

金ナノネックレスの創製とその表面増強効果の解明

(広島大理¹, 広島大院理², 広島大自然科学セ³, JST さきがけ⁴)○荒川美紀¹, 加治屋大介³, 齋藤健一^{1,4}

【序】金や銀などの貴金属は、サイズを小さくすることにより表面近傍の自由電子と光の振動電場の相互作用が可能になり、新しい吸収バンドが可視領域に出現する。この吸収バンドを表面プラズモン共鳴による表面プラズモンバンドと呼ぶ。表面プラズモンバンドが出現する物質に分子を吸着させ光励起すると、分子の蛍光やラマン強度が著しく増強され、この現象は表面増強効果と呼ばれる¹⁾。今までの研究により、表面増強効果のメカニズムには以下が重要と考えられている。1) 増強度は表面の吸着状態に大きく左右される。2) 滑らかな金属表面より金属ナノ粒子同士の接合部や、シャープな凹凸部などで顕著な増強効果が得られる²⁾。表面増強効果は、その波及効果が様々な分野へ著しく及ぶことから、特に近年多岐の分野で精力的に研究が行われ、進展著しい分野である。

我々は超臨界流体中でレーザーアブレーションを行う手法を開発し、金属や半導体の新規ナノ構造体を創製し、新たに発現する新規物性とそのメカニズム解明の研究を行っている^{3,4)}。この手法は、主な特徴が二つある。1) 保護材フリーの状況で清浄な表面をもつナノ粒子を創製できる、2) 超臨界流体の密度を変化させてアブレーションすることにより、構造、形状、サイズ、電子状態の異なるナノ粒子を創製できる。最近の我々の金ナノ粒子の研究より、直径 30nm のナノ球がネックレス状に連なった金ナノネックレスの創製に成功した。このナノ構造体は、表面増強効果の著しい多数のナノサイズの結合部位をもち、かつ表面には保護剤などが付着していない。すなわち、表面増強効果のメカニズム解明や、増強効果の著しい部位（ホットサイト）を理解するうえで最適の試料といえる。本研究では、創製した金ナノネックレスの表面に Rhodamine6G (R6G) を吸着させ、その蛍光の表面増強効果を共焦点顕微レーザー分光法を用い検討した。また、500 nm 程度の巨大金ナノ球についても同様に検討を行った。分光計測した同一視野の観測も電子顕微鏡を用いて併せて行い、ナノ構造と表面増強効果の相関性、ならびにスペクトルの線形についての考察を行った。

【試料作製】試料作製は超臨界 CO₂ 中での固体の金のレーザーアブレーションにより行った。作製条件は温度 37.1 °C (換算温度 $T_r=T/T_c=1.02$)、圧力 4.29 MPa (換算圧力 $P_r=P/P_c=0.2$) である。まず、超臨界実験用サンプルセルに純金プレートを設置し、ITO (Indium Tin Oxide) 基板を乗せた。この純金プレートに Nd:YAG レーザーの 2 倍波(532 nm)を 5 分間照射し、金ナノ粒子を作製した。生成したナノ粒子はレーザー照射後に超臨界流体中で静置することで、ITO 基板の上に堆積させた。その後、ナノ粒子を堆積させた ITO 基板の上に R6G 溶液 (濃度: 2.4×10^{-6} mol/l) を滴下した。金ナノ粒子表面への R6G の吸着は、溶媒を蒸発させることにより行った。

【分光測定】分光測定では次の 5 種のスペクトルをそれぞれ測定・比較した。

a) 金ナノネックレスに吸着させた R6G, b) 金ナノ球に吸着させた R6G, c) ITO 基板に吸着させた R6G, d) ITO 基板, e) ITO 基板上金ナノ粒子

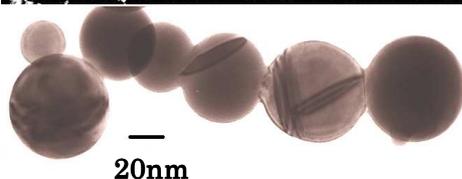
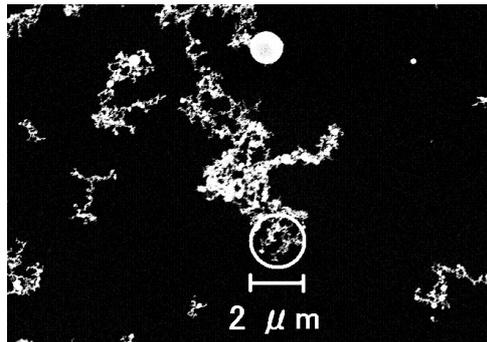


図1. 金ナノネックレスの SEM 画像(上図)と TEM 画像(下図)

図2のスペクトルは、R6Gの蛍光スペクトルである。それぞれのスペクトルは、金ナノネックレス上 (Au_necklace+R6G)、巨大金ナノ球上 (Au_particle+R6G)、ITO基板上 (R6G) の R6G の蛍光スペクトルを示している。また、ITO基板 (ITO)、ITO基板上金ナノ粒子 (Au) のスペクトルも比較のため示した。なお、[Au_necklace+R6G]は、長さ数 μm サイズの金ナノネックレスがレーザースポット中に存在する位置を顕微鏡上で選別し得られた結果である。一方、[Au_particle+R6G]は 500 nm ほどのサイズの1つの金ナノ球を選別し、単一ナノ球分光した結果である。これらの結果より、R6Gを金ナノネックレス、ナノ球に吸着させた試料は金ナノ粒子が存在しないR6Gのみのスペクトルより積分強度で約100倍増強されていることがわかる。ただし、この増強では、金ナノ粒子による蛍光の消光の効果は考えていないため、この寄与を考えるとさらなる増強効果が期待される。

a) ~ e) の試料は共焦点顕微レーザー分光装置を用いてスペクトル測定している。励起光は Ar^+ レーザー (514.5 nm, $0.21 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$, レーザー直径約 2 μm) を用いた。

【結果と考察】図1は、生成した金ナノ粒子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像と透過型電子顕微鏡 (TEM) 画像である。SEM 画像より、レーザー照射によりネットワーク状ナノ粒子の生成が確認された。一方拡大した TEM 画像から、ネットワーク状のナノ粒子は 10 nm から 50 nm 程度の金ナノ球が連なったネックレス構造をとっていることがわかる。また、少数だが 500 nm 程度の巨大金ナノ球も観測された。

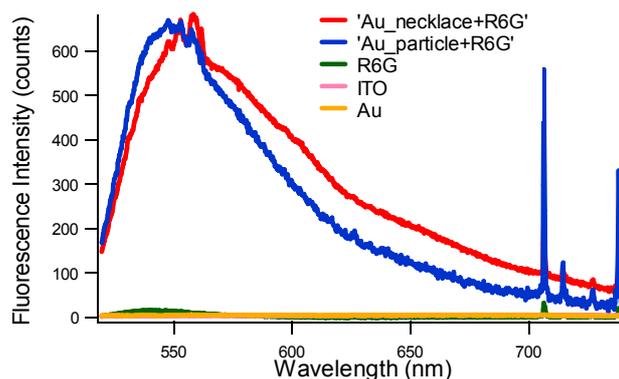


図2. Rhodamine6G 蛍光スペクトル

【参考文献】

- 1) 山田淳監修, プラズモンナノ材料の設計と応用技術, シーエムシー出版, (2006).
- 2) M. Futamata, Y. Maruyama, *Anal. Bioanal. Chem.*, **388**, 89 (2007).
- 3) 山村, 南, 齋藤 分子構造総合討論会 3P037 (2006).
- 4) Ken-ichi Saitow, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 3731 (2005).