

氏 名（国籍）	モハマド カマル ホサイン（バングラデシュ）		
学 位 の 種 類	博 士（工 学）		
学 位 記 番 号	博 甲 第 4262 号		
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審 査 研 究 科	数理物質科学研究科		
学 位 論 文 題 目	<b>Surface-enhanced Raman Scattering and Localized Plasmon Excitation on the Self-assembled Gold Nanoparticles</b> （自己集積金ナノ粒子の表面増強ラマン散乱と局在プラズモン励起）		
主 査	筑波大学教授	理学博士	北 島 正 弘
副 査	筑波大学教授	工学博士	迫 田 和 彰
副 査	筑波大学教授	理学博士	中 山 知 信
副 査	筑波大学教授	工学博士	村 上 浩 一

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

M. K. Hossain（ホサイン）氏の研究は金ナノ粒子会合体における表面増強ラマン散乱（SERS）に関するものである。金 2 量体および金ナノ粒子単層膜における局在プラズモン励起（ホットスポット）を近接場顕微分光を用いて可視化し、金属微粒子会合体における SERS 効果発現の微視的機構を明らかにしたものである。以下にその詳細について説明する。

Au や Ag などの貴金属の粗い表面に吸着した分子からのラマン光散乱強度は通常よりも  $10^{5-6}$  倍高い値を示す。この現象は、SERS として知られているが、単分子計測や環境・バイオセンサーへの応用を目指した研究が、ここ数年盛んに行われている。

特に、金属ナノ粒子が 2 次元で周期構造を形成するナノアレイは、それが多数の同一のホットスポットが周期的に生成可能などの理由で、SERS を利用する化学・バイオセンサーの開発においてキーテクノロジーとなっている。またラマン増強機構としては、微粒子間で局在プラズモン励起による強烈的な電場増強（ホットスポット）が、理論的に明らかとされているが、このようなホットスポットの存在は実験的には直接確認されていなかった。そのため、本研究では SERS 発現機構を調べるため、金ナノ粒子配列体の基本構造である 2 量体及びその 2 次元単層膜に関するラマン散乱及び走査型近接場光学顕微鏡 (SNOM) による測定を行った。以下はその概要である：

### I) 実験方法

金ナノ粒子 2 次元単層膜は、BBInternational から購入した球状の金ナノ粒子コロイド溶液を、そのまま、カバーガラス上に滴下し、乾燥させることにより作成した。ラマン散乱の測定では、作成した金ナノ粒子 2 次元単層膜に色素分子（ローダミン 6G：R6G, クリスタルバイオレット：CV）をスピンコートしたものをを用いた。通常のラマン散乱（far-field）の測定は主として顕微ラマン（励起波長  $\lambda = 514\text{nm}$ ）を用いた。SNOM の測定は、開口型光ファイバプローブ（開口径：50～100nm）を用い、照射型の配置で行った。近接場のラマン散乱及び TPI-PL の励起には Ti:sapphire レーザー（ $\lambda = 633, 780 \text{ or } 800\text{nm}$ ）を用いた。ラマ

ン散乱光と TPI-PL は対物レンズで集光し、必要に応じてフィルター、偏光子を通した後、アバランシェフォトダイオード、もしくは CCD を装着した分光器で検出した。

## II) 結果

### 1) 金ナノ粒子 2 量体

SNOM を用いた顕微 2 光子誘起発光分光 (TPI-PL) 及び顕微近接場ラマンの測定により、2 つの金ナノ粒子 (直径 100nm) が近接する金 2 量体間 (粒子間隙 < 10nm) に存在する局在プラズモン励起 (ホットスポット) の可視化に世界で初めて成功した。さらに、入射光の偏光に強い依存性があり、2 個の金ナノ粒子のなす軸方向に平行となったとき、吸着された色素分子 (R6G) のラマン信号が増強されることが明らかとされた。ここで、特に重要なことは TPI-PL イメージとラマンイメージがよく一致することである。2 光子励起の確率は電場の 4 乗に比例するため、TPI-PL 分布は電場分布を反映したものとなる。それ故、両者の一致は、金粒子間隙でのプラズモン励起によって増強する光電場が間隙に存在する分子の振動のラマン励起を強く誘起するという“ホットスポット”機構が、SERS において重要な役割を果たすことを実験的にはじめて直接的に証明した。

### 2) 金ナノ粒子単層膜

上記の結果をベースにさらに、多くの金ナノ粒子が 2 次元的に集合する金ナノ粒子単層膜に研究を拡張した。試料として作成した単層膜は六方最密構造を有し、粒子間には 5-10nm 程度の間隙が存在することが走査顕微鏡および原子間力顕微鏡により確認された。

#### – (far-field) ラマン散乱スペクトル

始めに、単層膜のラマン増強を評価するため、色素分子 (CV) を吸着させ通常のラマン散乱分光を行った結果、ラマン増強効率 (G) の平均値は  $\sim 10^9$  と十分高いことが示された。

#### – 近接場 (near-field) 光学顕微鏡によるイメージング

高いラマン増強と局在プラズモン励起との関係をより深く理解するために、SNOM による近接場 (near-field) の研究を行った。観測された TPI-PL イメージは金ナノ粒子単層膜全体に渡って不均一な分布を示した。すなわち、大きな光電場が局在している場所は、単層膜全体に均一ではなく、単層膜の辺縁部に多く分布していることが明らかとなった。同一試料の同じ場所で測定を行った近接場ラマンイメージでも同様に、単層膜の辺縁部に強いラマン信号の分布が見られた。2 量体の場合と同様、両者のイメージはよく一致する。

単層膜における金ナノ粒子配列の規則性は高いので、粒子間隙全てがホットスポットとして振舞うことが予想されたが、結果はこの予想に反するものであり、新しい現象である。中心部で電場の局在が抑制されるのは、励起されたプラズモンは周囲に存在する粒子と当方的な相互作用により容易に緩和されることを表す。一方辺縁部の電場の局在は辺縁部の配列構造に由来してプラズモンが異方的に励起されることを示唆する。

#### – 近接場吸収スペクトル

プラズモンの吸収スペクトルはナノ粒子の形や励起条件などに密接に関係する。ここでは局在プラズモンの励起状態を調べるため、近接場の光吸収スペクトルを測った。測定されたスペクトルには球状のプラズモン励起に由来する 550nm のバンドに加えて、高波長側 (600-900nm) に 3 つのバンドが現れた。このようなスペクトルは金ナノロッドのスペクトルに極めて似ており、特に高波長の吸収はナノロッドの長軸方向のプラズモン励起に対応する。球対称の粒子がナノオーダーで 2 次元的に充填されると、生成されるプラズモンは長軸的な性質が顕れることを意味している。即ち、隣り合った粒子の局在プラズモンのカップリングが強く異方的に起きていることを表す。このような局在プラズモンの異方性と辺縁部での選択励起とが関係することは直感的に理解可能である。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

ホサイン氏は2個の金ナノ粒子が nm オーダーで近接した金ダイマーおよびナノ粒子が規則的に並んだ金ナノ粒子単層膜における局在プラズモン励起を近接場顕微分光を用いて可視化し、金属微粒子会合体における SERS 効果発現の微視的機構を明らかにした。特に、光電場およびラマンのイメージングから、金2量体間におけるホットスポットの可視化に世界で初めて成功したこと、および高い規則性を有する金ナノ粒子単層膜においてエッジ効果と局在プラズモンの異方的カップリングを発見したことは特筆する成果である。ナノスケールの光を使った物性やエネルギー伝搬の制御の可能性、ひいては分子・バイオセンサーのみならず、導波路、光デバイスなどの応用開発に基礎科学的知見を与えるものと期待できる。

公聴会においては、プラズモンカップリングとは何か、SERS におけるサイズ効果とは何か、励起状態の寿命、偏光の精度および他の物質系への応用など多岐にわたって質疑がなされたが、それぞれに対し十分な回答がなされたと判断する。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。