

機関番号：14301

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750218

研究課題名 (和文) 光ピンセットと表面プラズモンを融合したナノ力学測定装置の開発

研究課題名 (英文) Development of nano-mechanical apparatus using a combined system of optical tweezers and surface plasmon

研究代表者

堀中 順一 (HORINAKA JUNICHI)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00313734

研究成果の概要 (和文)：光ピンセット装置の高い力の分解能と、測定対象の変形量に関して高い分解能をもつ機構として表面プラズモンの全反射減衰法を採用し、力と変形量の両方を、同時に、極めて高い精度で決定する力学測定装置を開発した。測定試料を載せるステージには、2軸ピエゾステージを設置した。力を決めるための光ピンセットのバネ定数を、研究代表者が以前行った方法で評価した。力学測定を行ったところ光ピンセット自体のノイズから有意に力の信号を取り出すことができた。

研究成果の概要 (英文)：An apparatus for mechanical measurement that determines the force and the displacement simultaneously with extremely high precision was constructed. By using a combined system of the optical tweezers, which have a high resolution for the force, and the surface plasmon, which is very sensitive to the distance, mechanical measurement for a polymer chain was carried out. Slight force from the chain was successfully detected.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：高分子力学物性

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：光ピンセット、表面プラズモン、ナノ力学、高分子材料、表面走査

1. 研究開始当初の背景

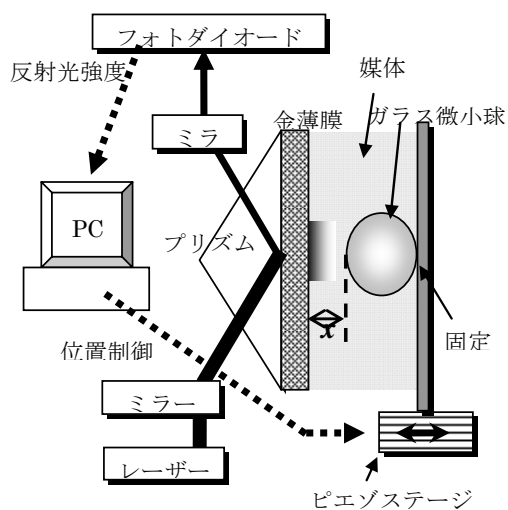
高分子材料の力学特性に関する理解が進むにしたがって、材料の構成単位である高分子鎖1本と同程度の空間スケールにおけるナノ力学に関心が集まるようになった。力学測定の基本は変形量と力の関係を測定することであるが、この二つの点において従来最もよく用いられてきた原子間力顕微鏡 (AFM)

の性能を上回る装置の開発は、ナノ力学のさらなる発展のために不可欠な課題であった。

2. 研究の目的

極めて弱いバネ定数をもつ、すなわち力の検出に関して極めて高い感度をもつ光ピンセットと、AFM と同等の 0.1 ナノメートル

の空間分解能で微小球の動きを検出する機構として、表面プラズモンと呼ばれる光を使った測定法を確立することを目的とした。「表面プラズモン」とは、「プリズム内で光を全反射させたときに、反射面の反対側の金属薄膜表面に発生し、表面から 100 ナノメートル程度の距離まで強度を急激に減少させながらしみ出す光」である。具体的には、表面プラズモンの代表的な利用法である全反射減衰 (ATR) 法を応用した。両者の仕組みをうまく融合することによって、現在ナノ力学測定装置として用いられている AFM と同等の変形量の分解能をもち、100 万倍の力の分解能をもつナノ力学測定装置を完成させ



表面プラズモンを利用した距離測定機構

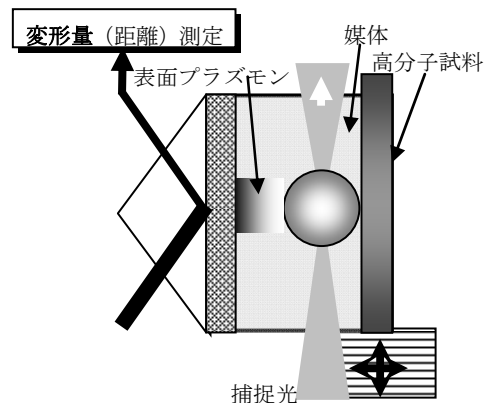
ることを目標とした。

3. 研究の方法

初年度では、ATR 法の光学配置 (上の図) を用い、表面プラズモンがしみ出す領域におけるガラス微小球の位置の変化に伴う反射光強度の変化を調べた。いきなり光ピンセット装置の中で ATR 機構を構築すると、光学素子の配置などで作業が難しいと予想されたため、本研究の最大目標である「変形量」の分解能向上を効率よく達成するために、まずは ATR 機構を独立した装置としての構築に取り組んだ。金属薄膜として、ATR 法での使用実績を考慮して金薄膜を採用した。金薄膜は、代表者の研究室に既存の蒸着装置によって作製した。ガラス微小球は、代表者が以前から用いている直径 10 マイクロメートルのホウケイ酸ガラス球に加えて、比較のために径と材質 (屈折率) が異なるガラス球も用い検討した。ガラス微小球と金薄膜表面間の距離は、ガラス微粒子を固定したスライドガラスをピエゾステージで移動させることによ

て変化させるが、ここに用いるピエゾステージは設備品として購入した。ピエゾステージは、静電容量センサを使ってステージの位置を検証しながら動くクローズドループ機構を備えており、サブナノメートルの精度が保証されているものを選定した。まず、上図の左半分の部分の構築から取り掛かった。クレッチマン配置と呼ばれる表面プラズモンを発生させる光学系となるようにプリズムの底面に金薄膜を置き、プリズムにヘリウムネオンレーザーの光を、ミラーで光軸調整して入射し、全反射させて反射光強度をフォトダイオードで観測した。プリズムへの入射角や金の膜厚などの条件が整い表面プラズモンが励起されると、入射光のエネルギーが表面プラズモンの発生で消費されるため反射光の強度が減少した。表面プラズモンが高効率で発生する最適な光学配置を決定する微調整を繰り返し行った。次に、右側の部分を組み合わせ、ピエゾステージを用いて微小球と金薄膜表面間の距離を 0.1 ナノメートルの精度で変化させたときの、反射光強度の変化を調べた。ピエゾステージの制御とフォトダイオードからの信号の取得は、コンピュータで一括して行った。測定のためのプログラムは、光ピンセット装置の制御に用いていた LabVIEW 言語によって作製した。

第二年度では、ATR 機構を光ピンセット装置に組み込み、ナノ力学測定装置を構築した。



ナノ力学測定装置の概略

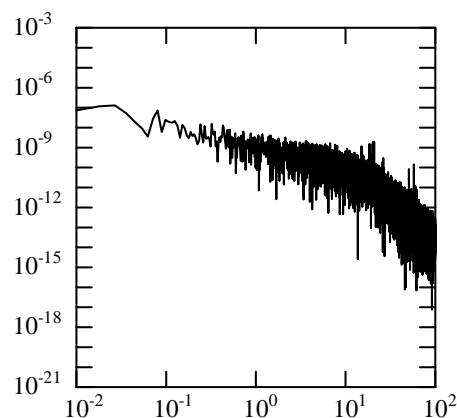
上に最終的な装置の概略を示す。(左図と重複する部分は簡単に描いている。) 試料を載せるステージには、試料に変形を与える左図の x 方向の動きに加えて、微小球が試料表面を走査するために x に垂直な平面上の動きを与える機能が必要であった。表面走査のための 2 軸ピエゾステージは、代表者が別の装置に用いていた最大移動距離が 50 マイクロメートルのものを転用した。まず、試料を置かない状態で、光ピンセットで捕捉されたガラス微小球と金表面の距離を測定し、光ピンセ

ット装置と融合した ATR 機構が、前年度に単独の装置として達成した性能を発揮するように調整した。表面プラズモンの励起に用いる光と、光ピンセットに用いる光は、波長が異なるので、光学フィルターの使用し区別した。高分子試料に対してナノ力学測定を行った。力学測定に先だて、「力」を決めるための光ピンセットのバネ定数を評価した。ナノ力学測定の手順は、ピエゾステージを用いて試料を x 方向に移動し、微小球に押し当てることによって変形を与え、微小球の位置の変化を ATR 機構によって高分解能で検出した。測定試料としてガラス基板上においたポリスチレンを用いた。

4. 研究成果

ガラス微粒子に高分子鎖が結合している場合の力学挙動を考えると、ほかからの外力が働いていない場合、微粒子には、高分子鎖が伸長されることによる弾性力と、高分子鎖が微粒子と壁の間に空間的に拘束されることによる、微粒子を壁から離そうとする反発力という向きが反対の二つの力が働く。この二つの力の釣り合いによって形成されるポテンシャル中での微粒子の動きは平衡状態の近傍においては近似的に高分子鎖の弾性定数を用いた簡単な式で表されるとした。高分子鎖が結合した微粒子には実際には光とラップの力も作用しているので両方の寄与を考えたポテンシャルを用いた。本測定の範囲内では高分子鎖の弾性定数の方が十分に大きいため全体としての弾性定数が高分子鎖の弾性定数に等しいと見なすことにした。単純な二次ポテンシャルにおける微粒子のブラウン運動は弾性力、粘性力、揺動力を考慮したランジュバン方程式の形で表すことができ、その方程式の解はひとつの時定数を用いた自己相関関数で与えられ、さらにウィーナーヒンチンの定理よりパワースペクトルを得ることができる。実際に測定結果をこのやり方に従って解析したところ、得られたパワースペクトルは高周波側、低周波数側でそれぞれ特徴的な周波数依存性を近似的に示すことがわかった。そして、この二つの領域からの外挿線の交点の値として時定数を決めることができた。得られた時定数と系の弾性定数の関係から、高分子鎖の弾性定数が光ピンセットの弾性定数よりも十分に大きいことを利用して、時定数から弾性定数を求めた。

またこの弾性定数はエネルギーの等分配則から直接決めることもでき、両者は多少の測定誤差が見られたものの概ね一致した。右に高分子鎖が存在する場合の測定結果から得られたパワースペクトルの例を示す。また、光ピンセットの弾性定数とレーザー光強度



パワースペクトルの例

の関係を確かめたところ、今回用いたレーザー光強度の範囲では、理論的に予想されるように弾性定数はレーザー光強度に比例することが確かめられた。レーザーの強度を捕捉が可能な範囲で小さくした結果、高分子鎖がない場合の弾性定数は高分子鎖がある場合の 1%未満であり高分子鎖の弾性定数が光ピンセットの弾性定数よりも十分に大きいという近似が成立し、高分子鎖からの力を有意な差として取り出すことができた。得られた値は高分子鎖の分子特性から理論的に予想される値に比べて小さくなったが、これば理論が今回行ったような実験系を忠実に再現した場合はものではないことにも起因していると考えられる。少なくとも、高分子の力学特性をこの程度にまで高精度で明らかにした研究は他に見あたらず、測定対象とのマッチングは簡単ではないが、今後非常に高い精度や感度が求められる力学測定の有力な指標の一つとしての可能性を十分に示したといえる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Jun-ichi Horinaka, Ryosuke Yasuda, and Toshikazu Takigawa, Rheological Properties of Concentrated Solutions of Agarose in Ionic Liquid, Journal of Applied Polymer Science, 査読有, 2011, in press.
- ② Toru Ube, Hiroyuki Aoki, Shinzaburo Ito, Jun-ichi Horinaka, Toshikazu Takigawa, and Toshiro Masuda, Relaxation of Single Polymer Chain in Poly(methyl methacrylate) Films under Uniaxial Extension Observed by Scanning Near-Field Optical Microscopy,

Macromolecules, 査読有, 2011, in press.

- ③ Jun-ichi Horinaka, Ryosuke Yasuda and Toshikazu Takigawa, Entanglement Properties of Cellulose and Amylose in an Ionic Liquid, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 査読有, 2011, Vol. 49, No.13, 961-965.

[学会発表] (計 2 件)

- ① Studies on Rheological Properties of Polysaccharide Solutions, Jun-ichi Horinaka, Second International Conference on Natural Polymers, IL1, September 24 2010, Kottayam, Kerala, India.
- ② Mechanical Properties of Single Polymer Chains Studied by Atomic Force Microscopy, Jun-ichi Horinaka, Tetsuro Imamichi, Tomohiro Takaki, Toshikazu Takigawa, Fifth Pacific Rim Conference on Rheology, E-9, August 5 2010, Sapporo.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀中 順一 (HORINAKA JUNICHI)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00313734

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：