

2P063

レーザートラッピングした色素会合体の表面増強ラマン散乱における、 励起光及びトラッピングレーザーの偏光依存性

(関学大院理工^{*}, 産総研四国^{**}) ○柏原将人^{*}, 北濱康孝^{*}, 伊藤民武^{**}, 尾崎幸洋^{*}

[序論] 銀ナノ粒子凝集体に光を照射することで生じる局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) によって銀ナノ粒子表面上では電場が誘起される。さらに瓶ナノ粒子の凝集接点 (ホットサイト) ではより高強度電場が誘起され、そこに吸着した分子のラマン散乱光は通常に比べて最大 $10^{11} \sim 10^{14}$ 倍に増幅される (表面増強ラマン散乱 (SERS))。しかしながら、ホットサイトに標的分子を選択的に捕捉する方法はなく、特に銀表面とクーロン斥力で反発するアニオン性の分子からは塩を添加しないと再現性ある SERS スペクトルが測定できない (1)。また、分子の熱運動によって SERS 明滅現象を引き起こすこともありスペクトルの揺らぎを起こすことから、さまざまな分野への応用が難しくなっている。そこで本研究では、レーザートラップ法を用いて銀ナノ粒子凝集体を色素分子会合体の表面上につけることにより、SERS スペクトルの測定を行った。偏光近赤外レーザーを用いて銀ナノ微粒子凝集体を、マイクロメートルサイズの直線型の H 会合体の表面上に捕捉して、その凝集体と会合体の双極子の配向を制御することで得られた SERS スペクトル及び発光の検出とその強度変化に対する考察を行ったので報告する。

[実験] 今回の実験では図 1 のように目で見えるサイズの H 会合体 (50 μm 程度及び直線型の形状) を使用した。初めに、そのサイズの H 会合体を作成するために 50 μM チアカルボシアニンと 20 mM 塩化ナトリウム水溶液を 10:1 の体積比で混合し 2 日間暗室の常温で保存した。これにより、本実験に最適な H 会合体をより多く作成した。この作成した溶液とクエン酸還元法 (2) にて作成した銀ナノコロイド分散液を 1:1 の体積比で混合した。この混合液をスライドガラス上に滴下し、同じ大きさのス

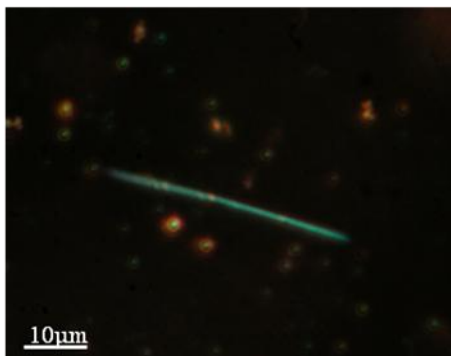


図 1. チアカルボシアニンから得られた H 会合体

ライドガラスで覆った。これに、Ar イオンレーザーの波長 458 nm のレーザー (レーザー光強度: $80\text{W}/\text{cm}^2$) とトラップ用の偏光近赤外レーザー (レーザー光強度: $12\text{MW}/\text{cm}^2$) を照射して SERS スペクトルを測定した。また、測定の手順としては、図 2-①のように銀ナノ粒子が溶液中でブラウン運動をしている状態から、②のようにトラッピング用の近赤外レーザーを照射することにより銀ナノ粒子を中心に捕捉し、最後に③のように H 会合体と銀ナノ粒子を同時に捕捉して励起光を照射して測定を行った。その時に、会合体の双極子と励起光・トラップ用近赤外光の偏光の向きが異なる 4 種類の条件で実験を行った。その条件別の凝集体を図 3 に示した。また、4 種類の条件での発光も測定した。

ライドガラスで覆った。これに、Ar イオンレーザーの波長 458 nm のレーザー (レーザー光強度: $80\text{W}/\text{cm}^2$) とトラップ用の偏光近赤外レーザー (レーザー光強度: $12\text{MW}/\text{cm}^2$) を照射して SERS スペクトルを測定した。また、測定の手順としては、図 2-①のように銀ナノ粒子が溶液中でブラウン運動をしている状態から、②のようにトラッピング用の近赤外レーザーを照射することにより銀ナノ粒子を中心に捕捉し、最後に③のように H 会合体と銀ナノ粒子を同時に捕捉して励起光を照射して測定を行った。その時に、会合体の双極子と励起光・トラップ用近赤外光の偏光の向きが異なる 4 種類の条件で実験を行った。その条件別の凝集体を図 3 に示した。また、4 種類の条件での発光も測定した。

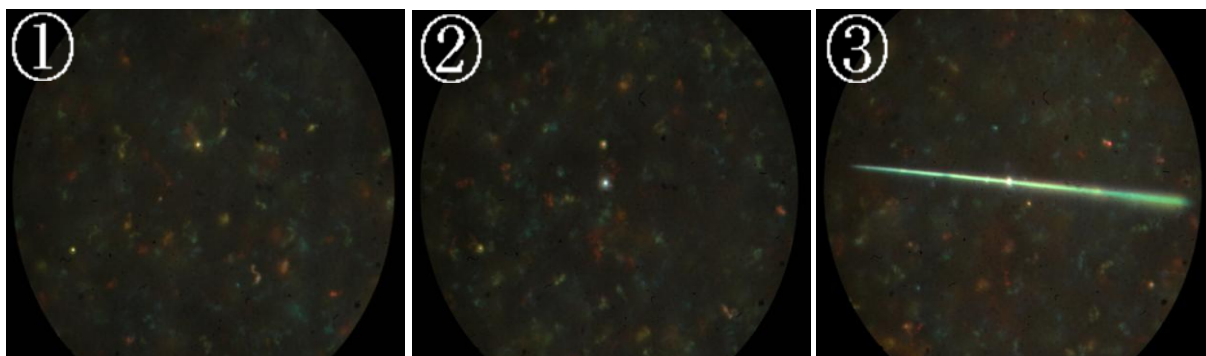


図 2. 測定手順

[結果・考察] これらの結果を以下に示す。図 3 と図 4 に示してある右上の丸数字がそれぞれのスペクトルに対応する。この結果から、スペクトルが検出されるものとそうでないものに分かれる。スペクトルが検出されたのは、H 会合体の双極子と励起光の偏光方向が一致した 0° の場合であり 90° の場合においては検出されていないことが分かる。これにより、SERRS の発現は標的分子の双極子の

方向に影響されると考えられる。また、励起光の波長を 514 nm で行った場合はどの条件においても、スペクトルが得られなかった。

発光においては、 458 nm 励起の場合にはどの条件でも H 会合体特有の発光が 700 nm 付近に大きく表れたが、 514 nm の場合は①と②の条件の場合には同様に大きな発光が見られたが、③と④の条件の時は発光の強度が小さくなることが分かった。このことに関する測定結果は当日において、報告する予定である。

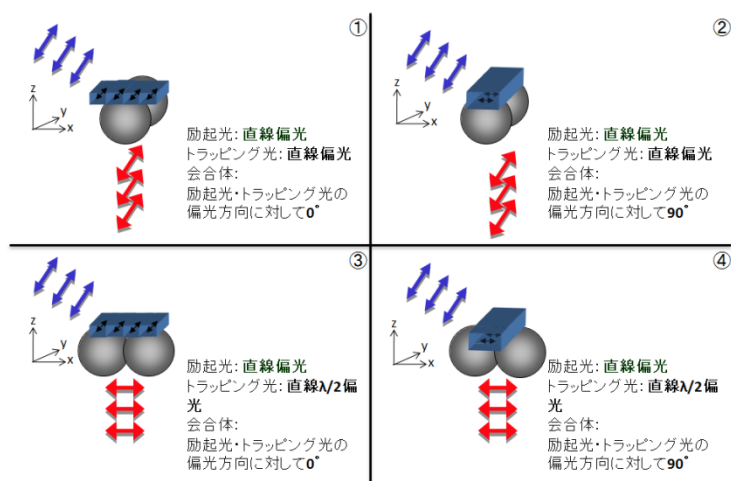


図 3. 4 種類の銀および H 会合体の凝集体

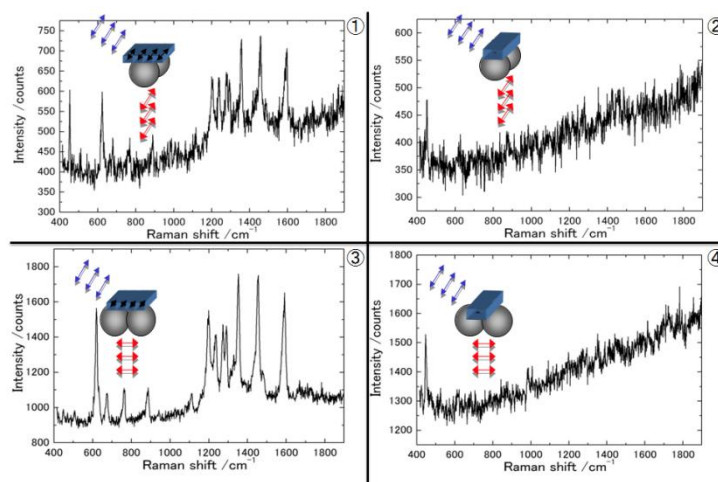


図 4. 図 3 と対応する SERS スペクトル

[参考文献]

- (1) Y. Kitahama, Y. Tanaka, T. Itoh, M. Ishikawa, Y. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **82** (2009) 1126
- (2) P. C. Lee, D. Meisel, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 3391