

プラズモン共鳴による単一ラマンモードの選択的増強の観測

Observation of selective enhancement of single Raman mode by plasmon resonance

産総研健工¹, 東大院工² ○伊藤 民武¹, 山本裕子¹, 田丸 博晴²,

バステバンピライ ビジュ¹, 脇田 慎一¹

AIST¹, Univ. Tokyo², ○Tamitake Itoh¹, Yuko S. Yamamoto¹,

Hiroharu Tamaru², Vasudevanpillai Biju¹, Shin-ichi Wakida¹

E-mail: tamitake-itou@aist.go.jp

【序】金や銀のナノ粒子 2 量体の間隙ではプラズモンによる電磁増強効果のため分子の光励起レートだけでなく放射レートも自由空間に存在している時に比べて 10^5 倍程度増大する[1]。また、プラズモンによる脱励起増強によって分子内振動緩和時間以内に増強蛍光(表面増強蛍光 SEF)が発生する[2]。この時、放射増強効果によって表面増強ラマン散乱(SERS)と SEF にはプラズモン共鳴によるスペクトル変調が表れる[3]。この変調は SERS と SEF スペクトルが通常のラマン散乱スペクトルとプラズモン共鳴スペクトルとの積になるという形で表れる。今回、稀に単一のラマンモードのみが選択的に強く表れるという現象を発見した。この現象について分子種依存性と励起波長依存性の実験を行い放射増強効果との関係を考察した。

【実験】銀ナノ粒子分散液 ($\sim 10^{-10}$ M)/4 種類の色素(ローダミン 123、ローダミン 6G、ローダミン B、クリスタルバイオレット(CV) ($< 10^{-8}$ M)/NaCl (2 mM)の混合水溶液をガラス基板の上にスピコートし倒立顕微鏡に配置した。そして、白色光とレーザー光(波長 488、532、561 nm)で銀ナノ粒子 2 量体の SERS・SEF スペクトルとプラズモン共鳴スペクトルを測定した。

【結果と考察】FIG. 1A は CV の通常の SERS スペクトルである。各ラマンモードは文献と一致した。FIG. 1B と 1C は選択的増強が起きた SERS とプラズモン共鳴スペクトルである。プラズモン共鳴ピークに重なるラマンモードが選択的に増強されていることが分かる。これは選択的増強にプラズモン共鳴が関与していることを示している。また、この現象が起きる時は他のラマンモードと SEF がほとんど消滅した。この消滅はプラズモン共鳴とラマン散乱の積では再現できなかった。選択的増強はどの色素でも稀に観測された。532、561 nm 励起では観察されたが 488 nm では観察されなかった。これらの特徴を、2 量体の間隙における分子の配向とラマン表面選択則の変化として考察し当日発表します。

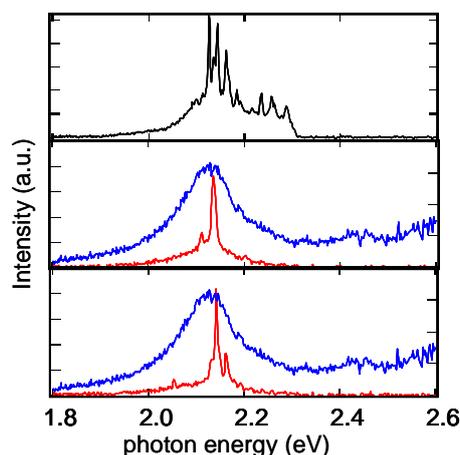


Fig. 1(a) common SERS spectrum of CV, (b) and (c) SERS spectra showing selective enhancement of single Raman mode.

[1] K. Yoshida, T. Itoh, H. Tamaru, V. Biju, M. Ishikawa, Y. Ozaki, *Phys. Rev. B*, **81**, 115406 (2010).

[2] T. Itoh, Y. S. Yamamoto, H. Tamaru, V. Biju, N. Murase, Y. Ozaki, *Phys. Rev. B* **87**, 235408 (2013).

[3] T. Itoh, M. Iga, H. Tamaru, K. Yoshida, V. Biju, M. Ishikawa, *J. Chem. Phys.*, **136**, 024703 (2012).