



チオフェン環を介して結合した単分子接合における表面増強ラマン散乱の観測

Observation of the surface-enhanced Raman scattering at the Single-Molecule Junction with thiophene rings

東工大理¹, 物材研 MANA², JST さきがけ³ ○(D2) 小林 柊司¹, 金子 哲^{1,3}, 塚越 一仁², 西野 智昭¹Tokyo Tech.¹, NIMS MANA², JST PRESTO³,○Shuji Kobayashi¹, Satoshi Kaneko^{1,3}, Kazuhito Tsukagoshi², Tomoaki Nishino¹

E-mail: kobayashi.s.bc@m.titech.ac.jp

[緒言] 金属間に単一分子を架橋した構造体である単分子接合は、微小分子素子として注目を集めている。オリゴチオフェンは長い π 共役系を持ち分子ワイヤへの応用が期待できるが、その単分子接合の電気伝導特性はアンカーをチオフェン環に導入した分子を用いて評価がなされている。そこで本研究は、オリゴチオフェンの高伝導性を維持するため、アンカー基を持たないオリゴチオフェンの単分子接合を形成し、その伝導特性および架橋構造を評価することを目的とした。本研究では、 α -テルチオフェン(3T)を架橋した単分子接合について電流-電圧(I-V)特性に加えて表面増強ラマン散乱(SERS)を計測することにより 3T 単分子接合の電気伝導度に対応した界面構造を、分光学的手法を併用することにより明らかにした。

[実験] 単分子接合は Mechanically-Controllable Break-Junction (MCBJ)法により室温・大気中で作製した。種々の電気伝導度を持つ接合状態で単分子接合を保持し I-V と SERS を計測した^[1]。

[結果・考察] 図(a)には、3T 分子の電気伝導度領域ごとに積算した SERS スペクトルを示した。チオフェン環の C-C 伸縮振動に由来する振動が 1440 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} 付近に観測された。これらの振動エネルギーは電気伝導度の増加に伴い減少した。金電極に接続するチオフェン環の組み合わせを系統的に変化させた構造に対して第一原理計算により振動スペクトルを算出したところ、図(b)に示したように 3T 単分子接合における振動エネルギーの変化を再現でき、電気伝導度の変化は金電極とチオフェン環との接続位置の違いに由来することが示唆された。これらの変化は金-チオフェン環の電子移動量の変化に由来すると考えられる。金電極が結合する環が離れると、分子は電極に対し垂直に近い状態から傾いた状態へと変化し、金電極とチオフェンの分子軌道間の相互作用が減少する。金-分子間の相互作用の減少により電気伝導度は減少し、振動エネルギーは孤立分子の値に近づくと考えられる^[1]。以上、3T 単分子接合において電気伝導度に対応した単分子接合の構造を明らかにした。

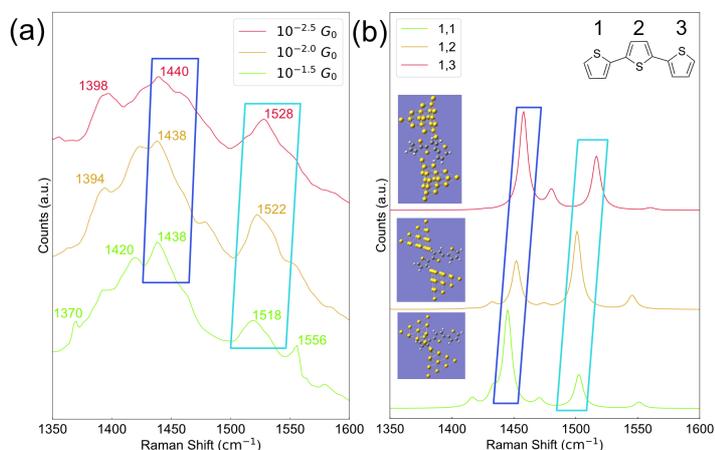


Figure. (a) Averaged SERS spectra in each conductance regime. (b) Computational Raman spectra of 3T single molecule junction.

[参考文献] [1] S. Kobayashi, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 6712 (2020).