

SERS に関連する分野で使われる略号

1 はじめに

表面増強ラマン散乱 (surface-enhanced raman scattering, SERS) とは、本来微弱な分子の非弾性散乱光 (ラマン散乱) を、金属ナノ構造に由来する表面プラズモン共鳴などの電磁場効果や、固体物質との電子的相互作用を利用して著しく増幅する分光技術である。近年、SERS は高感度な物質同定および構造解析手法として注目を集めている。本稿では、ラマン散乱および SERS の基礎原理から応用に至るまで、関連分野で汎用される基本用語について概説する。

2 ラマン散乱の基本用語

2.1 ラマン散乱光

ラマン散乱光とは、光が分子 (物質) と相互作用する過程で生じる非弾性散乱光の一種である。入射光が分子に照射されると、分子は仮想状態 (量子力学的に許容される瞬間的な非実在状態) に励起され、その後、ただちに光子を放出して基底状態、あるいは振動・回転励起準位を伴う基底電子状態へと遷移する (図 1)。このとき入射光と散乱光の周波数が等しい場合の弾性散乱はレイリー散乱と呼ばれる。一方、入射光と散乱光との周波数に変化が生じる非弾性散乱過程を経る場合、これをラマン散乱光と呼ぶ。

2.2 分子の指紋

散乱光の周波数が入射光よりも低い場合をストークス散乱、高い場合を反ストークス散乱という¹⁾。ラマン散乱では、分子の振動および回転遷移が関与するため、散乱スペクトルには分子構造に固有の周波数シフトが現れる。この周波数パターンは「分子の指紋」と呼ばれ、分子構造に関する豊富な情報を得ることにつながり、物質同定や構造解析に有用である。

また、ラマン散乱に関与する仮想状態は極めて短寿命

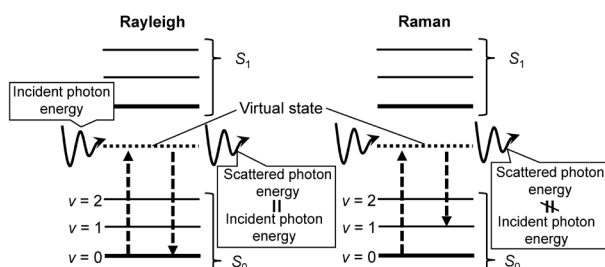


図 1 仮想状態を用いたレイリー散乱とラマン散乱光放出のエネルギーダイアグラム

であることから、ラマン分光法は一般に非破壊的であり、試料の耐光性に優れた測定手法とされている。さらに、ラマン散乱によるスペクトル線幅は蛍光に比べて狭く、高い分解能が得られる。これらの特性に加え、分子構造に特有の「分子の指紋」情報や、ラマン散乱強度の増強技術を組み合わせることで、高感度分析や生体分子センシングへの応用が可能となる。

3 SERS の基本用語

3.1 表面プラズモン共鳴 (局在型)

表面プラズモン共鳴とは、金や銀などで構成されるナノスケール金属構造に特有な光学的共鳴現象であり、特に構造のサイズや形状に依存して発現する。入射光が金属ナノ構造と相互作用すると、ナノ構造内の伝導電子が集団的に振動し、特定の波長域において入射光と強く共鳴する。この電子振動に伴って生じる電場は、金属ナノ構造近傍の極めて限られた空間に局在し、光電場を著しく増強する。こうして形成される局所電場は、光と物質との相互作用を飛躍的に高め、分光信号強度などの物質の分光応答を大きく変化させる。

3.2 電磁場効果

金属ナノ構造上に分子が吸着することによって生じる SERS 現象には、主に二つの機構が関与していると考えられている。そのうち、ラマン散乱の増強に最も大きく寄与するのが、金属ナノ構造のプラズモン共鳴に起因する電磁場効果である。この効果は、金属ナノ構造近傍の増強局所電場および放射特性の修飾によって説明される。金属ナノ構造上の分子でラマン散乱を生じる際、プラズモン共鳴によって局所的に強められた光電場により分子の分極が増大し、その結果、ラマン散乱断面積が著しく増大する。特に金属ナノ粒子間のギャップに形成されるホットスポット (後述) では電場が極めて強く集中するため、顕著なラマン散乱の増強が得られる。さらに、分子の振動双極子から放射されるラマン散乱光は、金属ナノ構造との電磁的結合を通じて効率的に再放射されることにより、散乱強度が追加的に増強される。このように、励起光およびラマン散乱光の周波数がともにプラズモン共鳴条件に近い場合、ラマン散乱光の増強度は局所電場強度の 4 乗に比例すると理解されている¹⁾²⁾。

3.3 化学効果

金属ナノ構造上に吸着した分子では、電磁場効果に加えて、化学効果と呼ばれる別の増強機構が寄与する場合がある。これは、分子と金属表面との電荷移動や化学吸着 (錯形成) により分子の電子構造が変化し、分極率が

修飾されることでラマン散乱断面積が増大する現象を指す³⁾。一般に、化学効果によるラマン散乱の増強度は $10^1 \sim 10^9$ 倍程度にとどまり、電磁場効果と比較すると、その寄与は限定的であると考えられている。

3.4 金属ナノ構造 (SERS プラットフォーム)

SERS を誘起するためには、分子が吸着可能な金属ナノ構造の存在が重要である。広く利用されている構造は、強いプラズモン共鳴を示す金や銀から構成される。特に銀は可視～近赤外域において光損失が小さく、局所電場増強が大きいいため、高い SERS 増強度が期待できる。さらに、ナノ粒子の形状やサイズを制御することで局所電場を最大化でき、顕著な SERS 増強が見込める。例えば、棒状、三角形プレート状、星形状、花形状などの非球形粒子は高曲率部位を有し、強い局所電場を形成しやすい。

金や銀以外の金属としては、銅やアルミニウムがそれぞれ可視域および紫外域で強いプラズモン共鳴を示すが、酸化しやすく安定性に乏しい。一方、白金、ニッケル、パラジウムなどの遷移金属は一般にラマン散乱光の増強が小さいものの、ナノ構造の最適化によって十分な SERS 活性が得られる場合がある⁴⁾。例えば、パラジウムナノキューブ二量体形成するナノギャップ空間において、顕著なラマン散乱光の増強が報告されている⁵⁾。

また、金属ではないが、金属酸化物、硫化物、ハロゲン化物などの無機半導体においても SERS 活性が報告されている。これらは、組成・欠陥・ドーピングなどの物性制御を通じて、化学効果に基づく増強が得られる⁴⁾。

さらに、構造的観点からは、非球形ナノ粒子に加えて、ナノギャップに局所電場が集中する「ホットスポット」の形成が、著しい増強に有効である²⁾。具体例として、球形銀ナノ粒子二量体⁶⁾、銀ナノキューブ二量体⁷⁾、コアサテライト型ヘテロ構造⁸⁾およびナノ粒子高密度配列構造⁹⁾におけるナノギャップ空間では、極めて強力な局所電場が発現し、ギャップサイズの最適化によって顕著な増強が達成されることが示されている。

4 SERS 応用の基本用語

4.1 ラベルフリー SERS (図 2)

SERS はその高い感度と分子選択性から、生体分子や生体組織中における物質分析およびイメージングへの応用が注目され、多くの研究が報告されている。タンパク質、DNA、代謝物などの分析対象分子が金属ナノ粒子表面に直接吸着し、分子自身のラマン散乱光が著しく増強される手法はラベルフリー SERS と呼ばれる¹⁰⁾。生体分子固有の指紋スペクトルをそのまま取得できるため、検出と同定を同時に行える点が特徴である。一方で、分子の表面吸着が必要であることや、複雑な生体環境下では再現性が低下しやすいこと、生体分子の SERS シグナルが比較的弱いなどの課題が指摘されている。

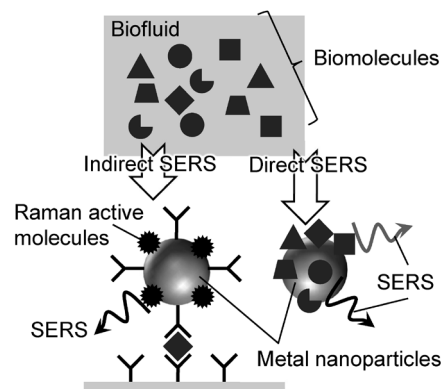


図 2 ナノ粒子を用いたラベルフリー SERS とラベル型 SERS の模式図

4.2 ラベル型 SERS (間接検出) (図 2)

ラベル型 SERS とは、分析対象分子を直接測定するのではなく、SERS ナノプローブを用いて間接的に検出する手法を指す¹⁰⁾。典型的には、金属ナノ粒子表面にラマン活性分子 (ラマンレポーター) を吸着 (内包) させ、さらに抗体や DNA プローブなどの分子認識要素で修飾することで、標的分子に特異的に結合させる。レポーターの SERS シグナルを指標として検出される。ラマン散乱の線幅が狭く生体組織の自家蛍光と干渉しにくいことに加え、高い耐光性を示し、複雑な生体組織においても高い定量性および再現性が得られる。例えば、金ナノ粒子を担持した酸化グラフェンを用い、酸化グラフェン由来の SERS シグナルを利用し、グラフェンの細胞内への取り込み過程を追跡した研究が報告されている¹¹⁾。

文 献

- 1) E. C. L. Ru and P. G. Etchegoin : "Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy", p. 29 (2009), (Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands).
- 2) S.-Y. Ding, E.-M. You, Z.-Q. Tian, M. Moskovits : *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 4042 (2017).
- 3) A. Campion, P. Kambhampati : *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 241 (1998).
- 4) Y. Ying, Z. Tang, Y. Liu : *Nanoscale*, **15**, 10860 (2023).
- 5) D. Wang, F. Shi, J. Jose, Y. Hu, C. Zhang, A. Zhu, R. Grzeschik, S. Schlucker, W. Xie : *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 5003 (2022).
- 6) W. Li, P. H. C. Camargo, X. Lu, Y. Xia : *Nano Lett.*, **9**, 485 (2009).
- 7) S. Y. Lee, L. Hung, G. S. Lang, J. E. Cornett, I. D. Mayergoyz, O. Rabin : *ACS Nano*, **4**, 5763 (2010).
- 8) N. Gandra, A. Abbas, L. Tian, S. Singamaneni : *Nano Lett.*, **12**, 2645 (2012).
- 9) B. Peng, G. Li, D. Li, S. Dodson, Q. Zhang, J. Zhang, Y. H. Lee, H. V. Demir, X. Y. Ling, Q. Xiong : *ACS Nano*, **7**, 5993 (2013).
- 10) C. Zong, M. Xu, L.-J. Xu, T. Wei, X. Ma, X.-S. Zheng, R. Hu, B. Ren : *Chem. Rev.*, **118**, 4946 (2018).
- 11) J. Huang, C. Zong, H. Shen, M. Liu, B. Chen, B. Ren, Z. Zhang : *Small*, **8**, 2577 (2012).

〔日本大学理工学部 須川 晃資〕