

表面増強 Anti-Stokes ラマン散乱と局在表面プラズモン共鳴との相関

(関学大院理工*, 産総研健工セ**)

吉田健一*, 伊藤民武**, 吉川泰生*, 尾崎幸洋*

【緒言】表面増強ラマン散乱(SERS)は、金属ナノ粒子凝集体に吸着した分子のラマン散乱強度が 10^{12} - 10^{15} 倍増強される現象である。我々は単一銀ナノ凝集体に吸着した Rhodamine123(R123)の Anti-Stokes 側と Stokes 側の SERS のバンド強度比から、分子温度を見積もった。室温で Boltzman 分布を仮定した場合より 150 以上高い分子温度を示すナノ粒子凝集体を発見した。このような凝集体は、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)ピーク位置が短波長にある程よくみられた。そこで LSPR ピーク位置の異なる多数の凝集体について SERS を測定し、LSPR と分子温度の関係を調べることにより LSPR と SERS の相関について議論した。

【実験】R123 水溶液(6.0×10^{-8} M), NaCl 水溶液(25 mM), 銀ナノ粒子分散液(4.8×10^{-12} M)を混合し、室温で 30 分間放置した。これらの溶液を 2 倍希釈し、ガラス基板に分散させ顕微鏡下で暗視野、明視野照明し、単一銀ナノ凝集体からの LSPR、SERS スペクトルを分光測定した[1-3]。なお用いたラ

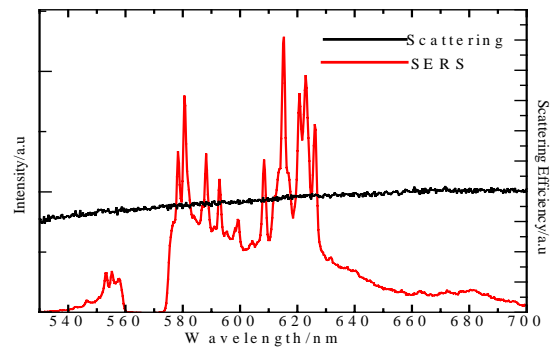


Fig1.集団系のSERS・散乱スペクトル

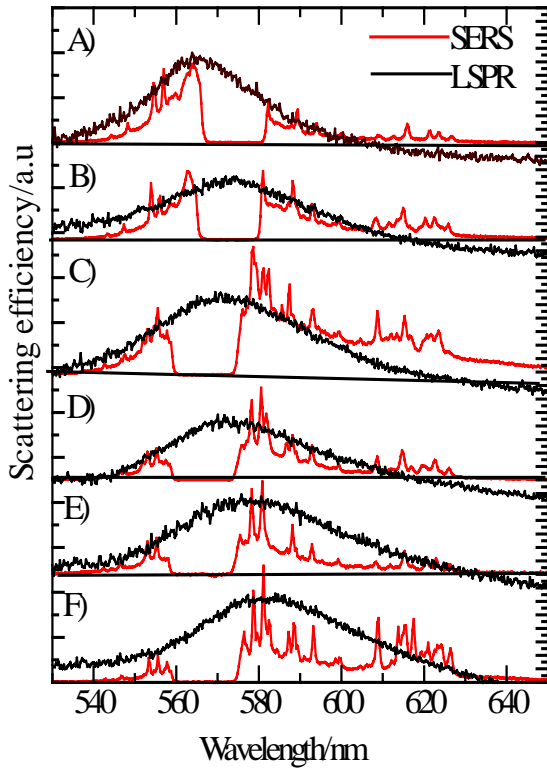


Fig.2(a) 異なるLSPRピーク位置を示す単一銀ナノ凝集体からのSERSスペクトル

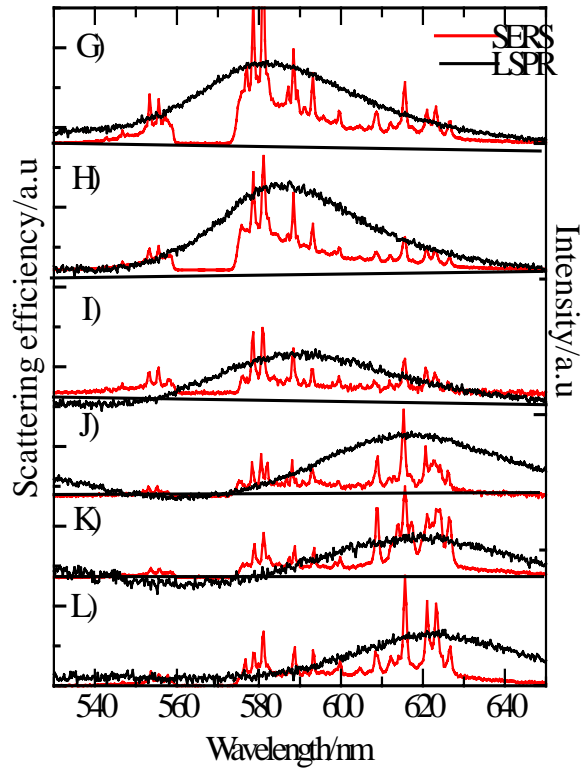


Fig.2(b) 異なるLSPRピーク位置を示す単一銀ナノ凝集体からのSERSスペクトル

マン励起レーザーはKr⁺レーザー(568nm)である。

【結果及び考察】Fig.1は、集団系のStokes/Anti-Stokes SERSおよび散乱スペクトルである。集団系では凝集体によってもSERSスペクトルの形状がほとんど変わらない。またLSPRも平均化されてしまっている。このような凝集体に対し、Boltzman分布が成り立つと仮定し、分子温度を見積もったところラマンバンドごとに異なり、例えば84 (352cm⁻¹)、63 (420cm⁻¹)であったが、約70 位といえた。

Fig2(a), (b)にLSPRのピーク位置の異なる凝集体のLSPRスペクトル及びSERSスペクトルを示す。LSPRのピーク位置の違いに影響され、その近傍のSERSのラマンバンドが増強していることがわかる。エルゴード仮説により、Boltzman分布が成り立つと仮定して、分子温度を見積もると分子温度は2000 (634cm⁻¹)、850 (765cm⁻¹)と異常に大きな値を示した。また、凝集体毎に様々なばらつきを示した。Fig3に多数の凝集体(ラマンバンド(a)352cm⁻¹、(b)420cm⁻¹、(c)632cm⁻¹)のStokes,Anti-Stokes SERSの強度比から見積もった分子温度とLSPRのピーク位置の関係を示す。分子温度は、LSPRのピーク位置が励起光の波長(568nm)に近づくにつれて高くなっている。これは、Stokesに対するAnti-StokesのSERS強度がLSPRの増強を受けて大きくなり分子温度が高くなったと考えられる。すなわちSERSが『励起光により金属のLSPRが励起される 吸着分子にエネルギー移動する 吸着分子のラマン散乱が起こる 吸着分子から再び金属にエネルギー移動し、吸着分子のラマン散乱がLSPRにより増強されて散乱する』という散乱過程により起こる現象であることを仮定すると、本測定で得られたSERSスペクトルのLSPRピーク波長依存性は の過程を反映し、ラマンスペクトルがLSPRバンドによる変調効果を受けた結果であることを示唆している [4]。当日は、より短波長にLSPRのピークをもつ凝集体についてLSPRのピーク位置と分子温度の関係も合わせて報告する予定である。

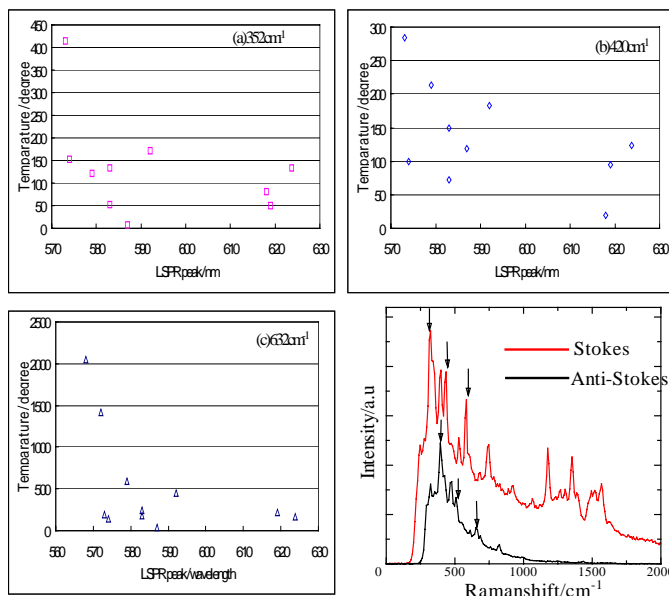


Fig3. ラマンバンド(a)352cm⁻¹、(b)420cm⁻¹、(c)632cm⁻¹について見積もった分子温度とLSPRの関係

[文献]

- [1] T. Itoh, K. Hashimoto, A. Ikehata, and Y. Ozaki, *Chem. Phys. Lett.* **389**, 225(2004)
- [2] T. Itoh, K. Hashimoto, A. Ikehata, and Y. Ozaki, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2274(2003).
- [3] T. Itoh, K. Hashimoto, A. Ikehata, and Y. Ozaki, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5557(2003).
- [4] B. Pettinger, *J. Chem. Phys.*, Vol. 85, (12), 7442, (1986)