ギャップモードラマン分光の種々の基板への適用[†]

石倉真保・鈴木悠宜・二又政之

埼玉大学 大学院理工学研究科 ☎ 338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保 255

(2015 年 2 月 12 日受付; 2015 年 4 月 22 日掲載決定)

Relevance of Gap Mode Raman Spectroscopy to Various Substrates

Maho ISHIKURA, Hiroki SUZUKI and Masayuki FUTAMATA

Saitama University, 255 Shimookubo, Sakura-ku, Saitama 338-8570

(Received February 12, 2015; Accepted April 22, 2015)

In order to clarify the relevance of gap mode Raman spectroscopy in metal nanoparticles/gap/metal substrates, we investigated the effect of dielectric constants of substrates, and the size of gold nanoparticles (AuNPs). First, we obtained pronounced enhancement of 10^5 – 10^8 in Raman scattering of thiol molecules on various metal substrates with large damping, and even on silicon substrates. Also, significantly larger enhancement was obtained for larger AuNPs, for example by a factor of 10^3 for larger particles with a radius (r) of 50 nm compared with those with $r = 15$ nm. These experimental observations can be explained by a coupling of dipole in AuNPs formed at localized surface plasmon resonance, and image dipole induced in the substrates. The observed properties in gap mode Raman spectroscopy are consistent with those anticipated by theoretical calculations using finite difference time domain (FDTD) method.

KEYWORDS : surface enhanced Raman scattering, localized surface plasmon, gap mode, external geometry, FDTD calculations

1. は じ め に

種々の界面に *in situ* で適用できるラマン分光法は、分子内の結合に由来する振動スペクトルから分子の構造・配向性・周囲の化学種との相互作用等について詳しい情報を与える。ただし、従来のラマン分光法では、感度が足りず、単分子層検出も容易ではない。約 40 年前に、粗さを持った金属表面吸着種のラマン散乱信号強度が、 10^4 – 10^6 倍増強されるという表面増強ラマン散乱 (surface enhanced Raman scattering, SERS^{1–3}) が発見され、大きな注目を集めた。最近、精密な化学還元・結晶成長制御法の開発や電子ビームリソグラフィ法などの利用で、単分子感度レベルの大きな SERS 増強度を示すナノ構造形成が可能となり、再び注目されている。

SERS の増強メカニズムとしては、金属表面と吸着種間の電荷移動相互作用による化学的増強と、金属ナノ構

造の局在表面プラズモン (localized surface plasmon, LSP) の光励起による電磁気学的増強が知られている。前者は、吸着分子と金属の組み合わせや振動モードの対称性などに依存する選択的な増強 (10^2 – 10^3 倍) である³)。一方、LSP による増強電場は、吸着種の種類によらないため汎用性が高い。ただし、孤立金属ナノ構造の LSP による電場増強は、 10 – 10^2 倍であり、SERS 増強度として約 10^4 にとどまる^{1,2})。金属ナノ構造体で、 10^4 – 10^6 倍の電場増強と単分子ラマン感度 ($\sim 10^{10}$ のラマン増強度) を得るために、近接する金属ナノ粒子の LSP カップリングが有効である^{1–2})。たとえば、分析対象分子との相互作用を制御することで近接金属ナノ粒子を形成し、ナノギャップに存在する化学種を高感度でラマン分光測定する flocculation-SERS 法の開発が進められている^{4–9})。この近接する金属ナノ粒子のうち、一方を金属基板に替えたギャップモード配置でも、金属粒子間と同様にナノギャップで大きな増強電場およびラマン増強が得られることが知られている¹⁰)。さらに、ギャップモードにおける金属ナノ粒子を、AFM のカンチレバー

[†] 第 34 回表面科学学術講演会 (2014 年 11 月 6 日–8 日) にて発表

E-mail : futamata@chem.saitama-u.ac.jp

や先鋭化した光ファイバ先端に固定し、試料表面を3次元走査することで、トポグラフィとともに近接場ラマンイメージングの実現が可能である(チップ増強ラマン, tip-enhanced Raman scattering, TERS)¹¹⁾。このとき、金属基板と金属ナノ粒子間のギャップモードを励起することで、単一分子感度を実現できると同時に、増強電場の広がり(粒子サイズの1/4~1/5)で決まる数nmの空間分解能が期待されている。さらに、全反射配置で伝搬性表面プラズモン(propagating surface plasmon, PSP)とギャップモードを複合して、外部反射配置よりも大きなラマン増強度を得ることが可能である^{12~14)}。

ギャップモードは、金属ナノ粒子側から入射光を照射する外部反射配置で利用される場合が多い。このとき、ナノギャップの増強電場の形成は以下のメカニズムにより説明できる。減衰の小さな金ナノ粒子、銀ナノ粒子などの系では、共鳴波長のレーザー光を用いることで、金属ナノ粒子のLSPが励起される。このLSP励起により金属ナノ粒子内部に形成される振動双極子 p は、金属基板内に鏡像双極子 p' を誘起する。これらの双極子-双極子の相互作用により、ナノギャップに大きな増強電磁場が形成される。このとき、鏡像双極子 p' の大きさは次式で与えられる(Fig. 1)¹⁵⁾。

$$|p'| = |p| \times (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) / (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \quad (1)$$

ここで、 ε_1 , ε_2 は、それぞれ金属基板および媒質の誘電率である。この式から明らかなように、媒質に比べ大きな誘電率を持つ金属あるいは非金属であれば、減衰がある程度大きくても金属ナノ粒子の双極子に匹敵する大きさの鏡像双極子が形成されることから、従来のSERS研究では利用できなかったPt, Rhなどの触媒を含め実用性の高い種々の金属基板への適用が可能となる^{16~18)}。実用的な観点からは、金属基板上の吸着分子とのvan der Waals力や静電的相互作用などを制御して、効率的

に金属ナノ粒子を固定する必要がある¹⁹⁾。

本研究では、外部反射配置のギャップモードの有用性を実証するために、金ナノ粒子/ギャップ/金属基板の系について、ナノギャップの電場増強度の基板の材質や金ナノ粒子サイズに対する依存性について検討した。このために、時間領域差分法(FDTD法)を用いてナノギャップ近傍の電場の局所分布計算を行った。並行して、チオール分子が自己組織化単分子膜を形成する種々の金属表面に²⁰⁾, van der Waals相互作用により効率的に金ナノ粒子を固定できるチオフェノール単分子膜¹⁹⁾を種々の金属基板に形成し、実験的な検討を行い、計算結果と比較した。

2. 実験方法

本研究で用いたAuNPは、塩化金酸(HAuCl₄)水溶液を沸騰させながらクエン酸で還元して形成したものである^{6,7,21)}。原料組成のほか反応温度や熟成時間等により、粒子形状やサイズを制御することが可能である。ここでは、5分間程度の加熱によりAuNPを形成した。AuNPは、半径約15nmの球状粒子、濃度は $\sim 10^{11}$ 個/mLで、 ~ 524 nmにextinction peakを与えた。このピーク波長は、溶液中で孤立したAuNPのLSP共鳴によるものである。一般に化学還元で形成した金属ナノ粒子表面には、クエン酸や分解物であるアモルファスカーボンなどの表面残留物が付着している。クエン酸アニオンによる静電反発のため、水溶液に分散した金ナノ粒子は、孤立状態で数か月間安定に存在する。

種々の金属基板(純度99.99%, Cu, Al, Sn, Pb, Zn, Ti, V, Ni, Pd, Pt)をニラコ(株)から購入し、必要に応じて酸処理して表面酸化物を除去したのち、チオフェノール(Thiophenol, TP)分子のSAM膜をエタノール溶液への基板の浸漬により形成した。余分なチオールは、純溶媒でリンスし除いた。その後、AuNPの分散液を基板上に滴下し、十分な時間(~ 2 時間)静置後、固定できていないAuNPをリンスし除いた。AuNP固定前後のTPのラマンスペクトル測定を、He-Neレーザー(632.8nm, ~ 7 mW, p-偏光, 入射角 $\sim 60^\circ$)で、顕微ラマン分光系を用いて行った。バルク状態のTP分子のスペクトルとの比較、走査型電子顕微鏡観察によるAuNP被覆率の測定、FDTD法によるSERS活性領域の広がりなどを用いて、ナノギャップにおける吸着種のラマン信号の増強度を見積もった。

3. 結果と考察

3.1 FDTD計算¹⁴⁾

金ナノ粒子(半径15nm)/ギャップ(1nm)/金属基板

Fig. 1. (color online). Gap mode under an external geometry for AuNP/gap/metal substrate (see details in main text).

Fig. 2. (color online). Gap mode resonance and enhanced electric field intensity for AuNP ($r = 15$ nm)/gap (1 nm)/metal (M) substrates, here $M = \text{Pb, Cu, Sn, Zn}$ and Pt , calculated with an FDTD method: (a) at various excitation wavelengths, (b) spatial distribution at a nanogap for Pb substrate. Only nanogap region was shown, while much wider region of $460 \text{ nm}(X) \times 460 \text{ nm}(Y) \times 260 \text{ nm}(Z)$ was used for calculation.

系におけるナノギャップの電場の大きさ ($|E_{\text{gap}}/E_0|^2$, ここで, E_{gap} : ナノギャップでの振幅電場, E_0 : 入射光の振幅電場) は, 減衰の大きな遷移金属でも種類に依らず $10^3 \sim 10^4$ の大きな値を示した (Fig. 2, Table 1). これは, 金基板や銀基板での $10^4 \sim 10^5$ の値に比べやや弱いものの十分に大きな値である。このとき, 減衰の大きな金属基板上では, メカニズムから予想されるように, ギャップモード共鳴は, 金ナノ粒子の LSP 共鳴 (共鳴波長 = 半径 15 nm のとき 520~530 nm) に支配されている。

金ナノ粒子/ギャップ/アルミニウム基板系で, ギャップサイズを変えたときの電場強度の励起波長依存性を詳しく計算したところ, Fig. 3 に示すように, ギャップサイズの増大とともに, 孤立 Au 粒子の LSP 共鳴に近づくことが確かめられた。また, 電場の増強度 ($|E_{\text{gap}}/E_0|^2$) の値は, 特にギャップサイズ 2 nm 以下で, 10^4 倍以上

Table 1. Enhancement factor for SERS signal intensity of TP under a gap mode resonance, AuNP(r nm)/gap/TP/metal substrates.

r_{AuNP} (nm)	Calc.*		Obsd.**	
	15	50	15	50
Ag	$13 (\times 10^6)$	$102 (\times 10^8)$	$16 (\times 10^5)$	$13 (\times 10^7)$
Cu	53	118	3.3	3.4
Pb	8.1	62	1.5	1.3
Zn	2.3	13	13	1.3
Ni	2.8	9.0	0.96	1.4
Pt	2.3	8.1	0.98	1.1
Si	5.3	1.8		0.1

* $|E_{\text{gap}}/E_0|^4$,

** Ratio of $I_{\text{SERS}}/\text{molecule}$ at nanogap to $I_{\text{Raman}}/\text{molecules}$ at bulk state.

Fig. 3. (color online). Local electric field amplitude ($|E_{\text{gap}}/E_0|$) at a nanogap for AuNP ($r = 30$ nm)/gap (G)/Al substrate as a function of gap size.

に急激に増大することがわかった。

金ナノ粒子の半径を 15 nm から 50 nm, 100 nm へと大きくすると, ナノギャップでの電場増強度はしだいに増大した (Fig. 4 a). これは, 金ナノ粒子サイズの増大とともに粒子内部の電子数が増大し, LSP 励起時に, より大きな双極子が形成されるためと解釈できる。興味深いことに, 金ナノ粒子サイズの増大に伴い, 共鳴波長の幅が広がり, 半径 50 nm では 600~800 nm 付近まで, 半径 100 nm では 800 nm を超えて近赤外領域まで, 共鳴波長が広がることが判明した。この結果は, ギャップモードの応用面から, 十分大きな金ナノ粒子を用いる限り, レーザー光波長を厳密に選択する必要がないこと, および生体系等で近赤外領域の励起光を利用する場合などに有用と考えられる。さらに, 基板の誘電率が比較的

Fig. 4. (color online). Local electric field amplitude ($|E_{\text{gap}}/E_0|$) at a nanogap for AuNP (r nm)/gap (1 nm)/Zn (a) and Si (b) substrate for different AuNP sizes. Similar results obtained for various metals.

大きなシリコン基板 ($\epsilon = +15.4 + i0.2$) を用いたとき、減衰の大きな遷移金属基板に近い 1.4×10^4 倍の増強電場が形成された (Fig. 4 b)。この値は、ガラス基板 ($\epsilon = 2.1$) に比べて 100 倍程度大きく、双極子-双極子モデルでの予測とよく一致した。

このような減衰の小さな金属ナノ粒子/ギャップ/減衰の大きな金属基板系 (AgNP/gap/Pt 基板) のギャップモード配置 (A) の代わりに、減衰の大きな金属ナノ粒子/ギャップ/減衰の小さな金属基基板 (PtNP/gap/Ag plate) の系 (B) で、FDTD 計算を行ったところ、AとBとで、ほぼ同じ程度の大きさの増強電場が形成された (Fig. 5)。PtNP の LSP 共鳴はきわめてブロードであり²²⁾、450~800 nm では増強電場は 12~16 倍で、大きな波長依存性を示さないことから、金属ナノ粒子の LSP 共鳴のメカニズムとともに、PtNP 近傍に形成されるエバネッセント波を介した銀基板表面の PSP 励起が、ナノギャップの電場増強に寄与するものと考えられる。

上記のように、金属ナノ粒子/ギャップ/金属基板系のギャップモード増強メカニズムに関して、一方の金属と

Fig. 5. (color online). Local electric field ($|E_{\text{gap}}/E_0|^2$) at a nanogap for MNP ($r = 30$ nm)/gap (1 nm)/metal (M') substrate for different metals.

Fig. 6. (color online). Local electric field ($|E_{\text{gap}}/E_0|^2$) at a nanogap for MNP ($r = 30$ nm) /gap (1 nm)/ M' NP for different metals. Here, VM = virtual metal with $\epsilon_{\text{VM}} = -1 + 100i$.

して減衰の小さな金属を使用する限り他方は減衰が大きな金属の場合でも、十分な電場増強が得られることが判明した。この点は、近接する金属ナノ粒子におけるナノギャップの増強電場を用いる flocculation-SERS 法でも利用できる可能性がある。そこで、金ナノ粒子同士 (a. AuNP-AuNP)、金ナノ粒子と減衰の大きな金属ナノ粒子の組み合わせ (b. AuNP-MNP)、および減衰の大きな金属ナノ粒子同士 (c. MNP-MNP) の系について、FDTD 計算を行ったところ、Fig. 6 に示すように、基板上のギャップモード配置と同様に、それぞれ 10^5 (a)、 10^4 (b)、 10^3 (c) の電場増強を与えることが判明した。

Fig. 7. Raman spectra for AuNP ($r = 15$ nm)/gap (1 nm)/M'NP for different metals, here M' = Pb (a) and Zn (b).

3.2 実験結果

計算結果と対応する実験として、金ナノ粒子（半径 15 nm および 50 nm）を用いて、種々の基板上に吸着させた TP-SAM 膜のラマンスペクトル測定を行った（Fig. 7 および Fig. 8）。どの金属基板上でも、AuNP を固定する前は、ラマンスペクトルが観測されなかったが、AuNP の固定により大きなラマン信号が検出された。金ナノ粒子固定性は、金属表面状態にも依存するため見かけ上スペクトル強度は異なるものの、ナノギャップにおいて、基板金属の種類に依らず、AuNP の固定により大きなラマン増強度が得られた（半径 15 nm のとき $10^5 \sim 10^6$ の増強度, Table 1）。このとき、SEM 測定により、金属基板上での AuNP 被覆率を測定し、ナノギャップに存在する TP 分子 1 個あたりのラマン信号強度をバルク液体状態と比較し、ナノギャップでのラマン信号光の増強度を見積もった。さらに、AuNP の粒子サイズを半径 15 nm から 50 nm に大きくすると、10～100 倍大きな $10^7 \sim 10^8$ 倍のラマン増強度が得られた。同様に、シリコン基板に適用し金属基板に近い 10^6 倍のラマン信号増強度を得ることができた（Table 1）。

ごく最近まで、これらの減衰の大きな遷移金属表面では、SERS は有効に利用できないと考えられてきた。しかし、ここで示したように、金ナノ粒子や銀ナノ粒子を用いる限り、幅広い金属基板でギャップモード効果により、巨大なラマン増強が得られることが明らかとなった。

4. ま と め

金属ナノ粒子/ギャップ/吸着種/金属基板の系におけるギャップモードラマン分光法の実用性を明らかにするために、(1) 種々の金属基板に適用し、 $10^6 \sim 10^8$ のラマ

Fig. 8. (color online). Raman spectra for AuNP (r nm)/gap (1 nm)/M'NP as a function of AuNP size, here M' = Pb (a) and Zn (b).

ン増強度が得られること、(2) 金ナノ粒子のサイズと共に、より大きなラマン散乱増強度が得られることを見いだした。(3) また、増強メカニズムについて、ナノ粒子のLSPの双極子と基板内に誘起された鏡像双極子のカップリング、およびナノ粒子のエバネッセント波によるPSP励起が寄与していることが確かめられた。ギャップモード法は、TERSとの複合等により、局所電子状態を有するナノ構造体表面で、単一分子レベルの感度およびナノメートルスケールの空間分解能を持った分子識別・状態分析・反応解析法として実用化されるものと期待される。

謝 辞

本研究はJSPS科研費(課題番号「25286014」「25600022」)の助成、およびソルト・サイエンス研究財団平成26年度助成(No. 1415)を受けたものです。

文 献

- 1) K. Kneipp et al. eds.: "Surface Enhanced Raman Scattering", Top. Appl. Phys. **103** (Springer, 2006).
- 2) E.C. Le Ru and P.G. Etchegoin: "Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy" (Elsevier, 2009).
- 3) A. Otto et al.: J. Phys. Condens. Matter. **4**, 1143 (2002).
- 4) M. Futamata et al.: J. Phys. Chem. C **114**, 7502 (2010).
- 5) M. Futamata et al.: J. Phys. Chem. C **115**, 5271 (2011).
- 6) T. Yajima et al.: Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 12454 (2011).
- 7) T. Yajima et al.: J. Raman Spectrosc. **44**, 406 (2013).
- 8) Y. Yu et al.: Chem. Phys. Lett. **560**, 49 (2013).
- 9) S. Handa et al.: Vib. Spectrosc. **72**, 128 (2014).
- 10) P.K. Aravind and H. Metiu: Surf. Sci. **124**, 506 (1984).
- 11) T. Yano et al.: Nat. Commun. **4**, 2592 (2013).
- 12) H. Raether: "Surface Plasmon on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings" (Springer-Verlag, 1988).
- 13) H. Chiba et al.: Vib. Spectrosc. **73**, 19 (2014).
- 14) M. Futamata et al.: Faraday Discussions **178**, 203 (2015).
- 15) T. Okamoto and I. Yamaguchi: Opt. Rev. **6**, 211 (1999).
- 16) K. Ikeda et al.: J. Phys. Chem. C **113**, 11816 (2009).
- 17) K. Kim et al.: J. Phys. Chem. C **115**, 13223 (2011).
- 18) J.F. Li et al.: Nature **464**, 392 (2010).
- 19) H. Suzuki et al.: Vib. Spectrosc. **72**, 105 (2014).
- 20) S. Kumar et al.: Chem. Rev. **107**, 4797 (2007).
- 21) P.C. Lee et al.: J. Phys. Chem. **86**, 3391 (1982).
- 22) N.C. Bigall et al.: Phil. Trans. R. Soc. A, **368**, 1385 (2010).