

ディビジョン番号	10
ディビジョン名	分析化学

大項目	1. 分析化学
中項目	1-2. レーザー分光分析
小項目	1-2-8. 表面増強ラマン散乱

概要（200字以内）

金属ナノ粒子などに分子が吸着することにより生じる表面増強ラマン散乱（Surface Enhanced Raman Scattering : SERS）に、共鳴ラマン効果が重なると、吸着分子の散乱断面積が通常のラマン散乱断面積に比べ $10^{12} \sim 10^{15}$ 倍増大するため、単一分子レベルの振動分光が可能となる。このような SERS に共鳴ラマン効果が重なったものを SERRS（Surface Enhanced Resonance Raman Scattering）と呼ぶが、SERRS は基礎研究として興味深いばかりでなく、ナノテクノロジー、バイオテクノロジー、オンラインモニタリング、環境分析、医用分析への応用が期待されている。

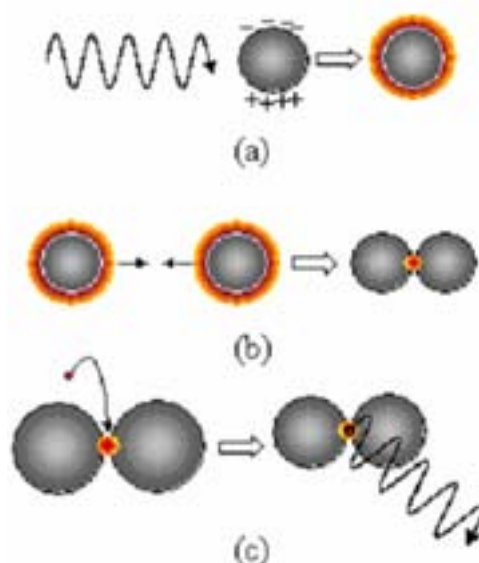


図1 SERS 効果の発生する仕組み

現状と最前線

現在最も有力な SERS 増強機構として、表面プラズモン共鳴（Surface Plasmon Resonance : SPR）によって銀ナノ粒子凝集接点に生じる高強度電場が SERS を引き起こすというものが提案され、多くの支持を集めている。金属ナノ粒子はサイズや形状に依存して可視域から近赤外域に強い共鳴を示す。SPR と呼ばれるこの共鳴は、金属粒子内にある伝導電子の集団振動によるものである。金属ナノ粒子に励起が照射されると SPR が起こり、金属ナノ粒子のまわりは強い電場で覆われる（図1(a)）。このような2個の金属ナノ粒子が近づくと、その接点にきわめて強い増強電場が生じる（図1(b)）。その接点に1個～数個の分子が吸着すると、著しい SERS 効果が生じる（図1(c)）。単一分子のラマンスペクトルを測定するためには $10^{14} \sim 10^{15}$ 倍程度のラマン散乱断面積の増大が必要である。増強電場によるその増大は $10^8 \sim 10^{10}$ 倍程度である。その差は共鳴ラマン散乱による増大（ $10^3 \sim 10^4$ 倍）あるいは電荷移動（charge transfer : CT）効果（ $\sim 10^3$ 倍）により説明される。

SERS の特色についてまとめると、①SERS は銀、金、白金、ニッケル表面などで起こるが、銀、金表面において増強効果が特に著しい、②一般に窒素や硫黄原子（孤立電子対をもつ）を含む分子は強い SERS を与える、③SERS 強度は金属表面に吸着した分子の配向に依存し、また金属表面からの距離にも依存する、④金属表面の粗さが SERS 発現に重要である、⑤SERS 強度は励起波長依存性を示す、ことがあげられる。

最近の研究からどのようにすれば、より高感度な SERS スペクトルが、より再現性よく測定できるのかが次第に明らかになってきた。高感度化のためには、次のようなことに注意する必要がある: i) SPR バンドの位置、分子の共鳴条件を考慮に入れて、最適励起波長を選ぶ、ii) SERS を引き起こすサイトに生じる高強度光電場と入射光電場の偏光を合わせる、iii) 高い共鳴 Q 値を持つ銀ナノ粒子凝集体全体の構造を選択する(ナノ粒子凝集体のサイズと形状)。

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

SERS の魅力は何と言っても単一分子の分光が可能という点である。蛍光法も単一分子の分光が可能であるが、蛍光分光は発光を伴う電子遷移の情報しか与えない。また、圧倒的に多い非発光性の分子には適用できない。それに対し、光散乱分光では光吸収に伴う電子遷移をすべて測定するため、すべての分子に適用できる。したがって、より汎用的な分光法と言える。よって、SPR を用いた単一分子光散乱分光法が実用化されれば、その影響は基礎研究のみならず、応用研究にも大きく貢献するであろう。これから期待される SERS の応用としては、微量環境物質の高感度分析、酵素イムノアッセイなどのバイオテクノロジー、生体物質の細胞外イメージング、表面界面における反応素過程の観測などが考えられる。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) SERS のメカニズムの解明
- 2) 実用的な SERS 基板の開発
- 3) DNA などバイオ関連物質の高感度分析
- 4) ナノテクノロジーへの実際的応用

キーワード

表面プラズモン、ラマン散乱、表面増強ラマン散乱、単一分子計測、金属ナノ粒子

(執筆者: 尾崎 幸洋)