

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19360034

研究課題名（和文） 分子-金属原子錯体形成機構のナノ分光学的解明

研究課題名（英文） Nano-spectroscopy of molecular-metal complex

研究代表者

井上 康志（INOUE YASUSHI）

大阪大学・大学院生命機能研究科・教授

研究者番号：60294047

研究成果の概要：金属ナノ構造に誘起される局在プラズモンは、光（フォトン）と共鳴的に結合することで、光をナノ領域に閉じ込め、さらに光電場を増強する。本研究では、この近接場ナノプラズモニクス技術を駆使することで、距離に強く依存した分子-金属原子間の相互作用を計測するナノラマン分光装置を開発し、さらにこれを用いて、距離に応じて分子とナノ探針先端の金属原子の間に電磁気学的、化学的、さらに力学的な相互作用が各々働くことを明らかにした。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
2008年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
年度			
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理理学・工学基礎 応用光学・量子光工学

キーワード：走査プローブ顕微鏡、表面増強ラマン散乱、金属ナノ探針、錯体形成、化学的増強効果

1. 研究開始当初の背景

私たちは先端径がナノメートルスケールの金属探針先端に生成した局在プラズモンをナノ光源とした近接場ラマン分光法を考案し、装置開発を行ってきた。これまでに、15nmの空間分解能を達成し、またDNA塩基分子のグアニン分子30個からなる単鎖DNAからのラマン散乱スペクトルが検出できることを示してきた。さらに、ナノ探針先端の金属原子に分子が化学的に吸着することで錯体を形成し、特定のラマンバンドのシフトやバン

ド強度の増強等の現象および原子間力をナノ探針により印加することで特定のバンドだけがさらに高波数側へシフトすることを見出してきた。密度汎関数理論を用いた振動計算によりこれら現象を解析し、力を印加することで錯体が形成され、分子と原子間の結合長が変化し、それによりバンドシフトが生じることを解明した。

この現象は、金属微粒子を用いた単一分子で観察される表面増強ラマン散乱と類似した現象である。しかしながら、より詳細な機

構解明には、ナノ探針-試料間距離をサブナノメートルの分解能で近接場ラマンスペクトルを測定する必要があり、そのためには、新たな計測法の開発を必要としていた。

2. 研究の目的

著しく進展するナノ科学、ナノテクノロジーを駆使することで、分子と金属原子からなる錯体の形成機構を分光学的に解明する。具体的には、金属ナノ探針と試料分子間距離を原子間力顕微鏡で制御し、金属ナノ探針先端と試料間の距離を変化させながら近接場ラマン散乱スペクトルを測定する手法の開発を行う。さらに、その装置を用いて近接場ラマンスペクトルを計測し、スペクトルの距離依存性を観測し、振動解析との比較検討を行う。近接場ラマンスペクトルを連続的に測定することで、金属原子と分子の吸着状態を振動スペクトルの変化として観測する。観測スペクトルを振動解析することで、形成された錯体の構造を解明し、形成過程のダイナミクスを詳細に明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 金属ナノ探針-試料間距離をオングストロームオーダーの位置分解能で変化させながら、近接場ラマンスペクトルを測定する機構を開発し、既存の近接場ラマン顕微鏡に導入する。具体的には、タッピングモードで制御された金属ナノ探針先端からのラマン散乱光をタッピング周波数に同期させ、設定した金属ナノ探針位置からの近接場ラマンスペクトルだけをゲーティングすることで検出する。同期の位相を変化させることで、金属ナノ探針を試料との接触状態から試料上 20nm 程度までの高さでスペクトルを測定することを可能とする。

(2) 開発する近接場ラマン分光装置および金属ナノ探針を用いて、カーボンナノチューブ、アデニン等 DNA 塩基分子の微結晶の近接場ラマンスペクトル測定を行う。金属ナノ探針と試料間距離に対するスペクトルの変化を観測し、吸着状態の遷移過程のダイナミクスを観察する。

(3) 近接場ラマン散乱光をプローブする金属ナノ探針の作製法を確立する。無電解還元法において還元条件の最適化を図ることで、銀の結晶成長を制御し、光の閉じ込め効果、すなわち増強度と空間分解能を決定する先端径を再現性よく実現する技術を開発する。

4. 研究成果

(1) 金属ナノ探針と試料間距離を逐次変化させスペクトルを測定する装置を開発した。具体的には、タッピングモードの原子間力顕微鏡を用い、カンチレバーのたわみ振動に同期した時間ゲートを検出器にかけて、ラマン

散乱光を測定した。図 1 に示すように、時間ゲートのタイミング (位相) をカンチレバーの振動に対して変化させることで、任意のナノ探針-試料間距離におけるラマン散乱光を選択的に検出することを可能とした。アバランシェフォトダイオードと時間ゲート付き光子カウンターを用い、モノクロメーターを介してラマン散乱光を検出するシステムを試作した。共振周波数が約 125 kHz (周期: $T = 8$ マイクロ秒) のカンチレバーを用い、ゲートの時間幅を 100 ナノ秒 ($= T/80$) とし、単層カーボンナノチューブの G バンドのピーク強度の距離依存性を測定した。図 2 にその結果を示す。10 nm 以内の近接領域でラマン散乱光強度が著しく増強し、距離に対して指数関数的に減衰する様子を観察することができた。試料近傍における位置分解は 0.19 nm であった。

さらに、ラマン散乱励起用レーザー光を高

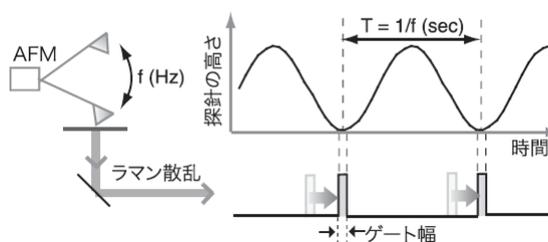


図 1 開発したナノ探針-試料間距離制御機構の原理

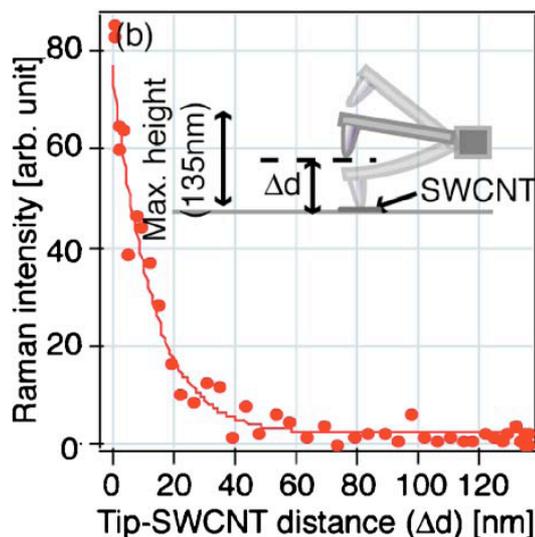


図 2 ナノ探針-試料間距離に対する近接場ラマン散乱光強度 (測定波数: カーボンナノチューブの G バンド)

速シャッターである音響光学変調素子(AOM)に通すことで、タッピングモードの周期に合わせて金属ナノ探針先端を照明する機構の開発も行った。金属ナノ探針と分子間距離がある一定の距離のとき(すなわち金属ナノ探針がある特定の高さにあるとき)にだけ、ストロボスコピックに照明し、金属ナノ探針先端からの近接場ラマン散乱光を検出する。タッピングの周期に対してストロボスコピックに照明する位相を変化させることで、タッピング振幅内における金属原子と分子間の任意の距離におけるスペクトルを測定することを可能とした。とくにこの方法ではゲーティングする必要がないことから装置を簡便に構成することができ、ポリクロメーターによりスペクトルを同時に測定することを実現した。

(2) 金属ナノ探針と試料間距離をオングストロームオーダーの精度で制御しながら近接場ラマン散乱スペクトルを逐次測定する装置を用い、アデニンナノ結晶およびカーボンナノチューブの近接場ラマンスペクトル変化を測定した。アデニンナノ結晶上で銀をコーティングした原子間力顕微鏡のカンチレバーを近接場プローブとし、試料表面と探針先端との距離が十分に離れていたとき 721cm^{-1} であったラマンバンド(RBM: Ring Breathing Mode)が試料表面-探針先端間距離 0.1nm のとき 731cm^{-1} にシフトし、距離 0nm すなわち接触時にはシフトしたバンドのラマン散乱光強度が増加し、さらに、距離 -0.1nm のときにはバンドが 736cm^{-1} にまでシフトすることを観察した。試料表面-探針先端間距離 0.1nm のときは、探針の銀原子とアデニン分子の電子軌道が重なり始めることで、RBMの振動が摂動を受け、高波数側にシフトしたと考えられる。分子軌道計算によっても、 N_3 位の窒素原子が銀原子に結合したとき高波数側にシフトすることが得られ、とくに熱的に安定に化学吸着状態にあるラマンバンドの振動数と一致することを確認した。この状態は表面増強ラマン散乱の条件と同一である。さらに、距離が -0.1nm のときは形成された錯体が力により変形していることを示しており、これについても分子軌道計算の結果との一致を見た。AFMを用いることで銀原子と分子間距離を任意に制御することが可能になったことで、これまでは不可能であった錯体形成直前から錯体形成時、さらに変形まで含めたラマンバンドのダイナミック測定を実現することに成功した。さらに、カーボンナノチューブ測定では、力学的相互作用の距離依存性を利用することで、近接場ラマンイメージングの高空間分解能化を達成し、 3nm の分解能を実現した。

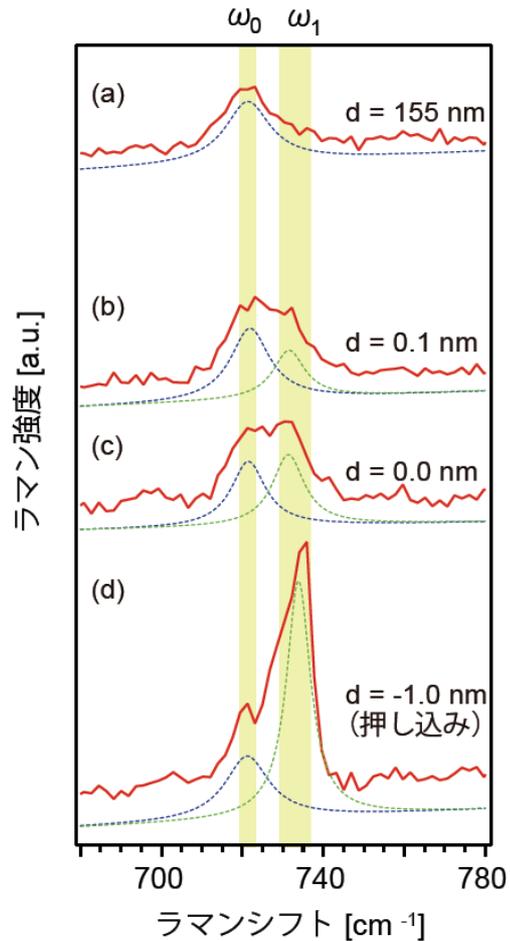


図3 ナノ探針-試料間距離 d に対するアデニンナノ結晶の近接場ラマン散乱スペクトル

(3) 光を効率的に閉じこめることができる金属ナノ結晶を用いた金属ナノ探針の作製も検討した。銀ナノ結晶の作製にはポリオール法と呼ばれる無電解還元法を用い、反応過程を制御することで、図4の電子顕微鏡像に示すように(a)立方体形状、(b)八面体形状等のナノ結晶を作製することに成功した。作製した立方体銀ナノ構造体の散乱スペクトルを測定したところ、 500nm 付近を中心に $\pm 100\text{nm}$ の範囲で光を強く散乱することが示された。光学顕微鏡で白色光照明による散乱像を観察したところ、図5に示すようにどの立方体ナノ形状も緑色に観察され、同じ光学特性を有することを確かめた。さらに、作製した立方体銀ナノ構造を、カンチレバー先端に固定する技術の開発も行った。具体的には、集束イオンビーム(FIB)により、カンチレバーのチップ先端を平坦にした上で、ポリエチレンイミン(PEI)をコーティングし、立方体銀ナノ構造を分散させたガラス基板上

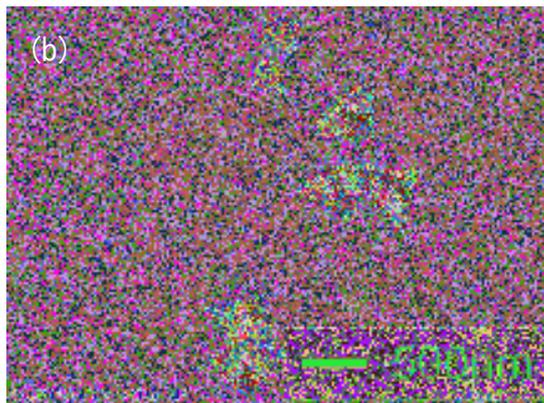
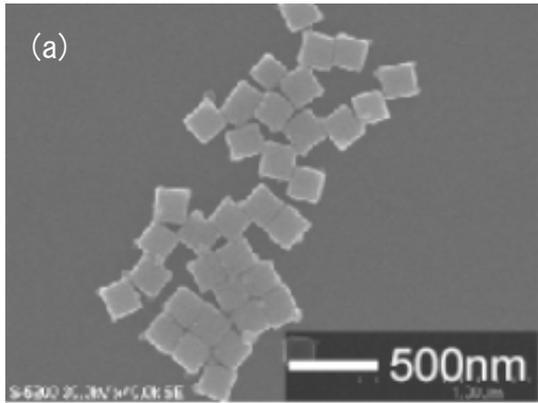


図4 ナノ探針-試料間距離 d に対するアデニンナノ結晶の近接場ラマン散乱スペクトル

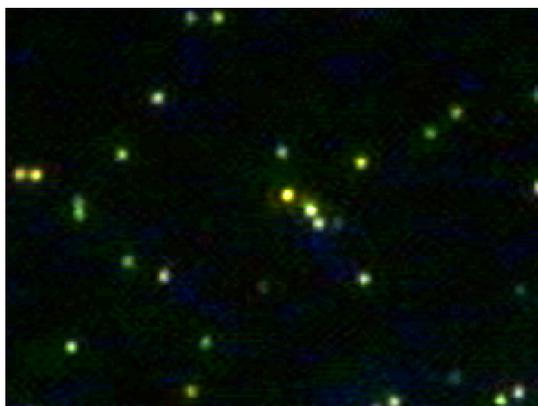


図5 立方体銀ナノ構造の散乱光像 (200 nm × 200 nm × 200 nm)

で、原子間力顕微鏡のコンタクトモードによりカンチレバーを走査し、平坦化したチップ先端に銀ナノ立方体を固定した (図6)。これ以外にも、カンチレバーを熱処理し、チップからのシリコンラマンピークを除去する技術の開発も行った。

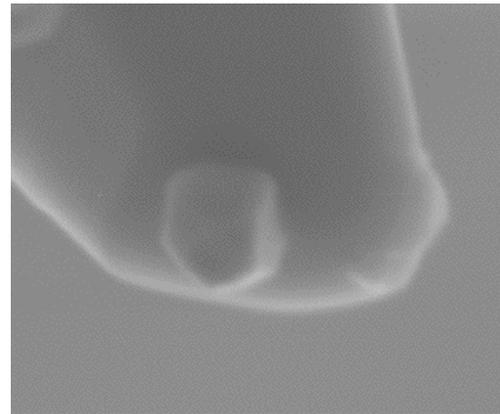


図6 カンチレバー先端に立方体銀ナノ構造を固定した近接場プローブ

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 6 件)

- ① T. Ichimura, S. Fujii, P. Verma, T. Yano, Y. Inouye, and S. Kawata, "Subnanometric near-field Raman investigation in the vicinity of a metallic nanostructure," *Phys. Rev. Lett.* **102**, 186101 (2009). 査読有
- ② A. Taguchi, S. Fujii, T. Ichimura, P. Verma, Y. Inouye, and S. Kawata, "Oxygen-assisted shape control in polyol synthesis of silver nanocrystals," *Chem. Phys. Lett.*, **462**, 92-95 (2008). 査読有
- ③ A. Ono, K. Masui, Y. Saito, T. Sakata, A. Taguchi, M. Motohashi, T. Ichimura, H. Ishitobi, A. Tarun, N. Hayazawa, P. Verma, Y. Inouye, and S. Kawata, "Active control of the oxidization of a silicon cantilever for the characterization of silicon-based semiconductors," *Chem. Lett.*, **37**, 122-123 (2008). 査読有
- ④ 河田 聡、齊藤結花、井上康志、"局在プラズモンを用いた近接場ラマンイメージング：可視光を使ってナノを見る"、*日本物理学会誌*、**63**, 678-686 (2008). 査読有
- ⑤ T. Ichimura, H. Watanabe, Y. Morita, P. Verma, S. Kawata, and Y. Inouye, "Temporal fluctuation of tip-enhanced Raman spectra of adenine molecules," *J. Phys. Chem. C*, **111**, 9460-9464 (2007). 査読有
- ⑥ T. Yano, T. Ichimura, A. Taguchi, N. Hayazawa, P. Verma, Y. Inouye, and S.

Kawata, "Confinement of enhanced field investigated by tip-sample gap regulation in tapping-mode tip-enhanced Raman microscopy," Appl. Phys. Lett., 91, 121101 (2007). 査読有

[学会発表] (計 3 3 件)

- ① T. Ichimura, T. Yano, S. Fujii, P. Verma, Y. Inouye, and S. Kawata, 10th International Conference on Near-field Optics, Nanophotonics and Related Techniques (NF010) "Tapping mode TERS for regulation of tip-sample distance," p.141 (Buenos Aires, September 1-5, 2008).
- ② T. Yano, P. Verma, Y. Inouye, S. Kawata, "Tip-pressurized Raman microscopy for molecular nano-imaging," Focus on Microscopy 2008, p.11 (Awaji, April 13-16, 2008).
- ③ 井上康志, "ナノフォトニクスによる細胞・分子イメージング", 日本分光学会生細胞分光部会 生細胞分光シンポジウム (東京工業大学、2007 年 12 月 14 日)
- ④ Y. Inouye, "Tip-enhanced near field Raman spectroscopy for molecular nano-analysis and nano-imaging," Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium 2007 -Spin, Photonics, and Molecular Devices in Quantum Limit-, pp. 47-48. (Toyonaka, September 26-28, 2007)
- ⑤ 井上康志, 日本学術振興会 第 151 委員会 研究会 「極限光計測技術の最先端」 (浜松研修センター、2007 年 4 月 20 日) pp. 23-29.

[図書] (計 1 件)

- ① 井上康志, "第 6 章 近接場光学顕微鏡による分光測定", 「分光測定入門シリーズ」第 10 巻: 顕微分光法-ナノ・マイクロの世界をみる分光法 (2009 年 5 月).

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: 金属ナノ粒子の製造方法
発明者: 市村垂生、井上康志、田口敦清、藤井信太朗、河田聡、
権利者: 科学技術振興機構
種類: 特許権
番号: 特願 2008-245361
出願年月日: 2008 年 9 月 25 日
国内外の別: 国内

名称: 近接場光学顕微鏡の信号光測定システム

発明者: 市村垂生、矢野隆章、井上康志、河田聡

権利者: 科学技術振興機構

種類: 特許権

番号: 特願 2008-241151

出願年月日: 2008 年 9 月 19 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井上 康志 (INOUE YASUSHI)

大阪大学・大学院生命機能研究科・教授

研究者番号: 60294047

(2) 研究分担者

Verma Prabhat (VERMA PRABHAT)

大阪大学・大学院生命機能研究科・准教授

研究者番号: 60362662

(3) 連携研究者

橋本 守 (HASHIMOTO MAMORU)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号: 70237949

藤田 克昌 (FUJITA KATSUMASA)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 80362664