

光捕捉銀ナノ微粒子からの表面増強ラマン散乱と

表面増強ハイパーラマン散乱測定

(関西学院大院理工*, 産業技術総合研究所*)

○林 宏彰*, 北濱 康孝**, 伊藤 民武**, 尾崎 幸洋*

Surface-enhanced Raman and surface-enhanced hyper-Raman scattering spectral from optically-trapped silver nanoparticles

(Kwansei Gakuin University*, Advanced Industrial Science and Technology**)

○Hiroaki Hayashi*, Yasutaka Kitahama**, Tamitake Itoh**, Yukihiro Ozaki*

【序論】 生体細胞では条件などにより分裂や形状の変化が起こる。この際、ラマン分光法を用いることで細胞にどのような変化が起きるか知ることができる。また、マッピングを用いることでどの部分で起きるかも知ることができる。一般的に生体系では水を含むため赤外吸収で変化を見ることは困難とされているが、ハイパーラマン散乱(HR)を用いることで、赤外と同じバンドを観測することができる。しかし、従来は感度が低いために測定が困難であったが、近年その欠点を克服するために表面増強効果が活用され始めた。今回は、色素分子でスペクトルを測定することで表面増強ラマン散乱と表面増強ハイパーラマン散乱、赤外吸収の違いを検討した。

【実験】 当研究室では、レーザートラップでマッピングもできる暗視野顕微分光システムを利用した装置を作製した。この装置を用いて、色素分子であるローダミン 6G(R6G)とクリスタルバイオレット(CV) およびマラカイトグリーン(MG)、2種類のチアカルボシアニン(SMP-9, NK-2523)から表面増強ラマン散乱(SERS)と表面増強ハイパーラマン散乱(SEHRS)の測定、ならびに赤外吸収スペクトル(IR)の測定を行った。今回、用いた色素分子の構造を Fig. 1 に、濃度を Table 1 に示す。また、バンドの振動モードを確認するため量子化学計算も行った。

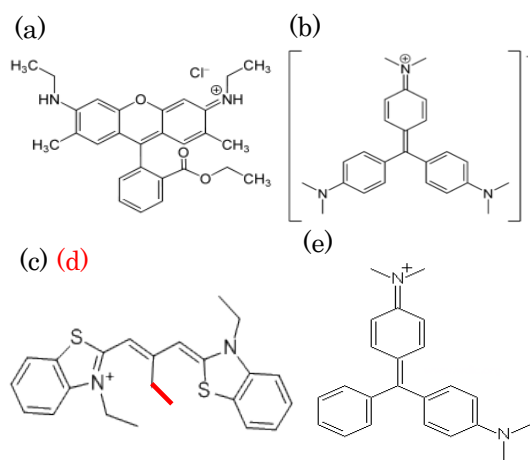


Figure 1 Chemical structures of (a) R6G, (b)

CV, (c) Thiocarbocyanine (SMP-9), (d)

Thiocarbocyanine (NK-2523), and (e) MG

Table 1 concentration

	SERS(M)	SEHRS(M)	IR(M)
ローダミン6G	1.08×10^{-6}	1.08×10^{-6}	1.59
クリスタルバイオレット	1.10×10^{-6}	1.10×10^{-5}	1.18
チアカルボ (NK-2523)	1.10×10^{-3}	1.10×10^{-3}	0.09
シアニン (SMP-9)	1.10×10^{-3}	1.10×10^{-3}	0.13
マラカイトグリーン	1.16×10^{-3}	1.16×10^{-3}	0.15

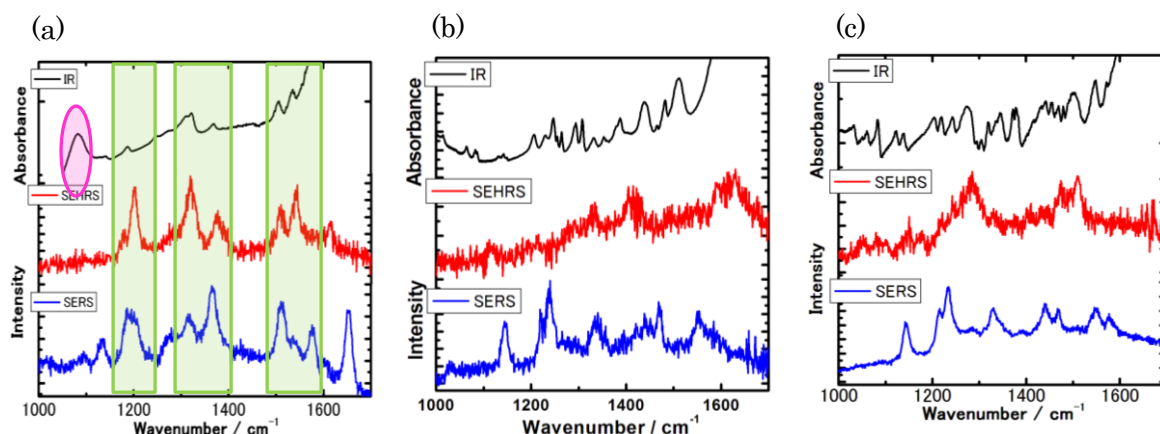


Figure 2 IR, SEHRS, and SERS spectra of (a) R6G, (b) SMP-9, and (c) NK-2523.

【結果と考察】まず、R6G やチアカルボシアニン (SMP-9, NK-2523) のような対称性が低い分子(Fig. 2a~c)では、IR・SEHRS と SERS のバンド強度比は似ていない結果になった。一方で、クリスタルバイオレットやマラカイトグリーンのような対称性が高い分子(Fig. 3a~b)では、IR・SEHRS と SERS のバンド強度比は比較的似ているという結果になった。

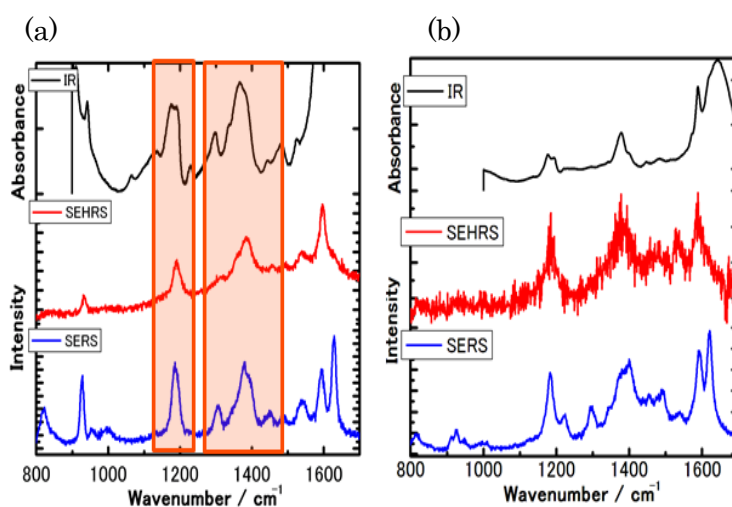


Figure 3 IR, SEHRS, and SERS spectra of (a) CV and (b) MG.

また、R6G の IR では存在するが、SEHRS では存在しなかった 1082cm^{-1} のバンドに注目する。水溶液状態の R6G の IR・SEHRS と計算スペクトルを比較したところ、あまり良い一致をしなかった。そこで、固体状態の IR の実験スペクトルと量子化学計算から求めた計算スペクトルの比較を Fig. 4 に示す。実験値の 1082cm^{-1} の振動モードを計算と文献 1 から求めた。この振動モードはキサントンの部分ではなくアミノ基やベンゼン環の部分の振動であり、吸着分子の配向からこのモードが増強されなかったと考えられる。

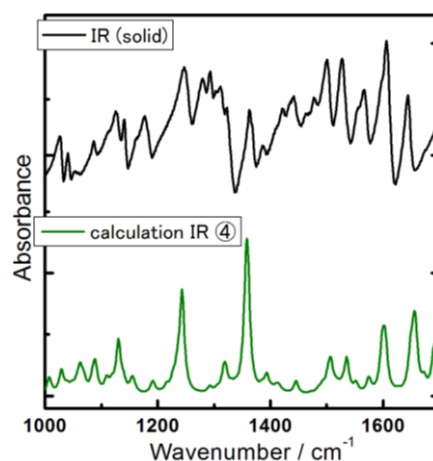


Figure 4 Experimental (solid) and calculated IR spectra of R6G

参考文献

1 H. Watanabe, N. Hayazawa, Y. Inouye, and S. Kawata, *J. Phys. Chem. B* (2005), **109**, 5012-5020