

「新しい物理現象や動作原理に基づくナノデバイス・システムの創製」
平成13年度採択研究代表者

河田 聡

(大阪大学工学研究科 教授)

「非線形ナノフォトニクス」

1. 研究実施の概要

フォトンを用いてナノ物質・ナノ構造の計測・操作・加工を行えば、他のナノプローブ・テクノロジーでは得られない興味深い効果と新たな特徴が期待できる。本研究では、近接場光学技術と非線形分光技術とを融合させた「非線形ナノフォトニクス」の基礎技術の開発と応用を目指す。特に、フェムト秒レーザー技術とプラズモン電場増強ナノプローブ作製制御技術を取り込んだナノスペクトロスコーピーとナノデバイス開発に取り組む。

2. 研究実施内容

分子イメージング研究グループ

これまでに、金属プローブを用いた近接場CARS顕微鏡システムを試作し、無染色での分子振動ナノイメージングを実現した。とくに、DNAの自己組織化ネットワーク構造のイメージングを行った結果では、最高で15nmの空間分解能でDNAを可視化できた。検出されたDNAの体積はzepto ($=10^{-21}$) リットル以下と見積もられた。これらの値は、分子振動分光イメージングとして、過去に例のない高空間分解能および高感度である。このような近接場CARS顕微鏡システムを、種々のナノ材料の分析に応用するために、高速CARSスペクトル取得システムを構築した。二光子吸収GaAsPフォトダイオードでレーザー光を検出すると、レーザーのパルス幅が短いときに強い電流出力が得られる。これを用いて、レーザーのパルス幅が最短となるようレーザーキャビティ内に設置されたGDD可変な光学素子GTI(Gires-Tournois干渉計)を制御して、パルス幅を最短化することを提案した。最大の電流出力を与えるGDDを探すために、GTIへ印加する直流電圧に微小交流電圧を重畳し、出力に現れる交流信号の振幅が0となるように、GTIを自動制御するシステムを開発した。制御アルゴリズムは、GaAsPフォトダイオードの直流出力がある閾値を超えればパルス発振していると判定し、その後交流出力を用いたPI制御でパルス長を最短化する。この自動パルス長最適化制御レーザーを光源として、新たに近接場CARS顕微鏡を構築し、CARSスペクトル取得に要する時間を大幅に短縮することができた。さらに、近接場CARS顕微鏡における、金属プローブ先端と試料分子の相互作用メカニズムの理論的解明、に取り組んだ。アデニン分子近傍に金属プローブ先端の銀原子を配置したモデルを構築し、この系に対して

密度汎関数法に基づく分子軌道計算による解析を行った。この結果、この振動数シフトは、プローブ先端の銀原子とアデニン分子の化学的な相互作用（化学効果）と、プローブにより分子に圧力が加えられて分子構造が歪む効果（力学効果）の両方に起因することが分かった。前者の化学的効果は表面増強ラマン散乱において従来より知られていたが、後者の力学的効果を考慮することにより初めて、実験結果を説明することができた。また、銀原子がアデニン分子のどの原子に配位するかにより、化学効果も力学効果も異なるスペクトルシフトを生じることがわかった。これらは、今後近接場CARSおよびラマンスペクトルを解釈する上で、極めて重要な情報となる。

機能化複合材料研究グループ

金属チタンイオンを重合性モノマーと反応させた、重合性のある金属錯体を光硬化性樹脂にドープした複合材料を開発した。この材料を用い、2光子重合によって3次元構造を作製した後、構造に取込まれた金属イオンを反応させてナノ微粒子を形成する、新しい高分子ナノ複合材料の3次元構造作製法の提案を行った。またこの手法を用いて、有機高分子ナノ複合材料の3次元サブミクロン-ナノ構造体として最も複雑な構造を持つダイヤモンド型フォトニック結晶を作製した。同様の手法でCdSナノ粒子を含む有機高分子ナノ複合材料の合成も行い、数ナノメートルのCdSのナノ粒子を凝集することなく樹脂内に均一に分散析出させることに成功した。合成条件によってナノ粒子のサイズコントロールが可能なことを実験的に示し、量子サイズ効果によるナノ粒子の吸収スペクトルのシフトを制御した。また、2光子重合3次元加工技術を用い、CdSナノ粒子/ポリマー複合材料による3次元フォトニック結晶構造を作製した。

2次元構造を有するV型イオン性2光子光重合開始剤を設計・合成した。合成したV型イオン性分子は、これまで報告されている同じ基本分子構造を持つイオン性線形分子より数倍大きい、1500GMの2光子吸収断面積を有していることを実験測定より確認した。このV型イオン性2光子光重合開始剤は、高い2光子吸収断面積を維持したまま、吸収ピークは他の2光子吸収用中性分子やイオン性線形分子よりも短い波長域に設定しており、有機分子に存在する非線形光学特性と吸収とのTrade-Off関係を打破する新しい分子設計のアプローチを確立する可能性を示した。また、本研究で合成したV型イオン性分子の量子発光効率は今までの高い2光子吸収断面積を有する分子よりも低く、2光子重合開始剤として高い効率が期待できることを示した。

ナノマシン・ナノデバイス形成研究グループ

光学系に改良を施し光スポット数を増やすことにより、約1000個の微細構造物を同時に造形できる2光子吸収3次元ナノ造形システムを確立した。この手法による左手系メタマテリアルに必要な金属微小共振器アレイの作製のための2光子吸収微細造形とメッキを利用する方法について検討し、実際に三次元金属構造を作製した。また、その1要素である Split-ring resonator と呼ばれる微小共振器のアレイに関して電磁気学的な考察を

行い、共振器を構成する材料の検討や共振構造の最適化を行うことで、可視光の周波数領域をカバーする広い周波数帯域において負の透磁率を人工的に実現できることを見いだした。さらに、近接場イメージングに焦点を絞った金属メタマテリアルの構造について電磁場伝搬解析を行い、数10 nm 厚の銀薄膜の多層構造により近接場ダイポールパターンが共鳴的に伝搬可能なことを示した。

3次元メモリ材料として、フォトクロミック色素の記録材料への応用を検討した。さらに、記録層とバッファ層を交互に多層に積層することで、奥行き方向にプリフォーマッティングされた光記録媒体の構造設計を行い、これを実際に試作した。また、この多層基板と光ピックアップを用いて、各記録層に対して安定してレーザースポットを追従させるためのフォーカシング／トラッキングサーボの検討も行った。

金属表面に2次元表面レリーフ格子を刻むことによって光子を3次的に閉じこめる構造であるプラズモニク結晶における輻射特性をフーリエモーダル法を用いて解析した。また、陰極としてプラズモニク結晶を用いることで、高効率の上面発光が得られる有機EL素子を開発した。レーザー色素をドーブしたキラルネマチック液晶が自発的に形成する螺旋周期構造を1次元フォトニック構造として利用した液晶レーザーの発振特性を評価した。液晶レーザーの寿命は、発振閾値を低下させることで伸ばせることを確認した。また、液晶レーザーのもつ柔軟性を示すために、温度変化による波長チューニングを行った。

細胞刺激・加工研究グループ

ポストゲノム時代に入り、蛋白質を含めた分子の機能を生きた細胞で明らかにすることがますます重要となってきたが、これまで開発された生細胞内機能分子の制御法には空間・時間分解能がなく、対象とする細胞の非常に小さな領域で目的分子の機能を選択的に活性化あるいは不活性化することは不可能であった。本グループは、光の非線形効果を用いて、生細胞内分子の機能を高分解能(ナノレベル)で不活性化する手法を開発することを目的とした。そのため、生細胞内の機能分子を、蛍光タンパク質で標識し、蛍光タンパク質を2光子励起することにより、標識された分子の機能を不活性化することを試みた。不活性化の標的分子として、細胞間連絡を行うギャップ結合を構成するコネキシン蛋白質を選択し、これに蛍光タンパク質EGFP(Enhanced green fluorescent protein)を融合し、培養細胞に発現させた。蛍光タンパク質を2光子励起することによって、半径2～3 nmの範囲内にある分子の機能を不活性化することを確認できた。この実験結果は、光の非線形効果を用いて生細胞内機能分子を高空間分解能で、任意のタイミングで不活性化することが可能であることを示した。

3. 研究実施体制

A. 分子イメージング研究グループ

大阪大学 大学院工学研究科 応用物理学専攻 (河田聡)

研究実施項目：非線形ナノフォトニクスによる分子イメージング

概要：近接場光学技術と非線形分光法を融合した非線形ナノフォトニクスを用いて1つ1つの分子を観る方法を確立する。非線形光学現象を誘起するピコ秒レーザーを光源とし、局所電場増強効果を有する金属プローブを用いた近接場光学顕微鏡により、非線形光学現象による空間分解能の向上や、ナノ領域での分子と光子との非線形な相互作用の解明により、非線形分光イメージングの物理的・化学的検討を行う。

B. 機能化複合材料研究グループ

中国科学院 理化技術研究所 (段宣明)

研究実施項目：非線形ナノフォトニクスのための機能化複合材料

概要：多光子過程などの非線形光学現象を用いて、半導体粒子をポリマーに導入した機能性半導体ナノ粒子複合材料および金属イオンの錯体を含む光硬化性材料に対して、ナノスケールでの加工・形成を施す技術を確立する。半導体ナノ粒子の特異な電子・光物性を利用して、作製されるマイクロ・ナノマシンに新たな機能性を付加し、その光物性を評価する。

C. ナノマシン・ナノデバイス形成研究グループ

理化学研究所 ナノフォトニクス研究室 (河田聡)

研究実施項目：ナノマシンとナノデバイス形成

概要：多光子過程等の非線形光学現象と近接場光学を用いて、機能性有機材料に対してナノスケールでの加工・形成を施す技術を確立する。ナノスケールの形状を自由に形成することで、材料自身が持つ機能性に加えて、ナノ構造が誘起する近接場効果をも機能として有するナノマシン、ナノデバイスを作製することを試みる。

D. 細胞刺激・加工研究グループ

京都府立医科大学 医学部医学科 (高松哲郎)

研究実施項目：非線形ナノフォトニクスによる細胞刺激と加工

概要：光を用いて細胞を非接触で生化学的に刺激し、加工する技術を確立する。細胞中の物理・化学・電気反応、例えば、イオン波の発生と伝搬、分子配向の変化、膜電位信号の伝達等を、フェムト秒レーザーと非線形光学を駆使した新しい手法により、ナノスケールでかつミリ秒の時間分解能で明らかにする。さらに、単細胞から組織、臓器スケールへと機能の関連を明らかにする。

4. 主な研究成果の発表 (論文発表および特許出願)

(1) 論文発表

- Xuan-Ming Duan, Hong-Bo Sun, Koshiro Kaneko and Satoshi Kawata,
“Two-photon polymerization of metal ions doped acrylate monomers and

- oligomers for three-dimensional structure fabrication,”
Thin Solid Films, Vol.453-454, pp.518-521 (2004).
- Hiroyuki Watanabe, Yasuhito Ishida, Norihiko Hayazawa, Yasushi Inouye and Satoshi Kawata,
“Tip-enhanced near-field Raman analysis of tip-pressurized adenine molecule,”
Phys. Rev. B, Vol. 69, No. 155418, pp. 1-11 (2004).
- T. Okamoto, F. H’Dhili, and S. Kawata,
“Towards plasmonic bandgap laser,”
Appl. Phys. Lett. Vol.85, pp.3968-3970 (2004).
- J. Kato, N. Takeyasu, Y. Adachi, H. -B. Sun, and S. Kawata,
“Multiple-spot parallel processing for laser micronanofabrication,”
Appl. Phys. Lett. Vol.86, pp.044102 (2005).
- M. R. Arnison, K. G. Larkin, C. J. R. Sheppard, N. I. Smith and C. J. Cogswell,
“Linear phase imaging using differential interference contrast microscopy,”
J. Microscopy, Vol. 214, Pt. 1, pp. 7-12 (2004).
- Guangyong Zhou, Michael James Ventura, Martin Straub, Min Gu, Atsushi Ono, Satoshi Kawata, Xuehua Wang and Yuri Kivshar,
“In-plane and out-of-plane band-gap properties of a two-dimensional triangular polymer-based void channel photonic crystal,”
Appl. Phys. Lett., Vol. 84, No. 22, pp. 4415-4417 (2004).
- Taro Ichimura, Norihiko Hayazawa, Mamoru Hashimoto, Yasushi Inouye and Satoshi Kawata,
“Tip-Enhanced Coherent Anti-Stokes Raman Scattering for Vibrational Nanoimaging,”
Phys. Rev. Lett., Vol. 92, No. 22, pp. 220801-1 - 220801-4 (2004).
- M. Tormen, L. Businaro, M. Altissimo, F. Romanato, S. Cabrini, F. Perennes, R. Proietti, Hong-Bu Sun, Satoshi Kawata and E. Di Fabrizio,
“3D patterning by means of nanoimprinting, X-ray and two-photon lithography,”
Microelectron. Eng., Vol. 73-74, pp. 535-541, Sp. Iss. SI (June 2004).
- Xuan-Ming Duan, Hong-Bo Sun and Satoshi Kawata,
“Microfabrication of two and three dimensional structures by two-photon polymerization,”
J. Photopol. Sci. Technol., Vol.17, No.3, pp.393-396 (2004).
- H. K. Yang, M. S. Kim, S. W. Kang, K. S. Lee, S. H. Park, D. Y. Yang, H. J.

- Kong, H. B. Sun, S. Kawata and P. Fleitz,
“Recent progress of lithographic microfabrication by the TPA-induced photopolymerization,”
J. Photopol. Sci. Technol., Vol. 17, No. 3, pp. 385-392 (2004).
- Makoto Maeda, Hidekazu Ishitobi, Zouheir Sekkat and Satoshi Kawata,
“Polarization storage by nonlinear orientational hole burning in azo dye-containing polymer films,”
Appl. Phys. Lett., Vol. 85, No. 3, pp. 351-353. (2004).
- Hong-Bo Sun, Toru Suwa, Kenji Takada, Remo P. Zaccaria, Moon-Soo Kim, Kwang-Sup Lee and Satoshi Kawata,
“Shape precompensation in two-photon laser nanowriting of photonic lattices,”
Appl. Phys. Lett., Vol. 85, No.17, pp. 3708-3710 (2004).
- Tatsuhiro Masaki, Yasushi Inouye and Satoshi Kawata,
“Submicron resolution infrared microscopy by use of a near-field scanning optical microscope with an apertured cantilever,”
Rev. Sci. Instrum., Vol. 75, No. 10, pp. 3284-3287 (2004).
- Takayuki Okamoto, Fekhra H'Dhili and Satoshi Kawata,
“Towards plasmonic band gap laser,”
Appl. Phys. Lett., Vol. 85, No. 18, pp. 3968-3970 (2004).
- Zouheir Sekkat,
“Isomeric orientation by two-photon excitation: a theoretical study,”
Opt. Commun., Vol. 229, pp. 291-303 (2004).
- Satoshi Kawata, Taro Ichimura, Norihiko Hayazawa, Takaaki Yano, Hiroyuki Watanabe, Mamoru Hashimoto and Yasushi Inouye,
“Tip-enhanced NSOM,”
Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng., Vol. 5331, pp. 1-12 (2004).
- Moon Soo Kim, Hyun-Kwan Yang, Ran Hee Kim, Kwang-Sup Lee, Myoungsik Cha, Haeyoung Choi, Hong-Bo Sun and Satoshi Kawata,
“Two-photon absorbing phenylenevinylene derivative having silyloxy moieties in donor units,”
J. Nonlinear Opt. Phys. Mater., Vol. 13, Nos. 3 & 4, pp. 1-8 (2004).
- Seung-Wan Kang, Joo Yeon Kim, Ran Hee Kim, Bong-Keun So, Kwang-Sup Lee, In-Wook Hwang, Dongho Kim, Paul Fleitz, Hong-Bo Sun and Satoshi Kawata,
“Multibranched and Dendritic Organic Materials with High Two-Photon Absorption Activity,” Proc. SPIE, Vol. 5621, pp. 1-8 (2004).
- Kwang-Sup Lee, Moon-Soo Kim, Hyun-Kwan Yang, Hong-Bo Sun, Satoshi Kawata

and Paul Fleitz,

“Lithographic microfabrication by using two-photon absorbing phenylenevinylene derivative” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 424, pp. 35-41 (2004).

- Satoshi Kawata, Yasushi Inouye and Taro Ichimura,
“Near-field optics and spectroscopy for molecular nano-imaging,”
Science Progress, Vol. 87, Part. 1, pp. 25-49 (2004).
- Kenji Takada, Hong-Bo Sun and Satoshi Kawata,
“Improved spatial resolution and surface roughness in photopolymerization based laser narrowing,”
Appl. Phys. Lett., Vol. 86, No. 7, Art. No. 071122 (February 2005).
- Hiroyuki Watanabe, Norihiko Hayazawa, Yasushi Inouye and Satoshi Kawata,
“DFT vibrational calculations of Rhodamine 6G adsorbed on silver: Analysis of tip-enhanced Raman spectroscopy,”
J. Phys. Chem. B, Vol. 109, No. 11, pp. 5012-5020 (March 2005).

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：1件（CREST研究期間累積件数：9件）