

## 近接場光還元を用いた表面増強ラマン散乱測定

(関西学院大学・理工) 池町卓哉・北濱康孝・鈴木利明・尾崎幸洋

### Surface-enhanced Raman scattering measurement by using near-field photo reduction

(Kwansei Gakuin University, Graduate School of science and Technology) Takuya Ikemachi,  
Yasutaka Kitahama, Toshiaki Suzuki, Yukihiro Ozaki

#### 【序】

近年、表面増強ラマン散乱(SERS)イメージングの研究が進められてきている。SERSは単一分子でも検出可能な感度の良さと水分子の影響をあまり受けないという特徴から、生体細胞のイメージングに適しているといえる。しかし銀ナノ粒子を作製する過程において、細胞を浸した硝酸銀水溶液に還元剤を加えると細胞全体が銀に覆われてしまい、任意の場所からのSERSスペクトルを検出できない[1]。また、光の照射により光還元させて銀を作製する場合、空間分解能が光の回折限界に制限されてしまいごく微小の大きさの銀を作ることはできない[2]。そこで、200~300nmの開口を持つ片持ち梁である開口型カンチレバーの開口部分にレーザーを照射することで光の回折限界を超えた近接場光を発生させ(図1)、光還元を行うことによって回折限界を超えた領域に銀ナノ粒子を作製しSERSを発生させることを試みた。また、この開口型カンチレバーは原子間力顕微鏡(AFM)に取り付けられており、作製した銀ナノ粒子の大きさをその場で測定することができる。

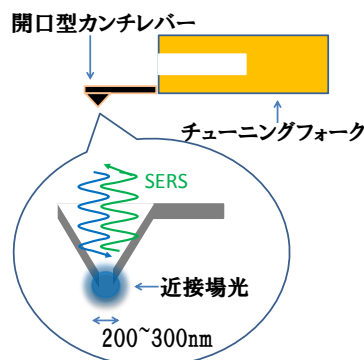


図1 開口型カンチレバー

#### 【実験】

1mm 四方、厚さ約 0.5mm の硝酸銀結晶に近接場光(励起波長 488nm, レーザーパワー5mW)を 60 秒間照射することで、硝酸銀結晶中の銀イオンを光還元し、銀ナノ粒子を光の回折限界を超えた領域に作製した。その後開口型カンチレバーを取り外し、光還元が起こった領域にチアシアニン色素のアセトン溶液(200  $\mu$  M)を一滴滴下し、アセトンを蒸発させチアシアニン色素を結晶表面に吸着させた後にラマンスペクトルを測定した。近接場光照射範囲を含む領域からのラマンスペクトルを SERS スペクトル、それ以外からの領域からのスペクトルを通常のラマンスペクトルとし、両者を比較した。また、このときの近接場光照射前後の AFM 画像の変化も観察した。

#### 【結果と考察】

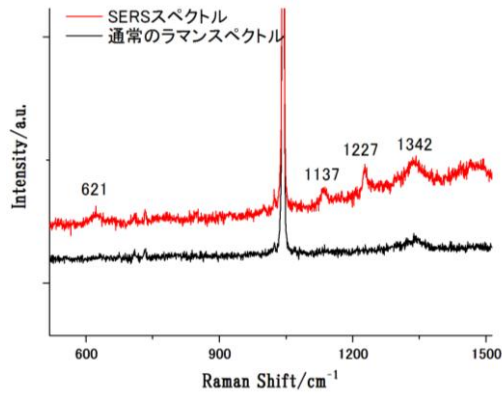


図2 NK-88のSERSスペクトルと通常のラマンスペクトル

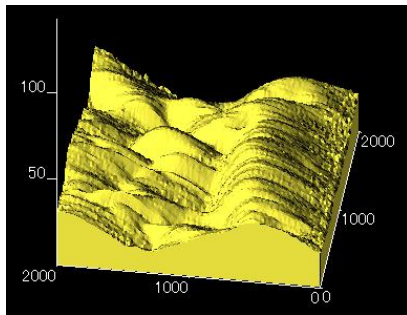


図3 近接場光照射前の硝酸銀結晶表面のAFM画像

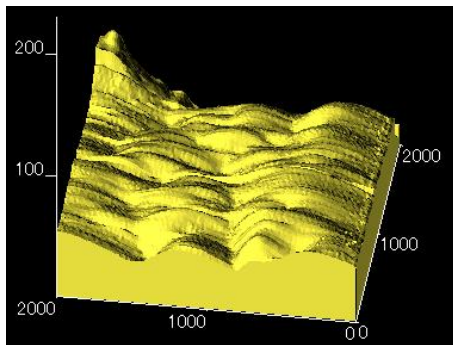


図4 近接場光照射後の硝酸銀結晶表面のAFM画像

近接場光を照射した領域からのラマンスペクトルを増強させることができた(図2)。1040 $\text{cm}^{-1}$ 付近の鋭いピークは基板に用いた硝酸銀結晶の硝酸イオン由来のピークである[3]。この図から通常のラマンスペクトルでは観測されなかったチアシアニン色素のラマンスペクトルがSERSスペクトルでは増強されており、銀ナノ粒子が作製されていることがわかる。また、近接場光照射前後のAFM画像(2000 $\text{nm} \times 2000\text{nm}$ )を測定し(図3,4)、それらの画像の高さ方向の比を求め画像化しイメージングした(図5)。近接場光照射前後の高さの比から300 $\text{nm} \times 400\text{nm}$ ほどの突起ができていることがわかり、これが銀ナノ粒子であると考えられる。しかし、開口型カンチレバーは先端直径が少なくとも200 $\text{nm}$ あるので、通常のカンチレバーよりも空間分解能が悪い。それを考慮すると実際は100 $\text{nm} \sim 200\text{nm}$ ほどの銀ナノ粒子が作製されていると考えられ、開口型カンチレバーの開口部ほどの大きさの銀ナノ粒子が作製できたと言える。

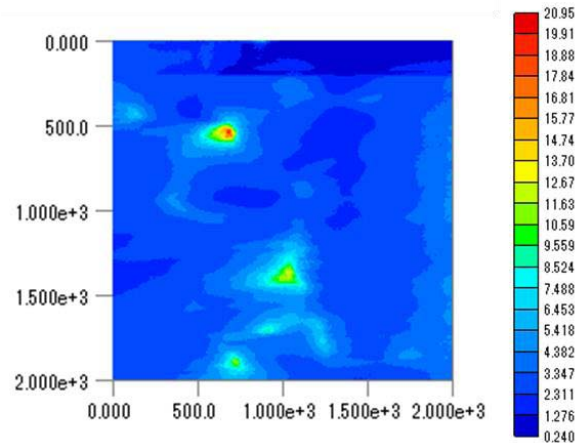


図5 近接場光照射前後の高さ方向の値の比

【参考文献】

- [1] “Silver Colloids Impregnating or Coating Bacteria” S. Efrima, B. V. Bronk, J. Phys. Chem. B. **102**, 5947 (1998)
- [2] “Surface-Enhanced Raman Scattering from Photoreduced Ag Nanoaggregates on an Optically Trapped Single Bacterium” Y. Kitahama, T. Itoh, T. Ishido, K. Hirano, M. Ishikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **84**, 976 (2011)
- [3] “Label-free Rapid Semiquantitative Detection of Proteins Down to Sub-monolayer Coverage by Using Surface-enhanced Raman Scattering of Nitrate Ion” Z. Zhou, G. Gary Huang, Y. Ozaki. Chem. Lett. **39**, 1203 (2010)