

1. 氏 名	金子 哲
2. 所属機関	東京工業大学理学院化学系
3. 研究題目	光増強場を利用した単一分子界面構造の特定と制御
4. 研究の目的:	本研究では金属ナノギャップ中で規制される近接場光を活用することで、電極金属に接続された分子の接続構造 <i>in-situ</i> で解明し、更に、近接場光を活用した原子移動によりその構造制御による電子輸送特性の制御を目的とする。 単一分子に素子機能を付与した分子素子は、素子サイズが減少による集積密度の飛躍的向上が期待できるため注目されてきた。しかし、スイッチとしての素子性能は現在利用されている素子に比べるとはるかに劣るものである。その要因として(i)室温での動作では分子が架橋した状態の分子の接続構造が決定できず適切な評価ができないこと、(ii)金属-分子間相互作用により分子が本来の特性を発現できていないこと、の二点が重要であると考えられる。そこで、<u>本研究では振動分光法と電子輸送計測の融合計測により物性と接続構造を対応付け、物性の起源となる接続構造を特定し、局所光による分子接合の構造制御による電子輸送特性の制御を目指した。</u>これにより、将来的には新たなスイッチ素子の開発を端緒に分子接合の構造的特性を活用した光スイッチやセンサーへと研究を展開することを目的とする。

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):
上記に列挙した単分子接合に関する二つの課題に対して、(i) 分子スイッチの開拓、(ii)電気伝導度と接合構造の対応関係の解明、(iii) 原子操作による電子輸送特性の制御の 3 段階について分けて研究を遂行した。 (i) 分子スイッチの開拓では種々の分子接合をナノギャップに架橋させ電気伝導度特性を評価し、光応答性について検証した。分子接合の作製は Mechanically controllable break junction(MCBJ)法を用いた。MCBJ 法では微細加工技術により電極の中心部分に中空ブリッジ構造を施した電極を作製した基板を押し曲げることで電極の中心部分を破断させ、ナノギャップを作製する。piezo素子を用いて基板の湾曲を制御する事でナノギャップのサイズをサブ nm スケールで制御することが可能である。まずは、この手法を用いて種々の分子接合を作製し、電気伝導度が高く光応答性を示す分子接合を作製する。主に C₆₀ 分子等の π 電子を持つ分子と、弱い相互作用による二量化作用が期待されるナフタレン誘導体等について分子接合を作製し、電気伝導度の計測と光応答性を検討した。 (ii) 電気伝導度と接合構造の対応関係の解明では、作製した分子接合に対して表面増強ラマン散乱 (Surface-enhanced Raman scattering; SERS)と電気伝導度計測を組み合わせることにより、電子輸送特性の接合構造依存性を明らかにした。特に二量体の形成が期待されるナフタレン誘導体分子に対して計測を行い、二量体形成時の電気伝導度の特定を試みた。 (iii) 原子操作による電子輸送特性の制御では、局在型プラズモン共鳴により近接場を用いた電極原子の移動による接合構造の制御を試みた。種々の分子接合に対して計測を行い、光照射による電極構造の変化により単分子接合の電子輸送特性の制御を試みた。

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

前述した項目(i)から(iii)までを一貫して行うことにより、光照射による構造変化と電子輸送特性を対応付けることができ、光照射により分子接合の電気伝導度が制御しうることを見出すことができた。

まず接続構造の特定に関してナフタレンチオール分子を用いた計測で特に顕著な成果を得ることができた。 π - π 相互作用を介して形成された π スタック二量体は、その重なり方による量子干渉効果の発現や分子認識のモデル系として注目を集めている。しかし、単一の π スタック二量体を検出しその電子輸送特性を実験的に評価することは困難であった。そこで、表面増強ラマン散乱(Surface-enhanced Raman scattering; SERS)と電流計測により π スタック二量体の電子輸送特性の解明を試みた。

二量体の作製には Mechanically controllable break junction 法を活用した。弾性の優れた基板上に微細加工により金ナノ電極を作製した。ナフタレンチオールのエタノール溶液を電極上に滴下した後、エタノールを揮発させ、ナフタレンチオールの分子膜を作製した。基板を湾曲し、金電極を破断した際に形成されるナノギャップにナフタレン分子が架橋された際の電気伝導度変化と SERS スペクトルを計測し、観測された SERS スペクトルのピークをローレンツ関数でフィッティング

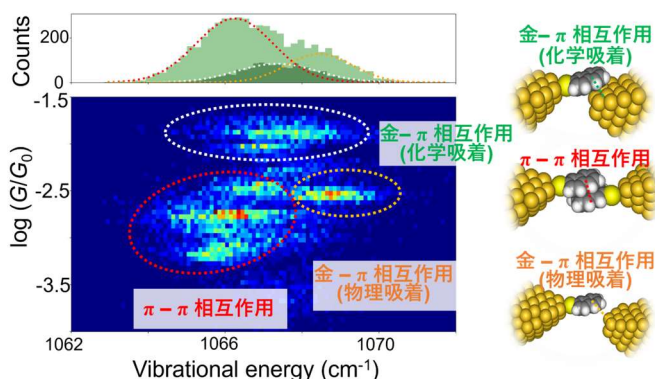


図1 SERSと電気伝導度計測による、ナフタレン単一 π スタック二量体の検出 (研究成果1より引用)。

し、対応する振動の振動エネルギーを算出した。図は電気伝導度に対する、ナフタレン環の環呼吸モードの振動エネルギーの分布である。電気伝導度では二状態であった状態が振動エネルギーの解析により、三状態に分類されることが明らかとなった。第一原理計算に基づき、ナフタレンチオールの単量体と二量体の接合構造を仮定して振動エネルギーを計算したところ、高伝導度状態の振動エネルギーはナフタレン環が電極金属に直接相互作用した状態であり、低伝導度状態のうち低い振動エネルギーを示す状態は π - π 相互作用を介して電子が輸送された状態、高い振動エネルギーを示す状態は単量体が化学結合ではなく物理的な相互作用を介して吸着した状態であることが示唆された(図1)。上記の構造モデルから計算される電気伝導度変化は観測された電気伝導度の値と良く一致しており、 π - π 相互作用に由来した電子輸送を直接検出することに成功した(研究成果1)。

また、フラーレンやピピリジン分子接合を作製し、電子操作による電子輸送特性制御も試みたところ、光照射による局所加熱効果に由来した電気伝導変化を検出し、電気伝導度の変化量は架橋分子の接続構造の影響を受けることが示唆された。以上の通り、局所光により分子接合の構造と電子輸送特性の制御に成功した。

今後、計測方法を分子検出法へと応用できるよう、分子の検出能力を向上させる。また、電極構造を改良し接合構造の安定化させることで、機能特性が安定に発現するように工夫を施し、素子開発を進める。

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

π スタック二量体は量子科学的電子輸送観測系として注目を集めていたが、その特性を評価するためには単量体が電極金属に吸着した状態と π スタック状態を区別する必要がある。本研究により単一 π スタック二量体を選別することが可能となったため、適切に π スタック二量体の電子輸送特性の評価が可能となり、 π — π 相互作用を介した電子輸送特性の解明に貢献することができた。

7.2_社会的価値:

π — π スタック二量体は分子の認識のモデル系として考えることができるため、本計測手法は分子認識機構の解明への応用が期待される。分子認識は医薬品が標的部位を識別し、効果を発現する過程では必要不可欠であるため、本手法の発展させることにより薬効発現のメカニズム解明や創薬における医薬品の試験の効率化等に貢献できる可能性がある。

7.3_研究成果:

(原著論文)

1. K. Homma, **S. Kaneko***, K. Tsukagoshi, T. Nishino* “Intermolecular and Electrode-Molecule Bonding in a Single Dimer Junction of Naphthalenethiol as Revealed by Surface-Enhanced Raman Scattering Combined with Transport Measurements” *J. Am. Chem. Soc.* **145** (2023) 15788-15795.
2. K. Homma, **S. Kaneko***, K. Tsukagoshi, T. Nishino*, “Dependence of Charge Transfer on the Adsorption Site at Metal-Molecule Interfaces: Implications for Single-Molecule Electronic Devices” *ACS Appl. Nano Mater.* **6** (2023) 8135-8140.

(解説記事)

3. **金子哲**, 本間寛治, 西野智昭 “単分子接合に特有な表面増強ラマン散乱スペクトル挙動の解明” **表面と真空** **7** (2023) 405-410.
4. **金子哲** “単分子界面の熱輸送現象解明に向けた単分子接合の接続構造解析” **伝熱** **63** (2024) 18-23.

(学会発表)

5. **金子哲** “SERS と電流計測の融合計測による単分子接合のキャラクタリゼーション” 日本物理学会 2024 年 春季大会 オンライン 2024/3/21 (**招待講演**).
6. 市川萌, **金子哲**, 塚越一仁, 西野智昭 “電気伝導度と SERS の同時計測によるベンゼンジイソシアニド単分子接合の構造解明” 応用物理学会 春季学術講演会 東京 2024/3/22.