

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：12102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25888004

研究課題名(和文) ナノ粒子による増強電場を利用した振動分光の高感度化

研究課題名(英文) Sensitivity improvement of vibrational spectroscopy by localized surface plasmon resonance.

研究代表者

江口 美陽 (EGUCHI, Miharuru)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：10520778

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：金属ナノ粒子・金属表面に誘起される表面プラズモンを用い、振動分光の感度を向上させることに挑戦した。金ナノ粒子とパラメチルベンゼンチオールで表面修飾された金基板からなる金属球-金属平面構造(ナノギャップ)はラマンの増強を示すことで知られている。この構造を利用し、振動和周波発生スペクトルを測定した。ラマンの増強度は532 nm励起で250、647 nm励起で104と見積もられた。これに対し、振動和周波発生シグナルの増強度は最大で5程度であった。振動和周波発生過程のコヒーレント性が増強度に低減に影響を与えていると予想される。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is the sensitivity improvement a vibrational spectroscopy by surface plasmon resonance which is induced at the surface of metal nanoparticles or planes. The optical field enhancement is amplified at nano-gap between metal nanoparticle and metal plane, which is utilized as substrates for surface enhanced Raman scattering. Vibrational sum frequency generation spectroscopy was observed with the nano-gap, showing five-fold signal enhancement.

研究分野：物理化学

キーワード：表面プラズモン 振動分光

1. 研究開始当初の背景

界面では原子が配位不飽和であることによりバルクとは異なる界面特有の構造を見いだすことができる。さらに、分子などはその界面構造へ吸着し異方的に配列するなど、バルク中とは異なる挙動を示す。これらを観察することで新たな界面特性・新たな分子物性を見いだせる可能性があり、興味深い研究対象である。しかし界面原子・吸着分子はバルクに存在するものより圧倒的に数が少ないため、安定した測定には界面選択性や高感度が求められる。これらの要件を満たすものとして、振動和周波発生分光法（以下振動SGF分光法）が挙げられる。

振動SGF分光では赤外光 (ω_{ir}) と可視光 (ω_{vis}) を試料に同時入射し、得られるコヒーレントな和周波光（振動SGF光： $\omega_{ir} + \omega_{vis}$ ）を測定する（図1）。赤外光の波長が対象分子の振動エネルギーと共鳴すると振動SGF光が増強される。赤外光の波長を掃引しながら測定をすることで、対象分子の振動スペクトルを観察することができる。振動SGF光は反転対称性が壊れる界面のみで発生するため界面に極めて敏感である。また、発光分光であるため高感度な測定ができる。

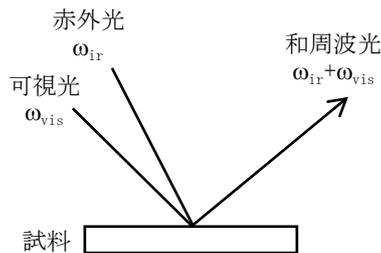


図1. 振動SGF分光における入射光と和周波光の模式図

類似した振動分光法であるラマン分光法では、通常微弱なラマン散乱光を検出しているが、金属ナノ粒子を作用させることで局在表面プラズモンによってシグナルを増強させることができる（表面増強ラマン散乱）。金属ナノ粒子を敷き詰めた基板に測定対象分子を配置し、ここへ光入射することで増強ラマン散乱が得られる。局在表面プラズモンとは、金属ナノ粒子に特定の波長の光を入射した時に得られる電子の集団振動状態である。電子の集団振動がナノ粒子表面に強力な電場（増強光電場）を誘起し、ナノ粒子近傍にある分子の双極子が増大する結果、ラマン散乱が増強するといった仕組みである。また、増強光電場はナノ構造の間隙で増強度がより高まること（ギャップモード）が知られており、表面増強ラマンの測定には金属ナノ粒子を密に配列させた膜や金属薄膜上に金属ナノ粒子を固定化させた基板などが利用されている¹。

2. 研究の目的

本研究では表面増強ラマン散乱の仕組み

を振動SGF分光に適用し、振動SGF分光法を高感度化することを目指す。ラマン分光・振動SGF分光共に光照射により分極した分子からの双極子放射を観察するものであるため、振動SGF分光においてもラマン分光と同様にナノ粒子による増強電場を利用すればシグナルの増大が期待できると考えた。

3. 研究の方法

(1) クエン酸保護金ナノ粒子の合成

増強光電場を作り出すための金属ナノ粒子として、化学的に安定な金ナノ粒子を採用した。金ナノ粒子は既報の方法に従って化学的に調製した。始めに塩化金酸水溶液を沸騰させ、ここへクエン酸ナトリウムを添加した。クエン酸は、金前駆体の還元剤として、また金ナノ粒子の表面保護剤としての働きをする。得られた金ナノ粒子分散液は透析チューブを利用して塩濃度を十分低下させた。

(2) 試料基板の作製

プローブ分子（メチルベンゼンチオール；MBT）が金ナノ粒子と金薄膜の間隙に配置された試料基板（本試料）を作製した。対照試料として①金薄膜基板のみ、②チオールにより表面修飾された金薄膜基板、③金ナノ粒子が固定化された金薄膜基板、を準備した。クロム酸混液で洗浄した金薄膜基板を対照試料①とした。対照試料①をチオール溶液に浸漬したものを対照試料②、対照試料①に金ナノ粒子分散液を滴下・乾燥させたものを対照試料③、対照試料②を金ナノ粒子分散液に浸漬したものを本試料とした（図2）。

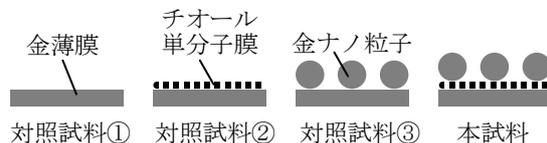


図2. 対照試料①～③と本試料の形態

(3) 表面増強ラマン散乱の観察

作製した試料基板が作り出す増強光電場が十分なものであるかどうかを確認するために、表面増強ラマン散乱の測定を行った。測定はラマン散乱光の中心波数を 1000 cm^{-1} 、 2800 cm^{-1} とした2カ所の波数領域で行った。励起波長は $532, 647\text{ nm}$ とした。

(4) 振動和周波発生による分光

C-H伸縮振動領域を観察するため、 2800 cm^{-1} 付近で測定を行った。

4. 研究成果

(1) クエン酸保護金ナノ粒子の合成

前述の方法で金前駆体を還元すると、赤色透明の分散液を得た。消失スペクトルは 520 nm 付近に極大値を示した。透過型電子顕微鏡による観察では、金ナノ粒子が粒径 14 nm 程の球形で、多結晶体であることを確認することができた（図3）。ゼータ電位測定では負の値を示した。これは金ナノ粒子の表面を

クエン酸が被覆した結果であると考えられる。

また、当初は金ナノ粒子とプローブ分子を直接接触させないことを目的として、シリカシェルで覆われた金ナノ粒子の合成を目指していたが、目的の構造が得られなかったため、クエン酸で保護された金ナノ粒子の合成を行うこととなった。

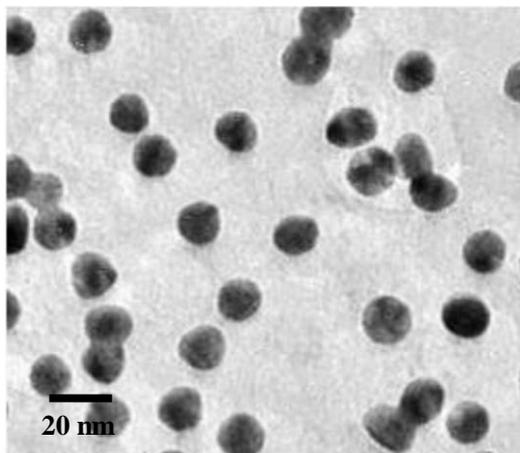


図3. クエン酸保護金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像

(2) 試料基板の消失スペクトル

各試料における消失スペクトルを反射配置にて測定した。対照試料①と②のスペクトルにほとんど差は見られなかった。対照試料③のスペクトルでは 550, 700 nm 付近にピークが現れていた。本試料では 560, 730 nm 辺りにピークが現れた (図4)。金薄膜上に金ナノ粒子が固定化された対照試料③および本試料では金ナノ粒子の消失ピーク (520 nm) に長波長シフトが確認された。500 nm 台の消失ピークは金薄膜と金ナノ粒子の近接によるギャップモードの形成を示唆しており、700 nm 台の消失ピークは金ナノ粒子間で形成したギャップモードによるものであると考えられる。本試料で 700 nm 台の消失ピークが強く見られるのは、本試料は金薄膜をチオールで修飾したことで疎水的になり、後から吸着させた金ナノ粒子が薄膜表面で凝集しがちだったためと考えられる。

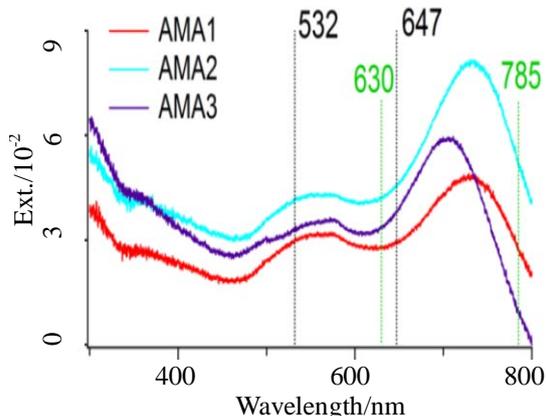


図4. 本試料の消失スペクトル

(3) 表面増強ラマン散乱の観察

ラマン散乱の測定では本試料の消失スペクトルから、十分な消失強度を持つ 532 nm、647 nm を励起した。いずれの励起波長においても、本試料でのみ、MBT の振動バンドが検出された (図5)。すなわち、本試料ではギャップモードプラズモンが誘起され、ラマン散乱が増強されることが確認された。MBT の振動バンドとしては、1090, 1600, 2899, 2949 cm^{-1} で明確なピークが確認された。各ピークは理論計算 (計算マシン Gaussian09, 計算手法 B3LYP, 基底関数 6-311+G(d,p)) により、 ν_{CS} , ν_{CC} (ベンゼン環), ν_{CH} (対称), ν_{CH} (逆対称) と帰属した。ラマン散乱光の増強度は CS 伸縮振動のピーク面積の増大から、532 nm 励起で 10^2 、647 nm 励起で 10^4 のオーダーであることを見積もることに成功した。

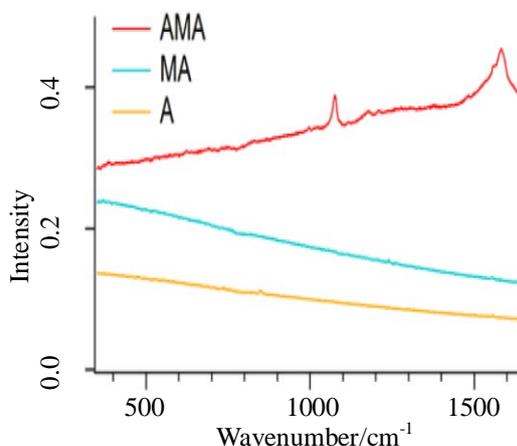


図5. 励起波長 532 nm、中心波数 1000 cm^{-1} のラマンスペクトル

(4) 振動和周波発生による分光

振動 SFG 分光では、可視波長 630 nm 励起で振動 SFG 光の増強は確認されなかったが、可視波長 785 nm では最大で 5 倍程度の振幅の増大を確認することができた。可視波長 785 nm 励起で増大が見られたのは、金薄膜と金ナノ粒子のギャップよりも金ナノ粒子同士のギャップにおいて効率的に増強光電場が得られたためと考えられる。

振動 SFG 光の増強度がラマン散乱の増強度と比較して小さかったのは、振動 SFG シグナルが各分子から放出される電場の位相が異なる場合では十分な増強が得られないことが原因であると考えている。本試料においては、位相のばらつきを与える可能性のある因子として、金ナノ粒子の粒径・金ナノ粒子と金薄膜の距離 (MBT の粗密や配向に依存)・金ナノ粒子同士の距離などが挙げられる。振動 SFG 光のより効率的な増強を目指すためには、これらのばらつきをなくした系を調製する必要があると考えられる。

<引用文献>

[1] K. Ikeda, S. Suzuki, K. Uosaki, *Nano Lett.*
2011, *11*, 1716.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 0 件：現在投稿準備中）

6. 研究組織

(1)研究代表者

江口 美陽 (EGUCHI, Miharu)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：10520778

(2)連携研究者

石橋 孝章 (ISHIBASHI, Taka-aki)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：70232337

(3)連携研究者

奥野 将成 (OKUNO, Masanari)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：00719065