

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) の散乱効率は通常に比べて最大 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 of 証拠とされているが、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)

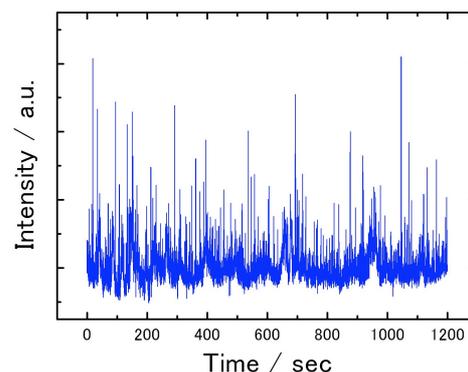


図 1 458nm レーザーで励起した SERS 強度の時間変化

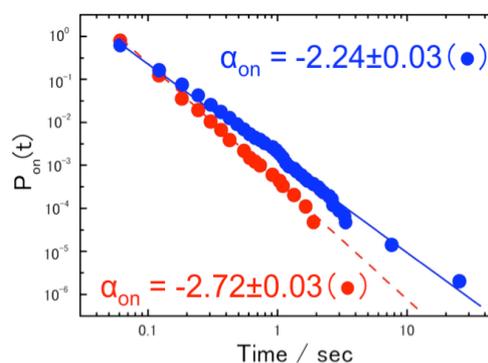


図 2 458nm レーザーで励起した LSPR ピーク 450nm (青) と 590nm (赤) の銀ナノ微粒子凝集体からの bright SERS 保持時間の確率分布

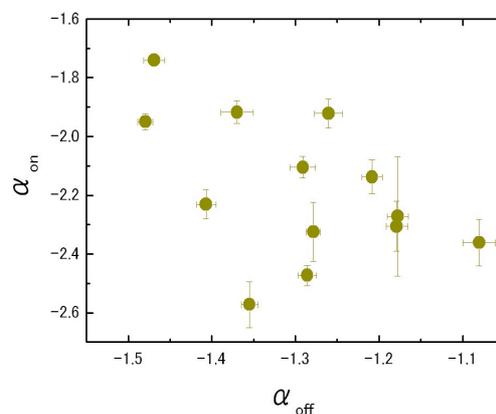


図 3 568nm レーザーで励起した bright SERS と dark SERS 保持時間の確率分布の冪指数