

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 26 日現在

機関番号：12401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600022

研究課題名(和文)1分子ケミカルイメージング法

研究課題名(英文)Single Molecule Chemical Imaging

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：1分子ケミカルイメージングの実現のために、(1)プローブ先端へのナノ構造形成について、FDTD計算によりチップ全体を覆う銀薄膜形成により、400-800 nmの幅広い波長範囲で、単一分子感度ラマン検出を与える共鳴が得られた。実験的にこの点の実証を進めた。(2)ギャップモードに関して、任意の金属及びシリコン基板上で、半径50 nmの金ナノ粒子を用いることで、一分子感度が実現できることを理論計算及び実験で見出した。(3)全反射配置でギャップモードを励起する光学系を用いて、高効率化を進めた。

研究成果の概要(英文)：To realize chemical imaging, we investigated fabrication methods of metal nanoparticle (MNP) probes using FDTD simulation method, which predicted huge enhancement in Raman scattering intensity at a nanogap between MNP and metal substrates in 400-800 nm, and was experimentally confirmed. On the gap mode, we found that various transition metals even with large damping can be used for huge Raman enhancement as far as we use silver or gold nanoparticles with a size larger than 50 nm. Highly efficient attenuated total reflection optics to utilize both propagating surface plasmon and a gap mode provided additional enhancement for Raman scattering intensity of adsorbates, which enables us single molecule sensitivity for various molecules.

研究分野：表面ナノ分光

キーワード：ケミカルイメージング 一分子感度 プラズモン 表面増強ラマン 分子間力

1. 研究開始当初の背景

AFMを用いた生体・高分子の分子間力の精密な測定(~pN)が行われている。しかし、同時に適用できる分光法がないために、分子間相互作用の発現や距離の変化に伴う分子構造や配向性、電子的相互作用等について詳しい情報は得られていない。また、小さな分子についての分子間力測定はほとんど行われていない。これらの課題を解決するためには、AFMと1分子感度ナノラマン分光の複合が有用である。

最近、近接場光学に基づくAFM型ナノラマン分光が、光の回折限界(可視域で約200nm)を超えて約10-20nmの空間分解能が得られることで注目されている。しかし、これまでのナノラマン分光には、①金属を蒸着したカンチレバープローブごとに感度や空間分解能のばらつきが大きく、得られた結果の再現性が低いことや、②プローブの増強だけでは一分子感度は得られないなどの課題があった。予備的検討により、これらの課題は、③形状やサイズの決まった金属ナノ粒子を固定したプローブを用いること、及び③金属ナノ粒子プローブと金属基板間のギャップモードを利用することで解決できる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、AFMで吸着力測定と同時に、ナノラマン分光を用いて1分子感度で解析するケミカルイメージング法を確立することである。そのために、

①カンチレバーチップに金属ナノ粒子を固定したプローブと、目的化学種を固定した金属基板との間のギャップモードを利用して一分子感度ナノラマン分光を実現する。

②カルボキシル基やアミノ基を持つチオール分子等を金属粒子プローブ及び金属基板双方に固定し、分子間の静電的相互作用及び配位結合、水素結合やvan der Waals力を、AFMでの吸着力測定と同時に、1分子感度ナノラマン分光により解析し、分子間相互作用をイメージングする。さらに、プローブと金属基板の距離を変えて分子間力のダイナミクスを直接解析する。

3. 研究の方法

(1) ナノラマン分光：加熱処理したカンチレバー先端に真空蒸着により銀ナノ粒子を形成しプローブとする。銀ナノ粒子プローブと金属基板間のギャップモードを共鳴波長レーザー光で励起し、金属基板の吸着種の一分子ラマン感度と数nmの空間分解能を実証する。

(2) ケミカルイメージング法：ナノラマン分光を分子間力測定と複合する。金属粒子プローブと金属基板双方にカルボキシル基等を有するチオール分子を固定し、水素結合/対イオンによるクーロン力を用いて、分子間相互作用を発現させる。分子間距離をナノメートルスケールで制御・調整しながら、レーザー光を用いて一分子感度のラマンスペクトル測定・解析を行い、分子間相互作用のイメージングと距離依存性を解明する。

4. 研究成果

1分子ケミカルイメージングの実現のために、(1)1分子感度ナノラマン分光の実現：①銀ナノ粒子を加熱処理したカンチレバーチップ及び先鋭化光ファイバ先端に真空蒸着法により形成した。加熱温度及び加熱時間を制御することで、チップ先端に銀ナノ粒子(直径約20-30nm)を成長させることに成功した。FDTD計算で、このプローブは、金属基板との間のギャップモード励起で、 10^{10} のラマン増強と空間分解能5-7nmの実現が期待できる。②FDTD計算により、銀ナノ粒子1個の固定ではなく、チップ全体を覆う銀薄膜形成により、400-800nmの幅広い波長範囲で、単一分子感度ラマン検出が得られた。実験的にこの点の実証を進めた。

(2)ギャップモードについて、①全反射配置で伝搬性プラズモンとギャップモードを複合することで、外部反射配置よりも約100倍高感度化できることを見出した。②任意の金属基板上で、十分な大きさの金ナノ粒子または銀ナノ粒子を用いることで、一分子感度が実現できることを理論計算により予測し、実験的に確かめた。また、シリコンなどの高屈折率非金属基板表面でも同等のラマン増強が得られることを見いだした。

(3)ケミカルイメージング：①分子間力測定とナノラマン分光の複合のために、金属ナノ粒子プローブ及び金属基板双方に固定した官能基を含むチオール分子を用いて、分子間力を発現させ、分子間力と同時にラマンスペクトルを測定し、実験手法の改善を進めた。金属ナノ粒子プローブ表面にアルカンチオール、環状チオール及びカルボキシ基やアミノ基を有するチオールの単分子膜を形成し、基板側の吸着種や溶液中のイオンとの相互作用について、この手法により詳しい情報が得られることを見出した。②AFMスキャナと試料が独立可動なX-Yステージを試作し、実用性を確かめた。③全反射配置でギャップモードを励起する光学系を用いて、金属薄膜上の金属ナノ粒子の被覆率の低下と共に、より大きなラマン信号の増強が得られることを見いだした。以上のように、ケミカルイメージング法の確立のための研究を直実に進めた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

1. Toru Yajima, Yingying Yu and 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 adsorbed p-mercaptobenzoic acid by surface enhanced Raman scattering", Chemical Physics Letters, 560(2013) 49-54.

3. 半田紗織, Yingying Yu, 谷島徹, 二又 政之*, "金及び銀ナノ粒子の flocculation を利用

した超高感度ラマン分光と吸着状態の解析", 表面科学, 34 (2013) 449-454.

4. M. Futamata*, S. Handa, H. Suzuki, H. Chiba, "Critical importance of a gap mode in Surface Enhanced Raman Scattering", Proc. SPIE Meeting, Vol. 8815 (2013) DOI: 10.1117/12.2025674.
5. Saori Handa, Yingying Yu and Masayuki Futamata*, "Adsorbed state of p-mercaptobenzoic acid on silver nanoparticles", Vibrational Spectroscopy, 72 (2014) 128-134(selected paper).
6. Hayato Chiba, Hiroki Suzuki and Masayuki Futamata*, "Highly-sensitive Raman spectroscopy using a gap mode plasmon under an attenuated total reflection geometry", Vibrational Spectroscopy, 73 (2014) 19-23.
7. Hiroki Suzuki, Hayato Chiba and Masayuki Futamata*, "Efficient immobilization of silver nanoparticles on metal substrates through various thiol molecules to utilize a gap mode in surface enhanced Raman scattering", Vibrational Spectroscopy, 72 (2014)105-110 (Selected paper).
8. 二又 政之, "ギャップモードを利用した高感度ラマン分光", Colloid and Interface Communication(C & I Commun., 日本化学会コロイドおよび界面化学部会・部会誌), 39 (2014)1-4.
9. Masayuki Futamata*, Maho Ishikura, Chiaki Iida, Saori Handa, "Critical Importance of Gap Modes in Surface Enhanced Raman Scattering", Faraday Discussions 178 (invited, 2015), 203-220.
10. Masayuki Futamata et al., "Surface plasmon enhanced spectroscopies and time and space resolved methods: general discussions", Faraday Discussions 178 (in press 2015), DOI: 10.1039/C5FD90023A
11. 石倉 真保, 鈴木 悠宜, 二又 政之, "ギャップモードラマン分光の種々の基板への適用", 表面科学, 36 (2015) 受理済み印刷中.
12. Tomomi Mukaiyama, Toru Yajima, Masayuki Futamata*, "Distinct adsorbed states of DNA and RNA bases investigated by flocculation-assisted surface enhanced Raman scattering", Electronic Journal of Surface Science and Nanotechnology (e-JSSNT), 13 (2015) 223-230.
13. Keitaro Akai, Chiaki Iida, Masayuki Futamata*, "Gap mode Raman spectroscopy under attenuated total reflection geometry", Special Issue on SERS in J. Optics, accepted.
14. Junichi Murakami, Masayuki Futamata, Yukimichi Nakao, Shin Horiuchi, Kyoko Bando, Umpei Nagashima, Kazuki Yoshimura, "Reduction of N₂ with H₂ on palladium surfaces at low temperatures", Chem. Phys. Lett. 618 (2015) 1-5.
15. 半田紗織, 鈴木悠宜, 千葉駿人, 二又政之*, "表面増強ラマン散乱におけるギャップ

モードの重要性", 表面科学, 35 (2014) 345-350.

[学会発表] (計 39 件)

1. M. Futamata* (Invited), "Critical importance of a gap mode in Surface Enhanced Raman Scattering", Nanoimaging and Nanospectroscopy Symposium in SPIE Meeting, San Diego (USA), Aug. 25-30 (2013).
2. M. Futamata* (Invited), "Critical importance of a gap mode in Surface Enhanced Raman Scattering", The 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-7), Kobe, Aug. 25-30 (2013). Presentation No. A-032
3. S. Handa, Y. Yu, M. Futamata*, "Flocculation of silver nanoparticles elucidating adsorbed p-mercaptobenzoic acid by surface enhanced Raman scattering", SPP-6(The 6th International Conference on Surface Plasmon and Photonics), Ottawa (Canada), May 25-30 (2013).
4. H. Chiba, M. Futamata*, "Supersensitive Raman Spectroscopy using Propagating Surface Plasmon and a Gap Mode Plasmon", SPP-6(The 6th International Conference on Surface Plasmon and Photonics), Ottawa (Canada), May 25-30 (2013).
5. H. Suzuki, M. Futamata*, "Extension of SERS to largely damping transition metals using a gap mode", SPP-6(The 6th International Conference on Surface Plasmon and Photonics), Ottawa (Canada), May 25-30 (2013).
6. S. Handa*, Y. Yu, M. Futamata*, "Adsorbed State of p-Mercaptobenzoic Acid on Silver Nanoparticles", The 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-7), Kobe, Aug. 25-30 (2013). Presentation No. P-300 (Selected paper)
7. H. Suzuki*, M. Futamata*, "Gap Mode SERS for Largely Damping Transition Metals", The 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-7), Kobe, Aug. 25-30 (2013). No. P-301 (Selected paper).
8. H. Chiba*, M. Futamata*, "Highly-sensitive Raman Spectroscopy using a Propagating Surface Plasmon and a Gap Mode Plasmon", The 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-7), Kobe, Aug. 25-30 (2013). No. P-299 (Selected paper)
9. 半田 紗織, 二又 政之*, "PMBA 及び PATP-SAM 膜を形成した銀ナノ粒子の溶液中のイオンによる近接状態形成と SERS 増強", ナノ学会第 11 回大会、平成 25 年 6 月 6-8 日(東工大)、O-17.
10. 二又 政之*, 半田紗織、鈴木悠宜、千葉駿人、"高感度ラマン分光における金属ナノ粒子と金属基板間のナノギャップの重要性", 第 64 回コロイド及び界面化学討論会(講演番号: 1E02)、平成 25 年 9 月 18-20 日(名工大).

11. 千葉駿人, 二又 政之*, "金属ナノ粒子と金属基板間の伝搬性及びギャップモードプラズモンを複合した超高感度ラマン分光", 第 64 回コロイド及び界面化学討論会(講演番号: P161)、平成 25 年 9 月 18-20 日(名工大).
12. 鈴木悠宜, 二又 政之*, "減衰の大きな遷移金属系への高感度ギャップモードラマン分光の適用", 第 64 回コロイド及び界面化学討論会(講演番号: P162)、平成 25 年 9 月 18-20 日(名工大).
13. 二又政之*, 半田紗織, 鈴木悠宜, 千葉駿人, "表面増強ラマン散乱におけるギャップモードの重要性", 第 33 回表面科学学術講演会(講演番号: 28Dp08)、2013.11.26-28 つくば国際会議場.
14. 鈴木悠宜, 千葉駿人, 二又政之*, "ギャップモードを利用した減衰の大きな金属表面の高感度ラマン分光", 第 33 回表面科学学術講演会(講演番号: 27P062S)、2013.11.26-28 つくば国際会議場.
15. 千葉駿人, 鈴木悠宜, 二又政之*, "伝搬性プラズモンとギャップモードの効率的な複合による高感度ラマン分光", 第 33 回表面科学学術講演会(講演番号: 27P063C)、2013.11.26-28 つくば国際会議場.
16. 半田紗織, 鈴木悠宜, 千葉駿人, 二又政之*, "表面増強ラマン散乱におけるギャップモードの重要性", 第 11 回プラズモニクスシンポジウム, 2014.01.24. 広島大学.
17. M. Futamata*, S. Handa, H. Suzuki, H. Chiba, "Critical Importance of a nanogap between metal nanoparticles and metal substrates in surface enhanced Raman scattering", TNT (Trends in Nanotechnology) in Japan 2014.01.29-31. (Tokyo).
18. 二又政之*, 半田紗織, 鈴木悠宜, 千葉駿人, "ナノギャップに存在する分子の超高感度ラマン分光", 第 4 回分子ナノアーキテクトニクス研究会(講演番号: T07, 口頭), 2014.03.11.-03.12. 東京大学.
19. 半田紗織, 鈴木悠宜, 千葉駿人, 二又政之*, "ナノギャップに存在する分子の超高感度ラマン分光", 第 4 回分子ナノアーキテクトニクス研究会(講演番号: P38, ポスター), 2014.03.11.-03.12. 東京大学.
20. Maho Ishikura, Hiroki Suzuki, Masayuki Futamata*, "Highly-sensitive gap mode Raman spectroscopy on various substrates", Surface-Enhanced Spectroscopies 2014 (Chemnitz, Germany, August 7-10, 2015).
21. Tomomi Mukaiyama, Toru Yajima, Masayuki Futamata*, "Adsorbed state of DNA and RNA bases on gold nanoparticles", International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2014), Jülich (Germany), Aug. 11-15, 2015.
22. Saori Handa, Yingying Yu, Masayuki Futamata*, "Detection of counter ions using thiol molecules adsorbed on silver nanoparticles", International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2014), Jülich (Germany), Aug. 11-15, 2015.
23. Maho Ishikura, Hiroki Suzuki, Masayuki Futamata*, "Application of a gap mode to various substrates", International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2014), Jülich (Germany), Aug. 11-15, 2015.
24. Masayuki Futamata*, Maho Ishikura, Chiaki Iida, Saori Handa, "Critical Importance of Gap Mode in Surface Enhanced Raman Scattering", Faraday Discussion 178 Nanoplasmonics (Oral), Feb. 16-18, 2015, London (UK).
25. 石倉真保, 飯田千晶, 赤井啓太郎, 半田紗織, 二又政之, "ギャップモードラマン分光法", 第 12 回プラズモニクス研究会, 2015, 01.15-16. (早稲田大学, 東京).
26. 石倉 真保・鈴木 悠宜・二又 政之, "ギャップモードラマン分光の様々な金属基板への適用", 第 74 回分析化学討論会, 日大工学部(郡山), 2014.05.24-25.
27. 向山 伴巳・谷島 徹・二又 政之, "金ナノ粒子を用いた DNA・RNA 塩基の高感度ラマン分析", 第 74 回分析化学討論会, 日大工学部(郡山), 2014.05.24-25.
28. 石倉真保・鈴木悠宜・二又政之, "ギャップモードラマン分光の様々な基板への適用", 第 65 回コロイドおよび界面化学討論会, 2014. 09.03-05. 東京理科大(東京).
29. 半田紗織・Yingying Yu・二又政之, "Flocculation-SERS法による溶液中のイオンの捕捉と吸着状態解析", 第 65 回コロイドおよび界面化学討論会, 2014. 09.03-05. 東京理科大(東京).
30. 飯田千晶・千葉駿人・赤井啓太郎・二又政之, "ナノラマンイメージングのための表面プラズモンの複合", 第 65 回コロイドおよび界面化学討論会, 2014. 09.03-05. 東京理科大(東京).
31. 阿部理佐・中里真実・渡邊英美枝・二又政之, "ATR-SEIRA法によるAu電極の生体分子の吸着状態の解析", 第 65 回コロイドおよび界面化学討論会, 2014. 09.03-05. 東京理科大(東京).
32. 向山 伴巳, 谷島 徹, 二又政之, "AuNP-flocculation法によるDNA塩基の吸着状態の解析", 第 65 回コロイドおよび界面化学討論会, 2014. 09.03-05. 東京理科大(東京).
33. Masayuki Futamata (Invited), "Surface Enhanced Raman Scattering - Principles, present status and future prospects", Symposium on e-ASIA 共同研究プログラム (JST), 2015.11.13 (Nikko, Tochigi).
35. Saori Handa, Yingying Yu, Masayuki Futamata*, "Characterization of counter ions in solutions using thiol molecules adsorbed on silver nanoparticles", The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), Kunibiki-Messe (Matsue, Tottori), 2014.11.02-05.
36. Tomomi Mukaiyama, Toru Yajima, Masayuki Futamata*, "Elucidation of adsorbed DNA and

RNA bases on gold nanoparticles”, The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), Kunibiki-Messe (Matsue, Tottori), 2014.11.02-05.

37. Maho Ishikura, Hiroki Suzuki, Masayuki Futamata*, “Application of highly-sensitive gap mode Raman spectroscopy to various substrates”, The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), Kunibiki-Messe (Matsue, Tottori), 2014.11.02-05.

38. 二又政之, 半田紗織, Yu Yingying, ”Flocculation-SERS 法による溶液中のイオンの捕捉と吸着状態解析”, 第 34 回表面科学学術講演会, くにびきメッセ(松江、島根), 2014.11.06-08.

39. 二又政之, 石倉真保, 鈴木悠宜, “ギャップモードラマン分光の種々の基板への適用”, 第 34 回表面科学学術講演会, くにびきメッセ(松江、島根), 2014.11.06-08.

〔図書〕(計 2 件)

1. Liqiang Luo, 丸山芳弘, 二又政之, ”近接場振動分光法”, in 「先端材料開発における振動分光法の応用」, 西岡、錦田、尾崎編、シーエムシー出版、2013 年. 分担執筆

2. M. Futamata, “Critical Importance of gap mode in Raman scattering”, in “Gap mode Raman spectroscopy”, (eds. by M. Futamata and M. Ishikawa) Pan Stanford, in press.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

1. 二又政之, 石倉真保, ”金ナノ粒子合成法”, 国内出願日: 2014 年 8 月 20 日, 特願

2014-167217, 出願人(権利者): 埼玉大学.

2. 村上純一, 坂東恭子, 堀内伸, 中尾幸道, 長島雲兵, 吉村和記, 二又政之, “アンモニアの製造方法及び窒素分子の活性化方法”, 国内出願日: 2015 年 2 月 27 日, 特願 2015-037838, 出願人(権利者): 産業技術総合研究所、共同出願人(権利者): 埼玉大学

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

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・理工学研究科

研究者番号: 20344161

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: