

チップ増強ラマンスペクトルの単一分子的挙動

(阪大院・生命機能*, 富士写真フィルム**, 阪大院・工***, 理化学研究所****)

○市村垂生*, 渡辺裕幸**, 河田聡***,****, 井上康志*

先鋭な金属プローブ先端(チップ)に光を照射すると, 局在プラズモン励起に基づく増強電場がチップ近傍に形成される[1,2]. 我々のグループは, この局在電場により局所領域のラマン散乱を励起するチップ増強ラマン散乱(Tip Enhanced Raman Scattering; TERS)分光法を提案, 実現してきた[3,4]. これは, 表面増強ラマン散乱(Surface Enhanced Raman Scattering; SERS)[5]を金属チップで実現したことにほかならない. すなわち, ナノの空間分解能と高感度を有するラマン分光分析および分光イメージングが可能となったのである. その増強度は $10^3\sim 10^6$ のオーダーに達し, 空間分解能は最高で15nmを実現した[6,7]. これまでに, DNAなどの生体分子[4,6]や単層カーボンナノチューブ[4,8,9]に代表される最先端ナノ材料のナノラマン分析に応用した.

今回, DNA塩基の1つであるアデニンのTERS分光において, ピークの強度, 振動数が時間的に変動するという, 単一分子SERSスペクトルに特有の現象を観測したので報告する [10]. Fig. 1aに観測したスペクトルの時間変化を示す. 無電解メッキ法[11]により銀コートした原子間力顕微鏡カンチレバーチップ先端をアデニン微結晶 ($20\times 20\times 5\text{ nm}^3$)に近接させた状態で, 連続的にスペクトルを取得した. 観察されたピークのほとんどはアデニン分子の振動モードに帰属できた

[6]. Fig. 1aより, これらのピークの強度が時間的に大きく変化していることがわかる. これらのうち5本のスペクトルをFig. 1bに示す. Fig. 1b-Aに示すように, はじめ数個のピーク(peak 2など)しか観察されなかったが, 250sに突然多くのピークが出現し(Fig. 1b-B~D), そのほとんどが560sに再び消失した(Fig. 1b-E). さらに, Fig. 1aからわかるように, 多くのピークの振動数が時間的に変化していた. 4つのピーク(peak 1~4)について, 250s-550sの時間範囲での振動数変化をFig. 2に示す. ピーク振動数が最大 10cm^{-1} 程度の幅で時間変化している様子がわかる. さらに, おもしろいことに, 1370 cm^{-1} 付近のピーク(peak 4)においては, ピークが分裂する現象が観察された(Fig. 1a破線枠内, Fig. 2のpeak 4). Fig. 2では, 比較のため, カンチレバーの材料であるシリコンのピーク振動数変化も示している. ピーク振動数はほとんど変化しておらず, アデニンのピークの変化が測定や計算の誤差よりも遥かに大きいことが明らかである.

このような強度や振動数のゆらぎは, 単一分子のSERSスペクトルの挙動と酷似している[12,13]. 単一分子SERSでは, このような揺らぎは分子の吸着状態の変化に起因すると考えられ

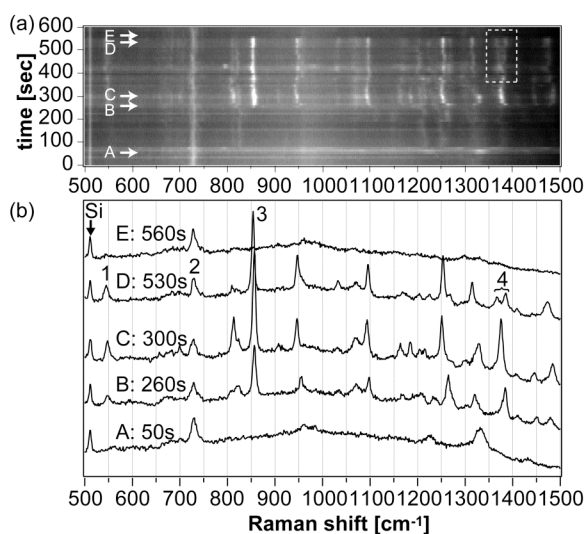


Fig. 1 (a) アデニン微結晶のTERSスペクトルの時間発展. (b) A~Eの5つのスペクトル. 1スペクトルあたりの露光時間10秒で測定した.

ている．同様の説明が今回観察されたTERSスペクトルにも適用できる．すなわち，銀チップ直下のアデニン分子の銀に対する吸着状態が，熱揺らぎなどの要因により時間変化していると考えられる．このことは，観察されたスペクトル形状の変化にも顕れている．たとえば，250s-550sに極めて強い増強を示している850 cm^{-1} 付近のピーク(peak 3)は，偏光がアデニンのプリン環面に対して垂直なときに強く観察される振動モードであるが，これに対し250s以前に観測されているピーク(peak 2など)は平行なときに強く観測される振動モードである[6]．つまり，250s前後に，分子の配向が回転した，あるいは，他の分子と異なる配向を持った分子が新たに銀チップに吸着したことを示唆している[10]．また，1370 cm^{-1} 付近のピーク(peak 4)は分裂したが，このことは，異なる2種類以上の吸着状態が混在しているものと解釈できる．

本実験で観察した試料は $20 \times 20 \times 5 \text{nm}^3$ のアデニン微結晶であり，したがって10,000のオーダーのアデニン分子が存在することになる．しかし，単一分子的なスペクトル挙動に寄与するのは銀チップの下表面に直接接触する分子のみであるため，実際に観測している分子数は微結晶表面にある数十個以下と考えられる．このような現象は化学増強効果なしでは起こりえず，TERSにおいても化学増強効果が得られることの1つの傍証となる．これら微結晶表面の分子の吸着状態が時間変化した結果，スペクトル変化が観察されたものと推察される．今回観測されたスペクトル挙動とそれに対する議論は，他の分子性の試料に対しても適用できるものであり，TERSスペクトルを解釈する上で重要な知見を与える．

- 1 Y. Inouye and S. Kawata, *Opt. Lett.* **19**, 159 (1994).
- 2 H. Furukawa, and S. Kawata, *Opt. Commun.* **148**, 221 (1998).
- 3 N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat, and S. Kawata, *Chem. Phys. Lett.* **335**, 369 (2001).
- 4 N. Hayazawa, T. Yano, H. Watanabe, Y. Inouye, and S. Kawata, *Chem. Phys. Lett.* **376**, 174 (2003).
- 5 M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 783 (1985).
- 6 H. Watanabe, Y. Ishida, N. Hayazawa, Y. Inouye, and S. Kawata, *Phys. Rev. B* **69**, 155418 (2004).
- 7 T. Ichimura, N. Hayazawa, M. Hashimoto, Y. Inouye, and S. Kawata, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 220801 (2004).
- 8 T. Yano, P. Verma, S. Kawata, and Y. Inouye, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 093125 (2006).
- 9 T. Yano, Y. Inouye, and S. Kawata, *Nano Lett.* **6**, 1269 (2006).
- 10 T. Ichimura, S. Kawata, and Y. Inouye, submitted.
- 11 Y. Saito, T. Murakami, Y. Inouye, and S. Kawata, *Chem. Lett.* **34**, 920 (2005).
- 12 H. Xu, E. J. Bjerneld, M. Käll, and L. Börjesson, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4357 (1999).
- 13 Y. Maruyama, M. Ishikawa, and M. Futamata, *J. Phys. Chem. B* **108**, 673 (2004).

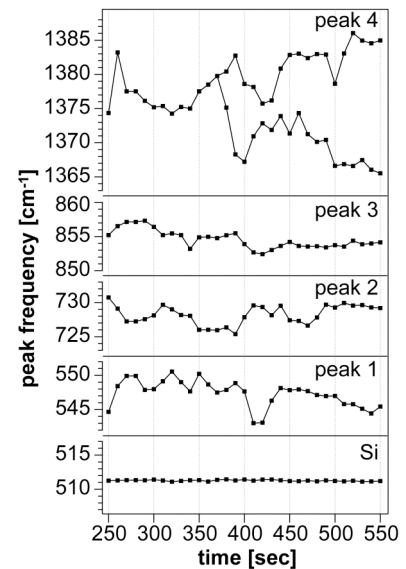


Fig. 2 4つのラマンバンド (Fig. 1(a)の peak 1~4)およびシリコン(Si)のピーク振動数の時間変化．ローレンツカーブフィッティングにより算出した．