

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750009

研究課題名(和文) 界面電子授受における振動状態の寄与解明のための電場印加型探針増強ラマン分光法開発

研究課題名(英文) Development of electric-field induced tip-enhanced Raman spectroscopy for studying vibrational contribution in interfacial electron transfer

研究代表者

野本 知理 (NOMOTO, Tomonori)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00510520

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、界面の構造・化学反応に関する情報を得る手段として探針増強ラマン分光法を活用するために、水中に適した探針の開発と各種脂質二重膜への適用、およびTERSスペクトルの時間変化の観測、測定系へ電極・電解質溶液を導入することによる電気化学環境下へのTERSの適用を行った。これにより、水中の脂質二重膜のTERSスペクトルとそのゆらぎをはじめと取得することができた。また、電解液存在下・電位制御下の界面の分子構造、化学反応を反映したTERSスペクトルを得るための可能性が開けた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have applied tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) to the systems immersed in water or the electrochemical systems for obtaining the information about chemical structures and reactions. We have developed a TERS tip stable in water, and observed the TERS spectra of several kinds of lipid bilayer membranes in water and their fluctuations. We have also developed the TERS measuring systems for analyzing chemical reactions and structures of adsorbed molecules in electrochemical conditions by introducing electrolytes and electrodes into the system.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：ラマン分光法 近接場顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

多くの光エネルギー変換過程では、界面で起きる電子授受反応の速度が起電力や化学反応効率に影響を与えている。たとえば色素増感太陽電池では、界面の増感分子の超高速イオン化に伴う電極への電子移動と、逆反応の遅い反応速度が動作の鍵を担う。また光触媒反応では触媒表面から吸着分子に電子が移動しなければ反応は起きない。従って、こうした光誘起のエネルギー変換過程の反応の効率化にとって、界面の電子授受機構と反応速度に影響するパラメータの解明は重要になる一方である。

一般に、界面で起きる光誘起の物質・エネルギー変換過程は分子と担持物質、各々の電子状態間の電子移動として理解される。ここで、化学反応は電子準位だけでなく分子の歪みや構造の動的な変化にも影響されることを考えると、分子と界面の電子移動には分子・結晶の振動状態、特に低波数振動が密接に関与しているはずである。ところが、光によるエネルギー・物質変換過程は界面の化学反応であるが故に、界面の電子移動に対する振動状態の寄与に関する研究は進んでいない。これは界面近傍の振動スペクトルを感度良く取得するための手法開発が進んでおらず、また測定が行われたとしても、これまでは低波数振動に対する分子外の電子状態の影響に関して大きな関心が持たれてこなかったためである。

申請者は界面選択的な振動分光法の開発による溶液中の界面、固体表面の吸着分子・結晶構造に関わる研究を行ってきており、TiO₂ 表面に増感色素を吸着させた色素増感太陽電池モデル電極において4次のラマンスペクトルの TiO₂ の特定のフォノンモードが吸着のない場合と比べて著しく増強する現象が見出し、色素の電子共鳴が担体のフォノンモードに強く影響を及ぼしていることを示す結果を得てきた。こうした分子と界面の電子授受反応には、電子準位間の直接的な相互作用だけでなく、振動状態を介した相互作用も、エネルギー散逸による反応速度変化や振電相互作用による遷移確率変化として影響を与えているはずであるが、未だ理解されていないとは言い難い。また、電気化学反応においては、界面における電極表面構造と表面への吸着構造・組成が反応速度に大きな影響を及ぼすが、表面の微細な構造の位置に応じた分子の吸着構造について、通常の赤外・ラマンスペクトル測定による回折限界を超えた観測は困難である。

探針増強ラマン散乱は探針を測定対象に接近させることでラマン散乱強度を大幅に増強させる手法であり、単分子層レベルの色素分子膜の測定が可能な局所分析手法であることから、界面の化学反応・電子移動反応に関わる振動スペクトル計測への適用可能性が期待できる手法である。一方これまで、

水中や電気化学条件など、様々な化学反応が実際に起きている系に対してTERSが適用された例はほとんどない。

2. 研究の目的

本研究では探針増強ラマン分光法により界面吸着分子の共鳴ラマン散乱強度の電位依存性を観測することで、界面の電子授受に対する振動状態の役割に関する知見を得ることに挑むことを当初目指したが、研究実施において、空気中では空気酸化等の影響による安定性等の問題が生じたため測定系を水中に入れることにした。探針増強ラマン分光法の水中への適用はこれまでほとんど行われたことがなかったことから、本研究は探針増強ラマン分光法を水中で行うに適した探針の開発と測定を目的とした。これにより、電解液存在下・電位制御による界面の分子構造、化学反応についての情報を得るための測定系の構築を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、界面の電子授受への分子間振電相互作用の寄与に関する情報を得るための手法として、探針増強ラマン分光法(TERS)を活用、応用することにより研究を進めることにした。我々がこれまで開発してきたTERS測定装置では水晶振動子を用いたシアフォース型高さ制御機構を使用していることから、探針・試料間の電圧制御を行うために水晶振動子と探針を導電性接着剤で接続して探針・電極を兼ねることとして、銀を蒸着したカバーガラス上に色素分子をコートしたものをもう一方の電極・試料として測定を行った。ところが、この配置では空気中の測定では酸化の影響が免れず、電圧印加によるスペクトル変化と試料の退色によるスペクトル変化を区別することが難しいという問題が発生した。そこで、電位制御をより安定して行うことが可能な電気化学環境下への探針の導入を試みることにした。この場合、空気中とは違って水中での測定になるが、これまで電気化学環境下のTERS測定報告例はなく、電位を制御しない水中のTERS測定にしても報告例はほとんどなかった。ゆえに、本研究では水中測定に適したTERS探針開発を最初に行うことで水中でのTERS測定を実現した後、電解質溶液や電極を導入することで電気化学環境下へのTERSの適用を行うことにした。このため、水中でも化学的に安定な探針として銀/アルミナコートタングステン探針の開発を行うとともに、水中測定の実証としてガラス上にラプチャした脂質二重膜のTERSスペクトル測定、および金属表面に吸着したp-アミノチオフェノール分子のTERSの電位依存性についての研究を行った。

4. 研究成果

水中でTERSを行う場合、探針先端にコートしている誘電体や銀ナノ粒子の水による影響が問題となる。これまでの報告例においては、増強を得るために探針先端にコートした誘電体の剥離が報告されていた。そこで今回我々は、探針先端にコートする誘電体として、溶解度が小さく水中での調製が可能なアルミナを選定し、電解研磨タングステン探針にアルミニウムを蒸着した後陽極酸化してアルミナにすることで、探針先端の誘電体層の剥離を防ぎ、水中でも安定な探針を開発した。図1に示すように、今回開発した探針では水に浸しても剥離が見られなかった。得られた探針におけるTERSの増強を確認するため、脂質2分子膜のTERS測定を行った。図2は本研究で作製した探針を用いた場合の測定の外略図(左)と得られた水中の脂質膜のTERSスペクトル(右)である。脂質膜はメンブレンフィルタにより粒径調整を行ったベシクルを基板にラプチャさせるベシクル融合法により作製した。図2(右)に示すように、探針を接近させていなかった条件と比較して、探針を接近させた条件では脂質(DPPC, 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine)のピークが明瞭に観測されている。同様に、DOPC (1,2-dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine)による水中の脂質2分子膜のスペクトルも得ることができた。

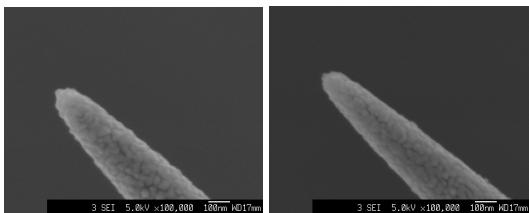


図1 銀を蒸着後、水に1時間浸漬す前(左)と後(右)のアルミナ・銀コートタングステン探針のSEM画像。担持された銀ナノ粒子の剥離は観測されない。(Analytical Sciences, 29(9), (2013), 865-869.)

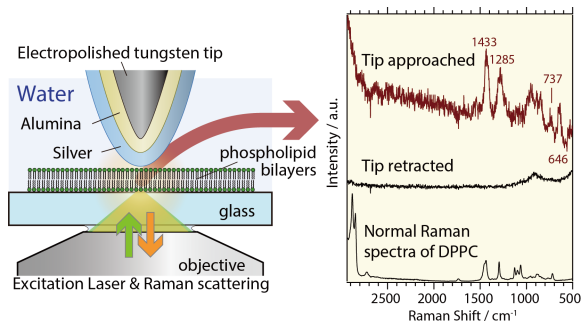


図2 左：水中で安定な銀・アルミナコートタングステン探針の構造と測定方法の概略。右：(上)水中で探針を近づけた増強が起きたDPPC脂質膜のTERSスペクトル、(中)探針を離れた際のスペクトル、および(下)DPPCの通常のラマンスペクトル。(Analytical Sciences, 29(9), (2013), 865-869.)

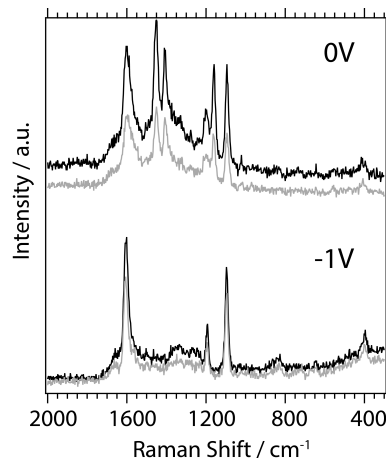


図3 試料電位を制御して測定されたPATP吸着銀/ITOコートカバーガラスのTERSスペクトル。探針接近時のスペクトル(黒)は探針を離れたとき(灰)と比較して増強が起きており、2種類の電位で異なるスペクトルも観測されている。

さらに得られたスペクトルの時間的変化から、脂質2分子膜の構造の時間的変化またはゆらぎを反映すると思われるスペクトル強度・ピークの時間変化の違い、およびこれらの変化の脂質分子による依存性も観測された。こうした変化は脂質の相状態に影響されていると考えられる。

ここまでで銀・アルミナコート探針の開発により水中でのTERS測定が可能になったことから、次のステップとしてTERS測定を試料の電位に対する応答性を測るよう拡張を行った。このため測定装置系に電位制御機構の追加を行い、数ナノメートルの銀を蒸着したITO導電性基板を試料として電解液に浸して試料とした。参照極はAg/AgCl電極を塩橋を介して接続し、対極としてPt線を追加して水溶液中のTERS測定試料の電位制御を試みた。試料の電位はポテンショスタットで制御し、電解液には過塩素酸水溶液を使用している。以上の構成にてTERS増強が得られることを確認するため、パラアミノチオフェノール(PATP)を銀表面に吸着した基板を試料として用いてTERS測定を行った。図3に示すとおり、測定を行った結果、複数の電位にて探針によるラマンスペクトルの増強が観測された。銀表面に吸着したPATPではラマンスペクトルのピーク強度が電位・振動モードに応じて異なった挙動を示すことが知られているが、今回得られたスペクトルでもスペクトルのピーク強度の違いが観測された。また2つの電位の測定において、探針接近時にピーク強度が大きくなっていったことから、電気化学環境下におけるTERSによる増強の確認も行うことができたといえる。

以上のとおり，水中の界面・電極表面等の分子構造と化学反応，および振動状態，電子状態の相互作用に関する知見を得るための手法開発として，水中測定に適したTERS探針の開発による探針増強ラマン測定装置の水中への適用，および試料電位を制御してTERSを動作させるための研究を行った。電位制御下の水中のTERS測定は容易ではなく，いくつかの試料においてスペクトル変化が見え始めた段階にある。今後の更なる改良により，界面で電子授受を起こすような試料におけるTERSスペクトル変化の観測やTERSイメージング，さらには吸着分子の電位・光応答といった化学反応と密接な関わりを持つ測定系へと適用を進めていきたい。

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2件)

1. "Tip-enhanced Raman Spectroscopy of Lipid Bilayers in Water with an Alumina- and Silver-coated Tungsten Tip ", Atsushi Nakata, Tomonori Nomoto, Taro Toyota, Masanori Fujinami, Analytical Sciences, 29(9), (2013), 865-869, and the cover page. (査読有)
2. "Phonon mode of TiO₂ coupled with the electron transfer from N3 dye", Tomonori Nomoto, Keita Fujio, Akira Sasahara, Hajime Okajima, Naoki Koide, Hiroyuki Katayama, and Hiroshi Onishi, J. Chem. Phys.,138(22) (2013) 224704. (査読有)

[学会発表](計2件)

1. "探針増強ラマン分光法による脂質膜の振動スペクトル測定", 野本知理，中田 惇，豊田太郎，藤浪真紀，第6回分子科学討論会，3P052，東京，9月20日，2012年。
2. "探針増強ラマン分光法による脂質膜の液中分析"，中田 惇，野本知理，豊田太郎，藤浪真紀，第72回分析化学討論会，C1014，鹿児島，5月19日，2012年。

6．研究組織

(1)研究代表者

野本 知理 (NOMOTO TOMONORI)
千葉大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：00510520