

二色同時動画撮影による表面増強ラマン散乱および蛍光明滅現象の解析

¹関学大理工

○北濱 康孝¹, 西山 由美¹, 尾崎 幸洋¹

Analysis of blinking surface-enhanced Raman scattering and fluorescence by simultaneous bi-color video imaging

○Yasutaka Kitahama¹, Yumi Nishiyama¹, Yukihiro Ozaki¹

¹Department of Chemistry, Kwansai Gakuin University, Japan

【Abstract】 From the same silver nanoaggregate with poly-L-lysine, thiadicarbocyanine, or thiocarbocyanine dyes, blinking of the surface-enhanced Raman scattering (SERS) and fluorescence (SEF) were simultaneously observed. Intensities of the SERS were plotted against those of the SEF at the same times. The correlation between these intensities indicates single molecular detection for poly-L-lysine and different adsorption of thiocarbocyanine dyes on the silver surface. Moreover, the blinking statistics of SERS and SEF were analyzed by using truncated power law. The similar power law exponents for either SERS or SEF indicate the adsorption of thiocarbocyanine dyes onto or nearby the surface, respectively. The different truncation times in the power law for SERS than those for SEF suggest that the SERS-active points are not identical to the SEF-active points.

【序】 銀ナノ微粒子に光が照射されると、その周波数に共鳴して伝導電子が集団的に振動する局在表面プラズモン共鳴が発生する。その銀ナノ微粒子間隙に分子が吸着すると、そこに生じる増強電磁場（ホットサイト）によって分子の光学断面積が著しく増大し、極少数の分子をも測定できる表面増強ラマン散乱（SERS）や表面増強蛍光（SEF）などの超高感度分光法が可能となる。しかし単一分子レベルでは、分子が極微小なホットサイトへ出入りすることによって、明滅現象が観測される。この現象はスペクトルや分光イメージングの再現性を阻害してしまう。

SERS は銀表面に吸着した分子から発現するが、SEF の場合は吸着していると金属へのエネルギー移動で消光してしまうことが知られている。このことから、SERS と SEF の明滅現象には違いが見られるかもしれない。そこで今回、蛍光が同じ長波長域に出現するポリ-L-リジンとチアジカルボシアニン色素分子の、SERS および SEF の明滅現象を同一の銀ナノ微粒子から波長を分けて同時に観測し、解析を行った。また、置換基の立体障害による会合の違いから銀表面への吸着力が異なる二種類のチアカルボシアニン色素分子を用いて、同様の実験と解析を行った。

【実験】 クエン酸還元法で作製した銀ナノ微粒子にポリ-L-リジンあるいはチアジカルボシアニンを吸着させて、波長 532 nm の光で励起し、発光明滅現象を同一の微粒子から波長を 570~590 nm と 670~690 nm に分けて同時に観測した。また、J 会合体を形成して銀表面に強く吸着するチアカルボシアニンと、H 会合体を形成して銀表面への吸着が弱いチアカルボシアニンを用いて[1]、同様に観測した。

解析では、同時刻での短波長側と長波長側の発光強度をグラフにプロットして、その相関を一次関数の傾きとそこからのばらつきとして求めた。また、SERS および SEF 強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と未満の暗状態の保持

時間ごとに確率分布を算出した。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。

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

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

【結果・考察】 ポリ-L-リジンでは、短波長側が SERS で発光している時には長波長側の銀原子クラスターによる SEF が発現していないという特徴が見られた。二種類の発光源のうち極微小なホットサイトに入れるのはどちらかだけなので、短波長あるいは長波長側だけが発光したと考えられる。これは、単一分子分光の証拠と言える。

色素分子の場合は、SERS が発光している時に SEF も発光しているということがわかった。また、強く吸着するチアカルボシアニンの方が、SEF の寄与がやや強く、ばらつきも大きいことが分かった。これは、吸着が弱いチアカルボシアニンでは、一度銀表面から離れると戻ってこられず、SEF の寄与が弱くなり、ばらつきも小さくなるためと考えられる。

冪乗則による解析では、強く吸着するチアカルボシアニンの場合に SEF の冪指数が一定で、吸着が弱いチアカルボシアニンの場合は SERS の冪指数が一定であることが分かった。強く吸着するチアカルボシアニンでは少し銀表面から離れた状態でもランダムウォークが可能なのに対して、吸着が弱いチアカルボシアニンでは銀表面でないとランダムウォークができないからと考えられる。

また、ポリ-L-リジンの場合には SERS における τ の方が長い（長い暗状態の確率分布も冪乗則からずれない）のに対して、色素分子の場合には SEF での τ の方が長いことが分かった (Fig. 1)。 τ が長いということは、暗状態から明状態へのエネルギー障壁が低いか、それを乗り越えるのが遅いということを示す。ポリ-L-リジンの場合、SERS が分子鎖、SEF が銀原子クラスターに起因するので、前者が遅く τ も長くなる。これは別々の銀ナノ微粒子からの観測結果と一致する[2]。色素分子の場合、SERS と SEF は同じ分子に起因するので、運動の違いによるとは考え難い。これは、エネルギー障壁が高い（深い光捕捉ポテンシャル井戸の） SERS 暗状態は、SEF では明状態になりうるからと思われる。この場合、SEF では明状態へのエネルギー障壁が低い暗状態だけが存在し、 τ も長くなってしまう。

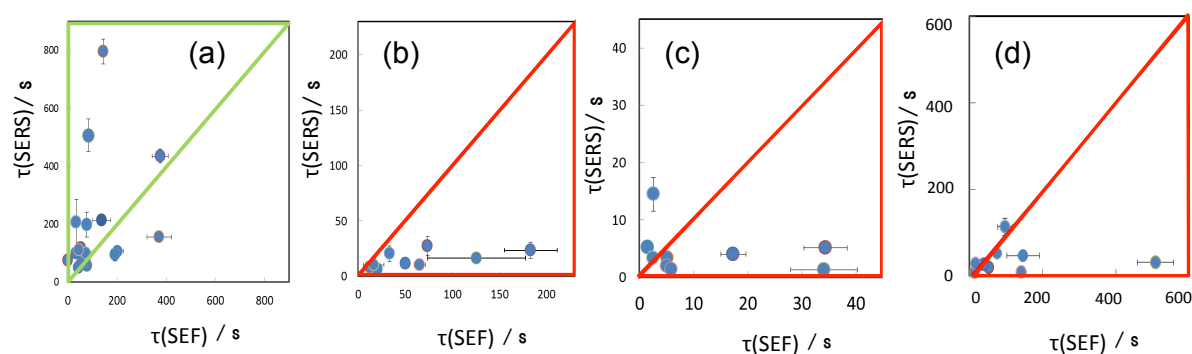


Fig. 1. The truncation times in the power law for SERS and SEF from (a) poly-L-lysine, (b) thiadicarbocyanine, and (c, d) thiocarbocyanine dyes on the same Ag nanoaggregates

【参考文献】

- [1] Y. Kitahama, A. Ogawa, Y. Tanaka, S. Obeidat, T. Itoh, M. Ishikawa, and Y. Ozaki, *Chem. Phys. Lett.*, **493**, 309 (2010).
 [2] Y. Kitahama, T. Nagahiro, Y. Tanaka, T. Itoh, and Y. Ozaki, *J. Raman. Spectrosc.* **48**, 570 (2017).