## 伝播型表面プラズモン共鳴による増強ラマン散乱

Raman scattering enhanced by propagating surface plasmon resonance on a flat silver film

阪大院生命機能<sup>1</sup>,産総研・阪大 PhotoBIO-OIL<sup>2</sup> ○本多 巧一<sup>1,2</sup>,石飛 秀和<sup>1,2</sup>,井上 康志<sup>1,2</sup> Osaka Univ.<sup>1</sup>, AIST PhotoBIO-OIL<sup>2</sup>, °Koichi Honda<sup>1,2</sup>, Hidekazu Ishitobi<sup>1,2</sup>, Yasushi Inouye<sup>1,2</sup> E-mail: honda@ap.eng.osaka-u.ac.jp

表面増強ラマン散乱(surface-enhanced Raman scattering, SERS)は、高感度かつ低侵襲な検出技術として研究・開発されており、SERS の増強基板には、局在型の表面プラズモン共鳴(surface plasmon resonance, SPR)を励起するナノスケール構造を有する金属表面が一般的に用いられている。この局在型 SPR は金属ナノ構造近傍の空間的に限られた領域に励起されることから、SERS を利用して空間的に均一に増強されたラマンイメージングを実現することは困難である。一方、ラマン散乱は金属薄膜上に励起される伝播型 SPR によっても増強することができる[1,2,3]。この伝播型 SPR は空間的により均一な増強効果を有することから、我々は伝播型 SPR による増強ラマン散乱をイメージングへ応用すること目指し、金属薄膜の伝播型 SPR による増強ラマン散乱の光学的特性を解明している。

今回、ラマン分光計測系と減衰全反射 (attenuated total reflection, ATR) 光学系を組み合わせた光学系を試作し、金属薄膜の伝播型 SPR により増強されるラマン散乱の入射角度依存性を調べたので報告する。ATR 光学系ではクレッチマン配置を用い、金属薄膜表面上の分子からのラマン散乱光は後方散乱配置により検出している。

ガラス基板上に膜厚 50 nm の銀薄膜を蒸着し、ローダミン 6G を分散させた試料に対し、基板試料台を回転させながら ATR スペクトルとラマンスペクトルを測定した。図 1 に ATR スペクトルと 618cm<sup>-1</sup> のラマンバンド(ローダミン 6G の C-C-C の面内変角振動に由来する)の強度をプロットした結果を示す。

ラマン散乱光は励起光の共鳴角よりも小さな入射角度で最も強く増強されることを見出した。ストークスシフトしたラマン散乱光は、励起光よりも波長が長く、小さな共鳴角を持つことから、励起光のプラズモン共鳴だけでなく

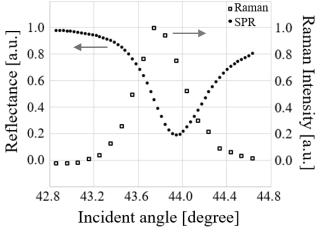


Figure 1. Relationship between normalized SPR curve and Raman intensity at 618 cm<sup>-1</sup> of rhodamine 6G adsorbed on silver film.

ことから、励起光のプラズモン共鳴だけでなく、誘起されたラマン散乱光もプラズモン共鳴を励起することで、ラマン散乱光自体も増強されていることを示唆している。

## 参考文献

- [1] Y. J. Chen, W. P. Chen and E. Burstein, *Physical Review Letters*, **36**, 1207-1210 (1976).
- [2] K. Kurosawa, R. M. Pierce and S. Ushioda, *Physical Review B*, **33**, 789-798 (1986).
- [3] M. Futamata, P. Borthen, J. Thomassen, D. Schumacher and A. Otto, Applied Spectroscopy, 48, 252-260 (1994).