

電子研講演会の御案内

この度、産業技術総合研究所の伊藤民武先生、横河電機株式会社研究開発本部センシング研究所の伊賀光博先生を電子研にお招きし、産業技術総合研究所において推進中の金属ナノ構造を用いたラマン分光解析に関する最近の研究成果に関して御講演頂く予定となっております。多数の方々が御参加下さいますよう御案内申し上げます。

記

講師 1: 伊藤 民武 先生

(産業技術総合研究所生体ナノ計測グループ・主任研究員)

演題 1: 金属ナノ構造体とプラズモン共鳴の解析に基づく SERS 電磁理論の定量的検証

講師 2: 伊賀 光博 先生

(横河電機株式会社研究開発本部センシング研究所・研究員)

演題 2: 顕微分光ユニットによる表面増強ラマンイメージング

日時: 平成 23 年 4 月 22 日 (金) 13:30-

場所: 北海道大学 電子科学研究所 1階 セミナー室 2

講演要旨:

詳細は添付別紙に記載

連絡先: 北海道大学 電子科学研究所 光システム計測研究分野
藤原英樹、笹木敬司((内)9395)

顕微分光ユニットによる表面増強ラマンイメージング

Surface Enhanced Raman Imaging by Microscopic Spectral Unit

横河電機㈱CR&D¹, 産業技術総合研究所² °伊賀 光博¹, 伊藤 民武²

Yokogawa Electric Corp. CR&D¹, AIST Shikoku.², °Mitsuhiro Iga¹, Tamitake Itoh²

E-mail: Mitsuhiro.Iga@jp.yokogawa.com¹

1. はじめに

細胞の顕微観察におけるイメージングは現象を視覚的に理解するに重要な方法である[1,2]. 一般に、蛍光標識法は細胞イメージングの有力な手法ではあるが、多くとも利用する蛍光色素数に対応する既知な測定対象に限られる. 一方で SERS は、LSPR 増強されたラマン散乱スペクトルが得られるため、多様な対象を同時に測定できる可能性がある[3]. また、低毒性の金属コロイドをプローブとして利用できれば、非侵襲的で InSitu な細胞観察が期待できる. SERS イメージングではスペクトルを取得する必要がある. つまり観察面に対する分光が必要である. しかしこのような顕微分光システムが広く普及しているわけではない. 一つにはイメージング装置を利用するためには、付随して専用の顕微システムが必要となるからではないだろうか.

本報告では簡易な顕微分光ユニットを提案し、その初期実験について報告する. ユニットは顕微鏡と CCD などイメージャとの間に配置されるため、ユーザは所望のイメージャと顕微鏡を利用することができる.

2. 顕微分光ユニット

顕微分光ユニットは可変波長フィルタなどの光学系により構成され、リレーレンズを介して無限遠系の顕微鏡に対応している. ユニット上下には汎用の C マウントが配置され、顕微鏡およびイメージャと接続される (Fig.1). ユニットの分光動作とイメージャによる撮像は同期して PC 制御し、いわゆるスペクトルキューブを取得する. そのため、観察面における特定波長の同時刻性が保証される.

3. 実験構成

試作した分光ユニットは、光学波長分解能 1.5[nm]で校正され、530-610[nm]の波長範囲を分光する. 実験にはビデオレートの EB-CCD (C7190, Hamamatsu, 640×480[pix]) を使用し、生物顕微鏡 (IX71, Olympus) の観察像を撮像した. 波長

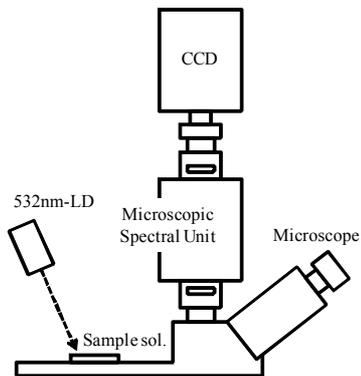


Fig.1 Experimental configuration consisting of (a) CCD, (b) microscopic spectral unit, and (c) microscope.

サンプリングは 0.5[nm]としたため、分光時間は 5.3[sec.]である. 測定試料にはスライドガラス上に滴下した Rodamine 6G, NaCl, Ag:40nm のコロイド分散液 (濃度: 10^{-9} to 10^{-12} [M], 10^{-2} [M], 1.7×10^{-10} [M]) を用いた. 532nmCW レーザ光を照射し、Ag:40nm 凝集領域で R6G の SERS スペクトルを取得した.

4. 結果と考察

スペクトルはオフライン操作により、スペクトルキューブから抽出した. Fig.2 に撮像画像と各 ROI (Region Of Interest) に対応したスペクトルを示す. 顕微光学系にピンホールを挿入して得たポリクロメータスペクトルと比較すると、ラマンピークがよく一致していることが分かる. 一方で、ピーク急峻性は劣っており、その要因である光学波長分解能の改善が望まれる.

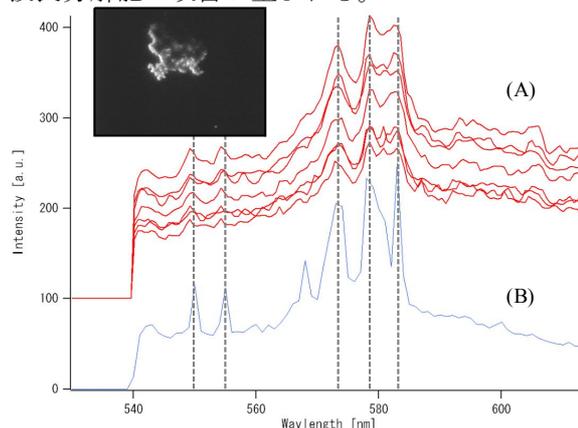


Fig.2 R6G SERS spectra of (A) representative ROIs by an apparatus with microscopic spectral unit, (B) an ROI by polychromator with a pin-hole. Inset: An imaging CCD frame of Ag colloidal aggregation.

5. まとめ

提案する分光装置はユニット式であり、ユーザ所望のイメージャと顕微鏡を利用する事ができ、導入のハードルは低い. 初期実験として SERS 測定を行い、観察面上の ROI スペクトルを示し、従来装置と同様なラマンピークを得られる事を示した. 本ユニットの利点は、高速なイメージングに対応出来る事であり、細胞観察など多様な応用展開ができると考えられる. 分光の律速は現在、撮像速度であるため、より高速なイメージャを利用する事で測定領域における現象の詳細な観察が可能になると期待できる.

[1] A. Sujith, T. Itoh, et.al., *Anal. Bio. Anal. Chem.*, 394, 1803-1809, (2009).

[2] A. Sujith, T. Itoh, et.al., *Appl. Phys. Lett.*, 92, 103901(3), (2008).

[3] M. Kiran, T. Itoh, et.al., *Anal. Chem.*, 82(4), 1342-1348, (2010).

金属ナノ構造体とプラズモン共鳴の解析に基づく

SERS 電磁理論の定量的検証

Quantitative examination of SERS electromagnetic theory based on metal nanostructures and plasmon resonance

産総研健康セ¹、横河電機(株)CR&D² ○伊藤 民武¹、伊賀 光博²

AIST¹, Yokogawa Electric Corp. CR&D² Tamitake ITOH¹, Mitsuhiro Iga²

tamitake-itou@aist.go.jp

表面増強ラマン散乱(SERS)とは、金属に吸着した分子のラマン散乱強度が最大で 10^{14} 倍増強する現象であり単一分子のラマン散乱検出も可能となる。SERS の発現理論として電磁理論が有力視されている。電磁理論では SERS 増強因子は金属ナノ構造体と分子吸着位置に依存して決まるとしている。言い換えると、金属ナノ構造体の伝導電子の集団振動（プラズモン）と光との共鳴（プラズモン共鳴）によって構造体近傍に生じる増強光と吸着分子との相互作用が SERS を引き起こしていると言える[1-3]。従って、金属ナノ構造、プラズモン共鳴、SERS 増強は SERS 電磁理論の本質的な要素である。本研究では、単一銀ナノ粒子の構造、プラズモン共鳴、SERS を同一の系で分析できる実験手法を開発し(FIG. (a)-(c))、SERS 増強因子の定量的検証を行った。SERS を発現している銀ナノ粒子で双極子モードのプラズモン共鳴を示すものを選択的に走査型電子顕微鏡 (SEM) で測定したところ、ほとんどの銀ナノ粒子は2量体であり、単量体は存在しなかった。次ぎに、測定された銀粒子のSEM像を境界条件とし、時間領域差分(FDTD)法を用いてプラズモン共鳴スペクトルを算出した(FIG. (d)-(f))。そのプラズモン共鳴スペクトルが実験結果と一致することを確認した上で、2量体接点に生じる電場増強因子を SERS 電磁理論に基づき計算し SERS スペクトルを再現した。この計算と実験との比較を、ナノ構造体依存性、偏光角依存性、励起波長依存性に対して行った。これら比較において、計算結果は実験結果と定量的に一致した。この一致は SERS 発現においてプラズモン共鳴による電場増強が支配的であることを示している[1-3]。当日はプラズモン共鳴によるハイパーラマン増強[4]や SERS 生体分子応用についても紹介する[5,6]。

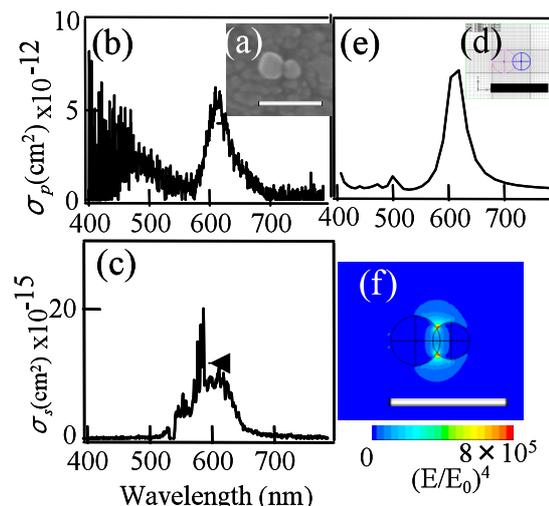


FIG. 銀粒子のSEM像(a)、プラズモン共鳴(b)、SERSスペクトル(c)、FDTD計算境界条件、計算されたプラズモン共鳴(b)とSERS増強度

1. *Physical Review B*, Vol. 81(11), No. 115406(9), (2010).
2. *Applied Physics Letters*, Vol. 95(26), No. 263104(3), (2009)
3. *Physical Review B*, Vol. 79, No. 085419(6) (2009).
4. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 133(12), No. 124704(8), (2010).
5. *Applied Physics Letters*, Vol. 92, No. 103901(3), (2008).
6. *Analytical Chemistry*, Vol. 82(4), p.1342-1348, (2010).