

平成 21 年 5 月 15 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2007～2008

課題番号：19810012

研究課題名（和文） 共鳴効果を応用したナノ微粒子のマニピュレーション技術の開発

研究課題名（英文） Manipulation of nano-particles by means of resonance dielectric dispersion

研究代表者

庄司 暁(SHOJI SATORU)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：20437370

研究成果の概要：ナノ粒子の光マニピュレーションを行うためのレーザートラッピング装置を構築した。3軸ピエゾステージを備えた試料ステージを構築し、さらにラマン分光の光学系を導入して、レーザートラッピングしたナノ微粒子をラマン分光検出するシステムを構築した。構築したレーザートラッピング装置を用いて単層カーボンナノチューブの光捕捉を行った。He-Ne レーザーを光源として、HiPco 製単層カーボンナノチューブが分散された水溶液中に対物レンズ（NA 1.4）で集光入射した。（13, 4）の金属性カーボンナノチューブだけが選択的に焦点内に捕捉されて濃度が増加することを確認した。タイトバインディングモデルに基づく誘電率の計算から 633nm の波長に共鳴して放射圧が増強されるカーボンナノチューブのカイラリティの同定を行った結果、実験結果と良い一致をみた。以上の結果は、レーザー光の波長によって選択的に所望のカイラリティの単層カーボンナノチューブを光抽出できることを意味している。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,360,000	0	1,360,000
2008年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,710,000	405,000	3,115,000

研究分野：ナノ材料・ナノバイオサイエンス

科研費の分科・細目：

キーワード：光ピンセット、ナノ材料、ナノチューブ・フラーレン、量子ドット、マイクロ・ナノデバイス

1. 研究開始当初の背景

光の波長よりも細かなナノサイズでパターンを形成すると、材料そのものの特性とは全く異なる光学特性を誘起することができる。申請者はこれまで、レーザー光干渉露光、多光子微細加工など、レーザー光を用いた独自の

3次元ナノ構造加工法を開拓し、構造によって人工的に光学特性を誘起するナノ光学材料の開発を行ってきた。直径500nmの細線からなる3次元フォトニック結晶構造は、波長約2μmの光の伝搬を特異的に抑制する[申請者ら, Opt. Express, 14, 2309(2006)]。直径約10nmの銀ナノ粒子をストライプ状に配列し

た周期構造では、ストライプに平行な偏光と垂直な偏光とで透過率が異なる光学異方性を有する。そのほか近年では、透明マントの話題などで左手系材料(メタマテリアル)が注目を集める[J. Pendry et al., SCIENCE, 312 1780(2006). etc.]. これはナノサイズの金属構造を3次元的に配列することによって得られる。

このようなナノ光学材料の開発には、複数のナノ構造を3次元的に配列して広範囲に形成する必要があり、並列加工と3次元加工が可能な光加工法は有力である[申請者ら, Appl. Phys. Lett., 76, 2668(2000)]. ただし、唯一の問題点は加工分解能が低いことである。申請者は、可視/近赤外領域で機能するナノ光学材料の開発を目指し、非線形な吸収過程の応用、屈折率変化の応用など、レーザー加工の分解能を向上させるため様々な工夫を試みた。しかし、レーザー光を使う限り加工の分解能は100nm程度が限界であるという結論に達した。そもそも、光の回折限界という高い壁がある。また、たとえ光反応を回折限界以下のナノの微小空間だけで励起できたとしても、そこから伝搬する連鎖的な化学反応までをナノの空間に閉じこめ制御することは困難である。

近年、カーボンナノチューブをはじめ、半導体、金属の各種ナノ粒子が化学的手法によって高精度に作製されるようになった。三角、ロッド状など数10~数100nmのオーダーから分子レベルまで様々なナノ材料が合成されている。そこで、ナノサイズの光学構造を作製するためにはむしろレーザー光による化学反応で材料を形成するのではなく、すでに作製されたナノ粒子をパーツとし、レーザー光を用いて選択的に集積し組み上げる方法が有効なのではないか、というアイデアに至った。

2. 研究の目的

ナノ粒子は材質そのものの特性に加えてサイズに起因する量子的な共鳴吸収を示し、それに伴って、クラマース・クローニヒの関係によりその波長近傍に強い誘電率分散を示す。本研究の目的は、このナノ粒子特有のサイズ量子効果を積極的に応用し、サイズや形状、さらに配向による粒子の誘電率の違いから、特定のナノ粒子を選択的に捕捉・操作するレーザートラッピング技術を開発することである。さらに、本技術を原理とする新しい微細加工技術の開拓を目指す。本研究では、以下の3項目を重点研究課題とし、ナノ

構造加工を実現する。

- 1) ナノ粒子をモニターしながらレーザー光で安定してトラップする技術の構築
- 2) レーザー光の波長制御によるナノ粒子の選択的トラップと配向制御の検証
- 3) トラップした粒子と基盤、あるいは粒子同士を接着させる技術の構築

3. 研究の方法

1. ナノ粒子レーザートラッピング装置の構築

ナノ粒子の光マニピュレーションを行うためのレーザートラッピング装置を構築した。ナノ粒子をマニピュレートするために、シングルモードの固体レーザーを光源とし、3軸ピエゾステージを備えた試料ステージを導入した。装置の性能評価にまずポリスチレン微粒子(直径500nm)、多層カーボンナノチューブ等を用い、実際にこれらの粒子がマニピュレートできることを明視野顕微鏡で確認した。

2. ナノ粒子検出システムの導入

ナノ微粒子を検出する光学系をマニピュレーションシステムに導入した。ナノ微粒子は、光学的な回折限界よりも遙かに微小であるため、通常の顕微鏡では直接観察することができない。材質、サイズ、および配向を分析しながら、ナノ粒子のレーザートラップを光学的にモニターするため、粒子からの散乱光を検出する分光的手法を応用した。具体的には、以下の2つの手法を検討した。

(1) 白色光で照明して、粒子からのレイリー散乱を分光しスペクトルを解析した。

試料の照明には暗視野照明法を用い、トラッピング装置の光学顕微鏡に暗視野照明用コンデンサーレンズを導入した。散乱光をビームスプリッターで2光路に分割し、カラーCCDカメラで観察しながら、一部を分光器によってスペクトル検出した。

(2) レーザー光で照明し、粒子からのラマン散乱光を分光検出した。

ラマン散乱励起用レーザー光はトラッピング用レーザーと同軸で光学顕微鏡に導入し、トラッピング用レーザーと同じ位置に焦点を結んだ。粒子からの散乱光を分光器でスペクトル検出した。分光器には高分解能のグレーティング(溝本数600および1200)を新たに導入し、エッジフィルターと液体窒素冷却CCD検出器を用いてラマン散乱を高感度に検出した。

ナノ粒子のスペクトル検出の精度を検証するため、まずはガラス基板状にナノ粒子を固定し、構築したシステムを用いてナノ粒子の検出を試みた。(1)の方法に対しては金属ナノ粒子からのプラズモン共鳴を、(2)の方法に対しては、カーボンナノチューブからの共鳴ラマン散乱をテストサンプルとして用いた。

4. ナノ粒子の光マニピュレーションと安定性の評価

構築したシステムを用いて、ナノ粒子の光マニピュレーションを行った。ナノ粒子を溶媒中に分散させ、溶媒中でナノ粒子を安定してトラップできるかどうかを実験的に確かめた。サイズの異なるナノ粒子を用意し、サイズによるトラップの安定性の変化を実験的に検証した。

5. チューナブルレーザーの導入と選択的ナノ粒子マニピュレーション

チューナブルレーザーをトラップ用レーザーの光源としてチタンサファイアレーザーをシステムに導入し、ナノ粒子の共鳴効果を用いたナノ粒子の選択的マニピュレーションを行った。700 nm ~ 900 nm の範囲で波長を選択することができる。モードロックせずCWモードでレーザーを発振することで、スペクトル線幅の狭い光源を得た。トラップした粒子の材質、サイズはラマン分光分析し、レーザーの波長によって特定の材質・サイズの粒子を選択的にトラップできることの確認を試みた。

4. 研究成果

ナノ粒子の光マニピュレーションを行うためのレーザートラッピング装置を構築した。ナノ粒子をマニピュレートするためにシングルモード固体レーザー(1064nm, 532nm)、He-Neレーザー(633nm)の3波長をを光源として対物レンズに導入した。また、3軸ピエゾステージを備えた試料ステージを構築した。直径500nmのポリスチレン微粒子、直径40nm金ナノ粒子、多層カーボンナノチューブ等を試料に用いてレーザートラッピングの試行実験を行い、自作した装置の性能を確認した。

さらに、本トラッピング装置にラマン分光の光学系を独自に導入し、レーザートラッピングしたナノ微粒子をラマン分光検出するシステムを構築した。検出器には液体窒素冷却CCD検出器を備えた分光器を用い、共焦点光学

系によりレーザー光焦点内からのラマン散乱光だけをスペクトル検出できるようにした。装置の動作確認のため、レーザートラップ用の光源を同時にラマン散乱励起用として用いてポリスチレン微粒子、カーボンナノチューブをレーザートラップしながら、トラップした粒子からのラマンスペクトルを得た。

構築したレーザートラッピング装置を用いて単層カーボンナノチューブの光捕捉を行った。具体的には、He-Neレーザー(波長632.8nm)の光を対物レンズ(NA 1.4)で集光し、単層カーボンナノチューブが分散された水溶液中に入射した。焦点からのラマン散乱を共焦点光学系を通して分光器に導入し、単層カーボンナノチューブ由来のラジアルブリージングモード及びGバンドを1スペクトル/秒で経時的に取得した。単層カーボンナノチューブはHiPco法による市販の材料で、金属性/半導体性の両方を含む、数十種類のカイラリティが混在する。レーザー光照射によって、時間とともに(13, 4)のカイラリティからのラジアルブリージングモードの強度が増加するのを観察した。これは、He-Neレーザーの波長に共鳴する(13, 4)の金属性カーボンナノチューブだけが選択的に焦点内に捕捉されて濃度が増加したことによると結論づけた。

ナノ粒子に加えられる光の放射圧と粒子の誘電関数との関係を理論的に解析するため、金および銀ナノ粒子、カーボンナノチューブの誘電分散を算出した。金、銀の金属ナノ粒子、多層カーボンナノチューブはドルーデ・ローレンツモデルから、単層カーボンナノチューブはタイトバインディングモデルを用いたエネルギーバンド構造から吸収スペクトルを理論的に算出し、クラマース・クローニツヒの関係から誘電率を算出した。特に単層カーボンナノチューブの場合、タイトバインディングモデルに基づく誘電率の計算からHe-Neレーザーの波長に共鳴して放射圧が増強されるカーボンナノチューブのカイラリティの同定を行った結果、実験結果と良い一致をみた。以上の結果は、レーザー光の波長によって選択的に所望のカイラリティの単層カーボンナノチューブを光抽出できることを意味している。原理的には、量子ドット、金属ナノ粒子等でも同様の光捕捉が可能で、レーザー光を用いた新しいナノ材料精製技術として期待できる。

本研究の研究成果は、Phys. Rev. Lett.のほか、SPIE国際会議、フラーレンナノ

チューブシンポジウムなどで発表した。

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 7件)

T. Rodgers, S. Shoji, Z. Sekkat, and S. Kawata, Phys. Rev. Lett. 101 127402 (2008)

S. Shoji, T. Rodgers, Z. Sekkat, and S. Kawata, Proc. SPIE, 7037 70370o (2008).

S. Shoji, H. Suzuki, R. P. Zaccaria, Z. Sekkat, and S. Kawata, Phys. Rev. B 77 15307 (2008).

H. Ishitobi, S. Shoji, T. Hiramatsu, H.-B. Sun, Z. Sekkat, and S. Kawata, Opt. Express 16 14106(2008).

S. Nakanishi, S. Shoji, H. Yoshikawa, Z. Sekkat, and S. Kawata, J. Phys. Chem. B 112 3586 (2008).

R. P. Zaccaria, S. Shoji, H.-B. Sun, and S. Kawata, Appl. Phys. B 93 251(2008).

S. Nakanishi, S. Shoji, S. Kawata, and H.-B. Sun, Appl. Phys. Lett. 91 063112 (2007).

[学会発表](計 6件)

T. Rodgers, S. Shoji, and S. Kawata, "Selective aggregation of metallic single-walled carbon nanotubes by laser trapping" Focus on Microscopy 2008, 4/13-16, 淡路島.

S. Shoji, S. Nakanishi, H.-B. Sun, Z. Sekkat, and S. Kawata, "Evaluation of two-photon polymerization reaction with confocal Raman microscopy," Focus on Microscopy 2008, 4/13-16, 淡路島.

H. Yoshikawa, S. Nakanishi, S. Shoji, and S. Kawata, "Size-dependent transition temperature of polymer nanowires fabricated by two-photon polymerization," Focus on Microscopy, 4/13-16, 淡路島.

S. Shoji, T. Rodgers, Z. Sekkat, and S. Kawata, "Light-induced accumulation of single-wall carbon nanotubes dispersed in aqueous solution" SPIE Optics + Photonics 2008, 8/10-14, San Diego, USA.

S. Shoji, T. Rodgers, and S. Kawata, "Chirality-selective manipulation of single-wall carbon nanotubes by optical gradient force," 平成20年度日本分光学会年次講演会, 11/19-21, 仙台.

T. Rodgers, S. Shoji, and S. Kawata, "Density increase of well-dispersed single-walled carbon nanotubes by laser trapping," The 34th Fullerene Nanotube Symposium, 2008, 3/4, 名城大学.

[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]

無し。

6. 研究組織

(1)研究代表者

庄司 暁(SHOJI SATORU)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 20437370

(2)研究分担者

無し

(3)連携研究者

無し