

3P084

金ナノネックレスに吸着した Malachite Green の SERS 測定と増強度算出

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

【序】ナノサイズの金や銀などの貴金属に分子を吸着させると、吸着分子の蛍光やラマン強度が著しく増強される。これらの金属はナノスケールになると、表面近傍の自由電子の振動電場と光の振動電場の共鳴が可能となる。この共鳴により、新しい吸収バンド（表面プラズモンバンド）が可視領域に出現する。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増強する。この現象は表面増強効果と呼ばれ、特にラマン散乱においては表面増強ラマン散乱（SERS）と呼ばれる¹⁾。表面増強効果には、以下の特徴がある。1) 増強度は分子の表面への吸着状態に大きく左右される。2) 滑らかな金属表面に比べ、金属ナノ粒子同士の接合部や、シャープな凹凸部（ホットサイト）などで大きな増強効果が得られる。

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ている²⁾。この手法には、二つの主な特徴がある。1) 保護剤フリーの状況下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。この創製法を用いて金のパルスレーザーアブレーションを行うことにより、直径 30 nm のナノ球がネックレス状に連なった金ナノネックレスが創製した。このナノ構造体は、表面増強効果のホットサイトが期待される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や界面活性剤などが付着していない。本研究では、このような金ナノネックレス表面に Malachite Green (MG) を吸着させ、表面増強効果によるラマンスペクトルを、共焦点顕微ラマン分光法により測定した。また、MG のみのラマンスペクトルと金ナノネックレス上のラマンスペクトルの強度比より増強度を算出した。

【実験】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。そこに CO₂ を温度 37.1 (換算温度 $T_r = T/T_c = 1.02$), 圧力 4.29 MPa の条件でサンプルセルに充填した。その後、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し、ITO 基板上に堆積させた。その後、ナノ粒子を堆積させた ITO 基板上に MG 溶液 (溶媒: メタノール, 濃度: 9.9×10^{-6} mol/l) をスピコート法を用い滴下した。金ナノ粒子表面への MG の吸着は、溶媒を蒸発させることにより行っ

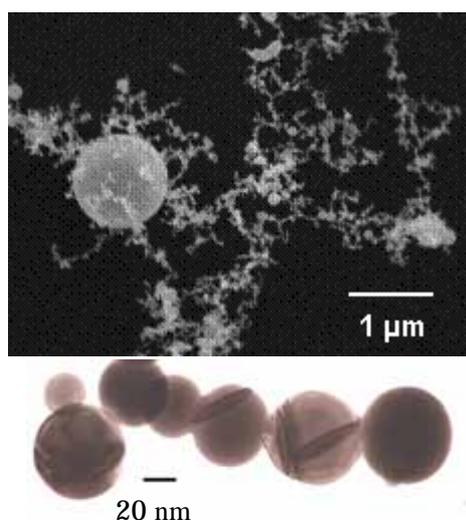


図1. 金ナノネックレスの SEM 画像(上図)と TEM 画像(下図)

た。

分光測定では共焦点顕微分光ラマン装置を用いてスペクトル測定した。励起光はHe-Neレーザー（632.8 nm，4.2 $\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ ，レーザー直径約1 μm ）を用いた。ここでは次の2つのスペクトルを測定・比較した。a) 金ナノネックレスに吸着させたMG，b) ITO基板上に吸着させたMG。

【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，ネットワーク状ナノ粒子の生成が確認できる。一方TEM 画像から，ネットワーク状のナノ粒子は直径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，直径数100 nm の巨大金ナノ球も観測された。

図2はMGのスペクトルである。(a)は，金ナノネックレス上（Au+MG），ITO基板上（MG）のMGのスペクトルを示している。測定時間は，MGが1時間，Au+MGが1秒である。この結果から，金ナノネックレスの存在により，同程度のS/N比のスペクトルを得るのに必要な時間が1/3600に短縮していることがわかる。また，Au+MGでは新たにスパイク状のシグナルが現れている。一方図2(b)は，(a)のAu+MGからMGの蛍光を除去して得られたスペクトルである（横軸はHe-Neレーザーの632.8 nmからのラマンシフトに変換）。文献値³⁾と比較すると両者がよく一致し，(b)はMGのラマンスペクトルであることがわかる。このことから，(a)のスパイク状シグナルはSERS効果によるMGのラマンバンドと帰属できた。

図2(b)を用いて金ナノネックレスの表面増強度を算出した。すなわち，金ナノネックレスに吸着させたMGのラマンスペクトルと，MGのみのラマンスペクトルの強度比をとり，増強度を算出した。その結果，増強度は約 10^4 倍となった。

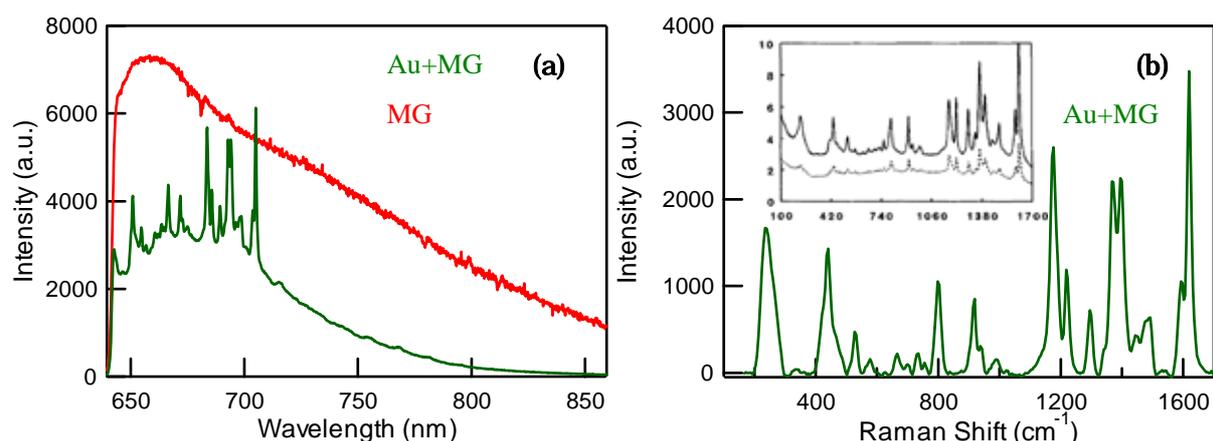


図2 . Malachite Green スペクトル(a)と Malachite Green ラマンスペクトル(b)
挿入図は文献値のラマンスペクトル

【参考文献】

- 1) K. Kneipp, H. Kneipp, and J. Kneipp, *Acc. Chem. Res.*, **39**, 443 (2006).
- 2) K. Saitow, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 3731 (2005).
- 3) H. B. Lueck, D. C. Daniel, and J. L. McHale, *J. Raman Spectrosc.* **23**, 363 (1993).