単一分子感度ラマン分光 —現状と将来展望—

丸山 芳弘*・二又 政之**

*浜松ホトニクス株式会社 筑波研究所 茨城県つくば市東光台 5-9-2 (〒300-2635)

**産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクトニクス研究センター
つくば市東 1-1-1 中央 4 (〒305-8562)

Single Molecule Raman Spectroscopy
—Present Status and Future Prospect—

Yoshihiro MARUYAMA* and Masayuki FUTAMATA**

*Tsukuba Research Laboratory, Hamamatsu Photonics K.K., 5-9-2 Tokodai, Tsukuba 300-2635

**Nanoarchitectonics Research Center, National Institute of Advanced
Industrial Science and Technology, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8562

Progress in Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) is reviewed with respect to the single molecule sensitivity and the enhancement mechanisms. Blinking of SERS signal that is a fluctuation of the intensity and peak position, additional peak in elastic scattering and pronounced emission bands observed only for SERS active particles are discussed as well as the microscopic nature of the chemical enhancement based on recent achievement.

1. はじめに

分光学における一つの大きな目標として、単一分子感度及び $<1\text{ nm}$ の空間分解能での状態分析が挙げられよう。固液界面に *in situ* で適用できるラマン分光法では、分子内結合に由来する振動スペクトルから分子の存在状態・構造・配向性・周囲の化学種との相互作用などについて詳しい情報が得られる。このため機能性材料分析や反応解析のほか、グルコースセンサやウィルス等の生体分子の高感度分析¹⁾などに幅広い適用が可能である。また、ボトムアップナノテクノロジーの実現のためには、ナノギャップ電極やナノ反応容器に存在する個々の分子の構造や電子・振動状態を *in situ* で分析し、機能を制御する必要がある。感度及び空間分解能が改善されれば、この目的に振動分光法を用いることができる。実際に、近接場光学との複合により約 $10\text{--}20\text{ nm}$ の空間分解能が実現できており³²⁾、表面増強ラマン散乱 (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) の利用により単一分子感度にせまる大きな改善が進められている。ここでは、SERS 効果を紹介したあと、単一分子感度を与える増強メカニズムに関連する Blinking (SERS 信号強度及びピーク位置の時間的揺動) や、特異な弾性散乱スペクトルや発光スペクトルのオリジン及び化学的増強メカニズムについて、最近的研究成果を中心

に解説する²⁻¹⁵⁾。(関連文献の図を十分紹介できなかった
ので、詳細は原論文を参照されたい。)

2. 表面増強ラマン散乱とは

1974年に、「原子スケールから数 100 nm の粗さを持つ金・銀・銅などの金属表面に吸着した化学種のラマン散乱が $10^4\text{--}10^6$ 倍増強する」という SERS 効果^{16,17)}が発見され、高感度状態分析という実用面のみならず、新しい物理現象として大きな注目を集めた。増強メカニズムとしては、①金属の局在表面プラズモン (Localized Surface Plasmon, LSP) が入射光により励起されたときに形成される巨大な表面電場 (電磁気学的増強)¹⁷⁾、及び②金属表面と吸着種との間の電子移動相互作用による共鳴効果 (化学的増強)¹⁶⁾が、局所電場や分子と金属の電子的相互作用についての理論的予測や、種々の表面構造や吸着分子を用いた実験結果に基づいて提案されている。

電磁気学的増強¹⁷⁾ 平滑な金属表面の伝搬性プラズモンは、プリズムや回折格子を用いて、表面に平行な方向の光の運動量 (k_L) を増大させ、プラズモン (k_{LSP}) と一致させることで初めて励起できるが、粒子や粗い表面の LSP は、共鳴波長の光を直接照射することで励起が可能である¹⁸⁾。金属表面に形成される電場は、金属の種類、形状、励起波長などに依存するが、一般に入射光電場に比べ

て著しく大きい(10^2 – 10^5)。また、光学的相反定理により、SERS 信号は散乱過程でも表面プラズモンにより増強される(分子のラマン双極子から放射される散乱光は、近接する金属ナノ粒子の LSP を励起することができ、それにより遠方に伝播し、検出される信号光が増強される)。すなわち、SERS 増強度 (G) は $G = (|E_{\text{loc}}(\nu_L, \mathbf{k}_L)|/E_{\text{in}}(\nu_L, \mathbf{k}_L)|^2) \times (|E_{\text{loc}}(\nu_S, \mathbf{k}_S)|/E_{\text{in}}(\nu_S, \mathbf{k}_S)|^2)$ のように、入射光波長 (L) 及び散乱光波長 (S) での電場増強の積として与えられる¹⁶⁾。ここで、 $E_{\text{loc}}(\nu_L, \mathbf{k}_L)$ 、 $E_{\text{loc}}(\nu_S, \mathbf{k}_S)$ 、 $E_{\text{in}}(\nu_L, \mathbf{k}_L)$ 、 $E_{\text{in}}(\nu_S, \mathbf{k}_S)$ はそれぞれ吸着分子サイト (loc) での入射光 (L) 電場、散乱光 (ストークスシフト, S) 電場強度 (振幅)、及び金属ナノ粒子がないときの電場強度 (振幅) (in) である。この電場は表面から指数関数的に減衰するために、LSP を用いた SERS は表面選択的である。理論計算に基づき、 $I_{\text{SERS}} \propto \{r/(a+r)\}^{12}$ の関係が予測され、実験的に確かめられている¹⁶⁾ (r : 金属ナノ構造表面の曲率半径、 a : 表面から吸着分子までの距離)。最近のトピックスとして、LSP 増強のみで単一分子感度ラマンが実現可能かどうかが挙げられる。種々の数値計算法により、接合部やシャープなエッジで単一分子感度に相当する $>10^{10}$ の SERS 増強度が予想されており、もし実現されれば、LSP 電場は吸着分子種に大きく依存しないため幅広い利用が期待される。

化学的増強¹⁶⁾ 10^2 – 10^4 の増強をもたらす化学的増強効果は、金属表面と吸着分子との電子移動相互作用によるので、第1層吸着種にのみ有効である。平滑な金属表面では、特別な場合を除いて金属電子と分子の相互作用は小さく、低温蒸着で形成される原子レベルの粗さ等による電子の表面への沁み出しが必要と考えられている。この場合、励起光のエネルギーが金属から吸着分子の電子励起状態へ、または吸着分子から金属の励起状態への電子移動に対して共鳴している必要がある。従って、すべての吸着種と金属の組み合わせに適用できるわけではなく、例えば不飽和炭化水素では対応する飽和炭化水素に比べて一般により大きく、かつそのうち特定の振動モードで効果を持つこと、あるいは水素原子のフッ素置換により励起電子状態がエネルギー的により有効に働くなど特異的である¹⁶⁾。表面粗さや吸着膜厚及び共鳴波長の電位依存性の実験などから第1層の電子移動効果の存在は明らかであるが、その微視的評価は直接分析する手法がないため一般にきわめて困難である。

このように、SERS 増強度はどちらのメカニズムでも金属表面形状に大きく依存している。従来の SERS 研究では、いろいろな形状やサイズの粗さを持つ金属表面や金属粒子からの信号を統計平均として検出していたが、最近の走査型プローブ顕微鏡や CCD (Charge Coupled Device) などの高感度光検出器の発達により、基板上に固定した1個1個の粒子の光学的性質と AFM (原子間力顕微鏡) 測

定によるナノスケール形状とを相関させることが容易になった。それにより、最適な形状を有する粒子のみからの信号を検出することで 10^{14} の増強度が報告されるなど、単一分子ラマン検出は現実的になってきた²⁻¹⁵⁾。同時に、二つの増強メカニズムについて従来より詳しい知見が得られるようになってきた。ただし逆説的であるが、①金属ナノ構造表面に1個の分子が吸着していることを直接証明する方法がないこと、あるいは②実験的な不安定さ、繰り返し測定 of 困難さや、あとで示すように特に不純物であるアモルファスカーボンの寄与が入りやすいこともあり、単一分子感度ラマン分光法は分析手法として確立されたわけではない。

3. 単一分子感度ラマンにおける 金属ナノ粒子接合部の重要性

金属ナノ粒子を利用した単一分子感度ラマンに関して、以下の点が共通に認識されている²⁻¹⁵⁾:(1)硝酸銀や塩化金酸のクエン酸による化学還元で調製した金属ナノ粒子に溶液中でローダミン 6G (R6G) などの色素をナノ粒子1個当たり数10個–100個程度の被覆率で吸着させたとき、ごく一部の粒子からきわめて強い SERS 信号が得られる (hot particles)。同様の結果は、アデニンやチロシンなどのバイオ分子でも観測されている。(2)吸着量を1粒子あたり数分子以下に減らしたとき、SERS 信号強度及びピーク位置が時間的に揺動する Blinking が観測される。この Blinking は、1秒間に数回の頻度でくりかえし起こる現象であり、励起波長やレーザー強度などをよく制御した条件下では、吸着分子の SERS スペクトルのみが観測されることから、吸着分子の単一分子検出に伴う現象である。吸着分子の光化学(分解)反応や不純物であるアモルファスカーボン¹²⁾、あるいは温度上昇によるナノ粒子の形状変化^{19c)} などとは明確に区別される。

3.1 Blinking とそのオリジン

図1に、R6G が吸着した Ag ナノ粒子の白色光照射時の散乱イメージ、488.0 nm 励起時のラマン散乱イメージ、及び AFM イメージを示す (測定装置は文献19bを参照)。化学還元法で調製された金属ナノ粒子が、ガラスやシリコン表面にシランカップリング剤で固定され、SERS 基板として用いられている²⁻⁶⁾。形成された粒子は塩化物イオンで処理したのち、R6G などカチオン性色素を静電的に吸着させて試料とする。カチオン性色素がよく用いられる理由は、可視部に電子吸収を持つために励起光による共鳴効果を利用することで、他の一般的な分子に比べて 10^4 程度の付加的な増強が得られるためである。このとき、金属ナノ粒子1個あたりの吸着色素分子数を減らしていくと、多くの粒子のうちごく一部が強い SERS 信号を与えることがわかる (図1b 及び 1a, c, d の矢印)。これらの hot particle は、いずれも金属ナノ粒子接合体あるい

図1 Ag ナノ粒子に吸着した R6G (平均300分子/粒子) 試料の(a)光学イメージ, (b)ラマンイメージ及び(a, b)と同じ領域の(c, d) AFM イメージ^{19b)}. 強い信号を出す hot particle は, 矢印で示されている.

は近接体であり, 接合軸に平行な偏光を照射したときのみ巨大な SERS 信号を与えることが別の偏光依存性の実験により確かめられた^{19b)}.

すでに述べたように, 金属ナノ粒子表面に吸着した分子の数と位置を直接分析する手法はない. そのため, SERS 測定で得られた実験結果を解釈するために, 銀ナノ粒子にレーザ光を照射したときに表面付近に形成される局所電場を評価することが有効である. Maxwell の方程式を試料系の境界条件のもとで解いて解析解を得ることは, 種々の複雑な形状を持つ金属ナノ粒子では原理的に困難である. そこで一般に数値計算が用いられる. ここでは微分方程式を差分方程式におきかえ, 入射光電場の形成する定常解を求める FDTD (Finite Difference Time Domain, 時間領域差分) 法²⁰⁾を用いた. この方法は複雑な形状やサイズを持つナノ構造体への適用が可能である. 銀の誘電率は文献値²¹⁾を用い, 銀ナノ粒子は半径40 nm の無限円筒または一辺80×80 nm の直角二等辺三角柱で2次元計算した結果を図2に示す^{19a)}. (半径40 nm の球状粒子や有限高さの三角柱を用いた3次元計算でも, ほぼ同様の結果が得られた). 孤立した球状または回転楕円体状の銀ナノ粒子では場所によらず 10^2 – 10^3 の電場強度 ($|E|^2$) の増強 (ラマン増強として 10^4 – 10^6) しか得られないが, 近接銀ナノ粒子の in-phase LSP を軸に平行な偏光で励起することで, 接合部に入射光の 10^5 – 10^6 倍もの巨大な電場が形成されることが判明した. これにより先に示した SERS 増強度 G の表式に基づき, 単一分子感度に相当する 10^{10} – 10^{11} のラマン増強が得られる. ここで, 励起波長は最大強度を与え

る430 nm (a), および480 nm (b)を用いている. また, 孤立粒子でも, シャープなエッジを有するナノ三角柱構造では, LSP 共鳴と電場の集中により, 単一分子感度相当の電場増強が得られる. これらの結果は, 有限要素法や DDA (Discrete Dipole Analysis) 法などで得られた結果^{4,7)}とよく一致している. 局所電場計算の結果は, 孤立粒子での SERS 増強度は比較的小さく, 接合体に対して平行な偏光を用いたとき, 接合部に巨大な SERS 活性が得られるという実験結果とよく対応している. ここでは, 孤立粒子との比較の意味で接合部での局所電場の計算結果を示したが, 金属ナノ構造の集合体における局所電場の計算は注意が必要である. これらの古典電磁気学的計算では, ジェリウムモデルで表されるような金属表面電子の spill-out を無視しており, 特に1 nm 以下のギャップで近接する金属ナノ構造体での計算結果は十分な精度を持たない可能性がある. 今後この点を取り入れた計算方法の開発が待たれる. 後で述べるような4 nm 程度の十分な大きさのギャップをおいた計算ではこの点は大きな問題とはならない. また金属ナノ粒子の形状についても, 化学還元法で調製するとき van der Waals 力により融合した粒子ができる可能性があること²²⁾, あるいはシャープなエッジ構造自身が, エネルギー的な不安定性のために, 室温では金属表面原子の再構成・再配列が起こり, なまったものになる可能性がある. これらの点についての体系的な検討が必要である. 接合部の重要性に関して, 近接場ラマン分光を用いて, 金属ナノ粒子の接合部付近で, 平行偏光の時強いラマン活性が得られている^{23,36)}.

図2 FDTD法により求めた銀ナノ粒子近傍の局所電場強度(振幅)^{19a)}: (a)シャープなエッジ近傍, (b)接触する粒子(半径40 nm)の接合部. 単一分子 SERS 感度がこれらのサイトで得られた.

被覆率が数10分子/ナノ粒子以下になると Blinking が観測される²⁻⁶⁾. これは, ①完全な ON/OFF 特性を示すこと³⁾, ②強度が Poisson 分布(一定強度とその整数倍の信号が Poisson 分布を持ってあらわれるから, 測定領域中に1個—数個の分子が存在すると考えられる)を示すことなどから²⁾, 単一分子検出の証拠と考えられている. 最近, 後者に関してより直接的な証拠が得られたとの報告がされた. Etchegoin らは, 銀ナノ粒子に吸着した色素分子数を約1200分子/粒子と大きくし, すべての活性サイトが分子により占有されている条件下で, 溶液中に銀コロイド粒子を分散したものを試料として SERS 測定を行った^{8,35)}. このとき吸着特性のよく似た二つの異なる色素(R6G と BTZ)を1:1で混合したとき, 一方の色素(BTZ)の出現頻度が Poisson 分布に従うことを見出した. これは, 活性サイトが銀1粒子あたり数個しかないこと, 及びそこに二種類の色素が単一分子レベルで競争吸着していること

を示している. この結果は, 1粒子あたりの活性サイトの数に関して驚くべき結果であるが, すでに1984年に Hildebrandt らは, ハロゲン化物イオンの共存下で, 銀コロイドへの R6G 吸着等温線から活性サイトの数は1銀粒子あたり約3個と報告している²⁴⁾. 彼らの実験では種々の形状・サイズ及び凝集状態の銀コロイドが溶液中で測定されている. これらの結果が, 孤立粒子でも起きるのかどうかは増強メカニズムの解明のために重要な意味を持つ. 今後, 既定された形状を持つ粒子について同様の実験を行う必要がある.

こうしたアプローチとは異なり, Aroca らは, 蒸着した銀島状膜表面にアラキジン酸(AA)とペリレン系色素(PD)を混合したラングミュア—ブロッジェット(LB)膜を形成し, 色素の SERS 信号の混合比依存性を測定した⁹⁾. このとき, AA:PDの混合比を上げたとき, $10^3:1$ と $10^4:1$ の間で, アンサンブル平均された SERS スペクトルから, 強度及びスペクトルが時間的に揺動する単一分子 SERS への転移が観測された. この結果は, これらの特異的な分子数の比を超えると, 分子の大きさ・間隔から1ミクロン径の観測領域にはほぼ1分子のPDが存在する条件となることとよく対応している. このときの増強度は意外に小さく 3.6×10^7 程度と見積もられ, Shalaev らの hot spot 理論での 10^6 — 10^7 の増強度と一致している¹⁰⁾. (ここでの増強度には含まれていない色素の共鳴効果が, SERS 条件下でいかに機能するかを明らかにすることは, 観測された結果を理論的に解釈するために必要である.)

このほか, 単一分子感度 SERS 条件下では, アンチストークス光(anti-Stokes, a-S)のストークス光(Stokes, S)に対する相対強度が, 熱平衡条件下で予測されるよりもずっと強く観測されることが知られている^{2a,4c)}. 当初これは巨大な増強電場下に存在する分子の振動ポンピングが生じているためであろうと推測された. 最近, これに関して Maher らは LSP 共鳴条件の与える a-S/S 強度への影響, ポンピング, 及び熱励起を考慮して, 詳細な温度依存性の測定を行った¹¹⁾. その結果, 610 cm^{-1} と 1650 cm^{-1} のバンドが, 10 K でも同等の強度を与えることを見出した. 10 K では, これらの振動モードの熱励起はほとんど起きず 1650 cm^{-1} のバンドの a-S 強度は 610 cm^{-1} に比べて圧倒的に弱いはずであるという熱平衡条件下で予測される強度比とは大きく異なっている. LSP 共鳴条件は温度に依存しないとすると, これらの結果は SERS による振動ポンピングの可能性を直接示している. このほか, Le Ru らは R6G のラマンバンドのピーク波数が温度上昇に伴い低波数シフトすることを利用して, SERS 条件下で LSP 共鳴またはポンピングのために, 試料温度が上昇していることの証拠を見出した^{8b)}.

また, Blinking のオリジンとして1分子レベルでの光刺激脱離—再吸着という光励起メカニズムが挙げられ

図3 Blinkingの温度依存性^{19c)}: (a)室温, (b) 77 K, (c)室温 (再加熱後). 低温でBlinkingが抑制されることから, 熱活性化過程であることが示された. すべてのイメージは, 33フレーム/秒の速度でCCDカメラで測定された. (d)銀ナノ粒子接合部付近で分子が熱拡散する様子の模式図.

た¹⁴⁾. Haranらは, 532 nm励起のとき, 銀ナノ粒子表面に吸着したR6GのSERS信号のfluctuationの頻度が, レーザ光強度に比例することを実験的に示した^{14a)}. このメカニズムは, 化学的増強効果と類似した金属と吸着分子との間の光による電子移動を利用するので, 特定の金属と吸着種の間でのみ効率的なものである. しかし, 同様の現象が色素だけでなく可視部に吸収のないDNA塩基でも観測されている^{19b)}. これに関連して, 我々は488 nm励起で温度依存性の実験を行いBlinkingが熱活性化過程であることを明らかにした^{19c)}. すなわち, 室温でSERS信号強度が揺動する粒子を見つけ, その温度を下げたとき77 KではBlinkingが抑制され, 測定の間中つねに強い信号を与えるか, 反対に全く信号を与えない場合が観測された. 再び室温に戻すとこれらの粒子のBlinkingは回復した(図3). 先に示した局所電場計算の結果に基づいて, 以下のように解釈できる: ①吸着分子は接合部に局在し, その周辺との間で熱拡散することで, Blinkingを示す. ②低温にしたとき, 熱エネルギーが抑制され, 拡散のエネルギー障壁が越えられなくなるために, 一部の分子の熱拡散が抑制される. ③分子が接合部で固定されると常に巨大な増強度(明るいスポット)を与え, 周辺部で固定されると常に暗いイメージを与える. 熱拡散は, R6Gのような可視領域に強い吸収を持つ分子に対しては, 光刺激—脱離のメカニズムと同時に起こる可能性がある. より一般的な分子については, Haranらの提案した光刺激—脱離メカニズムは効果的でない. 可視部に吸収を持たないDNA塩基でもBlinkingが観測されることは熱的活性化機構を支持

している. この点をより明確に結論づけるために, 異なる吸収を持つ色素分子や生体分子などについての系統的な研究を進めている.

ここで, SERS効果による巨大電場が分子に与える影響についてまとめる. SERS効果を有する2個の銀ナノ粒子(半径40 nm, ギャップ1 nm)が近接しているとき, 粒子間に存在する分子が感じるポテンシャルが局所電場とその勾配から計算された^{4b)}. このとき, 金属の種類, 励起波長やレーザ光強度などの実験条件に依存するが, 通常単一分子感度ラマン実験で用いられる条件では, 計算されたポテンシャルの深さは室温での熱エネルギーに比べて十分小さく(レーザパワー $1\text{--}10\text{ }\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ では, $U \leq 3 \times 10^{-3} k_B T$), 室温で吸着分子の熱拡散は容易に起きることが示された. 逆に, 金属ナノ粒子のレーザトラップに使われる条件(数 $10\text{ mW}/\mu\text{m}^2$)では, $U \gg k_B T$ となり, 吸着分子も粒子間ギャップにトラップされる^{4c,25)}. (ただし, その場合は金属ナノ粒子の熱的変形^{19c)}や分子の光分解が大きな問題となりうる.)

また, 最近HaranらはR6Gの 614 cm^{-1} 及び 773 cm^{-1} のバンドが532 nm励起のとき他のバンドとは異なり, 優先的にfluctuationを示すことを見出した^{14b)}. 異なる偏光に対する強度が, 時間とともに同じように変化していることから, Blinkingが配向性や金属ナノ粒子の大きな配列の変化によるのではなく, 分子の拡散または金属表面原子の再構成によるものと考えている. さらに, 偏光特性の解析から, R6G分子の配向性と電荷移動双極子の配向性が見積もられている^{14c)}. これらの議論は, 現在までのとこ

図4 R6G/Ag ナノ粒子の(c) SERS と弾性散乱スペクトルの比較^{6a)}: (a) SERS, (b)弾性散乱, (d) SERS 活性状態と不活性状態の差スペクトル. 弾性散乱の付加的なピークは SERS 活性のときのみ得られた.

ろ, $614, 773 \text{ cm}^{-1}$ の特異的なバンドの振動モードの帰属を含めて, まだ十分な実験的証拠を得ているとは言い難いが, こうした電荷移動相互作用に関する実験結果の積み重ねが, 増強メカニズムの解明のために必須である.

3.2 弾性散乱に現れる接合部吸着の証拠^{6,15,19)}

図4cに示す銀ナノ粒子接合体は強いラマン信号(増強度 10^8 – 10^9 , 図4a)を与える. 同時に白色光を用いて弾性散乱を測定すると, LSPによるブロードな散乱ピーク(525 nm, 730 nm)とともに, 630 nmに付加的なピークが観測される(図4b, 4d). しかも630 nmの散乱は, SERS活性と強い相関があり, 時間が経過して吸着分子の拡散などにより, ラマン信号が失われると消失する. このような現象は, 300分子/粒子程度のごく微量の色素やDNA塩基のアデニンが吸着した銀ナノ粒子接合体に共通して観測される. 興味深いことにBlinkingする粒子(吸着分子数: 数10–1分子/銀粒子)でも同様の付加的な散乱ピークが観測される. このピークのオリジンを明らかにすることは, 巨大SERS増強のメカニズムの解明のために重要と考えられる. これに関して, すでに1980年代初めにCraigheadやGaroffらにより蒸着した銀島状膜への単分子層以下の色素分子蒸着によるLSP吸収スペクトル変化が報告されている²⁶⁾. 彼らはMie散乱やGarnetによる有効誘電率近似を用いて, 観測されたスペクトル変化が, 定性的に再現できることを示した. ここでは, より詳細に色素分子の吸着サイトと偏光特性等を解析するために, 任意の形状・サイズを持った金属ナノ構造に吸着した化学種の量及び吸着サイトを自由に選べる3次元FDTD法により弾性散乱スペクトルを計算した. その結果, 付加的な散乱ピークは, 近接する銀ナノ粒子のLSPが接合部に吸着

する微量分子の電子遷移と相互作用することにより生じたものであることが明らかになった^{6b,19d)}. 図5に示すように, 球状銀粒子(半径40 nm, ギャップ4 nm)の接合部に吸着分子($4 \times 4 \times 4 \text{ nm}^3$, ローダミンの実測吸収スペクトルを減衰振動子モデルで表したときの誘電率を使用)を配置し, 接合軸に平行な偏光を入射したとき, 散乱スペクトル370 nm(2粒子のLSPのout-of-phaseモード)と470 nm(in-phaseモード)の2つのLSPピークとともに, 長波長側(750 nm)にそれらよりは弱い明確なピークを与える. この付加的な散乱ピークは, ①接合部以外の一般的なサイトでは現れないこと, ②吸収のない化学種を接合部においても現れないこと, ③吸着種の吸収波長を650 nmから260 nmに変えていったとき, 対応して散乱ピーク波長が750 nmから420 nmに単調にシフトすること(図6a–b), ④吸着種の振動子強度を変えたとき, それに対応して付加ピーク強度のみが変化すること(図6c)などから, 明らかに吸着種の吸収に起因するものである^{6b)}. 言うまでもなく, この付加ピークは吸着種の吸収による双極子とLSPのカップリングにより増強されたものであり, 吸収波長がLSP共鳴に近づけば, これらの帰属は不明瞭になる(図6b). このように, 詳細な波長依存性から, LSPと吸着種の吸収の間の電磁気学的相互作用が確かめられた.

さらに興味深いことに, このような相互作用が存在するとき420 nm付近のLSP共鳴とは別に, 弾性散乱の付加的なピーク波長において, 接合部に増強された電場が付加的に形成される(図5cの450, 520, 660, 760 nmのピーク, 図6). これまでの単一分子感度に関する金属ナノ粒子系の電場計算では, 吸着分子をおおずに局所電場強度を計算

図5 FDTD法により計算した近接する銀ナノ粒子（半径40 nm）の弾性散乱スペクトル^{19d)}：(a) R6Gを異なるサイズのギャップに充填したとき、(b)異なる偏光方向及び吸着分子の位置に対する計算値（ギャップサイズは4 nmで固定）、(c)局所電場振幅強度（異なる吸収波長を持った分子をギャップ（4 nm）においたとき）。

図6 近接する銀ナノ粒子（半径40 nm，ギャップ4 nmに色素 $4 \times 4 \times 4 \text{ nm}^3$ ）試料系の弾性散乱スペクトルのFDTD法による計算値^{19d)}：(a)吸収ピーク波長と付加的な散乱ピーク波長の相関、(b) (a)のまとめ、(c) 350 nmの吸収を持った色素についての振動子強度（ S_0 ）と付加的なピーク強度の相関。

し、散乱過程であることから、その二乗によりラマン増強度が見積もられてきた。しかし、実際の系では、特に励起波長に近い電子遷移を持つ分子系では、増強電場は吸収のために大きく減衰すると考えられる。例えば、図7(a)に示すように、LSP共鳴波長でも、接合部に存在する吸着

分子内部の電場は、すぐ外側に比べて著しく小さい。すなわち、吸着種を置かない金属ナノ粒子系での電場増強の見積もりは大きすぎる。ところが、同じ試料系でも、付加的な散乱ピーク波長では、吸着分子内部に大きな増強電場が形成されることが判明した（図7b）。同様に、弾性散乱で

図7 R6G/Ag粒子系(半径40 nm, ギャップサイズ4 nm に色素を充填)の局所電場(振幅)分布の計算値^{6b)}: (a)励起波長 $\lambda_{\text{ex}}=410$ nm (LSP共鳴), (b)励起波長 $\lambda_{\text{ex}}=760$ nm (付加的なピーク波長).

の付加的なピーク波長で色素の吸収スペクトルが大きく増大する. 吸収を持たない分子では, こうした付加的なピークは現れないことから, ここで見出した現象は, 近接する銀ナノ粒子のLSPがこの波長で分子の電子状態を介して大きなカップリングを持つためと理解される. 入射光電場だけでなくラマン散乱や蛍光増強を, 量子化学計算をベースとした密度行列を用いてより定量的に取り扱った報告が最近 Johansson らによりなされた^{4c)}. 彼らは, 半径40 nmの二つのAg粒子のギャップ(サイズ0.5 nm–2.5 nm)におかれた1個のR6G系モデル分子について, 拡張Mie散乱理論で電磁場を求め, 2準位モデルで電子吸収を表し(エネルギー差2.35 eV, R6Gの実測値に合わせたバンド幅や振動子強度を使用), 1つの振動モード(160 meV, C–C伸縮)を用いて, 振電カップリング及び分子と電磁場のカ

ップリングを表式した(この計算には, 分子から金属へのエネルギー移動や緩和速度の増大などが含まれている). それに基づいて, 蛍光及びラマン散乱スペクトルのギャップサイズ依存性や励起波長, 吸収バンド幅, 励起光強度依存性などを詳しく解析した. その結果, ギャップサイズ0.5 nmのとき, 電磁気学的増強により最大で 10^{10} のSERS増強度が得られ, 10^{-13} – 10^{-12} cm²のラマン散乱断面積が得られている. また, 近接Ag粒子系では, 蛍光の消光は不完全であり, 有意のバックグラウンド発光を与えることが示されている. 残念なことに, この表式には分子–金属間の電子移動が取り込まれていないが, 今後この点も含め分子の電子状態や振動モードをより正確に取り入れた理論計算が行われるものと期待される.

3.3 特異的な発光スペクトル

SERS研究の初期から, SERS信号のバックグラウンドとして強い非弾性散乱が観測されることが知られている^{16,17)}. このオリジンとしては, 吸着種の発光, LSPの輻射緩和, 金属酸化物の励起子, 金属ナノクラスターの発光, 金属表面の電子ラマン散乱などが挙げられているが, 明確な結論には至っていない^{12,15–17,19f,29)}. 最近, 形状やサイズ・集合状態を特定した個々の金属ナノ粒子からのスペクトル測定が行われ, より詳細な議論が可能となってきた. 我々は, 吸着色素の種類と被覆率を変えることで, 色素の発光と金属表面からの非弾性散乱を区別することに成功した^{6b,19e,19f)}. 例えば, 異なる被覆率のR6G, CV(クリスタルバイオレット), MG(マラカイトグリーン)のSERSと同時に観測される発光スペクトルにおいて(励起波長488 nm), 長波長側の620–710 nmにピークを持つ発光は, ①色素の種類によりピーク波長が変化し, かつ吸着量とともに発光強度が増加すること, 及び②ガラス基板に直接調製した色素の吸収及び蛍光スペクトルとはほぼ一致することから, 銀ナノ粒子表面で増強された色素の蛍光と帰属される. 一方, 短波長側に観測される550–600 nmのピーク波長・強度は色素や被覆率に依存せず, ほぼ一定の波長と強度を示すことから, 金属表面の電子状態に由来する発光と考えられる^{19e)}.

興味深いことに, 励起波長を514.5 nmに変えたとき, R6G/銀ナノ粒子について観測された短波長側のピークは, 488 nm励起のときと同じ3000 cm⁻¹のストークスシフト(励起波長からの波数シフト)を示すことが判明した(図8)^{19f)}. これは, 同じ粒子について励起波長のみを変えた実験で得られた結果であり, かつ別の粒子についても同様の発光特性が得られた^{6b)}. 対照的に, 長波長側の発光は励起波長によらず一定のピーク波長を与える. また, 短波長側のストークスシフトは, 色素をCV, MGと変えたときR6Gとはほぼ同様に2625 cm⁻¹, 2850 cm⁻¹付近に観測される²⁷⁾. この金属表面に由来する非弾性散乱は, 励起波長によらず一定のストークスシフトを持つことから, LSP

図8 異なる励起波長 (488 nm, 514.5 nm) での SERS と発光スペクトル^{19f)}: (a) ストークスシフト表示, (b) 波長表示. 励起波長によらず 3000 cm^{-1} 付近に一定のストークスシフトが観測された.

の輻射緩和や金属酸化物の励起子緩和, 金属クラスター, 色素の蛍光のいずれでもない. これらの場合, ずっと大きなエネルギーを持った発光が, 一定のピーク波長を持って放射されるはずである. 唯一可能性として考えられるのは, 金属表面の電子ラマン散乱によるものである. これは以前 Otto らが超高真空中, 低温で蒸着した銅や銀表面で吸着種なしでも観測した非弾性散乱によく似ている²⁸⁾. 彼らは, それを金属表面で励起された電子が原子レベルの粗さのために非弾性的な散乱を受けることで, 結果的に基底状態のフェルミ面付近に電子—格子対が形成されるものとして説明した. 同時に, 金属薄膜を加熱したときに観測されるスペクトル変化を, 粗さとともに表面電子の分散曲線が変化するとして再現した. これに対して, 我々の非弾性散乱は, 色素などの分子を吸着した巨大 SERS 活性を有する銀ナノ粒子についてのみ観測されるものであり, SERS 活性のない粒子や, 吸着種のない粒子では全く観測されない. このことは, 金属電子が表面粗さや欠陥と同様に, 吸着分子によって非弾性的に散乱されることを示唆している. ここで用いた銀ナノ粒子は, 化学還元法で調製する際に 100°C で約 1 時間アニールしているために, 原子レベルの粗さは存在せず (111) facet 面が独占的に形成されているため⁵⁾, 吸着種の存在により初めて非弾性散乱が起こるものと考えられる. さらに, 通常の共鳴ラマン散乱とは異なり, 3000 cm^{-1} 領域に R6G の結合音や倍音が極めて強く観測されている. 非弾性散乱とこれらの高次項の強度の相関は, 吸着分子と金属表面の大きな電子移動相互作用を示唆している.

色素などの吸着種を含まない金属ナノ構造体から, 類似した発光スペクトルが報告されている. Kudelski らは, 電気化学的に KCl 水溶液中で酸化還元処理で粗した Au, Ag 基板について, 632.8 nm , 5 mW のレーザーパワーで, 時間的に揺動するたくさんのシャープなピークを観測した. これらを積算したものはバルクのアモルファスカーボ

ンと同じ 1380 cm^{-1} 及び 1590 cm^{-1} 付近にピークを持つ幅広い 2 本のラマンバンドを与える. 最初に酸素を飽和し, 窒素ガスを流しながら測定すると, 平均強度および fluctuation はだんだん弱くなる. 2000 cm^{-1} に bridge CO のバンドが観測されたことから, 局所的なカーボンと O_2 の反応が寄与していると考えられた. さらに, ピリジン (Py) 共吸着下では, Py のバンドの fluctuation はなく, カーボンのみ fluctuation を示した. つまり, これは金属の構造変化ではなく, 表面に不純物として存在するカーボンが, 酸素と光により局所反応を起こし, そのラマンスペクトルが時間変化したものと結論された. 類似した発光スペクトルが, Jacobson らにより Ag 蒸着膜 (5 nm 厚さ) について報告されている²⁹⁾. 窒素雰囲気下では Blinking が観測されず強度は時間とともに増加することから, 彼らは Blinking 及び SERS 活性の低下は酸素が関与する過程として, Ag クラスターの生成と消滅を仮定して説明している. しかし, この実験では顕微鏡を用いてかなり強いレーザーパワーの下で (1 mW , 通常の単一分子ラマンの実験では $1\text{--}10\text{ }\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$) 行われ, Kudelski と類似したアモルファスカーボンの強いラマンバンドが観測されている. この点に関連して我々は, ①化学還元で形成した Ag ナノ粒子にハロゲン化物イオンを加えないとき, 表面に残留したクエン酸分解物がアモルファスカーボンの SERS を与え, このとき幅広い発光ピークが 600 nm 付近に観測されることを確認している. さらに, ②清浄な Ag 蒸着膜, Ag コロイド (Cl 置換したもの) や SERS 不活性な Ag-Cl-R6G 系では, 発光及びカーボンのラマンは観測されず, SERS 活性のある (吸着分子を含む) Ag ナノ粒子でのみ観測された. また, ③ Ag-Cl-R6G 試料系では, 窒素雰囲気下でも空気中と同じように Blinking が観測された. 以上のことから, SERS とともに観測される強い発光は, 吸着分子 (不純物としてのカーボンを含む) の増強された発光と金属ナノ粒子の電子ラマンの可能性が高い. 関連して, 金属

ナノ粒子でなくてもデンドリマやペプチド鎖の共存下で、光還元により生成した Ag_8 などのナノクラスタで、単一分子感度ラマンを示唆する SERS スペクトルとその揺動が観測されたという報告がある¹³⁾。再現性に関して問題があるようだが³⁰⁾、もし金属ナノクラスタで単一分子感度ラマンが観測されるならば、クラスタの電子励起状態への共鳴と分子の共鳴が一致したとき、 10^{10} 以上の大きな増強効果を与えうるか³³⁾という点及び SERS 活性サイトとしての Ag^+ クラスタモデル³⁴⁾との関連で興味深い。

4. 化学的増強効果の微視的メカニズム

電子移動相互作用は、吸着状態での分子や金属の種類に大きく依存し、原子レベルの粗さを含む金属表面で顕著に観測される。また、Py や R6G などがハロゲン化物イオンの共吸着により SERS 活性となることが知られている³¹⁾。化学的増強は、第1層吸着種にのみ効果的であり、低温蒸着膜では格子欠陥などに特異的に吸着する単分子層以下の酸素や膜のアニールにより失活される。第1層での電子の相互作用は、吸着分子の存在状態を決めるので、化学的増強メカニズムを明らかにすることは手法の確立のために重要である。

最近、Doering らは凝集体を含む Ag コロイド粒子をガラス基板に固定し、溶液セルを用いてハロゲン化物イオンによる R6G の SERS 活性化過程及びチオ硫酸イオンによ

る失活過程を観測した^{3d)}。これは個々の粒子の形状や集合状態、電子状態の SERS 活性化・失活に伴う変化とともに、電子移動相互作用を解析するためにきわめて重要な実験である。彼らは、散乱イメージ観測から活性化や失活で大きな共鳴条件の変化がないとして、ハロゲン化物イオンは電磁気学的増強を変えず、活性サイトで化学的増強効果を引き起こすこと、及びチオ硫酸イオンは活性サイトの Ag^+ カチオンを溶解することで失活したと解釈した（チオ硫酸ナトリウムは、写真の定着に用いられる試薬であり、 AgBr 層の Ag^+ を溶解し安定な $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 錯イオンを形成することで、フィルムの光還元・黒化を防ぐ）。我々は、この点について、AFM や弾性散乱及び発光スペクトル測定により詳細な検討を行っている。その結果、 Cl^- イオンは基板上に固定した Ag ナノ粒子を凝集や拡散・溶解させることなく、表面に残留するクエン酸分解物を自分自身で置換し、そのあとで R6G を再吸着させることが確かめられた。このとき用いた条件では、R6G の被覆率は Cl^- イオンがないときに比べてずっと低いにもかかわらず、きわめて強い SERS 信号が得られた。また、R6G の増強蛍光ピークが単独で吸着したときの 550 nm から 618 nm に大きく長波長シフトするとともに、金属ナノ粒子の非弾性散乱ピークが 3000 cm^{-1} に観測された（図 9）。これらの点は、銀ナノ粒子と吸着色素が Cl^- イオンを通して静電的に安定化されるだけではなく、電子的相互作用に

図9 Ag ナノ粒子への Cl^- イオン添加による SERS 活性化：(a) SERS スペクトル（波数スケール）、(b) 発光・非弾性散乱スペクトル（波長スケール）。R6G を吸着させた Ag ナノ粒子は、カバーガラスに APTMS で固定してあり、10 mM NaCl 溶液 $100\text{ }\mu\text{L}$ （溶液中は R6G を含まない）を添加した直後からの SERS 及び発光スペクトルの時間依存性。最初に R6G が Ag 表面から脱離し、 Cl^- が吸着すると R6G も再吸着する。R6G 被覆率は、NaCl 添加により大きく低下しているが、SERS 強度は大きく増加した。同時に、550 nm の R6G の蛍光ピークが、NaCl 添加により 571 nm の非弾性散乱ピークと、616 nm の長波長シフトした蛍光ピークに変化する。

より活性化されていることを示している。またチオ硫酸ナトリウム添加により、 Ag^+ が錯イオンを形成して溶液中に溶け出すことで、SERS 活性が非可逆的にクエンチされたものと考えられる (Ag ナノ粒子を純水で洗った後、再度十分な濃度の R6G と Cl^- を添加しても活性化されない)。この失活過程では、 Ag ナノ粒子の形状や集合状態に有意の変化はなく (LSP 共鳴条件は変わらない)、カチオン系色素の SERS 活性化のために Ag^+ が重要な役割を果たしていると考えられる^{19g)}。ハロゲン化物イオンのさらに詳細な役割解明のために、今後 Ag-Cl-R6G の電子状態の解析が必要と考えられる。

5. 今後の展望

単一分子感度ラマン分光法が確立されるためには、(i)電磁気学的増強メカニズムの解明に関して、①形状とサイズの決まった金属ナノ構造のギャップサイズを制御した上で、励起波長・入射方向・偏光方向などを変えながら、吸着種の SERS 信号の (空間分布を含む) 詳細な測定を行うこと、及び②吸着種と金属表面の間の電子移動を含めたラマン散乱強度の理論解析を行うこと、それにより粒子接合部モデルを実証すること、③その上で、さまざまな吸着分子に適用し、表面被覆率を規定できる条件で単一分子感度を実証し、汎用性を確かめることが必要である。次の段階で、④実用化を目指して、電子ビームや集束イオンビームなどにより、基板上あるいは近接場プローブ先端に、単一分子あるいは制御された感度を有する金属ナノ構造を形成し、SERS 感度及び空間分解能を実証する必要がある。並行して、(ii)化学的増強効果に関して、ハロゲン化物イオンの役割や吸着種依存性を、活性化/失活の前後でのナノ構造測定、SERS・発光・LSP 共鳴・XPS 測定などで局所的電子状態の分析を通して解明すること、さらに詳細に Ag^+ カチオンの存在と役割を明示することが必要である。それにより、任意の試料系—例えば細胞のナノマッピングなど—への単一分子感度とナノメータスケールの空間分解能を持った振動分光法の適用や、バイオ系・医療分野等での超高感度定量状態分析法として、幅広い利用が可能になるものと期待される。

謝辞

ここで示した研究成果の一部は、科研費基盤研究 (B1) 17350013 及び CREST (科学技術振興機構) により支援されたものである。増強メカニズムに関して有益な議論をしていただいた Andreas Otto 教授 (Heirich-Heine-Universität Düsseldorf, Germany) に感謝する。報告した成果の一部は、石川 満チーム長 (産総研 健康工学センター) との共同研究によるものである。

参考文献

- 1) J. A. Dieringer, A. D. McFarland, N. C. Shah, D. A. Stuart, A. V. Whitney, C. R. Yonzon, M. A. Young, X. Zhang, and R. P. Van Duyne: *Faraday Discussions* **132**, 9 (2006).
- 2) (a) K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld: *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1667 (1997). (b) K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld: *Chem. Rev.* **99**, 2957 (1999). (c) K. Kneipp, H. Kneipp, V. B. Kartha, R. Manoharan, G. Deinum, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld: *Phys. Rev. E* **57**, R6281 (1998).
- 3) (a) J. T. Krug, II, G. D. Wang, S. R. Emory, and S. Nie: *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9208 (1999). (b) S. Nie and S. R. Emory: *Science* **275**, 1102 (1997). (c) S. R. Emory and S. Nie: *Anal. Chem.* **69**, 2631 (1997). (d) W. Doering and S. Nie: *J. Phys. Chem. B* **106**, 311 (2002).
- 4) (a) H. Xu, J. Aizpurua, M. Käll, and P. Apell: *Phys. Rev. E* **62**, 4318 (2000). (b) H. Xu and M. Käll: *Phys. Rev. Lett.* **89**, 246802 (2002). (c) P. Johansson, H. Xu, and M. Käll: *Phys. Rev. B* **72**, 035427 (2005).
- 5) (a) M. Michaels, J. Jiang, and L. Brus: *J. Phys. Chem. B* **104**, 11965 (2000). (b) J. Jiang, K. Bosnic, M. Maillard, and L. Brus: *J. Phys. Chem. B* **107**, 9964 (2003).
- 6) (a) M. Futamata, Y. Maruyama, and M. Ishikawa: *J. Phys. Chem. B* **108**, 13119 (2004). (b) M. Futamata: *Faraday Discussions* **132**, 45 (2006).
- 7) J. P. Kottmann, O. J. F. Martin, D. R. Smith, and S. Schultz: *Chem. Phys. Lett.* **341**, 1 (2001).
- 8) (a) E. C. Le Ru, M. Meyer, and P. G. Etchegoin: *J. Phys. Chem. B* **110**, 1944 (2006). (b) E. C. Le Ru and P. G. Etchegoin: *Faraday Discussions* **132**, 63 (2006).
- 9) P. J. G. Goulet, N. P. W. Pieczonka, and R. F. Aroca: *J. Raman Spectrosc.* **36**, 574 (2005).
- 10) A. Otto: *J. Raman Spectrosc.* **37**, 937 (2006) 及び引用文献.
- 11) (a) R. C. Maher, P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, and L. F. Cohen: *J. Phys. Chem. B* **110**, 11757 (2006). (b) R. C. Maher, L. F. Cohen, J. C. Gallop, E. C. Le Ru, and P. G. Etchegoin: *J. Phys. Chem. B* **110**, 6797 (2006).
- 12) A. Kudelski and B. Pettinger: *Chem. Phys. Lett.* **321**, 356 (2000).
- 13) (a) J. Zheng and R. M. Dickson: *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 13982 (2002). (b) L. Peyser-Capadona, J. Zheng, J. I. Gonzalez, T-H. Lee, S. A. Patel, and R. M. Dickson: *Phys. Rev. Lett.* **94**, 058301 (2005).
- 14) (a) A. Weiss and G. Haran: *J. Phys. Chem. B* **105**, 12348 (2001). (b) G. Haran: *Israel J. Chem.* **44**, 385 (2004). (c) T. O. Shegai and G. Haran: *J. Phys. Chem. B* **110**, 2459 (2006).
- 15) (a) T. Itoh, K. Hashimoto, V. Biju, M. Ishikawa, B. R. Wood, and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem. B* **110**, 9579 (2006). (b) T. Itoh, V. Biju, M. Ishikawa, Y. Kikkawa, K. Hashimoto, A. Ikehata, and Y. Ozaki: *J. Chem. Phys.* **124**, 134708 (2006). (c) T. Itoh, Y. Kikkawa, V. Biju, M. Ishikawa, A. Ikehata, and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem. B* **110**, 21536 (2006).
- 16) A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, and W. Akemann: *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 1143 (1992).
- 17) *Surface Enhanced Raman Scattering*, ed. M. Kerker (SPIE, Vol. **MS10**, 1990).
- 18) *Surface Plasmons*, ed. H. Raether (Springer-Verlag, 1986).

- 19) (a) M. Futamata, Y. Maruyama, and M. Ishikawa: J. Phys. Chem. B **107**, 7607 (2003). (b) M. Futamata, Y. Maruyama, and M. Ishikawa: Vibrational Spectrosc. **35**, 121 (2004). (c) Y. Maruyama, M. Ishikawa, and M. Futamata: J. Phys. Chem. B **108**, 673 (2004). (d) M. Futamata and Y. Maruyama: J. Mol. Struct. **735-736**, 75 (2005). (e) Y. Maruyama and M. Futamata: J. Raman Spectrosc. **36**, 581 (2005). (f) Y. Maruyama and M. Futamata: Chem. Phys. Lett. **412**, 65 (2005). (g) M. Futamata and Y. Maruyama: submitted.
- 20) K. S. Kunz and R. J. Luebbers: *The Finite Difference Time Domain Method for Electromagnetics* (CRC Press, 1992).
- 21) *Handbook of Optical Constants of Solids*, ed. D. Palik (Academic Press, 1998).
- 22) A. J. Hallock, P. L. Redmond, and E. Brus: PNAS **102**, 1280 (2005).
- 23) K. Imura, H. Okamoto, M. K. Hossain, and M. Kitajima: Chem. Lett. **35**, 78 (2006).
- 24) P. Hildebrandt and M. Stockburger: J. Phys. Chem. **88**, 5935 (1984).
- 25) H. Yoshikawa, T. Ihama, T. Itoh, Y. Ozaki, and H. Masuhara: Proc. SPIE **5930**, 199 (2005).
- 26) H. G. Creighead and A. M. Glass: Opt. Lett. **6**, 248 (1981).
- 27) A. Otto and M. Futamata: *Surface Enhanced Raman Scattering*, eds. K. Kneipp, M. Moskovits, H. Kneipp (Springer, 2006) p. 147.
- 28) A. Otto: phys. stat. sol. (a) **188**, 1455 (2001).
- 29) M. L. Jacobson and K. L. Rowlen: J. Phys. Chem. B **110**, 19491 (2006).
- 30) R. Aroca: Discussion in "Tsukuba Satellite Symposium on Single Molecule and Tip-enhanced Raman Scattering" (TSS_{SM}-TERS, 2006年8月, つくば).
- 31) A. Otto, A. Bruckbauer, and Y. X. Chen: J. Mol. Struct. **661-662**, 501 (2003) 及び引用文献.
- 32) P. Verma, Y. Inouye, and S. Kawata: Top. Appl. Phys. **103**, 241 (2006) 及び引用文献.
- 33) L. Zhao, L. Jensen, and G. C. Schatz: J. Am. Chem. Soc. **128**, 2911 (2006).
- 34) D. Roy and T. E. Furtak: Phys. Rev. B **344**, 5111 (1986).
- 35) 関連して単一分子レベルでの吸着分子の置換が R6G の H-D 同位体 (Van Duyne, Proc. ICORS2006, PL-3) や BiPy 異性体分子 (Murakoshi et al., Proc. ICORS2006, TMC-9) で報告されている.
- 36) K. Imura, H. Okamoto, M. K. Hossain, and M. Kitagawa: Nano Lett. **6**, 2173 (2006).

PROFILE

丸山芳弘 浜松ホトニクス㈱ 筑波研究所 部員
 [略歴] 1992年筑波大学大学院理工学研究科理工学専攻修士課程修了, 1992年より現職. [専門] 表面増強ラマン分光

二又政之 産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクトニクス研究センター 主任研究員
 [略歴] 1985年東北大学大学院理学研究科博士課程修了, 理学博士. 大阪工業技術試験所, 産業技術融合領域研究所主任研究官を経て, 2001年4月より現職. [専門] 超高感度・超解像振動分光, 特に単一分子感度表面増強ラマンのメカニズム解明.