Charge Transfer 効果と SERS の機構

関西学院大学理学部　山田晴河　永田久雄　鳥羽和弘　中尾好子

I. はじめに

SERSとは Ag金属等の固体表面にピリジン等の分子が吸着した際，吸着分子のラマン散乱が著しく増強して観測される現象である。この現象が一般に認識されるようになってすでに10年余となり，その間SERSの機構解明のために広範囲の多数の研究が進められてきた結果，SERS はいくつかの原因による相乗効果として理解され，そのうち粗い金属表面で表面プラズモン・ポラリトン(SPP)励起が関与する電磁場(EM)効果と化学吸着に基づく Charge Transfer (CT) 効果が主原因と考えられるようになった。[1~5]

ピリジンがAg表面に吸着したとき，ピリジンのラマンスペクトルは通常10^6倍程度まで増強し，いわゆる強度則($\propto \nu^4$) は成立しない。すなわち共鳴ラマン効果と類似している。我々はSERSの研究が盛んになる以前から吸着分子の共鳴ラマンを扱っており，とくに吸着ピリジンの共鳴ラマンをUV励起で測定してきた。[6,7] Ag電極或はAgコロイド上のピリジンのSERSを吸着ピリジンの共鳴ラマンと比較したところ，SERS は化学吸着ピリジン(N-結合)に起因していることを見出した。[8]

EM効果については，理論と実験の両面から研究され，粗い金属及び金属コロイド上でEM効果が作用していることが明かになっている。一方 CT 効果は，間接的な証拠によって支持されてきたが，CT バンドの検出は，2-3の場合についてEELSで報告[9]されただけであった。CT効果が真にSERS の主因であるならば，CT バンドを光学遷移として検出できる筈である。我々は CT バンドを光吸収として検出することを試み，ピリジン－Ag島状膜の系で常温で検出することに成功した。[10] また試料の吸収スペクトルを観測すると同時に，Agのmorphology をSEM像によって観察し，Ag粒子及びその凝集に基づくバンドと CT バンドとの違いを明かにした。[11] さらにAg島状膜上の吸着分子数を吸着分子の$\pi \rightarrow \pi^*$遷移の測定から決定した。[10] その結果，SERSの実測増強率に対して，夫々の効果の寄与すなわちEM効果，CT効果及び吸着分子数の増加による効果の寄与を実験的に見積ることができた。[10] ピリジンの誘導体並びに関連分子についても同様の実験を試み，CT バンドの位置が吸着分子の種類によって移動する事実を明かにし，SERS の CT モデルについて考察した。[11]

II. 実験

Ag島状膜：光学平面の石英板上に10^{-4}Pa にてAgを蒸着し，mass thickness 約4nm の島状膜を作製した。この際蒸着条件を制御することにより，均質な互に遊離した粒子から成る膜を得た。これをunannealed 膜と呼ぶ。このunannealed 膜を水素中で200°C，1時間加熱し，可視域における透過率の高い膜を得，annealed膜と名づけた。

吸着操作：ピリジン，α-ピコリン，β-ピコリン，γ-ピコリン及びピリミジンの東京化成の特級を液体室温温度で脱気して使用した。Ag島状膜の試料を1cm光学石英セルに入

れ，真空系と接続(グリースレスコック及びジョイント使用)し，10^{-4}Paに保った後ピリジンなどを常温で飽和蒸気から吸着した。その後10^{-4}Paに排気し，過剰及び物理吸着分子を除去し，Ag表面に化学吸着分子(単分子層吸着)のみが存在するものを試料とした。

スペクトル測定：10^{-4}Paに保った吸着試料について，ラマンスペクトルは，Jasco R-300 (D.C. amp.) とNEC. GLG3200 Ar^+ 及び CR-6 Ar^+ 並びに CR-590 色素レーザーを併用して測定し，可視・紫外の透過スペクトルは，同じ試料を島津UV-360にて測定した。

SEM観察：unannealed 及び annealed Ag島状膜の試料について，分子の吸着前後におけるAgのmorphologyのSEM像を，JEOL JSM-880 (最高分解能1.5nm) を用いて観察した。チャージングを防ぐため，低電圧3～5KV，斜め入射40～60°の条件で観察した。

Ⅲ. ピリジン－Ag島状膜

均質なAg島状膜(unannealed, 約4nm)は，collective electron resonance 或はSPP励起に対応する吸収極大を約500nmに示す。SEM像から互に隔離した直径約25nmの偏平なAg粒子から成っていることがわかる。このunannealed膜を水素中200°Cで約1時間加熱したannealed膜は，吸収極大を~410nm (図1, a) に示し，比較的鋭いバンドをもつ。この膜は直径約20nmのほぼ球形な粒子から成ることがSEM像(図2(A))からわかる。このannealed膜にピリジンが化学吸着すると，吸収は図1, bとなり，約600nmに新しいピークが出現し，また250nmに吸着ピリジンに基づく$\pi \rightarrow \pi^*$バンドが現われる。この試料を150°Cに加熱し，ピリジンを脱着すると透過スペクトルは図1, cに変る。これにピリジンを再度吸着すると，再びbカーブが出現する。~600nmのバンドはピリジンの化学吸着によって出現し，脱着によって消失し，その変化は可逆的である。ピリジン吸着後の試料のSEM像は図2(B)であり，(A)と比較してピリジンの吸着によってAg morphologyは変化していないことがわかる。

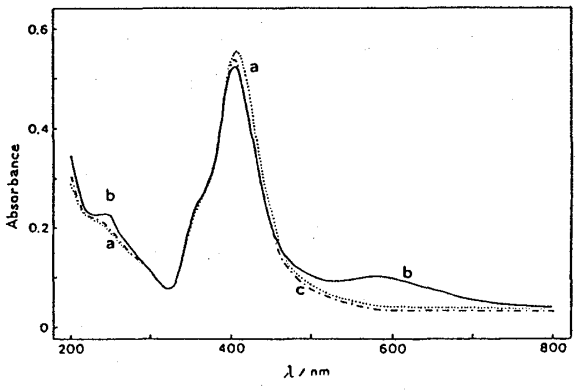

図1. Annealed Ag島状膜の吸収スペクトル
(a) 吸着前，(b) ピリジン吸着後，(c) (b)を加熱脱着後

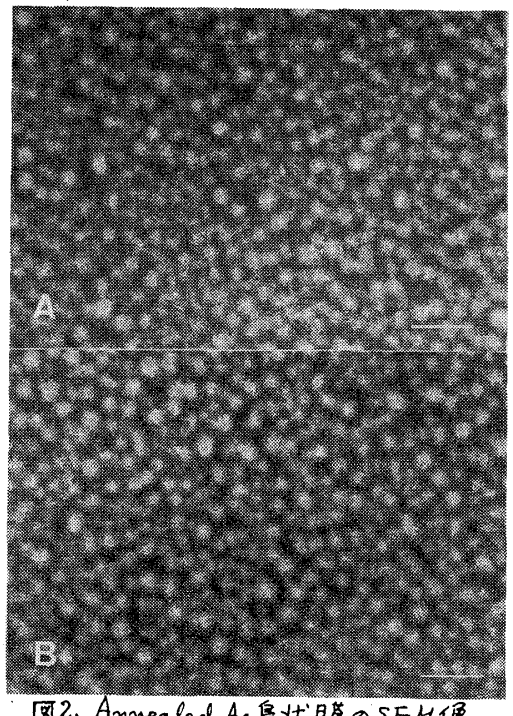

図2. Annealed Ag島状膜のSEM像
(A)吸着前，(B)ピリジン吸着後，横線100nm

化学吸着ピリジンのSERSは図3, aであり，純粋なN-結合ピリジンに帰属され，Ag－N伸縮が230cm^{-1}，全対称骨格振動1010cm^{-1}とCH伸縮振動3070cm^{-1}などは，自由分子のものから大きシフトして観測される。514.5nm励起で増強率は約10^5と得られた。このSERSスペクトルは，~600nmの吸収バンドが強い試料程強く観測された。1010cm^{-1}バンドの励起プロフィルは図4であり，最大強度は約600nmで観測され，化学吸着ピリジンに基づく新しい吸収バンドと一致するが，Ag膜の極大とは，

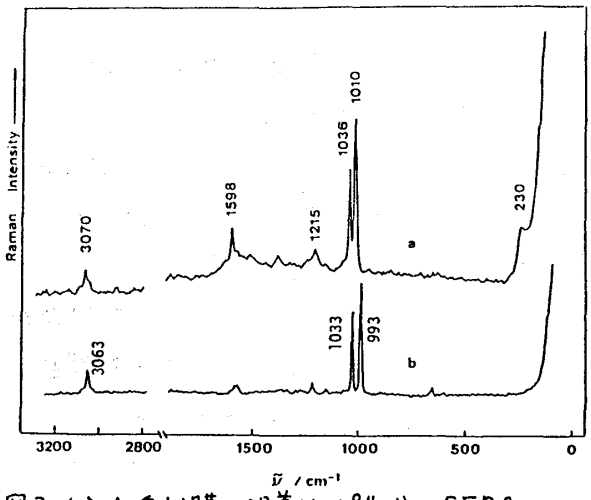

図3. (a) Ag島状膜に吸着したピリジンのSERS
(b) 液体ピリジンのラマン, 514.5nm励起

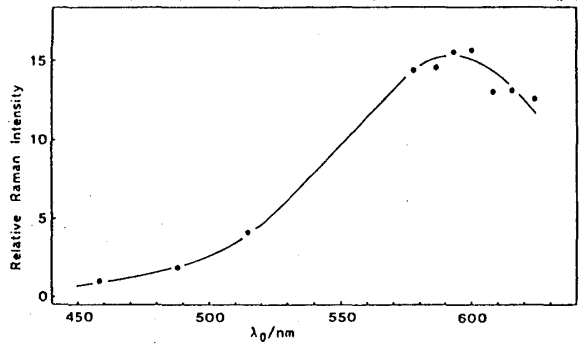

図4. SERS 1010cm⁻¹バンドの励起プロフィル

かなりずれている。また600nmの吸収バンドは不純物に因るものではないことが確かめられており, Ag−ピリジンのcharge transferバンドに帰属できた。これはEELSによって報告されたAg−ピリジンのCTバンド[9]及びAg電極上で見出された反射率のピーク[12]とよい対応を示している。

Unannealed膜を用いた場合は, Agの強い吸収が500nm(図5.a)にあり, CTバンドは図5.bのようにその肩となって現われる。この際もSEM像によってAgのmorphologyは吸着によって変化しないことが確かめられている。CTバンドはAgバンドに比し, 弱くかつブロードなこと, またAg粒子が凝集すると凝集粒子数に応じてピークが移動する強いAgのバンドが現われるので, CTバンドはそれらと重なって一般には検出が困難であることが理解できる。Unannealed膜を用いた場合, annealed膜の場合に比較して, SERSはより強いこと, 吸着分子数に基づくπ-π*バンドが少し大きいことが見出された。励起波長として514.5nmを用いると, unannealed膜の場合励起光はAgバンドと共鳴条件下にあり, 一方annealed膜の場合は共鳴条件からはずれている。すなわち両基板上で観測されたSERS強度の差が, EM効果の寄与に相当する。こうして実測されたEM効果は10〜100(上限)であった。ピリジンのπ→π*バンドは, ピリジンがCT錯合や配位錯合を形成した場合にあまり大きな変化を示さないことが知られている[13]ので, このバンドの実測強度から吸着ピリジンの分子数を求め, $(6\sim15)\times10^{15}/cm^2$ を得た。この値は平滑表面に単分子層で吸着すると想定したときの分子数の10〜60倍であり, Ag粒子表面は, porousあるいはdefectの多い構造と推定された。最近低温蒸着膜で報告されているroughness factor[14]に相当する。

Unannealed膜でのSERSの増強率 10^6 に対して, EM因子 $10\sim10^2$, roughness因子が10〜60となり, 残りがCT因子 $\sim10^3$ と得られる。ピリジン−AgではCT因子が最大であり, AgやNiの平滑表面でのピリジンのSERS増強率とも一致している。したがってピリジン−Ag島状膜のSERS(増強率 $\sim10^6$)に対して各因子の寄与は, およそ次のようになる。

EM 因子	$10\sim10^2$
被覆率(roughness因子)	10〜60
CT 因子	$\sim10^3$

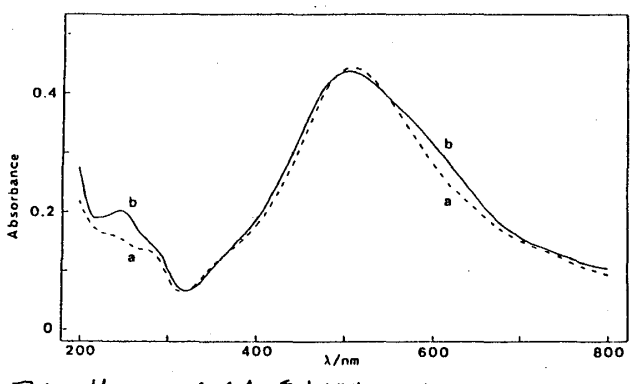

図5. Unannealed Ag島状膜の吸収スペクトル
(a) 吸着前, (b) ピリジン吸着後

Ⅳ. ピリジン関連分子－Ag島状膜[11,18]

同様の方法でα－ピコリン(2-methylpyridine), β－ピコリン(3-methylpyridine), γ－ピコリン(4-methylpyridine)及びピリミジン(1,3-diazine)についてSERS, 吸収及びSEM像を観測した。CTバンドはβ－ピコリン－Agで575nm, γ－ピコリン－Agで590nm, ピリミジン－Ag[18]で620nmに夫々極大が現われ, いずれの場合もブロードであるが, ピリジンの場合より夫々シフトしており, 吸着分子によってCTバンドが移動することが明かになった。SERSスペクトルは, いずれもAg－N伸縮バンドが現われ, 化学吸着種に帰属でき, 増強率は最大10^6であった。SERSバンドの励起プロフィルは, 夫々のCTバンドとほゞ重なることも観測されている。これらの系で各効果のSERSへの寄与は, ピリジン－Ag島状膜に対するものと類似であった。

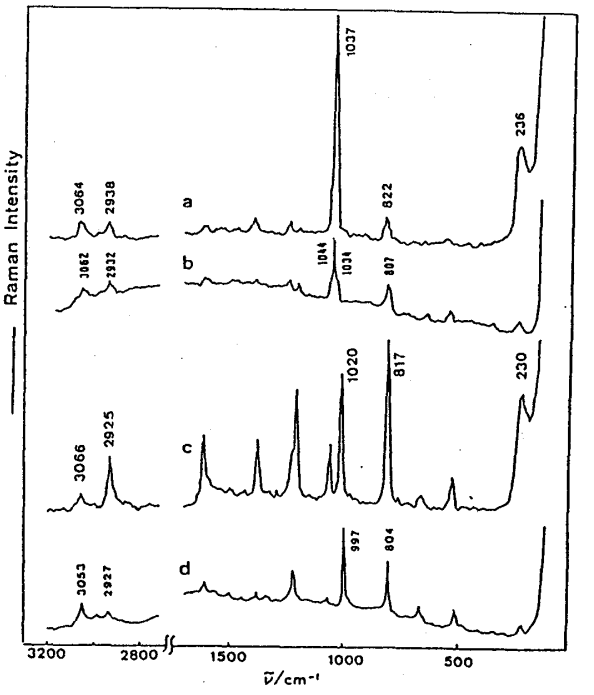

図6. (a) β－ピコリン－AgのSERS, (b) 液体β－ピコリン, (c) γ－ピコリン－AgのSERS, (d) 液体γ－ピコリン

Ⅴ. CTエネルギーとCTモデル

観測CTバンドのピークの振動数からCTの遷移エネルギーが2.0～2.1eVの間で得られ, 分子の電子親和力(E_a)及びイオン化ポテンシャル(I_p)と共に表1にまとめてある。SERSの機構を説明するために提出されたCTモデルは, いずれもAg金属から吸着分子のLUMOレベルへのCTを考えている。[3,4,19-23] 図7には我々が提出したモデルを示す。観測CTエネルギーは, 吸着分子の電子親和力と関係しており, E_aが小さい程, CTエネルギーが大きいことがわかる。これは, CTモデルからの予想と一致するものである。しかしながら, どのような吸着サイトが寄与しているか, フェルミ準位からの電子励起が実際に関与しているのか等の詳細については, 今後の研究をまたねばならない。

表1. Ag島状膜上での観測CTエネルギーとピリジン関連分子の電子親和力並びにイオン化ポテンシャル(eV)

		pyrimidine	pyridine	γ-picoline	β-picoline
CT energy on Ag film		2.00	2.07	2.10	2.16
E_a	(a)	-0.33	-0.79		
	(b)	-0.25～-0.7	-0.62		
	(c)		-1.00	-1.00	-1.09
I_p	(d)	9.7	9.24	9.04	9.04
	(e)	10.41	9.73	9.58	

(a) D.Mathur et al, Chem. Phys. 16 (1976) 347; (b) I.Nenner et al, J. Chem. Phys. 62 (1975) 1747; (c) R.L.Failes et al, J. Phys. B 12 (1979) 2379; (d) Handbook of Chemistry, Ed. Chem. Soc. Japan, Maruzen, 1984; (e) F.Brogli et al, Helv. Chim. Acta, 55 (1972) 274.

Ⅵ. 他の実験結果との比較

Ag島状膜に吸着したピリジン及び関連分子のSERSにおいて, CT効果が他の効果より大きな寄与をしていることが判明したが, このことは強いSERSが常に吸着剤－吸着質の選択的な組合せ或は特別な吸着分子種に基づいている事実によって裏づけられる。一例を挙げると, CO－Agの系で O≡C･･･Ag (on top) と O≡C:∴Ag/Ag (bridge) とが共存する試料で, 514.5

nm励起で，前者は2112cm⁻¹に観測されたが後者はSERSとして検出されていない。一方同じ試料の赤外反射では両者が検出されている。[24] このようにSERSでは化学吸着種であっても励起波長によって活性なものと不活性なものがあり，これはSERSがCT機構による証拠である。

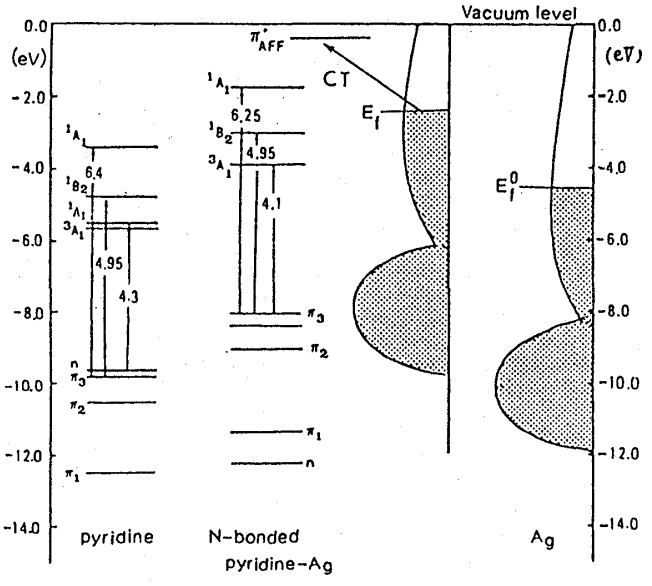

図7. ピリジン-Agに対するCTモデル

またAg島状膜に吸着した色素のSERS測定では，吸着色素の吸収極大がAg島状膜の吸収極大と一致したとき，最大のラマン強度が観測されている。[25] 色素SERSの励起プロフィルは吸着色素の共鳴ラマンに対するものとほぼ一致しており，その時の最大強度は，共鳴ラマンとして予想される値からあまり大きく変化していない。すなわちEM効果の寄与は比較的小さいと予想されたが，これは本研究の結果と相容れるものである。

我々はまたAgコロイドに吸着したシクロヘキセンの非常に強いSERSを観測したが，そのスペクトルは，シクロヘキセン-Ag^+のCT錯体のものとも，液体シクロヘキセンのものとも異っていた。SERSバンドの励起プロフィルは，Agコロイドのバンドとは重ならないこと，さらに同じAgコロイド上でEM効果からは当然予想される筈のH_2OのSERSが観測できない事実を見出し，CT機構の重要性を示してきたが，[26] これも本結果の傍証である。

UHV条件下では，ピリジンは低温で吸着するが，低温では化学吸着に必要な活性化エネルギーが十分得られず，吸着層は大部分が物理吸着種であり，一部に化学吸着種が混在する。したがって弱いSERSを示し，[9,14-17] CTバンドの検出は困難であったと考えられる。ピリジンのSERSは，もともと常温大気中のAg極及びAgコロイドで発見されたことを思い起すならば，常温で多量に生成する化学吸着種がSERSの主役を演じていることが理解されよう。

VII. 結び

Ag島状膜を用いて，ピリジン-Agなどの CTバンドを検出すると共に，SERSの機構におけるCT効果，すなわちCTを介した共鳴ラマン効果の重要性が明かになった。増強率に対するEM効果，被覆率(roughness因子)及びCT効果の夫々の寄与を実験的に見積ることができたが，roughness因子が予想に反して大きいことが判明した。通常の測定装置で単分子吸着種を検出するには，10^3以上の増強が必要である。CT効果が存在しない系でもroughnessによる吸着分子数の増大とEM効果が期待できれば，SERSの観察が可能であると推定される。とくに吸着色素など分子内共鳴ラマン効果を示す分子，あるいはラマン散乱テンソルの大きい吸着分子では，いずれか一つの効果によってもSERSの観測が可能であろう。このようにSERS機構の理解によって，最近盛んになりつつあるSERSの応用に

対して有効な情報を提供することができる。CTモデルの詳細については，今後種々の金属あるいは半導体などで観測されるSERSの現象によって逐次解明されるであろう。また，CTの励起状態も最近の技術進歩を利用して直接観測が可能であり，一層詳しい解明が進むものと期待される。

＜参考文献＞

1. Surface Enhanced Raman Scattering, (R. K. Chang and T. E. Furtak, eds.), Plenum, New York, 1982.
2. M. Moskovits, Rev. Mod. Phys., 57, 783 (1985).
3. S. Efrima, in Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 16, (B. E. Conway, R. E. White and J. O'M. Bockris, eds.), Plenum, New York, 1985, p. 253.
4. A. Otto, in Light Scattering in Solids, Vol. 4, (M. Cardona and G. Güntherodt, eds.), Springer, Berlin, 1984.
5. H. Ueba and H. Yamada, 'Proc. Intern. Sym. Spectroscopic Studies of Adsorbates on Solid Surfaces', Surface Sci., 158 (1985).
6. H. Yamada and Y. Yamamoto, J. Chem. Soc. Faraday I, 75, 1215 (1979).
7. H. Yamada, Appl. Spectrosc. Rev., 17, 227 (1981).
8. H. Yamada and Y. Yamamoto, Surface Sci., 134, 71 (1983); Chem. Phys. Lett., 77, 520 (1981).
9. Ph. Avouris and J. E. Demuth, J. Chem. Phys., 75, 4783 (1981); J. E. Demuth and P. N. Sanda, Phys. Rev. Lett., 47, 57 (1981).
10. H. Yamada, H. Nagata, K. Toba and Y. Nakao, Surface Sci., 182, 269 (1987).
11. H. Yamada, K. Toba and Y. Nakao, J. Electron Spectrosc. Related Phenomena (1987).
12. B. Pettinger, U. Wennig and D. M. Kolb, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 82, 1326 (1978).
13. Spectroscopy and Structure of Molecular Complexes, (J. Yarwood, ed.), Plenum, New York, 1973; R. P. Lang, J. Am. Chem. Soc., 84, 1185 (1962); A. F. Grand and M. Tamres, J. Phys. Chem., 74, 208 (1970).
14. J. Eickmans and A. Otto, Surface Sci., 171, 415 (1986).
15. H. Seki, J. Electroanal. Chem., 150, 425 (1983); J. Electron Spectrosc., Related Phenomena, 30, 287 (1983).
16. M. Udagawa, Chih-Cong Chou, J. C. Hemminger and S. Ushioda, Phys. Rev., B23, 6843 (1981).
17. D. R. Mullins and A. Campion, Chem. Phys. Lett., 110, 565 (1984); Surface Sci., 158, 263 (1985).
18. H. Yamada and T. Ohnyu, unpublished work.
19. H. Ueba, S. Ichimura and H. Yamada, Surface Sci., 119, 433 (1982).
20. H. Ueba, Surface Sci., 129, L267 (1983); 131, 347 (1983).
21. J. R. Lombardi, R. L. Birke, T. Lu and J. Xu, J. Chem. Phys., 84, 4174 (1986).
22. E. Burstein, Y. J. Chen, C. Y. Chen, S. Lundquist and E. Tossati, Solid State Commun., 29, 567 (1979).
23. F. J. Adrian, J. Chem. Phys., 77, 5302 (1982).
24. H. Yamada, N. Tani and Y. Yamamoto, J. Electron Spectrosc., Related Phenomena, 30, 13 (1983).
25. H. Yamada, H. Nagata and K. Kishibe, J. Phys. Chem., 90, 818 (1986).
26. H. Yamada, H. Nagata and H. Teranishi, J. Phys. Chem., 90, 2384 (1986).