

## SERS 明滅現象の励起波長依存性

(関学大院・理工<sup>1</sup>、産総研・健康工学<sup>2</sup>)  
 北濱康孝<sup>1</sup>、榎垣愛<sup>1</sup>、伊藤民武<sup>2</sup>、尾崎幸洋<sup>1</sup>

## Excitation wavelength dependence of blinking SERS

(Kwansei Gakuin Univ.<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>)  
 Yasutaka Kitahama<sup>1</sup>, Ai Enogaki<sup>1</sup>, Tamitake Itoh<sup>2</sup>, Yukihiro Ozaki<sup>1</sup>

【序】表面増強ラマン散乱 (SERS) においては、局在表面プラズモン共鳴により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) 中に存在する分子からのラマン散乱効率が通常に比べて  $10^{12}$  倍にも増強されるため、単一分子レベルでの振動分光も可能となる。金属表面に吸着した分子がホットサイトに入出入りすることで SERS 明滅現象が起きると考えられる。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。我々は、SERS 明滅現象を、単一量子ドットの蛍光明滅現象の場合と同様に、冪乗則で解析すると、量子ドットの場合とは逆に[1]、SERS 暗状態で冪乗則からずれる事を見いだした[2]。今回、単一銀ナノ粒子凝集体に異なる濃度の水溶液から吸着したアニオン性チアシアニン分子の SERS 強度時間変化を様々な波長の励起光を用いて観測し、指数関数付き冪乗則で解析して、冪乗則からずれ始める減衰時間への影響を調べた。

【実験】チアシアニン水溶液 (10, 25 $\mu$ M)、NaCl 水溶液 (100mM)、銀ナノコロイド分散液を体積比 1:1:2 の割合で混合した。この混合液をスライドガラスにスピコートし、1M NaCl 水溶液を滴下して銀ナノ微粒子凝集体をガラス上に定着させ、もう一枚のスライドガラスで挟んで試料とした。これに励起レーザー光 ( $\lambda = 458, 514, 568$  nm) を照射し、単一銀ナノ微粒子凝集体からの SERS 強度の時間変化を測定した。

【結果と考察】 SERS が発現しない暗状態が続いた時間  $t$  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。その確率分布を両対数グラフにプロットしたのが図 1 である。これを指数関数付き冪乗則

$$P(t) = At^\alpha \exp(-t/\tau)$$

でフィットして冪指数  $\alpha$  と減衰時間  $\tau$  を求めると、長波長の光で励起した場合は  $\tau$  が長くなる事が分かった (図 2)。

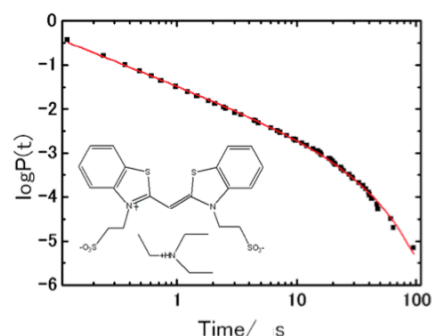


図 1 SERS 暗状態の確率分布とアニオン性チアシアニン分子

単一量子ドットの明滅現象と同様に[3]、冪乗則からのずれは吸着分子が明暗状態間のエネルギー障壁を速い運動によって乗り越えることに起因し、減衰時間  $\tau$  はその運動時間をエネルギー障壁の高さで割った値に比例すると考えられる。励起光強度依存性の場合のチアカルボシアニン分子とは異なり[2]、今回のチアシアニン分子は 458nm より長い波長の光をほとんど吸収しないため光誘起による脱離は起きないと考えられるので、明暗状態間のエネルギー障壁が励起光波長の違いに影響されたとと思われる。

このエネルギー障壁は、周期的な増強電磁場による光学トラップポテンシャルの底と準安定な極小位置という SERS 明暗状態の間に存在すると考えられる[2]。最近、探針を用いた走査型近接場光学顕微鏡により、金ナノブロックの間隙に周期的な構造を持つ電磁場が観測された。これは、表面プラズモンの多重極子共鳴が結合したものと考えられている[4]。多重極子の共鳴は長波長の光励起では起きにくく、図 3 の FDTD 法での計算が示すように、周期的な増強電磁場も生まれにくい。これは、長波長の光励起では SERS 暗状態での確率分布の冪乗則からのずれが起きにくい、すなわち  $\tau$  が長くなるという実験結果と一致する。

#### 【参考文献】

- [1] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo, M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **63**, 205316 (2001).
- [2] Y. Kitahama, Y. Tanaka, T. Itoh, Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 7457 (2010); *Chem. Commun.* **47**, 3888 (2011).
- [3] J. Tang, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **123**, 054704 (2005).
- [4] K. Sasaki, Y. Tanaka, H. Fujiwara, *Proceedings of Yamada Conference LXVI*, OP08 (2012).

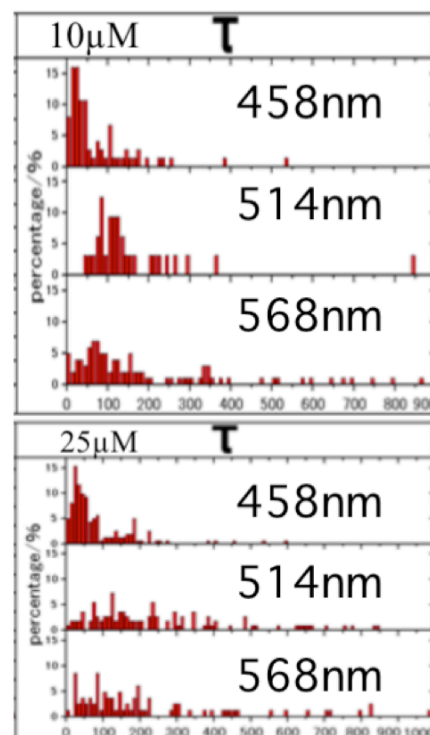


図 2 減衰時間のヒストグラム

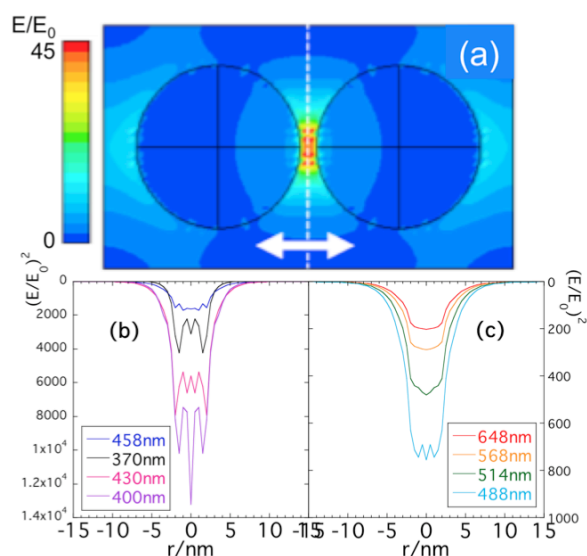


図 3 表面プラズモン増強電磁場の強度分布