

令和元年6月17日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14468

研究課題名(和文)局所光学現象を活用した単分子接合の物性解明

研究課題名(英文) Investigation on the property of the single-molecule junction using the localized optical phenomena

研究代表者

金子 哲 (Kaneko, Satoshi)

東京工業大学・理学院・助教

研究者番号：10738537

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では微細加工技術により作製した金ナノ二量体間に形成される光増強場、および単分子接合中に形成される光増強場を用いて、表面増強ラマン散乱(SERS)計測を行った。SERS増強における化学的増強効果の影響の観測や光増強場によって進行する光分解反応の観測に成功した。更にSERSを分子接合中における吸着状態の特定法として適用した。電流・電圧計測とSERSを組み合わせることにより、C60分子接合において金属-分子界面構造が異なる二つの状態の検出に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金本研究では局在表面プラズモン共鳴により引き起こされる光学現象を活用し単分子レベルでの分子の吸着構造の解明を行った。規定された金ナノ構造体を用いることにより電磁気学的特性を規定した状態でSERS計測を通して、プラズモン誘起化学反応における光増強場の役割やSERSにおける電荷移動効果の役割を観測することができた。これらの知見は今後新たな局所光学現象の更なる発見に貢献するものである。また単分子レベルでの構造解析結果は金属-分子界面の詳細な構造決定を推進し、有機エレクトロニクス動作原理に関する基本的な知見を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：In this research, we measured surface enhanced Raman scattering (SERS) induced at structurally well-defined gold nanodimers and at single-molecule junction. Using well-defined gold nanostructures, we revealed that the role of the chemical effect on the SERS enhancement and the plasmon-induced decomposition reaction. We then utilized SERS in order to recognize the adsorption sites in single-molecule junctions. By utilizing SERS and current-voltage measurements, we observed distinct conductance states in the single-molecule junctions such as C60.

研究分野：機能物性化学

キーワード：表面増強ラマン散乱 単分子接合

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

単分子接合は金属電極間に単分子が架橋した構造を持つ金属-分子の界面が存在する低次元ナノ構造体であるため、基礎・応用の両方面からその物性に注目が集まっている。一次元ナノ構造体では量子化電気伝導や金属-絶縁体転移等の電子物性が発現する。単分子接合はこれらの一次元物質としての物性に加え、金属-分子界面における電荷移動や電荷移動の結果形成される双極子による電子状態の変化が期待でき、バルク系とは全く異なる電子物性を持つことが期待できる。近年、単分子接合の電気伝導度計測法が確立され、単分子接合の電子輸送特性については明らかになりつつある。しかし、単分子接合の物性は接合構造や電子状態に強く依存するにもかかわらず、従来の多くの研究では電気伝導度のみが計測され、単分子接合の構造を特定する手法は超高真空中における非弾性トンネル分光法等限られたものであった[J. Phys. Chem. Lett. 2010, 1, 3520, 他]。

我々は単分子接合が金属ナノギャップに一分子が捕捉された構造を持っており、局在プラズモン共鳴により光増強場が形成され、表面増強ラマン散乱の観測に最適であることに着目し、単分子接合における表面増強ラマン散乱(SERS)の観測を試みた[J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 1294]。しかし詳細な SERS 増強機構の解明が進んでいないため、単分子状態における SERS スペクトルの解釈には曖昧さが存在する。一方、単分子状態の SERS 計測時に単一分子の電子状態に関する知見が不足している。SERS スペクトル解釈の曖昧さと単分子接合の電子状態の曖昧さは単分子接合の物性解明の障害であった。

### 2. 研究の目的

本研究では金属ナノギャップ間に誘起される局在プラズモン共鳴によって形成される光増強場を利用して単分子接合の物性解明を行う。まずは、規定されたナノ構造体を用いて SERS 増強機構に関する知見の収集を目指す。微細加工技術により作製した構造が規定された金ナノ二量体構造を用いて、光増強場により引き起こされる局所光学現象を観測する。局所光学現象である SERS に着目し、金属ナノ構造体の形状を規定することにより光増強場の大きさを規定した状態における SERS の増強機構の解明を目指す。得られた知見を単分子接合に還元し、単分子接合における SERS 計測を目指す。電子状態に関する知見を得るために電流-電圧( $I$ - $V$ )計測に着目する。 $I$ - $V$ 計測と SERS 計測と組み合わせることにより単分子接合の接合構造と電子状態を解明し物性解明を試みる。

### 3. 研究の方法

まず電子線描画及び、リフトオフにより  $80 \times 80 \times 40 \text{ nm}^3$  の直方体からなるシリコン基板上に金ナノ二量体構造を作製した。ナノ二量体のギャップサイズをそれぞれ  $10 \text{ nm}$ -  $40 \text{ nm}$  に変化させた。ナノ二量体のギャップサイズは電子顕微鏡により測定した。ギャップサイズを計測し、光増強場の大きさを規定した状態で SERS 計測を行った。

単分子接合の作製には Mechanically controllable break junction (MCBJ)法を用いた。MCBJ法では弾性の優れた基板上に単一分子を架橋させるための電極を作製する。弾性基板を押し曲げることで、電極の中心部分を破断させ、中心部分に形成される金ナノギャップに分子を架橋させることにより単分子接合を作製する。本研究では絶縁を施したリン青銅基板上にポリイミドを塗布し、その上に、電子線描画及びリフトオフにより金電極を作製した。酸素プラズマエッチングによりポリイミドを除去し、電極中心部に中空のナノブリッジ構造を作製した。金電極上に標的分子を吸着させた状態で、リン青銅基板をピエゾ素子により三点曲げの要領で押し曲げ、金ナノ接合の自己破断過程に形成される単分子接合の  $I$ - $V$ と SERS を室温・大気中において連続的に計測した。表面増強ラマン散乱には日本分光製の顕微ラマン装置を用い、 $785 \text{ nm}$  の励起光を用いた。

### 4. 研究成果

(規定された金ナノ構造体を用いた SERS 増強機構の解明)

構造を規定した金ナノ二量体における SERS 計測について、まず金ナノ二量体に 1,4-ベンゼンジチオール分子を吸着させ、SERS スペクトルを計測した。ベンゼン環の環呼吸振動、CC 伸縮振動、及び CS 振動モードが観測された。ギャップ間隔を変化させてそれぞれの振動モードの強度のギャップ間隔依存性を見積もった所、SERS 強度はギャップ間隔が増大するに従い急峻に減少し、ギャップ間隔により SERS 増強率が変化することを確認した。次に 4-アミノベンゼンチオールについて同等の計測を行ったところ同様にピーク強度が減衰した。ピーク強度から SERS 増強率を算出し、指数関数でフィッティングを行った所、ギャップ間隔に依存した増強率の減衰定数は分子種に依存しなかった。従って SERS 増強率のギャップ間隔依存性はギャップ間隔が変化することに由来した金ナノ構造体の電磁気学的性質によるものであることが示され、ギャップ間隔により電磁気学的な因子を制御できることが示された。一方、同じ  $\nu_{7a}$  モードについてアミノチオフェノールとベンゼンジチオールについて比較を行った所 SERS 増強率はアミノチオフェノールの方が大きな値を示した。アミノチオフェノールとベンゼンジチオールの HOMO-LUMO ギャップはアミノチオフェノールの方が小さく、振電相互作用を介した HOMO-LUMO 遷移を利用した光誘起電荷移動遷移がアミノチオフェノールの方が誘起されやすいためであると考えられる。以上より、電磁気学的な寄与を明らかにした上で SERS における電荷移動効果に

ついて観測することに成功した。また、規定されたナノ構造体を用い、プラズモン共鳴により生成される“Hot Electron”によって引き起こされる光誘起化学反応を観測することができた。ローダミン B 分子やニトロベンゼンチオール分子においてプラズモン誘起光化学反応における光増強場の影響についても研究を展開することができた。

次に単分子接合において  $I$ - $V$  計測を用いた SERS 計測を行った。金ナノ接合に  $C_{60}$  分子を吸着させ金ナノ接合の自己破断過程における  $I$ - $V$  と SERS の計測を連続的に行った所、 $C_{60}$  単分子接合に相当する電気伝導度において振動モードを観測した。振動モードの振動エネルギーはバルク状態に比べ、低エネルギー側にシフトした。分子の吸着により、 $C_{60}$  分子内の結合軌道の電子が遷移することにより結合次数が低下し振動エネルギーが減少したと考えられる。また、 $C_{60}$  分子ではバルク状態では禁制な SERS 固有の振動モードが観測された。 $C_{60}$  が電極に捕捉された状態である事を確認した。次に接合状態を保持し、連続的に電気伝導度と SERS を計測したところ、電気伝導度の値が異なる二つの状態間で遷移した。各状態における  $I$ - $V$  曲線をランダウアー及び、ブライト・ウィグナー式を用いてフィッティングを行い、分子の軌道エネルギーとフェルミエネルギー差 ( $E$ ) 及び、分子と金の軌道間の重なりに対応するカップリング値を見積もった。 $I$ - $V$  計測から見積もられるカップリング値と対応する SERS 計測から得られる振動エネルギーの相関図を作成すると、 $C_{60}$  はカップリング値の違う二つの状態が存在することが示唆された。カップリング値の大きな状態はカップリング値の小さい状態に比べ、振動エネルギーが低エネルギー側にシフトした。カップリング値に依存した振動エネルギーは金-フラーレン間の相互作用が変化に由来していると考えられる。カップリング値が大きい状態では金-フラーレン間の電子移動が促進され、反結合軌道に存在する電数の数が結合軌道に存在する電子数に比べ増加する。このように  $I$ - $V$  計測から得られた電子状態に関する情報から SERS スペクトルから得られた振動情報を説明することができた。以上より、フラーレン分子接合における状態遷移は金属分子間相互作用の異なる二つの結合状態に由来していることが分かった。このほかにも電荷移動効果が顕著に表れる振動モードの SERS 強度変化と相互作用の関連等、単分子接合における SERS 計測について研究成果を得た。

以上より構造の規定された金ナノ構造体を用いた SERS 計測によりナノギャップにおける局所光学現象を開拓し、SERS における電荷移動効果の影響を観測することに成功した。また  $I$ - $V$  計測と SERS を組み合わせることにより単分子接合における、金属-分子間相互作用の異なる状態の検出に成功した。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 7 件)

1. **S. Kaneko**, S. Watanabe, S. Kasai, T. Nishino, K. Tsukagoshi, M. Kiguchi, “Bias Voltage Induced SERS Enhancement on the Single Molecule Junction”, *J. Phys. Chem. C*, 123, 6502-6507, (2019). doi: 10.1021/acs.jpcc.8b11595, 査読有.
2. **S. Kaneko\***, S. Watanabe, S. Kasai, T. Nishino, K. Tsukagoshi, M. Kiguchi, “Near-infrared-light-induced decomposition of Rhodamine B triggered by localized surface plasmon at gold square dimers with well-defined separation distance”, *AIP Advances*, 9, 035153, (2019). doi: 10.1063/1.5093763, 査読有.
3. S. Watanabe, **S. Kaneko\***, S. Fujii, T. Nishino, S. Kasai, K. Tsukagoshi, M. Kiguchi, “Gap width-independent spectra in 4-aminothiophenol surface enhanced Raman scattering stimulated in Au-gap array”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56 065202(1-3), (2017). doi: 10.7567/JJAP.56.065202, 査読有.
4. S. Kobayashi, **S. Kaneko\***, S. Fujii, T. Nishino, K. Tsukagoshi, M. Kiguchi, “Dependence of Stretch Length on Electrical Conductance and Electronic Structure of the Benzenedithiol Single Molecular Junction”, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 16, 137-141, (2018). doi:org/10.1380/ejsnt.2018.145, 査読有.
5. **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, 1229-1233, (2017). doi: 10.1002/cphc.201700173, 査読有.
6. **金子哲**, 木口 学, “単一分子の表面増強ラマン散乱”, 日本物理学会誌, 72, 328-333, (2017). doi: 10.11316/butsuri.72.5\_328, 査読有.
7. **金子哲**, “表面増強ラマン散乱を活用した単分子接合における分子吸着構造の解明”, 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌, 28, 202-207, (2017). 査読無.

[学会発表](計 9 件)

1. **S. Kaneko**, “Recognition of the molecular adsorption site for single-molecule junctions”, International Symposium on Molecular Science 2019 Tokyo (Japan) 2019/3/28 (Invited).
2. **S. Kaneko**, S. Watanabe, S. Kasai, K. Tsukagoshi, M. Kiguchi, “Plasmon-induced photoreaction of 4-nitrobenzenethiol utilizing well-defined metal nanostructures”, A3 Joint Seminar 2019 Atami (Japan) 2019/1/18 (Invited).
3. **金子哲**, 渡部修平, 葛西伸哉, 塚越一仁, 木口学, “規定された金ナノギャップにおけるニトロチオフェノールの光還元反応”, 日本化学会第 99 春季年会 甲南大学 (岡本キャン

パス) 2019/3/19.

4. 安楽岡浩司, **金子哲**, 塚越一仁, 木口学, “1,4-ベンゼンジチオール単分子接合における振動エネルギーの印加電圧依存性”, 日本化学会第 99 春季年会 甲南大学 (岡本キャンパス) 2019/3/19.
5. **金子哲**, 村井大午, 小本祐貴, 藤井慎太郎, 中村恒夫, 木口学, “単分子接合における吸着サイトを認識可能な分光法の開発”, 2018 年日本表面真空学会学術講演会, 神戸 2018/11/21 (招待講演).
6. **金子哲**, 塚越一仁, 木口学, “C60 単分子接合における架橋構造変化の観測”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場 2018/9/21.
7. **金子哲**, 葛西伸哉, 塚越一仁, 木口学, “構造が規定された金属ナノ構造体を利用したプラズモン誘起色素分解反応”, 第 65 回 応用物理学会 春季学術講演会, 東京, 早稲田大学 西早稲田キャンパス 2018/3/19.
8. 渡部修平, **金子哲**, 葛西伸哉, 塚越一仁, 木口学, “制御された金属ナノ構造体を用いた二置換ベンゼンの SERS 増強における化学効果の影響”, 第 65 回 応用物理学会 春季学術講演会, 東京, 早稲田大学 西早稲田キャンパス 2018/3/19.
9. **金子哲**, “表面増強ラマン散乱を活用した単分子接合における界面構造の解明”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡 2017/9/5 (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:  
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:  
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1)研究分担者

該当なし

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号(8桁):

(2)研究協力者

該当なし

研究協力者氏名:

ローマ字氏名:

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。