

単一 SERS ホットスポットにおけるスペクトル変化分析

Analysis of spectral changes at single SERS hotspots

産総研健工¹, 香大工², 東大院工³ ○伊藤 民武¹, 山本 裕子², 田丸 博晴³,
バステバンピライ ビジュ¹, 脇田 慎一¹

AIST¹, Kagawa Univ.², Univ. Tokyo³, ○Tamitake Itoh¹, Yuko S. Yamamoto²,
Hiroharu Tamaru³, Vasudevanpillai Biju¹, Shin-ichi Wakida¹

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

【序】SERS が発現している金や銀のナノ粒子 2 量体の間隙ではプラズモンによる強い電磁増強効果のために分子内振動緩和遷移を超える速度の蛍光遷移やプラズモンと分子分極の強結合などが生じる [1,2]。また、数オングストロームの分子揺らぎを反映した増強蛍光スペクトル変化も観測されている[3]。このような極限的な場においては蛍光だけでなく SERS も大きなスペクトル変化を示すことが知られている。今回は SERS スペクトル変化の詳細に観察することで 2 量体間隙での少数分子の構造変化と炭化が直接観察可能となることを示した結果を報告する。

【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 532、561 nm)で銀ナノ粒子 2 量体の SERS 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-F は単一銀ナノ粒子 2 量体に吸着した R6G 分子の SERS スペクトルの時間変化である。多くの銀ナノ粒子 2 量体について時間変化を観測することで、時間と共に SERS スペクトルから増強蛍光が失われ、ラマンピーク数が減少し、最終的に 2 つのラマンピークが残る場合が多いことが分った(FIG. 1E)。この 2 つのピーク位置はカーボンの D バンド(~ 1350 cm^{-1})と G バンド(~ 1580 cm^{-1})とほぼ一致した。また、ラマンピーク数が減少はカーボンにおける C-H 結合の消滅で説明できた[4]。これらの結果から SERS スペクトル時間変化は少数分子がカーボンクラスターとなる過程を表していると考えられる。この過程においてラマン禁制モードの出現についても分析した結果を報告する。

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

[2] T. Itoh, Y. S. Yamamoto, H. Tamaru, V. Biju, S. Wakida, Y. Ozaki, *Phys. Rev. B* **89**, 195436 (2014).

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

[4] M. Veres, M. Fule, S. Toth, M. Koos, I. Pocsik, *Diam. Relat. Mat.*, **13**, 1412 (2004).

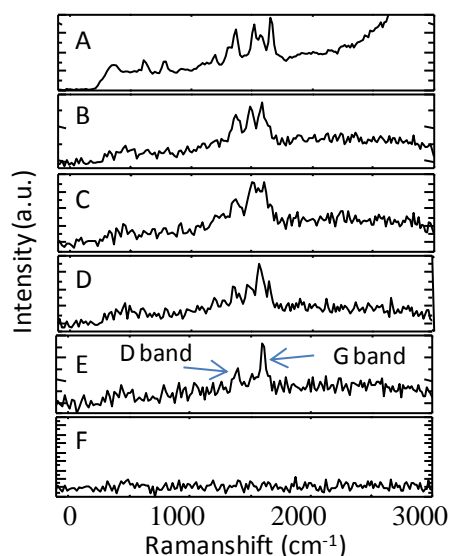


FIG. 1A-E. Temporal changes in SERS spectrum of R6G, (A) and (E) SERS spectra showing Raman bands of R6G and carbon, respectively.