

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620056

研究課題名(和文) 溶液内界面吸着分子の選択的励起をめざしたトンネルプローブ増感ハイパーラマン散乱

研究課題名(英文) Tunneling-probe-enhanced hyper-Raman scattering towards selective excitation of adsorbed molecules at the solid solution interface

研究代表者

福村 裕史 (FUKUMURA, Hiroshi)

東北大学・理学研究科・客員教授

研究者番号：50208980

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ハイパーラマン散乱断面積は通常のラマン散乱断面積より30桁小さく、2光子蛍光断面積と比較しても約10桁小さい極めて起こりにくい過程である。このように極めて起こりにくい過程でも、銀ナノ粒子間のギャップモードプラズモンを利用し、メガヘルツの高繰り返しパルスレーザーを用いれば、ギャップ間に存在する分子のハイパーラマンスペクトルが測定可能であることを示した。さらに、リチウム内包フラーレンのトルエン溶液から金基板上に堆積した薄膜が高い電気伝導性を示すこと、さらに、チップ増強ラマンスペクトルにより、この薄膜内のフラーレン骨格に一定の負電荷が存在することが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The cross section of hyper Raman scattering is 30 orders of magnitude smaller than that of normal Raman scattering and 10 orders of magnitude smaller than that of two-photon fluorescence, which means it is very difficult to observe the hyper Raman process. It was shown that hyper Raman spectra can be measured when molecules are sandwiched between silver nanoparticles inducing the gap-mode plasmon with megahertz high-repetition pulsed laser excitation. In addition, it was found that a thin film prepared from toluene solution of lithium-encapsulated fullerene on a gold substrate showed high electro-conductivity and fullerene cages in the film were negatively charged from tip-enhanced Raman spectra.

研究分野：物理化学

キーワード：走査型トンネル顕微鏡 ギャップモード プラズモン 銀ナノ粒子 ハイパーラマン散乱 ハイパーレイジー散乱 リチウム内包フラーレン

## 1. 研究開始当初の背景

走査型トンネル顕微鏡を用いれば、固液界面に生成した自己組織化膜の分子の形態をナノメートルの分解能で直接観測できる。しかしながら、固液界面において分子構造についての情報を有するラマンスペクトルをナノメートルの空間分解能で得ることは難しい。これは、通常の分光法では溶媒や溶液相の中で高濃度に溶解している分子からの信号が強すぎるためであり、何らかの空間選択的励起法が必要である。一方、台湾交通大学の浜口らは、溶液中のカロチンのハイパーラマンスペクトルを測定し、カロチンに近接した溶媒分子のみから信号が検出される事を示した (Shimada ら、*J. Raman Spectrosc.* 37, 469 (2006))。また、金ナノ粒子に挟まれたローダミンからは単一分子レベルでもハイパーラマンが観測されることが示された (Milojevich ら、*J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 3420 (2013))。したがって、ハイパーラマンを用いれば、トンネルプローブと基板の材質を検討することにより、プローブに接している分子系のみから空間選択的に振動スペクトルが測定できる可能性があるかと着想するに至った。

## 2. 研究の目的

(1) ハイパーラマン散乱を用いて、溶媒分子と高濃度の溶質分子の存在にも関わらず、固液界面に吸着した分子のみからの振動スペクトルが得られることを示す。このため、ハイパーラマン測定に最適なギャップモードを励起できる材料を調べ、測定に適切なレーザー照射条件についても検討する。

(2) 常温、大気圧下で金属表面に吸着する適当な分子系を探索し、トンネル顕微鏡下においてナノメートルの空間分解能で選択的に増幅されたラマンスペクトルの測定を行い、界面吸着分子の構造に関する情報を得る。

## 3. 研究の方法

(1) 現有する低繰り返し高出力のレーザーと高繰り返し低出力のレーザーを用いて、溶液試料からハイパーラマンスペクトルが得られるかどうか検討する。二つのレーザーの比較によって最適条件を調べる。さらにハイパーラマン測定が可能な試料として、溶液中で銀ナノ粒子の凝縮体に吸着したローダミン系色素分子を用い、ギャップモード励起を実現して、ハイパーラマンスペクトルの測定を試みる。

(2) 走査型トンネル顕微鏡で測定が容易な分子種としてフラーレン誘導体を用いる。この分子が常温、大気圧下で金表面に固着して移動しないような条件を探索する。このような試料を用いて、チップ増強ラマン測定が可能かどうか調べる。ラマンスペクトルから吸着状態における分子の構造についての知見を得る。

## 4. 研究成果

(1) ハイパーラマン散乱を観測するためには通常、高出力のレーザーが必要である。しかしながら走査型トンネル顕微鏡と組み合わせるとレーザーを集光する場合には、高出力レーザー光はトンネルプローブや試料に損傷を与える可能性がある。本研究では、現有する約 5mW の 200 fs パルスレーザー (1030nm) を用い、30MHz で 7 分程度積算することにより、ローダミン色素のハイパーラマン散乱スペクトルが得られるかどうかを確認した。トンネルプローブと基板の間に生ずるギャップモード・プラズモンを観測するためには光学系のセットアップが難しいので、溶液内で銀ナノ粒子を凝集させ通常の光学セルを用いて測定を行った。この結果、ローダミン色素の濃度がマイナス 6 乗程度でも十分な強度のハイパーラマン散乱スペクトル

ルが測定できることを確認した(図1: 5  $\mu$ M、10  $\mu$ M、50  $\mu$ M、100  $\mu$ M、250  $\mu$ M)。

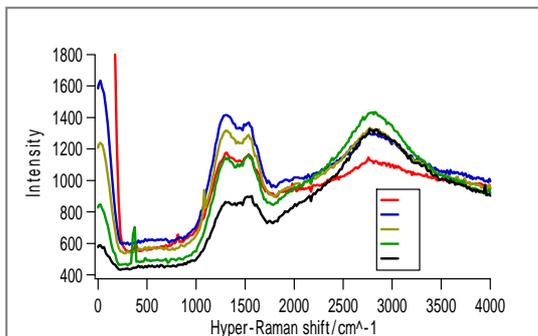


図1 ハイパーラマンスペクトルの色素濃度による変化(濃度は本文参照)

色素濃度が増加しても、ナノ粒子のギャップに存在する色素からのハイパーラマン成分が選択的に観測されることがわかる。一方、通常のラマン散乱測定(532 nm 励起)では、濃度増加につれて蛍光成分が著しく増加し、ラマンスペクトルの測定は困難になることがわかった。さらに、ローダミン色素が存在しない凝集銀ナノ粒子のみの懸濁溶液においては、ハイパーレイリー散乱光が強く観測されることが明らかとなった。このハイパーレイリー散乱光は、ローダミン色素濃度の増加によるハイパーラマン散乱光の増加とともに減少するので、2光子過程の起こる空間領域がナノ粒子間の極めて小さい空隙に限られているものと推測した。仮に、走査型トンネル顕微鏡下でハイパーレイリー散乱光が観測できるようになれば、ナノ領域のギャップモードマッピングが可能となると考えられ、予想外の新しい成果が得られた。

(2) 走査型顕微鏡の金プローブと金基板の間で、常温、大気圧下で分子が移動せずに観測でき、チップ増強ラマン散乱が観測できる分子系として、リチウム内包フラレンが有望であることがわかった。この物質はイオン性であるため、6フッ化リンなどのカウンターイオンを必要とする。この物質のトルエン

溶液を金(111)基板上に滴下して乾燥したところ、薄膜上の結晶が成長することが明らかとなった(図2)。



図2 金(111)表面に生成したリチウム内包フラレン薄膜結晶の光学顕微鏡写真

この薄膜は、厚さ100 nm程度であってもトンネル顕微鏡により安定に表面観察ができることから、高い電気伝導性があることがわかった。また、金表面をヨウ化カリウム溶液で処理しても同様の薄膜結晶が得られたが、臭化カリウム溶液処理では凝集体しか得られなかったため、表面の性質に依存して生成するものと考えられる。さらに興味深いことに、薄膜結晶内のフラレンのラマンスペクトルは膜厚に依存してシフトした。これは、薄膜内で金表面からの距離に依存して電荷分布があることを示唆している。

この薄膜結晶の構造の詳細は未解明である。トルエン中においては電荷移動吸収帯が現われることから、フラレン骨格にトルエンから電子が移動して負電荷を持ったフラレンが生成していると推定される。このフラレン陰イオンと内包されているリチウム陽イオンによって電荷のバランスが取られていると考えられるが、これがそのまま結晶化すると、陰イオン同士が接触することになる。もう一つの可能性として、生成したフラレン陰イオンと溶液中の6フッ化リンが反応してフラレン自身がフッ化物になるなど、何らかの反応が含まれているかもしれない。今後さらなる研究が望まれる。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

Y. Fujita, R. Chiba, G. Lu, N. N. Horimoto, S. Kajimoto, H. Fukumura, H. Uji-i, A silver nanowire-based tip suitable for STM tip-enhanced Raman scattering, Chem. Commun., 査読有、50巻、2014、9839 - 9841  
DOI: 10.1039/c4cc02750g

N. N. Horimoto, S. Tomizawa, Y. Fujita, S. Kajimoto, H. Fukumura, Nano-scale characterization of binary self-assembled monolayers under an ambient condition with STM and TERS, Chem. Commun., 査読有、50巻、2014、9862 - 9864  
DOI: 10.1039/c4cc02754j

Hikaru Sotome, Yosuke Azuma, Sho Asami, Shin-ichi Matsushima, Shinji Kajimoto, Hiroshi Fukumura, Ultrafast Dynamics of Photoexcited Gold Nanostructures on Mica Substrates Probed by Transient Absorption Spectroscopy and Time-resolved X-ray Diffraction, Chem. Lett., 査読有、44巻、2015、961 - 963  
DOI: 10.1246/cl.150232

I. I. Rzeznicka, H. Horino, K. Yagyu, T. Suzuki, S. Kajimoto, H. Fukumura, Chlorine adlayer-templated growth of a hybrid inorganic-organic layered structure on Au(111), Surface Science, 査読有、652巻、2016、46 - 50  
DOI: 10.1016/j.susc.2016.03.007

[学会発表](計2件)

M. Wolf, I. I. Rzeznicka, Y. Shibata, S. Kajimoto, Y. Fujita, H. Fukumura, Adsorption of Li@C60 on Au(111): A study by STM and Raman spectroscopy, 9th Asian and Oceanian Photochemistry Conference, 4 - 8 December, 2016, Nanyang Technological University, Singapore

Mathias Wolf, Izabela Rzeznicka, Yutaka Shibata, Shinji Kajimoto, Yasuhiko Fujita, Hiroshi Fukumura, Electroconductive thin films prepared from Li@C60 PF6- toluene solution on Au(111) substrates, 11th Asian Conference on Computational Materials Science, 19 - 21 December, 2016, Tohoku University, Japan

6. 研究組織

(1)研究代表者  
福村 裕史 (FUKUMURA, Hiroshi)  
東北大学・大学院理学研究科・客員教授  
研究者番号: 50208980

(2)研究分担者  
なし

(3)連携研究者  
なし

(4)研究協力者  
ジェズニチカ イザベラ  
(RZEZNICKA, Izabela)  
東北大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号: 40565769

梶本 真司 (KAJIMOTO, Shinji)  
東北大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号: 80463769

出澤 拓磨 (DEZAWA, Takuma)

ウォルフ マティアス (WOLF, Mathias)