

粒径制御した金属ナノ粒子の局在表面プラズモンを用いた 高感度・表面振動分光法の開発

(慶大理工)○石原良太、長岡修平、中嶋敦

【序】気相中で合成される有機金属クラスター： $M_n(\text{benzene})_{n+1}$ はその1次元構造に起因した光学および磁気特性を有することから、新奇な機能性材料の構成要素として期待されている。有機金属クラスターの物性研究ならびに機能性の評価に際してはその幾何構造の解明が極めて重要となるが、有機金属クラスターは気相中でのみ安定に存在し、その生成量が極微量であるため通常の振動分光法の適用が困難であるという問題がある。当研究室ではこれまでに、気相合成した有機金属クラスターを有機分子マトリクス基板にソフトランディング(非破壊蒸着)したのち、赤外反射吸収分光法(IR-RAS)を適用することで担持クラスターの振動スペクトルを観測する手法を確立した[1]。本研究では基板上に担持されたクラスターをより高感度に検出することが可能な表面振動分光法として表面増強赤外吸収分光法(SEIRAS)や表面増強ラマン分光法(SERS)に着目し、貴金属ナノ粒子を利用したSEIRASならびにSERS活性な基板の開発を試みた。

【実験】

[金属ナノ粒子蒸着基板の作製]

レーザー蒸発法により気相生成した金ナノ粒子(正イオン)を低圧微分型電気移動度解析装置(LP-DMA)により粒径選別したのち、ピランハ溶液($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ v/v)にて表面を化学研磨した金基板($10 \times 10 \text{ mm}^2$)へ蒸着した。ナノ粒子の蒸着量は、電荷を帯びたナノ粒子が基板上で中性化される際に流れるイオン電流値を測定することで制御した。金ナノ粒子蒸着基板は再度ピランハ溶液によって処理をしたのち、2 mMのオクタデカンチオール・エタノール溶液に20時間浸漬させることで、自己組織化単分子膜(SAM)を形成させた。SAMの形成はIR-RASによって評価し、また透過型電子顕微鏡(TEM)によって蒸着させた金ナノ粒子の粒径評価を行った。

[有機金属クラスターの蒸着]

SAMを形成させた金属ナノ粒子蒸着基板(AuNP-SAM)への有機金属クラスターの蒸着は衝突エネルギーの大きく異なる2種類の蒸着方法、すなわち正イオン種のソフトランディング(衝突エネルギー： ~ 20 eV)および中性種の気相堆積法:PVD(衝突エネルギー： ~ 25 meV)にて行った。ソフトランディング法では、レーザー蒸発させたクロム原子とベンゼンを気相中で反応させ有機金属クラスター： Cr-benzene の正イオンを気相合成し、四重極質量選別器にてサイズ選別したのちに $\text{Cr}(\text{benzene})_2^+$ のみをAuNP-SAM基板へ ~ 20 eVの衝突エネルギーで蒸着させた。一方、 $\text{Cr}(\text{benzene})_2$ 錯体の固体サンプルの蒸気(300 K)をSAM基板が設置された超高真空チャンバー内に導入し、AuNP-SAM基板へ蒸着させた。クラスター蒸着基板の法線に対し 80° の入射角で赤外光を照射・反射させることで表面増強赤外吸収分光法(SEIRAS)の*in-situ*測定を行い、またクラスター蒸着後には昇温脱離法(TPD)により担持クラスターの熱的安定性の評価を行った。

【結果と考察】

図1にDMAによって粒径選別した金ナノ粒子のTEM像および、ヒストグラムを示す。TEM像から蒸着した金ナノ粒子は大部分が球形に近い形状をしており、その平均粒径は8.6 nmと見積もられた。またIR-RASにより測定したAuNP-SAMの赤外スペクトル(図2)において、 $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 領域にオクタデカンチオールのCH伸縮に由来する5本のピークが観測されたことから、金ナノ粒子基板上にSAMが形成していることが確認できる[2]。さらに図2に内挿した $1100 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 領域のスペクトルにおいてメチレン基のwaggingに由来するピークが検出されているが、これらのピークは金ナノ粒子を蒸着することにより初めて観測され、本研究にて作成した

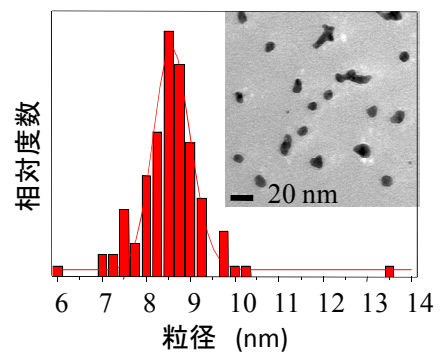


図1 金ナノ粒子のTEM像
およびヒストグラム

AuNP-SAM基板がSEIRAS活性であることが強く示唆される。図3にPVD法によりCr(benzene)₂をAuNP-SAM基板へ蒸着した際のSEIRAスペクトルを示す。また比較のためにSAM基板へ蒸着したCr(benzene)₂のIR-RASスペクトルを合わせて示した。吸着量は共に1.5 MLであるがCr(benzene)₂に由来する各ピーク強度はSEIRASの方が強く、振動モードにより増強の程度は多少異なるものの、SEIRASによるCr(benzene)₂の吸収強度はIR-RASと比較して1.2~1.6倍の増強が確認できる。さらにSEIRAスペクトルにおいて、Cr(benzene)₂の面外変角振動に由来し、IR吸収強度の極めて弱いピーク(874 cm⁻¹)が検出されていることから、AuNP-SAM基板による高感度な振動スペクトルの観測が示された。一方、SEIRASにおいてはCr(benzene)₂の解離生成物であるCr(benzene)₁に由来するピーク(779, 756 cm⁻¹)とベンゼン分子に由来するピーク(1017, 1185 cm⁻¹)がそれぞれ観測されている。これら解離生成物はSAMに被覆されていない一部の活性な金ナノ粒子表面に解離吸着したCr(benzene)₂に由来すると考えられる。図4には、Cr(benzene)₂をAuNP-SAM基板へ、(a)ソフトランディングした場合、(b)PVD法により蒸着した場合、の2つのSEIRAスペクトルを示した。AuNP-SAM基板上に吸着させたCr(benzene)₂の量はともに0.25 MLであるにも関わらず、ソフトランディング後のSEIRAスペクトルはPVD後に比べ、Cr(benzene)₂とその解離生成物(Cr(benzene)₁、ベンゼン分子)由来のピーク強度が顕著に増強されていることが確認できる。ソフトランディング法では、入射クラスターを高い衝突エネルギー(~20 eV)で蒸着させるため、Cr(benzene)₂はSAMの膜内部にまで侵入することができ[1]、その結果、クラスターは金ナノ粒子の表面近傍に捕捉されていると考えられる。SEIRASにおける振動スペクトルの増強度はナノ粒子表面からの距離の6乗に逆比例することが報告されており[3]、ソフトランディング後のCr(benzene)₂/AuNP-SAMにおける顕著な増強現象は、クラスターが金ナノ粒子の表面に近接したことに起因すると理解できる。金ナノ粒子の電場増強効果を利用したSEIRAS、その活性な表面上にて蒸着クラスターの解離を抑制するSAMの形成、さらにそのSAM内部にクラスターを侵入させるソフトランディング法という3つの手法を複合させることが、気相合成した有機金属クラスターの超高感度振動分光法を開発するうえで非常に効果的であると結論付けられる。

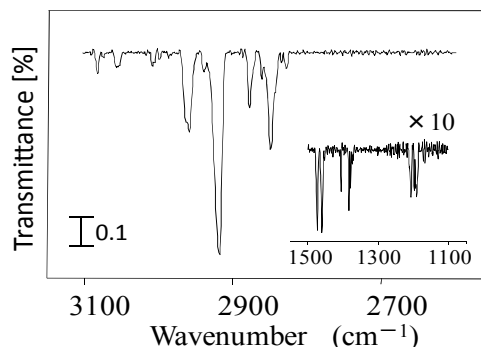


図2 オクタデカンチオール SAM の IR-RA スペクトル

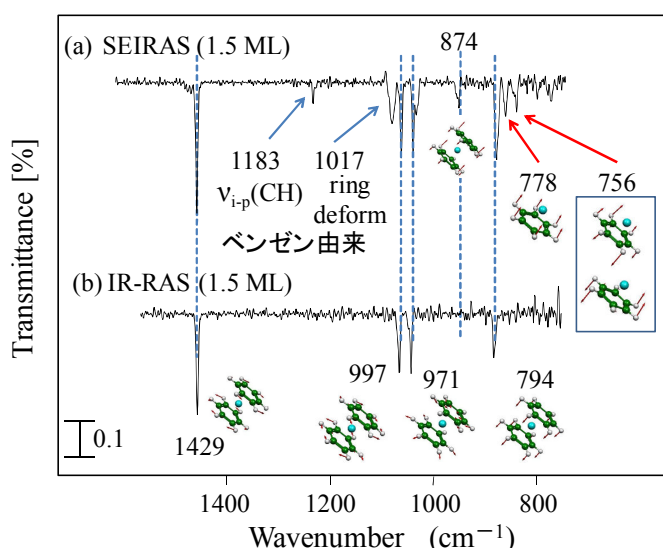


図3 PVD法により吸着した Cr(benzene)₂ の SEIRA スペクトル

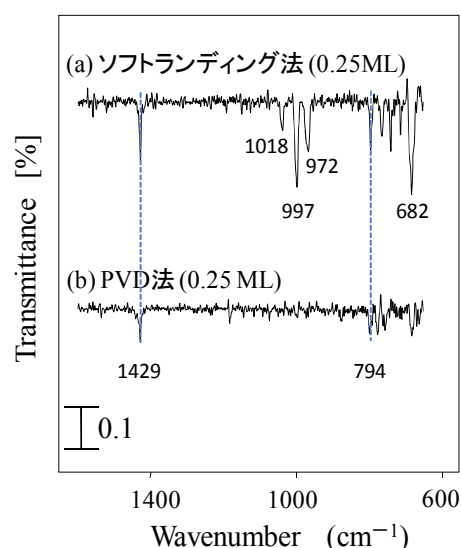


図4 ソフトランディング法により蒸着した Cr(benzene)₂ の SEIRA スペクトル

- [1] S. Nagaoka. et al., *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16008.
 [2] R. Kenneth. et al., *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 8671.
 [3] M. Osawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1997**, *70*, 2861.