

1E15 単一銀ナノ粒子凝集体の局在表面プラズモンと表面増強ラマン散乱

(関学理工) 伊藤民武, 橋本和宏, 吉川泰生, 池羽田晶文, 尾崎幸洋

【序】局在表面プラズモン共鳴(Localized Surface Plasmon Resonance; LSPR)を発現する金銀などの金属ナノ粒子凝集体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(Surface Enhanced Raman Scattering; SERS)は、その散乱断面積が通常のラマン散乱に比べ 10^{11} - 10^{14} 倍増大し、単一分子レベルの極微量サンプルのラマン分光が可能となる。しかし、その発現機構が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 発現機構の解明と超高感度分子検出法への応用を目的とし、単一銀ナノ粒子凝集体に吸着した色素分子の SERS 分光が行われている[1]。現在提唱されている SERS 発現モデルとは、LSPR によって銀ナノ粒子凝集体に生じる高強度電場が SERS を引き起こすというものである[2]。我々はこのモデルに基づき、双極子モードの LSPR のみを有する SERS 活性な単一銀ナノ粒子凝集体を選択し、その LSPR 散乱スペクトルと SERS スペクトルとの偏光依存性を測定することにより、SERS を引き起こす LSPR を特定した[3]。また、その LSPR バンドの SERS 失活前後における変化から、SERS を引き起こしている銀ナノ凝集体と吸着分子との電磁相互作用を直接測定することに成功している[4]。SERS には、通常のラマン散乱と異なり常に広帯域の発光が重なる。この発光は金属と吸着分子が形成する電荷移動(CT)準位からの発光遷移と考えられている。今回、我々は双極子モードの LSPR を有する単一銀ナノ粒子凝集体を選択し、その SERS、CT 発光強度と LSPR バンドの共鳴 Q 値との比較を試み、SERS 発現機構を考察した。

【方法】実験系は文献 3,4 に示す。顕微鏡 (IX70, Olympus) 下でガラス基板に挟まれた水薄膜中に固定した SERS 活性を示す単一ナノ銀粒子凝集体を白色光で暗視野照明、レーザー光で明視野照明し、それぞれ LSPR レーリー散乱光、ラマン散乱光を選択的に取り出し分光した。銀ナノ粒子 (1.7×10^{-12} M) 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) (6.0×10^{-10} M) を用いた。

【結果】Fig. 1(a) に LSPR レーリー散乱光スペクトル(点線)、SERS、CT 発光スペクトル(実線)を示す。LSPR レーリー散乱光スペクトルにはピークエネルギー 1.84 と 2.88 eV を持つ二つの LSPR バンドが現れている。

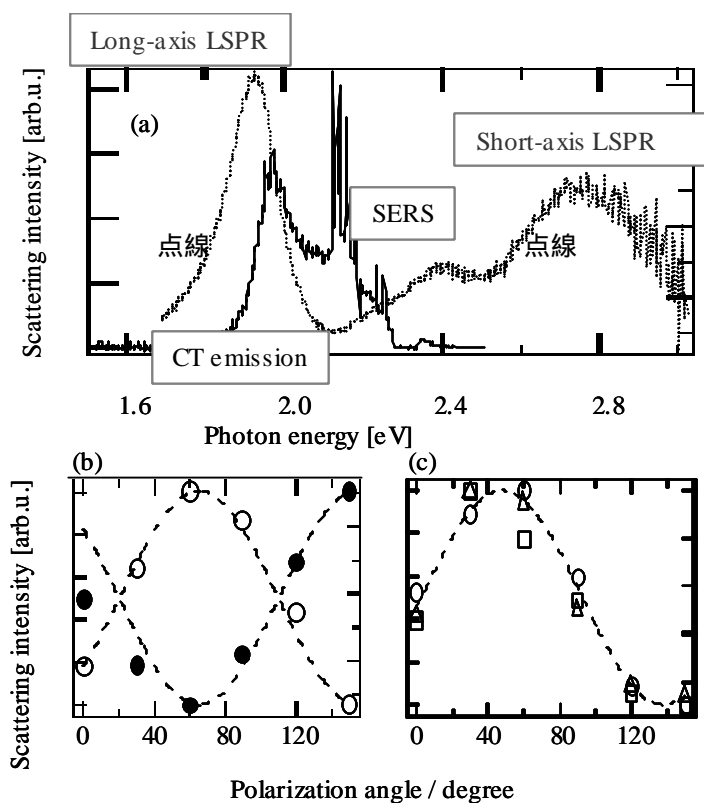


Fig.1(a) LSPR レーリー散乱光スペクトル(点線)、SERS、CT 発光スペクトル(実線), (b) (c) それぞれの偏光角依存性

高エネルギー側(白丸)と低エネルギー側(黒丸)に現れた LSPR バンド強度の偏光依存性のプロットを Fig. 1(b)に示す。お互いのプロットは $\cos(2\theta)$ (点線)でよくフィティングでき、それぞれの位相角は 90° 異なっている。この結果はそれぞれのバンドが凝集体長軸と短軸に対応する LSPR バンドであることを示している。Fig. 1 (c)に凝集体長軸の LSPR バンドと SERS(三角)と発光強度(四角)の偏光角依存性のプロットを示す。この LSPR が SERS と CT 発光と同じ偏光特性を持つことが明らかに示されている。この結果は SERS とこの CT 発光はともに長軸に対応する LSPR と結合し増強されていることを示している。この長軸の LSPR バンドの共鳴 Q 値(Q factor = E_{res} / Γ , E_{res} ピークエネルギー, $1/\Gamma$ 緩和時間 (Γ LSPR バンドの線幅))と SERS 強度、CT 発光強度との相関関係を調べた。Q 値が大きいほど LSPR の無輻射失活効率に対し輻射失活効率が高く、SERS を発現させる能力が高い。長軸側(丸)と短軸側(四角)の LSPR バンドの共鳴 Q 値を Fig. 2(a)に示す。同じ凝集体について、常に長軸側の Q 値が短軸側より大きく、これが長軸側の LSPR と SERS の偏光角依存性が等しい理由と考えられる。また、従来の SERS 電磁場モデルから SERS 強度は共鳴 Q 値の 4 乗に比例すると予想されている。Fig. 2(b), (c)に Q 値の 4 乗と CT 発光強度、SERS 強度とのプロットを示す。両者はともに Q 値の 4 乗に対し正の相関を持つことが明らかに示されている。また、CT 発光強度と SERS 強度は比例することが Fig. 2(d)から示された。これは両者の起源が同じであることを示唆している。これらの結果から SERS とは凝集体に生じる高強度電場によって増強された CT 共鳴ラマン散乱が LSPR と結合し輻射されたものとして考えられる。

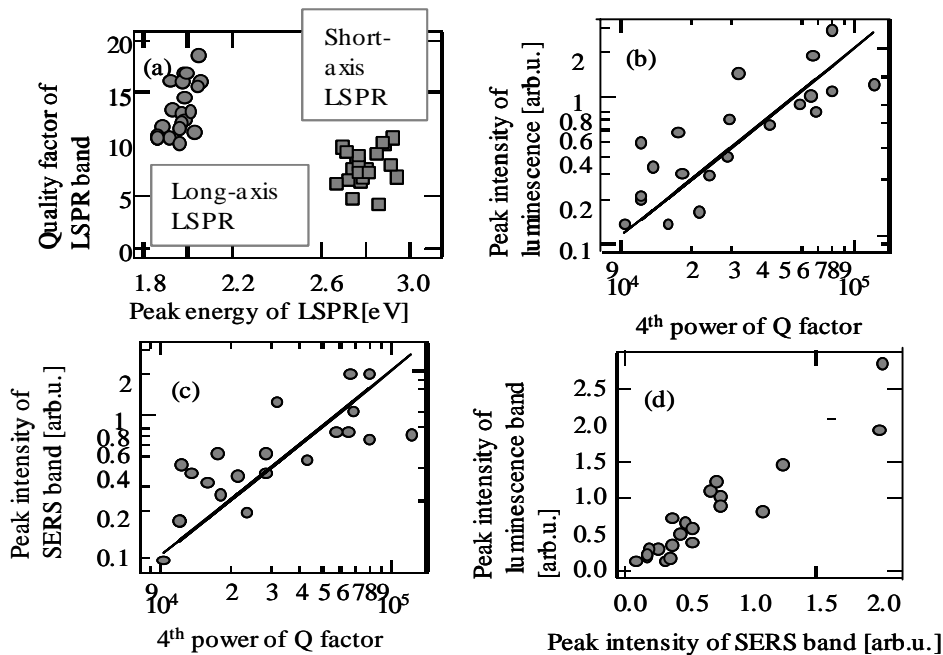


Fig.2(a) LSPR の共鳴 Q 値 (b) CT 発光強度 vs. 共鳴 Q 値 (c) SERS 強度 vs. 共鳴 Q 値 (d) SERS 強度 vs. CT 発光強度

- [1] K. Kneipp *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 1667 (1997); S. Nie and S. R. Emory, Science **275**, 1102 (1997). [2] F. J. Garcia, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **77** 1163 (1996); H. Xu, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **83** 4357 (1999); M. Futamata, *et al.*, Vib. Spectrosc. **30**, 1714 (2002). [3] T. Itoh *et al.*, Appl. Phys. Lett. **83**, 2274 (2003); T. Itoh *et al.*, Chem. Phys. Lett. **389**, 225 (2004). [4] T. Itoh *et al.*, Appl. Phys. Lett. **83**, 5557 (2003). [5] C. Sönnichsen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88** 0774021 (2002).