

表面増強ラマン分光測定のための 放射光光化学反応による Au ナノ粒子合成

Synthesis of Au nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering using photochemical reaction of synchrotron radiation

○山口 明啓¹、松元 健¹、岡田 育夫²、櫻井 郁也²、内海 裕一¹

(1. 兵庫県大高度研、2. 名古屋大学シンクロトロン光研究センター)

○Akinobu Yamaguchi¹, Takeshi Matsumoto¹, Ikuo Okada², Ikuya Sakurai², Yuichi Utsumi¹

(1.Univ. of Hyogo, 2. Nagoya Univ.)

E-mail: yamaguti@lasti.u-hyogo.ac.jp

近年、バイオセンシングや化学分析において、超微量検体を迅速かつ特異的に検出する方法として、表面増強ラマン効果が注目されている。^{1,2)} 表面増強ラマン効果は、貴金属ナノ粒子間に形成されるナノスケールの空隙によって、電場増強効果が誘発されて、その空隙に検体分子が捕獲された際に発現するラマン効果である。表面増強ラマン効果に適した貴金属ナノ粒子の構造体を得るために、半導体微細加工を用いたトップダウン法や貴金属ナノ粒子が分散したコロイド溶液を用いる方法が提案されている。コロイド溶液を用いる方法は、非常に高感度な表面増強ラマン効果を示すが、コロイド特有の経時変化によって、スペクトルが安定化しないという問題がある。そこで、基板に貴金属ナノ粒子を分散させてナノ空隙を創製する研究が注目されている。

本研究では、基板の所望の位置に表面増強ラマン効果を示す貴金属ナノ粒子による高次ナノ構造を放射光光化学反応によって液相から直接形成することに成功したので、本学術講演会で報告する。

実験は、兵庫県立大学 NewSUBARU 放射光施設 BL11 ならびにあいちシンクロトロン光センターBL8S1 を用いて行った。金イオン溶液を液相封じ治具に封入して、放射光を照射した結果、直径が数 nm から数 100 nm 程度のナノ粒子およびナノクラスターが創製したことを電子顕微鏡観察(SEM)にて確認した。生成したナノ粒子およびナノクラスターの元素組成を調べるために、エネルギー分散型 X 線分析(EDX)を用いて行った結果、その組成はほとんどが金であることが分かった。金ナノ粒子および金ナノクラスターのサイズは、放射光照射時間で制御できることが分かった。

シリコン基板に放射光光化学反応によって創製した金ナノ粒子および金ナノクラスターに除草剤パラコート原料となる 4,4'-Bipyridine 試料を純水に溶かして濃度調整して、表面増強ラマンスペクトルの測定を行った。その結果、放射光照射時間が 600 秒以上の基板にて、4,4'-Bipyridine の表面増強ラマンスペクトルを測定することに成功した。本基板を用いた最小検体濃度は、1 nM を達成することに成功した。以上のことから、放射光を用いた液相からの直接貴金属ナノ構造体の生成に成功し、その応用利用を示すことができた。

- 1) E. C. Le Ru, P. G. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects*, Elsevier, Amsterdam, 2009.
- 2) R. Takahashi, T. Fukuoka, Y. Utsumi, A. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2013, **52**, 06GK12; R. Hara, T. Fukuoka, R. Takahashi, Y. Utsumi and A. Yamaguchi, *RSC Adv.* 2013, **5**, 1378.