

金属ナノギャップにおける少数分子の異方電場応答評価 (北大院理) ○長澤 文嘉、高瀬 舞、並河 英紀、村越 敬

【序論】

共鳴ラマン散乱では、分子の振動状態に加え、系の電子状態に関する情報取得が可能となる。一方、金属表面近傍の局在電場によって誘起される表面増強ラマン散乱(SERS)においても、界面での電荷移動プロセスが共鳴的に関与する可能性が指摘されているが、その詳細は明らかではない。SERSは、高感度な単一もしくは少数分子の検出手法として期待されており、定量的解析に耐えられるスペクトル計測が実現すれば、その意義は非常に大きい。しかし、観測分子数が制御されていない複数のSERS活性サイトにおける従来のアンサンブル測定においては、詳細な議論が困難であった。本研究では、金属表面近傍の異方電場がSERS過程に寄与することに着目し、分子の表面吸着量が制御された高活性なSERS単サイトにおいて少数分子由来のスペクトルを計測し、偏光ラマン分光と類似の検証を行うことを試みた。

【実験】

SERS高活性な基板としてAngle Resolved Nano-sphere Lithography法を用いることによってAg二次元規則配列を有する構造体をガラス基板上に作成した。作成した基板を1 mMから1 mMの各4,4'-bipyridine(44bpy)水溶液に浸漬し、露光時間1 sにて60回連続的にラマンスペクトル測定を行った。各振動バンドの偏光応答は、Gaussian 03を用いたDFT計算(B3-LYP/6-31G)により検討した。

【結果と考察】

SERSスペクトルのそれぞれのバンド強度について相互相関解析を用いて評価した。相互相関強度 χ は以下の式で決定される。

$$\chi = \frac{\Phi(\nu_1, \nu_2)}{\sqrt{\Phi(\nu_1, \nu_1)}\sqrt{\Phi(\nu_2, \nu_2)}} \quad (1)$$

ここで、共分散 Φ は各振動モード ν_1, ν_2 における平均強度からの差を積で表したものであり、各振動バンドにおける共分散で規格化することでシグナル強度の相関性を表す。相互相関より各振動バンドが 1000 cm^{-1} と相関を有していることが示された(Fig. 1)。しかしながら、低濃度においては 1230 cm^{-1} において逆相関が発現してスペクトルが動的に変化していることがわかった(Fig. 2)。偏光ラマンスペクトルにおける各振動バンドのシグナル強度は以下の式で示される。

$$I \propto \omega_s^4 (\mathbf{e}_s \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{e}_i)^4 \quad (2)$$

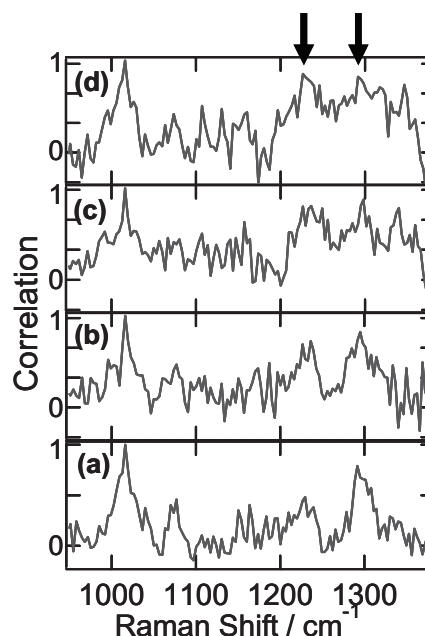


Fig. 1. 4,4'-bipyridine の相互相関スペクトル：溶液濃度 $1 \mu\text{M}$ (a), $10 \mu\text{M}$ (b), $100 \mu\text{M}$ (c), 1mM (d), 露光時間 1 s, 使用スペクトル 60本。

ここで ω_s は散乱光の振動エネルギー、 α はラマン散乱テンソル、 $\mathbf{e}_s, \mathbf{e}_i$ は散乱光と入射光の偏光ベクトルを示す。また、SERS 強度は、

$$I \propto (\omega_i - \omega_R)^4 L^2(\omega_i) L^2(\omega_R) \sum_{\sigma, \rho} |\alpha_{\sigma\rho}|^2 \quad (3)$$

にて示される。ここで、 $\omega_i, \omega_i - \omega_R$ は入射光、ラマン散乱光の振動数、 $\alpha_{\sigma\rho}$ が分極率テンソルの各成分を表す。偏光ラマン測定と同様に式(3)のラマンテンソルにおいて散乱光と入射光の偏光成分を考慮することによってシグナル強度の算出を行った。これをもとに、DFT 計算によって求めた分極率テンソルを用いて、各振動モードの偏光応答性を見積もった (Fig. 3)。これは、SERS における各振動バンド強度に、入射光と散乱光電場それぞれの強度ならびに異方性が反映されることを示している。SERS 活性サイトにおいては、検出分子が吸着している金属表面に対し垂直の電場分極が生ずることが予測される。

1230 cm^{-1} の相互相関強度の減少はバンド間でのシグナル強度変化の同期性が低下していることを示しており、Fig. 2 にて予測された X 軸と Y 軸偏光における 1230 cm^{-1} の逆相関性が観測時間内に部分的に発現していることを示唆している。よって分子が金属表面に対しピリジン環面で吸着している状態と、分子の長軸方位を表面と平行にしたまま環面を垂直に吸着している状態との間を遷移するモデルが示唆された。

さらに、相互相関強度が各振動バンドそれぞれにおいて異なることは、分子の偏光応答性が吸着状態に依存して変化することを示している。よって、振動バンドの異方電場応答を詳細に計測することにより、SERS 過程における化学効果の寄与についても検証が可能となると考えている。

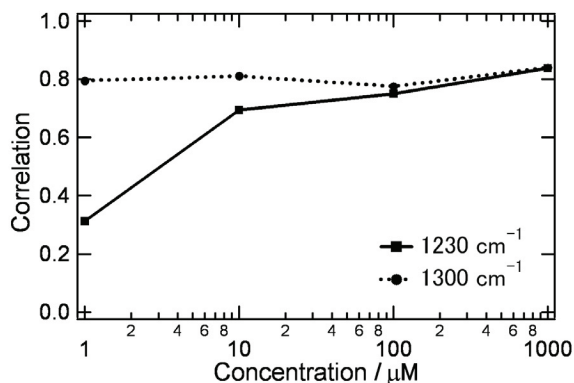


Fig. 2. 4,4'-bipyridine 各水溶液濃度における 1000 cm^{-1} に対する 1230 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} の相互相関プロット。

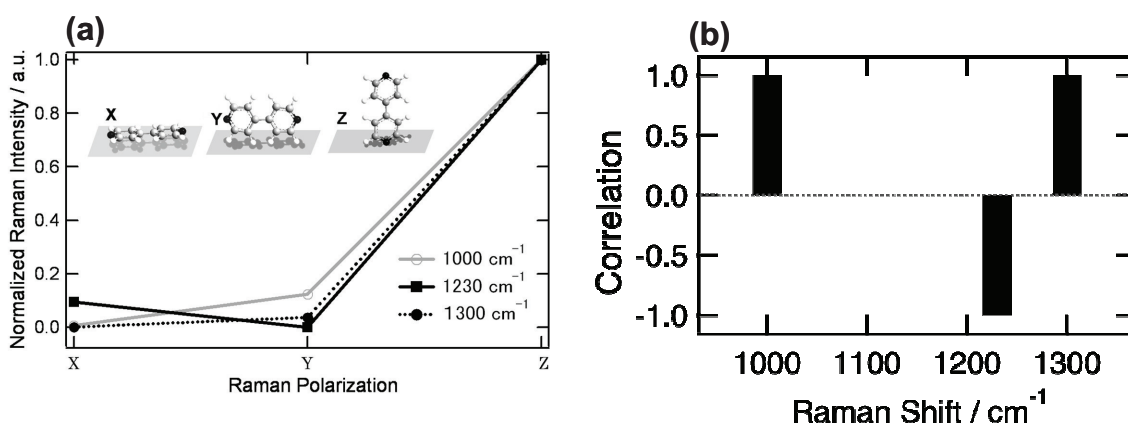


Fig. 3. 4,4'-bipyridine 分子のラマン散乱強度計算(a), Y,Z 偏光遷移時における 1000 cm^{-1} に対する相互相関強度の予測(b).