

SERS 活性銀ナノ微粒子からの多色発光明滅現象

(関学大院・理工¹、産総研・健康工学²)

○北濱 康孝¹、長広 拓志¹、田中 嘉人¹、伊藤 民武²、尾崎 幸洋¹

Blinking multicolored emission from SERS-active silver nanoparticles

(Kwansei Gakuin Univ.¹, AIST²)

○Yasutaka Kitahama¹, Takuji Nagahiro¹, Yoshito Tanaka¹, Tamitake Itoh², Yukihiro Ozaki¹

【序】銀ナノコロイド微粒子は、単一分子レベルでも測定可能な表面増強ラマン散乱（SERS）の基板となるが、それ単体でも様々な色の発光が観測されて SERS の背景発光の起源とも考えられている上に、明滅現象まで観測されることが報告されている[1-3]。今回、銀ナノコロイド微粒子をポリ L リジンで固定、凝集させて励起光を照射したところ、明滅現象が観測されるとともに、背景発光と SERS を波長的に分離して測定できた。それらの明暗保持時間の確率分布を冪乗則で解析した。その結果、暗状態保持時間の確率分布が冪乗則からずれ始める時間に違いが観測された。これは背景発光と SERS の発光源の銀表面上における運動速度が異なることを意味している。

【実験】ポリ L リジン水溶液をスライドガラスへ滴下し、スピコートした。そのスライドガラスにクエン酸還元法で調製した銀ナノコロイド分散液を滴下し、再びスピコートした。そこへ蒸留水を滴下し同じ大きさのスライドガラスを被せ、ダイオードレーザー（532 nm）を照射して、顕微鏡下で単一銀ナノ粒子凝集体からのスペクトルを測定した。また、ダイクロイックフィルターとバンドパスフィルターを用いて異なる波長ごとに分けて明滅現象の動画を撮影した。そして背景発光と SERS の輝度の経時変化へと変換した。

背景発光および SERS 輝度の経時変化について、輝度がある閾値以上になった明状態を on-time、未満の暗状態を off-time と定義した。それらの保持時間ごとに確率分布 $P(t)$ を算出した。得られた確率分布を両対数グラフにプロットし、以下のような冪乗則で解析した。

$$P_{\text{on}}(t) = At^{\alpha_{\text{on}}} \quad (1)$$

$$P_{\text{off}}(t) = At^{\alpha_{\text{off}}} \exp(-t/\tau_{\text{off}}) \quad (2)$$

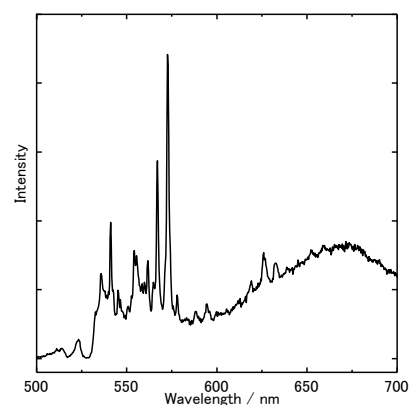


図1 試料からの発光スペクトル

【結果と考察】

色素などが吸着した SERS 活性銀ナノ凝集体はある特定の色を示すことが多いが、今回の銀ナノ凝集体は様々な色を示した上に明滅していた。その銀ナノ凝集体から測定したスペクトルが図 1 である。シャープな SERS ピークが短波長側に、ブロードな背景発光が長波長側の 670 nm 付近に観測されていることが分かる。銀原子クラスターは、波長 450~580 nm の励起光で波長 600~670 nm の蛍光を発することが報告されている[4]。このことから背景発光は、銀ナノコロイド微粒子の酸化膜が光還元されて生成した[2]、蛍光性銀原子クラスターによるものと考えられる。この銀原子クラスターからの蛍光が、各々の銀ナノ凝集体のプラズモン共鳴により変調されて、様々な色を示すと思われる。実際、このような背景発光の寿命は極めて短いことが報告されており[2]、これもプラズモンとの相互作用による影響であろう。

赤色光透過ダイクロイックフィルターあるいはバンドパスフィルターを用いることで、それぞれ背景発光あるいは SERS に分けて動画を撮影することができた。フィルターを使い分けて得られた経時変化を冪乗則で解析した値をヒストグラムにして検討した。冪指数 α_{on} , α_{off} については、それらの最頻値や平均値の背景発光と SERS による違いは小さかった。

従来、銀原子クラスターからの蛍光明滅現象の暗状態は、明状態と同じく、冪乗則で再現できていた[2,3]。しかし、今回は指数関数付き冪乗則で再現された。背景発光および SERS において、冪乗則からずれ始める時間 τ_{off} を図 2 に示す。背景発光の方が冪乗則からずれ始めるのは早く、 τ_{off} が短いと言える。

この冪乗則からのずれは、暗状態から明状態へ移る際にエネルギー障壁を速く乗り越えることによって生じる。SERS の場合、多重極プラズモン共鳴で誘起された増強電磁場による周期的な光学トラップポテンシャルを分子が乗り越えるのが遅いと τ_{off} は長くなる。一方、今回の背景発光の起源である蛍光性銀原子クラスターは、カチオン性のポリ L リジンの分子鎖よりも、クエン酸アニオンで覆われた銀表面上を速く動けるはずなので、 τ_{off} が短くなったと思われる。

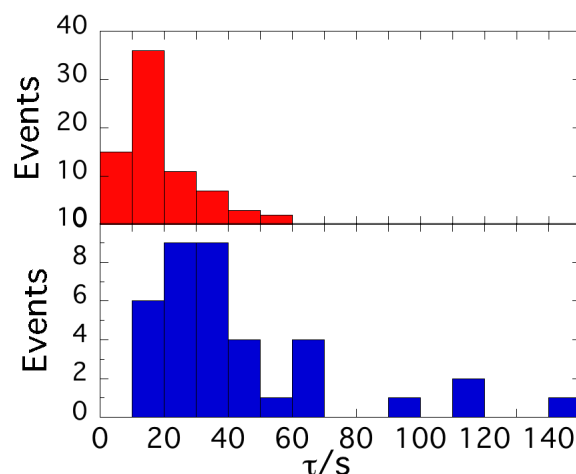


図2 背景発光(上)と SERS(下)での τ_{off} のヒストグラム

- 1 L. A. Peyser, A. E. Vinson, A. P. Bartko, R. M. Dickson, *Science*, **291**, 103 (2001).
- 2 X. Wu, E. K. L. Yeow, *Nanotechnology*, **19**, 035706 (2008).
- 3 D. A. Clayton, D. M. Benoit, Y. Zhu, S. Pan, *ACS Nano*, **4**, 2363 (2010).
- 4 T. U. B. Rao, T. Pradeep, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 3925 (2010).