

金属ナノ構造による局在プラズモン増強場の制御

並河 英紀・村越 敬*

Controlled Electromagnetic Field Induced by Localized Surface Plasmon at Well-Defined Metal Nano-Structures

Hideki NABIKA and Kei MURAKOSHI*

We introduce an optical coupling between molecules and a localized electromagnetic field at several metal nano-structures. The localized electromagnetic field is induced by the surface plasmon resonance (SPR) of metal nanostructures under photo-illumination. First we briefly introduce the interaction between an emissive Ag cluster and the SPR-induced localized electromagnetic field. The results demonstrate that a desirable emission can be extracted via an optical coupling between specific Ag cluster and SPR. In the second topic, a single-molecule level detection via surface-enhanced Raman scattering will be demonstrated by a controlling a structure of metal nano-dimer whose inter-particle distance was tuned with a single nanometer resolution. All these results reveal that a well-designed metal nano-structure offers a chance to produce the strong photon-molecule coupling fields for effective photo-excitation and/or polarization.

Key words: surface plasmon resonance, enhanced electromagnetic field, single molecule detection, surface-enhanced Raman scattering, photon-molecule coupling

数～数十ナノメートル程度のサイズを有する貴金属ナノ構造体に光が照射されたとき、光の電場分極によりナノ構造体内の自由電子の分布に偏りが生じ電気双極子が誘起される。特定の振動数を有する光照射時には、この自由電子の集団運動が共鳴し、その入射光に対して強い吸収が観測される。本現象は、Au や Ag などのいわゆる貨幣金属では可視領域に観測され、これらの金属のナノ構造体は赤や黄色などの鮮やかな色を示すようになる。この共鳴効果は局在表面プラズモン共鳴 (localized surface plasmon resonance; LSPR) とよばれ、金属ナノ構造体の性質がバルクの金属とは異なる典型的な特徴のひとつとして知られている^{1,2)}。

LSPR 条件下においては、この金属内部の自由電子の集団運動によって、構造体界面近傍には電場が形成される³⁾。この電場は金属ナノ構造体の近傍に高度に局在化しており、この高強度の局在電場内に例えば分子が存在する

と、その分子の光学応答特性が著しく変調される。その一例として広く研究されているのが、表面増強ラマン散乱 (surface enhanced Raman scattering; SERS) である⁴⁾。ラマン散乱過程は、その小さなラマン散乱断面積のために通常条件下で得られるシグナル強度は著しく小さい。しかしながら、金属ナノ構造体近傍に存在する分子からは、強い電場の局在により通常条件下と比較して桁違いに大きな強い散乱強度が得られ、非常に少数の分子からもラマン散乱シグナルを得ることも可能となる^{5,6)}。また、この局所電場が分子の実励起に寄与すると、SERS 以外にも、例えば蛍光に対する増強効果が観測される^{7,8)}。蛍光分子の場合、金属ナノ構造体の自由電子と励起状態分子との間の双極子的相互作用による非輻射緩和過程が寄与するため、SERS と比較して正味の増強度は小さく見積られる傾向がある。しかしながら、高感度な分子検出・バイオアッセイなどへの応用可能性は SERS と同様に高く、多くの研

北海道大学大学院理学研究院化学部門 (〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目)

* E-mail: kei@sci.hokudai.ac.jp

究者により研究が進められている分野である。

本稿では、まず Ag ナノ構造体近傍に形成された局所電場と発光性 Ag クラスタとの光学的相互作用について紹介する。発光性 Ag クラスタは、Ag ナノ構造体への光照射により構造体表面に形成させている。この手法を用いることで、Ag クラスタはナノ構造体の極近傍の増強電場内に局在化させることが可能となる。Ag ナノ構造体の光学的特性をあらかじめ制御しておくことで、特定の発光波長を有する Ag クラスタからのシグナルのみを増幅し外部へ抽出することが可能となる。本実験より示唆されている。次いで、単一分子レベルでの SERS シグナル抽出に向けた金属ナノ構造体の構造最適化について述べる。特に顕著な増強場を得る手法として、2つの金属ナノ構造体をシングルナノメートルレベルの距離だけ隔てて存在させる手法がある。本実験では、この粒子間距離の最適化により単一分子分光が可能となる事例を紹介する。

1. Ag ナノ構造体と発光性 Ag クラスタ

本実験では、Ag ナノ構造体はナノスフィアリソグラフィ (nano-sphere lithography; NSL) 法を用いて作製した。NSL 法とは、ポリスチレン (PS) ビーズの最密充填配列をテンプレートとした金属ナノ構造体の規則配列構造の構築手法である⁹⁾。PS ビーズのテンプレート作製には種々の方法が知られているが、ここでは比較的簡便かつ大面積での構築が容易な手法である水面展開法を紹介する¹⁰⁾。ガラスシャーレ内に時計皿を置き、超純水を時計皿の上端付近まで入れる。このとき、時計皿の上端はわずかに気相側に露出している状態にする。この時計皿上端に PS ビーズのエタノール分散液をゆっくり滴下し分散液が時計皿の斜面を下り液相に達すると、PS ビーズは気液界面上に広がる。十分量の PS ビーズが気液界面上に供給されると、六方最密状に配列した PS ビーズ単層最密膜が形成する。PS ビーズの直径によっては、気液界面に形成した単層膜から干渉模様が観察される。この単層膜をガラス基板に転写することでテンプレートが得られる。得られたガラス基板上 PS ビーズ単層膜に金属を蒸着し、その後、PS ビーズを除去することで、基板表面には金属ナノ構造体の規則配列構造が得られる。

本実験では、直径 350 nm および 3000 nm の PS ビーズをテンプレートとして用いた。それぞれの PS ビーズ単層膜を転写したガラス基板に Ag を 30 nm 蒸着し、その後 PS ビーズを除去したものを基板として用いた。それぞれの基板は、用いた PS ビーズの直径にあわせて NSL350 および NSL3000 とよぶことにする。作製した基板の可視

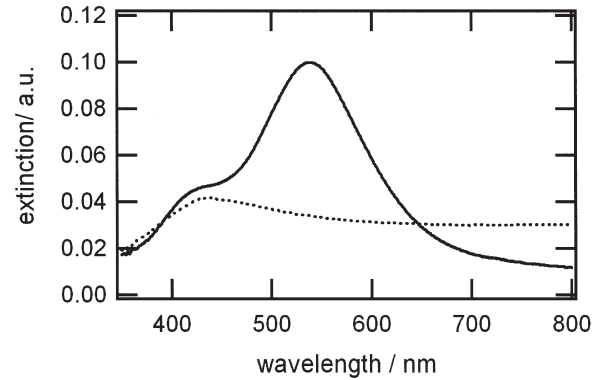


図1 NSL350 (実線) および NSL3000 (点線) の可視吸収スペクトル¹¹⁾。

吸収スペクトルを図1に示す¹¹⁾。スペクトルは、基板に対して垂直に光を入射し、その透過光を計測することで得ている。NSL350は400 nm および 550 nm にそれぞれブロードな吸収バンドを示している。これらの吸収は Ag ナノ構造体の SPR 吸収に由来するものである。吸収バンドが異なる波長に複数現れるのは NSL 基板においてしばしばみられる特徴であり、また、化学的に合成した三角形型ナノ粒子ともよく似た特徴である^{12,13)}。これら既報と比較すると、長波長側のバンドは基板の面内方位に対する双極子共鳴モードに由来する吸収であると考えられる。一方、短波長側の吸収バンドは面内四重極子共鳴か面外双極子共鳴に帰属される。NSL3000はNSL350と同様に400 nm 付近の吸収バンドを有するものの、500 nm から長波長側にかけては明確なバンドではなく全体的な吸収強度の増加が確認された。この長波長側の吸収強度の増大は、比較的サイズの大きな Ag ナノ構造体による散乱の効果が含まれている。サイズに不均一性があるため、広い波長領域において散乱が観測されたものと考えられる。

原子間力顕微鏡 (AFM) 観察の結果、いずれの基板も NSL 法に特有の金属ナノ構造体配列パターンを示しており、二次元的に規則配列した Ag ナノ構造体基板が形成していることがわかる (図2 (a), (b))。また、NSL350 と NSL3000 は相似形である。これらの基板の光照射による光応答特性を検討するため、励起光に波長 532 nm のレーザーを用いた場合の蛍光顕微鏡像を取得した (図2 (c), (d))。いずれの基板からも 532 nm 励起により強い発光が観測された。NSL350は基板全体にわたってシグナルが観測されるが、NSL3000においてはAFMで観測された Ag 微小構造体の配列パターンと同様の周期性を有するシグナルパターンが得られている。本結果より、観測されたシグナルは Ag ナノ構造体由来のものであると推測することができる。NSL350 基板にて明瞭なパターンが観測され

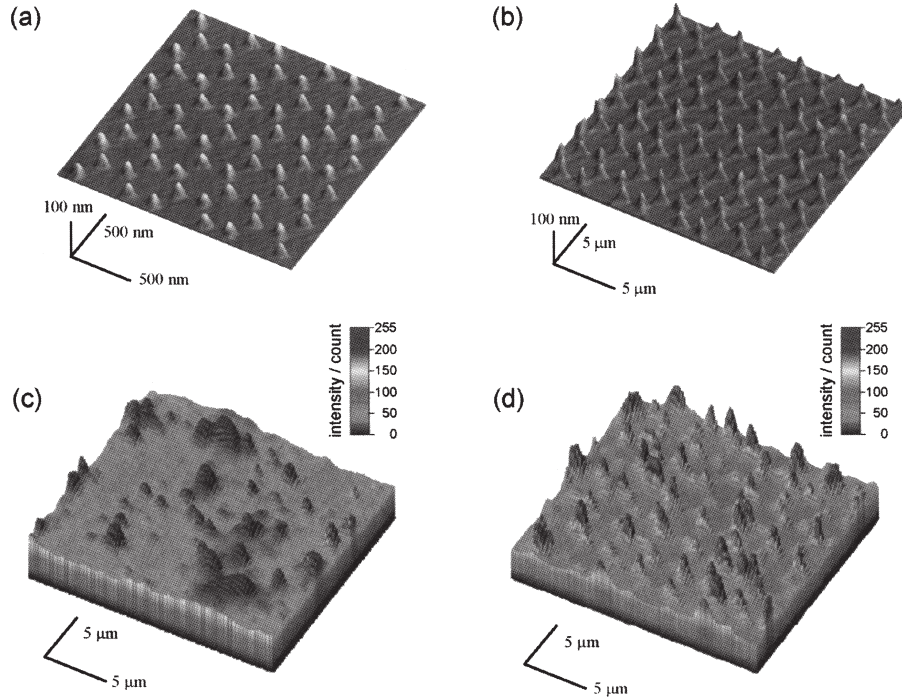


図2 NSL基板のAFM像((a), (b))および蛍光像((c), (d))¹¹⁾. (a), (c)はNSL350, (b), (d)はNSL3000基板である. (a)のみ, 他とスケールが異なるのに注意.

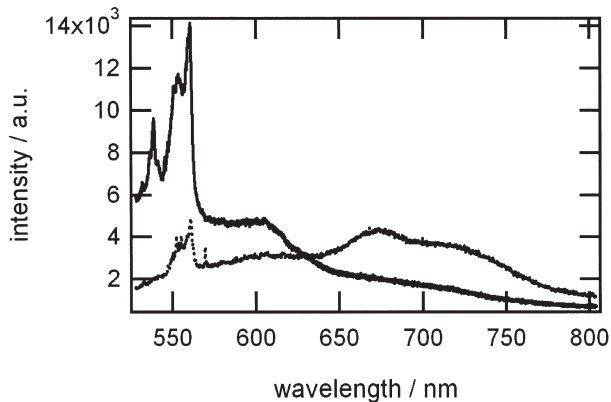


図3 NSL350 (実線) および NSL3000 (点線) の発光スペクトル. 励起光波長は 514.5 nm.

なかった理由は, 各構造体が光の回折限界以下の周期で配列しているためであると考えられる.

このシグナルの由来を検討するため, 514.5 nm の励起レーザーを用いたスペクトル測定を行った (図3). レーザーの照射エリアは数マイクロメートルである. いずれの基板においても波長 550 nm 近傍にシャープなバンドが観測されている. 観測されたバンドと励起光とのエネルギー差は 1000 cm^{-1} から 1700 cm^{-1} の間であり, これらのバンドは, Ag 微小構造体表面に吸着した空気中の炭化水素分子の SERS であると考えられる. NSL350 において高い SERS 強度が観測された理由としては, 励起波長と

SPR 共鳴がいずれも 500 nm 近傍にあり, 強い共鳴効果が発現したためと考えられる. ただし, NSL3000 においても通常の観察条件下では得られないほどの強いラマン散乱バンドが観測されていることから, いずれの NSL 基板も表面増強場として作用していることが示唆される.

これら SERS バンドのほかに, NSL350 においては 600 nm に, NSL3000 においては 700 nm を中心にブロードなバンドが観測された. バンド幅から判断すると, これらはラマン散乱ではなく発光に由来するものと考えられる. この発光は, Ag 微小構造体表面に形成した Ag クラスターに由来する^{14,15)}. 発光性 Ag クラスターは, Ag 微小構造体表面に形成した AgO や Ag₂O などの Ag 酸化物へのレーザー照射により形成することが知られている. Ag クラスターの発光波長はクラスターのサイズや形状に大きく依存する. 例えば, Ar ガスマトリクス内では, 構成する Ag 原子数の増加とともに発光波長は長波長側へとシフトする¹⁶⁾. NSL350 と NSL3000 では観測された発光波長が異なるが, これは異なるサイズの Ag クラスターがそれぞれの基板において観測されたためであると考えられる.

各基板に特有の波長領域において発光が観測されたことは, SPR と Ag クラスターとの光学的相互作用によるものであると考えられる. 先にも述べたように, SERS が両基板において観測されている点より, いずれの基板の Ag ナノ構造体も表面増強場として作用していることが示唆さ

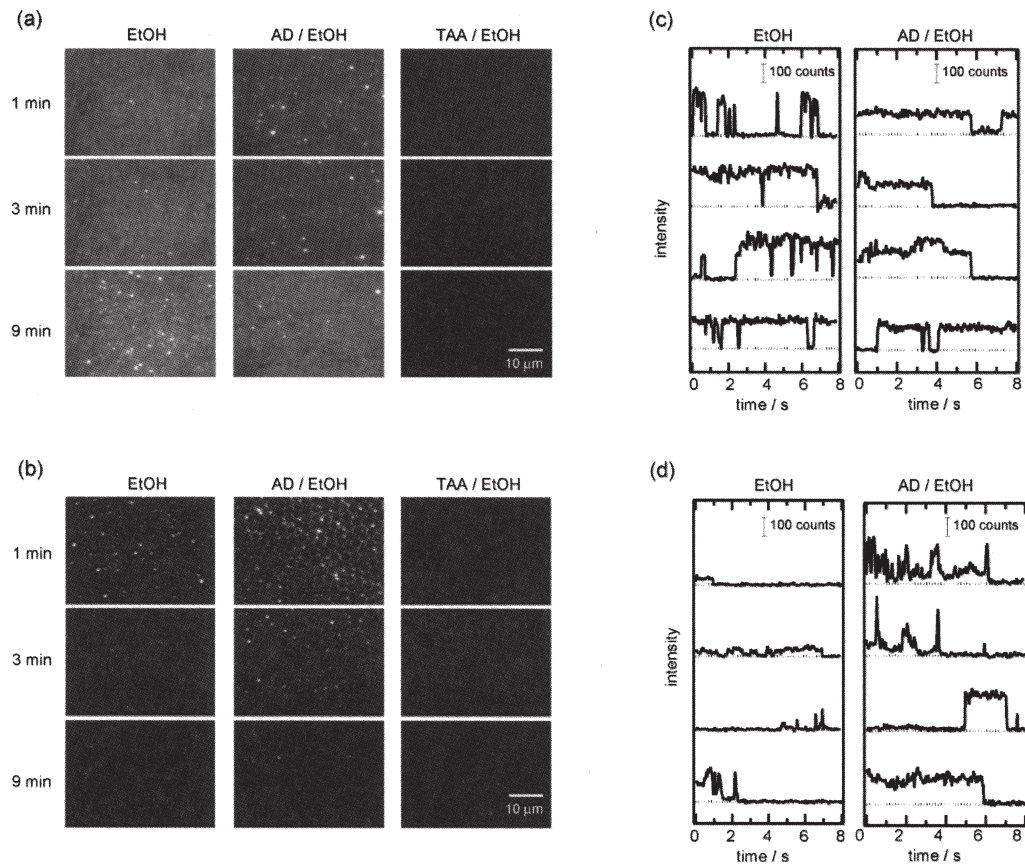


図4 エタノール溶液浸漬時のNSL350 ((a), (c)) およびNSL3000 ((b), (d)) の蛍光像 ((a), (b)) と単一発光サイトの強度変化 ((c), (d))¹¹⁾.

れている。発光性クラスターに対しては、表面増強場はクラスターの励起および発光の両波長において相互作用を及ぼす。その表面増強場内での発光強度は以下の式にて示される¹⁷⁾。

$$I \sim \beta |E|^2 [L(\lambda_{\text{ex}})] [L(\lambda_{\text{em}})] \quad (1)$$

ここで、 β , E , $L(\lambda_{\text{ex}})$, $L(\lambda_{\text{em}})$ はそれぞれ定数、入射光の電場強度、励起波長および発光波長での電場像強度である。この式は、励起波長と発光波長のいずれの波長における共鳴も、増強に対して重要な因子として作用することを示している。蛍光増強に対するこの関係はすでに実験的に示されている。例えば、ChenらはAgナノ粒子に修飾した色素分子からの発光強度と、そのAgナノ粒子のSPR波長との相関を単一粒子分光により解析し、SPR波長が色素の励起および発光波長のいずれかに重なるときに強い蛍光が観測されることを示している¹⁸⁾。ここで再び今回の実験結果に戻ると、各NSL基板の吸収スペクトルは長波長側において異なった光学特性を有し、NSL350は500~600 nm、NSL3000は600 nmより長波長側にそれぞれ特徴的なバンドを示していた(図1)。また、観測され

た発光波長は、NSL350では600 nm、NSL3000では650~800 nmであった。つまり、今回観測された発光は、それぞれのNSL基板の吸収あるいは散乱波長と同じ波長領域にあるといえる。本現象は、個々の基板の光学応答波長にて高い電場増強が発現し、これと同じ発光波長を有するAgクラスターに対して特に顕著な増強効果が発現した結果であると考えられる。

この発光シグナルは、Agナノ構造体への分子吸着により高度に抑制されることがわかった(図4)。NSL350は、エタノールあるいはアミノドデカン(AD)のエタノール溶液に浸漬しても顕著な変化は示さなかったものの、チオアセトアミド(TAA)エタノール溶液への浸漬により速やかに消光された。消光現象はNSL3000においても観測されたが、いずれの溶液に対してもより顕著な消光効果が発現した。この消光効果は、添加分子の配位によりAgクラスターの電子状態が変化したためと考えられる。また、発光状態を保持する条件下においては、個々の輝点の発光強度は明確なオン/オフプリンキング挙動を示し、オン状態の発光強度はほぼ一定であることが明らかとなった(図4(c), (d))。このようなプリンキング挙動は、単一発光分

子のような単一の発光性サイトに特有のものである。

Ag クラスターのプリンキング挙動は、化学的に合成した有機分子保護 Ag クラスターにおいてはすでに報告されているものの、本実験のような光照射による Ag クラスター形成系での報告は稀である¹⁹⁾。これは、光照射法においては Ag クラスターの形成過程と分解過程の速度制御が困難であり、単一 Ag クラスターレベルでの形成および保持が困難であることが原因となっている。これに対し、Ag クラスターの励起および発光波長領域に光学応答性を有する NSL 基板を用いた本実験では、Ag ナノ構造体の SPR 共鳴波長と Ag クラスターの発光波長が共鳴する場合においてのみ明瞭な発光が観測されている。複数の発光性 Ag クラスターが近傍に形成していても、共鳴条件下にある Ag クラスターからの増強発光のみが顕著に観測され、図 4 に示されたように単一発光サイトのようなプリンキング挙動が観測されたと考えられる。

以上、Ag ナノ構造体近傍に形成する局在電場の特性を設計することで、発光特性などに分布を有する多数のサイトから、特定の特性を有するサイトのみからの発光を選択的に誘起することが可能となることが示された。これは局在電場が高い増強電場を有することに起因するだけでなく、空間的に局在化した励起エネルギー選択的な増強場を形成していることに由来する非常にユニークな現象である。

2. 金属ナノギャップにおける単一分子表面増強ラマン

LSPR 電場の局在性とエネルギーは、金属構造によって積極的に制御することが可能である。例えば金属ナノ二量体構造においては、二量体の長軸方位に短軸方位と比して低エネルギーの共鳴振動が可能となり、その電場は構造間のギャップ部において特に強度が強くなることが知られている²⁰⁾。また、その強度は、シングルナノメートルのオーダーでのギャップ間距離変化に依存して敏感に変化する。この電場を積極的に SERS 増強場として利用する研究が、特に近年盛んに行われており、高感度な分子認識応用への期待が高まっている。一方、SERS については、単一分子レベルの振動分光が可能となるとの報告がなされており²¹⁾、強度、スペクトル、偏光特性などが検討されているが、直接的な証明は未だ十分ではない。これは、ギャップ部における電場のエネルギーと強度を最適化することが、最先端のトップダウン技術を用いても一般的に困難であり、また計測対象とする分子数そのものの制御も不十分であることに起因する。単一分子レベルの SERS 計測技術の確立には、金属構造と計測対象分子の状態の両方を同

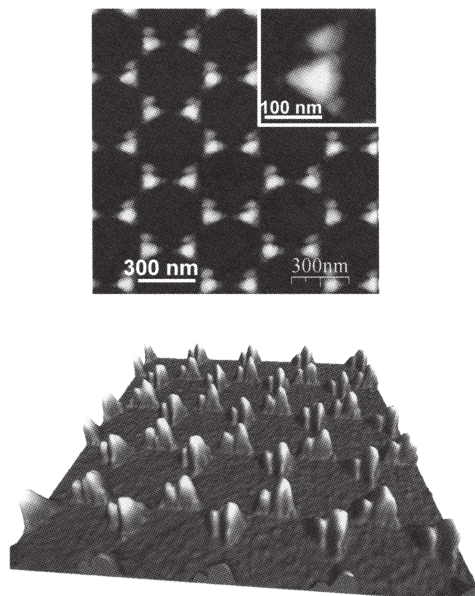


図5 多重蒸着で調製した Ag ナノ二量体配列構造の AFM 像。

時に制御した基礎的検討が必要不可欠である。そこでわれわれは、上記の NSL により調製したテンプレートに角度可変の多重蒸着を適用することによって、ギャップ間隔をシングルナノメートルのオーダーで制御した金属ナノ二量体構造を構築し、その金属表面に吸着する分子数を制御して、単一分子 SERS 計測が可能となるかどうかを検証した²²⁾。

二次元規則配列金属二量体構造の作製は、先と同様に直径が均一なポリスチレンナノビーズの六方最密充填構造をガラス基板上に形成し、粒子の間に Ag または Au を角度を変えて多段階蒸着することにより異方性を有する二次元規則配列金属二量体構造を作製した (図 5, 図 6 (a))。本基板を用いて種々の分子について、近赤外ラマンスペクトルを励起光波長 785 nm にて被検分子濃度の制御された溶液内 *in-situ* により測定した。

Ag, Au いずれの二量体構造においても粒径、粒子間距離を制御することにより、そのギャップから非常に強い SERS を誘起することが可能であった^{22,23)}。いずれもラマン散乱信号の強度は、励起光の偏光方位とそれに誘起される LSPR のエネルギーに依存して変化した。図 6 (b) には Ag 二量体構造の偏光吸収スペクトルを示したが、この構造においては、二量体の短軸方位における偏光スペクトルには、520 nm 付近に吸収が観測されるが、長軸方位においては 520 nm 付近に加えて 780 nm 付近にも吸収が観測される。この 780 nm 付近の長軸偏光の吸収強度は、二量体のギャップ間隔によって敏感に変化することがわかった。最も強い吸収強度となる場合には、長軸方位への偏

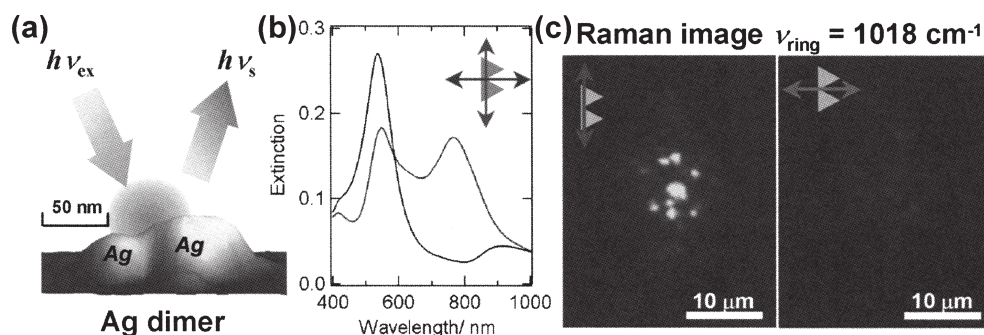


図6 (a) Ag ナノ二量体の単位構造, (b) Ag ナノ二量体配列構造の偏光吸収スペクトル, (c) Ag ナノ二量体配列構造の偏光ラマンイメージ; 100 μM 4,4'-ビピリジン水溶液中, 1018 cm^{-1} SERS バンド (ν_{ring})²²⁾.

光照射によって生じる LSPR がギャップ部に強く局在する²⁴⁾. 観測された強い SERS 信号は, このギャップ電場によって誘起されたものである. この基板表面上において, 分子の特定振動モードについてラマンシグナルをイメージングすることにより強い散乱信号を与えるスポットが二次元平面内に点在していることが示された (図 6 (c)).

この Ag 二量体配列構造を用いて 2 種類の分子混合系 SERS 測定を行った. 対象分子には, 4,4'-ビピリジンならびに 2,2'-ビピリジンを用いた. これらの分子は溶液内濃度を变化させることにより金属表面における吸着量を制御することが可能である. 上記の 2 種の分子が単分子層以下の吸着量でかつ等量吸着している条件下にて単一活性サイトの SERS 測定を比較的短時間 (1~10 s) 露光にて行ったところ, 2 種の分子の重ねあわせのスペクトルに加えて, いずれかひとつのみのスペクトルが観測され, さらに連続観測時にもう一方の分子に入れ替わる挙動が観測された. 金属表面でターゲット分子が飽和単層吸着する濃度である 100 μM においては, 4,4'-ビピリジン分子のスペクトルが 2,2'-ビピリジン分子のスペクトルより頻繁に観測された (図 7 (a)). 一方, ターゲット分子の吸着量が単層飽和吸着の 20% 程度となる 1 μM においては, 4,4'-ビピリジン分子ならびに 2,2'-ビピリジン分子のスペクトルが同程度の頻度にて観測された (図 7 (b)).

これは, 100 μM においては, 4,4'-ビピリジン分子が分子間相互作用によりドメイン構造を形成し, その吸着量が 2,2'-ビピリジン分子より増えること (図 8 (a))²⁵⁾, ならびに 1 μM においては, 4,4'-ビピリジン分子ならびに 2,2'-ビピリジン分子の吸着が孤立分散的に同程度の量が表面に吸着すること (図 8 (b))²⁶⁾, を反映している. また, 数秒の SERS 計測の時間内において, 混合吸着系にもかかわらずどちらか一方の分子のみしか観測されなかった事実は, 分子サイズの SERS 活性サイトが形成され, 室温溶液内で表面を拡散する吸着分子の一部がそのサイトに到達

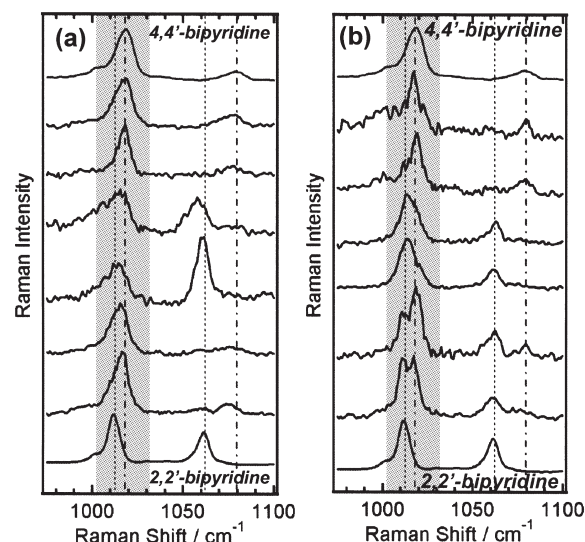


図7 4,4'-ビピリジンと 2,2'-ビピリジン混合溶液中で観測された SERS スペクトル. (a) 100 μM , (b) 1 μM . いずれの図も最上部, 最下部のスペクトルは 4,4'-ビピリジンのみ, もしくは 2,2'-ビピリジンのみで測定した基準スペクトル; 中段の 6 つが露光時間 1~10 秒で観測されたスペクトル.

した際に SERS 信号として観測されたことを示唆する. すなわちこれは, Ag 二量体構造の単一活性サイトにおいて単一の分子が観測されたことを示している. 以上, 金属構造を制御し, 表面吸着量を制御した系で SERS 計測を行うことにより, 表面で孤立分散した単一分子計測が可能となることが実証された. この結果より, Ag 二量体配列構造の最適化により単一構造のギャップ部に存在する少数分子の振動情報が直接得られることが示された.

同様の構造最適化は Au 二量体においても可能であった²³⁾. 光学的な共鳴条件の最適化によって SERS 活性な Au 二量体構造の二次元配列構造を形成し, 分子混合系にて SERS 測定を行った. Au 二量体構造では, 相対的なシグナル強度は Ag 二量体構造と比して 1 桁程度弱かったが, Ag 二量体系と同様に短時間露光測定において単成分

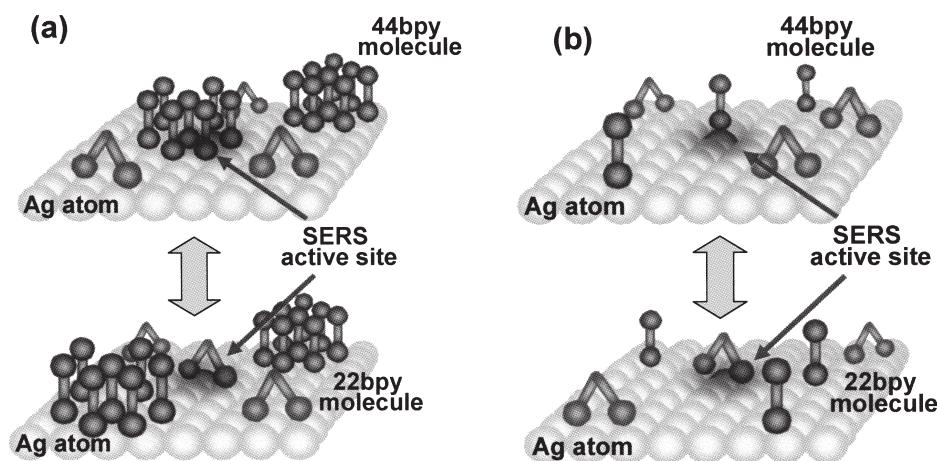


図8 Ag ナノ二量体ギャップ表面における分子吸着状態の模式図。(a) 100 μ M, (b) 1 μ M.

スペクトルが観測され、また連続測定におけるスペクトルの入れ替わりも確認された。これは、Au 二量体構造においても構造最適化によって単一分子レベルの SERS 測定が可能となることを示している。さらに、Au 二量体構造においては、Ag 基板と比して SERS 信号強度は安定であることがわかった。特に Ag 二量体構造においては、強い励起光強度により信号が不安定なプリンキングや光-熱破壊による不可逆な変化を示す条件下においても、Au 二量体構造では比較的安定にスペクトルを得ることが可能であった。

以上の結果は、分子-金属構造についてその周囲の化学的環境もあわせて最適化することによって、光励起時に形成される電場のエネルギーを制御しつつ、分子レベルの微小な空間に局在させることが可能となることを示している。物質系の選択により非常に強い電場摂動を局所的に集約できる可能性も示された。最近、このような局在場においては分子と光が強く相互作用し、古典的な光励起作用とは異なる励起選択律の変化や光反応性、光物性が発現することが予測され、その検証が精力的になされている[†]。今後、局在電場とこの局在場に存在する分子、金属、分子/金属界面の局所的な電子状態をさらに積極的に制御することによって、室温下のような大きな揺動がある環境においても少数分子を選択的に狙って捕獲・励起・反応させることが可能となることを期待したい。

本内容は研究室のメンバーとの共同研究による成果です。沢井良尚博士（現・三菱化学）、瀧本麦博士（現・花王）、高瀬舞（D1）にこの場を借りて感謝します。研究は、

特定領域研究「光-分子強結合反応場の創成」（平成 19～22 年度）（領域番号 470）の援助を得て行いました。

文 献

- 1) S. Eustis and M. A. El-Sayed: "Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes," *Chem. Soc. Rev.*, **35** (2006) 209-217.
- 2) K. A. Willets and R. P. Van Duyne: "Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58** (2007) 267-297.
- 3) K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao and G. C. Schatz: "The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment," *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 668-677.
- 4) P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah and R. P. Van Duyne: "Surface-enhanced Raman spectroscopy," *Ann. Rev. Anal. Chem.*, **1** (2008) 601-626.
- 5) S. Nie and S. R. Emory: "Probing single molecule and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering," *Science*, **275** (1997) 1102-1106.
- 6) K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari and M. S. Feld: "Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering," *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 1667-1670.
- 7) J. R. Lakowicz: "Radiative decay engineering: Biophysical and biomedical applications," *Anal. Biochem.*, **298** (2001) 1-24.
- 8) J. R. Lakowicz, Y. Shen, S. D'Auria, J. Malicka, J. Fang, Z. Gryczynski and I. Gryczynski: "Radiative decay engineering: 2. Effects of silver island films on fluorescence intensity, lifetimes, and resonant energy transfer," *Anal. Biochem.*, **301** (2002) 261-277.
- 9) J. C. Hulteen and R. P. van Duyne: "Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13** (1995) 1553-1558.

[†] 文部科学省科学研究補助金特定領域研究「光-分子強結合反応場の創成」（平成 19～22 年度）。<http://photomolecule.net/>

- 10) B. Takimoto, Y. Sawai, H. Nabika, K. Ajito and K. Murakoshi: "Control of anisotropy of metal nano-dots arrayed on glass substrate via photoexcitation under applying electric field in solution," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **30** (2005) 561-564.
- 11) B. Takimoto, H. Nabika and K. Murakoshi: "Enhanced emission from photoactivated silver clusters coupled with localized surface plasmon resonance," *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 11751-11755.
- 12) W. Huang, W. Qian and M. A. El-Sayed: "The optically detected coherent lattice oscillations in silver and gold monolayer periodic nanoprism arrays: The effect of interparticle coupling," *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 18881-18888.
- 13) R. Jin, C. Cao, E. Hao, G. S. Metraux, G. C. Schatz and C. A. Mirkin: "Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation," *Nature*, **425** (2003) 487-490.
- 14) L. A. Peyser, A. E. Vinson, A. P. Bartko and R. M. Dickson: "Photoactivated fluorescence from individual silver nanoclusters," *Science*, **291** (2001) 103-106.
- 15) L. A. Peyser, T. H. Lee and R. M. Dickson: "Mechanism of Ag_n nanocluster photoproduction from silver oxide films," *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 7725-7728.
- 16) S. Fedrigo, W. Harbich and J. Buttet: "Optical response of Ag_2 , Ag_3 , Au_2 , and Au_3 in argon matrices," *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) 5712-5717.
- 17) M. Scolari, A. Mews, N. Fu, A. Myalitsin, T. Assmus, K. Balasubramanian, M. Burghard and K. Kern: "Surface enhanced Raman scattering of carbon nanotubes decorated by individual fluorescent gold particles," *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 391-396.
- 18) Y. Chen, K. Munechika and D. S. Ginger: "Dependence of fluorescence intensity on the spectral overlap between fluorophores and plasmon resonant single silver nanoparticles," *Nano Lett.*, **7** (2007) 690-696.
- 19) T. Vosch, Y. Antoku, J. C. Hsiang, C. I. Richards, J. I. Gonzales and R. M. Dickson: "Strongly emissive individual DNA-encapsulated Ag nanoclusters as single-molecule fluorophores," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **104** (2007) 12616-12621.
- 20) M. Inoue and K. Ohtaka: "Surface enhanced Raman scattering by metal spheres. I. Cluster effect," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52** (1983) 3853-3864.
- 21) K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. Dasari and M. S. Feld: "Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)," *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 1667-1670.
- 22) Y. Sawai, B. Takimoto, H. Nabika, K. Ajito and K. Murakoshi: "Observation of a small number of molecules at a metal nanogap arrayed on a solid surface using surface-enhanced Raman scattering," *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 1658-1662.
- 23) M. Takase, Y. Sawai, H. Nabika and K. Murakoshi: "Preparation of anisotropic metal dimer array on glass substrate showing intense surface-enhanced Raman scattering," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **32** (2007) 409-412.
- 24) F. J. Garcia Vidal and J. B. Pendry: "Collective theory for surface enhanced Raman scattering," *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 1163-1166.
- 25) K. Uosaki, H. Allen and O. Hill: "Adsorption behaviour of 4,4'-bipyridyl at a gold/water interface and its role in the electron transfer reaction between cytochrome c and a gold electrode," *J. Electroanal. Chem.*, **122** (1981) 321-327.
- 26) D. Yang, D. Bizzotto, J. Lipkowski, B. Pettinger and S. Mirwald: "Electrochemical and second harmonic generation studies of 2,2'-bipyridine adsorption at the Au (111) electrode surface," *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 7083-7089.

(2009年5月21日受理)