

SERS 信号の Blinking のオリジン

(産総研—界面ナノ¹, 産総研—ナノ材料プロ², 産総研—単一分子生体ナノ計測ラボ³)○ 二又 政之¹, 丸山芳弘², 石川 満³

[序]

最近のプローブ顕微鏡やCCD検出器の進歩により、単一微粒子または単一分子からのラマン散乱の検出が可能になりつつある¹⁻³⁾。我々は、銀ナノ粒子の局在表面プラズモンを利用した単一分子ラマン分光について検討している。吸着分子数を1分子/銀粒子程度に減らしたときに、ラマン信号光の強度及びピーク波数が時間とともに数 Hz の周期で揺動する”Blinking”が観測される。ここでは、そのオリジンについて、理論計算及び温度依存性の測定から興味深い結果を得たので報告する。

[実験]

銀微粒子は、硝酸銀をクエン酸により還元して調製した。溶液中で NaCl および濃度を制御した色素(または DNA 塩基)分子を導入し、銀微粒子に吸着させた。顕微ラマン装置を一部改造することにより、個々の銀粒子について、AFM によるナノスケールでの形状観察、局在表面プラズモン(LSP)吸収スペクトル、白色光照射時の散乱光イメージ、ラマンイメージ・スペクトル測定を行った。また温度変化の測定には、顕微鏡下に窒素冷却型クライオスタットを設置して行った。温度変化に伴う試料位置のドリフトは、精密 X-Y マイクロステージにより微調整を行うことで補正した。局所電場計算は、FDTD 数値計算法により行った。

[結果と考察]

(1)吸着量を数分子/Ag粒子とし、まず室温で、約 10 μm 角の視野の中に1個の Blinking する銀微粒子を見つけた。これらは1ミクロン以下程度の大きさの接合体からなり、接合軸に平行な偏光の時にのみ大きな増強を示す。この粒子に吸着した R6G からのラマンスペクトル(積算時間1秒)は図1に示すように強度およびピーク波数が時間とともに揺動している。同時に、①Blinking は繰り返し起こること、②励起レーザ光照射(70 $\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$)による銀微粒子の温度上昇は、AFM 観察により無視できることなどから、SERS 現象として本質的であり、Ag 粒子表面に増強度の異なる多くのサイトが存在し、吸着種がそれらの間で拡散あるいは配向変化していることを示唆している。

(2)これに関連して、種々の形状・サイズ・集合状態を有する Ag 微粒子系の局所電場を、300–850 nm の範囲で励起波長、入射方向、偏光を変え FDTD 法により数値計算した⁴⁾。その結果、孤立円筒状粒子では形状・サイズによらず 10–20 倍の電場増強(振幅)が得られるのみであるが、2粒子の接合体では、その形状・サイズによらず、接合軸に平行な偏光の時に、330 倍以上の大きな増強が得られた。ラマン散乱強度が電場の4乗に比例することから(ラマン散乱の増強度 $\geq 10^{10}$)、これは通常の分子(散乱断面積 10⁻³⁰ cm²)が、単一分子で検出される信号強度を与えることに相当する(図2)。このことから、Ag 微粒子接合体には、単一分子感度を与える接合部と、10⁴–10⁵ 程度の増強度の他の一般的なサイトが存在することが明らかになった。加えて、Käll らの計算により⁵⁾、このような巨大な電場が存在するときでも吸着分子が接合部付近に光トラップされるエネルギーは、我々の実験条件では熱エネルギーよりもずっと小さいことが確かめられている。

(3)そこで、吸着分子の熱拡散が Blinking を起こしていることを確かめるために、Blinking の温度依存性を測定した。室温で見つけた Blinking する銀ナノ粒子の温度を室温から77K までクライオスタットで冷却し、熱平衡に達した後、ラマンスペクトル及びラマンイメージの測定を行った。その結果、①一部の粒子(全 Blinking 粒子の 1/3–1/4 の数)の Blinking が77K で完全に凍結されることが明らかになった。すなわち、強度変化がなく、明るいスポットまたは暗いイメージが測定中、継続して観測された(図3)。さらに、②これらの Ag 微粒子の温度を室温まで戻すと、Blinking は再開する。また、③温度変化の測定中吸着色素のラマンスペクトルが継続して観測され、試料の分解などは起きていないことを確かめている。以上のことから、観測された Blinking は、熱的に活性化される過程である

ことが初めて明らかになった。局所電場計算の結果とあわせて考えると、Blinking は吸着分子が接合部の巨大な増強度を持つサイトと、他の一般的なサイトの間で、熱拡散するために起こるものと考えられる。

[参考文献]

1. J. T. Krug, G. D. Wang, S. R. Emory and S. Nie, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9208.
2. H. Xu, J. Aizpurua, M. Käll and P. Apell, *Phys. Rev. E* **2000**, 62, 4317.
3. M. Michaels, M. Nirmal and L. E. Brus, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 11965.
4. M. Futamata, Y. Maruyama, M. Ishikawa, *J. Phys. Chem. B* in press.
5. H. Xu and M. Käll, *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, 89, 246802.

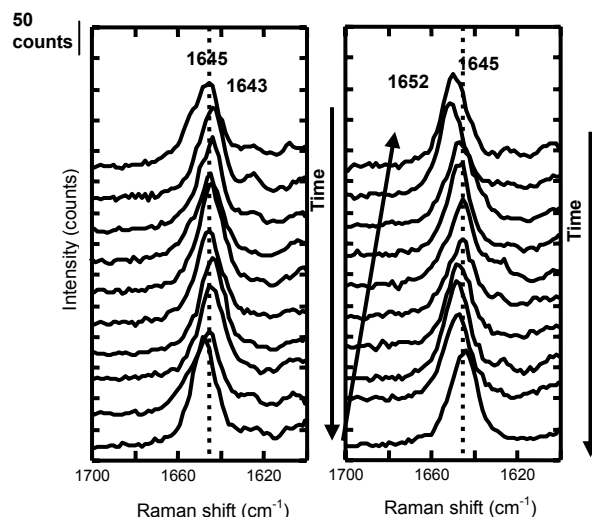


図1 Ag 微粒子表面に吸着した R6G 分子のラマンピークの揺動。平均吸着量は約1分子/Ag 粒子。励起波長488nm, レーザパワー70 $\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$. 積算時間1秒。

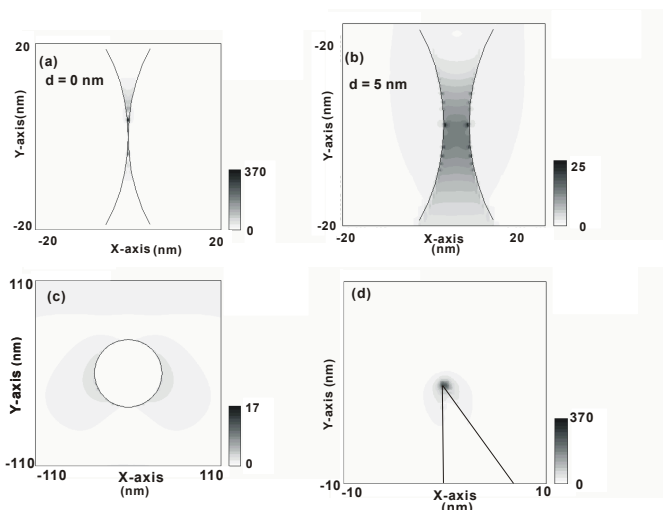


図2 Ag 微粒子表面の局所電場強度:(a) 球状粒子($r=40\text{ nm}$)2個の接合部付近(ギャップサイズ 0nm), 接合軸に平行な偏光使用, (b) 同様にギャップ5nm, (c) 孤立した円筒($r=40\text{ nm}$), (d)孤立した直角三角柱エッジ付近。

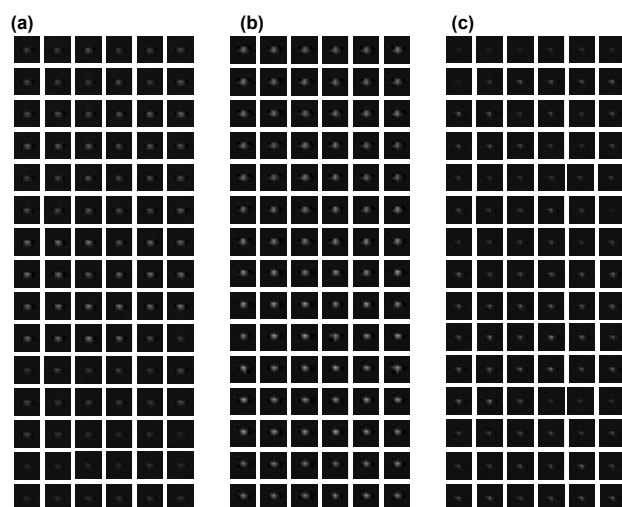


図3 Blinking の温度依存性: (a) 室温, (b) 77 K, (c) 室温(再加熱後). Blinking は、77 K で抑制され(強度一定のスポットが観測される)、室温に戻すと再開することから、熱的に活性化される過程である。