

1D16

## レーザートラッピングを用いた局在表面プラズモンによるラマン散乱と発光への影響

(関学大院理工<sup>\*</sup>、産総研四国<sup>\*\*</sup>) ○柏原将人<sup>\*</sup>、北濱康孝<sup>\*</sup>、伊藤民武<sup>\*\*</sup>、尾崎幸洋<sup>\*</sup>

**【序論】** 近年、表面増強ラマン散乱 (SERS) の研究が盛んである。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磁場が誘起される。さらに銀ナノ粒子の凝集接点 (ホットサイト) ではより高強度電磁場が誘起され、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。しかし、SERS には 2 つの大きな課題がある。(i) 分子の熱運動および銀表面とアニオン性の分子によるクーロン斥力の反発からスペクトルの揺らぎを起こす SERS 明滅現象<sup>(1)</sup>による再現性の悪さと(ii) ラマン散乱を増強したい場所を選べない選択性の欠如である。そこで、ラマン散乱を増強させたい場所にレーザートラッピングを使うことにより強制的に分子に銀ナノ粒子凝集体を接触させることで、課題解決を目指している。しかし、現時点で、この手法でラマン散乱の増強が確認できていない。そこで、同原理で増強がおこる発光に注目し、レーザートラッピング用のレーザー強度を変化させ、分子に銀ナノ粒子を接近させる距離が変化するとに発光の増強と減少が見られたので報告する。

**【実験】** 50  $\mu\text{M}$  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。この作成した溶液とクエン酸還元法<sup>(2)</sup>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もの(sample1)と銀ナノコロイド分散液の変わりに同じ割合の蒸留水を入れたもの(sample2)を用意した。このそれぞれの混合液をスライドガラス上に滴下し、同じ大きさのスライドガラスで覆った。これに、レーザートラップ用の近赤外レーザー(1064nm; 12

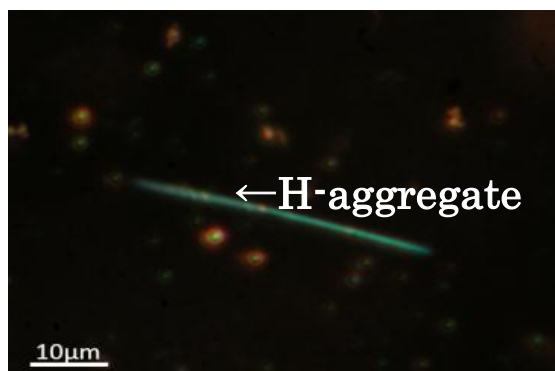


図 1.アニオン性チアカルボシアニンの H 会合体の暗視野像

MW/cm<sup>2</sup>、8 MW/cm<sup>2</sup>、6 MW/cm<sup>2</sup>)と励起用の波長 514 nm の Ar イオンレーザー、波長 568 nm の Kr イオンレーザー (100 W/cm<sup>2</sup>)を照射してそれぞれ測定を行った。また、LSPR 測定も行い局在表面プラズモンピークトップの位置を確認した。

**【結果・考察】** 図 2 に、近赤外レーザー強度に対する波長 700 nm 付近に現れた発光強度の変化を示す。これより近赤外レーザーのレーザー光強度が増加するにつれて銀ナノ粒子を含む H 会合体は、514 nm 励起の場合に発光強度が増加し、568 nm の場合には減少していくことが分かった。

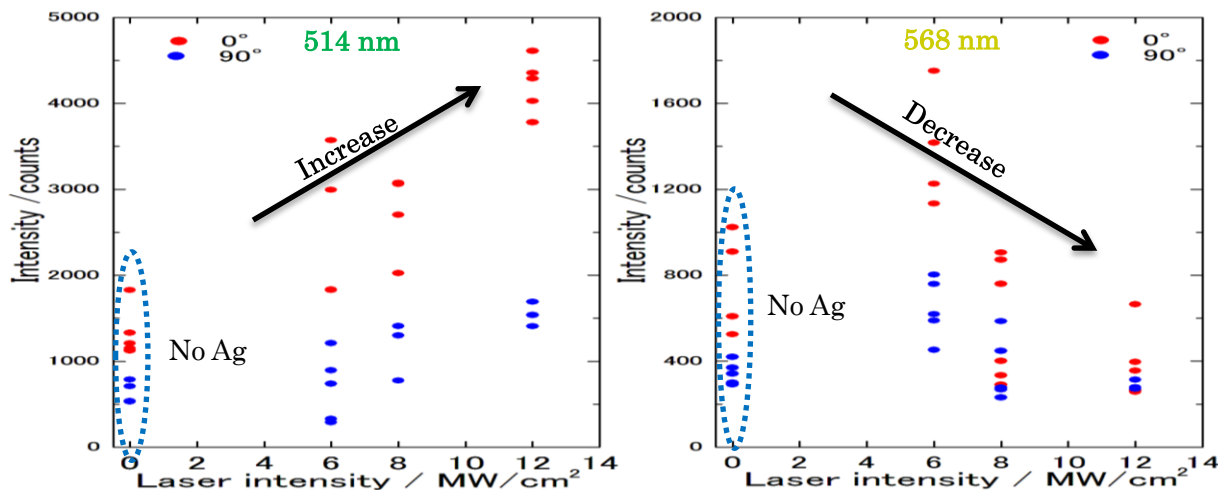


図 2. トラッピング用の近赤外レーザー強度変化に対する 700 nm 付近に現れる発光の強度

また、LSPR 測定のパークトップは 568 nm に近いところにある。図 3 に、514 nm に対する 568 nm の強度比のヒストグラムを示す。この結果、強度比はほぼ 1 以上となることが分かった。

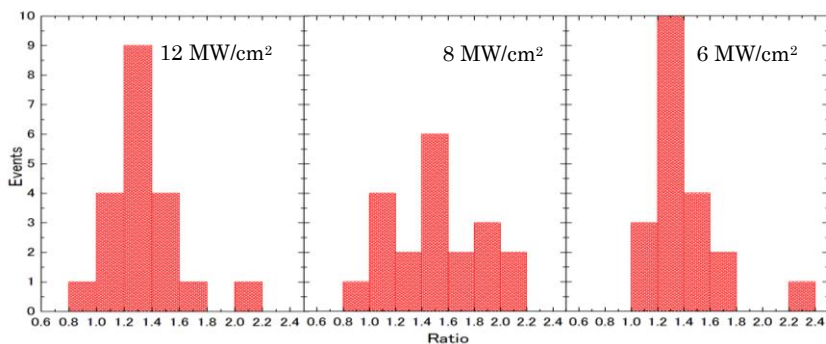


図 3. 514 nm に対する 568 nm の局在プラズモン共鳴の強度比

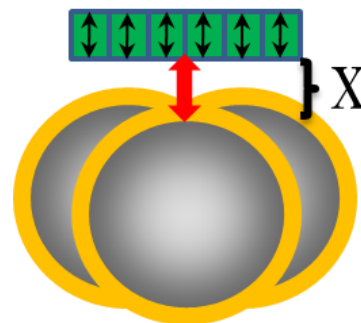


図 4. 分子と銀ナノ粒子凝集体との距離

これにより、可視励起光による光圧トラップポテンシャルは 568

nm の方が大きいと考えられ、H 会合体が銀ナノ粒子へより接近し、エネルギー移動による消光効果が強くなり 568 nm 励起の場合は発光強度の減少が見られたのではないかと考えている。一方 514 nm 励起の場合はエネルギー移動による消光効果よりも発光増強効果が大きかったため発光強度の増加が見られたのではないかと考えている。また、金ナノ粒子と半導体量子ドットとの距離に対する発光強度の関係<sup>(3)</sup>を参考にし、図 2 の結果から、514 nm 励起の場合は図 4 における距離 X が 24~11.7 nm、568 nm 励起の場合は 11.7~6.6 nm 付近に位置しているのではないかと考えられる。

#### [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
- (3) O. Kulakovich, N. Strekal, A. Yaroshevich, S. Maskevich, S. Gaponenko, I. Nabiev, U. Woggon, M. Artemyev, *Nano Lett.* **2** (2002) 1449