

単結晶金属 - 有機単分子層界面の増強ラマン観察

(北大院理) 池田勝佳、魚崎浩平

【序】

金属と有機分子層の界面構造は、金属 - 分子間相互作用や分子間相互作用から大きな影響を受ける。金属 - 有機分子構造の高度な設計・制御を可能とするためには、単結晶金属上に構築した自己組織化膜のように良く構造制御された系での基礎的研究が不可欠である。本研究で用いたギャップモード増強ラマン分光法は、従来の表面増強ラマン分光法 (SERS) の欠点を改良した手法であり、原子レベルで平滑な金属面上や白金等の SERS 不活性金属上でも非常に大きな増強効果が得られるのが特徴である[1]。この結果、従来の SERS では困難であった吸着分子構造の結晶面方位依存性などが詳細に調べられるだけでなく、IR の苦手とする溶液中での *in situ* 測定も容易に実行することが可能になる。本研究では、自己組織化単分子膜の吸着構造および電気化学環境下での構造変化について、金属種や結晶面による違いを検討した結果について報告する。

【実験】

測定試料作成の手順は以下の通りである。金属基板には火炎溶融法により作成した単結晶金属ファセット面を用いた。白金を用いる場合には、Ar/H₂ 雰囲気下にて誘導加熱によるアニーリングも行った。自己組織化単分子膜を形成後、さらにクエン酸還元法で作成した金ナノ粒子を吸着させて測定試料とした。ラマン測定は、プラズモン吸収バンドと一致する He-Ne レーザーの 632.8 nm を励起光として行い、自作の顕微分光システムにて後方ラマン散乱光の観察により行った。電気化学環境下での測定では、試料の基板を作用極とし、Pt の対極、AuOx の参照極による 3 電極系で所定の電位を印加しながらラマン測定を行っている。

【結果と考察】

表面増強ラマン散乱の増強メカニズムには大きく分けて 2 種類あることが知られている。そのひとつは電場増強効果であり、金属面上における表面プラズモン励起に付随して表面の電場強度が入射光の電場強度に比較して実効的に大きくなることによる。ギャップモード増強ラマン法の場合に考慮されている増強効果は、この電場増強効果である。金ナノ粒子に光励起される局在プラズモンと基板金属間の表面プラズモンのカップリングによって、ナノ粒子と基板のギャップに非常に大きな局所電場が生じることを利用しており、ギャップ間隔によってそ

の増強度が決まることになる。もうひとつの増強メカニズムは化学効果と呼ばれ、金属 - 吸着分子間の電荷移動に伴うものである。したがって、基板金属の電子状態や分子の吸着サイトの影響を強く受けることが知られており、これまでも SERS における化学効果の活性サイトに関して多くの研究がなされてきた。

図 1 は、メチルベンゼンチオール単分子膜のギャップモード増強ラマンスペクトルである。測定は金単結晶基板上で行っている。Au(111)上の単分子膜を測定した場合、A1 対称性を持つ振動モードが観察され、電場増強機構による増強効果の影響が顕著であることが分かる。図には示していないが Au(100)上でもやや分子配向が違うのみで同様の傾向が観察された。一方、表面におけるステップ密度が高くなると B2 対称性を持ち化学効果によって増強されることが知られている振動モードが顕著に見られるようになった。当日は、これらの電気化学環境下における挙動やより詳細な面方位依存性についても示す予定である。

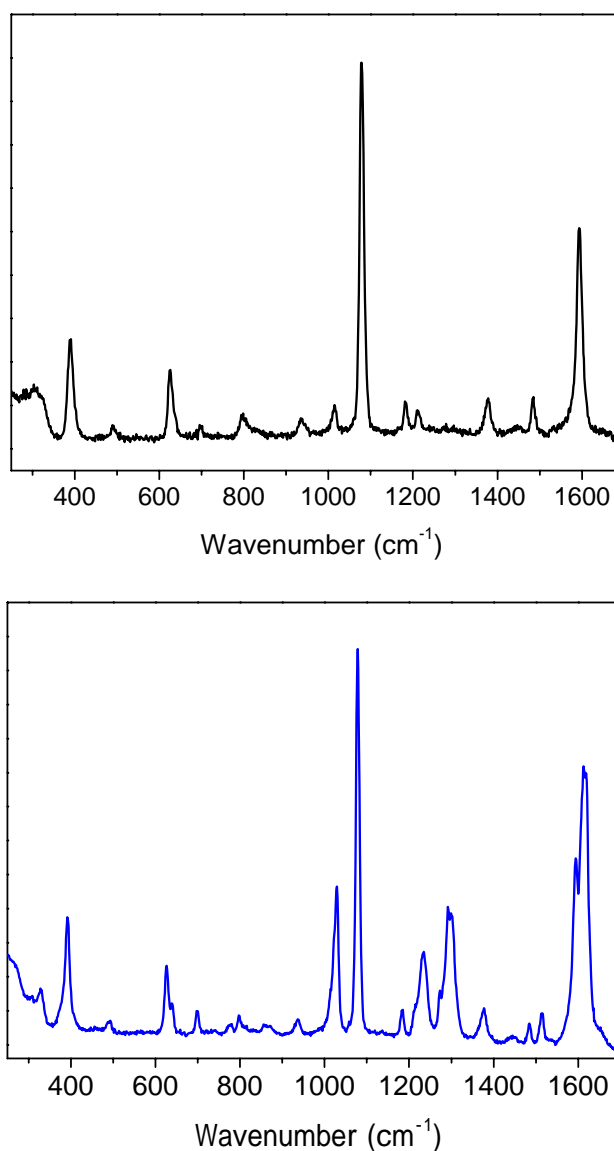


図 1:メチルベンゼンチオール自己組織化膜のギャップモードラマンスペクトル (上)Au(111) (下)ステップ密度の高い表面

【参考文献】

1. Katsuyoshi Ikeda, Norihiro Fujimoto, Hiromitsu Uehara, and Kokei Uosaki, “Raman scattering of arylisocyanide monolayers on atomically flat Au(1 1 1) single crystal surfaces enhanced by gap-mode plasmon excitation” *Chemical Physics Letters* **460**, 205-208 (2008).