

銀ナノコロイド微粒子の違いによる SERS 明滅現象への影響

(関学大院・理工¹、産総研・健康工学²)

○北濱康孝¹、荒木大知¹、伊藤民武²、尾崎幸洋¹

Effect of difference in colloidal silver nanoaggregates on blinking SERS

(Kwansei Gakuin Univ.¹, AIST²)

○Yasutaka Kitahama¹, Daichi Araki¹, Tamitake Itoh², Yukihiro Ozaki¹

【序】表面増強ラマン散乱 (SERS) は、単一分子レベルでも測定可能な超高感度振動分光法であるが、銀ナノコロイド微粒子の作製法や、微粒子凝集及び色素分子吸着のための塩添加に大きく影響される。これは、銀ナノ微粒子の形状や大きさによって局在表面プラズモン共鳴の度合いが変化し、凝集接点での増強電磁場に影響が及ぶ事が原因の一つと考えられる。今回、単一分子レベルで観測される表面増強ラマン散乱の明滅現象を、銀ナノ微粒子の作製法や添加する塩濃度を変化させて観測し、明暗保持時間の確率分布を冪乗則で解析した。その結果、作製法の違いで明状態保持時間の確率分布には違いが無いのに、暗状態保持時間の確率分布に違いが観測された。

【実験】アニオン性チアシアニン水溶液 (25 μ M)、NaCl 水溶液 (100, 10 mM)、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。銀ナノコロイド分散液は硝酸銀水溶液にクエン酸ナトリウムを加えて加熱還元して作製した後[1]、室温で放置したものと氷水で急冷したものの二種類を用いた。これら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 ($\lambda = 458$ nm) を照射し、顕微鏡と CCD ビデオカメラを用いて単一銀ナノ微粒子凝集体からの SERS を撮影し、強度の時間変化を測定した。

【結果と考察】 SERS が発現した・発現しない状態 (明・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。図 1 はその確率分布を両対数グラフにプロットしたものであり、明状態は冪乗則

$$P(t) = At^\alpha、$$

暗状態は指数関数付き冪乗則

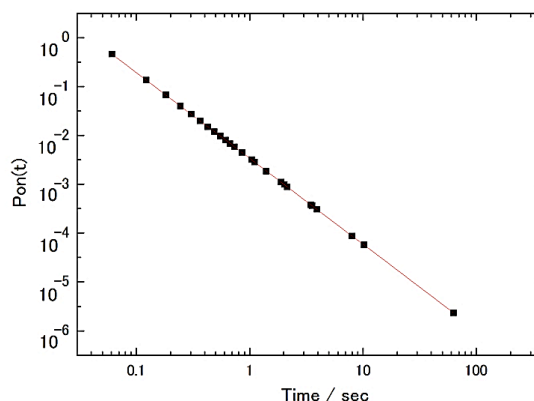


図 1 SERS 明状態時間の確率分布

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

でフィットして、冪指数 α (図 1 における直線の傾き) を求めた。

添加する NaCl 濃度を高くすると、明状態の α が小さくなり、暗状態の α が大きくなった。これまでの研究から、プラズモン共鳴が強く起きている場合には明状態の α が大きくなり、暗状態の α が小さくなることが分かっている[2]。これは、プラズモン共鳴で増強された電磁場による光学トラップポテンシャルによって分子がホットサイトに長くとどまり、明状態である時間が長く、暗状態である時間が短くなるためである。今回の場合、塩濃度を高くすることで銀ナノコロイド微粒子が多数凝集して、その凝集体のプラズモン共鳴波長がレッドシフトしたと考えられる[3]。使用した励起波長は 458 nm なので、プラズモン共鳴の度合いが弱まり、明状態の α が小さく、暗状態の α が大きくなったと考えられる。

また、クエン酸を加え加熱還元して作製した銀ナノコロイド微粒子を室温で空冷したものと、氷水で急冷したものからの明滅現象 (NaCl 100 mM) を比較した。この場合、明状態の α には違いが見られなかったが、暗状態の α に違いが見られた (図 2)。これに関しては、作製法による銀ナノコロイド微粒子の違いが原因ではないかと考えている。明状態の原因となる銀ナノ微粒子の凝集接点は極微小な領域なので、違いはほとんど無いと思われる。一方、暗状態は分子がその他の銀表面に吸着している場合に起きるので、作製法の違いにより表面形状などが異なっていると、明滅現象の暗状態に違いが現れる事が予想される。実際、異なる温度下で作製後 24 時間経過させた銀ナノコロイド分散液のプラズモン共鳴波長とその線幅に違いが出る事が報告されている[4]。

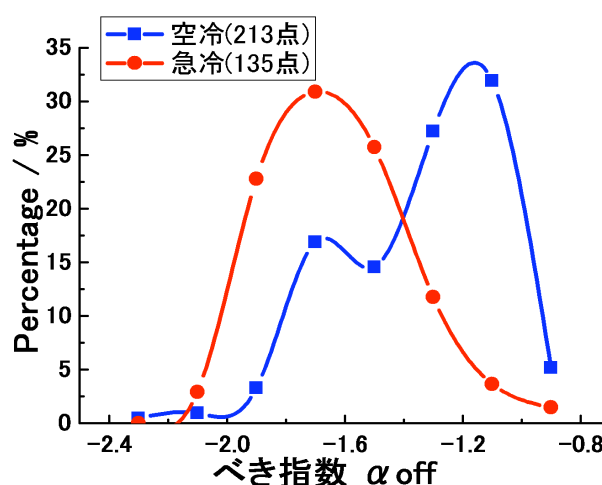


図 2 作製法の異なる銀ナノコロイド微粒子からの SERS 暗状態の冪指数のヒストグラム

【参考文献】

- [1] P. C. Lee, D. J. Meisel, *J. Phys. Chem.* **86**, 3391 (1982)
- [2] Y. Kitahama, Y. Tanaka, T. Itoh, Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7439 (2011)
- [3] C. Ruan, W. Wang, B. Gu, *J. Raman Spectrosc.* **38**, 568 (2007)
- [4] A. Šileikaitė, J. Puišo, I. Prosyčevs, S. Tamulevičius, *Materials Science-Medziagotyra*, **15**, 21 (2009)