

局所光励起による分子の吸着配向制御

(北大院理) ○高瀬 舞, 長澤 文嘉, 並河 英紀, 村越 敬

【序】 表面増強ラマン散乱(SERS)は、固体表面にある少数分子の振動情報を高感度を取得する手法として期待されているが、実際に単サイトにおける単分子の振動構造と配向について詳細に検討した例は限られている。これまでに報告された多くの SERS 研究では SERS 活性な複数のサイトの時間・空間情報を平均化し検討されていることが問題点であった。そこで、本研究では高活性な SERS サイトを形成し^{1,2}、単分子レベルの SERS 測定を安定に行い、金属表面における分子の振動構造と吸着配向について得られた SERS スペクトルの複数の振動バンドの相対強度解析に基づき評価した。さらに、溶液濃度ならびに励起光強度を変化させることにより、分子吸着配向制御の可能性について検証した。

【実験】 SERS 高活性な Au 規則配列二次元構造を angle-resolved nanosphere lithography (AR-NSL)法を用いて作成した。この Au-NSL 基板を種々の濃度の 4,4'-bipyridine 水溶液に浸漬し in situ にて SERS スペクトル測定を行った²。Raman スペクトル測定における励起波長は 785 nm、励起光強度は 200、500、1220 μW の 3 種類を用いた。得られたスペクトルに対して各振動モードにおける散乱強度比に着目し、検出分子濃度・励起光強度依存性を検討した。さらに、これらの散乱強度比の変化について DFT 計算の結果をもとに見積もられた分子の偏光ラマンスペクトルと比較した。

【結果と考察】 Fig. 1 には作成した SERS 高活性 Au ナノ構造体が配列した基板の AFM 像を示す。Au 微粒子が二量体を形成し、この二量体の間隙は数 nm 程度であることを光学特性から確認した。この基板の構造体は構造異方性を有しており、その吸収スペクトルは Fig. 2 に示すように Au 粒子の二量体の長軸方位に偏光した光を入射した場合に 800 nm 付近に極大吸収を示した。この長軸方位に入射した場合の極大吸収波長を励起光波長と合わせることで、効果的に表面プラズモンを誘起することができ、SERS 効果を活用することが可能となる。この基板を用い、励起光波長 785 nm、露光時間 1 s にて SERS スペク

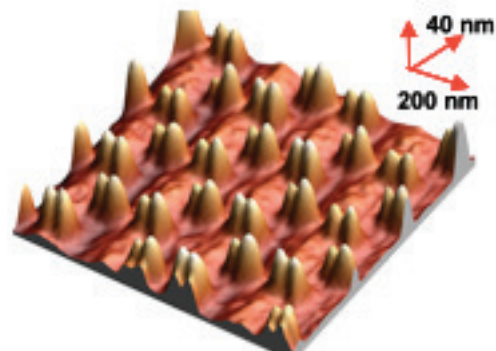


Fig. 1. Au-NSL 基板の AFM 像。

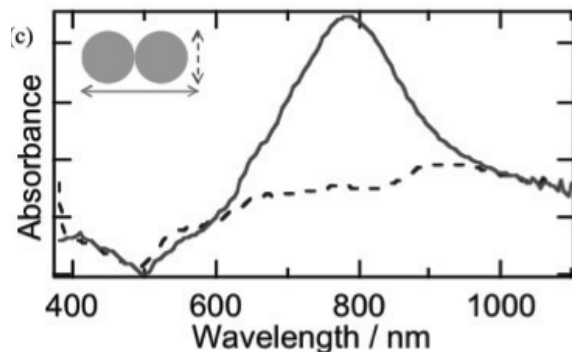


Fig. 2. Au-NSL 基板の吸収スペクトル。

トル測定を行った。Fig. 3 では、4,4'-bipyridine の水溶液濃度を低濃度(1 μM) とし、励起光強度 200 μW から 1220 μW へと変化させた際に観測された SERS スペクトルを示した。各振動バンドの相対強度を比較するため 1020 cm^{-1} の振動バンド強度に対して各振動バンド強度を規格化した。この規格化により、励起光強度に依存して、各振動バンドの相対強度が変化することが示された。780 cm^{-1} と 860 cm^{-1} の振動バンドについては励起光強度が低いときには 860 cm^{-1} が、高いときには 780 cm^{-1} が強く観測され、励起光強度に対し逆の相関を有することが示された。4,4' - bipyridine 分子の対称性を D_2 と仮定すると、780 cm^{-1} は環伸縮と C-C 伸縮振動の全対称の a モード、860 cm^{-1} は CH 面外変角振動の非全対称の b_2 モードに帰属される。DFT 計算によりこの 2 つの振動バンドの相対強度は、ピリジン環に対して平行方位の入射偏光に対しては 780 cm^{-1} が、ピリジン環面と垂直な入射偏光においては 860 cm^{-1} が強く観測されることが予測された。SERS 活性な Au ナノギャップにおいては、異方的な分極がラマン過程における入射・散乱のプロセスに関与する。従って観測された上記の振動バンドの相対強度変化は、分子の金属表面に対する吸着配向変化を反映していると考えられる。また、a モードに帰属される 1000 cm^{-1} 以上の振動バンドにおいて、1300 cm^{-1} ならびに 1600 cm^{-1} の相対強度が励起光強度の増大に対して特異的に減少していることがわかった。これは分子の配向変化に加えて、これら 2 つの振動状態の対称性が変化していることを示唆する。以上、励起光強度に依存して分子の配向に加えて振動状態の対称性が変化する可能性が示された。

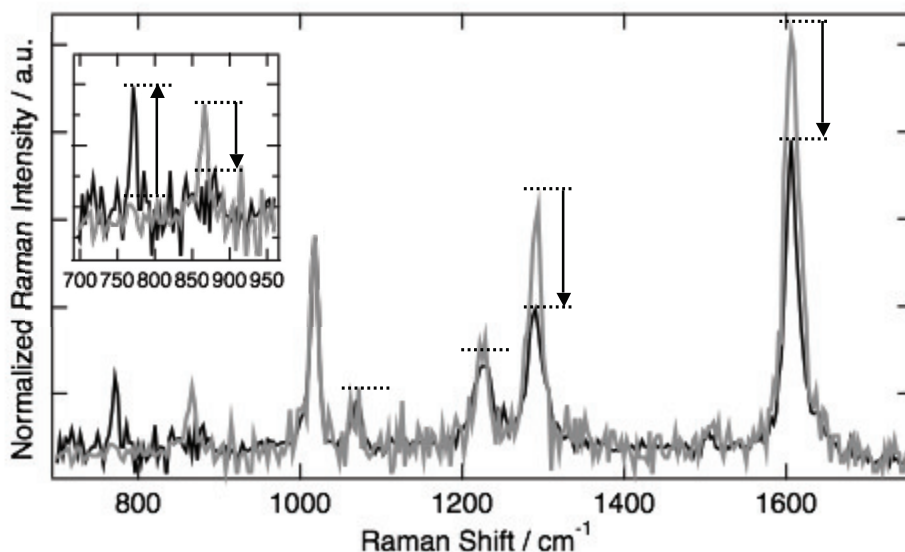


Fig. 3. 1 μM 4,4'-bipyridine の SERS スペクトル、励起光波長 785 nm、露光時間 1 s、励起光強度 200 μW (灰色)、1220 μW (黒)、図中の矢印は励起光強度を 200 μW から 1220 μW へ変化させた時の強度変化を示す。

Reference

- [1] Y. Sawai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 1658, (2007).
- [2] M. Takase *et al.*, *MRSJ*, 32, 409, (2007).