

#### 4D19 表面増強共鳴ラマン散乱における蛍光/ラマン散乱とプラズモン共鳴の結合効率

(関学大理工<sup>1</sup>・産総研健工セ<sup>2</sup>) 吉田健一<sup>1</sup>・伊藤民武<sup>2</sup>・Ahiyanathil Sujith<sup>2</sup>, Vasudevanpillai.Biju<sup>2</sup>・石川満<sup>2</sup>・尾崎幸洋<sup>1</sup>

【緒言】表面増強共鳴ラマン散乱(SERRS)は銀ナノ粒子凝集体に吸着した分子のラマン散乱効率が最大で  $10^{14}$  倍程度増大するため、単一分子感度の振動分光法として注目されている。SERRS 増強度は、銀ナノ凝集体に生じるプラズモン共鳴と励起光との結合(1段階目の増強)、プラズモン共鳴とラマン散乱光との結合(2段階目の増強)による電磁場増強と[1,2,3]、さらに分子の電子共鳴による増強によって決定される。そのため、単一分子レベルの SERRS の増強度はプラズモン共鳴の波長と Q 値、励起波長、分子の電子共鳴波長の関数となっている。つまり SERRS 増強度を最適化する実験条件は、適切な分子の電子共鳴波長、プラズモン共鳴波長、励起波長を選択することによって達成される。ところで SERRS には、プラズモン共鳴と結合した蛍光がノイズとして重なってくるため[3]、SERRS 増強について、プラズモン共鳴による蛍光の増強と消光を無視できない。よって、本研究では、異なる電子共鳴波長を示す Rhodamine 123 (R123), Rhodamine 6G(R6G), Rhodamine B(RB)分子の吸着した単一銀ナノ凝集体からの SERRS・蛍光とプラズモン共鳴を測定し、SERRS 増強についてプラズモン共鳴波長、Q 値、励起波長、分子共鳴波長、蛍光の増強・消光から統一的説明を試みた。

【実験】R123、R6G、RB ( $6.4 \times 10^{-8}$  M)水溶液をそれぞれ NaCl 水溶液(20mM~30mM)、Ag ナノ粒子分散液( $8.8 \times 10^{-11}$  M) と混合し室温で放置し、分子の吸着・銀ナノ粒子の凝集をさせた。これらの色素分子の吸着した銀ナノ凝集体をスピンコートし、ガラス基板上に分散させ暗視野顕微鏡下で様々な単一銀ナノ凝集体の SERRS・LSPR を測定した。SERRS は、514nm, 568nm, 647nm の3種の波長により励起された。一方、LSPR は白色光照射により励起された。

【結果と考察】R6G が吸着した単一銀ナノ凝集体からの SERRS・蛍光スペクトルの励起波長依存性を Fig.1 に示す。ラマン散乱・蛍光がプラズモン共鳴バンド形状を反映しており、ラマン散乱、蛍光は、ともに同一のプラ

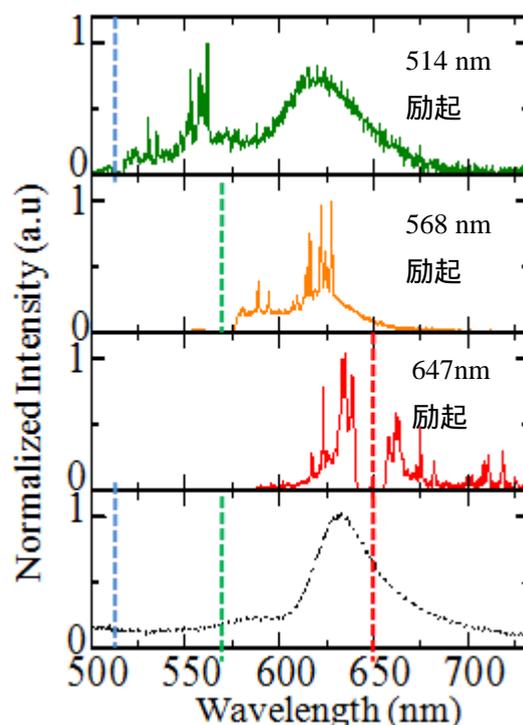


Fig.1 R6G の吸着した単一銀ナノ凝集体 SERRS・蛍光の励起波長依存性

ズモン共鳴と結合していることがわかる[3]。また R123、R6G、RB が吸着した単一銀ナノ凝集体からの SERRS・蛍光スペクトルのプラズモン共鳴依存性を Fig.2(d)-(l) に示す。単一銀ナノ凝集体に吸着した凝集体では、凝集体毎にプラズモン共鳴波長が異なっており、SERRS・蛍光はやはりプラズモン共鳴バンド形状を反映した。また Fig2(d)-(f),(g)-(i),(j)-(l) に示すようにほぼ同じプラズモン共鳴波長を与える凝集体間では、SERRS/蛍光強度比は R123、R6G、RB 分子の順に小さくなった。このことは、(f) に示すように励起波長と分子の電子共鳴、プラズモン共鳴波長を単純に近づけただけでは、SERRS 増強効率が上がらないことを意味する。すなわち、分子の電子共鳴エネルギーと励起エネルギーを近づけて励起したとき、蛍光とプラズモン共鳴の結合効率が增加するため、ラマン散乱とプラズモン共鳴の結合効率が減少し、結果として SERRS の増強効率が減少することが明らかにされた。逆に、分子の共鳴エネルギーと励起エネルギーを離して励起したとき、単一銀ナノ凝集体のプラズモン共鳴エネルギーを励起エネルギーに近づけた方がラマン散乱とプラズモン共鳴の結合効率が上がり、SERRS の増強効率を上げることが出来ることが明らかにされた。当日は、これらの実験結果について、SERRS の二段階電磁場モデルに共鳴ラマンを組み込むことで定量的な議論を行う。

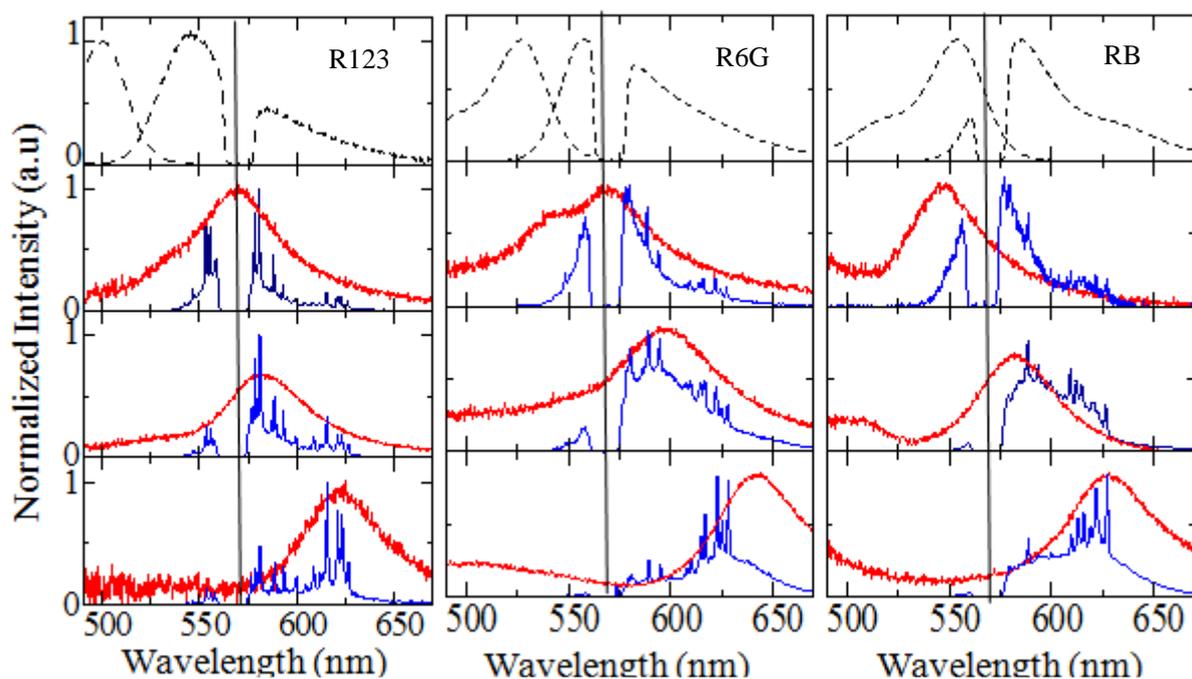


Fig.2 (a)-(c) R123,R6G,RB の吸収・蛍光スペクトル(d)-(l) R123,R6G,RB の吸着した単一銀ナノ凝集体 SERRS・蛍光の LSPR 依存性(568nm 励起)

#### 【参考文献】

- [1] T. Itoh, V. Biju, M. Ishikawa, Y. Kikkawa, K. Hashimoto, A. Ikehata, Y. Ozaki, *J. Chem. Phys.* **124** 134708 (2006)
- [2] T. Itoh, K. Yoshida, Y. Kikkawa, V. Biju, M. Ishikawa, Y. Ozaki, *Phys. Rev. B* (in press).
- [3] T. Itoh, Y. Kikkawa, V. Biju, M. Ishikawa, A. Ikehata, Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. B* **110** 21536 (2006)