

論文内容の要旨

論文題目 過渡反射格子スペクトル法を用いた 表面増強ラマン散乱効果の素過程説明

氏名 芝本 幸平

【1. 緒言】 ラマン分光法は最も基本的な振動分光法であるが、ラマン散乱断面積が非常に小さいことが欠点であった。1974年 Fleischmann らが表面を荒らした Ag 電極表面に吸着したピリジンのラマンスペクトルの測定に成功し、数年後 10^6 倍に達する強いラマン散乱強度だと確認され、表面増強ラマン散乱 (SERS) として認知された。SERS 効果は世界の研究者の注目を集めることになり、表面・界面測定や微量・局所分析などに利用され、数多くの研究例が報告された。

SERS 効果の増強機構は完全には解明されていないが、2つの機構の複合効果で定性的に説明されている。一つは電磁効果と呼ばれ、金属表面の粗さにより表面プラズモン励起が可能となり、表面電磁場強度が局所的に増大されるものであるが、電磁効果のみではすべての実験事実を説明できない。そこで、新たに提案されたのが電荷移動 (CT) 効果と呼ばれるもう一つの機構である。この CT 効果とは、金属表面から表面に化学吸着した分子へ CT することによりラマン散乱断面積が増加するという一種の共鳴効果である。

電磁機構は理論的および実験的解釈の両面から数多くの議論がなされているが、CT 機構は測定手法の欠如から実験面からのアプローチが極めて少ない。その観測には、高表面選択性、高感度、高時間分解能、スペクトル情報を持つ電子ダイナミクス測定法が必要である。一方、当研究室ではそれらの特徴を満たした測定法である過渡反射格子スペクトル法 (TRGS) を開発し、その有用性を示してきた。本研究では、TRGS 法を適用し、励起電子のダイナミクスの観点から SERS 効果におけるその役割を明らかにすることを目的とした。本論文では、数 ps 以内の超高速 CT 過程、基板表面状態、吸着準位の観点からの SERS 増強との相関を議論する。

【2. TRGS 法の原理】 TRG 法は in-situ 観察、非破壊・非接触、高感度局所領域の測定が可能であり、光のしみ込み深さ領域の情報しか含まない。任意の励起光のパルス幅を用いることにより、様々な時間領域に発生する化学反応や電荷移動などといった現象の追跡が可能である。表面・界

面における物理化学現象を観測する上で、TRG法は非常に優れた手法である。

TRG法は無輻射過程により発生した熱などにより誘起された屈折率変化 (Δn) を通してダイナミクスを観測する手法である。2本の励起光を同時に幾何学的対称に試料表面に入射することにより、光は干渉し、試料表面を一定の周期の縞状に励起することが可能である(図1)。この時、励起光の強度分布に従った Δn が誘起される。一定周期の屈折率分布は回折格子となるため、 Δn が緩和するまでの間に存在する過渡的な回折格子が試料表面に生成する。そこにもう一本別のプローブ光を入射し、反射回折光を検出すれば、プローブ光入射時の表面に誘起された Δn を捕らえることができる。

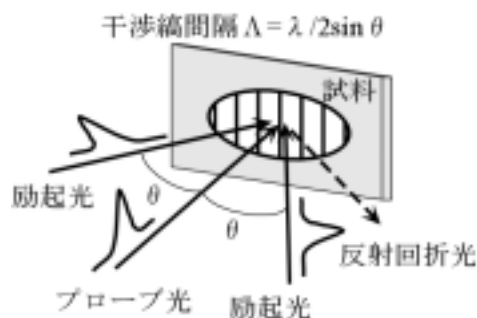


図1 TRG法の原理

数 100 fs のパルス光の励起では、励起電子数密度が Δn に寄与することを利用し、私は TRG 法に、励起光に fs-パルス、プローブ光に fs-白色パルス光を用いた。TRGS 信号には各エネルギー準位における電子ダイナミクス情報が含まれる。その中で、私は光学配置の最適化により一度にすべてのスペクトルを計測可能にした。また、白色光の安定性の向上、焦点位置の最適化、スペクトル信号の補正などによりスペクトル感度を向上させ、再現性を高めた。

【3. SERS 活性と TRGS 測定】 SERS 活性基板は表面粗さという凹凸形状に大きく依存するため、異なる真空度 (条件 A,B) で蒸着した金薄膜を金属基板として用いた。蒸着速度は 0.3 nm/s、膜厚は 40 nm とした。AFM 測定により表面粗さが異なる試料の作製を確認した。吸着分子としてクリスタルバイオレット (CV) を飽和吸着させた。吸着分子数は両条件ともほぼ同数程度と考えられるが、両試料をラマン測定したところ、図 2 に示すようにラマン散乱強度には吸着分子数では説明できない大きな差異が見られ、条件 (A) の試料に SERS 効果が確認された。

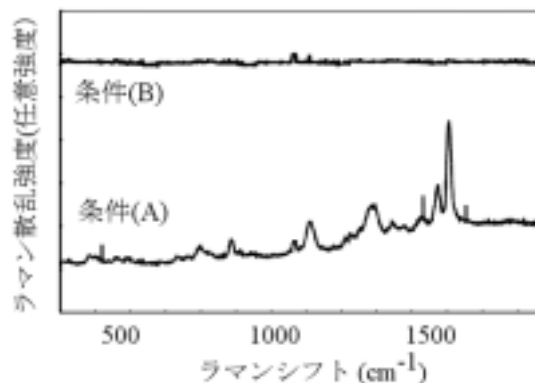


図2 条件(A),(B)で作製した金薄膜-CV分子のラマンスペクトル

すべての試料を TRGS 測定した。金薄膜における TRGS 信号 (図 3) には以下のように解釈される。TRGS 信号において各波長の信号強度はそのプローブ波長と共鳴する励起エネルギー準位での電子数密度の 2 乗に比例する。図 3 の 520 nm 付近のピークは金のバンド間遷移に対応し、時間応答は電子-格子散乱過程に対応し、約 10 ps で緩和することを示している。

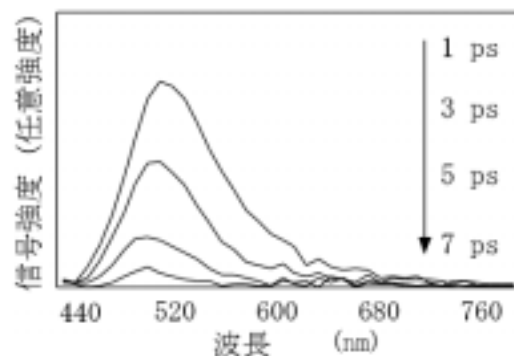


図3 金薄膜におけるTRGスペクトル信号

図 4 に (A) 金薄膜と SERS 活性試料の励起直後の TRGS 信号の比較を示す。その結果、TRGS 信号には大きな差異が観測された。励起電子数は同一であるが、励起直後のスペクトルには 540 nm を中心とした波長領域において信号強度が減

少していた。これは、金薄膜から、対応する波長領域に相当するエネルギーを持った電子が CV 分子へ移動したことを示唆する結果と考えられる。また、装置の時間分解能から 200 fs 以内の CT 過程と考えられる。一方で、条件 (B) で作成した試料には、吸着分子の有無による TRGS 信号の差異は見られなかった。従って、図 4 で観測された CT 過程は SERS 活性特有の現象であり、CV 分子による直接的な光吸収による影響もないと考えられる。従来までの化学効果に対する研究では、理論的な解釈に対し静的な情報でしか測定できなかったが、本研究結果は、SERS 活性試料と関連付けた高速時間領域 (< 200 fs) における CT 過程を世界で初めて実時間ダイナミクス計測した実験結果となった。

【4. CT 過程と SERS 増強度】

条件 (A) に設定し、異なる蒸着速度で SERS 活性試料を作製した結果、SERS 増強度が異なった。作製した試料の AFM 像から各試料の表面凹凸の大きさおよび形状を確認したが、数 10 nm 程度のオーダーでは有意な差異はなかった。これは SERS 増強機構における電磁効果の寄与がほぼ等しいことを意味している。また、ラマンスペクトルのバンドシフトから見積もった CV 分子の吸着状態にも有意な差異はなく、吸着状態による増強度への寄与も等しいと考えられる。従って、SERS 増強度の差異は、CT 効果に起因するもの (CT-SERS 強度) と考えた。

すべての SERS 活性試料を TRGS 測定した。前章で観測された 540 nm を中心としたスペクトル信号強度の減少度から見積もった CT 電子の相対数と CT-SERS 強度を図 5 に示す。CT-SERS 強度が増大するほど CT 電子数が増大した。CT 効果では、原子レベルの凹凸が寄与するため、設定した蒸着速度では、数 10 nm 程度の凹凸は変化しないが、原子レベルの凹凸が変化したと考えられる。本結果は、数 10 nm 程度の表面突起が引き起こす電磁効果と、原子レベルの凹凸が誘起する CT 効果の存在を実験的に示した。以上から、私は CT 電子数が CT-SERS 強度を決定するという新しい機構を提案する。

【5. 吸着準位と金のバンド間遷移準位との相関】 吸着種を数種用いて様々な SERS 活性試料を作製した。吸着種には CV 分子の他にローダミン B (RB)、エオシン Y (EY)、マラカイトグリーン (MG)、ブロモフェノールブルー (BPB) を選択し、1180 cm^{-1} 付近 (ベンゼン環の C-H bend mode) に現れるピークで規格化した値を相対 SERS 増強度とした。

作製した SERS 活性試料をすべて TRGS 測定した。TRGS 測定精度の向上により、差分スペクトルによる議論が可能となった。差分スペクトルの信号強度は両試料間の励起電子数密度差であ

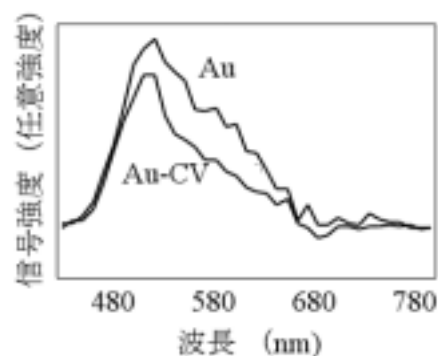


図4 SERS活性試料におけるの励起直後のTRGS信号の比較

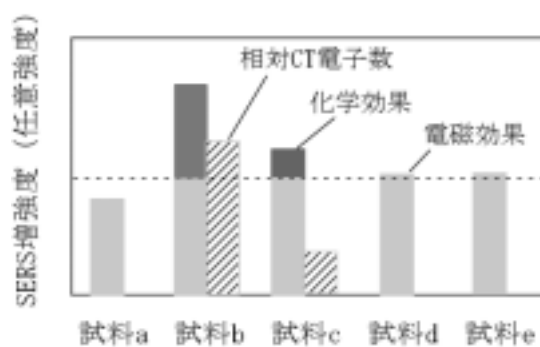


図5 試料a, b, c, d, e のSERS増強度における各効果の寄与の大きさの比較

るため、CT 電子数を反映し、ピーク波長は生成した過渡的な吸着準位を反映すると考えられる。

図 6 に示した金薄膜と金薄膜-CV 分子との TRG 差分スペクトルには 2 種の緩和成分が存在した。一つは 450 ~ 630 nm 付近に見られる緩和時間がおおよそ 10 ps の成分であり、金のバンド間遷移ピークのシフトにより現れた電子-格子散乱過程に従う信号成分と考えられる。もう一方は、540 nm を中心とした 510 ~ 600 nm 付近に観測される成分である。この信号成分は 3 ps 程度で緩和したため、電子-格子散乱過程ではなく、金薄膜表面と金薄膜表面に化学吸着した CV 分子との CT 過程により生じたものだと考えられる。以上の結果から、SERS 活性試料には、200 fs の CT 成分の他に数 ps 程度の成分が存在していることを明らかにした⁽⁸⁾。

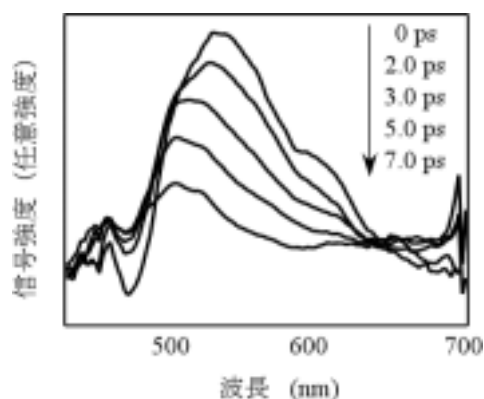


図6 (金薄膜) - (SERS活性-CV) の差分TRGS信号の経時変化

同様に、他の吸着分子についても同様の解析を行った。図 7 に相対 SERS 増強度、吸着準位、相対 CT 電子数をプロットした。CT 過程に起因する成分の消滅時間には吸着種依存性はなく、約 3 ps だった。一方、SERS 増強度の増大に従い相対 CT 電子数は増大し、吸着準位を反映する波長が 520 nm に近接して現れた。この結果は吸着準位と金薄膜のバンド間遷移準位との近接が大きな CT 電子数を誘起し、SERS 増強度が増大することを示唆している。本結果は、金属と吸着分子間に新たに生成された吸着準位が SERS 効果における CT 効果の増強因子であることを示し、機構解明へ重要な知見と言える。

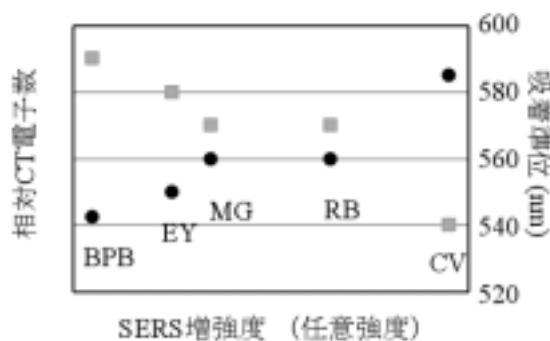


図7 差分TRGSパラメータとSERS増強度との相関

【6. 固液界面計測へ】 SERS 効果は電極表面における微量吸着分子による電極表面反応の観測から発見された。そのため、電位制御下における SERS 研究も盛んである。TRGS 測定 of 固液界面計測への展開は SERS 効果の機構解明に重要である。

TRGS 法の固液界面測定用セルを作製し、TRGS 信号の取得に成功した。また、電位制御を同時に行い、SERS 活性基板 (金電極-ピリジン系) から CT 過程の観測も認められた。現段階では、信号の精度が低く、詳細な議論を展開するには更なる改良が必要である。

【7. 総括】 SERS 増強機構の解明は、その適用可能な系の開拓や信号強度の定量的解析に必須である。従来の理論的解釈や静的な測定による SERS 増強機構に対して、本研究は TRGS を適用し超高速時間領域での電子ダイナミクス測定の観点から考察を与えた。その結果、金属-吸着種間に 200 fs 以内の CT 効果に起因する CT 過程の発見、CT 電子数が SERS 増強度への寄与、吸着準位と金のバンド間遷移準位との相対関係の SERS 増強度への依存性を明らかにした。実験として困難であった超高速 CT 現象の解明に TRGS が非常に有効であり、実験的に証明することができた。この CT 過程が SERS 効果の CT 効果だと結論できる。本研究による知見は、多くの研究に有効な知見を提供する。