

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2016

課題番号：16K13975

研究課題名(和文) 表面増強ラマン散乱の電場効果と化学効果は実験的に分離できるか？

研究課題名(英文) Investigation on the electromagnetic and chemical effect of surface enhanced Raman scattering

研究代表者

木口 学 (Kiguchi, Manabu)

東京工業大学・理学院・教授

研究者番号：70313020

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：表面増強ラマン散乱と電気特性の同時計測装置を開発し、金属電極に単分子を架橋させた単分子接合の表面増強ラマン散乱計測を行い、SERSにおける電場効果と化学効果について検討を行った。特に、金電極に架橋したベンゼンジチオール(BDT)単分子接合で顕著な成果を得ることができた。SERS強度とI-Vの関係性を検討した所、BDT単分子が特定のBridgeサイトに吸着した時だけSERSが観測されることが明らかとなった。サイト選択的な分光法の開発に初めて成功した。また同時計測によりSERS強度とcoupling強度の間に、よい相関があることも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have developed the new technique for simultaneous measurement of surface enhanced Raman scattering (SERS) and current-voltage (I-V) characteristics in order to investigate the electromagnetic and chemical effect of SERS. We got remarkable experimental results for single 1,4-benzenedithiol (BDT) junctions. The I-V response of BDT junctions, reveals the existence of three meta-stable states arising from different adsorption sites. Notably, correlated SERS measurements show selectivity towards one of the adsorption sites "bridge sites". This site-selectivity represents an essential step towards the reliable integration of individual molecules on metallic surfaces. Furthermore, the hybrid spectro-electric technique reveals the dependence of the SERS intensity on the strength of the molecule-metal interaction, showing the interdependence between the optical and electronic properties in single-molecule junctions.

研究分野：単分子化学

キーワード：表面増強ラマン散乱 単分子接合

## 1. 研究開始当初の背景

表面増強ラマン(SERS)は高感度分析法として、基礎化学から医療まで様々な分野で応用されている。SERSは局在プラズモンの関係する電場増強機構と分子と金属の相互作用の関係する化学効果によりラマン信号が増強される現象である。これまで電場増強機構に関しては理解が進んでいるが、化学効果については分子と金属の相互作用の定量的な評価が難しいこと、電場増強効果との分離が難しいことなどの要因により、実験的な検証はあまり行われていない。

一方、電極間に単分子を架橋させた単分子接合は可変ナノギャップ電極を用いて作製されるナノ構造体である。したがって、単分子接合は、電極間隔だけを連続的に変えた光学計測を可能にする。また単分子接合の電気計測は、分子と金属の相互作用の大きさを評価出来るなどの長所を有する。

我々の研究グループは単分子接合に関して、研究を展開してきた。その安定性に決定的な役目を果たす金属-分子接合界面に注目し、20種類以上の新規金属-分子接合部位を開拓し、単分子接合の安定性、伝導性を飛躍的に向上させることに成功してきた(*J. Am. Chem. Soc.* **2011**)。またバルクでは絶縁体であるベンゼンが単分子接合では金属的な伝導性を示すという単分子接合に特徴的な物性を発見した(*Phys. Rev. Lett.* **2008**)。さらに最近では、 $\pi$ 分子を積層させた超分子について単分子計測を適用することで、 $\pi$ スタック系の電子輸送特性を分子レベルで解明する事にも成功している(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**)。我々の研究を含め単分子接合の多くの研究では、分子存在下において金属接合を破断し、その伝導度変化から単分子接合の伝導度決定を行っている。単分子接合の構造、電子状態、本当に単分子を測定しているか分からない状況で単に伝導度のみを計測しているのが現状である。単分子接合の規定法の確立が強く望まれている。

## 2. 研究の目的

本研究では可変ナノギャップ電極を用い、光学測定と電気計測の同時計測に挑戦し、SERSの電場増強機構、化学効果を実験的に分離することを目的とした。研究では、単分子接合の電流-電圧特性から金属と分子の相互作用(カップリング強度)を決定する。SERS強度とカップリング強度の相関から化学効果に由来するSERS増強率を定量的に評価する。SERS強度から化学効果に由来する効果を差し引き、また共鳴効率を考慮することで電場増強機構に由来するSERS増強率を定量的に評価する。そしてギャップ間隔を連続的に変えた計測から、SERSの電場増強機構、

化学効果の増強率の全容を明らかにし、両効果の実験的分離に挑戦することを目的とした。併せて、単分子接合研究における最重要課題である単分子接合の構造規定法の開発としての展開も目指した。

## 3. 研究の方法

本研究では単分子接合を作製し、*in-situ*で単分子接合のSERSと*I-V*の同時計測を行う装置を構築した。単分子接合はMCBJ(*mechanically controllable break-junction*)法により作製した。MCBJとは、弾性基板上に金属電極を固定し、基板を湾曲させることで金属電極を機械的に伸張させることで金属線を破断する手法である。破断後ナノギャップが形成されるが、金属表面に吸着していた分子が熱運動によりギャップまで拡散し、電極間を分子が架橋する分子接合が形成される。電極間を調整することで架橋分子数を制御し、単分子接合を作製することが出来る。

本実験では単分子接合の*I-V*とSERSの同時計測を可能にするための独自の工夫を施したナノ電極を作製した。ナノ電極は、研磨したリン青銅基板上にスパッタリングによりSiO<sub>2</sub>を500nm堆積させ、その上にスピノコートによりポリイミド膜を作製した。続いて、基板上に電子線リソグラフィを用いて微細加工電極を作製した。引き出し電極はメタルマスクを用いAuをスパッタすることで作製した。最後に、酸素プラズマでアッシングすることで、Auナノ電極の下のポリイミド層を取り除くことで、中空のナノブリッジ電極を作製した。

作製したナノ電極をMCBJ装置にセットし、1,4-ベンゼンジチオール(BDT)エタノール溶液(1mM)を電極に滴下乾燥させることで分子を電極表面に吸着させた。ラマン計測は東陽テクニカ社製のNanofinder30を用いた。光の強度は70 mW、波長は785 nm、倍率50倍の対物レンズを用いた。ラマンの積算時間は1sに固定した。単分子接合の電流-電圧特性はケースレー社製の高速電流-電圧変換アンプ(428)を用いて計測した。

## 4. 研究成果

多数の接合について*I-V*を計測した所、3つの状態(H, M, L)が優先的に形成されていることが明らかとなった。*I-V*特性を解析し、金属と分子の波動関数の重なり(カップリング)、電極と分子軌道のエネルギーの差、伝導度と3つの情報を得た。並行して理論計算を行い、カップリング、エネルギー差、伝導度と3つのパラメータを実験値と比較することで、Hがbridgeサイト、Mがhollowサイト、Lがatopサイトに帰属された。

SERS強度と*I-V*計測の関係性を検討した

所、BDT 単分子が特定の bridge サイトに吸着した時だけ SERS が観測されることが明らかとなった。逆に言えば、SERS が観測された単分子接合では、吸着サイトは bridge である。サイト選択的な分光法の開発に初めて成功した。

続いて、SERS における  $v_1$  モード強度の  $\Gamma$  依存性を評価した。接合ごとにデータが、ばらつくので、カップリング強度  $\Gamma$  を領域で区切り、領域内の SERS 強度を平均化してプロットした。その結果、 $\Gamma$  の増加と共に SERS 強度が増加することを明らかにした。

以下、サイト選択性が現れる起源、そしてカップリング強度と SERS 強度の相関に関して、SERS 増強機構に基づき考察する。SERS 増強機構には金属ナノ構造体のプラズモン共鳴に起因する電場増強機構と、金属と分子の相互作用に起因する化学効果がある。増強率は電磁気効果では最大  $10^{10}$ 、化学効果では  $10^3$  である。散乱断面積を考慮すると、単分子の SERS が観測されるためには増強率は  $10^{12}$  以上が必要で、電場増強機構と化学効果の両方の増強機構が不可欠である。電場増強機構では増強率はギャップ間隔を含む対向する電極の形状に依存し、化学効果では増強率は金属と分子間の相互作用の大きさに依存する。今回、金属と分子間のカップリング強度と SERS 強度の間に相関が観測されており、この相関には化学効果が効いていると考えられる。化学効果についてはいろいろな議論があるが、ここでは光誘起電荷移動効果について考える。光誘起電荷移動効果とは、金属と分子間の相互作用が強い系において、分子の HOMO から金属の非占有準位、あるいは金属の占有準位から分子の LUMO への光学遷移が起こり、共鳴ラマンと同様に SERS 強度が著しく増強される効果である。BDT 単分子接合では HOMO が LUMO よりフェルミ準位に近い位置にあり、エネルギー差が 1.2 eV であることが熱起電力計測と理論計算から分かっている。本実験で用いた励起光の波長は 785 nm (1.6 eV) であるので、HOMO から金属の非占有準位に光誘起電荷移動が起きていると考えられる。

金属と分子間のカップリング強度と SERS 強度の間の相関をより定量的に議論するため、時間依存電場下における 1 準位 Anderson モデルの計算を行った。このモデルでは、光による電場で実効的な軌道エネルギーが変調するため、軌道エネルギーと金属電極のフェルミ準位のエネルギー差が変化し、結果、金属と分子間で電荷移動が起こると考える。この光誘起電荷移動で、分子軌道における電子 (或いは正孔) の占有数が時間変化する為、誘導分極が起こる。簡単化のため、架橋分子の双極子の時間変化は、考えている分子軌道

の電子占有数に比例すると仮定し、電場による軌道緩和効果や高次の項を無視すれば、分極率の振動数依存性は、軌道電子占有数のフーリエ変換で表される。ラマン強度は分極率の基準座標に沿った変位に対する変化量に比例するが、軌道緩和効果は考えないので、結局、分極率は軌道の電子占有数の基準座標での微分となる。カップリングと SERS 強度に相関があることは、カップリングがもしゼロならば金属と分子間に電荷移動がおこらず、結果、軌道の電子占有数も変化しないことから明らかである。よく知られているように、電子占有数は、非平衡グリーン関数を計算すれば得ることができる。1 準位 Anderson モデルでは時間依存非平衡グリーン関数は、解析的表式で書き下せ、あらわにカップリング  $\Gamma$  を含んでいる。従って、分極率の基準座標微分、即ち SERS 強度はカップリング  $\Gamma$  の関数として、数値計算で求める事ができる。カップリング強度が増加するに従って SERS 強度が増加して、実験結果とよい一致を示した。SERS が実験的に観測されるには SERS 強度が一定の閾値以上になる必要がある。本系では、SERS が観測される接合のカップリング強度の閾値が Hollow と bridge の境界付近にあり、Bridge が選択的に観測されたと考えられる。

## 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 23 件)

1. M. Iwane, S. Fujii, M. Kiguchi\*, Molecular Diode Studies Based on a Highly Sensitive Molecular Measurement Technique, *Sensors* 17, 956 (2017). (査読有) DOI:10.3390/s17050956
2. S. Watanabe, S. Kaneko, S. Fujii, T. Nishino, S. Kasai, K. Tsukagoshi, M. Kiguchi\*, Gap Width-independent Spectra in ATP Surface Enhanced Raman Scattering Stimulated in Au-gap Array, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56, 065202 (2017). (査読有) DOI:10.7567/JJAP.56.065202
3. S. Kaneko, R. Takahashi, S. Fujii, T. Nishino, M. Kiguchi\*, Controlling the Formation Process and Atomic Structures of Single Pyrazine Molecular Junction by Tuning the Strength of the Metal-Molecule Interaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 9843-9848 (2017). (査読有) DOI:10.1039/C6CP08862G
4. S. Kaneko, Y. Hashikawa, S. Fujii, Y. Murata, M. Kiguchi\*, Single Molecular Junction Study on  $H_2O@C_{60}$ :  $H_2O$  is "Electrostatically Isolated", *ChemPhysChem*, 18, 1-6 (2017). (査読有) DOI:10.1002/cphc.201700173
5. Y. Komoto, S. Fujii, M. Kiguchi\*, Statistical

- I-V Measurements of Single-Molecule Junctions with an Asymmetric Anchoring Group, 1,4-Aminobenzenethiol, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 8(2), 025007 (2017). (査読有)  
DOI:10.1088/2043-6254/aa5e24
6. Y. Li, S. Kaneko, S. Fujii, T. Nishino, **M. Kiguchi\***, Atomic Structure of Water/Au, Ag, Cu and Pt Atomic Junction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 4673-4677 (2017). (査読有)  
DOI: 10.1039/C6CP07549E
  7. A. Aiba, S. Kaneko, S. Fujii, T. Nishino, K. Tsukagoshi, **M. Kiguchi\***, In-situ Observation of Formation Process of Free Standing Au Nano Wire with Scanning Electron Microscope, *Nanotechnology* 28 105707/1-7 (2017). (査読有)  
DOI:10.1088/1361-6528/aa59f0
  8. Y. Komoto, Y. Isshiki, S. Fujii, T. Nishino, **M. Kiguchi\***, Evaluation of Electronic Structure of the Single-molecule Junction Based on Current-Voltage Measurement and Thermopower Measurement – Application to C<sub>60</sub> Single-molecule Junction, *Chem. Asian J.* 12, 440-445 (2017). (査読有)  
DOI:10.1002/asia.201601392
  9. E. Bedogni, S. Kaneko, S. Fujii, **M. Kiguchi\***, Mechanical Control of the Plasmon Coupling with Au Nanoparticle Arrays Fixed on the Elastomeric Film via Chemical Bond, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56, 035201/1-5 (2017). (査読有)  
DOI:10.7567/JJAP.56.035201
  10. S. Fujii, M. Ziatdinov, S. Higashibayashi, H. Sakurai, **M. Kiguchi\***, Bowl Inversion and Electronic Switching of Buckybowls on Gold, *J. Am. Chem. Soc.* 138, 12142-12149 (2016). (査読有) DOI:10.1021/jacs.6b04741
  11. **M. Kiguchi\***, S. Fujii, Governing the Metal-Molecule Interface: Towards New Functionality in Single-Molecule Junctions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 90, 1-11 (2017). (査読有) DOI:10.1246/bcsj.20160229
  12. Y. Komoto, S. Fujii, M. Iwane, **M. Kiguchi\***, Single-Molecule Junction for Molecular Electronics, *J. Mater. Chem. C* 4, 8842-8858 (2016). (査読有)  
DOI:10.1039/C6TC03268K
  13. A. Aiba, S. Kaneko, S. Fujii, T. Nishino, **M. Kiguchi\***, Evaluation of the Energy Barrier for Failure of Au Atomic Contact Based on Temperature Dependent Current-Voltage Characteristics, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 21586-21589 (2016). (査読有)  
DOI:10.1039/C6CP03437C
  14. Y. Li, S. Kaneko, Y. Komoto, S. Fujii, T. Nishino, **M. Kiguchi\***, Atomic and Electronic Structures of Single Oxygen Molecular Junction with Au, Ag and Cu Electrodes, *J. Phys. Chem. C* 120, 16254-16258 (2016). (査読有) DOI:10.1021/acs.jpcc.6b04862
  15. S. M. González, S. Fujii, T. Nishino, Y. Shoji, F. Ishiwari, T. Fukushima, **M. Kiguchi\***, Scanning Tunnelling Microscopy Analysis of Octameric *o*-Phenylenes on Au(111), *Rsc. Adv.* 6, 55970-55975 (2016). (査読有)  
DOI:10.1039/C6RA07173B
  16. R. Takahashi, S. Kaneko, S. M. González, S. Fujii, T. Nishino, K. Tsukagoshi, **M. Kiguchi\***, Determination of the Number of Atoms Present in Nano Contact Based on Shot Noise Measurements with Highly Stable Nano Fabricated Electrodes, *Nanotechnology* 27, 295203/1-7 (2016). (査読有)  
DOI:10.1088/0957-4484/27/29/295203
  17. Y. Komoto, S. Fujii, H. Nakamura, T. Tada, T. Nishino, **M. Kiguchi\***, Resolving Metal-molecule Interfaces at Single-Molecule Junctions, *Sci. Rep.* 6, 26606/1-9 (2016). (査読有) DOI:10.1038/srep26606
  18. S. Fujii, S. Kanae, M. Iwane, T. Nishino, T. Osuga, T. Murase, M. Fujita, **M. Kiguchi\***, Effect of the Ag Ion Insertion on Electron Transport through Au Ion Wires, *Chem. Lett.* 45, 764-766 (2016). (査読有)  
DOI:10.1246/cl.160286
  19. M. Iwane, S. Fujii, T. Nishino, **M. Kiguchi\***, Single Tripyridyl-Triazine Molecular Junction with Multiple Binding Sites, *J. Phys. Chem. C* 120, 8936-8940 (2016). (査読有) DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12728
  20. E. Bedogni, S. Kaneko, S. Fujii, T. Nishino, **M. Kiguchi\***, Electrical Conductance of a Single 1,2-Ethanedithiol Molecular Junction Prepared in Ultra High Vacuum, *Chem. Lett.* 45, 804-806 (2016). DOI:10.1246/cl.160238
  21. S. Kaneko, D. Murai, S. Fujii, **M. Kiguchi\***, Surface Enhanced Raman Scattering of Single 1,4-Benzendithiol Molecular Junction, *Int. J. Mod. Phys. B* 30, 1642010/1-7 (2016). (査読有) DOI:10.1142/S0217979216420108
  22. S. Kaneko, D. Murai, S. M. González, H. Nakamura, Y. Komoto, S. Fujii, T. Nishino, K. Ikeda, K. Tsukagoshi, **M. Kiguchi\***, Site Selection in Single-Molecule Junction for Highly Reproducible Molecular Electronics, *J. Am. Chem. Soc.* 138, 1294-1300 (2016). (査読有) DOI:10.1021/jacs.5b11559
  23. S. Suzuki, S. Kaneko, S. Fujii, S. M. González, T. Nishino, **M. Kiguchi\***, Effect of the Molecule-Metal Interface on Surface Enhanced Raman Scattering of 1,4-Benzenedithiol Molecule, *J. Phys. Chem. C* 120, 1038-1042 (2016). (査読有)  
DOI:10.1021/acs.jpcc.5b10385
- [学会発表] (計4件)
1. **木口学**, 機械的な力を利用した単分子メモリの開発, 日本化学会第97春季年会(2017), 2017/3/19, 横浜, 招待講演
  2. **Manabu Kiguchi**, Single Molecular Spectroscopy for Single Molecular Junction, Nippon-Taiwan Workshop on Innovation of

Emergent Materials, Hyogo, 2017/2/20, 招待講演

3. **Manabu Kiguchi**, SERS Measurement of Single Molecular Junction, 2nd Joint Workshop between Nanyang Technological University and Tokyo Institute of Technology, Tokyo, 2016/11/17, 招待講演
4. **Manabu Kiguchi**, Characterization of Single Molecule Bridging Metal Electrodes Using Simultaneous SERS and Conductance Measurement, International Workshops on Advanced Materials Science and Nanotechnology 2016, Ha Long, Vietnam, 2016/11/12, 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：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等  
木口・西野研究室ホームページ  
<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~kiguti/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

木口 学 (KIGUCHI, Manabu)  
東京工業大学・理学院・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：

(4) 研究協力者 ( )