

表面増強ラマン散乱の明滅現象のプラズモン・励起波長依存性

(関学理工¹、産総研四国²)田中勇平¹、北濱康孝¹、伊藤民武²、尾崎幸洋¹

【序】銀ナノ粒子凝集体の凝集接点では、局在表面プラズモン (LSPR) によって高強度電場が誘起され、そこに吸着した分子からのラマン散乱光は著しく増強される。この表面増強ラマン散乱 (SERS) のラマン散乱効率通常に比べて $10^{11} \sim 10^{14}$ 倍に増加するため、単一分子レベルでの振動分光が可能となる。しかし、単一分子 SERS 分光の実用化のためには解明すべき現象がいくつかある。その一つとして SERS 光の明滅現象がある。この起源は SERS 活性サイト中の単一分子の揺らぎという説があるが、高濃度の試料溶液においても明滅現象が観測されていることから再考の必要が指摘されている [1]。さらに、明滅現象は SERS 増強度が大きい銀を用いると、金と比較して非常に頻繁に起き、スペクトル揺らぎの原因となり得る [1,2]。よって、明滅現象の機構解明は SERS の実用化・高効率化にとっても重要である。今回、SERS 明滅現象の機構解明のため、単一銀ナノ粒子凝集体に吸着したチアシアニンの SERS 光時間変化を顕微鏡下で観測し、明滅頻度とプラズモン・励起波長の関係を調べたので報告する。

【実験】 $4 \mu\text{M}$ チアシアニン色素 (NK-88) 水溶液、 1 mM NaCl 水溶液、銀ナノコロイド分散液を体積比 1:1:2 の割合で混合し、室温で 1 時間放置した。これにより、銀ナノ粒子凝集体の形成とそれに対する色素分子の吸着を行った。この混合液をスライドガラスにスピンコートし、 1 M NaCl 水溶液を滴下して銀ナノ粒子凝集体を基盤に定着させ、もう 1 枚のスライドガラスで挟んでサンプルとした。これにレーザー (458 nm 、 488 nm 、 514 nm) を照射し、顕微鏡下で単一銀ナノ粒子凝集体からチアシアニンの SERS スペクトルを測定した。同条件下において、高性能デジタル CCD カメラを用いて多数の銀ナノ粒子凝集体から SERS の明滅現象を観測し、それぞれの粒子の LSPR を測定した。

【結果と考察】図 1 は銀ナノ粒子凝集体に吸着したチアシアニンの SERS の顕微画像である (左から経時的に示す)。これら顕微画像から、チアシアニン分子の SERS の明滅現象が確認できる。また、これらの SERS 活性粒子からは固体状態のチアシアニンから得られる通常のラマンスペクトルと同じ形状の SERS が得られた。当研究室では単一銀ナノ粒子に吸着したローダミン分子の SERS の明滅に関して、そのプラズモン共鳴波長との関係が定性的に確認されている。したがって今回、高性能デジタル CCD カメラを用いて SERS 明滅頻度のプラズモン・励起波長依存性の定量的な測定を試みた。

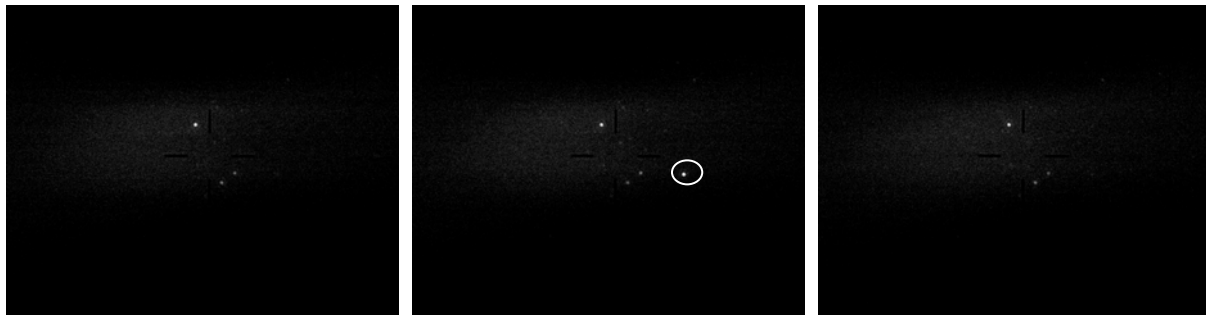


図1 チアシアニンが吸着した銀ナノ粒子凝集体の SERS の明滅

まず、SERS 明滅の動画を CCD カメラで撮影し、それぞれの SERS 活性粒子の輝度の経時変化を測定した。図 2 には、フィッティングした一次関数を差し引くことでベースライン補正した SERS 輝度の経時変化を示す。強度がある閾値以上になった状態を“on-state”、それ未満の状態を“off-state”とし、“on-state”の保持時間ごとに発生頻度をカウントした。その結果から作成した明滅のヒストグラムを図 3 に示す。得られたヒストグラムに減衰の指数関数をフィッティングし、その減衰定数を見積もった。この操作を多数の SERS 活性粒子について行い、それぞれの減衰定数と対応する SERS 活性粒子のプラズモン共鳴波長との関係をプロットして SERS の明滅現象のプラズモン・励起波長依存性を調べた。

当日は 458 nm、488 nm、514 nm の 3 つの励起波長についての測定結果を報告する予定である。

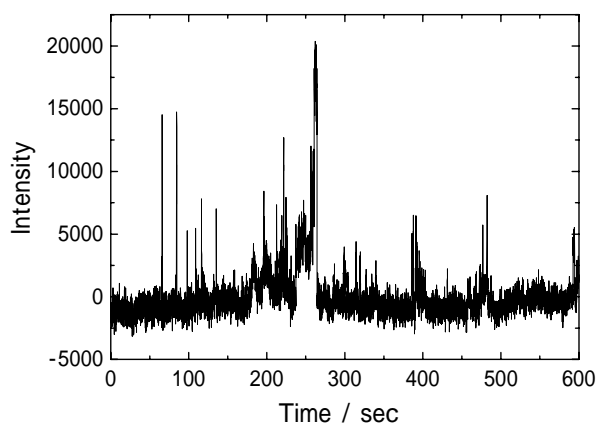


図2 SERS 輝度の経時変化

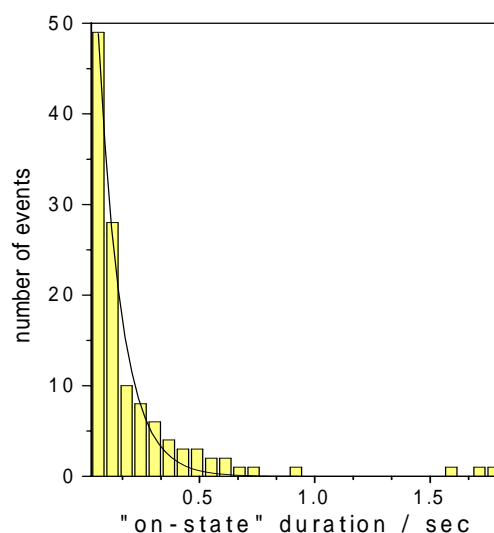


図3 “on-state”の分布ヒストグラム

【参考文献】

- [1] 北濱康孝、田中勇平、伊藤民武、石川満、尾崎幸洋、第二回分子科学討論会 (2008)、2D12
- [2] Xiao X. Han, Yasutaka Kitahama, Tamitake Itoh, Chun X. Wang, Bing Zhao, Yukihiro Ozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, submitted.