

【序】

表面増強ラマン散乱 (SERS) スペクトル測定法は、極めて感度の高い振動分光法である。我々は、SERS を用いたクラスターにおける幾何構造の解析法の研究を行っている。その一環として、現在は SERS 活性の高い新基板の開発に取り組んでいる。最近、我々は銀ナノ粒子を基板上にコーティングした新基板の作製に成功した^[1]。本研究ではこの新基板についての評価を行うために、銀コロイドを用いた SERS 基板との比較を行った。さらに、これらの SERS 基板の表面形状を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察することにより、銀ナノ粒子および銀コロイドの基板への結合状態を調べた。

【実験】

真空蒸発法で作製された直径 70~100nm の銀ナノ粒子を、アミノシランコート処理を行ったガラス表面上に水中で静置し固定することによって SERS 活性基板を作製した。また比較対象として、銀コロイドがガラス基板上に固定された SERS 活性基板を用いた。この基板の作製は硝酸銀をクエン酸ナトリウムで還元して調製した銀コロイド溶液^[2]に、アミノシランコートされたガラスを浸漬させて行った。それぞれの SERS 活性基板は水中で作製した後、真空中で乾燥させた。乾燥させた基板は大気中に取り出し、ローダミン 6G (2nM) および塩化ナトリウム (1mM) の水溶液に 2 時間浸漬し、水でゆすいだ後に空気中で自然乾燥させた。ラマンスペクトル測定には波長 532nm のレーザー光を励起光として用いた。AFM 測定には日本電子製 JSPM4200A を使用し、OLYMPUS 製カンチレバー (バネ定数 0.02N/m) をプローブとした。

【結果および考察】

Fig.1 に、銀ナノ粒子基板および銀コロイド基板におけるローダミン 6G の表面増強ラマン散乱スペクトルを示した。スペクトル強度の比較より、銀コロイド基板に比べ銀ナノ粒子基板の方が SERS 活性はおよそ 25 倍程度高いという結果を得た。Fig.2 には各基板表面の AFM イメージを示す。このイメージより、銀ナノ粒子および銀コロイド粒子の粒径がおよそ 100nm であることが分かった。また、両基板では表面上に吸着している粒子の密度が異なることが分かった。銀ナノ粒子基板が銀コロイド基板よりも高い SERS 活性を示すことは、AFM イメージ中で観察された粒子の密度の違いに由来すると考えられる。SERS の増強機構の一つとして考えられている電磁気学的増強効果 (EM) において、二つの銀微粒子が隣接しているとき、そ

の粒子間の隙間において特に増強効果が高いことが知られている^[3]。Fig.2(b)から分かるように、銀ナノ粒子基板の表面上にはこのような隣接した粒子が多数観察される。したがってこの基板上は SERS 活性の高いサイトが多く存在するために、Fig.1 にみられるような強い増強効果が得られたと考えられる。一方、銀コロイド基板においてはガラス表面上に固定されている粒子の数が少ない (Fig.2(b))。基板を長時間 (1 ヶ月以上) 銀コロイド溶液に浸漬しても基板に固定されている銀コロイドの量はこれ以上増加しなかった。したがって銀ナノ粒子基板に比べて高い SERS 活性をもつサイトが少なく、そのためにスペクトル強度が小さかったと考えられる。一方、直径 50～70nm の銀ナノ粒子を用いて作製した銀ナノ粒子基板についても、R6G の表面増強ラマン散乱スペクトルが観測された。当日は SERS 基板の粒径依存性についてさらに議論を行う予定である。

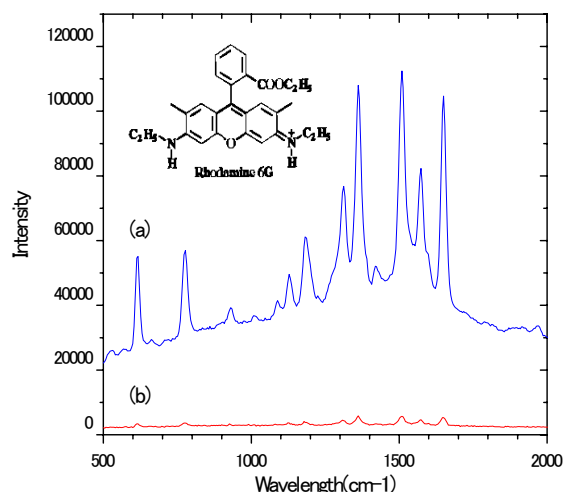
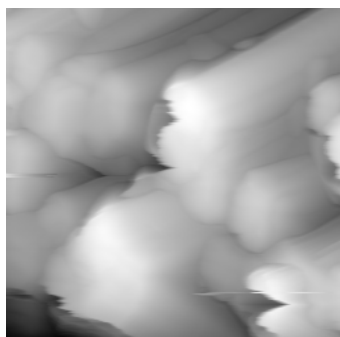
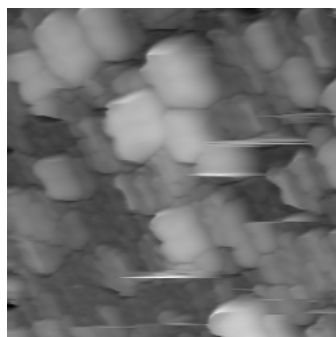


Fig1. R6GのSERSスペクトル (a)Agナノ粒子基板 (b)Agコロイド基板



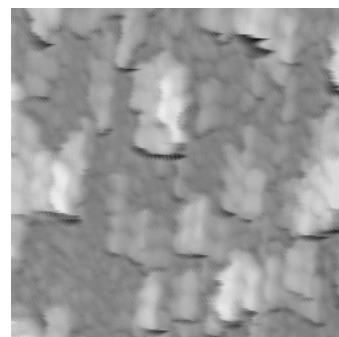
(a) 銀ナノ粒子

1000×1000(nm²)



(b) 銀コロイド

500×500(nm²)



(c) アミノシランコート

ガラス基板表面

500×500(nm²)

Fig.2 AFM イメージ

【Reference】

- [1] 堀本訓子、石川延明、中嶋敦,分子構造討論会 2003,銀ナノ粒子を用いた新規な表面増強ラマン散乱活性基板の開発.
- [2] P.C.Lee and D.Meisel, *J.Phys.Chem.*, 1982, 86, 3391-3395.
- [3] M.Inoue and K.Ohtaka, *J.Phys.Soc.Jpn.*, 1983, 52, 3853-3864.