

### 3P075 単一銀ナノ構造体のプラズマ(プラズモン)共鳴最大波長の制御による SERRS スペクトル形状変化の実測：SERRS-電磁場理論の実演

(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>, Biju. Vasudeveanpillai<sup>2</sup>, 石川満<sup>2</sup>, 尾崎幸洋<sup>1</sup>

【序】可視域に強いプラズマ共鳴を示す金や銀などの金属ナノ凝集体に吸着した分子のラマン散乱断面積は、 $10^{8-14}$ 倍増大される。この現象は SERRS として知られている。 $10^{8-14}$ 倍の SERRS 増強因子を説明する理論として SERRS-電磁場(SERRS-EM)理論が提案されている[1]。この理論は、SERRS 増強因子の値がプラズマ共鳴による入射光とラマン散乱光の二重の増強で表されることを示している。プラズマ共鳴は、金属ナノ凝集体周辺媒質の屈折率に大きく左右される [2]。よって、プラズマ共鳴によって引き起こされる SERRS 増強因子も金属ナノ凝集体周辺媒質の屈折率に大きく左右されると予想される。ゆえに SERRS とプラズマ共鳴について金属ナノ凝集体周辺媒質の屈折率依存性を調べることは、SERRS-EM 理論の検証において不可欠である。我々は、単一銀ナノ凝集体のプラズマ共鳴スペクトルと SERRS の周辺媒質屈折率依存性を調べたので報告する。

【実験および計算】 実験；インデックスマッチングオイルで覆う前(有効屈折率 1.3)と後(有効屈折率 1.5)の単一銀ナノ凝集体の SERRS とプラズマ共鳴スペクトルを測定した。SERRS は、633 nm の波長で励起され、プラズマ共鳴レイリー散乱は白色光照射により励起された。計算；時間領域差分(Finite Difference Time Domain; FDTD)法を用いて、周辺媒質の屈折率 1.3 と 1.5 の単一銀ナノ凝集体のプラズマ共鳴レイリー散乱スペクトルと SERRS-増強因子スペクトルがそれぞれ計算された。

【結果及び考察】 オイルで覆う前 (有効屈折率 1.3)のプラズマ共鳴レイリー散乱像を示す[Fig.1(a)]。単一銀ナノ凝集体毎にプラズマ共鳴レイリー散乱光の色が青、赤など異なっているのがわかる。この中で 1 と 6 番の赤いプラズマ共鳴を示す粒子から SERRS 光が確認された[Fig.1(c)]。オイル(有効屈折率 1.5)で覆って有効屈折率を増加させるとプラズマ共鳴レイリー散乱の色は異なる色に変化した[Fig.1(b)]。このとき、SERRS 光は弱くなった[Fig.1(d)]。

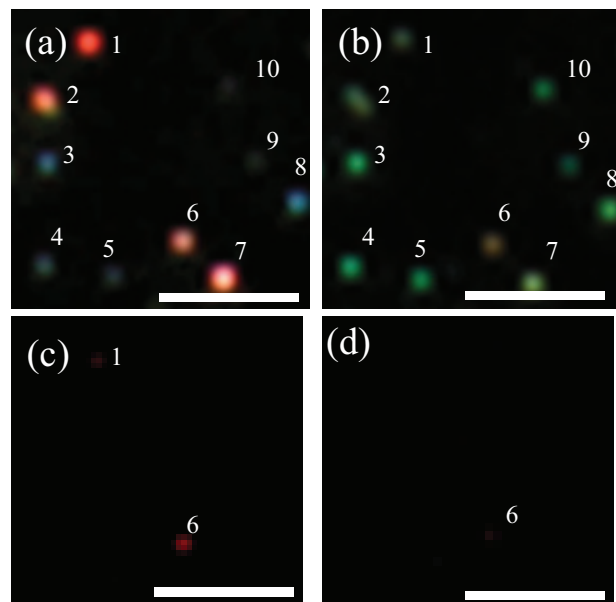


Fig.1 オイルで覆う前の(a)プラズマ共鳴レイリー散乱像と(c)SERRS 像。オイルで覆った後の(b)プラズマ共鳴レイリー散乱像と(d)SERRS 像。スケールバー5 $\mu$ m

すなわち、プラズマ共鳴の色と励起光の色(633 nm ; 赤)が似ていると強い SERRS を示すが、屈折率の増加によりプラズマ共鳴の色が、励起光の色(633 nm ; 赤)と異なる色に変化すると SERRS 増強因子が小さくなることが実験的に確認された。プラズマ共鳴レイリー散乱スペクトルと SERRS スペクトルの銀ナノ凝集体周辺媒質屈折率依存性の実験結果を示す[Fig.2]。オイルで覆う前(屈折率 1.3)は、短波長側にプラズマ共鳴最大を示し、アンチストークス SERRS (負の Raman shift 領域にある SERRS) 強度がストークス SERRS (正の Raman shift の領域の SERRS) 強度よりも相対的に大きくなっている[Fig.2(a)-2(c)]。一方、オイルで覆う(屈折率 1.5)と、プラズマ共鳴最大波長は長波長側に 80 nm 程度シフトし、それに伴ってストークス SERRS 強度が相対的に大きくなった[Fig.2(b)-2(d)]。FDTD 法を用いた理論計算結果を示す[ Fig.3(a)-3(c)]。周辺媒質の屈折率増加に伴ってプラズマ共鳴最大波長が長波長側へ 80 nm 程度シフトし、それに伴って SERRS 増強因子のスペクトルも 80 nm 程度長波長側へシフトした。増強因子のスペクトルと共鳴ラマン散乱スペクトルの掛け算によって導かれた計算の SERRS スペクトルを示す[Fig.3(c)-3(d)]。周辺媒質の屈折率の増加に対する SERRS スペクトル形状の変化が再現されているのがわかる。この結果は、銀ナノ凝集体の周辺媒質の屈折率の増加がプラズマ共鳴の長波長化を引き起こし、それに伴って SERRS-EM 増強因子も長波長化したことを示している。

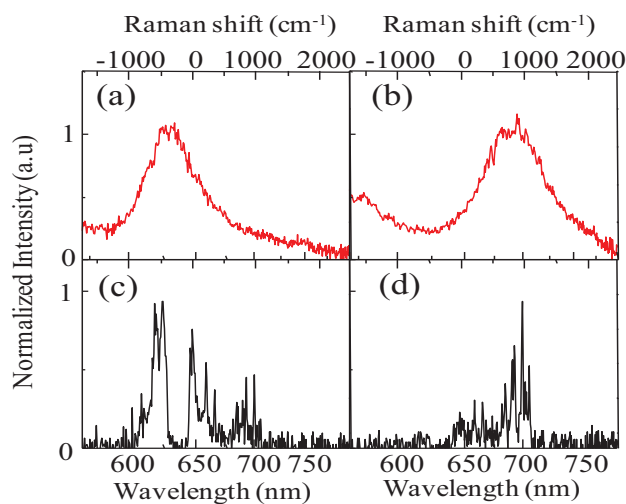


Fig.2 実験から得た単一銀ナノ凝集体のプラズマ共鳴レイリー散乱スペクトルと SERRS スペクトルの屈折率依存性;(a)-(c)はオイルで覆う前(有効屈折率 1.3)、(b)-(d)はオイル覆った後(有効屈折率 1.5)でそれぞれ測定された。

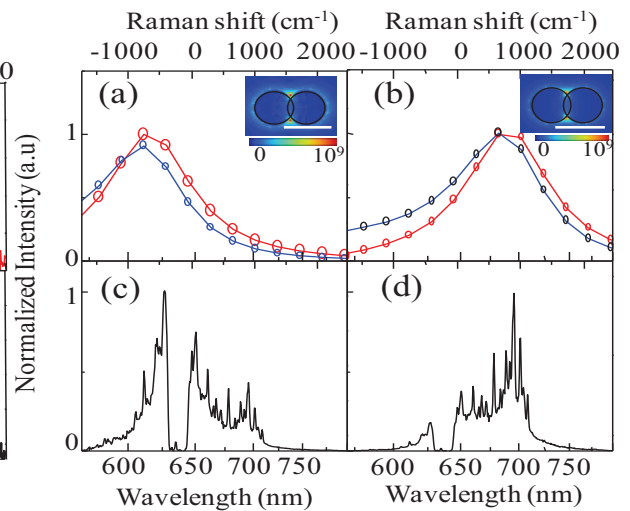


Fig.3 計算から得た単一銀ナノ凝集体のプラズマ共鳴レイリー散乱スペクトル、と SERRS スペクトルの屈折率依存性;(a)-(c)は周辺屈折率 1.3、(b)-(d)は 1.5 として計算された。\*青線は SERRS 増強因子スペクトルを示す。

【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。

[1] M. Inoue, K. Ohtaka, J. Phys. Soc. Jpn. 52, 3853 (1983)

[2] T. Itoh, T. Asahi, H. Masuhara, Jpn. J. Appl. Phys. 41 L76 (2002)