銀ナノ粒子基板と磁場操作可能な金コート磁性ナノ粒子を用いた表面増強ラマン散乱の高感度化

High sensitivity of surface-enhanced Raman scattering using an Ag nanoparticles substrate and Au coated magnetic nanoparticles controlled via a magnetic field

慶大院理工 [1]，慶大理工 [2]　○(M1) 藤野 真志 [1]，(M2) 渋澤 和希 [1]，塚田 孝祐 [1,2]

Graduate school, Keio Univ. [1], Keio Univ. [2], ○Masashi Fujino[1], Kazuki Shibusawa[1], Kosuke Tsukada[1,2]

E-mail: ktsukada@appi.keio.ac.jp

1. 背景・目的

ラマン分光法は生体分子や細胞を非侵襲的に検出する手法として期待されている．しかし，その散乱光強度は微弱であるため，表面増強ラマン散乱 (Surface-enhanced Raman scattering: SERS) 等による増強機構を利用することで高感度化する必要がある[1]．本研究では，SERS 増強場の自在な制御と目的分子の高感度検出を目的として，SERS 発現用の銀ナノ粒子基板を作製した．この基板と，磁力操作可能な金コート磁性ナノ粒子を組み合わせることで，循環腫瘍細胞を高感度かつ迅速に検出することを目的とする．本研究は，銀ナノ粒子基板と金ナノ粒子の挟み込みによるラマン散乱光の増強を報告する．

2. 方法

SERS 発現用基板を作製するために，スライドガラス上に粒径 600 nm のシリカナノ粒子 (Micromod)を 8 μl 滴下し，80℃のヒーター上で自然乾燥させた．その後真空蒸着器を用いて，銀を蒸着速度 3.0 Å/s で 50 nm 蒸着した[2]．

Fe_3O_4@Au ナノ粒子と，メタノールに溶解した 4-ATP (4-aminothiophenol)を混合し，4-ATP を Fe_3O_4@Au ナノ粒子に吸着させた後，過剰な 4-ATP を取り除き，試料を作製した．銀ナノ粒子基板上に試料を滴下し，カバーガラスをかけ 4-ATP のラマンスペクトルを測定した．測定対象の模式図を Fig. 1(a)に示す．ラマンスペクトルは，励起レーザ波長 785 nm，レーザパワー1.5 mW，露光時間 1 秒，積算数 1 とし，4 か所測定して平均スペクトルを取得した．ネオジム磁石設置後 10 秒後の Fe_3O_4@Au ナノ粒子を Fig. 1(b)に示す．

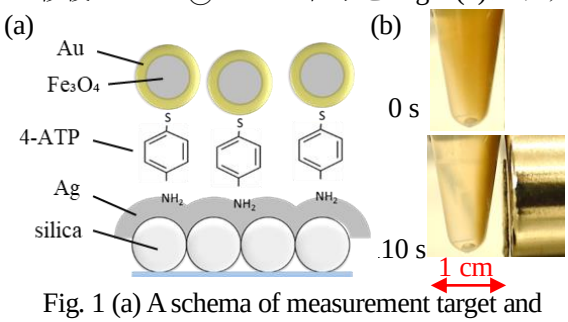

Fig. 1 (a) A schema of measurement target and (b) movement of magnetic nanoparticles by magnet

3. 結果・考察

Fig. 1(a)に示す対象から得られたラマンスペクトル，および比較のため終濃度 24 μM の 4-ATP 溶液を Si 基板と銀ナノ粒子基板上にそれぞれ滴下して取得した波形を Fig. 2 に示す．Si 基板上の 4-ATP 溶液からは検出できない微弱なピークを SERS を利用することで検出した．また，4-ATP を吸着させた金コート磁性ナノ粒子と銀ナノ粒子基板を組み合わせて取得した波形は，銀ナノ粒子基板上の 4-ATP 溶液の波形と比較し，4-ATP に特徴的な 1075 cm^{-1} のピークの強度が約 2.4 倍大きく，1075 cm^{-1} 以外のピークに関しても，鋭いピークになることが示された．

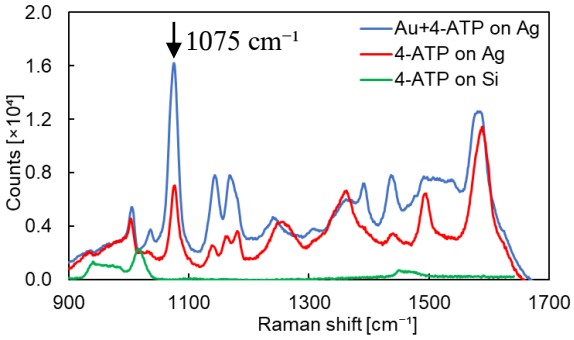

Fig. 2 Raman spectra of 4-ATP

4. 結論・展望

本研究では，銀ナノ粒子基板と金コート磁性ナノ粒子によるラマンスペクトルの増強を示した．これにより，SERS を利用した生体分子の高感度な検出の可能性が示唆された．

今後は，液中に分散した磁性ナノ粒子に外部磁場を印加することで粒子動態を人為的に制御し，標的となる生体分子と効率的に結合させることを試みる．

参考文献

[1] H. Xu, *et al.*, *Phys. Rev. E*, **62**, 4318-4324,(2000)

[2] Douglas A. Stuart, *et al.*, *Anal. Chem.*, **78**, 7211-7215,(2006)