

2D06 単一分子感度 SERS における発光スペクトルのオリジンについて

(¹産総研-界面ナノ研セ・²浜松ホトニクス-筑波研) ○¹二又政之・²丸山芳弘

[序]金属ナノ構造を用いた単一分子 SERS 感度の実現とメカニズムの解明を行っている。Blinking を示す銀ナノ粒子は、同時に長波長側に発光を与えることが知られている¹⁻³⁾。この発光スペクトルの強度は SERS 信号と類似した時間的揺動を示す¹⁻⁴⁾。この発光のオリジンを明らかにすることで、SERS のメカニズムについてより詳しい情報を得られる可能性がある。

[結果と考察]クエン酸法により還元生成された銀ナノ粒子に、ローダミン6G(R6G)色素を溶液中で1分子/粒子または30分子/粒子程度吸着させて、APTMSで修飾したガラスまたはシリコン基板上にスピコートにより固定したものを試料とした。Ar⁺レーザ488nmを励起光として用いたとき、多くの粒子のうち、ごく小数の接合体が単一分子現象である blinking を示す。このときラマンスペクトルよりも長波長側550nm, 570nmと630nm付近にピークを持つ発光スペクトルが観測された。このような発光のオリジンとして、色素吸着により増強された電子移動相互作用による金属の電子励起状態(表面プラズモン)の緩和過程^{1,2,4)}などが別のグループにより挙げられている。

ここでは、この発光のオリジンを実験的に検討した。これらの発光ピークのうち570nmと630nmのピークは、

(1)測定中、つねにR6Gのラマンスペクトルのみが観測されたこと、同時に発光スペクトル自身のピーク波長の変化はほとんどないことなどから、色素の光分解等は起きておらず、それによるものではない。

(2)R6G色素分子を吸着させないと全く現れないことから、この発光を観測するためには、色素の存在が必要である。色素自身の発光の可能性のほかに、色素により増強された電子移動相互作用による寄与も否定できない。

(3)全く別のサイズや形状・集合状態の異なる銀粒子でも、ほぼ同じ波長にピークを持つことから、金属表面プラズモンの発光の可能性は低い。

(4)異なる厚さのR6G色素を銀蒸着膜に形成したとき、570nm-630nmに、上記の測定結果に対応した複数の発光ピークが観測された。溶液状態とは異なり、観測された波長域にR6Gは蛍光スペクトルを示す。

(5)R6Gの代わりにクリスタルバイオレット(CV)を吸着種として用いたとき、R6Gのときとは異なり、670nm, 730nm付近に発光ピークが観測された。

以上の測定結果から、R6G/銀ナノ粒子で観測された570nm, 630nmにピークを持つ発光スペクトルは、銀ナノ粒子の表面プラズモンにより増強された色素の蛍光によるものと考えられる。

残りの550nm付近の弱い発光ピークについては、R6GとCVとでほぼ同じ波長に観測

されたことから、表面プラズモンからの発光緩和過程が増大したものによる可能性がある。
詳細は、別の色素での同様の実験などにより現在解析を進めている。

[文献] 1. A. M. Michaels et al., J. Amer. Chem. Soc., **1999**, 121, 9932.

2. 伊藤ほか、分子構造総合討論会 **2003**, 3Cp03.

3. P. C. Andersen et al., J. Phys. Chem. B **2004**, 108, 2148.

4. C. D. Geddes et al., J. Phys. Chem. B **2003**, 107, 9989.

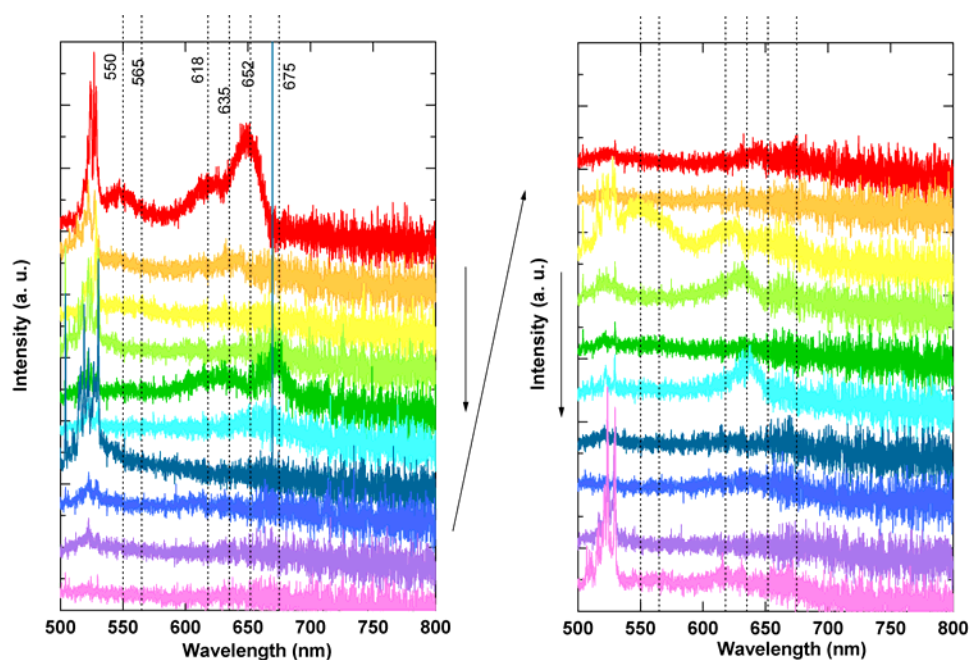


図 1 Ag/R6G 試料の SERS スペクトルと同時に観測した発光スペクトルの時間依存性の例
(矢印の方向に連続測定した結果)。

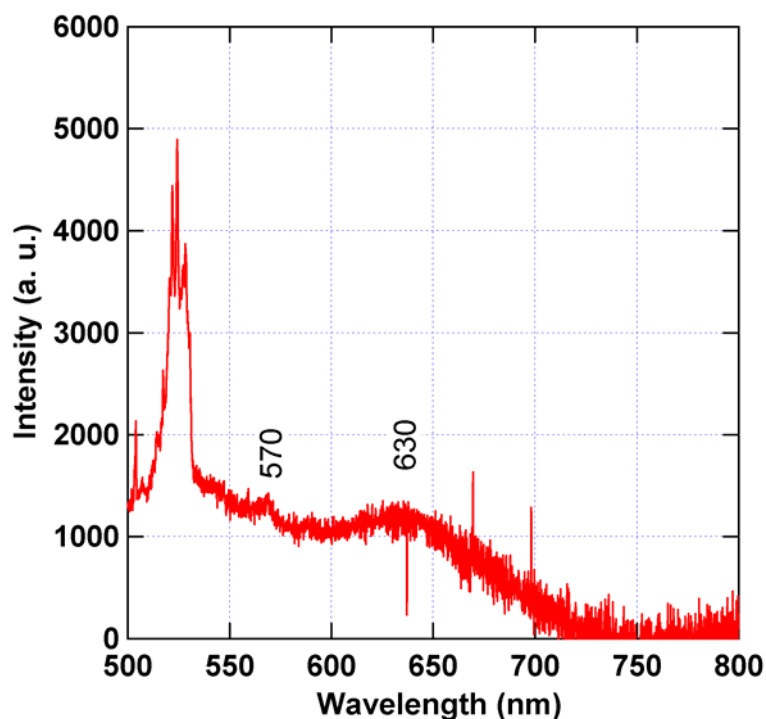


図 2 図 1 のスペクトルの
90 分間の積算結果。
550nm, 570nm, 630nm
付近にブロードな発光ピークが観測された。