

令和 4 年 5 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01872

研究課題名(和文) 時間分解走査分子プローブ顕微鏡の開発

研究課題名(英文) Time-resolved scanning molecular probe microscopy

研究代表者

松本 卓也 (Matsumoto, Takuya)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：50229556

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：走査プローブ顕微鏡の構成と質量分析器の機能を併せ持ち、時間分解分子画像を得ることのできる時間分解分子プローブ顕微鏡の開発を行った。質量分析器においてエレクトロスプレーイオン化に用いるキャピラリーをプローブとして、走査プローブ顕微鏡と同様の構成を持つ装置を構築した。これを実現するために、(1)キャピラリーの変位検出法として投影型の装置を開発した。(2)キャピラリーの動きと液架橋形成の関係を明らかにし、さらに質量分析感度との関係も明らかにした。(3)本手法のデモンストレーションとして、TiO₂上の金微粒子プラズモン励起状態から始まる化学反応に着目し、プラズモン励起状態の寿命を測定した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

時間分解分子プローブ顕微鏡は、時間を追って変化する表面上分子の分布状態を映画のコマ送りのように追跡する方法である。本手法が完成すれば、触媒化学、バイオチップ、有機太陽電池、レジスト開発など、非定常的な電荷発生とそれに続く化学反応の時間変化とナノスケールにおける分布状態を知ることができる。

研究成果の概要(英文)：Time-resolved molecule probe microscopy that was combined scanning probe microscopy and mass spectroscopy was developed. Capillary for electrospray ionization was used for the probe like a cantilever of atomic force microscopy. Projection method was used for the measurement of capillary displacement. The relationship between capillary motion and the size of solvent bridge were elucidated. Furthermore, the effect of the solvent bridge on the sensitivity of mass signal is also investigated. For a demonstration of this method, we focused on a chemical reaction induced by plasmon excitation of Au nanoparticles. The lifetime of excited charges was measured.

研究分野：ナノサイエンス・テクノロジー

キーワード：走査プローブ顕微鏡 質量分析器 時間分解画像化 分子識別 プラズモン共鳴 金微粒子 エレクトロスプレーイオン化 キャピラリー

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

走査プローブ顕微鏡を用いて局所的な化学反応を追跡しようとする、様々な走査プローブ顕微鏡群が開発されているにもかかわらず、深刻な問題に立ち至る。すなわち原子・分子種の分析能力が極めて低いことである。走査プローブ顕微鏡は、ナノスケール、ときには原子分子スケールの分解能で、表面の形状や性質を画像化できる。しかし、表面を構成している原子・分子が何であるかを知ることは極めて困難である。

研究代表者のグループでは、探針同期法を用いた時間分解静電気力顕微鏡を開発し、観測対象とプローブの同期による電荷の時間分解追跡を実現してきた[1]。静電気力顕微鏡のカンチレバーを、キャピラリーによる大気圧イオン化に置き換えれば、分子識別能力を持つ時間分解能と空間分解能を持つ新しい顕微鏡法を構築できると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、分子識別の手段として質量分析法を用いる。質量分析器のキャピラリー大気圧イオン化部に走査プローブ顕微鏡と類似した構成を持ち込み、空間分解能を得るとともに、図1のようにプローブの振動を時間窓として利用することにより時間分解能を持つ時間分解走査分子プローブ顕微鏡を開発し、金微粒子のプラズモン励起による局所的化学反応の時間分解画像を得ることが目標である。

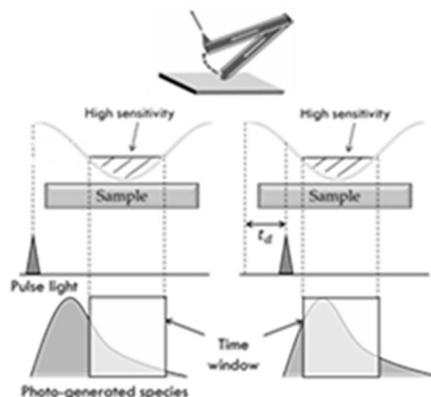


図1. キャピラリー同期による時間分解計測

3. 研究の方法

(1) キャピラリー運動の検出手法の開発[2]

これまで研究分担者の大塚が開発を進めてきたキャピラリーを用いた大気圧スプレーイオン化質量分析イメージング法をベースに、カンチレバーをキャピラリーに置き換えた形で、原子間力顕微鏡と同様の操作と動作が可能な装置を開発してきた。図2(a)のように原子間力顕微鏡では、光でこの構成において、カンチレバー背面の平面でレーザー光を反射しているの、安定にカンチレバーの微小な変位を検出できる。しかし、キャピラリーは細い円筒状の構造を持つため、図2(b)に示したようにレーザー反射は広い範囲に曲線状に広がってしまい、レーザービームの位置関係のセッティングは難しく変動しやすいものであった。この点を改善する方法を開発した。

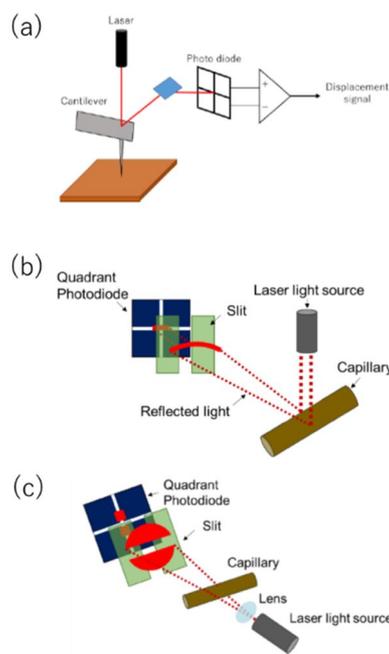


図2. キャピラリー位置検出法

(2) キャピラリー運動と質量分析強度の経時的解析[2]

大気圧スプレーイオン化では、試料表面とキャピラリー先端の間に液架橋が形成され、この液架橋が目的成分を溶出し、質量分析器の導入口に向けてテーラーコーンを形成することで検出が可能となる。従って、試料表面の現象の観測は時間、空間分解能ともに液架橋の体積に支配される。キャピラリー運動と液架橋形成の測定領域の空間および時間的な関係を明らかにし、質量分析シグナルとの関係について調べた。

(3) 金微粒子上のプラズモン励起電荷の減衰時間計測

時間分解分子顕微鏡のデモンストレーションとして、金微粒子のプラズモン励起に誘起される化学反応生成物の時間、空間分解イメージングを目指した時間分解走査分子顕微鏡のモデル実験が成立するためには、キャピラリー振動との同期に適した速さを持つ実験系を構築する必要がある。キャピラリーとの同期を取りやすい光励起反応が適しているが、キャピラリー直下の限られた分子に反応を引き起こさせるためには、光励起断面積が小さ過ぎる。高強度レーザーを用いれば、試料表面やキャピラリー先端がダメージを受ける。金微粒子を導入すれば、プラズモン励起がいわば光励起のためのアンテナの役割を行い、効率的にキャピラリー直下での反応を誘起出来ると期待できる。実験系構築の第一段階として、光照射により金微粒子上に生成される電荷の寿命を把握するため、時間分解静電気力顕微鏡を用いて電荷の時間空間分解計測を行った。

4. 研究成果

(1) キャピラリー運動の検出手法の開発

キャピラリーの変位を安定に検出するために、これまで用いていた AFM 同様の光てこ方式から図1(c)に示したような投影方式に変更した。光源の半導体レーザーは完全な平行ビームではなく、ある程度の拡がりを持つ。従って、光源をキャピラリーの近くに配置すれば、キャピラリーの変位は拡大して投影される。さらに、AFM のカンチレバーに比べキャピラリーの変位や振動させたときの振幅は大きいので、投影法で十分な制御が可能であることがわかった。

(2) キャピラリー運動と質量分析シグナルの経時的解析

キャピラリーから溶液を吐出しながら、試料表面を一定速度で押し付け、キャピラリーの変位がある値に達したところで折り返して試料表面を遠ざけて、キャピラリーの変位を時間の関数として記録した。結果を図3に示す。キャピラリーの微小変位に対して、たわみ量と力は比例するので、図3の縦軸は力となるので、原子間力顕微鏡におけるフォースカーブに対応する。試料がキャピラリーに押し付けられている時間領域では斥力が観測されるが、表面が遠ざかるときには液架橋形成による引力が観測される。図3から試料表面と長く接触したときに液架橋による引力も大きくなることわかる。すなわち、キャピラリー先端と試料表面の接触時間が長いほど、溶液の吐出量も多く、大きな液架橋が形成されたと考えられる。

図4は、試料にローダミン B 薄膜を用いたときの、それぞれのキャピラリー接触時間と質量分析ピークの強度の関係を示したものである。接触時間が長く、液架橋が大きいほど、質量分析ピークの強度は弱くなることわかった。これは、ローダミン B 薄膜の溶出は短い時間で起こるので、液架橋が大きいときには濃度が低下するためであると考えられる。図2の実験では、キャピラリーを数秒程度でゆっくりと接触させているが、キャピラリーを 500-1000Hz で振動させて接触させたときにも強い質量分析シグナルが得られることがわかっている。このことから、キャピラリー接触時の溶媒への溶出とイオン化は短い時間で起こり、図3から 0.1 秒以下の短時間での接触が表面分子の質量分析検出に有効であることがわかった。

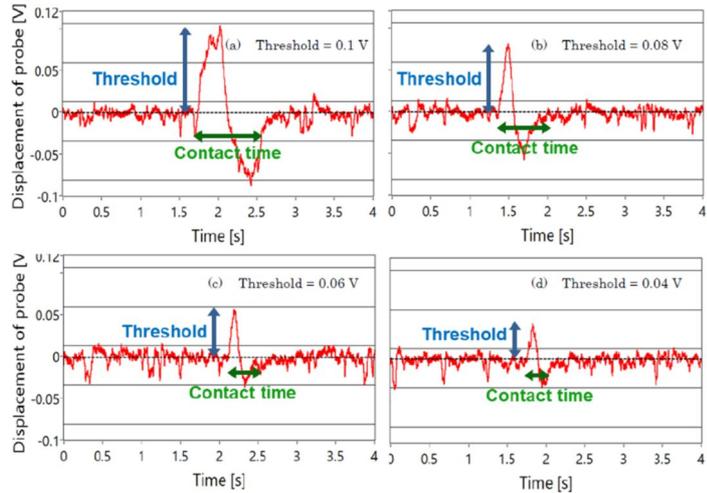


図3. キャピラリーを用いたフォースカーブ。

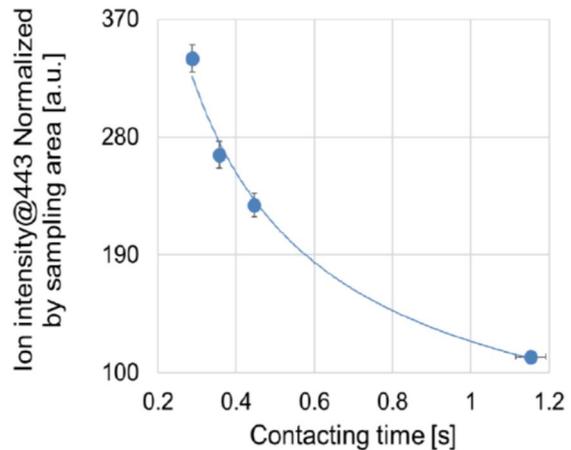


図4. ローダミン B の質量分析強度

(3) 金微粒子上のプラズモン励起電荷の減衰時間計測

図5は TiO₂(100)表面上に吸着した直径5nmの無修飾金微粒子のKFM測定の結果である。(a)はトポグラフ、(b)は接触電位差画像である。金微粒子はTiO₂表面に比べて、負に帯電している(暗い)ことがわかる。画像取得途中で532nmのレーザー光を照射すると、TiO₂表面の電位は影響を受けないが、Au微粒子だけ正に帯電する(明るくなる)ことがわかった。これは、プラズモン励起によって生成した励起電子がトンネリングによりTiO₂に注入されるためであると考えられる。このような金微粒子の帯電状

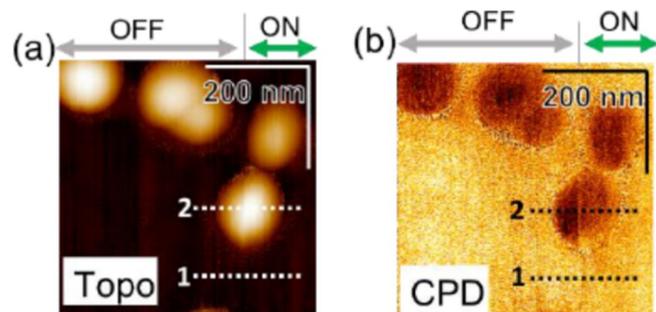


図5. TiO₂(100)基板上 Au ナノ粒子の

(a)トポグラフ、(b)接触電位差像

態の寿命について、サイドバンド法を用いた時間分解ケルビンプローブ法により測定した結果が図6である。電荷分離状態の時定数はおよそ150msであることがわかった。この時間は、時間分解測定の初期状態としては長い、生成される液架橋は充分小さく、充分な質量分析シグナル強度を得られる時間領域であることがわかった。今後、プラズモン励起による電荷生成に続く化学反応を実現し、当初目的である時間分解走査分子プローブ顕微鏡の実証実験に向けて研究を継続したい。

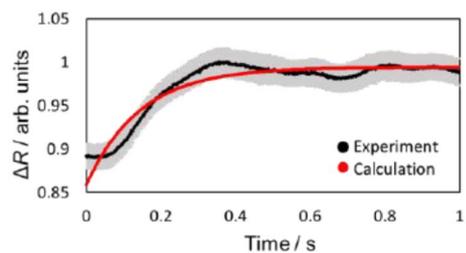


図6 . プラズモン励起電荷の時間変化

<引用文献>

- [1] Kento Araki, Yutaka Ie, Yoshio Aso, Hiroshi Ohoyama and Takuya Matsumoto, "Time-resolved electrostatic force microscopy using tip-synchronized charge generation with pulsed laser excitation" Commun. Phys. 2, 10-1-8 (2019).
- [2] 上堀内武尉、ピコリットル液体を用いたリン脂質膜の力学特性計測法の開発、修士論文、2020

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Bui Kamihoriuchi, Yoichi Otsuka, Aya Takeuchi, Futoshi Iwata, and Takuya Matsumoto	4. 巻 7
2. 論文標題 Visualization of Sampling and Ionization Processes in Scanning Probe Electrospray Ionization Mass Spectrometry	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Mass Spectrometry	6. 最初と最後の頁 S0078-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5702/massspectrometry.S0078	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Y. Otsuka, B. Kamihoriuchi, A. Takeuchi, F. Iwata, T. Matsumoto
2. 発表標題 Sampling and Ionization Process in Scanning Probe Electrospray Ionization
3. 学会等名 The 67th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上堀内武尉、大塚洋一、竹内彩、岩田太、松本卓也
2. 発表標題 走査型プローブエレクトロスプレーイオン化法における液架橋の保持時間制御
3. 学会等名 第67回質量分析総合討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 B. Kamihoriuchi, Y. Otsuka, A. Takeuchi, F. Iwata, T. Matsumoto
2. 発表標題 The dynamic behavior of nano liquid bridge during ambient sampling ionization in scanning probe electrospray ionization mass spectrometry
3. 学会等名 XXII International Mass Spectrometry Conference（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 上堀内武尉、大塚洋一、竹内彩、岩田太、松本卓也
2. 発表標題 走査型プローブエレクトロスプレーイオン化質量分析法 (SPESI-MS) におけるサンプリングイオン化プロセスの可視化
3. 学会等名 第66回質量分析総合討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomoki Misaka, Kentaro Kajimoto, Hiroshi Ohyama, and Takuya Matsumoto
2. 発表標題 EFM/KPFM measurement of plasmon-induced charge separation on Au nano-particle/ TiO2 interface
3. 学会等名 EFM/KPFM measurement of plasmon-induced charge separation on Au nano-particle/ TiO2 interface (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

松本研究室へようこそ nanochem.jp

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	大塚 洋一 (Otsuka Yoichi) (70756460)	大阪大学・理学研究科・助教 (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------