

チップ増強近接場ラマン分光法における力学的効果

渡 辺 裕 幸

Mechano-Vibronic Effect Affecting to Tip-Enhanced Near-Field Raman Spectroscopy

Hiroyuki WATANABE

Tip-enhanced near-field Raman scattering (TERS) spectroscopy realizes observation of molecular vibrations near the tip apex. The tip provides a novel mechano-vibronic effect, as well as the electromagnetic effect and the chemical effect analogously observed in the conventional surface-enhanced Raman scattering (SERS). The mechano-vibronic effect means Raman frequency shifts that occur as a result of molecular deformation pressurized by the tip apex. This effect became clear by high-level vibrational calculations. The phenomenon of the frequency shifts shows similar behavior to the Raman spectral changes obtained under extreme high-pressure conditions. However, a difference is made in a way of molecular deformation between TERS and high pressure Raman spectroscopy: the frequency shifts in TERS are due to uniaxial compression from the tip, and the shifts in high pressure Raman are due to isotropic compression. Therefore, TERS spectra are interesting from a point of view of deformed molecular structure.

Key words: tip-enhanced near-field Raman spectroscopy, mechano-vibronic effect, vibrational calculation

金属チップを用いた近接場ラマン (tip-enhanced near-field Raman scattering; TERS) 分光法¹⁻³⁾は、金属ナノ粒子をつけたチップ先端の光照射によって生じる、局在プラズモン・ポラリトン励起の電場増強効果¹⁾を利用して、チップ先端径と同程度の空間分解能でラマンスペクトルを得る方法である。その結果、きわめて散乱断面積の小さな ($\sim 10^{-30}$ cm²) ラマン散乱が検出可能なレベルにまで増強され、数十ナノメートルの空間分解能で分子振動イメージングが得られる。TERS 分光では、この電場増強効果に加えて、チップ先端の金属ナノ粒子に試料が接触することにより生じる吸着種の共鳴ラマンによる信号の増強 (化学的増強) 効果⁴⁾が観測される。これら2つの増強効果は、本質的には表面増強ラマン分光法 (surface-enhanced Raman scattering; SERS) で観察される効果と同一のものであり、得られるナノメートル領域の TERS スペクトルは、バルク試料での SERS スペクトルとよく似た波形を与える。ただし、必ずしも両スペクトルの波形は一致しておらず、特に一部のラマン線はその振動数に波数シフトがみられる。このラマン線の波数シフトは、チップ先端の

金属ナノ粒子が試料を一定の圧力で押しつけることによる試料分子の変形によってもたらされる力学的効果によって説明される。本報告では、この TERS 分光における力学的効果についての最近の展開について解説する。

1. アデニン・ナノ結晶におけるラマン波数変化

核酸塩基のひとつであるアデニン・ナノ微結晶の金属銀チップを用いた TERS スペクトルとして、ring breathing (*rb*) モードに帰属される 739 cm⁻¹ の強いラマン散乱を含む8本のラマン線が得られている⁵⁾。蒸着銀表面に吸着したアデニンのバルク SERS スペクトルも TERS スペクトル類似の波形を与えるが、この *rb* モードのラマン線については、 732 cm⁻¹ と TERS に比べて低波数側に得られる。また、TERS スペクトル測定と同一の試料について、銀チップだけを離して測定した far-field ラマンスペクトルでは、このラマン線は 723 cm⁻¹ に観測される。すなわち、このアデニンの *rb* モードは、TERS スペクトルにおいて、far-field ラマンや SERS スペクトルに対して顕著な高波数シフトを示した。

SERS スペクトルはアデニン分子の銀表面への吸着種の

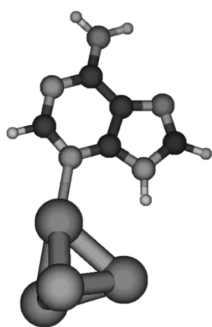


図1 アデニン銀クラスター錯体モデル。

スペクトルであることから、吸着構造をアデニンと4原子の銀クラスター構造からなるアデニン銀クラスター錯体モデル(図1)と仮定し、アデニン分子も含めて密度汎関数による振動計算を行った。その結果、*rb*モードの計算振動数は、アデニン分子では 721 cm^{-1} 、SERSモデルのクラスター構造では 731 cm^{-1} といずれも実測値をよく再現した⁶⁾。一方、TERSスペクトル測定はAFM測定のコンタクトモードにて行われ、チップと試料間には原子間斥力が働いている。実測された原子間斥力に等しくなるようにアデニン銀クラスター錯体モデルの分子を圧縮(計算上は、最も変形しやすい銀クラスターとアデニン間の結合長の収縮)させた状態を理論計算によって求め(計算上は約6%結合長を収縮)、そのモデル構造での振動計算を行ったところ、*rb*モードは 738 cm^{-1} に高波数シフトし実測TERSスペクトルをこれもよく再現した。

2. 圧力に伴うラマンの波数変化

TERS分光における、金属チップのわずかな押し込みによって生じる分子変形とそれに伴うラマン振動数の変化(力学的効果)は、実は従来から知られている高圧ラマンスペクトルや結晶歪みにおけるフォノンバンドの波数変化とよく似た現象である。一般に分子や結晶構造が圧縮変形すると、構造が変化するとともに電子状態が変化し、その結果として結合力すなわち原子間のバネ定数そのものが変化する。したがって、バネ定数の平方根に比例する分子振動の固有値である振動数が波数シフトする。ナノメートル領域での現象とGPaレベルの超高压下での現象が類似とはにはわかには結びつけられないが、実はTERS分光における金属チップの押し込みはナニュートンに満たないほどの微弱なものの接触面積は数 nm^2 ほどで、圧力にすると数百MPaからGPaの超高压力化の現象であることに驚かされる。

ただし、高圧ラマンスペクトルは全方向からの等方的な圧縮を受けて変形した分子からのラマン散乱を計測しているのに対して、TERSスペクトルではチップの押し込み

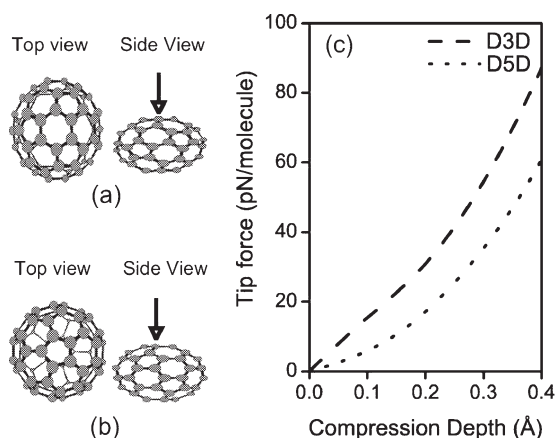


図2 金属チップによる一軸的変形を受けた C_{60} 分子構造の模式図。(a)点群D3D構造への変形、(b)点群D5D構造への変形と(c)理論計算から得られる C_{60} 分子の変形量と印加したチップ圧力との関係を示す。

圧による一軸的な圧縮変形を受けた試料分子からの信号を検出している。したがって、構造化学的な観点からも、得られる両者のスペクトルの比較に興味もたれる。

3. C_{60} 分子の一軸的圧縮によるTERSスペクトル変化

フラーレン(C_{60})を蒸着銀上に分子分散して調製した試料を用いて、 C_{60} のTERSスペクトルが得られている⁷⁾。 C_{60} は20面の正六角形と12面の正五角形から構成される球状分子(IH symmetry)で、ラマンスペクトルは、対称性の高い分子構造を反映し、ラマン活性な2本のAgモードと6本のHgモードの振動線のみが得られる。TERSスペクトルでもこれらのラマン線が得られたが、金属チップの押し込み圧力に依存してラマン線の波形変化がみられた。特に 496 cm^{-1} 付近のradial-breathing modeに対応するAgモードには高波数シフトが、 272 cm^{-1} 付近と 710 cm^{-1} 付近のHgモードには線幅の拡大が、それぞれ明確に観察された。図2に示すように、 C_{60} 分子は金属チップの押し込みによる圧縮を受ける軸の方向により、正五角形の面を上下にした場合には点群D5Dに、正六角形の場合にはD3Dにそれぞれ変形し対称性が変化(低下)する。チップ押し込みの強さに対応したこれら3本のラマン線の波数および線幅の変化の実測値と、分子の変形の程度に対応した密度汎関数法による振動計算結果を合わせて図3に示す。Hgモードの線幅変化については定量的な一致までには至らないが、Agモードの波数変化にはよく対応し、 C_{60} のTERSスペクトルにおけるチップによる力学的効果が見いだされた。2本のHgモードはいずれも5本のラマン線の縮退したモードであり、対称性の低下とともに縮退が解け線幅の広がりとなって観察された。なお、D3DあるいはD5Dへの対称性の変化については、このデータ

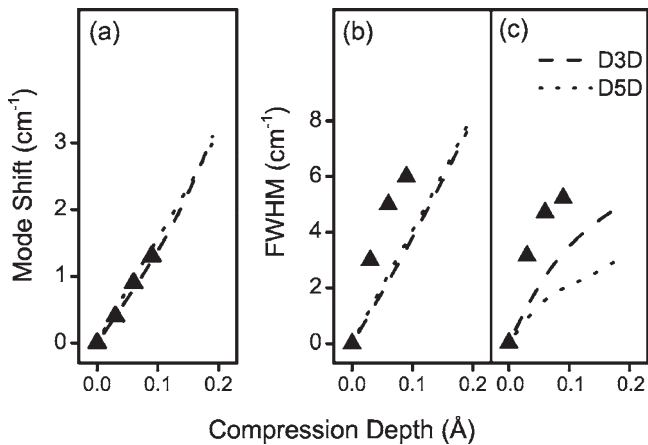


図3 C₆₀分子の変形量に対するラマン線の波形変化。(a) 496 cm⁻¹のAgモードの振動数の波数シフト、(b) 272 cm⁻¹、(c) 710 cm⁻¹のHgモードの振動数の半値全幅 (FWHM) の変化。三角は実測値で、破線は密度汎関数法による振動計算による理論線を示す。

からは特定はできていない。

C₆₀の高圧ラマンの報告⁸⁾では、これらのすべてのラマン線には印加圧力に従って高波数シフトがみられる。C₆₀の等方的な圧縮では、分子の半径方向の収縮によって点群Ihを維持したままで結合長のみが縮むため、バネ定数の増大(二重結合性の増大)によって高波数シフトするためである。C₆₀のTERSスペクトルにおけるHgモードの、線幅の広がりのように縮退が解ける現象は、高圧ラマンではみられない一軸圧縮に伴うユニークな物理現象であるといえる。

4. SWCNTのTERSスペクトル

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)バンドルでも、TERSスペクトルにおける金属チップによる押し込みの強さによるラマン線の波形変化が報告された⁹⁾。特に250 cm⁻¹付近にみられ、個々のナノチューブの直径やキラリティーによって振動数が異なるRBMバンドと、1550 cm⁻¹前後のグラファイト構造由来のGバンドは、ともに金属チップの押し込み圧に対応した振動数の波数変化が観測された。ここでは詳細な比較は示さないが、SWCNTの等方的な高圧ラマン測定¹⁰⁾に対して、TERSスペクトルにおける金属チップによる力学的効果に由来するラマン線の波数変化は、ユニークなものであった。

金属チップによる力学的効果として、このラマン線の波数変化に加えてラマン強度の増大がみられることが報告さ

れている⁹⁾。このラマン強度増大のメカニズムとしては、金属チップの押し込みによるSWCNTの局所的な変形によって電子状態密度が変化し、ラマン測定に用いた励起光波長との共鳴ラマン効果が増大したためと推察しているが、不明な点も多い。なお、TERS分光の力学的効果にはチップ押し込み圧に対して可逆性があることがこのSWCNTでは報告されており⁹⁾、金属チップでの押し込みが、分子や結晶構造の破壊を伴う塑性変形ではなく弾性変形の領域での現象であることを示している。

5. 力学的効果の特徴と今後の展望

TERS分光における力学的効果に関する報告は、まだここ数年以内の報告しかないが、その特徴を簡単にまとめると、金属チップによる試料表面の圧縮によって試料が局所的かつ一軸的な変形を受け、近接場ラマンスペクトルの波形が変化することである。ここで、最も重要と思われるポイントは、スペクトル変化は金属チップ先端部との接触を介して起こること、これは分子レベルの空間分解能を実現できる可能性¹¹⁾を秘めていることを意味している。近接場光は、金属チップ先端近傍でのローカルプラズモンによる局所電場の増強により数十ナノメートルレベルの空間分解能が得られるが、一方で、分子レベルの分解能には2桁近く不足している。力学的効果には、そのギャップを埋める技術のひとつになることが期待でき、例えば遺伝子シーケンシング情報の直接検出やタンパク構造の可視化などの分野への展開が望める。

本研究は、河田聡教授(大阪大学大学院工学研究科)ならびに井上康志教授(大阪大学大学院生命機能研究科)のご指導をいただいた。ここに、深く感謝する。

文 献

- 1) N. Hayazawa *et al.*: Opt. Commun., **183** (2000) 333-336.
- 2) R. M. Stöckle *et al.*: Chem. Phys. Lett., **318** (2000) 131-136.
- 3) M. S. Anderson: Appl. Phys. Lett., **76** (2000) 3130-3132.
- 4) N. Hayazawa *et al.*: Chem. Phys. Lett., **335** (2001) 369-374.
- 5) H. Watanabe *et al.*: Phys. Rev. B, **69** (2004) 155418.
- 6) S. Kawata *et al.*: Proc. SPIE, **5512** (2004) 13.
- 7) P. Verma *et al.*: Phys. Rev. B, **73** (2006) 045416.
- 8) S. H. Tolbert *et al.*: Chem. Phys. Lett., **188** (1992) 163-167.
- 9) T. Yano *et al.*: Nano Lett., **6** (2006) 1269-1273.
- 10) U. D. Venkateswaran *et al.*: Phys. Rev. B, **59** (1999) 10928.
- 11) N. Hayazawa *et al.*: J. Chem. Phys., **125** (2006) 244706.

(2007年5月8日受理)