

パワー則を用いた定量的評価による  
表面増強ラマン散乱の明滅メカニズムの解明

(関学大院<sup>1</sup>、産総研四国<sup>2</sup>)

○田中勇平<sup>1</sup>、北濱康孝<sup>1,2</sup>、伊藤民武<sup>2</sup>、尾崎幸洋<sup>1</sup>

【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共鳴 (LSPR) によって高強度電場が誘起され、この増強電場 (ホットサイト) の中に存在する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) の散乱効率は通常に比べて最大 $\sim 10^{16}$ 倍増強されるため、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分光の実用化にはいくつか解明すべき現象があり、その一つにSERS光の明滅現象がある。この現象は分子が熱運動によりホットサイトへランダムに出入りすることに起因すると考えられている [1]。また、蛍光分子及び量子ドット(QD)の発光の明滅と同様、単一測定の状態証拠の一つと考えられているが再考の必要も指摘されている [2]。さらに、明滅現象はSERS増強度が大きい銀を用いる場合、金と比較して非常に頻繁に起き、スペクトル揺らぎを引き起こす。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に向け、単一銀ナノ粒子凝集体に吸着したチアシアニン分子のSERS輝度時間変化を顕微鏡下で観測し、パワー則による定量的解析を行った。また、同解析法により、明滅頻度のプラズモン・励起波長依存性を調べたので報告する。

【実験】 $4\ \mu\text{M}$  チアシアニン水溶液、 $1\ \text{mM}$  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コートし、 $1\ \text{M}$  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、514 nm) を照射し、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、デジタル CCD カメラで複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 スペクトルを測定した。

【結果と考察】明滅している 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 スペクトルが得られた。また、図 1 は SERS 輝度の経時変化を示しており、SERS が頻繁に明滅していることが分かる。図 1 に関して、SERS 輝度がある閾値以上になった状態を “on-time”、それ未満の状態を “off-time” と定義し、それらの保持時間  $t$  ごと

に発生回数をカウントし、確率分布  $P(t)$  を算出した。得られた確率分布を“指数関数付きパワー則”で解析し、冪乗パラメータ  $\alpha$  を見積もった。

図2は on, off-time それぞれの確率分布を両対数グラフで示したものである。SERS 明滅において、on-time 確率分布は直線であるのに対し、off-time では減衰しているのが分かる。一方、QD の明滅では、off-time が直線で、on-time では減衰する逆の結果が観測されている[3]。SERS 光は標的分子がホットサイトへ吸着したとき on-time となるが、QD の蛍光は励起電子が表面準位にトラップされたときに光イオン化して off-time となる。SERS と QD の解析結果が逆になったのは、この発現機構の相違によると考えられる。また QD の場合、冪乗則からのずれは表面トラップ準位に励起電子が捕捉されて拡散が遅くなること、及び明暗状態間のエネルギー障壁に起因すると考えられている[4]。よって SERS の場合も同様に、ホットサイト内外でのエネルギー障壁の存在が示唆される。

また、図3はSERS明状態における冪乗パラメータ  $\alpha_{on}$  のプラズモン・励起波長依存性を示している。図より、銀ナノ粒子凝集体のLSPR波長とラマン励起波長が一致するとき、冪乗パラメータが最大になる傾向が見出せる。当日は暗状態における冪乗パラメータに関する結果と併せて、SERS明滅の発現メカニズムについて考察する。

#### 【参照文献】

- [1] Y. Maruyama, et.al, *J. Phys. Chem. B*, **108**,673(2004)
- [2] S. R. Emory, et.al, *Faraday Discuss.* **132**, 249(2006)
- [3] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, et.al, *Phys. Rev. B*, **63**, 205316(2001)
- [4] J. Tang and R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **123**, 054705(2005)

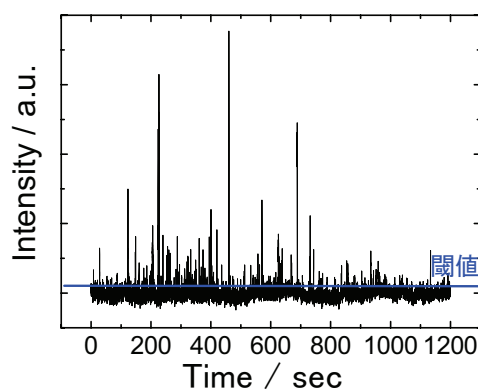


図1 単一銀ナノ粒子凝集体に吸着したチアシアニン分子からのSERS輝度の経時変化

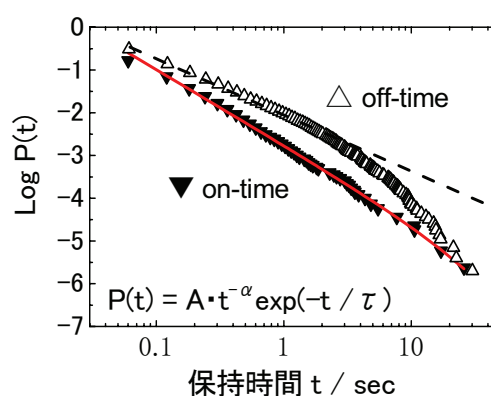


図2 SERS明滅現象における on, off-time の確率分布

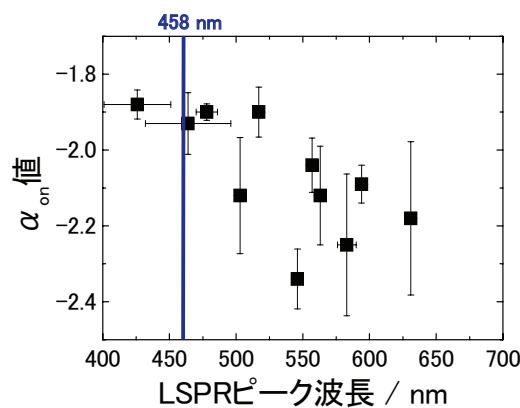


図3 SERS明状態の冪乗パラメータ  $\alpha_{on}$  のプラズモン・励起波長依存性 (458 nm励起)