

C₆₀ 分子接合における SERS 活性サイト間の遷移

Transition between the SERS-active sites in C₆₀ molecular junction

東工大理¹, 物材研 MANA², JST さきがけ³

○金子 哲^{1,3}, 安楽岡 浩司¹, 小林 柊司¹, 塚越 一仁², 西野 智昭¹

Tokyo Tech.¹, NIMS MANA², JST PRESTO³,

○Satoshi Kaneko¹, Koji Yasuraoka,¹ Shuji Kobayashi,¹ Kazuhito Tsukagoshi,² Tomoaki Nishino¹

E-mail: skaneko@chem.titech.ac.jp

【序】表面増強ラマン散乱 (SERS) スペクトル計測は単一分子検出法として注目を集めている。様々な金属ナノ構造体を用いた SERS 計測が行われており、単分子の振動モードの検出が行われている。しかし分子の拡散に由来した構造変化による単分子 SERS スペクトルの揺らぎが大きい。そのため、電子状態に由来したスペクトル変化の観測が困難であり SERS スペクトルの解釈が困難という課題がある。そこで本研究では分子接合における電流-電圧計測 (*I-V*) 計測に着目した。分子接合ではナノギャップにおける光増強場により SERS が観測でき、分子接合における *I-V* 計測から吸着分子の電子状態に関する情報を得ることが可能である[1]。本研究では有機エレクトロニクスでも重要な C₆₀ に着目し、C₆₀ 分子接合の SERS 計測と *I-V* 計測を行うことで電子状態が SERS スペクトルに与える影響の解明を目指した。

【実験と結果】電極は電子線描画を用いた微細加工により作製した金のナノ電極を用い、分子接合はナノ電極が破断した際に形成されるギャップに C₆₀ を架橋させる事で作製した[1]。分子接合を保持した状態で電流-電圧(*I-V*)特性計測と SERS 計測を連続的に行った。図 1 は分子接合の領域で観測した *I-V* 曲線と SERS スペクトルである。SERS では 1070 cm⁻¹ における Hg 対称性を持つ振動をはじめ C₆₀ に由来した振動モードが観測された。*I-V* 計測から金属と分子の相互作用に対応する Coupling 値に関するヒストグラムを作製した所、40 meV と 120 meV に極大を持つ分布が得られ、金属-分子間相互作用が異なる状態を遷移することが示唆された。それぞれの状態において SERS が観測される確率を見積もった所 Coupling 値の大きい状態では SERS の観測される確率も増大することが分かった。SERS 観測確率の増加は金属-分子間相互作用の増加による電子遷移確率が増大したためと考えられる。以上、金属-分子間相互作用の変化に由来した電子状態変化による SERS 観測率の変化を検出した。

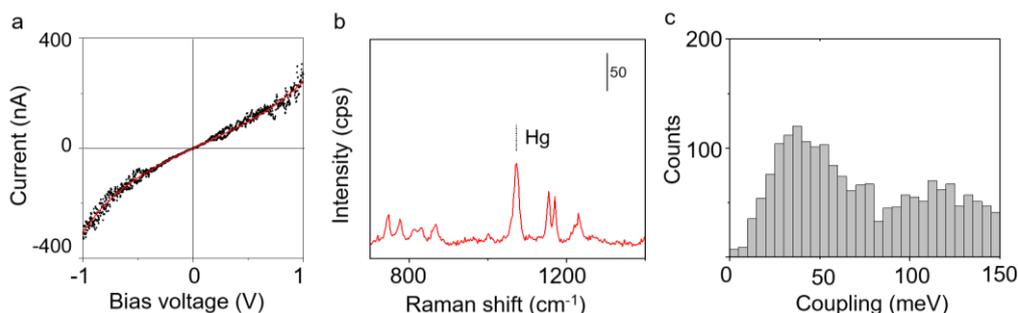


図 1: C₆₀ 分子接合で観測した(a) *I-V* 曲線と(b) SERS スペクトル.(c) Coupling 値のヒストグラム.

[1] S. Kaneko *et al.*, *Chem. Sci.* 10, 6261, (2019).