

4Pa061

高感度共焦点ラマン顕微鏡で観察した SERS 活性銀島状
フィルムでのジアセチレン誘導体 LB 単分子膜のスペク
トル挙動

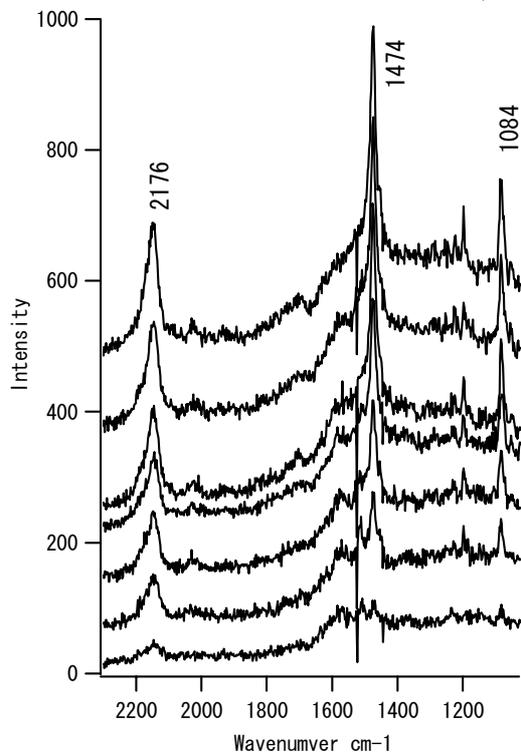
(早大理工^a、東京インツツルメンツ^b) ○伊藤紘一^a、イゴーリ・クドリヤシ
ョフ^b、山形順二^a、藤井 護^a、西澤 剛^a、大坂直樹^a

【序】我々は、以前に 10,12-pentacosadiynoic acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_8$
COOH、以下 DA)のカドミウム塩 Langmuir-Blodgett(LB)単分子膜のポリジアセチ
レン生成反応速度が、有効膜厚約 6 nm の銀島状フィルム上で平滑銀フィルム上に比
して著しく増大することを見出し、SERS 活性基板上での電場増強効果が光重合反応
を著しく促進することを示した。[1] ただし、この結果は励起光を直径数 100 μm
の範囲で照射して得られたラマンスペクトルの測定結果によるものであった。本研究
では、共焦点顕微ラマン顕微鏡を用いることにより、真に SERS 活性な部位 (ラマン
顕微鏡視野で強く光るスポット) と SERS 不活性部位 (ラマン顕微鏡視野で暗い部分)
のそれぞれにおける DA-LB 膜のラマンスペクトル変化を観察し、SERS 活性部位に
おける DA の重合反応と特異性を明らかにすることを試みた。また、室温で直径数 μ
m に絞った励起レーザー光を照射下では、SERS 活性基板上の DA-LB 膜の重合が進行
することを見出したので、反応の基板温度依存性についても検討した。

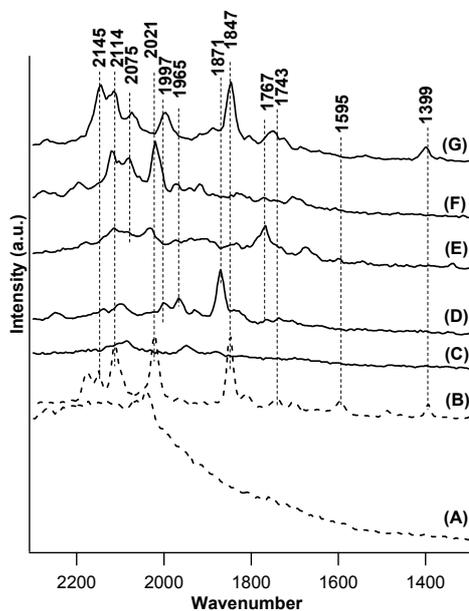
【方法】SERS 活性基板は、通常の抵抗加熱法によりカバーガラス上に銀を蒸着して
作成し (膜厚約 6nm)、AFM 観察によって粒径が数 10 nm の島状フィルムが形成さ
れていることを確かめた。DA-LB 膜は、協和界面化学社製 HBM-AP2 型ラングミュ
アトラフにより下層液に $2\times 10^{-4}\text{ mol/l}$ CdCl_2 溶液 (pH 6.8) を用い、膜圧 20 mN/m で
作成した。低温におけるスペクトル測定は自家製顕微ラマン装置 (励起光源 Nd-YAG
レーザー 532 nm) とジャパンハイテック (株) LK-600PM 型顕微鏡用冷却装置を用い、ラ
マン顕微鏡視野観察と SERS 活性特定部位などでのラマンスペクトル観察は、東京イ
ンスツルメンツ社製 共焦点ラマン顕微鏡 (Nanofinder 30) を用いて室温で行った。

【結果】SERS 活性基板にて DA-LB (1 層) 膜の顕微ラマンスペクトル測定 (励起波長
488、532、633nm、出力約 1mW) を行ったところ、室温ではポリジアセチレン (以
下 PDA) によるスペクトルのみが得られ、レーザー光照射で重合反応が速やかに進
行することが分かった。一方、基板を約 -150°C に冷却し約 20 sec 毎 (積算時間 3 sec)
の PD-LB 膜 (5 層) スペクトルの時間経過を測定 (励起波長 532nm, 出力 200 μW)
したところ、図 1 に示すように PDA による $2176(\nu(\text{C}\equiv\text{C}))$ と $1474\text{ cm}^{-1}(\nu(\text{C}=\text{C})+\delta(\text{CH}_2))$
のピーク強度が徐々に増大し低温では重合反応速度が著しく減少することが
分かった。ガラス基板および膜厚 100 nm の蒸着銀基板 (SERS 不活性基板) に作成し
た PD-LB 膜 (5 層) のラマンスペクトルを同一条件で測定したところスペクトルは

全く観測されず、室温でレーザー出力を 10mW にしてガラス基板上の DA-LB(5層)についてラマンスペクトルの測定を行ったがピークは全く観測されなかった。これらの結果は DA-LB の重合に熱重合過程が関与し、かつその反応速度が SERS 活性部位で著しく促進

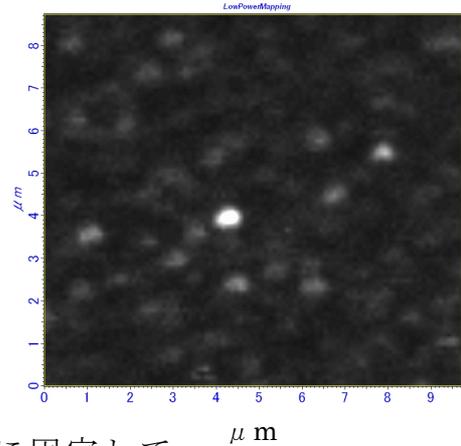


(図 1)



(図 3)

されることを示している。図 2 は、488 nm 励起 (出力 $4\mu\text{W}$) で波数を 1500cm^{-1} に固定して SERS 活性基板上 DA-LB



μm

(図 2)

(1層)の顕微ラマン像を測定した結果である。図から明らかなように強く光るスポットに加えて弱く光るスポットが見られた。強く光るスポットに励起光(488nm、出力 $40\mu\text{W}$)を集光してラマンスペクトル (積算時間 1sec) を測定したところ蛍光のバックグラウンドが照射直後に観測さ

れるが (図 3 A) 直ちに消失と新しいピークの出現が見られた (図 3 B)。これらのスペクトルパターンは、時々刻々変化した。図 2 の暗い部分に励起光を集光し同一条件で測定すると蛍光によるバックグラウンドは観測されず、図 3 C~G に示すように不規則に変化するスペクトルパターンが観測された。図 1 の PDA による 1480cm^{-1} 付近のピークは全く出現せず、主として $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ に帰属し得るピークが見られる。スペクトル変化の原因には、重合の初期段階のオリゴマー・ラジカルの生成と消滅が考えられる。現在低温測定でオリゴマー・ラジカルのラマンスペクトルの観測を試みるとともに、DFT 計算でオリゴマーの重合度と $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸縮振動の波数との関連について調べている。

文献

- [1] E. Shirai, Y. Urai and K. Itoh, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 376 (1998).