

2D13 単一銀ナノ凝集体の表面増強共鳴ラマン散乱とプラズモン共鳴レイリー散乱、ナノ凝集体構造の直接観測

(関学大理工¹・産総研健工セ²)

○吉田健一¹, 伊藤民武², Biju. Vasudeveanpillai², 石川満², 尾崎幸洋¹

【序】表面増強共鳴ラマン散乱(Surface enhanced resonance Raman scattering; SERRS)は、ラマン散乱断面積の 10^{8-14} 倍にも及ぶ増強のため、分析科学のみならず、応用物理学、分光学など多くの分野において注目を引きつけてきた。SERRS の増強因子は、理論研究、実験研究の両面で研究されている。理論研究は、(i)SERRS の増強因子がプラズモン共鳴による二段階の電磁場増強；プラズモン共鳴と励起光の結合による電磁場増強(1 段階目の増強)とプラズモン共鳴とラマン散乱光の結合による電磁場増強(2 段階目の増強)、を伴うこと (ii) SERRS の電磁場増強因子がナノ凝集体構造(形状・サイズなど)により決定されることを明らかにしている[1-2]。単一系での実験研究は、(i)SERRS 増強因子がプラズモン共鳴による二段階の電磁場増強；プラズモン共鳴と励起光の結合による電磁場増強(1 段階目の増強)とプラズモン共鳴とラマン散乱光の結合(2 段階目の増強)による電磁場増強、を伴うこと(ii) SERRS の電磁場増強因子がナノ凝集体構造(形状・サイズなど)により決定されることを明らかにしている[3-4]。すなわち理論・実験研究は、ともに SERRS スペクトル、プラズモン共鳴レイリー散乱スペクトル、銀ナノ凝集体構造が互いに関係づけられることを予想している。

しかしながら SERRS スペクトル、プラズモン共鳴レイリー散乱スペクトル、単一銀ナノ凝集体構造は、同一系で直接測定されていない。そのため、理論と実験の定量的な評価は行われてこなかった。しかしながら、この定量的評価は高い SERRS 増強を生み出すナノ凝集体構造の設計を予測可能にするため重要と考えられている。そこで本研究は、SERRS スペクトル、プラズモン共鳴レイリー散乱スペクトル、単一銀ナノ凝集体構造を直接測定し理論・実験の両面から SERRS の定量的評価を試みることを目的とした。

【実験および計算】 実験；暗視野顕微鏡下で R6G 分子の吸着した単一銀ナノ凝集体の SERRS、プラズモン共鳴レイリー散乱スペクトルを測定した。ここで SERRS は、532nm の波長により励起、プラズモン共鳴レイリー散乱は白色光照射により励起された。SERRS、プラズモン共鳴レイリー散乱スペクトル測定した単一銀ナノ凝集体と全く同一の凝集体を走査電子顕微鏡(Scanning electron microscopy; SEM)下で見つけ出し、凝集体構造を観察した。計算；時間領域差分(Finite Difference Time Domain; FDTD)法を用いて実験で観察されたナノ凝集体構造について、561nm の波長と白色光(パルス光)で励起したときの凝集体近傍に生じる増強因子をそれぞれ計算した。

【結果及び考察】 現在得られている結果を示す。図 1.(a)-(c)は実験のプラズモン共鳴レイリー散乱スペクトル、単一銀ナノ凝集体の SEM 像、SERRS スペクトルである。

図 1(d)-(e)は FDTD 計算のプラズモン共鳴レイリー散乱スペクトルと、計算に用いた銀ナノ凝集体構造である。実験と理論計算は定性的によい一致を示した。当日は、さらに解析を進め、SERRS 二段階電磁場理論[1-2]を使って実験の SERRS スペクトルを定量的に再現可能かどうか検証し結果を報告する。

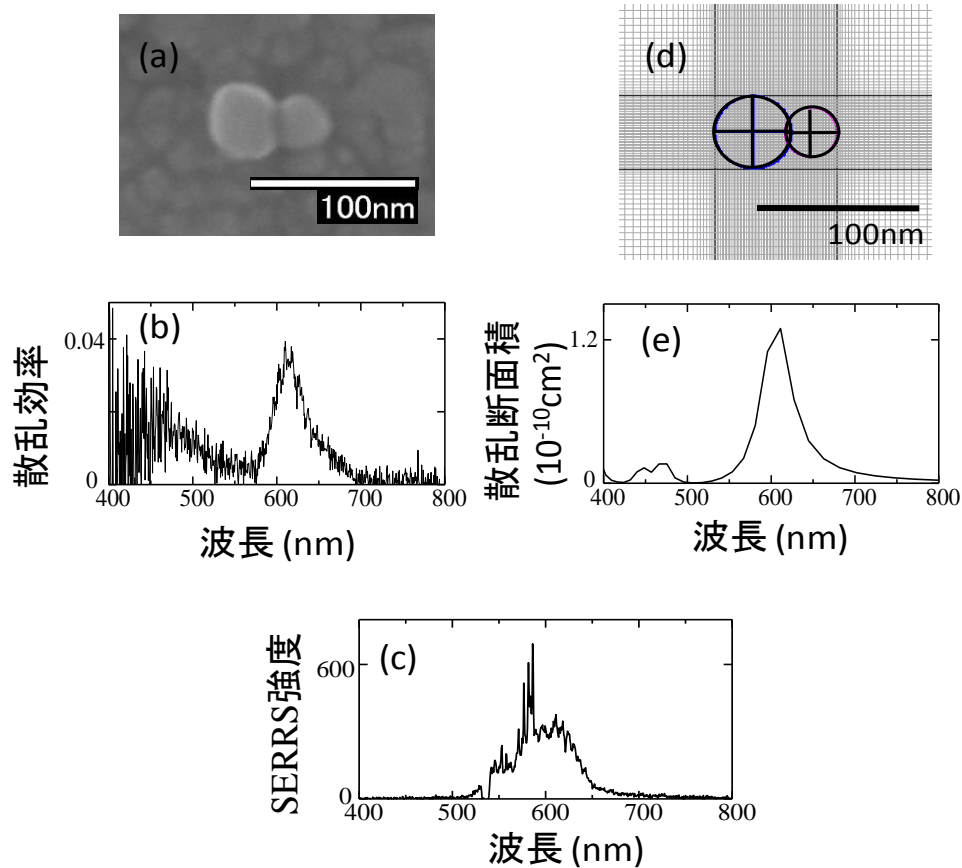


図 1.(a)銀ナノ凝集体構造の SEM 像,(b)実験のプラズモン共鳴レイリー散乱スペクトル,(c)実験の SERRS スペクトル。(a)-(c)は同一の銀ナノ凝集体から得られた。(d)FDTD 計算に用いた銀ナノ凝集体構造,(e) FDTD 法により計算されたプラズモン共鳴スペクトル

【謝辞】 本研究は、文部科学省特定領域研究”光-分子強結合場(470)”研究費(19049013)を使って行われた。

【参考文献】

1. H. Xu, X. Wang, M. P. Persson, H. Q. Xu, M. Käll, P. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 243002 (2004).
2. P. Johansson, H. Xu, M. Käll, *Phys. Rev. B* **72**, 035427 (2005).
3. T. Itoh, Y. Kikkawa, K. Yoshida, K. Hashimoto, V. Biju, M. Ishikawa, Y. Ozaki, *J. Photochem. photobiol. A: Chem.* **183**, 322 (2006)
4. T. Itoh, K. Yoshida, V. Biju, Y. Kikkawa, M. Ishikawa, Y. Ozaki, *Phys. Rev. B* **76**, 085405 (2007)