

金ナノ構造体を用いたベンゼン誘導体の

表面増強ラマン散乱の界面構造依存性

(東工大院・理工) ○金子哲, 鈴木翔, 木口学

Interface-structure dependence of surface enhanced Raman scattering of benzene derivatives utilizing Au nanostructure

(Tokyo Institute of Technology) ○Satoshi Kaneko, Sho Suzuki, Manabu Kiguchi

【緒言】

近接した金属ナノ構造体の間には局在プラズモン共鳴の影響により、特異な光学現象が発現する事が知られている[1,2]。特に表面増強ラマン散乱(SERS)は通常のラマン分光に比べ 10^{14} 倍程度の電場増強効果が期待できるため、単一分子検出手法として注目を集めている。しかし、SERS による単分子検出にはラマンスペクトル形状の再現性が低いという課題がある。この要因の一つとして、基板上において様々な金属 - 分子相互作用の強さを持つ分子 - 金属界面が存在する事があげられる。これまで様々なナノ構造体が作製され、生体分子等様々な分子の検出が行われてきたが、金属 - 分子相互作用の大きさと SERS の関係を調べた例は少ない。そこで本研究では、金ナノ粒子と金表面の間に分子を挟み込んだ構造に着目した。荒れた金表面に分子を吸着させた構造と比較する事により、分子と金属の間の接続点の数を変化させる事で分子 - 金属間の相互作用を変化させ、分子 - 金属間相互作用の大きさと SERS スペクトルの関係の解明を目指した。

【実験】

挟み込み構造は金線を加熱する事により作製した金(111)面上に 1,4 - ベンゼンジチオール (BDT)またはチオフェノール分子の自己組織化単分子膜を作製し、その上に金ナノ粒子を吸着させる事で作製した。一方、荒れた金表面はスパッタリング法、プラズマアッシング法を用いて作製し、その上に自己組織化膜単分子膜を作製した。それぞれの構造体において表面増強ラマンスペクトルの測定を室温大気中で行った。

【結果・考察】

図 1(a)は 1,4 - ベンゼンジチオール(BDT)の SERS スペクトルである。1060, 350 cm^{-1} 付近にベンゼン環の伸縮振動(ν_1)及び、炭素 - 硫黄間の伸縮を伴うベンゼン環の変角振動(ν_6)に由来するピークが観測された。また荒れた金表面、挟み込み構造を用いた場合の SERS スペクトルにおいて、 ν_1 のピークがバルク状態に比べて低エネルギー側にシフトした。 ν_6 は金属ナノ構造体に吸着する事により高エネルギー側にシフトした。どちらのピークについても、シフト量は、荒れた金表面より挟み込み構造の方が大きかった(図 1b)。一方、チオフェノールの場合、1070 cm^{-1} , 420 cm^{-1} に ν_1 , ν_6 の振動を観測した(図 1c)。荒れた金表面に吸着させた場合は BDT 分子の場合と同様に、ピークシフトが観測されたが、挟み込み構造を用いた場合は BDT 分子を用いた場合に比べ、シフト量が小さく、荒れた金表面を用いた場合とピークシフ

ト量は同程度であった(図 1d)。

振動エネルギーの減少は、BDT と金表面またはナノ粒子との相互作用の大きさによって説明出来る。荒れた金表面では、BDT 分子は金表面と一カ所で結合を形成しているが、挟み込み構造では二カ所で結合を形成しているため、金属 - 分子間の相互作用は大きい。金属 - 分子間の相互作用の増加に伴い、電荷移動量が増加し分子内の結合が弱くなったと考えられる。一方、 ν_6 のモードでは、質量の大きい金と BDT が結合を形成する事で硫黄 - 炭素の振動が抑制されたために、高エネルギー側へシフトしたと考えられる[3]。BDT はチオフェノールと異なり、ナノ粒子と硫黄を介して結合する事により、金ナノ粒子-BDT 分子間の電荷移動が生じるため、金表面とナノ粒子の挟み込み構造においてもピークシフトが観測されたと考えられる。以上、金属と分子の相互作用の大きさに応じた SERS スペクトルの変化を観測する事に成功した。

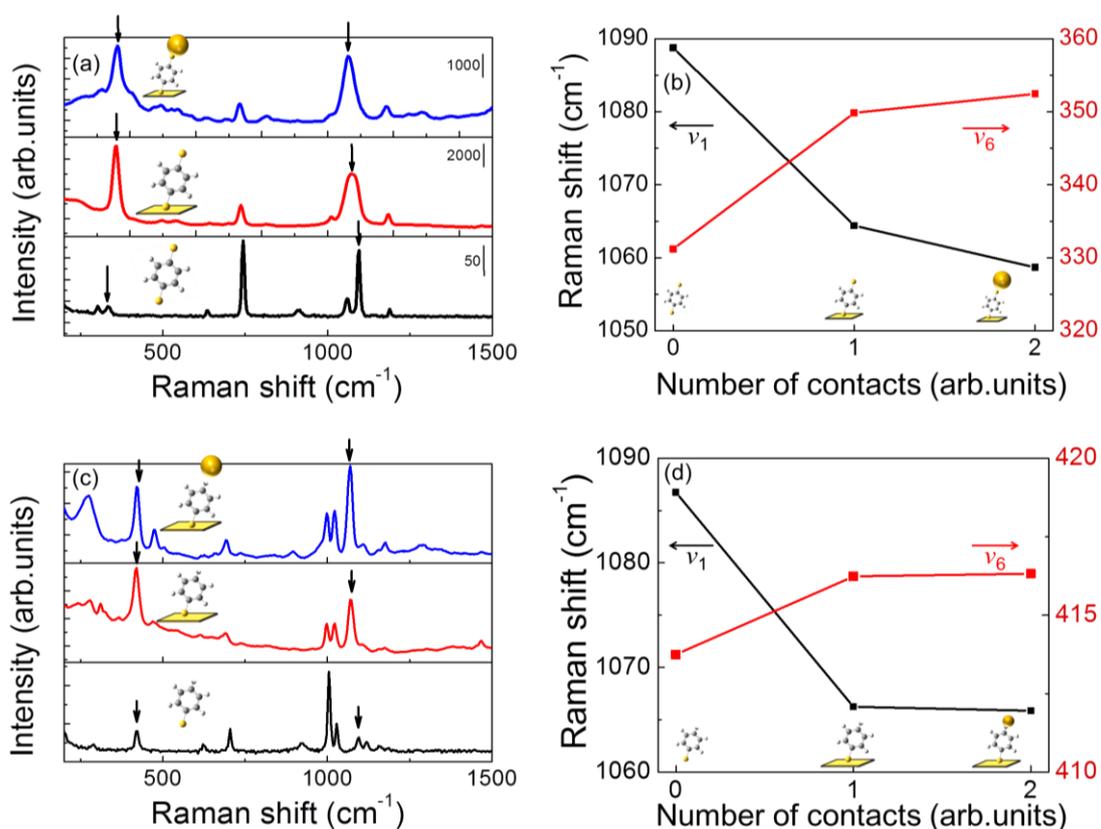


図 1 (a) BDT のラマンスペクトル(上段:挟み込み構造を用いた場合、中段:荒れた金表面を用いた場合、下段:バルク状態). (b) BDT 分子の接続点数の違いによる ν_1 モードと ν_6 モードのピーク位置の変化. (c) チオフェノールのラマンスペクトル(上段:挟み込み構造を用いた場合、中段:荒れた金表面を用いた場合、下段:バルク状態). (d) チオフェノール分子の接続点数の違いによる ν_1 モードと ν_6 モードのピーク位置の変化.

[参考文献]

- [1] S. Marqués-González, R. Matsushita, M. Kiguchi, *Optics, in press*.
- [2] R. Takahashi, S. Kaneko, S. Fujii, M. Kiguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 277 (2015).
- [3] A. T. Zayak *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 083003 (2011).