

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24686009

研究課題名(和文)近接場分光の極限的時空間制御に関する研究

研究課題名(英文)Extreme Spatio-temporal Control of Near-field Spectroscopy

研究代表者

早澤 紀彦 (HAYAZAWA, NORIHIKO)

独立行政法人理化学研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：90392076

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 16,500,000円

研究成果の概要(和文)：近接場分光により、可視～近赤外光での未踏のナノスケール空間分解能かつ極限的時空間分解能を有する顕微分光法の開発を行った。時間分解能の追求のため、3次の非線形光学過程である4光波混合に注目し、近接場プローブに、広帯域近赤外パルスレーザーを照射することで、広帯域4光波混合光がパルスとして発生することを見いだした。パルスのオートコリレーションを測定することで、時間分解能10fsが達成できることを示した。空間分解能の極限では、走査トンネル顕微鏡を独自に開発し、測定環境を最適化することで、近接場ラマン分光により1.7nmの空間分解能を達成した。常温大気中の光学顕微鏡としては世界最高の空間分解能を達成した。

研究成果の概要(英文)：I developed a near-field spectroscopy towards extreme spatio-temporal control using visible-near infrared light source. For the extreme temporal resolution, I employed degenerated four wave mixing (FWM), which is one of the third order nonlinear processes. Near infrared broadband pulse is focused onto a near-field probe and I found that a broadband FWM is generated from the tip. By taking the autocorrelation of the generated pulse from the tip, it was found that the pulse has a time duration of ~10fs, which suggested that near-field time-resolved spectroscopy is possible with the nano light source. For the extreme spatial resolution, I developed a home-built scanning tunneling microscope (STM) specifically for near-field spectroscopy. By optimizing environmental condition of the STM, 1.7nm spatial resolution was achieved by STM based tip-enhanced near-field Raman spectroscopy. The achieved spatial resolution is the world highest spatial resolution in optical spectroscopy in ambient.

研究分野：近接場分光

キーワード：走査プローブ顕微鏡 光物性 非線形 超短パルス ラマン分光 ナノチューブ プラズモン 近接場光学

1. 研究開始当初の背景

研究代表者はこれまでに世界で初めて分子振動を直接非染色で観察できる金属プローブを用いた先端増強近接場ラマン顕微鏡を開発し、空間分解能 30nm を達成していた [Opt. Commun. 2000 (引用件数: 269 件), Chem. Phys. Lett. 2001 (引用件数: 181 件), J. Chem. Phys. 2002 (引用件数: 123 件)]。この成果に引き続き、3 次の非線形振動分光の一つであるコヒーレントアンチストークスラマン散乱 (CARS) と先端増強近接場光学顕微鏡を融合することで、空間分解能 15nm での DNA 塩基分子の 2 次元分布の可視化に成功していた [Phys. Rev. Lett. 2004 (引用件数: 228 件)]。すでに学術的には多くの関連する論文発表を行っており、海外においては米国ロチェスター大 (Prof. Novotny)、ハーバード大 (Prof. Xie) 等及びヨーロッパではスイス ETH (Prof. Zenobi)、ドイツミュンヘン大 (Prof. Hartschuh)・マックスプランク (Prof. Pettinger) 等に強力な競争相手がいるが、いずれの競争相手にも金属プローブを用いた先端増強近接場顕微鏡ではこちらにプライオリティーがあるという認識を持たせることに成功していた。しかし、海外のチームも含め研究代表者もこれまで空間分解能の向上に特化しており、光の最も優れた特性と言える時間分解能に関しては注目してこなかった。これはナノスケールからの信号は極めて微弱であるため、必然的に信号量を稼ぐには時間分解能を犠牲にしなければならないという精神的かつ物理的にも正しい要請によるところが大きいと考えられた。この最も大きな要因は先端増強効果の再現性が乏しく、多くの場合低い増強度 (10 倍以下) しか与えないため、時間分解能の向上に向けた研究に踏み込めなかったといえる。しかし、研究代表者は最近、先端増強効果の再現性の問題を克服し、先端増強近接場ラマン分光に

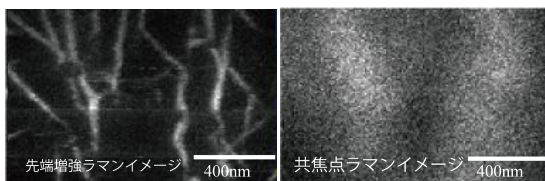


図 1 : (左) 開発した先端増強ラマンイメージと(右)世界最高レベルの従来型共焦点ラマンイメージ。

において 1000 倍以上のラマン信号増強をほぼ 100% の確立で達成することが可能となっていた。本手法によって得たカーボンナノチューブの G バンド検出による空間イメージングを図 1 に示す。共焦点ラマンイメージによる同じエリアのイメージも比較しているが、先端増強ラマンイメージでは回折限界を超えた分解能でチューブを分離出来るだけでなく、信号強度は 1000 倍以上となっている。この再現性および確実性を克服した技

術開発をふまえ、先端増強効果の非線形光学効果との融合により、さらなる高感度化を達成し時間分解測定を目指すに到るのが、本研究の学術的背景である。

2. 研究の目的

可視～近赤外光による未踏のナノスケール空間分解能 (10nm 以下) かつ極限的時間分解能 (10fs 以下) を有する顕微分光法を実現することを目的とした。本目的のために研究代表者がこれまで開発してきた先端増強近接場顕微鏡に超短パルス光源を導入およびその光源を周波数領域において位相の制御を行う。これにより先端増強近接場顕微鏡による広帯域非線形分光法とその時間分解測定法を確立し、さらに全く新規な分光手法の開拓に向けて先端増強近接場ナノ光源の極限的時空間制御を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

研究代表者の提案する先端増強近接場顕微鏡は、光学顕微鏡と走査プローブ顕微鏡を融合したものである。光による多様な分光手法を先端増強近接場固有のナノスケール光源により可能とする、走査プローブ (SPM) を用いた全く新しいナノ分光手法として開発を行った。研究開発項目としては、研究代表者がこれまでに開発してきた先端増強近接場顕微鏡に **1) 非線形分光法** を融合、さらにそれを **2) 広帯域化** することでスペクトル情報を飛躍的に向上させた。また、広帯域光源の超短パルスという特性を生かし、**3) 時間分解測定** を行い、それによる先端増強電場の **4) 同位プラズモン共鳴の解析と非線形分光法の高度化** を行った。研究期間の最終年度には得られた知見をもとに **5) ナノ光源の極限的時空間制御** を行い SPM による全く新規な分光手法の開拓を行った。

4. 研究成果

〔平成 24 年度〕

非線形振動分光法の広帯域化とその近接場増強についての研究を積極的に推進した。特に 3 次の非線形振動分光手法である、コヒーレントアンチストークスラマン散乱法 (CARS) に注目した。CARS では通常異なる周波数を持つピコ秒程度の狭帯域パルスレーザーを使用し、この 2 本のレーザーの周波数差を検出したい分子振動の周波数と一致させることで CARS 信号を発生させる。つまりレーザーが 2 種必要であるだけでなく、同時に検出できる分子振動は 1 つであり、異なる分子振動の検出にはレーザーの周波数を変化させる必要がある。本研究では、1 つのフェムト秒レーザーのみを使用し、周波数変化をする必要なく、同時に複数の分子振動を検出する手法の開発を行った。具体的にはフォトニッククリスタルファイバー (PCF) に 100fs 級チタンサファイヤレーザーを導入することで広帯域白色光パルスを発生させた。この本広帯域白色光パ

ルス内に同時に複数の周波数を有する分子振動周波数を内包することが可能となりCARS信号として検出可能となった。試料として液晶分子である5CBを用いることで、5CBの4つの異なる分子振動を同時に観測できることを示し、さらに液晶分子の3次元配向方向が決定できることを示した。また、液晶中に金ナノ微粒子を導入することにより、電磁気学的な電場の増強効果が発生することを確認し、CARS信号が金ナノ構造の近傍で増大することを確認した。今後近接場プローブへ応用できると期待された。

近接場プローブとしては、極めて大きな進展があった。つまり、近接場プローブの再現性の低さから、分析技術としてのポテンシャルが制限されていたが、極めて簡便かつほぼ100%の再現性で電場増強効果を得られるプローブ開発技術を構築し、20nmの空間分解能でイメージングが行えることを示した(J.Raman Spectrosc.2012掲載)。

(平成25年度)

平成24年度は非線形振動分光の開発に注力し、研究課題名にある「極限的時空間」のうちの時間分解能の開発に注力したが、平成25年度は空間分解能の極限に注力した。そのため、従来近接場顕微鏡のプローブ制御には原子間力顕微鏡(AFM)の光てこ方式およびチューニングフォーク方式を採用していたが、平成25年度は走査トンネル顕微鏡(STM)方式を採用し、プローブ走査機構をSTM方式により再構成した。光学顕微鏡の最も大きな利点である、常温・大気中・非破壊測定という測定環境にこだわるため、そのような環境下で極限的空間分解能を目指す上では、装置の安定化が必須であった。そこで、STM方式の走査機構部を可能な限りコンパクトにデザインし、かつ近接場光学への応用を可能とした。また、環境制御機構を専用に設計し、温度・湿度の管理を徹底した。一方、STM方式で使用する、プローブの作成手法の開発を行った。波長633nmの励起光を用いることから、プローブ金属種として化学的安定性と高い散乱効率を有する金を選定した。金ワイヤーを電解研磨により先鋭化するパラメータを見だし、20~30%の収率で近接場測定に使用可能なプローブが作成できた。これら開発したSTM方式のプローブ走査機構により作成した金プローブを走査することで、STM像が1nm程度の分解能で取得できることが確認できた。さらにカーボンナノチューブを試料として、先端増強近接場ラマン測定に取り組み、2nm程度の空間分解能でラマン測定が可能であることを示した(Nature Communications2014掲載)。図2に本成果で得られた、空間分解能1.7nmでのカーボンナノチューブのSTM先端増強ラマンイメージを示す。

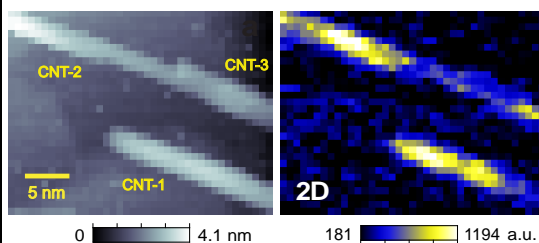


図2:(左)STM像と(右)開発したSTM先端増強ラマンイメージ。

また、これまで開発してきた、AFM方式の研究成果に関しては「表面科学」誌にレビューとして掲載された。

(平成26年度)

平成25年度に開発した、走査トンネル顕微鏡(STM)方式の先端増強ラマン分光法(STM-TERS)を高度化・安定化するために、装置のさらなるコンパクト化に取り組み、独自に設計した金属製チャンパー内に導入した。本チャンパーは真空にも対応できるが、大気圧での測定に取り組みため、チャンパー内をドライ窒素で置換し、高安定下することに成功し、STM-TERS測定が可能であることを確認した。本チャンパーにより、温度変化としては $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ かつ湿度を0%とすることが可能となり、STMの動作性能を格段に向上することができ、1-2nm/minに熱ドリフトを抑制できた。また、STM-TERSによるナノチューブの測定では、その測定中にナノチューブのD-bandの増加や、STM像の変化が確認された。要因の1つとして、STM金属探針先端での電場増強効果によって、局所的な温度が上昇しダメージを与えていることが考えられた。局所的な温度の上昇は、今後、温度に敏感なバイオサンプルを扱う上で、極めて重要であり、その温度を正確に把握しておく必要があった。局所的な温度を測定する手法として、ナノチューブの低周波数振動モードであるラジアルブリージングモード(RBM)に注目し、そのアンチストークスとストークスラマン散乱を同時に検出出来る測定手法を構築した。まず従来型である原子間力顕微鏡を用いたAFM-TERSにおいてRBMを同時測定することで、その強度比をボルツマン分布に適用し、実際に試料が感じている局所的な温度を見出すことが可能となった。532nmレーザーを50 μW 程度入射したAFM-TERS測定から、局所的な温度上昇は30-50程度であると見いだされた。入射光子密度から見積もるとSTM-TERSにおいては200を超えていると仮定されたことから、チューブ内の欠陥箇所を中心にダメージを与えていた可能性があると考えられた。本成果は現在Analytical Bioanalytical Chemistry誌へ論文投稿中である

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 12件)

Chi Chen, Norihiko Hayazawa, and Satoshi Kawata,
"A 1.7 nm Resolution Chemical Analysis of Carbon Nanotubes by Tip Enhanced Raman Imaging in the Ambient"
Nature Communications, 5, 3312 (2014).
DOI: 10.1038/ncomms4312
査読有り

早澤紀彦

「先端増強近接場分光法」
表面科学、vol. 34, No. 11, pp. 580-585 (2013).
DOI: 10.1380/jsssj.34.580
査読有り

早澤紀彦

「偏光制御マイクロ・ナノ顕微ラマンによる結晶歪みイメージング」
表面科学、vol. 35, No. 6, pp. 306-311 (2014).
DOI: 10.1380/jsssj.35.306
査読有り

N. Hayazawa, K. Furusawa, and S. Kawata,
"Nanometric locking of the tight focus for optical microscopy and tip-enhanced microscopy"
Nanotechnology, vol. 23, 465203 (2012).
DOI:10.1088/0957-4484/23/46/465203
査読有り

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"
Journal of Raman Spectroscopy, vol. 43, pp. 1177-1182 (2012).
DOI 10.1002/jrs.4032
査読有り

K. Furusawa, N. Hayazawa, F. C. Catalan, T. Okamoto, and S. Kawata,
"Tip-enhanced broadband CARS spectroscopy and imaging using a photonic crystal fiber based broadband light source"
Journal of Raman Spectroscopy, vol. 43, pp. 656-661 (2012).
DOI: 10.1002/jrs.3151
査読有り

[学会発表](計 41件)

Norihiko Hayazawa [招待講演], Chi Chen, and Satoshi Kawata,
"Tip-enhanced Raman spectroscopy towards extreme resolution in the ambient"
XXIV International Conference on Raman

Spectroscopy (ICORS), p123 (August 8-13, Jena) (2014).

Norihiko Hayazawa [招待講演],
"Development of tip-enhanced near-field spectroscopy: Instrumentation and Applications"
National Taiwan Normal University Colloquium (June 4, Taipei, Taiwan) (2014).

Norihiko Hayazawa [招待講演],
"Tip-enhanced near-field spectroscopy: Towards extreme spatial resolution and temporal resolution with high reproducibility"
Research Center for Applied Sciences, Academia Sinica Seminar (June 5, Taipei, Taiwan) (2014).

N. Hayazawa [招待講演],
"Tip-enhanced Raman and Nonlinear Raman Spectroscopy and Microscopy: Challenges to Spatio-Temporal Control"
7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS) (August 25-30, 神戸コンベンションセンター, Kobe, Japan) (2013).

Norihiko Hayazawa [招待講演], Alvarado Tarun, Maria Vanessa Balois, Satoshi Kawata, and Oussama Moutanabbir,
"Local Stress in Nanowires Unraveled by Raman Spectroscopy"
7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS) (August 25-30, 神戸コンベンションセンター, Kobe, Japan) (2013).

Norihiko Hayazawa, Chi Chen, Kentaro Furusawa, Satoshi Kawata,
"Extreme spatial and temporal resolution in tip-enhanced Raman spectroscopy"
FACCS 40th Conference SCIX 2013 (Sep. 29-Oct. 4, Milwaukee, USA) (2013).

N. Hayazawa, K. Furusawa, and S. Kawata,
"Plasmonic Generation of 10 fs nano-light source"
The 6th International Conference on Surface Plasmon Photonics (May 26-31, Ottawa, Canada) (2013).

N. Hayazawa, K. Furusawa, and S. Kawata,
"Generation of extreme spatio-temporal nano-light source realized by near-field nanophotonics"
The 9th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics, pp. 87-88 (July 3-6, Singapore) (2013).

N. Hayazawa and S. Kawata, "Nanometrically stabilized tight focusing and its applications to ultrafast tip-enhanced spectroscopy" Proceedings of the 30th National Physics Congress of the Samahang Pisika ng Pilipinas, (October 22-24, Dasmarias, Philippines) (2012).

N. Hayazawa, K. Furusawa, and S. Kawata, "Highly sensitive tip-enhanced nanoscopy and its applications to ultrafast nonlinear spectroscopy" JSAP-OSA Joint Symposia (The 73rd JSAP Autumn Meeting 2012) (September 11-14, 愛媛大学, Matsuyama, Japan) (2012).

N. Hayazawa and S. Kawata, "Highly reproducible TERS as a tool for everyone" The 12th International Conference on Near-field Optics, Nanophotonics and Related Techniques (NF012) vol. 1, p. 37 (September 3-7, San Sebastian, Spain) (2012).

早澤紀彦[招待講演]
"先端増強近接場分光だからこそ観えてきたこと"
分光イノベーション研究会第3回シンポジウム、(理研、和光市、埼玉、2014年5月29日)。

早澤紀彦[招待講演]
"先端増強型近接場分光の新展開"
第17回平成25年度丸文財団 贈呈式受賞記念講演、(霞ヶ関ビル、東京、2014年3月5日)。

早澤紀彦[招待講演]
"先端増強近接場分光法"
公益社団法人日本表面科学会 第76回表面科学研究会、pp. 19-26、(森戸記念館、東京、2013年3月19日)。

早澤紀彦[招待講演]
"役に立つ先端増強ラマン散乱顕微鏡の開発"
2013年第60回応用物理学会春季学術講演会
日本光学会 光学論文賞受賞記念講演、(神奈川工科大学、神奈川、2013年3月29日)。

早澤紀彦[招待講演]
"先端増強ラマン散乱顕微鏡の開拓とその最適化"
平成24年度社団法人日本分光学会 年次講演会、p.63-64、(東京工業大学、東京、2012年11月27-29日)。

〔図書〕(計 2件)

N. Hayazawa and T. Yano, "Tip-enhanced Spectroscopy at the Nanoscale: Its Practical Issues and Solutions" in *Nanoscale Spectroscopy with Applications*, Sarhan M. Musa Ed., pp. 1-40, (CRC Press 2013).

N. Hayazawa, A. Tarun, A. Taguchi, and K. Furusawa, "Tip Enhanced Raman Spectroscopy" in *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, Challa Kumar Ed., pp. 445-476, (Springer, 2012).

〔受賞〕(計 5件)

平成25年度 第17回丸文研究奨励賞
「先端増強型近接場分光法の新展開」(平成26年3月5日)

平成24年度 日本光学会 光学論文賞
(平成25年3月29日)

平成24年度 理研 研究奨励賞「高安定性と高再現性を有する先端増強ラマン顕微鏡の開発」
The 4th RIKEN Research Incentive Award to "Development of Tip-enhanced Microscopy: High Stability & High Reproducibility" (平成25年3月14日)。

平成24年度 社団法人日本分光学会賞
奨励賞 「先端増強ラマン散乱顕微鏡の開拓とその最適化」(平成24年11月28日)

平成24年度 文部科学大臣表彰 若手科学者賞 「先端増強ラマン散乱顕微鏡の開拓と局所分光への応用の研究」(平成24年4月17日)

〔その他〕

ホームページ：
<https://sites.google.com/site/hayazawa/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

早澤紀彦 (HAYAZAWA Norihiko)

独立行政法人理化学研究所・専任研究員

研究者番号：90392076