

偏光ラマン分光法による固体基板上的有機薄膜の分子配向解析

(1 東工大院・理工、²京大・化研) ○伊藤雄樹¹・長谷川健²

序論

偏光ラマン分光法は、配向試料の構造解析に広く用いられる分析法のひとつで、液晶や高分子薄膜のように配向性がやや低く X 線結晶構造解析を適用できない試料の分析に適している。孤立分子のラマンスペクトルの偏光依存性を表現するには、ラマンテンソルの各成分の値を群論に基づいて考察するだけで充分だが、薄膜中で配向した分子の場合には、入射・散乱光の界面での反射と光学異方性媒質中での光伝播を取り入れた電場計算が必要である。しかし、従来の偏光ラマン分光法による薄膜の分析では、電場計算に散乱光の反射の効果を反映させている例は少なく、また、光学異方性を取り入れた解析にはほとんど前例がない。

本研究では、従来の薄膜の偏光ラマン分光法による分子配向解析法を拡張・厳密化するため、基板上的薄膜を多層モデルで表現し、入射・散乱光の反射と薄膜の光学異方性を取り入れて電場を計算し、薄膜の偏光ラマン散乱強度の表式を解析的に導出した。理論を実験的に検証するため、多層モデルを無理なく適用できる光学的に平滑な表面と高度に整った配向を持つステアリン酸カドミウム(CdSt) Langmuir-Blodgett (LB) 膜を試料とし、偏光ラマン分光法による分子配向解析をおこなった。

実験

ラマン分光測定には、Princeton Instruments 製の液体窒素冷却型 CCD 検出器を備えた Photon Design 製 PDP320 分光器を用いた。光源には、波長 532 nm の固体レーザー(昭和オプトロニクス製)を用いた。入射光と散乱光は偏光子と 1/2 波長板を通し、1/2 波長板を回転させることで入射・散乱光の偏光面を変化させた。測定は、PS (P 偏光入射かつ S 偏光検出)、SP、SS、そして PP の偏光条件でおこなった。

計算

ラマン散乱過程での入射・散乱電場と分子配向・ラマンテンソルを関係づけるため、ラマン散乱強度の定式化には Ushioda らが提案した計算方法[1]を用いた。この方法に界面での反射と薄膜の光学異方性の影響を取り入れるため、入射電磁場を Yeh の伝達行列法[2]で計算した。計算には、大気/薄膜/基板からなる 3 層モデルを用い、薄膜は基板に垂直な光学軸をもつ一軸性媒質とした。散乱光の電場計算には、ローレンツ相反定理[1]を用いて自然に異方性と反射の効果を取り込めるようにした。

ラマン散乱強度の偏光依存性を解析するには、着目する振動モードの対称性が既知であることが必要である。all-trans 配座のアルキル鎖の C-H 逆対称伸縮振動($\nu_a\text{CH}_2$)の対称性が B_{1g} であることは既に知られており、本実験で用いた LB 膜中で CdSt のアルキル鎖が all-trans 配座を有することは赤外スペクトルで確認した。そこで、配向解析では $\nu_a\text{CH}_2$ のバンド強度に着目し、偏光依存性と配向

角の関係を表す理論式を得た。この式に薄膜近似を適用し、 B_{1g} モードのラマンテンソルには未知量が1つしか含まれないことを利用して理論式を単純化した結果、異なる偏光条件でのラマンバンドの強度比を分子配向角、入射・散乱角、基板・膜の屈折率の関数として表現できた。この理論式により、ラマンテンソルを他の実験や量子化学計算で予め決めることなく分子配向解析ができる。

結果と考察

図1にガラス基板上に作製した CdSt5 層および 1 層 LB 膜の偏光ラマンスペクトルを示す。5 層 LB 膜の SP・PS スペクトルでは、C-H 対称伸縮振動 ($\nu_s\text{CH}_2$) のバンドがほぼ観測されない。 $\nu_s\text{CH}_2$ の対称性は A_g であるので、群論的考察のみで 5 層膜ではアルキル鎖はほぼ基板に垂直であると推定できる。実際、赤外分光法による先行研究[3]で、アルキル鎖の傾きは膜法線から約 5° であると求められており、群論のみによる解析結果が裏付けられた。他方、1 層 LB 膜の SP・PS スペクトルでは $\nu_s\text{CH}_2$ バンドが観測でき、1層膜でのアルキル鎖の傾き(配向角)は 5 層膜にくらべて大きいことがわかる。

バンド強度を定量的に解析して配向角を決定するため、 $\nu_a\text{CH}_2 (B_{1g})$ のバンド強度について導出した理論式を用い、SP と PS 条件での散乱強度比 ($R_{sp/ps}$) を配向角の関数として表わし、実測値と比較した。1 層および 5 層 LB 膜の $R_{sp/ps}$ の実測値は、それぞれ約 1.0 および 1.15 であり、理論値との比較から、アルキル鎖の傾きがそれぞれ膜法線から 28° および 0° と求めた。この結果は実験誤差の範囲で、先行研究の結果[3]と一致しており、本研究で構築した解析法の正当性を示す。

参考文献

- [1] H. Sano and S. Ushioda, *Phys. Rev. B*, **53**, 1958 (1996).
- [2] P. Yeh, *Surf. Sci.*, **96**, 41 (1980).
- [3] T. Hasegawa, Y. Nakano and Y. Ishii, *Anal. Chem.*, **78**, 1739 (2006).

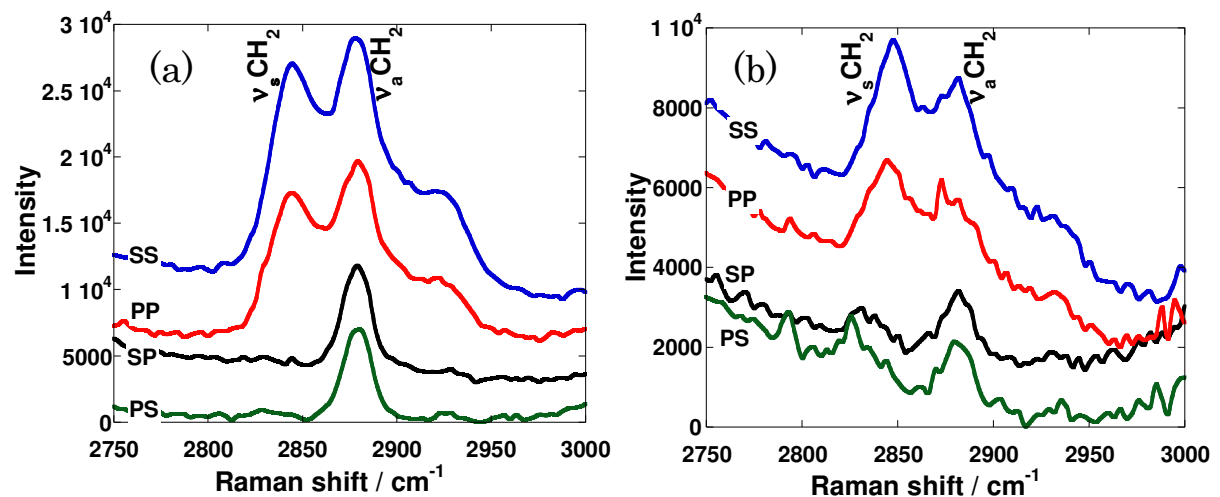


図1 ガラス基板上に作成したステアリン酸カドミウム (a) 5 層および (b) 1 層 LB 膜の偏光ラマンスペクトル

プラズモン増強輻射圧によるナノ粒子の捕捉と分光追跡

(北大院理¹, JST さきがけ², 阪府大³, 東工大生命理工⁴) ○坪井 泰之^{1,2}, 利光 麻里子¹, 東海林 竜也¹, 喜多村 昇¹, 村越 敬¹, 高瀬 舞¹, 水本 義彦³, 石原 一³, 松村 有里子⁴

【緒言】近年、金属中の自由電子の集団振動である“プラズモン”を様々な物質科学や光学に応用した新しい学際領域「プラズモニクス」が大きく注目を集めており、化学・分子科学の分野も例外ではない。実際、貴金属ナノ粒子が近接して形成されるナノギャップに共鳴光を照射した際に発生する増強電場を用いた応用は、SERS だけでなく化学反応の効率増強にも盛んに用いられつつある [1,2]。このようなプラズモン励起に基く増強輻射圧を、マイクロ～ナノ粒子の「光捕捉」に応用しようという研究が数年前よりわかに注目を集めるようになった [3]。我々も昨年半導体ナノ粒子のプラズモン光捕捉を報告した [4]。従来までの研究例では、捕捉対象は金属ナノ粒子やポリマービーズといった“剛体球”ばかりであった。本研究では、“ソフトでウェットなポリマーマイクロゲル”を対象にプラズモン光捕捉を試み、その特徴を顕微蛍光観察より明らかにしたので報告する。

【実験】捕捉対象は、図. 1 に示した蛍光ラベル標識したポリ(N-イソプロピルアクリルミド) 架橋ゲル微粒子 ($d \sim 100$ nm) であり、蛍光プローブ分子の含有率は 0.2 % (モノマーユニット比) である [5]。このマイクロゲルは水溶液中で室温から 10 K 程度の温度上昇により、脱水和し、収縮するという性質を有している (ゲルの体積相転移)。金ナノダイマー整列基板をプラズモン発生場にし、マイクロゲル水溶液に接触させた。共焦点型分光顕微鏡 [3, 6] を用い、発光励起用の可視レーザー光 (375 nm) を試料溶液弱く連続照射し、同時にギャップモードプラズモンを励起する近赤外レーザー光 (808 nm) も同軸で集光照射し、量子ドットの発光スペクトルと強度変化を測定した。プラズモン励起時の上昇温度は蛍光相関法により定量的に評価した。

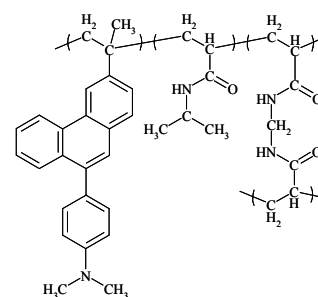


Fig. 1 Structure of the sample

【結果と考察】

水溶液中で金ナノ構造の局在プラズモンを共鳴励起すると、集光点付近にマイクロゲルの集合が画像で観測された (図. 2 (a))。図中の中央で白く見える領域がプラズモン励起領域であり、集合体のサイズはこの励起スポットサイズに一致した。この励起領域で空間選択的に計測した試料の蛍光の強度も、この集合に呼応して増大した。これらより、プラズモン光捕捉が確認さ

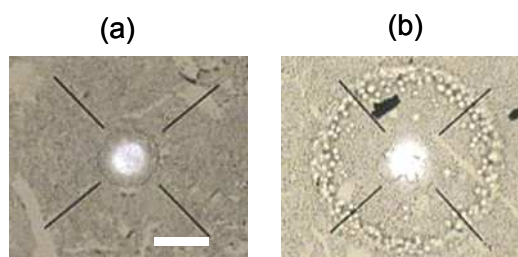


Fig. 2 Microscopic image of plasmon-based trapping. Scale: Bar = 10 μ m. Excitation Intensity : (a) 1.0 kW/cm², (b) 5.0 kW/cm².

れた。

一方 $I = 5 \text{ kW/cm}^2$ では、図. 2(b) に示すように、集光位置のみならず集光位置の周囲にも補足が観測され、特徴的なリングパターンの形成が観測された。

このパターンの形成機構を考察する。詳細な検討の結果、本系で試料分子に作用する力は、以下の三つが考えられる。

- ① プラズモン増強輻射力： 図中央のプラズモン励起領域における集合体形成は、プラズモン増強輻射力に基く光捕捉によると考えられる。
- ② Soret 効果による熱泳動： $I = 5 \text{ kW/cm}^2$ では、集光位置の温度上昇は $\sim 25 \text{ K}$ と見積もられた。すなわち、観測領域には、 $\text{K}/\mu\text{m}$ オーダーの大きな熱勾配が働く。試料高分子は正の Soret 係数を有しているので、高温側から低温側へと熱泳動すると考えられ、この力は斥力として働く。
- ③ 熱対流の効果： ②で述べた温度上昇により、観測領域内では熱対流が生じており、試料分子の輸送に一役買っているであろう。この力は、引力としても斥力としても働く。

図. 2(b) で観測された特徴的なリングパターンは、このような三種の力が競合した結果形成される、非平衡開放系特有の散逸構造かもしれない。エネルギーバランスの定量解析、分光スペクトル測定の結果も合わせ、この捕捉現象の機構と特徴に関して議論する。

【むすび】 温度応答性マイクロゲル粒子を試料に用い、プラズモン光捕捉に付随する特徴的なマイクロパターンを見出した。プラズモン光捕捉の研究例はまだまだ限られており、このような興味深い新現象が見出される可能性は高いと考えている。関連研究として、本討論会にて我々は、直鎖高分子の光捕捉 (2P055)、サイズや励起光強度依存性 (2P056)、プラズモンのフェムト秒励起の効果 (1P062) などを報告する。併せてご議論賜れば幸いです。

【謝辞】 本研究の一部は文科省・科研費「特定領域研究」“光-分子強結合反応場の創成” (470) の助成の下に行なわれました。

【文献】

- [1] Y. Tsuboi, R. Shimizu, T. Shoji, N. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12623.
- [2] Y. Tsuboi, R. Shimizu, T. Shoji, N. Kitamura, M. Takase, K. Murakoshi, *J. Photochem. Photobiol. A.* **2011**, 221, 250.
- [3] A. Grigorenko et al., *Nature Photon.* **2008**, 2, 365.
- [4] Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura, M. Takase, K. Murakoshi, Y. Mizumoto, H. Ishihara, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 2327.
- [5] Y. Matsumura, K. Iwai, *Polymer* **2005**, 46, 10027.
- [6] Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 5589.

表面増強ラマン散乱による 少数分子の吸着サイトスイッチング観測

(北大院理) ○高瀬 舞, 沢井 良尚, 並河 英紀[†], 村越 敬

【序】

より高感度な分子検出技術の発展において、微小領域における単分子レベルでの分子の振動情報取得は非常に重要な課題である。さらに、分子はその存在する環境により容易に自身の状態を変化させる。これらの静・動両面からの評価は通常の光学測定において非常に困難である。分子振動分光法の1つであるラマン散乱測定ではその弱さ故に測定対象が限られていたが、金属表面近傍において生じる表面増強ラマン散乱(SERS)効果を用いることで単一分子レベルでの測定が可能となることが示され、当研究室においては規則配列した SERS 活性金属構造体構造の構築を行ってきた。これまでに Ag[1] 及び Au[2] の dimer 構造を規則配列した基板の作成し、両基板にて単分子レベルの SERS シグナル取得に成功してきた。しかし、吸着環境の違いによる評価は構造体のサイズや形状がことなることから、Au、Ag の両 dimer 構造を用いても直接的な比較については達成出来ていない。本研究においては、これまでの知見をもとに SERS 活性な Au-Ag ヘテロ dimer 構造を構築した。この構造体を用いることにより環境の異なる異種金属表面における分子そのものの吸着配向および分子の振動状態の直接観測を *in-situ* SERS スペクトル測定から試みた。

【実験】

ガラス基板上に Au-Ag ヘテロ金属 dimer を angle resolved nanosphere lithography (AR-NSL) 法を用いて作製し、吸収スペクトル並びに AFM 測定により構造体の評価を行った。基板作成において、蒸着膜厚は 30 nm に固定し、マスクとするポリスチレンビーズのサイズ(d)、蒸着角度(θ)、蒸着させる金属の順序の 3 つのパラメータを適宜変化させ、Ag-Au ヘテロ金属 dimer に SERS 活性能を付与した[3]。この基板を 2,2'-bipyridine (22bpy)・4,4'-bipyridine (44bpy) を含む水溶液に浸漬し *in-situ* にて励起光強度 30-200 μ W、露光時間 1 s にて SERS スペクトル測定を行った。

【結果と考察】

図 1 には Au-Ag ヘテロ dimer 構造の AFM 像ならびに吸収スペクトル測定の結果を示した。Au-Ag ヘテロ dimer は $d=200$ nm、 $\theta=0^\circ - 24^\circ$ 、蒸着順序 Ag-Au の条件にて作製した構造体においてラマンの励起光波長である 785 nm に極大吸収を有し規則配列した異種金属 dimer 構造となり、Au、Ag dimer と同様に高い SERS 活性を示すことが予測された。この基板を用いて測定した各種濃度の 22bpy 水溶液中の SERS スペクトルを図 2 に示した。22bpy の ring breathing mode (環伸縮振動：全対称振動) は SERS

測定において Au dimer では 1012-1016 cm^{-1} に、Ag dimer では 1008-1012 cm^{-1} に観測される。Au-Ag dimer においては 22bpy 水溶液濃度が高くなるに伴って低波数シフトしていることが明らかとなった(図 2(a-c))。これは、濃度の増大に伴って分子の吸着サイトの存在数が両金属に同程度の状態から Ag に多く存在する状態に変化したことを示している。このような、吸着表面金属の種類による吸着状態変化を直接観測出来ることが明らかになったことにより、この系を用いて in-situ にて分子の動的な挙動の評価を試みた。22bpy においては、どちらか一方の金属にのみ吸着し、両金属の間を行き来する挙動がスペクトルのピーク位置の変化として観測された。しかし、類似の形状の分子である 44bpy ではこのようなサイトスイッチングは観測されなかった。しかし、44bpy では、両金属由来のシグナルが同時に観測され、同時に通常観測されない 1200 cm^{-1} 付近にシグナルが観測された。これは、分子が両金属表面上に吸着しており、分子架橋構造を形成していることを示唆しているものと考えられる。

以上より、測定条件に従って単分子レベルにて吸着サイトの制御ならびに吸脱着の動的評価を in-situ SERS 測定にて可能であることが明らかとなった。

References

- [1] Y. Sawai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 1658 (2007).
- [2] M. Takase *et al.*, *MRSJ*, 32, 409 (2007).
- [3] M. Takase, *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A*, 221, 169 (2011).

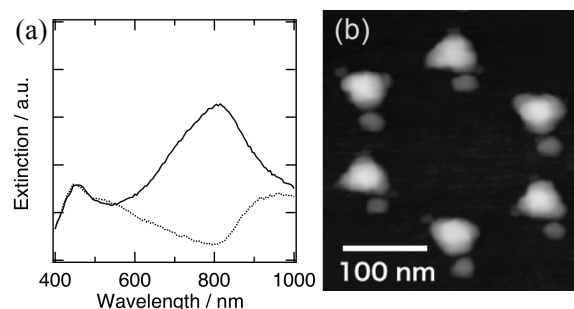


図 1 Au-Ag ヘテロ dimer の消光スペクトル(a; 入射光が dimer 長軸に平行(実線)、垂直(点線))、AFM 像(b)。

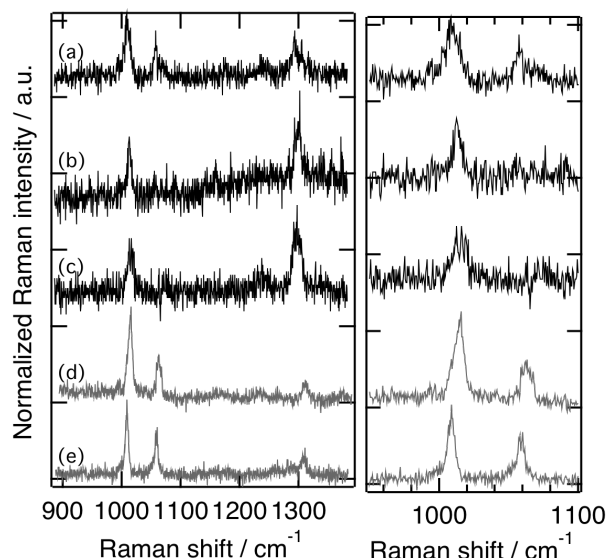


図 2 各種 NSL 構造基板を用いて測定した 22bpy 水溶液の SERS スペクトル、Au-Ag dimer (a; 100 μM , b; 10 μM , c; 1 μM)、Au-Au dimer (d; 100 μM)、Ag-Ag dimer (e; 100 μM)、露光時間 1 s、励起光強度 200 μW 。

金属ナノギャップにおける 表面増強ラマン散乱光子の偏光異方性観測

(北大院理) ○長澤 文嘉、高瀬 舞、並河 英紀[†]、村越 敬

【序論】

多くの重要な反応環境を提供する固液界面において、分子の情報を得ることは反応性の本質理解や制御に必要不可欠である。中でも、分子の振動情報を高感度にて取得することにより、その反応系における分子固有の状態や挙動をより詳細に検討することが可能となる。一方、表面増強ラマン散乱(SERS)は、金属表面上に生じる局在表面プラズモン共鳴(LSPR)に起因する強い電場によって、通常微弱なラマンシグナルを *in-situ* にて単分子レベルにて測定することを可能とすることが知られている。本研究では、LSPR によって金属表面上にて生じる異方的な電場が SERS 過程に寄与することに着目し、SERS 散乱光の偏光異方性の検討から分子配向の情報抽出を試みた。SERS 高活性な単一のサイトにて、吸着量が制御された少数分子由来の偏光 SERS スペクトルを取得することにより分子の吸着的挙動の評価が可能となった。

【実験】

SERS 高活性基板として Angle Resolved Nano-sphere Lithography 法を用いて異方性の制御された Ag ダイマー構造体を規則的にガラス基板上に構築した。この作成した基板を濃度の既定されている 4,4'-bipyridine (44bpy) 水溶液に浸漬し、励起光強度 50 μW 、露光時間 1 s にて近赤外顕微偏光ラマンスペクトル測定を行った。44bpy 水溶液濃度 1 μM にて SERS スペクトル測定を行い、このラマン観測サイトを保持した状態にて水溶液濃度を 1 mM まで変化させた。ラマン測定において、入射光の偏光方位に対して平行と垂直の偏光方位を有する散乱光を同時に計測した。得られた SERS スペクトルにおける各振動バンドは、Gaussian 03 を用いた DFT 計算(B3-LYP/6-31G)、ならびに検出分子の単結晶を用いた偏光ラマン基準測定の結果と対照することによって帰属した。

【結果と考察】

Fig. 1 に Ag ダイマー構造体の AFM 像とこの Ag ダイマーに対する入射偏光方位を 90° 変えて測定した吸収スペクトルを示す。Ag ダイマーの長軸方位に沿った偏光を有する入射光を用いると、短軸の偏光を有する場合とは異なり LSPR の励起に起因する吸収の極大値が 785 nm 近傍にて観測された。この長軸方位に生じる LSPR によってラマン

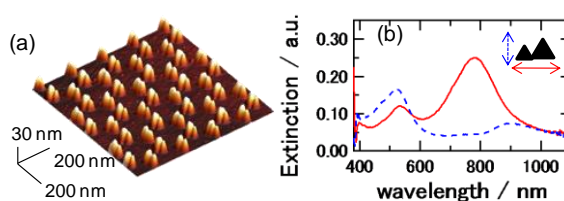


Fig. 1. Ag ダイマー構造体の AFM 像(a), と基板の吸収スペクトル(b): 入射光が Ag ダイマーの長軸方位に対して平行(実線), 短軸方位に対して平行(点線)。

シグナルが増大すると考えられる。観測される SERS シグナルの増強には、入射光による LSPR の励起とそれによるラマン励起過程の増大と、ラマン散乱光によって LSPR が励起さ

れシグナルが増大する2段階の機構が提案されている。ここから、入射、散乱の両過程においてLSPRが励起されると、強いSERSシグナルが生じると考えられる。Fig.2(a,上段)に、LSPRを誘起するAgダイマーの長軸方位と入射、散乱光共に平行の場合のSERSスペクトルを示す。これより、予想通り強いSERSシグナルが得られることが分かった。また、散乱光が短軸方位となる場合にはシグナルがほとんど観測されないことが分かる(Fig. 2a, 下段)。本基板を用いて、SERSスペクトル測定を行った際に、観測しているスペクトルに起因する構造体は単一であることが報告されている[1]。これより、単一Agダイマー間隙に分子が存在し、異方的なLSPRによってSERSが生じていることが確認された。本測定において、同じ水溶液濃度においても観測サイトによってはFig. 2(b)に示すように偏光応答性が異なり、散乱光が短軸方位の偏光の場合にもシグナルが観測される場合が存在した。これらの差異について検討するために、分子軌道計算によるラマン散乱強度の偏光異方性並びに、単結晶偏光ラマン計測結果と比較した(Fig. 2中段)。これより、金属表面上に生じる吸着配向の差によってSERSスペクトルの偏光異方性が変化していることが示唆された。

これら観測サイトを保持した状態で、金属表面上における分子の吸着量を水溶液濃度によって制御し、SERS測定を行った。Fig. 3は、入射、散乱光の偏光方位が平行と垂直の場合のSERS強度比を相対強度として求め、各溶液濃度に対してプロットしたものを示す。各溶液濃度のスペクトルから吸着配向が分かり、それぞれの吸着配向に依存して相対強度が変化することが明らかとなった。これより、44bpy水溶液濃度に依存したシグナル強度比の変化は、金属表面上の分子の吸着配向に依存しているものと考えられる。さらに溶液濃度を変えることによって、単一ナノギャップ間隙内の分子の揺動の変化が生じ、SERS散乱光子の異方性に影響を及ぼすことが示唆された[2]。

【参考文献】

- [1] Y. Sawai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 1658 (2007)
 [2] F. Nagasawa *et al.*, *Chem. Comm.*, 47, 4514 (2011)

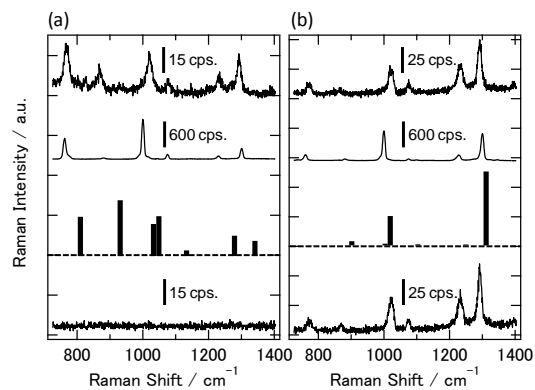


Fig. 2. 上から偏光SERSスペクトル(入射散乱偏光が平行)、44bpy単結晶の偏光ラマンスペクトル、分子軌道計算によるラマンスペクトル、偏光SERSスペクトル(入射散乱偏光が垂直)、(a),(b)は異なる観測サイト。

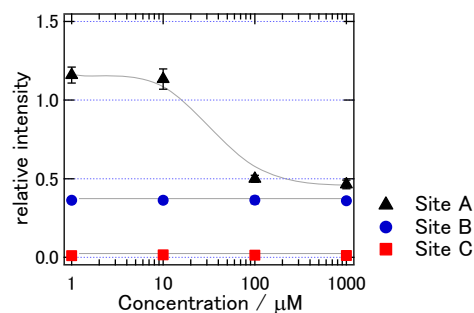


Fig. 3. 各観測サイトにおけるSERS相対強度の濃度依存性。

【序】 構造制御や観察のためのナノテクノロジーの進展により, Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)が再び注目されている。我々は, 金属ナノ構造の局在プラズモンの利用とともに, 吸着分子と金属表面の電子的相互作用にも注目し, 単一分子感度ラマン分光の確立を目指して検討を続けている。本発表では, 溶液中で孤立分散した金ナノ粒子(AuNP)及び銀ナノ粒子(AgNP)を, 分析目的分子を用いて近接安定化する手法に関して, ナノ粒子 1 個への吸着分子数やナノギャップでの SERS 増強度に加えて, 吸着分子の配向性や金属表面との相互作用について報告する。

【実験方法】 AgNP, AuNP はともに, 硝酸銀及び塩化金酸をクエン酸で還元する方法で調製した [1-3]。SEM 観察により, これらの粒子は直径が 35-40 nm (AgNP)及び 20 nm (AuNP)の球状粒子であることを確かめた。AgNP, AuNP 分散水溶液に NaCl を添加した後(あるいは添加しないで), カチオン性ローダミン 6G⁺ (R6G⁺)やローダミン 123⁺ (R123⁺), あるいはアルカリ溶液中(1 mM NaOH)でアミノ基を脱プロトン化し中性化した R6G⁰ や R123⁰ 分子を 10⁵-10⁸ M になるように加えた。金属ナノ粒子分散液への色素分子添加前後の extinction や SERS スペクトルを測定した。遠心分離機を併用し, 色素分子の AuNP への吸着前後の extinction ピーク強度変化から, 1 個の AuNP に吸着した分子数を見積もった。さらに, 色素の吸着配向を議論するために, 中性化とともに色素のアミノ基の重水素置換による SERS スペクトル変化を測定し, Gaussian 03w を用いて振動解析した。

【結果と考察】(1) 近接安定化とナノギャップの巨大電場増強を利用した SERS の高感度化: 溶液中に分散した AuNP 及び AgNP を, 目的分子との静電的相互作用および化学的相互作用を用いて, ごく少数近接安定化することに成功した[1-3]。この「近接安定化」は, DLVO 理論で予想されるような高濃度の塩(≥ 50 mM)を添加した時に, 金属ナノ粒子が沈殿し, しばしば相互に融合しデンドライト状に成長する「凝析」とは本質的に異なる。「近接安定化」は, 塩を加えない場合にも目的分子と金属ナノ粒子との相互作用を利用して形成することができる (AuNP)。また, NaCl などの塩を加える場合もクエン酸や a-carbon などの表面残留物を置換するために, ごく少量(数 mM)加えるのみで, 色素分子が金属ナノ粒子をつなぐ形で近接状態が形成される(AuNP 及び AgNP)。このとき, ナノメータサイズのギャップを介して近接する極少数の金属ナノ粒子は, 溶液中に浮遊している。ナノ粒子の近接は, extinction spectra 測定で理論計算の予測通り, 孤立粒子のプラズモンピーク(AgNP で 400 nm, AuNP で 520 nm)に加えて, 600-800 nm の長波長領域に孤立粒子のプラズモンがカップルしたことによる付加的なピークが出現することで確かめられた。凝析では, 可視部全体広がった特徴のないバックグラウンド的な extinction が得られることと対照的である。さらに, 近接した金属ナノ粒子間ナノギャップ(ギャップサイズ 1 nm)の局所電場を FDTD (Finite Difference Time Domain)計算により求めたところ, 実験に用いたラマン励起波長(AgNP 480 nm, AuNP 632.8 nm)で, 入射光電場強度の 1×10⁵ 倍(AgNP)及び 2×10⁴ 倍(AuNP)の増強が得られた。

これまでに, AgNP については表面残留物を置換するために添加する塩化物イオン(Cl⁻)の負電荷のために, カチオン性色素が選択的に吸着することを報告した[1,2]。これに対して, AuNP は表面残留物が少なく, かつ Cl⁻との相互作用も小さいために, 表面負電荷が AgNP よりもずっと少ない。そのため, カチオン性 R6G⁺, R123⁺だけでなく, アルカリ溶液中でアミノ基からプロトン脱離させ

中性化した R6G⁰, R123⁰ 分子も, Au 表面に吸着し近接安定化することを見いだした[3,4]。

(2) ナノギャップに吸着した色素分子の SERS 増強度: まず, AuNP に吸着した色素の SERS 強度と, 色素のみを含む溶液のラマン強度の比較から見かけの増強度を得た。この値を, ①試料溶液中の AuNP 濃度, ②近接状態形成効率, ③吸着分子数, ④AuNP 表面のうちナノギャップ(直径約 5 nm)に存在する色素分子数, ⑤入射レーザー光の偏光方向と近接ナノ粒子間軸の角度の平均等を考慮し補正した。その結果, ナノギャップに存在する R123⁺ (R123⁰)及び R6G⁺ の SERS 増強度として, それぞれ 4.6×10^7 (1.8×10^8) [3]及び 1.0×10^8 [4]の値を得た。これらの値は, 先に示した FDTD 法による電場増強から見積もった SERS 増強度 3.8×10^8 とほぼ一致した。また, 用いた色素はいずれも Langmuir 型吸着特性を示し, 1 個の AuNP への飽和吸着分子数は, 1000 個 (R123⁺), 700 個 (R6G⁺)であった [4]。これらの値は, flat 配向で単分子層吸着した時の値 970 個と対応している。

(3) 吸着状態: NaCl 置換した AgNP や AuNP 表面は負電荷を帯びており, カチオン性 R6G⁺ や R123⁺ 分子とは静電的な相互作用で吸着する。このとき正電荷は, 色素分子内の 2 つのアミノ基に均等に分布している。静電的安定化を得るために, より多くのカチオン色素が AuNP 間軸に平行に配向するものと考えられる。それに対して, 中性化した R123⁰ 分子や R6G⁰ 分子は, 静電的相互作用を利用できない。これらの分子では, アミノ基の窒素の孤立電子対で AuNP 表面に配位結合することで近接状態を形成する。このことは, 中性分子を用いたときのみ 202 cm^{-1} に, Au-N 伸縮振動バンドが観測されることで確かめられた。また, AuNP をカチオン性色素で近接させた時, カップルした LSP の extinction ピーク波長が数時間にわたり次第に長波長シフトするのに対して, 中性分子で近接させたときは, ピーク波長が時間に依らずほぼ一定であった。この違いは, 静電的相互作用の長距離性と配位結合のような化学的相互作用の近距離性の違いにより合理的に説明される。さらに, R123⁺ と R6G⁺ 分子のアミノ基の構造の違いが吸着性に影響を与えることを SERS 測定により見出した。2 つの-NH₂ 基を有する R123⁺ は, NaCl 添加しない AuNP に静電的相互作用とともに配位結合でも吸着するのに対して, 2 つの-N(H)C₂H₅ を有する R6G⁺ は静電的相互作用のみで吸着する。アミノ基の配位結合形成が, R6G⁺ では立体障害のために抑制されるためである。

1 個の中性色素分子が二つの AuNP に配位するためには, 物理的にキサンテン環長軸が粒子間軸に対し傾いた配向で, 分子面の異なる側から吸着する必要がある。すなわち, カチオン性色素と中性色素では近接 AuNP 粒子間軸—巨大な増強電場を与える方向—に対して異なる配向をしていると考えられる。この点を確かめるために, アミノ基を重水素置換した R6G⁺ 分子を用いて SERS スペクトル変化を測定したところ, $1507 \rightarrow 1498$, $1305 \rightarrow 1281$, $655 \rightarrow 660$, $359 \rightarrow 353$, $308 \rightarrow 301 \text{ cm}^{-1}$ のように有為のシフトを示した。これらは, カチオン性色素を中性化した時に, 明確なシフトを示すピーク($1507 \rightarrow 1537$, $1305 \rightarrow 1310$, $359 \rightarrow 351 \text{ cm}^{-1}$)とよく対応した。これらのアミノ基のバンドの変化に加えて, 中性化 R6G⁰ 分子で 1597 , 1478 , 1442 , 1401 , 1222 , 378 cm^{-1} に新しいピークが観測された[4]。これらは分子の配向性の変化により大きな増強度を得て観測可能になったものであろう。観測された波数領域を合わせて考えて, キサンテン環に垂直に配向をしているフェニル基のバンドと推測される。より詳しい Gaussian による振動解析の結果について, 当日発表する予定である。

【参考文献】 (1) M. Futamata, Y. Yu, T. Yanatori, T. Kokubun, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 7502-7508.

(2) M. Futamata, Y. Yu, T. Yajima, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 5271-5279.

(3) T. Yajima, Y. Yu, M. Futamata, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 12454-12462.

(4) M. Futamata, T. Yajima, Y. Yu, in preparation.

1D16

レーザートラッピングを用いた局在表面プラズモンによるラマン散乱と発光への影響

(関学大院理工^{*}、産総研四国^{**}) ○柏原将人^{*}、北濱康孝^{*}、伊藤民武^{**}、尾崎幸洋^{*}

【序論】 近年、表面増強ラマン散乱 (SERS) の研究が盛んである。銀ナノ粒子凝集体に光を照射することで生じる局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) によって銀ナノ粒子表面上では電磁場が誘起される。さらに銀ナノ粒子の凝集接点 (ホットサイト) ではより高強度電磁場が誘起され、そこに吸着した分子のラマン散乱光は通常に比べて最大 $10^{11} \sim 10^{14}$ 倍に増幅される。しかし、SERS には 2 つの大きな課題がある。(i) 分子の熱運動および銀表面とアニオン性の分子によるクーロン斥力の反発からスペクトルの揺らぎを起こす SERS 明滅現象⁽¹⁾による再現性の悪さと(ii) ラマン散乱を増強したい場所を選べない選択性の欠如である。そこで、ラマン散乱を増強させたい場所にレーザートラッピングを使うことにより強制的に分子に銀ナノ粒子凝集体を接触させることで、課題解決を目指している。しかし、現時点で、この手法でラマン散乱の増強が確認できていない。そこで、同原理で増強がおこる発光に注目し、レーザートラッピング用のレーザー強度を変化させ、分子に銀ナノ粒子を接近させる距離が変化するとともに発光の増強と減少が見られたので報告する。

【実験】 50 μM チアカルボシアニンと 20 mM 塩化ナトリウム水溶液を 10:1 の体積比で混合し 2 日間暗室の常温で保存した。この作成した溶液とクエン酸還元法⁽²⁾にて作成した銀ナノコロイド分散液を 1:1 の体積比で混合したもの(sample1)と銀ナノコロイド分散液の変わりに同じ割合の蒸留水を入れたもの(sample2)を用意した。このそれぞれの混合液をスライドガラス上に滴下し、同じ大きさのスライドガラスで覆った。これに、レーザートラップ用の近赤外レーザー(1064nm; 12

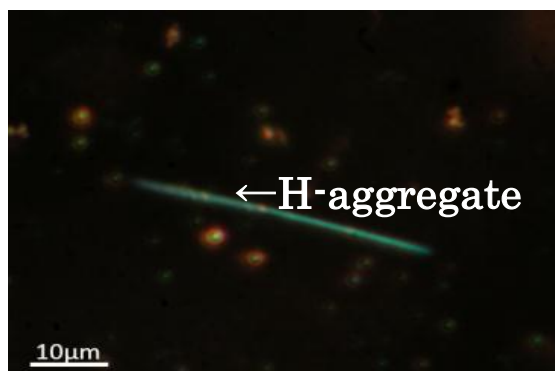


図 1.アニオン性チアカルボシアニンの H 会合体の暗視野像

MW/cm²、8 MW/cm²、6 MW/cm²)と励起用の波長 514 nm の Ar イオンレーザー、波長 568 nm の Kr イオンレーザー (100 W/cm²)を照射してそれぞれ測定を行った。また、LSPR 測定も行い局在表面プラズモンピークトップの位置を確認した。

【結果・考察】 図 2 に、近赤外レーザー強度に対する波長 700 nm 付近に現れた発光強度の変化を示す。これより近赤外レーザーのレーザー光強度が増加するにつれて銀ナノ粒子を含む H 会合体は、514 nm 励起の場合に発光強度が増加し、568 nm の場合には減少していくことが分かった。

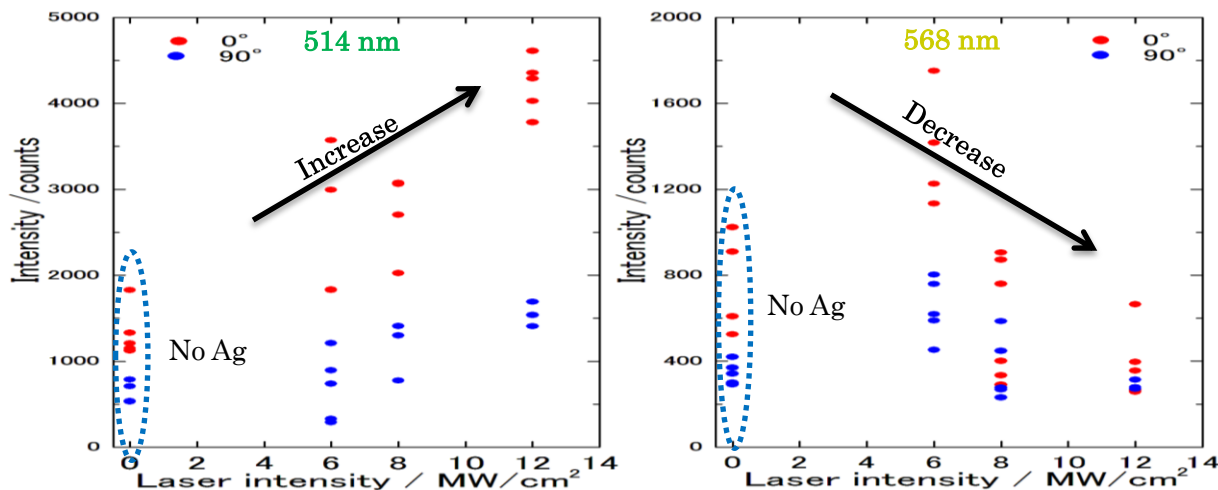


図 2. トラッピング用の近赤外レーザー強度変化に対する 700 nm 付近に現れる発光の強度

また、LSPR 測定のパークトップは 568 nm に近いところにある。図 3 に、514 nm に対する 568 nm の強度比のヒストグラムを示す。この結果、強度比はほぼ 1 以上となることが分かった。

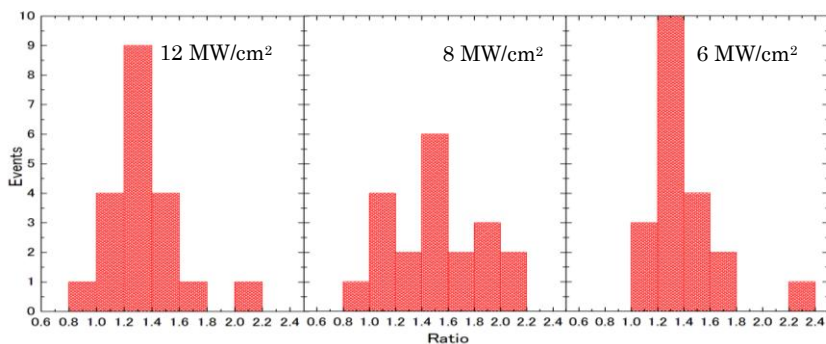


図 3. 514 nm に対する 568 nm の局在プラズモン共鳴の強度比

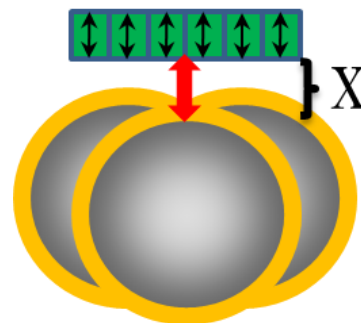


図 4. 分子と銀ナノ粒子凝集体との距離

これにより、可視励起光による光圧トラップポテンシャルは 568

nm の方が大きいと考えられ、H 会合体が銀ナノ粒子へより接近し、エネルギー移動による消光効果が強くなり 568 nm 励起の場合は発光強度の減少が見られたのではないかと考えている。一方 514 nm 励起の場合はエネルギー移動による消光効果よりも発光増強効果が大きかったため発光強度の増加が見られたのではないかと考えている。また、金ナノ粒子と半導体量子ドットとの距離に対する発光強度の関係⁽³⁾を参考にし、図 2 の結果から、514 nm 励起の場合は図 4 における距離 X が 24~11.7 nm、568 nm 励起の場合は 11.7~6.6 nm 付近に位置しているのではないかと考えられる。

[参考文献]

- (1) Y. Kitahama, Y. Tanaka, T. Itoh, M. Ishikawa, Y. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82** (2009) 1126
- (2) P. C. Lee, D. Meisel, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 3391
- (3) O. Kulakovich, N. Strekal, A. Yaroshevich, S. Maskevich, S. Gaponenko, I. Nabiev, U. Woggon, M. Artemyev, *Nano Lett.* **2** (2002) 1449

Pt 電極表面におけるギ酸酸化反応機構：時間分解表面増強赤外分光（SEIRAS）による解析

（北大・触セ*、東北大・NICHE**、Instituto de Quimica Fisica, CSIC***） 大澤雅俊*、小松圭一*、Gabor Samjceké*、内田太郎*、池庄司民夫**、Angel Cuesta***、Claudio Gutierrez***

【序】金属ナノ微粒子あるいはナノサイズの粗さを持つ金属表面に吸着した分子は強い赤外吸収を示す。この現象を利用した表面増強赤外分光法（SEIRAS）は、表面の微量化学種を高感度に検出することができる。特に、ATR 配置の SEIRAS（図 1）は、電極-電解液界面の反応をリアルタイムに追跡する強力な手段となっている。本発表では、Pt 電極表面におけるギ酸の CO_2 への酸化反応機構について議論する。

ギ酸酸化反応は、メタノール等の小分子を燃料とする燃料電池における最も基本的な電極触媒反応であり、活性な中間体を経る直接反応過程と、被毒種である CO を経る過程が存在することが知られている。しかし、過去 30 年以上にわたる研究にもかかわらず、直接反応の中間体は特定されていない。演者らは、SEIRAS を用いて、反応中の電極表面にギ酸イオンが吸着していることを初めて明らかにし、中間体であると結論した¹⁾。一方、Chen ら²⁾は、吸着ギ酸イオンは site-blocking spectator であり、中間体を経ないで直接 CO_2 に酸化されると主張した。ここでは、吸着ギ酸イオンの役割にポイントを絞って議論する。

【実験方法】測定に用いた電解セルの模式図を図 1 に示す。Si プリズムの全反射面に無電解メッキした Pt 薄膜を作用電極、可逆水素電極（RHE）を参照電極とした。支持電解液（0.1 M H_2SO_4 ）中で酸化・還元処理により電極表面を清浄化した。清浄化後、0.05V で参照スペクトルを測定し、電解液にギ酸を所定の濃度になるように添加した。

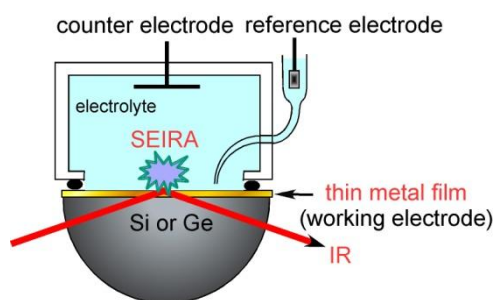
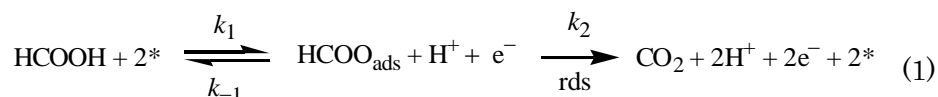


図 1 ATR 配置 SEIRAS

【結果と考察】電位を $0.1 \rightarrow 1.4 \rightarrow 0.1 \text{ V}$ (50 mV s^{-1}) と変化させたときの Pt 表面の IR スペクトルを図 2a に示す。linear CO (CO_L , $2055\text{-}2075 \text{ cm}^{-1}$) と bridge CO ($1800\text{-}1850 \text{ cm}^{-1}$) が酸化除去されると同時に、 1323 cm^{-1} にギ酸イオンの $\nu_s(\text{O-C-O})$ バンドが出現する。 $\nu_{as}(\text{O-C-O})$ が観測されないことから、 C_{2v} 軸を表面に対して垂直に吸着していることがわかる。 CO_L と $\nu_s(\text{O-C-O})$ のバンド強度の電位依存性（図 2c）を、同時に測定した電位-電流曲線（図 2b）と比較すると、ギ酸イオンの吸着量が増大するにつれて酸化電流が増加することがわかる。また、 H^{12}COOH と H^{13}COOH を用いた測定で、吸着ギ酸種は常に入れ替わっていることが示された。こうした結果から、われわれは以下のような反応スキームを提案した¹⁾。



ここで、吸着ギ酸イオンの CO_2 への分解が反応律速である。

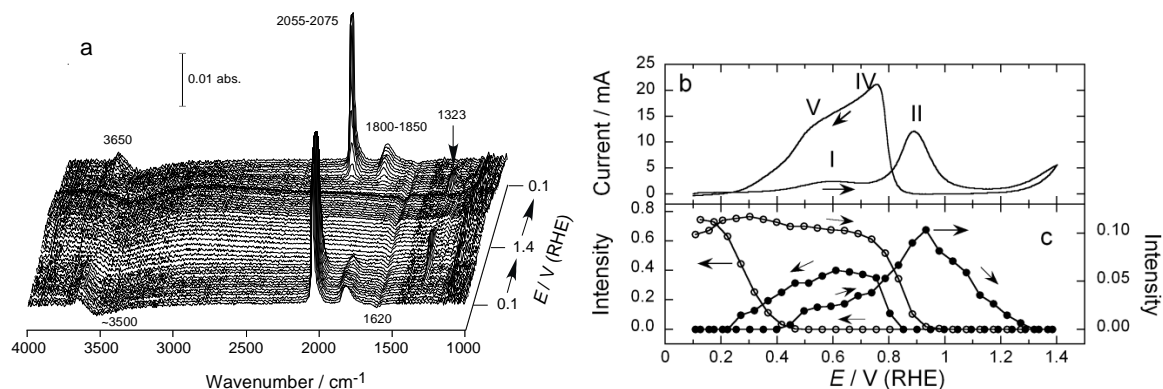


図 2 (a)ギ酸酸化過程における Pt 電極表面の SEIRA スペクトル。(b)同時に測定した電流-電位曲線。(c)linear CO (○) とギ酸イオン (●) のバンド強度の電位依存性。

問題となったのは、図 2 からわかるように、酸化電流 i がギ酸イオンのバンド強度 (被覆率 θ_f) の間に比例しないことである。われわれは、UHV 中の金属表面におけるギ酸ならびに酢酸の分解反応 (vacancy-driven autocatalytic reaction) を参考に、非線形速度式 $i \propto \theta_f \cdot \theta_v$ を用いて測定結果を説明した。ここで、 θ_v は空きサイトの被覆率である。一方、Chen ら²⁾は、線形速度式 ($i \propto \theta_f$) を仮定し、吸着ギ酸イオンの寄与は無視できると結論し、IR では検出できない反応過程が存在すると提案した。

Chen らの反応機構が測定結果に矛盾することはすでに指摘した³⁾。ここでは、われわれが提案した反応スキーム(1)を支持する測定結果の一つを図 3 に示す。ここでは、10 mM のギ酸 (HCOOH と DCOOH) を用い、0.9 V で吸着 CO を酸化除去し、ギ酸イオンを吸着させておき、電位を 0.6 V にステップした時の電流と、ギ酸イオンのバンド強度の時間変化を示した。HCOOH の場合、電位ステップ直後に大きな酸化電流が流れ、ギ酸イオンは瞬時に消失する。一方、DCOOH の場合は、電流値が小さく、減衰も遅い (定常状態では拡散律速になるので、電流値はほぼ同じ)。この結果は、 HCOO_{ads} の方が DCOO_{ads} より反応性が高いこと、すなわち、C-H (C-D) 結合の切断が律速であることを表しており、われわれが提案した反応機構 (1) と一致する。

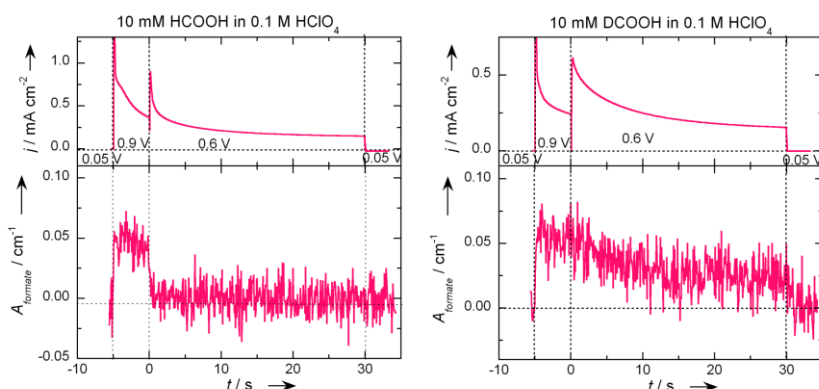


図 3 0.05→0.9→0.6 V の電位ステップに対する電流と吸着ギ酸イオンのバンド強度の時間依存性。左は HCOOH、右は DCOOH の結果で、濃度はともに 10 mM。

【参考文献】 1) G. Samjeské et al, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 10222, and references therein. 2) X.-Y. Chen et al., *Langmuir* **2006**, *22*, 10399. 3) M. Osawa et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 1159.

表面増強振動分光基板による電極／溶液界面の振動計測

(技術研究組合 FC-Cubic*, 北大触セ**) ○八木 一三*、猪熊 喜芳*、野村 芳*、太田 鳴海*

【緒言】

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の電極触媒についての研究開発では、カソード触媒に重点が置かれている。その理由としては、PEFC におけるエネルギーロスの大部分を占めるものが、酸素還元反応 (ORR) の活性化過電圧に依るためであり、耐久性の面からも酸化雰囲気にも晒されるカソード触媒の劣化が著しいことなどが挙げられる。ORR については現状でも反応中間体に関する観測例が少なく、反応機構に関する知見も限られている。これまで、我々は表面増強ラマン散乱 (SERS) 分光法や表面増強赤外吸収分光 (SEIRAS) 法に利用可能な表面増強振動分光用基板を形成し、ORR 反応中間体の検出を試みてきた。実際、半円筒 Si プリズム上の Au/Ti スパッタ膜を電気化学アニーリングにより SEIRA 活性化した Au(111) 配向性膜を用いて、酸素分子への 1 電子還元による OOH 種の生成とその周辺の分子配置 (微視的描像) を得ることに成功している。しかしながら、Si プリズムを用いた SEIRAS 法では 1000 cm^{-1} よりも低波数領域にアクセスすることが難しく、電極触媒として優れた性能を有する Pt 表面において形成されることが予想される OH 種や原子状酸素の振動を捉えることはできない。そこで、より低波数領域の振動バンド検出に有利な SERS を用いるため、2 次元プラズモニック結晶基板[1-3]を用いた *in situ* 電気化学 SERS 計測を平行して進めている。

一方、Pt を用いた SERS 計測は元々 SERS 活性化した Au や Ag 等の sp 金属上に超薄膜として形成した、いわゆる pseudomorphic film での観測例が多く、Pt とは異なる電子状態を有する表面での結果と考えるべきである。Pt そのものからの信号を得るため、我々は Pd などの d 金属において単分子層からの SERS が観測されている球状セグメントボイド (SSV) 型のプラズモニック結晶を Pt メッキにより調製し、表面に構築した自己組織化単分子層からの SERS を得ることができている。

本発表では Pt-SSV における SERS 計測と併せて、SEIRAS により電極表面のアニオン吸着と電極反応に対する影響についての研究に進展があったので、報告する。

【実験方法】

SSV 基板の調製は、スライドガラス上に 3.5 nm の Ti 密着層を介して Au もしくは Pt をスパッタ成膜した基板を用い、その表面に 25 nm ポリスチレン (PS) ビーズの単粒子膜を Rapid Convection Deposition もしくはディップコートにより形成し、さらにその隙間を Au もしくは Pt メッキで埋めてゆく方法で行った。基板をメッキ浴の液面から少しずつ引き上げながらメッキを行うことで、金属膜の厚みに勾配を持たせ、開口部の直径とボイド内部の表面積を変化させることができる。メッキ後に基板ごと THF に浸漬することで、PS ビーズが溶解し、結果として SSV アレイが得られる。このようにして調製した基板の SERS 活性は、p-アミノチオフェノール (pATP) や p-メトキシフェニルイソシアニド (pMPI) などの分子の自己組織化膜 (SAM) を形成し、ラマン顕微鏡下、He-Ne レーザー光を照射し、測定した。電気化学 SERS 測定は、基板を分光電気化学セルに固定し、電解質溶液をフローしながら、同じ顕微鏡下、電位印加状態で測定した。

SEIRA 活性基板については、半円筒 Si プリズム底面に Au/Ti (25 nm/5 nm) スパッタ膜を形成し、硫酸もしくは過塩素酸水溶液中で二重層領域に相当する電位範囲を 1h 掃引し、(111)配向でラフネス係数が 2.3~2.5 程度の表面を得た[4]。必要に応じて、数原子層分の Pseudomorphic Pt 層を SLRR 法により形成した。このようにして調製した金属薄膜を分光電気化学セルに取付け、ATR 配置で FT-IR 測定を行うことで、SEIRA スペクトルを得た。

【結果および考察】

Fig.1 は、直径 600 nm の PS ビーズを鋳型として製作した Au-SSV 基板の SEM 像である。Au メッキ時にメッキ浴から基板を引き上げながら成膜することで、Au 膜厚に勾配が形成され、結果としてボイドの開口径が基板内の位置に応じて変化していることがわかる。この基板に pATP の SAM を形成し、ラマン計測を行うと、分子由来の振動バンドを計測することができ、その強度は Au 膜厚に依存することがわかった。また、Au-SSV では、励起光強度を上げても再現性良くラマンスペクトルが計測できたが、Pt-SSV では強度の増大により振動バンドが減衰し、観測できなくなることから、SAM の脱離が起こりやすいことが示唆される。一方で、励起光エネルギーを落とし、長時間の露光を行うと、Pt-SSV においても pATP からの SERS 信号が取得でき、膜厚に依存した強度変化が観測された。Au-SSV のリム部分にのみ Pt を析出した Pt/Au-SSV についても Au ボイド内の SPP 定在波を Pt リムに集束させることを目指し、検討した。

一方、SEIRAS を用いた電極触媒反応におけるアニオンの影響評価については、これまで Au 電極に過塩素酸アニオンが吸着した状態でも、酸素を導入すると、酸素分子が過塩素酸アニオンを押しよけて吸着する様子を観測できていた[5]が、これを硫酸アニオンに代えると、ほとんど酸素分子によるアニオン吸着層への影響が観測されなかった。より燃料電池電極触媒の状態に近いパーフルオロアルキルスルホン酸を用いた検討を進めているほか、ピンホールフリーな Pt 薄膜を SEIRAS 活性 Au 表面に形成した電極でも検討を進めている。

本研究は、NEDO「固体高分子形燃料電池実用化推進技術/基盤技術開発/MEA材料の構造・反応・物質移動解析」ならびに科研費特定領域「光・分子強結合場」の支援を受けて実施した。

【参考文献】

- [1] T.A. Kelf et al., *Phys. Rev. B*, **74**, 245415 (2006)
- [2] P.N. Bartlett et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7399 (2007)
- [3] N. Ohta and I. Yagi, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 17603 (2008)
- [4] N. Ohta, K. Nomura and I. Yagi, *Langmuir*, **26**, 18097 (2010)
- [5] N. Ohta, K. Nomura and I. Yagi, submitted.

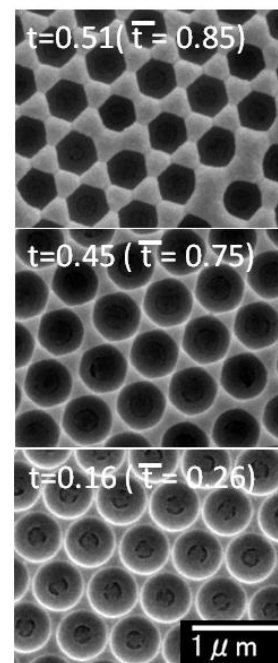


Fig. 1 SEM Images of Au-SSV templated by PS beads with a diameter of 600 nm.

X線回折による電気二重層の構造解析

(千葉大院工*, 物材研**)

○中村将志*, 中島陽*, 星永宏*, 坂田修身**

[序] 電極・電解液界面には電気二重層が形成され、電極反応が起こる重要な反応場となっている。電気二重層は内部ヘルムホルツ面(IHP)と呼ばれる特異吸着層、水和したイオンが電極表面に最近接した外部ヘルムホルツ面(OHP)および拡散層からなる。IHPの構造については、走査型トンネル顕微鏡(STM)や赤外分光法(IR)などにより、これまでに多くの研究がなされてきた。一方、OHPの構造に関しては、STMやIRでは測定が困難であり、詳細な構造については不明であった。しかし、表面X線回折(SXD)を用いることによりOHPにおける水和イオン種の構造決定が可能になった[1]。最近の研究では、OHPに存在する水和イオン種が電極反応の活性に影響を及ぼすことが報告されている[2]。この水和イオン種は、表面または特異吸着イオンと弱い非共有結合性の相互作用をしており、例えばLi⁺やNa⁺の場合には、この相互作用が大きいため反応物の供給が妨げられる。特異吸着イオンの吸着電位も水和イオン種に依存することが電気化学測定から報告された[3]。このようにOHPとIHPにおけるイオン種の相互作用は、電極反応の理解や高活性な触媒開発において重要となっている。そこで本研究では、Ag(100)電極上のBr吸着層に対するOHPカチオン種の影響をX線反射率測定により明らかにした。

[実験方法] X線反射率測定はSPring-8のBL13XUに設置されている多軸回折計で行った。使用したX線のエネルギーは12.4 keVである。試料にはAg(100)電極を用い、電解液にはAr飽和した0.1 M CsBrおよびLiBr水溶液を用いた。電極は化学エッチングにより清浄表面に調製し電気化学セルに移した。測定では垂直表面方向の電子密度に依存するX線反射率の電極電位依存性を調べた。測定電位は、-0.6, -0.8, -0.9, -1.0 -1.2 Vである。なお、電位は全てAg/AgCl基準である。

[結果と考察] Ag(100)電極上におけるBr吸着は、低被覆率においてhollow siteにランダムに吸着し、高被覆率では、c(2×2)構造を形成することが知られている。構造転移を含めた吸着過程は分子動力学計算などによりよく研究されている[3]。Fig. 1にCsBrおよびLiBr溶液中におけるAg(100)電極のボルタモグラムを示す。Br吸着に起因する1.1 Vのピークやc(2×2)への構造転移に起因する0.8 Vのピークが観測されているが、CsBr中ではLiBrに比べ低電位側にシフトしている。Cs⁺の存在がBr吸着や構造転移を促進させることを示唆している。X線反射率測定から、吸着BrおよびOHPに存在するCs⁺の被覆率および表面からの距離を決定した(Fig. 2)。LiBr中のBr被覆率の電極電位依存性は既報の吸着等温線[3] (Fig. 2の破線)とよく一致しているが、CsBr中における-1.2 Vから-1.0 Vでは、BrおよびCs⁺

の被覆率が共に増加し、吸着等温線から大きく外れている。Br と Cs⁺の間に相互作用が働いていることを示唆しており、Br の被覆率が低い場合には、Fig. 3(a)に示すように Cs⁺と Br が錯形成し、Br 吸着が促進される。CsBr 中のボルタモグラムにおいて1.1 Vのピークの増加は、Br 吸着の促進によるものである。Li⁺の場合には、水和エネルギーの大きいため、吸着 Br と相互作用するよりも水和された方が安定である。よって Br と錯形成せず促進効果が小さいと考えられる。吸着 Br が c(2×2)を形成すると、c(2×2)-2Br の hollow site に水和された Cs イオンが配位することも SXD から明らかとなった。このように OHP に存在するカチオン種が IHP の吸着や構造転移に重要な役割を果たしている。

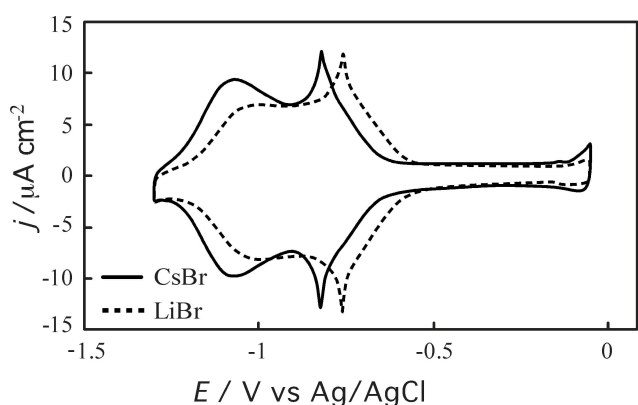


Fig. 1 Ag(100)電極のボルタモグラム

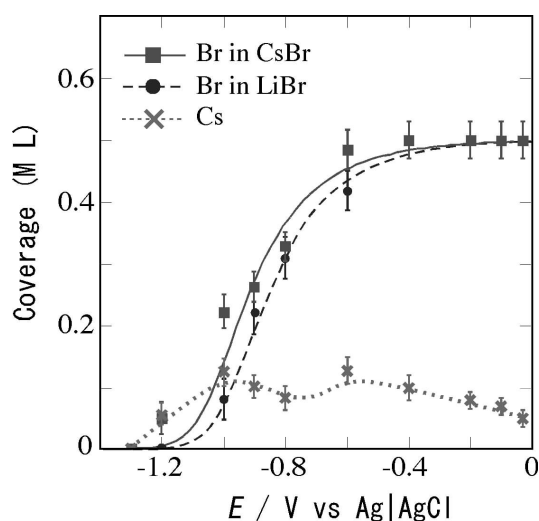


Fig. 2 Cs および Br の被覆率変化

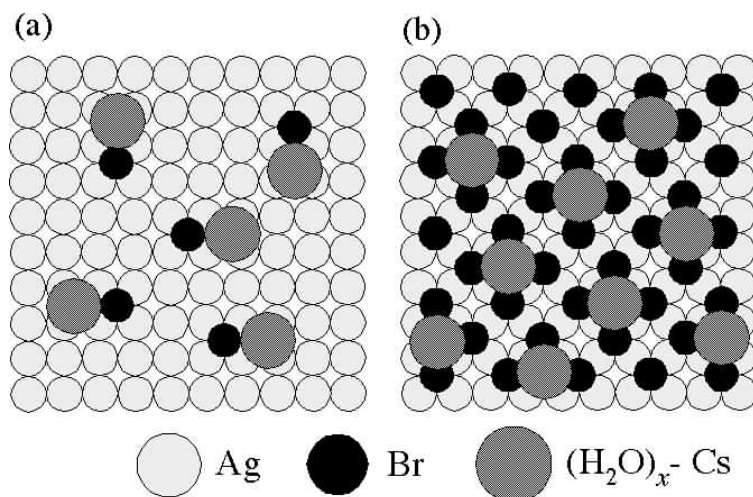


Fig. 3 Ag(100)電極上の Br 吸着モデル (a)低被覆率, (b)高被覆率

[参考文献]

- [1] M. Nakamura et al. *ChemPhysChem*, **12**, 1430 (2011).
- [2] D. Strmcnik et al. *Nature Chem.*, **1**, 466 (2009).
- [3] N. Garcia et al. *ChemPhysChem*, **5**, 1221 (2004).
- [4] M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.*, **450**, 189 (1998).