

金ナノ構造体の表面増強効果を用いた 単一分子共鳴ラマンスペクトルの観測とその検証

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

【序】金や銀などの貴金属ナノ粒子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。この現象は表面増強効果と呼ばれ、表面増強効果を利用したラマン散乱を表面増強ラマン散乱 (SERS) という¹⁾。表面増強効果には、以下の特徴がある。1) 増強度は表面への分子の吸着状態に大きく左右される。2) 滑らかな表面に比べ、ナノ粒子の接合部や、シャープな凹凸部で大きな増強効果が得られる。

我々は超臨界流体中でパルスレーザーアブレーションを行い、金属や半導体の新規ナノ構造体を創製する手法を開発した²⁾⁴⁾。この方法は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構造体を創製できる。昨年、金のパルスレーザーアブレーションで行い、金ナノ球・金ナノネットワークの創製を報告した (図1)²⁾。これら生成物の特徴は、表面に保護剤や界面活性剤が付着してなく清浄で、また表面増強効果が大きい粒子接合部を多く有することである。本研究では、この金ナノ球を SERS 基板とし、Crystal Violet (CV) 分子の単一分子共鳴ラマンスペクトルを観測した。また、複数のバックグラウンド測定を行い、少数分子の分子共鳴ラマンスペクトルの検証を詳細に行った。

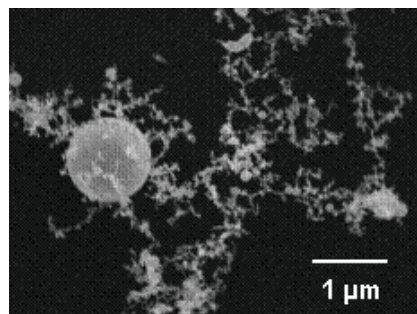


図1. 金ナノ球・金ナノネットワークのSEM像

【実験】高圧サンプルセル中に純金プレートとガラス基板を入れ、そこに CO₂ を温度 37.1 °C ($T_r=T/T_c=1.02$), 圧力 4.29 MPa の条件で充填した。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、金ナノ球を創製した。金ナノ球は超臨界流体中でガラス基板上に堆積し、これを大気中に取り出し SERS 基板とした。なお、金ナノ球は特殊なコーティングによりガラス基板上に固定されている。

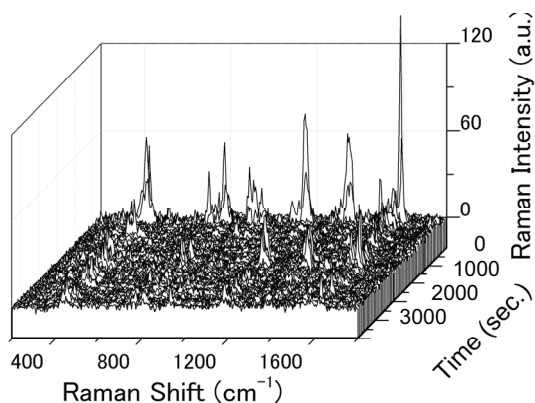


図2. CV分子のSERSスペクトル強度の時間変化測定

スペクトルは共焦点顕微ラマン分光装置を用い測定した。光源は He-Ne レーザー (632.8 nm, 3.2 μW/μm², φ=1 μm) を用いた。SERS 基板は、自作の薄型マイクロフローセル内に設置し、そこに CV 溶液 (溶媒: Methanol, 濃度: 4.5×10^{-8} mol/l) を流速 40 μl/min. で流した。なお、測定視野内には、直径約 1 μm の単一金ナノ球が存在する条件にした。スペクトルは、SERS 測定その他、3種のバックグラウンドも別途測定した。

【結果と考察】 図2は SERS スペクトルである。個々のスペクトルの測定時間は、1 秒である。得られたスペクトルの形状は既報の CV スペクトルと一致していた。以上より、CV のラマン強度が時間により変化し、スペクトルが消失・出現を繰り返していることがわかる。図3(a)は、図2の ring deformation mode (442 cm^{-1}) における強度の時間変化である。このデータのノイズならびに揺らぎを検討する為、3種のバックグラウンド測定を行った。その結果が図3(b)(c)(d)である。それぞれ(b)金ナノ球と溶媒、(c)CV と溶媒、(d)溶媒のみの信号の時間変化であり、(a)と同じ波数で測定している。この結果、CV スペクトルが出現した際の図3(a)の強度は、(b)-(d)の強度の時間変化に比べて数桁大きいことがわかる。また、(b)-(d)の強度変化は、 ± 1 カウント以下であり、揺らぎも(a)より数桁小さい。

SERS スペクトルの消失・出現を定量的に考察する為、ラマン強度の時間変化をヒストグラムで解析した。図4は、図3(a)のラマン強度を0.5 カウントごとに分割し、その頻度をヒストグラムで表した結果である。この結果から、ヒストグラムがいくつかの離散化した分布を持っていることがわかる。青い実線は、この結果をガウス関数でフィッティングしたものである。最も頻度が大きい分布を0個と考え、それ以降の離散化した分布は少数分子からのラマン散乱

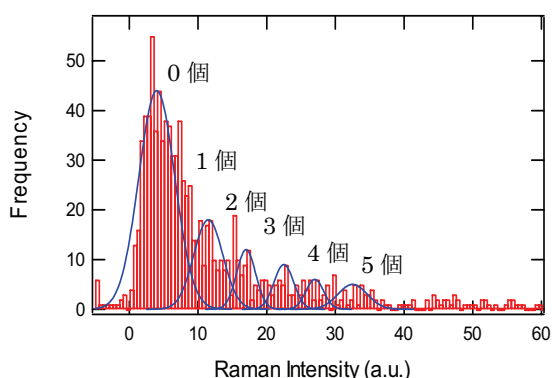


図4. ラマン強度のヒストグラム解析

【参考文献】

- 1) K. Kneipp, H. Kneipp, and J. Kneipp, *Acc. Chem. Res.*, **39**, 443 (2006).
- 2) K. Saitow, T. Yamamura, T. Minami, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 18340 (2008).
- 3) K. Saitow, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 3731 (2005).
- 4) K. Saitow, T. Yamamura, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 8465 (2009).

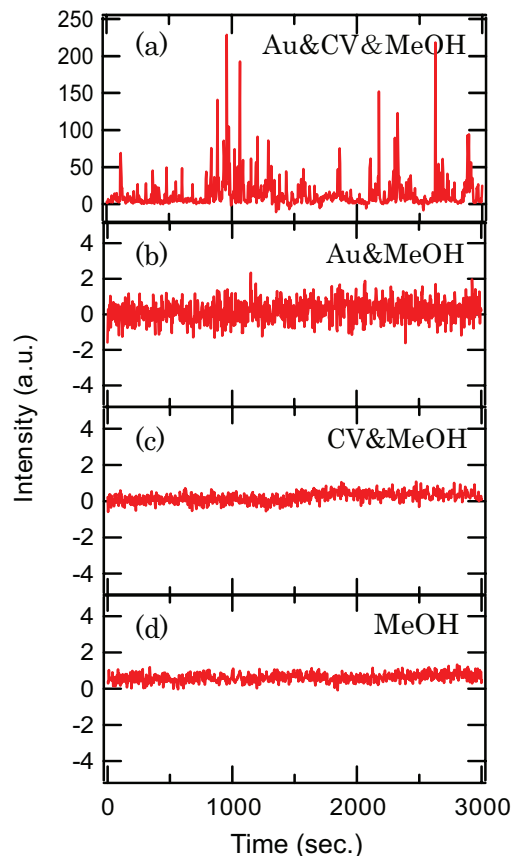


図3. 時間変化測定(a)金ナノ球とCV・溶媒、(b)金ナノ球と溶媒、(c)CVと溶媒、(d)溶媒のみの時間変化

であると帰属した。スペクトルで見ても、確かに分子数1個以上の離散化したバンドでCVのスペクトル形状が確認できた。溶液の濃度より測定体積中のCV分子数を算出すると、約6.7個であった。以上の結果から、金ナノ球のSERS効果を用いて単一分子や少数分子の共鳴ラマン散乱を観測し、検証を行うことができた。