

単一分子の表面増強ラマン散乱

金子 哲 (東京工業大学理学院 skaneko@chem.titech.ac.jp)

木口 学 (東京工業大学理学院 kiguti@chem.titech.ac.jp)

単一分子の状態を調べ、動かし、利用することはナノテクノロジーの究極の目的である。現在までにSTMをはじめとする様々な単分子計測、操作技術が開発されてきた。しかし、室温で物性・機能が発現している単分子をそのまま観測することは今でも困難である。我々は、室温で単分子を計測できる手法として表面増強ラマン散乱(SERS)に注目している。SERSは金属ナノ構造体に形成される光増強場を利用した高感度の振動分光である。波長より小さなサイズの金属ナノ構造体に光を照射すると、電子の集団励起であるプラズモンが励起される。ここで金属ナノ構造体の間隔を狭めると、プラズモン同士が相互作用するようになり、構造体の間に極めて強い電場が増強されるようになる。ラマン散乱は光の入射と出射が関わる過程で、いずれの過程でも光が強められ、また光の強度は電場強度の2乗に比例するので、SERSの信号強度は電場増強率の4乗に比例する。SERSではこの電場増強効果に加え、金属と分子の相互作用に由来する化学効果により、最終的にラマン信号は 10^{14} 倍も増強されることになる。ここまで増強率が大きくなると単分子のSERSが計測可能である。1997年に実際に単一色素分子のSERS計測が報告された。最近では単分子の光化学反応などの研究にも単分子のSERSが用いられている。またSERSは単分子に限らず高感度センサとして、医療分野などでも応用されるなど幅広く利用されている。このようにSERSによる分子検出は実用段階に達しているが、未だ大きな課題がある。SERSにより分子の存在、そして分子構造は知ることが可能

になった。しかし、SERSを計測している分子の電子状態、そして金属表面への吸着状態を知ることはできていない。関連して金属と分子の相互作用の大きさを定量的に評価することが難しく、化学効果については不明な点が多い。

本研究ではこれら単分子SERSの課題解決にむけ、単分子の構造、電子状態、吸着状態など単分子の情報すべてを同時に与える計測法に関する我々の研究成果について紹介する。これまで観測することができなかった単分子の電子状態、吸着状態を明らかにするため、我々は金属電極に単分子を架橋させた単分子接合について、SERSと電気計測の同時計測を行った。単分子接合の電流-電圧($I-V$)特性は、金属と分子の波動関数の重なり、エネルギー差など、界面構造に依存する情報を与える。これらの情報をもとに分子の吸着状態、電子状態を決定した。さらにSERSと電気特性から得られる電子状態、界面状態を組み合わせることで新たな知見も得た。具体的には、特定の分子の吸着状態でのみSERSが観測されること、そして金属と分子の波動関数の重なりへのべき乗に比例してSERS強度が増大することである。特定の吸着構造でSERSが検出されたことは、逆に言えばSERSが観測された分子の吸着構造は一意に決まり、特定の吸着構造を選び出すことができることを意味する。そして、電気計測から求めた金属と分子の波動関数の重なりと光学計測から求めたSERS強度に相関が観測されたことは、電気物性と光学物性を実験的に結び付けたことになる。

—Keywords—

単分子SERS計測：

最初の実験ではAgナノ粒子を堆積させた基板に、希薄濃度の色素分子を滴下乾燥した系について計測された。単一分子からのSERSであることは、濃度から観察される領域には分子が1個しか存在しない条件であること、また単分子の光学計測に特徴的なSERS信号の明滅が観測されたことなどから示されている。

単分子接合：

金属電極間に単分子を架橋させた1次元のナノ構造体。単分子に素子機能を賦与する単分子素子への応用が期待されている。最近ではトランジスタ、ダイオード、スイッチ特性を示す単分子接合が作製されている。また、単分子接合は2つの金属-分子接合界面を有するため、界面における分子と金属の相互作用により、分子の電子状態は孤立分子から大きく変調され、元の分子では発現しない特異な電子物性の発現も期待されている。

吸着構造：

表面に分子が吸着する際の吸着する位置、分子の配向まで含めた局所構造。代表的な吸着サイトとしては、hollow, bridge, atopがある。それぞれ表面の原子3つ、2つ、1つに分子が接続する構造である。有機ELなど有機デバイスでは金属と分子接合界面における電荷注入過程がデバイス特性に影響を与え、電荷注入過程は吸着構造に依存する。したがって、吸着構造の特定はデバイス特性の安定化にもつながる。