

課題番号	LR007
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成23年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	プラズモニック結晶ナノアンテナ構造による革新的ナノバイオ計測
研究機関・ 部局・職名	九州大学・先導物質化学研究所・教授
氏名	玉田 薫

1. 当該年度の研究目的

<p>1. 多次元結晶および複雑系微粒子集合体における協同的プラズモン特性の解明</p> <p>・金および銀微粒子、のちに Bimetallic alloy 粒子からなる自己組織化構造形成と、SPM によるナノマニピレーションの効果の両方について FDTD 計算ならびに実験により検証する。同一粒子会合構造に加えて、異種粒子積層構造、異種粒子面内規則構造、フラクタル等複雑系構造、SPM による1粒子加工表面について、実験/計算の両面から検討を進める。</p> <p>2. Bimetallic alloy 微粒子の設計と合成</p> <p>・各種金属アロイの実効誘電率を計算予測、ナノ微粒子とした時の共鳴波長を算出し、これに基づき合成の指針を立てる。金/銀混合系から開始し、その後紫外光共鳴粒子合成を目指してアルミ系材料について検討する。</p> <p>3. 局在プラズモン蛍光増強シートの開発</p> <p>・次年度計画のリアルタイム1分子イメージングに備え、既に開発済みの銀ナノ微粒子2次元シートを使い、生体膜観察用の可視光励起蛍光増強シート（*1分子用ではなく蛍光単分子膜観察用）をまず先に完成させる。蛍光増強度の定量的試験（励起光と共鳴波長の関連/光入射角依存性など）に加えて、光・熱対損傷性試験、生体適合性表面処理などの基盤技術を H23 中に確立する。</p> <p>* 異動に伴う研究環境整備、大型備品の購入立ち上げ * バイオ系共同研究体制の構築 * 市民講座・公開授業など国民との科学・技術対話推進</p>

2. 研究の実施状況

<p>1. 多次元結晶および複雑系微粒子集合体における協同的プラズモン特性の解明</p> <p>・金属基板上に銀ナノ微粒子シートを積層した際に、積層層数に応じて、オレンジ～赤～ピンク～紫～青の鮮やかな呈色が得られた成果について、プラズモンを利用したフルカラーナノコーティング法として、米国特許出願するとともにプレスリリースした（図1）。この手法を使えば、曲率のある基板も容易に美しくフルカラーコーティングすることができる。</p> <p>・金・銀微粒子混合膜、異種粒子積層構造に関する検討は計画通りに終了し、現在論文投稿準備中。混合膜においては、微粒子の粒径によって隣接する微粒子間の局在プラズモン相互作用の状態が大きく異なることを FDTD 計算により確認した。SPM によるナノマニピレーション、複雑系構造に関する検討は、平成24年度も継続する。</p>

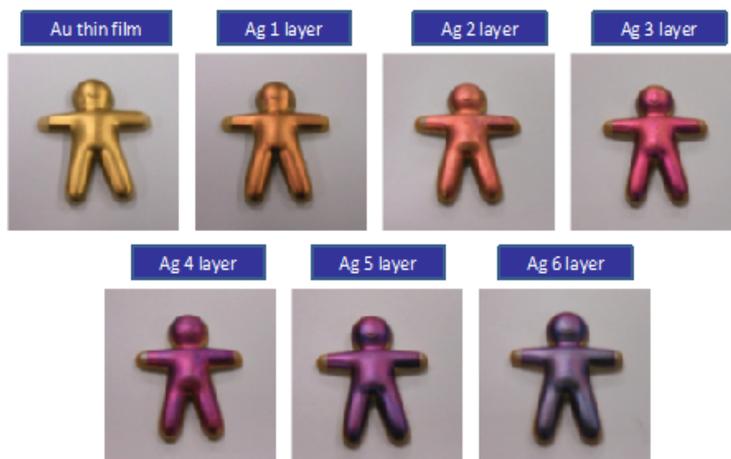


図1 金属微粒子によるフルカラーナノコーティング。曲率のある材料でも均一にコーティング可能。
5nmの微粒子層でメタリックフルカラーが得られる（米国特許出願済み）

2. Bimetallic alloy 微粒子の設計と合成

・金・銀アロイ粒子については、物理的混合法による波長チューニングが可能であったことから合成法の検討は行わないこととした。代わって紫外光共鳴粒子の合成法について検討を開始し、アルミ系材料よりも化学的合成に適した材料として、パラジウムナノ粒子の新規合成とプラズモンの基礎特性評価を行い、従来にない強い紫外プラズモン共鳴を示す微粒子の開発に成功した。成果については論文投稿準備中。

3. 局在プラズモン蛍光増強シートの開発

・韓国ソウル大学およびシンガポール国立大学との共同研究で、銀ナノ半導体ナノ粒子(QDs)の発光増強を目指した検討を開始した。しかしシート状金属微粒子とQDsとの間のエネルギー移動による蛍光消光が著しいことが判明し、現在スペーサー層に関する検討を進めている。一方で、蛍光寿命測定の結果、銀ナノ微粒子シート上ではQDsの蛍光寿命が1/30程度にまで早まることを確認した。

- * 異動に伴う研究環境整備、大型備品の購入立ち上げ（高分解能走査型プローブ顕微鏡、ゼータ電位・粒子径・分子量測定装置、生体分子観察用全反射1分子蛍光イメージングシステム）については予定通り完了した。
- * バイオ系共同研究体制の構築については、バイオ系博士研究員を雇用するとともに、5大学アライアンス（北大電子研-東北大多元研-東工大資源研-阪大産研-九大先導研）ネットワークによる共同研究について検討を開始した。
- * 市民講座・公開授業など国民との科学・技術対話推進については、H24年3月24日、福岡市西区主催市民講座にて「ナノテクでつくる未来のエコ社会」と題して、ナノテクの基礎から最先端・次世代研究開発支援プログラムまでの内容について講演を行った。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 6 件</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1) Jungmok You, Akihito Yoshida, June Seok Heo, Han-Soo Kim, Hyun Ok Kim, <u>Kaoru Tamada</u>, Eunyoung Kim, Protein coverage on polymer nanolayers leading to mesenchymal stem cell patterning, Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13, 39, 17625-17632 (ISSN: 1463-9076). 2) Nobuko Fukuda, Naoyuki Ishida, Kenichi Nomura, Tong Wang, <u>Kaoru Tamada</u>, Hirobumi Ushijima, Analysis of Adsorption and Binding Behaviors of Silver Nanoparticles onto a Pyridyl-Terminated Surface Using XPS and AFM, Langmuir 2011, 27, 12916-12922 (ISSN: 0743-7463). 3) Hyo Won Kim, Jaehoon Jung, Mina Han, Seongjoon Lim, <u>Kaoru Tamada</u>, Masahiko Hara, Maki Kawai, Yousoo Kim, Young Kuk, One-Dimensional Molecular Zippers 2011, Journal of the American Chemical Society, 133, 24, 9236-9238 (ISSN: 0002-7863). 4) Hyo Won Kim, Mina Han, H.-J. Shin, Y. Oh, <u>Kaoru Tamada</u>, Masahiko Hara, Yousoo Kim, Maki Kawai, Young Kuk, Control of Molecular Rotors by Selection of Anchoring Sites, Physical Review Letters 2011, 106, 14, 146101 (ISSN: 0031-9007). 5) 中田武志, 楊菲, 吉田晃人, 立間徹, <u>玉田薫</u>, 銀ナノシートを用いた酸化チタン非接触光触媒活性の評価, 表面科学 2011, 32, 11, 727-732(ISSN 0388-5321). 6) <u>玉田薫</u>, 無限の可能性を信じる, 表面科学, 2011, 32, 8, 489-494. 【査読無し】 <p>(掲載済み－査読有り) 計 5 件</p> <p>(掲載済み－査読無し) 計 1 件</p> <p>(未掲載) 計 0 件</p>
<p>会議発表 計 19 件</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1) <u>玉田薫</u>, 分子・ナノ材料の自己組織化と新しい機能発現, 九州大学, 2011. 6. 3, OPERA 研究交流セミナー (専門向け, 依頼講演) 2) <u>Kaoru Tamada</u>, NanoBio Imaging on Ag nanoparticle 2D crystalline sheet, KRISS, Korea, 2011.6.9, The 1st International NanoBio Imaging Workshop (専門向け, 国際会議招待講演) 3) <u>玉田薫</u>, 銀微粒子二次元結晶による協同的局在プラズモン励起, 長崎大学 2011.6.11, 九州表面・真空研究会 (専門向け, 国内会議招待講演) 4) <u>Kaoru Tamada</u>, Brian Lin, Keisuke Imazu, Akihito Yoshida, Akira Baba, Koichi Okamoto, Collective Plasmon Mode Excited on Multidimensionally Assembled Metallic Nanoparticles, Singapore, 2011.6.28, ICMAT2011 (専門向け, 口頭発表) 5) <u>玉田薫</u>, 金属ナノ微粒子自己組織化による新しい機能発現, 東京, 2011.8.23, 新化学技術推進協会 先端化学・材料技術分科会講演会 (専門向け, 招待講演) 6) <u>玉田薫</u>, 金属ナノ微粒子自己組織化とデバイス応用, 九州大学, 2011.9.5, 第2回有機分子・バイオエレクトロニクスの未来を拓く若手研究者討論会 (専門向け, 招待講演) 7) <u>Kaoru Tamada</u>, Collective Plasmon Mode Excited on Multidimensionally Assembled Metallic Nanoparticles, 韓国慶州, 2011.9.15, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2011(KJF-ICOME2011) (専門向け, 国際会議招待講演) 8) Akihito Yoshida, Xinheng Li, Keisuke Imazu, Koichi Okamoto, <u>Kaoru Tamada</u>, Fabrication and Spectroscopic Properties of Layer-by-Layer Gold Nanosheet on Gold Thin Film, 九州大学, 2011.9.19-22, The 3rd Asian Symposium on Advanced Materials (専門向け, ポスター) 9) Keisuke Imazu, Akihito Yoshida, Koichi Okamoto, <u>Kaoru Tamada</u>, Localized Surface Plasmon Resonance properties of mixed monolayers composed of silver and gold nanoparticles, 九州大学, 2011.9.19-22, The 3rd Asian Symposium on Advanced Materials (専門向け, ポスター)

様式19 別紙1

	<p>10)Xinheng Li, Akihito Yoshida, Keisuke Imazu, Koichi Okamoto, <u>Kaoru Tamada</u>, Au film thickness dependence of Ag particle nanosheet plasmonic coupling, 九州大学, 2011.9.19-22, The 3rd Asian Symposium on Advanced Materials (専門向け, ポスター)</p> <p>11)<u>Kaoru Tamada</u>, Introductory talk : Plasmonics for green and bio innovation, 船堀, 2011.11.11-15, International Symposium on Surface Science –Towards Nano-, Bio-, and Green Innovation – (ISSS6) (専門向け, 企画セッション)</p> <p>12)Akihito Yoshida, Keisuke Imazu, Xinheng Li, Koichi Okamoto, <u>Kaoru Tamada</u>, Spectroscopic Properties of Multilayered Metal Nanoparticle Sheet on Gold Thin Film, 船堀, 2011.11.11-15, International Symposium on Surface Science –Towards Nano-, Bio-, and Green Innovation – (ISSS6) (専門向け, ポスター)</p> <p>13) Keisuke Imazu, Akihito Yoshida, Koichi Okamoto, <u>Kaoru Tamada</u>, Spectroscopic Properties of mixed monolayers composed of silver and gold nanoparticles, 船堀, 2011.11.11-15, International Symposium on Surface Science –Towards Nano-, Bio-, and Green Innovation – (ISSS6) (専門向け, ポスター)</p> <p>14) Xinheng Li, Akihito Yoshida, Keisuke Imazu, Koichi Okamoto, <u>Kaoru Tamada</u>, Gold film thickness-dependent Plasmonic Coupling of Metallic Particle Nanosheets, 船堀, 2011.11.11-15, International Symposium on Surface Science –Towards Nano-, Bio-, and Green Innovation – (ISSS6) (専門向け, ポスター)</p> <p>15) <u>玉田薫</u>, プラズモニック結晶ナノアンテナ構造による革新的ナノバイオ計測, 東京アキバホール, 2011.12.15-16, JST さきがけ「物質と光作用」公開シンポジウム (専門向け, 依頼講演)</p> <p>16) <u>Kaoru Tamada</u>, Collective Plasmon Mode Excited on Multi-dimensionally Assembled Metallic Nanoparticles, 韓国ソウル, 2012.3.9, JSPS-APCPI Joint Symposium on Active Polymer for Pattern Integration (専門向け, 一般講演)</p> <p>17) 玉田薫, Introductory talk: 最先端バイオイメージング, 東京早稲田, 2012.3.15, 応用物理学会有機分子バイオエレクトロニクス分科会企画シンポジウム (専門向け, 企画セッション)</p> <p>18) <u>Kaoru Tamada</u>, Collective Plasmon Mode Excited on Multi-dimensionally Assembled Metallic Nanoparticles, 仙台, 2012.3.21-22, 3rd International Workshop on Nanostructure & Nanoelectronics (専門向け, 招待講演)</p> <p>19) <u>玉田薫</u>, ナノテクでつくる未来のエコ社会, 福岡市サイトピア, 2012.3.24, 福岡市西区主催市民公開講座 (一般向け)</p> <p>専門家向け 計 18 件</p> <p>一般向け 計 1 件</p>
<p>図書 計 1 件</p>	<p>1) 玉田薫, 表面新物質創製：自己組織化による界面のデザイン：有機膜形成, P139-161 (23頁) .</p>
<p>産業財産権 出願・取得状況 計 1 件</p>	<p>(取得済み) 計 0 件</p> <p>(出願中) 計 1 件 “Manufacturing of full-color nanosheets by metallic nanoparticles” 米国特許 (61/533903), 2011-09-13.</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>http://www.cm.kyushu-u.ac.jp/sentan/</p>

様式19 別紙1

国民との科学・技術対話の実施状況	九州大学のWEBサイトの中に、特色ある研究の取り組みとして、本プログラムの内容を公開し、研究目的・研究内容の情報発信を行った。
新聞・一般雑誌等掲載計0件	
その他	

4. その他特記事項

実施状況報告書(平成23年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されます

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の累計)	③当該年度受領額	④(=①-②-③)未受領額	既返還額(前年度迄の累計)
直接経費	108,000,000	79,800,000	0	28,200,000	0
間接経費	32,400,000	23,940,000	0	8,460,000	0
合計	140,400,000	103,740,000	0	36,660,000	0

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執行額	②当該年度受領額	③当該年度受取利息等額 (未収利息を除く)	④(=①+②+③)当該年度合計収入	⑤当該年度執行額	⑥(=④-⑤)当該年度未執行額	当該年度返還額
直接経費	79,700,000	0	0	79,700,000	69,448,377	10,251,623	
間接経費	23,940,000	0	0	23,940,000	17,440,000	6,500,000	
合計	103,640,000	0	0	103,640,000	86,888,377	16,751,623	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	62,365,507	高分解能原子間力顕微鏡、セータ電位・粒子径・分子量測定装置、生体分子観察全反射1分子蛍光イメージングシステム、試薬、実
旅費	750,558	研究成果発表旅費(シンガポールICMAT2011)等
謝金・人件費等	5,667,975	博士研究員人件費、学生実験補助等
その他	664,337	学会参加費、分析費等
直接経費計	69,448,377	
間接経費計	17,440,000	
合計	86,888,377	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関名
Cypher-KT型 高分解能原子間力顕微鏡	株式会社アサイラムテクノロジー製 CypherKT型 1台外	1	26,008,500	26,008,500	2011/5/20	先導物質化学研究所
セータ電位・粒子径・分子量測定装置	英国マルバーン社製 ゼータサイザー Nano-ZS 1台外	1	9,429,000	9,429,000	2011/6/23	先導物質化学研究所
日本ミリオア株式会社製超純水製造装置	日本ミリオア株式会社製 Elix Advantage3本体 1台外	1	1,169,910	1,169,910	2011/5/19	先導物質化学研究所
生体分子観察全反射1分子蛍光イメージングシステム	株式会社ニコン製 TiF/Ti-E-K1 1台外	1	18,270,000	18,270,000	2012/1/25	先導物質化学研究所
フーリエ変換赤外分光分析装置	米国パーキンエルマライフアンドアナリティカルサイエンス社製 Frontier Gold FT-IR KJP051201 1台外	1	4,830,000	4,830,000	2012/3/13	先導物質化学研究所
REFRACTOR高感度反射アクセサリRG2-P11	米国パーキンエルマライフアンドアナリティカルサイエンス社製 RG2-P11 1台外	1	861,000	861,000	2012/3/27	先導物質化学研究所