

令和元年6月20日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18839

研究課題名(和文) 貴金属ナノ構造固有の高エネルギー損失性を積極活用した新奇高温ナノ科学の創成

研究課題名(英文) High temperature nanosciences using high energy loss of metallic nanostructures

研究代表者

矢野 隆章 (Yano, Taka-aki)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：90600651

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属ナノ構造の「光誘起熱」を積極的に活用し、新奇な高温ナノ科学を創成することを目的とした。とくに、試料表面上の微小領域における新奇な熱物性を見出し、そのメカニズムを解明することを主たる目的とした。白色光照射下で金属薄膜表面の暗視野顕微分光測定を行い、レーザー照射下におけるプラズモン共鳴波長の変化を観察した結果、数度程度の温度変化を共鳴波長の変化として検出できることが明らかになった。さらに、光発熱した金属ナノ構造表面と吸着分子との相互作用をナノ分光学的に解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光照射した貴金属ナノ構造表面の光誘起熱をプラズモン共鳴波長の変化として検出し、その光熱相互作用をナノ分光学的に測定した。この研究成果は、(1)従来の光熱加工法では不可能な10nm以下の熱加工分解能の実現、(2)従来の触媒化学では不可能なナノスケールでの触媒化学反応誘起とそのメカニズム解明に資するものであり、従来の『高温』を取り扱う研究分野の限界を打ち破るブレークスルーなりうる。

研究成果の概要(英文)：We developed a novel optical technique to elucidate the photothermal effect of metallic (plasmonic) nanostructures. Dark-field optical spectroscopy enabled us to determine surface temperature of the laser-illuminated metallic nanostructures. We also investigated the photothermal interactions of the metallic nanostructures with adsorbed organic molecules with the use of surface-enhanced Raman spectroscopy. These results have opened a new window in high temperature sciences.

研究分野：ナノフォトニクス

キーワード：ナノフォトニクス プラズモニクス 光誘起熱

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

申請者は、ナノフォトニクスの研究分野において、ナノスケールに先鋭化した金属プローブ探針先端に局在させた光増強場をナノ光源として活用し、光の回折限界を超えたナノメートルスケールの空間分解能を有するナノ分光顕微鏡の開発を行ってきた。とくに、金属プローブ探針先端のナノ光源を用いて試料分子のラマン散乱を局所的に励起・検出するナノラマン散乱顕微鏡を開発し、最先端材料のナノ分光イメージング分析を行い、この顕微鏡の有効性を先駆けて実証してきた[*Nano Lett.* 2006, *Nature Commun.* 2013 他多数]。さらに、この顕微鏡の原理限界を打破し 10nm 以下の光学空間分解能を世界で初めて実現した[*Nature Photonics* 2009]。最近、光照射した金属ナノ探針先端の温度が局所的に上昇することを見出した[*Anal Bioanal Chem* 2015]。しかしながら、金属ナノプローブ探針の『光増強性・光局在性』は利点として扱われる一方で、貴金属ナノ構造固有の高いエネルギー損失に由来する金属ナノ探針表面での光発熱性は欠点(=避けるべきもの)として扱われているのが現状であった。特に、熱に弱い試料分子の分光測定を行う際はこの発熱性が障害となるため、金属ナノ構造表面の光発熱性を抑制するアプローチが昨今の主流となっていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、避けるべきものとされてきた金属ナノ構造の「光誘起熱」を積極的に活用する逆転の発想により、貴金属ナノ構造をナノスケールの熱源として利用できることにブレークスルーを見出し、新奇な高温ナノ科学を創成することである。とくに、試料表面上の微小領域における新奇な熱物性を見出し、そのメカニズムを解明することを主たる目的とした。

3. 研究の方法

光照射した貴金属ナノ構造表面の光誘起熱をプラズモン共鳴波長の変化として検出し、その光熱相互作用をナノ分光学的に測定した。

4. 研究成果

本研究ではまず、金属薄膜表面での光熱特性を評価した。8nmの厚さの銀ナノ薄膜表面に532nmの波長のレーザー光を高NAの対物レンズを用いて集光照射しながら、暗視野顕微鏡を用いて銀薄膜表面を観察した。その結果、集光照射した場所の薄膜表面の散乱色が変化することがわかった。集光照射後に薄膜表面の暗視野顕微スペクトルを測定したところ、そのプラズモン共鳴波長が50nm程度変化していることがわかった。これは、銀薄膜内の銀ナノ粒子間のギャップにおいて局在型の表面プラズモンポラリトンが励起された際に発生したプラズモン光誘起熱によって銀ナノ粒子の構造が熱変形したことに起因する。また、レーザー光を1分間照射し続けると、銀白状の熱変形箇所がレーザー集光位置を中心に同心円状に拡大することが観察され、数百マイクロメートルの領域に渡って銀薄膜表面がアニーリングされることがわかった。レーザー照射時の銀薄膜表面の温度を計測したところ表面温度は300以上であることがわかり、その表面温度はレーザー光の強度に依存することがわかった。さらに、銀薄膜表面がアニーリングされる領域は銀薄膜を作製した基板の熱伝導性にも依存することがわかり、プラズモンの励起に伴う光熱効果によって貴金属ナノ構造の光物性を制御できることが示された。有限要素法を用いた計算解析も並行して行った。

さらに、レーザー照射下における金属薄膜表面の温度を分光学的に計測する手法を開発した。白色光照射下で金属薄膜表面の暗視野顕微分光測定を行い、レーザー照射下におけるプラズモン共鳴波長の変化を観察した結果、数度程度の温度変化を共鳴波長の変化として検出できることが明らかになった。さらに、有機分子を吸着させた貴金属薄膜を用いて同様の測定を行い、さらに同時に試料分子からのラマンスペクトルの測定も行った。試料分子からのラマン散乱のアンチストークス成分とストークス成分の強度比から試料分子の温度を見積もった結果、貴金属薄膜表面の温度と同程度であることがわかった。さらに照射するレーザー光強度を増大させると、ラマン散乱光強度の減少が観測され、吸着分子の金属表面からの熱脱離に起因すること

がわかった。さらに、探針型の金属ナノ構造表面においても同様の実験を行い、探針先端の温度と先端表面からの分子脱離の相関関係を明らかにした。以上の結果から、金属ナノ構造表面の光熱効果の素性と吸着分子との相互作用を分光学的に解明した。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- (1) M. Mochiduki, G. Lkhamsuren, K. Suthiwanich, E. A. Mondarte, T. Yano, M. Hara and T. Hayashi, " Damage-Free Tip-Enhanced Raman Spectroscopy for Heat-Sensitive Materials" *Nanoscale*, 30, 10715–10720 (2017). 査読有り
DOI: <https://doi.org/10.1039/C7NR02398G>
- (2) N. Ganbaatar, K. Imai, T. Yano and M. Hara " Surface force analysis of glycine adsorption on different crystal surfaces of titanium dioxide (TiO₂) " *Nano Convergence*, 4, 38 1-9 (2017). 査読有り
DOI: <https://doi.org/10.1186/s40580-017-0125-y>
- (3) T. Yano and M. Hara, "Tip-enhanced Raman scattering microscopy: A step toward nanoscale control of intrinsic molecular properties" *J. Phys. Soc. Jpn.*, 87, 061012 (2018). 査読有り
DOI: <https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.061012>
- (4) G. Barcaro, L. Sementa, V. Carravetta, T. Yano, M. Hara and S. Monti, " Experimental and theoretical elucidation of catalytic pathways in TiO₂-initiated prebiotic polymerization " *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21, 5435-5447 (2019). 査読有り
DOI: <https://doi.org/10.1039/C9CP00167K>
- (5) 矢野隆章 " 高屈折率誘電体ナノ構造の光共鳴特性とナノフォトニクス応用 " *光学*, 48, 120-123 (2019). 査読有り

[学会発表] (計 19 件)

- (1) Taka-aki Yano, " Plasmonic Nanoscopy, " Joint workshop on the State-of-the-Art of Materials Surface and Interface Studies, Mar. 8, 2019, Tokyo Japan.
- (2) Taka-aki Yano, " Nanophotonics and Plasmonics, " Joint workshop on the State-of-the-Art of Materials Surface and Interface Studies, Jan. 28, 2019, Tokyo Japan.
- (3) Taka-aki Yano, " Ultralow-loss field-enhanced spectroscopy using plasmonic and dielectric nanostructures, " SPIE: Optics and Photonics, Aug. 19-23, 2018, San Diego, USA.
- (4) Taka-aki Yano, " Multifunctional plasmon-enhanced Raman nanoscopy using tip-applied nanoscale stimuli " The international Symposium on Plasmonics and Nano-photonics (iSPN2018), May 25-27, 2018, Hangzhou, China.
- (5) Taka-aki Yano " Plasmon-enhanced optical spectroscopy for nano-imaging and nano-analysis, " ETH-LBB (Laboratory of Biosensors and Bioelectronics) joint seminar, Oct. 3, 2017, Zurich, Swiss.
- (6) Taka-aki Yano, " Nanophotonics, " The 2nd China-Japan-Korea Trilateral Nanotechnology Cooperation Forum, Aug. 29, 2017, Beijing, China.
- (7) Taka-aki Yano, " In-situ tip-enhanced Raman observation of chemical reactions induced by tip-induced stimuli " 2017 Korean Nano Optical Society Winter Workshop (KNOS 2017), Feb. 22-24, 2017, Muju, Korea.
- (8) Taka-aki Yano, " Nanoscale optical force spectroscopy in the vicinity of plasmonic and dielectric nanostructures, " The 8th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META17), July 25-28, 2017, Incheon, Korea.
- (9) Taka-aki Yano, " Multifunctional field-enhanced optical spectroscopy using plasmonic and dielectric nanostructures, " SWISS-JAPAN workshop on plasmonics,

Oct. 2, 2017, Lausanne, Swiss.

- (10) Taka-aki Yano, "Surface- and tip-enhanced Raman spectroscopy using all-dielectric nanostructures" METANANO 2017, Sept. 18-22, 2017, Vladivostk, Russia.
- (11) Taka-aki Yano, "In-situ electrochemical tip-enhanced optical spectroscopy and imaging," SPIE: Optics and Photonics, Aug. 6-10, 2017, San Diego, USA.
- (12) Yusuke Tanaka, Taka-aki Yano, and Masahiko Hara, "TiO₂-enhanced Raman spectroscopy and its relevance to electromagnetic and chemical enhancements," SPIE: Optics and Photonics, Aug. 6-10, 2017, San Diego, USA.
- (13) 森崎 冴香, 矢野隆章, 原 正彦, "金ナノギャップ構造を用いた単一生体分子のプラズマモニク分光分析," 第66回応用物理学会学術講演会, 2019年3月, 東京.
- (14) 矢野隆章, 川瀬道啓, 原正彦, "分子摂動効果を利用した探針増強ラマン散乱分光法とアクティブ物性制御," 表面・界面スペクトロスコーピー2018, 2018年12月, 茨城.
- (15) 川瀬道啓, 矢野隆章, 原正彦, "探針加圧ラマン散乱分光法を用いたナノスケール異性化反応制御とその場分光観察," 表面・界面スペクトロスコーピー2018, 2018年12月, 茨城.
- (16) 矢野隆章, 川瀬 道啓, 原 正彦 "化学反応制御能を具備したアクティブ・探針増強ラマン散乱分光," 2018年真空・表面科学合同講演会 2018年11月, 神戸.
- (17) 松方 妙子, 矢野 隆章, 羽田 真毅, 田中 拓男, 山本 直紀, 三宮 工, "走査型透過電子顕微鏡カソードルミネッセンスによるナノSi球のモードマッピング," 第79回応用物理学会学術講演会講演, 2018年9月, 名古屋.
- (18) 森崎 冴香, 矢野隆章, 原 正彦, "金ナノ構造を用いた単一生体分子のナノプラズモニク分光分析," 2018年真空・表面科学合同講演会, 2018年11月, 神戸.
- (19) 田中 雄介, 原 正彦, 矢野隆章, "二酸化チタンナノ粒子を用いた表面増強ラマン散乱分光法の開発と分子吸着相互作用分析への応用," 2017年真空・表面科学合同講演会, 2017年8月, 横浜.

〔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

<https://www.yanophotonics.com>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 宮地 輝光

ローマ字氏名: Miyaji Akimitsu

所属研究機関名: 東京工業大学

部局名: 物質理工学院

職名: 助教

研究者番号(8桁): 40452023

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。