

3D12

ラマン／ハイパーラマン散乱同時測定による新しい超解像振動分光イメージング法の開発と二酸化チタン微粒子への応用

(東大院・理*、NCTU分子科学研究所**)

○松崎維信*、島田林太郎*、濱口宏夫**

【序】顕微ラマン分光法は、サンプルに関して振動分光法に基づく詳細な情報が前処理不要な非侵襲測定により得られることから、生細胞の研究を初めとする様々な場面において強力な実験手法となっている。しかし、顕微ラマン分光法の空間分解能は励起光の回折限界による制約を受けており、典型的な近赤外励起の顕微ラマン分光計の場合、せいぜい400 nm程度の空間分解能しか有していない。本研究では、ラマン散乱とハイパーラマン散乱を組み合わせることにより、回折限界を超えた高い空間分解能を持つ新しい超解像振動分光イメージング法の開発を目指した。

【原理】線形光学過程であるラマン散乱の強度は電場強度の1乗、2次の非線形光学過程であるハイパーラマン散乱の強度は電場強度の2乗に比例する。従って、マッピングによってイメージを得た場合、ラマンイメージ $R(x, y)$ とハイパーラマンイメージ $H(x, y)$ は、数学的には

$$\begin{aligned}\chi(x, y) * I(x, y) &= R(x, y) \\ \chi(x, y) * I^2(x, y) &= H(x, y)\end{aligned}$$

と書ける。ここで、 $\chi(x, y)$ はサンプルの分布、 $I(x, y)$ はレーザースポットにおける励起光の電場強度分布、また*はコンボリューションを表す。 $R(x, y)$ と $H(x, y)$ は実験的に決定できるので、これらは2つの未知関数 $\chi(x, y)$ と $I(x, y)$ に関する連立方程式と見なすことができる。原理的には、この連立方程式を解くことにより、サンプルの形状 $\chi(x, y)$ を励起光の回折限界を超えた高い空間分解能で厳密に決定することができる。

【実験】実験には、新たに開発したラマン／ハイパーラマン顕微分光イメージング装置を用いた(図1)。光源はcwモード同期Ti: Sapphire発振器 (Spectra Physics, Tsunami) で、中心波長は755 nm、繰り返しは82 MHz、パルス幅は3 psである。光源からの光をフィルターで減光した後、対物レンズ (40x、NA 1.30) でサンプル上に集光することで、励起光とした。集光位置ではラマン散乱およびハイパーラマン散乱が同時に起こる。生じたラマンおよびハイパーラマン散乱光は同じ対物レンズで集められた後、各々別の分光器で分散され、別のCCDカメラで検出される。サンプルはピエゾステージ上に設置してあり、サンプルを動かして

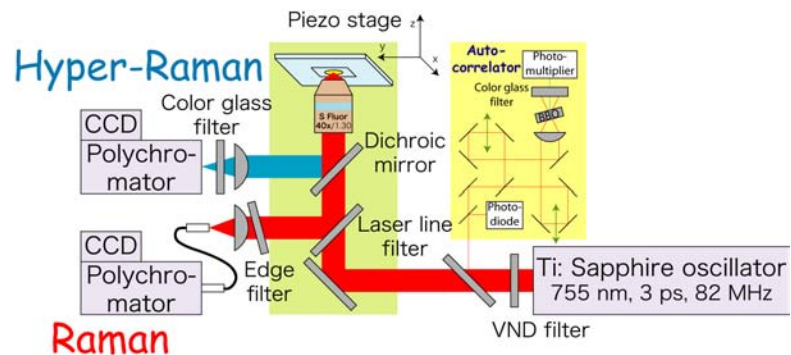


図1 ラマン／ハイパーラマン顕微分光イメージング装置

マッピングを行うことにより、分光イメージを得ることができる。サンプルの移動および2台のCCDカメラの露光はすべて同期しており、ラマンイメージおよびハイパーラマンイメージを同時に取得することができる。

サンプルは、市販のアナターゼ型二酸化チタン微粒子を前処理することなくそのまま用いた。サンプルをピエゾステージによりx方向およびy方向に100 nm間隔でそれぞれ20ステップずつ動かし、各位置でのラマンおよびハイパーラマンスペクトルを取得することにより、ラマンおよびハイパーラマンイメージを得た。サンプル位置での励起光強度は20 mWで、サンプル上の各位置での露光時間は5秒であった。

【結果と考察】 図2(a)(b)はアナターゼ型

二酸化チタンのラマンおよびハイパーラマンスペクトルである。アナターゼ型二酸化チタンの結晶構造には反転対称性があるため、ラマン散乱およびハイパーラマン散乱で検出される格子振動のモードには相互禁制が成り立っている。ラマンスペクトルの 144 cm^{-1} のバンド、またハイパーラマンスペクトルの 844 cm^{-1} のバンドを用いてマッピングを行うことにより、図3(a)(b)のようなラマンおよびハイパーラマンイメージが得られた。ハイパーラマン散乱は2次の非線形光学過程であるため、ハイパーラマンイメージはラマンイメージよりも高い空間分解能を有している。ラマン散乱とハイパーラマン散乱の電場強度依存性の違いに基づき、これらのイメージを上述のように数学的に解析することにより求めたのが、図3(c)の超解像イメージである。ラマンイメージとハイパーラマンイメージを組み合わせることで解析することにより、空間分解能が飛躍的に上がっていることが分かる。

今後は標準サンプルの測定などを通じて、実験的・理論的にこの手法による空間分解能向上の限界について考察する予定である。

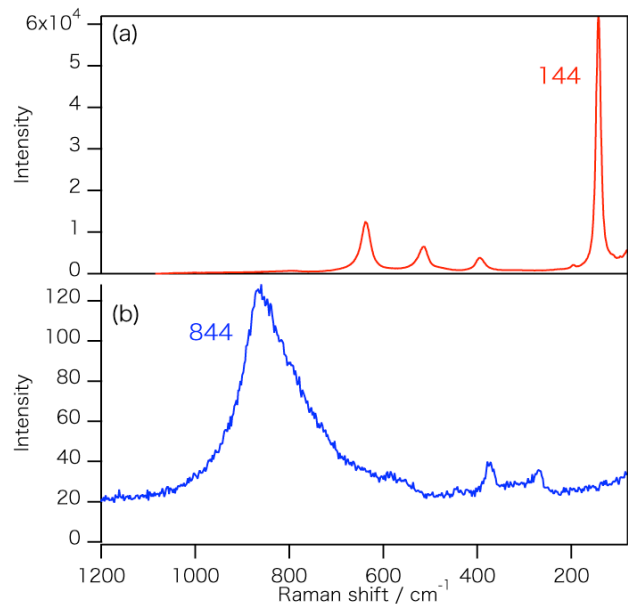


図2 アナターゼ型二酸化チタンの
(a)ラマンスペクトル、および
(b)ハイパーラマンスペクトル

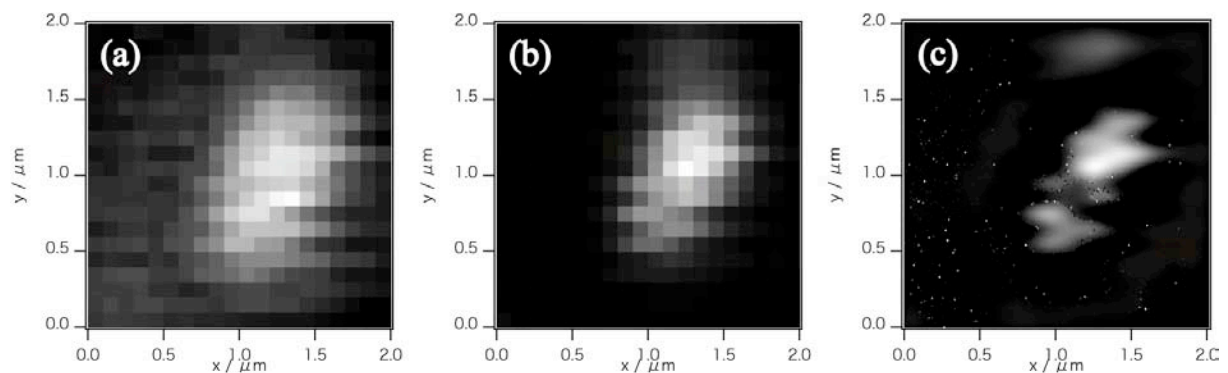


図3 アナターゼ型二酸化チタン微粒子の(a)ラマンイメージ (144 cm^{-1})、
(b)ハイパーラマンイメージ (844 cm^{-1})、および(c)超解像イメージ

3D13

金ナノ構造体のコヒーレント音響フォノンとプラズモンカップリング

(関学大理工・北大電子研*・九大院工[‡]) ○玉井尚登・王 莉・西島喜明*・上野貢生*・三澤弘明*・新留康朗[‡]

【はじめに】金や銀などの貴金属ナノ構造体の局在プラズモンは、表面増強ラマンやバイオセンシング、バイオイメージングなど様々な応用に適用されつつあり、多くの研究がなされてきた。特に局在プラズモンの共鳴周波数は、ナノ構造体同士の相互作用（プラズモンカップリング）によってシフトすることが知られており、Schultz らや Alivisatos らのグループは、金ナノ微粒子対のプラズモンバンドが孤立微粒子に対して示す共鳴周波数シフトをスケールリング因子（ギャップ間隔/微粒子の長さ）でプロットすると、微粒子サイズに関係無く指数関数的減衰を示すことを明らかにした[1,2]。一方 El-Sayed らは、電子ビームリソグラフィでギャップ間隔を制御した金ナノ微粒子を作製し、プラズモン共鳴周波数シフトおよび光励起によって生じたコヒーレント音響フォノンがユニバーサルなスケールリング則を示すことを示した[3]。しかしながら、コヒーレント音響フォノンに関してはスペクトル測定をしておらず、1点波長のみでのポンプ-プローブ測定であり、測定精度に問題が残っている。本研究では、種々の金ナノプレートを電子ビームリソグラフィで作製し、ギャップ間隔をナノメートル程度の間隔で制御すると共に、プラズモン同士のカップリングがプラズモン周波数とコヒーレント音響フォノンに及ぼす効果を、近赤外過渡吸収分光によりスペクトル変化として詳細に解析した。さらに、パルス間隔をコントロールしたダブルパルス励起により、コヒーレント音響フォノンの制御を試みたので報告する。

【実験】周期構造を持った金ナノ構造体は、石英基板上に電子ビームリソグラフィにより作製した。金の密着性を上げるために、あらかじめ石英基板上にクロムを蒸着した。一つのナノ構造が $150 \times 150 \times 15 \text{ nm}$ (Group I)、ないし $150 \times 150 \times 20 \text{ nm}$ のものをギャップ間隔が 0 nm から 11 nm 程度まで変化させたものでペア間の距離が 600 nm のもの (Group II)、ギャップ間隔が 20 nm でペア間の距離を 400 nm から 700 nm まで変化させたもの (Group III) を作製した。図1に典型的な金ナノ構造体の AFM 像を示す。各ペアは $30 \mu\text{m}$ の領域内に配置しており、全ての測定を顕微分光学的に行った。フェムト秒近赤外過渡吸収分光は、増幅した Ti:Sapphire レーザーを用いて行った。プラズモンバンドのスペクトルは、偏光した近赤外白色光を用いて測定した。また、近赤外過渡吸収スペクトルから、ブリーチングのピーク波長シフトを時間の関数として解析した。

【結果と考察】金ナノプレートの対角線方向 ($+45^\circ$) で測定したプラズモンスペクトルは、プラズモン同士のカップリングにより single に比べペアの方が長波長側にバンドをもつ。図2に金ナノ構造体 (Group II) のプラズモンバンドがギャップ間隔の短縮と共に長波長シフトする様子を示す。このスペクトル変化の解析から、プラズモンの共鳴周波数はユニバーサルなスケールリング則が成立していることがわかった。一方、Group III の金ナノ構造体は、ペア間の相互作用により複雑なプラズモンバンドの変化を示した。

これらの金ナノ構造体を光励起すると、電子-電子散乱、電子-フォノンカップリングを通じコヒーレント音響フォノンが励起され、過渡吸収ダイナミクスに振動構造が観測される。近

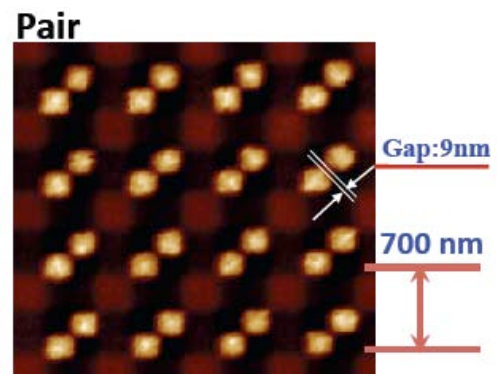


Fig. 1. AFM image of gold nano-plates (single; $150 \times 150 \times 15 \text{ nm}$) prepared by electron-beam lithography (Group I).

赤外過渡吸収スペクトルの詳細な解析から、ブリーチングピーク波長が $\pm 5 \sim 10 \text{ nm}$ 程度振動しており、格子の伸縮によるナノプレートサイズの变化が、スペクトル変化とダイナミクスの振動の要因である。さらに、スペクトルシフトから、格子の伸縮は $\pm 1\%$ 程度であることがわかった[4]。さらにこれらの振動周期は、ペアのギャップ間隔に依存せず全て同じであり、プラズモン同士のカップリングはコヒーレント音響フォノンに何ら影響を与えていないことが明らかとなった。El-Sayedらは、プラズモンカップリングによって格子の軟化が起こっていると解釈したが、その容様な事は起こっていない事を実験的に示した。

一方、発生したコヒーレント音響フォノンを、第2のパルスによって誘起された音響フォノンにより destructive な干渉を起こしてやれば、音響フォノンを制御する事が可能である(図3)。図4は $\Delta\tau$ だけダブルパルスの時間差を制御した場合にブリーチング波長の振動が変化の様子を示す。 $\Delta\tau = 40 \text{ ps}$ の場合にコヒーレント音響フォノンの振動振幅をほぼゼロとすることが可能であり、音響フォノンをダブルパルスで制御することができた(図4)。

【参考文献】

- 1) K.-H. Su, Q.-H. Wei, and X. Zhang, J. J. Mock, D. R. Smith, and S. Schultz, *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 1087.
- 2) Björn M. Reinhard, Merek Siu, Harish Agarwal, A. Paul Alivisatos, and Jan Liphardt, *Nano Lett.*, **2005**, *5*, 2246.
- 3) Prashant K. Jain, Wenyu Huang, and Mostafa A. El-Sayed, *Nano Lett.*, **2007**, *7*, 2080; Wenyu Huang, Wei Qian, Prashant K. Jain, and Mostafa A. El-Sayed., *Nano Lett.*, **2007**, *7*, 3227.
- 4) L. Wang, Y. Nishijima, K. Ueno, H. Misawa, and N. Tamai, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *95*, 53116.

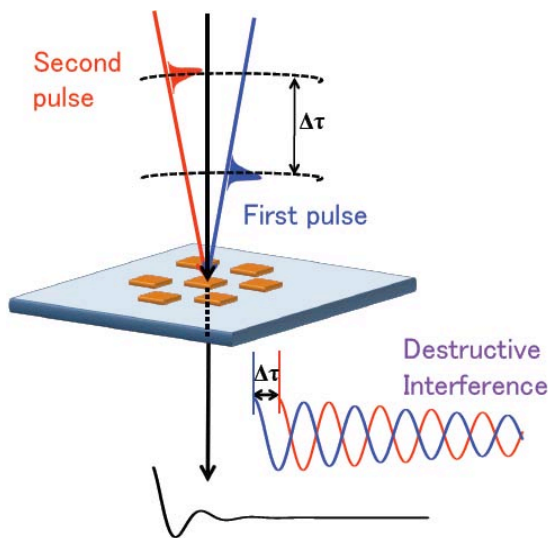


Fig. 3. Schematic illustration of the control of coherent acoustic phonon vibration.

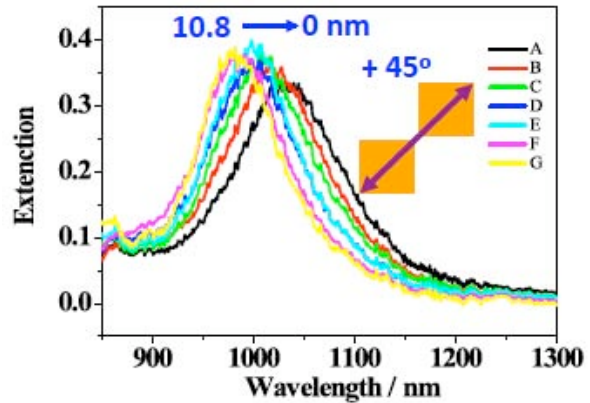


Fig. 2. Extinction spectra of plasmonic gold nanoplate pairs (Group I).

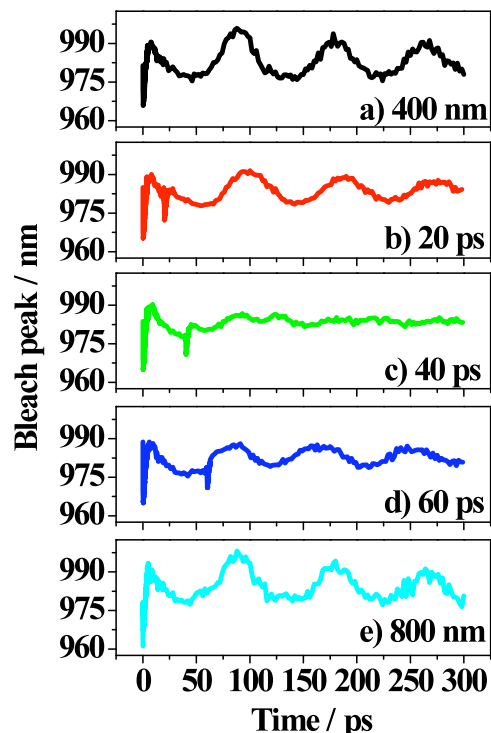


Fig. 4. Oscillation of bleaching peaks of periodic pair gold nanoplates with 10 nm nanogap and 600 nm separation by the excitation of only one pulse (a) 400 nm and (e) 800 nm, and two pulses with different delays (b) 20 ps, (c) 40 ps, and (d) 60 ps.

エキシマー発光の単一銀ナノキューブによる プラズモン共鳴増強効果

(愛媛大院理工¹、ENS カシヤン²、名大院工³)○ 朝日 剛¹、安國良平¹、岡崎 健一²、大木 信²、鳥本 司²

【序】金属ナノ粒子の近傍に蛍光分子がある場合、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) による局所電場増強効果によって蛍光強度が増大することが知られている。[1-3]しかし従来の多くの研究では、LSPR バンドが分子の吸収と発光の両方のバンドと重なるため、蛍光増強増大の要因である吸収と発光過程に対する LSPR 効果を区別して議論することが困難であった。そこで我々は、吸収と発光ピークのストークスシフトが大きなエキシマー発光に着目し、単一ナノ粒子分光により蛍光増強の機構を検討してきた。[4]本発表では銀ナノキューブ(SNC)によるペリレンジイミド(PDI)のエキシマー蛍光増強効果について調べた結果を報告する。既に報告している球形金ナノ粒子の場合との比較も含め、LSPR バンドと吸収・発光スペクトルの重なりと蛍光増強の関係を考察する。

【試料】銀ナノキューブは塩酸、ポリビニルピロリドン存在下、140℃のエチレングリコール中で硝酸銀を還元することにより作製した。[4] SEM 観察から一辺が 100 nm から 200 nm のサイズであった。SNC エタノール分散液の希釈溶液をガラス基板上にスピコートし、溶媒を乾燥させた後、PDI を真空蒸着し、銀ナノキューブ-PDI 複合薄膜を作製した。PDI の膜厚は約 20 nm とした。図 1 に作製した試料の AFM 像を示す。

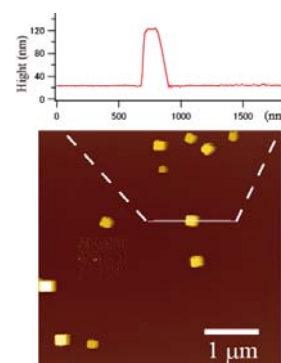


Fig. 1 AFM image of a SNC-PDI composite film

【結果と考察】

共焦点顕微光散乱分光装置によって単一 SNC の光散乱スペクトルを測定した結果、400 nm から 800 nm にかけてブロードなピークを持つ LSPR バンドが観測され、サイズの違いによりピーク波長やスペクトル形状が粒子毎に大きく異なった。

ナノ粒子による蛍光増強を調べるために、共焦点顕微蛍光分光により、試料基板上的銀ナノキューブを含む直径 1.1 μm のスポットと銀ナノキューブのないスポットの蛍光スペクトルとその強度を比較した。その結果の一例を図 2 に示す。銀ナノキューブの存在する領域からの蛍光強度の増大が観測された。ナノ粒子の周辺 10 nm が増強電場の影響を受けると仮定した場合、一辺約 120 nm の銀ナノキューブでは 40 ~ 50 倍蛍光強度が増大し、直径 100 nm の球形金ナノ粒子に比べ約 2 倍大きな増強効果が示された。

多数の単一 SNC の測定結果から、増強蛍光スペクトルの形状が粒子の LSPR 光散乱スペクトルに依存して変化することが見出された。図 3 に示すように、LSPR バンドが長波長に位置する粒子ほどその近傍からの蛍光スペクトルが長波長にシフトする傾向がある。このことは、ここで観測された蛍光の増強が LSPR による発光遷移確率の増大によるものであることを強く示唆している。発表では、蛍光寿命の測定結果についても合わせて報告し、SNC による蛍光増強の機構を議論する。

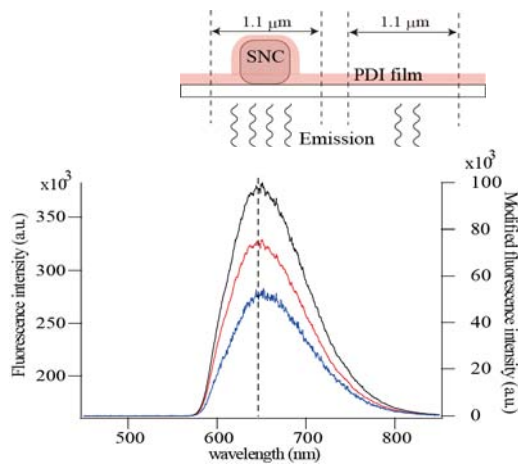


Fig. 2 Fluorescence spectra obtained from the area with (black) and without (red) single SNC in a SNC-PDI composite film PDI film and the difference spectrum (blue).

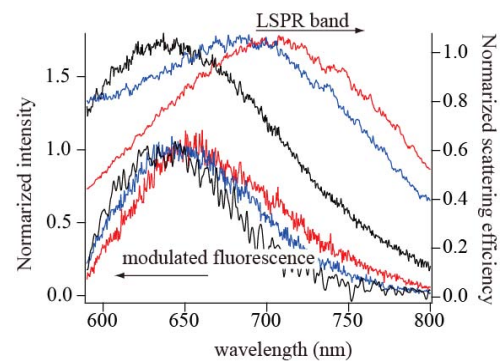


Fig. 2 Fluorescence spectra modulated by single SNC's and light scattering spectra of the corresponding nanoparticles

参考文献

- 1 J. R. Lacowicz, *Anal Biochem.*, 337, 171 (2005).
- 2 E. Fort, S. Grésillon, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41, 013001 (2008).
- 3 Y. Chen, K. Munechika, D. S. Ginger, *Nanolett.* 7, 690 (2007)
- 4 G. Laurent, T. Asahi, *Chem. Lett.*, 38, 332 (2009)

新奇的な金ナノ粒子-デンドロン複合体の創製とプラズモン誘起電子移動

(鹿児島大院理工¹, 九大院工²) Kwati Leonard¹, ○蔵脇淳一¹, 岡村浩昭¹,
秋山 毅², 山田 淳²

【緒言】我々は、機能性金ナノ粒子の簡便な合成法の開発ならびに金ナノ粒子(AuNP)複合体系でのプラズモン誘起の光化学反応の機構解明を目的とした分光研究を進めている。現在よく用いられている金ナノ粒子の合成法の一つに、界面活性剤などの分散安定剤の存在下で、塩化金酸イオンなどの金イオンを還元剤と反応させる方法がある。得られた金ナノ粒子はその後、金と結合するチオール末端を有する表面修飾剤を添加することによって機能が付与され、さまざまな用途に用いられる。このとき、界面活性剤や過剰な還元剤などの不要な成分を取り除くため、超遠心分離などの精製操作が必要とされる。我々が開発したジヒドロキシ脂肪酸由来の樹状分子デンドロン(Fig. 1 参照)は、カルボン酸末端側にチオール基を導入した表面修飾剤が、金ナノ粒子合成の分散・安定化剤として有効であるのみならず、NaBH₄のような還元剤を用いることなく、デンドロン自身が有する還元力でもって Au, Ag のナノ粒子やナノロッドが生成することを初めて見出した。さらにはチオフェノール基を有するデンドロンを用いた際には、還元剤や界面活性剤を追加することなく、室温で安定な金ナノ粒子が得られることを見いだした。それらのキャラクタリゼーションとその金・デンドロン複合体にピレン分子などの蛍光プローブを可溶化させた色素複合体系での分光測定実験の結果を報告する。

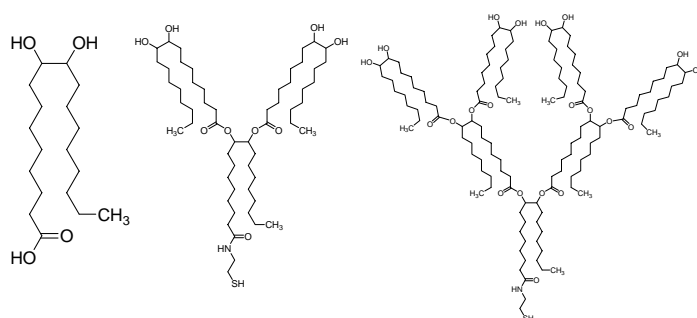
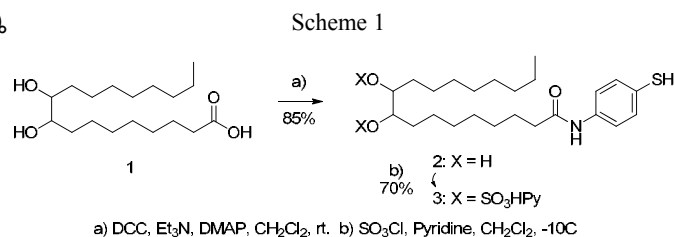


Fig. 1 Molecular Structures of Generation 1, Generation 2, Generation 3.

【実験】今回の実験で用いた還元性安定剤 2 および 3 は、オレイン酸から導かれるジヒドロキシ脂肪酸 1 から合成した (Scheme 1)。

化合物 1 を DCC で活性化したのち、4-アミノチオフェノールと反応させることで、チオフェノール末端を有する化合物 2 が得られた。これを、ピリ



ジン存在下、クロロスルホン酸で処理することで、ジオール部分をスルホン酸エステルへと変換した。反応混合物を濃縮し、シリカゲルショートカラムクロマトグラフで不溶物を除去することで、化合物 3 のピリジニウム塩をほぼ純粋なかたちで得た。

【結果と考察】 Fig. 2(a)に示すように、Generation 1,2,3(G₁,G₂,G₃)を用いて調製した Au ナノ水溶液 (G₁-AuNP, G₂-AuNP, G₃-AuNP) の吸収スペクトルは世代数の増加に伴い、それぞれピーク波長が 537, 547 そして 560 nm に長波長シフトするという結果が得られた。また、今回 AuNP を調製する際使用した超音波(周波数：38 kHz)の照射時間に Au ナノ粒子の生成が重要な因子であることを見出した(Fig. 2(b),(c))。この超音波照射により金ナノロッドを容易に創製することにも成功した。そして G₁-AuNP, G₂-AuNP, G₃-AuNP の試料の TEM 画像を測定し(Fig.3)、AuNP の粒径サイズを求めたところ、それぞれ 10.1±0.4 nm , 12±0.3 nm そして 15±0.4 nm であった。

Fig.4 に本系にピレン(Py)を可溶化させた際の Py の典型的な蛍光スペクトルを示す。金ナノ粒子が存在する系ではさらに蛍光強度の減少が観測され、Py から AuNP への電子移動に基づく蛍光消光が金ナノ粒子表面近傍で起こっていることを示唆している。そのことは Fig.5 から明らかなように、AuNP の生成量に伴い、Py が金ナノ粒子表面近傍に位置する確立が高まるため、蛍光の消光度合いが大きくなることから支持される。

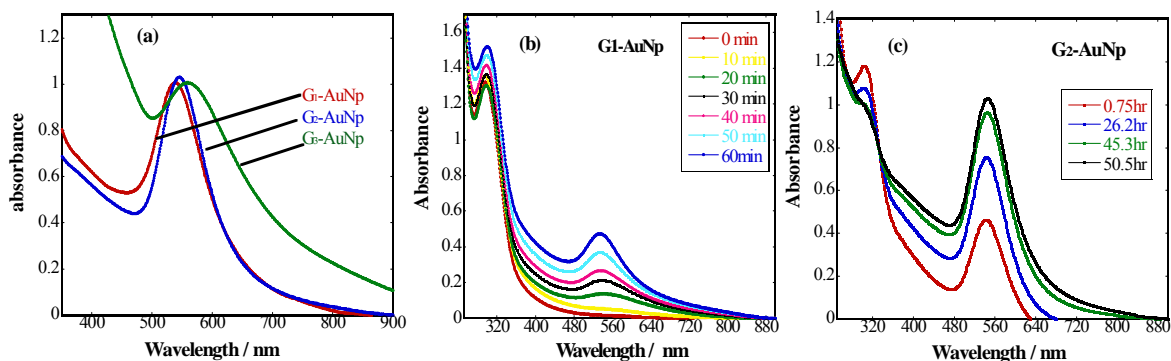


Fig.2 Absorption spectra of (a) G₁-AuNP, G₂-AuNP, and G₃-AuNP at a 1:1 molar ratio, (b) G₁-AuNP with increasing irradiation time (c) Age G₂-AuNP.

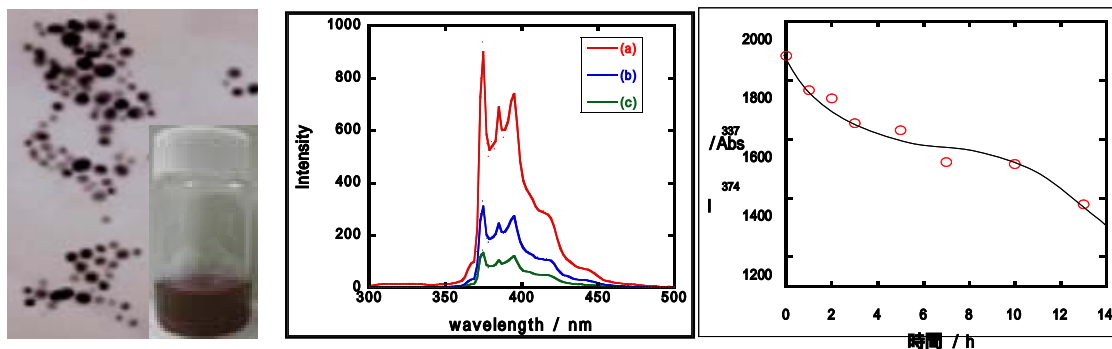


Fig. 3 TEM image of G₂-AuNP. Fig. 4 Fluorescence spectra of pyrene for G-AuNP systems. Fig. 5 Time dependence of fluorescence intensity of pyrene.

SERS 明滅現象に及ぼすプラズモン増強電磁場の影響

(関学・理工¹、産総研・四国²)○北濱 康孝¹、田中 勇平¹、伊藤 民武²、尾崎 幸洋¹

【序】表面増強ラマン散乱 (SERS) の散乱効率通常に比べて最大 10^{16} 倍増強されるため、単一分子レベルでの振動分光も可能となる。その原因は、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) によって銀ナノ粒子凝集体の凝集接点で増強電磁場が誘起され、この増強電磁場 (ホットサイト) の中に存在する分子からのラマン散乱効率が著しく増幅されることにある。この分子が熱運動によりホットサイトに入出入りすると SERS 明滅現象が起きると考えられる[1]。このように、明滅現象は単一分子あるいは単一量子ドットからの蛍光の場合のように[2]、単一分子測定の証拠と考えられているが、SERS の場合は単一ナノ粒子凝集体測定によるものとの意見もある[3]。また、明滅現象はスペクトル揺らぎや信号強度の低下を引き起こし、SERS の実用化・高効率化の観点からも、明滅現象の機構解明は重要である。今回、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 強度時間変化を冪乗則によって解析し、明滅頻度へのプラズモン増強電磁場の影響を調べた。

【実験】 $4\mu\text{M}$ チアシアニン水溶液、 1mM 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、銀ナノ粒子の凝集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、 1M 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, 514, 568nm; 17, 14, 11mW) 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】図 1 に 458nm の波長のレーザーで励起した SERS 強度の経時変化を示す。SERS が瞬間的に発光したり、長時間発光したり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, bright SERS”、それ未満の状態を“off, dark SERS”として、それらの状態が保持されたままの時間 t ごとに発生回数をカウントし、その確率分布 $P(t)$ を算出した。得られた確率分布を冪乗則、 $P(t) = At^\alpha$ で解析し、冪指数 α を見積もった。

励起波長に近いあるいは励起波長から離れた LSPR ピークを示す SERS 活性銀ナノ微粒子凝集体から得られた bright SERS の確率分布 $P_{\text{on}}(t)$ を図 2 に示す。

LSPR が励起波長に近い場合は SERS が長時間発光していることがよくあるが (図 1)、LSPR が励起波長から離れた場合はあまり見られない。このことにより、LSPR ピークが励起波長に近くなると、確率分布 $P_{\text{on}}(t)$ の対数プロットの直線の傾きが緩やかになり、冪指数 α_{on} が大きくなっている (図 2)。

一方、dark SERS の確率分布 $P_{\text{off}}(t)$ は逆の特徴を示す。すなわち、LSPR ピークが励起波長に近くなると、確率分布 $P_{\text{off}}(t)$ の対数プロットの直線 (ただし保持時間が長い領域では曲線となる[4]) の傾きが急になり、冪指数 α_{off} が小さくなる。この α_{on} と α_{off} の逆相関関係は励起波長を変えても成り立っており、それを図 3 に示す。図 3 では、LSPR ピークが励起波長に近くなるにつれて、右下から左上に点がプロットされることになる。ここで注目すべき点は、左上すなわち LSPR ピークが励起波長に近づき、プラズモン増強電磁場ポテンシャルが深くなった場合に、冪指数 $\alpha_{\text{on,off}}$ が共に -1.5 に接近することである。明暗状態保持時間の確率分布の冪乗則は、ランダムウォークの初到達時間の分布から導出できると考えられている。一次元ランダムウォークモデルでは冪指数は -1.5 と導出され、単一量子ドットからの蛍光明滅現象での冪指数もおおよそこれに近い値となる[2]。また、LSPR ピークが励起波長から離れて、プラズモン増強電磁場ポテンシャルが狭くなった場合の dark SERS の冪指数 α_{off} は -1 に近づく。これは二次元ランダムウォークモデルから導出される冪指数である[2]。

【参考文献】

- [1] Y. Maruyama, et al., *J. Phys. Chem. B* **108**, 673 (2004)
- [2] F. Cichos, et al., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **12**, 272 (2007)
- [3] S. R. Emory, et al., *Faraday Discuss.* **132**, 249 (2006)
- [4] Y. Kitahama, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 7457 (2010)

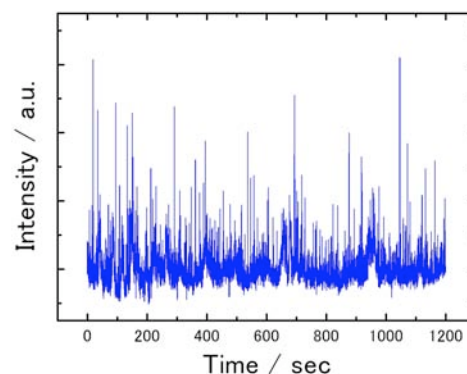


図 1 458nm レーザーで励起した SERS 強度の時間変化

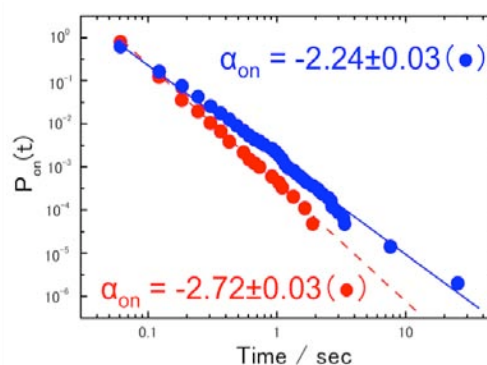


図 2 458nm レーザーで励起した LSPR ピーク 450nm (青) と 590nm (赤) の銀ナノ微粒子凝集体からの bright SERS 保持時間の確率分布

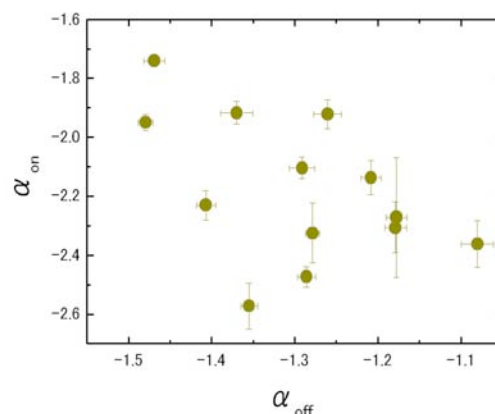


図 3 568nm レーザーで励起した bright SERS と dark SERS 保持時間の確率分布の冪指数