

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 9 月 1 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25286014

研究課題名(和文) ナノ構造体/溶液界面の1分子反応素過程の解析

研究課題名(英文) Elucidation of single molecule reaction at nanomaterial/solution interfaces

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) 15,100,000円

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) 超高感度化のために、我々が開発したflocculation-SERS法を官能基つきチオールやDNA・RNA塩基に適用し、金属イオンの水和状態、チオール分子との相互作用を詳しく解明した。ナノ粒子表面残留物のクエン酸の及ぼす吸着への影響について明らかにした。
(2) 超解像化のために、ギャップモードプラズモンの有する幅広い金属・非金属系への適用性、光捕捉性、光触媒反応など画期的な成果を見出した。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 elucidate hydrated metal ions, interaction with metal nanoparticles via thiol molecules possessing polar functional groups, and to clarify the effect of surface residuals of citrate ions on adsorption of DNA and RNA bases.
(2) gap mode plasmon to achieve single molecule detection and also spatial resolutions. We found that: (2-1) various metal species like iron, nickel and aluminum as well as Au, Ag and Cu provided enormous Raman enhancement of 10⁸-10¹⁰, (2-2) laser trapping for AgNPs in suspensions, (2-3) photocatalytic oxidation of p-alkyl thiophenol on Ag films. Conclusively, our project proceeded quite efficiently towards nano-Rama imaging.

研究分野：表面振動分光

キーワード：ギャップモード 超高感度ラマン ナノラマンイメージング 金属ナノ粒子 吸着状態

1. 研究開始当初の背景

ナノ構造体/溶液界面の化学種を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とともに、分子素子、触媒設計やバイオセンシングなど応用面からも重要である。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^{10} - 10^{12} 分子)と空間分解能(回折限界 $1/2$ 波長 ≈ 200 nm)が足りず、適用できない。

(1)高感度化：単一分子感度ラマン分光に関して、金属粒子間ナノギャップの局在表面プラズモン(LSP)による巨大電場(SERS 増強 $\leq 10^{10}$)が注目されている。一方で、金属と吸着種の電子的相互作用など吸着状態は、十分明らかになっていない。また、化学種の金属基板への効率的捕捉法が確立されていないため、SERS 増強度の十分な再現性が得られない。そのため SERS の分析的利用も進んでいない。実際、デバイス化が試みられているが、定量分析性が低く(濃度範囲 ~ 1 桁)、増強度も蒸着膜と同程度(10^4 - 10^5)でしか得られていない。我々は、電子的相互作用を含め増強メカニズム解明を進めてきた。さらに、溶液中で目的分子と金属ナノ粒子間の相互作用を用いて、再現性よく一分子感度を得ること(flocculation 法)に成功した。SERS 関係国際会議で過去10年間に20回以上招待講演を依頼されるなど、一定の評価を受けている。

(2)超解像化：固液界面の局所反応解析で用いる近接場ラマン分光は、ごく少数のグループで検討が進められているが、手法として確立されていない。金属コートしたSiカンチレバーの局在表面プラズモン(LSP)を利用して、空間分解能15-20nm、ラマン増強度 10^3 - 10^4 が得られている。主な課題は、①金属薄膜が島状成長し、LSP共鳴が複雑でプローブごとに異なるため、増強電場の効率的利用が困難なことや、②プローブだけでは増強が足りず、1分子感度を得られないことである。このた

め固液界面に近接場ラマンを適用した例はない。

2. 研究の目的

(1)独自の flocculation 法 溶液中の孤立分散した金属ナノ粒子を目的分子との相互作用で近接させて1分子ラマン分光する方法を、幅広い分子に適用し、超高感度状態分析法として確立する。

(2)ギャップモードに基づいて、金属表面の 1 - 10^4 個の分子の定量分析用表面増強ラマン(SERS) デバイスを電子ビームリソグラフィ(EBL)と金属ナノ粒子の複合構造を用いて形成する。

(3)幅広い遷移金属表面に適用できる単一分子感度と <10 nm の空間分解を有するナノラマンイメージング法を確立する。

(4)ナノラマンイメージング法を白金系複合金属触媒/溶液界面に適用し、特に活性点における局所反応解析を行う。

3. 研究の方法

(1)溶液中の孤立金・銀ナノ粒子(AuNP, AgNP)を幅広い化学種との相互作用で近接させ、1分子ラマン分光する flocculation 法の確立を行う。特に、生体分子や水和イオン等に適用し、超高感度で水和構造、高次構造、配向性、金属表面との相互作用等を解析する。

(2)金属ナノ構造体のLSP(10^5 - 10^7 のラマン増強)に加えて、金属ナノ粒子添加によるギャップモードの付加的増強(10^5 - 10^7)を用いて、幅広い金属表面に適用できる単一分子から 10^4 個の分子までの定量分析用SERS デバイスの構築を行う。このために、シリカ単粒子層、及びEBLと傾斜蒸着を用いて形成した金属ナノ構造体に分子を吸着させたのち、金・銀ナノ粒子を付加する。

(3)金属ナノ粒子プローブと遷移金属基板間のギャップモードを利用して、幅広い遷移金属表面で単一分子感度と <10 nm の空間分解を有するナノラマンイメージング法を確立する。

(4)ナノラマンイメージング法を白金系複合触媒/溶液界面に適用し、CO や水分子などの局所的な吸着状態や局所的な反応解析を行う。

4 . 研究成果

(1)高感度化： flocculation-SERS法の開発と応用：溶液中に孤立分散した金ナノ粒子 (AuNP)または銀ナノ粒子 (AgNP)と分析対象化学種の静電的・化学的相互作用を制御して、分析対象化学種を吸着させると同時に、AuNP, AgNPを近接させる方法を確認した。このとき、粒子間ナノギャップに形成されるカップルした局在表面プラズモン (LSP)による増強電場を利用して、目的化学種の高感度ラマン測定を実現した。本研究では、カルボキシル基やアミノ基を有するチオフェノール単分子膜をAgNPに形成したのち、プロトン解離平衡を利用して、硫酸イオンなどのアニオンや、金属カチオンを介して、静電引力でナノ粒子を近接させ、チオール分子及び電解質イオンのラマンスペクトル検出に成功し、チオールの配向性や電解質イオンとの相互作用、イオンの水和状態、溶媒和水分子の詳細な状態分析に成功した。特に、これまで金属イオンの水和状態は、1-10 Mの濃厚溶液でのみ分光分析されてきたが、本研究では1 mM程度の希薄濃度でも検出でき、かつ同じ金属イオンの金電極表面での吸着過程を表面増強赤外吸収により解析することに成功した。また、チオールの代わりに、DNA, RNA塩基を用いて、AuNPを近接させ、塩基分子の吸着状態のpH依存性、表面残留クエン酸との相互作用について、ラマン分光、ゼータ電位測定、差吸収分光、DFT計算により解析し、特にAuNP調整時に生じる残留クエン酸が、塩基分子等の弱い吸着性化学種の存在状態に大きな影響を与えることを明らかにした。これらの種々の吸着分子について、 10^8 - 10^{10} 倍の巨大なラマン増強度を得た。

(2)超解像化：Flocculation法に基づき、一

方の金属ナノ粒子を金属基板に置き換えても、ナノギャップに巨大な電場が形成されるギャップモードプラズモンについて、その特性と超解像化などラマン分光への応用について検討し、いくつかの画期的な成果を上げた。(2-1)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 10^8 倍のラマン増強が得られることを実証した。これは、金属コートなしのSiカンチレバーで、ナノラマンイメージングが可能となることを意味する(現在実証中)。TiO₂, Fe₂O₃などの光触媒や磁性ナノ粒子など機能材料表面の局所反応解析への利用性を確認した。(2-2)ギャップモードでのナノギャップの増強電場を利用すると、溶液中の孤立分散した金属ナノ粒子を、微弱CWレーザー光で光捕捉できること、その過程を高感度ギャップモードラマン分光で、その場測定できることを見出した。光捕捉効率は、種々の偏光、光学配置、イオン強度、ナノ粒子濃度や、溶液セルでのナノ粒子導入条件などに依存し、異方性ナノ粒子の配列制御や、触媒ナノ粒子の高密度配列形成に利用できることを確かめた。(2-3)p-アルキルチオフェノール(p-ATP)が、ギャップモード配置(AgNP/p-ATP/Ag膜)で、微弱レーザー光照射により光酸化され、p-カルボキシチオフェノール(p-メルカプト安息香酸, PMBA)に変化することを見出した。このとき、アルキル基の枝分かれの有無によらず酸化反応が進む一方で、p-位以外のo-位やm-位のアルキル基は光酸化しないことを見出した。さらに、p-PMBAを最初からAg膜上に吸着させたのち、同じ条件で光照射したときは、カルボキシル基が脱離することを見出した。これらは、AgNP/Ag薄膜が関与する新規光触媒反応と考えられる。(2-4)特定の金属基板上で、pHや還元電位の制御により、数

10nmから数ミクロンの大きさのナノ粒子が、自発的に形成されることを見出した。関連して、銀蒸着膜基板が、水溶液中で、電気化学 Ostwald ripeningにより、溶解析出し、形状変化することを見出した。ギャップモード利用時に問題となるために、その化学的抑制法について検討し、還元電位制御下での塩化物置換法及びチオール置換法が有効であることを実証した。(2-5)Siカンチレバー先端への金属ナノ構造形成について、FDTD計算により、銀ナノ粒子1個の固定では、現実的に利用しにくい400 nm付近で巨大な電場増強が得られるが、長波長側では急激な電場の減衰が見られた。それに対して、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、多極子モードの励起により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。

5. 主な発表論文等

1. C. Iida, K. Akai, J. Murakami, M. Futamata, "Gap mode induced laser trapping of silver nanoparticles on thiophenol-covered silver substrates", *Chemical Physics Letters*, 2016, 661, 234-239.
2. K. Akai, M. Futamata, Gap mode induced photocatalytic oxidation of p-alkyl thiophenol molecules on silver films", *Chemical Physics Letters*, 2016, 675, 63-68.
3. Masayuki Futamata, Keitaro Akai, Chiaki Iida, and Natsumi Akiba, "Versatile gap mode plasmon under ATR geometry towards single molecule Raman, laser trapping and photocatalytic reactions", *Analytical Sciences*, 2017, 33, 417-426 (Hot Article).

〔雑誌論文〕(計 20件)

〔学会発表〕(計 60件)

1. 二又政之、飯田千晶、赤井啓太郎、石倉真保 (埼玉大院理工), "ギャップモードを利用した高感度ラマンセンシング", 第76回分析化学討論会口頭発表 (2016.05.28. 岐阜薬科大学、岐阜市)
2. 二又政之、吉川英 (埼玉大院理工), "高感度振動分光分析のための銀蒸着膜の清浄化", 第76回分析化学討論会ポスター発表 (2016.05.28. 岐阜薬科大学、岐阜市)
3. (Saitama University) K. Akai, C. Iida, M. Futamata, "Photochemical reaction of adsorbed molecules at nanogap between silver nanoparticle and silver substrate", 第32回化学反応討論会ポスター発表 (2016.06.01. 大宮ソニックシティホール、さいたま市)ほか

〔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. 総ページ数 350 ページ(担当 1-19 ページ) 他1件

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2件)

名称: 金ナノ粒子合成法
発明者: 二又政之、石倉真保
権利者: 埼玉大学
種類: 特許
番号: 特願 2014-167217
出願年月日: 2014年8月20日
国内外の別: 国内
他1件

取得状況 (計 0件)

〔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)

城西大学・理学部・教授

研究者番号：70356434

(3)連携研究者

越崎直人 (KOSHIZAKI Naoto)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：40344197

(4)研究協力者

なし ()