

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月20日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2012

課題番号：21310071

研究課題名（和文）固液界面のナノ反応解析のための単一分子感度・ナノメータ空間分解能のラマン分光法

研究課題名（英文）Raman Imaging with single molecules sensitivity and spatial resolution to elucidate catalytic reaction at solid-liquid interface

研究代表者

二又 政之（FUTAMATA MASAYUKI）

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：20344161

研究成果の概要（和文）：

固液界面のナノラマンイメージングの実現のために、

(1) 金属ナノ粒子を、分析目的分子との相互作用を利用した近接安定化の手法を開発し、色素分子、DNA塩基、チオール系化学種の捕捉と状態分析に成功した。

(2) ナノラマンイメージング用プローブの問題点を改善し、再現性よく1個のナノ粒子をチップ先端に形成する手法を開発した。入射・集光系の高効率化により、信号検出効率を約100倍改善できた。

本研究により、今後の固液界面の局所反応解析のために着実な研究成果が得られた。

研究成果の概要（英文）：

We have investigated to realize nano-Raman imaging on:

(1) flocculation method to fabricate closely adjacent Ag and Au nanoparticles by controlling the interaction with target molecules such as dye, DNA bases and thiols, which provided single molecule sensitivity using gap mode plasmons,

(2) fabrication method of TERS probes using pre-heating of cantilever and AFM mode, which provided pronounced TERS signal for PATP on Ag island films. Conclusively, our project proceeded quite efficiently towards nano-Rama imaging.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
2010年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2011年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2012年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノ計測

キーワード：単一分子検出、近接場、金属ナノ粒子、表面プラズモン

### 1. 研究開始当初の背景

ナノ構造体/溶液界面に存在する化学種を 1 分子ごとにナノスケールで状態分析することは、局所的な電子状態や反応過程の解明だけでなく、分子素子、触媒設計やバイオセンシングなどからも極めて重要である。この目的には、原理的にラマン分光が有効であるが、従来法では感度 ( $10^{-14}$ ) と空間分解能 (1/2 波長  $\approx 250$  nm) が不足しており、十分な解析がなされていない。

### 2. 研究の目的

固液界面の近接場ラマン分光の実現のために、

- ①幅広い化学種について単一分子感度ラマン分光を実現する。
- ②減衰の大きな遷移金属系で単分子- $10^4$  分子感度の SERS を実現する。
- ③単一分子感度とナノメータ分解能を持った固液界面用近接場ラマン分光に必要なプローブを開発し、再現性よく近接場ラマンスペクトル測定を行う。

### 3. 研究の方法

これまでに構築した金属ナノ粒子の flocculation-SERS 分光法や、AFM 型近接場ラマン分光装置に関して、以下の検討を進めた。

- ①溶液中に分散した分析対象分子と金や銀ナノ粒子の表面電荷や化学的相互作用を制御・利用して、幅広い化学種について単一分子感度ラマン分光を実現する。吸着分子の配向性や吸着状態の詳細な解析を溶液組成や pH を変えながら検討する。
- ②触媒として実用されている、熱的減衰の大きな白金や鉄などの遷移金属基板系で、Ag ナノ粒子とのギャップモードプラズモンを利用して、単分子- $10^4$  分子感度の SERS を実

現する。

③1 個の金属ナノ粒子を AFM カンチレバー先端に、AFM モードや真空蒸着法で固定しプローブとして用いること、及び効率的な集光系構築により、再現性よくギャップモード増強近接場ラマンスペクトル測定を行う。

④並行して、FDTD 法により最適なプローブ形状・金属ナノ粒子間ギャップや金属ナノ粒子/金属基板間のナノギャップ電場の大きさと、最適な金属形状・サイズ・励起波長に関して数値計算を進める。

### 4. 研究成果

固液界面のナノラマンイメージングの実現のために、

- (1) 金属ナノ粒子を、分析目的分子との相互作用を利用した近接安定化の手法を開発し、色素分子、DNA 塩基、チオール系化学種の捕捉と状態分析に成功した。
- (2) 白金や鉄などのこれまで大きな SERS 増強を与えると考えられていなかった遷移金属を基板として用い、Ag ナノ粒子とのギャップモードを励起することで、ナノギャップに存在する化学種のラマン信号を銀基板/銀ナノ粒子系とほぼ同等の 108-109 倍増強することに成功した。種々の分子系に適用し、静電的および化学的さらに van der Waals 力を利用して、効率的に金属ナノ粒子を固定する方法を見いだした。
- (2) ナノラマンイメージング用プローブの問題点を改善し、再現性よく 1 個のナノ粒子をチップ先端に形成する手法を開発した。入射・集光系の高効率化により、種々のチオール分子について、再現性よく  $10^6$ - $10^7$  倍のチップ増強ラマン信号を取得することができた (図 1 A-1B)。このとき、従来に比べて、信号検出

効率を約100倍改善できた。

以上のように、今後の固液界面の局所反応解析のために着実な研究成果が得られた。

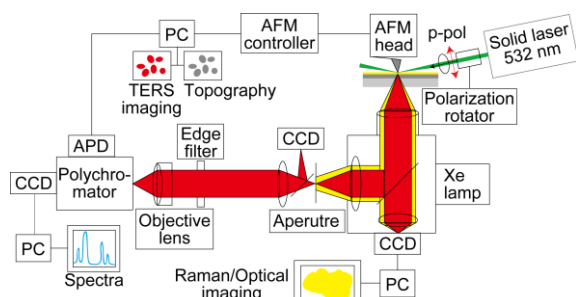


図 1A 高効率化したナノラマンイメージング用高効率分光光学系

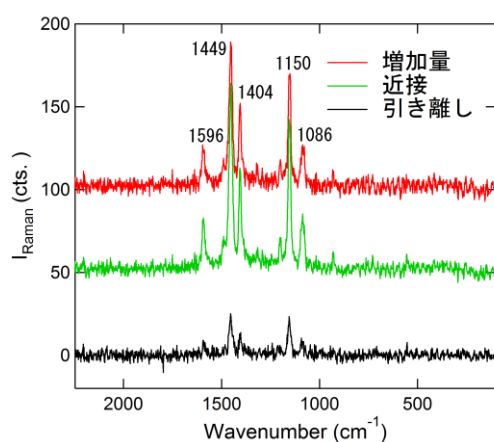


図 1B AgNP プローブを PATP 試料に近接した時のラマン増強測定

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 7 件)

① Toru Yajima, Yingying Yu, Masayuki Futamata, “Steric hindrance in cationic and neutral rhodamine 6G molecules adsorbed on Au nanoparticles”, Journal of Raman Spectroscopy, 44 (2013) 406-411.

② Yingying Yu, Saori Handa, Toru Yajima, and Masayuki Futamata, “Flocculation of Ag nanoparticles elucidating PMBA by SERS”, Chemical Physics Letters 560 (2013) 49-54.

③ 半田 紗織, Yu Yingying, 谷島 徹, 二又 政之, “Flocculation 法による超高感度 SERS”, 表面科学, 印刷中ほか

〔学会発表〕 (計 27 件)

① M. Futamata, T. Yajima, Y. Yu, “Flocculation of Au nanoparticle towards single molecule surface enhanced Raman scattering”, IACIS (2012, 仙台, Key Note Lecture)

② M. Futamata, S. Handa, Y. Yu, T. Yajima, “Flocculation of Au and Ag nanoparticles towards single molecule surface enhanced Raman scattering”, 平成 24 年度日本分光学会国際シンポジウム(2012.11.28. 東工大)

〔図書〕 (計 1 件)

① 二又 政之、石川 満, “単一分子感度ラマン分光の基礎”, 「プラズモンナノ材料の開発と応用」(山田 淳監修, シーエムシー出版 2011) 総ページ数 340 頁.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

<http://futamatalab.chem.saitama-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

二又 政之 (FUTAMATA MASAYUKI)

埼玉大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：20344161

### (2) 研究分担者

石川 満 (ISHIKAWA MITSURU)

産業技術総合研究所・健康工学センター・研究チ

ーム長

研究者番号：70356434

### (3) 連携研究者 なし

( )

研究者番号：