

## 2A13

### 表面増強ラマン散乱の失活と局在表面プラズモン共鳴スペクトル変化

(関学大理工<sup>1</sup>, 産総研健工セ<sup>2</sup>) 吉川 泰生<sup>1</sup>, 伊藤 民武<sup>2</sup>, 尾崎 幸洋<sup>1</sup>

【緒言】我々は、表面増強ラマン散乱(SERS)の光学過程として、(1)入射光が多重極子の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)と結合し、(2)その光エネルギーが吸着分子に移動して分子振動エネルギーを失い(ラマン散乱光が発生し)、(3)そのラマン散乱光エネルギーが銀ナノ凝集体に戻り、(4)最後に LSPR と結合し放射されるという SERS 電磁場モデルを仮定した[1,2]。その仮定に基づき単一銀ナノ凝集体に対して LSPR と SERS の光学特性の相関を研究してきた[3-5]。今回我々は、同一の銀ナノ凝集体の LSPR と SERS を同時に時間分解測定できるシステムを構築し、SERS 失活過程での LSPR を測定した。その結果、SERS 活性な銀ナノ凝集体の LSPR バンドは、常に双山で SERS 失活とともに一山になることを見出した。我々はこの LSPR の変化が、SERS 発現に必要な銀ナノ粒子凝集体構造の消失つまり、多重極 LSPR の消失によるものであると考えた[2]。SERS 失活前後の LSPR バンド変化と FDTD (Finite Difference Time Domain)法で再現した2連球の LSPR バンドの変化との比較を行った結果を報告する。

【実験】 rhodamine6G 水溶液( $6.4 \times 10^{-8}$  M), NaCl 水溶液(10 mM), 銀コロイド水溶液( $4.8 \times 10^{-12}$  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コート法で分散させた。そのガラス基板上に蒸留水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、単一銀ナノ凝集体からの LSPR、SERS を SERS 失活前後でそれぞれ測定した。LSPR

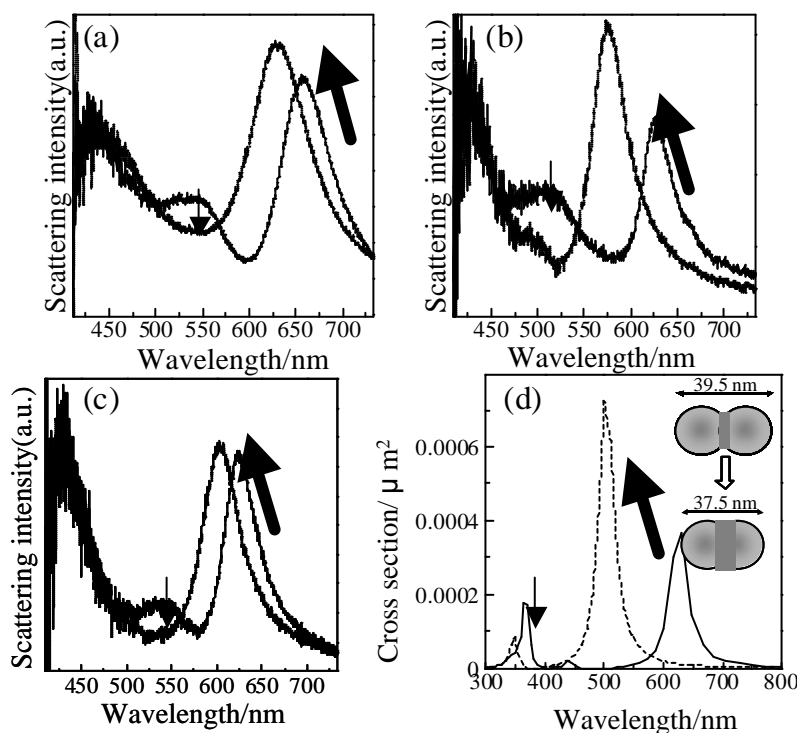


図 1.(a), (b), (c) SERS 活性時(実線) SERS 失活時(点線)の LSPR スペクトル (d) FDTD 法による LSPR シミュレーションスペクトル

測定には白色光を、SERS 測定にはレーザー光(532 nm)を用いた。また、単一銀ナ

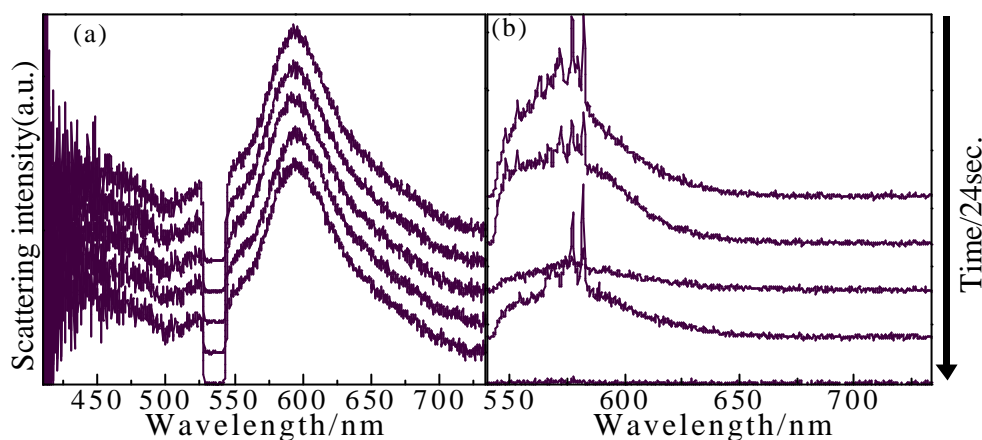


図 2.単一銀ナノ凝集体のSERS失活過程の(a)LSPR、(b)SERSスペクトル

ノ凝集体の LSPR、SERS 同時時間分解測定では白色光、レーザー光を暗視野照明した。

【結果と考察】単一銀ナノ凝集体の SERS 失活前後の LSPR スペクトルを図 1 の(a)~(c)に、2 連球の FDTD 計算の結果を図 1 の(d)にそれぞれ示す。図 1 の(a)~(c)に示すように、SERS 活性時に双山の LSPR バンドが存在するが、SERS 失活時に一山の LSPR バンドになっている。この変化は SERS 不活性な銀ナノ凝集体にレーザー光を照射しつづけても起こらない。図 2 に示すように、SERS 失活過程で Blinking (hot spot での分子の吸着離脱) 現象が起きているが、LSPR は変化していない。この結果から SERS 失活前後の LSPR の変化は、分子の吸着離脱ではなく、SERS 発現に必要な凝集体の構造変化を反映していると考えられる。多重極 LSPR によって増強電場が局在している粒子接点などに分子が吸着していることが SERS 発現に必要とされている[2]。そこで我々はこのような領域がレーザー照射によって融解し、滑らかになることが SERS 失活の原因だと考えた。よって、図 1 の(d)に示すように、2 連球の重なりが 1.0 nm (実線) と 2.5 nm (点線) の FDTD 計算を行った。FDTD 計算結果が、SERS 失活前後の LSPR の変化を上手く再現している。以上の結果から、SERS 失活前後の LSPR の変化は凝集体内の複雑な構造、すなわち SERS 発現に必要な構造の消失を反映していることが確認できた。当日は、FDTD 法で再現した LSPR バンドの帰属を行い、SERS 発現に必要な LSPR モードを明らかにして報告する。

#### 【文献】

- [1] B. Pettinger, *J. Chem. Phys.* **85**, 7442(1986).
- [2] Xu, H.; Bjerneld, E. J.; Käll, M.; Börjesson, L.; *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 4357.
- [3] T. Itoh, K. Hashimoto, A. Ikehata, and Y. Ozaki, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5557(2003).
- [4] T. Itoh, K. Hashimoto, A. Ikehata, and Y. Ozaki, *Chem. Phys. Lett.* **389**, 225(2004)
- [5] T. Itoh, K. Hashimoto, A. Ikehata, and Y. Ozaki, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2274(2003).