

### プラズモン共鳴を用いた増強分光：基礎とその展開

伊藤民武\*<sup>†</sup>・山本裕子\*\*

\*産業技術総合研究所健康工学研究部門 香川県高松市林町2217-14 (〒761-0395)

\*\*北陸先端科学技術大学院大学先端技術研究科物質化学領域マテリアルサイエンス系 石川県能美市旭台1-1 (〒923-1292)

<sup>†</sup> Corresponding Author, E-mail: tamitake-itou@aist.go.jp

(2017年9月21日受付, 2017年10月2日受理)

#### 要 旨

金や銀などの金属を数十ナノメートル程度のナノ粒子にするとそのサイズや形状を反映して多様で鮮やかな発色を示す。この発色現象の起源は金属の伝導電子の集団振動と光との共鳴でありプラズモン共鳴と呼ばれる。プラズモン共鳴の結果、金属ナノ粒子表面は強い局在光で被われる。この局在光と金属ナノ粒子表面の分子が相互作用することで分子の光学応答が極端に増強される。この増強現象を利用した分光をプラズモン増強分光と呼ぶ。本解説ではプラズモン増強分光の増強メカニズムについてプラズモン増強分光の一種である表面増強ラマン散乱分光を用いて解説する。そして表面増強ラマン散乱分光を1分子の構造変化の観察に応用した例を報告する。また、プラズモン増強分光にナノ粒子の代わりにプラズモニクナノワイヤーを用いる利点について紹介する。おわりにプラズモン増強のメカニズムの限界を超えたときに生じる興味深い新奇現象について報告する。

キーワード：表面増強ラマン散乱, 銀ナノ粒子2量体, 銀ナノワイヤー2量体

#### 1. はじめに

プラズモン増強分光とは、数～数十ナノメートルのサイズの金や銀の金属表面の凹凸や金属粒子・金属粒子凝集体の表面に吸着した分子の光学応答が著しく増強する現象を利用した分光法である<sup>1)</sup>。この増強現象は吸収分光や発光分光、それらの非線形分光に普遍的に利用できる<sup>2)</sup>。この増強によってたとえば非常に感度が低いラマン散乱でも単一分子の振動分光が可能となる場合もある<sup>3-5)</sup>。ラマン散乱スペクトルは分子の構造を反映した複雑な形状をもつため、逆にその形状を分析することで分子構造の詳細な識別が可能となる。したがって、このラマン散乱の増強現象は微量分子の識別が必要な分野、たとえば細胞診断や医療診断での活躍が期待されている<sup>6,7)</sup>。この増強現象が発見された当時は、プラズモンとの関連が不明瞭だったため

に、この現象は表面増強ラマン散乱 (SERS) と名付けられ、現在でもそのように呼ばれている。プラズモン増強分光の研究は、そのメカニズム解明の研究と応用研究に大きく分けられ、いずれもこの20年ばかりの間に飛躍的に進展してきた。そのおもな理由の一つは銀ナノ粒子2量体のような単一のナノ構造体で単一分子感度のSERS測定ができるようになってきたことである<sup>3,5)</sup>。この測定の結果、従来の集団系を用いた測定では平均化されて見えなかった“ラマン散乱の増強”と“プラズモン”との関係が明確に測定できるようになった<sup>8)</sup>。もう一つの理由は、ナノリソグラフィーや電磁解析計算技術の進歩で金属ナノ粒子やその集合体の作製、制御、キャラクタリゼーションが容易になったことである<sup>9)</sup>。

本稿では、はじめにプラズモンによる分子の光学応答の増強メカニズムについて銀ナノ粒子2量体間隙数nm程度の領域に吸着した色素分子のSERSを例に用いて解説する。この領域では $10^{10}$ 倍程度の極端なラマン強度の増大が起き単一分子SERS測定が可能となる<sup>5,8)</sup>。次にSERSスペクトルの変化から分子の化学構造変化や揺らぎを観察した結果を解説する。色素分子が2量体間隙で単一の $sp^2$ カーボンクラスターとなりそのカーボンクラスターの歪みや欠陥などの内部構造が時間経過とともに変化する様子をSERSスペクトル変化から解析する<sup>10)</sup>。さらに、ナノ粒子の代わりにナノワイヤーのプラズモンを用いたプラズモン増強分光のメリットを紹介する。ナノワイヤー二つを並列し作製したナノワイヤー2量体を用いることでラマン強度の増大が生じる領域を銀ナノ粒子2量体間隙数nm程度の領域から $10,000$ 倍程度拡張できる<sup>11)</sup>。おわりにこの増強メカニズムの適用限界を超えたときに生じる興味深い新奇現象など<sup>12)</sup>、今後のプラズモン増強分光の展望を述べる。



〔氏名〕 いたう たみたけ  
〔現職〕 産業技術総合研究所健康工学研究部門 上級主任研究員  
〔趣味〕 自然観察, 読書  
〔経歴〕 2002年大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了。博士 (工学)。



〔氏名〕 やまもと ゆうこ  
〔現職〕 北陸先端科学技術大学院大学先端技術研究科物質化学領域マテリアルサイエンス系 准教授  
〔趣味〕 ドライブ, 温泉巡り  
〔経歴〕 2011年関西学院大学大学院理工学研究科博士後期課程修了。博士 (工学)。