

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21710090

研究課題名（和文）1 分子光捕捉を目指したプラズモニックナノ構造の作製

研究課題名（英文）Fabrication of plasmonic nanostructures for single-molecule optical-trapping

研究代表者

田中 嘉人（TANAKA YOSHITO）

北海道大学・電子科学研究所・博士研究員

研究者番号：50533733

研究成果の概要（和文）：ブラウン運動する分子やナノ粒子を安定に捕捉するプラズモニックナノ構造を電磁場シミュレーションにより詳細に解析し明らかにした。さらにその構造を実際に作製して、新たに開発した近接場顕微鏡によって光局在特性を評価するとともに、ナノ粒子が従来の方法と比較して格段に安定に捕捉できることを定量的に証明し、当初の計画通り、研究を達成することに成功した。

研究成果の概要（英文）：The plasmonic nanostructures for stable optical trapping of Brownian molecules and nanoparticles were obtained with electromagnetic simulation. The suggested structures were fabricated and their properties of light localization were assessed using a newly developed near-field microscope. Along my research proposal, it was quantitatively demonstrated that the plasmonic nanostructures significantly improves the trapping performance compared with conventional methods.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	700,000	210,000	910,000
2010 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学, ナノ構造科学

キーワード：金属ナノ構造、光放射圧、光局在場、金ナノダイマー構造、1 分子トラッピング、表面増強ラマン散乱、プラズモントラッピング、ナノマニピュレーション

1. 研究開始当初の背景

ナノメートルスケールの金属構造は、その中に含まれる自由電子の集団振動によって光と強く相互作用する。近年、局在プラズモン共鳴と呼ばれるこの現象によって図 1 のように金属ナノ構造近傍に入射光よりも遥かに強い局在電場が発生することが注目さ

れている。このナノ光増強場を分子と相互作用させることにより、近接場顕微鏡（NSOM）の信号増大、非線形光学効果の増大、表面増強ラマン散乱（SERS）などによる微小材料の物性評価など新しい分子ナノフォトニクスが期待される。ナノテクノロジーの発展により、複雑な金属ナノ構造を高い精度で

作製する方法が開発されると共に、電場増強度が大きいナノ構造が競って提案されてきた。密に配列した金属ナノ粒子間のギャップや、シャープな金属先端などでは 10^5 倍に至る電場増強を示すことが見積もられている。しかしながら、このような金属ナノ構造の最も高い電場増強サイト（以下、ホットスポット）は、ナノメートルオーダーの極微領域であるため（例えば図1の粒子間の接合部）、対象とする分子溶液の濃度が低い場合、分子がホットスポットに吸着することは難しい、つまり増強された光電場を分子と相互作用させることができない（S. Nie et al., *Science*, 275, 1102-1106 (1997)）。したがって、ホットスポット内に分子を意図的に配置させる技術の確立は、分子ナノフォトニクス今後の進展を考える上で必要不可欠である。しかしながら、この解決的を当てた研究は私の知る限り国内外を問わず全く無い。私はこれまで、集光レーザーの電場勾配に基づく力により、電場強度が最大である、すなわちポテンシャルエネルギーが最小である集光位置において色素分子の拡散運動が抑制され、濃度増加さらには会合体形成に至ることを実験的に明らかにしてきた。しかしながら、集光レーザーによる勾配力では色素分子のような小さい分子を単一で安定に捕捉することは難しい。一方、金属ナノ構造の表面近傍における電場勾配は、増強電場の高い光強度と局在性により、レーザーを回折限界まで絞ることにより得られる電場勾配よりも極めて大きくなる（例えば図1の場合、分子に働く勾配力は集光レーザーに比べ最大 10^4 倍近く大きいことが見積もられる）。今回私は、ナノ光増強場における電場勾配、つまりは分子に働く勾配力を制御した金属ナノ構造が作製できれば、非破壊・非接触にポテンシャルエネルギーが最小であるホットスポット内に単一分子を引き寄せ、閉じ込めることができるという着想に至った。

2. 研究の目的

電場勾配力によりホットスポット内に分子を捕捉する上で重要になるのが、a.電場勾配力が分子に働く空間的な領域、b.その勾配力の大きさと方向、c.ホットスポットにお

けるポテンシャルエネルギーの大きさであり、金属ナノ構造の材質、形状およびサイズにより決定する。本研究ではこれらのパラメータを最適化し、ホットスポットに分子をひき寄せ、閉じ込めるのに適したナノ構造を提案する。さらに設計した金属ナノ構造を高い精度で作製し、ナノ光増強場の勾配力によりナノ粒子をホットスポットに捕捉できることを実験的に証明する。

3. 研究の方法

(1) 局在プラズモン共鳴によって生じる金属ナノ構造近傍の増強電場分布は、本研究室で構築された時間領域差分 (FDTD) プログラムによって計算する。研究目的で述べた通り、勾配力が分子に働く領域、その勾配力の大きさと方向、ホットスポットにおけるポテンシャルエネルギーの大きさに注目し、ホットスポットへの分子トラッピングに適した増強電場分布を示すナノ構造を求める。最適化したナノ構造は、本北海道大学所有の1ナノメートルの加工分解能を持つ電子線ビームリソグラフィを用いて作製する。

(2) (1) で作製した金属ナノ構造の増強電場を直接観察し評価するためのシステムを開発する。倒立型顕微鏡に AFM を取り付け、迷光を抑えるため全反射照明により金属ナノ構造の局在プラズモン共鳴を励起する。光照射中に AFM 像を測定し、AFM チップの先端から散乱する光を検出することにより、金属ナノ構造の増強電場をナノメートルスケールの空間分解能でマッピングする。

(3) 金属ナノ構造上の粒子における位置揺らぎ情報を測定するシステムを新たに開発し、ナノギャップを有する金ナノブロックペアで生じるプラズモン光局在場において、粒径 100nm の単一ナノ粒子に働く放射圧を捕捉ポテンシャルより解析する。プラズモン光捕捉の場合、金ナノ構造自身からの散乱光が極めて大きいため、ナノ粒子のプロブ光として散乱光を使用する事は難しい。そこで、波長 532nm で連続発振する半導体レーザーを倒立型光学顕微鏡に導入し、光励起したナノ粒子

からの蛍光を測定することにより、粒子の位置ゆらぎ情報を取得する。また光捕捉のために、同軸に波長 1064nm の連続発振 Nd:YAG レーザーを顕微鏡に導入し、金ナノ構造の局在プラズモン共鳴を励起する。

4. 研究成果

(1) 1. 光増強度の高い構造は光の局在特性も高く一度光捕捉した分子の閉じ込めは大きい一方、光放射圧が働く領域が極めて小さくなる、2. 光増強度の低い構造は光の局在性も低く、光放射圧が働く領域は広がるが分子に働く光放射圧の大きさは小さくなることがわかった。そこで、金ナノダイマー構造のギャップ距離が小さくかつその距離を緩やかに変化する金ナノ構造を提案した。そのナノ構造に対して入射レーザー強度を 1 MW/cm^2 に設定した場合、直径 5 nm のシリコンナノ粒子に約 10 pN の力が働き、熱運動エネルギー kT よりも遥かに大きい光圧ポテンシャル井戸に 10 nm 以下の位置精度でナノ粒子を捕捉できることが見積もられた。また、捕捉粒子の屈折率が高い場合や粒子サイズがギャップ幅程度の場合、捕捉粒子が光局在場を大きく変化させことにより粒子の光閉じ込めが著しく増強することを明らかにした。Rayleigh 近似が成り立つ場合に比べ、最大捕捉力および光捕捉ポテンシャル深さ共に捕捉粒子の屈折率・サイズに強く依存することを証明した。集光レーザーを用いた従来の光捕捉に比べ、本手法は捕捉力およびポテンシャル深さ共に 3 桁以上大きくなることがわかった。

(2) 金属ナノ構造を電子線ビームリソグラフィで作製するにあたり、電子線描画の条件、現像条件、金属蒸着条件、リフトオフ条件等の最適化条件を得た。現在の所、2 ナノメートル以下の精度で金ナノ構造のギャップを作製することに成功した。ギャップモードプラズモン光局在場を観察することに特化した散乱型近接場顕微鏡を開発し、(1) で提案した金ナノ構造の光局在場測定を行ったところ、約 9 nm の極微小光局在スポットの観察に成功した。また、同時に測定した位相像を解析したところ、走査プローブにプラズモン共鳴特性に応じて変化する光放射圧が働いていることがわかった。この結果はプラ

ズモン光放射圧を直接測定した初めてのものである。

(3) 新たに開発した 100nm 捕捉粒子の位置揺らぎ測定システムを用いて、ナノギャップを有する金ナノブロックペアで生じるプラズモン光局在場のナノ空間分布を反映した位置揺らぎヒストグラムを測定することに初めて成功した。ブロックペア長軸および短軸方向におけるトラップのバネ定数は計算値と良い一致した。プラズモントラッピングは集光レーザーに比べ 3 桁程度強い力で捕捉できることを明らかにした（上述にあるように理論シミュレーションによる結果と良い一致）。捕捉粒子に働く放射圧はプラズモン励起光強度に線形に依存することを実験的に示し、この結果よりプラズモントラッピングに与える熱対流の影響は、実験で用いた光強度に置いて無視できる程小さいことを明らかにした。さらに、複数のナノギャップ構造をガラス基板上に作製し、直径 $1 \mu\text{m}$ 、350 nm のポリスチレンナノ粒子の光捕捉実験も行い、光照射領域内にあるナノギャップ構造において、ナノ粒子をパラレルトラッピングすることに成功した。このときの光照射強度は従来の集光レーザーを用いたナノ粒子の光捕捉に比べ 4 桁も小さく、 1 MW/cm^2 のレーザー光照射によって数 nm のナノ粒子をも捕捉できることが期待された。さらにサイズや配向の異なるナノギャップ構造を作製して同様の実験を行ったところ、それらの局在プラズモン共鳴特性に依存したナノ粒子の光捕捉ができることを明らかにした。

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)

1. Yoshito Tanaka and Keiji Sasaki, Efficient optical trapping using small arrays of plasmonic nanoblock pairs, *Applied Physics Letters*, 100, 021102 (2012). (査読有)
2. Yoshito Tanaka and Keiji Sasaki, Optical trapping through the localized surface-plasmon resonance of engineered

- gold nanoblock pairs, *Optics Express*, **19**, 17462-17468 (2011). (査読有)
3. Yoshito Tanaka, Hiroyasu Ishiguro, Hideki Fujiwara, Yukie Yokota, Kosei Ueno, Hiroaki Misawa, and Keiji Sasaki, Direct imaging of nanogap-mode plasmon-resonant fields, *Optics Express*, **19**, 7726-7733 (2011). (査読有)
 4. Yoshito Tanaka and Keiji Sasaki, Selection and transfer of individual plasmon-resonant metal nanoparticles, *Applied Physics Letters*, **96**, 053117 (2010). (査読有)
 5. Hideki Fujiwara, Yoshito Tanaka, Hiroyasu Ishiguro, Atsushi Saito, Keiji Sasaki, Direct Observation of Localized Fields in Nanogaps between Metal Particles Using a Scattering-Type Near-Field Microscope, *Applied Physics Express*, **2**, 102002 (2009). (査読有)
 6. Yoshito Tanaka, Hiroyuki Yoshikawa, Tamitake Itoh, Mitsuru Ishikawa, Laser-induced self-assembly of silver nanoparticles via plasmonic interactions, *Optics Express*, **17**, 18760-18767 (2009). (査読有)
 7. Yoshito Tanaka, Hiroyuki Yoshikawa, Tamitake Itoh, Mitsuru Ishikawa, Surface Enhanced Raman Scattering from Pseudoisocyanine on Ag Nanoaggregates Produced by Optical Trapping with Linearly Polarized Laser Beam, *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 11856-11860 (2009). (査読有)
- [学会発表] (計 11 件)
1. 田中 嘉人・兼田 翔吾・笹木 敬司, ナノ粒子に作用する局在プラズモン増強放射圧のポテンシャル解析, 第59回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 2012年, 3月17日.
 2. 田中嘉人, 石黒裕康, 藤原英樹, 上野貢生, 三澤弘明, 笹木敬司, ナノギャッププラズモン光局在場の直接観察, 日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2011, 大阪大学, 2011年11月29日.
 3. Yoshito Tanaka, Hiroyasu Ishiguro, Hideki Fujiwara, Yukie Yokota, Kosei Ueno, Hiroaki Misawa, and Keiji Sasaki, Direct Observation of Nanogap-Mode Plasmon-Resonant Fields, *Nanoplasmonic sensors and spectroscopy 2011*, Chalmers University, Sweden, 2011年9月20日.
 4. 田中 嘉人・笹木 敬司, 金ナノダイマールレイを使った微粒子の光トラッピング, 第72回応用物理学学会学術講演会, 山形大学, 2011年8月31日.
 5. 田中 嘉人・兼田 翔吾・笹木 敬司, プラズモニクナノダイマールレイを使った微粒子の光捕捉, 第58回応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 2011年, 3月26日.
 6. Yoshito Tanaka, Hideki Fujiwara, and Keiji Sasaki, Observation of Localized Fields in Metal Nanostructures Using a Scattering-Type Near-Field Microscope, *Pacificchem 2010, Kamehameha Halls II and III (Convention Center)*, 2010年12月16日
 7. 田中 嘉人・藤原 英樹・笹木 敬司, ナノギャップ局在プラズモンの直接観察, 日本分光学会高感度表面・界面部会, 産総研つくばセンター, 2010年12月3日.
 8. 田中 嘉人・笹木 敬司, プラズモニクナノ構造を使った微粒子の光捕捉制御, 第71回応用物理学学会学術講演会, 長崎大学, 2010年9月16日.
 9. 田中 嘉人, 石黒 裕康, 藤原 英樹, 横田 幸恵, 上野 貢生, 三澤 弘明, 笹木 敬司, 散乱型近接場顕微鏡による金属ナノ構造の光局在解析(2), 第57回応用物理学学会学術講演会, 東海大学, 2010年, 3月18日.
 10. Y. Tanaka, H. Ishiguro, H. Fujiwara and K. Sasaki, Direct Observation of Localized Fields in Nanogaps between Gold Nanoparticles Using a Scattering-Type Near-Field Microscope, *The 7th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics, The International Convention Center Jeju, Jeju Island, Korea*, 2009年11月27日.
 11. 田中嘉人, 笹木敬司, AFMと顕微分光システムを組み合わせた単一金属ナノ粒子マニピュレーション, 第70回応用物理学学会学術講演会, 富山大学, 2009年9月9日.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 嘉人 (TANAKA YOSHITO)

北海道大学・電子科学研究所・博士研究員

研究者番号：50533733

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし