

研究課題別評価

1 研究課題名: 電子・分子・イオンの流れを制御する金属ナノ構造

2 研究者氏名: 村越 敬

グループメンバー: 何 声太 (研究期間 平成 14 年 6 月 ~ 平成 16 年 6 月)

3 研究の狙い:

金属のサブミクロンからサブナノメートルスケールの微小単位構造、ならびに規則配列構造を形成し、電子や分子の流れを効率的に制御する系の創出を試みた。ナノメートルからマイクロメートルオーダーで構造の制御された非対称な金属微小接合や2次元の周期的超構造を電気化学的な手法によって調製し、機能発現の場とした。電子については、そのエネルギーとスピンを、分子についてはそのサイズと電荷などを認識しつつ、効率的な整流・分別を行う場を構築することを試みた。これらの知見に基づきエネルギー変換系や複数の要因が相関をもって機能を発現する系の理解を深めることを最終目的とした。

4 研究成果:

1. 電気伝導度の量子化が発現する金属微小接合形成

導電体構造が原子数個のサイズまで微小化すると、伝導に關与する電子準位が限定され、伝導度が物質に依存しない量子化した値($G_0=2e^2/h=12.9 \text{ k}^{-1}$)を有する現象、いわゆるコンダクタンスの量子化が発現する。一般的に、金属構造においてそのナノサイズレベルの構造を安定に制御してコンダクタンスの量子化を発現させることは困難である。これは、原子サイズレベルの構造を制御することが本質的に困難であることに加えて、金属の化学的反応性によりごく一部の貴金属を除いては、たとえ超高真空中などにおいても金属の清浄度が保たれないことに起因する。本研究では、溶液内にて電気化学的な手法に基づき金属の化学的な反応性を制御することにより、非常に安定にコンダクタンスの量子化が発現することが明らかとした。

窒素飽和した Pd イオンを含む電解質溶液中、印加バイアス 20 mV に保持し、接合の絶対電位を変化させて測定を行った。接合電位を正電位に保持した際には、Pd は析出せず探針、基板ともに Au が露出している。探針を降ろすと探針と基板が接触して金属の微小な接合が形成する。探針を引き上げると電流値は減少し、接合が破断される直前では電流値の量子化が観測され、接合が完全に破断すると電流は流れなくなる。接合破断直前においてコンダクタンスは不連続に減少し、量子化単位値 G_0 の整数倍付近に一定となる挙動が観測される。1000 回程度のこのような接合破断過程のコンダクタンス値からヒストグラムを描くと、量子化単位値の整数倍付近に Au の単原子接合形成にともなうコンダクタンスの量子化に起因する明瞭なピークが観測される。一方、負の電位領域にて Pd を電析した接合においてはコンダクタンスヒストグラムに明瞭なピークは観測されなかった。これは、延性が低いという Pd 接合の機械的性質を反映している。しかし、さらに析出した Pd 上への水素吸着電位領域にて測定を行うと、量子化単位値付近にピークが再び観測されようになった。これは、吸着水素により Pd 単原子接合が安定化されたことを示唆している。コンダクタンス変化の時間依存性の検証により、この様な領域においては Pd の単原子ワイアが形成されていることが示唆された。さらにこの Pd 接合の安定性は、高バイアスにおいても失われなかった。0.95 V という比較的高いバイアス下においても量子化単位値が明瞭に観測された。これは、単原子サイズの接合において 10^{10} A/cm^2 もの高い電流密度が許容されることを示しており、通常バルクサイズの金属線の許容電流密度が 10^2 A/cm^2 、超伝導材料でも 10^5 A/cm^2 程度であることを考えると非常に興味深い。この水素の吸着した Pd 単原子ワイアが非常に高い電流密度を特異的

に許容する事実は、物質の反応性を制御して微小化することにより新しい機能が発現する一例である。この他、Ag, Cu, Ni, Co, Fe, PbO₂ などについても検討を行い、それぞれ量子化の発現する条件を明らかとした。これらは、金属を変化させることで電子のエネルギーを高度に規定して系に注する接合形成に成功したことを意味する。将来は、エネルギー制御に加えて、スピン選択などへの展開が期待される。

2. 構造敏感な単層カーボンナノチューブ中の電子のエネルギー

電子のポテンシャルエネルギーを規定するには、量子化された電子準位を有し、かつそれぞれのエネルギーレベルの絶対電位が厳密に制御された分子あるいは微小構造体が必要である。上記の金属単原子ワイアはその一つであるが、同様に波動関数の閉じ込め効果により電子準位が高度に規定されている材料としては、単層カーボンナノチューブ(SWNT)が挙げられる。SWNT は、理想的な1次元系の電子構造を有し、直径とカイラリティなど構造を変化させることによりそれらの準位を任意制御することが可能である。これまでSWNTの構造に依存した電子構造、特に状態密や光学特性の詳細については多くの研究によりその特徴が明らかとなっているものの、系を構成するそれらのエネルギーレベルの絶対電位についての情報は限られており、単一個々のいわば単分子 SWNT については構造が変化しても“フェルミ準位の絶対電位は同じぐらい”との認識が大勢を占めている。よって単分子 SWNT についてその電子準位のポテンシャルエネルギーに関する情報を得ることは重要である。SWNT については、共鳴ラマン効果により単一分子の振動分光測定が可能となることが知られている。本研究では、この手法を利用して、金属電極上にて電気化学的に電位を制御した孤立単一SWNT のラマン散乱強度測定を行い、フェルミ準位の絶対電位の構造依存性を検討した。その結果、構造に非常に敏感な大きな特性変化があることが明らかとなった。上記の仕事関数の値は、ある特定の直径のSWNTは金属でいえば貴金属(Au, Ptなど)に匹敵する化学安定性を示し、また一方、より直径の太いSWNTは、励起状態においてMgやAlと同等の電子の出しやすさを示す可能性があることを示している。以上の結果は、単分子SWNTを機能単位として電子のポテンシャルエネルギーを制御する際の指針を与える。

3. 異方性を有する金属ナノドット配列構造形成と表面増強ラマン散乱活性制御

固体表面において数百 nm 以下程度のサイズ領域にある金属構造を多数同時に形成・制御し、その構造を分光測定に応用することを試みた。固体表面で形成されるポリスチレンビーズの最密充填構造をテンプレートとして調製される異方性を有する金属微粒子の2次元規則配列構造を対象として検討を行った。構造制御については、これらのサイズ領域にある金属構造に特有の光吸収を利用して光照射によって励起状態を形成すると同時に系に溶液内静電場を印加し、金属微粒子の光溶解、析出反応を制御する手法を適用することを試みた。これまでの検討によりこの手法により金属微粒子の間隙を数 nm 以下の精度をもって制御することが可能であり、特定の構造ではラマン散乱強度が10⁵程度も増強されることがわかっている。今回、直径350 nm - 1 μm のビーズを用いてガラス基板上に最密充填構造を形成した。これの配列構造の間隙に金属を蒸着することにより異方性を有する金属微粒子の2次元規則配列構造を形成した。この基板からは、単分子の検出が可能な増強がみられ、またその増強率は光電場変形法で制御することが可能であった。以上の検討により、多点同時に高感度な単分子レベルの振動分光を可能とする金属微粒子配列構造の任意構築が可能であることが示された。

4. 金属ナノゲートによる分子分別機能の発現

サブミクロンスケールの大きさを持つ微小構造体が規則的に配列した固体表面の上では、分子あるいは分子集合体の特異な運動特性を示す事が知られている。そこで、上記の規則配列金属構造を有する固体表面を用いて、数十から数百 nm のサイズ領域にある微小空間での分子集合体の展開挙動についての検討を行った。その結果、この固体基板上へ金属微小構造体の規則配列を形成させる事で脂質二分子膜の自発展開速度は遅くなり、また、形

成させた金属微小構造体の大きさに応じて展開速度を制御する事が可能である事が示された。このとき脂質膜の表面自由エネルギー変化と金属構造のサイズには、線形な相関があった。さらに膜のエネルギー変化と蛍光分子の脂質膜内での分布にも相関があった。この事実は、金属規則配列構造において、そのサブミクロンスケールの間隙を制御することにより脂質膜中分子の分別能を自在に制御することが可能となることを示している。

5 自己評価:

金属の微小構造を積極的に制御することにより、その単一構造もしくはそれらの高次配列構造が電子や分子の流れを制御する機能発現の場として利用可能となることが示された。特にこのサイズ領域では、ウエットな化学的手法による構造制御が効果的であり、単原子レベルの精度にて構造を制御することが重要であることが明らかとなった。これらの構造制御により系の電子のエネルギーが規定され、単一分子レベルの情報を得ることが可能となった。また、分子集合膜の機械的な密度変調により分子分別能を発現させることに成功した。研究当初の計画においては、これらの機能をさらに外部からの摂動によって制御し、電子のアップヒル輸送や分子の能動輸送を行うことを標榜していたが、残念ながらそこまでは至らなかった。しかし、今回見出した系では、金属微小構造とそれを取り巻く分子系において種々の特異的な相互作用が働くことがわかった。今後、系に光、磁場、電気化学ポテンシャルなどの摂動を与え、機能発現を通じて上記研究の価値を証明する必要がある。

6 研究総括の見解

上記4点の研究の内、1以外はすべてこのさきがけ研究によって新たに開始された研究である。当初概念の提案に留まり、その研究の進展方向が危惧されたが、挑戦的に新しい材料・手法・理論に取り組んだ結果、それぞれにおいて、まったく新しい、そしてオリジナルな研究成果を達成することに成功している。探索的研究の流れとなったのはやむを得ないが有効な成果である。なお、研究の最終目標である、ゆらぎを利用した粒子の整流・分別にはいずれも至っていないことは残念だが、上記成果に基づく今後の発展が大いに期待できる。

7 主な論文等:

研究成果リスト

発表論文

論文・解説など

- 1) K.-i. Okazaki, Y. Nakato, K. Murakoshi, "Absolute Potential of the Fermi Level of Isolated Single-Walled Carbon Nanotubes", *Phys. Rev. B*, **68**, 035434, (2003).
- 2) K.-i. Okazaki, Y. Nakato, K. Murakoshi, "Characteristics of Raman Features of Isolated Single-Walled Carbon Nanotubes under Electrochemical Potential Control", *Surf. Sci.*, **566-568**, 436-442 (2004).
- 3) K. Murakoshi, K.-i. Okazaki, "Electrochemical / Photochemical Potential Control of Isolated Single-Walled Carbon Nanotube in Solution", *Electrochem. Acta*, in press.
- 4) "Control Metal Nanostructure for Intense Surface-Enhanced Raman Scattering in Near-Infrared Region", K. Murakoshi, Y. Sawai, K. Ajito In *Charge Transfer Processes in Semiconductor and Metal Nanostructures*, G. Rumbles, K. Murakoshi and T. Lian, Eds.; Electrochemical Society: New Jersey; (in press).
- 5) 村越 敬, 李 晶沢, 中戸義禮, "溶液内での金属微小接合形成とその構造制御", *表面科学*, **25**, 91-97 (2004).

- 6) 岡崎健一, 村越 敬, "電子密度の制御された単一単層カーボンナノチューブの光応答", *光化学*, **35**, 110-117 (2004).

他 14報.

学会発表

国際会議招待講演

- 1) K. Murakoshi, Y. Sawal, M. Suzuki, and Y. Nakato, Structural Control of Metal Nano-dot via Photo-induced Highly Localized Reduction of Metal Ions on Surface, 203rd Meeting of The Electrochemical Society, Paris, 2003.
- 2) K. Murakoshi, and Y. Sawai, Control of Near Infrared Surface-Enhanced Raman Scattering Activity of Metal Nanostructured Film on Glass Substrate, 205th Meeting of The Electrochemical Society, San Antonio, 2004.

他 5件.

国内会議招待講演

- 1) 村越 敬, 光による金属ナノ構造形成, 電気化学会第69回大会, 仙台, 2002.
- 2) 村越敬, 太さで変わる単層ナノチューブの電子の出しやすさ, 第64回応用物理学会学術講演会, 福岡, 2003.
- 3) 村越敬, 光による金属微小構造制御と超高感度分子分光への適用, 分光学会シンポジウム「分光学の新たな展開－物質科学・生命科学への挑戦－」, 札幌, 2003.
- 4) 村越敬, 光による金属の局所析出反応制御, レーザー学会学術講演会第24回年次大会, 仙台, 2004.

他 3件.

その他の学会発表

国際 7件

国内 43件

特許

(国内)

特願2004-39100 (平成16年2月16日出願)

カーボンナノチューブの構造選択分離と表面固定

(外国)

PCT/JP2005/2085

カーボンナノチューブの構造選択分離と表面固定

受賞

第4回花王研究奨励賞 (平成14(2002)年6月6日)

「電子の流れを制御する電気化学界面ナノ構造形成」