

## 表面増強ラマン散乱による 少数分子の吸着サイトスイッチング観測

(北大院理) ○高瀬 舞, 沢井 良尚, 並河 英紀<sup>†</sup>, 村越 敬

### 【序】

より高感度な分子検出技術の発展において、微小領域における単分子レベルでの分子の振動情報取得は非常に重要な課題である。さらに、分子はその存在する環境により容易に自身の状態を変化させる。これらの静・動両面からの評価は通常の光学測定において非常に困難である。分子振動分光法の1つであるラマン散乱測定ではその弱さ故に測定対象が限られていたが、金属表面近傍において生じる表面増強ラマン散乱(SERS)効果を用いることで単一分子レベルでの測定が可能となることが示され、当研究室においては規則配列した SERS 活性金属構造体構造の構築を行ってきた。これまでに Ag[1] 及び Au[2] の dimer 構造を規則配列した基板の作成し、両基板にて単分子レベルの SERS シグナル取得に成功してきた。しかし、吸着環境の違いによる評価は構造体のサイズや形状がことなることから、Au、Ag の両 dimer 構造を用いても直接的な比較については達成出来ていない。本研究においては、これまでの知見をもとに SERS 活性な Au-Ag ヘテロ dimer 構造を構築した。この構造体を用いることにより環境の異なる異種金属表面における分子そのものの吸着配向および分子の振動状態の直接観測を *in-situ* SERS スペクトル測定から試みた。

### 【実験】

ガラス基板上に Au-Ag ヘテロ金属 dimer を angle resolved nanosphere lithography (AR-NSL) 法を用いて作製し、吸収スペクトル並びに AFM 測定により構造体の評価を行った。基板作成において、蒸着膜厚は 30 nm に固定し、マスクとするポリスチレンビーズのサイズ( $d$ )、蒸着角度( $\theta$ )、蒸着させる金属の順序の 3 つのパラメータを適宜変化させ、Ag-Au ヘテロ金属 dimer に SERS 活性能を付与した[3]。この基板を 2,2'-bipyridine (22bpy)・4,4'-bipyridine (44bpy) を含む水溶液に浸漬し *in-situ* にて励起光強度 30-200  $\mu$ W、露光時間 1 s にて SERS スペクトル測定を行った。

### 【結果と考察】

図 1 には Au-Ag ヘテロ dimer 構造の AFM 像ならびに吸収スペクトル測定の結果を示した。Au-Ag ヘテロ dimer は  $d=200$  nm、 $\theta=0^\circ - 24^\circ$ 、蒸着順序 Ag-Au の条件にて作製した構造体においてラマンの励起光波長である 785 nm に極大吸収を有し規則配列した異種金属 dimer 構造となり、Au、Ag dimer と同様に高い SERS 活性を示すことが予測された。この基板を用いて測定した各種濃度の 22bpy 水溶液中の SERS スペクトルを図 2 に示した。22bpy の ring breathing mode (環伸縮振動：全対称振動) は SERS

測定において Au dimer では 1012-1016  $\text{cm}^{-1}$  に、Ag dimer では 1008-1012  $\text{cm}^{-1}$  に観測される。Au-Ag dimer においては 22bpy 水溶液濃度が高くなるに伴って低波数シフトしていることが明らかとなった(図 2(a-c))。これは、濃度の増大に伴って分子の吸着サイトの存在数が両金属に同程度の状態から Ag に多く存在する状態に変化したことを示している。このような、吸着表面金属の種類による吸着状態変化を直接観測出来ることが明らかになったことにより、この系を用いて in-situ にて分子の動的な挙動の評価を試みた。22bpy においては、どちらか一方の金属にのみ吸着し、両金属の間を行き来する挙動がスペクトルのピーク位置の変化として観測された。しかし、類似の形状の分子である 44bpy ではこのようなサイトスイッチングは観測されなかった。しかし、44bpy では、両金属由来のシグナルが同時に観測され、同時に通常観測されない 1200  $\text{cm}^{-1}$  付近にシグナルが観測された。これは、分子が両金属表面上に吸着しており、分子架橋構造を形成していることを示唆しているものと考えられる。

以上より、測定条件に従って単分子レベルにて吸着サイトの制御ならびに吸脱着の動的評価を in-situ SERS 測定にて可能であることが明らかとなった。

## References

- [1] Y. Sawai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 1658 (2007).
- [2] M. Takase *et al.*, *MRSJ*, 32, 409 (2007).
- [3] M. Takase, *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A*, 221, 169 (2011).

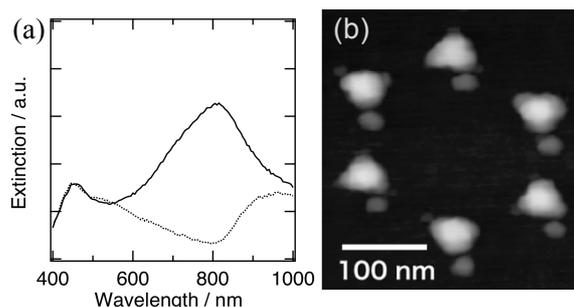


図 1 Au-Ag ヘテロ dimer の消光スペクトル(a; 入射光が dimer 長軸に平行(実線)、垂直(点線))、AFM 像(b)。

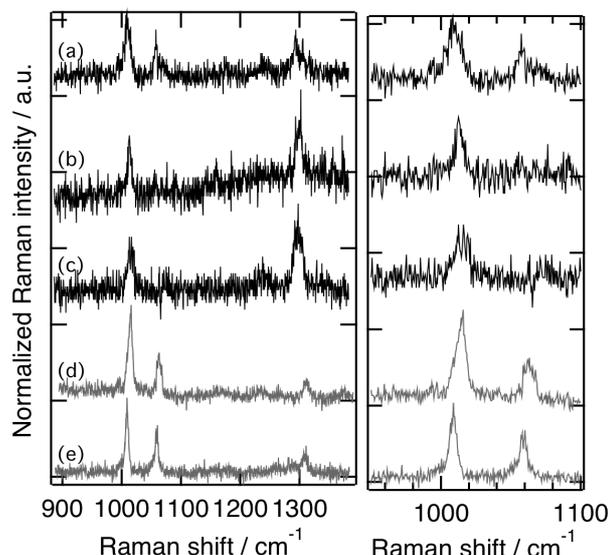


図 2 各種 NSL 構造基板を用いて測定した 22bpy 水溶液の SERS スペクトル、Au-Ag dimer (a; 100  $\mu\text{M}$ , b; 10  $\mu\text{M}$ , c; 1  $\mu\text{M}$ )、Au-Au dimer (d; 100  $\mu\text{M}$ )、Ag-Ag dimer (e; 100  $\mu\text{M}$ )、露光時間 1 s、励起光強度 200  $\mu\text{W}$ 。