

機関番号：13401  
 研究種目：基盤研究 (C)  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20550109  
 研究課題名 (和文) 表面プラズモンによるラマン光の増強を利用する高分子鎖の単一分子分光・イメージング  
 研究課題名 (英文) Raman spectroscopic observation of a single polymer chain by using surface plasmon resonance enhancement  
 研究代表者 前田 寧 (MAEDA YASUSHI)  
 福井大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号：60242484

## 研究成果の概要 (和文)：

物質にレーザー光を照射することで放出されるラマン散乱光は、その構造に関する豊富な情報を含んでいるため、さまざまな薬品や材料の開発に不可欠な分析手段となっている。しかし、その強度が非常に弱いため微量での分析には適さない。本研究では、レーザー光の照射により金属の表面のごく狭い範囲に発生する表面プラズモンと呼ばれる電磁波により、ラマン散乱光の強度が数100万倍にも増強される効果を利用して、一つの分子からのラマン散乱光の測定をも可能にする方法の開発を行った。

## 研究成果の概要 (英文)：

Raman scattering, which is emitted from a matter irradiated by laser beam, contains abundant information concerning its structure and has been used to analyze structures of various medicines and materials. However, it is difficult to evaluate a sample of a small amount by Raman scattering because its intensity is very low. In this project, we have studied enhancement of Raman scattering by surface plasmon arising on metal surface and applied the effect to an observation of Raman scattering from a single molecule.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：分子分光、1分子計測、表面・界面物性、ナノ材料、高分子構造・物性

## 1. 研究開始当初の背景

ラマンスペクトルは、分子構造に関する豊富な情報を含んでおり、分子の配向や分子間相互作用の変化にも敏感である。また、分子振動は非常に速いため(例えばO-H伸縮振動の周期  $\approx 10^{-14}$  s)、きわめて短い時間における原子の相対的な位置の変化に関する情報

も引き出すことができる。近年、分子集合体やナノメートルサイズの材料の開発が盛んに行われるようになり、高い感度と空間分解能を併せ持つ分析法の開発が要請されている。その究極は単一分子のスペクトル測定とイメージングができる方法である。これをラマン分光法で実現するためには、2つの問題

を解決しなければならない。第一に、通常、ラマン散乱の強度は非常に弱いため、散乱強度を大幅に増強する必要があることで、第二に、光を用いる分析では光のビーム径で空間分解能が決まり、原理的に数100 nm程度に限界（光の回折限界）があることである。

本研究では、表面プラズモンを利用するラマン散乱の増強による感度の向上と、近接場光学系の適用による空間分解能の向上とを組み合わせることで上記課題を解決する。ここで、表面プラズモンとは金属表面付近に形成される局在波であり、その電場は入射光の電場の  $10^2$ - $10^4$  倍に達し、表面から 10 nm 以上の距離で急激に減衰する。この表面プラズモンを励起光として用いることで試料を直接励起する場合と比べてラマン散乱強度の大きな増強が望める。さらに、表面プラズモンが表面から数 nm の範囲に局在するという近接場効果を利用すれば、光の回折限界を超える空間分解能を実現することが可能である。すなわちレーザー光の照射により励起される多数の分子のうち金属近傍に存在する分子からのラマン散乱を選択的に測定することができる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、単一分子のラマンスペクトルの測定とケミカルイメージングを可能にする高感度で高空間分解能のラマン分光・イメージングシステムを開発し、高分子と高分子複合体の構造解析、さらに高分子のコンフォメーションおよび水和の解析を行うことである。

## 3. 研究の方法

金、銀などの金属にレーザー光を照射することで発生する表面プラズモンにより増強されるラマン光は表面増強ラマン散乱と呼ばれており、通常は弱いラマン散乱光がこの方法により 100 万倍程度にまで増強される。この方法を用いる高感度分光分析法について 2 つの研究を行った。①銀コロイドが吸着した粒子をレーザートラップし、その状態でのラマン散乱光の増強について、②金属探針先端付近の表面プラズモンによるラマン散乱光の増強についてである。

まずレーザートラップの原理について説明する。レーザー光が媒体から屈折率の高い粒子に入ると進行方向および運動量の変化が起こる。変化した運動量は保存されなければならないので変化した分だけ粒子に力が加わる。そのためレーザー光を動かすことで粒子を操作することができる。このレーザートラップを表面増強ラマン散乱と併用することによっ

て位置を制御された粒子からのラマンスペクトルの測定が可能となる。この方法では PC でプログラム制御したガルバノミラーでレーザー光を動かすことで粒子に決まった動きをさせることができる。

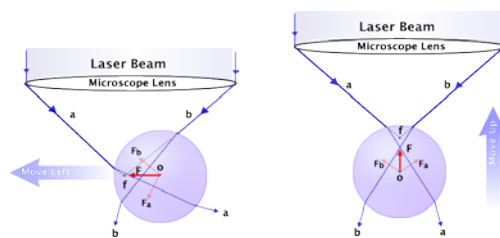


図1 レーザートラップの原理

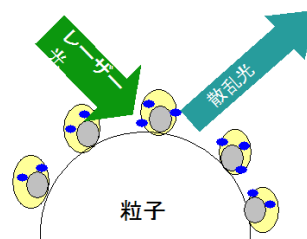


図2 レーザートラップされた微粒子表面でのラマン散乱の増強

レーザートラップ用のラマン分光測定装置を図に示す。光源には波長 455~514nm の出力可変 Ar イオンレーザーと波長 532nm、出力 40mW 固定の DPSS レーザーを、検出器には電子冷却型 CCD 検出器を用いた。また光学系は図のようになっており、ビームコンバイナで光源の切り替えを行った。またレイリー光である光源はダイクロイックミラーにより反射されサンプルに照射される。発生したラマン散乱光はダイクロイックミラーを透過しさらにローパスフィルターによりレイリー光を除去して検出器に導入した。

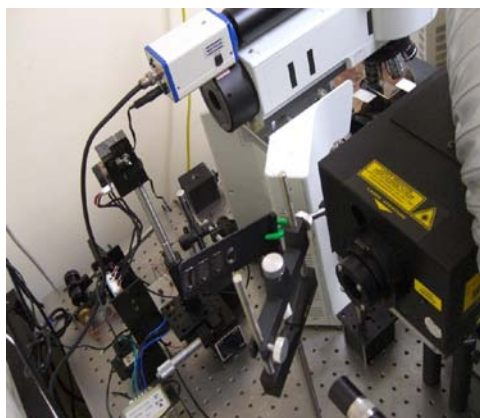


図3 レーザートラップ用ラマン分光測定装置

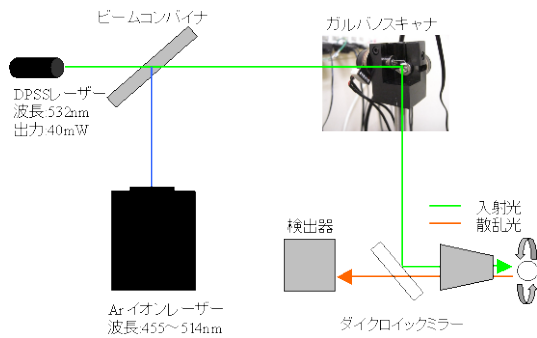


図4 レーザートラップ用ラマン分光測定装置の光学系

次にレーザートラップ可能なシリカ微粒子とポリメタクリル酸メチル微粒子の表面に銀コロイドを吸着させた銀コート粒子を作成した。モノマーにメタクリル酸メチル、塩としてリン酸二水素カリウム、水酸化ナトリウムに加え、開始剤にカチオン性の2,2-アゾビス(アミジノプロパン)ジヒドロクロライド (aaDC) を用いて乳化重合を行い約  $2\mu\text{m}$  の PMMA 微粒子を得た。また、加温した硝酸中にケイ酸ナトリウム水溶液を加えてシリカ微粒子を作成した後、1M の水酸化ナトリウム水溶液で粒子径を調節し、その後銀コロイドを吸着させるために 3-アミノプロピルトリエトキシシラン、APTES で表面をアミノ基修飾した。これらに銀コロイドを吸着させて銀コート粒子とした。

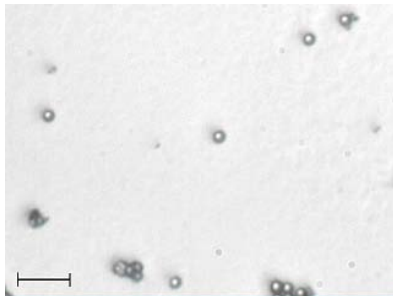


図5 銀コート PMMA の顕微鏡写真 (バーは  $10\mu\text{m}$ )

次に、走査型トンネル顕微鏡 (STM) とラマン分光光度計を組み合わせて用いた。STM による観察には導電性の探針と導電性のサンプルを用いる。まず探針をサンプルに数 nm の距離まで近づけ、次に数 mV ~ 数 V の電圧を印加することで、数 nA のトンネル電流が発生する。発生したトンネル電流を一定に保ちながら表面を走査し、トンネル電流を一定にするために動作した Z 軸の値と走査した距離 (X, Y 軸の値) を画像化して凹凸を観察する。STM には原子スケールの分解能がある。本研究では STM としてナノサーフ社の easy scan 2 を用いた。装置仕様は図に示した通りである。



図5 Easy scan2 のヘッド部

表1 Easy scan2 の装置仕様

最大走査範囲	$1.0\mu\text{m}$	最大 Z 軸範囲	200nm
XY 軸分解能	15pm	Z 軸分解能	3pm
トンネル電流設定範囲	0.02 ~ 20nA	探針電圧	$\pm 10\text{V}$

この STM の探針を用いてラマン散乱光の増強を行う探針増強ラマン散乱を試みた。探針先端付近にレーザーを照射することで発生する表面プラズモンを利用してラマン散乱光を増強させるため空間分解能が高くなる。この方法を探針増強ラマン散乱 (TERS) と呼ぶ。

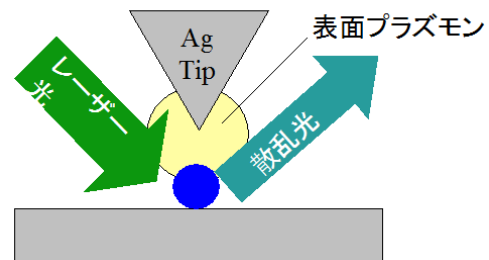


図6 TERS の原理

下図のような光学系で TERS を開発した。STM への照射角度が調整可能となっており、現在は約  $45^\circ$  からレーザーを照射している。

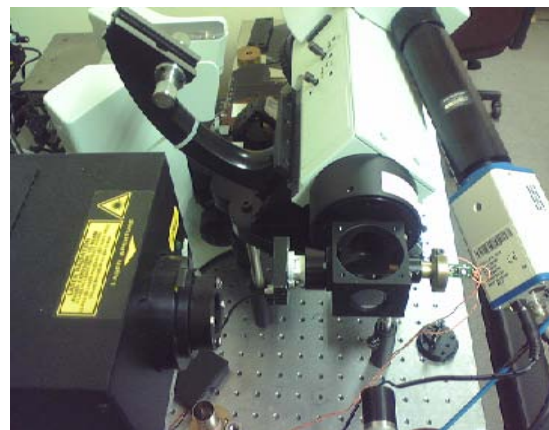


図7 試作した TERS 用ラマン分光測定装置 (全体)

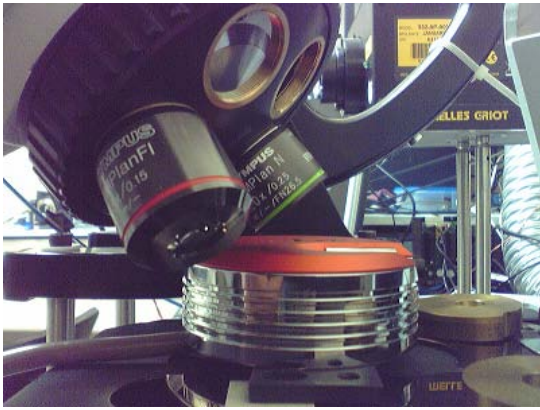


図 8 試作した TERS 用ラマン分光測定装置 (STM 部)

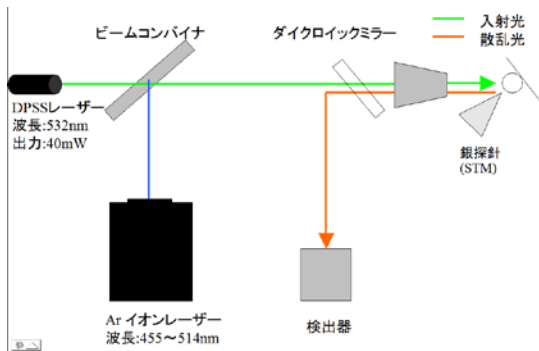


図 9 TERS 用ラマン分光測定装置の光学系

STMの分解能および探針による増強範囲は探針の先端の形状に依存する。探針の作成方法として、①探針の素材となる金属線をニッパー等で切断する機械研磨と、②に金属線を電解質溶液に漬け電気分解する電解研磨がある。今回は電解研磨法で探針を作成した。画像は研究室で用いている自作の電解研磨装置である。陽極に銀探針、負極にステンレス線を取り付け、過塩素酸とメタノールを 1:3 で混合した溶液に浸漬し、3.2V の電圧をかけ顕微鏡で観察しながら研磨を行った。研磨終了間際に短いパルスをかけ研磨しすぎないようにした。この方法で作成した探針を示す。鋭い先端をもつ探針が作成できていると考えられる。探針の分解能の評価に有用なサンプルである高配向性熱分解グラファイト (HOPG) を機械研磨したタングステン探針と電解研磨した銀探針で観察した STM 像を示す。左の図は凹凸を濃淡で画像化した像、右の図は 3 次元である。銀探針でも原子レベルの分解能が得られていることが確認できた。

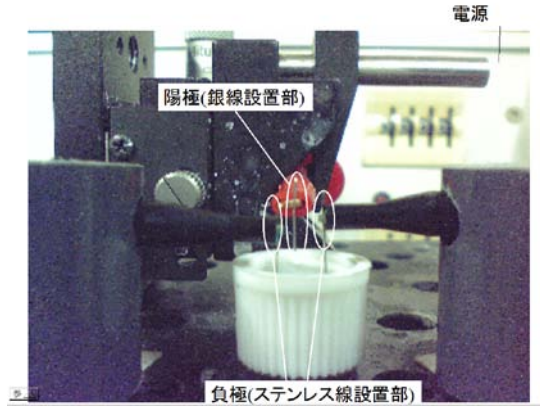


図 10 試作した TERS 用探針電解研磨装置

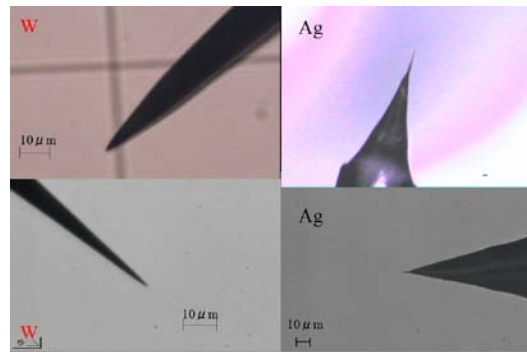


図 11 電解研磨により作成した探針の顕微鏡像

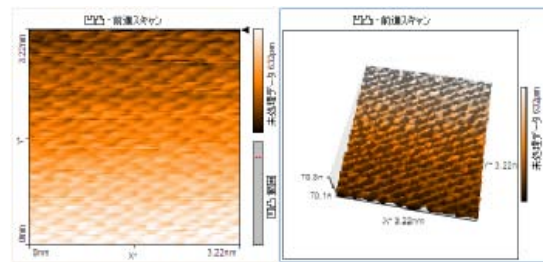


図 12 作成した Ag 探針を用いて観察した HOPG の STM 像

#### 4. 研究成果

0.1μM ローダミン 6G 水溶液に銀コート PMMA を入れ、その粒子に 40mW DPSS レーザー (532nm) 照射することで粒子を捕捉できた。



図 13 レーザートラップされた銀コート PMMA 粒子

下図にラマン測定を行った結果を示す。黒色が銀コート PMMA 上でのスペクトル、赤色が粒子周辺の溶液のスペクトル、青色は比較用のローダミン 6G のスペクトルである。銀コート PMMA 上では増強され低濃度でもスペクトルを観察できることが確認できた。

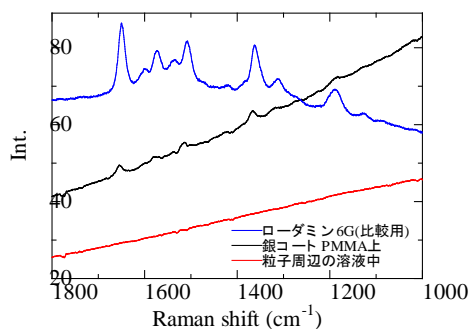


図 14 レーザートラップされた銀コート PMMA 粒子によるラマン散乱の増強

次に表面増強効果を示す銀基板表面の STM 像を示す。表面の凹凸が観察できた。STM で観察した銀表面に 0.01 $\mu$ M ローダミン 6G を吸着させラマン測定を行ったところ、増強されたローダミン 6G のスペクトルが得られた。基盤表面の凹凸部と探針先端の表面プラズモンにより二重にラマン散乱光の増強がなされているものと考えられる。金表面でも同様なラマンスペクトルの増強が得られた。

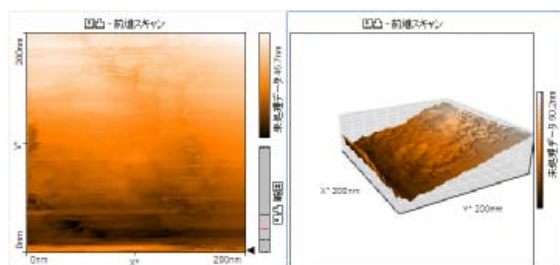


図 15 銀基板表面の STM 像

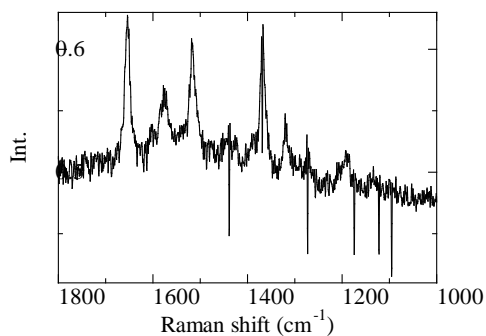


図 15 ローダミン 6G の TERS スペクトル

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

### ① Design of Temperature-Responsive Polymers with Enhanced Hysteresis: $\alpha, \alpha$ -Disubstituted Vinyl Polymers

Mori, T.; Beppu, S.; Berber, M. R.; Mori, H.; Makimura, T.; Tsukamoto, A.; Minagawa, K.; Hirano, T.; Tanaka, M.; Niidome, T. Katayama, Y.; Hirano, T.; Maeda, Y.\* (*Langmuir* **2010**, *26*, 9224-9232) 査読有

### ② Unusually Large Hysteresis of Temperature-Responsive Poly(N-Ethyl-2-Propionamidoacrylamide) Studied by Microcalorimetry and FT-IR

Berber, M.; Mori, H.; Hafez, I.; Minagawa, K.; Tanaka, M.; Niidome, T.; Maruyama, A.; Hirano, T.; Mori, T.; Katayama, Y.; Maeda, Y. (*J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 7784-7790) 査読有

### ③ LCST Behavior of Poly(N-tetrahydrofurfuryl(meth)acrylamide) in Water and Alcohol/Water Mixtures

Maeda, Y.; Takaku, S. (*J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 13110-13115) 査読有

### ④ Syndiotactic Poly(N-n-propylacrylamide) shows Highly Cooperative Phase Transition

Mori, T.; Hirano, T.; Maruyama, A.; Katayama, Y.; Niidome, T.; Bando, Y.; Ute, K.; Takaku, S.; Maeda, Y. (*Langmuir* **2009**, *25*, 48-50) 査読有

### ⑤ Confocal Micro-Raman and Infrared Spectroscopic Study on the Phase Separation of Aqueous Poly(2-(2-methoxyethoxy)ethyl(meth)acrylate) Solutions

Maeda, Y.; Yamauchi, H.; Kubota, T. (*Langmuir* **2009**, *25*, 479-482) 査読有

### ⑥ A Unique Phase Behavior of Random Copolymer of N-isopropylacrylamide and N,N-diethylacrylamide in Water

Maeda, Y.; Yamabe, M. (*Polymer* **2009**, *50*, 519-523) 査読有

### ⑦ Lower Critical Solution Temperature Behavior of Poly(N-(2-ethoxyethyl)acrylamide) as Compared with Poly(N-isopropylacrylamide)

Maeda, Y.; Sakamoto, J.; Wang, S.; Mizuno, Y. (*J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 12456 - 12461) 査読有

[学会発表] (計 12 件)

### ① Hydration of temperature-responsive polymers observed by IR spectroscopy, POLYSOLVAT-8, 8th International IUPAC Conference

Polymer-Solvent Complexes & Intercalates,  
Y.Maeda, 2010.07, Strasbourg (France)

②赤外・ラマン分光法による温度応答性高分子の水和の解析、第24回中国四国地区高分子若手研究会、前田 寧、2009.11、徳島

〔図書〕(計2件)

①コアシェル微粒子の設計・合成技術・応用の展開 第3章コアシェル型温度応答性ミクロゲルの二段階体積相転移と蛍光エネルギー移動、前田 寧 (シーエムシー出版、2010年7月)

②温度に応答して色を変化させる微粒子、前田 寧 (ケミカルエンジニアリング、2009、54、316-320)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ

<http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/koubun/maeda/indexJP.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

前田 寧 (MAEDA YASUSHI)

福井大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60242484