

称号及び氏名 博士（工学） 工藤 哲弘

学位授与の日付 平成 26 年 3 月 31 日

論文名 「Resonant optical trapping and manipulation of  
nanobjects based on nonlinear optical response」

(非線形光学応答に基づいたナノ物質の共鳴光トラッピングと  
共鳴光マニピュレーション)

論文審査委員 主査 石原 一

副査 内藤 裕義

副査 秋田 成司

## 論文要旨

光マニピュレーションとは、光により物質に誘起される力である輻射力を利用して微小物質を非接触に操作する技術のことであり、1970年に、レーザーを利用してマイクロサイズの粒子を操作するのに初めて成功した。この輻射力は物質を押す散逸力と、捕捉する勾配力に大別することができる。散逸力は、光子の運動量が物質に移ることに起因し、物質を光の進行方向に輸送することが出来る。また、勾配力は、入射光とそれにより誘起された分極との電磁気学的な相互作用に起因し、集光ビームを照射した場合、物質は光との相互作用が一番強くなる集光点付近に捕捉される。この技術は光マニピュレーションの中でも特に重要な光ピンセットとして知られており、従来では困難であった微小領域における、主にマイクロ粒子の操作を可能とする技術として、多岐にわたる分野で利用されている。例えば、細胞内の分子モーターや DNA の力学的性質がミクロな視点から解明された例はよく知られている。他にも、分子の結晶化技術の開発などにも利用され、創薬で重要なタンパク質の結晶化技術に繋がるのが期待されている。さらに、サイズや屈折率の異なるマイクロ粒子の選別やミクロな領域における力計測、三次元イメージングにも利用されている。このように現在に至るまで、基礎から応用にわたり、その可能性の探求が多面的に行われている。

一方、最近では、ナノテクノロジー・ナノサイエンスの発展と共に、光マニピュレーションにおいてもナノスケール物質の操作に興味の対象が移ってきている。しかし、対象物質の体積に比例して輻射力は減少し、溶媒等の環境の熱擾乱に打ち勝つことが出来なくなるため、ナノ物質を操作するには技術的困難を伴う。この問題に対して、金属ナノ構造体のプラズモン励起を利用した局在増強場や、フェムト秒パルスレーザーを利用した尖頭値の高い時間的局在電場を利用した手法が報告されているが、これまで我々のグループでは、電場を増強させるのではなく、物質の電子的遷移エネルギー

に共鳴する光を利用した光マニピュレーションに着眼し、実際に、共鳴により著しく輻射力が増大しナノ物質の輸送が可能であること、また輻射力に物質の量子力学的性質が反映し、例えば量子サイズ効果によるナノ物質のサイズ選別が可能であること、を理論的に提案してきた。さらにこの提案を受け、共鳴光進行波を利用することによってナノ粒子が輸送されることも実験的に確認されている。

しかし、共鳴光を活用した光ピンセットの場合、理論と実験の間で著しい矛盾が生じている。従来の理論に基づいて理論解析すると、共鳴光を利用した場合、集光ビームから物質を押し出す散逸力が共鳴増大するため、ナノ物質捕捉が困難になるとの結果が得られた。しかし一方で、共鳴光ピンセットによる分子捕捉等の多数の実験では非共鳴条件に比べて優位な結果が得られており、さらに従来の理論的な理解とは矛盾する結果が伴っている。このように、理論と実験は矛盾した結果を与えており、共鳴光利用により捕捉効率がどのような機構で向上するのかは、これまで明らかではなかった。

そこでこれまで我々は、この矛盾点を解き明かす鍵が非線形光学効果にあることを突き止め、この効果が分子捕捉に本質的な役割を果たしていることを明らかにした。具体的には、摂動が破綻する領域まで取り扱える非線形共鳴輻射力の理論を構築し、実験に則した系を想定した計算を実行し、上述の実験結果が統一的に矛盾なく説明できることを明らかにした。さらに我々は、そこで働く機構である非線形光学効果をより積極的に利用すればナノ物質光マニピュレーションの可能性が大きく拡張できることを提案した。

一方、我々の理論提案だけでなく、最近では2つのグループから非線形光学効果を用いた光ピンセットの実験が報告され始めている。実は、これまでの共鳴光ピンセットの実験は、どれも非線形光学効果を予期したものではなかったため、その効果による光マニピュレーションの真価は未だに発揮されていない状態にある。そこで、我々はこれまでの理論研究のみならず、非線形光学効果を利用した光マニピュレーションを世界に先駆けて発展させるために、非線形光学効果の影響を発見した台湾国立交通大学の実験グループに参加し、我々のこれまでの研究と関連性の高い実験を行った。その結果、実験事実として、連続光を用いて二光子吸収する色素をナノ粒子にドーブすると捕捉効率が向上することがわかった。原理の解明や現象の解釈を行うためには、今後さらに精緻に実験を行う必要があるが、非線形光学効果による実験結果が報告され始めていることを鑑みると、これまで非線形光学効果の利用に基づいて分光学をはじめ、様々な分野が大きく発展したように、光マニピュレーションの技術もまた、非線形共鳴光マニピュレーションとして格段に自由度を上げ、ナノテクノロジー・ナノサイエンスの発展に大きく貢献すると期待される。

本論文では、これらの研究成果を、以下の8章にまとめた。

第1章では、本研究の背景と目的についてまとめた。

第2章では、始めに計算モデルを示し、次に摂動が破綻する範囲で非線形光学効果を取り扱える輻射力の式を導出した。輻射力は、電場と誘起分極の関数で記述でき、電場に関しては、回折限界まで絞った集光ビームの表式を用いた。誘起分極については、非線形光学効果まで含めた密度行列の運動方程式を非摂動的な取り扱いで解くことにより導いた。また7章で、物質間に誘起される輻射力を決定するために、摂動が破綻した領域で非線形光学まで取り入れて自己無撞着に応答場を決める手法を説明した。

第3章では、共鳴光ピンセットの実験で現れた従来までの理解とは矛盾する現象を、具体的な実験状況を想定して非線形光学効果を取り入れることにより包括的に解明した。まず始めに単純な2準位系を仮定し、非線形光学効果の取り入れが、輻射力の性質にどのように影響するのかを、線形光学応答の場合と比較して調べた。さらに、実際に実験でも利用されている分子のパラメータを利用し、そ

れぞれの実験で働いていると考えられる機構を明らかにした。このことにより、実験では、実際に非線形光学現象が生じており、分子捕捉等に本質的な役割を果たしていることがわかった。

第4章では、前章で明らかとなった実際に生じている非線形光学効果を上手く活用することで、線形光学応答の場合と比べて格段に自由度が上がる共鳴光マニピュレーションを理論的に提案した。具体的には、誘導放出に伴い、ある特定共鳴準位を有する物質を通常とは反対に、光源側に引き寄せ集めるなどのことが可能であることを示した。また、集光ビームを利用している限りでは困難である回折限界を突破した非常に空間分解能の高い光マニピュレーションの手法を示した。

第5章では、共鳴パルスレーザーを用いて、コヒーレント過渡現象の概念も取り入れた共鳴光マニピュレーションを理論的に提案した。例えば、遅延時間を与え同期させた2つの $\pi$ パルスレーザーを利用することで、反転分布と誘導放出を繰り返して生じさせることが可能となり、物質を光源側に引き寄せることが出来ることを示した。また、ラビ振動と永久双極子モーメントの役割を活用することで、赤外やテラヘルツ波を利用した光マニピュレーションも出来ることを提案した。

ここまでの章で原理解明と新しい光マニピュレーションの提案を行ってきたが、第6章では、他にも分子捕捉を効果的にする要因である物質間に誘起される輻射力の影響について議論した。その結果、分子などナノ粒子の濃度が集光点付近で高く、分子間距離が数十ナノメートルまで隣接すると、分子間の輻射力の影響が大きくなり、ナノ粒子が集団的に集光点に集まり、凝集体として捕捉される可能性を見出した。

第7章では、実験的にも非線形光学効果の可能性の検証に着手し、連続光により二光子吸収する色素をナノ粒子にドーピングすると、光ピンセットによる捕捉効率が向上することを実験事実として突き止めた。具体的には、ハロゲンランプが捕捉されたナノ粒子から散乱する強度、及び色素からの二光子蛍光強度の時間発展を測定し、照射時間が長くなるとともに、色素ドーピングされたナノ粒子のみの散乱と蛍光強度が増大することが観測された。

第8章では、以上の成果を総括し、本研究の結論と展望をまとめた。

## 審査結果の要旨

本論文は、輻射力を用いた量子ドットや分子などのナノ構造の捕捉、すなわち光ピンセットにおける共鳴非線形光学応答の効果について議論している。近年の強集光ビームによる分子捕捉実験においては、特に吸収帯における電子遷移共鳴による効果を用いた場合に有効性が増すとの結果が多く報告されてきた。一方で従来の線形光学応答理論に基づく解析では、共鳴効果を用いた場合にはむしろ捕捉に不利との結果が得られること、また実験で報告されている捕捉に有利な周波数についても従来理論と矛盾のあることが、従来の研究から分かっていた。これに対して申請者は強集光ビームを用いた場合に生じる可能性がある非線形光学効果を理論に導入することによって、これらの矛盾を包括的に解決し、また、非線形光学効果を用いた新しい光マニピュレーションの可能性を示している。得られた主な結果は、以下の項目に要約できる。

(1) 摂動を超えた非線形性が生じる場合の輻射力の計算方法を確立している。

(2) 共鳴光ピンセットの実験で現れた、従来までの理解とは矛盾する現象を、具体的な実験状況を想定して非線形光学効果を取り入れることによって包括的に解明し、これまでの実験では、実際に非線形光学現象が生じ、これが分子捕捉等に本質的な役割を果たしていることを明らかにしている。

(3) 非線形光学効果を活用することで、線形光学応答の場合と比べて格段に自由度が上がる共鳴光マニピュレーションを理論的に提案し、例えば、ある特定共鳴準位を有する物質を通常とは反対に、光源側に引き寄せ集めるなどのことが可能であることを示している。

(4) 共鳴パルスレーザーと非線形性を用いて、コヒーレント過渡現象の概念を取り入れた共鳴光マニピュレーションを理論的に提案し、その応用として赤外光やテラヘルツ波を利用した光マニピュレーションが可能であることを提案している。

(5) 非線形光学効果の可能性を検証する実験にも着手し、二光子吸収する色素をナノ粒子にドープすると、光ピンセットによる捕捉効率が向上することを実験事実として突き止めている。

以上の研究は、光マニピュレーションにおける非線形光学効果の影響に始めて光を当てたもので、その内容は、関連分野の研究を新しい段階へと誘導する、価値の高いものである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識とを有することを証したものである。