

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：32606

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13628

研究課題名(和文) 反応中間体の単分子検出ラマン分光測定を試み

研究課題名(英文) Attempt for detecting reaction intermediate with a low concentration by Raman spectroscopy

研究代表者

岩田 耕一 (Iwata, Koichi)

学習院大学・理学部・教授

研究者番号：90232678

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：低濃度の短寿命過渡分子種のラマンスペクトルを時間分解測定することに成功した。メタノール溶液中のtrans-4-ヒドロキシスチルベンを光励起して、生成した電子励起状態におけるtrans-4-ヒドロキシスチルベンの時間分解ラマンスペクトルを銀コロイドの存在下で測定した。銀コロイドを添加すると、電子励起状態のtrans-4-ヒドロキシスチルベンに由来するラマンバンドの強度が銀コロイドのないときに比べて約2倍増大した。表面増強効果を利用したピコ秒時間分解ラマン分光測定の高感度化が実現可能なことを示すことができた。

研究成果の概要(英文)：We try to observe time-resolved Raman spectra of chemical reaction intermediates having a low concentration. We photoexcited trans-4-hydroxystilbene in methanol and recorded its time-resolved Raman spectra with the presence of silver colloids. The intensity of the Raman bands of trans-4-hydroxystilbene in the electronically excited state is increased approximately by a factor of two compared with the intensity of the Raman bands measured without the silver colloids. We have demonstrated that the detection of a chemical reaction intermediate by time-resolved Raman spectroscopy with surface enhancement is possible.

研究分野：分光物理化学

キーワード：ラマン分光法 反応中間体 時間分解測定

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、ピコ秒時間分解ラマン分光法の方法論の開発に20年以上関わってきた。この間に、高繰り返しレーザーシステムやフーリエ変換限界パルスを採用した時間分解ラマン分光法や近赤外領域でのサブピコ秒マルチプレックス非線形ラマン分光法など、世界に先駆けた測定法を開発してきた。一方、ラマン分光学のコミュニティの一員としてナノテクノロジーの活用による表面増強ラマン散乱 (Surface Enhanced Raman Scattering SERS) を利用したラマン分光法の飛躍的発展を目にしてきた。最近では、表面増強ラマン散乱の測定感度を単分子検出が可能な水準にまで増大できるという報告も行われており、その当否についての議論が現在も続いている。強度をよく再現できる表面増強ラマン散乱測定法の開発が精力的に進められている。超解像顕微鏡の一種で金属探針にラマン測定用の励起光を照射する「先端増強ラマン分光法 (TERS)」では、核酸の塩基が判別できる水準に達しつつある。このような経緯の中で、研究代表者が熟知しているピコ秒時間分解ラマン分光法と表面増強ラマン分光法を結びつけることで、電子励起状態にある分子の超高感度検出が可能になるのではないかと着想するに至った。

電子励起状態にある分子は、しばしば化学反応を引き起こす。電子励起状態の分子は化学反応の中間体となり得るのである。化学反応中間体としての電子励起状態分子を対象とするピコ秒時間分解表面増強ラマン分光測定を実現できれば、研究代表者の知る限りでは世界で最初の例となる。

RRKM 理論に代表されるように、大多数の化学反応の理論では反応系の分子と遷移状態の分子を統計的に取り扱う。化学反応を議論する際に参照できる実験データも、統計集団を対象とする実験の結果である。しかし、化学反応の中間状態となり得る電子励起状態においてももしも単分子分光が実現すれば、化学反応の「反応障壁」を越えられる分子と越えられない分子の履歴をそれぞれ明らかにできる可能性が生じる。励起状態での単分子分光が実現すれば、短寿命分子種の高感度検出が新たな分光学を作り出せるのみでなく、統計的取り扱いとは異なる新たな取扱いで化学反応を理解するための実験結果を提供できるであろう。

電子励起状態を対象にした高感度のラマン分光法を開発することは、きわめて希薄な溶質分子を分析できることをも意味する。「ピコ秒時間分解表面増強ラマン分光法」が実現すれば、それは分析化学の見地からも重要な実験法となる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、次のとおりであった。

1. 表面増強ラマン分光法 (SERS) とピコ秒時間分解ラマン分光法を融合させた「ピコ

秒時間分解表面増強ラマン分光法」を新たに開発する。

2. この新たな分光法を利用して、電子励起状態での単分子ラマン分光測定を実現する。

本研究で開発をめざした「ピコ秒時間分解表面増強ラマン分光法」は、ピコ秒時間分解ラマン分光法と表面増強ラマン散乱 (SERS) を融合したものである。ピコ秒時間分解ラマン分光法では、ポンプ光パルスの照射によって対象分子を電子励起状態に光励起し、その励起状態での過渡吸収帯と一致した波長のプローブ光パルスで共鳴ラマンスペクトルを測定する。表面増強ラマン散乱法では、金や銀などの金属ナノ粒子の表面近傍に存在する対象分子のラマン散乱が、表面プラズモン共鳴および金属への CT 遷移への共鳴によって著しく増大することを利用する。

3. 研究の方法

表面増強ラマン散乱効果を利用してラマンスペクトルを測定するために、二種類の異なった金属表面によるラマン散乱強度の増強を試みた。まず、銀のナノ粒子をガラス板上に固定した表面増強ラマン散乱用の基板を利用して表面増強ラマンスペクトルを測定する方法を試みた。この基板にβ-カロテンや *trans*-スチルベンなどの分子を吸着させてラマンスペクトルを測定した。ラマン分光測定の励起光には、He-Ne レーザーの出力光 (波長 632.8 nm) を用いた。分光および検出部には、ピコ秒時間分解ラマン分光測定に利用する分光器 (焦点距離 32 cm, 回折格子の刻線数 1800 本/mm) と液体窒素冷却の CCD 検出器 (波数方向のピクセル数 1340) を用いた。この基板を用いた測定によって、吸着された試料の表面増強ラマンスペクトルを測定することができた。しかし、時間分解測定の際に必要な共鳴条件下では、ポンプ光とプローブ光の双方が試料に吸収されることになり、これらの光の吸収による試料の損傷を防ぐことが困難であることが明らかになった。

二番目の方法として、水溶液中の銀コロイド上に試料分子を吸着させて表面増強ラマン散乱スペクトルを測定する方法を試みた。硝酸銀水溶液を還元することで銀コロイド水溶液を作成し、表面増強ラマン散乱に活性な銀表面を得た。テトラヒドロホウ素ナトリウムの 2 mM メタノール溶液を激しく攪拌して、そこに硝酸銀の 5 mM メタノール溶液を少しずつ加えて銀を還元した。還元中にポリビニルアルコールの 1% メタノール溶液を加えて表面を安定化することも試みた。ただし、界面活性剤を加えないときでも実験は支障なく進行したので、実際の分光測定時には界面活性剤を使用しなかった。調製した銀コロイド溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定して、そのスペクトルからコロイドの粒径を見積もった。

ラマンスペクトルの測定対象分子をこの

コロイド水溶液に加えて、ラマン分光測定用の試料とした。銀コロイド水溶液の試料を用いれば、測定時の光損傷を避けるために試料をポンプで循環させることができる。共鳴条件下で時間分解ラマンスペクトルを測定することを考えて、銀コロイド水溶液を試料として採用することとした。

4. 研究成果

時間分解表面増強ラマンスペクトルを実現するために、基底状態での表面増強ラマンスペクトルと電子励起状態での時間分解表面増強ラマンスペクトルの測定を数種類の分子について試みた。その結果、*trans*-4-ヒドロキシスチルベンを用いたときに最もよい結果を得ることができた。以下では、*trans*-4-ヒドロキシスチルベンを試料とした実験の結果について報告する。

銀コロイドのメタノール溶液中に *trans*-4-ヒドロキシスチルベンを加えて、その試料溶液のラマンスペクトルを測定した。結果を図1に示す。上段は銀コロイドを添加しないときのラマンスペクトル、下段は銀コロイドを添加したときのラマンスペクトルである。

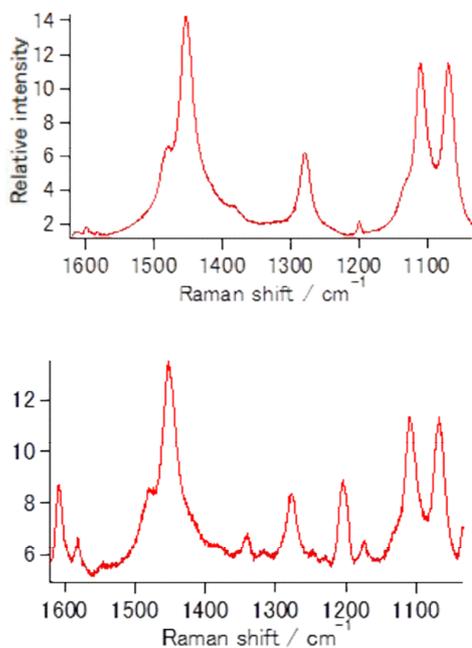


図1 銀コロイドを添加しないとき（上段）および添加したとき（下段）に測定した、メタノール溶液中での *trans*-4-ヒドロキシスチルベンのラマンスペクトル。

図から、銀コロイドを添加したときは、1620, 1590, 1350, および 1210 cm^{-1} のラマンバンドの強度が顕著に増大したことがわかる。上述の方法で作成した試料で、基底状態の表面増強ラマンスペクトルを測定できることがわかった。

電子励起状態での共鳴ラマンスペクトル

を測定するためには、その電子励起状態を始状態とする過渡吸収バンドの波長と同じ波長のプローブ光を準備する必要がある。しかし、*trans*-4-ヒドロキシスチルベンの時間分解吸収スペクトルは知る限りにおいて報告されていなかった。そのため、*trans*-4-ヒドロキシスチルベンの時間分解吸収スペクトルを測定した。ポンプ光の波長は 250 nm であった。測定結果を図2に示す。

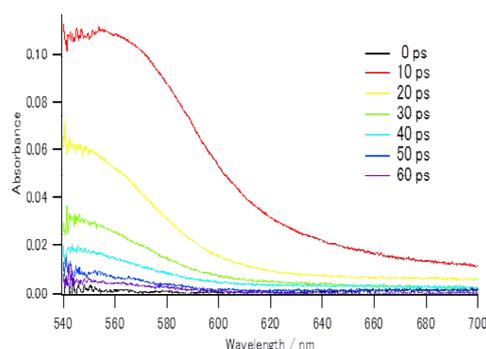


図2 可視領域での *trans*-4-ヒドロキシスチルベンの時間分解吸収スペクトル。

図2から、*trans*-4-ヒドロキシスチルベンの過渡吸収バンドの吸収極大は遅延時間によって変化するが、ほぼ 550 から 560 nm の波長領域にあることが分かった。この結果をもとに、時間分解ラマン分光測定におけるプローブ光の波長を 550 nm に設定した。ポンプ光の波長は 305 nm である。これらの波長での測定が可能のように、学習院大学に既設のピコ秒時間分解ラマン分光計のレーザー光源や光学素子を調整した。

メタノール溶液中の *trans*-4-ヒドロキシスチルベンを 305 nm のポンプ光で光励起して、生成した電子励起状態における *trans*-4-ヒドロキシスチルベンの時間分解ラマンスペクトルを 1000 から 1700 cm^{-1} の波数領域で測定した。時間遅延は 3 ps から 50 ps まで変化させた。銀コロイドを添加したときと添加しないときで、得られたラマンスペクトルを比較した。2種類の時間分解ラマンスペクトルの間で、銀コロイドの有無以外の測定条件はすべて同一だった。

銀コロイドを添加しない試料の時間分解ラマンスペクトル（図3上段）も、これまでに報告例はない。この時間分解ラマンスペクトルでは、1520 cm^{-1} と 1150 cm^{-1} に比較的幅の広いラマンバンドが明瞭に観測された。プローブ光の共鳴条件から考えて、これらのラマンバンドは *trans*-4-ヒドロキシスチルベンの電子励起状態の振動モードに対応すると結論した。これらのラマンバンドは 50 ps 後にはほぼ減衰した。1520 cm^{-1} のラマンバンドは遅延時間の増加とともに低波数シフトした。

銀コロイドを添加した試料の時間分解ラ

マンスペクトル(図3下段)は、銀コロイドを添加しない試料の時間分解ラマンスペクトルと類似していた。この試料の時間分解ラマンスペクトルでも、やはり 1520 cm^{-1} と 1150 cm^{-1} に比較的幅の広いラマンバンドが観測された。しかし、これらのラマンバンドの強度は、銀コロイドを添加しない試料で得られたラマンバンドの強度の約2倍であった。電子励起状態の分子を対象とした時間分解ラマンスペクトルにおいても表面増強効果を観測することができた。

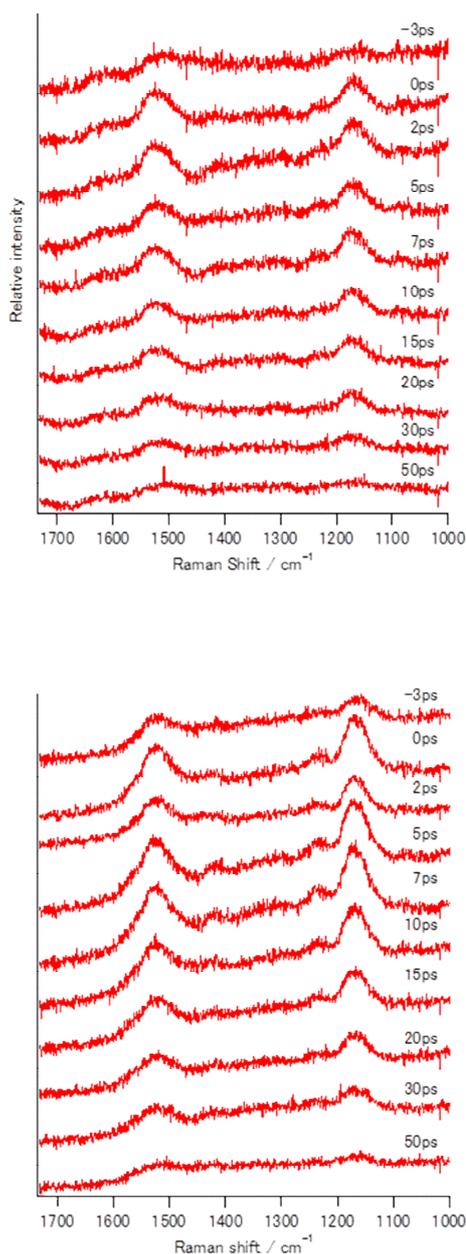


図3 銀コロイドを添加しないとき(上段)および添加したとき(下段)に測定した、メタノール溶液中での *trans*-4-ヒドロキシスチルベンの時間分解ラマンスペクトル。

本研究において得られた電子励起状態分子のラマンスペクトルでの表面増強は、約2倍であった。これは、当初目標としていた励起状態分子の超高感度測定を実現するには著しく不足している。「挑戦的」で「萌芽期」の研究といえる「ピコ秒時間分解表面増強ラマン分光法」の開発の第一段階には成功したと言えるだろうが、この分光法を利用して化学反応の研究を行うためにはさらに一層の性能向上が必要である。

研究代表者らは、新年度となった平成29年度も、引き続きピコ秒時間分解表面増強ラマン分光法を開発を続けている。本報告書の執筆時において、新たな銀コロイド溶液調製法によって平成28年度までに得られた結果に比べて格段に良好な表面増強ラマンスペクトルを得ることができている。本研究を契機として、今後もピコ秒時間分解表面増強ラマン分光法の開発に取り組む予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 0件)

〔図書〕(計 1件)

“Time-resolved Raman Spectroscopy”, Hiro-o Hamatuchi and Koichi Iwata, Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, 3rd Edition, ISBN :9780128032244, December 9, 2016, Elsevier.

〔産業財産権〕

なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://www-cc.gakushuin.ac.jp/~20040130/index.htm>

6. 研究組織

(1)研究代表者

岩田 耕一 (IWATA, Koichi)

学習院大学・理学部・教授

研究者番号：90232678

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

小野 純平 (ONO, Junpei)

石橋 玄規 (ISHIBASHI, Genki)

時田 司 (TOKITA, Tsukasa)