

1P065

金(111)基板上に作製したベンジルメルカプタン-ベンゼンチオール

二成分自己組織化膜の SERS および STM による評価

(東北大院・理) 富澤 繁, 藤田 康彦, 佐藤 宏一, 堀本 訓子, 福村 裕史

SERS and STM measurements of benzylmercaptan-benzenethiol binary SAMs on Au(111)

(Tohoku Univ.) Shigeru Tomizawa, Yasuhiko Fujita, Koichi Sato, Noriko Horimoto, Hiroshi Fukumura

【序】様々な機能性末端基を有するチオールの自己組織化膜 (SAM) は、金表面を機能化する手法として注目されており、SAM の吸着構造や電気的性質が研究されている。さらに近年では、二種類の分子の SAM から成る二成分自己組織化膜 (binary SAM) が注目されるようになり、分子デバイスなどへの応用が期待されている。例えば Donten らは、binary SAM の吸着構造や電気的性質を調べるために、平坦な金 (111) 基板上に作製した binary SAM の走査型トンネル顕微鏡 (STM) 測定、サイクリックボルタンメトリー (CV) に加えて、凹凸を持つ粗い基板上に同条件で作製した binary SAM の表面増強ラマンスペクトル (SERS) 測定を行っている¹。しかし、金 (111) 基板上と凹凸を持つ粗い基板上では binary SAM の吸着構造は大きく異なる可能性があり、基板の凹凸が異なる条件での SERS 測定による正確な評価は困難と予想される。本研究では、金 (111) 基板上に作製した芳香環骨格を持つチオールの binary SAM の吸着構造を STM 測定によって調べると同時に、同一の基板の SERS 測定を、基板上に金ナノ粒子 (AuNPs) を吸着させることで行った。CV 測定では基板全体の分子の吸着量を知ることができるのに対し、この手法では金 (111) 基板上におけるレーザースポットサイズ程度の局所領域の、吸着分子の吸着量とコンフォメーションを知ることができると期待される。

【実験】金 (111) 基板はマイカ上に蒸着した金蒸着基板にアニーリング処理を施すことにより作製した²。binary SAM を作製する分子としてベンゼンチオール (BT) およびベンジルメルカプタン (BM) を用いた。試料は基板を 10 mM の BM / エタノール溶液に 20 時間浸漬させた後、10 mM の BT / エタノール溶液に 1、5、10、20 時間浸漬させることで作製した。STM 探針として、劈開した Pt-Ir 20 % 線を用いた。また、金 (111) 基板上で SERS 測定を行うために、binary SAM を作製した試料を AuNPs 溶液中にに入れて 10^3 G で 10 分間遠心分離して、binary SAM 上に AuNPs を圧着させた。励起光としては He-Ne レーザー (632.8 nm) を用いた。

【結果と考察】BT および BM の単一分子種 SAM の STM 像を Fig. 1 a, b に示す。これらの像では、広範囲の平滑な領域上に凹状の斑点が観測された。多くの論文でこのような結果が報告されており、斑点は SAM の形成中に金基板表面が一部溶解して生成したくぼみであると考えられている³。binary SAM を作製した試料の

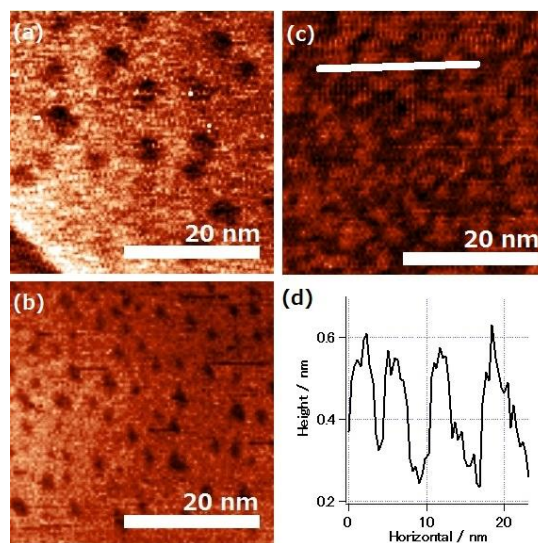


Fig. 1 金 (111) 基板上に作製した SAM の STM 像 (a) BT-SAM, (b) BM-SAM, (c) BT / EtOH に 20h 浸漬した後 BM / EtOH に 20h 浸漬して作製した binary SAM, (d) Fig. 1 c 白線部の断面図

STM 像を Fig. 1 c に示す。取得した STM 像の凹凸は明らかに Fig. 1 a, b とは異なっており、2 種類の高さの領域を持つ幅はどちらも 3~4 nm 程度だった (Fig. 1 d)。このように、BT-BM binary SAM は、BT あるいは BM の単一分子種 SAM とは構造が大きく異なることがわかった。さらに、この構造は Nohらによって報告された、2 種類の分子の混合溶液に基板を浸漬することで作製した BT-BM binary SAM の構造とも異なる⁴。本研究では予め BM の単一分子種 SAM を作製しており、この SAM は規則正しく並ぶという報告がされている⁵。この一部を BT が置換していくことが関係しているのではないかと考えられる。

次に、Fig. 2 に BT、BM の単一分子種 SAM と、BT / エタノール溶液への浸漬時間を変えた 4 種類の BT-BM binary SAM および AuNPs を圧着していない binary SAM のラマンスペクトルを示す。単一分子種 SAM のラマンスペクトルでは、BT で 1072 cm^{-1} に、BM で 1174 cm^{-1} と 1209 cm^{-1} に各分子種固有のピークが観測された。また、すべての binary SAM のラマンスペクトルにおいて BT と BM に固有のピークが混在して観測され、試料上のレーザースポット内に 2 種類の分子が存在していることがわかった。一方で、AuNPs を圧着していない binary SAM のラマンスペクトルにはピークが観測されなかった。この結果から、平坦な金 (111) 基板上で SERS 測定が可能になったのは、AuNPs を圧着することによりできた金 (111) 基板と AuNPs の間のギャップによって光電場が増強されたためと考えられる。

これらの結果から、金 (111) 基板上に作製した同一の binary SAM に対して、STM 測定および SERS 測定を行うことが可能であることが示された。また、Fig. 2 の binary SAM のラマンスペクトルでは、BT / エタノール溶液への浸漬時間を変化させたときに、BT に帰属されるピーク (1072 cm^{-1}) と BM に帰属されるピーク (1174 cm^{-1}) のピーク強度比が変化しているのが観測されており (Fig. 3)、発表ではこの結果についても議論する。

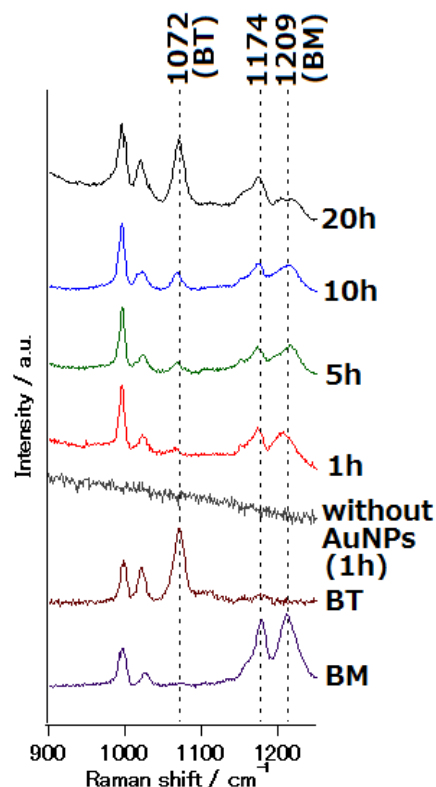


Fig. 2 BM-SAM、BT-SAM、BM を BT で置換した binary SAM および AuNPs を圧着していない binary SAM のラマンスペクトル

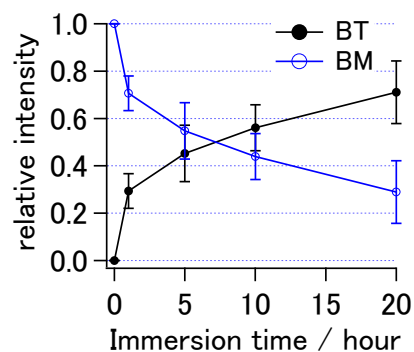


Fig. 3 BT / EtOH 溶液への浸漬時間ごとの、BT、BM の相対的ピーク強度

【参考文献】

- [1] M. L. Donten et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 3390-3400 (2009)
 [2] N. Claude et al., *Surf. Sci.*, 573, 383 (2004) [3] J. A. M. Sondag-Huethorst et al., *J. Phys. Chem.*, 98, 6826-6834 (1994)
 [4] J. Noh et al., *Bull. Korean Chem. Soc.*, 27, 403-406 (2006) [5] G. Yang et al., *J. Phys. Chem. B*, 107, 8746-8759 (2003)