

プロジェクト名：

「金及び銀ナノ粒子を用いた種々の金属イオンの効率的捕捉と1分子レベルの状態分析法」

プロジェクト代表者：二又 政之（理工研・教授）

1 研究の概要・目的

独自の手法で進めている1分子感度ラマン分光において、金及び銀ナノ粒子と分析対象化学種との静電的及び化学的相互作用を利用して、溶液中で金属ナノ粒子を数個近接できることを見いだした。この近接ナノ粒子の局在プラズモンを光励起するとき形成される巨大電場を用いると、ナノギャップの化学種の単1分子感度での検出・状態分析が可能となる。本研究では、この手法を用いて、種々の金属イオンの効率的捕捉とともに、捕捉された金属イオンの存在状態の超高感度分析を行う。具体的には、鉄の精錬等で環境に放出される Pb^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} 等の重金属イオンから、田畑・自然水系に放出された放射性セシウム(^{137}Cs)やストロンチウム(^{90}Sr)等の軽金属イオンまで、幅広い金属イオンを、p-メルカプト安息香酸等で修飾した金属ナノ粒子との静電的相互作用により、高効率で捕捉・除去する手法を確立し、ナノギャップに捕捉された金属イオンを1分子感度でラマン分析する。

さらに、この手法を燃料電池等の触媒表面の局所反応解析に用いるために、⑤金属ナノ粒子の一方を白金何度の遷移金属基板に変えたときの吸着種のラマン検出感度、および⑥AFM カンチレバーチップへの金属ナノ粒子の固定と、それによる金属表面吸着種のチップ増強ラマン検出を行う。

2 研究の進め方

1) 30-40 nm 径の一定サイズの銀ナノ粒子(AgNP)を化学還元法で調製し、p-メルカプト安息香酸(PMBA)単分子膜を形成する。そのあとで、AgNP 分散水溶液の pH を制御し、例えば PMBA のカルボキシル基をプロトン解離させる。このとき AgNP は静電反発で孤立状態にある。溶液中に種々の金属カチオン(M^{n+})を添加することで、PMBA アニオンとの静電引力で、AgNP を近接させると同時に、粒子間ナノギャップに局在プラズモンカップリングにより巨大電場を形成させることで、PMBA のラマンスペクトル信号を高感度で検出する。金属イオンの種類による PMBA アニオンのラマンスペクトルの違いから、水和金属イオンの存在状態について情報を得る。

2) 銀基板及び白金基板上に吸着させたチオール単分子膜上に、静電的及び化学的相互作用を利用して銀ナノ粒子を固定し、上記と同様にナノギャップに巨大電場を形成し、吸着種のラマン信号を増大する。

3) 銀ナノ粒子1個をAFM カンチレバー先端に種々の方法で固定し、ナノ粒子位置を試料表面で3次元精密制御する。金属基板上の吸着分子に近接させた時のラマン信号強度の増大を測定し、ナノラマンイメージングの基礎となる技術を確立する。

3 研究成果

1) AgNP 表面に形成した PMBA 分子のカルボキシル基のプロトン解離状態を制御することで、種々の金属イオンを用いて、AgNP を近接させ、巨大ラマン信号検出を実現した。プロトン付加体での van der Waals 力による近接状態の形成も確認した(図 1)。金属イオンにより、PMBA アニオンの存在状態の有為の違いがラマンスペクトル測定により得られた。

2) Pt, Fe 基板でも Ag 基板と同様に 10^8 - 10^9 倍の巨大ラマン信号増強が得られることを見いだした。種々の触媒系への鉄橋性が確かめられた。

3) AgNP を AFM カンチレバー先端に固定することに成功した。高効率集光系を構築し、AgNP を金属基板に近接させると 10^6 倍のラマン信号増強が得られることを見いだした (図 2)。

1)-3)の複合により、独自の手法で開発している燃料電池用白金系触媒表面の局所反応解析のための一分

子感度、ナノメータ空間分解能を持った新規ケミカルナノイメージング法を大きく進展させることができた。

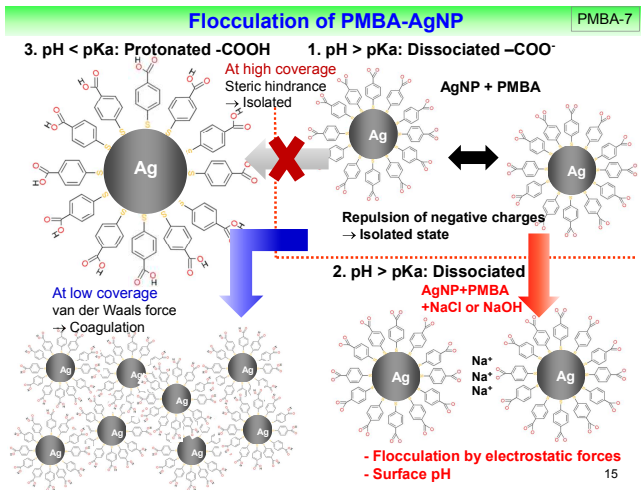


図1 PMBA 単分子膜-銀ナノ粒子系の孤立状態及び近接状態 (1:右上) PMBA+銀ナノ粒子(→孤立), (2:右下)(1)に NaCl 及び NaOH 添加したとき(→近接・凝集), (3:左)酸性条件で PMBA にプロトン付加した後、銀ナノ粒子に吸着させたとき(→凝析)

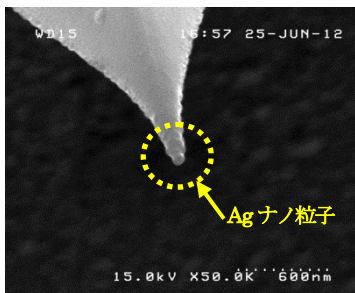


図2A 銀粒子固定 Si カンチレバープローブ

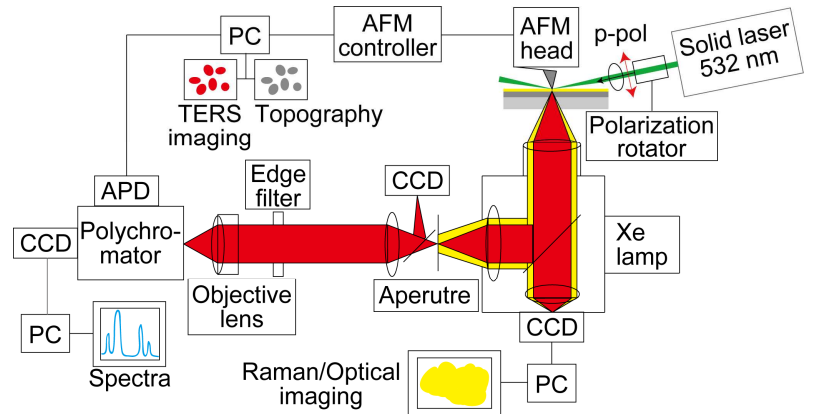


図2B 高効率化したナノラマンイメージング用高効率分光光学系

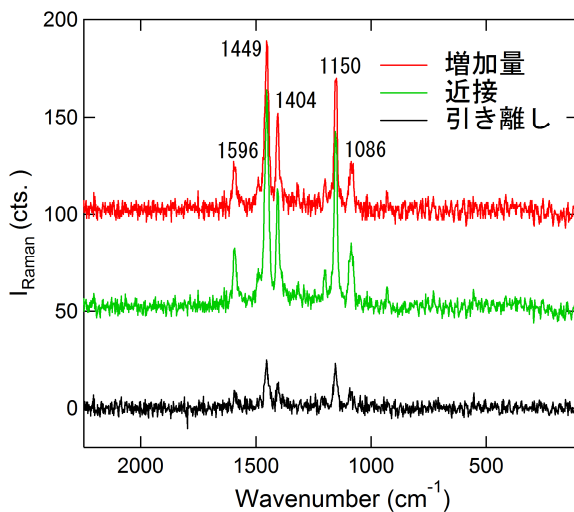


図2C AgNP をカンチレバーチップに固定したプローブを PATP-SAM 膜試料に近接した時のラマン増強測定結果
 プローブ直下で、 10^6 のラマン増強が得られた。