

ギャップモード法による

有機分子-金属界面における光エネルギーの高効率利用

(北大院理) ○池田勝佳、魚崎浩平

【序】

金属表面に吸着した分子と光子との相互作用効率は、表面プラズモン共鳴を利用することで飛躍的に向上することが知られている。例えば表面増強ラマン散乱を利用した単一分子レベルに迫る超高感度な分光測定や光機能性分子の動作効率向上を目指した研究が行なわれている。しかし表面プラズモンを励起するためには金属表面にサブ波長程度の幾何構造を構築する必要がある。一方、分子科学的観点における分子-金属界面は分子・原子レベルで構造規制されていることが望ましく、プラズモン共鳴構造の金属表面においてこのような構造規制を実現するのは極めて困難である。これまでに我々は、構造規制された有機分子-金属界面においてプラズモン増強効果を得るための最適構造として Sphere-Plane 型のギャップモードプラズモン共鳴構造の利用を推進してきた[1,2]。本研究では、単結晶金属表面に構築した有機単分子層に対してギャップモード法を適用し、その分子膜構造を評価するための増強ラマン分光の高感度化、特に SERS 不活性金属表面での増強ラマン分光、および分子膜が示す光電変換能の効率向上を試みたので報告する。

【実験】

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か単結晶ディスク電極を用いた。白金やパラジウム単結晶の場合には、Ar/H₂ 雰囲気下における誘導加熱アニーリングも行った。増強ラマン測定の実験では、アリルイソシアニド自己組織化単分子膜(SAM)を基板上に形成し、SAM 上に金ナノ粒子を吸着させて金属ナノギャップ構造を構築した。光電変換の実験においては、ポルフィリン-フェロセナーチオール連結分子の SAM を利用し[3]、同様の方法で試料を作成、メチルビオロゲン電子アクセプターとした系で -200 mV vs Ag/AgCl の電位における光電変換電流を測定した。

【結果と考察】

図1は Au(111)と Pd(111)上に構築した 4-chlorophenylisocyanide の自己組織化単分子膜をギャップモード法で測定したラマンスペクトルである。いずれの金属表面も原子レベルで平滑であり、一般的な表面増強ラマン効果は期待できない。

また、パラジウムの場合はその光学特性から粗表面においても殆ど表面増強効果を示さないことが知られている (SERS 不活性金属)。しかし、ギャップモード法では単分子膜の明瞭なラマンスペクトルを測定可能であり、ギャップモードプラズモン共鳴構造を金属表面に構築したことにより、両金属表面において強い局在電場が得られたことを意味している。また、イソシアノ基のピーク位置から、金表面では on top 型、パラジウム上では bridge 型の吸着構造をとっていることが確認できる。同様の測定をパラジウムと

同じく SERS 不活性な白金上で行なったところ、Pt(111)と Pt(100)で吸着構造が違うという面方位依存性も確認できた[2]。ラマン分光法で、金属表面における分子吸着構造の面方位依存性の確認に成功したのは本研究が初めてである。

ギャップモード共鳴による局在電場増強効果は、様々な光機能性分子の動作効率向上への応用も期待される。実際、ギャップモード法を用いることで、Au(111)上に構築したポルフィリンベースの SAM における光電変換効率を大幅に向上させることに成功している。当日は、これらの内容について詳細を報告する。

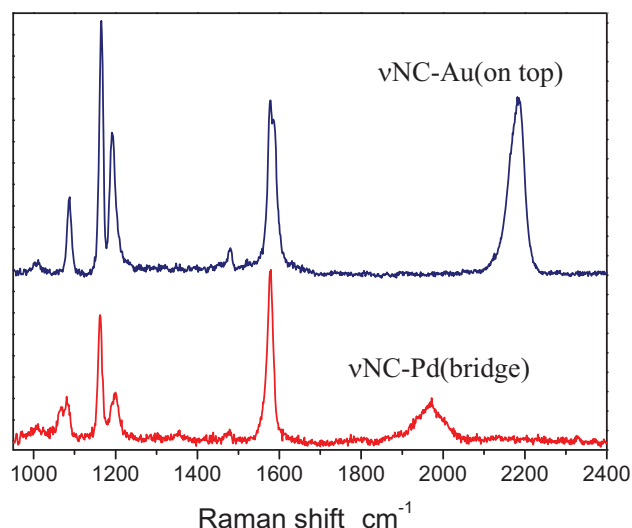


図1：アリルイソシアニド自己組織化膜のギャップモード増強ラマンスペクトル (上) Au(111) (下) Pd(111)

【参考文献】

1. K. Ikeda, J. Sato, N. Fujimoto, N. Hayazawa, S. Kawata, and K. Uosaki, *J. Phys. Chem. C* **113**, 11816–11821 (2009).
2. K. Ikeda, N. Fujimoto, H. Uehara, and K. Uosaki, *Chem. Phys. Lett.* **460**, 205-208 (2008).
3. K. Uosaki, T. Kondo, Z.-Q. Zhang, M. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 8367-8368 (1997).