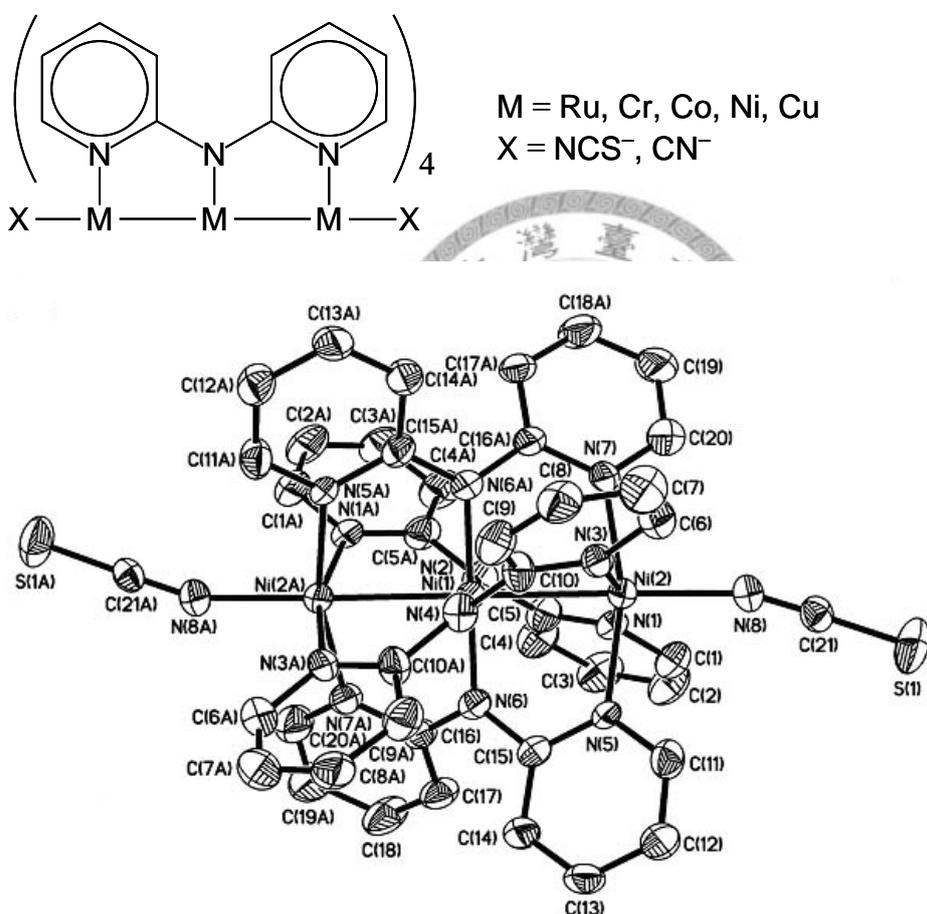


圖 1-8 本論文探討的金屬串分子。上方：三核金屬串分子結構圖。以金屬為骨架，骨架兩端為軸向配基，骨架周圍由四個螺旋狀結構的吡啶胺(dpa^-)與金屬形成配位。下方：三核鎳金屬串分子 $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 的 ORTEP 圖³⁰。

藉由理論計算的幫助，使我們能更加瞭解金屬-金屬間、金屬-配基間的交互作用。然而傳統的鍵結理論可提供我們許多有用的概念，對於我們辨別分子軌域是經由何種軌域混成，是屬於鍵結、反鍵結或未鍵結軌域很有幫助，因此我們也加以介紹。

金屬-金屬間的電子軌域因為有作用力產生，形成金屬-金屬鍵。若要發生金屬-金屬鍵結，必須考慮兩形成鍵結的軌域能量相近、軌域的鍵結角度、軌域的重疊程度。若以金屬-金屬鍵軸為Z軸作為基準，可定性推導直線型三核金屬串錯合物的分子軌域。三個金屬的 d_{z^2} 軌域可混成為一個 σ 鍵結軌域、一個 σ_{nb} 非鍵結軌域及一個 σ^* 反鍵結軌域；同樣金屬的三個 d_{xz} 、 d_{yz} 軌域可各分別混成一個 π 鍵結軌域、一個 π_{nb} 非鍵結軌域及一個 π^* 反鍵結軌域；金屬的 d_{xy} 軌域可混成為一個 δ 鍵結軌域、一個 δ_{nb} 非鍵結軌域及一個 δ^* 反鍵結軌域。至於金屬的 $d_{x^2-y^2}$ 軌域因為其位向與吡啶胺等的配基軌域正對，與配基間有鍵結，一般較不參與金屬-金屬間的鍵結。經X-ray單晶結構解析得知，由於橫向配基成螺旋狀結構的緣故，會使得 d_{xy} 軌域混成的程度甚小，因此使得 δ 軌域與非鍵結軌域的能量相近。預期上三核金屬串分子簡單的能階排列模型與鍵序如圖 1-9。

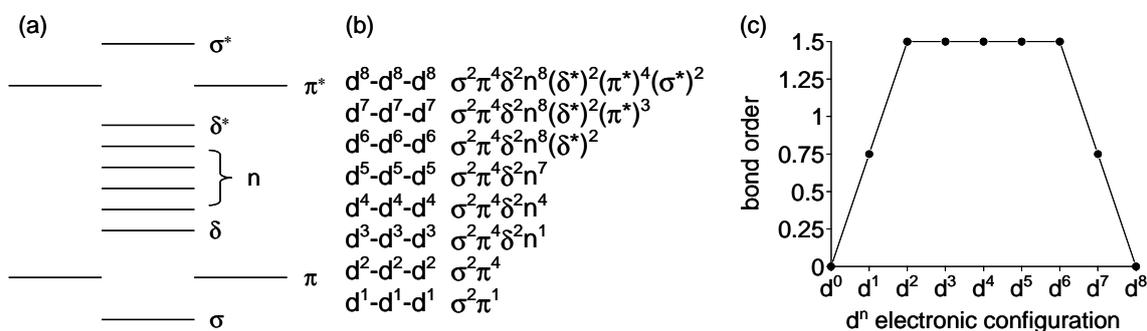


圖 1-9 直線三核金屬串分子的分子軌域、電子組態以及鍵序。(a)分子軌域能階示意圖；(b) d^0 到 d^8 核種的電子組態；(c) d 電子數目與鍵序之關係圖。

根據分子軌域理論，鍵序(bond order)的定義為鍵結軌域的電子數(n_b)減去反鍵結軌域的電子數(n_a)後除以 2， $\text{bond order} = (n_b - n_a)/2$ ，用於表示金屬-金屬間有多少電子對。以對稱性的直線三核金屬串分子而言，三個金屬中心有兩個金屬-金屬鍵，鍵序平均分佈在兩個金屬-金屬鍵結，鍵序大小可寫為： $\text{bond order} = (n_b - n_a)/(2 \times 2)$ 。

藉由上述公式結合簡單的MO模型我們可計算鉻、鈷、鎳三核金屬串分子的金屬-金屬鍵序分別為 1.5、0.75、0，從鍵序的高低與分子電導性作連結³¹，提出金屬間鍵序大小影響金屬串分子電導值的觀點。因此我們預期上當分子發生氧化還原，很可能造成分子鍵序的變化，便可以藉由電位即時調控的方式，控制分子在氧化還原態間互換，達到類似開關的效果。但由於分子軌域能階的高低受到許多因素所影響，譬如由於軸向配基的作用，從理論計算上可見到部分分子軌域能階高低順序發生重排，如此一來在鍵序大小的預測上便有所不同。以我們所測量的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 與 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 而言，便難以由圖 1-9a這樣一個相同的MO模型來預測中性態及氧化態的鍵序變化。再者我們也得考慮金屬串分子的電子自旋組態(spin state)，這會影響我們判斷HOMO以及當分子氧化是由哪個軌域失去電子。在實驗結果與討論部分，我們將以DFT(density function theory)方法計算分子軌域，再以此模型計算電化學調控下分子於中性及氧化態的鍵序，與實驗所得的電導值比照。

1-4 研究目的與方向

分子電子學致力於製造分子或超分子物質以模擬傳統巨觀或微米尺度的裝置。一維的金屬串分子骨架被認為在奈米層級具有電子線路的功能，因此廣泛地了解其導電特性在材料研究上是一門重點領域。我們在前文整理了分子開關、分子電性測量方法以及多核金屬串分子的文獻回顧。以往本實驗室在多核金屬串分子電性的測量也已經有一定程度的探討，但如何調控分子導電能力則較少被論述。本論文的研究目的便是藉由電化學系統控制電位的方式，結合 STM break junction 測量方法，即時(in situ)調控分子電性。我們預期隨著分子結構或鍵序的變化，分子電性有類似開關的效果。本論文將分成兩部分來討論。第一部份的分子是三核鈦金屬串，其軸向配基為氰基(CN⁻)與異硫氰基(NCS⁻)。我們由 STM BJ 方法測量電導值的差異，比較兩種頭基與金電極耦合(coupling)的能力；此外氰基和異硫氰基分別屬於強、弱場配基，我們探討強弱配基對分子由電位控制氧化還原態時導電能力異同的關連性，並著手進行氧化態及中性態分子軌域的計算，建構一套簡單而有規則的模型以期能應用在更複雜的多核金屬串分子上；第二部份我們嘗試將不同金屬核種(Cr、Co、Ni、Cu)的三核金屬串錯合物用電位控制氧化還原方式，測量金屬串分子電導值的變化，達成調控分子導電能力的目標，並從 MO 計算輔以文獻上對結構、磁性的報導，由鍵序影響電導值的觀點解釋實驗結果。

第二章 實驗部分

2-1 藥品及耗材

實驗藥品皆為分析級試藥，除了 1,2-dichloroethane 以 CaH_2 進行除水，蒸餾冷凝後使用。以下標示的資料依序為藥品名稱、來源、分子式、分子量以及用途。

- (1) 1,2-dichloroethane (99.0%)、TEDIA、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 、98.96，製備金屬串分子溶液的溶劑。
- (2) calcium hydride (93%)、ACROS、 CaH_2 、42.09，溶劑除水系統所用。
- (3) tetrabutylammonium perchlorate (> 98%)、TCI、 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NClO}_4$ 、341.91，有機相輔助電解質。
- (4) ferrocene (98%)、ACROS、 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$ 、186.04，進行電化學循環伏安掃描時作為電位參考標準， $E_{1/2} = +0.54 \text{ V vs. } E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}(\text{sat'd KCl})$ 。
- (5) bis(pentamethylcyclopentadienyl)iron (99%)、ACROS、 $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Fe}$ 、326.30，同上所述， $E_{1/2} = 0.0 \text{ V vs. } E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}(\text{sat'd KCl})$ 。
- (6) $[\text{M}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ ， $\text{M} = \text{Cr}、\text{Co}、\text{Ni}、\text{Cu}$ ； $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{X})_2]$ 及 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{X})_2]^+[\text{BF}_4]^-$ ， $\text{X} = \text{NCS}^-、\text{CN}^-$ 等三核金屬串分子皆由台灣大學彭旭明老師實驗室所合成，是我們進行單分子導電性質研究的分子。
- (7) 食人魚溶液、以 H_2SO_4 (98%)和 H_2O_2 (30%)比例是 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ 為 3 : 1 (v/v)方式配製的溶液，清潔 EC cell 以及清洗載玻片所用。
- (8) 金線(99.99%)、直徑 0.25 mm、麗山股份有限公司(台南市中正路 151 號)，測量單分子導電值的探針。

- (9) 高密度 PE 塑膠粒子(high-density polyethene)、ACROS、125,000 (average)，探針絕緣的包覆層。
- (10) 正丁烷噴槍(microtorch) (type：RK2020)、Octopus、USA，用於高溫鍛燒(anneal)金基材表面以及加熱 PE 粒子進行探針絕緣。
- (11) 鍍金膜的石英玻璃(type：Herasil II)、Arrandee、Germany，Cr 黏著層厚度：2.5 (\pm 1.5) nm、金膜厚度：250 (\pm 50) nm、金片大小：12 x 12 mm，製備金(111)表面。
- (12) 載玻片、Matsunami Glass Industries, Ltd.、Japan。尺寸：3 x 1 inch，作為蒸鍍金膜的基材。
- (13) 鉻靶材(99.99%)、Super Conductor Materials, Inc.、Suffern, NY，蒸鍍玻璃基材時幫助玻璃與金膜的黏合。
- (14) 金靶材、購於中央信託局(加拿大楓葉金幣，99.99%)，蒸鍍金膜。
- (15) 鎢舟(Part #: ME6B-.005 W)、R.D. Mathis Company，蒸鍍時用來承載鉻與金等金屬靶材。

2-2 實驗器材與儀器設備

以下標示的儀器資料依序為名稱、出品公司以及用途。

- (1) 真空蒸鍍儀(1. Model Auto 306、Edward、West Sussex, UK；2. Model 934、高敦、台灣台北)。熱阻蒸鍍法是在接近真空條件下，利用電阻器及鎢舟將熱穩性的鍍膜材料(如鉻、金)加熱並使其蒸發沉積於玻片上形成薄膜。
- (2) ECSTM (NanoScope IIIa、Veeco、Santa Barbara, CA)。STM 的顯像原理是利用探針與導體間的穿隧電流作為呈像訊號，可得原子級的解析度。一般來說，STM 的取像方式可分為兩種：一為定電流取像模式，二為定高度取像模式。此外以 ECSTM 基座搭配專用的液體填充槽(EC cell)，結合上雙定電位儀，即可在電化學系統下進行實驗。
- (3) 電化學雙電極定電位儀(NanoScope IIIa、Veeco、Santa Barbara, CA)。雙電極定電位儀被用來監控並控制電化學液體槽內的電位。當進行電化學 STM 實驗，STM 探針以及工作電極(基材)的電位將同時且獨立受到定電位儀控制，電位值在輸出上會相對於所使用的參考電極，提供我們可靠且具再現性的報導。
- (4) 電化學分析器(CHI 440) (CH Instruments, Inc.、Austin, TX)。工作電極為前端鍛燒出直徑約 2 mm 的金球，使用前以丁烷噴槍鍛燒金球表面，使金球略成熔融態，浸入去離子水中淬熄數次；輔助電極為直徑 0.25 mm 鉑線，纏繞成線圈狀；參考電極為直徑 0.25 mm 的銀線，以 ferrocene 等具已知氧化還原電位之分子進行電位的校正及轉換。使用除水除氧過的 1,2-二氯乙烷做為溶劑，輔助電解質為 0.05 M TBAP，三核金屬串分子的濃度為 0.5 mM。以循環伏安法量測分子氧化還原圖譜。

2-3 金表面的製作步驟

2-3-1 蒸鍍金薄膜的實驗步驟

- (1) 將載玻片置入食人魚溶液清洗 30 分鐘。警告：此溶液與有機物反應劇烈，必須小心操作。之後用去離子水大量沖洗(避免酸液殘留在玻片上)，再用氮氣吹乾，並置入烘箱內烘乾除水氣。
- (2) 放入蒸鍍儀腔體內部的樣品架上。當腔體壓力降至 3×10^{-6} Torr 以下，可開始進行蒸鍍。先蒸鍍 10 nm 厚的鉻層(作為黏著層)，再於其上蒸鍍 100 nm 金膜作為我們所使用的樣品基材，蒸鍍速率維持在 $1.0 \sim 1.2 \text{ \AA}/\text{sec}$ 。

2-3-2 金(111)表面的製備

將長寬各 1.2 cm 的商業化鍍金膜的石英玻璃放置於另一片純石英玻璃片上，在暗房裡以丁烷噴槍與金片呈 30° 夾角進行退火，直到金表面呈現橘紅色(略微熔融狀)，然後移除火焰冷卻約 30 秒，將金片浸入去離子水中淬熄。重複上述步驟數次，便可得到邊界約 100 nm 的金(111)表面。

2-4 ECSTM BJ測量三核金屬串分子的實驗步驟

實驗過程的敘述將分為三部分：絕緣探針的製作、溶液系統的組裝、測量的步驟。

2-4-1 絕緣探針的製作

我們經由電化學系統能控制分子處於何種氧化還原狀態。然而要在包含目標分子與輔助電解質的電化學環境中進行電導值的量測，必須克服溶液中電解質以及電活性分子造成的漏電流，因此我們需要絕緣探針。首先STM金探針的製備上，我們是以利剪沿金線縱軸方向夾 10° 左右的角度剪斷，可得尖銳的探針。再者便是絕緣金探針，圖 2-1 為絕緣探針所用之設備示意圖。將聚乙烯塑膠粒子(PE)放置於銅片狹縫間，利用丁烷噴槍加熱銅片，使PE呈現熔融狀態。要避免直接加熱PE，才不致於使導致PE炭化焦黑，進而影響絕緣品質。

將自製長度約兩公分的金探針，由側面接近熔融狀的 PE 中心，保持針尖未碰觸，再迅速由上往下拉出探針，並盡力保持探針方向垂直於地面，使熔融 PE 因慣性及重力影響，形成水滴狀包覆探針，等待數秒使 PE 重新固化而不會流動。通常經過這樣一次絕緣後，漏電流可降低至數 nA，我們會再重複進行一次絕緣手續，使漏電流能下降到 pA 等級，並在空氣中靜置數小時待用。經過上述手法，我們預期可得良好絕緣的探針，只裸露出最上端針尖，以便進行穿隧實驗。在進行實驗前，先上機測試漏電流大小，將絕緣探針裝置於 STM 機台後，打開 STM 軟體介面，選擇 MICROSCOPE 裡的 OFFSET 選項，經量測後可得知。由於漏電流大小會受到探針所處在的溶液環境，偏壓的施加，電化學電位的控制等因素而影響，在進行實驗上，以低於 100 pA 為佳。平均上，我們絕緣處理的良率約 30%。

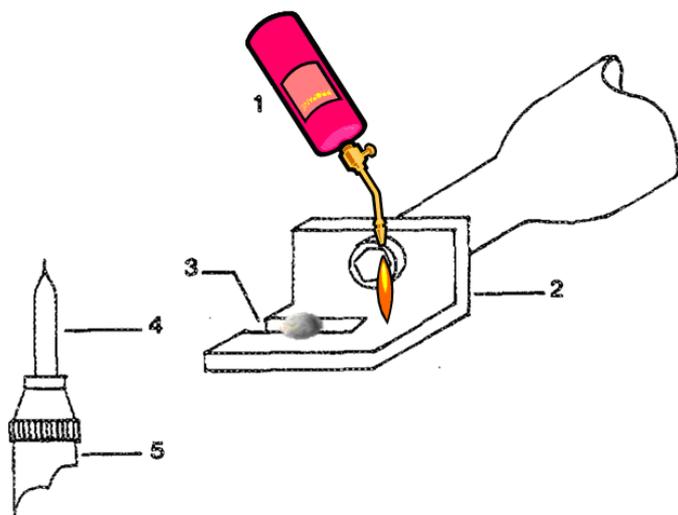


圖 2-1 絕緣探針所用之設備示意。本圖改編繪自 Nagahara 在 1989 年發表於 *Review of Scientific Instruments* 的文章³⁴。(1)丁烷噴槍，(2)銅片，(3)寬 5 mm 狹縫，(4) STM 所用之自製金探針與 (5)鉗子。



2-4-2 溶液系統的組裝

即使是些微的污染物，也會對電化學實驗造成影響，因此清潔是最重要的事。ECSTM所用的液體槽(EC cell)配件先以 CH_2Cl_2 於超音波震盪機內震盪三次各十分鐘，再用氮氣吹乾。另外在電極方面，我們通常以鉑線作為輔助電極，銀線作為準參考電極(QRE, quasi reference electrode)。清潔上可使用極細砂紙將金屬線表面的金屬氧化物磨除，再以拭鏡紙沾取異丙醇清洗，最後以去離子水 (resistivity: $18.2 \text{ M}\Omega\text{-cm}$)盡量沖洗。針對鉑線，會再以噴槍鍛燒達到優秀的潔淨效果。圖 2-2為ECSTM所用的液體槽(EC cell)組裝示意圖。

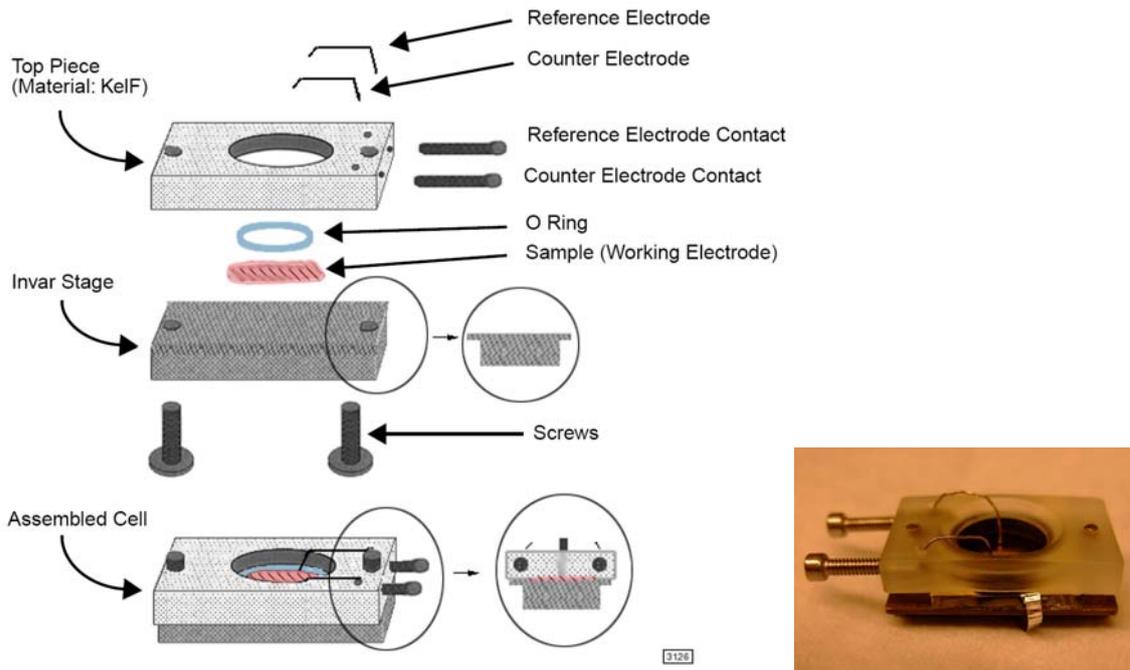


圖 2-2 ECSTM 所用的液體槽。左：零件拆解示意圖，圖片取自於 Veeco 的 Electrochemical SPM 操作說明書中 (Version 5.30a)；右：組裝完畢的液體填充槽。

EC cell配件組裝時必須全程戴實驗手套。鍍金表面(工作電極)以鑽石刀配合尺、鑷子切割適當大小，大約長寬 1 cm的正方形，大於O-ring面積，小於放入ECSTM座架大小，以氮氣將表面吹淨，並用噴槍簡略進行退火動作。在導電基材表面與底部鐵片之間以鋁箔紙形成通電迴路(見圖 2-1照片)，將鋁箔紙壓在O-ring正下方，並避免裸露在cell內，導致不預期的反應。銀線、鉑線一端用內六角螺絲鎖緊，之後再連接輔助與參考電極的迴路；另一端置入cell中，避免與下方金表面接觸，以致使進行電化學反應時發生短路現象。組裝完畢後先進行測漏，確定液體不會漏出，方可置入ECSTM基座，選擇型號為 2294 AI 或 2358 AI的STM掃描器，上機操作。作ECSTM break junction時，由於金屬串分子是溶解在有機溶劑中，所以需加入有機輔助電解質，而電解質濃度要為金屬串分子的一百倍以上。實驗所配製的溶液，電解質濃度為 0.05 M，金屬串分子濃度為 0.5 mM。大約 20 分鐘就得重加一次溶劑，以避免分子形成結晶等物質於金表面上，並維持三電極於溶液相內。EC cell最多可裝 150 μ L左右的液體。

2-4-3 測量的步驟

藉由 ECSTM BJ 進行單分子電性測量方法，是將 STM 所用的金探針用熔融的 PE 進行絕緣，消除在電解質環境裡我們不希望有的漏電流。將探針定位在金面上任一點，使探針在含有 0.5 mM 的金屬串目標分子及 0.05 M 的輔助電解質 TBAP 的 1,2-二氯乙烷溶液中上下來回移動而接觸或遠離金表面，並控制其移動速率為 6.0 nm/s，每 0.93 秒來回一次。控制金表面電位(E_s)相對準參考銀電極，並於探針與表面間施加固定的偏壓(E_{bias})。當探針不斷與金表面形成適當距離，軸向配基為異硫氰基或氰基的金屬串分子便有機會跨接於兩者間形成分子接合點。此時觀察到的穿隧電流訊號將不單只是隨距離遞增而負指數般的遞減，而是在圖譜中出現像是階梯狀的形式。台階對應的電流值即表示分子在短暫時間連接於兩電極間時，經由分子導通的電流值，將電流除以施加於兩極間的偏壓，便可得單分子電導值。在控制實驗顯示，如果在缺乏金屬串分子單純只有 1,2-二氯乙烷溶劑或者只有輔助電解質和溶劑的環境下，只能觀察到一般穿隧電流隨距離遞減的情形。

使用 NanoScope 內建的程式記錄圖形後輸出為 ASCII 檔，每張圖形皆由 5120 點所組成，將其全部統計後轉換成電導值數值，以接近 300 條的長方條(bins)所組成的統計圖(histogram)方式呈現。這樣的長方條統計圖總和超過五百張的測量圖形，橫軸的單位為 $G_0 = 2e^2/h$ ($\sim 77.5 \mu S$)²²， G_0 為金屬接觸的橫切面僅為單一原子時的量化電導值。在長方條統計圖顯示有數個局部最大值，對應單一分子基本電導值及其倍數上的數值。在報導上，我們以高斯分佈曲線將統計圖進行擬合(curve fitting)。經由擬合所得作為單分子的電導值和標準偏差。

2-5 DFT計算分子軌域能階方法

密度泛函理論(DFT, density functional theory)是一種研究多電子體系電子結構的量子力學方法。當分子內各原子核空間位置確定，電子密度在空間中的分佈也確定，而可以將分子體系的能量表示為電子密度的泛函，求得能量最低的電子密度分佈和體系能量。而 Gaussian 是應用最廣泛且功能強大的計算軟體之一，由量子化學家 J. A. Pople 的實驗室所開發，包括能進行紅外和拉曼光譜、核磁性質、熱力學性質、反應路徑等計算，以及本論文所需求的對分子軌域能階的計算。

金屬串分子的軌域能階乃藉由 DFT/B3LYP 解析方法協同 Gaussian 03w 商業化軟體使用 LANL2DZ basis set 於金屬原子，D95V basis set 於 C 和 H 原子以及 D95* basis set 於 N 和 S 原子推演而得。以下為運用 Gaussian 03w 軟體計算金屬串分子之 MO 能階的步驟。

- (1) X-ray 解晶所得的晶格結構 cif 檔先以 Chem3D Ultra 軟體開啟，進行轉檔成為 mol 檔。
- (2) 將 mol 檔用 Gaussian 03w 軟體開啟，將晶格中堆積的溶劑分子移除後，到『Calculate』的『Gaussian』中：『Job Type』的『Energy』選擇 Opt + Freq；『Method』選擇 Ground State，DFT，Restricted or Unrestricted，B3LYP；對各原子分別選擇適當的『Basis Set』；設定分子的電性(charge)，並輸入結合磁性資料所得的自旋組態(spin state)，開始計算。
- (3) 計算完畢後，開啟計算後所得的 fch 檔，選擇『Molecular Orbital Editor』，可看到所有計算得到的分子軌域能階，另外由 out 檔可得分子軌域的對稱性標記，兩者交叉比對後，使用 OriginPro 軟體繪出屬於中心金屬原子所貢獻的分子軌域能階，如此便完成三核金屬串分子的能階計算。

第三章 研究結果與討論

儀器先在STM影像模式下操作，當影像展現出平整的金表面(取商業化金膜，經鍛燒與淬熄處理)或者粒徑約 30 nm的金表面(自行蒸鍍而得)，表示有良好平滑的金面及尖銳的絕緣探針，金表面的影像如圖 3-1。

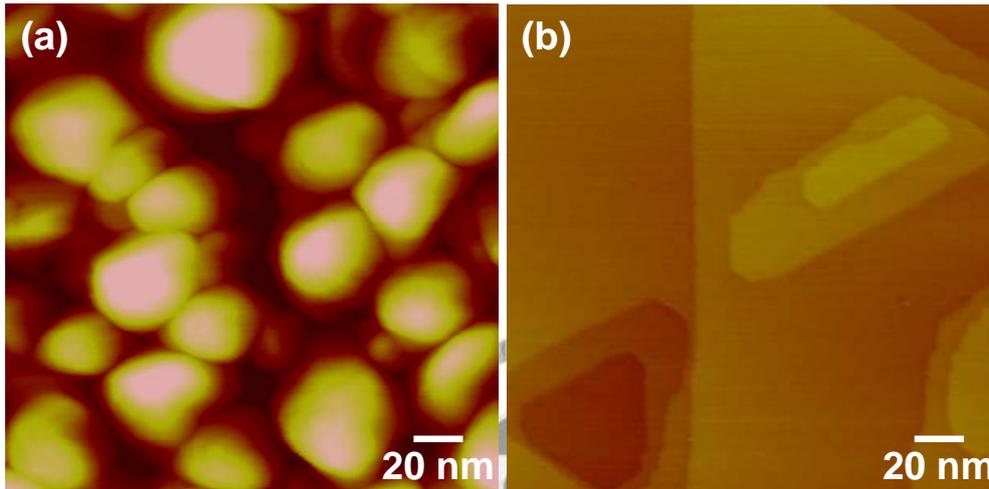


圖 3-1 使用於 break junction 實驗的金表面之 STM 影像。(a)自行蒸鍍而得的金膜表面，金粒徑約 30 nm；(b)商業化經處理的金(111)表面，剖面圖(section profile)的分析顯示表面高低差約 0.29 nm，為單層金原子排列的高度。影像大小：200 x 200 nm。掃描條件：(a) $E_{\text{bias}} = 100 \text{ mV}$ ， $i_{\text{tunneling}} = 1 \text{ nA}$ ；(b) $E_{\text{bias}} = 50 \text{ mV}$ ， $i_{\text{tunneling}} = 5 \text{ nA}$ 。圖片顏色深淺顯示金表面的高低起伏。

接著穿隧電流大小設定在約 5 nA，加入含待測分子的溶液於 EC cell 裡，確認漏電流小於 0.1 nA 而不至於影響穿隧電流值的量測，便將表面影像模式切換成掃描穿隧能譜的 $I(s)$ 模式，進行 STM break junction。由於我們使用的量測方法是使探針不斷接觸金表面再斷裂，經試驗我們發現無論使用商業化的金膜或者自行蒸鍍的金膜，對電導值測量的數值或機率上並無差別，意即如此的表面粗糙度之差異不構成影響。

為了驗證我們的實驗手法可取信，我們首先重複文獻上已廣被報導的金原子線以及octanedithiol (ODT)的電導值測量。藉由重複性的移動STM金探針接觸及遠離金表面，在探針拉遠離表面的這段期間，隨著接觸面積的減少，電導值呈現階梯般的量化現象並具有倍數上的關係(圖 3-2a)。長方條統計圖(圖 3-2b)由約 500 條數據統計而得，在 $1 G_0$ 、 $2 G_0$ 及接近 $3 G_0$ 的地方有明顯的峰值，與文獻上報導的數值相同，為所熟知的金屬接觸點縮減為單一金屬原子線的量子化電導值。將break junction手法在含有ODT分子的溶液中進行，當金探針遠離表面而形成適當間距，具有雙邊硫醇基的ODT因為與金原子作用力良好，便有機會以一條或數條並聯跨接在兩金電極間，創造一次又一次獨立的單分子接合。我們在同時監視其導電電流，於是在低了將近三個數量級的電導值範圍內可見到一組新的ODT電導值系列(圖 3-2c和d)，current plateaus呈現某一特定電導值的整數倍數關係，因此可以合理的推測所測得乃是單一分子的基本電導值，或是數個分子並聯於迴路中而產生的整數倍數的電導值。經統計後我們得到ODT分子電導值為 $2.4 \times 10^{-4} G_0$ ，與陶農建教授 03 年*Science*報導的 $2.5 \times 10^{-4} G_0$ ($51 M\Omega$)數值十分接近。我們也在純乙醇(99.5%)溶劑中進行控制實驗(圖 3-2e和f)，所觀察到的I(s)曲線大都是穿隧電流值隨著距離增加呈負指數遞減的平滑曲線，並未發現有如current plateaus的情況。不過在接近 500 張連續取圖，仍有少部分(~2%)會出現電流突增(kink)或像是臺階狀的電導值(steplike)的圖形，但這些都是屬於隨機的分佈，長方條統計圖並未有明顯的峰值。我們將此情形歸因於環境噪音、機械振動以及EC cell或溶液中的雜質所造成。

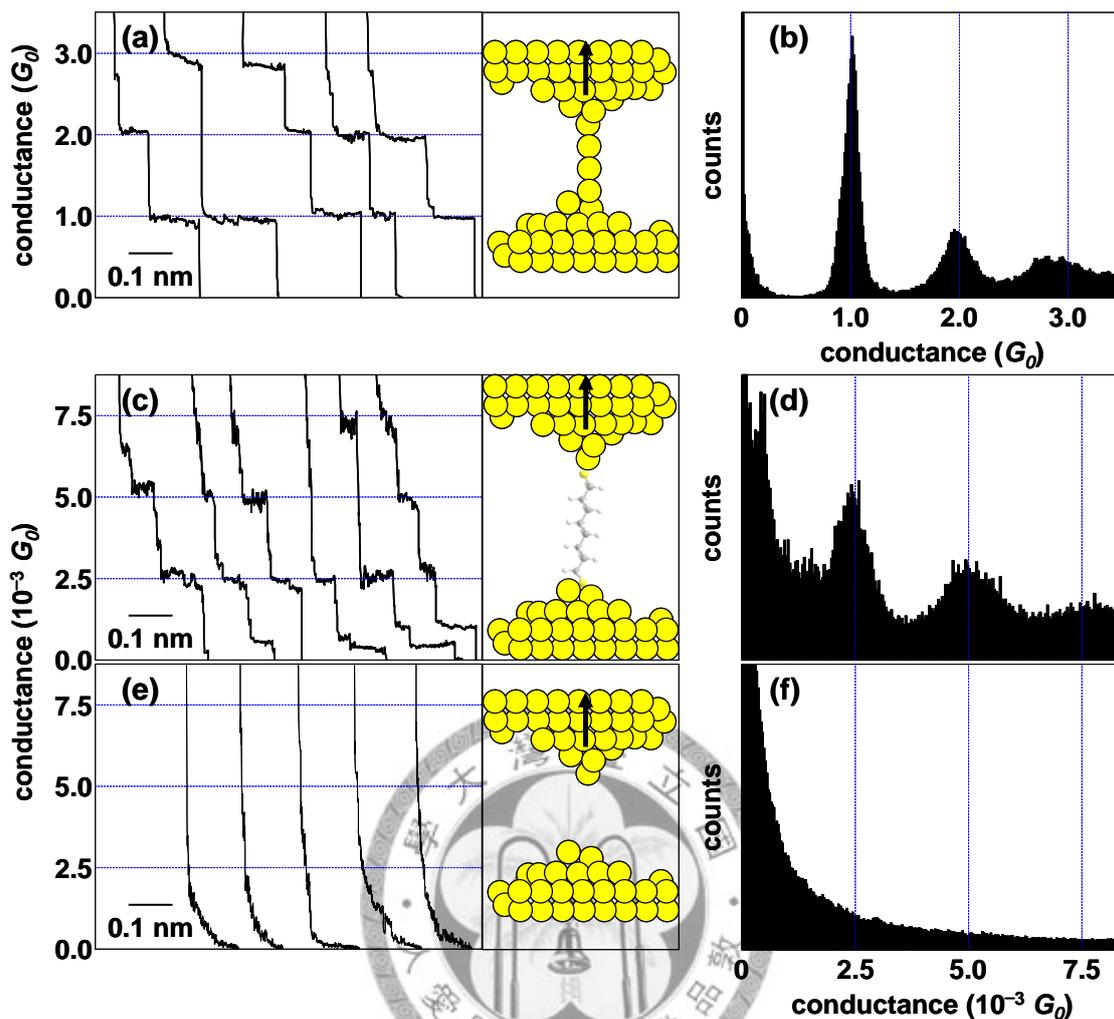


圖 3-2 以 STM BJ 測量金原子與 octanedithiol 單分子電導值。(a)和(b) 金原子線以及(c)和(d) octanedithiol 的電導值測量。(e)和(f)純乙醇下的控制實驗。

經由適當的改良，break junction 方法便可應用在電化學控制下測量單分子電性。由於探針本身在電化學環境下就等同於電極，將探針使用高密度 PE 絕緣以減少金針裸露於溶液的面積，便可在測量穿隧電流時減少漏電流的干擾。在電化學的 STM BJ 實驗裡我們一律使用 1,2-二氯乙烷作為金屬串分子的溶劑。一般常見是使用二氯甲烷來溶解金屬串分子進行電化學循環伏安圖譜等實驗，但二氯甲烷具有高揮發性，並不適合在我們 STM 測量使用。另一方面最常在 STM BJ 方

法中測量單分子電導值所用的溶劑為甲苯，但不幸的是甲苯的低介電係數使得我們所添加的輔助電解質 TBAP 並不易溶於甲苯，不適合做為電化學研究使用。由於二氯乙烷相對低的揮發性及高介電係數，成為我們溶劑使用的首選。參考與輔助電極是先前實驗部分提到的鉑線與銀線，外加線路連接定電位儀，不再贅述。整組儀器量測分子電性的示意圖如下：

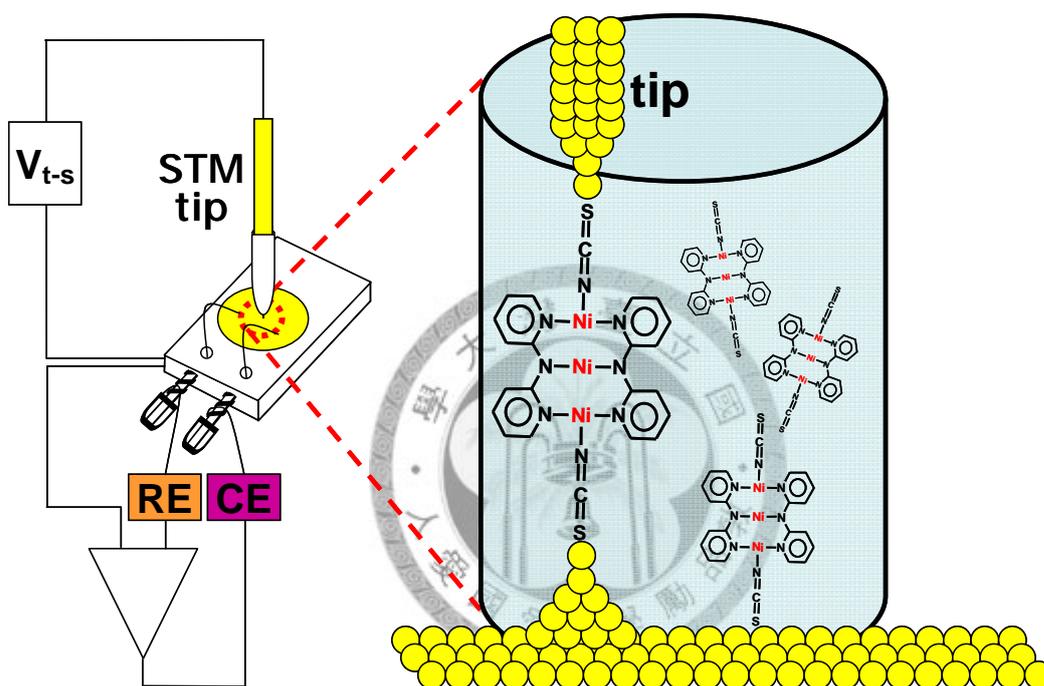


圖 3-3 電化學控制下進行 break junction 測量電導值的示意圖。實驗條件：0.5 mM 三核金屬串分子，0.05 M tetrabutylammonium perchlorate (TBAP)，溶劑為 1,2-二氯乙烷，工作電極：金膜，輔助電極：鉑線，參考電極：銀線。STM 金探針表面以高密度 PE 進行絕緣，僅裸露最下端針尖部分，以減少背景漏電流雜訊。在含有待測分子溶液的環境，藉由 bipotentiostat 控制探針與表面相對參考電極的電位，並於兩極間施加一特定偏壓，進行電流量測實驗。

3-1 直線三核鈥金屬串分子導電性研究

本小節我們將探討軸向配基對於 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{X})_2]^0$ 發生一個電子氧化前後單分子電導值的影響。 ^1H NMR 資料顯示³⁵，這系列錯合物在 CD_2Cl_2 溶液中，三核的鈥金屬中心為對稱結構，使得八個吡啶環在氫譜上只有四組 chemical equivalence 的質子訊號。我們使用 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 和 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 作為目標分子，排除使用 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4\text{Cl}_2]$ 的理由是以 Cl^- 為軸向配基時，並不易接在金表面。

首先我們進行循環伏安法的測量，以找出適當的電位來控制分子氧化或還原。 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^0$ 為褐綠色晶體，在1,2-二氯乙烷中可維持中性態，伏安圖(圖3-4)顯示在電壓範圍+1.20 ~ -0.40 V間有兩對可逆的氧化還原對， $E_{1/2}$ 在-0.10 及+0.92 V，皆為一個電子的轉移，分別對應 $[\text{Ru}_3(\text{dpa})_4(\text{CN})_2]^0/[\text{Ru}_3(\text{dpa})_4(\text{CN})_2]^+$ 與 $[\text{Ru}_3(\text{dpa})_4(\text{CN})_2]^+/[\text{Ru}_3(\text{dpa})_4(\text{CN})_2]^{2+}$ 。據文獻報導³⁵，使用白金或玻璃碳電極作為工作電極，二氯甲烷作為溶劑，可在 $E_{\text{pa}} = +1.63$ V找到第三個不可逆的氧化峰。此外以白金網作為透光薄層電極，在光譜電化學圖譜上可發現當電位從-0.30 V轉為+0.10 V vs. $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ，分別與 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 分子中性態和化學方法所得的氧化態的圖譜一致，意即可經由電位控制的方式達到氧化還原態間的互換。從圖譜的變化可看到明顯的等吸收點(isosbestic point)，表示在進行反應時單純由一物種變化成另一物種，並無中間物的產生。

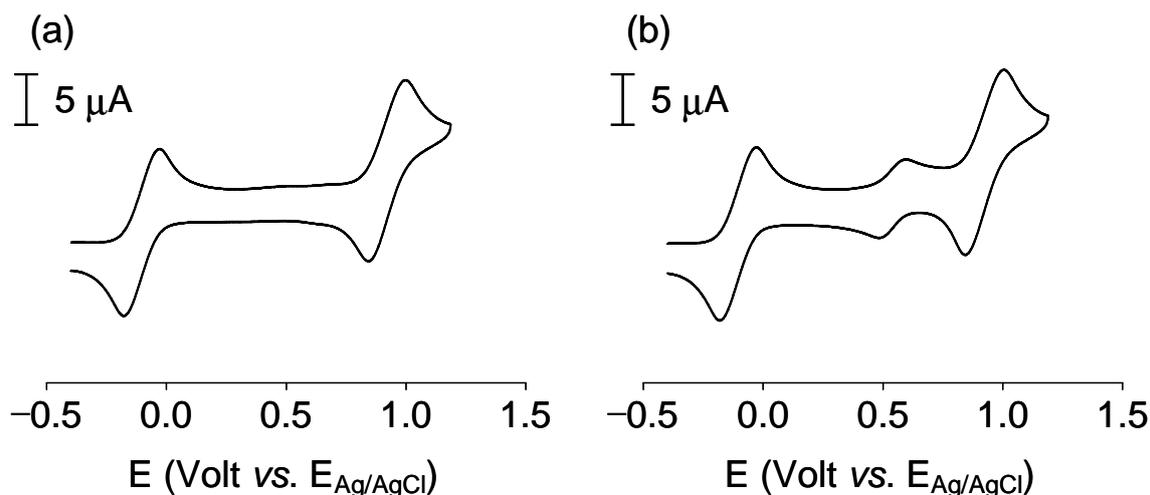


圖 3-4 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 之循環伏安圖譜。(a) 未添加與 (b) 添加 ferrocene 作為電位參考標準。橫軸電位座標參考 ferrocene-ferrocenium ($[\text{Cp}_2\text{Fe}]/[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$) 氧化還原對發生在 $E_{1/2} = +0.54$ V 相對 $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 進行轉換。實驗條件：約 0.5 mM 三核鈦金屬串分子，0.05 M TBAP 作為輔助電解質，1,2-二氯乙烷作為溶劑，掃瞄速率：0.10 V/s，工作電極：金線，輔助電極：鉑線，參考電極：銀線。

反觀原本為中性態的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 棕色晶體，溶於 1,2-二氯乙烷後，顏色會立即由棕色轉變為紫紅色，但是在以甲苯作為溶劑，並未有如此現象，溶液維持棕色，這代表分子在 1,2-二氯乙烷中發生不預期反應。從伏安圖(圖 3-5a)明顯可見分子在相同實驗條件比起 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^0$ 的圖譜複雜許多。首先我們可發現在起始電位已有還原電流的產生，合理推測應該是溶劑中溶氧造成中性分子在溶液中已發生氧化現象，於是我們將 1,2-二氯乙烷於使用前先通入氮氣進行除氧，的確能有效降低分子發生氧化現象，在一般環境，以肉眼觀察 0.5 mM 的分子溶液顏色，可維持棕色約一兩小時。另一方面，在電壓範圍 +1.35 ~ -0.35 V 間， $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 似乎有三個氧化

還原對以及不明顯的峰位。從報導中我們得知 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 是由原型的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4\text{Cl}_2]^+[\text{BF}_4]^-$ 經取代基置換再加以還原後養晶所得；而合成 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4\text{Cl}_2]^+[\text{BF}_4]^-$ 分子時有用到 $\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}_2$ 作為起始物。在純化的過程中，可能有部分的 $[(\text{Ru}_2(\mu\text{-OAc})_4\text{Cl})_2\text{Cl}]^-$ 陰離子未除淨，因而使得伏安圖變複雜。

在商請台大彭旭明老師實驗室的學長幫忙再度純化後，我們重新測量伏安圖，並改以玻璃碳電極作為工作電極。圖 3-5b可看出在電壓範圍 $+1.35 \sim -0.35$ V間只剩兩對可逆的氧化還原對在 $+0.12$ 與 $+0.95$ V，為一個電子的轉移，分別對應 $[\text{Ru}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2]/[\text{Ru}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2]^+$ 與 $[\text{Ru}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2]^+ / [\text{Ru}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2]^{2+}$ 。對照原先圖 3-5a的伏安圖，在 $+0.00$ V處的氧化還原對，應為 $[(\text{Ru}_2(\mu\text{-OAc})_4\text{Cl})_2\text{Cl}]^-$ 陰離子發生的氧化還原事件。

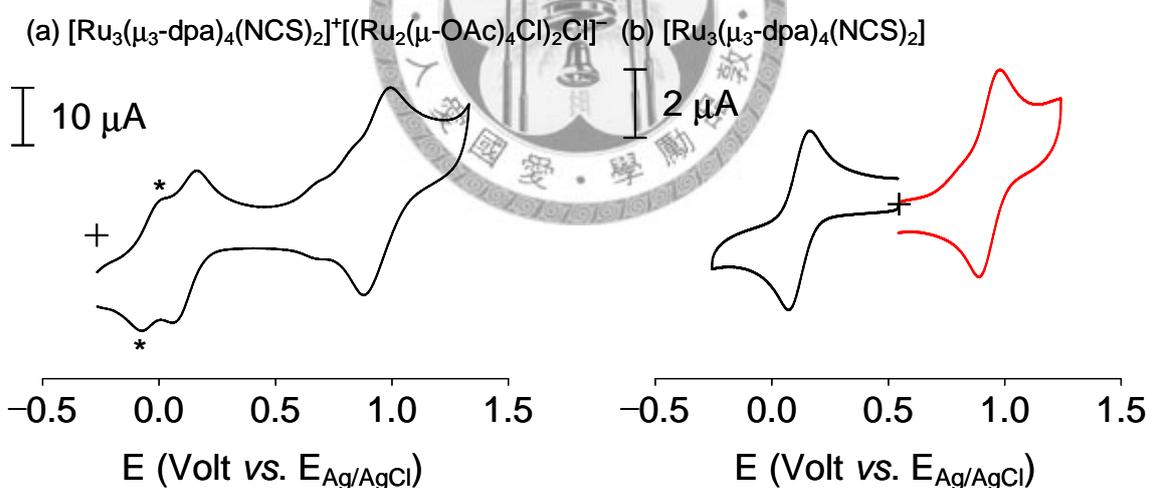


圖 3-5 循環伏安圖譜(a) $[\text{Ru}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2]^+[(\text{Ru}_2(\mu\text{-OAc})_4\text{Cl})_2\text{Cl}]^-$ 與(b) $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^+$ 。實驗條件：約 0.5 mM 三核鈦金屬串分子，0.05 M TBAP 作為輔助電解質，1,2-二氯乙烷作為溶劑，掃瞄速率：0.10 V/s，工作電極：(a)金線；(b)玻璃碳電極，輔助電極：鉑線，參考電極：銀線。星號代表 $[(\text{Ru}_2(\mu\text{-OAc})_4\text{Cl})_2\text{Cl}]^-$ 陰離子發生的氧化還原事件。

對於這些三核鈦金屬串錯合物的單分子電導值，我們使用 STM BJ 方法來測量，為此必須能將分子的末端接合在兩電極間。在本實驗室先前研究顯示，以 Cl^- 作為軸向配基的金屬串分子是無法以此方法測量電導值的。至於異硫氰基(NCS^-)相較於軟性的硫基，提供一剛性且共軛的連結，也被用作為金屬串分子的軸向配基，末端的硫原子與金表面有不錯的作用力，在許多文獻^{31,36} 已被報導量測到頭基為 NCS^- 的分子電導值。目前罕有以氰基(CN^-)作為分子頭基的單分子電性報導，唯二的兩篇研究：(1) Kiguchi³⁷ 報導過以金球(111)作為工作基材，進行頭基為 CN^- 的 1,4-benzenedicyanide (BDCN) 的單分子電性量測，不過在實驗上並未得到定義明確的電導數值，一般認為異氰基與金之間(Au-CN)的耦合比起氰基(Au-NC)來得好，所以文獻上常見是以異氰基(NC^-)作為單分子的頭基。(2) Majumdar 和 Segalman³⁸ 也測量同樣為 BDCN 這個分子的單分子熱電特性，得知分子的 Seebeck 係數為 $-1.3 \pm 0.5 \mu\text{V/K}$ ，並推測 BDCN 主要經由 LUMO 能階進行電子傳遞，這顯示 CN^- 雖然與金的耦合程度較差，但是仍可作為分子頭基。

我們研究顯示，即使金屬串分子以 CN^- 作為軸向配基，仍可量測到電導值，然而於同樣實驗次數內量測到的機率低於硫基等與金表面有強結合力的官能基。就本實驗室學長們先前的測量工作，發現以 NCS^- 作為金屬串分子頭基，機率大約 20%。我們也著手進行 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^0$ 的 step-like 機率探討。實驗條件同樣是在沒有電化學下，以甲苯作溶劑，使用兩隻金探針分別抓取一千張，每一百張換位置進行統計，得到的整體機率值為 $184/2000 = 9.2\%$ 。將這 184 張已排除雜訊以及單純穿隧電流訊號的 $I(s)$ 曲線統計作圖，可得 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^0$ 在甲苯溶劑裡的單分子電導值約 $0.002G_0$ (圖 3-6)。

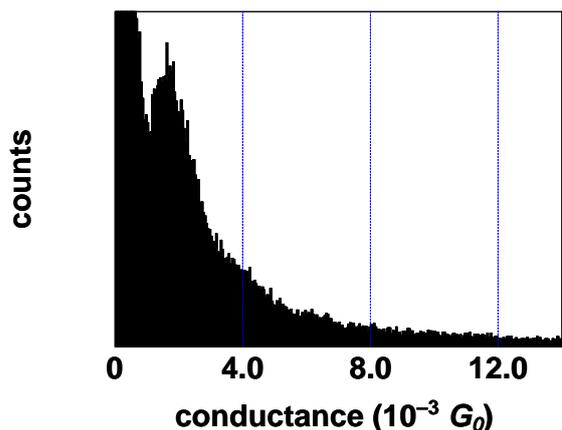


圖 3-6 經兩千次測量，排除雜訊以及單純穿隧的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^0$ 電導值統計圖。統計圖由 184 條預選過的 $I(s)$ 曲線所構成，實驗條件為 1 mM $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^0$ 溶在甲苯溶劑。

在測試過 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^0$ 確實能藉由 STM BJ 方法測量電導值後，接著我們進一步結合電化學系統，從 CV 圖我們已知這兩個分子具有二對氧化還原峰，因而可以在金表面施加固定的工作電壓相對準參考銀電極，達到即時調控分子的化學態且同步測量金屬串分子電導值的變化。ECSTM BJ 的優點有三：一是對於不易以化學方法合成兩種以上氧化還原態的分子，只需合成與純化單一化學態，其餘化學態可由電位控制取得，再進行電導值測量；二是對於化性不穩定的分子，比如在溶液中容易氧化，在電位控制下我們更能確定所量測到是何種化學態的單分子電性；三是在研究作為分子開關的潛力上，對於所有具有電化學活性的分子，提供一個可變化電導值的方法。

圖 3-7a和b乃是將工作電位相對 $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 分別定在約-385 mV與+190 mV所得的電導值統計圖，分別代表 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 分子在中性態與一個電子氧化態的電導值。圖 3-7上方各自為代表性的 $I(s)$ 曲線，縱軸單位是 G_0 ($\sim(12.9 \text{ k}\Omega)^{-1}$)。當STM探針往上拉離表面，電導值會呈現階梯狀的下降，每個階梯狀的降落，表示又失去一個乃至於多個分子於探

針與基材間的接合。下方統計圖是將超過 500 條以上的I(s)曲線整合，經由統計分析可提供我們最可能的單分子電導值；且由圖形可見有局部的最大電導值，具有整數倍數關係，暗示有一個、兩個或多個分子接合。經統計後我們得到 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 分子在中性態的電導值為 $2.04 (\pm 0.44) \times 10^{-3} G_0$ ，在失去一電子轉成氧化態的電導值則為 $4.17 (\pm 0.83) \times 10^{-3} G_0$ ，約莫為中性態的兩倍。

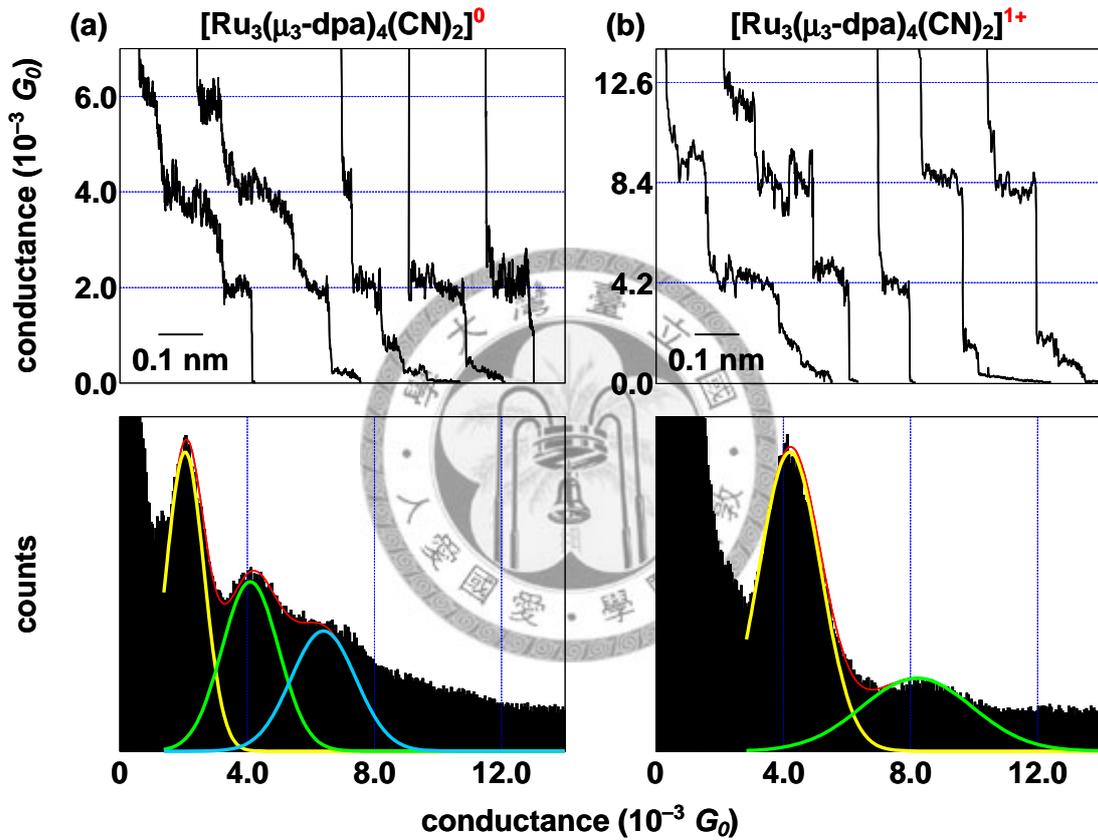


圖 3-7 ECSTM BJ 量測的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 單分子電導值。電位相對 $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 設定在(a) -380 mV ，(b) $+190 \text{ mV}$ ，分別對應工作電極上主要為中性態，一電子氧化態。上方：當拉斷分子接合時，典型的電導值隨距離變化曲線。下方：電導值長方條統計圖。實驗條件：約 $0.5 \text{ mM } [\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ ， 0.05 M TBAP 作為輔助電解質，1,2-二氯乙烷作為溶劑。

Morita³⁹ 在 2008 年發表在 *Journal of Physical Chemistry B* 的文章裡對兩端修飾上胺基的碳 60 分子，使用和我們相同手法量測隨電位變化下進行還原的單分子電導值。研究上將分子跨接在探針與基材間並施加固定偏壓，測量流經分子的電流值隨工作電位變化的 I/E 曲線。當分子從中性態過渡到還原態，有 40% 曲線在還原電位位置出現像是產生共振穿隧的電流訊號，另外有接近 60% 曲線的電流值呈”階梯狀”的變化。經統計分析，分子在第一與第二還原態的電導值比起中性態分別增加 10 和 30 倍，彼此間為可逆的變化。

雖然我們的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 分子在中性態與第一氧化態的電導值 on/off 比例，並沒有像是上段所言的碳 60 分子有一個數量級以上的改變，在應用為分子開關元件的潛力也許較低，但是我們確實能做到經由電位調控的方式，改變氧化還原後分子的型態，進而造成電導值的變化。

為了更進一步確定此法的確能將原本為中性態的分子轉變成氧化態，我們也對於 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^0$ 以及經由化學方法合成所得的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^+[\text{BF}_4]^-$ ，在沒有電位控制的情況，進行 STM BJ 的測量。圖 3-8a 和 b 分別是 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 與 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^+$ 的電導值量測，單分子電導值分別為 $1.90 (\pm 0.40) \times 10^{-3} G_0$ 與 $4.07 (\pm 0.87) \times 10^{-3} G_0$ ，結果顯示與即時電位調控方式所得一致。

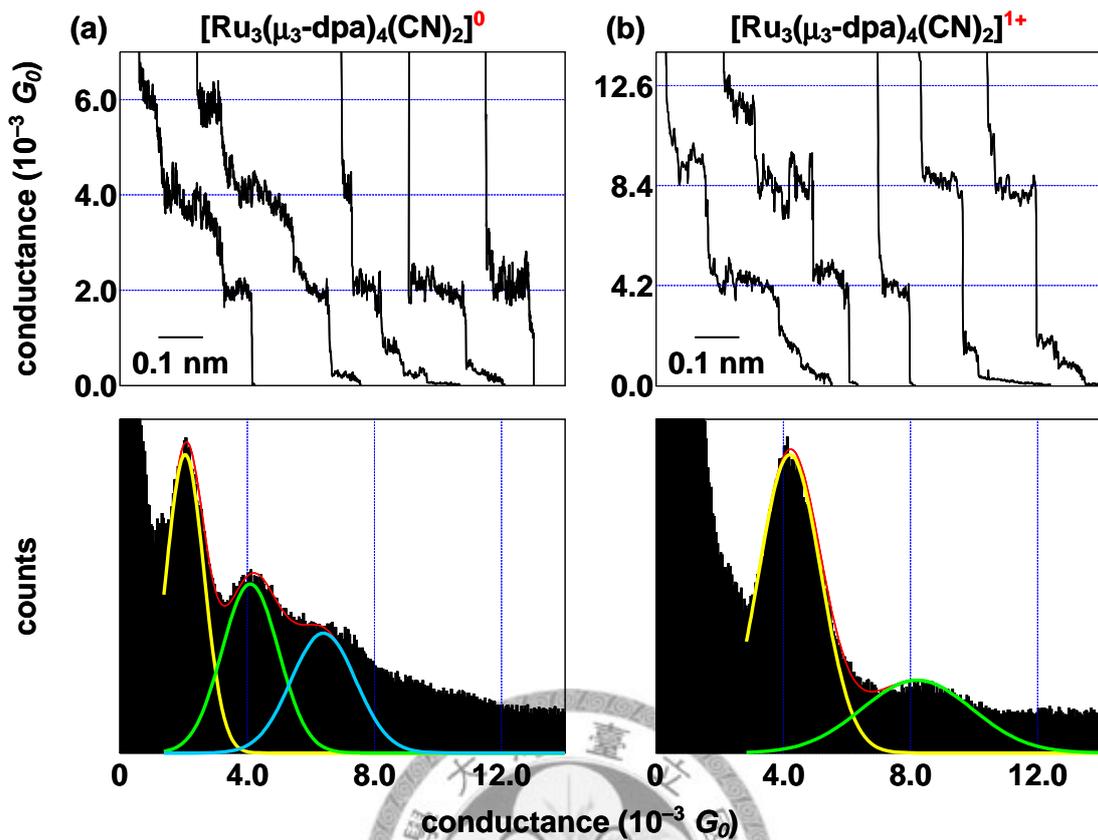


圖 3-8 由 STM BJ 量測的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^0$ 與 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^+ [\text{BF}_4]^-$ 單分子電導值。上方：當拉斷分子接合時，典型的電導值隨距離變化曲線。下方：經由超過五百條以上測量所繪成的電導值長方條統計圖。實驗條件：約 0.5 mM $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^0$ 或 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^+ [\text{BF}_4]^-$ ，1,2-二氯乙烷作為溶劑。

除此之外，我們也將電位定在分子的 $E_{1/2}(\text{ox}_1)$ ，根據 Nernst equation： $E = E^0 - (0.0591/n) \log([\text{Red}]/[\text{Ox}])$ ，此時金電極表面的金屬串分子氧化態與還原態比例為 1:1。電導值統計圖(圖 3-9)以高斯曲線擬合可得三組導電值，其中白色實線與虛線分別為中性態($\sim 0.019 G_0$)與氧化態($\sim 0.042 G_0$)電導值的系列，灰色線則是跨接在電極間有兩條分子串，是中性態與氧化態各一的導電表現。這顯示在此實驗條件，可以同時量測到中性態與第一氧化態的電導值，由統計圖的積分面積，其結果也相近於 Nernst equation 預期的此時電極表面分子氧化態

與還原態各佔一半。在本實驗室呂浩誠學長的研究上，針對五核的鉻金屬串分子，工作電位定在分子的 $E_{1/2}(\text{ox}_1)$ ，也有類似的現象。

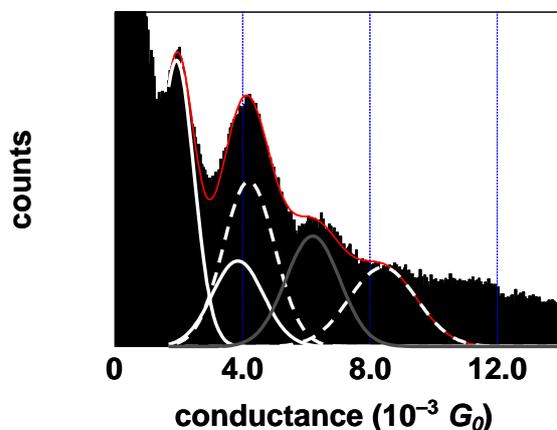


圖 3-9 ECSTM BJ 量測 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 在 $E_{1/2}(\text{ox}_1)$ 之電導值。電位相對 $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 設定在 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 的 $E_{1/2}(\text{ox}_1)$ ：-110 mV，對應工作電極上各有一半的中性與氧化態的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 。

同樣地，我們對軸向配基為 NCS^- 的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 分子進行單分子電性的量測。有鑑於 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 分子在 1,2-二氯乙烷溶劑中會轉變為失去一個電子的氧化態，ECSTM BJ便是一個很好的方式量測氧化還原態的電導值。圖 3-10a是 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 之中性態電導值量測，統計後數值為 $9.81 (\pm 2.02) \times 10^{-3} G_0$ ，略低於先前我們實驗室所量測的 $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 電導值 $(14.3 (\pm 1.6) \times 10^{-3} G_0)$ ，但是比起 $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ ($6.5 (\pm 1.0) \times 10^{-3} G_0$)以及 $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ ($3.9 (\pm 0.6) \times 10^{-3} G_0$)更為導電³¹。第一氧化態 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^+$ (圖 3-10b)的電導值為 $10.2 (\pm 2.2) \times 10^{-3} G_0$ ，基本上可說是與中性態相同。以鍵序的觀點，相似的電導值表示氧化態失去的電子乃是從對金屬間作用力無貢獻的軌域所移去。

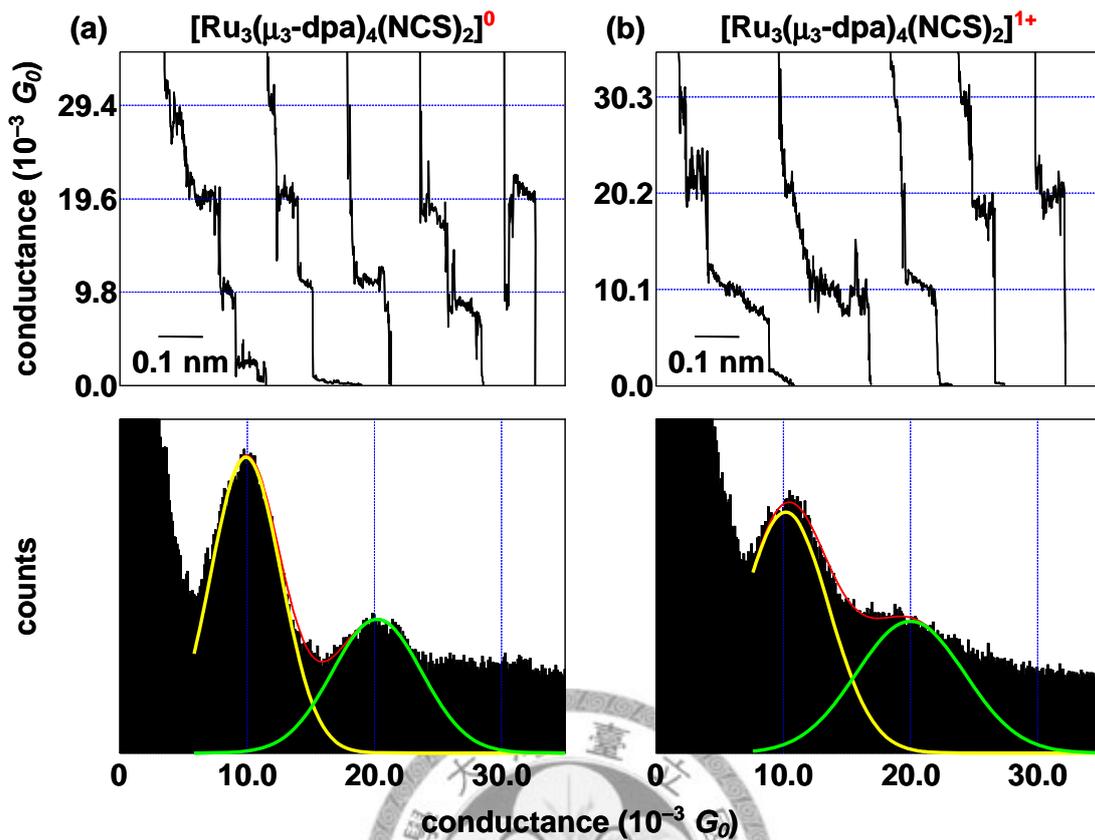


圖 3-10 ECSTM BJ 量測的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 單分子電導值。電位相對 $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 設定在(a) -280 mV 和(b) $+420$ mV，分別對應工作電極上主要為中性態，一電子氧化態。上方：當拉斷分子接合時，典型的電導值隨距離變化曲線。下方：電導值長方條統計圖。實驗條件：約 0.5 mM $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ ， 0.05 M TBAP 作為輔助電解質，1,2-二氯乙烷作為溶劑。

我們也將化學方法合成所得的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^+[\text{BF}_4]^-$ ，在沒有電位控制的情況，進行 STM BJ 的測量。圖 3-11 是 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^+$ 離子的電導值量測，單分子電導值為 $9.85 (\pm 1.99) \times 10^{-3} G_0$ ，結果顯示與即時電位調控方式所得一致。

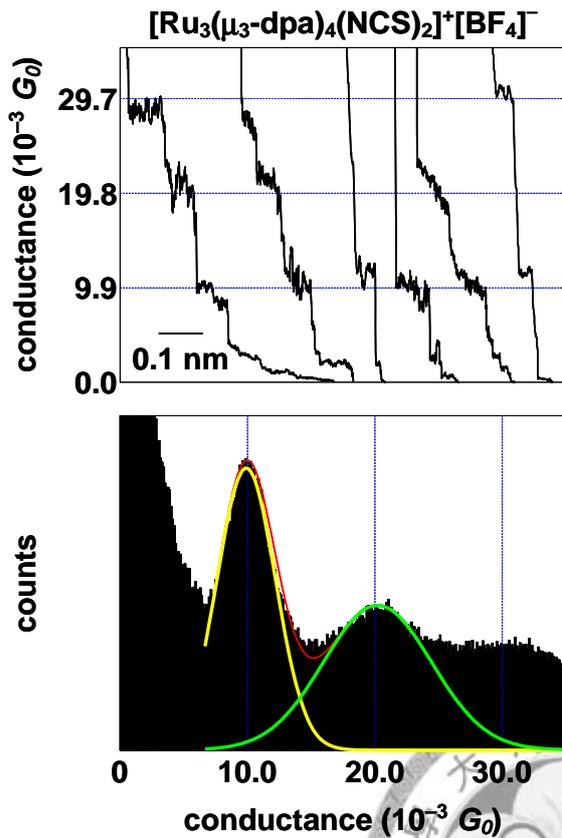


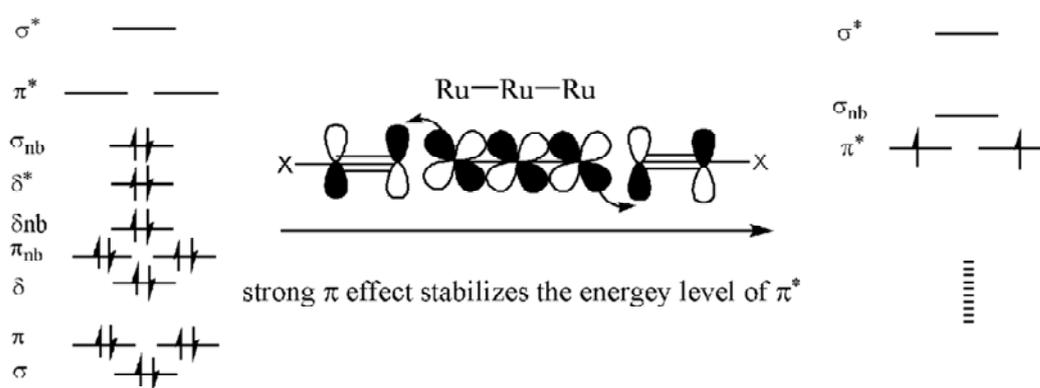
圖 3-11 STM BJ 量測的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^+[\text{BF}_4]^-$ 單分子電導值。上方：當拉斷分子接合時，典型的電導值隨距離變化曲線。下方：經由超過五百條以上測量所繪成的電導值長方條統計圖。實驗條件：約 0.5 mM $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^+[\text{BF}_4]^-$ ，1,2-二氯乙烷作為溶劑。

從實驗結果顯示， $[\text{Ru}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 與 $[\text{Ru}_3(\text{dpa})_4(\text{CN})_2]^0$ 電導值很明顯地有五倍的差異，可見軸向配基影響單分子的導電效率。我們認為這是由於 NCS^- 配基與金表面間的耦合程度優於 CN^- 配基，造成 $[\text{Ru}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 導電能力較優。接合官能基對電導數值影響甚大已廣被各個團隊所報導，基本上官能基與表面作用力越強者，其 $R_{n=0}$ 便越小。Tao⁴⁰ 報導接觸電阻值由高到低依序是 $\text{Au-COOH} > \text{Au-NH}_2 > \text{Au-S}$ ；而 Venkataraman⁴¹ 也報導接觸電阻值由高到低依序是 $\text{Au-PMe}_2 > \text{Au-SMe} > \text{Au-NH}_2$ 。由本實驗室傅明棟學長的研究上也得到 NCS^- 的

接觸電阻值為 $128\text{k}\Omega$ ³⁶，而 CN^- 的接觸電阻值約為 NCS^- 的兩倍，符合本論文三核鈦金屬串的分子電導值趨勢。

接著另一個議題是為何 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 分子在氧化後的電導值增加，但 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 卻沒有變化？與軸向配基有何種關係？在不同軸向配基的影響下，金屬與配基的鍵結作用，比如 ligand to metal σ donation、ligand to metal π donation、metal to ligand π -back donation，會造成其電子組態的不同。以最常見的軸向配基 Cl^- 為例，在許多文獻上都指出由於氯與金屬間有 σ donation，造成中心金屬串的 σ -character 軌域能階某種程度的提升，使得金屬串分子的電子可能會先填滿 δ^* 軌域再填到 σ_{nb} 軌域^{42,43}。

至於軸向配基為強場配基的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^0$ ，除了三核鈦金屬和 CN^- 間有 σ donation，使得 σ_{nb} 軌域能階升高；又與 CN^- 間在 π -back donation 作用下，使得 π^* 軌域穩定而能階下降，因此這兩個軌域的能階高低是異於 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ ，電子組態亦會改變。圖 3-12 可明瞭強場配基的效應對中心金屬軌域所造成的影響。



M.O. of dichloride adducts

圖 3-12 三核鈦金屬串與配基間的 π -back donation 導致 π^* 軌域能階下降示意圖⁴⁴。

以往我們使用 extended Hückel MO (EHMO) method 排列五核金屬串的電子組態，在鉻、鈷、鎳金屬串分子的鍵序與實驗測量的電導值做了良好的對照^{30,31}；而本論文則依照彭旭明教授團隊在 07 年發表在 *Chem.-Eur. J.* 的文章裡使用 DFT 方法研究鈦三核金屬串系統電子結構，嘗試把分子的磁性資料加上 X-ray 鑑定所得的晶體空間結構代入 DFT 計算，再由 DFT 計算得到的 MO 解釋 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 與 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 在發生氧化後電導值變化的趨勢。

$[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^0$ 有效磁矩對溫度的關係圖中於 100 ~ 300 K 趨於平滑曲線，不隨溫度變化有明顯變化，在同我們實驗操作的室溫下有效磁矩 (μ_{eff}) 為 $2.76 \mu_{\text{B}}$ ；若僅考慮電子自旋，由公式： $\mu_{\text{eff}}^2 = \sum n \times (n + 2)$ (n ：未成對電子數)，顯示分子的總自旋電子數 $S = 1$ ，為三重態³⁵。而我們從 DFT 計算推演的 MO 圖 (圖 3-13) 顯示其 LUMO ($23a_2$)、SOMO ($18b_2$)、SOMO-1 ($40e$) 分別對應於 σ_{nb} 、 δ^* 、 π^* 軌域，兩個未成對的電子分別佔據 δ^* 及 π^* 軌域 (兩者軌域能階差不多)，電子組態應為 $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi_{\text{nb}}^4 \delta_{\text{nb}}^2 \pi^* \delta^* 1$ ，兩兩相鄰的 Ru^{2+} 之間的鍵序為 0.75。

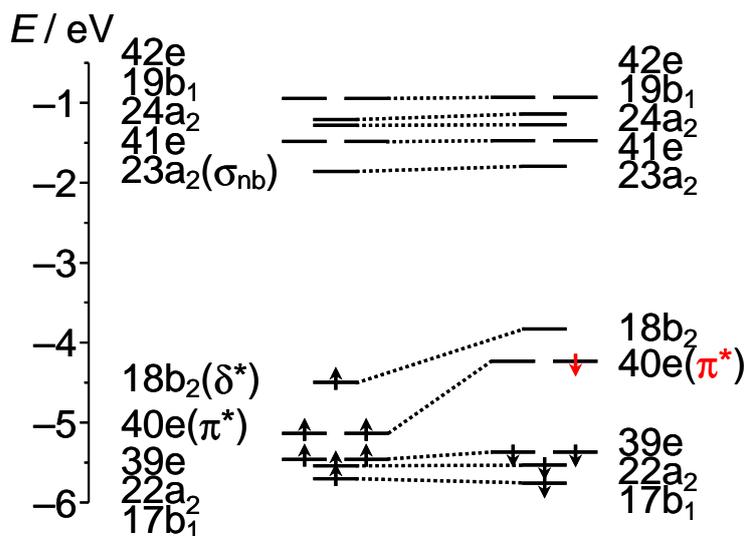


圖 3-13 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^0$ 的分子軌域圖。金屬串分子的軌域能階乃藉由自旋非限制的 (spin-unrestricted) DFT/B3LYP 解析方法協同 Gaussian 03w 商業化軟體使用 LANL2DZ basis set 於金屬原子，D95V 於 C 和 H 原子以及 D95* 於 N 和 S 原子所推演而得。在自旋非限制的計算中，分子軌域的 α 與 β 自旋配對在圖形上以虛線連接。

同樣地，我們也對 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^+$ 進行探討。由 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^+[\text{BF}_4]^-$ 有效磁矩對溫度的關係圖中，室溫的有效磁矩為 $3.58 \mu_B$ ，不隨溫度變化有明顯改變，推測錯合物具有三個未成對電子，總自旋電子數 $S = 3/2$ ，為四重態³⁵。我們從DFT計算所得的MO圖，四重態的能量明顯低於二重態，與磁性測量結果為一致，三個未成對的電子半填滿於 δ^* 及 π^* 軌域(圖 3-14)，對照先前的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^0$ 分子，其失去的電子乃是從 π^* 軌域所移除，電子組態應為 $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi_{nb}^4\delta_{nb}^2\pi^{*2}\delta^{*1}$ ，因此鍵序由 0.75 上升至 1，從鍵序大小與電導值正相關論點，我們解釋了 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 氧化態電導值上升的結果。

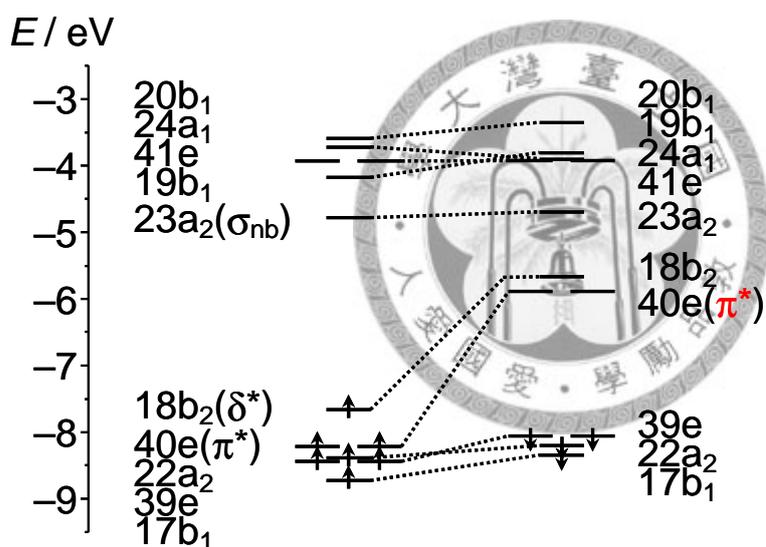


圖 3-14 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^+$ 的分子軌域圖。金屬串分子的軌域能階乃藉由自旋非限制的 (spin-unrestricted) DFT/B3LYP 解析方法協同 Gaussian 03w 商業化軟體使用 LANL2DZ basis set 於金屬原子，D95V 於 C 和 H 原子以及 D95* 於 N 和 S 原子所推演而得。在自旋非限制的計算中，分子軌域的 α 與 β 自旋配對在圖形上以虛線連接。

接著我們著手解釋 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 中性態與氧化態下電導值不變的原因。磁性資料量測 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 為逆磁性，總自旋電子數 $S = 0$ ，單重態。經DFT計算的MO (圖 3-15)顯示 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 的LUMO (40e)、HOMO (22a₂)、HOMO-1 (18b₂)分別對應 π^* 、 σ_{nb} 、 δ^* 軌域。由於 NCS^- 配基和三核鈦金屬間有 σ donation，使得中心金屬的 σ_{nb} 軌域不穩定而能階升高，造成 σ_{nb} 軌域能階高於 δ^* 軌域，電子組態為 $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi_{\text{nb}}^4\delta_{\text{nb}}\delta^{*2}\sigma_{\text{nb}}^2$ ，鍵序為 1.5。相較之下，先前的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^0$ 鍵序為 0.75，表示 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 的鈦金屬之間作用力較強。從我們ECSTM BJ的報導 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 確實比 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]^0$ 易於導電，電導值分別為 $9.81 (\pm 2.02) \times 10^{-3} G_0$ 以及 $2.04 (\pm 0.44) \times 10^{-3} G_0$ 。

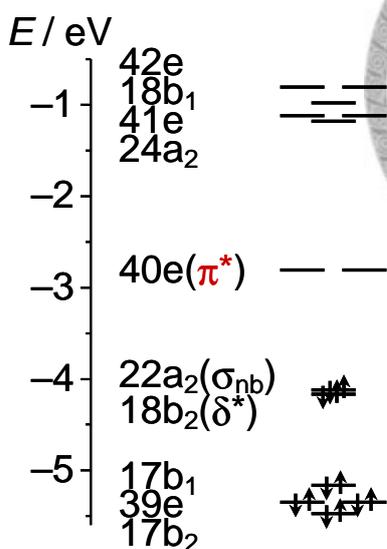


圖 3-15 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 的分子軌域圖。金屬串分子的軌域能階乃藉由自旋限制(spin-restricted)的 DFT/B3LYP 解析方法協同 Gaussian 03w 商業化軟體使用 LANL2DZ basis set 於金屬原子，D95V 於 C 和 H 原子以及 D95* 於 N 和 S 原子所推演。

當我們電化學控制 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 中性錯合物發生氧化失去一個電子，是從 σ_{nb} 軌域所移除。電子組態成為 $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi_{\text{nb}}^4\delta_{\text{nb}}\delta^{*2}\sigma_{\text{nb}}^1$ ，不論 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 金屬串分子氧化與否，鍵序仍維持 1.5，解釋了 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 氧化態與中性態電導值相等的結果。

表 3-1 總結第一部分關於探討配基對分子由電位控制氧化還原態下導電能力異同的關連性。中性態的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 電子組態可表示為 $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi_{\text{nb}}^4\delta_{\text{nb}}^2\delta^{*2}\sigma_{\text{nb}}^2$ ，鍵序為 1.5，氧化前後電導值相等，鍵序也不變。當軸向配基改換成氰基， $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 中性態的電子組態會重組為 $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi_{\text{nb}}^4\delta_{\text{nb}}^2\pi^3\delta^{*1}$ ，鍵序為 0.75，低於軸向配基為異硫氰基的釘三核金屬串，電導值也僅為原先的 1/5 左右；但分子氧化後鍵序成為 1，因此可經由電化學方法控制分子的導電能力，達到約兩倍的變化。



表 3-1 [Ru₃(μ₃-dpa)₄(NCS)₂]和[Ru₃(μ₃-dpa)₄(CN)₂]分子之中性態與氧化態的磁性、電子組態、鍵序與單分子電導值。

	[Ru ₃ (μ ₃ -dpa) ₄ (NCS) ₂]		[Ru ₃ (μ ₃ -dpa) ₄ (CN) ₂]	
	電化學方法	化學合成方法	電化學方法	化學合成方法
中性態	$S = 0$, $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi_{nb}^4 \delta_{nb}^2 \delta^{*2} \sigma_{nb}^2$, 鍵序 = 1.5		$S = 1$, $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi_{nb}^4 \delta_{nb}^2 \pi^{*3} \delta^{*1}$, 鍵序 = 0.75	
	9.81 (± 2.02) x 10 ⁻³ G ₀ (1.32 ± 0.27 MΩ)	N/A(註)	2.04 (± 0.44) x 10 ⁻³ G ₀ (6.32 ± 1.36 MΩ)	1.90 (± 0.40) x 10 ⁻³ G ₀ (6.79 ± 1.43 MΩ)
	$S = 1/2$, $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi_{nb}^4 \delta_{nb}^2 \delta^{*2} \sigma_{nb}^1$, 鍵序 = 1.5		$S = 3/2$, $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi_{nb}^4 \delta_{nb}^2 \pi^{*2} \delta^{*1}$, 鍵序 = 1	
	10.16 (± 2.21) x 10 ⁻³ G ₀ (1.27 ± 0.28 MΩ)	9.85 (± 1.99) x 10 ⁻³ G ₀ (1.31 ± 0.26 MΩ)	4.17 (± 0.83) x 10 ⁻³ G ₀ (3.10 ± 0.62 MΩ)	4.07 (± 0.87) x 10 ⁻³ G ₀ (3.17 ± 0.67 MΩ)

註：[Ru₃(μ₃-dpa)₄(NCS)₂]⁰ 在 1,2-二氯乙烷中易氧化。

3-2 直線三核鉻金屬串分子導電性研究

接下來我們將探討各種金屬核的三核金屬串錯合物，用電化學控制氧化還原方式，測量單分子電導值的變化。第一個分子是 $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 。X-ray 鑑定顯示 $\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 晶體只有一種結構，兩個鉻-鉻鍵的鍵長分別為 2.277 Å 與 2.391 Å， $\Delta d_{\text{Cr-Cr}} = 0.114 \text{ \AA}^{30}$ 。2008 年清大陳益佳教授團隊在 *JPCA* 的文章裡對分子進行 SERS (surface enhanced Raman spectroscopy) 的測量，消除晶格結構的限制，在約 570 cm^{-1} 並無觀察到鉻-鉻四重鍵 stretching 模式的拉曼吸收，表示在水溶液下 $\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2$ 為對稱結構，即使持續照光 1h 或加熱至 60°C ，並未對結構造成影響⁴⁵。

$\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 為綠色的晶體，在甲苯中相當穩定而呈現綠色的溶液，但是使用二氯甲烷或 1,2-二氯乙烷做為溶劑溶解時，溶液很快便會由黃綠色變為褐色，這是因為此類溶劑中易溶氧造成分子氧化。我們將 1,2-二氯乙烷使用前先通入氮氣進行除氧，的確能有效降低分子發生氧化現象。伏安圖(圖 3-16)顯示在電壓範圍+1.30 ~ -0.80 V 間有一對可逆的氧化-還原對， $E_{1/2} = +0.16\text{V vs. } E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ，為一個電子的轉移，對應 $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2]^0/[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2]^+$ 。在+0.93 V 附近還有一個可逆的氧化-還原對，對應 $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2]^+/[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2]^{2+}$ ，但從圖譜來看似乎有兩個氧化峰重疊在一起，也許是有存在其他的電活性分子或者是 $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 氧化後又進一步反應生成具有氧化能力的分子。此外在-0.57 V 尚有一個不可逆的還原峰。

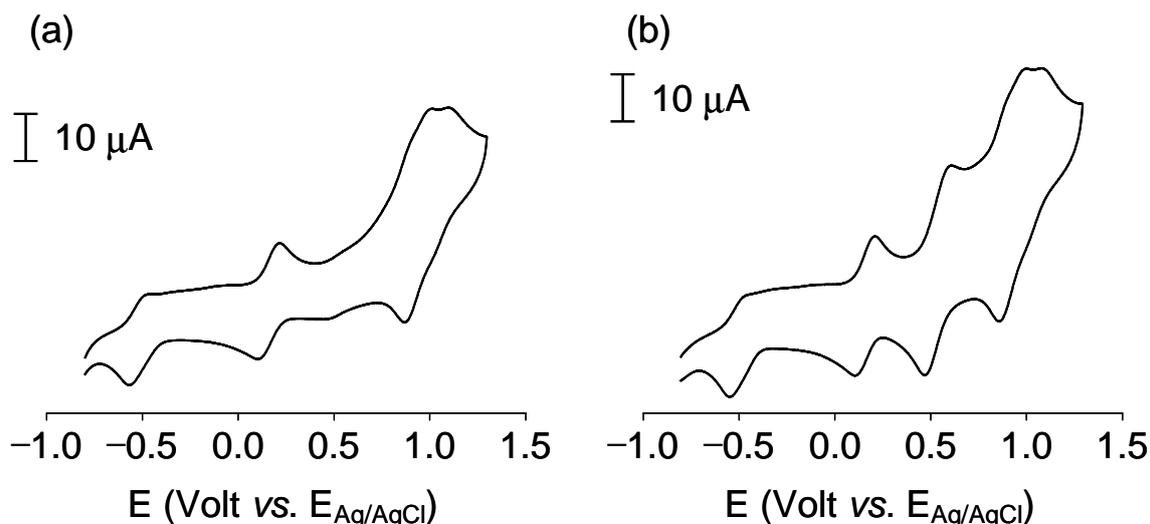


圖 3-16 $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 循環伏安圖譜。(a) 未添加與 (b) 添加 ferrocene 作為電位參考標準。橫軸電位座標參考 ferrocene-ferrocenium ($[\text{Cp}_2\text{Fe}]/[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$) 氧化還原對發生在 $E_{1/2} = +0.54$ V 相對 $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 進行轉換。實驗條件：約 0.5 mM 三核鉻金屬串分子，0.05 M TBAP 作為輔助電解質，1,2-二氯乙烷作為溶劑，掃瞄速率：0.10 V/s，工作電極：金線，輔助電極：鉑線，參考電極：銀線。

確定分子的氧化還原情形後，我們利用 ECSTM BJ 進行單分子的測量，即使中性態分子在溶液中不穩定，以此法仍然可明確得知分子各種氧化還原態的電導值。圖 3-17a 和 b 乃是將工作電位相對 $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 分別定在約 -100 mV 與 +350 mV 所得的電導值統計圖，分別代表 $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 分子在中性態與一個電子氧化態的電導值。圖 3-17 上方各自為代表性的 $I(s)$ 曲線，下方為超過 500 條以上的 $I(s)$ 曲線整合而成的統計圖，提供我們最可能的單分子電導值。經統計後我們得到 $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 分子在中性態的電導值為 $13.4 (\pm 2.6) \times 10^{-3} G_0$ ；在失去一電子形成第一氧化態的電導值為 $10.8 (\pm 2.2) \times 10^{-3} G_0$ ，約莫為中性態的電導值的 0.8 倍。

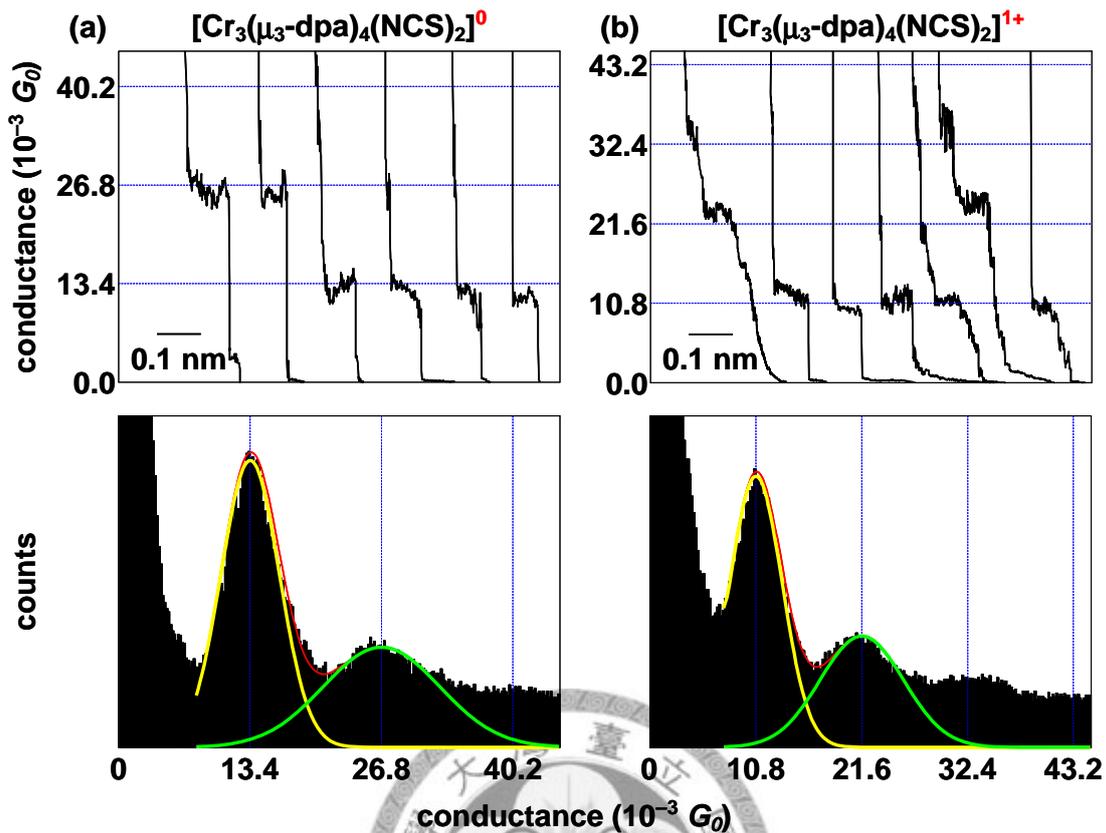


圖 3-17 ECSTM BJ 量測的 $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 單分子電導值。電位相對 $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 設定在(a) -100 mV 和(b) $+350$ mV，分別對應溶液中主要為中性態，一電子氧化態。上方：當拉斷分子接合時，典型的電導值隨距離變化曲線。下方：超過五百條以上測量所繪成的電導值長方條統計圖，以高斯曲線進行擬合。經由高斯曲線所擬合的曲線求得單分子的電導值和標準偏差。實驗條件：約 0.5 mM $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ ， 0.05 M TBAP 作為輔助電解質，1,2-二氯乙烷作為溶劑。

由電導值測量的結果， $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 分子在氧化後導電能力有下降的趨勢。比照第一部份，我們由鍵序解釋分子氧化前後電導值的變化。從磁性資料上， $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 在室溫的總自旋電子數 $S = 2$ ，四重態⁴⁶。經DFT計算的MO (圖 3-18)顯示 $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 的四個未成對電子分別填在 δ_{nb} 、 π_{nb} 、 σ_{nb} 軌域。電子組態為 $\sigma^2\delta^2\pi^4\delta_{\text{nb}}^1\pi_{\text{nb}}^2\sigma_{\text{nb}}^1$ ，鍵序為 1.5。先前第一部份的 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 鍵序也為 1.5，表示這兩種分子的金屬間作用力都較強，在我們報導的所有三核金屬串分子裡，也是這兩種的導電能力佳。

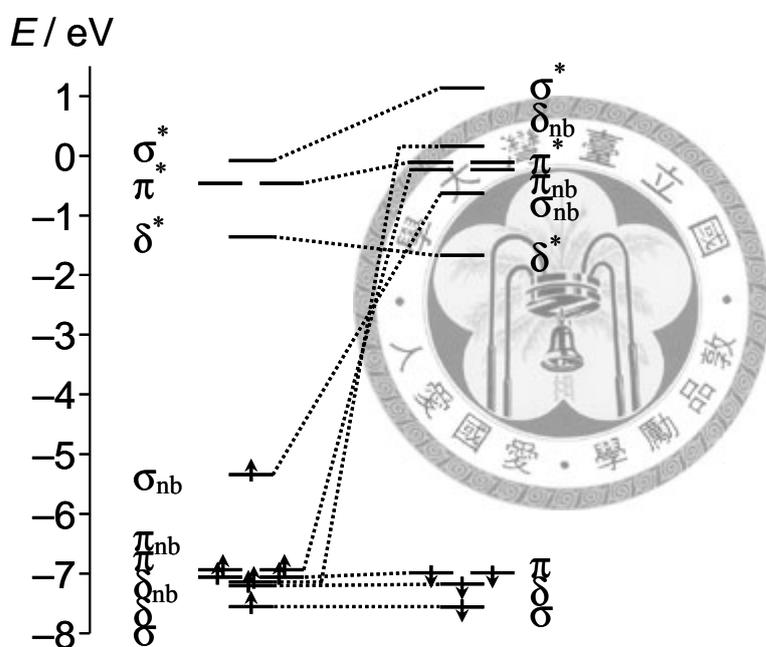


圖 3-18 $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 的分子軌域圖。金屬串分子的軌域能階乃藉由自旋非限制的(spun-unrestricted) DFT/B3LYP 解析方法協同 Gaussian 03w 商業化軟體使用 LANL2DZ basis set 於金屬原子，D95V 於 C 和 H 原子以及 D95* 於 N 和 S 原子所推演而得。分子軌域的 α 與 β 自旋配對在圖形上以虛線連接。

當我們以電化學控制 $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 中性錯合物失去一個電子，從圖 3-18 看來電子應該是由四個擁有未成對電子的未鍵結軌域中的某一個所移除，以符合文獻所報導的氧化態分子的 $S = 3/2$ ⁴⁶。無論由哪個未鍵結軌域拔除電子，皆不影響鍵序，計算上仍是 1.5，並無法有效解釋 $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 氧化態電導值低於中性態的結果，所以我們轉而由分子結構上著手。文獻上指出⁴⁶在 2004 年前所有合成得到的 Cr_3^{7+} 金屬串錯合物皆為非對稱結構，也就是說中心的鉻與其一末端的鉻之間形成四重鍵，另一端的鉻離子則為孤立的狀態，因此分子由中性態轉為氧化態時結構上的轉變如圖 3-19 所示。

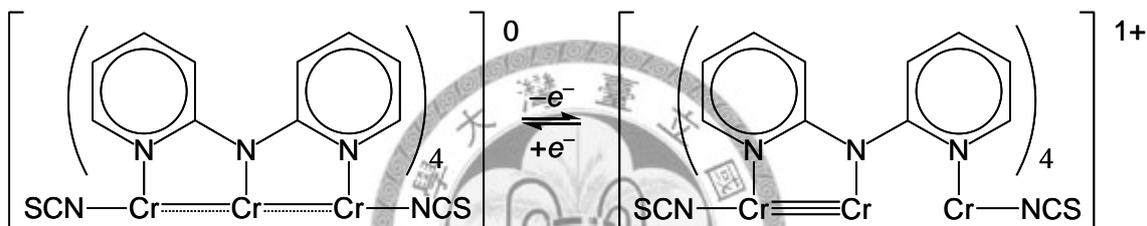


圖 3-19 $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 氧化前後由電子未定域化的對稱結構轉為電子定域化的非對稱結構。金屬間的實線代表形成單鍵，虛線代表形成 0.5 鍵，空白代表未形成鍵結(註：針對非對稱結構，由 δ 軌域形成的第四鍵的鍵結微弱，並未畫出)。

我們認為 $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 分子在氧化前後伴隨著電子未定域化與定域化的轉換。因為電子定域化的現象，氧化態展現出較差的電子傳遞效率，分子電導值劣於中性態。在本實驗室呂浩誠學長對五核鉻金屬串進行的研究也顯示氧化前後導電能力差異約三倍，隨著金屬核數的增加，這樣類似開關的行為愈明顯。故多核鉻金屬串錯合物的電子傳遞特性可經由電位的操縱，具有成為分子開關的潛力。

3-3 直線三核鈷金屬串分子導電性研究

第二個分子是 $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 。不同於原型 $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4\text{Cl}_2]$ 被證實無論是晶體或溶液中兼具對稱與非對稱兩種結構， ^1H NMR 資料顯示 $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 在 CD_2Cl_2 中，氫譜上有四根主峰，表示三核鈷金屬中心是對稱的⁴⁷。

伏安圖(圖 3-20)顯示在電壓範圍+1.20 ~ -0.50 V間有一對可逆的氧化-還原對， $E_{1/2} = +0.51\text{V vs. } E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ，為一個電子的轉移，對應 $[\text{Co}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2]^0/[\text{Co}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2]^+$ 。文獻上以鉑電極作為工作電極，也只有在+0.52 V有一對氧化還原峰⁴⁸，與我們實驗結果一致。

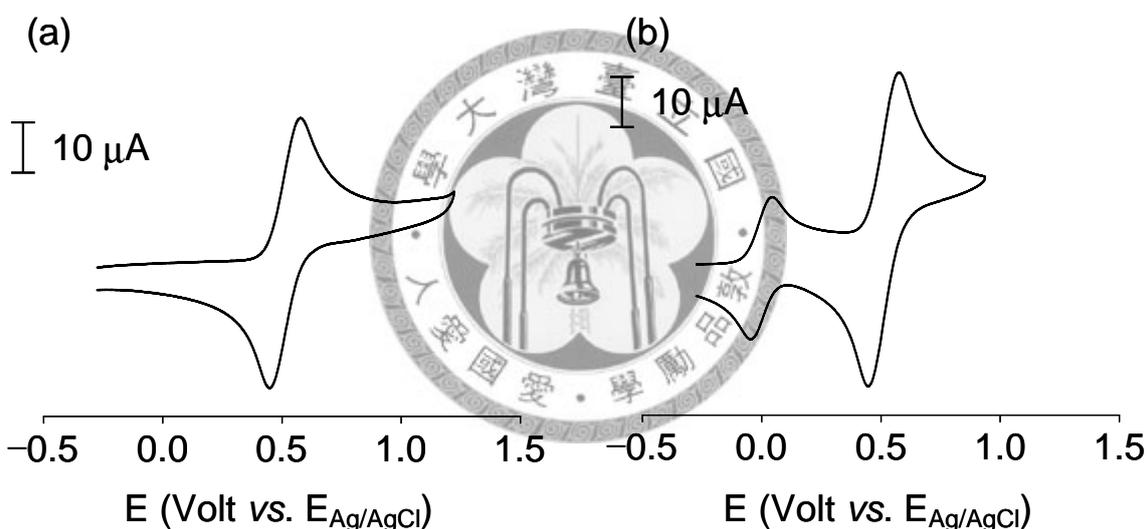


圖 3-20 $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 之循環伏安圖譜。(a)未添加與(b)添加 bis(pentamethylcyclopentadienyl)iron 作為電位參考標準。實驗條件：約 0.5 mM 三核鈷金屬串分子，0.05 M TBAP 作為輔助電解質，1,2-二氯乙烷作為溶劑，掃瞄速率：0.10 V/s，工作電極：金線，輔助電極：鉑線，參考電極：銀線。

圖 3-21a和b乃是將工作電位相對 $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 分別定在約+250 mV 與+775 mV所得的電導值統計圖，分別代表 $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 分子在中性態與一個電子氧化態的電導值。上方各自為代表性的I(s)曲線，下方為超過 500 條以上的I(s)曲線整合而成的統計圖，提供我們最可能的單分子電導值。經統計後我們得到 $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 分子在中性態的電導值為 $6.36 (\pm 1.24) \times 10^{-3} G_0$ ；在失去一電子形成第一氧化態的電導值為 $6.69 (\pm 1.40) \times 10^{-3} G_0$ ，約莫相等。

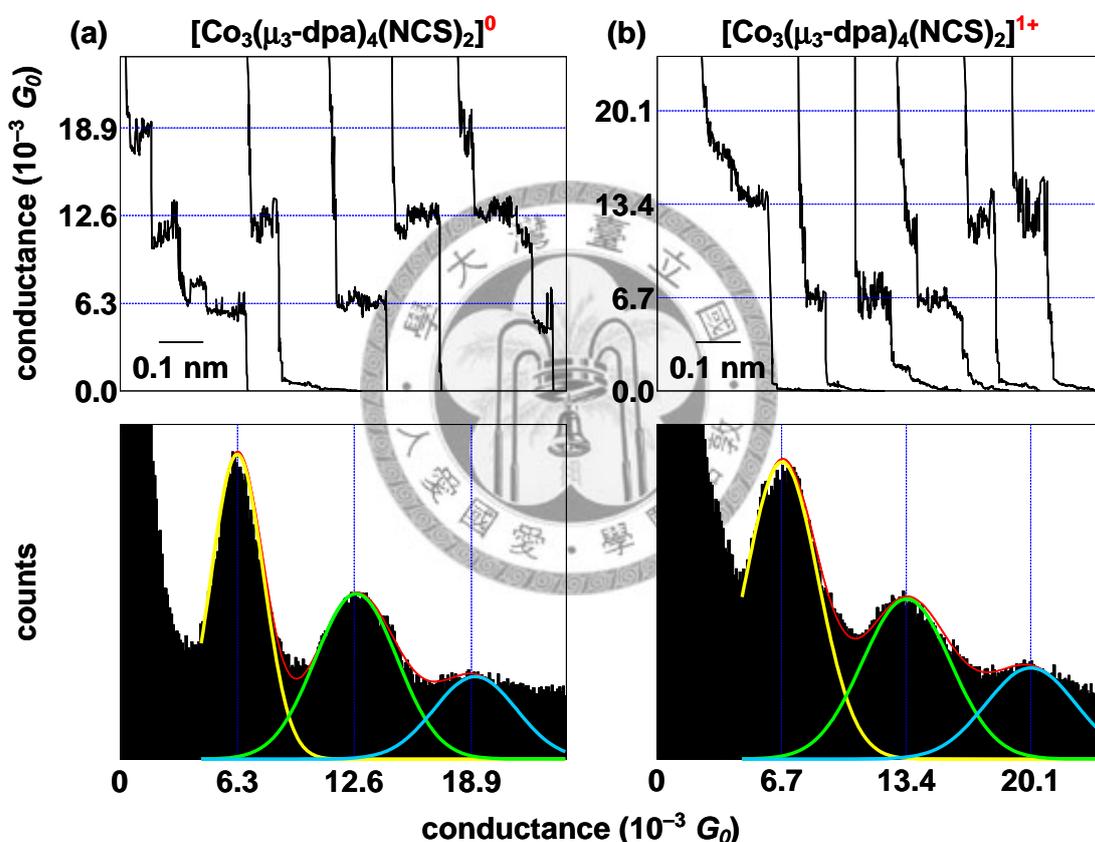


圖 3-21 ECSTM BJ 量測的 $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 單分子電導值。電位相對 $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 設定在(a) +250 mV 和(b) +775 mV，分別對應溶液中主要為中性態，一電子氧化態。上方：典型的電導值隨距離變化曲線。下方：電導值長方條統計圖。實驗條件：約 0.5 mM $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ ，0.05 M TBAP 作為輔助電解質，1,2-二氯乙烷作為溶劑。

從磁性資料上， $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 在室溫的 μ_{eff} 約 $2.5 \mu_B$ ，有效磁矩對溫度的關係圖在實驗範圍 $200 \sim 400 \text{ K}$ 間 μ_{eff} 隨溫度升高而增大，具有spin-crossover現象⁴⁷，因此無法明確指定分子在我們實驗條件下的總自旋電子數。我們仿照McGrady團隊處理 $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4\text{Cl}_2]^0/[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4\text{Cl}_2]^+$ 氧化還原對的方式⁴⁹， $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4\text{Cl}_2]$ 最低能量(global minimum)為二重態的對稱性結構，因此假設 $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 的總自旋電子數 $S = 1/2$ ，經DFT計算的MO (圖 3-22)顯示 $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 的單一未成對電子填在 σ_{nb} 軌域，電子組態為 $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta_{\text{nb}}^2 \pi_{\text{nb}}^4 \pi^*{}^4 \sigma_{\text{nb}}^1 \delta^*{}^2$ ，鍵序為 0.5，低於鍵序為 1.5 的 $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 分子，符合我們在電導值的量測。

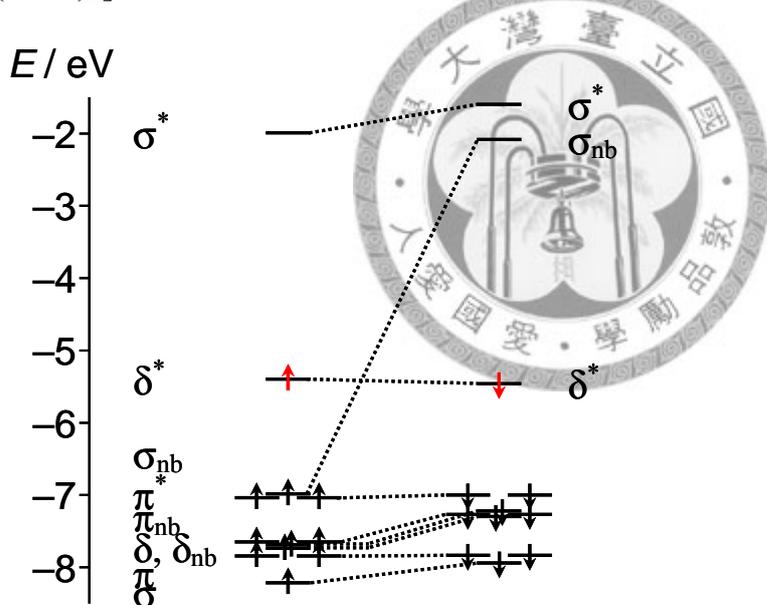


圖 3-22 $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 的分子軌域圖。金屬串分子的軌域能階乃藉由自旋非限制的(spun-unrestricted) DFT/B3LYP 解析方法協同 Gaussian 03w 商業化軟體使用 LANL2DZ basis set 於金屬原子，D95V 於 C 和 H 原子以及 D95* 於 N 和 S 原子所推演而得。分子軌域的 α 與 β 自旋配對在圖形上以虛線連接。

當我們以電化學控制 $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 中性錯合物失去一個電子，從圖 3-22 看來電子應是由 δ^* 軌域之一所移除，與McGrady團隊對 $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4\text{Cl}_2]^0/[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4\text{Cl}_2]^+$ 的報導一致⁴⁹，若失去的電子是與 σ_{nb} 軌域上的電子自旋方向相同，則氧化態的總電子自旋數 $S = 0$ ；若失去的電子是與 σ_{nb} 軌域上的電子自旋方向相反，則氧化態的總電子自旋數 $S = 1$ ，氧化態分子同樣具有spin-crossover現象。但是無論由 α 或 β 自旋的 δ^* 軌域移除電子，電子組態皆為 $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta_{\text{nb}}^2\pi_{\text{nb}}^4\pi^*4\sigma_{\text{nb}}^1\delta^{*1}$ ，鍵序為0.5，與中性態相同，合理解釋 $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 氧化態與中性態電導值約莫相等的結果。



3-4 直線三核鎳金屬串分子導電性研究

第三個分子是 $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 。X-ray鑑定顯示 $\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 晶體為對稱結構，兩個鎳-鎳鍵的鍵長皆為 2.4285 \AA^{30} 。伏安圖(圖 3-23)顯示在電壓範圍 $+1.60 \sim -0.10 \text{ V}$ 間有一對半可逆的氧化-還原對， $E_{1/2} = +1.18 \text{ V vs. } E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ，對應 $[\text{Ni}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2]^0/[\text{Ni}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2]^+$ 。

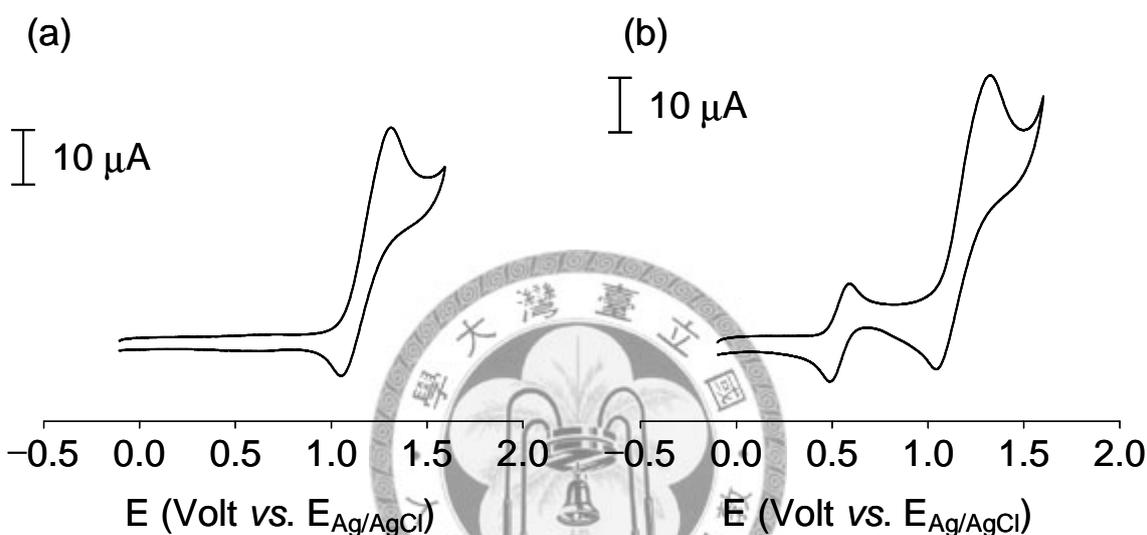


圖 3-23 $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 之循環伏安圖譜。(a)未添加與(b)添加 ferrocene 作為電位參考標準。實驗條件：約 0.5 mM 三核鎳金屬串分子，0.05 M TBAP 作為輔助電解質，1,2-二氯乙烷作為溶劑，掃瞄速率：0.10 V/s。

圖 3-24a和b乃是將工作電位相對 $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 分別定在約 $+200 \text{ mV}$ 與 $+1350 \text{ mV}$ 所得的電導值統計圖，分別代表 $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 分子在中性態與一個電子氧化態的電導值。上方為代表性的 $I(s)$ 曲線，下方為超過500條以上的 $I(s)$ 曲線整合而成的統計圖，提供我們最可能的單分子電導值。經統計後我們得到 $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 分子在中性態的電導值為 $3.70 (\pm 0.74) \times 10^{-3} G_0$ ；在失去一電子形成第一氧化態的電導值為 $5.95 (\pm 1.28) \times 10^{-3} G_0$ ，約莫為中性態的1.6倍。

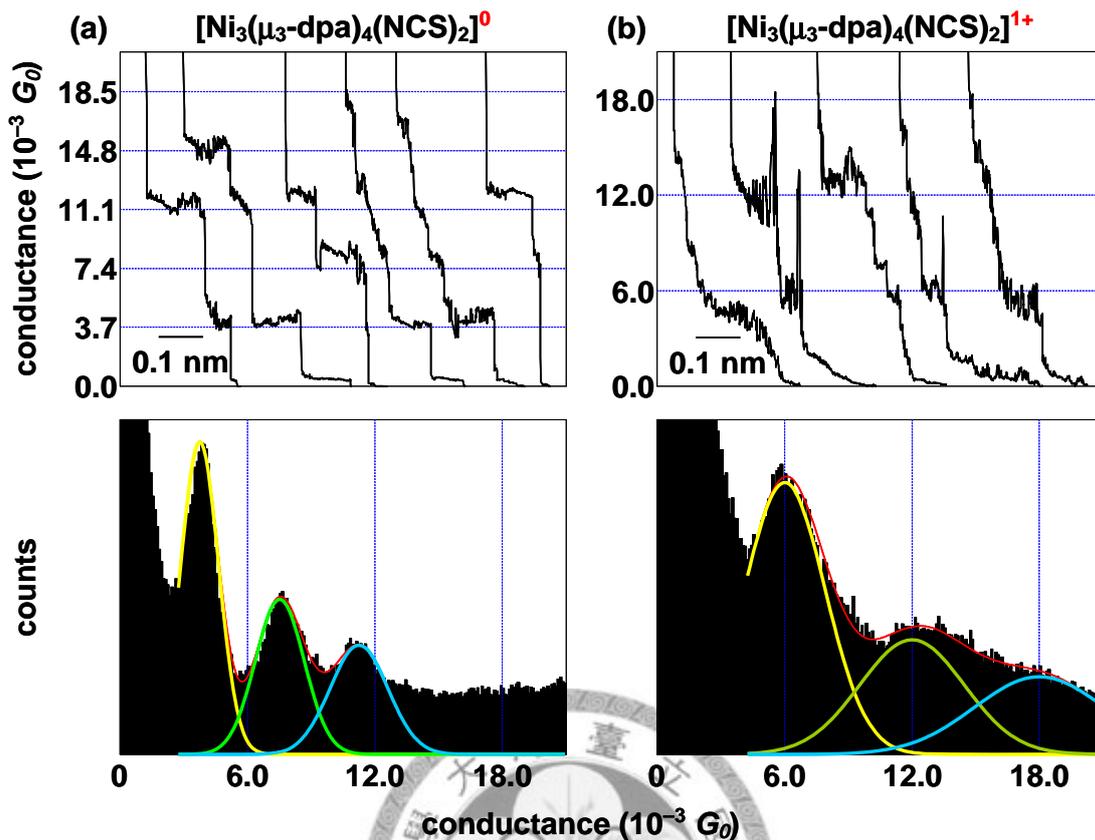


圖 3-24 ECSTM BJ 量測的 $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 單分子電導值。電位相對 $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 設定在(a) +200 mV 和(b) +1350 mV，分別對應溶液中主要為中性態，一電子氧化態。上方：典型的電導值隨距離變化曲線。下方：電導值長方條統計圖。實驗條件：約 0.5 mM $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ ，0.05 M TBAP 作為輔助電解質，1,2-二氯乙烷作為溶劑。

在本文單分子電導值的報導，一律採用無水除氧的 1,2-二氯乙烷作為溶劑，方便各分子電導值的比較。雖然我們並未對溶劑效應進一步探討，也就是說在不同溶劑與分子作用下對單分子電導值的影響，然而對照本實驗室 2006 年發表的多核金屬串分子電導值的量測³¹，可發現中性態的三核金屬串分子在純甲苯溶劑裡與本實驗在含電解質的 1,2-二氯乙烷環境裡，所測量到的電導值並無明顯的分別，可見電子主要經由分子傳遞，溶劑與輔助電解質對電導值沒有明顯效應。

由電導值測量的結果， $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 分子在氧化後導電能力有提升的趨勢。文獻上顯示 $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 的兩端鎳原子各有兩未成對電子⁵⁰，總自旋電子數為 $S = 2$ ，經計算的MO (圖 3-25)顯示 $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 四個未成對電子分別填在 σ_{nb} 、 σ^* 、 $\delta_{\text{Ni-N}^*}$ 、 $\delta_{\text{Ni-N}^*}$ 軌域，與Rohmer以DFT方法計算 $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4\text{Cl}_2]$ 分子的MO電子填法相當一致⁴²。

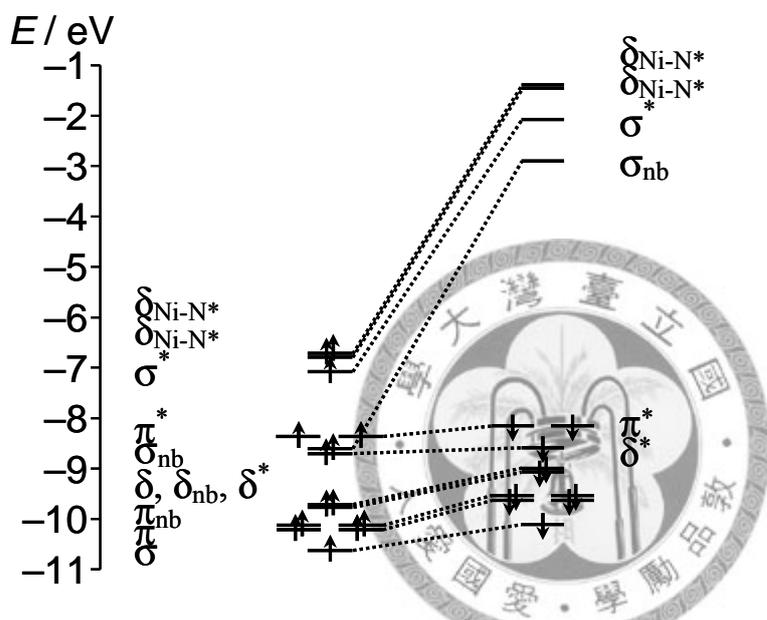


圖 3-25 $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 的分子軌域圖。金屬串分子的軌域能階乃藉由自旋非限制的(spun-unrestricted) DFT/B3LYP 解析方法協同 Gaussian 03w 商業化軟體使用 LANL2DZ basis set 於金屬原子，D95V 於 C 和 H 原子以及 D95* 於 N 和 S 原子所推演而得。分子軌域的 α 與 β 自旋配對在圖形上以虛線連接。

值得注意的是，以DFT方法配合磁性所計算的 σ^* 軌域為半填滿狀態，電子組態為 $\sigma^2\pi^4\pi_{nb}^4\delta^2\delta_{nb}^2\delta^*2\sigma_{nb}^1\pi^*4\sigma^*1\delta_{Ni-N(term.)}^*1\delta_{Ni-N(term.)}^*1$ ，鍵序為0.25，這顯示鎳金屬間仍具有某種程度的鍵結，而非完全無鍵結。這與我們實驗室先前預期的鎳金屬串分子鍵序為0的結果並不同，文獻上⁴³以“a partial or total depopulation of the σ^* orbital”形容這樣的不一致。儘管如此，三核鎳金屬串分子電導值低於鈷或鉻金屬串分子仍可由鍵序大小解釋。為了瞭解鎳金屬之間是否有些微的鍵結，我們於下一小節也對 $[Cu_3(\mu_3-dpa)_4(NCS)_2]$ 進行單分子電導值量測，研究顯示中性態的 $[Cu_3(\mu_3-dpa)_4(NCS)_2]$ 電導值僅為 $[Ni_3(\mu_3-dpa)_4(NCS)_2]^0$ 的1/3倍(圖 3-28a)，這表示鎳金屬之間有些微鍵結的可能性，因而增進電導值。根據電導值測量的報導，應可合理的推測 $[Ni_3(\mu_3-dpa)_4(NCS)_2]^0$ 分子的鍵序為0~0.25。

當我們以電化學控制 $[Ni_3(\mu_3-dpa)_4(NCS)_2]$ 中性錯合物失去一個電子，從圖 3-25看來電子如果是由HOMO的 $\delta_{Ni-N(term.)}^*$ 軌域移除，鍵序仍為0.25；若是由 σ^* 軌域移除，鍵序則為0.5。綜合上述所言，三核鎳金屬串分子由中性態轉為氧化態，鍵序上似乎是由0~0.25上升至0.25~0.5。這樣看來，我們測量所得的 $[Ni_3(\mu_3-dpa)_4(NCS)_2]$ 電導值，似乎仍能以DFT計算的鍵序解釋，加上從許多文獻的報導上^{42,43,51}，我們確信鎳核分子仍是由於電子在三核鎳金屬間未定域化程度的差異，意即鍵結程度的不同造成氧化態電導值高於中性態。

針對多核鎳金屬串分子，我們額外做了以下的探討。我們將三核鎳金屬串中性態與氧化態電導值換算成電阻值分別為 $3.49 \pm 0.70 \text{ M}\Omega$ 與 $2.17 \pm 0.47 \text{ M}\Omega$ ，結合本實驗室呂浩誠學長報導的五核($26.2 \pm 5.3 \text{ M}\Omega$ 與 $16.2 \pm 3.3 \text{ M}\Omega$)與七核($105 \pm 22 \text{ M}\Omega$ 與 $34.6 \pm 7.9 \text{ M}\Omega$)鎳金屬串中性態與氧化態電阻值，希望能得到一維鎳金屬串分子的穿隧電流衰減係數(β)與接觸電阻值($R_{n=0}$)。

依照非共振穿隧機制，穿隧電流 I 正比於 $\exp(-\beta d)$ ，因此我們可以跨接兩電極的單分子電導值寫成 $G = A_{\text{exp}} \times \exp(-\beta d)$ (β ：經該分子穿隧的導電衰減係數，可用來評估分子的電子傳遞或導電效率； d ：分子長度)，將其取倒數的結果，可改寫為分子電阻值 $R = R_{n=0} \times \exp(\beta d)$ ($R_{n=0}$ ：接觸電阻值)。對於結構具重複性的同系列(homologous series)分子，比如碳數為 4、6、8 的雙邊飽和烷硫醇，或者金屬核數為 3、5、7 的金屬串分子，若經由分子的電子傳遞機制符合上述論點，我們可假定衰減係數在同系列中為定值，將同系列各分子電阻值取自然對數後對分子重複的單元數(n)作圖， $\ln(R) = \ln(R_{n=0}) + \beta n$ ，便可得下頁的關係圖(圖 3-26)，由斜率求得 β ，由截距求得 $R_{n=0}$ 。

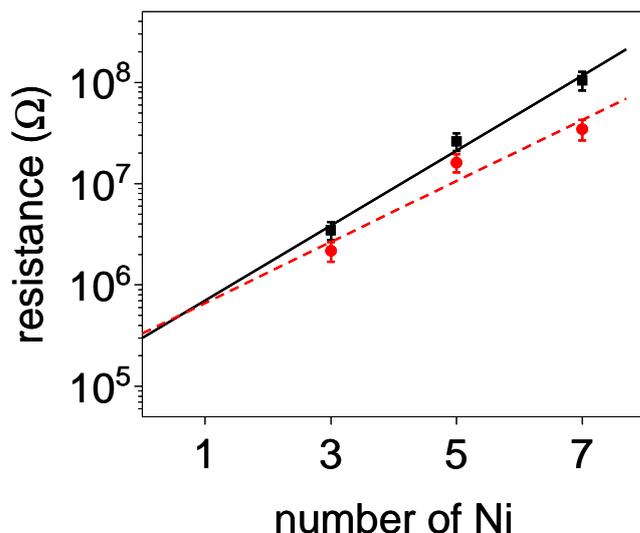


圖 3-26 鎳核金屬串分子在中性態與一個電子氧化態的電阻值。符號：

■與黑色實線為中性態金屬串；●與紅色虛線為第一個氧化態的金屬串。

鎳核金屬串分子在第一個氧化態(紅色虛線)的 β_n 為 0.69 ± 0.18 per Ni，小於中性態(黑色實線)的 0.85 ± 0.09 per Ni，此結果顯示分子在氧化態的電子傳遞效率的確優於中性態，電子傳遞特性也可經由電位的操縱，具有成為分子開關的潛力。但與先前實驗室所發表的鉻核比較， $\beta_n = 0.50 \pm 0.10$ per Cr ($0.21 \pm 0.10 \text{ \AA}^{-1}$)³¹，鎳核金屬串分子的衰減係數仍偏大，表示電子經由鎳金屬串穿隧的效果較差。

鎳核金屬串分子在第一個氧化態的接觸電阻值($R_{n=0}$)為 335 ± 318 k Ω ，略等同於中性態的 302 ± 144 k Ω ，而本實驗室在 2007 年 *JPCC* 量測分子頭基為異硫氰基的飽和烷分子的 $R_{n=0}$ 為 128 ± 59 k Ω ³⁶，此結果可以分子及金屬電極間電子雲耦合(electronic coupling)解釋。由於異硫氰基與中心金屬的共軛性較強使得末端較缺電子，和金的 d 軌域電子雲耦合的程度略遜，故 $R_{n=0}$ 較大；而異硫氰基的電子雲與飽和烷沒有共軛性，因此具有較高的電子雲密度，與金的 d 軌域耦合較佳，故測得的 $R_{n=0}$ 較鎳核金屬串分子低。

3-5 直線三核銅金屬串分子導電性研究

最後一個分子為 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 。X-ray 鑑定顯示 $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 晶體為對稱結構，銅-銅鍵的鍵長為 2.453 Å，是這四個不同核種的金屬串分子中最長的⁵²，相較之下鎳-鎳鍵的鍵長為 2.428 Å。伏安圖(圖 3-27)顯示在電壓範圍 +1.20 ~ 0.00 V 間有一對氧化還原對， $E_{1/2} = +1.01 \text{ V vs. } E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ，對應 $[\text{Cu}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2]^0/[\text{Cu}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2]^+$ 。若持續電位掃描，會在 +0.43 V 出現新的還原峰，推測可能是在 +1.01 V 時還原未完全所導致。

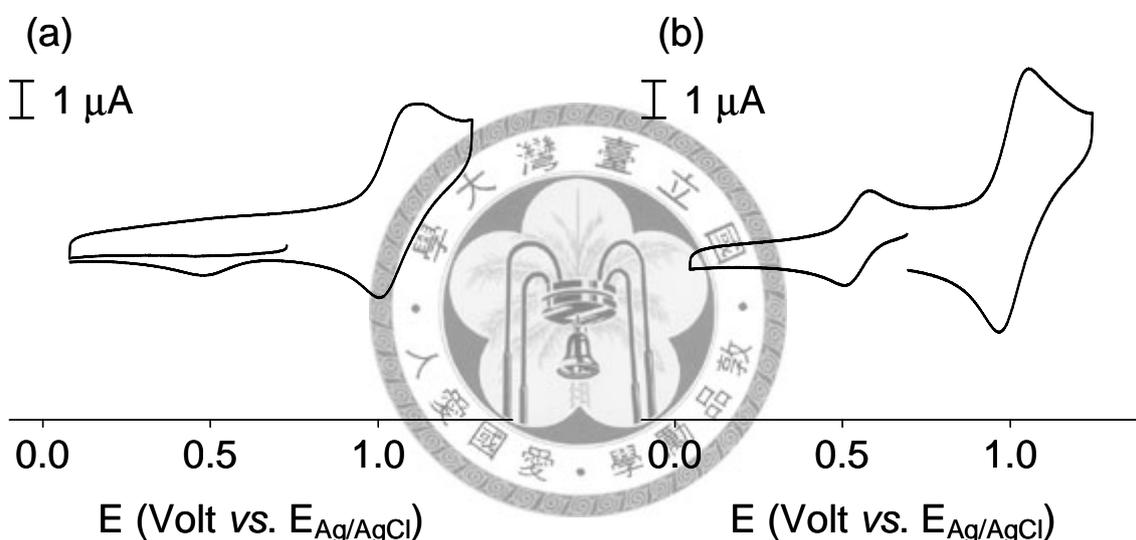


圖 3-27 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 之循環伏安圖譜。(a) 未添加與 (b) 添加 ferrocene 作為電位參考標準。實驗條件：約 0.5 mM 三核銅金屬串分子，0.05 M TBAP 作為輔助電解質，1,2-二氯乙烷作為溶劑，掃描速率：0.10 V/s，工作電極：玻璃碳電極，輔助電極：鉑線，參考電極：銀線。

圖 3-28a和b乃是將工作電位相對 $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 分別定在約+250 mV 與+1200 mV所得的電導值統計圖，分別代表 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 分子在中性態與一個電子氧化態的電導值。經統計後我們得到 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 分子在中性態的電導值為 $1.21 (\pm 0.25) \times 10^{-3} G_0$ ；在失去一電子形成第一氧化態的電導值為 $1.31 (\pm 0.27) \times 10^{-3} G_0$ ，約莫相等。與 $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 相較， $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 的電導值僅為 1/3 倍，顯示電子在銅金屬間傳遞效率比起鎳金屬間差。

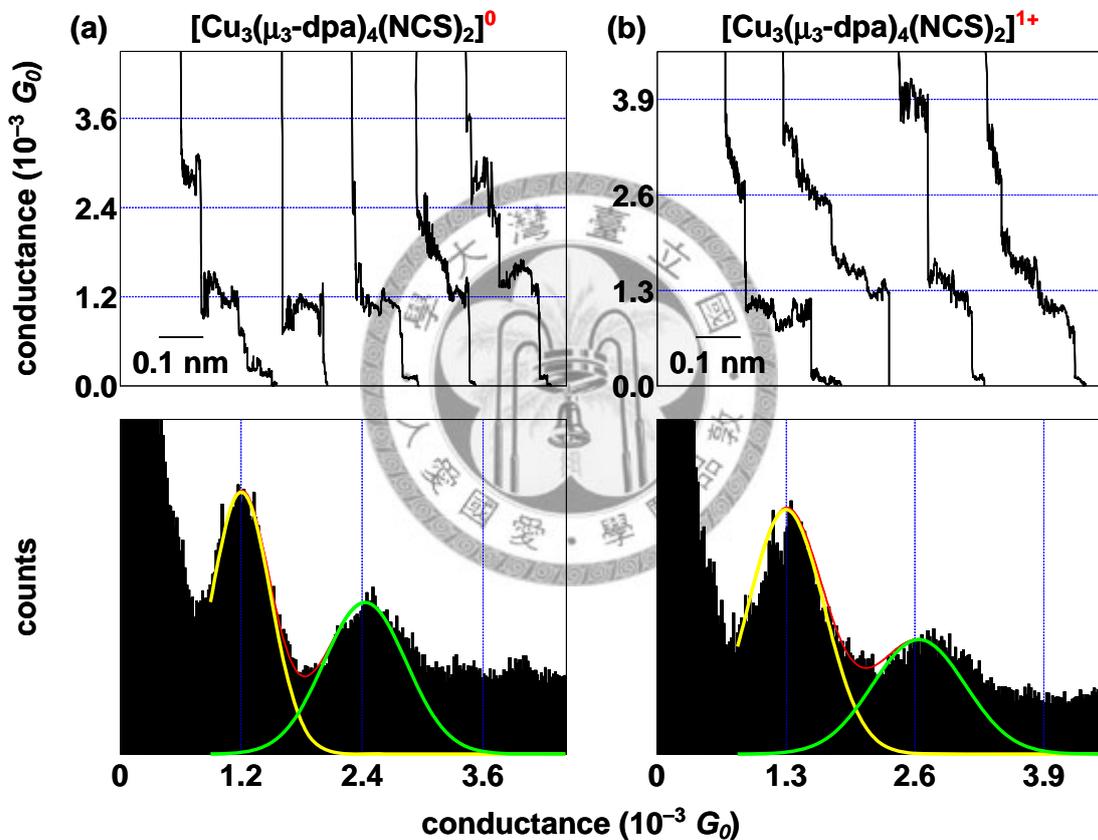


圖 3-28 ECSTM BJ 量測的 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 單分子電導值。電位相對 $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 設定在(a) +250 mV 和(b) +1200 mV，分別對應溶液中主要為中性態，一電子氧化態。上方：典型的電導值隨距離變化曲線。下方：電導值長方條統計圖。實驗條件：約 0.5 mM $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ ，0.05 M TBAP 作為輔助電解質，1,2-二氯乙烷作為溶劑

我們仿照Rohmer⁵³ 處理 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-dpa})_4\text{Cl}_2]^0/[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-dpa})_4\text{Cl}_2]^+$ 氧化還原對的方式，假設室溫下 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 的總自旋電子數 $S = 3/2$ ，經DFT計算的MO (圖 3-29)顯示 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 的三個未成對電子分別填在 x^2-y^2 方向的 $\delta_{\text{Ni-N(ctr.)}^*}$ 、 $\delta_{\text{Ni-N(term.)}^*}$ 、 $\delta_{\text{Ni-N(term.)}^*}$ 軌域，電子組態為 $\sigma^2\pi^4\pi_{\text{nb}}^4\delta^2\delta_{\text{nb}}^2\delta^*{}^2\sigma_{\text{nb}}^2\pi^*{}^4\sigma^*{}^2\delta_{\text{Ni-N}}^1\delta_{\text{Ni-N}}^1\delta_{\text{Ni-N(ctr.)}^*}^1$ ，鍵序為 0，表示銅金屬間無鍵結。從我們報導上， $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 導電能力遜於 $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 。單從鍵長方面著手，我們發現三核銅金屬中心的長度是 $2.453 \times 2 = 4.906 \text{ \AA}$ ，鎳金屬中心則為 $2.428 \times 2 = 4.856 \text{ \AA}$ ，如果只以電導值正比於 $\exp(-\beta d)$ 觀點而言，由於銅金屬中心略長，的確使得分子電導值較小，但仍不足以解釋兩者間電導值相差三倍。若加上鍵序的觀點，從計算上顯示鎳金屬間作用的強度確實比無鍵結的銅金屬間來得好，應是造成鎳金屬串導電能力增進的原因。

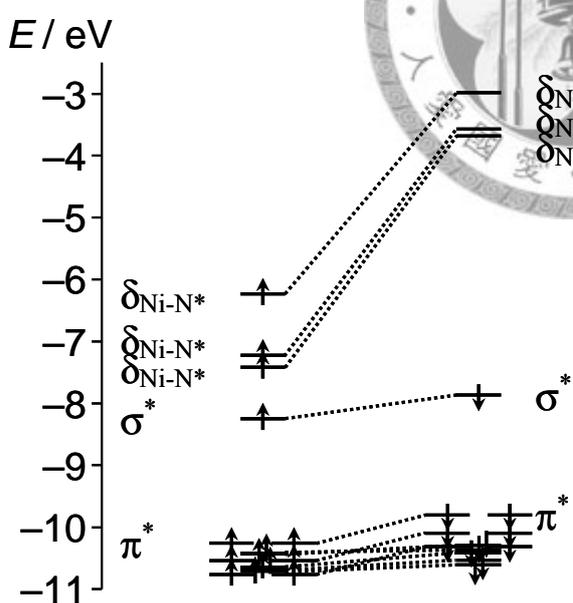


圖 3-29 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]^0$ 的分子軌域圖。金屬串分子的軌域能階乃藉由自旋非限制的 DFT/B3LYP 解析方法協同 Gaussian 03w 商業化軟體使用 LANL2DZ basis set 於金屬原子，D95V 於 C 和 H 原子以及 D95* 於 N 和 S 原子所推演。

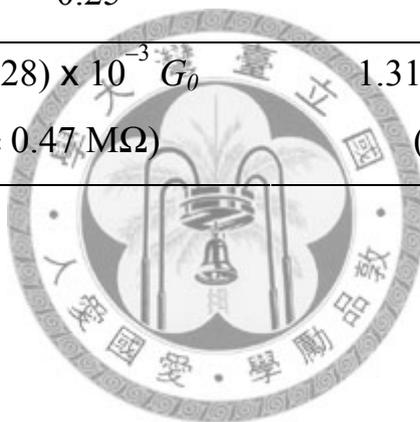
當我們以電化學控制[Cu₃(μ₃-dpa)₄(NCS)₂]中性錯合物失去一個電子，從圖 3-29 看來電子是由中心銅金屬與橫向配基所貢獻的δ_{Ni-N(ctr)*}軌域所移除，對金屬間鍵結並無影響，電子組態σ²π⁴π_{nb}⁴δ²δ_{nb}²δ*²σ_{nb}²π*⁴σ*²δ_{Ni-N*}¹δ_{Ni-N*}¹，鍵序仍為 0，與中性態相同，合理解釋氧化態與中性態電導值相等的結果，且[Cr₃(μ₃-dpa)₄(NCS)₂]電導值為所有已知的三核金屬串分子中最低者，可視作為絕緣體的參考基準，判斷三核金屬串分子導電與否。關於第二部分探討不同核種的三核金屬串分子由電位控制導電能力的異同，整理於表 3-2。

表 3-2 [M₃(μ₃-dpa)₄(NCS)₂]分子(M = Cr、Co、Ni、Cu)之中性態與氧化態的電子組態、鍵序與單分子電導值。

	[Cr ₃ (μ ₃ -dpa) ₄ (NCS) ₂]	[Co ₃ (μ ₃ -dpa) ₄ (NCS) ₂]
中性態	σ ² δ ² π ⁴ δ _{nb} ¹ π _{nb} ² σ _{nb} ¹ ， 鍵序 = 1.5	σ ² π ⁴ δ ² δ _{nb} ² π _{nb} ⁴ π* ⁴ σ _{nb} ¹ δ* ² ， 鍵序 = 0.5
	13.4 (± 2.6) × 10 ⁻³ G ₀ (0.95 ± 0.18 MΩ)	6.36 (± 1.24) × 10 ⁻³ G ₀ (2.03 ± 0.40 MΩ)
一電子氧化態	電子轉為定域化狀態	σ ² π ⁴ δ ² δ _{nb} ² π _{nb} ⁴ π* ⁴ σ _{nb} ¹ δ* ¹ ， 鍵序 = 0.5
	10.8 (± 2.2) × 10 ⁻³ G ₀ (1.20 ± 0.24 MΩ)	6.69 (± 1.40) × 10 ⁻³ G ₀ (1.93 ± 0.40 MΩ)

表 3-2 (續前頁)

	$[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$	$[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$
	$\sigma^2 \pi^4 \pi_{\text{nb}}^4 \delta^2 \delta_{\text{nb}}^2 \delta^{*2} \sigma_{\text{nb}}^1 \pi^{*4} \sigma^{*1}$	$\sigma^2 \pi^4 \pi_{\text{nb}}^4 \delta^2 \delta_{\text{nb}}^2 \delta^{*2} \sigma_{\text{nb}}^2 \pi^{*4} \sigma^{*2}$
中性	$\delta_{\text{Ni-N}^*}^1 \delta_{\text{Ni-N}^*}^1,$	$\delta_{\text{Ni-N}^*}^1 \delta_{\text{Ni-N}^*}^1 \delta_{\text{Ni-N(ctr.)}^*}^1,$
態	鍵序 = 0 ~ 0.25	鍵序 = 0
	$3.70 (\pm 0.74) \times 10^{-3} G_0$	$1.21 (\pm 0.25) \times 10^{-3} G_0$
	$(3.49 \pm 0.70 \text{ M}\Omega)$	$(10.7 \pm 2.2 \text{ M}\Omega)$
	$\sigma^2 \pi^4 \pi_{\text{nb}}^4 \delta^2 \delta_{\text{nb}}^2 \delta^{*2} \sigma_{\text{nb}}^1 \pi^{*4} \sigma^{*1}$	$\sigma^2 \pi^4 \pi_{\text{nb}}^4 \delta^2 \delta_{\text{nb}}^2 \delta^{*2} \sigma_{\text{nb}}^2 \pi^{*4} \sigma^{*2}$
一電	$\delta_{\text{Ni-N}^*}^1,$	$\delta_{\text{Ni-N}^*}^1 \delta_{\text{Ni-N}^*}^1,$
子氧	鍵序 = 0.25	鍵序 = 0
化態	$5.95 (\pm 1.28) \times 10^{-3} G_0$	$1.31 (\pm 0.27) \times 10^{-3} G_0$
	$(2.17 \pm 0.47 \text{ M}\Omega)$	$(9.9 \pm 2.0 \text{ M}\Omega)$



第四章 總結

本論文相較實驗室以往只在分子某特定化學態進行電導值測量，利用電化學即時調控的方式，以 STM 重複斷裂接合法快速且重複地測量多種三核金屬串分子在氧化還原態的電導值。只要分子具有電化學活性，皆可利用此方法檢視應用在分子開關的潛力。由第一個研究主題—不同軸向配位基之電導值測量($[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 與 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$)，實驗證實以 CN^- 作為分子頭基也能測量，為第一個使用 CN^- 作為軸向配位的金屬串分子電導值報導。根據鍵序大小影響分子電導值的觀點，我們發現在電位控制下， $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 氧化態與中性態電導值差距兩倍， $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 卻無顯著變化。若以 DFT 方法計算 MO 能階，這兩分子因為軸向配基強弱場效應不同，電子組態填法是不同的。當 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{CN})_2]$ 發生氧化，電子是由 π^* 軌域移除，導致鍵序上升；而 $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 則是由 σ_{nb} 軌域移除，故鍵序不變。第二個研究主題—不同金屬核種的 $[\text{M}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 分子($\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)。研究顯示鉻金屬串的氧化態導電能力較中性態差，我們可由電子未定域化程度解釋。鈷金屬串之氧化及中性態導電能力略同，由 DFT 的 MO 模型能解讀。至於鎳金屬串之氧化態導電能力優於中性態，由許多文獻的報導，我們確信鎳金屬串仍是由於氧化後金屬間作用力增加，造成電導值增加。我們也測量 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 的單分子電導值，發現銅金屬串中性態比鎳金屬串中性態的電導值更低，顯示鎳核間鍵結的強度是高於銅核的。另外，銅金屬串氧化前後電導值並無變化，在我們的 MO 模型顯示氧化前後的鍵序皆為 0，這對於金屬—金屬間之鍵序變化與導電數值相關的觀點，也是一項佐證。

第五章 參考文獻

- (1) Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277-283.
- (2) Collier, C. P.; Mattersteig, G.; Wong, E. W.; Luo, Y.; Beverly, K.; Sampaio, J.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R. *Science* **2000**, *289*, 1172-1175.
- (3) Flood, A. H.; Stoddart, J. F.; Steuerman, D. W.; Heath, J. R. *Science* **2004**, *306*, 2055-2056.
- (4) Mativetsky, J. M.; Pace, G.; Elbing, M.; Rampi, M. A.; Mayor, M.; Samorí, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9192-9193.
- (5) Dulić, D.; van der Molen, S. J.; Kudernac, T.; Jonkman, H. T.; de Jong, J. J. D.; Bowden, T. N.; van Esch, J.; Feringa, B. L.; van Wees, B. J. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 207402.
- (6) Blum, A. S.; Kushmerick, J. G.; Long, D. P.; Patterson, C. H.; Yang, J. C.; Henderson, J. C.; Yao, Y.; Tour, J. M.; Shashidhar, R.; Ratna, B. R. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 167-172.
- (7) Chen, F.; He, J.; Nuckolls, C.; Roberts, T.; Klare, J. E.; Lindsay, S. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 503-506.
- (8) He, J.; Chen, F.; Liddell, P. A.; Andréasson, J.; Straight, S. D.; Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Li, J.; Sankey, O. F.; Lindsay, S. M. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 695-702.
- (9) Visoly-Fisher, I.; Daie, K.; Terazono, Y.; Herrero, C.; Fungo, F.; Otero, L.; Durantini, E.; Silber, J. J.; Sereno, L.; Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Lindsay, S. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 8686-8690.
- (10) Li, X.; Xu, B.; Xiao, X.; Yang, X.; Zang, L.; Tao, N. *Faraday Discuss.* **2006**, *131*, 111-120.

- (11) Leary, E.; Higgins, S. J.; van Zalinge, H.; Haiss, W.; Nichols, R. J.; Nygaard, S.; Jeppesen, J. O.; Ulstrup, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12204-12205.
- (12) Yin, C.; Huang, G.-C.; Kuo, C.-K.; Fu, M.-D.; Lu, H.-C.; Ke, J.-H.; Shih, K.-N.; Huang, Y.-L.; Lee, G.-H.; Yeh, C.-Y.; Chen, C.-h.; Peng, S.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10090-10092.
- (13) Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. *Nature* **2006**, *442*, 904-907.
- (14) Xiao, X.; Xu, B.; Tao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5370-5371.
- (15) Xiao, X.; Xu, B.; Tao, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6148-6152.
- (16) Dorogi, M.; Gomez, J.; Osifchin, R.; Andres, R. P.; Reifenberger, R. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 9071-9077.
- (17) Gittins, D. I.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Nichols, R. J. *Nature* **2000**, *408*, 67-69.
- (18) Cui, X. D.; Primak, A.; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O. F.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; Harris, G.; Lindsay, S. M. *Science* **2001**, *294*, 571-574.
- (19) Bumm, L. A.; Arnold, J. J.; Cygan, M. T.; Dunbar, T. D.; Burgin, T. P.; Jones II, L.; Allara, D. L.; Tour, J. M.; Weiss, P. S. *Science* **1996**, *271*, 1705-1707.
- (20) Tsoi, S.; Griva, I.; Trammell, S. A.; Blum, A. S.; Schnur, J. M.; Lebedev, N. *Acs Nano* **2008**, *2*, 1289-1295.
- (21) Reed, M. A.; Zhou, C.; Muller, C. J.; Burgin, T. P.; Tour, J. M. *Science* **1997**, *278*, 252-254.
- (22) Ohnishi, H.; Kondo, Y.; Takayanagi, K. *Nature* **1998**, *395*, 780-783.
- (23) Xu, B.; Tao, N. *J. Science* **2003**, *301*, 1221-1223.

- (24) Haiss, W.; van Zalinge, H.; Higgins, S. J.; Bethell, D.; Höbenreich, H.; Schiffrin, D. J.; Nichols, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15294-15295.
- (25) Haiss, W.; Nichols, R. J.; van Zalinge, H.; Higgins, S. J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4330-4337.
- (26) Park, J.; Pasupathy, A. N.; Goldsmith, J. I.; Chang, C.; Yaish, Y.; Petta, J. R.; Rinkoski, M.; Sethna, J. P.; Abruña, H. D.; McEuen, P. L.; Ralph, D. C. *Nature* **2002**, *417*, 722-725.
- (27) Kushmerick, J. G.; Holt, D. B.; Pollack, S. K.; Ratner, M. A.; Yang, J. C.; Schull, T. L.; Naciri, J.; Moore, M. H.; Shashidhar, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10654-10655.
- (28) Tran, E.; Duati, M.; Whitesides, G. M.; Rampi, M. A. *Faraday Discuss.* **2006**, *131*, 197-203.
- (29) van der Molen, S. J.; Liao, J.; Kudernac, T.; Agustsson, J. S.; Bernard, L.; Calame, M.; van Wees, B. J.; Feringa, B. L.; Schönenberger, C. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 76-80.
- (30) Lin, S.-Y.; Chen, I.-W. P.; Chen, C.-h.; Hsieh, M.-H.; Yeh, C.-Y.; Lin, T.-W.; Chen, Y.-H.; Peng, S.-M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 959-964.
- (31) Chen, I.-W. P.; Fu, M.-D.; Tseng, W.-H.; Yu, J.-Y.; Wu, S.-H.; Ku, C.-J.; Chen, C.-h.; Peng, S.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5814-5818.
- (32) Hurley, T. J.; Robinson, M. A. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 33-38.
- (33) Aduldecha, S.; Hathaway, B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 993-998.
- (34) Nagahara, L. A.; Thundat, T.; Lindsay, S. M. *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60*, 3128-3130.

- (35) Kuo, C.-K.; Liu, I. P.-C.; Yeh, C.-Y.; Chou, C.-H.; Tsao, T.-B.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M. *Chem.–Eur. J.* **2007**, *13*, 1442-1451.
- (36) Fu, M.-D.; Chen, I.-W. P.; Lu, H.-C.; Kuo, C.-T.; Tseng, W.-H.; Chen, C.-h. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11450-11455.
- (37) Kiguchi, M.; Miura, S.; Hara, K.; Sawamura, M.; Murakoshi, K. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 213104.
- (38) Baheti, K.; Malen, J. A.; Doak, P.; Reddy, P.; Jang, S.-Y.; Tilley, T. D.; Majumdar, A.; Segalman, R. A. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 715-719.
- (39) Morita, T.; Lindsay, S. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 10563-10572.
- (40) Chen, F.; Li, X.; Hihath, J.; Huang, Z.; Tao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15874-15881.
- (41) Park, Y. S.; Whalley, A. C.; Kamenetska, M.; Steigerwald, M. L.; Hybertsen, M. S.; Nuckolls, C.; Venkataraman, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15768-15769.
- (42) López, X.; Bénard, M.; Rohmer, M.-M. *J. Mol. Chem., Theochem.* **2006**, *777*, 53-60.
- (43) Kiehl, P.; Rohmer, M.-M.; Bénard, M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3151-3158.
- (44) Kuo, C.-K.; Chang, J.-C.; Yeh, C.-Y.; Lee, G.-H.; Wang, C.-C.; Peng, S.-M. *Dalton Trans.* **2005**, 3696-3701.
- (45) Hsiao, C.-J.; Lai, S.-H.; Chen, I.-C.; Wang, W.-Z.; Peng, S.-M. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13528-13534.
- (46) Berry, J. F.; Cotton, F. A.; Lu, T.; Murillo, C. A.; Roberts, B. K.; Wang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7082-7096.
- (47) Clérac, R.; Cotton, F. A.; Jeffery, S. P.; Murillo, C. A.; Wang, X. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1265-1270.

- (48) Yeh, C.-Y.; Wang, C.-C.; Chen, C.-h.; Peng, S.-M., *Molecular Metal Wires Built from a Linear Metal Atom Chain Supported by Oligopyridylamido Ligands. In Redox Systems under Nano-Space Control*, Hirao, T., Ed. Springer-Verlag: Berlin, 2006; pp 85-117.
- (49) Pantazis, D. A.; Murillo, C. A.; McGrady, J. E. *Dalton Trans.* **2008**, 608-614.
- (50) 駱韋仲 八十五學年度國立台灣大學化學研究所博士論文 **1997**.
- (51) Berry, J. F.; Cotton, F. A.; Daniels, L. M.; Murillo, C. A.; Wang, X. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2418-2427.
- (52) 李佳宗 八十七學年度國立台灣大學化學研究所碩士論文 **1999**.
- (53) Bénard, M.; Berry, J. F.; Cotton, F. A.; Gaudin, C.; López, X.; Murillo, C. A.; Rohmer, M.-M. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3932-3940.

