

2D14

少数分子表面増強ラマンスペクトルの特徴 (北大院理化) 高瀬 舞、長澤文嘉、並河英紀、○村越 敬

【序論】

表面増強ラマン散乱(SERS)はその発見以来、その機構の解明が課題となっている。また一方、分光応用として単一分子観測に関する検討も成されている。これまでの多くの SERS に関する実験は、ラフな金属表面や分散金属コロイドなどを用い、SERS 活性な複数のサイトの時間・空間情報を平均化することによって検討されており、本来の少数分子の情報を抽出する試みは限られていた。我々は、これまでに Ag、Au を用いた規則配列微小構造体において高い SERS 活性を有する基板の作成に成功してきた[1]。また、Au では高い SERS 活性を有するだけでなく、安定に長時間測定でき、1 s 程度の露光時間にて時間変化・励起光強度依存性などを詳細に検討できる[2]。本研究では、SERS 機構の解明と電場の局在した場における少数分子の制御を目的として、高い SERS 活性を有する単一サイトで観測される SERS スペクトルの時間依存性について、表面吸着量、照射光強度などを変化させ検討した。

【実験】

SERS 活性基板の作成には Angle Resolved Nanosphere Lithography 法を用いた。ガラス基板上に最密充填構造となるように配列させたポリスチレンビーズを鋳型として、その基板に Au を角度をつけて2回蒸着することで大面積にて規則的に配列した Au dimer 構造を形成した。基板の特性評価には吸収スペクトル測定および AFM 測定を用いた。Raman スペクトル測定は、基板を検出分子である 2,2'-bipyridine・4,4'-bipyridine を含む水溶液に浸漬し、水溶液中 in situ にて測定を行った。励起光波長は 785 nm、励起光強度は 0.2-2.0 mW、露光時間は SERS 測定では<1 sec とした。測定した SERS スペクトルは、シグナル強度の時間変化を検討するため、安定な ring breathing mode の振動バンドについてその強度を時間に対してプロットした。また、時間に依存しない強度変化を示した、測定開始から 30 sec.以降のスペクトルについては ring breathing mode に対する他の振動モードの強度について、その相対強度を議論した。

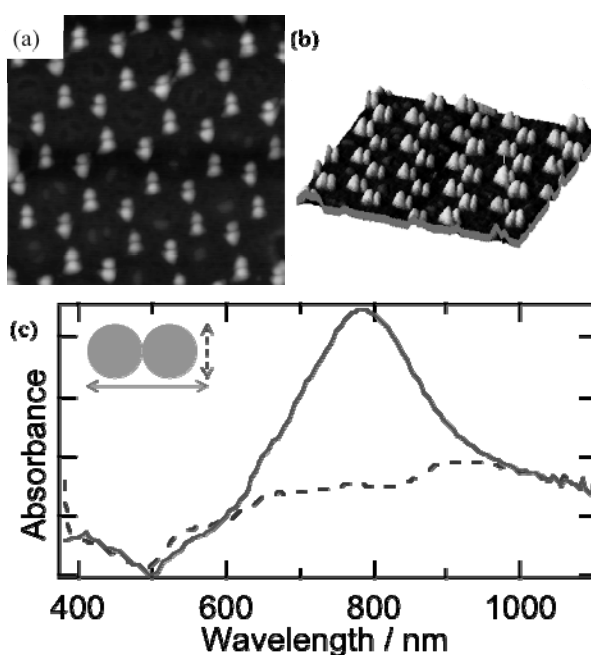


図1. 作成した Au-NSL 基板の AFM 像、2D(a)、3D(b)、および、吸収スペクトル(c)、Au dimer の長軸方位と平行な偏光で測定(実線)、垂直な偏光で測定(破線)。

【結果と考察】

図 1 には本実験に用いた SERS 活性な金属構造体の AFM 像ならびに吸収スペクトル測定の結果を示した。dimer の長軸方位に平行な光を入射した場合に ラマンスペクトル測定の励起光波長である 785 nm 付近に吸収極大を有している。本基板の SERS 強度は、この長軸方位の偏光の際に最大となることを確認した。本系では、励起光強度 mW 程度以下の場合には、励起光強度に比例したラマンシグナル強度の増大が観測され、また長時間にわたって安定な SERS スペクトルが得られることがわかった。検出分子の溶液濃度に対してシグナル強度が比例して依存する様子は見られず、金属ナノギャップ領域に吸着平衡状態にある少数分子を観測していることが示唆された。一方、SERS スペクトルは、それぞれの振動モードに由来するバンドの相対強度比が溶液濃度、照射光強度、照射光時間で変化することがわかった。4,4'-bipyridine の振動モードは、ピリジン環の平面内のみで振動する面内振動モードと、ピリジン環面に垂直な振動成分を有する面外振動モードの 2 つに分類されることが知られている。この 2 つのモードの相対強度が溶液内濃度などに依存して変化することが確認された。面外振動モードは表面に対する分子の吸着角度に敏感に反応することから、吸着平衡にある表面分子数に依存した配向変化が反映されていると考えられる。また、同じ面内・面外それぞれの振動モードの複数の振動バンドにおいても、溶液内濃度、照射光強度、時間に依存して相対強度比が変化することが観測された。これらの変化は、吸着に伴う分子の局所的な電子密度変化などを反映している可能性がある。上記の特徴は、SERS 活性が異なるサイトそれぞれにおいて異なる傾向を示した。以上、単一分子レベルの検出が可能となる特定の SERS サイトにおいて連続測定することによって、局所電場における少数分子の振動スペクトルの特徴が示された。

【参考文献】

1. Y. Sawai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 129(6), 1658 (2007).
2. M. Takase *et al.*, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 32[2], 409 (2007)

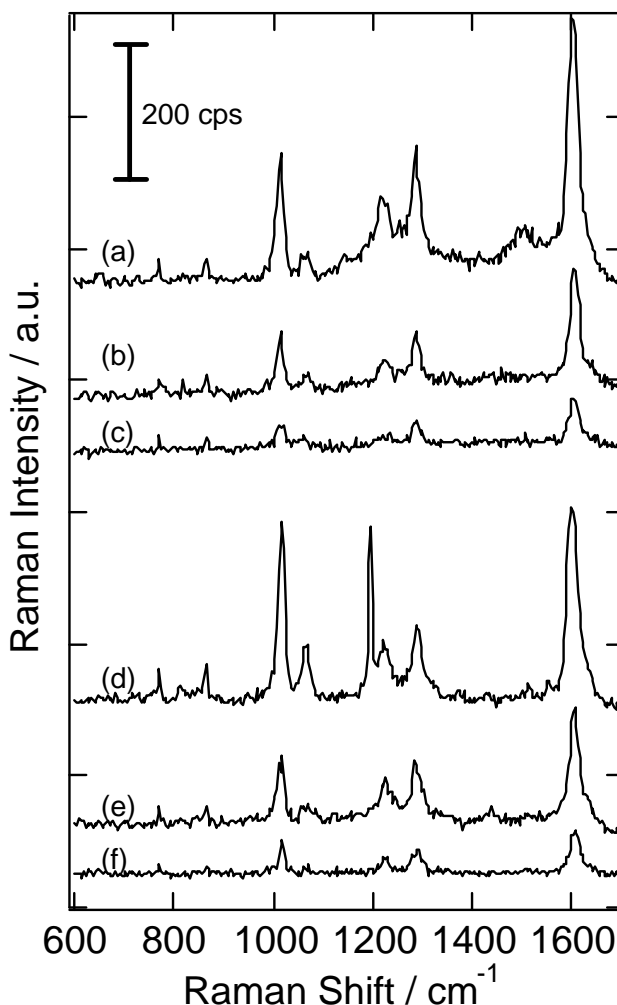


図 2. Au-NSL 上における 4,4'-bipyridine の SERS スペクトル、溶液濃度 1 mM(a, b, c)、1 mM(d, e, f)、励起光強度 1.22 mW(a, d)、0.5 mW(b, e)、0.2 mW(c, f).