

金属微小ギャップにおける少数分子の光応答

(北大院理) 沢井良尚、高瀬 舞、並河英紀、○村越 敬

【序】 金属界面近傍に局在する電場によって誘起される表面増強ラマン散乱 (SERS) は、高感度な少数分子の振動分光を可能とする興味深い現象である。現象の発見以来、多くの検討が成されているが散乱スペクトルが担体金属の微小構造、ターゲット分子の電子状態、吸着状態、さらに系を取り巻く媒体の雰囲気によって敏感に変化することから、これまで統一的な議論を行うことが困難であった。我々はこれまでに形状の制御された金属構造を溶液内に浸漬し、化学的な雰囲気が制御されている状態で強い SERS が観測される活性サイトを形成し、その単一サイトからの散乱信号をターゲット分子の吸着状態、量が規定された状態で連続的に観測することにより、通常の数サイトからの統計平均となる SERS 測定とは異なる情報が得られることを示して来た。SERS スペクトルには、散乱強度の増大だけでなく、観測される振動バンドの選択則の変化、アンチストークス (aS) 相対強度変調など種々の興味深い特徴がみられる。いずれも空間的に局在した電場と少数分子の相互作用によるものと考えられているが、未だ不明な点が数多く残されている。上記の現象的な特徴とその起因を明確にするためには、着目する単一活性サイトにおける少数分子の SERS 挙動を連続的に検討することが重要である。本研究においては、SERS 活性な系を構築し、アンチストークス (aS)・ストークス (S) SERS の特徴についての検討を行った。

【実験】 二次元規則配列金属二量体構造の作製は nanosphere lithography 法を応用することにより行った。直径が均一なポリスチレンナノビーズの六方最密充填構造をガラス基板上に形成し、粒子の間に Ag または Au を多段階蒸着することにより異方性を有する二次元規則配列金属二量体構造を作製した。本基板を種々のターゲット分子を含む水溶液中に浸漬して近赤外顕微ラマンスペクトルを励起光波長 785 nm にて *in-situ* にて測定した。

【結果と考察】 金属微粒子二量体構造の粒子間距離を 10 nm 以下のサイズ領域で制御することにより SERS 活性を最適化した(Figure 1)。ラマンイメージング測定によりラマン散乱強度の著しく強い輝点が空間的に局在していることが確認された。輝点の強度は、励起光の偏光方向及び二量体間の間隙に依存して大きく変化した。以上のことから二次元規則配列した Ag 二量体構造特有の近赤外光学吸収に起因して粒子間の間隙において非常に増強率の大きなサイトが形成され、安定かつ強いラマン信号が得られることが明らかとなった。被検対象として構造の異なる二種類のビピリジン分子混合系を用いて、単一サイトにおけるラマンスペクトルの時間変化を測定した結果、いずれか一成分の分子のみのスペクトルが観測され、それがもう一方の分子のスペクトルへと入れ替わる現象が観測された。水溶液の分子濃度、ラマン散乱光露光時間依存性の検討から、本基板

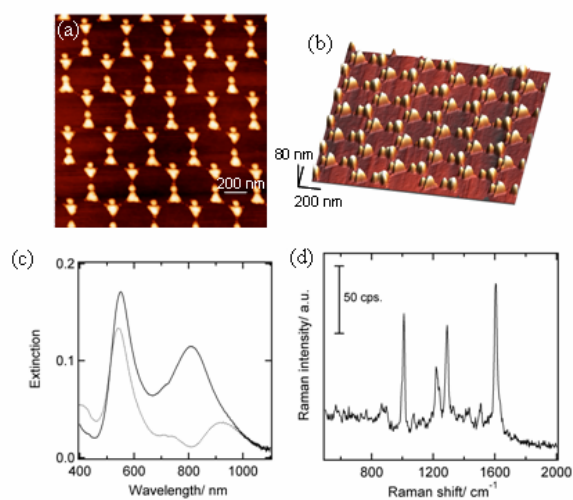
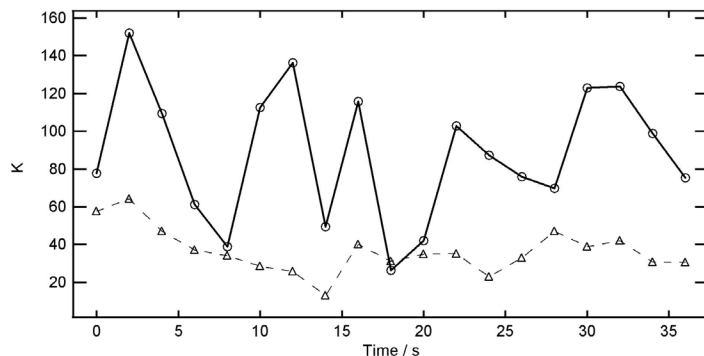


Figure 1. (a, b) AFM 2D and 3D image of periodic Ag dimer arrays ($d = 350$ nm, $\theta = 24^\circ$), (c) polarized extinction spectra of Ag dimer arrays (polarization angle to the long axis of dimmers was 0° ; dotted line and 90° ; solid line) (d) NIR Raman spectra observed in the Ag dimers array in 1 mM 4,4'-bipyridine aqueous solution ($W_{ex} = 200$ μ W).

においては単一分子レベルの検出感度を得られることが示唆された。次いでこの単一サイトにて aS 散乱と S 散乱を同時に連続測定し、本 SERS 活性サイトのストークス散乱に対するアンチストークス散乱の強度比を評価した。その結果、強度比はボルツマン分布から予測される値から大きく逸脱しつつダイナミックに変動することが示された。Figure 2 にはその典型的なスペクトルをいくつか示した。バルク試料を用いた通常の aS 散乱においては、室温における振動準位分布を反映してバンド強度が高波数になるに従い弱くなっているが、一部の SERS スペクトルにおいては高波数側において逆に強くなるのが明らかとなった。一般に SERS における aS 散乱は、局所的な温度上昇、振動励起、系の光学共鳴状態の変化などに影響を受け、通常のラマン過程とは異なる散乱強度を示すと考えられている。しかし、本系の単一サイト測定で観測された aS 強度のボルツマン分布からの逸脱と連続測定における aS/S 強度比の揺動は、上記に要因にある温度変化と系の金属微粒子の光学共鳴の寄与よりも、特定の振動バンド散乱の増大が期待される振動励起プロセスの寄与が大きいことを示唆する。さらに aS 強度増強の絶対指標となる $K(\nu)$ 値を求めその時間依存性を検討した (Figure 3)。尚、 $K(\nu)$ 値は、

$$K(\nu) = \frac{I_{aS}^{SERS}(\nu) / I_s^{SERS}(\nu)}{I_{aS}^{NRS}(\nu) / I_s^{NRS}(\nu)}$$

で定義され、 $I(\nu)$ は SERS, 通常のラマン散乱(NRS) それぞれの aS, S 強度を示す。本系では、 $K(\nu)$ 値が 20 – 100 と非常に大きい値をとりながら振動バンドによって異なる時間依存性を示して揺動することから、特定の振動モードが選択的に励起されていることを示唆している。現状でこの $K(\nu)$ 値が示す挙動の起因は明らかではないが、強い電場の存在する微小空間において小数の分子がその異方電場に応答して示す特異な挙動であることが期待される。これは、高い SERS 活性を示す単一サイトの連続測定によって初めて示された SERS の aS 散乱挙動の特徴である。



References

Y. Sawai *et al.*, *Can. J. Anal. Sci. Spec.*, **52**, 121 (2007); *J. Am. Chem. Soc.*, **129** 1658 (2007); *Faraday Discussions*, **132**, 179 (2006).

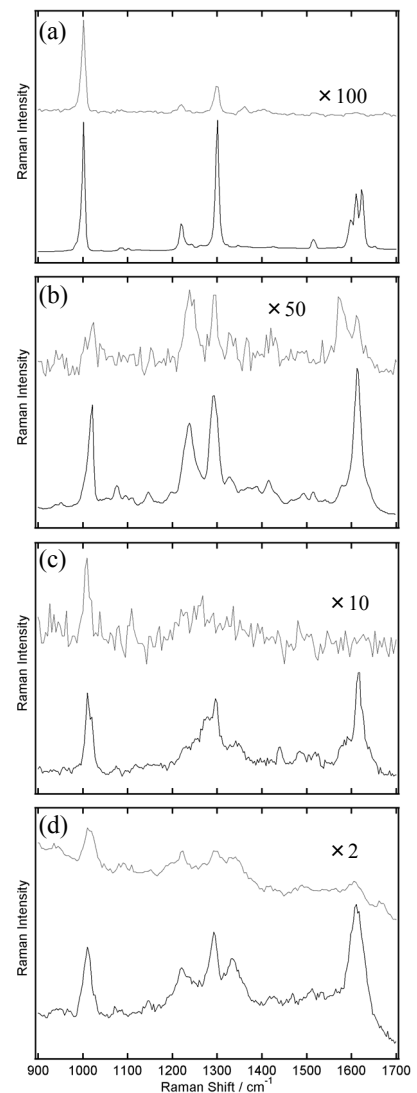


Figure 2. Stokes and anti-Stokes Raman spectra of solid 4,4'-bipyridine (a) and those observed at the periodic Ag dimer array in the 1 mM aqueous solution of 4,4'-bipyridine (b, c, d); $I_{ex} = 200 \mu W$, exposure time = (b, c) 2 s, (d) 100 s.

Figure 3. Time course of $K(\nu)$ at 1000 cm^{-1} (dashed line) and 1300 cm^{-1} (solid line): $W_{ex} = 200 \mu W$, $t_{ex} = 2s$.