

微細なガラス管を用いた高感度で効果的な分子分光検出技術

電気通信大学 情報理工学研究科
准教授 庄司 暁

2024年 5月 14日

金属ナノ粒子と局所プラズモン共鳴

表面増強ラマン散乱 (SERS)

中空マイクロガラス管SERSチップの作製法

中空マイクロガラス管を使ったSERS分光分析の実験結果

まとめ

WD41. 2mm

□ □ □ □ □ □ □ □ □ □
x700 50um

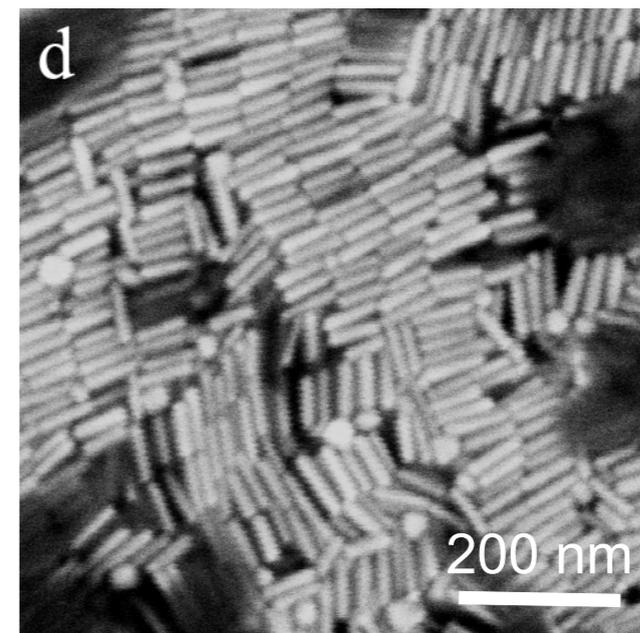
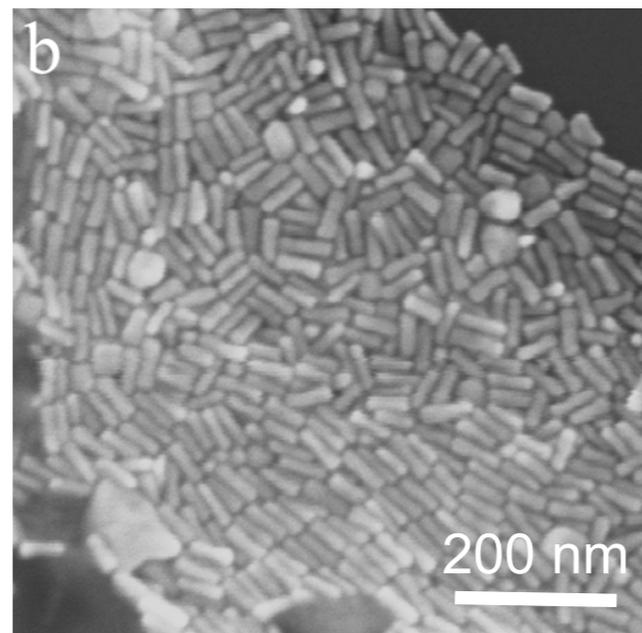
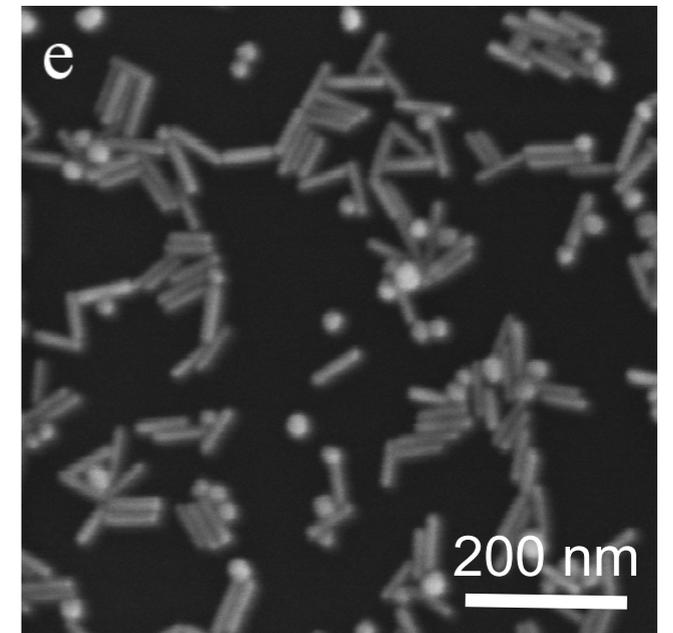
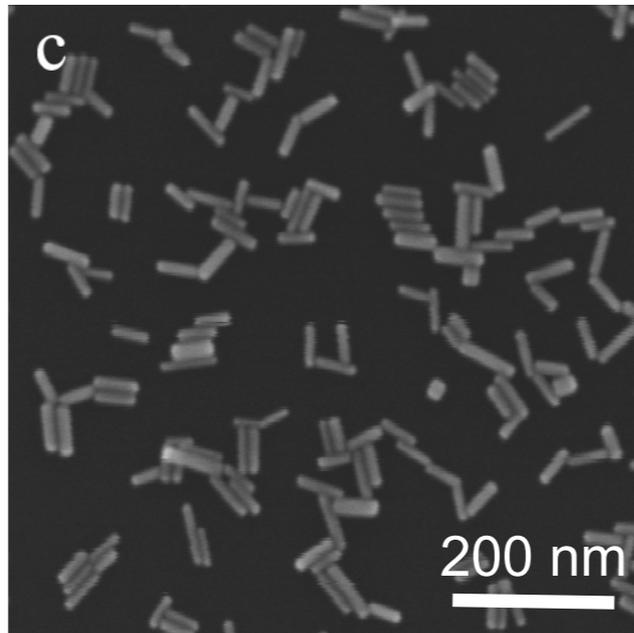
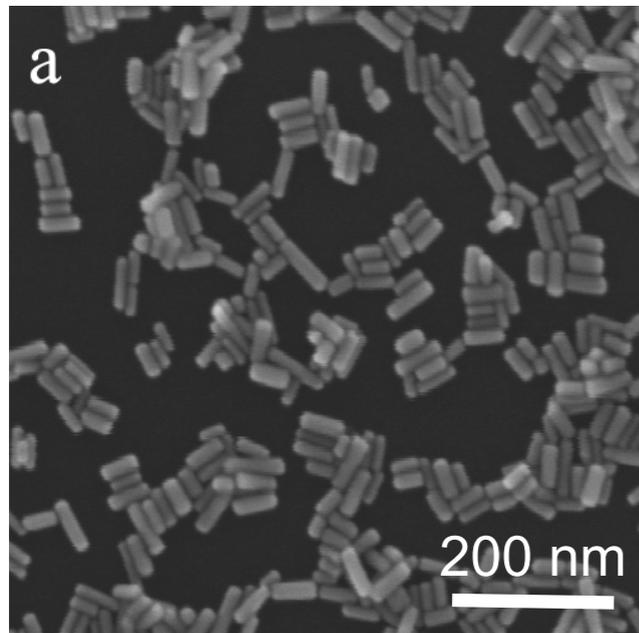
金属ナノ粒子のコロイド溶液



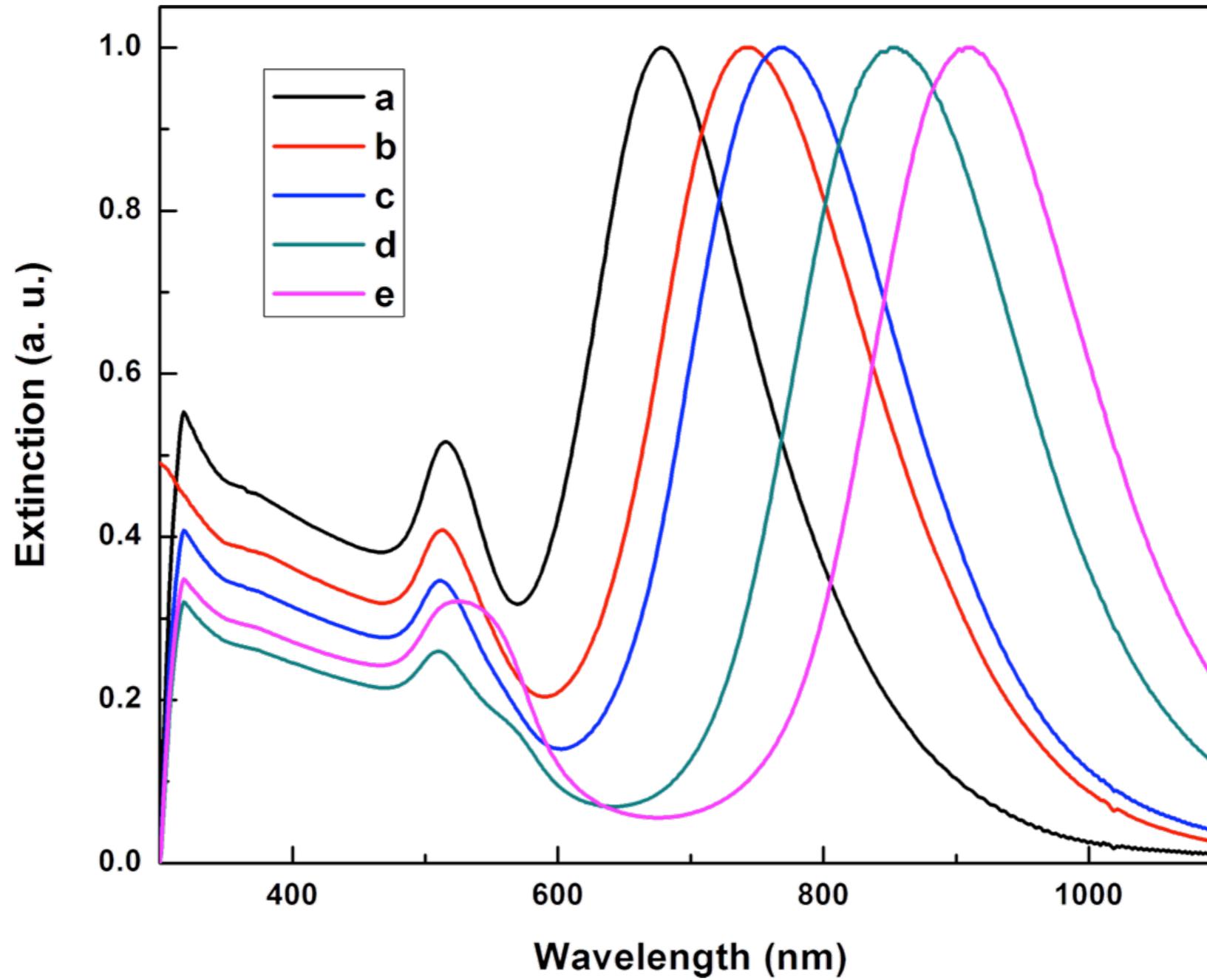
全部、金です。
ナノ粒子です。
粒子の形が少しずつ違ってきます。

金ナノ粒子の電子顕微鏡写真

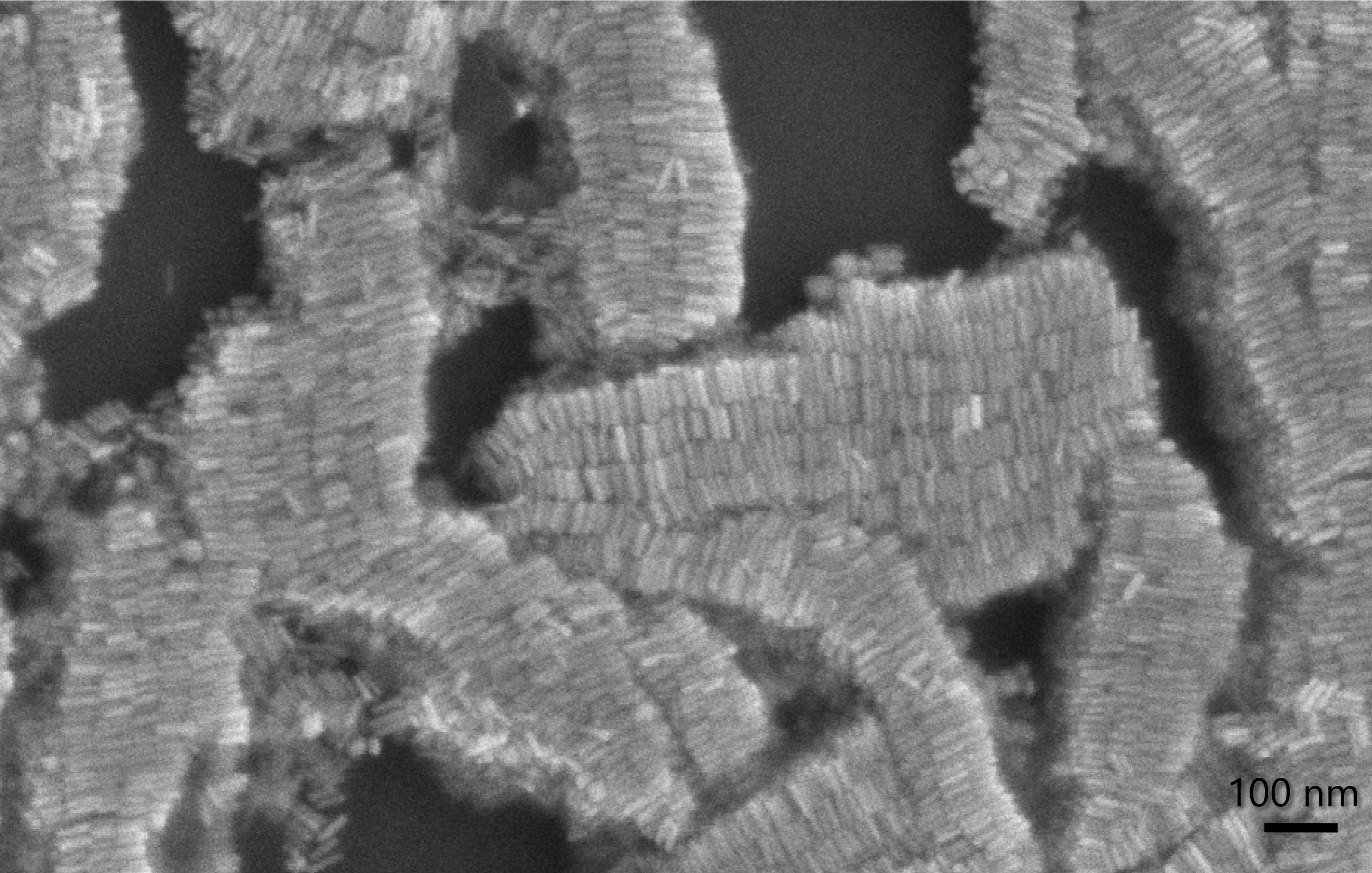
ナノロッド。アスペクト比（長さ／太さ）によって色が変わる。



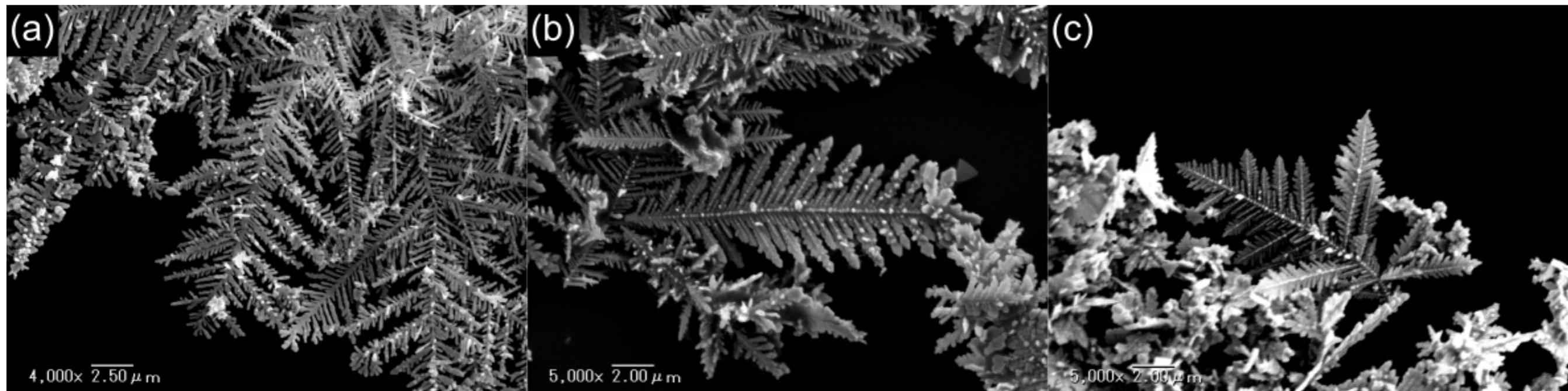
金ナノロッドの吸収スペクトル



金ナノロッド粒子の3次元積層構造の自己組織化



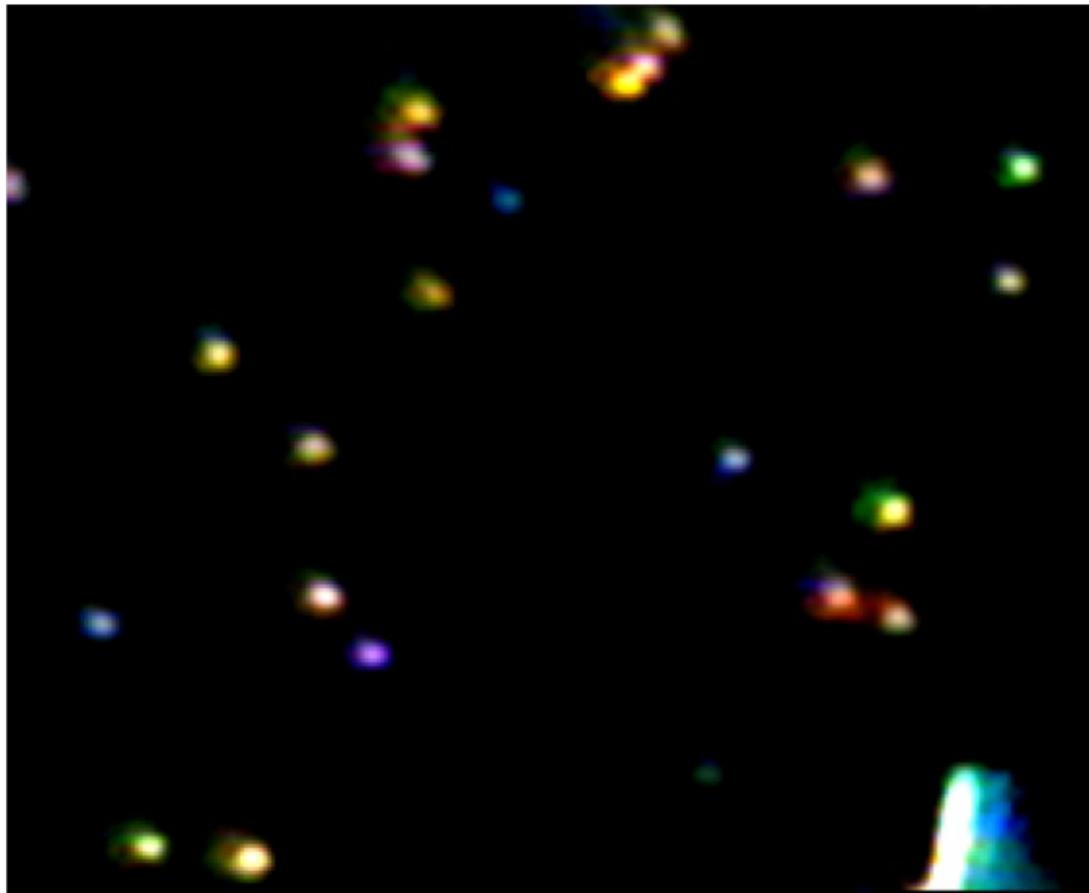
樹状結晶（デンドライト）



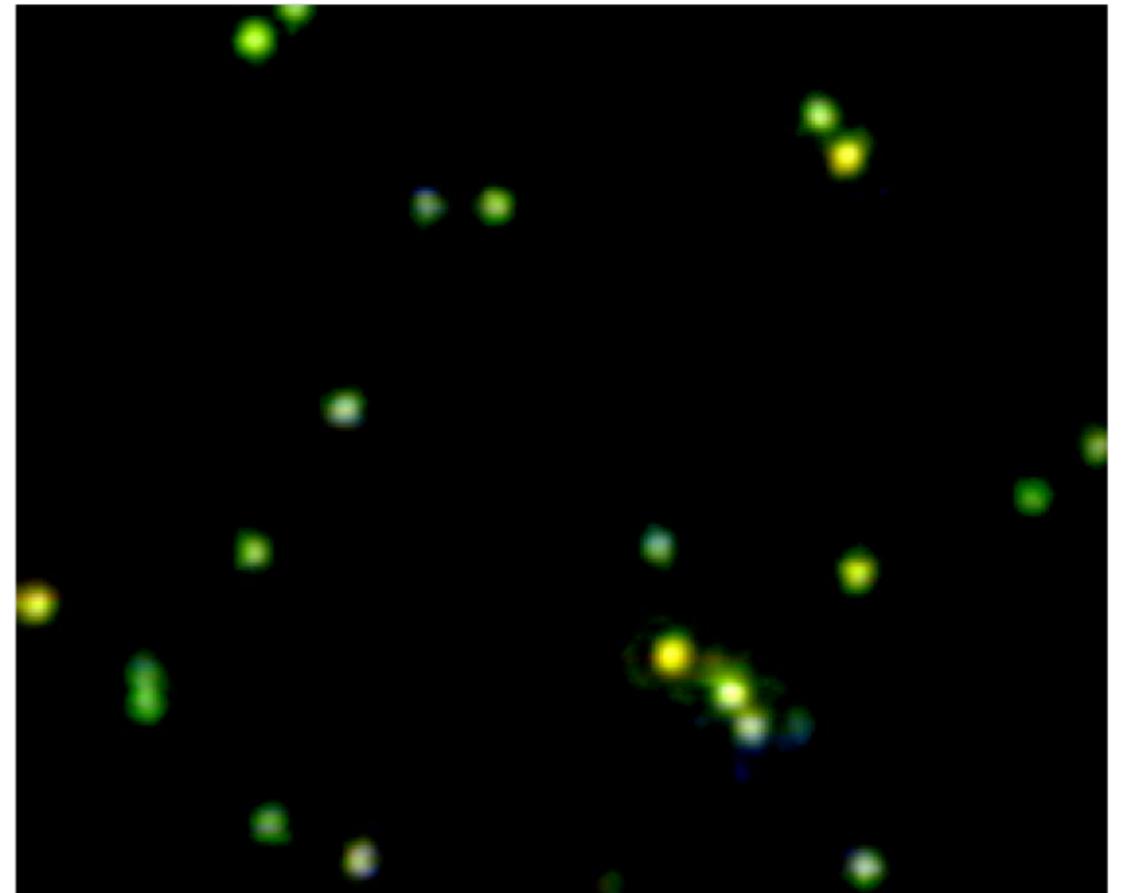
どんな色??

共鳴した光は、金属ナノ粒子の表面に、局所的に強い光電場を形成します。

暗視野顕微鏡で見た銀ナノ粒子



様々なサイズ・形状を含むナノ粒子



均一なサイズ・形状のナノ粒子

局所プラズモンによる電場増強

→ 周辺分子の蛍光やラマン散乱を増強

SERS

Laser: enhanced

Fluorescence /

Raman signals: enhanced

~10¹⁴倍

Electrical field
localized

~10 nm

particle

molecules

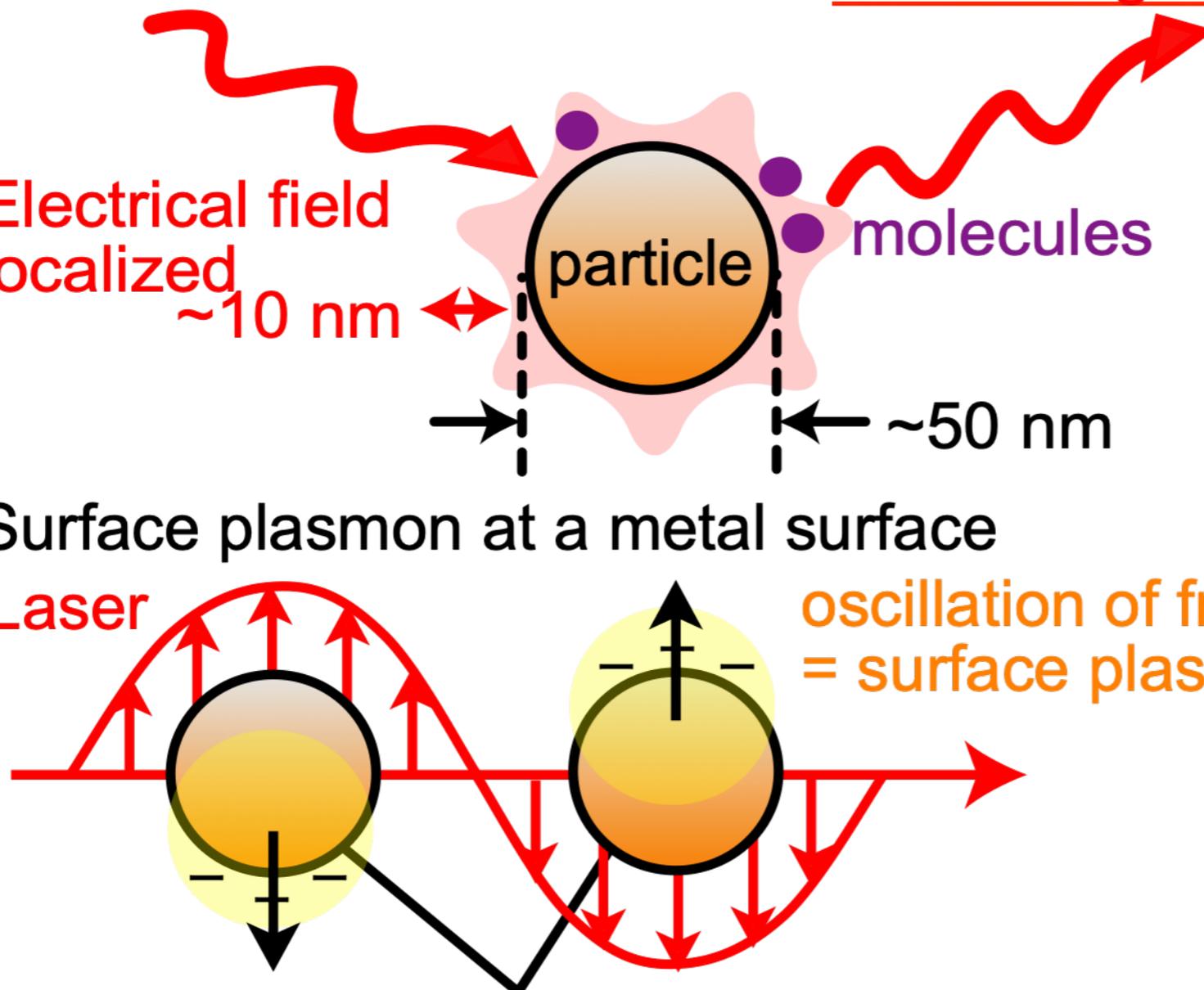
~50 nm

Surface plasmon at a metal surface

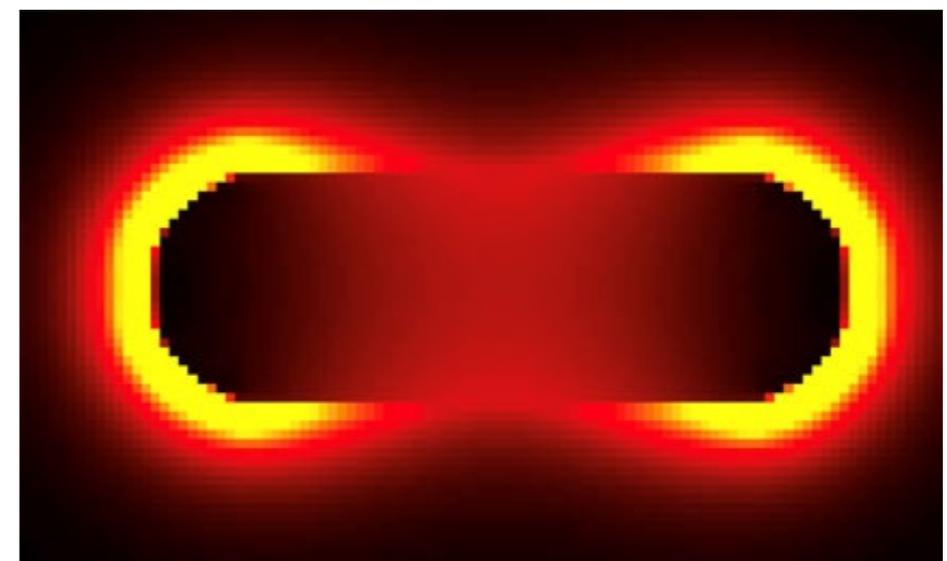
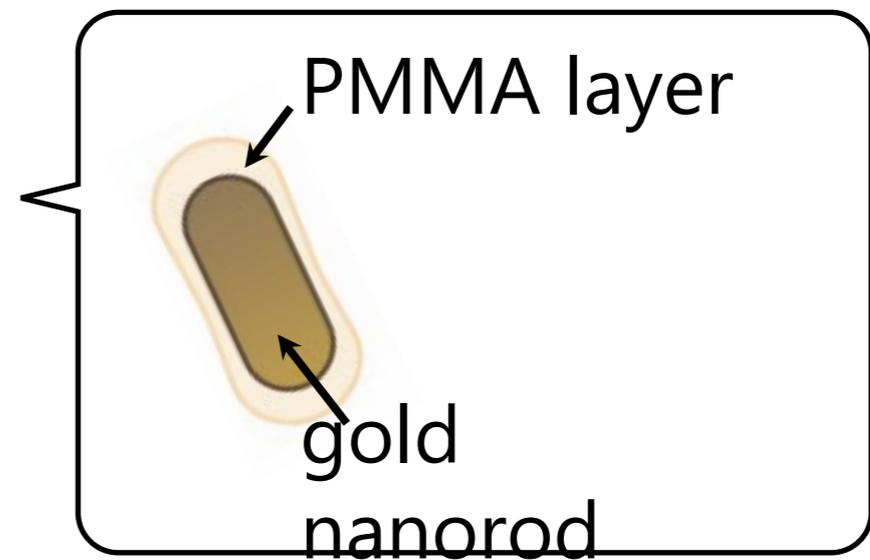
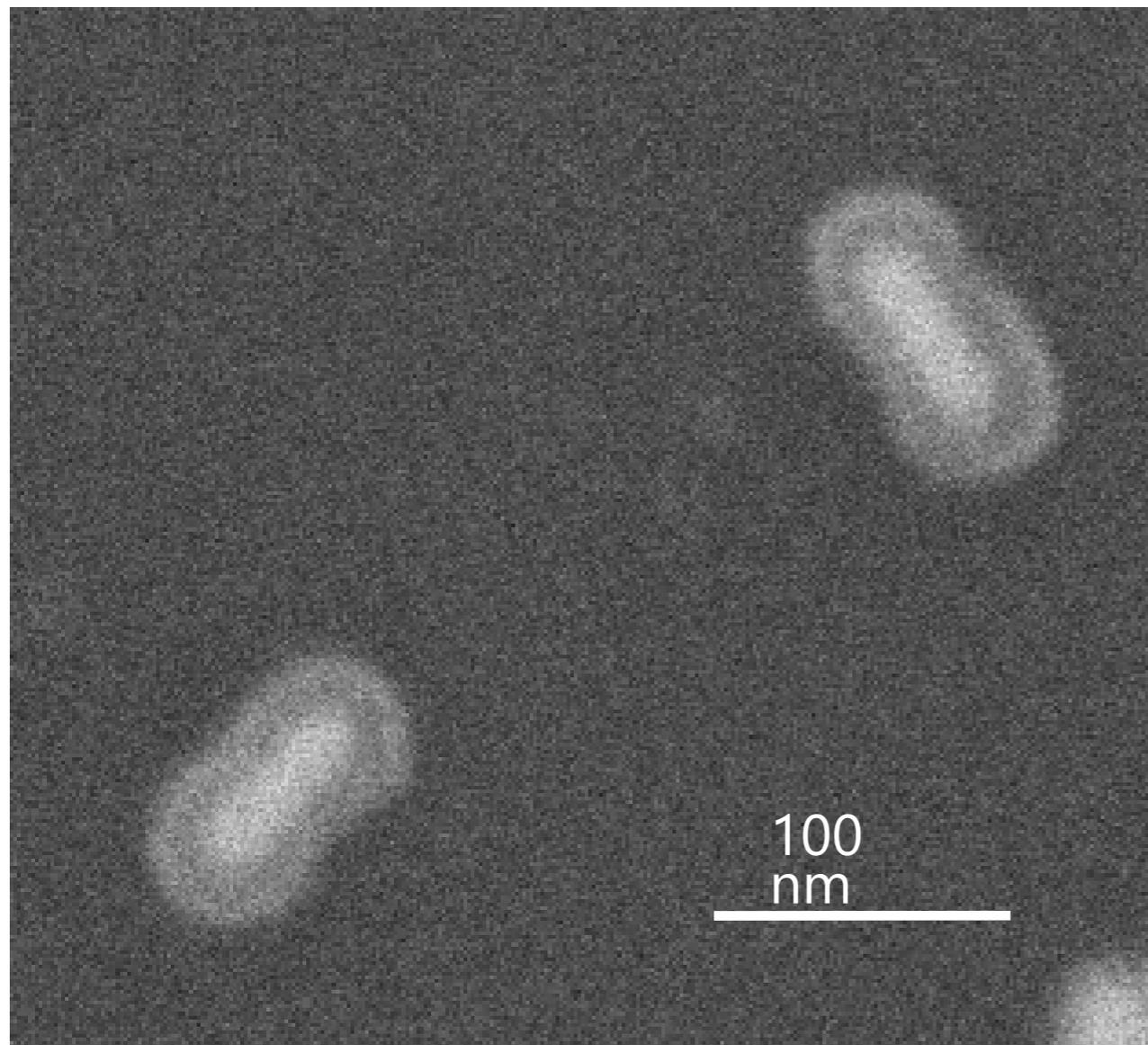
Laser

oscillation of free electrons
= surface plasmon

Metal nanoparticles



局所プラズモンによる光硬化性樹脂 (methyl methacrylate) の重合

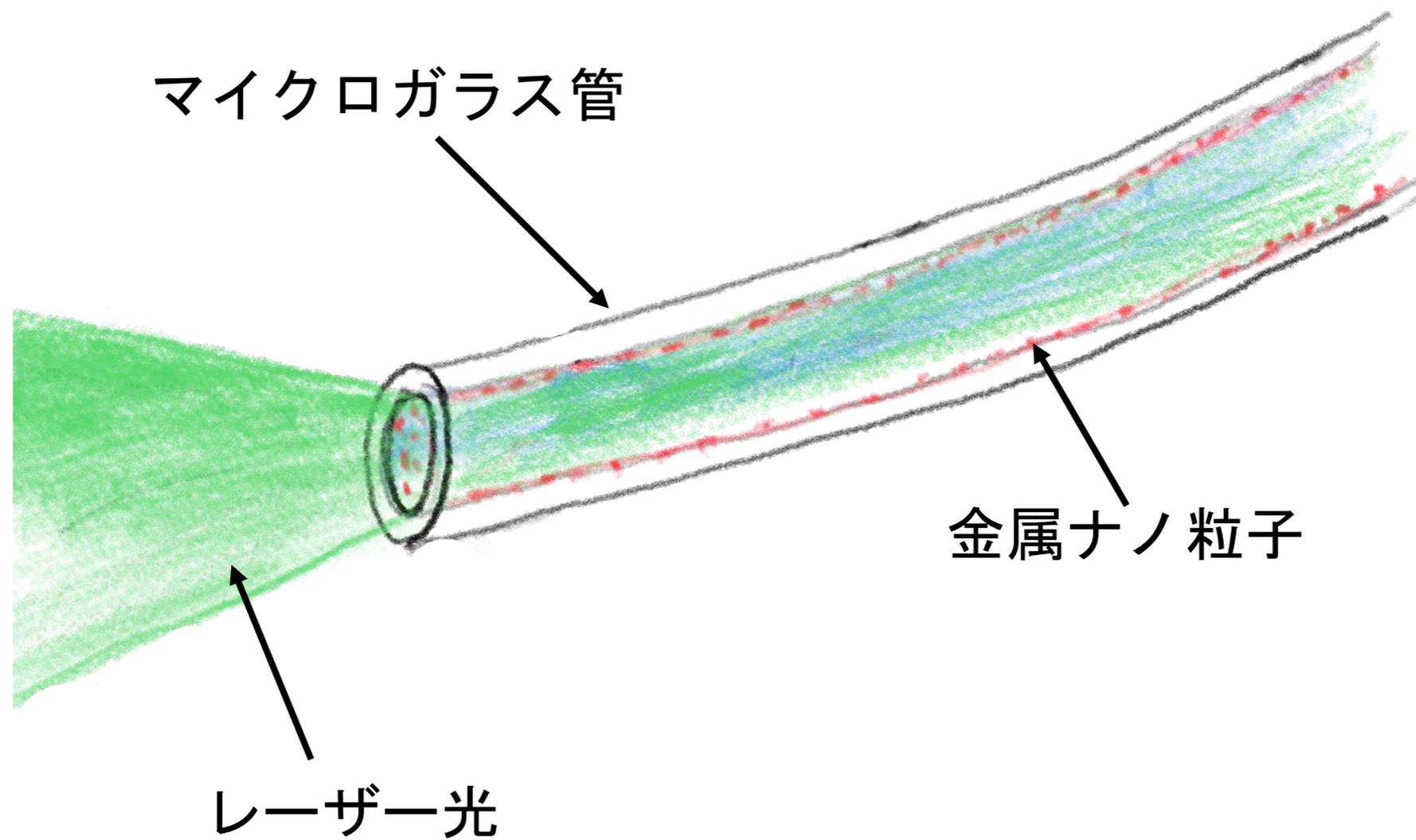


Laser intensity: 1.5
GW/cm²

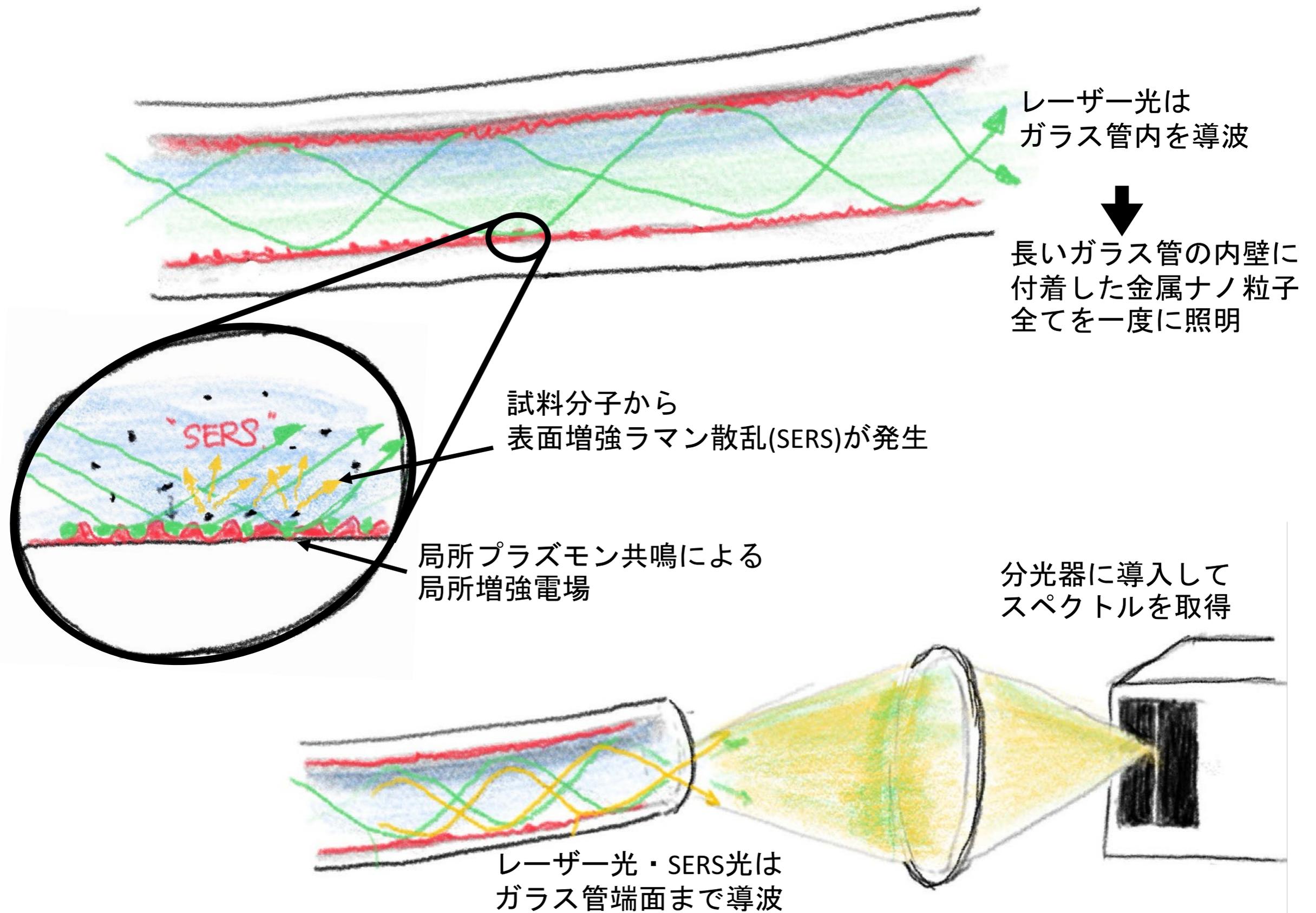
local plasmon field calculated
by FDTD method.

K. Masui et al., Opt. Express, 19(23), 22786-22796 (2011).

中空マイクロガラス管を使った高感度ラマン分光分析法

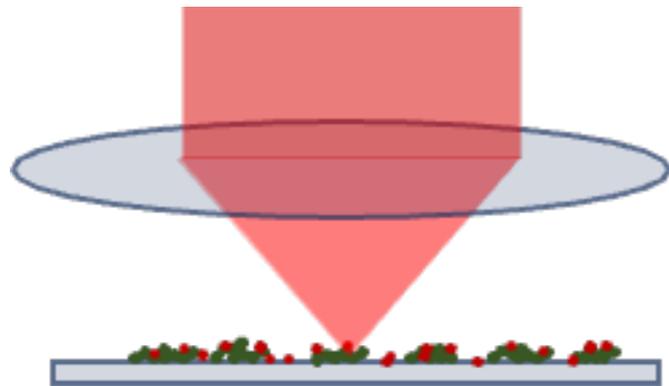


中空マイクロガラス管を使った高感度ラマン分光分析法

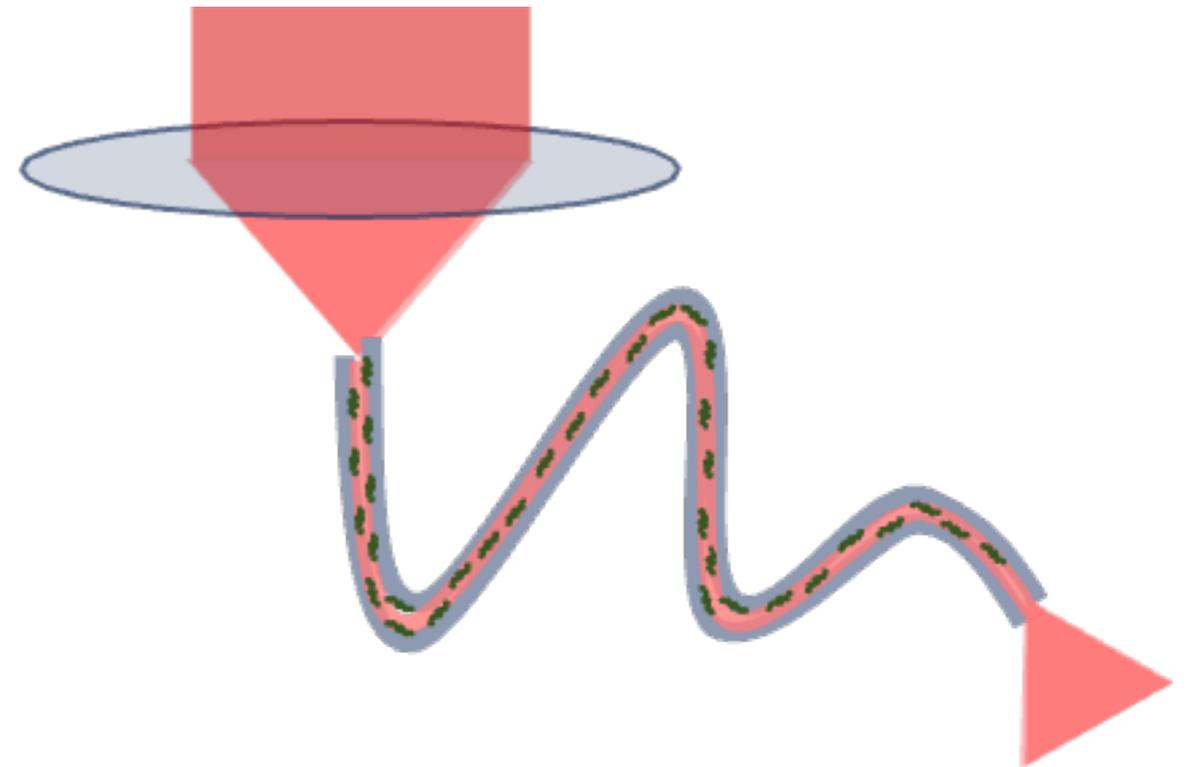


中空マイクロガラス管SERSチップの特長

平面のSERS基板の場合



中空マイクロガラス管SERS
チップの場合



ガラス管を長くすることで、一度に局所プラズモン照明される試料の体積を増やす。発生したSERS光をガラス管内部に閉じ込めたままガラス管の先端まで導波する。

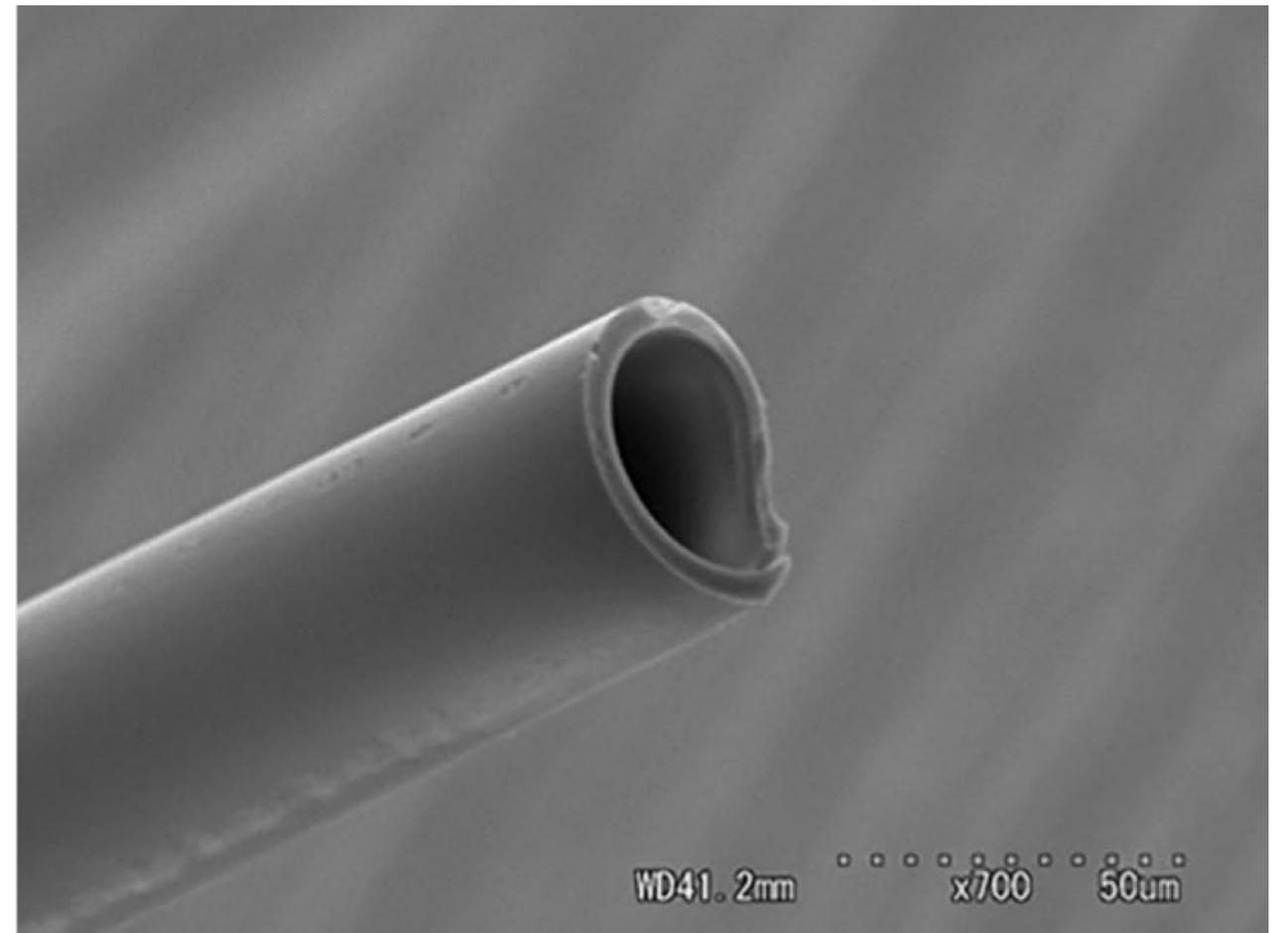
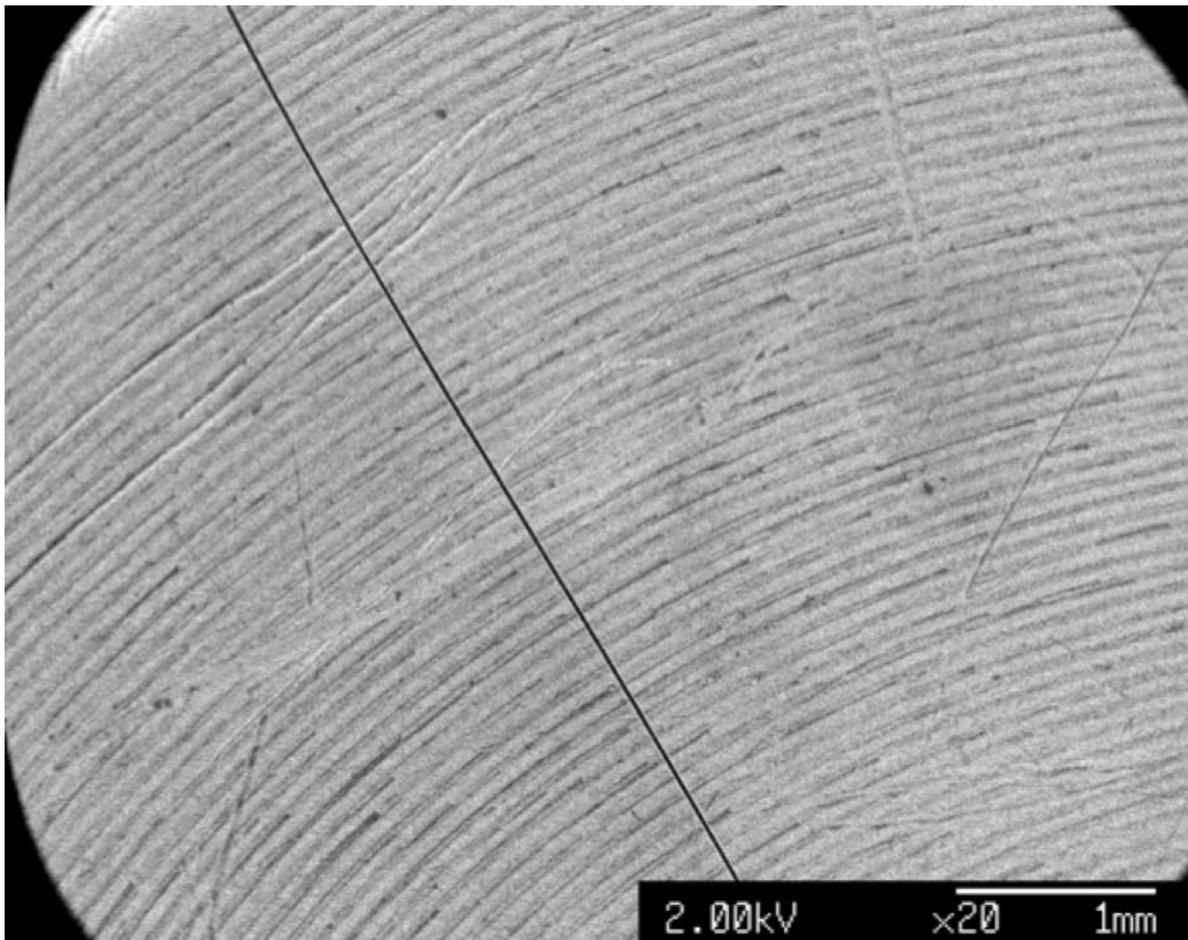


より低濃度の試料を高感度に検出できる。

中空マイクロガラス管



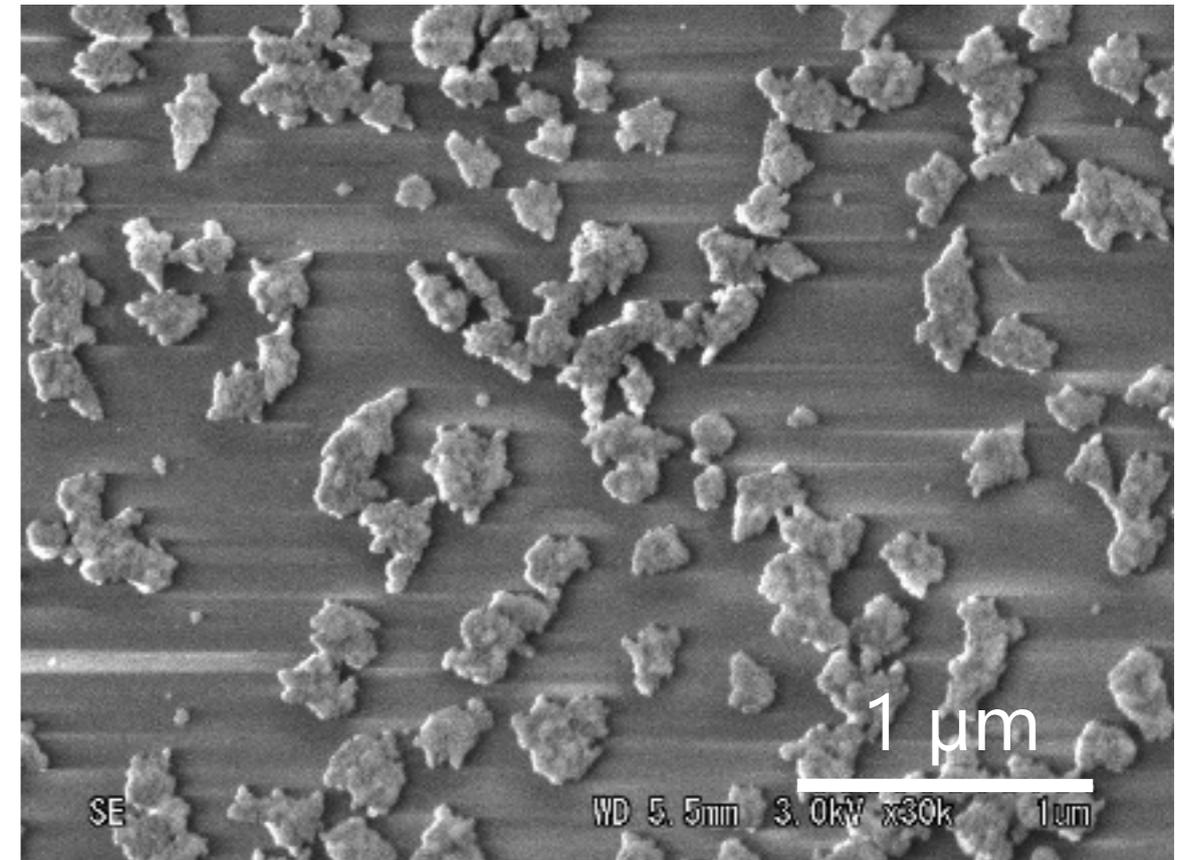
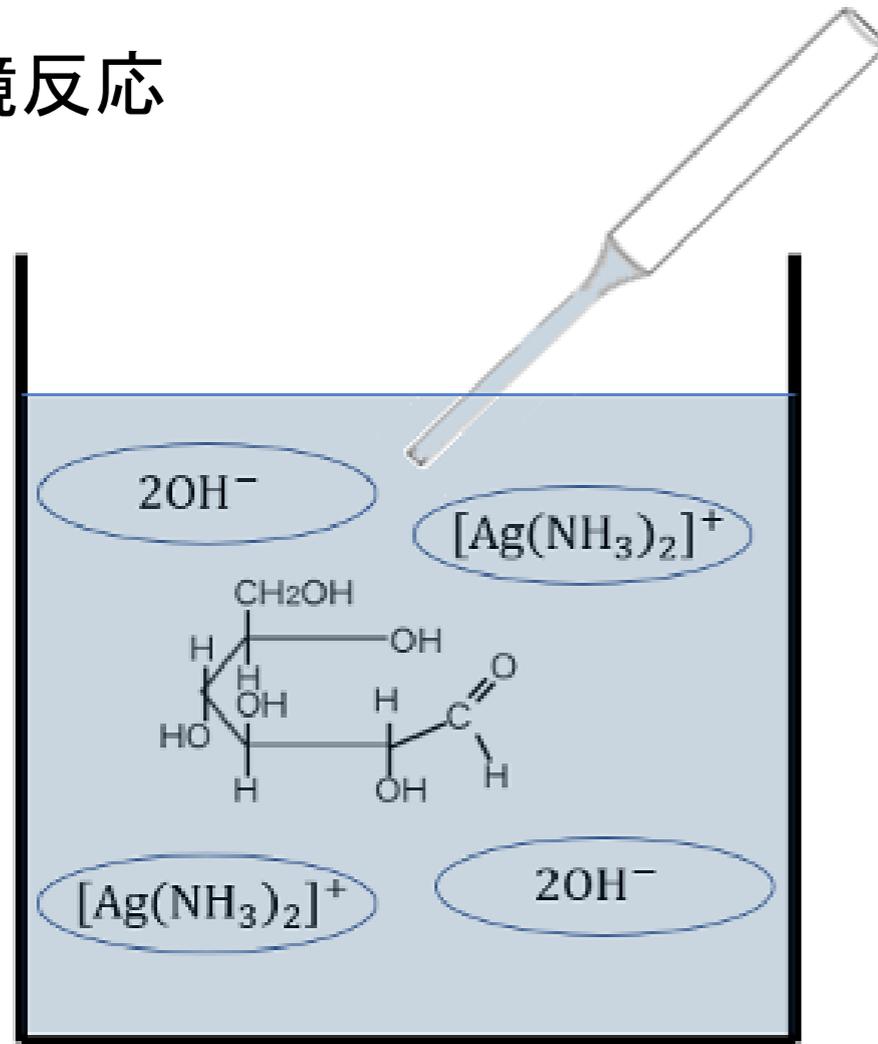
電子顕微鏡写真



外径 : 30 μm
内径 : 25 μm
長さ : 10 ~ 30 mm

中空マイクロガラス管の内壁だけを銀ナノ粒子で修飾する

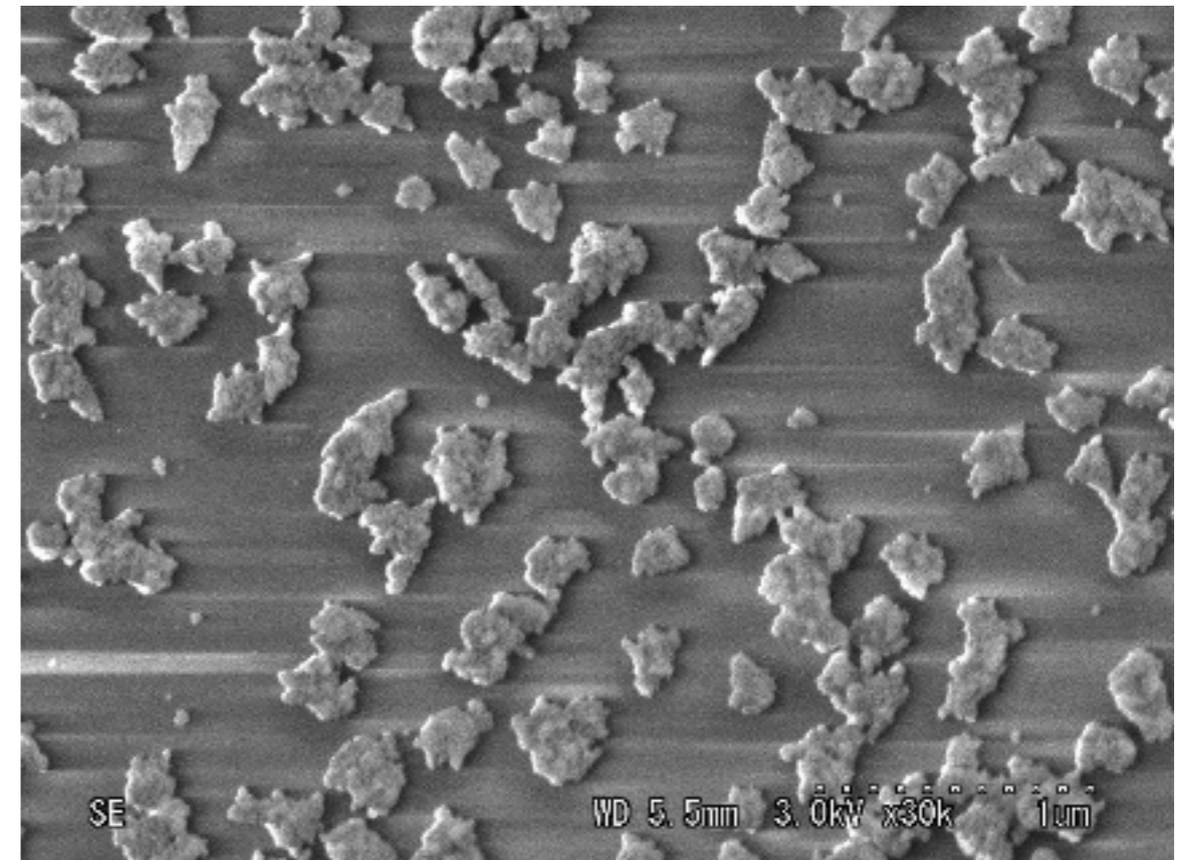
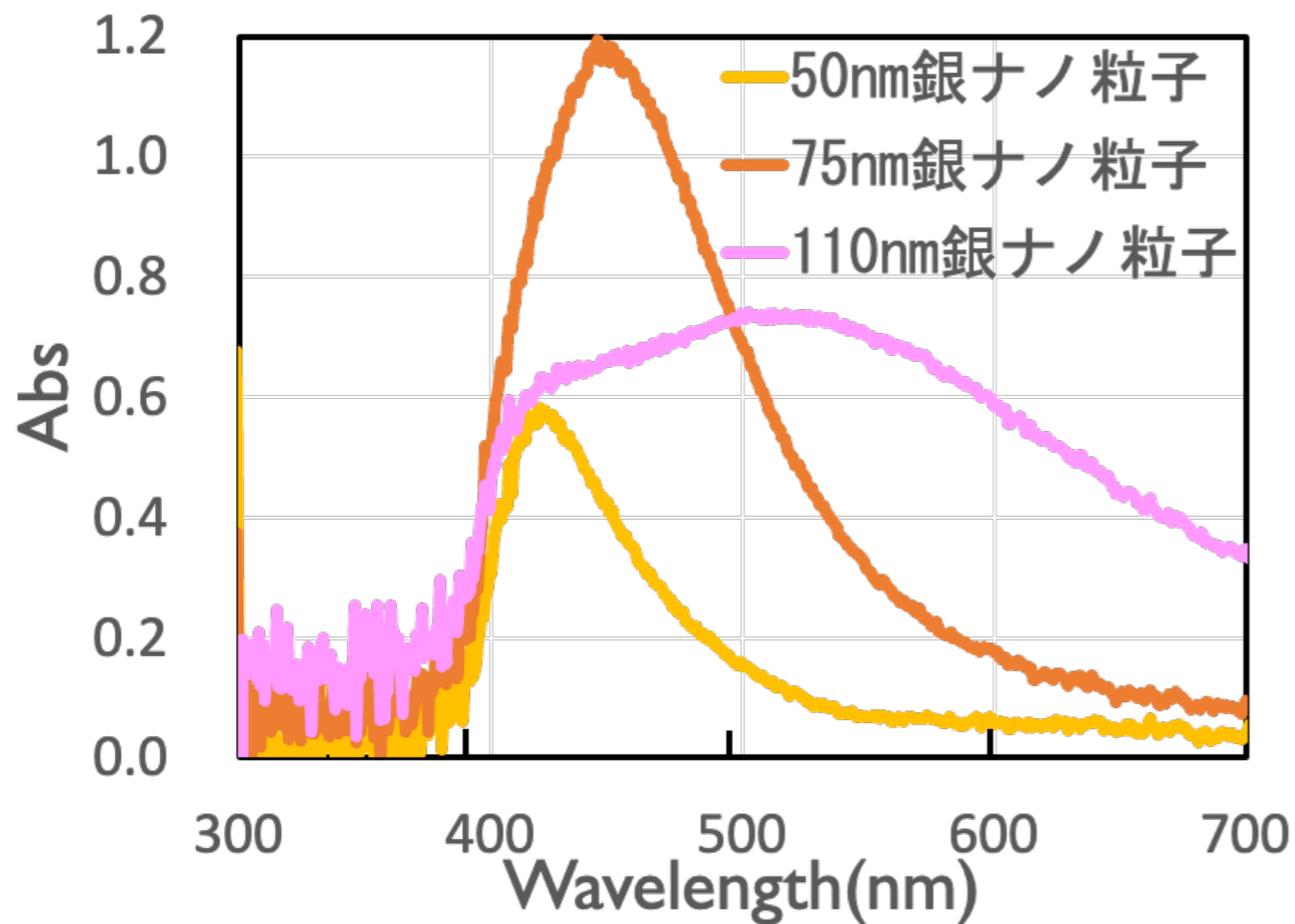
銀鏡反応



硝酸銀 + アンモニア → ジアンミン銀(I)イオン
グルコースを加えて還元

直径10～100nmで
様々な粒子が形成
微粒子の凝集体に見える

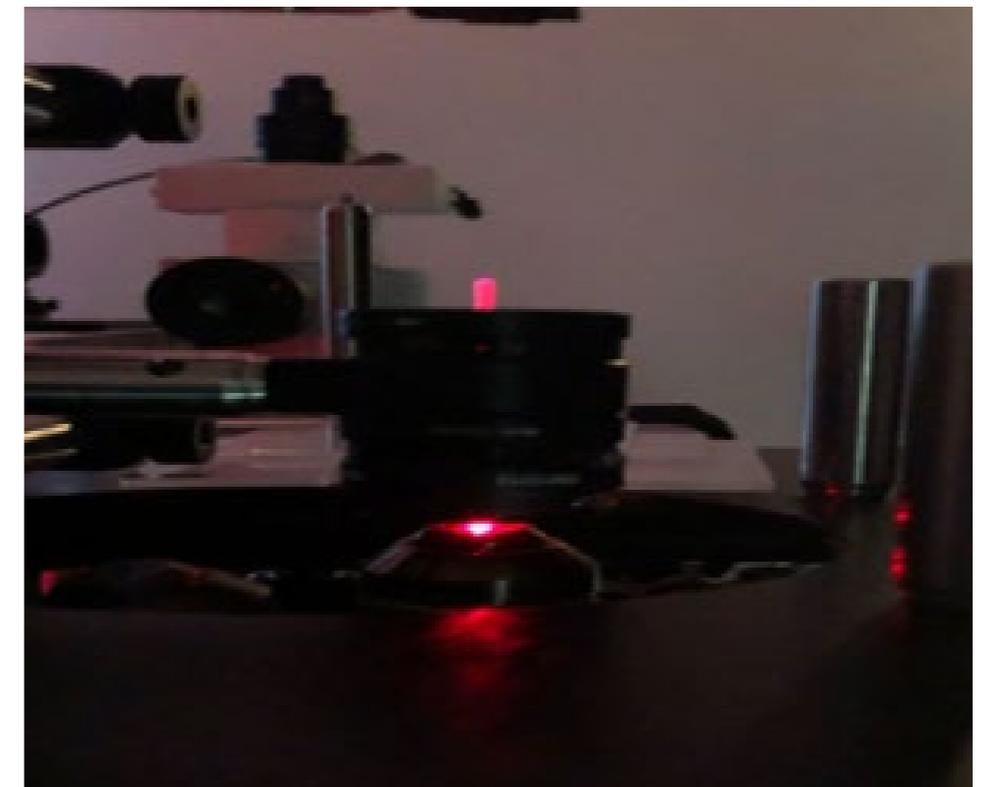
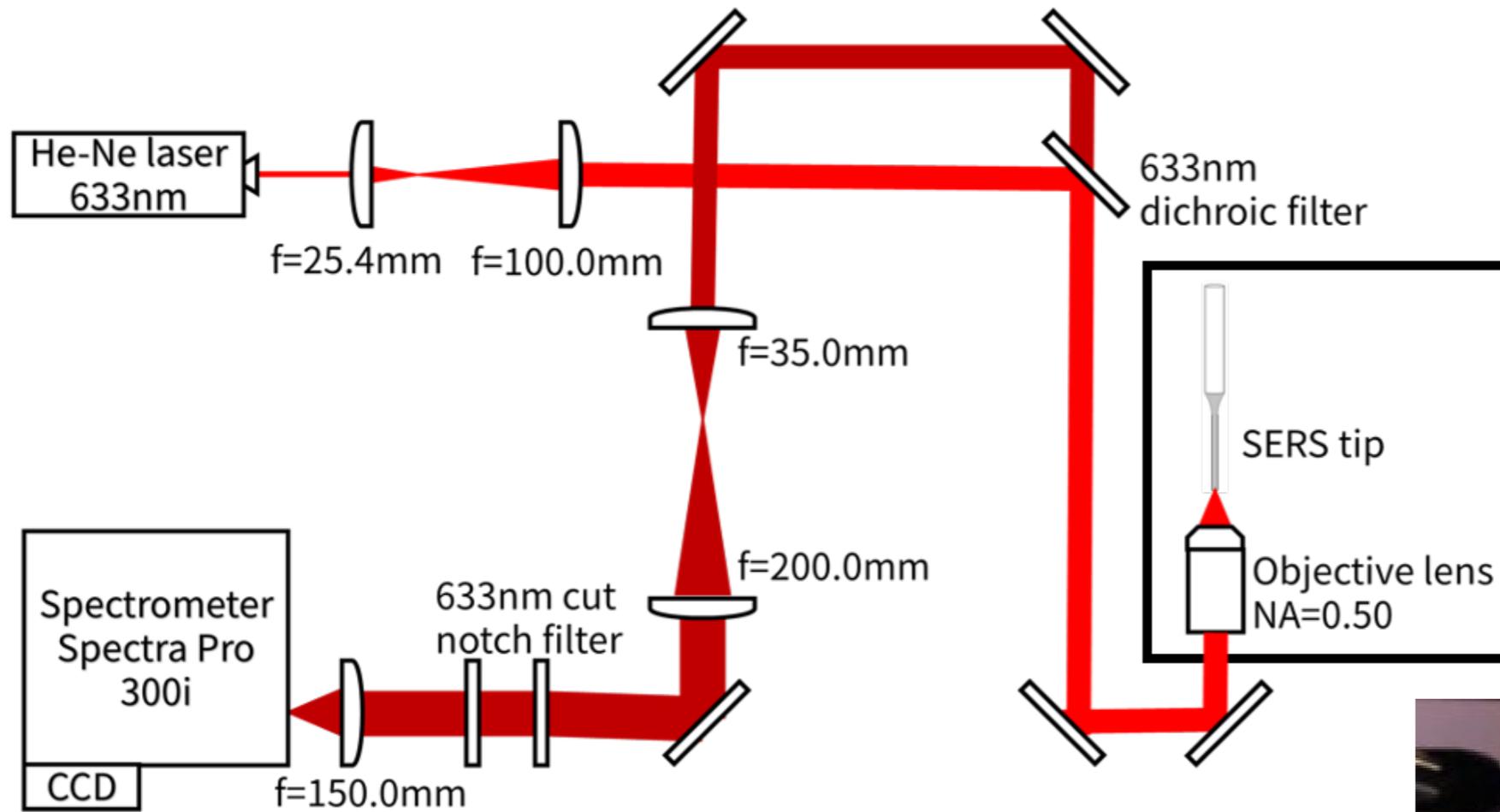
銀ナノ粒子のサイズと共鳴波長の関係



直径10～100nmで
様々な粒子が形成
微粒子の凝集体に見える

400nm ～ 900nmで自由に励起波長を選択できます。

中空マイクロガラス管SERS分光の光学系

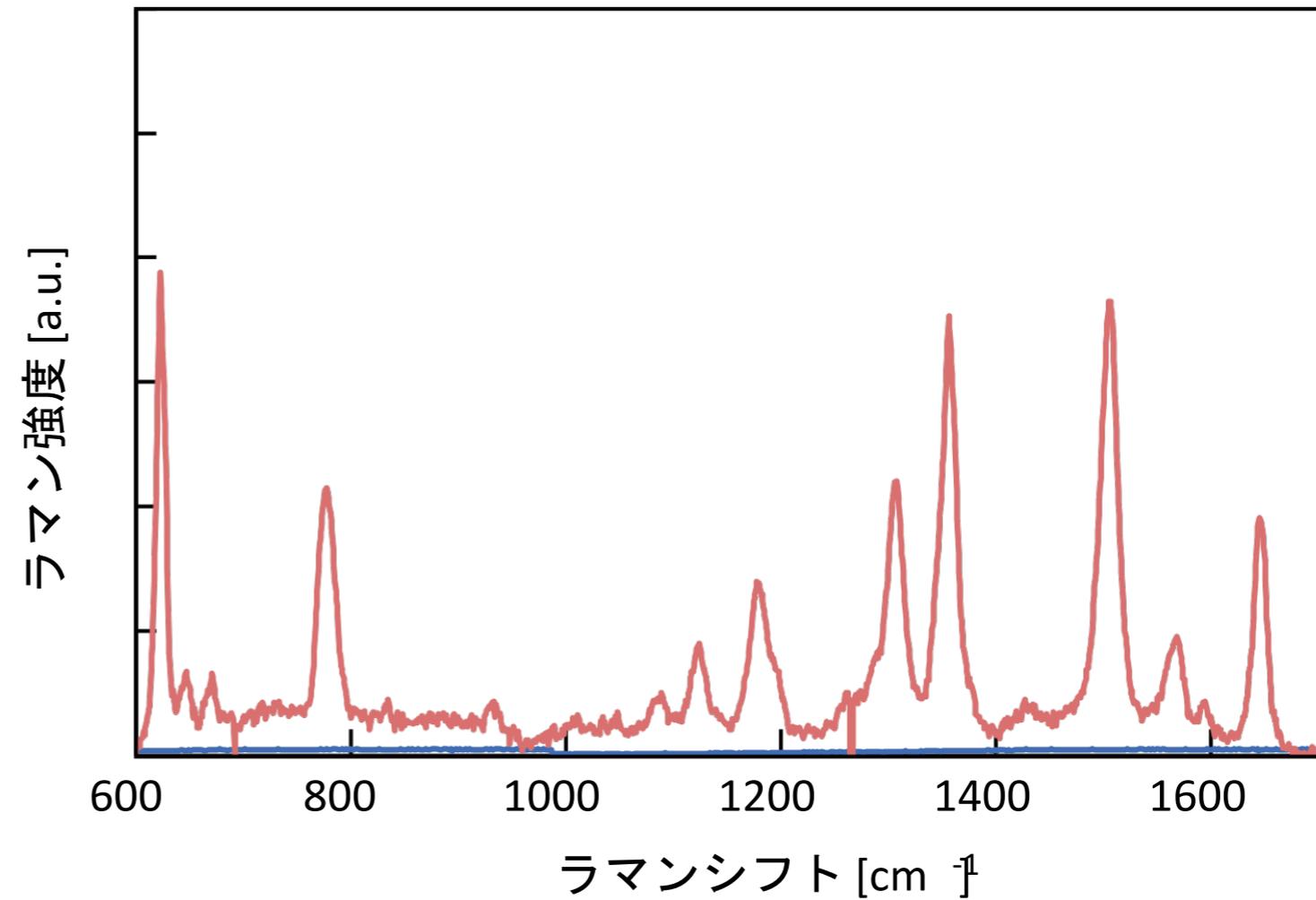
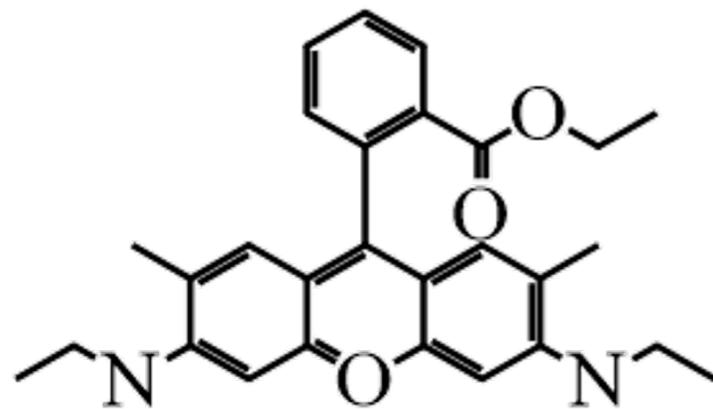
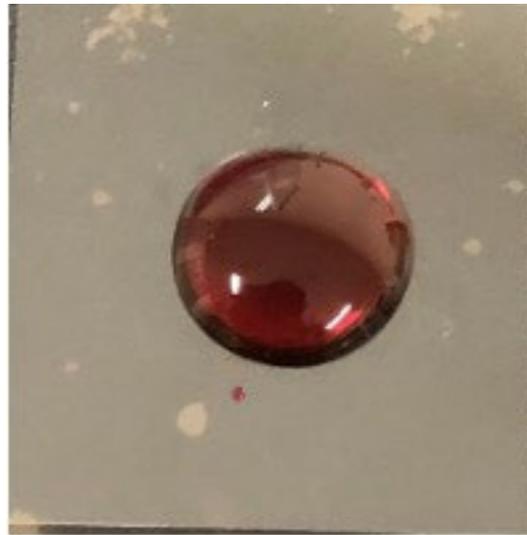


ガラス管にレーザー光を
導入しているところ

ローダミン6Gのラマンスペクトル

ローダミン6G
50×10⁻⁶ mol/L

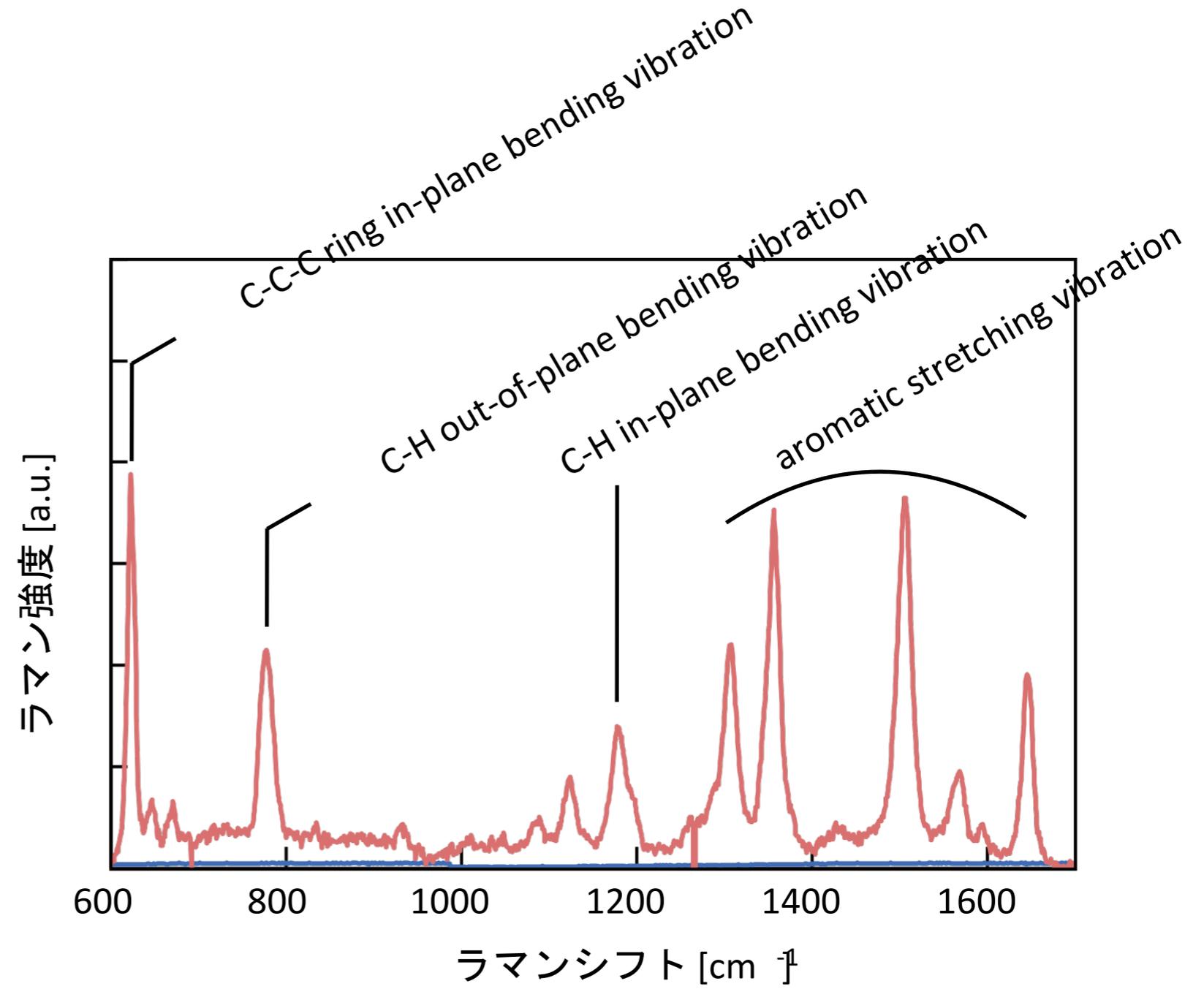
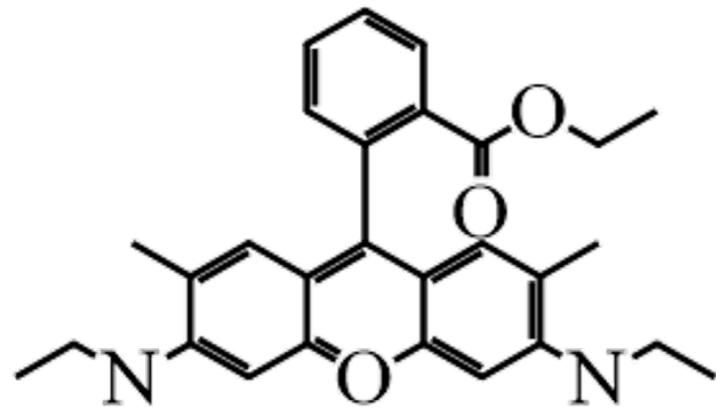
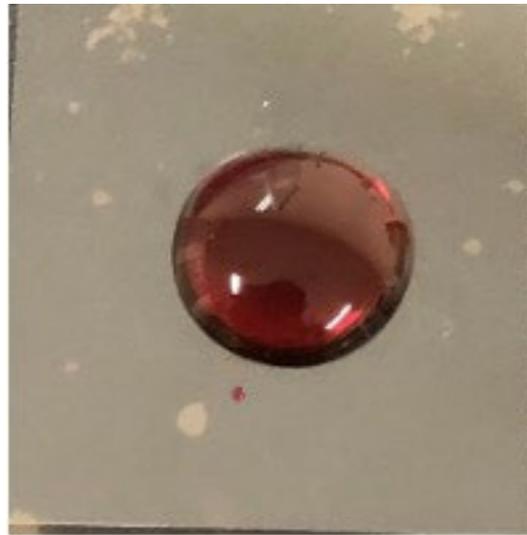
— 中空マイクロガラス管
— 平面のSERS基板



測定に必要な試料の体積 : 3 nL (3×10⁻⁹ l)

ローダミン6Gのラマンスペクトル

ローダミン6G
50×10⁻³ mol/L



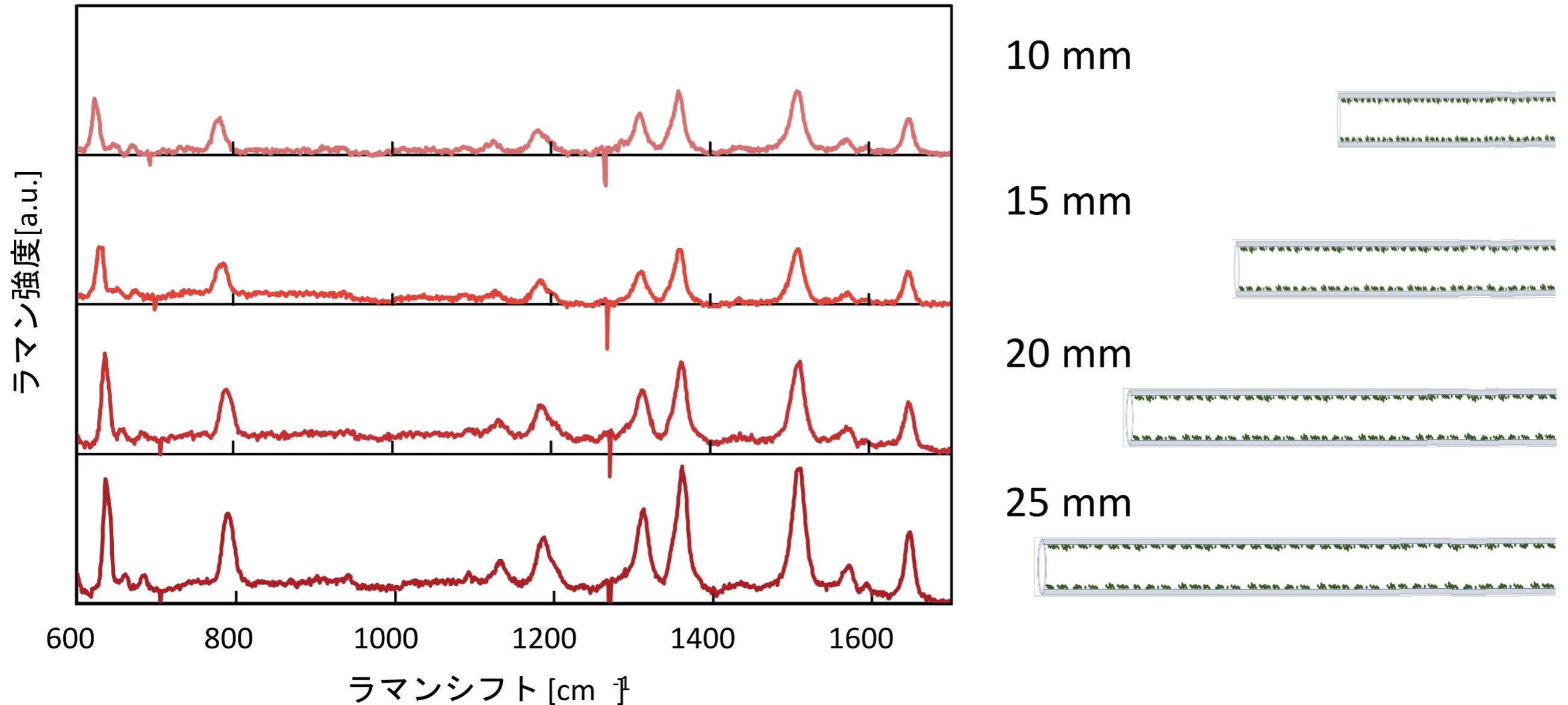
測定に必要な試料の体積 : 3 nL (3×10⁻⁹ ℓ)

ガラス管を長くすれば検出感度が上がる

ローダミン6G
50×10⁻³ mol/L

ガラス管内径：20μm

レーザー光強度：30mW、照射時間：10sec

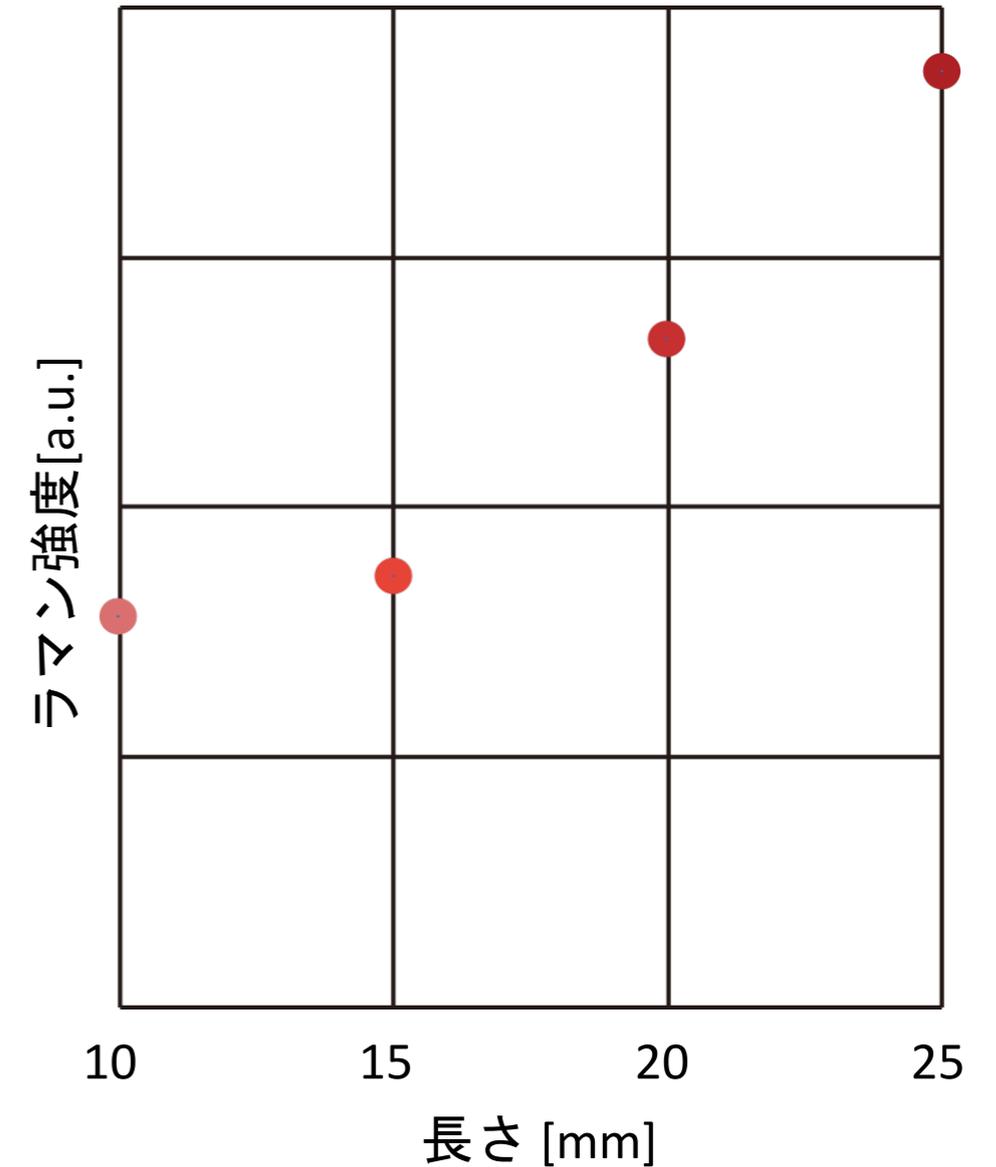
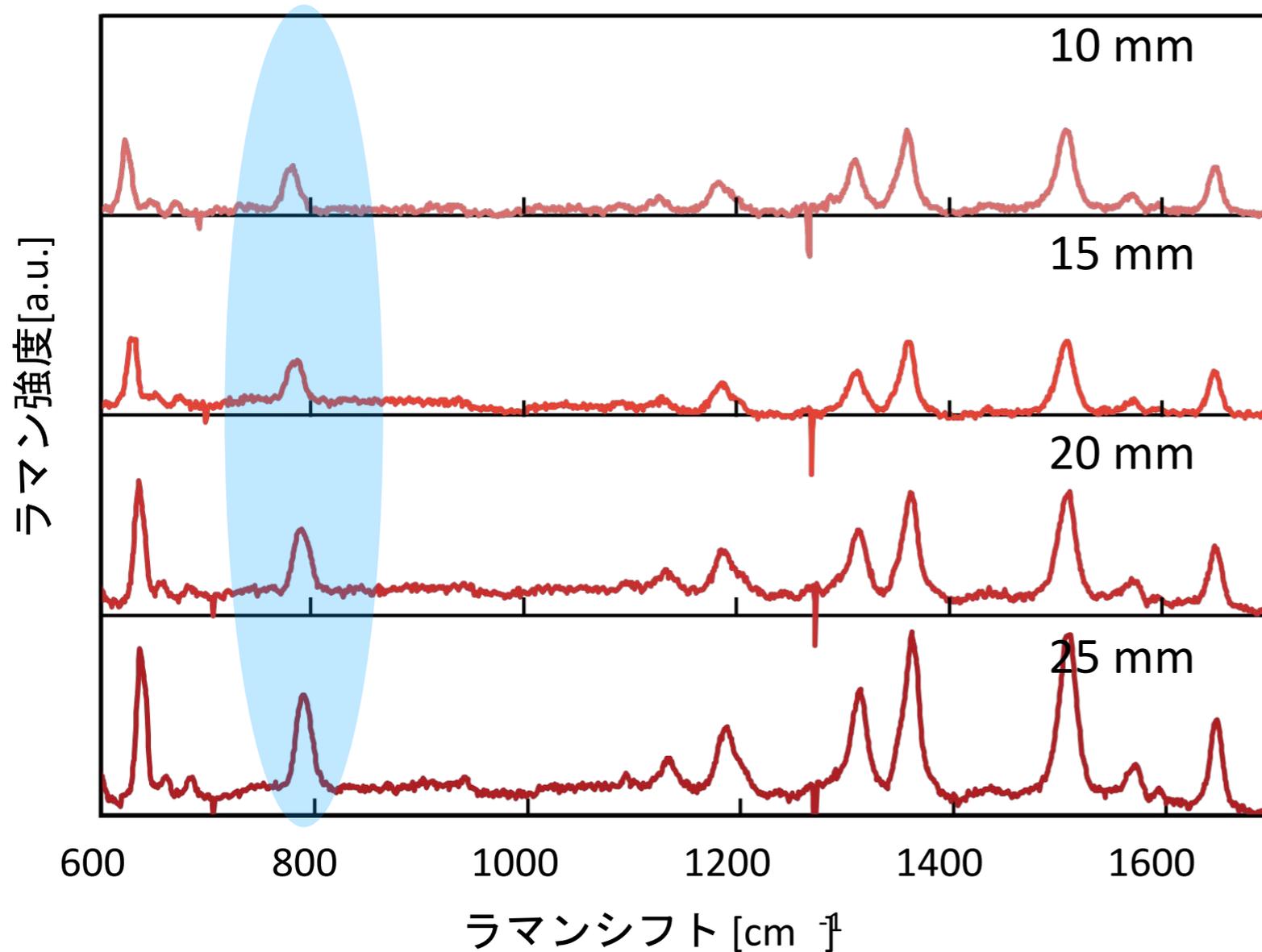


ガラス管を長くすれば検出感度が上がる

ローダミン6 G
50×10⁻³ mol/L

ガラス管内径：20μm

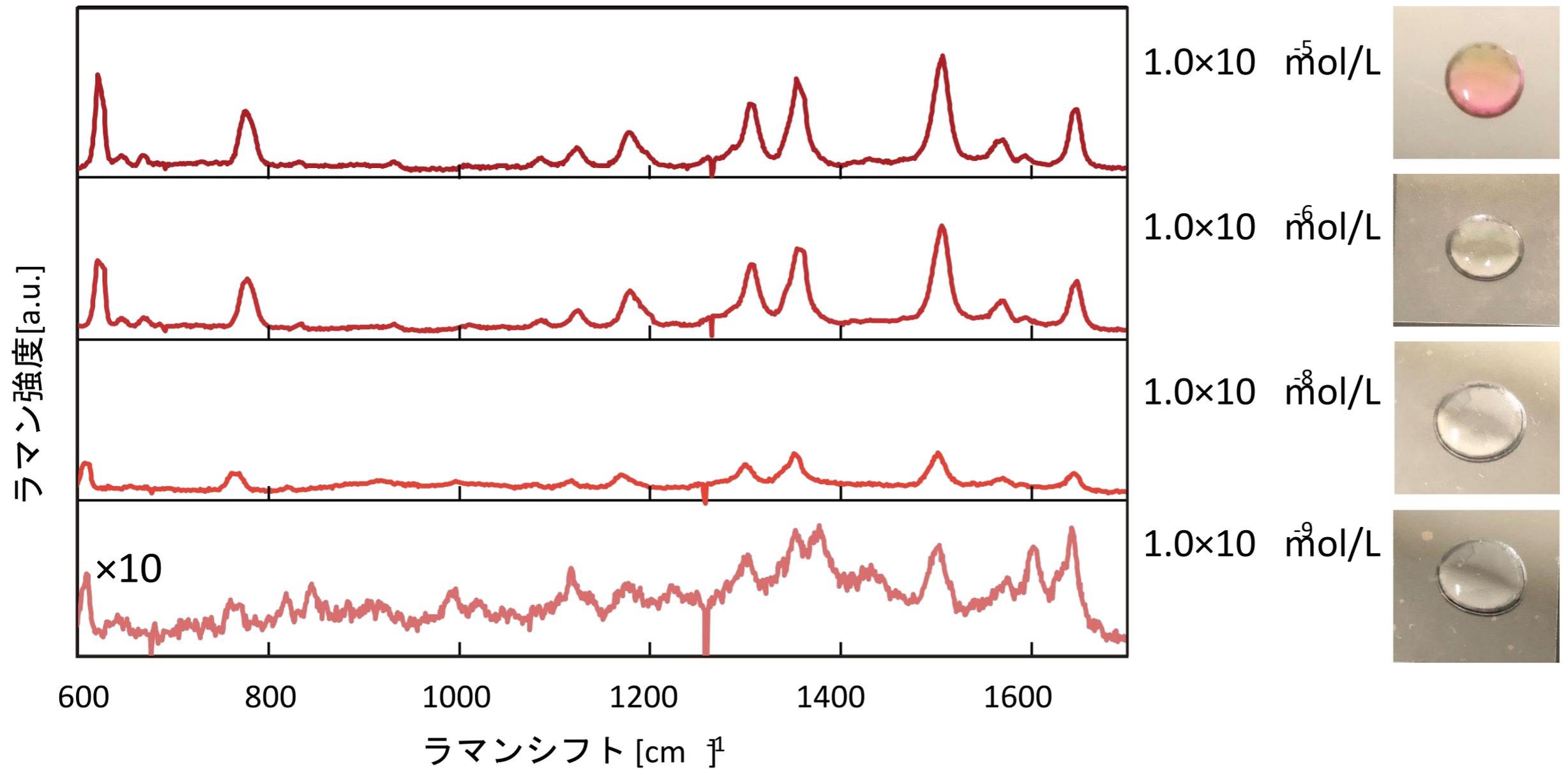
レーザー光強度：30mW、照射時間：10sec



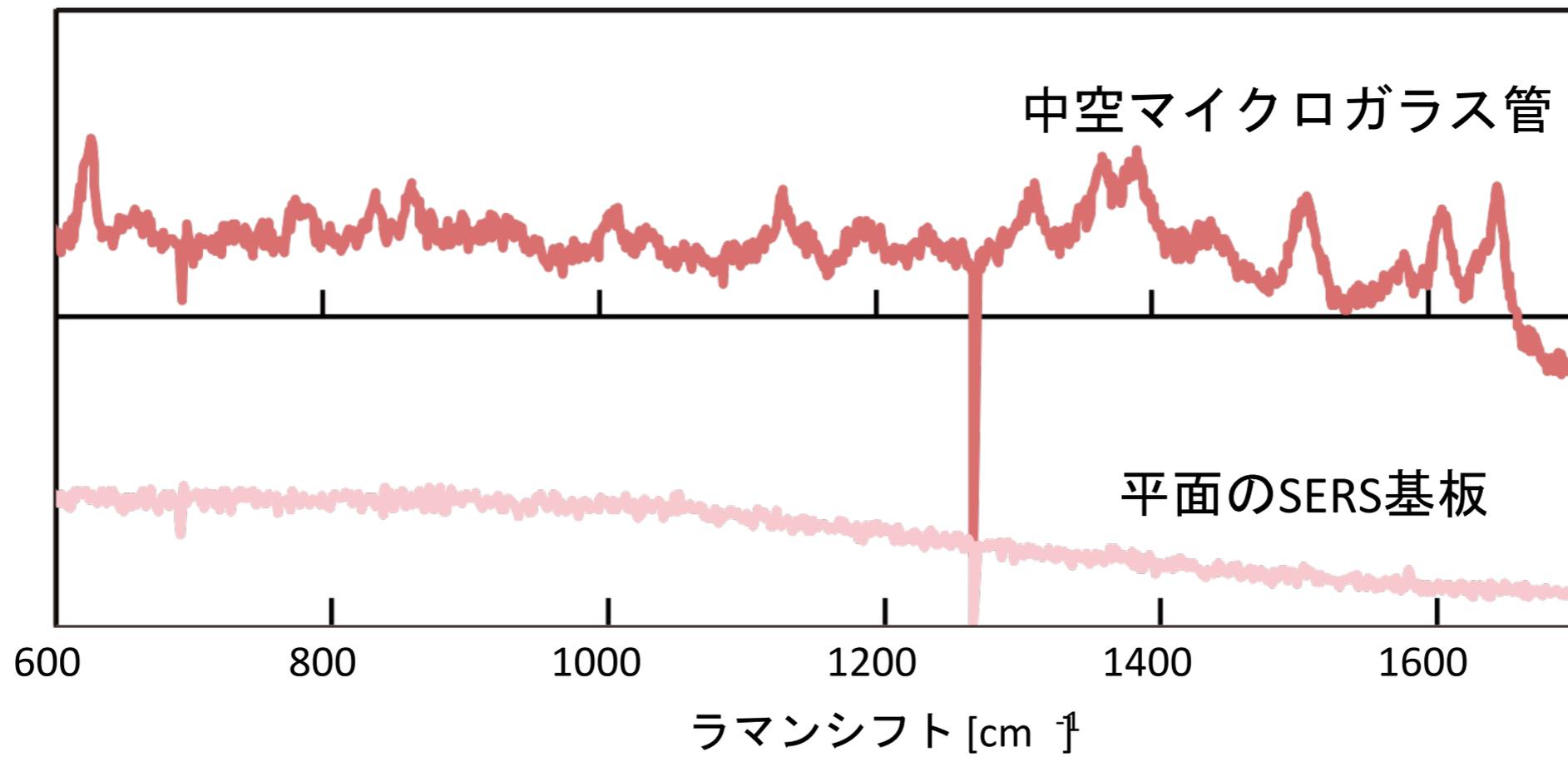
検出感度の検証

ガラス管内径：20 μ m、長さ：25mm

レーザー光強度：30mW、照射時間：10sec



中空マイクロガラス管SERSチップと平面SERS基板との比較



本技術の特長

- 必要な試料の体積はごくわずか : 数nL (1×10^{-9} L) 水一滴の1/10,000程度
- 高い検出感度 : 数nmol/L (1×10^{-9} mol/L)
- 非常にシンプルな光学系 : 光ファイバーの技術をそのまま転用可
- 広い励起波長 : 400 ~ 900 nm
- ガラス管を長くするのも簡単
- 長くすればするほど、信号強度（感度）が上がります
- 樹状結晶を用いると、感度がさらに向上します。(Phys. Stat. Solidi A 220, 2300085 (2023).)

想定される用途

- 食品、薬、化粧品などに含まれる薬物、毒物、農薬などの分子検出・分析
- 血液、唾液、尿など生体試料の分析による医療・診断の応用
- 下水、空気中の蒸気などの分析による環境チェック

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : ラマン装置、キャピラリーチューブ、及び
キャピラリーチューブの作製方法
- 出願番号 : 特願2023-172329
- 出願人 : 電気通信大学
- 発明者 : 庄司 暁、武安伸幸

お問い合わせ先

国立大学法人電気通信大学

産学官連携センター

産学官連携ワンストップサービス

TEL 042-443-5871

FAX 042-443-5725

E-mail onestop@sangaku.uec.ac.jp