

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870107

研究課題名(和文)微小界面の化学状態解析に向けたチップ増強ラマン分光法の電気化学環境への適用

研究課題名(英文) Application of tip-enhanced Raman spectroscopy to electro-chemical condition for analysis of small interfaces

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、光の回折限界を超えた高い空間分解能にて振動スペクトルを得られる手法として近年応用が進められてきたチップ増強ラマン分光法(TERS)の測定系を水中に導入して電極、バイポテンシヨスタットを組み合わせることで、試料電位を制御して測定できる装置の構築を行い、微細な表面構造に依存した吸着分子や担体表面の電場応答や電気化学反応に応じた振動スペクトルを得ることを目指した。試料としてはp-アミノチオフェノール分子を吸着させた金微粒子表面等の測定を行い、探針表面の保護の有効性について確認された。一方、探針側に目的分子が付着してしまう問題も大きく、探針制御の改善が必要であることも明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In this study, tip-enhanced Raman spectroscopy, with high spatial resolution beyond diffraction limit, was introduced into liquid and electrochemical condition by controlling sample potential using bi-potentiostat and electrodes. Adsorbed molecules on particles were tried to be observed, and gold deposition layers and particles with p-aminothiophenol adsorption were chosen as samples. Because there were problems of adsorption of adsorbates to the tip, several protection coating was applied and confirmed to be functioning. In the measurements, importance of the tip control in the liquid without contact to the sample was also revealed.

研究分野：物理化学

キーワード：チップ増強ラマン分光 振動分光法

1. 研究開始当初の背景

界面での化学反応では分子の吸着構造、担持物質の表面構造、それら各々の電子状態間の相互作用が化学反応速度やエネルギー受け渡しに大きな影響を与える。特に液体中の界面は様々な電気化学反応、触媒反応が役割を果たす界面として産業的にもきわめて重要であることから、こうした界面の構造と分子吸着構造、電子状態・振動状態は重要になる一方である。

これまで申請者は界面を対象とした振動分光法の開発による吸着分子・結晶の振動状態に関わる研究を行ってきた。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は、高い界面選択性の振動分光手法を用いることで TiO₂ の界面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され、色素の電子状態と担体の TiO₂ の電子状態とフォノンの相互作用が存在することが示されている。TiO₂ 表面に限らず、界面近傍領域を観測しなければ見えてこない現象は多数あると考えられるが、界面近傍領域の吸着分子構造や界面の電子状態・振動状態、その相互作用を検出するのは容易ではない。さらに、界面の化学反応や相互作用は電気化学的なポテンシャルによっても変化する上に一般的な界面の形状は平坦ではない。それゆえ、なるだけ微小な領域で、電気化学的な制御も行われた界面の分子構造を計測できる手法の開発は非常に重要である。

申請者らは近年、チップ増強ラマン分光法 (TERS) による水中の脂質 2 分子膜のラマンスペクトル測定に取り組んできた。TERS は探針先端近傍のラマンスペクトルを増強させることができ、振動分光法としては最も狭い領域を観測することができることから、様々な担体・吸着分子の分子構造やそれらの相互作用、化学反応等をプローブできる可能性を持つ。これまでチップ増強ラマン分光法が水中に適用された例はほとんどなかったが、申請者らは陽極酸化アルミナと銀ナノ粒子を電解研磨タングステン探針にコートすることで水中でもラマン増強能力を保った探針の開発を行い、脂質 2 分子膜のラマン強度の増強とその時間変化のスペクトルを確認している。

ここで、水中のチップ増強ラマン分光に対して試料の電位制御も行うことができれば、微小な界面、たとえば微粒子表面の電気化学反応に伴うスペクトル変化の測定の可能性や分子・担体間の電子状態・振動状態相互作用に関する情報が得られるだけでなく、生体膜等の機能についても TERS の空間分解能が生かした測定を応用・展開できる可能性も開ける。

2. 研究の目的

固体表面の化学反応では分子構造や電子・振動状態、電気化学的ポテンシャルの影響を受ける上に一般に非平坦であることから、微小な領域で、電気化学的な制御も行われた界面の分子構造を計測できる手法は重要である。またこうした界面の測定を行うことで、分子構造や反応に伴う化学種の信号の検出のみならず、バルクや広大な単結晶表面の研究では見えてこなかった微小な界面特有の現象を捉えられる可能性もある。そこで本研究では、チップ増強ラマン分光法を水溶液中の電気化学条件下に適用し、微小空間の吸着分子の電位に伴う分子構造変化や電子状態変化について議論するための手法を開発すること、またこうした測定に適した探針を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

微小空間の吸着分子の電位に伴う分子構造変化や電子状態変化についての議論を行うために、本研究ではチップ増強ラマン分光法を電気化学条件下に適用可能な装置系の構築をはじめに行った。製作した装置の概略を図 1 に示す。本装置では、水晶振動子の先端に探針を取り付け、自作のバイポテンシオスタットで探針・試料の電位を制御しながら水晶振動子の共振周波数・振幅等の変化の検出により探針の高さを制御する構成とした。当初は位置依存性を考慮せず、TERS によるラマン増強における探針構造と探針保護の効果と改善についての検証を行いながら TERS スペクトルの電位応答の検出を行った。その後、微粒子表面の吸着分子の TERS スペクトル測定の検出、および電位応答に検出を試みた。微粒子としては、ITO (Indium Tin Oxide) コート基板上に散布した金ナノプレート、ITO コート基板上に蒸着した金蒸着パターンについての測定を試みた。

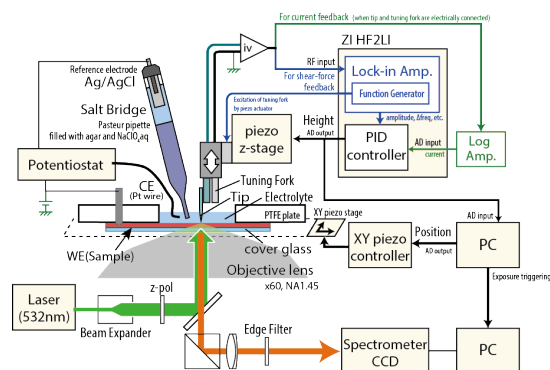


図 1 作成した電位応答測定のための TERS 測定装置。倒立顕微鏡上に構築され、励起光波長は 532nm。探針高さ制御は水晶振動子を用いて行い、ロックインアンプにより検出した水晶振動子の振幅・周波数、もしくは探針からの電流などが一定に保たれるように高さ制御を行った。

4. 研究成果

これまでの研究の中で PATP(p-aminothiophenol)を吸着した金蒸着膜の表面については、チップ増強ラマン散乱により溶液中で吸着分子が検出され、スペクトル形状の試料電位依存性も観測されていた。そこで本研究では、より小さな微粒子表面に吸着した PATP 分子の TERS 測定を行うために、金ナノプレート散布した ITO コート基板に吸着した PATP 分子のスペクトル検出を試みた。使用したナノ粒子としては、四塩化金酸水溶液をオプタルアルデヒドを用いて還元(20%)して生成した六角形状単結晶ナノプレート分散液を ITO コート基板に滴下して散布の後、UV オゾン洗浄にて界面の有機物を分解しつつ乾燥させた基板について、PATP 溶液に浸漬、洗浄、乾燥して観察を行った。本試料は粒子が基板に固着しておらず動きやすいため、あらかじめ動きやすい粒子を探針スキャンによって取り除いた後、TERS 用の銀探針を接近させてスペクトルの測定を試みている。得られたスペクトル例を図2に示す。粒子上に探針がある場合とない場合でスペクトルに差はあるものの、PATP が探針側に付着したと思われるピークが大きく、粒子の測定の邪魔をしている。

そこで本研究では、探針に保護膜を形成することにより試料から探針への吸着分子の移行を抑えることを試みた。保護方法としては、銀探針をアルカンチオール溶液に浸してアルカンチオールによる保護膜を形成して表面を保護する方法、銀探針にアルミニウムを蒸着して、空気酸化によるアルミナ被覆を形成して表面を保護する方法を試した。PATP 吸着金蒸着膜について得られた結果を図3に示す。アルカンチオールで被覆した場合、測定後の探針にもある程度 PATP 分子が付着しているのに対し、アルミニウム被覆の場合は PATP の付着軽減を図ることができている。また、アルミニウム被覆の場合の TERS 増強は膜厚に依存し、12 nm の被覆では増強は得られず、より薄い 6 nm の被覆でなければ増強は起きなかった。

ここで、金粒子に溶液中での TERS を試み

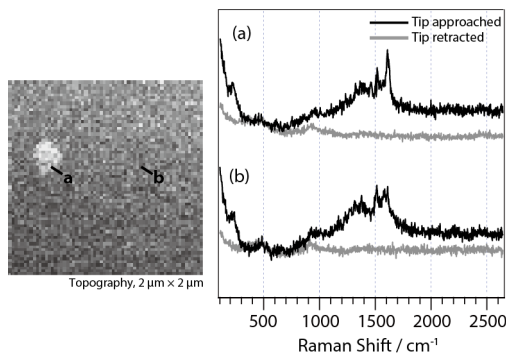


図2：空气中で PATP を吸着した粒子(a)、基板(b)に探針を近づけたとき、離れたときのラマンスペクトルと凹凸像

たものの、溶液中ではさらに粒子の付着状態が不安定となり、測定が困難となってしまった。そこで、粒子が動かない試料として ITO コート基板上に微小な金パターンを蒸着した試料についての測定を試みた。この測定では ITO コートカバーガラスに 1 μm ポリスチレン粒子懸濁液を滴下・凝集・乾燥させてポリスチレン粒子で基板を被覆した後に真空蒸着により金を蒸着、その後ポリスチレン粒子を除去して得られた金パターンに PATP を吸着させた。

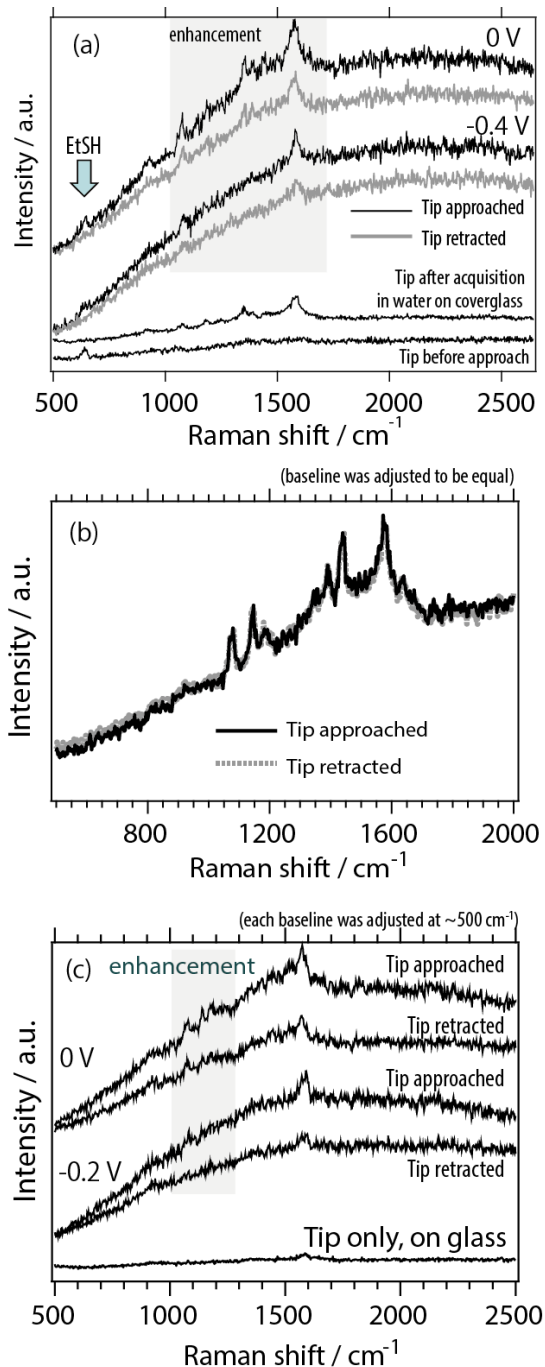


図3：(a)エタンチオールで被覆した場合の金薄膜吸着 PATP の増強スペクトルと電位応答 (b)12nm のアルミニウム被覆によるスペクトル (c)6nm のアルミニウム被覆によるスペクトル。探針 ON/OFF のスペクトルは 500cm⁻¹ 付近で規格化している。

こうして作製した試料の場合、蒸着パターンが動くことはなくなったが、水中においてはやはり探針の接触による問題が浮上した。これまで行ってきた TERS 測定の場合、1点での測定にて TERS の評価を行ってきたため、試料の位置スキャンを行う必要がなく、試料・探針へのダメージが小さい状態での測定が可能であったが、微細パターンでの測定においては測定前に探針を用いたスキャンが必要になり、探針または試料がダメージを受ける確率が飛躍的に高まる。特に、今回の探針では保護膜によって探針を保護しているため、わずかな接触でも探針の保護効果が失われてしまう。

ゆえに、今回の探針制御系においては、1点測定においては保護膜付探針を作製して TERS スペクトルの電位依存性の観測を行うことができたものの、単結晶表面、微粒子表面については容易でないという結果となった。水中・電気化学条件下における、探針制御の改善が必要と考えている。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計2件)

野本知理, 藤浪真紀, 第8回分子科学討論会, "ラマンスペクトル電位応答の探針増強のための探針表面保護", 東広島, 2014年9月

Tomonori Nomoto, Masanori Fujinami, RSC Tokyo International Conference 2014, - Analytical Technology Towards Future Society -, International Conference Session, JASIS Conference, "Observation of potential dependence of tip-enhanced Raman spectra of adsorbed p-aminothiophenol on gold", Makuhari Messe, Chiba, Sep. 4-5, 2014.

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

(2) 連携研究者

藤浪 真紀 (FUJINAMI, Masanori)
千葉大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 50311436

(3) 研究協力者

野上 絵里奈 (NOGAMI, Eeina)
五十君 圭祐 (IGIMI, Keisuke)