

単一サイト表面増強ラマン散乱の偏光異方性評価

(北大院理) ○長澤 文嘉、高瀬 舞、保田 諭、並河 英紀、村越 敬

【序論】

固有の系において電子状態や振動状態について知ることによってその系に存在する分子の挙動が明らかとなる。その中でも、これらの測定を単一分子レベルで観測することは状態の平均化を防ぎ、分子の挙動をより詳細に検討することが可能となり、定性的、さらには定量的な評価の手法となることが期待される。分子の振動情報の取得にはラマン散乱が挙げられ、これは *in-situ*、非破壊の観測を可能とする。しかしながら、観測されるシグナル増強率が非常に小さいことからその利用には制限があった。これに対して表面増強ラマン散乱(SERS)は局在表面プラズモン共鳴(LSPR)に起因する、電磁場の増強から、高感度の測定に適用することが可能となる。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単一の SERS サイトにおいて少数分子由来のスペクトルについて偏光を制御して計測することにより、分子の動的な挙動を評価した。

【実験】

SERS 高活性基板として Angle Resolved Nano-sphere Lithography 法を用いることによって Ag ナノダイマー構造体を規則的にガラス基板上に構築した。この作成した基板を濃度の既定されている 4,4'-bipyridine (44bpy) 水溶液に浸漬し、露光時間 1 s にて近赤外ラマン測定を行った。44bpy 水溶液濃度は 1 μM から 1 mM までを用いて、これをラマン測定における観測サイトを保持した状態にて変えた。ラマン測定には入射光の偏光方位に対して平行と垂直の偏光方位を有する散乱光を同時に検出可能となる装置を用いた。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)、また、検出分子の単結晶を作成し、偏光ラマン測定を行い、これらの比較を行うことによって検証を行った。

【結果と考察】

Fig. 1 に Ag ダイマーに対する入射偏光方位を変えた時の吸収スペクトルを示す。Ag ダイマーの長軸方位に沿った偏光を有する入射光を用いると、短軸の偏光を有する場合は異なり LSPR の励起に起因する吸収の極大値が 785 nm 近傍にて観測された。この長軸由来の LSPR によってラマンシグナルが増大すると考えられる。観測されるラマンシグナルの LSPR による増大には、入射光によるラマン励起過程の増大と、ラマン散乱光によって LSPR が励起されシグナルが増大する 2 段階の機構が提案されている。よって、金属ダイマー構造体によって観測される SERS シグナルの理論的な予測は以下の式のようになる。

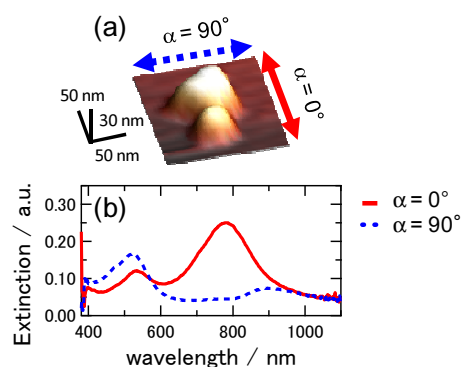


Fig. 1. Ag ダイマー構造体の AFM 像(a), と基板の吸収スペクトル(b) : ダイマーの長軸に対して平行の入射光(実線), 短軸に対して平行の入射光(点線).

$$I_{\text{parallel}} \propto \cos^4 \alpha$$

$$I_{\text{perpendicular}} \propto \cos^2 \alpha \sin^2 \alpha$$

ここで I_{parallel} は入射光と散乱光の偏光方位が平行、 $I_{\text{perpendicular}}$ は垂直の場合のラマン強度を示す。これより、1 mM における各偏光方位に対する SERS スペクトルを Fig. 2 に示す。本実験系においては α が等しいときの I_{parallel} と $I_{\text{perpendicular}}$ を同時に測定することが可能となるので、 α を変えて 4 種類のスペクトルを測定した。本基板を用いて、SERS スペクトル測定を行った際に、観測しているスペクトルに起因する構造体は単一であることが報告されている[1]。これより、単一 Ag ダイマー間隙に分子が存在していることが明らかとなった。

Fig. 2 で観測されたものと同様の挙動が低濃度領域 (1 μM) においても観測された。この際に、4 種類のスペクトルにおいて唯一ピークが観測される $I_{\text{parallel}} (\alpha = 0^\circ)$ において水溶液濃度に依存したシグナル強度比の変化が観測された。このときのシグナル強度比の変化を計算による結果と 44bpy 単結晶の偏光ラマン測定結果とそれぞれ比較を行った。DFT 計算によって求めたラマンテンソルから入射光と散乱光の偏光成分を考慮した際のシグナル強度を各々導出し、観測された 1 mM における SERS スペクトルの強度と比較した。金属構造体に対して一意に偏光方位が既定されているとすると、その表面に吸着している分子の配向は、分子に対する入射光の偏光方位として理解できる。これより、計算結果 Fig. 3(b) は分子が金属表面と 44bpy のピリジン環が平行となる場合であると考えられる。また、これらの計算と実際観測されるラマンシグナル強度は単結晶の偏光ラマンスペクトルによっても支持される。以上より、44bpy 水溶液濃度に依存したシグナル強度比の変化は金属表面上の分子の吸着配向の変化によるものと考えられる。これは溶液濃度を変えることによる、単一ナノギャップ間隙内の分子の揺動の変化が *in-situ* にて観測可能であることを示唆する。

【参考文献】

[1] Y. Sawai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 129(6), 1658(2007).

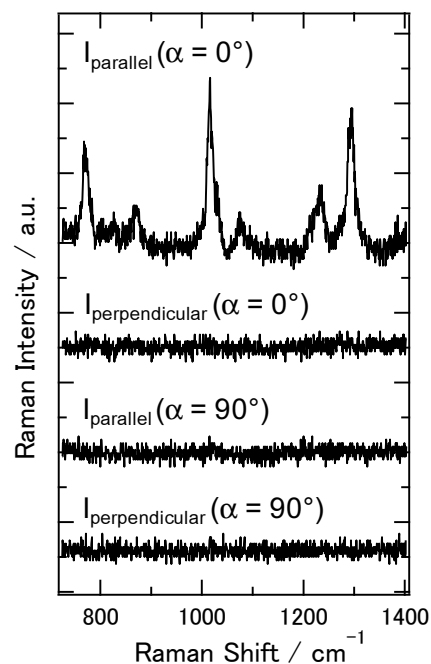


Fig. 2. 各偏光方位において観測される SERS スペクトル: α は Fig. 1(a) で示したものと同一。

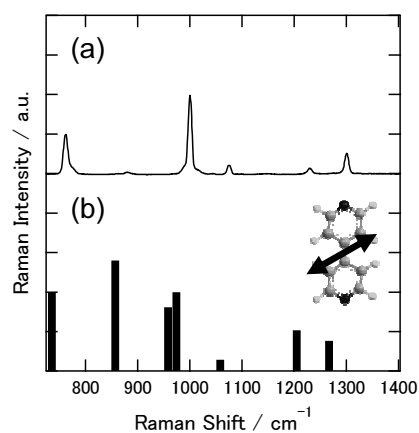


Fig. 3. 単結晶の偏光ラマンスペクトル(a)と DFT 計算によって求めたラマン強度(b): 各偏光方位は入射、散乱共にピリジン環に対して垂直。