

3P117 チアシアニン色素分子の表面増強ラマン散乱に付随する背景発光と局在表面プラズモン共鳴との相関

(関学理工¹、産総研四国²)

○ 北濱 康孝¹、田中 勇平¹、伊藤 民武²、尾崎 幸洋¹

【序】 銀ナノ粒子凝集体に吸着した分子は、そのラマン散乱効率が通常の場合に比べ 10^{11} – 10^{14} 倍に増加するため、単一分子レベルでも振動分光が可能になる。この表面増強ラマン散乱 (SERS) の原因としては、銀ナノ粒子上に生ずる局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) により凝集体接点に誘起される高強度電場と吸着分子が強く電磁相互作用して励起され、さらに電荷移動中間状態による共鳴ラマン散乱が起きるためと考えられている。このSERSには必ず背景発光が付随する。これは、金属-吸着分子間の電荷移動発光の可能性があり、その場合は後者のSERSの機構の存在を支持することになる。このように、背景発光の起源を特定することは、SERSの機構解明において重要である。今回、単一銀ナノ粒子凝集体に吸着したチアシアニン色素分子 (図2) のSERSを測定し、付随する背景発光とLSPRとの相関を検討した。

【実験】 1 μ M チアシアニンと20mM NaClの混合水溶液を銀ナノコロイド水溶液と同量混合し、銀ナノ粒子の凝集と色素分子の吸着を行った。この溶液をスライドガラスにスピコートした後、1M NaCl水溶液で銀ナノ粒子凝集体を基盤に定着させて、スライドガラスで挟み、暗視野顕微鏡下でハロゲンランプによる白色光あるいはレーザー光 (458nm) を照射し、単一銀ナノ粒子凝集体からのLSPRあるいはSERSを測定した。レーザー光は $\lambda/4$ 板で円偏光とした。散乱光が通過する偏光板を回転させる事によって、LSPRあるいはSERS・背景発光の偏光依存性を測定した。

【結果と考察】 図1は銀ナノ粒子凝集体のLSPRおよび吸着したチアシアニンのSERSの顕微画像である。暗視野顕微画像では、銀ナノ粒子凝集体がそれぞれのLSPR波長を反映し、様々な色を示している。当研究室では、ローダミンやポルフィリン分子のSERSスペクトルを測定してきたが、それらの場合、赤や黄色のLSPR像を示す銀ナノ粒子凝集体のみからSERSが観測されている [1, 2]。今回のチアシアニン分子では、吸収帯が短波長にある事から (二量体 : 405nm、単体 : 430nm、J会合体 : 460nm)、緑や青色すなわち短波長のLSPR散乱を示す銀ナノ粒子凝集体が強いSERS活性を示した。その際のスペクトルを図2に示す。500nm付近にピークを示すLSPRス

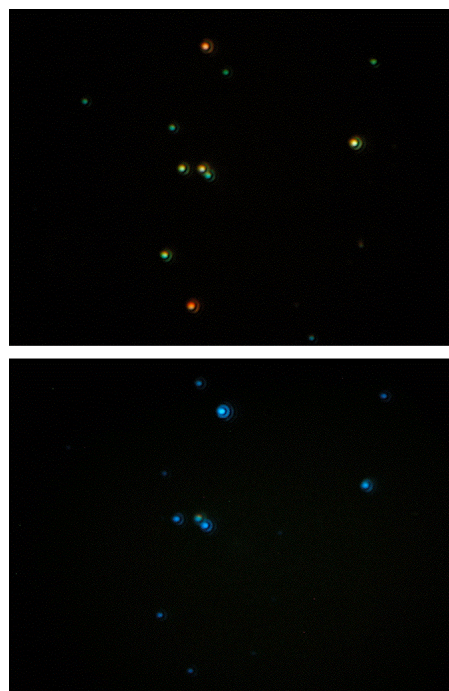


図1 チアシアニンが付着した銀ナノ微粒子凝集体のLSPR (上) とSERS (下) 顕微画像

ペクトルを持つ銀ナノ粒子凝集体から、460～500nmにかけて強いSERSスペクトルと背景発光が観測されている。

一方、図1から判るように、赤や黄色の長波長LSPR散乱を示す銀ナノ粒子凝集体でもSERS活性となる。この場合、460～500nmの短波長側にSERSスペクトル、長波長側に背景発光が観測される事があった。このように分離されたSERS・背景発光とLSPRの偏光依存性を測定した。その結果を図3に示す。LSPRの場合、短波長と長波長に現れるバンドで偏光依存性が逆になっており、これは銀ナノ粒子凝集体の短軸と長軸に対応すると考えられる[1]。SERSスペクトルと背景発光の偏光依存性は一致している。SERS・背景発光の偏光依存性は、凝集体長軸に対応する長波長LSPRの偏光依存性と一致しているのがわかる。今回の実験ではハロゲンランプによる白色光の短波長側強度が弱いためS/Nが悪く観測することができなかったが、凝集体長軸に対応するLSPRバンドが短波長にも出現する事が知られており[1]、そのLSPRバンドがチアシアニンのSERS出現に寄与しているものと考えられる。そこで、短波長での強度も十分なキセノンランプによる白色光を用いた実験を行い、報告する予定である。

【参考文献】

- [1] T. Itoh, Y. Kikkawa, K. Yoshida, K. Hashimoto, V. Biju, M. Ishikawa, B.R. Wood, Y. Ozaki, *J. Photochem. Photobio. A* **183** (2006) 322.
 [2] T. Itoh, K. Hashimoto, V. Biju, M. Ishikawa, B.R. Wood, Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 9579.

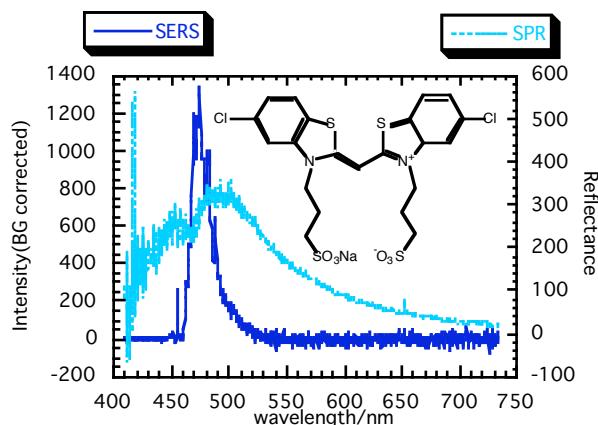


図2 短波長 LSPR バンドを示す銀ナノ微粒子凝集体から観測される SERS スペクトルとチアシアニン分子の構造式

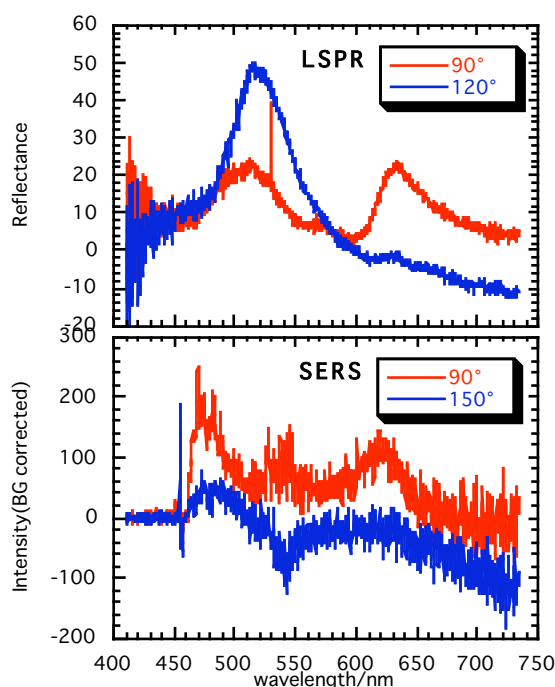


図3 LSPR スペクトルと SERS スペクトルの偏光依存性