

1個の分子から世界的本質を知る試み

# 単一分子感度と空間分解能を持った振動分光法

ボトムアップナノテクノロジーの実用化に関連して、単一分子分析技術が注目されている。固液界面に適用でき、配向性や分子間相互作用等の情報が得られる振動分光法について、表面プラズモン(SPP)による高感度化とともに近接場光学との複合による超解像化を行ってきた。表面プラズモンを光励起したとき金属表面に形成される巨大電場及びその表面選択性を利用して、微量吸着分子の振動スペクトルを得ることが可能である。銀ナノ粒子の局在表面プラズモン(LSP)は、孤立球状粒子では波長400nm付近に鋭いextinctionピークを与えるが、粒子が凝集したり押しつぶされると赤外領域まで大きくシフトし広がる。このためラマン分光とともに赤外分光でもLSP電場を利用できる。これまでに、(1)全反射赤外分光で、バルク溶液種の妨害なしに、金薄膜上の自己組織化単分子膜の溶液側官能基で起きる電位やpH変化に伴う解離、疎水性界面での水素結合していない水分子の存在などが明らかになった。(2)金属ナノ粒子のLSPを利用した表面増強ラマン分光で、色素分子のほか可視部に吸収を持たないDNA塩基についても単一分子検出が可能になった。そのとき観測される信号強度のblinking(時間的揺

動)が、吸着分子の金属ナノ粒子表面での熱拡散による温度依存性の測定などから確かめられた(図1, 2)。さらに、巨大増強ラマンを与えるとき吸着分子が粒子間接合部に存在していることが、弾性散乱とラマンスペクトルの相関から明らかになった。局所電場計算に基づきLSPを有効に利用できる2次元配列した金属ナノ構造を形成し、単一分子感度を実証した。(3)超解像化に関して、全反射配置でSPPを利用した近接場ラマン・赤外分光法の開発を進めている。プリズム底面に銀島状膜を蒸着し、その上に試料を調製することでLSPによる300倍の増強を得た。これにより約1秒での近接場ラマンスペクトル及び約50 nmの空間分解能でのトポ像と超解像ラマンイメージの同時測定が可能になった。現在、最適金属ナノ構造のプロブ先端への形成により、さらなる高感度化と空間分解能の改善を進めている。将来、空間分解能を分子レベルまで改善できれば、異なるサイトに吸着した化学種1個の振動スペクトルをトポ像と同時に観測することで、ナノ構造体/溶液界面で起こる反応素過程が詳細に解明され、制御されるものと期待される。

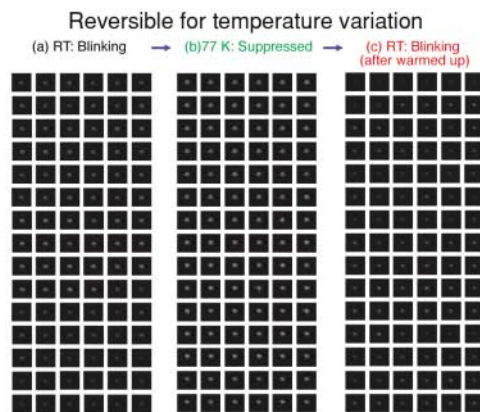


図1 色素(R6G)/Ag粒子のラマンイメージの時間依存性

(a) 室温、(b) 77K、(c) 再加熱後の室温  
吸着量=約3.3分子/Ag粒子、励起波長 488 nm、入射光強度  $0.3 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$  (試料位置)、測定時間30フレーム/秒の連続測定。スペクトル測定から強度とともにピーク波数の揺動も同時に観測された。

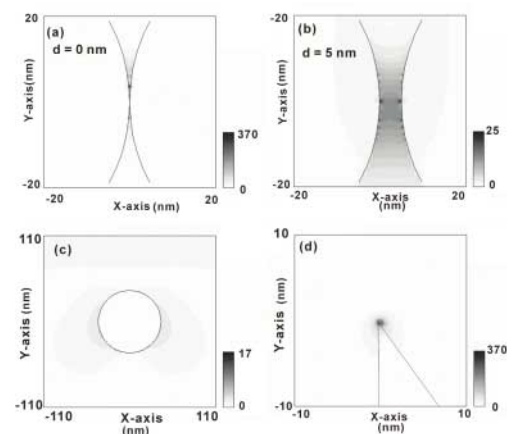


図2 数値計算によるAg球状2粒子系(半径40nm)の増強電場(振幅)

(a) 接触粒子、及び (b) 粒子間距離5nm、(c) 孤立球状粒子(半径40nm)、(d) 三角柱のエッジ付近。  
最適波長: a, bでは480 nm (接合軸に平行な偏光)、c (380nm)、d (430nm)。接合部付近を拡大表示。

## 関連情報

- 共同研究者: 丸山芳弘 (浜松ホトニクス(株) 筑波研), 石川満 (単一分子生体ナノ計測ラボ) .
- M. Futamata et al.: J. Phys. Chem. B, Vol. 107, 7607-7617 (2003), ibid. Vol. 108, 673-678 (2004).
- 特願 2004-32098 (二又政之, 丸山芳弘, 石川満, 山口佳則), 特願 2004-055008 (二又政之, 丸山芳弘, 石川満) .
- M. Futamata: Chem. Phys. Lett. Vol. 341, 425-430 (2001).
- FACSS 2003 Innovative Analytical Research Award on "Single Molecule Detection with SERS" .



ふたまたまさゆき  
二又政之

m.futamata@aist.go.jp  
界面ナノアーキテクトニクス研究センター