

一次元・二次元金ナノ粒子配列系表面での有機色素分子の SERS 現象

SERS of organic chromophores on 1D and 2D arrays of Au nanoparticles.

静大院工 ○泉 彩加, 熊岡 健太郎, 岸口 光一, 二橋 俊介, 杉田 篤史

Shizuoka Univ., A. Izumi, K. Kumaoka, K. Kishiguchi, S. Nihashi, A. Sugita

E-mail: sugita.atsushi@shizuoka.ac.jp

一次元及び二次元配列した金ナノ粒子系表面での有機色素分子の表面増強ラマン散乱現象について報告する。表面プラズモン共鳴は、金属ナノ粒子のサイズや形状に加え、粒子間に働く近接場相互作用にも大きく影響を受ける。本研究では一次元、二次元的に近距離に配列した金ナノロッド系を用意し、有機色素分子のラマン散乱スペクトルを測定することで、金属粒子間相互作用がラマン散乱断面積の増強効果に対して果たす役割について検討した。

Fig. 1 に石英ガラス基板上に成長した二次元周期配列した金ナノロッド系の SEM 画像を示す。個々の金ナノ粒子の寸法は、長さ 160 nm、幅 100 nm、高さ 50 nm である。粒子同士の端と端の間隔 Λ は長さ、幅方向とも 100 nm とした(図 1(a))。比較のために、粒子間隔 Λ が長さ、幅方向共に十分に離れた 500 nm の孤立粒子系も用意した(図 1(b))。有機色素分子は Disperse Red 1((N-ethyl-N(-2-hydroxyethyl)4-4Nitrophenylazo)aniline)とし、ポリメチルメタクリレート(PMMA)中に濃度 10 wt%で分散した。この色素を分散した厚さ 5 nm の PMMA 薄膜を金ナノ粒子上に成長した。785 nm の励起波長において、いずれの金ナノ粒子配列系ともに表面プラズモンによる吸収ピークが見られた。

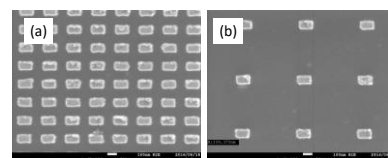


Fig. 1 SEM images of arrays of Au nanorods with (a) $\Lambda = 100$ nm and (b) $\Lambda = 500$ nm.

Fig. 2 に(a)二次元配列系、(b)孤立粒子系表面に成長した色素ドーピング PMMA 薄膜のラマンスペクトルを示す。ここでは金ナノ粒子の占有面積により信号強度を規格化した。比較のためにガラス基板上に直接成長した厚さ 500 nm の試料のスペクトルも示す(図 2(c))。ガラス基板上での金ナノ粒子の密度に依存せず、金ナノ粒子表面に成長することで色素分子のラマン散乱信号は大幅に増大した。しかし、信号強度は金ナノ粒子の密度に依存し、孤立粒子系のラマン信号は二次元配列系のそれよりも 10 倍も高強度であった。

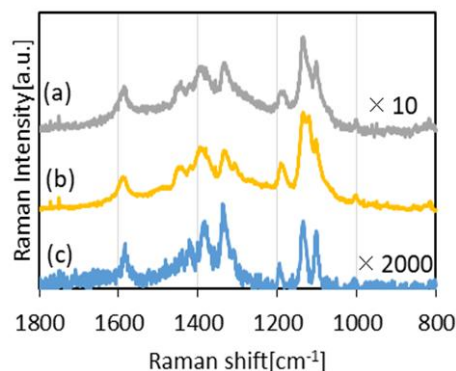


Fig. 2 The raman spectrum of DR1 in PMMA on Au nanorod arrays with (a) $\Lambda = 100$ nm and (b) $\Lambda = 500$ nm. (c) is the non-resonant Raman spectrum.

金ナノ粒子の吸収スペクトルを測定したところ、二次元配列系では孤立系と比較してスペクトル幅が広いことを確認した。これは粒子同士が近接し、近接場相互作用が強くなると、金ナノ粒子の輻射確率が高くなり、電場増強効果が低下したことに対応する。そのため、粒子密度の高い二次元配列系ではラマン励起及び散乱波長での近接場相互作用により電場増強効果が抑制され、大きなラマン断面積の増大効果が得られなかったものと考えている。発表では一次元配列した金ナノ粒子系に関する結果についても報告する。