

河田 聡

大阪大学大学院工学研究科・教授

「プラズモニク走査分析顕微鏡」

§1. 研究実施の概要

金属ナノ構造内で励起した電子の量子的な集団振動「表面プラズモンポラリトン(SPP)」をプローブとして用いる新しいナノスケール顕微分析技術を開拓する。SPP はナノスケールの金属微細構造に光を照射することによって励起され、表面にしみ出す増強電場を伴って金属構造の内部に局在する。この増強電場で試料のラマン散乱や蛍光・発光を励起することにより、分子・原子をナノスケールで顕微分析する。さらに、分子に対して力学的に圧力印加して形態や化学結合、配向の変化を誘起し、分光情報の変化を計測することにより、ナノスケールの光子場の中に存在する分子を一つずつ分光分析する。1ナノメートルレベルの空間分解能での光学イメージングを目指す。

今年度は、SPP プローブ(金属ナノ探針)の電場増強度を向上させ、高効率かつ再現性よく二次元ナノイメージングする手法を確立した。この SPP プローブを用いて、試料物質(カーボンナノチューブ)の歪応力分布をカラーでイメージングすることにも成功した。集光イオンビーム加工法、アニーリング法、光還元法を用いて SPP プローブを作製する手法も並行して開発した。

三次元SPPナノイメージングシステムの開発にも取り組んだ。SPP プローブ(金ナノ粒子)の三次元位置検出法を開発し、生細胞内を 50msec の時間分解能でラマン・分光イメージングすることに成功した。生細胞内ラマンスペクトルの時間変化を解析することにより、細胞機能に關与する分子をプローブできることも見出した。

§2. 研究実施体制

(1)「ナノ顕微分光」グループ(大阪大学)

① 研究分担グループ長:河田 聡 (大阪大学工学研究科、教授)

② 研究項目

- ・ SPP ナノ顕微分光装置の設計・試作
- ・ 化学的効果、力学的効果の観察

- ・ 生細胞内の三次元ナノイメージング
- ・ 分子検出技術の確立

(2)「SPP デザイン」グループ(理化学研究所)

① 研究分担グループ長: 早澤 紀彦 (理化学研究所、前任研究員)

② 研究項目

- ・ 金属ナノ探針の設計
- ・ 金属ナノ探針の作製
- ・ 顕微鏡への導入と特性評価
- ・ プラズモニックマテリアル構造の理論設計、材料の選定
- ・ 金属ナノ構造アレイ作製
- ・ プラズモニックマテリアルの作製、特性評価

(3)「機能性材料」グループ(中国科学院)

① 研究分担グループ長: 段 宣明 (中国科学院 理化技術研究所、教授)

② 研究項目

- ・ 金属ナノ探針のためのナノ構造作製
- ・ プラズモニックマテリアル用コンポジット材料開発
- ・ 新しいナノ加工技術の探求

(4)「スペクトル解析グループ」グループ(ナノフoton株式会社)

① 研究分担グループ長: 太田 泰輔 (ナノフoton株式会社、主任研究員)

② 研究項目

- ・ スペクトル解析のためのアルゴリズム開発
- ・ ラマンスペクトルデータベース構築
- ・ 超解像分析法の開発
- ・ 分子振動計算

§3. 研究実施内容

SPPナノ分光装置によりナノラマン分光イメージングを、高感度かつ再現性よく実現したい。そのためには、高い電場増強を与えるSPPプローブを作製することが必要不可欠である。本年度はSPPプローブの性能向上について電場計算を踏まえて集中的に議論し、種々の方法を駆使してプローブ作製に取り組んだ。

探針型SPPプローブによるラマン散乱増強効果の励起波長依存性を実測した[1]。金属と試料分子との化学吸着に由来するラマン散乱増強効果(化学的増強効果)の共鳴特性は、SPPによる

増強効果(電磁気学的増強効果)のそれとは異なることを見出した。さらに、SPPプローブと試料分子の化学吸着によって、新規なラマンバンドが出現することも見出した。

探針型SPPプローブ先端の温度を測定する手法も開発し、プローブが加熱されると電場増強度が変化することを見出した[4]。これは、プローブの金属表面が熱せられることにより誘電率が変化する、SPPの共鳴波長が変化したからである。さらに、SPPプローブを900K以上に熱すると、プローブ下のカーボンナノチューブが切断されることがわかった[2]。

前年度までに開発してきた金属イオンの光還元を利用した金属ナノ構造作製技術の、SPP プローブ作製への応用研究に着手した。今後は、配合条件、露光条件などを最適化し、構造制御していきたい。さらに、近赤外パルスレーザーを用いた多光子誘起還元の利用、前年までに見いだした界面活性剤含有コンポジット材料を利用した構造微細化にも取り組んでいきたい。

電解質ポリマーを用いた金ナノコンポジット材料も開発し、ラマン散乱光を高効率で増強させることに成功した [3]。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. Kazumasa Uetsuki, Prabhat Verma, Taka-aki Yano, Yuika Saito, Taro Ichimura, and Satoshi Kawata,
"Experimental identification of chemical effects in surface enhanced Raman scattering of 4-aminothiophenol,"
J. Phys. Chem. C, Vol. 114, p.7515 (2010). [DOI: 10.1021/jp9114805]
2. Alvarado Tarun, Norihiko Hayazawa, and Satoshi Kawata,
"Site-Selective Cutting of Carbon Nanotubes by Laser Heated Silicon Tip,"
Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 49, p.025003 (2010). [DOI: 10.1143/JJAP.49.025003]
3. Wei-Kang Wang, Mei-Ling Zheng, Wei-Qiang Chen, Feng Jin, Yao-Yu Cao, Zhen-Sheng Zhao, and Xuan-Ming Duan,
"Ming Microscale Golden Candock Leaves Self-Aggregated on a Polymer Surface: Raman Scattering Enhancement and Superhydrophobicity"
Langmuir, Vol. 27, p. 3249 (2011). [DOI: 10.1021/la105145j]
4. Alvarado Tarun, Norihiko Hayazawa, Taka-Aki Yano, and Satoshi Kawata,
"Tip-heating-assisted Raman spectroscopy at elevated temperatures,"
J. Raman Spectrosc. (in press). [DOI: 10.1002/jrs.2820]

(4-2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 0 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 12 件)