

単一銀ナノ凝集体の表面増強ラマン散乱における局在表面プラズモン共鳴の寄与

(関学大理工¹・産総研健工セ²) 吉田健一¹・伊藤民武^{1,2}・Vasudevean P.Biju²・
吉川泰生¹・石川満²・尾崎幸洋¹

【緒言】単一銀ナノ凝集体からの表面増強ラマン散乱(SERS)は 10^{8-14} 倍にも及ぶラマン散乱強度の増強の為、超高感度分析への応用が期待されている。しかし、凝集体毎に異なる SERS スペクトルを示すこと、また凝集体によっては SERS を示さないものも存在することなどの問題点があり実用化に至っていない。Rhodamine123 分子(R123)/Ag 吸着系において anti-Stokes/Stokes SERS スペクトル強度のばらつきは、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)との結合効率の違いを反映したものであることを主張してきた。本研究は R123 に限らず一般的にこのようなことが成り立つのかを調べる為に Rhodamine 6 G (R6G)、Rhodamine B (RB) Crystal Violet(CV)について測定し結果を報告する。

【実験】 R123 水溶液(6.4×10^{-8} M) R6G 水溶液(6.4×10^{-8} M) RB 水溶液(6.5×10^{-8} M) CV(6.0×10^{-8} M)と 20~30 mM の NaCl 水溶液、銀ナノ粒子分散液を混合し、室温で放置し分子の吸着、銀ナノ粒子の凝集をさせた。～の銀ナノ粒子凝集体分散液をガラス基板に分散させ、顕微鏡下で様々な単一銀ナノ凝集体にレーザー光(568nm,647nm)、白色光を照射し、凝集体毎の SERS と LSPR の分光測定を行った。[1-4]

【結果及び考察】Fig1 は R123 が吸着した異なる凝集体からの LSPR と anti-Stokes/Stokes SERS スペクトル(568nm 励起)を示す。LSPR バンドピークの短波長化に伴い anti-Stokes SERS が Stokes SERS より効率よく増強を起していることが分かる。Fig2 は同一凝集体について 568nm と 647nm の 2 種類の励起波長により SERS を励起したスペクトルを示す。共に LSPR バンド形状に依存した SERS バンドの選択的増強を観測した。このことは、SERS が 1.入射光が金属の LSPR を励起しラマン散乱と結合して増強する 2.ラマン散乱光が金属の LSPR と

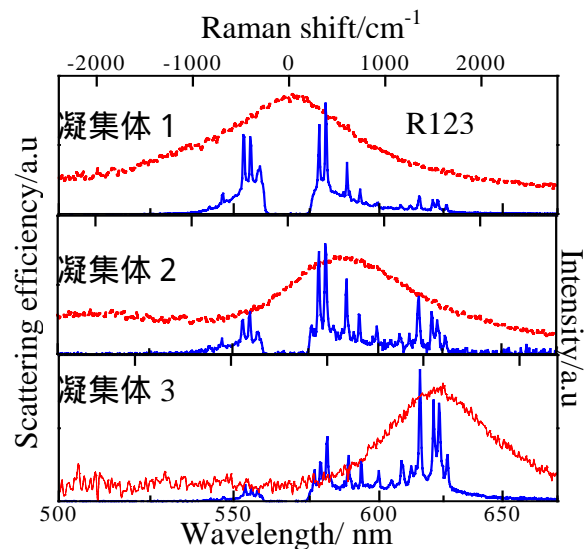


Fig1.R123 が吸着した異なる銀ナノ粒子凝集体からの SERS と LSPR

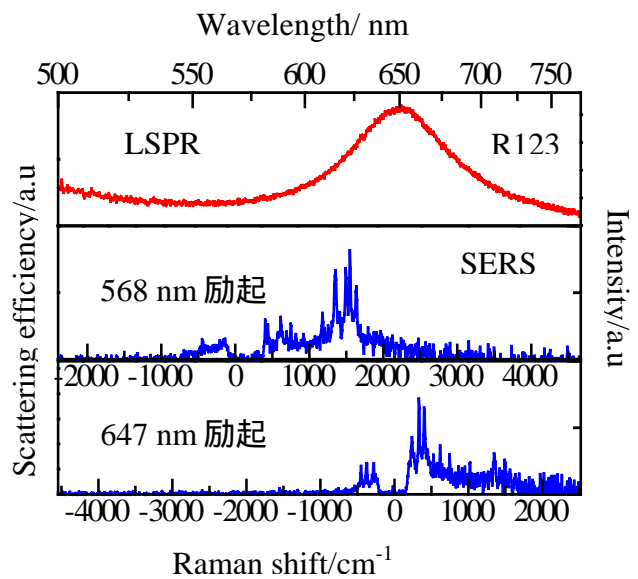


Fig2.単一銀ナノ凝集体からの SERS と LSPR の波形依存性

結合し増強する二段階の増強過程によって起きていると仮定すると [5]、ばらつきの起源が SERS 増強過程の二段階目を反映した結果であると考えられる。次に新たな色素吸着系への議論を試みる。Fig3 に R123、R6G、RB、CV の集団系 SERS と各分子の吸収、蛍光スペクトルを示す。集団系の測定では、LSPR は平均化されている為、SERS バンドにおいては殆どばらつきが観測されなかった。R6G、RB が吸着した単一銀ナノ凝集体からの SERS の LSPR 依存性の結果を示す。Fig4-a, Fig4-b に示すように R6G、RB においても R123 と同様凝集体毎の SERS のばらつきが LSPR ラマンバンドの形状、ピーク位置を反映した結果が得られ、2 段階目の増強がばらつきの主な起源であることを強く支持した。当日は、CV 凝集体の SERS と LSPR の結果についても合わせて報告する予定である。

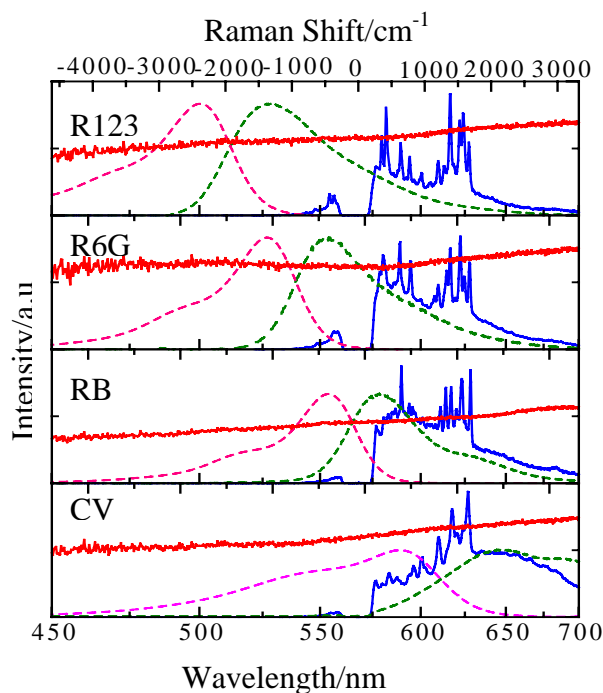


Fig.異なる吸着色素の銀ナノ凝集体集団からの SERS と LSPR 及び吸収・蛍光ス

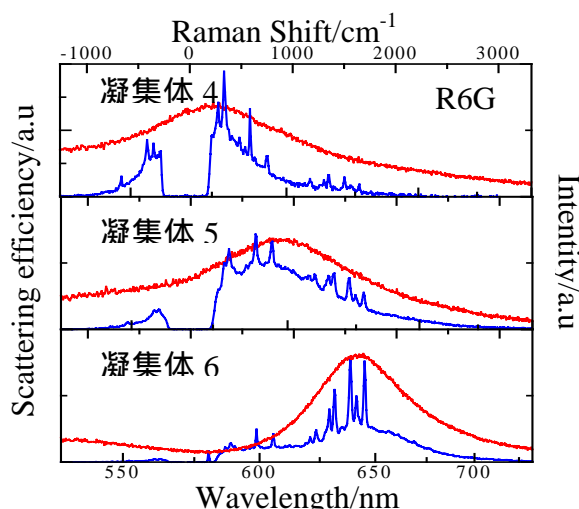


Fig4-a R6G が吸着した異なる 3 つの単一銀ナノ凝集体からの LSPR と SERS スペクトル

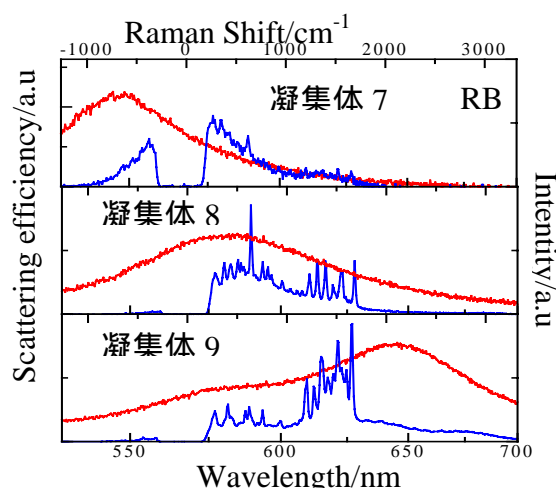


Fig4-b RB が吸着した異なる 3 つの単一銀ナノ凝集体からの LSPR と SERS スペクトル

- [1] T. Itoh, V. Biju, M. Ishikawa, Y. Kikkawa, K. Hashimoto, A. Ikehata, and Y. Ozaki, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 134708.
- [2] T. Itoh, K. Hashimoto, V. Biju, M. Ishikawa, B. R. Wood, and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9579..
- [3] T. Itoh, K. Hashimoto, A. Ikehata, and Y. Ozaki, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 5557.
- [4] T. Itoh, K. Hashimoto, A. Ikehata, and Y. Ozaki, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *83*, 2274.
- [5] B. Pettinger, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 7442