

平成 21 年 6 月 22 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19760041

研究課題名（和文）プラズモン増強を用いた単一分子電子共鳴レーリー散乱分光

研究課題名（英文）Single molecule electronic resonance Rayleigh scattering spectroscopy assisted with electromagnetic enhancement by plasmon resonance

研究代表者

伊藤 民武 (TAMITAKE ITOH)

独立行政法人産業技術総合研究所・研究員

研究者番号：0351742

研究成果の概要：

単一分子電子共鳴レーリー散乱分光法の開発のため SERS、LSPR レーリー散乱分光測定した銀ナノ凝集体を SEM 測定する実験装置を開発した。この実験で取得した SERS 活性を持つ銀ナノ凝集体の形状を境界条件として LSPR バンドを FDTD(Finite Difference Time Domain)法を用い計算によって再現した。実験結果と計算結果を比較することで、レーリー散乱スペクトルに分子の散乱スペクトルが現れるかを検証した。この検証の結果、分子スペクトルとほぼ同位置に多重極に対応する LSPR バンドが重なり現れ、そのピーク波長とバンド形状は凝集体ごとのわずかな形状の異なりを反映し複雑に変化することが分かった。このスペクトル重なるの結果、残念ながら分子からのスペクトルと LSPR スペクトルの区別が出来なかった。この結果は、分子のスペクトルと多重極 LSPR スペクトル区別するにはナノメートルオーダーで厳密に形状を制御し作成した銀ナノ凝集体で実験する必要があることを示している。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,600,000	0	2,600,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,400,000	240,000	3,640,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学、工学基礎・応用光学、量子工光学

キーワード：光、プラズモニクス、近接場分光、単一分子分光

1. 研究開始当初の背景

単一分子レベルの感度で分子の電子共鳴スペクトルを検出できる分光法として蛍光分光法が知られている。しかし、蛍光分光法で測定できるのは最低電子励起状態からの発光をともなった遷移のみであり、基底電子状態との2準位間の情報しか与えない(FIG.1)。また、圧倒的に多い非発光性の分子には適用できない。それに対して吸収分光法は発光、非発光性に関係なく全ての分子に適用でき、基底状態からの電子遷移ともなう光吸収は原理的に全て測定可能である。しかしながら、単一分子の蛍光分光が可能であることか

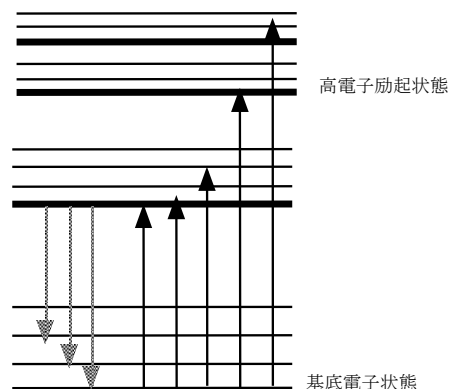


FIG.1 灰矢線：蛍光ともなう電子遷移、
実矢線：光吸収ともなう電子遷移

ら明らかのように、暗視野条件で分子からのレーリー散乱光を選択的に検出できれば、背景光を除去することができる。従って、レーリー散乱分光を用いれば原理的に一個の分子による吸収スペクトルに対応する電子共鳴スペクトルを得ることが可能になると考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、主として可視域に電子共鳴バンドを示す分子に適用可能な単一分子共鳴レーリー散乱スペクトル検出法を開発することである。本研究ではローダミン系色素分子を用いてこの検出法を実証する。本研究で明らかにしたいことは、貴金属ナノ粒子凝集体の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR; Localized Surface Plasmon Resonance) を吸着分子の遷移双極子モーメントの増強に利用できることを実証することである。このような発想に基づく単一分子分光は申請者が知る限り他にない。

3. 研究の方法

申請者は表面増強ラマン散乱(SERS)活性を持つときのみ、LSPR バンドに吸着分子の電子共鳴バンドらしい付加的バンド構造が現れていることを確認している(FIG2)。この構造は吸着分子の遷移双極子がプラズモンと結合し、モーメントが増強された結果、ラマン散乱だけでなくレーリー散乱も単一分子検出レベルの増強を受けていると解釈でき

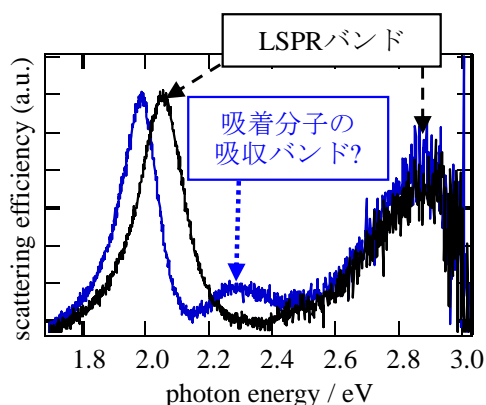


FIG. 2 LSPRバンドに現れた分子の吸収バンド

る。LSPR レーリー散乱スペクトルに現れる付加的なバンドの起源として増強された分子共鳴バンドの他、多重極子に対応するLSPRバンドの可能性もある。この可能性は、付加的なバンドが現れる銀ナノ粒子は全て数粒子の凝集体であり、この凝集によってナノ粒子間のLSPR双極子同士が電磁相互作用し多重極子に対応するLSPRバンドが現れるとして説明できる。本研究でこの付加的バンドの起源の実験的解明を行うため、SERS活性な単一銀ナノ粒子凝集体のレーリー散乱分

光測定とその形状測定を顕微光散乱分光システム、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行う。

4. 研究成果

SERS、レーリー散乱分光測定した銀ナノ凝集体をSEM測定する実験手法を開発した。この手法ではITOガラス基板にダイヤモンドカッターで座標を記入し、分光測定とSEM測定の両方で同一の銀ナノ粒子の特定を可能とする。この実験手法で取得したSERS活性を持つ銀ナノ凝集体の形状を境界条件としてLSPRバンドをFDTD(Finite Difference Time Domain)法を用い計算によって再現した(FIG.3参照)。この結果、多重極子に対応するLSPRバンドのピーク波長と形状は凝集体ごとのわずかな形状の異なりを反映しはらった。この結果は、付加的バンドの起源が吸着分子ではなく多重極子に対応するLSPRバンドである可能性が高いことを示唆している。しかし、吸着分子の双極子放射もLSPRと結合しているため凝集体ごとに異なってしまう可能性も高い。よって、現時点では付加的なバンドが銀ナノ凝集体由来か吸着分子由来か決着は付いていない。しかし、本実験手法を開発したことで、SERSとLSPRとの関係をFDTDで再現することが出来るようになった意義は大きい。

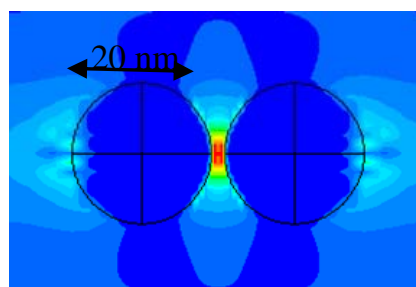


FIG. 3. 銀ナノ粒子(20 nm)凝集接点に生じる増強電場の計算結果。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6件)

- 1) Analysis of Localized Surface Plasmon Resonance by Elastic Light-Scattering Spectroscopy of Individual Au Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Scattering, 伊藤民武、宇和田貴之、朝日剛、尾崎幸洋、増原 宏, CANADIAN JOURNAL OF ANALYTICAL SCIENCES AND SPECTROSCOPY, 50-3, pp. 130-141, 2007/08、査読の有無 有
- 2) Second Enhancement in Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering Revealed by

Analysis of Anti-Stokes and Stokes Raman Spectra, 伊藤民武、吉田健一、Biju Vasudevan Pillai、石川 満、尾崎幸洋, PHYSICAL REVIEW B, 76-12, pp. 0854051-0854055, 2007/08、査読の有無 有

3) Surface Enhanced Raman Scattering Analyses of Individual Silver Nanoaggregates on Living Single Yeast Cell Wall, Sujith Athiyathil、伊藤民武、安部博子、吉田健一、Anas Aziz Abdul、Biju Vasudevan Pillai、石川 満, APPLIED PHYSICS LETTERS, 92-10, pp.103901-103903, 2008/02、査読の有無 有

4) Experimental evaluation of the two-fold electromagnetic enhancement theory of surface-enhanced resonance Raman scattering, 吉田健一、伊藤民武、Biju Vasudevan Pillai、石川 満、尾崎幸洋, PHYSICAL REVIEW B, 79-8, pp. 0854191-0854196, 2009/02、査読の有無 有

5) Optical force enhanced by plasmon resonance allowing position-sensitive synthesis and immobilization of single Ag nanoparticles on glass surfaces, 伊藤民武、Biju Vasudevan Pillai、石川 満、伊都将司、宮坂 博, APPLIED PHYSICS LETTERS, 94-14, pp. 1441051-1441053, 2009/04、査読の有無 有

6) "Evaluation of Electromagnetic Enhancement of Surface Enhanced Hyper Raman Scattering using Plasmonic Properties of Binary Active Sites in Single Ag Nanoaggregates", 伊藤民武、吉川裕之、吉田健一、Vasudevan Pillai Biju、石川 満, Journal of Chemical Physics, 130-21, pp. 2147061-2147065, 2009/06、査読の有無 有

[学会発表] (計 12 件)

国際学会

1) Surface-Enhanced Hyper Raman Scattering, Two-photon Background Light-Emission, and Hyper Rayleigh Scattering from Single Ag Nanoaggregates adsorbed by dye molecules, 伊藤民武、石川 満、尾崎幸洋、吉川裕之、足立宅司、増原 宏, Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXV, Xiamen Univ., 2007/09/26

2) Anti-stokes and stokes surface enhanced resonance Raman scattering from single Ag nanoaggregates, 伊藤民武、吉田健一、Biju Vasudevan Pillai、石川 満、尾崎幸洋, Spectroscopicum Internationale (CSI XXXV), Xiamen, 2007/09/27

3) Relationship between Surface-enhanced Raman scattering (SERS) and surface enhanced hyper Raman scattering (SEHRS) analyzed with single Ag nanoaggregates adsorbed by dye molecules, 伊藤民武、Biju Vasudevan Pillai、石川 満、吉川裕之、足立宅司、増原 宏、尾崎幸洋, SERS round table 2007, ドイツ ポ

ルスタードルフ、2007/10/03

4) The coupling efficiency between Raman scattering plus fluorescence and plasmon resonance Rayleigh scattering in surface-enhanced resonance Raman scattering, 吉田健一、伊藤民武、Sujith Athiyathil、Biju Vasudevan Pillai、石川 満、尾崎幸洋, The 9th Asian Conference on Analytical Sciences and The 39th Convention of The Korean Society of Analytical Sciences, Ramada Plaza Jeju, Jeju Island, Korea, 2007/11/06

5) Clarification of mechanism of surface-enhanced Raman Scattering (SERS), 伊藤民武、吉田健一、Biju Vasudevan Pillai、石川 満、尾崎幸洋, TSRP 2008, インド ブネ、2008/01/08

6) Investigation of relationship between plasmon resonance and surface-enhanced hyper Raman scattering from single Ag nanoaggregates, 伊藤民武、吉田健一、Biju Vasudevan Pillai、石川 満、尾崎幸洋、吉川裕之, XXI International Conference on Raman Spectroscopy ICORS 2008, Uxbridge, West London, UK, 2008/08/21

国内学会

1) 励起条件の最適化による蛍光の抑制と表面増強共鳴ラマン散乱の最大化, 伊藤民武、吉田健一、石川 満、Biju Vasudevan Pillai、尾崎幸洋, 2007 年秋季 第 68 回応用物理学会学術講演会, 北海道工業大学, 2007/09/07

2) 単一銀ナノ粒子凝集体からの表面増強ハイパーラマン散乱とその背景光の起源, 伊藤民武、吉川 裕之、足立 宅司、Biju Vasudevan Pillai、石川 満、尾崎幸洋、増原 宏, 光化学討論会 2007, 信州大学松 松本市、2007/09/27

3) 2 段階電磁増強メカニズムを利用した表面増強共鳴ラマンの最適化, 伊藤民武、吉田健一、尾崎幸洋、Biju Vasudevan Pillai、石川 満, 日本光学会年次学術講演会, 大阪大学コンベンションセンター、2007/11/26

4) プラズモン増強光と分子との「強い」電磁相互作用を用いた超高感度センシング技術(表面増強ラマン散乱(SERS)を例として), 伊藤民武, 本格研究ワークショップ, 産総研四国センター、2007/12/17

5) 光還元法による単一銀ナノ粒子の合成・制御とプラズモン共鳴バンドによる評価, 伊藤民武、吉田健一、Biju Vasudevan Pillai、尾崎幸洋、石川 満, 2008 年光化学討論会, 大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス、2008/09/12

6) 銀ナノ粒子凝集体の形状とプラズモン共鳴に基づく表面増強ラマン散乱電磁場増強機構の検証, 伊藤民武、吉田健一、Biju Vasudevan Pillai、石川 満、尾崎幸洋, 第 27 回 固体・表面光化学討論会, 徳島大学、2008/11/22

〔図書〕（計 3 件）

1) Nano Biophotonics , Interaction between Metal-free Porphine and Surface Ag Atoms through Temporal Fluctuation of Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering and Background-Light Emission, 伊藤民武、橋本和宏)、Biju Vasudevan Pillai、石川 満、バイデン ウッド、尾崎幸洋, Elsevier、2007/04/05

2) Frontiers of Molecular Spectroscopy , Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy: Electromagnetic Mechanism and Biomedical Applications, 伊藤民武、Sujith Athiyanaathil、尾崎幸洋, Elsevier、2008/09/03

3) 産総研 TODAY, 細胞表面タンパク質の新しい超高感度分析法の開発, 伊藤民武, 産業技術総合研究所、2008/07/01

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 民武 (TAMITAKE ITOH)

独立行政法人産業技術総合研究所・健康工学センター・研究員

研究者番号：00351742

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者