

金属ナノギャップにおける 表面増強ラマン散乱光子の偏光異方性観測

(北大院理) ○長澤 文嘉、高瀬 舞、並河 英紀[†]、村越 敬

【序論】

多くの重要な反応環境を提供する固液界面において、分子の情報を得ることは反応性の本質理解や制御に必要不可欠である。中でも、分子の振動情報を高感度にて取得することにより、その反応系における分子固有の状態や挙動をより詳細に検討することが可能となる。一方、表面増強ラマン散乱(SERS)は、金属表面上に生じる局在表面プラズモン共鳴(LSPR)に起因する強い電場によって、通常微弱なラマンシグナルを *in-situ* にて単分子レベルにて測定することを可能とすることが知られている。本研究では、LSPR によって金属表面上にて生じる異方的な電場が SERS 過程に寄与することに着目し、SERS 散乱光の偏光異方性の検討から分子配向の情報抽出を試みた。SERS 高活性な単一のサイトにて、吸着量が制御された少数分子由来の偏光 SERS スペクトルを取得することにより分子の吸着的挙動の評価が可能となった。

【実験】

SERS 高活性基板として Angle Resolved Nano-sphere Lithography 法を用いて異方性の制御された Ag 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、励起光強度 50 μW 、露光時間 1 s にて近赤外顕微偏光ラマンスペクトル測定を行った。44bpy 水溶液濃度 1 μM にて SERS スペクトル測定を行い、このラマン観測サイトを保持した状態にて水溶液濃度を 1 mM まで変化させた。ラマン測定において、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計測した。得られた SERS スペクトルにおける各振動バンドは、Gaussian 03 を用いた DFT 計算(B3-LYP/6-31G)、ならびに検出分子の単結晶を用いた偏光ラマン基準測定の結果と対照することによって帰属した。

【結果と考察】

Fig. 1 に Ag ダイマー構造体の AFM 像とこの Ag ダイマーに対する入射偏光方位を 90° 変えて測定した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とは異なり 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。この長軸方位に生じる LSPR によってラマン

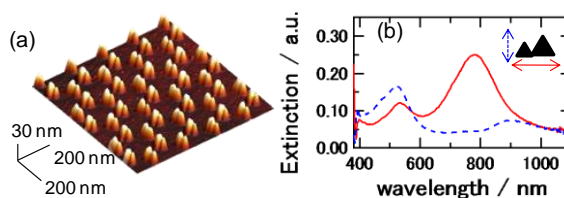


Fig. 1. Ag ダイマー構造体の AFM 像(a), と基板の吸収スペクトル(b): 入射光が Ag ダイマーの長軸方位に対して平行(実線), 短軸方位に対して平行(点線)。

シグナルが増大すると考えられる。観測される SERS シグナルの増強には、入射光による LSPR の励起とそれ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。ここから、入射、散乱の両過程においてLSPRが励起されると、強いSERSシグナルが生じると考えられる。Fig.2(a,上段)に、LSPRを誘起するAgダイマーの長軸方位と入射、散乱光共に平行の場合のSERSスペクトルを示す。これより、予想通り強いSERSシグナルが得られることが分かった。また、散乱光が短軸方位となる場合にはシグナルがほとんど観測されないことが分かる(Fig. 2a, 下段)。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、異方的なLSPRによってSERSが生じていることが確認された。本測定において、同じ水溶液濃度においても観測サイトによってはFig. 2(b)に示すように偏光応答性が異なり、散乱光が短軸方位の偏光の場合にもシグナルが観測される場合が存在した。これらの差異について検討するために、分子軌道計算によるラマン散乱強度の偏光異方性並びに、単結晶偏光ラマン計測結果と比較した(Fig. 2中段)。これより、金属表面上に生じる吸着配向の差によってSERSスペクトルの偏光異方性が変化していることが示唆された。

これら観測サイトを保持した状態で、金属表面上における分子の吸着量を水溶液濃度によって制御し、SERS測定を行った。Fig. 3は、入射、散乱光の偏光方位が平行と垂直の場合のSERS強度比を相対強度として求め、各溶液濃度に対してプロットしたものを示す。各溶液濃度のスペクトルから吸着配向が分かり、それぞれの吸着配向に依存して相対強度が変化することが明らかとなった。これより、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に依存しているものと考えられる。さらに溶液濃度を変えることによって、単一ナノギャップ間隙内の分子の揺動の変化が生じ、SERS散乱光子の異方性に影響を及ぼすことが示唆された[2]。

【参考文献】

- [1] Y. Sawai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 1658 (2007)
 [2] F. Nagasawa *et al.*, *Chem. Comm.*, 47, 4514 (2011)

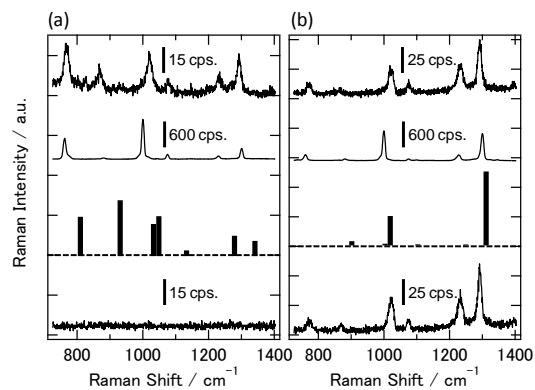


Fig. 2. 上から偏光SERSスペクトル(入射散乱偏光が平行)、44bpy単結晶の偏光ラマンスペクトル、分子軌道計算によるラマンスペクトル、偏光SERSスペクトル(入射散乱偏光が垂直)、(a),(b)は異なる観測サイト。

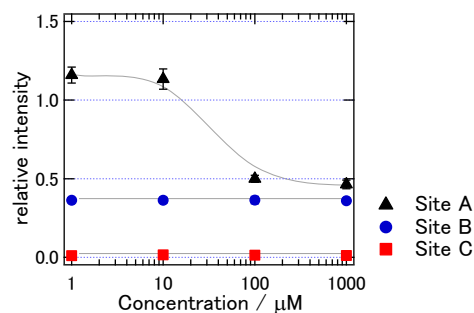


Fig. 3. 各観測サイトにおけるSERS相対強度の濃度依存性。