

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760051

研究課題名（和文） 近接場振動シュタルク分光法を用いたナノスケール分子機能制御

研究課題名（英文） Development of near-field vibrational stark spectroscopy

研究代表者

矢野 隆章 (Yano Takaaki)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・助教

研究者番号：90600651

研究成果の概要（和文）：

本研究では、コンダクティング原子間力顕微鏡とラマン顕微鏡を組み合わせた近接場ラマン分光顕微鏡の開発を行った。熱酸化した原子間力顕微鏡用のシリコン製カンチレバー探針を銀コートし、導電性および1000倍以上の電場増強効果を有する近接場プローブを作製した。さらに、金属探針の熱ドリフトを光学的に自動補正する機構を開発し、サブナノメートルスケールの測定精度を実現した。開発した近接場ラマン分光システムを用いて近接場振動シュタルク分光測定を行った結果、 $4\text{cm}^{-1}/\text{V}$ のシュタルクチューニングレートを得ることに成功し、金属プローブ下での分子構造・機能制御の可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：

We have developed a near-field Raman spectroscopic system by combining conducting atomic force microscopy with Raman spectroscopy. Near-field probe tips were fabricated by coating silicon dioxide cantilevers with silver thinfilms via the thermal evaporation method, which enabled us to have efficient tips with both conductivity and high field enhancement. We have also demonstrated subnanometric stabilization of the near-field Raman spectroscopic system under ambient condition. Time-dependent thermal drift of near-field probes was optically sensed at subnanometre scale, and was compensated in real-time. Using the developed system, vibrational stark tuning rate of $4\text{cm}^{-1}/\text{V}$ with 1-propanethiol molecules was demonstrated, which shows the capability of controlling molecular structures and functions on a nanometer scale.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用光学・量子光工学

キーワード：光計測・近接場光学

1. 研究開始当初の背景

近年、金属ナノ探針を用いた近接場光学顕微鏡 (NSOM) の開発競争が国内外で激化している。探針先端に誘起される増強場 (局在型の表面プラズモン) をナノ光源として利用し、光の回折限界を超えたナノイメージングが精力的におこなわれている。申請者はこれまで、この NSOM とラマン分光とを組み合わせた近接場ラマン顕微鏡の開発研究に取り組み、カーボンナノチューブ (CNT) 等のナノ材料のラマン分光分析・イメージングを行ない、この顕微鏡の有効性を実証してきた。研究開始当初は、海外の研究グループによって、RNA [Angew. Chem. Int. Ed., 2008] や太陽電池の有機半導体薄膜 [Phys. Rev. Lett. 2010] などの最先端材料のナノ分析・イメージングがおこなわれていた。

空間分解能の向上も研究開始当初の主流の一つであった。探針の形状制御等により分解能の向上が図られたが、分解能は 10nm 程度で打ち止めされていた。申請者は、観察分子と金属探針が機械的な相互作用を及ぼすことでラマン散乱の振動数がシフトすることを見出し、この局在効果を利用してナノイメージングをおこない、10nm 以下の空間分解能を世界で初めて実現した。

上記のナノ光学顕微鏡技術はすべて、物質固有の構造および物性を受動計測することにとどまっていた。そこで、試料分子の物性・機能を単一分子レベルで制御するアクティブ (能動的) な機能を持った NSOM を開発すれば、応用範囲はナノ分析・イメージングにとどまらず、分子の機能・発現解明にもおよび、ナノ材料開発への貢献が期待されると考えた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ナノ領域で起こる電気光学現象 (振動シュタルク現象) を分光学的に解析し、その現象を利用して単一分子レベルの空間分解能と分子機能制御能力を兼備する新しい近接場光学顕微鏡 (NSOM) を開発することであった。さらに、本技術を原理とする新規な分子操作技術の開拓を目指した。

3. 研究の方法

NSOM 用の金属探針と基板間に外部電圧を印加し、探針下の試料分子に局所的な電氣的

摂動を与え、その摂動効果を分光学的に観察・解析する。この局所的な外部電圧によって金属探針と基板間にある試料分子の振動エネルギー準位を変化させ、縮退を解くことができる。本研究では、この電気光学効果 (振動シュタルク効果) を、近接場ラマン散乱の振動数の変化として観測・解析する。具体的には、試料に印加する電圧 (V) を変化させながら近接場ラマンスペクトルのピークシフトを観測する。

4. 研究成果

金属探針先端下で振動シュタルク効果を局所誘起することが重要であるため、はコンダクティング原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) を用いた近接場振動シュタルク分光システムを最優先で開発した。図 1 に示すように、レーザー光をコンダクティング AFM ヘッドの斜め上方もしくは下方から高スループットで入射・検出する光学系を新規設計・構築し、透明・不透明基板の測定が可能な近接場分光システムを開発した。

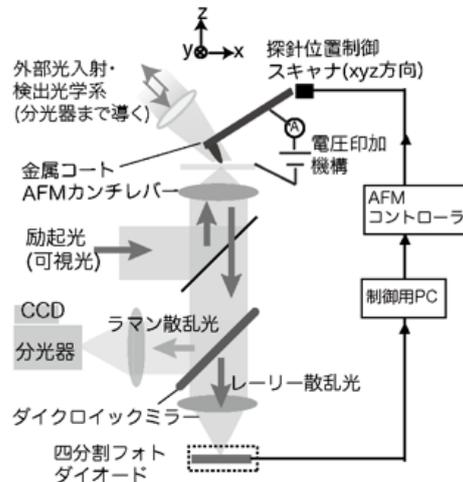


図 1 電圧印加機能を有する近接場振動シュタルク分光システム

さらに、金属探針の熱ドリフト (図 2(a)) を光学的に自動補正する機構を開発し、サブナノメートルスケールの測定精度を実現した。金属探針にレーザーを集光したときのレーザー散乱光成分を、エッジフィルターによってラマン散乱光と分離し、四分割フォトダイオードの中心に集光した。探針位置が試料面内で変化すると受光面内での集光位置が変化するため、四分割フォトダイオードの差

分信号を測定することによって探針位置の変位を検出した。この変位量をカンチレバーの面内方向のピエゾスキャナにフィードバックし、探針の位置ずれを実時間でその場補

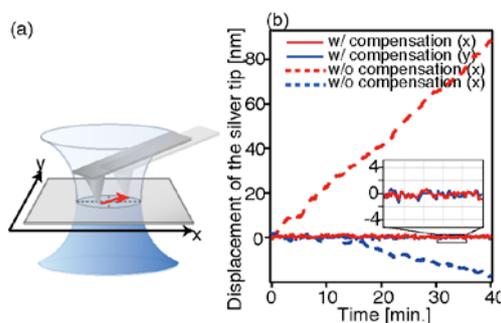


図 2 (a) 金属探針の熱ドリフトの模式図, (b) 探針の熱ドリフトを補正した時と補正しなかった時の探針の位置変位

正する機構を開発した。探針の熱ドリフトを補正した時の補正しなかった時の探針の位置変位を図 2(b) に示す。熱ドリフトを補正しなかった時は、40 分間経過すると探針がレーザーの中心位置から 100nm 程度変位していることがわかった。一方、探針の熱ドリフトを補正した場合は、探針の位置変位は 1nm 以下に抑えられ、長時間におよぶ近接場分光測定が可能となった。この成果は学術雑誌 Nanotechnology に掲載された。

さらに、前年度に試作した近接場ラマン顕微鏡にガルバノミラーシステムを組み込んだ。これによって、レーザー光走査によって金属探針先端にレーザー光を高精度でかつ高速に集光照射することが可能となり、近接場ラマン分光測定の測定精度の向上を図った。

作製した近接場振動シュタルク分光システムを用いて 1-プロパンチオール の自己組織化単分子膜の測定をおこなった。単分子膜は銀薄膜にチオール溶液を浸漬して作製した。金属探針は、従来の近接場ラマン分光測定で使用している銀探針では導通が取れなかったため、接着層をシリコン製カンチレバープローブに塗布することによって導通を確保した。波長 532nm の CW レーザーを用いて近接場振動シュタルク分光測定を行った結果、 $4\text{cm}^{-1}/\text{V}$ のシュタルクチューニングレートを得た。密度汎関数理論による分子振動計算をおこない、電場印加時のピリジン分子のスペクトル変化を解析した。

以上、2 年間の研究推進により、コンダク

ティング AFM とラマン顕微鏡を組み合わせた近接場振動シュタルク分光装置を開発し、その原理実証をおこない、本顕微鏡の有用性を示した。これによって、物質固有の構造および物性をパッシブに計測することにとどまっていた従来の近接場顕微鏡の限界を超えて、試料分子の物性・機能をナノスケールで制御するアクティブな機能を持った近接場顕微鏡が開発された。今後は、様々な分子を用いて近接場振動シュタルク分光測定を行い、化学反応や分子配向変化を探針下で誘起し、物性変調機能を有する新奇近接場分光を実現することが期待される。

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 5 件)

- (1) 矢野隆章, "先端加圧ラマン散乱顕微鏡: 原理と周辺技術" 分光研究, 査読有, 62, 17-18 (2013).
URL: http://www.bunkou.or.jp/prints/prints_6201.html
- (2) T. Yano, T. Ichimura, S. Kuwahara, P. Verma, and S. Kawata, "Subnanometric stabilization of plasmon-enhanced optical microscopy" Nanotechnology, 査読有, 23 (2012) 465203.
DOI: 10.1088/0957-4484/23/20/205503
- (3) N. Hayazawa, T. Yano, and S. Kawata, "Highly reproducible tip-enhanced Raman scattering using an oxidized and metallized silicon tip as a tool for everyone" J. Raman Spectrosc., 査読有, 43 (2012) 1177.
DOI: 10.1002/jrs.4032
- (4) T. Umakoshi, T. Yano, Y. Saito, and P. Verma, "Fabrication of near-field plasmonic tip by photoreduction for strong enhancement in tip-enhanced Raman spectroscopy" Appl. Phys. Express, 査読有, 5 (2012) 052001.
DOI: 10.1143/APEX.5.052001
- (5) A. Tarun, N. Hayazawa, T. Yano, and S. Kawata, "Tip-heating-assisted Raman spectroscopy at elevated temperatures" J. Raman Spectrosc., 査読有, 42 (2011) 992-997.

[学会発表] (計9件)

- (1) 矢野隆章, "近接場ラマン散乱顕微鏡を用いたナノ分光・イメージング"精密工学会 春期大会学術講演会, (2013年3月13日~15日, 東京工業大学).
- (2) Takaaki Yano, "New Function of Tip-Enhanced Raman Microscopy Beyond the Plasmonic Limit" The 4th International Topical Meeting on Nanophotonics and Metamaterials (NANOMETA 2013), (Jan. 3-6, 2013, Seefeld, Austria).
- (3) Takaaki Yano, "Plasmonic Raman imaging and analysis at nanometer spatial resolution", The Second International Conference on Small Science (ICSS 2012), (Dec. 16-19, 2012, Florida, USA).
- (4) 小口真弘, 矢野隆章, 原正彦, 林智広, "生体分子・細胞と人工物の界面における分子プロセス解析のためのSERS基板の作製" 生体分子機能解析のための走査型プローブ顕微鏡手法研究部会 (2012年10月14日~15日, 名古屋).
- (5) 原康介, 林智広, 矢野隆章, 原正彦, "ラマン分光イメージングを用いたリチウムイオン電池の劣化機構の解析" 生体分子機能解析のための走査型プローブ顕微鏡手法研究部会 (2012年10月14日~15日, 名古屋).
- (6) 望月誠仁, 矢野隆章, 原正彦, 林智広, "バイオマテリアル上の足場タンパク質の構造を一分子レベルで解明する探針増強ラマン散乱分光装置の開発"

生体分子機能解析のための走査型プローブ顕微鏡手法研究部会 (2012年10月14日~15日, 名古屋).

- (7) 小出裕基, 矢野隆章, 林智広, 原正彦, "抗タンパク吸着特性を有するノニオン型、混成イオン型及び双性イオン型自己組織化単分子膜の表面間力測定" 第73回応用物理学会学術講演会 (2012年9月11日~14日, 愛媛大学).
- (8) 矢野隆章, "近接場ラマン分光"日本分光学会 第47回夏期セミナー, (2011年9月7日~9日, 幕張メッセ).
- (9) 矢野隆章, "先端増強ラマン顕微鏡を用いたカーボンナノチューブの局所物性分析とイメージング"日本分光学会 ナノ分光部会 第3回シンポジウム, (2011年12月16日, 理化学研究所).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢野 隆章 (Yano Takaaki)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・助教
研究者番号: 90600651

(2) 研究分担者

()
研究者番号:
()

(3) 連携研究者

()

研究者番号