

1P028

## 超解像光学イメージングを駆使した SERS ホットスポットの可視化

(関西学院大院理工) ○福井 泰佑, 増尾 貞弘

### Visualization of SERS Hot Spots using Super-Resolution Optical Imaging

(Department of Chemistry, Kwansei Gakuin University)

○Taisuke Fukui, Sadahiro Masuo

【序】金属ナノ粒子同士の接合点付近では、電場強度が高いホットスポットが生じる。ここに分子が吸着すると表面増強ラマン散乱(SERS)が観測される<sup>[1]</sup>。光には回折限界があるため、このホットスポットの位置は光学的に可視化することができなかった。しかしながら、超解像光学イメージングを駆使することで、SERSホットスポットをナノメートルの空間分解能で可視化できることが報告されている<sup>[2]</sup>。本研究では超解像光学イメージングを駆使して、SERSホットスポットを可視化できることを再検証した。さらに、SERSホットスポットが銀ナノ粒子の接合部のみに存在するかを検証するために、AFMマニピュレーションを駆使して銀ナノ粒子を操作することで、銀ナノ粒子三量体を作成した。この三量体を用いSERSホットスポットの可視化を試みたので報告する。

【実験】SERSホットスポットの超解像光学イメージングには、Rhodamine 6G( $10^{-9}$  M)とNaCl(3 mM)を含んだ銀ナノ粒子分散水溶液をガラス基板上に滴下したものを、試料として用いた。光学顕微鏡下において、CWレーザー(532 nm)を試料に照射し、SERS輝点をEMCCDカメラで記録した。記録したSERS輝点を二次元ガウス関数により解析することにより、SERS強度とその輝点の重心位置の経時変化を求めた。AFMマニピュレーションによる銀ナノ粒子三量体の作成は、銀ナノ粒子分散水溶液をガラス基板上に滴下し、銀ナノ粒子をAFMのカンチレバーで操作することにより行った。AFMマニピュレーションを駆使して、銀ナノ粒子をナノメートルで押して、銀ナノ粒子三量体を作成した。その後、作成した銀ナノ粒子三量体を用いてSERSイメージ観察を試みた。

【結果と考察】1つのSERS輝点を解析して求めたSERS強度(上段)とX軸(中段)およびY軸(下段)方向への輝点の重心位置変化の経時変化を図1に示す。図中において実線で囲っている強度が低いものは銀発光であり、その他の強度が高いものがSERSに対応する。①、②を見るとSERS強度変化と重心位置変化が同時に起こっていることがわかる。このことは観察した1つのSERS輝点に複数のホットスポットがあることを示唆している。

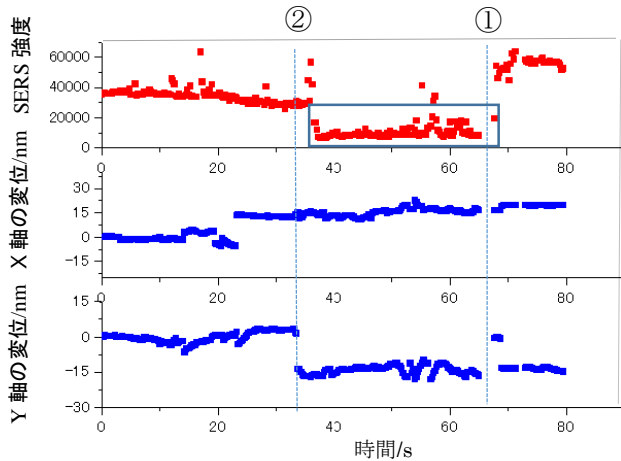


図1 解析より得られた SERS 強度(上段)と輝点の重心位置の X 軸(中段)および Y 軸(下段)方向への変化の経時変化

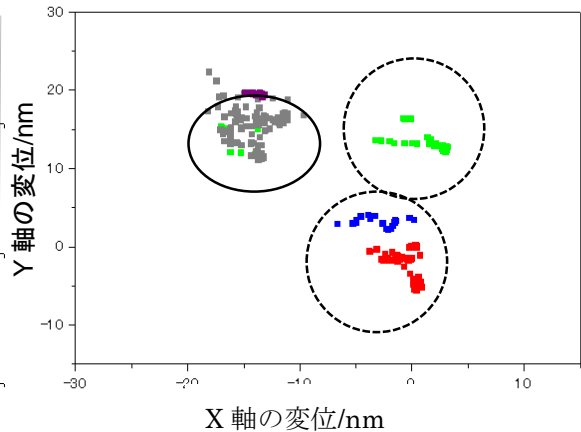


図2 輝点の重心位置変化の二次元プロット

図2に輝点の重心位置変化の二次元プロットを示す。実線で囲っているのが銀発の重心位置であり、点線で囲っているのはSERSを示している時の重心位置である。この場合、銀発光の重心位置から十数nm離れた異なる2つのホットスポットがあることが分かった。このように、超解像光学イメージングを駆使することで、高い空間分解能でホットスポットの位置が測定可能であることが示された。

図3(a,c)にAFMマニピュレーションを駆使して銀ナノ粒子を操作することで、配列した3つの銀ナノ粒子のAFM像と断面図、(b,d)にはこの3つの銀ナノ粒子をさらに押しつけて作成した銀ナノ粒子三量体のAFM像とその断面図を示す。断面図よりそれぞれの銀ナノ粒子の大きさは40-50 nm である。(c)、(d)の断面図を比較すると、銀ナノ粒子三量体の幅は、3つの銀ナノ粒子の幅の和になっている。このことから直線状の銀ナノ粒子三量体が作成されたことを示唆している。このように作成した

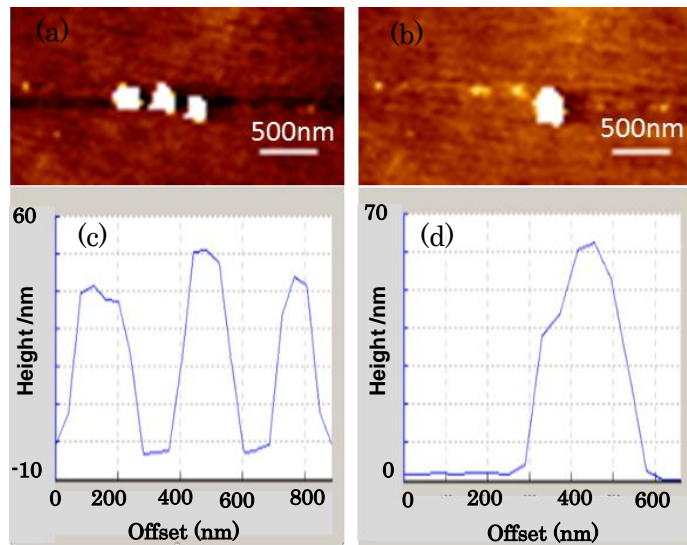


図3 AFM マニピュレーションにより配列した3つの銀ナノ粒子の AFM 像(a)と断面図(c)。(a)に示した3つの銀ナノ粒子をさらに操作することにより、作成した銀ナノ粒子三量体の AFM 像(b)と断面図(d)

銀ナノ粒子三量体のSERSホットスポットの分布についても検討したので報告する

[1]Michaels, A. M., Nirmal, M., Brus, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9932-9939 (1999)

[2]Maggie, L. Weber, Jonathan, P., Litz, David, J., Masiello, and Katherine, A., Willets, *ACS NANO*, **6**, 1839-1848 (2012)