

表面プラズモンを利用する高感度ラマン・光捕捉・光酸化・光エッチング現象

(埼玉大院理工) 二又 政之

近接する金属ナノ構造体の表面プラズモンを共鳴波長のレーザ光で励起すると、そのナノギャップに入射光の 10^4 - 10^6 倍の強い電場が形成され、表面増強ラマン散乱(SERS)やチップ増強ラマン(TERS)による個々の分子の検出や状態分析が可能になる。しかし、汎用性の高いナノギャップ形成法は確立されておらず、ギャップモードプラズモンのバイオセンシング、医療応用、環境分析等での実用化は進んでいない。我々は、表面間力に関する DLVO 理論と金属基板上的金属ナノ粒子(MNP)の不可逆的な光捕捉に基づいて、近接(flocculation) MNP や MNP/吸着種/金属基板のギャップモード配置を用いて、再現性のよいナノギャップ形成法について検討してきた[1a-1d, 2]。その結果得られたいくつかの点について概説する。

(1) ギャップモード配置は、金・銀・銅以外の幅広い金属基板及び誘電率の大きな Si や TiO_2 などの非金属材料に適用でき、大きな SERS 活性を得られることが判明した[1a]。また、flocculation 配置を用いて、低濃度水溶液系で水和した金属イオンの溶媒共有イオンペアの検出[3]や、水溶液中の pH に応じた 3 つの異なるアデニンやグアニン等の吸着状態を SERS 測定で明らかにした[4a-4b]。

(2) AgNP/p-AlkTP(=p-アルキルチオフェノール)/Ag 薄膜のギャップモード配置で、プラズモンによって p-AlkTP が酸化されることを見出した[5a-5c]。この光酸化は、p-AlkTP のフェニル環の p 位に選択的であり、酸素雰囲気では加速され、窒素雰囲気下では部分的に抑制され、反応中間体を与えた。この反応は、SERS スペクトルの基板温度依存性と反応中の試料温度の見積もりに基づいて、プラズモン緩和で生じる局所的加熱ではなく、ホットキャリアの吸着種への移動によって起きることが判明した。関連分子について同様の光酸化反応を見出した。

(3) 水溶液中での p-AlkTP の光酸化過程の SERS 計測中に、AgNP や Ag 薄膜の形状が大きく変化することを、光学イメージや SEM 測定により見出した。この光誘起形状変化は、定常的な SERS 信号観察や光酸化を妨害する可能性がある。種々の条件で測定した結果、これは SERS 活性 Ag 膜で効率的に起きる現象で、光酸化と同様に、光照射部での Ag の酸化溶解と(ホットキャリア生成)、周縁部での還元析出(ホットキャリアの拡散と再結合)によるもので、適切な還元剤により抑制できると考えられる[6]。他の金属でも同様の現象が観測された。

このように、近接金属ナノ構造を用いたナノギャッププラズモンとその調製法は、SERS をはじめとする高感度分光法を用いて金属表面に吸着した化学種の静的・動的な性質を解明し、利用するために有用と考えられる。

参考文献: [1] (a) M. Futamata et al., "Critical Importance of Gap Modes in Surface Enhanced Raman Scattering", *Faraday Discuss.* 178 (2015), 203-220. (b) M. Futamata et al., "Versatile gap mode plasmon under ATR geometry towards single molecule Raman, laser trapping and photocatalytic reactions", *Ana. Sci.* 2017, 33, 417-426. (c) 二又政之ほか, "ギャップモードを利用する高感度・超解像ラマン分光と新規光現象" *光学* 2021, 50, 113-119. (d) M. Futamata et al., "Gap mode induced photo-oxidation of p-methyl thiophenol and relating phenomena", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2021, in press, <https://doi.org/10.1080/15421406.2021.1946968>. [2] C. Iida et al., "Gap mode induced laser trapping of silver nanoparticles on thiophenol-covered silver substrates", *Chem. Phys. Lett.* 661, 234-239 (2016). [3] R. Kuwana et al., "Elucidation of hydrated metal ions using flocculation-surface enhanced Raman scattering", *Chem. Phys. Lett.* 2018, 693, 79-83. [4] (a) T. Yoshimoto et al., "Three distinct adsorbed states of adenine on gold nanoparticles depending on pH in aqueous solutions", *Chem. Phys. Lett.*, 2022, Jan., 139202. (b) T. Yoshimoto et al., submitted. [5] (a) K. Akai et al., "Gap mode induced photocatalytic oxidation of p-alkyl thiophenol", *Chem. Phys. Lett.* 675, 63-68 (2017). (b) K. Tabei et al., "Specific photocatalytic reaction of p-methyl thiophenol and related molecules under the gap mode resonance", *Chem. Phys. Lett.* 2019, 730, 568-574. (c) M. Futamata et al., "Dynamics of gap mode induced photocatalytic oxidation of p-alkyl thiophenol and relating molecules", *SPIE Proc.* 2020-1146806. [6] H. Noju et al., "Plasmon induced optical etching of silver nanostructures", submitted.