

電極反応とSERS

東北大 金研 佐々木芳朗、仁科雄一郎

§ 1 はじめに

電極反応は、種々の触媒反応、電池の充放電過程あるいは金属表面の防蝕にとって重要であり、19世紀から多くの研究が行なわれて来た。しかしながら、溶液中にある電極表面を、その場で観察するために電子分光法を用いる事はできない。また、可視光をプローブとするラマン分光法は、電解液の影響を受けにくいという特長を持っているが、散乱効率の低さから、単分子吸着層の研究等には利用出来なかった。このために、電極表面で生じる、原子間結合レベルでのミクロな過程を解明することは困難であった。金属表面に吸着した分子のラマン効率が著しく増大する現象、SERS (Surface Enhanced Raman Scattering)、を利用すれば、単分子吸着層のラマンスペクトルの測定も容易であることが1970年代後期に明かになり、SERSの機構の解明ばかりでなく吸着状態の研究にも利用されるようになってきた。特に、電極表面吸着種については化学結合状態を調べる手段が従来ほとんどなかったことから、この分野への応用が期待される。

SERSは、次の二種類の機構により生じていると考えられている。[1]

1) 電磁氣的 (Electromagnetic) な機構

金属の表面プラズモンの共鳴励起時に、界面近傍の電場強度が著しく増大する。したがって、吸着種が感じる電場強度は入射光 (の電場強度) に比べて増倍され、さらに吸着種によって散乱された光の強度も表面プラズモンの共鳴励起により増倍される。この機構は、吸着状態によらずに有効である。

2) 化学的 (Charge transfer excitation) 機構

表面金属原子から吸着種への電子励起 (電荷移動) に要するエネルギーが入射光 (あるいは散乱光) のエネルギーとほぼ等しい場合、共鳴ラマン効果により散乱効率が増大する。この機構が有効となるのは、化学吸着 (吸着種と金属原子間に化学結合がある) した場合であり、吸着第一層に限られる。

以上の効果は、相乗的に寄与するので、ラマン効率 $I(w, x, y)$ は、

$$I(w, x, y) = f(w, x) g(w, y) \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 w はレーザー光エネルギー、 f は電磁氣的な寄与による項、 x は表面形状等のようにプラズモンの共鳴条件を変化させるパラメーター、 g は化学的寄与による項、 y は電極電位等のように共鳴エネルギーを変化させるパラメーターであり、振動エネルギーは簡単のため0としてある。実験的に二つの寄与を分離するためには、パラメーター、 w, x, y の変化によるラマン強度変化を調べる方法が取られている。すなわち、表面の粗さや電極電位とラマン強度の関係を調べたり、プラズモンや電荷移

動準位の励起による光吸収スペクトルとラマン強度のレーザー波長依存性とを比較することによりSERSの機構が推定できる。

ここでは、まず平滑な銀薄膜中の表面プラズモンポラリトン (SPP; Surface Plasmon Polariton) によるラマン強度の増倍率が理論的な予測と一致する事を示し、SPP励起によるSERSが妥当であることを述べる。さらに、アルカリ水溶液中の銀電極表面酸化膜のラマンスペクトルの、電極表面粗さ依存性の実験結果から、この系におけるSERSの機構について考察する。

§ 2 銀薄膜中の表面プラズモンポラリトン(SPP)によるラマン強度の増大 [2]

半球プリズムの平面上に厚さ400Åの銀薄膜を真空蒸着し (Kretschmann配置)、図1に示すように銀薄膜側をメタノールに浸す。メタノール側に局在したSPPの分散関係は図2で示される。入射角 = $73.5^\circ (= \theta_{i0})$ 散乱角 = $68^\circ (= \theta_{s0})$ とす

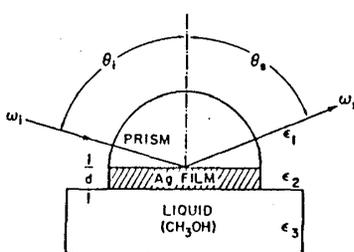


図 1

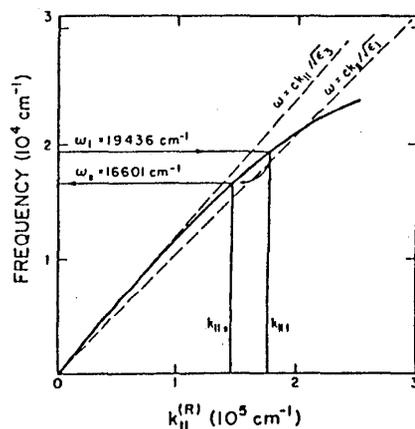


図 2

ると、図2のように入射レーザー光およびメタノールのCH伸縮振動 (2835 cm^{-1}) によるストークス線に対して

SPPと共鳴する。それぞれの波長においてATRスペクトルを測定すると、SPPの励起によるディップが θ_{i0} 、 θ_{s0} で観測される。SPPは、P-偏光によってのみ励起されるので

ATRスペクトルにおけるディップは、S-偏光では観測できない。

散乱角を、 $\theta_i = \theta_{i0}$ としたときの、ラマンスペクトルの θ_s 依存性を図3に示す。 $\theta_s = \theta_{s0}$ において散乱強度は最大になっている。また、入射光あるいは散乱光がS-偏光の場合にはラマン強度はノイズレベル以下になる。ラマン

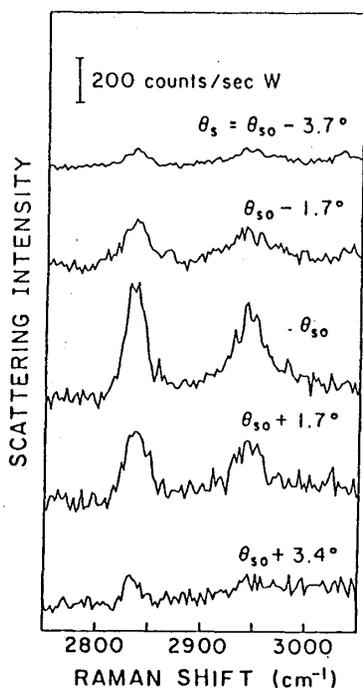


図 3

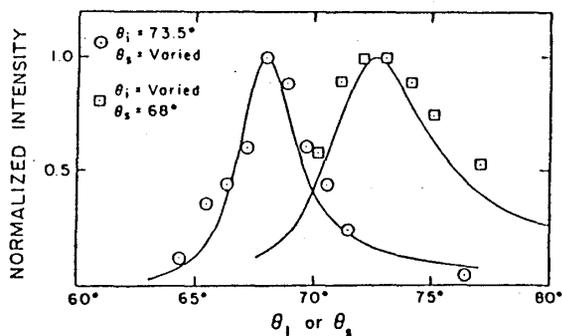


図 4

強度の角度依存性を、図4に示す。実線は表面電場強度の角度依存性から期待されるラマン強度の角度変化であるが、実験結果をよく再現している。さらに、液体のメタノールのラマン強度との比較から、SPPによるラマン強度の増倍率が 4×10^4 と見積られる。この値は、理論値 (4.5×10^4) [3] とよく一致している。以上の結果は、SPPによるSERSが、平滑な金属薄膜で生じることを示すとともに、既存の理論の妥当性も支持している。

§ 3 金属球のSPPによるSERS

§ 2で述べた例では、限られた範囲の入射、散乱角に対してのみSERS効果が観測された。この場合、SPPの電場は、金属表面から数百Åの範囲にまでおよんでいる。一方、光の波長に比べて十分に小さい金属球の場合には、ラマン効率の増倍率は、 $(a/[a+d])^{12}$ に比例して減少する。[4] ここで、 a は球の半径、 d は球の表面から分子までの距離である。したがって、SPPの寄与が及ぶのは、球の半径の10%程度の距離にある分子までと考えられる（例えば、半径100Åの場合10Å）。この場合、光の入射、散乱角依存性はない。Kerker等の計算[5]による、銀の回転楕円体微粒子による光の吸収率（散乱による損失を含んだ吸収）を図5に、ラマン効率の増倍度の入射光波長依存性を図6に示す。図5において、楕円のアスペクト比 a/b が1以外の場合の二つのピークは、長軸方向の共鳴励起（長波長側）および短軸方向の共鳴励起（短波長側）によるものである。曲率半径の小さな長軸方向の共鳴吸収に対応する波長において、ラマン効率の増倍度も最大値を示している。それよりラマンシフト分だけ短波長側に見られるピークは、散乱光とSPPの共鳴による。このようなモデルはコロイド粒子に対しては比較的現実的と考えられるが、凝集を生じるとSPPによる吸収線の幅が広がる事が報告されており[6]、上に述べた計算結果と一般の実験結果を直接比較することはできない。粗い金属表面にもそのまま適用できない。半球を平面上に並べた様なモデルがある程度現

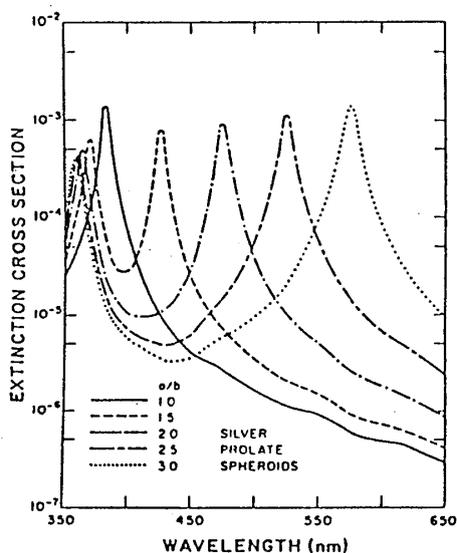


図 5

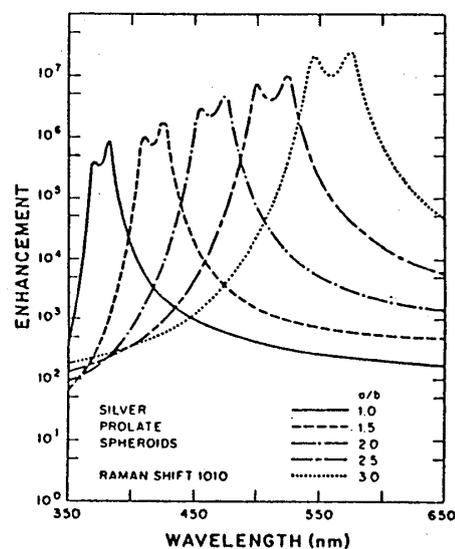


図 6

実的と思われる。このような場合、電場強度は半球どうしが接する谷底で最も強くなるという報告がある。[7]

§ 4 銀電極表面酸化膜のSERS

図7に、NaOH水溶液中の銀電極の電位を一定速度(5 mV/sec)で走査した時の電位電流特性(ボルタモグラム)を示す。正の電流ピークは、酸化膜の生成によるものであり、負の電流ピークは、その還元によるものである。銀の酸化は、 $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{AgO}$ 、の二段階の過程を経て行なわれる。A3、A4のピークは、これらの酸化過程に対応する。電極表面に生じた酸化膜の厚さは、電極を通して流れた電気量から見積る事ができて、図7の場合では、最大約2000 Åに達している。この酸化膜の還元後には、電極表面は平らでは無くなる。その凹凸のスケールは、酸化膜厚に近い値になっていると考えられる。従って、還元前の酸化膜厚を変化させることによって、還元後の電極表面の粗さを制御することができる。

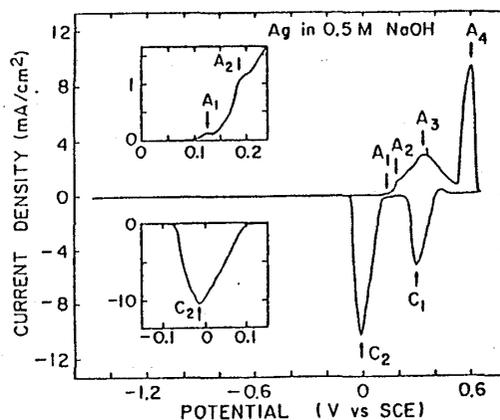


図 7

ところで、in-situ で銀電極上の酸化膜のラマンスペクトルを測定する際、 Ag_2O は光

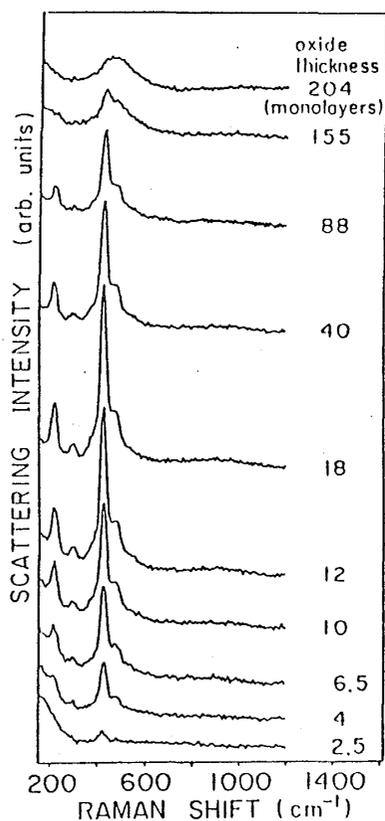


図 8

化学反応によって速やかに AgO に酸化されてしまう。この結果、 Ag_2O のみが電極表面に生成している筈の電位領域においても AgO のラマンピークが観測される。 Ag_2O のラマンスペクトルには、鋭いラマン線は観測されない。これは、光照射によって、 Ag_2O が一部分解(あるいは著しい格子変形)するためであると思われる。

ラマンスペクトルの測定は、SIT ビデオコンとトリプル分光器を用いたマルチ光検出システムによっておこなった。これを用いると、 1200 cm^{-1} 幅のラマンスペクトルを0.6~4秒のレーザー光(80 mW)照射で一度に測定することができ、電極電位を走査しながらラマンスペクトルをin-situで測定することが可能である。

ラマンスペクトルの表面粗さ依存性は、次のようにして求めた。平らな表面の電極から始めて、まず1 monolayer (ML)程度の酸化膜を成長させたときのラマンスペクトルを測定する。次いでその酸化膜を還元し、より厚い酸化膜を成長させた時のラマンスペクトルを測定した後、その酸化膜を還元する。

このように、酸化還元を繰り返しながら酸化膜厚を徐々に増加して行くことによって、表面粗さとラマンスペクトルの関係を調べる。図 8 は、その結果である。220、430、480 cm^{-1} に見られる鋭いラマン線は、AgO によるものである。ここで示したスペクトルは、いずれも Ag_2O のみが生じる電位領域で測定されていることから、AgO は Ag_2O が光酸化されて生じたものと考えられる。なお、このような光酸化は、酸化膜厚が約 1 ML 以上にならないと生じない。このことは、酸化膜厚が約 1 ML 以下の場合には、厚い酸化膜とは異なった性質を持っていることを示していると考えられる。

さて、図 8 の結果では、AgO のラマン線の強度は膜厚と比例していない。430 cm^{-1} の

ラマン線の強度を、 Ag_2O の膜厚に対してプロットすると図 9 (a) のように変化している。ここで、ラマン強度は十分に厚い (2000 Å) 酸化膜が生成した場合の散乱強度によって正規化してある。表面効果がなく、膜厚が光の侵入深さに比べて十分に薄い場合には、散乱強度は膜厚に比例する筈である。図 9 (c) は、光の侵入深さを 80 ML (~ 400 Å) とした場合に期待される、表面効果のない場合の散乱強度の膜厚依存性である。表面による散乱強度の増倍率は、図 9 の (a) と (c) の比から見積られる。その値は、膜厚の増加と共に増えてゆくが、約 10 ML で最大となりその後減少する。この実験では、表面粗さのスケールは酸化膜厚よりも

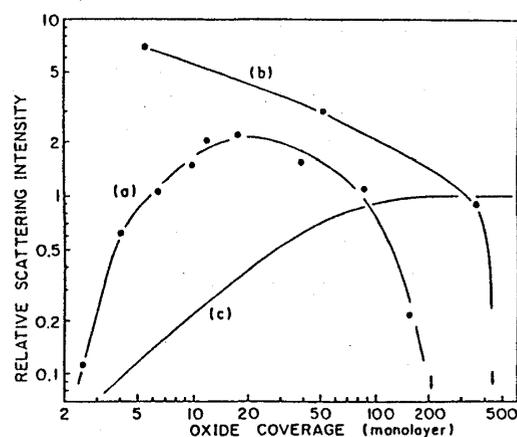


図 9

少しだけ小さいと考えられることから、増倍率は表面粗さの増大と共に大きくなっている事が分かる。増倍の機構が化学的なものによらずれば、表面第一層に対する増倍率が非常に大きく、それ以降の層に対してはほとんど増倍効果はない。図 9 (a) の結果では、増倍率は膜厚の増加と共に約 10 ML まで緩やかに増えている。したがって、化学的な機構でなく、SPP がラマン強度の増大に寄与していると考えられる。増倍率が約 10 ML で最大値を持つのは、より厚い膜厚では酸化膜による光吸収のため、散乱強度の増倍率の大きな銀電極表面近傍の酸化膜のラマン散乱への寄与が減ることによると考えられる。表面粗さが 10 ML に相当するところで増倍率が最大になるのではないことは、次の実験からも明らかである。まず約 2000 Å の酸化膜を成長-還元して、十分に粗い銀電極表面を得、さらにその上に適当な厚さの酸化膜が成長した時のラマンスペクトルを測定する。その場合の散乱強度が図 9 (b) に示してある。すべての酸化膜厚に対して、(b) のほうが (a) の場合よりも増倍率が大きい事が分かる。(b) の場合の増倍率は、最大 10 0 程度と見積られる。

ここで得られた増倍率の値は、銀の島状膜上のピリジンについて報告されている値 ($10^3 \sim 10^4$) [8] に比べてかなり小さい。この違いは、吸着種のレーザー光に対する吸収係数が酸化銀の場合にはかなり大きな値 ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) となっているために、SPP のダンピングが大きくなるからであると考えられる。

§ 5 おわりに

ここで述べた銀電極上の酸化膜のSERSでは、SPPの寄与が重要であるとの結果を得たが、電極表面構造のin-situ観察が非常に困難なため理論との定量的な比較ができない。STMによるAオーダーでのin-situ観察が可能となることが望まれる。

同じ電極-電解液の組み合わせで、銀電極上に吸着した酸素原子や水酸イオンおよび電極近傍の水分子についてもSERSが観測されている。[9]このような吸着種によるラマンスペクトルの解析から、新たな知見が得られるようになってきている。すなわち、今後はSERSの機構に関する研究ばかりでなく、SERSを手段とした研究が盛んになってくると期待される。

なお、§2の結果は潮田資勝教授との研究で得られたものであり、§4の実験は院生であった岩崎登氏の協力により行なわれた。

参考文献

- [1] "Surface Enhanced Raman Scattering", eds. R.K. Chang and T.E. Furtak (Plenum, New York, 1982).
- [2] S. Ushioda and Y. Sasaki, Phys. Rev. B27, 1401 (1983).
- [3] K. Sakoda, K. Ohtaka and E. Hanamura, Solid State Commun. 41, 393 (1982).
- [4] S.L. McAll, P.M. Platzman and P.A. Wolff, Phys. Lett. 77A, 381 (1980).
- [5] D.-S. Wang and M. Kerker, Phys. Rev. B24, 1777 (1981).
- [6] U. Kreibig, Z. Phys. D 3, 239 (1986).
- [7] E.V. Albano, S. Daiser, G. Ertl, R. Miranda, K. Wandelt and N. Garcia, Phys. Rev. Lett. 51, 2314 (1983).
- [8] S. Hayashi and M. Samejima, Surface Sci. 137, 442 (1984).
- [9] N. Iwasaki, Y. Sasaki and Y. Nishina, to be published.