

銀ナノ粒子表面のアデニン分子の 巨大表面増強ラマン分光

(¹産総研－界面ナノ研セ・²浜松ホトニクス(株)筑波研)

○二又 政之¹・丸山 芳弘²

[序]

単一分子感度ラマン分光法の確立を目指して、金属ナノ粒子を用いた表面増強ラマン散乱(SERS)について検討している。これまでにローダミン(R6G)などの色素分子について、Blinking(強度の時間的揺動)のオリジンや巨大増強のための金属ナノ粒子接合部の重要性:①接合体の軸に平行な偏光を用いたときのみ大きなSERS信号が観測されること、②接合部に吸着分子が存在するときのみ弾性散乱スペクトルが付加的なピークを与えることなどを、実験及び局所電場計算により明らかにしてきた^{1,2,4})。より一般的な分子への適用のために、銀ナノ粒子に吸着したアデニン分子の巨大ラマン増強及び同時に観測される発光スペクトルについて検討した結果、興味深い現象を見出したので報告する。

[結果と考察]

(1)白色光を用いた弾性散乱とSERSの相関及び発光スペクトルを測定したところ、
①アデニン分子はバルク状態では可視域に吸収を持たないが、銀表面では電荷移動状態によると考えられる発光ピークを600-650nmに複数与える¹⁾。
②同時に、白色光を用いて測定した弾性散乱スペクトルにおいて、銀ナノ粒子の局在表面プラズモン(LSP)によるピーク(500-700nm)波長領域で、SERS活性のON/OFFに伴い有意の変化が得られた。これは、昨年度報告した色素系についての結果と同様に²⁾、アデニン分子が接合部から周縁部に拡散することによると考えられる。すなわち、アデニン分子が銀ナノ粒子の接合部に存在することによって、強い電荷移動相互作用が働き、それにより隣接する銀粒子の局在表面プラズモン(LSP)の効率的なカップリングが起こり、巨大なSERS増強が与えられるものと考えられる。このことは、三次元時間領域差分(FDTD-3D)法によって、①弾性散乱スペクトルが、アデニンが接合部に存在するときのみ付加的なピークを与え、周縁部に移動すると裸のAg粒子と同じスペクトルを与えること、②接合部に存在するとき、接合部でLSP共鳴よりも大きな付加的電場増強が得られることにより確かめられた。この結果は、弾性散乱スペクトルによる吸着サイトの特定が、色素に限らず一般的な分子に適用できることを示すとともに、SERSでは、通常の孤立分子の場合に比べて、ずっと幅広い波長に対する共鳴効果が得られる可能性を示唆している⁴⁾。銀表面への吸着によるアデニンのラマンスペクトル変化に関しても、分子軌道法により解析した結果を報告する。

(2)巨大SERS信号と同時に観測される発光スペクトルについて、色素分子の種類や吸着量に対する依存性を測定した結果、①短波長側(550-600nm)の色素に依存しない金属の表面電子に由来すると考えられるピークと、②長波長側(620-710nm)の色素の種類及び被覆率とともに大きく変化する色素の増強蛍光とを区別して観測することに成功した³⁾。しかも、短波長側の金属に由来するピークは、励起波長によらず、異なるAg粒子について一定のストークスシフト(約 3000cm⁻¹)を示すことを初めて見出した^{3,4)}。ここで用いたAgナノ粒子は、アニールによって'平滑化'されているために、低温蒸着膜とは異なり⁶⁾原子レベルの粗さが存在しない。そのため吸着種が存在しないときこうした発光は現れず、吸着分子が格子欠陥として働くことで初めて可能になることが明らかになった^{4,5)}。また、吸着分子の種類を変えたとき、ストークスシフトが有意の違いを示すことから、これは金属表面の電子ラマン散乱によるものであり、吸着種の電子状態の違いが金属表面電子の非弾性散乱に反映されたものと考えられる³⁻⁵⁾。

[参考文献]

- (1) Y. Maruyama, M. Futamata, *J. Raman Spectrosc.* 36 (2005) 581-592.
- (2) M. Futamata Y. Maruyama, M. Ishikawa, *J. Mol. Struct.* 735-736 (2005) 75-84.
- (3) Y. Maruyama, M. Futamata, *Chem. Phys. Lett.* 412 (2005) 65-70.
- (4) M. Futamata, *Faraday Discussions*, in press.
- (5) M. Futamata, Y. Maruyama, submitted.
- (6) W. Akemann, A. Otto, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 5050-5053.