

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04609

研究課題名(和文) プラズモニックダイマーの高選択的作製と表面増強ラマン計測への応用

研究課題名(英文) Selective fabrication of plasmonic dimers and their application to surface-enhanced Raman measurement

研究代表者

武安 伸幸 (Takeyasu, Nobuyuki)

岡山大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：90373323

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ラングミュアープロジェクト膜を利用して金ナノ粒子の親水性表面の一点を疎水修飾し、疎水部同士の疎水結合を利用することによって、自己組織的に金ナノ粒子2量体(プラズモニックダイマー)を作製した。原子間力顕微鏡で観察したところ、単量体、3量体、それ以上の凝集体も同時に形成されており、プラズモニックダイマーの割合は約13%であった。作製したプラズモニックダイマーの散乱スペクトルは、その長軸と短軸で異なるプラズモン共鳴を示した。

研究成果の概要(英文)：Hydrophobic point decoration was performed onto hydrophilic surface of gold nanoparticles with Langmuir-Blodgett film. Gold nanoparticle dimers (plasmonic dimers) were self-assembled through hydrophobic interaction. The samples were observed with an atomic-force microscope. It was observed that not only dimers but also monomers, trimers, aggregates were formed, and the ratio of the plasmonic dimers was about 13% among them. Scattering spectrum of a plasmonic dimer was measured, where two different plasmon resonances were observed derived from the long and short axis, respectively.

研究分野：プラズモニクス

キーワード：プラズモニックダイマー 自己組織化

### 1. 研究開始当初の背景

近年、増強電場を利用した化学・バイオセンサーやナノ領域に閉込めた光を利用したナノイメージング・光導波路、光の磁場成分に応答する新奇光学材料など、プラズモニクスが注目を集めている。プラズモン形成に伴う増強電場を利用した表面増強ラマン散乱(SERS)は、非破壊・非標識にもかかわらず単分子をも検出できるほど高感度な計測法であり、申請者は汎用的で高感度な化学・バイオセンサーを目指して研究を進めている。金属ナノ構造のプラズモニック特性がその形状・サイズに依存することから、これまで様々な形状の貴金属ナノ粒子の合成法が開発されてきた。それらの中でも、SERS計測においては、先端の尖った金属ナノ構造や凝集体のナノギャップの有効性が示されてきた。しかしながら、従来用いられる構造は形状やサイズに個体差のある粒子、或いはそれらの凝集体だったため、増強効果は認められるが、標的分子の濃度とラマン信号強度との間に相関が低く、定量分析が課題となっている。そこで申請者は、全体に渡って構造の均一な金ナノ粒子単層膜を液/液界面に作製し、SERS基板として利用してきた。しかしながら、溶液中の標的分子は増強電場が生じるスポットを選んで吸着するわけではないため、分子ごとにその励起効率は異なり、均一性がなかった。特に極希薄な試料溶液では、感度・定量性の面から、金属ナノ構造が均一であることに加えて、溶液中の全ての標的分子が常に増強電場内に存在することが重要となる。

### 2. 研究の目的

SERSは、金属ナノ構造表面の増強電場により、条件が整えば非破壊・非標識にもかかわらず、単分子レベルの検出が行えるほどの高感度な計測法である。しかしながら、溶液中の標的分子はランダムに金属表面に吸着するため、必ずしも増強電場が生じるスポットに存在するとは限らない。特に、極希薄溶液では如何にそのスポットに標的分子を固定するかが、感度・定量性の面で重要となる。そこで本研究では、疎水結合を利用して溶液中の大部分の標的分子を、大きな増強電場が得られるナノギャップに集めることのできる、金ナノ粒子2量体(プラズモニックダイマー)を作製し、それがSERS計測に有効であることを示すことを目的とした。図1に示すように、リンカーフリーでプラズモニックダイマーを作製し、疎水部分に用いる分子の炭素鎖長、溶液の極性や温度によって構造が可逆的に変化するプラズモニックダイマーを制御する。さらにSERS計測へ応用し、金ナノ粒子で標的分子をナノギャップに挟み込んだ結果、感度が

向上し、且つ、極希薄試料溶液に対しても定量性を議論できることを示す。

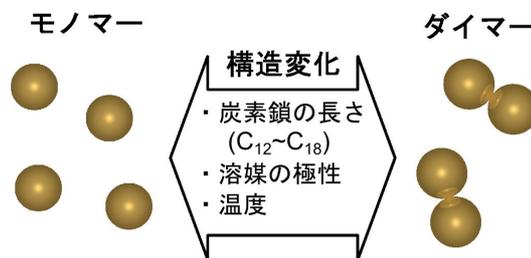


図1 金パッチ粒子2量化の制御

### 3. 研究の方法

両親媒性の単分子膜を作ることのできる、LB膜作製装置を用いて、図2に示すように、疎水部を基板側に向けて単層膜をガラス基板に堆積し、その上に金ナノ粒子(=40 nm)を固定する。単層膜上に固定された金ナノ粒子は膜と接する1点でのみアルキル鎖で修飾されており、イメージ図点線枠内に示すような金パッチ粒子(表面の化学的性質が異なる金ナノ粒子)である。この金パッチ粒子が吸着したガラス基板を親水性溶液中で超音波洗浄すると、ガラス基板から金パッチ粒子が剥がれる。ガラス基板から剥がれた金パッチ粒子の疎水部分は、親水性溶液の溶媒和から疎外されるために、金パッチ粒子の疎水部同士で結合することによって安定化され、プラズモニックダイマーが形成される。

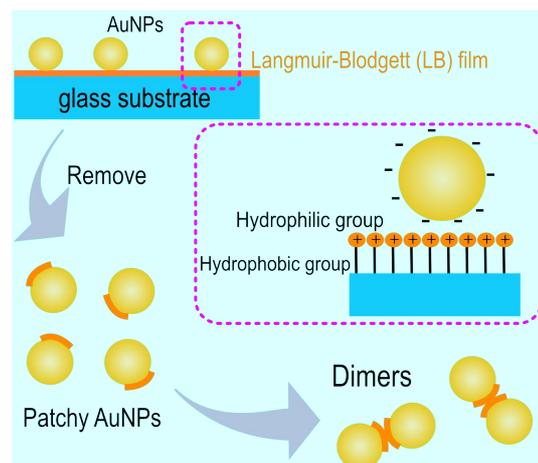


図2 プラズモニックダイマー作製概要

目的とするプラズモニックダイマーは、金ナノ粒子とは異なるプラズモン共鳴波長を持つ。したがって、暗視野光学顕微鏡を用いて観察すると、2量体の存在を確認することができる。金ナノ粒子構造の正確な形状は電子顕微鏡/原子間力顕微鏡を用いて観察した。

平行して、プラズモニックダイマーのプラズモン共鳴波長を離散双極子近似により計算した。プラズモン共鳴波長は、用いる金ナノ粒子の粒子径と形成される粒子間ギャップに依存する。溶液中のギャップ長は直接観測できないため、溶液の吸光スペクトル実測値とシミュレーション結果から、粒子間ギャップ長を推定した。

#### 4. 研究成果

両親媒性の単分子膜を作ることのできる、LB膜作製装置を用いて、図3に示すように、疎水部を基板側に向けて1-オクタデシルアミン( $C_{18}H_{37}NH_2$ )の単層膜をガラス基板に堆積し、その上に金ナノ粒子(=40 nm)を固定した。単層膜上に固定された金ナノ粒子は膜と接する1点のみアルキル鎖で修飾されており、イメージ図点線枠内に示すような金パッチ粒子(表面の化学的性質が異なる金ナノ粒子)である。この金パッチ粒子が吸着したガラス基板をエタノール中で超音波洗浄すると、ガラス基板から金パッチ粒子が剥がれ、エタノール中に分散した。溶液に分散させる際、余剰の1-オクタデシルアミン(イメージ図中のグレーの分子)の金ナノ粒子への結合を防ぐためにアミノ基を不活性化処理しなければならない。アミノ基の不活性化にはクエン酸が有効であり、クエン酸処理した部分に金ナノ粒子が結合しないことを確認した。

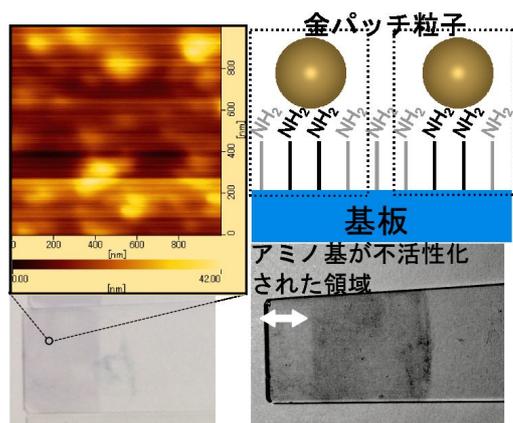


図3 1-オクタデシルアミン単層膜に吸着した金ナノ粒子(左下), その原子間力顕微鏡像(左上)とイメージ図(右上). 部分的にクエン酸処理した基板(右下)

エタノール中に分散した金パッチ粒子は、紫色を呈していた。濃度が希薄なため、遠心分離機を利用して溶液を濃縮し、紫外-可視吸光度計を用いて、その消光スペクトルを測定した。その結果、546 nmと645 nmにプラズモン共鳴ピークが観測された。この2つ

のピークは、それぞれプラズモニックダイマーの短軸と長軸に由来すると考えられる。

新しく出現したプラズモン共鳴ピークがプラズモニックダイマーによるものか確かめるために、離散双極子近似によって計算を行なった。計算モデルとして、直径40 nmの金ナノ粒子が、ギャップ0.5 nmで繋がったプラズモニックダイマーを用いた。なお、このプラズモニックダイマーが、屈折率1.36(エタノール)の溶液中に存在することを想定して計算を行った。照射光は、プラズモニックダイマーの長軸と短軸にそれぞれ偏光された光を想定した。その結果、プラズモン共鳴波長は、短軸方向で532 nm、長軸方向で638 nmという、測定値と近い値が得られた。

計算結果と比較すると645 nmのピークは、ブロードなピークであった。ピークがブロードであったことから、プラズモニックダイマーだけでなく、3量体や4量体といった他の構造が形成されていることが考えられた。しかしながら、溶液が紫色を呈していたことから、大きな凝集体が形成されたとは考え難く、溶液中に分散できる程度のオリゴマーが多数形成されていると考えた。

溶液を純粋で希釈し、表面がアミノコートされたガラス基板を浸した。ガラス基板を乾燥させた後、原子間力顕微鏡を用いて、ガラス基板に吸着した金ナノ粒子オリゴマーの構造を観察した。その結果、プラズモニックダイマー以外にも、結合していない金ナノ粒子や金ナノ粒子3量体、さらにそれよりも大きな凝集体を観察することができた。さらに、プラズモニックダイマーの収率を評価するために、各構造の個数をカウントした。その結果、モノマー:33%, ダイマー:13%, トリマー:7%, それよりも大きな凝集体:47%であった。

この結果を見ると、高い選択性が得られたとは言えない。トリマーやそれよりも大きな凝集体が得られた原因としては、余剰の1-オクタデシルアミンの不活性化が不十分であったことや、金ナノ粒子表面の1点疎水修飾の際、その疎水部の面積が大きかったことなどの理由が考えられる。一方、モノマーが33%存在した理由としては、余剰の1-オクタデシルアミンの不活性化にクエン酸を用いたことが挙げられる。クエン酸は、1分子内に複数(3個)のカルボン酸を持つ。不活性化されたオクタデシルアミンが、ガラス基板から剥がれ、金ナノ粒子の疎水部に吸着した場合、カルボン酸のプロトンが解離し、結果的に再び表面電荷を持つため、疎水結合を形成できなかったことが考えられる。

次に、得られたプラズモニックダイマーについて、その光学特性の評価を行なった。プラズモニックダイマーは、2つの金ナノ粒子

が結合した構造であり、したがって、その光学特性に異方性がある。プラズモニックダイマー/エタノール溶液の消光スペクトルを計測し、546 nm と 645 nm にプラズモン共鳴が観測されていた。原子間力顕微鏡で観察したサンプルを、暗視野光学顕微鏡で観察し、さらに1つのプラズモニックダイマーからの散乱スペクトルを測定した。プラズモニックダイマーからの散乱光は、偏光子を用いて、構造に対する偏光角度依存性を調べた。全ての光学測定の後、オスミウムコートをし、電子顕微鏡によって観察した。

プラズモニックダイマーは光学異方性があるため、偏光子を回転させると、暗視野光学顕微鏡像の色が変わる。プラズモニックダイマーは、その対称性から、90°回転させると色が変わるが、そのままさらに180°まで回転させると元に戻る。暗視野像から、そのような振舞いをする粒子を選び、10°毎にその散乱スペクトルを測定した。0°では595 nm 付近にピークが観測されたが、90°ではピークは540 nm 付近までブルーシフトする様子が観察された。

散乱スペクトルを測定したプラズモニックダイマーを、オスミウムコート後、電子顕微鏡を用いて観察した。そこには、プラズモニックダイマーが見られたが、そのダイマーを構成する金ナノ粒子は、約50 nm と 20 nm とそれぞれサイズが異なるヘテロダイマーであった。

#### 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 0件)

[学会発表](計 7件)

1.(Invited) Nobuyuki Takeyasu, Taiji Kinouchi, Shiho Ikegami, Kenzo Yamaguchi, Takuo Tanaka and Takashi Kaneta, "Self-assembly of gold nanoparticles into plasmonic dimers," The 2nd RIKEN-nCOMS Joint Symposium, Yonsei University, Korea, 18 Dec. 2017.

2.(Poster) Taiji Kinouchi, Shiho Ikegami, Kenzo Yamaguchi, Nobuyuki Takeyasu, Takuo Tanaka and Takashi Kaneta, "Hydrophobic assembly of gold nanoparticles into dimer structures using Langmuir-Blodgett film," MTA2017-OptoX NaNO-TeraNano-8, Okayama Convention center, Okayama, 20 Nov. 2017.

3.(Invited) Nobuyuki Takeyasu, "Bottom-up approaches for fabrication of plasmonic structures and surface-enhanced Raman scattering," MTA2017-OptoX NaNO-TeraNano-8, Okayama Convention center, Okayama, 22 Nov. 2017.

4.(Invited) Nobuyuki Takeyasu, "Self-assembly for plasmonic structures on large scale," SPIE Optics + Photonics, San Diego Convention Center, San Diego, USA, 10 Aug. 2017.

5.Nobuyuki Takeyasu, Shiho Ikegami, Takuo Tanaka and Takashi Kaneta, "Hydrophobic assembly of gold nanoparticles into dimers with Langmuir-Blodgett film," 8th International Conference on Surface Plasmon Photonics 2017 (SPP8), Academia Sinica, Taipei, Taiwan, 23 May, 2017.

6. (Invited) Nobuyuki Takeyasu, "Large-scale fabrication of plasmonic structures," Pohang University of Science and Technology, Pohang, Korea, 15 Mar. 2017.

7.Shiho Ikegami, Nobuyuki Takeyasu, Takuo Tanaka, Takashi Kaneta, "Self-assembly with Langmuir-Blodgett method for gold nanodimer structures," ICNP 2016, Academia Sinica, Taipei, Taiwan, 23 Mar. 2016.

[図書](計 0件)

[産業財産権]

出願状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：

番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

武安 伸幸 (TAKEYASU, Nobuyuki)  
岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授  
研究者番号：90373323

### (2)研究分担者

田中 拓男 (TANAKA, Takuo)  
理化学研究所・田中メタマテリアル研究室・主任研究員  
研究者番号：40283733

### (3)連携研究者

( )

研究者番号：

### (4)研究協力者

( )