

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月17日現在

機関番号：13401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655211

研究課題名（和文） ラマン散乱による単一高分子鎖の観察

研究課題名（英文） Raman spectroscopic observation of a single polymer chain

研究代表者 前田 寧 (MAEDA YASUSHI)

福井大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60242484

研究成果の概要（和文）：

金属表面に励起される表面プラズモンの近接場効果とラマン散乱増強効果を利用して、回折限界を超える空間分解能と単一分子レベルの感度を併せ持つラマン分光システムを開発を試みた。具体的には、走査型トンネル顕微鏡-ラマン分光光度計（STM-Raman）および原子間力顕微鏡-ラマン分光光度計（AFM-Raman）の試作を行った。励起光としてグリーンレーザ（532nm）を用い、長作動距離対物レンズ（×50）で探針の先端に集光した。放出されたラマン散乱光は同じ対物レンズで集光し、ダイクロイックミラーとロングパスフィルターを使って励起光を除去した後、光ファイバーを通して分光器に導入し、電子冷却CCD検出器で検出した。STMの探針として電解研磨した銀線を用い、その先端に誘起される表面プラズモンによるラマン散乱の増強と近接場効果を解析した。銀や金の表面に吸着されたローダミンBやベンゼンチオールを試料として用い、試料-探針間の距離とラマン散乱強度の関係を調査した。探針を1nm退避させるだけでラマン散乱の強度が急激に低下した。このことは、探針表面に励起される表面プラズモンの伝播範囲が1nm以下であり、それにより増強されるラマン散乱光の強度が、レーザ光の広がりにより先端以外の場所から放出されるラマン散乱光の強度を大幅に上回っていることを意味している。このため表面増強近接場ラマン分光法では、STMやAFMに匹敵する空間分解能でラマンスペクトルを観測することができていると考えられる。

研究成果の概要（英文）：

Raman scattering contains abundant information concerning the structure of molecules. However, it is difficult to analyze a sample of a small amount by Raman spectroscopy because its intensity is very low. In this project, we have studied enhancement of Raman scattering by surface plasmon arising on metal surface and applied the effect to the observation of Raman scattering from a single molecule. For this purpose, a scanning tunnel microscopy-Raman spectrometer (STM-Raman) and an atomic force microscopy-Raman spectrometer (AFM-Raman) have been prepared.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：

キーワード：ラマン分光、近接場、表面プラズモン

1. 研究開始当初の背景

ラマンスペクトルは、分子構造に関する豊富な情報を含んでおり、分子の配向や分子間相互作用の変化にも敏感である。また、分子振動は非常に速いため(例えばO-H伸縮振動の周期 $\approx 10^{-14}$ s)、きわめて短い時間における原子の相対的な位置の変化に関する情報を得ることもできる。近年、分子集合体やナノメートルサイズの材料の開発が盛んに行われるようになり、高い感度と空間分解能を併せ持つ分析法の開発が要請されている。その究極は単一分子のスペクトル測定とイメージングができる方法である。これをラマン分光法で実現するためには、2つの問題を解決しなければならない。第一に、通常、ラマン散乱の強度は非常に弱いため、散乱強度を大幅に増強する必要があることで、第二に、光を用いる分析では光のビーム径で空間分解能が決まり、原理的に数100 nm程度に限界(光の回折限界)があることである。

本研究者は銀コロイドを用いる表面増強ラマン分光法を用いて自己組織化単分子膜(SAM)とタンパク質との相互作用や、シクロデキストリン SAM による界面における分子認識を解析し、表面増強効果を利用することで単分子膜の構造解析が可能であることを示してきた。その過程で、表面プラズモンによる増強効果と近接場効果を利用すれば、上記の2つの問題を同時に克服できると着想するに至った。すなわち、 10^6 倍に達する表面プラズモンのラマン散乱増強効果と、表面プラズモンの強度が表面から10 nm以上の距離で急激に減衰する近接場効果を利用する方法である。

2. 研究の目的

①単一の高分子鎖、さらには、単一の官能基のラマンスペクトルの測定と②サブマイクロオーダーでの高速ラマン分光イメージングを可能にする高感度で、高速、高空間分解能のラマン分光・イメージングシステムを開発し、①高分子の位置特異的水和解析、および、②高分子の相分離過程の高速ラマンイメージングを行う。

3. 研究の方法

既存のラマン分光光度計と走査型トンネル顕微鏡(STM)および原子間力顕微鏡(AFM)を組み合わせることで表面増強近接場光ユニットの試作を行う。STMの探針として電解研磨した金または銀線を用い、その先端に誘起される表面プラズモンによりラマン散乱の増強と近接場効果を実現する。表面プラズモンの伝播範囲は数nm程度であり、ラマン散乱光の強度は100万倍程度にまで増強されるため、レーザー光が広い範囲にあたっていても、観察されるラマン散乱光の大部分はチップ先端のごく狭い範囲から放出されたものである。このような原理により表面増強近接場ラマン分光法では、STMに匹敵する空間分解能でラマンスペクトルを観測することができると考えられる。Z方向およびXY方向に走査しながらスペクトルを測定および解析するためのソフトウェアは新たに開発する。放出されたラマン散乱光は長作動距離対物レンズ($\times 50$)を用いて集光し、光ファイバーを通して分光器に導入し、電子冷却型CCD検出器(-70 °C)で検出する。測定はスペクトル分解能 $1\sim 5$ cm^{-1} で行う。

4. 研究成果

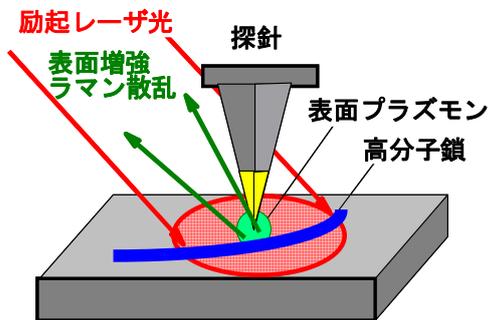
①STM-Ramanの試作

自作した正立型ラマン分光光度計とNanosurf社の走査型トンネル顕微鏡(STM)を組み合わせることで試作した。励起光として半導体励起固体グリーンレーザー(532nm)を用い、長作動距離対物レンズ($\times 50$)でSTM探針の先端に集光した。放出されたラマン散乱光は同じ対物レンズで集光し、ダイクロイックミラーとログパスフィルターを使って励起光を除去して後に光ファイバーを通して分光器に導入し、電子冷却CCD検出器(-70 °C)で検出した。測定はスペクトル分解能 $1\sim 5$ cm^{-1} で行った。STMの探針として電解研磨した銀線を用い、その先端に誘起される表面プラズモンによるラマン散乱の増強と近接場効果を利用した。試料として銀板表面に吸着されたローダミンBやベンゼンチオールを用い、探針をトンネル電流が観測される位置から退避させ、試料-探針間の距離とラマン散乱強度の関係を調査した。探針を1nm退避させるだけでラマン散乱

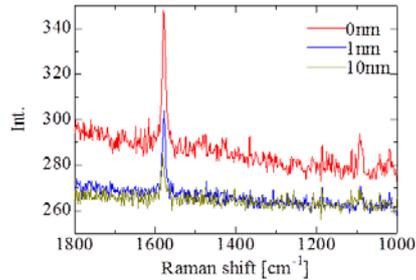
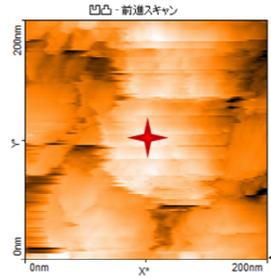
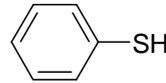
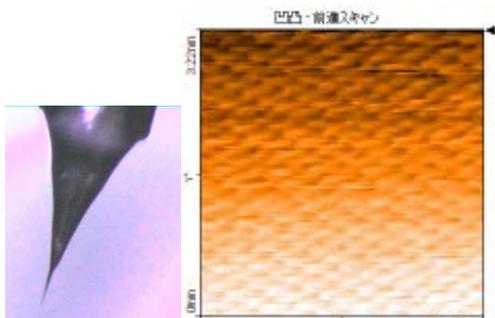
の強度が急激に低下した。このことは、探針表面に励起される表面プラズモンの伝播範囲が1nm以下であり、それにより増強されるラマン散乱光の強度が、レーザー光が500nm程度の広い範囲に照射されていても、先端以外の場所から放出されるラマン散乱光の強度を大幅に上回っていることを意味している。このため表面増強近接場ラマン分光法では、STMに匹敵する空間分解能でラマンスペクトルを観測することができると思われる。



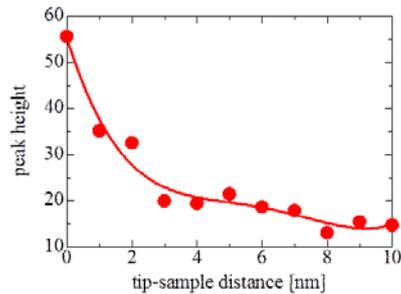
STM-Raman 装置



探針近傍の表面プラズモンによるラマン散乱光の増強



ベンゼンチオールのラマンスペクトル

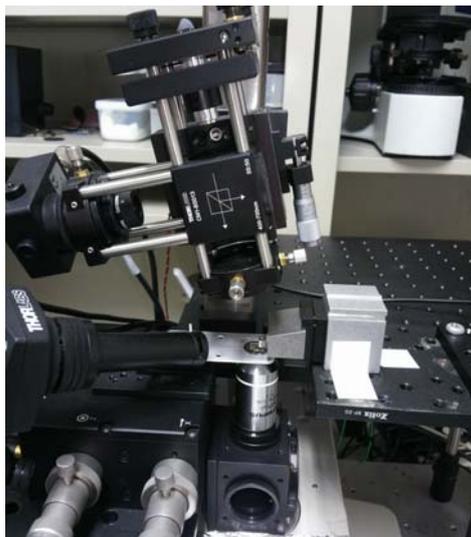


探針・サンプル距離とラマン散乱強度の関係

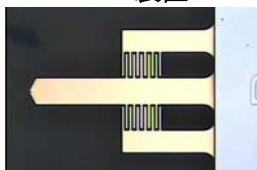
②AFM-Ramanの試作

倒立型ラマン分光光度計とThorlab社の原子間力顕微鏡キット (AFM) を組み合わせてAFM-表面増強ラマン分光光度計を試作した。カバーガラス上の試料の上部に探針を配置してAFM像を観察した。ラマン散乱の励起レーザー光の妨害を防ぐため、干渉でカンチレバーの変位を検出するインターデジタルカンチレバーを採用した。試料の裏面から対物レンズを通して励起光 (532nm) 照射して探針の先端に集光した。放出されたラマン散乱光は同じ対物レンズで集光し、ダイクロイックミラーとロングパスフィルターを使って励起光を除去した後に光ファイバーを通して分光器に導入し、電子冷却CCD検出器で検出した。

同じ視野でAFM像の観察とラマンスペクトルの測定を行うことが可能になった。



AFM-Raman 装置



インターデジタルカンチレバー

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7件)

1. Thermochromic Microgels and Core-Shell Microgels Based on Fluorescence Resonance Energy Transfer

Okada, K.; Maeda Y. (J. Appl. Polym. Sci. 2013, in press)

2. Infrared Spectroscopic Study on LCST Behavior of

Poly(N,N-bis(2-methoxyethyl)acrylamide) Hidaka, T.; Sugihara, S.; Maeda Y. (Eur. Polym. J. 2013, 49, 675-681)

DOI:10.1016/j.eurpolymj.2013.01.002

3. Synthesis of dual thermoresponsive ABA triblock copolymers by both living cationic vinyl polymerization and RAFT polymerization using a dicarboxylic RAFT agent

Sugihara, S.; Iwata, K. Miura, S.; Akmal Hadi Ma'Radzi; Maeda Y. (Polymer, 2013, 54, 1043-1052)

DOI:10.1016/j.polymer.2012.12.039

4. Study on Hydration of

Poly(N-vinylcaprolactam) Microgels by Near-IR and Mid-IR Spectroscopy

Liu, T.; Chen, J.; Sugihara, S.; Maeda, Y. (Colloid Polym. Sci. 2012, 290, 763-767)

DOI: 10.1007/s00396-012-2621-2

5. 赤外およびラマン分光法による温度応答性高分子の相転移の解析

前田 寧 (FTIR Talk Letter 2012, 18, 2-6)

6. Transformation of Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers to RAFT Polymerization Mediated by a Carboxylic RAFT Agent

Sugihara, S.; Yamashita, K.; Matsuzuka, K.; Ikeda, I.; Maeda Y. (Macromolecules, 2012, 45, 794-804)

DOI:10.1021/ma201988n

7. Hydration of temperature-responsive polymers observed by IR spectroscopy

Maeda, Y. (Macromol. Sympo. 2011, 303, 63-70)

DOI:10.1002/masy.201150509

[学会発表] (計6件)

1. 電気化学赤外・ラマン分光法によるレドックス高分子の構造解析

前田 寧, 第61回高分子討論会, 2012年09月19日~9月21日名古屋

2. 温度応答性マイクロゲルを媒体とするキャピラリー電気泳動分離

前田 寧, 第61回高分子討論会, 2012年09月19日~9月21日名古屋

3. TBAF/DMSO への芳香族ポリアミドの溶解に関する研究

山本豊巖・前田 寧・杉原 伸治
第60回高分子学会北陸支部研究発表会、2011.11.19、金沢工業大学

4. 二重温度応答性ブロック共重合体の相転移の解析

日高 崇志・前田 寧・杉原 伸治
第60回高分子学会北陸支部研究発表会、2011.11.19、金沢工業大学

5. 振動分光法による水と高分子の相互作用の解析

前田 寧, 第60回高分子討論会、2011.09.30、岡山大学

6. 赤外分光法による二重温度応答性ブロック共重合体の解析

日高 崇志, 前田 寧, 杉原 伸治, 第 60 回高
分子討論会、2011.09.30、岡山大学

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

<http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/koubun/maeda/indexJP.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前田 寧 (MAEDA YASUSHI)

福井大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：6 0 2 4 2 4 8 4