

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14017

研究課題名(和文) 3次元マッピングに向けた単一粒子電位走査型プラズモンセンサの開発

研究課題名(英文) Development of Single Particle Potential-Scanning Plasmonic Sensors toward Three-Dimensional Mapping

研究代表者

立間 徹 (Tatsuma, Tetsu)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：90242247

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：透明電極上に金ナノロッドを担持し、単一粒子からの散乱光スペクトルを暗視野顕微分光法にて取得した。また、電極電位を走査することで、特定波長における電位走査散乱スペクトルを取得できた。同スペクトルは特定の電位でピークを示し、そのピーク電位は、粒子周囲の屈折率を高くすると負側へシフトした。このシフトから屈折率測定が可能であり、単一粒子をアフィニティセンサなどに利用できること、2次元マッピングも原理的に可能であることがわかった。粒子ダイマーの利用により、より高感度なセンシングも可能であった。リソグラフィー法による粒子アレイの作製も行った。ナノ粒子のチップへの固定化により、3次元マッピングも期待できる。

研究成果の概要(英文)：Gold nanorods were immobilized on a transparent electrode and a scattering spectrum was obtained from each nanorod by dark-field microspectroscopy. The potential of the electrode was scanned so that potential-scanning scattering spectrum was obtained at a specific wavelength. The peak potential was negatively shifted as the local refractive index increased. A single plasmonic nanoparticle can therefore be employed for affinity sensing and two-dimensional mapping should also be possible by using a nanoparticle ensemble. Gold nanorod dimers exhibited higher refractive index sensitivities than single nanorods in both potential-scanning and conventional wavelength-scanning based plasmon sensing. We also prepared plasmonic nanoparticle arrays on a transparent electrode by a lithographic method.

研究分野：光電気化学

キーワード：局在表面プラズモン共鳴 金属ナノ粒子 化学センサ 2次元マッピング プラズモニクス

1. 研究開始当初の背景

(1) 金属ナノ粒子は、その表面近傍における屈折率変化を鋭敏に捉えるため、粒子表面をたとえば特定の抗体で修飾すれば、そのターゲットである抗原との結合による屈折率の上昇を検出できる。こうして金属ナノ粒子に基づくプラズモンセンサは、化学的なアフィニティに基づく化学センサやバイオセンサに利用される。しかし、2次元マッピングを行うにはセンサアレイを作るのが一般的であり、空間分解能は非常に低い。金属ナノ粒子を固体表面に撒くことで、マイクロメートルレベルまたはそれ以下の分解能が期待できるが、各粒子の散乱光スペクトルを顕微分光で測定するには非常に時間がかかり現実的ではない。分光した光は微弱で、S/N (シグナル/ノイズ) 比も低い。プラズモンセンサの感度が高い近赤外域では、顕微分光の感度が不足する。

(2) ナノ粒子のプラズモン共鳴強度は、波長のほかに粒子の電位にも依存する。我々は、電位走査によりプラズモン共鳴ピークを取得でき、そのピーク電位が屈折率に依存することを見出した。これを電位走査型局在表面プラズモン共鳴センサとして報告した (図 1) (ACS Nano 2015, 9, 6214)。

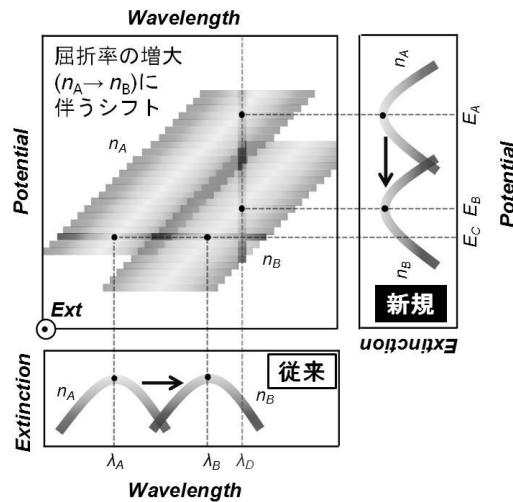


図 1. 電位走査型局在表面プラズモンセンサの原理

2. 研究の目的

(1) 上記 1 (2) の「電位走査型局在表面プラズモン共鳴センサ」を展開し、暗視野顕微鏡観察において単色光照射下で電位走査すれば、モノクロ CCD での測定でも、視野内の全粒子の電位走査スペクトルを同時に取得でき、その「ピーク電位シフト」から、サブマイクロ分解能での屈折率変化 (または物質濃度変化) の 2 次元マッピングが可能だと着想した (図 2)。

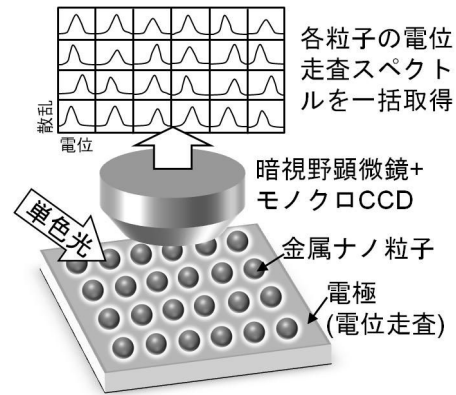


図 2. 電位走査型局在表面プラズモンセンサによる 2 次元マッピングの原理

(2) 上記 2 (1) のようなセンシングが可能だということを示すことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 暗視野顕微鏡に長焦点対物レンズを組み合わせ、透明電極の裏側からの暗視野測定を行う。酸化インジウムスズ (ITO) などの透明電極の上に金ナノロッドを固定化し、その散乱光の顕微分光観察を行う。

(2) 次に、同様の測定を電解液中で行う。さらには、銀線を疑似参照極とした電気化学測定装置を構成し、透明電極に電位を印加して、散乱スペクトルの電位依存性を観測する (図 3)。

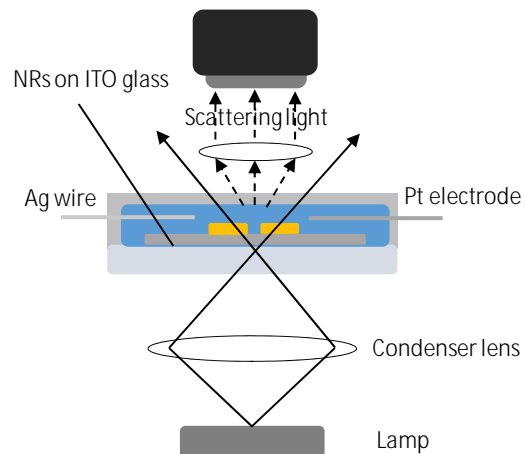


図 3. 暗視野顕微鏡による in situ 電気化学散乱スペクトル測定のセットアップ

(3) 単一粒子の電位走査スペクトルを取得し、ピーク電位の屈折率依存性について調べる。屈折率は、溶液の濃度を変えるなどして変化させる。

(4) 有限差分時間領域法 (FDTD 法) により金ナノロッドの散乱スペクトルについてシミュレーションを行う。とくに、金ナノロッドどうしが近づいて構成される金ナノロッドダイマー (二量体) について、様々な構成

のものをシミュレーションし、実際に観測された散乱スペクトルと比較することで、ダイマーの構成を推定する。

4. 研究成果

(1) 金ナノロッド(棒状金ナノ粒子)を合成した(図4)。これを透明電極上に分散させて担持し、単一粒子からの散乱光スペクトルを暗視野顕微分光法にて取得した。ある特定の金ナノロッド1つから得られたスペクトル(スムージング処理したもの)を図5に示す。信号が弱くノイズを含んでいたため、スムージング処理を行った。処理後のスペクトルは、ナノ粒子群(アンサンブル)を用いた場合と同様のスペクトルであることがわかる。

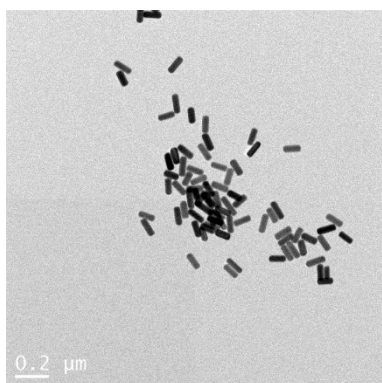


図4. 合成した金ナノロッド

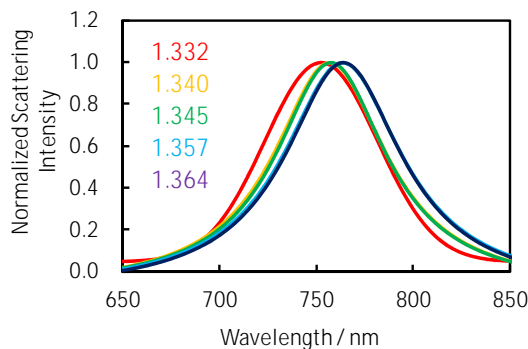


図5. 透明電極上の、ある金ナノロッドの散乱スペクトルの、周囲の屈折率に対する依存性(グラフ内の数字は屈折率)

(2) 試料を浸漬する溶液の屈折率を高くした場合の結果も図5に示す。屈折率変化に概ね比例して、ピーク波長の長波長側へのシフトが見られた。

(3) 電解液に浸漬した状態で、金ナノロッドを担持した透明電極に種々の電極電位を印加し、そのときの散乱スペクトルを測定した。同じ金ナノロッドから得られた散乱スペクトルを図6に示す。電位を正側へとシフトさせるにしたがい、散乱ピーク波長が長波長側へとシフトすることがわかった。やはりナノ粒子群を用いた場合と同様に、そのシフトは

概ね線形であった。

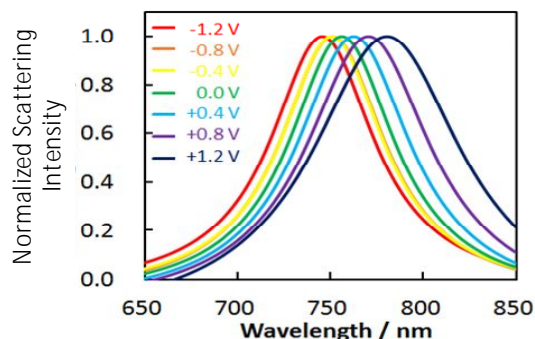


図6. 透明電極上の、ある金ナノロッドの散乱スペクトルの、電極電位依存性(グラフ内の数字は電極電位)

(4) 解析により、適切な一定照射波長において電位を走査した場合の電位走査散乱スペクトルを調べた。得られた結果を図7に示す。電位走査測定においても、散乱ピークが得られることがわかった。

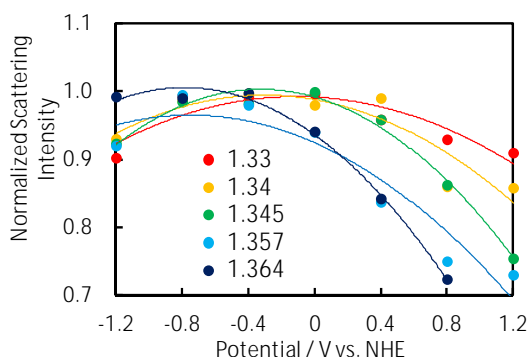


図7. 透明電極上の、ある金ナノロッドの、電位走査散乱スペクトル

また、浸漬する溶液の屈折率を高くすると、ピーク電位は負側へとシフトすることがわかった。ピーク電位シフトと屈折率変化とは概ね比例関係にある。このように、粒子群を用いた場合と同様の挙動が見られることがわかった。

(5) 金ナノロッドのダイマーについても測定を行った。単一の金ナノロッドよりも散乱ピークが長波長側で観測されることがわかった。また、屈折率依存性(屈折率感度)は、単一ナノロッドよりもナノロッドダイマーの方が高いことがわかった。有限差分時間領域法(FDTD法)によるシミュレーションにより、単一ナノロッドの他、I型、II型、T型、L型などの配置のナノロッドダイマー(図8)の挙動を調べた結果、実験により観測されたナノロッドダイマーの挙動は、L字型に配置されたナノロッドダイマーの挙動に近いことが明らかとなった。

電位走査型局在表面プラズモン共鳴センシングにおけるナノロッドダイマーの屈折

率感度も、ナノロッドモノマー（単一のナノロッド）より高いことがわかった。

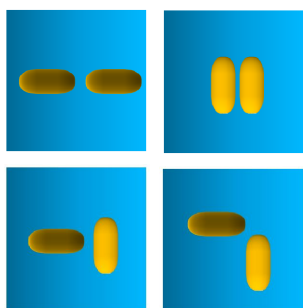


図8 . I、II、T、L型の金ナノロッドダイマーの構成

(6) 上記4(1)～(5)の結果から、各粒子をセンサー素子として、その電位走査スペクトルを2次的に取得して評価できることがわかった。原理的には、単一波長光の照射と散乱強度の2次元測定により、2次元なセンシングが可能である。その際、より感度の高い粒子（または粒子ダイマー、オリゴマーなどの粒子の組み合わせ）を利用することで、高感度センシングが可能である。あるいは、種々の異なる粒子や粒子の組み合わせに対して同時に測定を行うことで、電位走査型センシングにおけるそれらの感度などの違いを、個別に評価できることがわかった。ナノ粒子のチップへの固定化により、3次元マッピングへの展開も期待できる。

(7) 関連して、散乱の強いナノ粒子として、銀ナノキューブも利用できる可能性のあることがわかった。金と比べ安定性に懸念があるが、金薄膜の被覆により保護できると考えられる。この被覆により、電子授受の効率も高められる。

(8) 金、銀、銅のハーフシェルアレイも作製できた。これの散乱スペクトルを取得できれば、2次元センシングに利用できる可能性がある。

(9) 電子線リソグラフィ法による金ナノプリズムアレイの作製も行った。これの散乱スペクトルを取得することで、やはり2次元センシングに利用できる可能性がある。透過型の測定においては、吸収ピーク及びディップを利用した多角的測定が可能であることが示された。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

Kazutaka Akiyoshi, Koichiro Saito, Tetsu Tatsuma, Enhancement of Plasmon-Induced Charge Separation Efficiency by Coupling Silver Nanocubes with a Thin Gold Film, J.

Photonics Energy、査読有(招待論文)、Vol. 6、2016、042505
DOI: 10.1021/10.1117/1.JPE.6.042505

Koichiro Saito, Kenji Setoura, Syoji Ito, Hiroshi Miyasaka, Yoshitaka Mitsuda, Tetsu Tatsuma, Plasmonic Control and Stabilization of Asymmetric Light Scattering from Ag Nanocubes on TiO₂, ACS Appl. Mater. Interfaces、査読有、Vol. 9、2017、11064-11072
DOI: 10.1021/acsami.7b01457

Ling Wu, Natsumi Tsunenari, Hiroyasu Nishi, Kosuke Sugawa, Joe Otsuki, Tetsu Tatsuma, Two-Dimensional Arrays of Au Halfspheres with Different Sizes for Plasmon-Induced Charge Separation, ChemistrySelect、査読有、Vol. 2、2017、3744-3749
DOI: 10.1002/slct.201700797

Tokuhisa Kawawaki, Heyou Zhang, Hiroyasu Nishi, Paul Mulvaney, Tetsu Tatsuma, Potential-Scanning Localized Plasmon Sensing with Single and Coupled Gold Nanorods, J. Phys. Chem. Lett., 査読有、Vol. 8、2017、3637-3641
DOI: 10.1021/acs.jpcllett.7b01620

立間 徹, 局在表面プラズモン共鳴を利用した光機能材料と光デバイス、光アライアンス、査読無(依頼執筆)、Vol. 28、No. 12、2017、40-43
http://www.nikko-pb.co.jp/products/detail.php?product_id=4216

〔学会発表〕(計15件)

Tetsu Tatsuma, Plasmon-Induced Charge Separation: Fundamentals and Applications (Invited Lecture)、JSAP-OSA Joint Symposia、2016年9月14日、Niigata, Japan

Koichiro Saito, Ichiro Tanabe, Tetsu Tatsuma, Site-Selective Etching of Silver Nanocubes on TiO₂ by Plasmon-Induced Charge Separation、Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME2016)、2016年10月4日、Honolulu, USA

Kazutaka Akiyoshi, Tetsu Tatsuma, Development of Potentiometric LSPR Sensors with Au and Au@TiO₂ Nanoparticles、Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME2016)、2016年10月4日、Honolulu, USA

Tetsu Tatsuma、 Nanostructured Plasmonic Surfaces and Applications (Plenary Lecture)、 International Workshop on Advanced Nanoscience and Nanomaterials 2017 (IWANN2017)、 2017年10月27日、 Shanghai、 China

立間 徹、 金属ナノ粒子とその光機能 (招待講演)、 第29回油化学講演会、 2017年11月9日、 長野

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/~tatsuma/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

立間 徹 (TATSUMA, Tetsu)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：90242247

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

西 弘泰 (NISHI, Hiroyasu)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：70714137

(4) 研究協力者

川脇 徳久 (KAWAWAKI, Tokuhisa)

齋藤 滉一郎 (SAITO, Koichiro)

呉 玲 (WU, Ling)

秋吉 一孝 (AKIYOSHI, Kazutaka)