

クレッチマンATR配置によるラマン分光システムの構築

Development of Raman spectroscopy system in the Kretschmann's ATR geometry

嘉藤 勝也*, 目黒 和幸**, 小川 力**,
遠藤 治之**, 大坊 真洋*

Katsuya Kato*, Kazuyuki Meguro**, Chikara Ogawa**,
Haruyuki Endo**, Masahiro Daibo*

*岩手大学, **岩手県工業技術センター

*Iwate University, **Iwate Industrial Research Institute,

キーワード： ラマン分光 (Raman Spectroscopy),
表面増強ラマン (Surface Enhanced Raman Scattering: SERS),
全反射減衰法 (Attenuated Total Reflection: ATR),
表面プラズモン (Surface Plasmon)

連絡先： 〒020-8551 盛岡市上田 4 - 3 - 5
岩手大学工学部電気電子工学科 大坊研究室
大坊 真洋 Tel 019-621-6983 e-mail daibo@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

ラマン散乱光は分子の固有振動を反映しているため、ラマンスペクトルの測定により分子構造の決定や分子種の同定が可能である。しかし、ラマン散乱効率是非常に低いため近年までラマン分光の応用範囲は気体・液体・固体の分野に限られ、表面や界面の研究にはほとんど用いられなかった。ラマン分光が表面・界面の研究手段として注目されるようになったのは、表面増強ラマン散乱 (Surface Enhanced Raman Scattering : SERS) が観測されてからである^[1]。SERSとは、ピリジンなどの分子が銀などの金属表面に吸着したとき、そのラマン散乱強度が $10^2 \sim 10^6$ 倍に増大する現象であ

る。化学や生物学の分野ではSERS効果を応用して、微量の物質の同定や結合状態を知る手段となっている。^{[2],[3]} また、 10^{14} 倍以上の増強強度が実現されており単一分子の検出^{[4],[5]}にも可能になるなど広い分野で注目を浴びている研究分野でもある。

しかしながら、SERSの機構については定性的に理解されているのみであり、定量的な理解は得られていないのが現状である。SERSには電磁気学的なものや化学的な増大メカニズムが混在しているといわれている。このうち電磁気学的な増大メカニズムとは、表面プラズモンによる金属表面での電場増強作用により吸着分子のラマン散乱強度が増大するとい

うものである。表面プラズモンはオットー配置^[6]あるいはクレッチマン配置^[7]でエバネッセント波を利用することで簡便かつ効率的に励起できる。また、実験的にもATR法(attenuated total reflection)を用いることで表面プラズモンが励起されていることを確かめることも容易である。

本研究の目的は、クレッチマンATR配置によるラマン分光システムを構築し、ラマン散乱強度の増強を狙うものである。

2. 原理

2.1 表面プラズモン

金属表面近傍に局在した自由電子の集団的振動のモードを表面プラズモンと呼ぶ。表面に局在した電荷が振動するため、表面プラズモンが存在すると表面上で強い電場が生じることになる。平滑な表面を持った金属表面の表面プラズモンの分散曲線は、伝播する通常の光の分散曲線と交わらないため、金属表面に光を照射しただけでは表面プラズモンを励起することはできない。そこで、表面の微細な粗さや、クレッチマン配置によるエバネッセント波を利用して表面プラズモンを励起させることが行われる。エバネッセント波を利用する場合には、金属膜は適度に薄くなければならない。表面プラズモンが共鳴的に励起される条件は、金属膜の膜厚や金属膜に接する誘電体層の誘電率によって大きく変化するので、これを利用したセンサーなどへの応用もなされている。

2.2 クレッチマン配置とATR法

Fig.1のようにプリズム底面に金属膜を直接付けた構造をクレッチマン配置という。クレッチマン配置における真空-金属界面での表面プ

ラズモンの分散曲線をFig.2に示す。ドルーデモデルによる金属の誘電関数を用いて、真空-金属界面での表面プラズモンの表面に平行な成分の波数を表すと次のように表される。

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1} \left(\frac{\omega^2 - \omega_p^2}{(\epsilon_1 + 1)\omega^2 - \omega_p^2} \right)^{1/2}$$

ここで、 ω は角振動数、 c は真空中の光速、 ϵ_1 は真空の誘電率、 ω_p は金属のプラズマ振動数である。クレッチマン配置において入射光の波長を固定(角振動数を ω_0)して、入射角を臨界角 θ_C から90 deg.まで変化させる場合、入射光の分散曲線は直線 から直線 まで変化する。入射光と表面プラズモンの周波数と波数が一致する角度 θ_{ATR} で、表面プラズモンを励起することができる。入射角を掃引しながら反射光強度を検出する方法を全反射減衰法(ATR法)と呼び、全反射領域のある角度で表面プラズモンが励起されると反射率が減衰する様子を見ることができる。

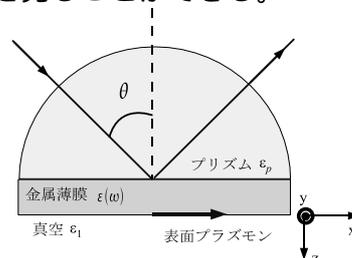


Fig. 1 クレッチマン配置

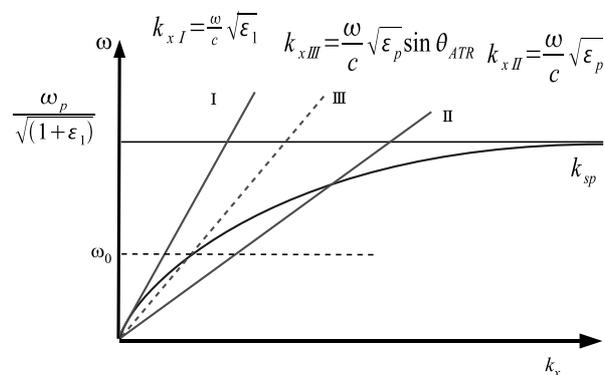


Fig. 2 クレッチマン配置の分散関係

3. 実験

実験では、光源にはArイオンレーザー(488 nm、35 mW)を用いた。

試料作製 金属薄膜材料には銀(ニラコ製、純度99.999%)を選んだ。理由は、紫外領域に表面プラズマ振動数をもち、波長 488 nm において銀の誘電率の虚部が他の金属に比べて小さいからである^[8]。誘電率の虚部が大きいと、表面プラズモンが励起されても減衰が激しくなる。カバーガラスを基板として、真空蒸着法により成膜を行った。 $6 \times 10^{-3} Pa$ 以下の高真空環境下で、基板を150 に加熱した。膜厚の測定には、テラーホブソン製フォームタリサーフPGI PULS1240型を用いた。

ラマン分光用の試料として、銀の薄膜上に有機分子を吸着させたものを準備した。有機分子にはDNAの塩基分子のひとつであるアデニン(分子量 135.15)を用いた。高純度分光用エタノールにアデニンを溶かした溶液を作製し、22 mm × 22 mmの銀の薄膜上に、マイクロピペットを用いて50 $\mu\text{mol/l}$ 滴下、自然乾燥させることで試料を作製した。

ATR配置 Fig.3に実験で用いたATR配置を示す。レーザー光は偏光子によってP偏光にした。ビームスプリッターを介して一部の光をホットダイオードで測定することで、レーザーの出力の変化を測定した。シリンダリカルレンズ(BK7)を挿入することにより、プリズム(BK7)底面においてレーザー光を平行光にした。プリズムが θ 動くと反射光は 2θ 動くことになり、この反射光は 2θ 回転ステージに取り付けられたホットダイオードを用いて検出した。試料とプリズムとの接着にはNIKON製の浸漬オイルを用いた。 $\theta-2\theta$ 回転ステージはStage Controllerを介してPCと接続されている。また、2つの

ホットダイオードもA/Dコンバータを介してPCと接続されている。制御にはLabviewを用い、 $\theta-2\theta$ 回転ステージの制御、測定データの収集をすべて自動化した。

ラマン分光配置 Fig.4にクレッチマンATR配置によるラマン分光で用いた光学系を示す。プリズムの位置は反射光の強度が最も小さくなる角度に固定した。レンズを用いて散乱光の一部を取り出し、エッジフィルタを通すことでレイリー光をカットし、ストークス光のみを透過させた。フィルターを透過した光をファイバーに導入し、分光器(Acton SpectraPro-300i、1200 gr/mm、ブレイズ波長 500 nm)により分光し、液体窒素冷却CCD(Acton Spec-10:400BR)で検出した。

また、クレッチマンATR配置でのラマン分光との比較のために、通常のラマン分光を行った。その光学系をFig.5に示す。この場合、入射光は試料に対して浅い角度($\sim 85 \text{ deg.}$)でP偏光の光を入射した。散乱光の集光に関してはクレッチマンATR配置のラマン分光の場合と同じである。両者の集光立体角は約0.005 srである。

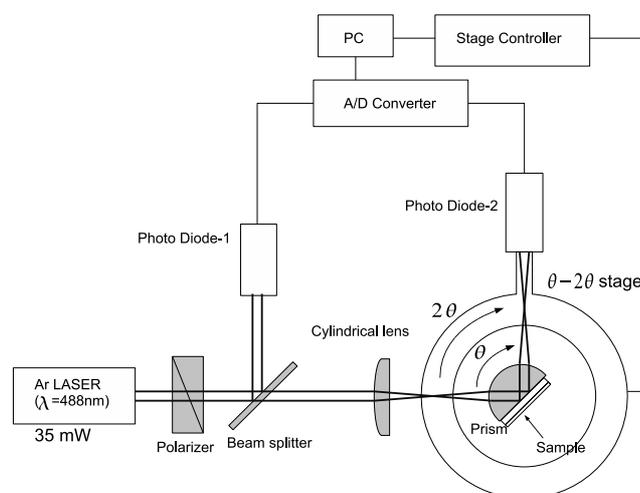


Fig. 3 ATR実験配置図

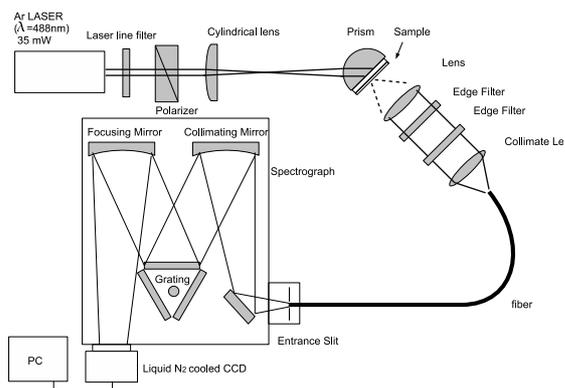


Fig. 4 クレッチマンATR配置によるラマン分光の光学系

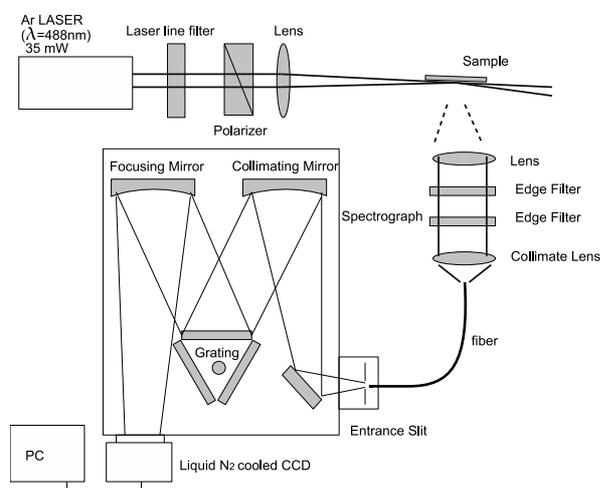


Fig. 5 通常のラマン分光の光学系

4. 実験結果と考察

4.1 膜厚の決定

クレッチマン配置では表面プラズモンを励起するのに金属薄膜に最適な膜厚が存在する。膜厚が厚すぎると、全反射によるエバネッセント光は金属中で減衰してしまい、裏面の空気-金属界面の表面プラズモンを励起できない。一方、膜厚が薄すぎると表面プラズモンのモードが存在しても、金属中のキャリアの数が少なくなるため、結果的に表面プラズモンによる吸収ピークが観測できなくなる。以上の理

由により、最適な膜厚が存在する。実際に46.7 nm、63.0 nm、97.0 nmの膜厚の銀薄膜を用いてATRスペクトルを測定した。

その結果をFig.6に示す。(○、△、×)印は実験値であり、実線は Transfer Matrix 法^[9]による fitting curve である。Fig.6を見ると、膜厚97.0 nm ではdipが浅く、ほとんど表面プラズモンを励起できていないことがわかる。膜厚46.7 nmと63.0 nmを比べると63.0 nmのほうがdipが深く、効率よく表面プラズモンが励起されていることがわかる。しかしながら、成膜による膜厚のばらつきが大きいいため50.0~70.0 nm付近のAg膜を実験に使用した。

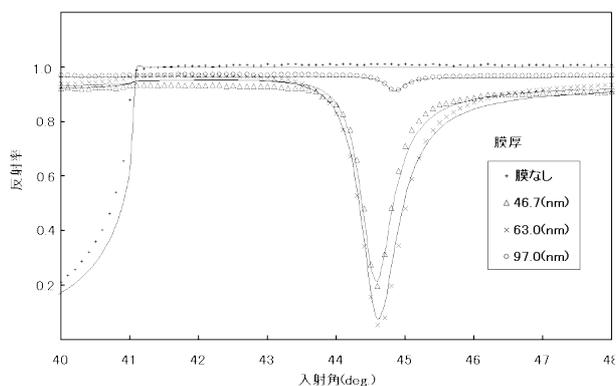


Fig. 6 膜厚を変えた場合のATRスペクトル

4.2 金属表面の誘電率変化に対するATRスペクトル

表面プラズモンは表面の誘電率の変化に対して敏感に反応し、その変化はATRスペクトルを測定することで確認できる。実験では銀の薄膜にアデニン分子(0.1 mmol/l)を吸着させた場合と、銀の薄膜のみの場合とのATRスペクトルの変化を観察した。銀の薄膜は、十分に深いdipが観測できた膜厚 50.6 nmのものを使用した。実験結果をFig.7に示した。(○、×)印は実験値、実線は fitting curve である。アデ

ニンを吸着させると、dipの位置は広角側にシフトし、さらにdipが浅くなるのがわかる。表面プラズモンが表面の誘電率変化に対し、非常に敏感に反応していることがわかる。dipの位置が広角側にシフトしたのは、分子が付着したことにより表面プラズマ周波数が変化し、表面プラズモンを励起できる角度が変化したためであると考えられる。dipが浅くなったのは、分子の吸着により表面プラズモンの共振を悪くしたためであると考えられる。

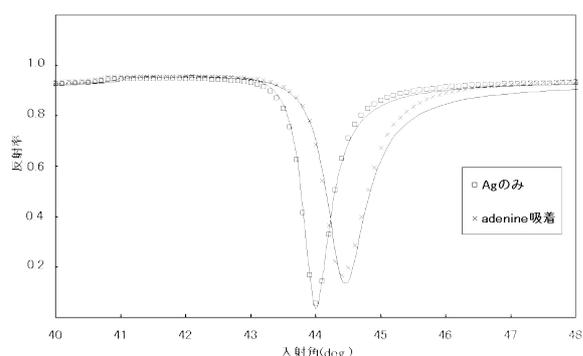


Fig. 7 銀の薄膜にアデニンを吸着させた場合のATRスペクトル

4.3 ラマン分光

銀の薄膜にアデニンを吸着させた試料を用いて、通常のラマン配置でのラマンスペクトルと、クレッチマンATR配置にした場合のラマンスペクトルを比較した。実験結果をFig.8に示す。比較のために同じ量のアデニン(1 $\mu\text{mol/l}$)を吸着させたアルミ基板のラマンスペクトルを示す。基板を銀にすることで低波数(362、541、736 cm^{-1})の3つのピークが明らかに増大しているのがわかる。これは銀表面の凹凸により表面プラズモンが励起され、電場増強が生じたためと考えられる。一方、クレッチマンATR配置のスペクトルは、1335、1551 cm^{-1} のピークの強度が大きくなっている。励起光の入射条件の違いで異なる振動モードが増大

されたものと考えられる。

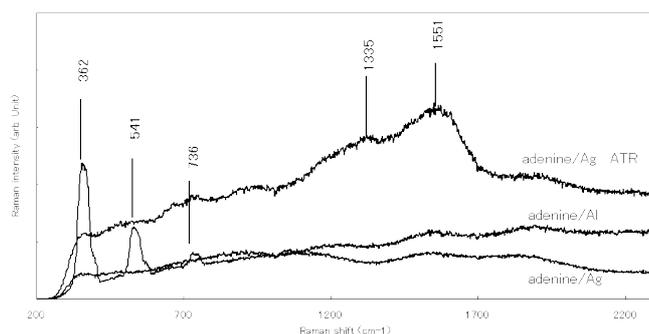


Fig. 8 ATR配置の場合のラマンスペクトルとの比較

5. まとめ

ATR測定によって、表面プラズモンの励起による反射率の低下が顕著に現れる膜厚の銀薄膜を作製できた。銀薄膜上にアデニン分子を吸着させた場合、ATRスペクトルのdipの位置が大きく変化することを確認できた。銀薄膜上にアデニン分子を吸着させた場合のラマンスペクトルにおいて、通常のラマン配置の場合とクレッチマンATR配置の場合の両方でラマンピークを確認できた。

今後の課題として、平坦で均一な膜を作るための成膜条件の絞り込みと、ラマン分光の光学系の改良が挙げられる。

謝辞

本研究の一部は平成18年度NEDO産業技術研究助成事業を受けて行ったものである。

参考文献

- 1) M. Fleischmann, et al., Chem. Phys. Lett. 26, 163 (1974).

- 2) S. Sun, et al., J. Phys. Chem. 94, 2005 (1990).
- 3) E. S. Grabbe and R. P. Buck, J. Am. Chem. Soc. 111, 8362 (1989).
- 4) S. Nie and S. R. Emory, Science 275, 1102 (1997).
- 5) K. Kneipp, et al., Phys. Rev. Lett. 78, 1667 (1997).
- 6) A. Otto, Z. Phys. 216, 398 (1968).
- 7) E. Kretschmann and H. Rarther, Z. Naturforsch. 239, 2135 (1968).
- 8) P.B.Jonson and R.W.Christy,PHYSICAL REVIEW B 6,12 (1972)
- 9) 「光学薄膜の基礎理論」小檜山光信：オプトロニクス社(2003)