

「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」
平成 18 年度採択研究代表者

河田 聡

(大阪大学大学院工学研究科 教授)

「プラズモニック走査分析顕微鏡」

1. 研究実施の概要

本研究では、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。ラマン分光法をはじめ、第二高調波(SHG)、コヒーレントアンチストークスラマン散乱(CARS)など各種非線形分光法と融合させることによって、原子・分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可して形態や化学結合、配向の変化を誘起し、スペクトルピークの生成・シフトを計測することにより、ナノスケールのフォトン場の中に存在する分子を一つずつ選択的に抽出し分光学的に分析する。最終的に、単一分子感度と 1nm の空間分解能を有する顕微分析法の確立を目指す。従来の電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、光学顕微鏡とは異なる新しい顕微鏡であり、エレクトロンとフォトンとフォノン、さらにフォースが相互に作用して物質情報を可視化する。また、金属ナノ構造を3次元にアレイ化し、これまで自然界に存在しなかった新しい光学的機能性を持つプラズモニックマテリアルの開発も目指す。

このような目標を実現するための基礎研究として、今年度は金属ナノ探針と試料の相互作用の測定技術の確立、化学合成を利用した金属ナノ探針作製法の検討、およびラマンスペクトル解析のためのアルゴリズム開発に取り組んだ。

2. 研究実施内容

1. ナノ顕微分光グループ (大阪大学)

金属ナノ探針と試料分子間距離に依存する3つの近接場効果(電磁気学的・化学的・力学的効果)をその場観察することを目的として、金属ナノ探針と試料分子間距離を原子間力顕微鏡で制御しながら、近接場ラマン散乱を検出する手法を開発した。本手法の特徴は、金属ナノ探針をタッピングモードで制御し、タッピング周波数に同期した時間ゲートをラマン散乱光に掛けることにある。時間ゲートのタイミング(位相)をタッピングの時間周期内で掃引することで、近接場ラマン散乱の探針-試料分子間距離依存性を測定することができる。実際に、共振周波数が約125 kHz(周期: $T = 8 \mu\text{s}$)のカンチレバーに銀フィルムをコーティングした銀ナノ探針とアバランシェフォトダイオード

をベースとした時間ゲート付き光子カウンティング装置を用いて、カーボンナノチューブ(CNT)の近接場ラマン散乱の距離依存性を測定した。その結果、図1に示すように、10 nm以内の近接領域でCNT固有のラマンバンド(Gバンド)強度が著しく近接場増強し、距離に対して指数関数的に減衰する様子を観察できた。このような振る舞いは、局在プラズモンに起因した電磁気学的増強効果に特徴的なものであり、本測定においては、電磁気学的効果が支配的であったことを示している。本測定時のナノ探針-CNT間距離の位置分解能は約2Åであり、最近接時のCNTに対する印加応力は約2nNであった。今後はゲートの時間幅やタッピングの振幅等を最適化することで、探針-試料分子間に作用する化学的および力学的効果を観測することも十分可能であることがわかった。

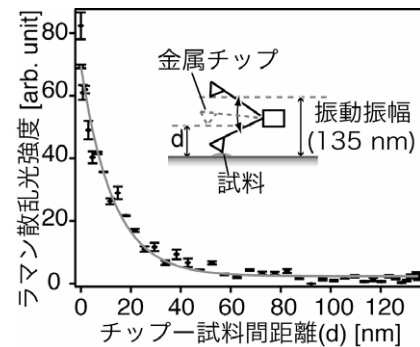


図1: CNT の近接場ラマン散乱の銀ナノ探針-CNT 間距離依存性

2. SPP デザイングループ (理化学研究所)

SPP ナノ顕微分光分析システムに用いる金属ナノ探針の作製法を検討した。具体的には、金属結晶粒子自己成長を利用して均一かつ再現性良い作製法の確立を図った。合成法として、多価アルコール(ポリオール)により金属イオンを還元し、金属ナノ結晶粒子を析出・成長させるポリオール法を導入し、実際にナノ結晶粒子を合成した。とくに、ポリビニルピロリドン(PVP)を用いることで、特定の結晶面を選択的に成長させ、構造の制御を試みた。図1に、本手法を用いて合成した銀のナノ結晶粒子の電子顕微鏡像を示す。立方体構造、双三角錐構造、およびロッドを合成できたことを確認した。還元剤や PVP の濃度、および反応時間を変化させることで形状、サイズの制御を試みた。これらの構造の中でも、とくに光の閉じ込め効果の高いピラミッド構造と、プラズモン共鳴波長を形状により制御することができるナノロッド構造を中心として検討を進めたい。

また、可視光領域の透磁率を制御できるプラズモニック・メタマテリアル構造の材料について検討した。その結果、銀で Split Ring Resonator(SRR)アレイ構造を作製すると、金や銅製のものに比べて可視光全域を含む広い周波数領域で負の透磁率を実現できることがわかった。さらに、動作周波数の更なる高周波数化が可能な金属構造体とその作製法についても検討した。

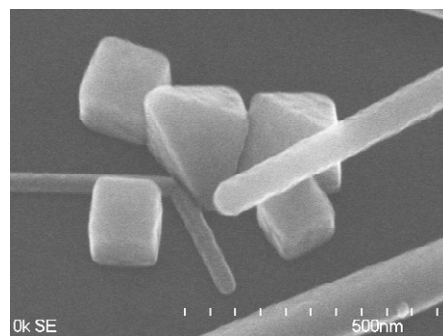


図2: ポリオール法により合成した銀ナノ構造(立方体、双三角錐およびロッド)の電子顕微鏡像。

3. 機能性材料グループ（中国科学院）

有機高分子ポリマー内に無機材料の微粒子を析出させてコンポジット材料を作製する方法について検討し、その予備実験を行った。当年度は、とくに CdS ナノ微粒子のコンポジット材料の作製に取り組んだ。まず、Cd イオンをドーピングした光硬化性樹脂中に近赤外パルスレーザーを照射し、二光子誘起光重合により樹脂を硬化させた。未硬化樹脂を洗い流した後、硫化水素ガス雰囲気中にさらすことで、樹脂中の Cd と硫化水素を反応させ CdS ナノ粒子を析出させた。この方法によって、数ナノメートルの CdS のナノ粒子を有機高分子樹脂中に凝集することなく三次元的に分散できた。CdS のナノ粒子を樹脂中に直接分散する従来法では、ナノ粒子の凝集によって均一な分散が困難であったが、本手法では空間的に均一に CdS 粒子を形成することができる。また、反応時間などを調整することでナノ粒子のサイズをコントロールすることが可能で、実際に量子サイズ効果による吸収スペクトルのシフトも観測した。このようなナノコンポジット材料は、光応答特性を自在に制御できる材料であり、今後、ポリマー内での金属ナノ微粒子の析出方法についても検討を進めていく。

4. スペクトル解析グループ（ナノフoton株式会社）

生体など多種類の分子を含む系のラマンスペクトルから有意な情報を取り出して解析するための、多変量解析法の開発に取り組んだ。とくに、今年度は試料のスペクトルから、試料に含まれる各成分のスペクトルを推定し、各成分の量（濃度）を定量的に分析するアルゴリズムの開発に取り組んだ。Multiple Curve Resolution (MCR)法に、成分スペクトルと濃度が非負であることを拘束条件として取り入れ、反復法により成分スペクトルの推定を行った。このアルゴリズムを、生体細胞のラマンスペクトルに対して適用したところ、脂質、核酸、タンパク質などの成分のスペクトルを分離できた。各成分の濃度でラマン像を再構成し、細胞内外での各成分の分布を可視化することに成功した。ただし、初期条件の選び方によっては適当な解に収束しないこともわかった。今後初期条件の選定法の改良に努め、ナノ顕微分光グループが測定するナノ領域のラマン像に対して応用する。また、本解析の計算システムの構築のために、必要な仕様の策定を行った。

3. 研究実施体制

(1)「大阪大学(ナノ顕微分光)」グループ

①研究分担グループ長:河田 聡(大阪大学大学院工学研究科 教授)

②研究項目

- ・SPP ナノ顕微分光装置の設計・試作
- ・分子振動計算
- ・化学的効果、力学的効果の観察
- ・液中 AFM の試作
- ・生体分子の観察

- ・分子検出技術の確立

(2)「理化学研究所(SPP デザイン)」グループ

①研究分担グループ長:早澤 紀彦((独)理化学研究所 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)「中国科学院(機能性材料)」グループ

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)「ナノフoton株式会社(スペクトル解析)」グループ

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

4. 研究成果の発表等

(1)論文発表(原著論文)

- Norihiko Hayazawa, Hiroyuki Watanabe, Yuika Saito, and Satoshi Kawata,
"Towards atomic site-selective sensitivity in tip-enhanced Raman spectroscopy,"
J. Chem. Phys. **125**, 255706 (2006).
- Yuika Saito, Kazuhiko Yanagi, Norihiko Hayazawa, Hidekazu Ishitobi, Atsushi Ono,
Hiromichi Kataura, and Satoshi Kawata,
"Vibrational analysis of organic molecules encapsulated in carbon nanotubes by
tip-enhanced Raman spectroscopy,"

- Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 9286-9289 (2006).
- Atsushi Ishikawa, Takuo Tanaka, and Satoshi Kawata,
“Improvement in the reduction of silver ions in aqueous solution using two-photon sensitive dye,”
Appl. Phys. Lett. **89**, 113102 (2006).
- Satoshi Kawata, and Prabhat Verma,
“Optical nano-imaging of materials: Peeping through tip-enhanced Raman scattering,”
CHIMIA, **60**, A770-A-776 (2006).
- Zheng-Bin Sun, Xian-Zi Dong, Sana Nakanishi, Wei-Qiang Chen, Xuan-Ming Duan, and Satoshi Kawata,
“Log-pile photonic crystal of CdS-polymer nanocomposites fabricated by combination of two-photon polymerization and in situ synthesis,”
Appl. Phys. A **86**, 427-431 (2007).
- Jin-Feng Xing, Wei-Qiang Chen, Jie Gu, Xian-Zi Dong, Nobuyuki Takeyasu, Takuo Tanaka, Xuan-Ming Duan, and Satoshi Kawata,
“Design of high efficiency for two-photon polymerization initiator: combination of radical stabilization and large two-photon cross-section achieved by *N*-benzyl 3,6-bis(phenylethynyl) carbazole derivatives,”
J. Mater. Chem. **17**, 1433-1438 (2007).
- Ryota Matsui, Prabhat Verma, Taro Ichimura, Yasushi Inouye, and Satoshi Kawata,
“Nano-analysis of crystalline properties of GaN thin-film using tip-enhanced Raman spectroscopy,”
Appl. Phys. Lett. **90**, 061906. (2007).
- Atsushi Ishikawa, Takuo Tanaka, and Satoshi Kawata,
“Frequency dependence of the magnetic response of split-ring resonators,”
J. Opt. Soc. Am. B **24**, 510-515 (2007).