

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($\propto I^4$)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 と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らかになっている。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 で報告されただけであった。⁹⁾ 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らかにした。¹¹⁾ さらに Ag 島状膜上の吸着分子数と吸着分子の $\pi \rightarrow \pi^*$ 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、夫々の効果の寄与をそれぞれ 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⁾ ピリジンの誘導作用と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らかにし、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亜化成の特級を液体窒素温度で脱気して使用した。Ag 島状膜の試料を 1 cm 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に保った後ポリジン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 GL43200 Ar⁺ 及び CR-6 Ar⁺ 並に CR-590 色素レーザーを用いて測定し、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 1.5 nm) を用いて観察した。チャージングを防ぐため、低電圧 3~5 kV, 斜め入射 40~60° の条件で観察した。

III. ポリジン-Ag 島状膜

均質な Ag 島状膜 (unannealed, 約 4 nm) は, collective electron resonance 或は SPP 励起に対応する吸収極大を約 500 nm に示す。SEM 像から互に隔離した直径約 25 nm 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 410 nm (図 1, a) に示し、比較的鋭いバンドをもつ。この膜は直径約 20 nm 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 膜にポリジンが化学吸着すると、吸収は図 1, b となり、約 600 nm に新しいピークが出現し、また 250 nm に吸着ポリジンに基づく $\pi \rightarrow \pi^*$ バンドが現われる。この試料を 150°C に加熱し、ポリジンを脱着すると透過スペクトルは図 1, c に変る。これにポリジンを再度吸着すると再び b カーブが出現する。約 600 nm のバンドはポ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。ポリジン吸着後の試料の SEM 像は図 2 (B) であり、(A) と比較してポリジンの吸着によって Ag morphology は変化していることがわかる。

化学吸着ポリジンの SERS は図 3, a であり、純粋な N-結合ポリジンに帰属され、Ag-N 伸縮が 230 cm^{-1} , 全対称骨格振動 1010 cm^{-1} と CH 伸縮振動 3070 cm^{-1} など、自由分子のものから大きくシフトして観測される。514.5 nm 励起で増強率は約 10^5 と得られた。この SERS スペクトルは、約 600 nm の吸収バンドが強い試料程強く観測された。1010 cm^{-1} バンドの励起プロフィールは図 4 であり、最大強度は約 600 nm で観測され、化学吸着ポ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、

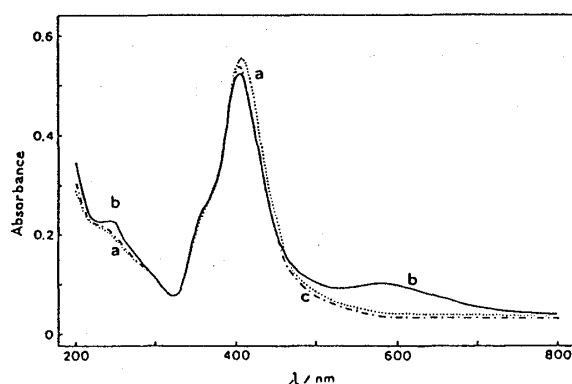


図 1. Annealed Ag 島状膜の吸収スペクトル (a) 吸着前, (b) ポリジン吸着後, (c) (b) を加熱脱着後

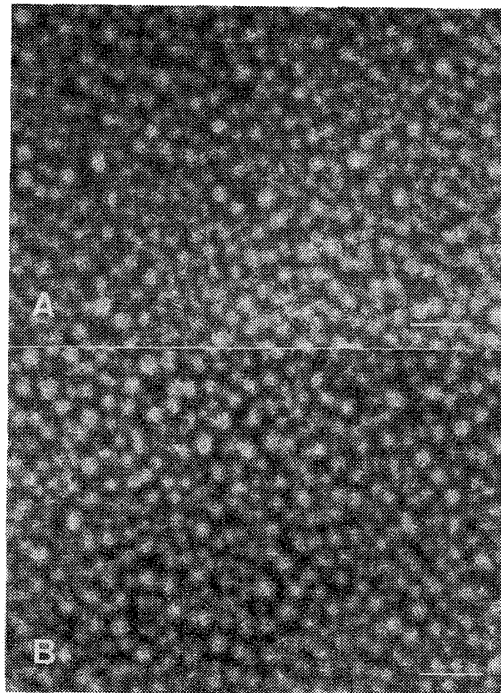


図 2. Annealed Ag 島状膜の SEM 像 (A) 吸着前, (B) ポリジン吸着後, 横線 100 nm

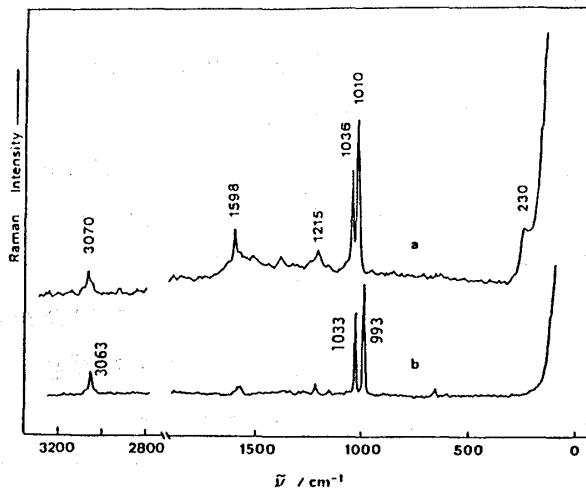


図3. (a) Ag島状膜に吸着したピリジンのSERS (b) 液体ピリジンのラマン, 514.5nm励起

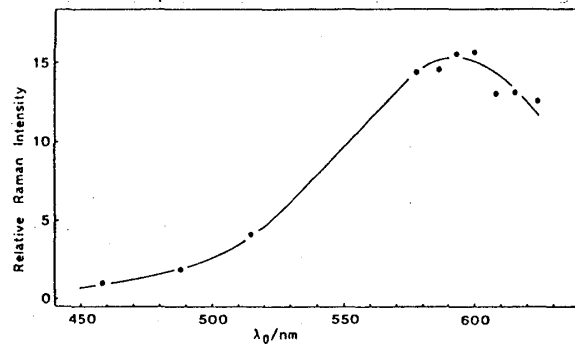


図4. SERS 1010 cm⁻¹バンドの励起プロフィール

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 $\pi \rightarrow \pi^*$ バンドは, ピリジンがCT結合や配位結合を形成した場合にあまり大きな変化を示さな⁽¹³⁾ことが知られているので, 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, $(6 \sim 15) \times 10^{15} / \text{cm}^2$ と得た。この値は平滑表面に単分子層で吸着あ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 $10 \sim 10^2$, roughness因子が10~60となり, 残りがCT因子 $\sim 10^3$ 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 $\sim 10^6$)に対して各因子の寄与は, およそ次のようになる。

EM 因子 $10 \sim 10^2$
被覆率(roughness因子) 10~60
CT 因子 $\sim 10^3$

かなりずれている。また600nmの吸収バンドは不純物に因子のものである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⁽¹¹⁾及びAg電極上で見出された反射率のピークとよい対応を示している。⁽¹²⁾

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ている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で, 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 $\pi \rightarrow \pi^*$ バンドが少し大きいことが見出された。励起波

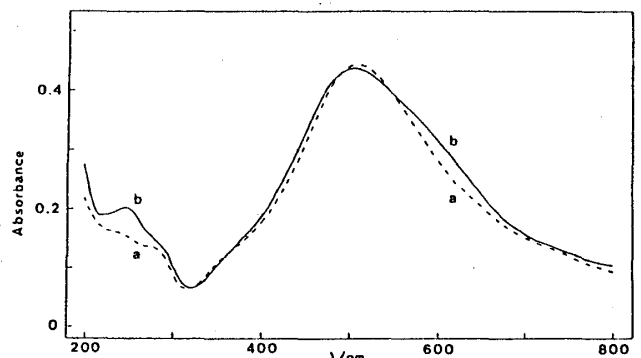


図5. Unannealed Ag島状膜の吸収スペクトル (a)吸着前, (b)ピリジン吸着後

IV. ペリジン関連分子-Ag島状膜^(14,15)

同様の方法で α -ピコリン(2-methylpyridine), β -ピコリン(3-methylpyridine), δ -ピコリン(4-methylpyridine) 及びペリミジン(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, δ -ピコリン-Ag で 590nm, ペリミジン-Ag 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, ペリジンの場合よりシフトしており, 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ールは, 夫々の CT バンドとほぼ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, ペリミジン-Ag 島状膜に対するものと類似であった。

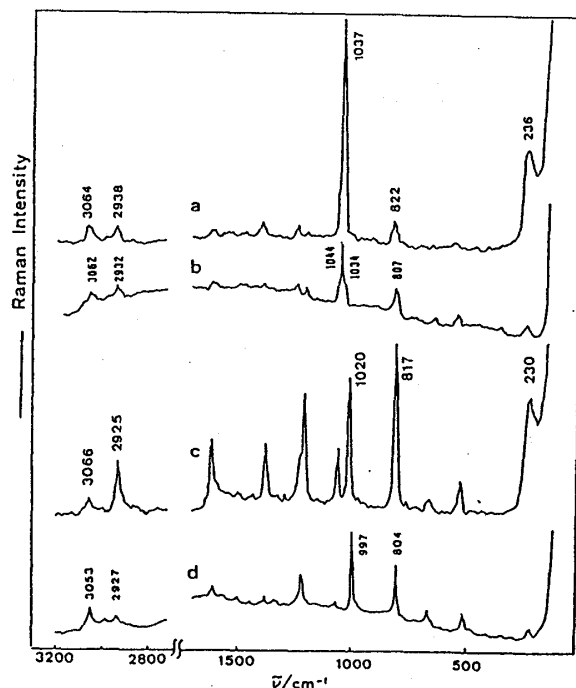


図6. (a) β -ピコリン-Ag の SERS, (b) 液体 β -ピコリン, (c) δ -ピコリン-Ag の SERS, (d) 液体 δ -ピコリン

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 ~ 2.16 eV 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案された CT モデルは, いずれも Ag 金属から吸着分子の LUMO レベル^(3,4,19-23) への CT を考えている。

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 エネルギーが大きくなる。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係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 エネルギーとペ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 (b) -0.25 ~ -0.7 (c) -1.00	-0.79 -0.62 -1.00	-1.00	-1.09
I_p	(d) 9.7 (e) 10.41	9.24 9.73	9.04 9.58	9.04

(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 島状膜に吸着したペ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 $O=C \cdots Ag$ (on top) と $O=C \cdots Ag$ (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。一方向に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。

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 の励起プロフィールは吸着色素の共鳴ラマンに近するものとはほぼ一致しており、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なっていた。SERS バンドの励起プロフィールは、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水の H₂O 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、これも本結果の傍証である。²⁶⁾

UHV 条件下では、ピリジンが低温で吸着するが、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。^{9,14-17)} したがって弱い SERS を示し、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と見れば、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 論

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らかになった。増強率に対する EM 効果、被覆率 (roughness 因子) 及び CT 効果の寄与を実験的に見積ることでできたが、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 の観測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、あまり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 の応用は

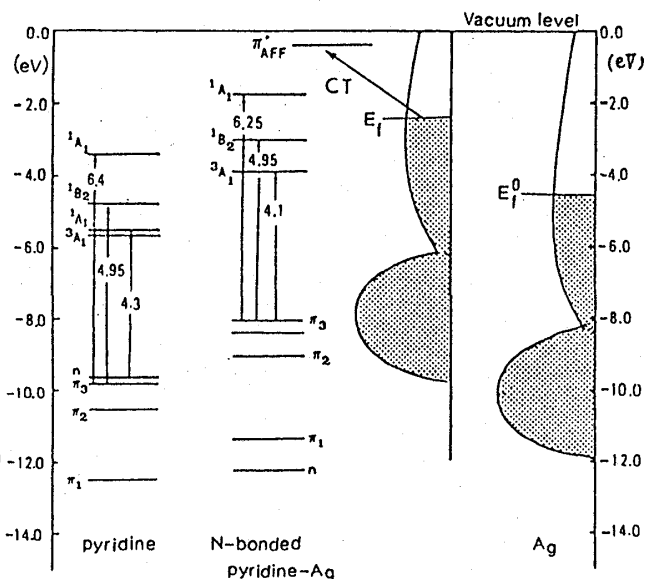


図7. ピリジン-Ag に対する CT モデル

対して有効な情報を提供することができ。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. Rickmans 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).