

称号及び氏名 博士（工学） 保科 政幸

学位授与の日付 平成 31 年 3 月 31 日

論文名 「Highly Flexible Optical Nanomanipulation Utilizing
Designed Light and Optical Nonlinearity of Nano-objects」
(光の空間構造とナノ物質の光学非線形性を利用した
高自由度ナノ光マニピュレーション)

論文審査委員 主査 石原 一

副査 秋田 成司

副査 戸川 欣彦

論文要旨

光マニピュレーションとは、光と物質の電磁気学的な相互作用により生じる光圧を利用して微小物質の重心運動や回転運動を制御する技術である。重力や摩擦など外乱の影響がほとんどない宇宙空間では、太陽光による輻射力がソーラーセイルの動力源などとして利用されているが、日常生活においては摩擦や外乱に比べて弱い輻射力が表に現れることはほとんど無い。一方で、20 世紀のレーザーの発明により、外乱の存在する地上でも微小物質の運動操作を可能にする有意な光圧が実現されるようになった。特に、集光レーザーの電場強度勾配を利用してマイクロ微粒子を集光点で 3 次元的に捕捉する技術である「光ピンセット」は、微生物の観測、DNA の力学的性質、細胞内の分子モーターの機構解明、分子の結晶化など多岐にわたる分野で応用がなされてきた。また、原子冷却は、高真空において放射損失が小さく非常に細い原子の吸収線に対応する波長の光を用いて、その運動を減速させていく技術である。この技術は、ボーズ・アインシュタイン凝縮などの極低温における現象の様々な研究を支える技術として発展している。これらのいずれの研究分野もノーベル物理学賞受賞者を輩出し、重要な光圧応用分野として認識されている。

最近では、ナノテクノロジーの発展と共に、光圧操作の対象として 1~100 nm のナノ物質に興味が出てきている。しかし、原子冷却技術からのスケールアップとして考えた場合には、狭い吸収線の特徴が消え冷却が困難であり、またマイクロスケールからのスケールダウンとして考えた場合には、捕捉物質の体積に比例して光圧が減少するため、溶媒等の環境から受ける熱攪乱に打ち勝てないという問題が顕在化する。これら問題を克服し、「ナノ空間におけるナノ物質の直接光圧操作」を実現するために、回折限界よりも小さなスケールで急峻な電場勾配を有する局在表面プラズモンと、対

象粒子の電子遷移に共鳴する光を用いたナノ光マニピュレーションが研究されてきた。そこでは、プラズモン増強電場及び共鳴励起による光と物質の強い相互作用から、ナノ物質の吸収飽和や反転分布など、摂動領域を超えた強い非線形光学効果の発現が予想される。筆者の所属研究グループでは、共鳴光を用いた通常の集光ビームによる捕捉において、非線形光学効果が本質的な役割を果たしていることを明らかにし、さらに誘導放出を活用した非従来のナノ光マニピュレーションを提案してきた。この非線形光学効果とプラズモンによるナノ空間の光電場デザインを組み合わせることが出来れば、超解像領域でかつ、操作自由度の高い新奇ナノ光マニピュレーションの実現が期待できる。しかし、これまでの光圧理論では、電場の任意空間構造とナノ物質の非線形光学効果を同時に取り入れることの出来る理論は存在せず、非線形光学効果とプラズモンによるナノ空間の光電場デザインを考慮した光圧現象の記述は不可能であった。

そこで本論文では、この問題を解決し新奇なナノ光マニピュレーションを提案するために、離散双極子近似法とマスター方程式を組み合わせることで、両者の物理要素を同時に取り入れた光圧理論の構築を行った。この理論は、入射光の電場分布や金属形状などの幾何学形状をあらわに取り入れ、超解像領域における光圧を記述するだけでなく、非線形光学効果を巧みに利用した新規ナノ光マニピュレーションの提案を可能にした。具体的には、共鳴光でナノ物質の励起占有率を反転させて光圧の方向を制御し、空間デザインしたプラズモン電場と組み合わせることで、運動の基本動作である「押す、引く、回す」を超解像領域で実現できることを提案した。

一方、光圧の応用技術としては「ナノ物質を動かす」以外にも、計測やセンシングへの利用も期待される。そのような応用例の一つとして、本論文ではキラルセンシング技術で最近注目されている「ナノキラル場」の 3 次元測定について議論した。蛋白質などのキラル物質を同定する際は、円二色性 (CD) の測定が行われる。しかし、一般的なキラル物質の CD 信号は非常に小さく、測定には蛋白質の結晶化など試料の高密度化が要求されていた。そこで、少数分子でも測定を可能にすべく、金属ナノ構造体に発生する局在表面プラズモンによって CD を増幅する機構の研究が精力的になされており、CD の増幅に寄与する金属近傍のナノキラル場の研究が進められている。現在までに、2 次元的なナノキラル場の直接観測は行われてきたが、任意形状金属近傍に存在する近接場は本来 3 次元構造を有している。本論文では、探針をナノキラル場に近づけた際に、それに働く光圧から 3 次元的なナノキラル場を測定する原理を提案した。ナノキラル場のより詳細な理解は、プラズモン増幅 CD の高効率化や測定データの処理能力向上に結びつき、キラル化学を牽引する新しい測定技術の創出に貢献出来る可能性を秘めている。

本論文では、以上の研究成果を以下の 6 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、金属アンテナとナノ物質の結合系を計算モデルとし、離散双極子近似法とマスター方程式を組み合わせることで、「金属の幾何学的情報」、「ナノ物質の強い非線形光学効果」、及び「金属とナノ物質の相互作用」を同時に考慮した光圧の理論を定式化した。一般に、任意形状金属の情報を繰り込んだグリーン関数を解析的に導出することは困難であるが、離散双極子近似法を適用し数値的にこれを導出した。また、

ナノ物質の分極と励起占有率に対して運動方程式を導出し、それらを連立することで、ナノ物質の吸収飽和や励起占有率の反転など摂動領域を超えた強い非線形光学効果を取り入れた。

第3章では、新しく開発した光圧理論を用いて、周期金属構造体におけるナノ物質の超解像光圧捕捉の機構を提案した。レーザーの回折限界よりも小さな構造単位を有する周期金属構造体に、通常のガウシアンビームを照射すると、集光点内の複数のホットスポットにナノ物質が捕捉されることになる。そこで、単一ホットスポットだけでナノ物質を捕捉するために、誘導放出制御 (Stimulated Emission Depletion: STED) 顕微鏡と類似の原理に基づいて、ガウシアンビームとラゲールガウシアンビームの共焦点入射を考慮した。ガウシアンビームだけが照射されるホットスポットではナノ物質が捕捉され、両ビームが照射される領域では非線形光学効果による励起占有率反転が引き起こす光圧反転により、ホットスポットに対して斥力が誘起される。この機構によりビーム中心近傍の単一ホットスポットだけでナノ物質が捕捉される機構を議論した。

第4章では、4量体金属ナノ構造体を作る渦局在場とナノ物質の非線形光学効果を利用することで、超解像領域での回転操作を提案した。光圧は、散逸力と勾配力に大別されるが、従来のラゲールガウシアンビームを用いた回転操作における回転力は散逸力に起因する一方、電場強度の強いリングに引き寄せられる力は勾配力に起因する。非線形光学効果を考慮し、ナノ物質に励起占有率の反転を生じさせると、散逸力の反転によって回転方向の制御が可能であることを示した。さらに、4量体金属ナノ構造体に円偏光を照射すると、その内部で光流が循環する渦局在場が生じる。この渦局在場は散逸力を誘起し、超解像領域におけるナノ物質の回転操作を可能にする。さらに、入射光の強度やスピン角運動量を調整することで、自由度の高い超解像領域回転操作が可能であることを提案した。

第5章では、「ナノ物質を動かす」以外の光圧の応用として、近接場円二色性 (Three-Dimensional Near Field Circular Dichroism: 3D NF-CD) の測定におけるz偏光電場の推定方法を提案した。xy面内に構造を持つ円型金属構造体にz方向から光を入射すると、その近傍に生じる近接場はxy偏光成分だけでなくz偏光成分も有する。まず始めに、3次元的なCD測定の重要性を示すため、NF-CDのxy及びz成分についてCDマップを比較した。その結果、xy成分のCDマップの振る舞いが、z成分によるものの振る舞いと大きく異なり、且つ同程度の大きさを有することから、ナノキラル場の理解には3D NF-CD測定が必須であることを示した。次に、探針に誘起される光圧がナノキラル場の電場強度勾配に比例するとして、各々光圧と電場強度の微分について、円偏光入射時の左右差を比較した。光圧マップは、NF-CDのxy成分が支配的な領域では、電場強度のxy成分の微分を反映した結果を示し、z成分も大きく寄与する領域では、それから大きく外れた振る舞いを見せた。この結果から、光圧を用いた3D NF-CD測定により、ナノキラル場のz偏光成分の寄与が推定できることを示した。

第6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、光の空間構造とナノ物質の光学非線形性を取り入れることで、ナノ物質に働く光圧を解析し、従来にない操作自由度の高いナノ光マニピュレーションの手法を理論提案したものである。従来、ナノ物質を有意な力で捕捉・操作するために、プラズモン光捕捉及び共鳴光操作が理論・実験の双方から研究されてきた。これらを組み合わせることで光操作自由度の増大が見込める一方で、プラズモン増強電場と共鳴光を考慮した際に予想されるナノ物質に不可避な光学非線形性が未考慮であった。これに対して申請者は、系の幾何学情報とナノ物質の光学非線形性を同時に取り入れた新規な光圧理論を構築することによって、プラズモン電場下での共鳴光操作の理論解析を可能にした。具体的には、(1) 周期金属構造体における超解像光捕捉、(2) 渦局在場を利用した超解像回転操作、(3) 光圧を利用した3次元近接場円二色性測定について、その可能性を理論提案した。得られた主な結果は、以下の項目に要約できる。

(1) プラズモン電場下では、ナノ物質に反転分布を形成することで光圧の方向が反転する。反転分布を形成するためのポンプ光としてドーナツ型の電場強度を有するラゲルガウシアン (LG) ビームを採用し、通常の高スケーリングガウシアンビームと合わせて共焦点入射を想定した。ガウシアンビームで捕捉点に対して引力を誘起し、LGビームの照射領域だけで反転分布による斥力を誘起することにより、入射波長よりも小さな構造単位を有する周期金属構造体において、ビーム中心近傍の単一捕捉点で超解像ナノ物質捕捉が可能であることを示した。

(2) LGビーム照射時にナノ物質を反転分布させると、散逸力が反転し、回転方向を反転可能であることを示した。さらに、多端子金属構造体内部に生じる渦局在場を利用することで、超解像領域における光圧回転操作を提案した。

(3) キラル化学で注目が集まっている超キラル場は金属構造体近傍に誘起され3次元的に広がっている。原子間力顕微鏡と類似の概念でキラル場近傍に配置した探針に加わる光圧を解析することで、このような3次元キラル場測定が可能であることを提案した。

以上の成果は、ナノ空間における光マニピュレーション技術を、ナノテクノロジーを牽引する核心技術へと導いていく指導原理として期待される。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。