

4P-060

Au 単結晶電極上におけるジイソシアニド単分子膜界面構造の

in-situ ギャップモード増強ラマン観察

(¹) 北大院理 (²) JST さきがけ) 木村文¹), 村越敬¹), 池田勝佳^{1,2})

In-situ gap-mode SERS observation of diisocyanide monolayers on Au single crystal electrodes

(¹)Hokkaido Univ. (²)JST-PRESTO) Aya Kimura¹), Kei Murakoshi¹), Katsuyoshi Ikeda^{1,2})

【序論】

近年、有機超薄膜を用いて様々な機能性電極を構築する研究が行われている。このとき、分子膜の構造が機能性に影響を与えるため、電極-分子膜界面の構造規制が求められる。特に、分子素子の基本構造である金属-分子-金属サンドイッチ構造においては、界面構造が電気伝導性に大きく影響すると考えられる。しかし、金属ギャップ内部の分子膜構造の研究は、これまでほとんど行われていない。金属-分子界面の構造観察には表面増強ラマン法が有用であるが、従来法では構造規制された電極表面への適応が困難であった。我々はこれまでにギャップモード増強ラマン法により構造規制表面での有機単分子膜観察が可能であることを報告してきた^{1), 2)}。この手法は、金属ギャップ内部の埋もれた分子膜構造の観察にも適している。そこで、本研究では高い界面電気伝導特性が期待されるイソシアニド分子に着目し、電極表面構造が単分子膜構造に与える影響や電気化学環境下での膜構造変化について検討することを目的として、金属単結晶電極上での *in-situ* ギャップモード増強ラマン観察を行った。

【実験】

電極表面構造と分子膜構造の関係を調べるため、構造規制された Au 単結晶ビーズの(111)および(100)ファセットと多結晶 Au 基板を用いてラマン測定を行った。多結晶 Au 基板については、0.1M KCl 水溶液中での酸化還元サイクルにより表面を粗面化して SERS 活性を導入した。それぞれの基板上に 1,4-terphenyldiisocyanide (TPDI) の自己組織化単分子膜を構築した。Au 単結晶ビーズについては、更に Au コロイド溶液($\phi=50$ nm)に浸漬させ、金属サンドイッチ構造を構築した。これらの試料を作用極とし、参照極に Ag/AgCl、電解質溶液に 0.1 M NaClO₄ 水溶液を用いて、電気化学環境下でラマン測定を行った。632.8 nm の He-Ne レーザーを用い、顕微鏡観察下でファセット面からのラマン信号を選択的に測定した。

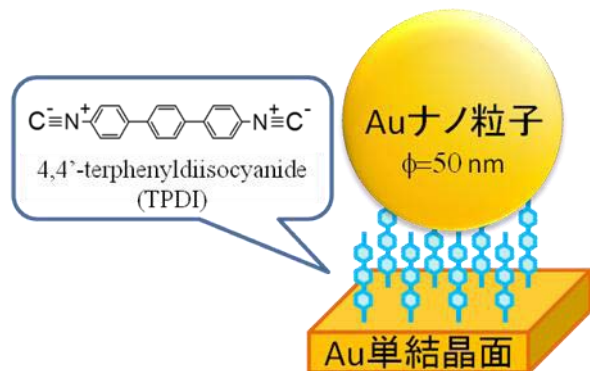


図 1. ギャップモードプラズモン励起構造の模式図.

【結果と考察】

図2は、Au多結晶面上とAu(111)面上においてTPDI単分子膜構造の電位依存性を増強ラマンスペクトルで比較した結果である。まず、電極電位-800 mVで両者を比較すると、 ν NCピークと γ NCピークの相対強度が異なっており、Au(111)上のTPDIは多結晶Au上よりも分子が傾いていることがわかる。次に、電極電位を-800 mVからポジティブ側に掃引していくと、どちらの電極においても ν NCピークと γ NCピークの比に変化が見られ、分子の傾きが大きくなる様子が観測された。また、 ν NCについてはピーク位置の高波数シフトが見られ、これはAu電極からイソシアノ基の π^* 軌道への電子供与の効果が小さくなったことに相当する。これらの結果を総合すると、電極表面構造及び電極電位による分子の配向変化は、分子間相互作用と基板-分子間相互作用のバランスによって決まっていると考えられる。

更に、Au(111)上においては、+800 mVにて矢印の位置に新たなピークが観測された。DFT計算により、このピークは3つの芳香環が同一平面上に並んだときに出現するピークであると考えられ、+800 mVでの分子の大きな配向変化が二面角変化を誘起したと解釈できる。Au多結晶基板上でこのような変化が見られなかったのは、分子の吸着密度が小さく、立体障害があまり大きくないためであると考えられる。芳香環の二面角変化は分子の伝導度に影響を与える可能性があり、分子ワイヤの観点からも興味深い。本結果は、このような分子間相互作用に基づく分子膜構造変化を、電極表面構造の規制によって制御できる可能性を示したといえる。

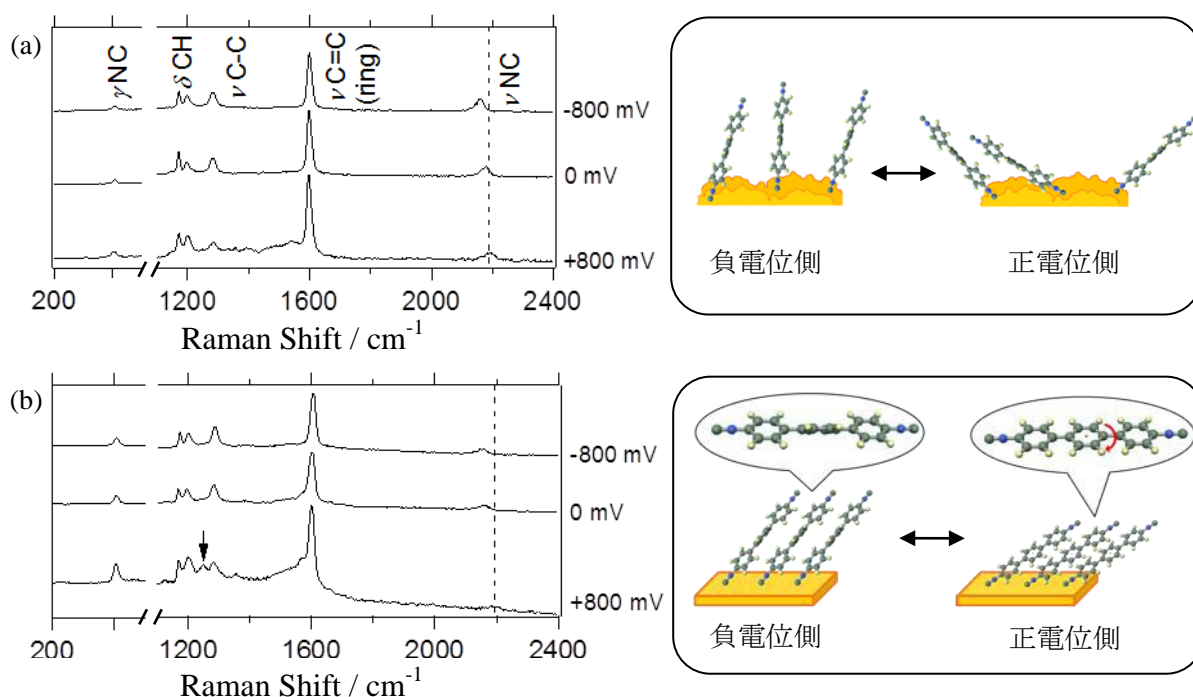


図2. TPDI-SAMの表面増強ラマンスペクトル. (a)SERS基板上での測定, (b)単結晶Au(111)ファセット上での測定.

【謝辞】

TPDI分子は原賢二准教授(北海道大学触媒化学研究センター)にご提供頂きました。

【文献】

- (1)K. Ikeda, S. Suzuki, K. Uosaki, *Nano Lett.* 2011, **11**, 1716.
- (2)K. Ikeda, J. Sato, K. Uosaki *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2011, **221**, 175.