

制御された金属ナノ構造体を用いた二置換ベンゼンの SERS 増強における化学効果の影響の評価

Evaluation of the chemical enhancement effect in SERS enhancement of
di-substituted benzene with well-defined metal nanostructures

東工大理 化学系¹、物材機構²

[○](M1)渡部修平¹、金子哲¹、葛西伸哉²、塚越一仁²、木口学¹

Dept. of Chem., Tokyo Tech.¹, NIMS², [○]S. Watanabe¹, S. Kasai², K. Tsukagoshi², S. Kaneko¹, M. Kiguchi¹

E-mail: watanabe.s.az@m.titech.ac.jp

[序論]

表面増強ラマン散乱 (Surface-enhanced Raman scattering, SERS)は分子の高感度検出法として実用化が進んでおり、SERS 強度の増強機構の解明は重要課題の一つである。SERS の増強機構には電場増強効果と化学効果とが知られている。化学効果は吸着構造や分子の電子状態等の分子の特性を反映するため、SERS 増強における化学効果の寄与の解明は重要である。これまで化学効果による振動モードの選択則に関しては研究がなされてきたが、化学種や振動モードによる化学効果の SERS 増強への寄与の違いに関する知見は十分でない。化学効果の SERS 増強に与える影響を正確に見積もるためには、精密にナノ構造体を作製し電場増強効果を制御する必要がある。そこで本研究では微細加工により作製した金ナノ二量体を用いて SERS 増強における化学効果の影響を明らかにする事を目指した。

[実験及び結果]

金ナノ二量体は二量体のギャップ間隔が 10–50 nm の間隔になるよう、微細加工技術を用いて作製した (Fig. 1a)[1]。モデル分子として 1,4-benzenedithiol (BDT)と 4-aminobenzenethiol (ABT)を用い、室温、大気中で 785 nm のレーザ光源によりラマンスペクトルを計測した。

Fig. 1b に BDT と ABT の SERS スペクトルを示す。BDT では ν_1 モード、 ν_{8a} モード、及び ν_{7a} モードが観測され、ABT では ν_{7a} モードと ν_{8a} モードが観測された。Fig. 1c に ν_{8a} モードの SERS 増強度のギャップ間隔依存性を示す。BDT と ABT とともに増強度はギャップ間隔の大きさに従い指数関数的に減少し、分子種によって挙動は変わらなかった。 ν_{8a} モードでは化学効果の寄与が分子種に依存しない事を示している。分子種間における化学効果の差異が小さい ν_{8a} モードを基準とし、同一ギャップ間隔において ν_{7a} モードの ν_{8a} モードの強度に対する強度比を見積もったところ、ABT の強度は BDT の 6 倍になり、強度

比はギャップ間隔に依存しなかった (Fig. 1d)。ギャップ間隔に依存しない強度比の差は化学効果の大きさの違いによると考えられる。 ν_{7a} モードは ν_{8a} モードに比べて金—硫黄間の振動の寄与が大きいため、化学効果の影響がより顕著に表れたと考えられる。化学効果では光誘起電荷移動状態と振電相互作用を介した分子内励起状態が重要な役割を担う。ABT は BDT に比べエネルギーギャップが 1 eV 程度小さく、電子遷移が起こりやすいため化学効果の寄与が大きくなったと考えられる。以上より、SERS 増強における分子種の電子状態に由来した化学効果の影響の評価に成功した。

[1] S. Watanabe, S. Kaneko, S. Fujii, T. Nishino, S. Kasai, K. Tsukagoshi, M. Kiguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56, 065202, (2017).

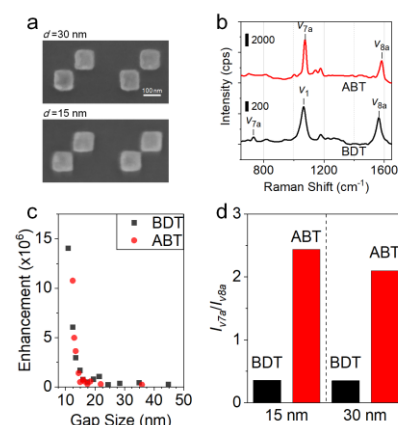


Fig. 1a. SEM images of Au nano-dimers with 30 nm (upper) and 15 nm (lower) gap. b. SERS spectra of BDT (black) and ABT (red). c. Gap-size dependence of SERS intensity of ν_{8a} mode. d. Intensity ratio of ν_{7a} mode to ν_{8a} of BDT and ABT.