

「分子素子実現に向けた単分子温度計測」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：金子 哲

1. 研究のねらい

本研究では一つの分子が金属間に架橋した単分子接合に着目し、分子レベルで界面構造と電子構造の解明を行い、接合における温度を計測することで、金属－有機分子－金属界面における熱輸送機構の解明に貢献する事を目的とした。

有機分子－金属界面における電子やフォノン等の輸送現象の解明は、有機半導体の動作機構を理解するうえで重要である。また、高集積化による性能向上を目指した電子素子の小型化技術の進歩は目まぐるしく、素子サイズはナノメートルオーダーに到達しつつあるため、ナノスケールでの界面における輸送現象は注目を集めている。単分子接合は単一分子を金属電極間に架橋させた構造を持つ、究極的な金属－分子－金属界面構造とみなすことができるため、その輸送特性の解明は、意義深い知見を与えると期待される。これまで主に電子輸送が着目され、極限サイズの素子開発の試行系として研究が展開され、ダイオード、スイッチ、メモリ等の機能を有する単分子接合の作製が試みられてきた。しかし、接合構造の多様性に起因する電子輸送特性の揺らぎが大きいため、特性の評価が困難であり、熱伝導性についての研究もほとんど行われて来なかった。そこで、本研究では単分子接合の接続構造を電気伝導計測と分光計測から明らかにし、更に対応する単分子接合構造における分光学的温度の計測を目的とした。本研究では架橋分子の同定及び、温度計測を行うために単分子接合における表面増強ラマン散乱(SERS)計測に着目する。単分子接合では単一分子が金属電極に挟み込まれた構造であることに着想を得て、ナノギャップで形成される近接場効果を活用することで、単分子の振動モードを検出する。電流計測、ラマン分光計測から規定される接合構造に加え、ラマン散乱強度を活用した分光学的温度を用いて単分子接合における熱現象の知見を得ることを目的とする。本研究では熱輸送現象を考察する上で重要な、電極間距離や分子吸着構造の決定、温度を決定する際に重要な SERS の信号強度に与える要因の解明と段階を経て、単分子接合における温度計測を試みた。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究課題ではまず、表面増強ラマン散乱を用いて分光学的温度を決定するために、ナノ構造体の形状がシグナル増強機構へ与える影響を調べた。金ナノ二量体のギャップ間隔を系統的に変化させることで、表面増強ラマン散乱の増強因子を見積もり、1,4-ベンゼンジチオール(BDT)について、金属のナノ構造体の構造に依存した効果と分子の電子構造に由来する効果を切り分け、分子内における電子移動現象の寄与について明らかにした。

続いて本研究の主題である架橋構造を規定した単分子接合の振動温度の規定に着手した。ラマン計測と電気伝導度計測の同時計測機構を整備し、架橋構造を規定した温度の計

測を試みた。まずは分子と電極金属との軌道間の相互作用と振動エネルギーから接合構造の決定を行った(論文 1 *Chem. Sci.* 2019)。続いて、架橋構造を規定するうえで重要なギャップ間隔の制御を行った。数 Å オーダーでのギャップ間隔の調整により、接続構造変化とラマンシフトの関係を明らかにした。これにより、電流-電圧($I-V$)計測とラマン計測とを組み合わせることで、波数変化と電子軌道の重なり具合とを直接的に関連づけることに成功し、BDTと4,4'-ビピリジン(BPY)について、芳香環と電極金属との相互作用の変化を検出する事に成功した(論文 2 *J. Phys. Chem. Lett.* 2020)。そして、上記の詳細な接続構造の規定に基づき、対応する接続構造における振動温度の計測を試みた。BDT, BPY それぞれの分子について、強度が異なるレーザー光を照射した際の振動温度を計測したところ、各分子共にレーザー強度の増加により、高い振動温度を示した。固体状態との比較から、ナノギャップにおける局在プラズモン共鳴による局所加熱効果による温度上昇が検出されたことが示唆された。また、検出された振動温度は架橋構造により数十 K 異なる温度を観測した。振動エネルギー、 $I-V$ 特性を用いた構造解析の知見から、振動温度が高い架橋構造では分子は結合軸に対して平行な構造に対応しており、振動温度が低い状態では分子が傾いた構造に対応していることが示唆された。また、フォノン透過率の計算結果からは分子が傾いた構造において透過率が低いことが示唆された。尚、分子が傾いた構造は分子が平行に架橋した状態よりも5-10倍ほど電気伝導度が高い。したがって、電気伝導性は向上するが熱輸送が抑制される状態が存在することが見出した。

観測される振動温度の傾向を調べるため、 C_{60} 分子の計測や結合形成・開裂反応を伴う単分子接合の作製へと研究を展開した(論文 3 *ACS Applied Materials Interfaces* 2021)。以上より、架橋構造の同定に基づき、単分子接合における表面増強ラマン散乱のシグナル増強機構の知見を明らかにしながら、振動温度の検出を通し、分子配向が熱輸送に影響する知見を見出した。

(2) 詳細

研究テーマA 「SERSにおける信号増強度のナノ構造体依存性の解明」

本研究では SERS の信号強度を用いた単分子接合の温度計測を行うため、SERS の信号増強度の見積もりが重要となる。SERS 信号の強度は局在プラズモン共鳴に由来する電磁気学的効果と金属と分子間の電荷移動共鳴に由来する化学効果に由来する。特にナノ構造体の形状に由来しない化学効果の見積もりは重要である。そこで本研究では形状を規定した金ナノ二量体構造を用いて、電磁気学的効果を制御した上で化学効果の評価を試みた。実験には図 1 に示すような、 $80\text{ nm} \times 80\text{ nm} \times 40\text{ nm}$ の直方体をギャップ間隔 d 離れたナノ二量体の配列構造を用い、構造体に BDT

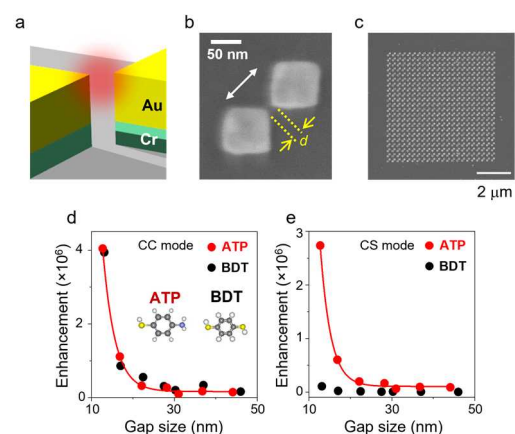


図 1 金ナノ二量体を用いた SERS 増強機構の解明. (a) ナノギャップ中心部部の概念図. (b) ナノ二量体の電子顕微鏡像. (c) 配列構造. (d,e) SERS 増強度 (Enhancement) のギャップ間 (Gap size) 依存性.

と4-アミノチオフェノール(4-ATP)を吸着させたのち、ギャップの長軸方向に平行な偏光特性を持つレーザー光を用いて、SERS スペクトルのギャップ間隔依存性を計測した。CC 対称伸縮振動、CS 伸縮振動についてギャップ間隔依存性を計測したところ、CC 伸縮振動では、ギャップ変化による振動強度は殆ど変化しなかったが、CS 伸縮振動では4-ATP 分子ではBDT 分子よりも顕著な傾向を示した。指数関数を用い、ギャップ間隔に依存しない前指数因子を比較したところ4-ATP 分子のCS 伸縮振動では22 倍程度化学的な増強効果が大きいことが明らかとなった。また、単分子接合系へと計測を展開し、SERS 増強機構における電子遷移過程の影響を明らかにした。(AIP Advances 2020, Featured Article, J. Phys Chem. C 2019)

研究テーマB「単分子接合の構造決定」

続いて、単分子接合構造の精密決定を試みた。接合形成時におけるギャップサイズの詳細な見積もりは熱輸送にも関与する重要なパラメータである為、まず分子が架橋するギャップの制御を試みた(図 2a)。実験には Mechanically controllable break junction (MCBJ)法を用いた。MCBJ 法では3 点曲げ試験の機構を用いてピエゾ素子を用いて基板を押し曲げることにより、ナノギャップサイズを調整することができる(図 2 a)。ナノギャップ形成時における、トンネル電流の距離依存性を用いてギャップサイズの校正を行った。校正結果を用い、単分子接合のギャップ間隔を変化させた際の振動エネルギー変化と電気伝導度変化を検出した(図 2 b, c)。伸長距離に応じた電気伝導度と振動エネルギーの変化は実際に架橋している分子と金属との相互作用変化に由来していると考えられる。 $I-V$ 特性の解析により見積もられるカップリング値(coupling)と振動エネルギー値をBDT とBPY とで比較するとBPY の方が変位当たりのカップリング値の減少度が大きく(図 2 d)、伸長に伴う振動エネルギー変化はBDT とは逆の傾向を示し、伸長に対して振動エネルギーは減少した(図 2e)。この伸長距離に対する傾向から、BPY 分子接合ではBDT 分子接合とは異なり、ピリジン環が直接的に電極金属と相互作用しており、BDT 分子接合で分子の配向変化が振動エネルギー変化に影響することが明らかとなった(文献 2 *J. Phys. Chem. Lett.* 2020)。

また、BDT 分子接合においてはチオール基の金表面に対する吸着構造変化により構造変化が生じることが示唆された。そこでBDT 分子接合において、接合形成時においてラマンスペクトル変化とカップリング値の変化を追跡したところ、図 3(a)に示すようにカップリング値と振動エネルギーの異なる2 つの代表的な接合構造が存在することが明らかとなった。振動エネ

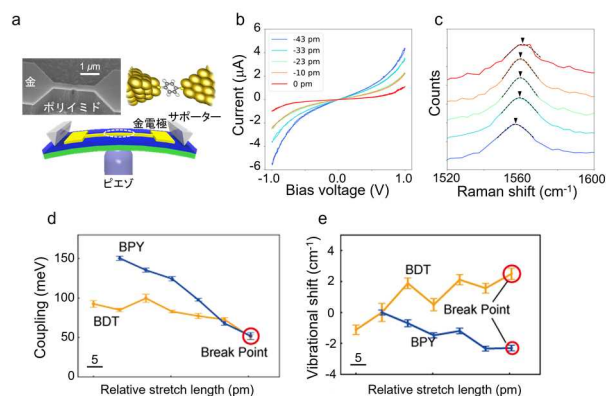


図2 MCBJ 法によるギャップ間隔の調整。(a) MCBJ 法による単分子接合の作製の概念図および電極中心部の電子顕微鏡像。(b, c) BDT 単分子接合における $I-V$ 特性(b)とCC 伸縮振動に関するピーク(c)の距離依存性。(d, e) カップリング値(d)。およびCC 振動の振動エネルギーシフト(e)の距離の変化度の依存性。

ルギー、カップリング値及び電気伝導度値を第一原理計算結果と比較することにより、ブリッジサイト(B)とホロウサイト(H)に吸着した構造に対応していることが明らかとなった。更に、バイアス電圧を変化させそれぞれの分布の比率を見積もった所、バイアス電圧の増加に従ってホロウサイトに吸着する割合が多くなることが明らかとなった(図 3b)。接合で印加される電圧による加熱効果により、構造変化が誘起され分布比率が変化したと考えられる(文献 1 *Chemical Science* 2019)。

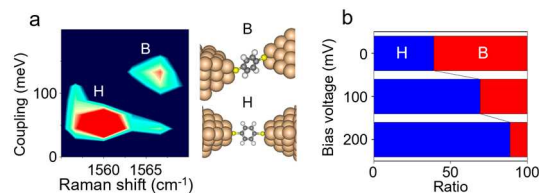


図 3 BDT 分子接合における架橋構造の推定。(a) カップリングとラマンシフトに関する二次元ヒストグラム。(b) 占有比のバイアス電圧依存性。B, H はブリッジサイト及びホロウサイトに吸着した状態を表す。

研究テーマ C 「単分子接合における温度計測」

上記の架橋構造の変化を踏まえ、表面増強ラマン散乱計測による、レーザー照射による加熱効果の計測を行った。分光光度計の信号強度の波数依存性を標準光源により校正し、BDT, BPY 単分子接合における電気伝導度とラマンスペクトル計測を行った。どちらの単分子接合においても環呼吸モードに着目し、ストークス領域とアンチストークス領域に観測されるピーク強度比から、振動温度(T_{SERS})を見積もった。

図 4 はレーザー強度を変化させた際に観測された BDT, BPY 単分子接合における、振動温度のヒストグラムである。3 mW と 8

mW でピークを中心はそれぞれ、BDT 分子では 390 K と 405 K (図 4 a, c), BPY 単分子接合では 445 K と 493 K であった(図 4 b, d)。単分子接合における計測結果と比較するため、それぞれバルク状態で振動温度のレーザー強度依存性を検証したところ、バルク計測におけるレーザー強度の上昇による温度上昇は、各分子ともに単分子接合系における温度上昇より小さかった。バルク状態ではレーザーが照射される範囲に存在する分子が均一に加熱されるが、単分子接合の場合、局在プラズモン共鳴による電場増強により接合近傍が局所的に加熱されるため、接合近傍の電極の温度がより顕著に上昇したと考えられる。

接合構造の違いによる振動温度の傾向を抽出するため、振動温度のカップリング値依存性をそれぞれの分子について見積もった所、BDT, BPY 分子ともにカップリング値の増加に対して、振動温度が減少する傾向を示した。この傾向を考察するために、単分子接合におけるフォノンの透過率計算を行った。前述までのカップリング値と振動エネルギーに関する接合構造の知見を活かし、カップリング値の大きい構造として分子が斜めに架橋するブリッジ

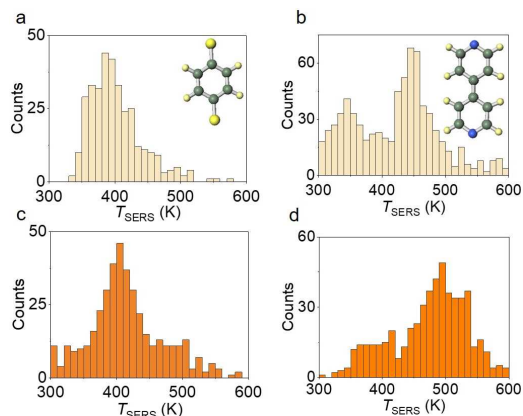


図 4 SERS により計測した単分子接合における SERS 温度(T_{SERS})の分布図。a, c: BDT 単分子接合。b, d: BPY 単分子接合。a, b: レーザー強度 3 mW。b, d: レーザー強度 8 mW。

サイトに吸着した構造と、カップリングの小さい場合としてホロウサイトに分子が架橋した構造について、フォノンの透過率計算を行った所、ホロウサイトに吸着する構造ではブリッジサイトに吸着する構造に比べて、幅広エネルギー範囲でフォノンの透過率が小さいことが示唆された。すなわち、カップリングが大きく、電気伝導度が高い構造ではフォノンが輸送されにくいことが分かった。カップリング値の大きいブリッジサイトに吸着した構造では Au-S 結合が関与する分子-金属間の振動が制約を受けるためであると考えられる。したがって、プラズモンの局所加熱によって加熱された金のフォノンの輸送が構造毎に異なるためカップリング値に依存した振動温度が検出できたことが推察される。

続いて、これまでのチオールやビピリジン等のアンカー部位を持たない分子とは異なる結合形態を持つ分子として C_{60} 分子に着目して研究を展開した。 C_{60} は太陽電池や熱電材料としても注目を集めている分子である。しかし、単分子接合における C_{60} の SERS スペクトルの計測は例が殆どなく、振動モードの同定やラマンスペクトルの挙動も曖昧であった。まず単分子接合のける C_{60} のラマンスペクトルの同定した上で温度計測を行った。電極サイズを保持した状態における電気伝導度の分布を計測したところ、 $10^{-2} G_0$ ($G_0=2e^2/h$) の電気伝導度を示す付近の電気伝導領域に対して、高電気伝導領域に付随した状態が観測された(図 5 a)。SERS による振動エネルギーと $I-V$ 特性から決定されるカップリング値から各状態について解析を行った所、電極と分子との相互作用の異なる状態が計測されることが示唆された(図 5 b)。興味深いことに、この状態では電子状態の違いから SERS の観測される頻度が異なることが分かった(図 5c 論文 3 *ACS Applied Materials Interfaces*, 2021)。更に振動温度の変化を評価する指標の一つとして構造変化による電気伝導度状態の遷移に着目して、振動温度の評価を試みた。電気伝導状態の遷移の頻度を観測したところ、振動温度と電気伝導度変化の頻度はともにレーザー強度に依存して変化した。電流値の揺らぎは熱活性的に誘起される構造変化に由来していると考えられ、分子接合における振動温度の計測により、単分子接合の温度上昇に伴う構造変化の活発化の観測に成功した。

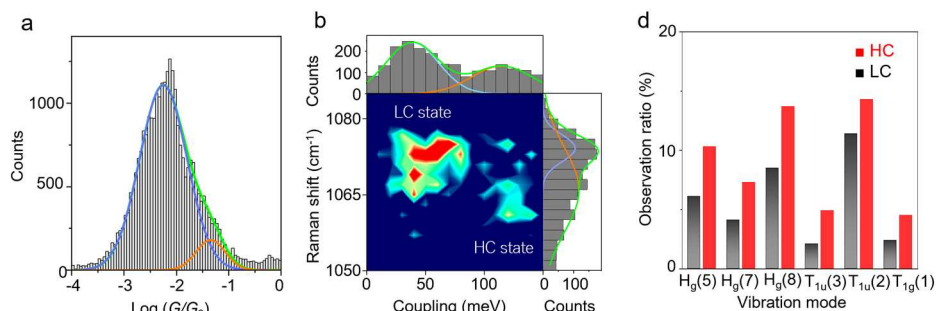


図 5 C_{60} 単分子接合の構造決定と SERS の挙動. (a) 単分子接合の電気伝導度に関するヒストグラム. (b) カップリング値とラマンシフトに関する二次元ヒストグラム. (c) 高伝導度状態 (HC)と低電気伝導状態 (LC)における各振動モードの SERS の観測確率.

研究テーマ D 「単分子熱輸送解明に向けた計測技術開拓」

単分子接合系に特有な構造を用いて、単分子スケールでの熱伝達率の計測を目指し、微細加工によるヒーターと温度計作製を行った。また、結合の形成・開裂反応を用いる事によ

り接合を介した熱輸送について検討できる事を期待して、単分子接合系の探索を行った。スピロピラン分子の開環反応等の光化学反応による結合の開裂反応、形成反応を検出することに成功した。しかし、一方で結合開裂以外の構造変化も大きく構造の制御に課題が残った。真空中、低温条件で、ラマン計測システムを組み込んだ計測系の構築を行い、真空中での単分子接合作製に必要な接合破断過程の観測まで達成した。

3. 今後の展開

本研究課題では、単分子接合中において、架橋構造によって変化する振動温度の検出に成功した。電気計測と分光計測から得られる知見を用いる事で、電気伝導度が高いが、熱が伝わりにくい状態が存在することを見出した。また、本研究で見出した光を用いた局所的な加熱と振動温度の計測の概念はマイクロメートルスケールで任意のナノ構造体の加熱と温度計測へ応用することができるため、微小電極を介して接続されたナノ材料の熱輸送特性の計測への応用が期待される。

また、今回見出された π 分子の配向変化による高伝導性と低熱伝導性を持つ結合形態の存在は π 分子を活用した新たな材料開発における構造設計に活用できると考えられる。以上の様に単分子接合系で見出された知見を界面構造や集合分子系に活かすことで、新たな計測手法の開拓や材料開発へ研究展開が期待される。

4. 自己評価

本研究では単分子接合における架橋構造、SERSにおけるシグナル増強機構、及び、SERS観測確率の規定、という基礎科学上重要な課題に取り組みながら、単分子接合における分光学的な温度を算出した点で意義があるといえる。ひとつの計測手法のみでは得ることができない電子状態と光学現象の関係性を、電気的な計測手法と光学的な計測手法とを融合することにより、提示することができたと考えている。また、世界でも鎖状炭化水素分子の熱伝導度の議論が開始されたばかりであり、架橋分子の配向による熱伝導度変化の違いに関する所見の一端を見出した点は先駆的な発見であるという事ができる。また、今回の研究を通して、ナノギャップで形成される近接場を熱源として利用する手法に着想を得ることができた点で有意義であった。

一方で、単分子素子の開発については成果を上げることができず、熱伝導度の定量的な見積りに関して課題を残す事となった。今後より制御した実験環境下で、光吸収、格子運動への熱散逸等を考慮することで、ナノ空間に局在した光により励起されたエネルギーの遷移過程の解明へと研究を展開していくことが期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:13件

1. **S. Kaneko**, E. Montes, S. Suzuki, S. Fujii, T. Nishino, K. Tsukagoshi, K. Ikeda, H. Kano, H. Nakamura, H. Vázquez, M. Kiguchi, "Identifying the Molecular Adsorption Site of a Single

Molecule Junction through Combined Raman and Conductance Studies” <i>Chemical Science</i> , 2019, 10, 6261-6269. Supplementary cover art に掲載
1,4-ベンゼンジチオール分子と 4-アミノチオフェノール分子を用いた単分子接合について電流-電圧計測と表面増強ラマン散乱計測を行い、単分子接合における分子の吸着サイトを特定した。また印加電圧に依存した計測結果から、通電加熱による吸着構造の変化を検出し、単分子接合において環境温度による状態変化の検出に成功した。
2. S. Kobayashi, S. Kaneko , M. Kiguchi, K. Tsukagoshi, and T. Nishino “Tolerance to Stretching in Thiol-Terminated Single-Molecule Junctions Characterized by Surface-Enhanced Raman Scattering” <i>The Journal of Physical Chemistry Letters</i> 2020, 11, 6712-9717. (責任著者) Supplementary cover art に掲載.
単分子接合の構造評価のため、1,4-ベンゼンジチオールと 4,4'-ビピリジン分子について電極間隔を変化させた際の架橋構造変化を電流-電圧計測と表面増強ラマン散乱によりした。Åオーダーで接合構造を変化させ、対応する振動エネルギー変化及び電子状態変化を観測することに成功し、1,4-ベンゼンジチオールでは 4,4'-ビピリジン分子に比べ π 軌道と金の電子状態との相互作用が距離に応じて変化しにくいことを見出した。
3. K. Yasuraoka, S. Kaneko , S. Kobayashi, K. Tsukagoshi, T. Nishino “Surface-Enhanced Raman Scattering Stimulated by Strong Metal-Molecule Interaction in C_{60} Single-Molecule Junction” <i>ACS Applied Materials Interfaces</i> 2021, 43, 51602-51607. (共同筆頭著者, 責任著者) Supplementary cover art に掲載.
1,4-ベンゼンジチオール、4,4'-ビピリジンとは異なり、特定の接続部位を持たないフラーレン C_{60} 単分子接合を作製し、局所的な構造変化に由来した金属-分子間相互作用が表面増強ラマン散乱スペクトルに与える影響を調べた。電流-電圧特性と表面増強ラマン散乱から相互作用の異なる 2 つの状態が存在することを突き止め、相互作用の大きさが表面増強ラマン散乱の観測に与える影響を明らかにした。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0 件 (特許公開前のもも含む)

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(総説)

1. **金子哲** “単分子接合における表面増強ラマン散乱スペクトルの観測とその挙動の解明” *分光研究* 2020, 69, 53-60.
2. **金子哲**, “単分子接合における電気伝導度計測と接合構造の解析” *電気化学* 2020, 88, 217-222.

(受賞)

1. **日本表面真空学会論文賞**
「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」公益財団法人 日本表面真空学会 (2018 年 11 月 20 日).
2. **東京工業大学 理学院 理学院若手研究奨励賞**
「局所光学現象を用いた単分子接合の構造解析」国立大学法人 東京工業大学 理学院 (2019 年 12 月 18 日).