

# 3P082 金ナノ粒子に吸着したベンゼンチオール誘導体の STM探針増強ラマン分光測定

(東北大学院) ○藤田康彦、堀本訓子、福村裕史

【序】 走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は高い空間分解能をもち、固体表面や表面に吸着した分子の構造解明に広く用いられている。近年、SPMの金属探針先端にプローブ光を集光させることにより探針先端近傍で励起される表面プラズモンを利用し、探針下における分子の単一分子分光測定が試みられている<sup>1</sup>。特に、サブナノメートルの高い空間分解能を有する走査型トンネル顕微鏡 (STM) とラマン分光法を組み合わせることにより、ナノメートルオーダーの空間分解能で試料表面におけるラマン分光測定が可能になると期待される。また、金属ナノ構造体を有する試料を用いることで、探針と金属ナノ構造体間における表面プラズモンの局在化によるラマン散乱光の増強効果を利用し、金属ナノ構造体の増強特性が観測可能になると考えられる。本研究では、金属ナノ構造体として金ナノ粒子を用い、ベンゼンチオール (BT) 誘導体で修飾した金ナノ粒子を高配向熱分解グラファイト (HOPG) 上に固定した試料を用い、構造に依存した増強ラマンスペクトルの変化を観測することを試みた。

【実験】 探針は、銀-銅合金線を電解研磨することで作製した。電解研磨にはKOH (0.48 M)、NH<sub>3</sub> (12wt%)、HNO<sub>3</sub> (0.048 M) を含む水溶液を用いた。対向電極として金線を用い、両電極間にAC 25 V を印加した後、同溶液を用い探針先端にDC 3 V (正極: Au 負極: Ag/Cu) を印加した。金ナノ粒子は塩化金酸とクエン酸をそれぞれ0.24 mM、0.59 mM含む水溶液を3日間4 °Cで放置し作製した。基板はHOPGを用いた。金ナノ粒子水溶液の中にHOPGをおき、約10000 Gで遠心分離を10分間行った後、水中で超音波洗浄を10分間行い、この操作を3回繰り返す、金ナノ粒子を固定した<sup>2</sup>。遠心分離にかけた試料をBT/EtOH (1 mM) 溶液に3日間浸漬した後、各5 ml程度の水とEtOHで洗浄した。ラマンスペクトル測定は、He-Neレーザー (632.8 nm, 0.5 mW) を用いた。取得したスペクトルを解析する際には、ローレンツ関数 + 定数 (バックグラウンド) でフィッティングした。

【結果と考察】 Fig. 1に、HOPG上に固定したBT修飾金ナノ粒子のSTM像を示す。遠心分離機を用いて圧着することで比較的安定なSTM観測が可能になった。金ナノ粒子溶液には、球状とナノプレート状の金ナノ粒子が混在し、それらを選択的に圧着することは難しく、作製した試料には直径50~200 nm程度の球状の金ナノ粒子と一辺200~300 nm程度のナノプレート状の金ナノ粒子が固定されて

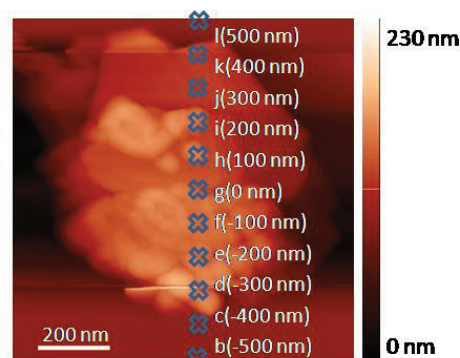


Fig.1 STM Image of BT absorbed AuNPs on HOPG

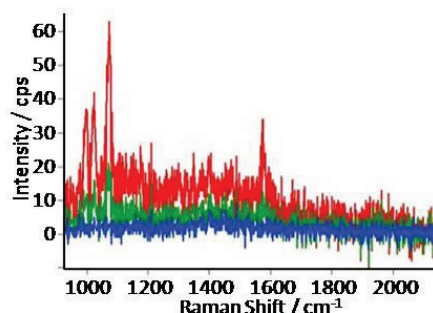


Fig.2 Raman Spectra of BT absorbed AuNPs on HOPG

Red : Tip Approach (TERS Spectra)  
Green : Tip Retract (SERS Spectra)  
Blue : Tip Only

いる。Fig. 2に、Fig. 1の領域内において、探針をトンネリングする距離まで近づけて測定した探針増強ラマン (TER) スペクトル (赤) および探針を試料から350  $\mu\text{m}$ 離れた状態で測定した表面増強ラマン (SER) スペクトル (青) を示す。これらのラマンスペクトルのピーク強度を比較すると、探針を近づけた場合、997  $\text{cm}^{-1}$ のピークで3.5倍、1072  $\text{cm}^{-1}$ のピークで2.6倍程度増強していることがわかった。次にFig. 1の点a~m (点aとmは図中になく、それぞれ-1000、1000 nmの点であり、これらの点には金ナノ粒子が存在しない) において、TER分光測定を行った。ドリフトの影響は上方向に最大50 nm程度であった。Fig. 3は点a~mで得られたTERスペクトルである。探針が金ナノ粒子に近づくとつれて、すべてのピークにおいてピーク強度の増大とバックグラウンド強度の増大が観測された。

Fig. 4は、997  $\text{cm}^{-1}$ と1072  $\text{cm}^{-1}$ のピークにおいて、BTピーク強度 (青) と表面プラズモン発光強度 (赤)、STMから得られた断面図 (緑) を点a~mに対してプロットしたものである。金ナノ粒子の存在する点c~k付近では、BTピーク強度と表面プラズモン発光強度が増大していることがわかる。997  $\text{cm}^{-1}$ のピークにおいてはBTのラマン強度で最大1.75倍、表面プラズモン発光強度で1.58倍、1072  $\text{cm}^{-1}$ のピークにおいてはBTのラマン強度で最大1.56倍、表面プラズモン発光強度で1.52倍の増強が観測され、ラマン強度と表面プラズモン発光強度の増強の程度がほぼ一致した。この理由としては、金ナノ粒子上に誘起された表面プラズモンが探針とカップリングして振動することで電場が増強され、その電場内に存在するBT分子のラマン散乱強度が増強するためと考えられる。今回の測定では、Pettingerらにより報告されている増強率 $10^6 \sim 10^7$ 倍に達しなかった<sup>3</sup>。これは、プローブ光のスポット内に存在する金ナノ粒子上BT分子のラマンスペクトルがバックグラウンドとして観測され、また、先端の曲率半径が100~500 nm程度の増強効果の低い探針を用いたため、見かけの増強率が低下したことによると考えられる。講演では、より高分散な試料を作製し、先鋭な金探針を用いた分光測定の結果についても報告する。

【参考資料】

- 1) B. Pettinger, et al, *Phys. Rev. Lett.*, 100, 236101 (2008)
- 2) L. A. Bumm, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 6052 (2006)
- 3) B. Pettinger, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 139, 44 (2005)

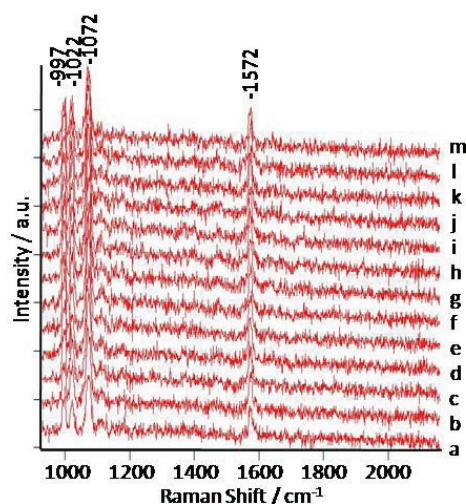


Fig.3 TERS Spectra of BT absorbed AuNPs on HOPG at position a to m (a and m are outside in Fig.1)

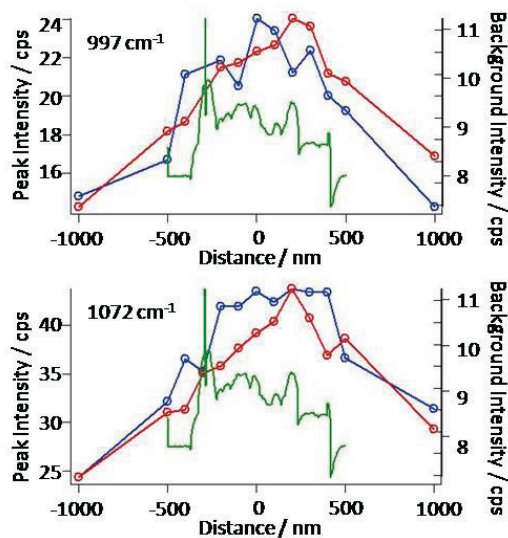


Fig.4 Intensity plot from position a to m for 997(top) and 1072(bottom)  $\text{cm}^{-1}$   
Blue : Peak Intensity  
Red : Background(Plasmon) Intensity  
Green : STM Cross Section