

「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、理化学研究所 主任研究員)

「非線形ナノフォトニクス」

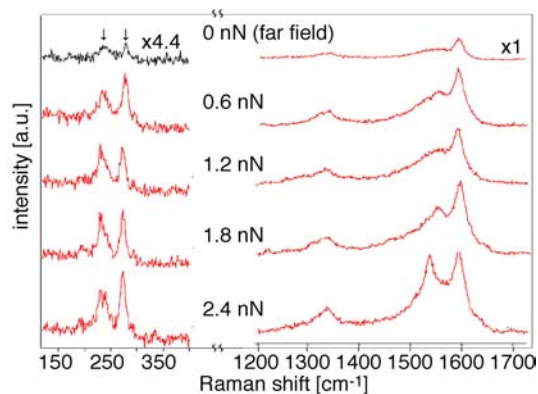
1. 研究実施の概要

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

前年度で、金属プローブ先端（チップ）と試料分子の相互作用による近接場 CARS およびラマンスペクトルシフト現象の存在を実験的に見出し、これを量子化学計算により化学的相互作用と力学的相互作用に分類して理論的に説明した。当該年度は、この効果を C60 や単層カーボンナノチューブ(SWNT)といったナノカーボン材料で誘起し、スペクトル変化を観察した。金属チップにより C60 分子に応力を印加しながら近接場ラマンスペクトルを測定したところ、ピークシフトおよびバンドの広がりを観察した。これは、C60 分子が一軸性の応力印加により歪み振動モードの縮退が解けたこととして説明できる。量子化学計算により計算したスペクトルともよく一致した。SWNT においても、局所的に応力を印加しながらリングブリージングモード(RBM)と G バンドの近接場ラマンスペクトルを測定し、応力によるバンド変化を観測した。さらに、応力印加時にラマン散乱光強度が増幅することも観測した。これは応力によりチューブが直径方向に歪むことで、バンドギャップエネルギーが変化し、共鳴条件に近づいたことを示唆している。このような力学的相互作用は近接場ラマンだけでなく、近接場 CARS スペクトルを解釈する上でも重要である。またこれらの効果はチップ直下で生じるため、局所光の空間的広がりの中のさら



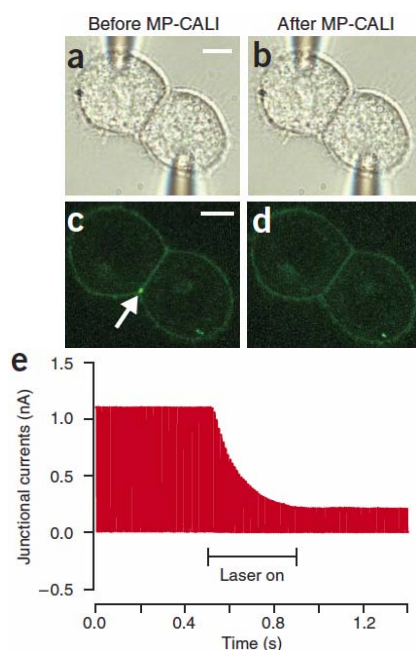
に微小なナノ領域からの情報を選択的に取り出すことが可能であり、空間分解能の向上にもつながることが期待される。

ナノマシン・ナノデバイス形成研究グループ

マイクロレンズアレイが生成するマルチレーザービームスポットと、紫外線硬化樹脂の2光子光重合技術を融合させた、3次元微細ポリマー構造作製システムを試作した。空間分解能 200nm で、5 μ m 間隔のポリマー構造体を一度のレーザービーム走査で同時に 800 個作製した。無電解メッキ技術を応用し、ポリマー構造体の表面を Sn と Pd の混合溶液で化学修飾することでポリマー表面のみを選択的に金や銀でコーティングさせる技術を開発した。また、フェムト秒レーザーで直接金属イオンを光還元して金属構造体を作製する手法を開発した。金属構造体の電気導電率は、銀構造体の場合バルク体の導電率に比べて高々3.3 倍程度と、極めて高いことを確認した。プラズモニック結晶デバイスでは、ロングレンジモードの表面プラズモンを励起することで金属による損失を低減できることを明らかにした。解析結果を基に、新しいプラズモニックレーザーデバイスの構造設計を行った。チューナブル液晶レーザーでは、屈折率が3次元的に変調する青色相(Blue phase;BP)を利用することを考案した。高カイラル剤濃度の液晶試料を等方相から徐冷するとBPIIを経てBPIが出現する。この過程においてBPIの(110)面を基板面内に規制し、結晶ドメインを51.9℃にて成長させた。フォトニックバンドのバンド端付近に発光をもつ蛍光色素(Pyrromethene597)をドーブし、フェムト秒OPAシステムにて530nmで励起し、これまでのキラルネマチック相の約半分のしきい値で発振波長597nmのレーザー発振を得た。

非線形ナノフォトニクスによる細胞刺激と加工グループ

多光子励起によるレーザー分子不活性化 (Chromophore- assisted laser inactivation: 多光子CALI)を独自に考案した。多光子CALIは、不活性化の標的蛋白質を蛍光蛋白質 enhanced green fluorescent protein (EGFP) との融合蛋白質として細胞に発現させ、フェムト秒近赤外レーザー光の照射による多光子励起で、EGFPより活性酸素を発生させ、蛋白質の機能を抑制する。活性酸素はEGFPより数nmの範囲にしか広がらず、標的蛋白質の機能を特異的に不活性化できる。具体的には、ギャップ結合細胞間チャンネルを構成するコネキシン43 (Cx43)蛋白質をEGFPとの融合蛋白質としてHeLa細胞に発現させ、ギャップ結合(図c, 矢印)を形成させた。その後、EGFPの緑色蛍光が観察される部位を850nmのフェムト秒パルスレーザーで多光子励起すると、EGFPは素早く退色する(図d)と同時に、ギャップ結合の機能(Junctional current, ギ



ャップ結合を通る電流)が低下した(図 e)。Cx43 以外にも、染色体の動原体を紡錘系に正常に結合させる機能を持つと考えられている aurora B に対して多光子 CALI を行い、aurora B の不活性化により、細胞分裂が中止することも明らかにした。以上の結果は、高い空間分解能、時間分解能を有するタンパク質機能阻害法としての多光子-CALI の有用性を示す。

機能化複合材料研究グループ

前年度に提案したナノ微粒子を含む機能性高分子ナノ複合材料の 3 次元構造作製法を用いて、半導体-ポリマーナノコンポジットの三次元フォトニッククリスタルを作製した。CdS のナノ粒子を二光子重合によって作製した 3 次元構造中に合成した。数ナノメートルの CdS のナノ粒子を有機高分子樹脂に凝集することなく分散する技術確立した。材料の設計および合成条件をコントロールすることによって、ポリマーネットワークのサイズやマイナスイオン/金属イオン濃度の調整でナノ粒子のサイズをコントロールする条件を見出した。CdS のナノ量子サイズ効果による発光ピークのシフトが観測され、発光性を持つ高分子ナノ複合材料の三次元フォトニック結晶の作製に成功した。また、多光束干渉を用いて三次元ナノネットワーク構造を作製した。



3. 研究実施体制

分子イメージング研究グループ

①研究分担グループ長：河田 聡（大阪大学大学院工学研究科、教授）

②研究項目：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。

機能化複合材料研究グループ

①研究分担グループ長：段 宣明（中国科学院 理化技術研究所、教授）

②研究項目：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。

ナノマシン・ナノデバイス形成研究グループ

①研究分担グループ長：河田 聡（大阪大学大学院工学研究科、教授）

②研究項目：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。

細胞刺激・加工研究グループ

①研究分担グループ長：高松 哲郎（京都府立医科大学大学院医学研究科、教授）

②研究項目：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（原著論文）発表

- Y. Saito, M. Motohashi, N. Hayazawa, M. Iyoki, and S. Kawata, "Nanoscale characterization of strained silicon by tip-enhanced Raman spectroscopy in reflection mode" Appl. Phys. Lett., **88**, 143109 (2006).
- Florian Formanek, Nobuyuki Takeyasu, Takuo Tanaka, Kenta Chiyoda, Atsushi Ishikawa, and Satoshi Kawata, "Selective electroless plating to fabricate complex three-dimensional metallic micro/nanostructures," Appl. Phys. Lett. **88**, 083110 (2006).
- Atsushi Ishikawa, and Takuo Tanaka, "Negative magnetic permeability of split ring resonators in the visible light region" Opt. Commun. **258**, 300 (2006).

- Atsushi Ono, Jun-ichi Kato, and Satoshi Kawata, "Subwavelength Optical Imaging through a Metallic Nanorod Array," *Phys. Rev. Lett.* **95**, 267407 (2005). (This paper is selected for Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology **13**, 2 (2006).)
- W.-Q. Chen, Q. Ya, X.-M. Duan, "N-(4-Hydroxyphenyl)acrylamide" , *Acta Cryst. E*, **62**, o145 (2006).
- M. Oyamada, Y. Oyamada, and T. Takamatsu, "Regulation of connexin expression," *Biochim. Biophys. Acta - Biomembranes-*, **1719**, 6-23 (2005).
- M. Ishii, M. Iwai, Y. Harada, T. Morikawa, T. Okanoue, T. Kishikawa, Y. Tsuchihashi, K. Hanai, and N. Arizono, "A role of mast cells for hepatic fibrosis in primary sclerosing cholangitis," *Hepatol. Res.*, **31**, 127-131 (2005).
- T. Mizuno, K. Shiga, Y. Nakata, J. Nagura, T. Nakase, Y. Ueda, Y. Takanashi, K. Urasaki, Y. Oyamada, S. Fushki, J. Nishikawa, M. Yasuhara, K. Nakajima, and J. Nakagawa, "Discrepancy of clinical and pathological diagnosis of CBD and PSP - What is a distinctive border between CBD and PSP?," *J. Neurol.* **252**, 687-697 (2005).
- Tanabe T, Oyamada M, Fujita K, Dai P, Tanaka H, Takamatsu T., "Multiphoton excitation-evoked chromophore-assisted laser inactivation using green fluorescent protein." *Nature Methods*, vol.2 pp503-505(2005).
- Tanaka H, Hamamoto T, Takamatsu T., "Toward an integrated understanding of the Purkinje fibers in the heart: The functional and morphological interconnection between the Purkinje fibers and ventricular muscle." *Acta Histochem Cytochem*, vol. 38 pp257-265, (2005).
- Hamamoto T, Tanaka H, Mani H, Tanabe T, Fujiwara K, Nakagami T, Horie M, Oyamada M, Takamatsu T. "In situ Ca²⁺ dynamics of Purkinje fibers and its interconnection with subjacent ventricular myocytes." *J Mol Cell Cardiol* vol. 38 pp561-569, (2005)
- Ota T, Fukuyama H, Ishihara Y, Tanaka H, Takamatsu T., "In situ fluorescence imaging of organs through compact scanning head for confocal laser microscopy" . *J Biomed Opt* vol.10 24010-1-4, (2005).
- Jing Feng, Takayuki Okamoto, and Satoshi Kawata, "Highly directional emission via coupled surface-plasmon tunneling from electroluminescence in organic light-emitting devices," *Appl. Phys. Lett.* **87**, 241109 (2005). (This paper is selected for Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology **12**, 25 (2005).)

- Atsushi Ishikawa, Takuo Tanaka, and Satoshi Kawata, "Negative magnetic permeability in the visible light region," *Phys. Rev. Lett.* **95**, 237401 (2005).
- Akiko Masuda, Kiminori Ushida, and Takayuki Okamoto, "Direct observation of spatiotemporal dependence of anomalous diffusion in inhomogeneous fluid by sampling-volume-controlled fluorescence correlation spectroscopy," *Phys. Rev. E* **72**, 060101 (2005).
- Jing Feng, Takayuki Okamoto, and Satoshi Kawata, "Enhancement of electroluminescence through a two-dimension corrugated metal film via grating-induced surface-plasmon cross coupling," *Opt. Lett.* **30**, 2302-2304 (2005).
- Akiko Masuda, Kiminori Ushida, and Takayuki Okamoto, "New fluorescence correlation spectroscopy enabling direct observation of spatiotemporal dependence of diffusion constants as an evidence of anomalous transport in extracellular matrices," *Biophys. J.* **88**, 3584-3591 (2005).
- N. Takeyasu, T. Tanaka and S. Kawata, "Metal deposition deep into microstructures by electroless plating," *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2.* **44**, (35)L1134-L1137 (2005).
- N. Hayazawa, M. Motohashi, Y. Saito, and S. Kawata, "Highly sensitive strain detection in strained silicon by surface enhanced Raman spectroscopy," *Applied Physics Letters* **86**, 263114 (2005).
- T. Tanaka and S. Kawata, "Real-time observation of birefringence by laser-scanning surface plasmon resonance microscope," *Optics Express* **13**, 6905-6911 (2005).
- S. Iwanaga, N. I. Smith, K. Fujita, S. Kawata, and O. Nakamura, "Single-pulse cell stimulation with a near-infrared picosecond laser", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 243901 (2005).
- Y. Saito, N. Hayazawa, H. Kataura, K. Tsukagoshi, T. Murakami, Y. Inouye, and S. Kawata, "Polarization measurements in tip-enhanced Raman spectroscopy applied to single-walled carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.* **410**, 136-141 (2005).
- M. Hashimoto, T. Asada, T. Araki, Y. Inouye, and S. Kawata, "Automatic pulse duration control of picosecond laser using two photon absorption detector," *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 3958-3961 (2005).
- Y. Saito, T. Murakami, Y. Inouye, and S. Kawata, "Fabrication of silver probes for localized plasmon excitation in near-field Raman spectroscopy," *Chem. Lett.* **34**, 920-921 (2005).

- M. Kobayashi, K. Fujita, O. Nakamura, S. Kawata, "Time-gated imaging for multifocus second-harmonic generation microscopy," *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 073704 (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* **109**, 11, 5012-5020 (2005).
- Hong-Bo Sun, Atsushi Nakamura, Koshiro Kaneko, Satoru Shoji, and Satoshi Kawata, "Direct laser writing defects in holographic lithography-created photonic lattices," *Opt. Lett.* **30**, 8, 881-883 (2005).
- K. Takada, H. -B. Sun, S. Kawata: "Improved spatial resolution and surface roughness in photopolymerization-based laser nanowriting," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 071122 (2005).
- J. Kato, N. Takeyasu, Y. Adachi, H. -B. Sun, and S. Kawata: "Multiple-spot parallel processing for laser micronanofabrication," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 044102 (2005).
- 井上康志, 矢野隆章, 市村垂生, 河田聡, "局在プラズモンをナノ光源として近接場ナノラマン分光・イメージング", レーザー加工学会誌, Vol.12, No.3, pp.35-40(2005).
- 岡本隆之, "プラズモニック結晶によるルミネッセンス増強," 光アライアンス, 16, No. 8 pp.15-19 (2005).
- 岡本隆之, "ナノプラズモニクス," 分光研究, Vol. 54, No. 4, pp. 225-237 (2005).
- 田中拓男, "8. 光応用計測"光学, Vol. 34 pp.187-188 (2005).
- 橋本守, 浅田崇裕, 荒木 勉, "10fsレーザー用自己相関計の製作"分光研究, Vol. 54, pp. 32-34(2005).
- 井上康志, 市村垂生, 渡辺裕幸, 河田 聡, "チップ増強型近接場ラマン散乱分光によるナノイメージング", 表面科学, Vol. 26, pp. 667-674 (2005).
- 市村垂生, 井上康志, 河田聡, "近接場CARS顕微鏡によるDNA分子イメージング," レーザー研究, Vol. 34, No. 3, pp. 219-223 (2006),

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 11 件 (CREST 研究期間累積件数 : 20 件)