

2P002 単一銀ナノ凝集体の局在表面プラズモン共鳴と表面増強ラマン散乱強度， 電荷移動発光強度の関係

(関学理工) 吉川泰生，橋本和宏，伊藤民武，尾崎幸洋

【緒言】表面増強ラマン散乱 (SERS) は、金、銀など表面プラズモンを発現する金属表面に吸着した分子の振動スペクトルが、通常のラマン散乱光強度に対し $10^3 \sim 10^6$ 倍増強される現象である。また、共鳴ラマン効果を併用する表面増強共鳴ラマン散乱 (SERRS) によって、 $10^{11} \sim 10^{14}$ 倍の信号強度を得ることが可能である。しかし、SERRS が適用できる分子と金属の組み合わせは非常に限られており、その発現機構は明らかではない。現在、SERRS は電磁 (EM) 効果と電荷移動 (CT) 効果の 2 つのモデルで説明されている。我々は EM 効果を明らかにするために、単一の銀ナノ凝集体に対して局在表面プラズモン (LSP) 共鳴，SERRS の光学特性の相関を研究してきた [1]。LSP とは、金属凝集体中の自由電子の集団振動であり、凝集体の形状と大きさを反映している。SERRS には常に広帯域の発光が重なる。この発光は銀ナノ凝集体中の SERRS 活性な場所 (hot spot) で、吸着分子と金属間でおきる CT 遷移が LSP の発光遷移と結合し現れたものと解釈される [2]。これは SERRS が CT 共鳴ラマンであることを支持している。したがって、この発光の研究は SERRS の機構解明にとって非常に重要である。従来の集団測定では広帯域な発光しか観測できず、LSP との相関を議論できなかった。そこで、我々は単一銀ナノ凝集体測定により、発光がバンド構造を持つことを見出した。以下、この発光バンドが CT 遷移によるものとし、単一銀ナノ凝集体の SERRS 失活前後の LSP の変化、発光の励起波長依存性と時間変化、発光，LSP，SERRS の偏光測定を行った。これらの結果から、発光の CT 遷移モデルを考察した。

【実験】Rhodamine6G 水溶液 (6.4×10^{-8} M)，NaCl 水溶液 (10 mM)，クエン酸還元法で調製した銀コロイド水溶液 (4.8×10^{-12} M) を混合し、室温で 30 分放置した。この混合水溶液を 10 倍に希釈し、ガラス基板上にスピンコート法で分散させ、Rhodamine6G 分子の吸着を安定させ、銀ナノ凝集体の形状が変化しないように NaCl 水溶液 (3.0 M) を滴下しガラス基板ではさんだ。顕微鏡下で暗視野，明視野照明し、SERRS 活性な単一銀ナノ凝集体からの LSP，発光，SERRS を測定した。LSP 測定には白色光を、発光，SERRS 測定には Ar イオンレーザー光 (457 nm)，LD レーザー光 (532 nm)，He-Ne レーザー光 (632 nm) を用いた。

【結果と考察】Fig. 1 に示すような双極子モードの LSP のみを有する単一銀ナノ凝集体の LSP (点線)、SERS，発光 (実線) について以下の知見を得た。LSP の 530 nm 付近に現れる弱いバンドは、文献 [3] から CT 共鳴の吸収バンドと帰属できる。発光，CT 共鳴バンドは SERRS 不活性な凝集体で観測できない。発光バ

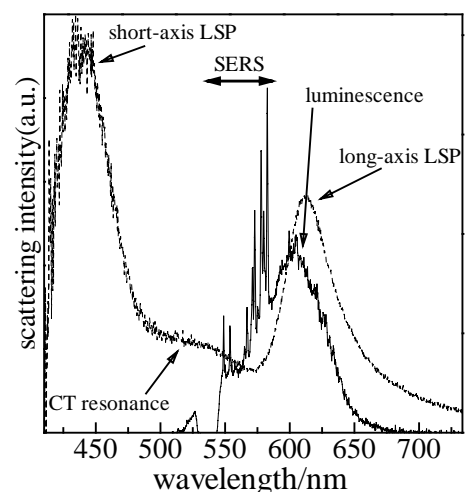


Fig1. 単一銀ナノ凝集体のLSP (点線)とSERS, 発光バンド (実線)

ンドに励起波長依存性はなく、632 nm 励起で発光は消滅する。よってこの発光はラマン散乱でない。 Fig.2 に示すように、SERRS, LSP, 発光の偏光測定により、SERRS, 発光が凝集体長軸の LSP と同じ光学異方性を持つ、つまり SERRS と発光はともに LSP と結合し発現していない。 Fig.2 に示すように、SERRS, LSP, 発光の偏光測定により、SERRS, 発光が凝集体長軸の LSP と同じ光学異方性を持つ、つまり SERRS と発光はともに LSP と結合し発現している。 発光はレーザー照射時間に対し 2 種類の変化をする。

Fig. 3 の(a)に示すようにレーザー照射時間の増加に伴って、発光強度のみが急激に減少するものと、図3の(b)に示すようにピーク波長が短波長側にシフトするものである。LSP は周囲の誘電率が低下すると短波長にシフトする[1]。前者は発光と SERRS に関与している吸着分子の離脱によるものであり、後者は吸着分子の離脱によるジャンクション周囲の誘電率の低下によるものと説明できる。つまりこの発光が LSP と結合した輻射遷移であることを示唆している。

～ の結果から、この発光は、凝集体と SERRS を引き起こす吸着分子が形成する CT 準位からの発光遷移が LSP と結合し増強されたものと考えられる。つまり、この系では、SERRS とは CT 共鳴ラマンが LSP と結合して輻射されたものと考えられる。

【文献】

- [1] T. Itoh, K.Hashimoto, A.Ikehata, and Y. Ozaki, Appl.Phys.Lett. **83**, 5557 (2003)
- [2] A. M. Michaels *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **121**, 9932 (1999).
- [3] A. Weiss and G. Haran, J. Phys. Chem. B **105**, 12348 (2001)

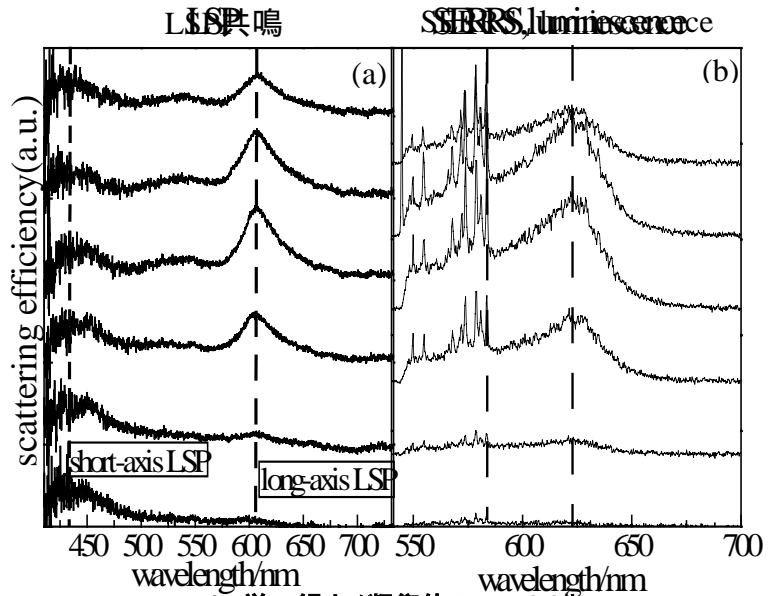


Fig2. 単一銀ナノ凝集体のLSP(a)と SERRS, 発光バンド(b)の偏光測定

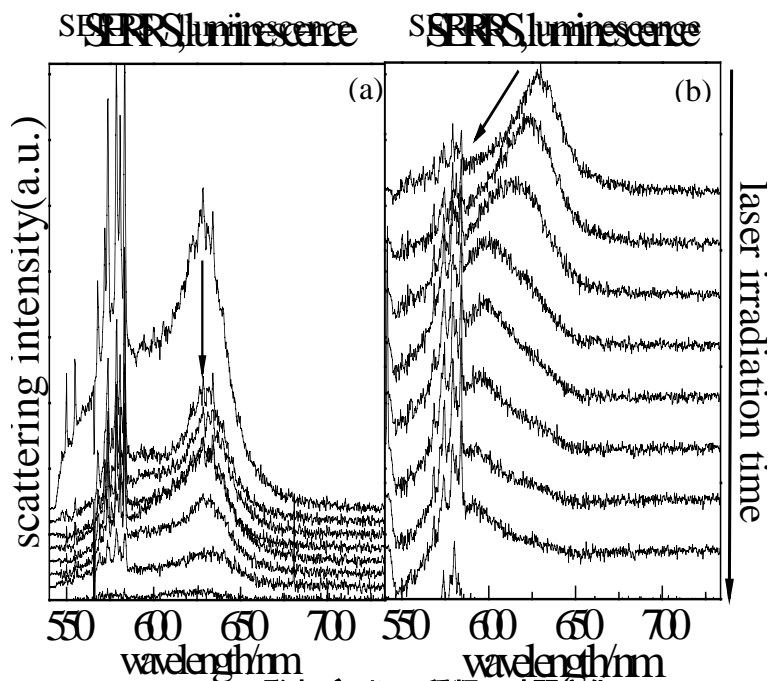


Fig3. CT発光バンドの2種類の時間変化