

単一銀ナノ粒子に吸着した色素分子の表面増強ラマン分光 (1) 銀-吸着色素分子系電荷移動錯体からの表面プラズモン 発光の時間変化

(関学理工)○伊藤民武, 橋本和宏, 吉川泰夫, 池羽田晶文, 尾崎幸洋

【序】金属ナノ粒子などに分子が吸着することにより生じる表面増強ラマン散乱(SERS)は、共鳴効果を付加的に用いればその散乱断面積が通常のラマン散乱に比べ 10^{11} — 10^{14} 倍増大するため、単一分子レベルの極微量サンプルの振動分光が可能となる。しかし、SERS活性を示す分子、金属ナノ粒子の種類は限られており、またその発現メカニズムもよくわかっていないため信頼性、再現性が不十分で定量分析法として実用化されていない。近年、SERSの発現メカニズムの解明と超高感度分子検出法への応用のため単一銀ナノ粒子に吸着した色素分子のSERS分光が行われている。我々はSERS活性な単一銀ナノ粒子からの表面プラズモン発光(SPE)とSERSスペクトルの減衰を測定し、色素分子の吸着状態とSERS発現との関係について考察した結果を報告する。

【方法】SERSスペクトルにはバンド幅の広い発光スペクトルが重なる。この発光はSPEと考えられており銀ナノ粒子と吸着分子が形成する電荷移動錯体の吸着準位を介して光励起により金属から分子へ移動した電子が金属側へ戻るとき表面プラズモンを励起することによって生じると報告されている。¹我々はSERS活性な銀ナノ粒子にレーザー照射を続け、SERSとSPEの減衰と蛍光の増大を時間分解測定した。FIG. 1に実験系を示す。顕微鏡下でガラス基板上に分散した銀ナノ粒子を暗視野、明視野照明し、SERS活性を示す単一銀ナノ粒子からのレーリー散乱光、ラマン散乱光を顕微鏡像面に設置したピンホールで選択的に取り出し分光した。表面プラズモン共鳴(SPR)散乱スペクトル測定には白色ハロゲンランプ、SERS、SPEスペクトル測定には半導体レーザー光(532 nm)をそれぞれ光源として用いた。銀ナノ粒子はクエン酸還元法を用い作成した。吸着色素としてローダミン6G(R6G)を用いた。

【結果】Fig. 2(a)から(d)と(a')から(d')に各単一銀ナノ粒子に吸着したR6G分子からの典型的なSERS、SPEスペクトルとそれぞれの時間変化を示す。Fig. 2(d)の点線はR6Gの蛍光スペクトルを表す。波長550から600 nmにかけて観測される輝線はR6GのSERSバンドに帰属された。² Fig. 2(a)と(b)で波長630 nm、700 nm付近に観測されるバンドは銀ナノ粒子への電子線照射によって得られた発光スペクトルとの比較からSPEバンドと帰属した。³実験で得られたSERS、SPEスペクトルは

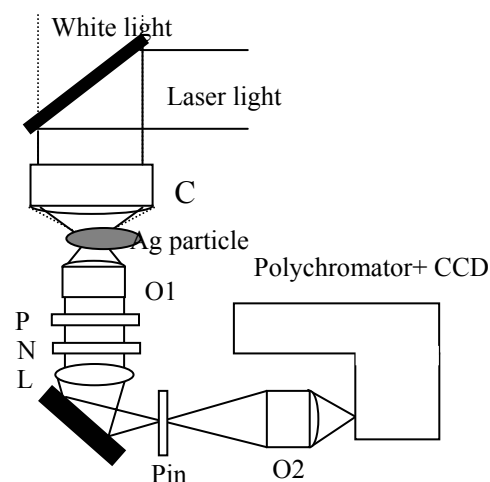


FIG. 1. An experimental setup employed in the present study. C, dark or bright-field condenser; O1 and 2, objective lens; P, polarizer; N, notch filter; L, tube lens; Pin, pinhole; CCD, charge-coupled-device.

(1) 630 nmと700 nmにSPEバンドのピークを持つもの(FIG. 2(a))、(2) 630 nmのみにSPEバンドのピークを持つもの(FIG. 2(b))、(3)明確なSPEバンドを持たないもの(FIG. 2(c))、(4) 550 nmにR6Gの蛍光バンドを持つもの(FIG. 2(d))の4つに分類された。SPEバンドはMie理論に従い粒子サイズ、形状に依存したピーク波長、形状を持つと予想される。本実験では(1)と(2)の場合は波長630 nmもしくは630 nmと700 nm付近を中心にピークを持ったSPEバンドが観測されMie理論から、双極子モードもしくは4重極子、双極子モードに対応していることが予想された。実験結果が通常の変極子モードのピーク波長(約400 nm)から大きく長波長側にシフトしているのは、吸着分子と表面プラズモンとの双極子-双極子相互作用の結果だと考えられる。

Fig. 2(a')から (d')にレーザー照射に伴うSPEバンドのピーク強度の減少とピーク波長の短波長シフトを示す。

SPEバンドの減衰とともに570 nm付近を中心としたブロードなバンドが立ち上がり、最終的にSERSスペクトルはR6Gの蛍光スペクトルと重なり消滅することが観察できた。このスペクトル変化は銀ナノ粒子とR6G分子との吸着が不安定になるに従い分子から金属への電子移動に必要なエネルギーが増し、その結果、電子の高エネルギー化と個数の減少に伴うSPEバンドの短波長シフトと強度の減少が起きていることを示唆している。更に吸着が不安定になり電子移動が出来なくなるとR6Gは銀表面の高強度光電場に電子励起され蛍光を発すると解釈出来る。Fig. 2(c')と(d')に示されたSERS、SPEスペクトル変化は、Fig. 2(b')におけるSERS、SPE スペクトル変化の中に表れている。これは銀ナノ粒子ごとのSERS、SPEスペクトルの違いはSERS、SPE 減衰過程のどの段階にあるのかを示していると解釈できる。また、表面プラズモン発光の減衰とともにSERSスペクトルは不安定になるがほとんど強度変化しないことがわかった。これは銀表面の高強度光電場がR6G分子の吸着の安定性に直接関係無くSERSを引き起こすことを示していると思われる。

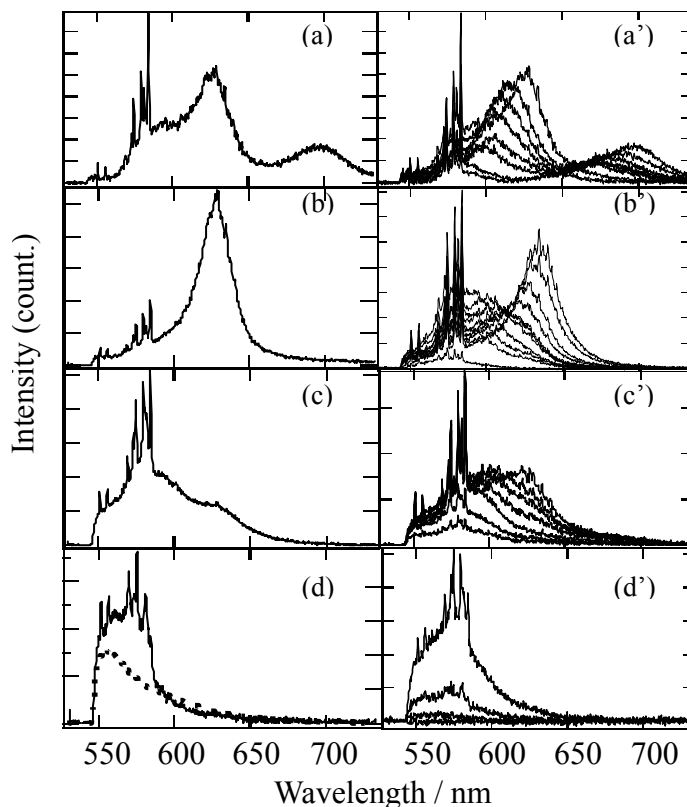


FIG. 2 SERS (550 to 600 nm) and SPE (around 630 and 700 nm) bands of single Ag nanoparticles (left panels) and their temporal changes

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

² P. Hildebrandt and M. Stockburger, *J. Phys. Chem.* **88**, 3391 (1984).

³ N. Yamamoto, K. Araya, and F. J. Garcia de Abajo, *Phys. Rev. B.* **64**, 205419 (2001).