

シリカ柱状構造を介したプラズモン-分子リモートカップリングによる リモートプラズモニック光増強ラマン分光法

Remote-plasmonic enhanced Raman spectroscopy

with plasmon-molecule remote coupling via column-structured silica layer

徳島大¹, ウシオ電機², 大阪大³, 京都大⁴

○南川 丈夫¹, 森本 幸裕^{2,3}, 川崎 昌博⁴, 川崎 三津夫⁴

Tokushima Univ.¹, Ushio Inc.², Osaka Univ.³, Kyoto Univ.⁴

○Takeo Minamikawa¹, Yukihiro Morimoto^{2,3}, Masahiro Kawasaki⁴, Mitsuo Kawasaki⁴

E-mail: minamikawa.takeo@tokushima-u.ac.jp

ラマン分光法は、試料分子の分子振動に由来するラマンスペクトルを元に、分子種や分子の構造変化等を解析する分光法である。個体、液体、気体といったあらゆる状態へ適用可能であり、広く分子センシング、バイオイメーjingなどへの応用がなされている。しかし、ラマン散乱光強度は微弱であるため、分子検出感度に制限が伴っている(〜mM オーダー)。ラマン散乱光の信号光強度の問題を解決する方法として、金属ナノ構造の光励起により生じるプラズモンを援用した表面増強ラマン散乱(SERS: Surface enhanced Raman scattering)分光法がある。SERS 分光法を用いることで、ラマン散乱光強度を $10^2 \sim 10^7$ オーダーで光増強することが可能であり、fM〜pM オーダーの非常に高い分子感度を実現できる。しかし、通常の SERS 分光法では、金属ナノ粒子を測定分子の 10 nm 以下の近傍に隣接させる必要がある。そのため、金属と接触することによる測定分子の変性、試料媒質の接触や経時変化による金属ナノ構造の劣化などを考慮しなければならず、SERS 基板のセンシング応用に制限が伴っていた。

そこで本研究では、金属ナノ構造との接触を必要としない新たな増強ラマン散乱(RPERS: Remote-plasmonic enhanced Raman scattering)現象の可能性について検証した。図1に開発した RPERS 基板の構造を示す[1]。RPERS 基板は、スライドガラス上に構築された直径数十 nm 程度の銀ナノアイランド構造の上に、さらにシリカの柱上構造が構築されている。開発した RPERS 基板を用いてローダミン 6G (R6G) 分子の増強ラマン分光測定を行った所、金属と測定分子が 100 nm 以上の間隔があるにもかかわらず、ガラス基板に対して RPERS 基板では 2×10^7 の光増強が得られることが明らかとなった。また、波長依存性や分子濃度依存性などの検討から、プラズモンと測定分子の共鳴的なリモートカップリングが起きている可能性が示唆された。本研究で実現した RPERS 分光法は、シリカ保護膜による銀ナノ構造の腐食抑制が期待でき、かつ測定分子の非侵襲性と高感度性を両立する新たなラマン分光法であり、化学、生物学、医学など様々な分野への応用が期待できる。

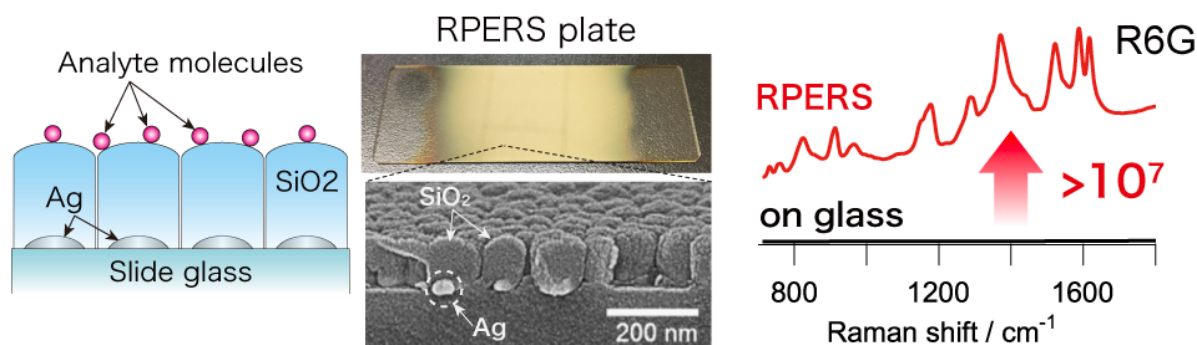


図1 RPERS 基板構造と R6G 分子の RPERS 分光計測への応用。

[1] T. Minamikawa et al. “Plasmon-molecule remote coupling via column-structured silica layer for enhancing biophotonic analysis”, *arXiv*, 2205.10820 (2022).