

熊谷研究助成表彰報告書

(令和4年度 助成分)

令和 6年 3月 31日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名

国立研究開発法人理化学研究所

所属学部学科・所属部課室・役職

開拓研究本部・専任研究員

氏名 横田 泰之

貴財団より助成を受けました件につき下記の通り (中間) 最終) 報告致します。

1. 研究テーマ及び期間	
研究テーマ: 生体用蛍光プローブを活用した電気化学界面の局所的物理量計測	
研究期間: 令和5年4月1日～令和7年2月28日	
2. 共同研究者名 氏名	所属機関・職名
小林 柚子	理化学研究所・特別研究員
3. 成果の概要	
<p>電気化学の分野では2050年の脱炭素に向けた出口志向の研究開発が加速している。高い数値目標を実現するためには、表面界面の原子・分子レベルの知見に基づく高性能デバイスの開発が必須となるが、適切な分析手法が存在しないため微視的な検証を行うのは困難である。本研究では、バイオ分野で確立している蛍光プローブを用いた局所物理量の計測手法に着目し、これを電気化学界面に適用する方法論を確立することを目的としている。これまでは、励起状態が電極にクエンチされるため蛍光を用いた界面の研究はほとんど行われてこなかった。最近本研究者は蛍光分子と電極間の距離を5~10 Å離すことで蛍光と共鳴ラマンの同時計測を行う技術を開発しており(図1)、本研究の実現性</p>	

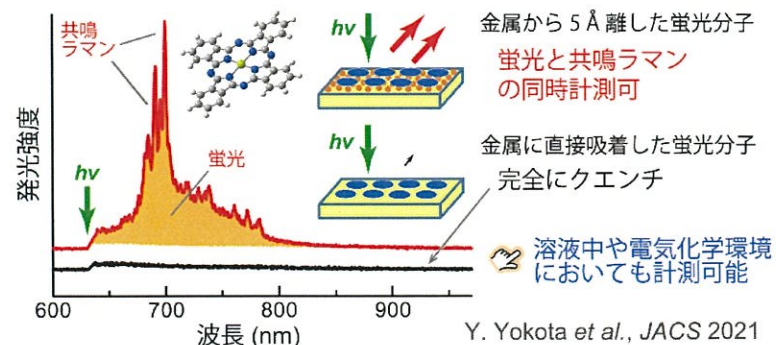


図1. 金属電極近傍の蛍光分子の発光。金属から5 Å離すことで、蛍光と共鳴ラマンの同時計測が可能となる。

を実証することが喫緊となっている。

初年度は、生体分野で用いられ、且つ分子構造が公表されているCy5系の色素を用いて、グラファイト電極表面に存在するカルボニル基の染色を試みた。実際に用いた分子の構造を図2に示す。二つの分子の違いはヒドラジド部位の有無(以下Cy5及びnCy5と略す)、カルボニル基に対する認識能が異なると予想される。図3(a)は、それぞれの色素の水溶液を633 nmのレーザー光で照射した際の蛍光スペクトルである。モル吸光係数及び蛍光量子収率が等しいとすると、Cy5の濃度は1/10以下であると考えられるが、これはCy5は1 mg単位での販売となっており正確な秤量が難しかったためである。水溶液をグラファイト電極上に滴下し、10分静置した後に超純水で十分洗浄した後に測定した発光スペクトルを図3(b)に示す。本研究者の以前の研究から、色素が凝集した場合、孤立分子とは異なるブロードな発光が長波長側に表れることが分かっているが、本研究ではそのようなピークは見られなかった。従って、Cy5系の色素分子は孤立状態で吸着することが分かった。また、Cy5とnCy5の700 nm付近の発光強度にはほとんど差が無く、水溶液の濃度に10倍以上の差があるとすると、カルボニル認識能を有するCy5の方が優先的にグラファイト電極を認識することが示唆された。なお、図3(c)で明瞭に表れている鋭いピークは、色素分子の共鳴ラマン散乱光に由来するものである。

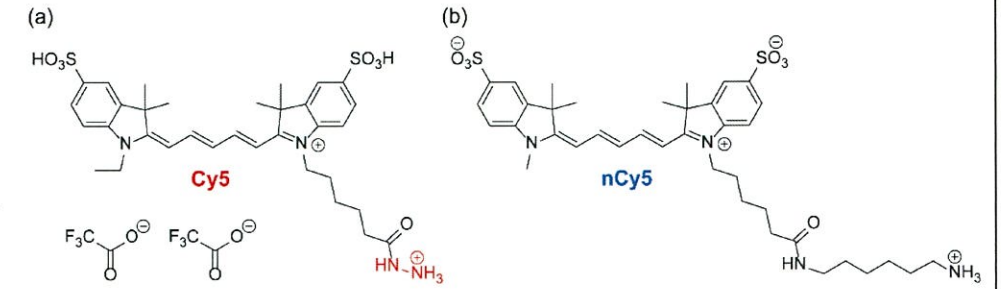


図2. (a) 本研究で用いた Cy5 系色素の構造 (購入時)。赤色のヒドラジドがカルボニル基を認識する。(b) 比較のために用いた官能基認識能の無い色素。

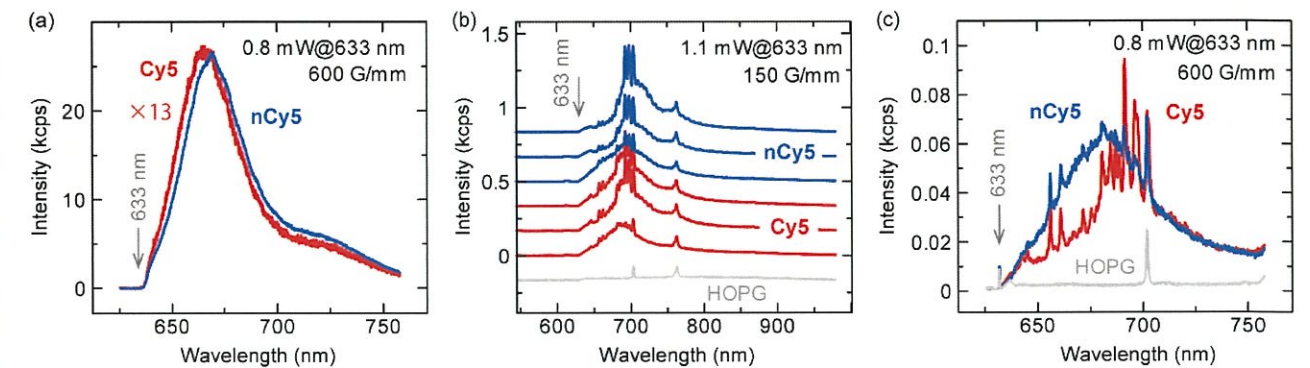


図3. (a) Cy5 系色素の水溶液の蛍光スペクトル。(b) Cy5 系水溶液に10分間接触した後のグラファイト電極の発光スペクトル。(c) 狭波長領域で高分解能測定を行った際の発光スペクトル。

上記の結果から、本研究提案の初年度の計画は概ね完了し、次年度には界面の局所的物理量計測に向けた実験を行っていきたい。Cy5系の蛍光プローブの光学応答は、周辺の温度や粘度に敏感に依存するため(J. Widengren et al., *J. Phys. Chem. A*, 104, 6416 (2000))、カルボニル基近傍の物理量計測が可能になると考えられる。また、共鳴ラマン散乱の結果を詳細に解析することで、カルボニル基を認識した状態におけるCy5の分子配向についても明らかにしていきたい。

4. 研究成果の発表状況 (予定を含む)

学会発表:

2024年応用物理学会秋季学術講演会 (予定)

2024年応用物理学会春季学術講演会 (予定)

学術論文

The Journal of Physical Chemistry C誌 (予定)