

電極表面構造と分子吸着構造に関するギャップモード SERS 研究

(北大院理¹・JST さきがけ²・物質・材料研究機構³)池田 勝佳^{1,2}・胡 建¹・魚崎 浩平³Gap-mode SERS study on molecular adsorption structures
on atomically defined electrode surfaces(Hokkaido Univ.¹・JST-PRESTO²・WPI-MANA, NIMS)Katsuyoshi Ikeda^{1,2}・Jian Hu¹・Kohei Uosaki³

【はじめに】表面増強ラマン散乱(SERS)は、金属表面に吸着した分子を高感度かつ選択的に計測することの出来る振動分光法である。しかし、表面増強効果の起源がプラズモン共鳴励起によることから、ナノ構造を導入した金属表面を使用することが本質的に求められる。このような表面では、原子レベルでの表面構造制御は困難であり、電極と分子間の相互作用が規定できない原因となっていた。このような金属-分子界面の計測から得られる情報は、極めて限定的なものとならざるを得ず、SERS の利用が期待される溶液中での *in situ* 観察において問題となっていた。全反射プリズム法による平滑金属面での SERS 測定も報告されているが、単結晶金属のような原子レベルで表面構造を制御した電極面への適用は、特に電気化学環境では難しい状況にある。また、強い表面増強効果が得られる金属種にも制約があり、分子との相互作用の詳細に興味もたれる触媒金属表面では適用困難という問題も抱えている。これに対して我々は、上記 2 つの問題を改善するギャップモードプラズモンを利用する SERS 測定法を開発し、各種金属の単結晶表面において、吸着単分子層の構造解析を行ってきた。本研究では、電極触媒の活性との相関に興味もたれる電極表面構造と表面吸着分子構造の関係について、電極表面のステップ-テラス構造やエピタキシャル金属層の構造が表面吸着分子に与える影響をギャップモード SERS 法で調べた。

【実験】火炎溶融法により作成した金単結晶ビーズのファセットもしくはそのカット面を利用し、Au(111)構造規制電極とした。電極表面の Pd 原子層修飾は、アンダーポテンシャル析出法(UPD)にて行った。図 1 は Au(111)表面における Pd の UPD に伴う電流-電位曲線である。0.6 V 付近の小さなピークはステップサイトへの Pd 析出、大きな電流ピークはテラスサイトへの Pd 析出に相当する。Pd 析出電位の制御によって、Au(111)のステップサイトのみの選択的 Pd 修飾もしくはテラスも含めた全面を単原子層修飾することが可能である。このような電極に、

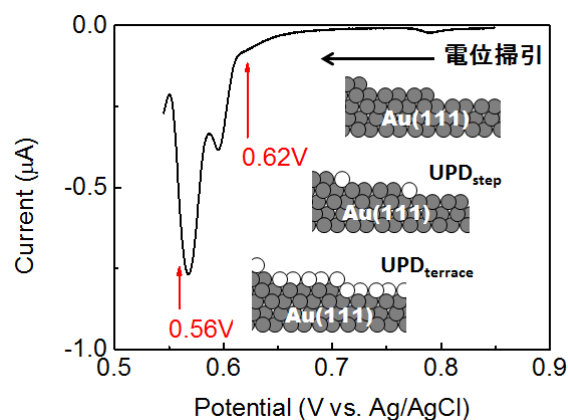


図 1. Au(111)表面上の特定サイトへの Pd 単原子層修飾

モデル分子として 4-chlorophenylisocyanide (CPI)分子の自己組織化単分子層を形成し、粒径 50 nm の Au ナノ粒子を単分散に吸着させて、ラマン測定用の試料とした。測定は、632.8 nm 励起にて 3 電極セルをセットした倒立顕微鏡にて行った。

【結果と考察】 図 2 は Au(111)ステップを選択的に Pd 修飾した試料に Au ナノ粒子を吸着させた様子を示している。負に帯電した Au ナノ粒子の静電吸着の強さは、分子層や基板金属の種類によって変化する界面ダイポールに影響される。Pd を位置選択的に修飾した試料表面では、図のようにステップラインに選択的に金ナノ粒子が吸着することが確認された。ラマン信号は金ナノ粒子直下でのみ増強されるため、ステップラインを選択的に測定することが可能になる。

図 3 はステップのみ Pd 修飾した基板と全面 Pd 修飾した基板で測定した SERS スペクトルの比較である。2000~2200 cm^{-1} 付近の νNC ピークは基板との相互作用の強さや吸着構造によって位置が変化することが知られている。ステップサイトの選択測定では、 $\nu\text{NC-Pd(atop)}$ に相当する位置にメインピークが観察された。一方で全面 Pd 修飾の基板では、 $\nu\text{NC-Pd(bridge)}$ のピークが支配的である。この結果は、ステップでは atop 吸着、テラスには bridge 吸着すると解釈することが出来る。このように、表面の原子レベルでの構造と分子吸着構造の関係を、試料表面の位置選択的な振動分光により明らかにしたのは初めてである。当日は、電気化学 SERS 測定の結果なども交えて報告する。

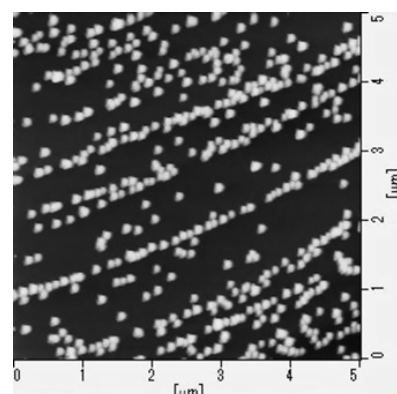


図 2. Au(111)ステップを Pd 修飾した試料に Au ナノ粒子を吸着させた様子を示す AFM 像

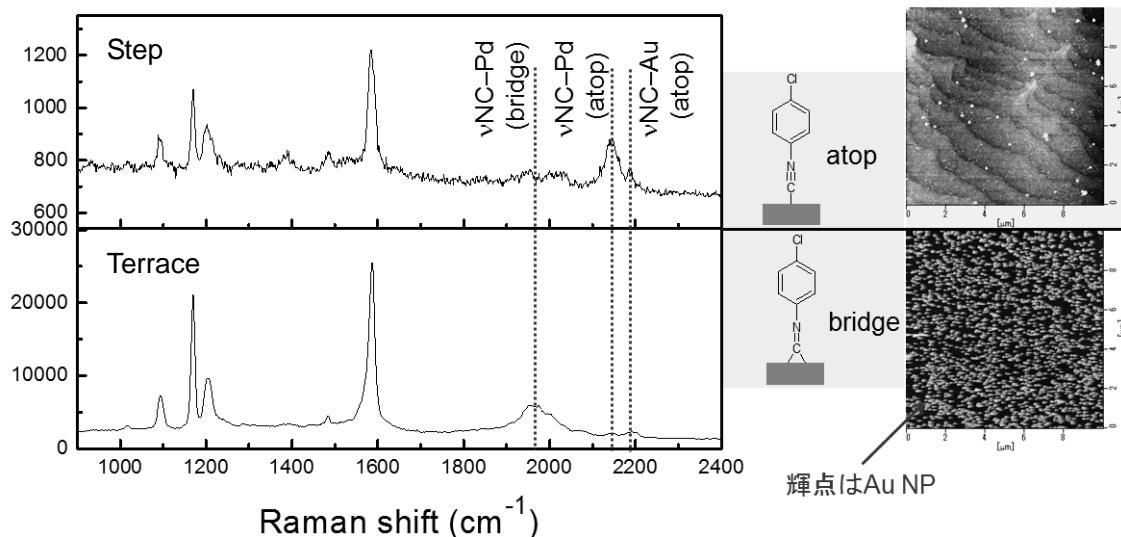


図 3. Au(111)ステップおよびテラスを Pd 単原子層修飾した表面におけるアリルイソシアニド分子の吸着構造解析。増強ラマンスペクトル(左)と AFM 像(右)