

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月15日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750001

研究課題名（和文） 金属-分子-金属接合における量子論的振る舞いに基づく光学および電気特性の研究

研究課題名（英文） Optical and electric properties of metal-molecule-metal junctions

研究代表者

池田 勝佳（IKEDA KATSUYOSHI）

北海道大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：(#&S\$, ~)

研究成果の概要（和文）：金属-分子-金属接合の光学・電気特性の解明に向けて、金属ナノギャップの示すプラズモン共鳴と金属間に挟まれた分子の導電性の関係を理解することを目標に、金属表面を原子レベルで制御した単結晶基板表面に高配向な分子膜を作成することで物理化学的に精密な界面構造作成と金属ギャップ間隔制御に成功した。その結果、ギャップ間隔が1 nm程度の非常に近接した状態では電子がギャップを通り抜けるトンネル効果が光学特性に影響することを確認した。

研究成果の概要（英文）：To obtain information of optical and electric properties of metal-molecule-metal junctions, plasmon resonances of metal nanogap structures have been measured by alternating molecular spacers with different thickness and conductivities. In this project, the gap distance in the nanogap structures was precisely controlled by the use of single crystalline metal substrates. It was experimentally confirmed that the optical property of the metal nanogap system was significantly affected by tunneling effects via the molecular layer.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：プラズモン、コンダクタンス、自己組織化単分子膜、ラマン、界面

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ構造の示すプラズモン共鳴現象は、新しい光制御技術として近年注目を集めており、光化学反応の高効率化などへの応用が期待されている。プラズモン共鳴自体は古くから知られている現象であるが、ナノテクノロジーの進展によってナノ構造を自在に作れるようになったことで再び脚光を浴びて

いるといえる。プラズモン共鳴の理論的取り扱いにおいては、古典的なマクスウェルの電磁気学をベースに FDTD などの数値シミュレーションによってその光学特性を予測する方法が盛んである。しかし、近年になって金属間距離が非常に近い領域では、トンネル効果によってそのプラズモン共鳴特性が影響を受けるとの理論的指摘がなされるよう

になってきた。実験的には、ナノメートル以下の微小な金属間隙を精密に制御してナノ構造を作成することは未だ困難であり、実験的な証拠は定性的かつ限定的という状況であった。トンネル効果が金属ナノ構造の光学特性に影響するのであれば、分子が金属間に挟まれた系では、分子の電気伝導性によって全体の光学特性が大きな影響を受けることになり、分子エレクトロニクスの基本ユニットである金属-分子-金属構造の電気・光学的性質の予測・制御において重要な知見となるものと期待される。

2. 研究の目的

本研究では、金属-分子界面構造を精密に制御することで金属ナノ構造の間隙制御をナノメートル以下の精度で行い、そのプラズモン共鳴特性を調べることで、その光学特性に間隙距離が与える影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

従来のプラズモン研究における金属ナノギャップ構造の構築では、リソグラフィによって金属ダイマー構造を構築し、そこに分子を導入する方法が取られていた。しかし、この手法ではダイマー間隙の距離をナノメートル以下の精度で精密に制御することは困難であり、また、界面原子配列の制御も困難であった。そこで本研究では、原子レベルで表面構造を規制した金単結晶表面に高配向の有機単分子膜を構築し、その表面に均一粒径の金ナノ粒子を吸着させることで、物理化学的に界面制御された金-分子-金接合を構築した。この時、基板金属の面方位を変えることによって、金属-分子相界面の幾何・電子状態を系統的に変えることが可能である。また、金属間距離が単分子膜の厚さで精密に規定される。構築した金属ナノギャップ構造の光学特性評価は、表面増強ラマン散乱の測定によって行った。

4. 研究成果

(1) 界面構造を制御した金属-分子-金属接合の形成

単結晶金属基板として Au(111) を利用し、高配向な分子膜としてメチルベンゼンチオールの自己組織化膜を利用し、物理化学的に界面を規定した金属-分子-金属接合を作成した例を図1に示す。基板のSTM像が示すように、単原子高さのステップ・テラス構造が確認できるような構造規制表面を持つ基板金属表面であり、そこに構築した単分子層も2次元配列をしていることがSTM像で確認される。一方の Au ナノ粒子側の表面構造は最安定な(111)が優勢であり、Au(111)-チオール分子-Au(111)接合が形成されているとい

える。ナノ粒子側の表面構造規制にはまだ改善の余地があるが、本研究の目的である光学特性の評価においては、各ナノ粒子のサイズが均一かつ分子膜上に分散して吸着していることが重要であり、SEM像の観察から実験に必要な吸着状態が実現されていることが確認できる。このように金属基板に金属ナノ粒子が近接した系では、そのプラズモン共鳴特性が金属間距離とナノ粒子の直径に依存する。したがって、ナノ粒子サイズと分子層厚みを系統的に変えてそのプラズモン共鳴特性を調べることで、金属間のトンネル効果の寄与や分子層の電気伝導特性の影響を調べた。また、基板側の金属として、各種面方位をもつ Au(hkl) 基板を用いた比較も行い、界面の幾何・電子状態が及ぼす影響についても検討した。

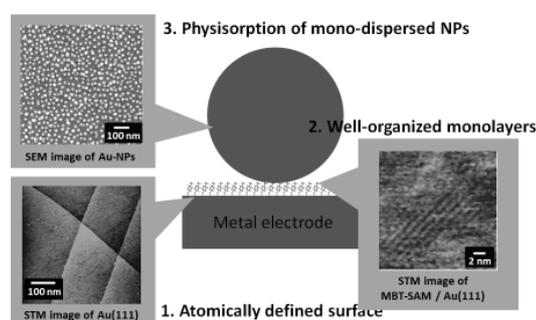


図1. 物理化学的に界面構造を規定した金属-分子-金属接合形成

(2) 金属面方位による界面電子状態の違いと光学散乱特性への影響

作成した金属-分子-金属接合の光学特性を調べるために、そのプラズモン共鳴に一致する波長で励起した際に観測される表面増強ラマン散乱の増強度測定を行った。増強度を正確に見積もるには、吸着分子密度と電場増強の生じるホットスポット密度が分かっている必要があり、従来の実験では正確な見積もりは困難であった。本実験では、単結晶金属上の高配向チオール単分子層を用いていることから、チオールの還元脱離を利用する電気化学的手法によって、各基板表面の吸着分子量を精密に求めることが出来る。また、ホットスポットは各ナノ粒子直下に生じることから、SEM観察からナノ粒子吸着密度を求めることによって正確に評価可能である。このようにして、表面増強ラマン散乱における信号増強度を規格化し、Au(111)とAu(100)の基板において両者を比較した(図2)。分子層がメチルベンゼンチオール(MBT)の場合には、基板面方位による増強度の違いは確認されなかった。各面方位で分子の吸着量に違いがみられたことから、両者の増強度が一致したことは規格化の方法論がうまくいっていることを意味している。次に分子層をアミノベンゼンチオール(ABT)に変えて同様測定

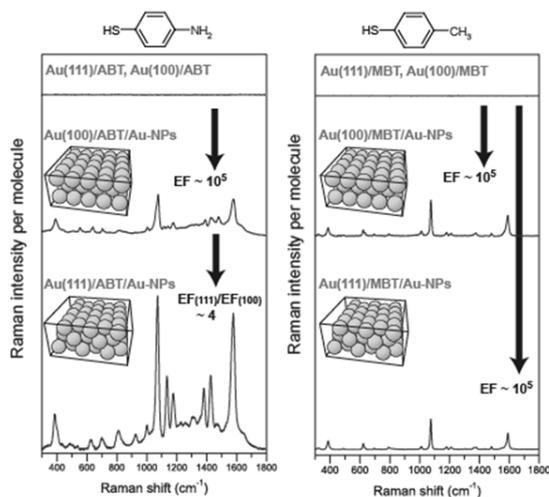


図 2. Au(111)と Au(100)における表面増強ラマン散乱の信号増強度の比較

をしたところ、明白な面方位依存性が確認された。Au(100)では MBT とほぼ同じ増強度であることから、Au(111)でのみ特異的に大きな増強度を示していると解釈でき、その原因はスペクトル形状の特徴も考慮すると界面電子状態の影響であると考えられる。つまり、増強度がほぼ同じであった 3 種類の試料においては、純粋にプラズモン共鳴に起因する電場増強効果が信号の増強に寄与しているのに対して、Au(111)/ABT/Au 構造では金属-

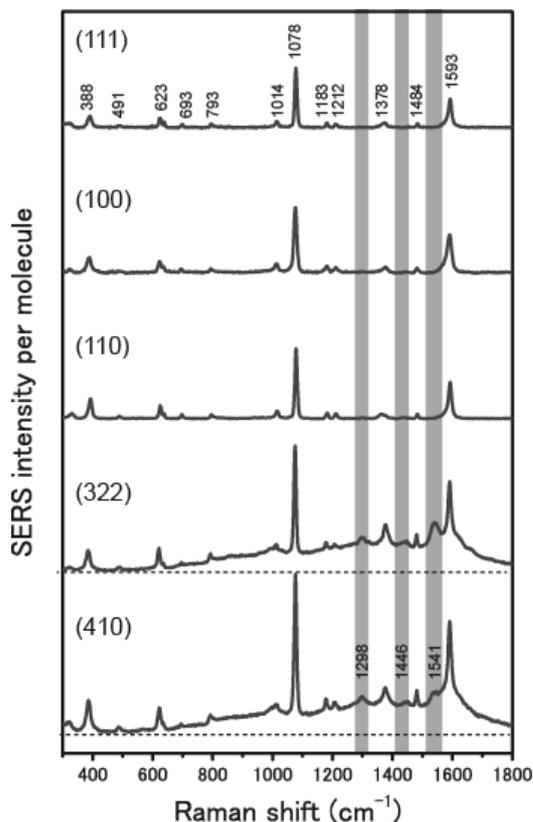


図 3. 各種基板面方位において MBT 分子層の表面増強ラマン散乱を相対比較した結果

分子間の電荷移動共鳴も寄与していると考えられる。界面電子状態に違いが生じた理由は、アミノ基とメチル基の電子供与性の違いが分子の HOMO/LUMO 位置をシフトさせる効果と基板表面電子状態の違い、吸着分子量の違いによる界面電気 2 重層の違いなどの複合要因によると推定される。

Au(111)と Au(100)では非共鳴であった MBT について、更に他の面方位に対する実験も行った。その結果、(322)や(410)のような高指数面で増強度が共鳴的に大きくなることが明らかになった (図 3)。このように、金属-分子-金属構造の示す光学現象が、界面電子状態の影響を顕著に受けることが実験的に初めて示された。

(3) 金属ギャップ間隔による光学特性変化
金属基板-分子層-金属ナノ粒子構造においては、そのプラズモン共鳴特性が金属ナノ粒子の直径と分子層厚さによって決まると考えられる。そこで、まず分子層厚さ一定でナノ粒子サイズを変えた場合について、信号増強度の比較を行った (図 4)。金属間距離を決める分子層には、4,4'-terphenyl diisocyanide を用いた。膜厚はエリプソメトリ測定から 1.6 nm と求められた。図 4 に示すとおり、ナノ粒子直径が 20 nm から 60 nm へと徐々に大きくなるにつれて、増強度が指数関数的に増大した。これは、粒子径が大きくなることで基板金属との電磁気相互作用が増大し、プラズモン共鳴による光局在電場が大きくなったことを意味している。

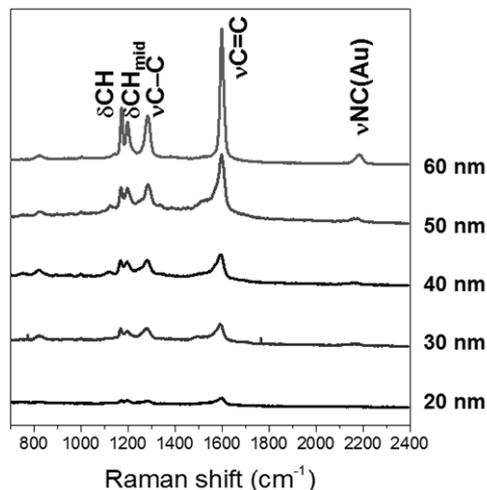


図 4. 金属間距離を 1.6 nm に固定し、ナノ粒子直径を変えた際の信号増強度比較

同様の実験において、より広い波長領域で散乱光検出を行うと、金属ナノ構造の共鳴スペクトルを反映した形状の背景光シグナルを得ることが出来る。図 5 は、分子鎖長 0.8 nm の分子層にて金属間ギャップを設けたナノ

構造において、2種類のナノ粒子径に対する共鳴ピーク位置を比較した結果である。ピーク位置比較のため、信号強度は規格化されている。ナノ粒子直径が大きい方が、共鳴ピークが長波長シフトしており、基板との強い電磁気相互作用が働いていることが確認できる。次に、ナノ粒子サイズを直径20 nmに固定して異なる分子鎖長で比較した結果が図6である。金属間距離が短い方で共鳴ピークが短波長化しているが、これは古典的な電磁気学から予想される結果と逆である。すなわち、金属間距離が短い方が基板金属とナノ粒子間の電磁気相互作用が強くなるため、従来の理論的取り扱いではプラズモン共鳴が長波長シフトする。しかし、金属間距離が1 nm以下に近接したことでトンネル現象が影響を及ぼし、電場局在度が低下したと考えることが出来る。

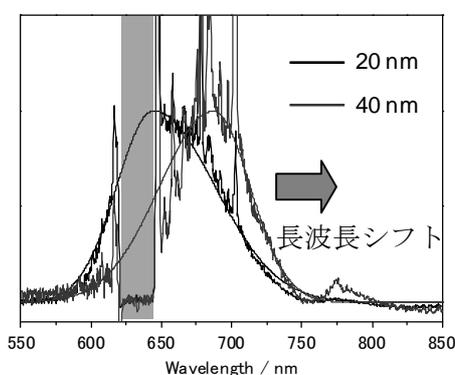


図5. Au(111)/MBT/Au 構造におけるプラズモン共鳴スペクトルの比較

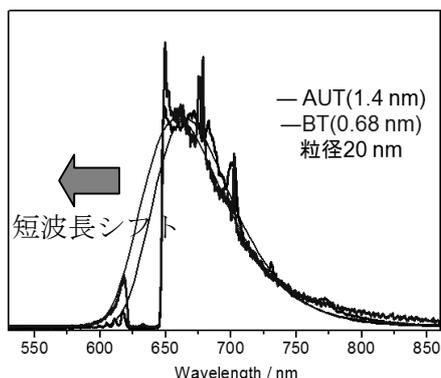


図6. Au(111)/SAM/Au 構造におけるプラズモン共鳴スペクトルの金属間距離依存性

(4) まとめ

以上本研究では、金属-分子層界面の構造を原子レベルで制御することによって、物理化学的な界面特性が金属-分子-金属接合における電気・光学特性に与える影響を実験的に観測することに成功した。金属-分子界面

における電子共鳴の程度がナノギャップにおける光散乱過程に大きな影響を与えたほか、金属間距離が1 nm以下の近接領域においては、電子のトンネル効果によって金属間の電磁気相互作用が弱まるということも実験的に確認された。これらの結果は、プラズモンを利用する光化学において、界面の物理化学的性質が重要な役割を果たすことを示すとともに、将来の分子エレクトロニクスにおける金属-分子-金属接合の設計・解析において量子効果を考慮する必要性を実証した結果と言える。

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8件)

- ① K. Ikeda, K. Uosaki, Optical antenna for photo-functional molecular system, *Chem. Euro. J.*, 18, 1564-1570 (2011) (査読有)
DOI: 10.1002/chem.201102013
- ② K. Ikeda, Spectroscopy and photo electrochemistry of organic monolayers within sphere-plane gold nano-gaps, *Electrochemistry*, 79, 768-772 (2011) (査読有)
- ③ K. Ikeda, S. Suzuki, K. Uosaki, Crystal face dependent chemical effects in surface enhanced Raman scattering at atomically defined gold facets, *Nano Lett.* 11, 1716-1722 (2011) (査読有)
DOI:10.1021/nl200251a
- ④ K. Ikeda, J. Sato, K. Uosaki, Surface-enhanced Raman scattering at well-defined single crystalline faces of platinum-group metals induced by gap-mode plasmon excitation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 221, 175-180 (2011) (査読有)
DOI:10.1016/j.jphotochem.2011.02.022
- ⑤ 池田勝佳, 界面構造を規制したプラズモニック光化学, *月刊 化学工業*, 62(5), 1-6 (2011) (査読無)
- ⑥ 池田勝佳, 原子・分子レベルで制御された金属-有機分子界面におけるプラズモニック光化学, *Molecular Science*, 5, A0040 (2011) (査読有)
- ⑦ 池田勝佳, 構造規制界面におけるプラズモニック光化学, *化学と工業*, 63(6), 488 (2010) (査読有)
- ⑧ 池田勝佳, 魚崎浩平, 金属単結晶表面での増強ラマン分光, *光化学*, 41(1), 10-14 (2010) (査読無)

〔学会発表〕(計 28 件)

- ① 池田勝佳, 電位制御下における単結晶金属-吸着分子界面のギャップモード増強ラマン観察, 電気化学会第 79 回大会, 2012/3/29, アクトシティ浜松 (浜松市)
- ② 内山紗里, VIII B 族金属を用いたナノ構造基板作成とそのプラズモン共鳴特性の評価, 日本化学会第 92 春季年会, 2012/3/27, 慶應義塾大学 (横浜市)
- ③ 木村 文, 金単結晶電極上における自己組織化単分子膜の in-situ ギャップモード増強ラマン観察, 日本化学会第 92 春季年会, 2012/3/25, 慶應義塾大学 (横浜市)
- ④ 内山紗里, 白金族の金属を用いたナノ構造基板作成とそのプラズモン共鳴特性の評価, 化学系学協会北海道支部 2012 年冬季研究発表会, 2012/1/31, 北海道大学 (札幌市)
- ⑤ 池田勝佳, 異種原子層修飾単結晶金属電極表面でのギャップモード SERS 分光, 第 31 回表面科学学術講演会, 2011/12/16, タワーホール船堀 (東京都)
- ⑥ K. Ikeda, Plasmonic Nanoantenna-Induced SERS Spectra at Atomically Defined Catalytic Pt-Group Metal Surfaces, 220th ECS Meeting, 2011/10/12, Boston Convention Center (USA)
- ⑦ 池田勝佳, 表面増強ラマン散乱における金属-分子界面の問題, 2011 年度分光学会北海道支部会シンポジウム (招待講演), 2011/10/6, 北海道大学 (札幌市)
- ⑧ 池田勝佳, 原子・分子レベルで制御された金属-有機分子界面におけるプラズモニック光化学, 第 5 回分子科学討論会 (招待講演), 2011/9/20, 札幌コンベンションセンター (札幌市)
- ⑨ 田邊昌大, 構造規制電極界面での酸素還元反応機構の検討, 第 5 回分子科学討論会, 2011/9/22, 札幌コンベンションセンター (札幌市)
- ⑩ K. Ikeda, Sphere-plane coupled gap-mode enhanced Raman spectroscopy at well-defined catalytic metal surfaces, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2011/9/15, 朱鷺メッセ (新潟市)
- ⑪ 池田勝佳, 構造規制された電極触媒表面におけるギャップモード増強ラマン観察, 2011 年電気化学秋季大会, 2011/9/10, 朱鷺メッセ (新潟市)
- ⑫ 池田勝佳, プラズモニックな金属ナノギャップ構造における光誘起電子移動およびエネルギー移動, 2011 年光化学討論会, 2011/9/6, 宮崎観光ホテル (宮崎市)
- ⑬ K. Ikeda, Crystal face dependent SERS spectra at atomically defined metal facets, ACS 242nd National Meeting, 2011/8/30, Colorado Convention Center (USA)
- ⑭ 池田勝佳, 構造規制電極におけるプラズモニクス, 第 27 回ライラックセミナー・第 17 回若手研究者交流会 (招待講演), 2011/6/18, おたる自然の村 (小樽市)
- ⑮ 池田勝佳, 電極触媒および光機能性分子修飾電極におけるプラズモン共鳴の利用, 統合物質創製化学推進事業第二回若手研究会 (招待講演), 2011/5/28, 休暇村支笏湖 (苫小牧市)
- ⑯ K. Ikeda, Plasmonic enhancement of photo-energy conversion in organic monolayer system, 219th ECS Meeting (招待講演), 2011/5/2, Montreal Convention Center (Canada)
- ⑰ 池田勝佳, 白金族原子層で被覆した単結晶金電極表面のギャップモード増強ラマン観察, 電気化学会第 78 回大会, 2011/3/29, 横浜国立大 (横浜市)
- ⑱ 池田勝佳, ギャップモードプラズモン共鳴を利用した光誘起電子移動の高効率化, 日本化学会第 91 春季年会, 2011/3/28, 神奈川大 (横浜市)
- ⑲ K. Ikeda, Gap-mode plasmon enhanced Raman scattering spectroscopy for in-situ observation of atomically smooth single crystalline metal electrode surfaces, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010/12/16, シェラトンワイキキ (アメリカ)
- ⑳ 池田勝佳, 構造規制表面におけるギャップモードプラズモン励起と高感度分光および高効率光電変換への応用, 日本分光学会 高感度表面・界面部会 第 3 回シンポジウム (招待講演), 2010/12/3, 産総研つくばセンター (つくば市)
- ㉑ 池田勝佳, ギャップモードプラズモン励起による金および金単結晶電極表面でのラマン分光, 第 30 回表面科学学術講演会, 2010/11/5, 大阪大 (吹田市)
- ㉒ K. Ikeda, Gap-mode plasmon enhanced Raman scattering at atomically smooth surfaces of gold and platinum single crystals, Symposium on Advanced

- Spectroscopy: The Spectroscopical Society of Japan* (招待講演), 2010/10/8, 北海道大 (札幌市)
- 23 池田勝佳, 光機能性有機超薄膜におけるプラズモニック光ナノアンテナの利用, 第4回分子科学討論会, 2010/9/15, 大阪大 (豊中市)
- 24 池田勝佳, プラズモニック光ナノアンテナを利用した単分子修飾電極における高効率光電変換, 2010年光化学討論会, 2010/9/8, 千葉大 (西千葉)
- 25 K. Ikeda, Gap-mode plasmon enhanced photo-energy conversion at well-defined metal-molecular interfaces, *International Conference on Electrified Interfaces (ICEI2010)* (招待講演), 2010/6/25, Geneva (USA)
- 26 池田勝佳, 構造規制界面におけるプラズモニック光化学の展開, 分子研研究会「プラズモン増強光電場の分子科学研究への展開」(招待講演), 2010/6/18, 分子科学研究所 (岡崎市)
- 27 池田勝佳, 構造規制界面におけるラマン散乱および光電変換のプラズモン増強, 「光-分子強結合反応場の創成」領域および「半導体における動的相関電子系の光科学」領域合同シンポジウム, 2010/5/27, 日本科学未来館 (東京都)
- 28 K. Ikeda, Plasmon-assisted photo-energy conversion in organic monolayer system, *217th Electrochemical Society Meeting* (招待講演), 2010. 4. 27, バンクーバー (カナダ)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://pcl.sci.hokudai.ac.jp/groups/kikeda/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池田 勝佳 (IKEDA KATSUYOSHI)

北海道大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号: 22750001

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし