

ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-3. 空間分解分光
小項目	1-3-4. チップ増強顕微ラマン分光

概要（200字以内）

金属ナノ探針先端に励起する局在プラズモンをナノ光源として、分子等からのラマン散乱光を先端径程度の空間分解能で検出する顕微分光法。原子間力顕微鏡等で金属ナノ探針を制御して走査することで、分子イメージング等を達成する。15nm程度の空間分解能と分子数10個程度の感度を実現している。金属ナノ探針で力を印加しながらラマンバンドを計測できるなど新たな計測法への展開や1分子分解能の実現が期待される。

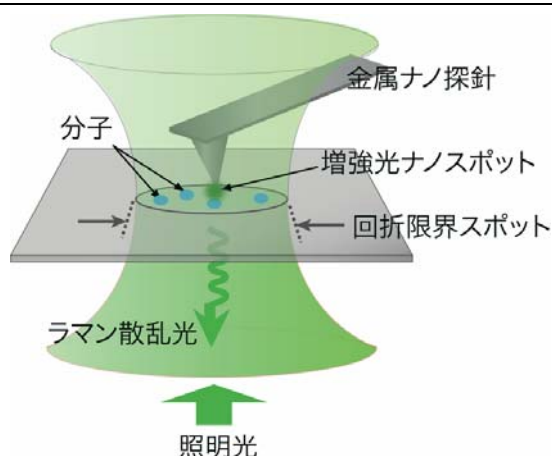


図1 チップ増強ラマン分光法の原理図

現状と最前線

先端径がナノメートルスケールの金属探針先端において金属内の自由電子が集団的な振動をするプラズモンと光（フォトン）が結合した局在プラズモンポラリトンを励起し、先端径程度の光ナノスポットを形成することで、ナノスポット内にある分子等からのラマン散乱光を誘起する近接場分光法である。1999年に提案され、チップ増強ラマン散乱（TERS: Tip-Enhanced Raman Scattering）と呼ばれることが多い。局在プラズモンの電場増強効果により、ナノスケール領域からの微弱なラマン散乱光を増幅し検出を可能とする。すなわち、原理的には、表面増強ラマン散乱（SERS: Surface Enhanced Raman Scattering）を金属ナノ探針先端で誘起している。金属ナノ探針として原子間力顕微鏡のカンチレバーのチップ先端に金属フィルムをコーティングした探針や走査トンネル顕微鏡の金属探針を用い、試料表面上で走査することで、ラマンナノイメージングやナノ分析を実現している。

これまでに、孤立した単層カーボンナノチューブ、歪みシリコン、DNA 2重螺旋からなるネットワーク構造、フラーレン薄膜、有機色素分子などを観察した例が報告されている。金属ナノ探針によるラマン散乱光の増強度は数千倍から数万倍程度が、分子イメージングの空間分解能は15nm程度が実現されている。また、DNA塩基分子を数10個含む合成DNAの近接場ラマンスペクトルの測定も達成されている。これら研究成果を背景として、国内外の複数の科学機器メーカーから原子間力顕微鏡と金属コーティングしたカンチレバーチップをベースとし

た近接場ラマン顕微鏡が製品化され、販売されている。

チップ増強ラマン散乱には、局在プラズモンによる電磁気学的な増強効果だけではなく、SERS 同様、化学的な増強効果も存在することが報告されている。特定のラマンバンドだけがピークシフトしたり、強度が増大したり、あるいは新たなバンドが出現することが観察されている。密度汎関数法を用いた振動計算によりチップ先端の金属原子と分子が化学的に結合し、錯体を形成することなどがその要因と解析されている。さらに、原子間力顕微鏡操作により観察分子に力を印加することで錯体や分子が変形し、特定のラマンバンドだけがさらにピークシフトすることが実験による観察および解析により示されている。近接場効果を利用した新たな計測法としての発展が期待される。

また、コヒーレントアンチストークスラマン散乱などの非線形ラマン散乱を金属ナノ探針により誘起できることも実験により示されている。非線形光学効果による空間分解能の向上とバックグラウンド成分の抑制による SN 比の向上が達成されている。

#### [参考文献]

- Near-field Optics and Surface Plasmon Polariton; S. Kawata ed., Topics Appl. Phys., **81** (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2001).
- Surface-Enhanced Raman Scattering - Physics and Applications; K. Kneipp, M. Moskovits and H. Kneipp eds., Topics Appl. Phys., **103** (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006).
- Tip Enhancement; S. Kawata and V.M. Shalaev eds. (Elsevier, Amsterdam, 2007).

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
  - ・ 1～10 nmの空間分解能の実現：チップ形状の先鋭化法の開発。
  - ・ 1分子を検出する感度の実現：高い増強度を実現するチップ形状の探索と作製法の開発。
  - ・ 液中観察・細胞等の *in-situ* バイオ観察の実現。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - ・ 1分子分解能の実現。
  - ・ イメージング等の高速化。
  - ・ インライン、オンライン計測の実現。

#### キーワード

近接場光学、局在プラズモン、表面増強ラマン散乱、走査プローブ顕微鏡、分子ナノイメージング

(執筆者： 井上 康志 )