

4. 金属表面吸着分子のラマン散乱の研究

山本逸郎

金属表面に吸着した分子のラマン散乱効率が異常に増大する現象は Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) の名で呼ばれる。この SERS の機構について現在の所、主に分子と金属の化学吸着が必要な短距離型相互作用の化学効果と、分子が金属から離れていても増大が起こりうる長距離型相互作用の電磁効果の二つが考えられている。多くの研究にもかかわらず、二つの効果のいずれがより重要であるか依然としてはっきりしていない。

本研究では SERS の機構を解明するために、起高真空中で作製した Ag 蒸着膜に CO 分子を吸着させ、そのラマンスペクトルを観測した。吸着分子の分子内 C-O 伸縮振動モードと、Ag-CO 振動モードに対応する二つのラマン帯が観測され、そのスペクトルの解析から次のことが明らかとなった。

- 1) スペクトルの温度変化を調べたところ、CO 分子と Ag 間の化学結合は約 120 K 附近で熱的に不安定になることから、その結合は CO 分子と他の金属の結合と比べて非常に弱い。
- 2) CO の吸着量を単分子膜以下の微量単位で増やしていくと、CO 伸縮振動モードのピーク位置は低振動数側にシフトし、その幅は増大する。この Ag/CO 系について、いままでに他のグループによってくいちがう実験結果が報告されてきた。本研究で、このくいちがいが CO の吸着量のちがいから生じていることがわかった。
- 3) Ag の表面に厚い CO 膜を作製し、バルク状 CO 分子（通常のラマン散乱を与える）のラマン帯強度と SERS 信号の強度を比較することによって、この系のラマン散乱強度の増大率として 1.3×10^6 倍を得た。
- 4) Ag の表面第一層を希ガス Kr 原子でおおい、その上に CO 分子を吸着させて SERS 信号を観測する実験（いわゆる“スペーサー”の実験）を行ったところ、SERS 信号は CO が直接 Ag の表面に接触しない限り観測されなかった。この結果は、SERS 信号が Ag に直接化学吸着した CO 分子によることを示すものである。したがって、この系の SERS の機構を考える際、電磁効果よりも化学効果が重要であることがわかった。