

## 金属サンドイッチイソシアニド単分子膜の増強ラマンスペクトル

(北大院・理)○藤本憲宏、池田勝佳、魚崎浩平

**【緒言】** 自己組織化により構築される有機単分子層は様々な観点から研究されている。近年では分子素子の観点から有機分子/金属界面が注目されている。有機分子/金属界面を調べる有力な手法の一つは表面増強ラマン散乱(SERS)であるが、この手法を用いるには通常粗い金属表面を必要とする。しかし、このような粗い表面では単分子層の規則配列は期待できず、分子素子の基礎的情報を得ることができない。そこで本研究では、原子レベルで平坦な金属表面上の有機単分子層においてラマン測定を行うために、金微粒子を吸着させて金属サンドイッチ構造を構築した(図1)。このように得られたスペクトルと通常のSERSスペクトルを比較、評価した。さらに金微粒子の吸着様式の違いでSERSスペクトルに大きな差が生じたのでそれについても報告する。

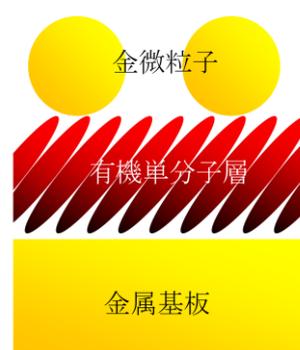


図1. 金属サンドイッチ構造の模式図

**【実験】** 基板にはスパッタによりガラス基板上に作成した Au 薄膜と火炎溶融法により作成した Au 単結晶の(111)ファセットの二つを用いた。それぞれの基板上に  $\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{-NC}$ (PDI)と  $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NC}$  (MPI)の自己組織化単分子層(SAM)による分子/金属構造を作成した。さらに金コロイド溶液に浸漬させて金微粒子を吸着させ、金属サンドイッチ構造を構築した。ラマン測定は金微粒子のプラズモン共鳴に近い 632.8 nm 励起で行った。

**【結果】** 図2に PDI 単分子膜のラマンスペクトルを示す。(a)は粗い金薄膜上の SERS スペクトルで、PDI 粉末のラマンスペクトルに似た特徴を示した。一方、(b)は平坦な金単結晶上に金属サンドイッチを形成した場合のスペクトルである。平坦な金単結晶上では、通常単分子膜のラマンスペクトルを得ることは不可能である。しかし、金微粒子を吸着させたことによって明瞭にスペクトルが観察された。さらに(b)のスペクトルには 1000~1600  $\text{cm}^{-1}$ の領域にブロードなスペクトル構造が見られ、(a)の SERS スペクトルとは異なる形状をしていた。

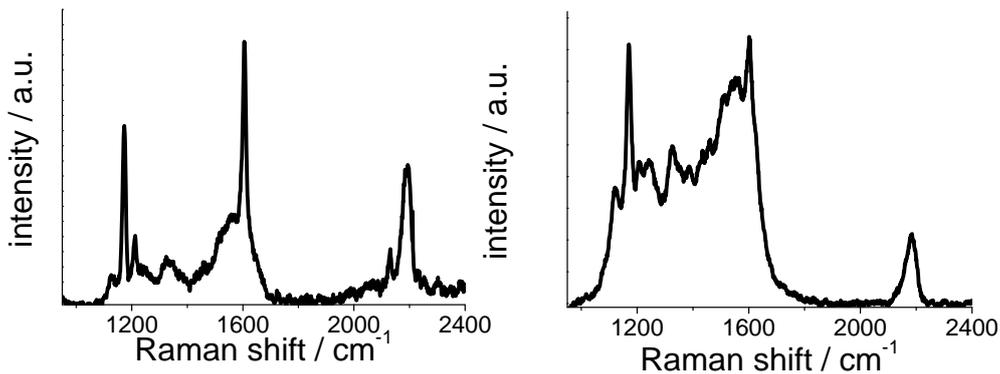


図2. PDI 単分子膜のラマンスペクトル(a) 粗い金薄膜上の SERS、  
(b) 平坦な金単結晶上のサンドイッチ構造による増強ラマン

図3に MPI 単分子層のラマンスペクトルを示す。(a)は粗い金薄膜上の SERS スペクトル、(b)は平坦な金単結晶上で金属サンドイッチした場合のスペクトルである。PDI のスペクトルと異なり、サンドイッチ構造による(b)のスペクトルでは  $1000\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  付近の変化が小さく、(a)とよく似た形状をしていた。

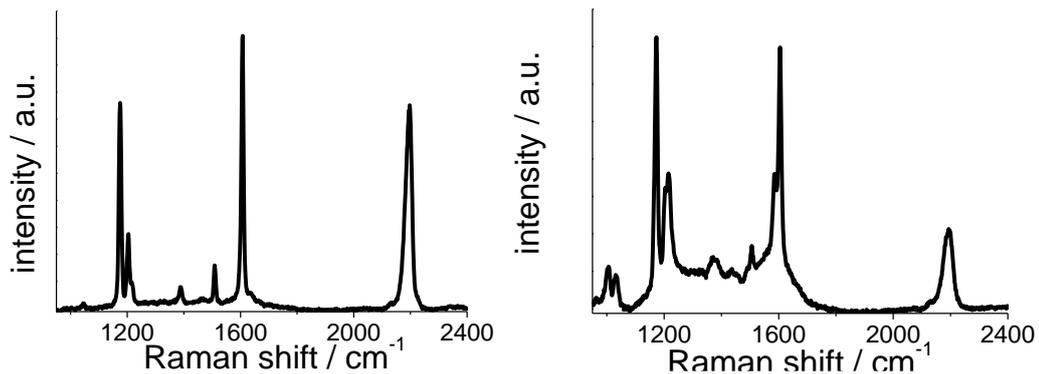


図3. MPI 単分子膜のラマンスペクトル(a) 粗い金薄膜上の SERS、  
(b) 平坦な金単結晶上のサンドイッチ構造による増強ラマン

$1000\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  付近のブロードなピークの出現は Pt 上の SERS スペクトルでは報告されており、これは Pt からの逆電子供与によるものと考えられている。一方、Au からの逆供与は小さいと言われており、実際図2(a)に示すように Au 上の SERS ではこのような特徴は報告されていない。しかし、PDI のサンドイッチ構造では分子の両端が化学結合を形成しているために、より大きな逆電子供与を受けたのではないかと考えられる。一方、MPI のサンドイッチ構造では、微粒子は物理吸着しているため、このような効果は小さかったと考えられる。

#### [参考文献]

K. Ikeda, N. Fujimoto, and K. Uosaki, "Gap mode-induced SERS of self assembled monolayers on atomically flat Au (111) single crystal surfaces", submitted.