

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620055

研究課題名(和文)単分子接合における新規化学反応の探索

研究課題名(英文)Investigation on novel chemical reaction induced at single molecular junction

研究代表者

木口 学(Kiguchi, Manabu)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：70313020

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究により、金属ナノギャップで引き起こされる光化学反応の開拓に関して一定の成果を得た。cis-1,2-DCE分子雰囲気下で白金ナノ接合に可視・紫外光を照射したところ、1G0の伝導度を持つ構造が選択的に形成されることが示された。非弾性トンネル分光を適用した結果、光照射前とはことなるエネルギー領域の振動モードが観測され、白金ナノ接合によって引き起こされる吸着分子の光化学反応の検出に成功した。金ナノ粒子を用いたナノギャップの作製も行い、ナノギャップで引き起こされるエポキシ樹脂の重合反応、フォトクロミック分子の異性化反応等に関する知見を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have got some results about photoreaction in metal nanogap. We shine the light to the Platinum nano junction in the presence of cis-1,2-DCE molecule, we observed conductance state whose conductance is 1 G0 ($=2e^2/h$). As we performed inelastic electron tunneling spectroscopy (IETS), we observed vibration mode which did not observed without molecule. From the conductance and IETS measurements, we conclude that we succeed in the observation of the reaction which induced at Platinum nano junction. We also investigate the photoreaction induced at the nanogap using gold nano particle.

研究分野：物理化学

キーワード：単分子接合 光化学反応 金属ナノ構造体

1. 研究開始当初の背景

単分子接合は2つの金属/分子界面を有する低次元ナノ構造体であるので、新規物性の発現、また分子エレクトロニクスへの応用も期待され、活発に研究が行われている。我々はこれまで単分子接合の安定形成、規定、外部摂動による自在制御をめざし研究を展開してきた。そして単分子接合の安定性、伝導性を飛躍的に向上させる新規金属-分子接合部位の開拓[J. Am. Chem. Soc. (2011), Small (2012)], 世界初の有機単分子の振動分光計測[Phys. Rev. Lett. (2007), Phys. Rev. Lett. (2008)], 電気化学電位による単分子接合の制御[Phys. Rev. B (2010)]などに成功してきた。またスタック系の電子輸送過程を単分子レベルで解明する事にも成功している[Angew. Chem. Int. Ed. (2011)]。一連の研究で、我々は単分子接合の化学反応に関係する興味深い現象を2つ発見した。溶液中、水素発生条件においてAu単原子接点の電気伝導度を計測した所、水素の吸脱着に伴う伝導度のスイッチング現象が発見された。ここで強調すべきは、バルクAu表面には水素は吸着しない。単原子接合となることで、特異な吸着特性が発現したと考えられる[Phys. Rev. B (2008)]。また、伝導電子による金属-水素結合の解裂、それに伴う水素単分子接合の構造相転移も発見した。[Phys. Rev. B (2011), Phys. Rev. B (2010)]。一方、我々は単分子接合に形成される光増強場を利用した単分子の表面増強ラマン計測にも成功している。[J. Am. Chem. Soc. (2012)]

2. 研究の目的

本研究では、単分子接合に積極的に外部摂動を与え、単分子接合における新規化学反応の発現を目指す。特に、脱水素反応などの解裂反応、異性化反応などの化学反応をターゲットとする。単分子接合の化学反応で最もポイントとなるのは、外部摂動の

選択である。本研究では外部摂動として、パルス電圧、光、電気化学電位を用いる。パルス電圧は電圧を適切に選択することで、特定のフォノンを励起することが可能である。そこで、パルス電圧による、選択的な化学結合の解裂を目指す。また単分子接合では、分子が金属ナノギャップの中にトラップされており、金属ナノギャップに形成される光増強場を利用するには最適な構造となっている。2光子吸収を利用し、紫外光でしか進行しない反応を可視光、赤外光で進行させるなど、新規光化学反応の発現を目指す。反応前後に単分子接合の振動分光、ショットノイズ計測を行うことで、単分子接合の構造、電子状態を規定し、反応メカニズム解明を行う。

3. 研究の方法

本実験では、金ナノ粒子を用いた化学反応、単分子接合の化学反応に関する研究を行った。

金ナノ粒子はマグネトロンスパッタによりガラス基板の上に製膜した金薄膜を加熱することで作製した。SU-8はスピンコートにより基板の上に塗布した。光照射は恒温槽中で、シート状のヒーターにより基板温度を制御して行った。光照射後、アセトンで洗浄することで未反応のSU-8を取り除いたのち、基板に残留したSU-8の赤外吸収(IR)スペクトルを測定した。スペクトルに現れるSU-8に由来するピークの強度から、重合反応が進行したSU-8の量を見積もった。

単分子接合の光化学反応はMCBJを用いて実験を行った。MCBJとは弾性基板の上にノッチをつけた金属線を固定し、基板を湾曲させることで金属接合を破断する手法である。基板の湾曲具合をピエゾ素子を用いて制御するため、0.1nm以下の精度でギャップ間隔を制御することが可能である。

4. 研究成果

Au ナノ粒子を用いた反応の結果について議論する。480 nm 以上の波長の光を照射した場合、IR スペクトルでは 3000 ~ 2800 cm^{-1} 付近にエポキシ樹脂の C - H 伸縮振動に由来するピークが観察され、基板上には硬化した SU-8 の膜による干渉縞が観察された。一方、ガラス基板、平坦な金基板で同様の実験をおこなったところ SU-8 が残留しなかったことから、金ナノ粒子の存在により通常 400nm 以下の紫外光で進行する反応が 480nm 以上の可視光で誘起され、更に反応が基板全体に及んだことが示唆された。

次に反応のメカニズムを解明するために反応量の波長、光強度、温度、照射時間依存性に関する測定を行った。波長に関しては、バンドパスフィルターを用いて 500~700 nm の各波長領域で光照射を行ったところ、500 nm の波長の光では反応が進行したが、550 nm 以上の波長の光では反応が進行しなかった。光強度依存性に関して調べたところ反応量は光強度に対して正比例した。また、反応量は系の温度上昇に伴い増加した。更に反応量は光照射に伴い増加したが、光照射開始から一定時間経過後には反応量の増加が抑制された。

ナノ粒子の存在により、通常よりも長波長の光で反応が進行した理由として、プラズモンによる二光子吸収や、局所加熱、金ナノ粒子 - 分子間の相互作用等の影響が考えられる。二光子吸収の場合反応量が光強度の 2 乗に比例し、局所加熱の場合では反応量は光強度に対し指数関数的に増加することが知られている。今回の実験では反応量は強度に正比例したことから、一光子吸収で反応が進行することが明らかとなった。また、プラズモン共鳴に対応する波長では反応が進行しなかったことから、局在プラズモンの影響は殆どないと考えられる。従って、光酸発生剤の分子軌道が Au ナノ粒子

に吸着することで変調し、反応のしきい波長が長波長側にシフトしたと考えられる。次に反応が基板全体に及んだ理由について基板温度、時間依存性の結果を基に述べる。まず観測された反応量の温度依存性は、光照射により発生した酸の拡散が高い温度で促進されたためであると考えられる。また時間依存性の実験において、反応が十分な光照射で飽和した事は、各ナノ粒子の表面で生成した酸がナノ粒子の間に十分拡散したことに由来していると考えられる。したがって、熱により反応量が増加し十分な光照射で反応が飽和した事から、熱による拡散が反応において重要な過程であり、基板全体への反応の拡張に寄与していたことが示唆された。

続いて、単分子接合の光化学反応について議論する。清浄 Pt 接合の場合は、伝導度トレースにおいて、破断直前に $1.5G_0(2e^2/h)$ に Pt 単原子接合に対応したプラトーが観測された。in situ にて cis-1,2-DCE を導入したところ、 $1G_0$ 付近の幅広い領域に伝導度成分が観測され、さまざまな構造ができることが示された。接合に吸着している分子を決定するために、IETS 計測を行った。cis-1,2-DCE 雰囲気下の Pt 接合の IETS では、50meV 付近に振動モードが観測された。この振動モードのエネルギーは Pt(111)面上に吸着した cis-1,2-DCE と Pt 間の振動モードのエネルギー(55 meV)とよく一致している。よって、今回得られた振動モードは、接合を架橋した cis-1,2-DCE 分子由来の振動モードと考えられる。

続いて、cis-1,2-DCE 雰囲気下の Pt 接合に可視・紫外光(200 nm ~)を 90 分間照射したところ、光照射前とは異なり、 $1G_0$ の伝導度を持つ構造が選択的に形成されることが示された。光照射後にも IETS 計測を行ったところ、25 ~ 75 meV の広い領域に振動モードが観測され、光照射前とは異なる挙

動を示した。光照射前後において伝導度および IETS が異なることから接合に吸着した分子が光によって反応することが示唆された。

これらの系、以外にも窒素、ベンゼンジチオール、ピラジンなどの単分子接合を作製し、単分子の架橋状態、電気伝導度、熱起電力など基礎的な物性を得ることに成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計21件)

1. R. Takahashi, S. Kaneko, S. Fujii and M. Kiguchi*, Photochromic reaction of the diaryethene derivative on Au nanoparticles, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 6, 015006 (2015). (査読有)
(DOI:10.1088/2043-6262/6/1/015006)
2. R. Takahashi, S. Kaneko, S. Fujii and M. Kiguchi*, “Extension of photopolymerization region from the nanoscale to the macroscopic scale using a chemically amplified photoresist”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 88, 277–282 (2015). (査読有) (DOI:10.1246/bcsj.20140243)
3. S. Kaneko, Y. Nakamura, R. Matsushita, S. Marqués-González, M. Kiguchi*, “Simultaneous Measurement of Electrical Conductance and Thermopower of Single Benzenedithiol Molecular Junctions”, *Appl. Phys. Exp.* In press. (査読有)
4. C. Liu, S. Kaneko, Y. Komoto, S. Fujii, and M. Kiguchi*, “Highly conductive single naphthalene and anthracene molecular junction with well-defined conductance”, *Appl. Phys. Lett.* 106, 103103 (2015). (査読有) (DOI:10.1063/1.4914501)
5. R. Matsushita, M. Kiguchi*, “Surface Enhanced Raman Scattering of a Single Molecular Junction”, *PCCP*, in press. (査読有)
6. S. Kaneko, Y. Nakamura, M. Kiguchi*, J. Zhang, X. Yang, J. Zhao, “Formation of Single Cu Atomic Chain in Nitrogen Atmosphere”, *J. Phys. Chem. C* 119, 862–866 (2015) (査読有)
(DOI:10.1021/jp510916h)
7. R. Matsushita, S. Kaneko, S. Fujii, H. Nakamura and M. Kiguchi*, “Temperature Dependence of the Thermopower and its Variation of the Au Atomic Contact”, *Nanotechnology* 26, 045709 (2015). (査読有)
(DOI:10.1088/0957-4484/26/4/045709)
8. C. Liu, S. Kaneko, Y. Komoto, S. Fujii, M. Kiguchi*, “Fabrication of Single Linear Aromatic Molecule Junction with High Formation Probability”, *Appl. Phys. Exp.* 7, 105201 (2014). (査読有)
(DOI:10.7567/APEX.7.105201)
9. D. Murai, T. Nakazumi, S. Fujii, Y. Komoto, K. Tsukagoshi, C. Motta, M. Kiguchi*, “Highly stable Au atomic contacts covered with benzenedithiol in ambient condition”, *PCCP* 16, 15662 – 15666 (2014). (査読有)
(DOI:10.1039/c4cp01950d)
10. T. Nakazumi, D. Murai, K. Tsukagoshi, M. Kiguchi*, “Metal atomic contacts under defined environmental conditions”, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, 39, 225-229 (2014). (査読有) (DOI:10.14723/tmrj.39.225)
11. M. Kiguchi*, T. Ohto, S. Fujii, K. Sugiyasu, S. Nakajima, M. Takeuchi, and H. Nakamura, “Single molecular resistive switch obtained via sliding multiple anchoring points and varying effective

- wire length”, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 7327–7332 (2014). selected as **Spotlight, Cover picture** (査読有)
(DOI:10.1021/ja413104g)
12. T. Nakazumi, S. Kaneko, **M. Kiguchi***, Electron Transport Properties of Au, Ag, and Cu Atomic Contacts in a Hydrogen Environment, *J. Phys. Chem. C* 118, 7489–7493 (2014). (査読有)
(DOI:10.1021/jp5012318)
 13. **M. Kiguchi***, Y. Takahashi, S. Fujii, M. Takase, T. Narita, M. Iyoda, M. Horikawa, Y. Naitoh, and H. Nakamura, “Additive Electron Pathway and Non-additive Molecular Conductance by Using a Multipodal Bridging Compound”, *J. Phys. Chem. C* 118, 5275–5283 (2014). (査読有) (DOI:10.1021/jp4100262)
 14. S. Kaneko, **M. Kiguchi**, Investigation on the Pyrazine Molecular Junction Studied by Conductance Measurement and Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 22, 166–172 (2014). (査読有)
(DOI:10.1080/1536383X.2013.798723)
 15. Y. Komoto, S. Fujii, K. Hara, **M. Kiguchi***, “Single Molecular Bridging of Au Nanogap using Aryl Halide Molecules”, *J. Phys. Chem. C* 117, 24277–24282 (2013). (査読有)
(DOI: 10.1021/jp404858x)
 16. **M. Kiguchi**, J. Inatomi, Y. Takahashi, R. Tanaka, T. Osuga, T. Murase, M. Fujita, T. Tada, S. Watanabe, Highly Conductive [3 × *n*] Gold Ionic Clusters Enclosed within Self-Assembled Cages, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 6202–6205 (2013). (査読有)
(DOI: 10.1002/anie.201301665)
 17. R. Matsushita, M. Horikawa, Y. Naitoh, H. Nakamura, **M. Kiguchi**, “Conductance and SERS Measurement of Benzenedithiol Molecules Bridging Between Au Electrodes”, *J. Phys. Chem. C* 117, 1791–1795 (2013). (査読有)
(DOI: 10.1021/jp3112638)
 18. **M. Kiguchi**, S. Kaneko, “Single molecule bridging between metal electrodes”, *PCCP* 15, 2253 – 2267 (2013). (査読有)
(DOI: 10.1039/C2CP43960C)
 19. T. Konishi, **M. Kiguchi**, M. Takase, F. Nagasawa, H. Nabika, K. Ikeda, K. Uosaki, K. Ueno, H. Misawa and K. Murakoshi, “Single Molecule Dynamics at a Mechanically Controllable Break Junction in Solution at Room Temperature”, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 1009–1014 (2013). selected as **Spotlight, Cover picture** (査読有) (DOI: 10.1021/ja307821u)
 20. S. Kaneko, C. Motta, G. Brivio, **M. Kiguchi***, “Mechanically Controllable Bi-Stable States in Highly Conductive Single Pyrazine Molecular Junction”, *Nanotechnology* 24, 315201 (2013). (査読有)
(doi:10.1088/0957-4484/24/31/315201)
 21. S. Kaneko, J. Zhang, J. Zhao, **M. Kiguchi**, Electronic Conductance of Platinum Atomic Contact in a Nitrogen Atmosphere, *J. Phys. Chem. C* 117, 9903–9907 (2013). (査読有) (DOI: 10.1021/jp401562d)

〔学会発表〕(計 1 1 件)

1. **木口学**, STMを用いた単分子デバイス計測, 日本化学会, 日本大学, 千葉県, 船橋, 2015/3/26, **招待講演**
2. **M. Kiguchi**, Investigation on nano scale molecular dynamics using enhanced field at the metal nano gap, The 7th International Workshop on Advanced Materials Science,

- Halong (Vietnam), 2014/11/4招待講演
3. 木口学、”機能性分子を用いた単分子素子開発”, 第1回資源研フォーラム, 東京工業大学, 東京都, 2014/10/22招待講演
 4. M. Kiguchi, Single Molecular Dynamics Using the Surface Enhanced Raman Scattering, van der Waals colloquium, Leiden (Netherlands) 2014/9/5, 招待講演
 5. M. Kiguchi, S. Fujii, S.Nakajima, T. Ohto, H. Nakamura, K. Sugiyasu, M. Takeuchi, Single Molecular Resistive Switch Showing Three Distinct Conductance States, ECOS30, Kervansaray Lara Convention Center, Antalya (Turkey), 2014/9/2
 6. 木口学 “光を利用した単分子ダイナミクスの解明” 日本化学会, 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋市, 愛知県 2014/3/30招待講演
 7. 木口学 ”単一 共役分子の電子伝導”, 電子系分子探索ワークショップ, JST東京本部, 東京,2013/12/17 招待講演
 8. 木口学 ”金属電極間に架橋した単分子の構造および電子伝導特性”, HIGH-TECH RESEARCH CENTER SYMPOSIUM「ナノデバイスの新潮流」, 東邦大学習志野キャンパス, 船橋市, 千葉県, 2013/12/7 招待講演
 9. 木口学、”振動分光による電極間の架橋した単分子のダイナミクスの研究”、日本表面科学会第78回表面科学研究会、東京工業大学, 東京, 2013/10/18, 招待講演
 10. 木口学、単分子計測を利用した電子輸送過程の解明、第3回CSJ化学フェスタ2013, タワーホール船堀, 船堀, 東京都, 2013/10/21、招待講演
 11. 木口学、”単一分子接合の化学 (招待講演)” 分子科学討論会, 京都テルサ, 京都市, 京都府, 2013/9/25招待講演

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~kiguti>
6. 研究組織
(1)研究代表者

木口 学 (KIGUCHI, MANABU)
東京工業大学大学院理工学研究科・教授
研究者番号：70313020

(2)研究分担者
()

研究者番号：

(3)連携研究者
()

研究者番号：