

2D05 単一分子感度 SERS における金属ナノ粒子の接合部の重要性

(¹ 産総研-界面ナノ研セ・² 浜ホト-筑波研・³ 産総研-単一分子生体ナノ計測ラボ)
○¹ 二又政之・² 丸山芳弘・³ 石川満

[序] 我々は孤立金属ナノ構造及び接合体を用いた単一分子 SERS 感度の実現とメカニズムの解明を行っている。他のグループと同様に:①2個以上の銀ナノ粒子接合体でのみ、接合軸に平行な偏光を用いたとき巨大な増強が得られた、②R6G などの色素だけでなく、DNA 塩基でも同様の増強が得られた、③吸着分子数を平均1分子/銀粒子としたとき、SERS 信号強度とピーク波数の時間的揺動(Blinking)が観測された。これらに加えて、我々は④Blinkingが熱的に活性化される過程であることをみいだした¹⁾。局所電場計算に基いて、Blinking は接合部とその周辺との間での分子の熱拡散によるものと考えられる。今回巨大 SERS 増強が得られるときに、吸着分子が接合部に存在しているという証拠を得たので報告する。

[結果と考察]クエン酸法により硝酸銀から還元生成された銀ナノ粒子のうち、ごく小数が488nm励起で単一分子現象である blinking を示す。この巨大な SERS 増強は、継続した測定のもとでは、吸着色素(ローダミン6G)分子が粒子接合部から遠く離れた一般的なサイトへの熱拡散、または脱離のために10-30分程度で失われる。興味深いことに、白色光を用いて測定した同じ粒子の弾性散乱スペクトルが、SERS 活性の ON/OFF に対応して、有意の変化を示す^{2,3)}。このオリジンを明らかにするために、FDTD (Finite Difference Time Domain)法により散乱スペクトル計算を行った³⁾。その結果、数分子程度の吸着分子でも接合部に存在するときには、散乱スペクトルが裸の銀粒子系に比べて大きく変化することが明らかになった。これは、吸着種の電子状態と銀粒子の相互作用により、近接する銀粒子の局在プラズモンがより効率的なカップリングを起こすためと考えられる。そのためには、入射光の偏光が接合軸に平行であることと共に、色素の電子吸収が局在プラズモンの共鳴波長に近接することが必要であることが確かめられた。一方で、同じ量の分子が接合部以外の銀粒子表面に存在するときは、銀粒子のみの散乱スペクトルと一致する。すなわち散乱スペクトルの変化は、単一分子レベルでの吸着分子の銀ナノ粒子表面での存在場所の違いを反映している。これに対して、孤立粒子では、R6G 厚膜でも散乱スペクトルは大きな変化を示さない。これらの結果は、金属ナノ粒子接合体での単一分子 SERS 感度のメカニズムとして、吸着分子が接合部に存在するときに局在プラズモンのカップリングにより巨大な電場が生じるためであるという我々の解釈を支持する。

[文献] (1) M. Futamata et al., J. Phys. Chem. B, **2003**, 107, 7607. *ibid.* **2004**, 108, 673. (2) 銀粒子凝集体についての結果:T. Itoh et al., Appl. Phys. Lett. **2003**, 83, 5557. (3) M. Futamata et al, J. Phys. Chem. B in press.

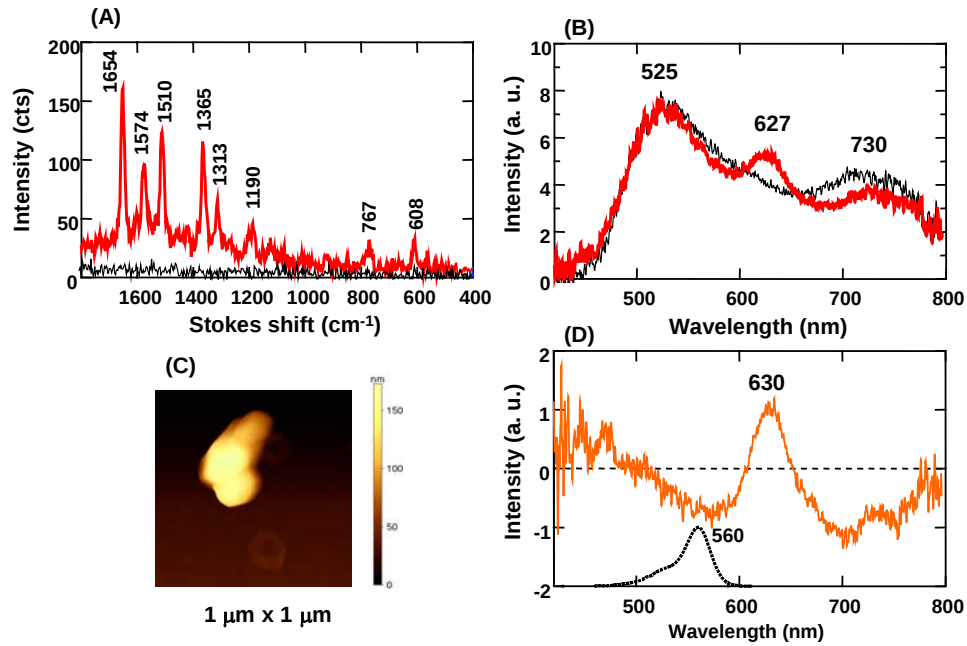


図 1. 銀ナノ粒子接合体 (AFM イメージ(C)) の SERS スペクトル(A)、弾性散乱スペクトル(B)、差スペクトル(D). SERS 活性の ON/OFF に伴い、弾性散乱スペクトルに有意の変化が見られる。

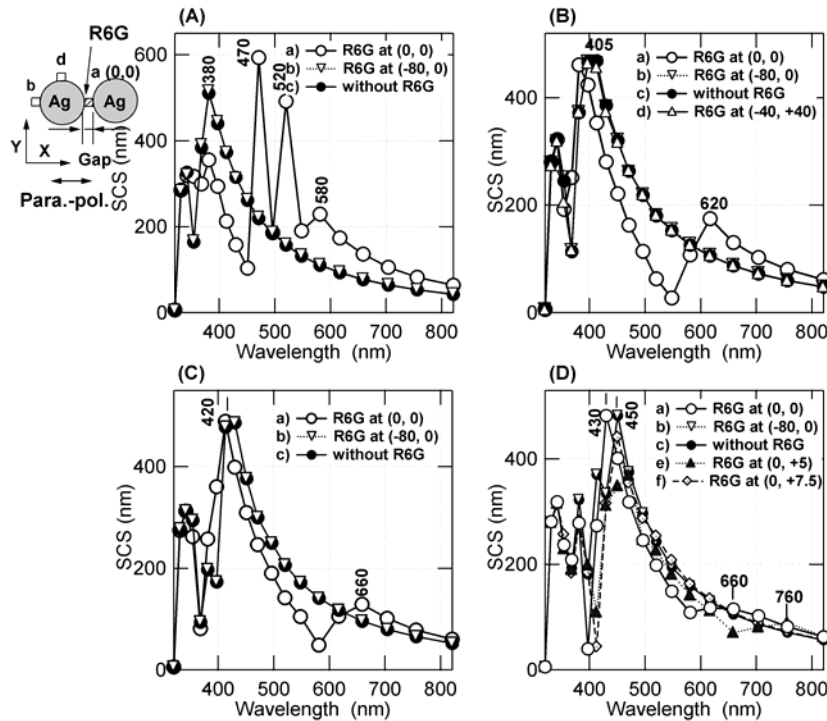


図 2. FDTD-2D 法による銀ナノ粒子接合体 (円柱、半径 40nm) の散乱断面積の計算結果 : (A) ギャップ(g)=8nm, (B) 4nm, (C) 2nm, (D) 1nm. R6G (サイズ $g \times g$ nm²) を置かないとき、ギャップ、周縁部に置いたときもあわせて示している。実験結果は、R6G をギャップにおいたときにのみ再現された。