

伝搬性表面プラズモンおよび局在表面プラズモンの 複合による超高感度ラマン

(埼玉大 院理工) 千葉 駿人, 二又 政之

Supersensitive Raman Spectroscopy using
Propagating and Localized Surface Plasmons
(Saitama Univ., Graduate School of Science and Engineering)
Hayato Chiba, Masayuki Futamata

【序論】 単一分子感度の実現や、近接場ラマン分光における極微弱な信号検出のためには、ラマン散乱を大きく増強する必要がある。その際、① 5-20 nm の金属島状膜で、直接光照射により励起できる局在表面プラズモン(LSP)[1]とともに、② ≥ 30 nm の厚膜を形成したプリズム側から全反射配置で、特定の共鳴角で励起できる伝搬性表面プラズモン(PSP)[2]を複合して利用することが有効である。本研究では、これらのプラズモンで増強するラマン分光について検討した。具体的には、台形プリズムの上面に銀を 5-45 nm 真空蒸着し、パラアミノチオフェノール(PATP)SAM 膜を吸着させたものを試料として、蒸着膜の LSP と PSP 励起に伴うラマン散乱増強を測定した。さらに、Ag ナノ粒子(AgNP)を PSP 用銀厚膜に付加した場合のギャップモードによるラマン散乱増強を測定した。この測定により、先鋭化した光ファイバの先端に AgNP を固定し、全反射配置で試料表面の二次元トポグラフィとコレクションモードによる試料のラマンスペクトル測定における信号強度を評価できる。今回使用した PATP 分子は、光照射によりアミノ基が $-N=N-$ 二重結合を形成し、ダイマー化すると報告されている[3]。このダイマー化によるラマン信号増強への影響についても検討した。

【実験】 試料 A: 台形プリズム上面に Ag 薄膜 (5-40 nm) を真空蒸着した後、5 mM PATP エタノール溶液に 1 時間浸漬後、エタノールでリンスした。試料 B: 台形プリズム上面に Ag 薄膜(45 nm)を真空蒸着した後、1 mM PATP エタノール溶液に 1 時間浸漬した。試料 C: 試料 B をラマン測定後、1 mM PATP エタノール溶液に 1 時間浸漬した。その後、pH 3 に調整した硫酸酸性の AgNP+NaCl(1 mM)溶液に 1 時間浸漬した。

測定①: 試料 A のプリズムの上面に、固体レーザー532 nm を外部反射配置(入射角 70.8°)で入射し、LSP により増強されたラマン散乱を集光、検出した。測定②: 回転ステージを用いて、プリズム下方から試料 B への反射レーザー光強度の入射角依存性を測定した(図 1)。PSP 共鳴角付近での反射率とラマン散乱を測定し、解析した。測定③: 試料 C について、反射率および、ラマン散乱の入射角依存性を測定した。

また、AgNP 付加前後の PSP 用試料について、入射するレーザー光の偏光特性を測定した。

【結果・考察】 測定①: LSP の励起により、5-20 nm の島状膜でラマン散乱が増強でき、膜厚が 15 nm のときに最大で 55 倍のラマン散乱増強が確認できた。SEM 観察の結果と対応し、30 nm

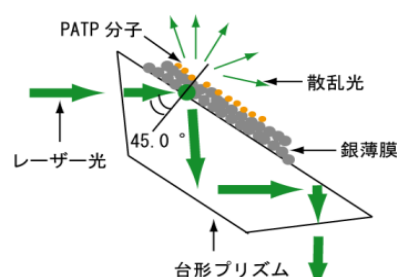


図 1 PSP 励起の模式図

以上の厚膜では島状膜から連続膜となり、LSP が励起されなくなった。測定②：レーザーの反射率が最も小さくなる PSP 共鳴角は、レーザー532 nm, Ag 薄膜 45 nm, BK7 製台形プリズムを用いたとき、43.6° となった(図 2)。このとき、非共鳴条件と比べて、16.8 倍以上の増強度が得られ、LSP を励起することができない厚膜で、PSP 共鳴によりラマン散乱を増強できた(図 3)。また、実験に用いた試料系での Fresnel 式に基づく理論計算では、共鳴角 45.8° となり、電場増強度は約 150 倍となった。測定③：Ag 厚膜の PSP と、AgNP のギャップモードとのカップリングにより、反射率の dip が測定②と比較して、半値幅が 1.5° から 3.2° に広がった。さらに、PSP 励起のみによるラマン増強に比べ、307 倍の付加的な増強が得られた。このとき、AgNP が凝集していないこと

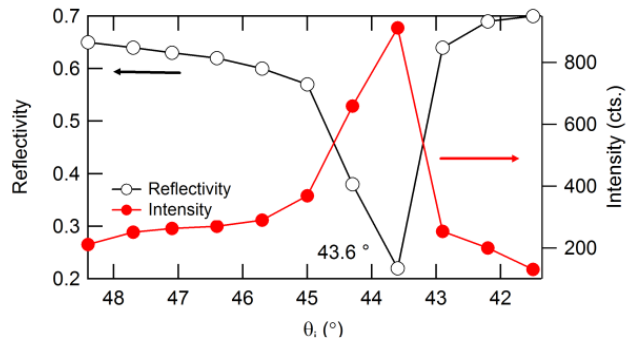


図 2 PATP/Ag(45 nm)/BK7 プリズム試料への入射角と反射率および、ラマン信号強度の関係。励起波長 532 nm, 1077 cm⁻¹ のラマンバンド

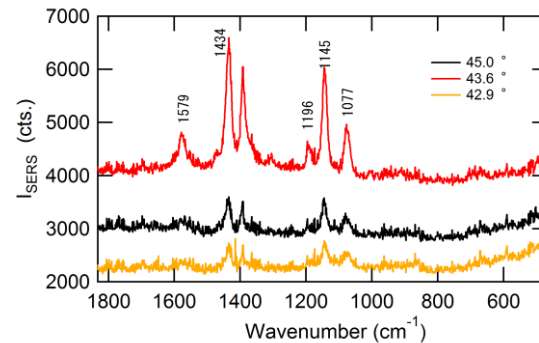


図 3 共鳴角付近での PSP 励起による PATP のラマンスペクトル

が SEM 測定で確認され、孤立 Ag 粒子と Ag 膜とのギャップモードによりラマン散乱を大きく増強できることがわかった。また、PSP 用試料の偏光測定で、AgNP 付加前は p 偏光で s 偏光の 22 倍(測定②)、AgNP 付加後は p 偏光で s 偏光の 7.8 倍の増強となった(測定③)。また、外部反射でのギャップモードによる増強は p 偏光で s 偏光の 3.8 倍となった。これらの偏光特性は理論計算の結果とよく対応しており、PSP 励起および、ギャップモードと PSP との複合により大きなラマン増強が得られることが確かめられた。

今回用いた PATP 分子は光照射によりダイマー化し、p,p'-ジメルカプトアゾベンゼン(DMAB)になると報告されている[3]。ダイマーはラマンスペクトルにおいて、1440, 1391および、1145 cm⁻¹ 付近に特徴的なピークを示す。ダイマー化は pH や膜の粗さに依存する。例えば、PATP 水溶液を pH~3 の酸性にするとダイマー化が抑制できるが、膜の粗さとともに DMAB が生成しやすくなるために、pH 調整のみでダイマー化を防ぐことは難しい。SAM 膜形成時の PATP 水溶液の pH を 3, 4, 5 に調整したとき、AgNP 付加により、モノマーの 1077 cm⁻¹ のバンドがそれぞれ 551 倍, 474 倍, 125 倍増強した。これに対し、ダイマーの 1145 cm⁻¹ のバンドは、0 倍, 98 倍, 52 倍増強した。すなわち、ダイマーは、pH 上昇により増加するが、AgNP 付加による増強度はモノマーに比べて小さい。これは、粗さを持った Ag 膜表面に対して、反応していないモノマーに比べダイマーの分子面が、より平行に近い配向をしているためと考えられる。このダイマー化は、目的分子を PATP のアミノ基の H 原子を CH₃ 基に置き換えたパラジメチルアミノチオフェノール(PDATP)を用いることで防ぐことができた。このときの AgNP 付加による増強度は 106 倍であった。詳細な増強度の理論値との比較については、当日報告する。

【参考文献】[1] H. Reather, *Surface Plasmons*, Springer-Verlag (1992). [2] 二又政之, *分光研究*, 46 (1997) 91-103. [3] De-Yin Wu, et al., *J. Phys. Chem. C*113 (2009) 18212-18222.