

光で操るナノ物質のミクロとマクロ

大阪府立大学 工学研究科

石原一

概要

本稿では、光によりナノ物質の微視的状态、あるいは巨視的な運動状态を制御する研究について解説し、それに基づく、光と物質の相互作用についての新しい様態や、新奇な光機能の創出を議論する。前半では金属ナノ構造による光アンテナを用いて従来の遷移の選択則を破ったり、或いは、光、アンテナ、物質の三体の相互作用を制御することにより新奇な微視的状态を作り出したりする研究について述べる。また、後半では光が物質に及ぼす力(輻射力)を用いて、ナノ物質の力学的運動を制御する研究について説明する。

1. はじめに

物質と光はどのようにして相互作用するのでしょうか。物質に光があたると、反射、透過、吸収、屈折や、あるいは発光など様々な光学応答が起こります。これらの現象はミクロに見ると、入射した光が個々の原子を分極させることにより始まります。波長が 400nm から 800nm 程度の可視光近辺での光のエネルギーは、例えば半導体電子の価電子帯上端と伝導帯下端のエネルギーの差程度になるので、可視光と物質の相互作用に関わるのは主に電子遷移になります。ところで、光は波動であることが知られています。また、その相互作用の相手である電子、或いはその遷移に伴い発生する分極もまた波として振る舞います。ところが、光と電子の通常の相互作用では、お互いに空間的な波としての特徴を感じておらず、光に応答してどのような分極状態が現れるかは、多くの場合、「光の波長は物質の量子力学的波動関数の広がり比べて十分に長い」とする長波長近似の前提で理解されます。これは両者の波長スケールが大きく異なるからです。教科書などで見る遷移の選択則なども、このような前提に立って説明されています。ところが、最近になって様々な人工的微細構造が作製可能となり、この制限が取り払われた新しいタイプの光学応答が予言され、また観測されるようになってきました。そのような現象を引き起こす機構を用いて、ナノ物質のミクロな状態を積極的に制御し、これまでにない光機能を実現する試みが盛んになっています。

一方、光はこのようなナノ物質のミクロな状態だけでなく、マクロな力学的運動を操るこ

とも出来ます。光が物質に当たり、その運動量が物質に移る過程で物質に力が働きます。また光の電場に強度分布があれば、電場と誘起された分極との相互作用により物質がポテンシャルエネルギーを感じ、これによって物質に力が働きます。このような光誘起力（輻射力）を用いて微小物質をレーザーで捕捉したり、動かしたりする研究がなされてきましたが、特に最近、ナノ物質の電子状態遷移に共鳴する光を利用した、ナノ物質マニピュレーションが注目されはじめています。本稿ではこのように、光によってナノ物質のミクロな運動からマクロな運動までを操り、新しい現象や機能を引き出そうとする最新の研究例を紹介します。

2. 微視的な光学応答の基礎

ナノ物質を光で操る先端的研究を紹介する前に、物質の光学応答を微視的に記述するための基礎を概観しておきましょう。光学応答を巨視的に見る視点では、上述したように光の微視的な空間構造は無視する「長波長近似」に基づくのが通常です。この場合、光学応答に寄与する遷移は、双極子的な（節のない空間パターンの）分極を誘起するものが主になり（図1）、物質は基本的に双極子の集まりと見なされることになります。以下、このことを量子力学的な立場で見てみましょう。物質の光学応答の基本は、印加した光電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ に対してどれくらい分極 $\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega)$ が誘起されるか、という式で記述されます。簡単な場合は $\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) = \chi(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ のように書け、比例係数の $\chi(\omega)$ を光

学感受率と呼びます。光学感受率は微視的には次のようにして求められます。物質と光の相互作用エネルギーは局所的な分極と電場の積を全空間で積分したもの $-\int \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) d\mathbf{r}$ として表せます。例えば物質が基底状態 $|g\rangle$ にあったとして、光が当たったときに、このエネルギーが摂動となり、基底状態に少し励起状態 $|1\rangle$ が混じった状態、すなわち $|e\rangle = c_g |g\rangle + c_1 |1\rangle$ になります。この重ね合わせ状態で分極演算子（双極子密度）の期待値を計算すると、 $\mathbf{P}(\mathbf{r}) = c_g^* c_1 \langle g | \hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}) | 1 \rangle + c.c.$ のような表式が得られます。ここで $\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r})$ は分極の演算子です。重ね合わせの係数は摂動計算で求めることができ、それを上式に代入すると、

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) = \int \chi(\omega) \langle g | \hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}) | 1 \rangle \langle 1 | \hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}') | g \rangle \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}'$$

$$= \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \quad (1)$$

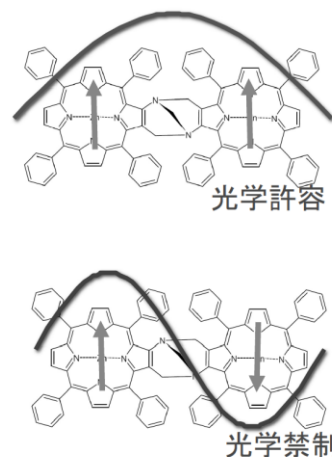


図1 分子二量体の分極構造の例。分極構造に節のない光学許容な励起と、節のある禁制な励起。

のような形になります。このとき積分は誘起分極 $\langle g | \hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}) | 1 \rangle$ が値を持つ領域で行われますが、この広がり範囲内で光電場の空間依存性が無視できれば電場は積分の外に出して、座標 $\mathbf{r}$ について適当な平均化をすれば、 $\mathbf{P}(\mathbf{R}, \omega) = \chi(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{R}, \omega)$ のような形に帰着します。これは教科書でよく見る形ですが、座標 $\mathbf{R}$ は上記の平均化を行った体積程度の場所を指定する巨視的な座標ということになります。上記の積分の形から長波長近似においては、誘起分極は空間構造の緩やかな（節のない）双極子的なものしか主な値が残らないことが分かります。一方、近年、非常に高品質な結晶で、分極波が数百 nm を超えてコヒーレントに広がる場合もあり、また以下の章で紹介するように光電場がナノスケールな空間構造を持つ場合もあります。そのようなときには電場を積分の外に出すことはできず、式(1)のような非局所的な形で応答が表されることになります。この式の意味は、ある微視的な座標の分極は、その場所の電場だけでなく、別の場所の電場の影響も受ける、ということです。中間状態として現れる励起状態 $|1\rangle$ の波動関数は左右二つの行列要素で共通ですから、二つの座標、 $\mathbf{r}$ と $\mathbf{r}'$ がともに中間状態 $|1\rangle$ の波動関数のコヒーレントな広がり範囲内にある限り、それらの場所の間には相関があることになります。言い換えれば、 $\mathbf{r}'$ で発生した分極のエネルギーはコヒーレントな波動として $\mathbf{r}$ へ、一定の位相関係を持って運ばれる、ということです。このような非局所的な応答は実際、高品質な薄膜試料などで重要な役割を果たし、分極波動と光波動が、波同士として位相を揃え、巨大な相互作用体積が実現した結果、フェムト秒クラスの超高速な輻射緩和[1]や、大きな輻射シフトによる準位の入れ替わりなどが起こる、特異な光学応答が見いだされています[2]。一方、このような非局所的な応答は近年、金属ナノ構造近辺の急峻な電場勾配によっても顕在化し、次章に見るように特異な微視的な状態が観測されています。

3. 光アンテナによる特異な光学過程

近年、図2に見るように微細な金属構造をナノスケールで精度良く作製する技術が急速に発達してきました[3]。例えば、図3のようなナノスケールなギャップ（以下ナノギャップと呼びます）に光

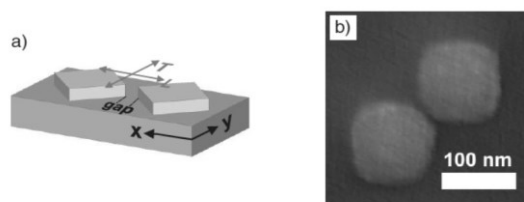


図2 金属微細加工によるナノギャップの形成。文献[3]より。

が照射されると、強く局在した振動電場が発生します。金属には集団励起状態としてプラズモンが知られていますが、微細な構造近辺ではこれが光と結合した縦横混合モードとなるため、純粋な縦波は励起出来ない光照射でも励起出来るようになります。またその電場は、狭いギャップで生じる電荷により、入射光の電場に比べ何桁も増強します[3]。光の波長スケールより狭い空間領域に局在する電場と物質の相互作用については、古くは粗い金属表面における局在プラズモンと表面増強ラマン

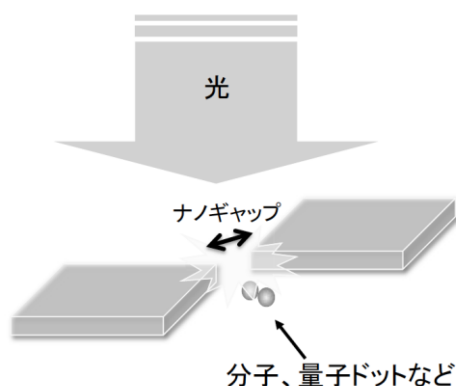


図3 ナノギャップ近傍に分子等を配置し、光を照射した際の模式図。

ン散乱の問題として議論されてきました[4]。その後、界面を持つ系や微小な開口などを舞台として多くの研究がなされ[5]、特に最近、微小開口とその配列、プローブの先端、ナノギャップ等の金属ナノ構造が高度に制御できるようになり、関連する物理的、化学的現象が改めて注目されています。電場強度の著しい増強と局在化は、それまで通常の光では難しかった単一分子レベルの観測を可能とするため、高解像顕微鏡や高感度センサーなどへの応用も盛んに研究されています[6]。この現象のもう一つの特徴は、電場の急峻な勾配です。金属ナノギャップではナノスケールの距離で電場強度が急激に変化するため、電場勾配による輻射力の増強を利用した分子や量子ドットの捕捉についての研究が盛んになっていますが[7]、以下に述べるように、このような場での分子励起の特異性にも関心が持たれ始めています。

3-1. 光アンテナによる遷移選択則の破れ

ナノギャップ等での急峻な電場勾配が存在する場での興味深い現象の一つは電子遷移の選択則の破れです。上でも述べたように長波長近似では、空間構造のない(双極子的な)分極が誘起される遷移のみが優位に起こりますが、分子にせよ、固体にせよ、大多数の遷移は双極子的ではな

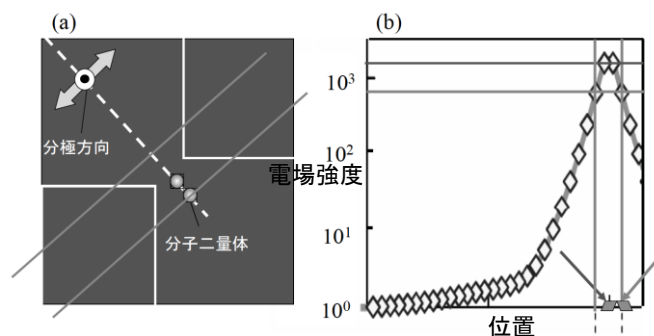


図4 (a): 金属ナノギャップのモデル図。白枠が金属ブロック。各金属ブロックのサイズは縦 24nm x 横 24nm x 奥行 20 nm。またギャップ幅約 2.8nm。

(b): 分子二量体が無いときの電場強度の場所依存性。横軸は(a)図の白点線上の位置変化に対応。縦灰色線は(a)図の灰色線の位置に対応。

(a) (b)にそれぞれ仮に分子があるとした場合の位置を示した。また(b)中の横線はそれぞれ二量体分子中の左分子、右分子の位置での電場強度に対応。電場強度は入射光強度で規格化している。

く、実際には光の遷移では到達できない多くの準位があります。化学反応などはこのような光学的には禁制な準位が重要な役割を果たしていると言われており、また、光エネルギー利用においても本来吸収できない光を吸収させることができれば、有用な技術に繋がる可能性があります。その意味で、選択則を破る機構は興味深い研究対象です。

電子系の波動関数が値を持つ範囲内で光電場の空間変動が無視できれば長波長近似が成り立ちますが、実際、ナノギャップ近辺ではどの程度の電場勾配があるのでしょうか。図4はナノギャップ中での電場強度の空間変化について、計算結果を図示したものです。(金属ブロックのサイズは縦 24 nm x 横 24 nm x 奥行き 20 nm とし、入射エネルギーは 1.998 eV で計算。計算手法は後ほど詳述。) この図から、ポルフィリンやフタロシアニンなどの色素分子の二量体程度でも長波長近似はもはや成り立たない様子が見てとれます。図1に表したように二量体のそれぞれの分子の双極子が相互作用した結果、状態が分裂し、分極が全体として双極子的に振動する高いエネルギー状態と、四重極子的に振動する低いエネルギー状態が現れます。長波長近似の下では前者が起こる遷移は許容となりますが、後者の場合は禁制遷移となります。しかし、ナノギャップ中の電場勾配が急峻であれば後者も可能となります。図1の絵は二量体を示していますが、一量体であっても事情は同様であり、長波長近似では全体の双極子が打ち消しあって禁制となるような遷移もナノギャップ近傍では許される可能性があります。

図4のような構造を考えた場合、実際にどのような応答が得られるかを予測する計算例を見てみましょう。このモデルの金属構造は対称性が低く、解析的に計算を行うのは困難です。そこで、本計算では全空間を細かいセルに区切り、Maxwell方程式を、相互作用するセルごとの分極を決める連立一次方程式に帰着させて数値的に解く手法である離散双極子近似(Discrete Dipole Approximation: DDA[8])を採用しました。(図4も同様に計算しました。

た。) 金属部分はセルごとに Drude モデルによる感受率を与え、また分子は1セルを1分子

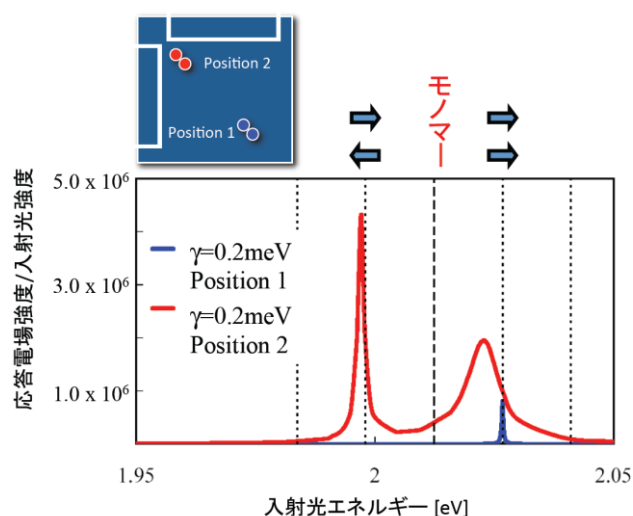


図5 上図：ナノギャップ近傍で、分子二量体を配置した2種の位置を示す。下図：分子位置での応答電場強度（入射光強度で規格化）。ギャップから遠い位置(Position 1)の場合の電場強度が黒、近い場合(Position 2)が灰色。下図の上辺に一量体の準位、禁制準位、許容準位のエネルギー位置を示した。(禁制、許容の分極パターンを矢印で表示。) γ の値は仮定した分子の緩和定数。

として、Lorentz 型の感受率を与えています。ここでは金属ナノギャップ近傍に配置された分子二量体の応答を考えました。金属ブロックのサイズは図 4 と同様とし、分子のパラメータはポルフィリンを模したものをしました。この系の場合、一量体間の双極子相互作用により励起状態が分裂し、図 1 と同様な、許容と禁制の分極パターンが現れます。図 4 で見たように、金属ナノギャップ近傍ではこの二量体内でも有意な電場勾配が現れるため、通常を選択則が破れると予想されます。図 5 は金属ナノギャップ近傍にある二量体の位置での吸収断面積のスペクトルです[9]。金属構造がない場合に比べ、ピーク値、積分強度とも大きく増強しています。さらに低エネルギー側の、禁制のエネルギー準位に鋭いピークが現れています。これは長波長近似が破れ、四重極子的な分極パターンが発生したためです。この準位は非放射的な分極パターンを持つため、外部光との直接の結合が小さく、遠視野で観測することはできません。しかし近接場での観測や、後で述べる金属構造自体のスペクトルを見る間接的な手法、或いは励起スペクトルで観測できる可能性があります。分子の数がさらに増え、一次元的な鎖状になると、さらに様々なノーマルモード様の励起準位が現れることが予想されますが、その場合も、長波長近似では禁制となるモードも励起できることになります。詳しくは文献[10]をご参照下さい。

このような単一分子レベルの遷移選択則の破れは最近になって実験的にも確認されています[11]。図 6 (a) は金属ナノギャップ中における単層カーボンナノチューブの光学応答測定の様式図です。本実験では共鳴ラマン散乱光を単層の単一ナノチューブごとに観測して、光照射によって起こった遷移を同定していますが、その中に、エネルギー的に半導体ナノチューブの禁制遷移に対応すると考えられ

る信号がありました。そのようなエネルギーに対応した光学応答を、上で説明した DDA をさらに精密にし、ナノチューブの断面内での分極構造まで解析できるようにして計算した結果が図 6 (b) です。これを見てみると、誘起分極の方向が四重極的になっており、長波長近似では励起できないモードになっていることが分かります。このような分極構造は、ナノギャップ内で強く局在した電場がナノチューブを不均一に励起したために生じたと考えられます。

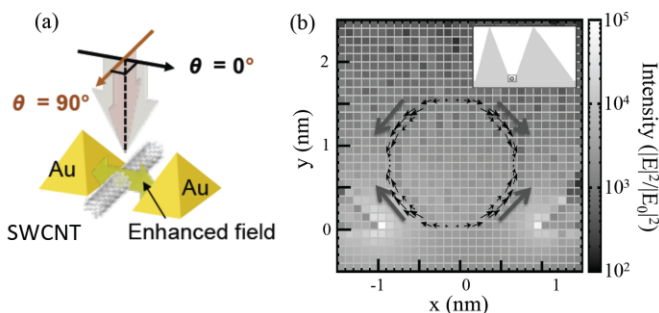


図 6 (a): 金属ナノ構造によるギャップ中に配置された単層カーボンナノチューブ (SWCNT) が光励起されている様式図。文献[11]による。(b): 局在した電場で CNT 断面内の四重極子が励起されている様子を表す計算結果。黒矢印は金ナノギャップ (inset に表示) 中に配置された SWCNT の断面を見たときの双極子の方向。灰色矢印はその方向を見易く示した。背景の色は電場強度を表す ([11] を参照)。

以上見たように、人工的なナノ金属構造によって本来禁制であるような遷移が可能となり、通常の光学応答では実現できない微視的状态を作り出すことができます。このような状態が化学反応や様々な光機能にどのような影響を与えるかは、興味深い研究テーマであり、ミクロな状態の人工的制御は今後の発展が期待される研究です。

3-2. 光アンテナにおけるエネルギー透過

金属アンテナと分子や量子ドットの相互作用においても一つの注目すべき点は、増強した光電場が分子の光学応答に強く影響を与えるだけでなく、分子の存在が金属のスペクトル自体にも強い影響を与える点です。従来の局在プラズモンによる分子励起の研究では余り注目されてこなかったのですが、ナノ構造作製技術の向上により、単分子スケールのモ

ード体積が実現されてきた最近では、このような効果も重要になると予想されます。典型的な計算例を図7、8に示しました[12-14]。分子(量子ドット)系としては図5と同様の二量体モデルを考えています。また現象を見易くするため、モード体積が分子系と同等になるよう

う、金属構造の厚さが現実より薄いモデルを仮定しました[12]。図7はナノギャップ近傍に置かれた分子の吸収スペクトルです。図5と同様、許容準位の幅の広いピーク以外に、(特に緩和定数が小さいときに)禁制準位での鋭いピークが現れています。ここで興味深いのは、このときの金属の吸収スペクトルです。図8(a)に示す、分子

がないときの金属構造の吸収スペクトルに比べ、分子が置かれた図8(b)では分子の共鳴位置でスペクトルに明瞭なディップ構造が現れ、吸収が強く抑制されていることが分かりま

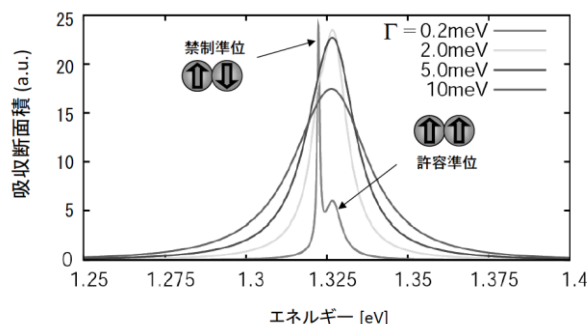


図7 金ナノギャップに配置された分子二量体の吸収スペクトル (Γ は分子の緩和定数)。

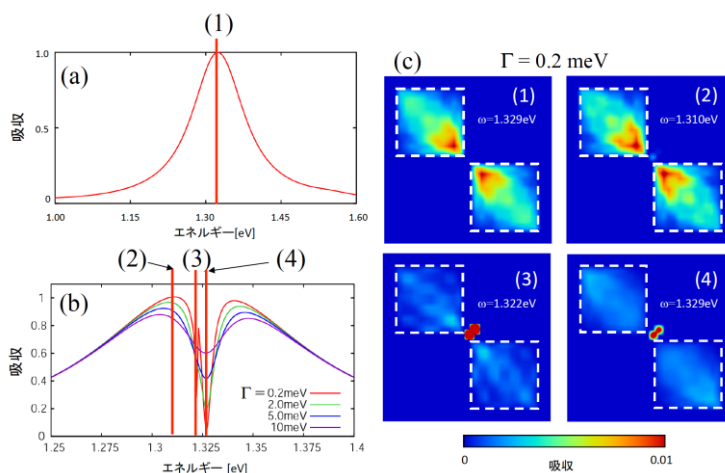


図8 (a) (b)の金属の吸収スペクトルのエネルギー位置(1)～(4)に対応する吸収の空間マップを(c)に表示。(1)は分子が無い場合、(2) (3) (4)は分子がある場合。

す。この状況は吸収の空間分布を見るとさらによく分かります。図8(c)を見ると、分子の共鳴位置ではあたかも金属が透明になったように、吸収が分子に集中しているのが分かります。また禁制準位においては(図8(3))、より線幅の鋭いエネルギー凝集が起こっています。この現象は、金属アンテナと分子の量子力学的な結合と、結合モードの干渉効果を考えれば理解できます。光と強く相互作用し、散逸が大きな金属アンテナと、光との相互作用が小さく、散逸が小さな分子の結合系を、それぞれのパラメーターに対応した二種の振動子で表し(図9)、両者は局在光電場により結合しているとします。この場合、二つの振動子が結合し、新たな二つの固有モード

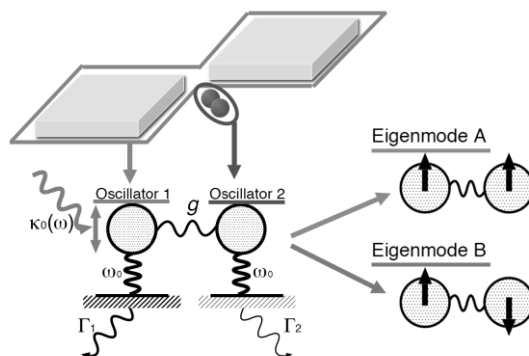


図9 金属アンテナと分子を振動子1と振動子2でモデル化。金属アンテナに対応する振動子1は光に対する大きな断面積と大きな緩和定数を持つ。一方、分子に対応する振動子2は桁違いに小さな緩和定数を持ち、また光に対して直接は応答しないとする。局在光電場での結合の強さを g とする。 g による結合で、二つの振動子は新たな固有モードA、及びBを形成する。

ド、すなわち固有モードA、固有モードBが形成されます。これらの固有モードは二つの振動子が位相を揃えて振動するモードと、反対位相で振動するモードに、エネルギー的に分裂しています。一方、これら二つのモードは、ピークの幅を分け合っているため、スペクトル的にはオーバーラップがあります。このオーバーラップしている領域では二つの固有モードの重ね合わせが生じますが、共鳴周波数近辺では二つのモードの間で位相が反転するため、振動子1の振動は打ち消し合い、振動子2だけが強め合って運動するようになります。今の場合、振動子1は金属で振動子2は分子です。このように、コヒーレントな結合系を考えると、光は金属アンテナのみに作用しているにもかかわらず、金属アンテナは運動せず(従って吸収もなく)分子だけが吸収を起こすという機構が理解できます。この現象では量子力学的結合による準位の分裂とそれらの干渉が鍵になっていますが、電磁誘導透過(Electromagnetic Induced Transparency: EIT)と同様の物理が舞台を変えて現れていると見ることもできます。

このような現象をうまく利用すると、金属アンテナの弱点である散乱や吸収によるロスを押さえ、光子エネルギーを高効率に捕獲出来る可能性があります。さらにこの現象は非線形領域に入ると一層顕著な特徴を示します。例えば、2光子を効率よく同時に吸収し、光アンテナがない場合に比べてずっと微弱な光で2光子-1光子変換を起こし、高効率波長変換を実現する可能性が理論的に議論されています[15]。

4. ナノ物質と光の力学的相互作用

光によって制御できるナノ物質の状態は微視的なものに限られるのではなく、以下に見るように巨視的な運動状態も制御することができます。光による力（輻射力）の技術的応用は1970年のAshkinによるレーザーを用いたミクロンサイズの微小球操作の研究によって始まりました[16]。1986年には単一ビームで微粒子を捕捉することに成功しています[17]。この手法はその後、レーザー（光）ピンセットとして広く普及し、特に生物科学の分野での成功が良く知られています[18-20]。光ピンセットが主に対象とするのは通常ミクロンスケール以上の、光の波長より大きな微粒子ですが、最近ではナノスケールから分子スケールの物質を捕捉、操作するための研究が盛んになっています。このようなサイズ領域では、個々の微粒子の量子力学的個性など、様々な興味深い要素が現れてきます。以下では、輻射力の基礎と共に、ナノ物質に対する光マニピュレーションの研究例を紹介します。

4-1. 輻射力

光が中性物質に及ぼす力には以下のように2種類のタイプがあります。1つは光が物質に吸収、あるいは散乱される際に、その運動量が物質に移る過程で生じる力で、それぞれ吸収力、散乱力と呼ばれます。 z -軸上を進む平面波が球状物質に照射された場合であれば、これらは次のように散乱断面積、吸収断面積で表すことができます[21]。

$$F_z = \frac{1}{8\pi} \left\{ \sigma_{\text{scat}} (1 - \overline{\cos\theta}) + \sigma_{\text{abs}} \right\} |E^{(i)}|^2 \quad (2)$$

ここで、 $\sigma_{\text{scat}}, \sigma_{\text{abs}}$ はそれぞれ散乱断面積、吸収断面積、 $\overline{\cos\theta}$ は対象物質の異方性を現すパラメーター、 $E^{(i)}$ は入射光の電場です。 σ_{scat} に比例する項が散乱力、 σ_{abs} に比例する項が吸収力です。もう一つは、光照射により誘起された物質の分極と光の電磁気学的な相互作用から生じる力で、電場強度の勾配に比例します。これは勾配力と呼ばれ、物質の空間的拡がりが無視でき、微粒子を点双極子とみなした時には

$$\langle F \rangle = \frac{1}{2} \alpha \nabla |E_i|^2 \quad (3)$$

のような式で表すことができます。ここで α は分極率です。

散乱断面積や吸収断面積、あるいは上述の勾配力に現れる誘起分極は粒子のサイズに依存するので、生じる力にも粒子サイズに対する依存性が現れます。物質が透明であるか、サイズが十分小さければ誘起分極は体積全体で発生するので、力はほぼ粒子体積に比例しま

す。

4-2. レーザー（光）ピンセット

Ashkin らは、レーザー光を強く集光すると集光点近くで勾配力が有効に働き、微小物質が捕捉できることを示しました[17]。1本のレーザービームだけで微粒子が捕捉できるので、あたかもピンセットで物をつまむような操作が遠隔、非接触で可能になります。Ashkin らは特に微生物内での細胞捕捉など、生物科学分野での応用が可能であることをデモンストレーションしました。この技術は簡便であり、また高い自由度があるため多くの分野で応用されました。日本では90年代初頭、笹木らが一本のビームを走査して多数のミクロン微粒子を操る美しいデモンストレーションを行っています[22]。また柳田らのグループではアクチンフィラメントの両端に光捕捉した微粒子を付け、フィラメント上を運動するミオシン分子に発生する力を計測しました[20]。

4-3. ナノ物質の光マニピュレーション

生物科学分野での光ピンセットの主な捕捉対象はミクロンサイズの微粒子でしたが、近年、生体分子そのものや色素分子などのナノ物質を直接捕捉ことへの関心が高まってきました。上で述べたように輻射力は概ね捕捉試料の体積に比例するため、サイズが小さくなると急激に力が弱まります。また力学的運動を制御するには環境からの熱擾乱に打ち勝つ必要もあります。このような事情からナノ物質の光マニピュレーションは挑戦的な課題でしたが、実現へ様々な試みがなされてきました。そのような試みの一つに、分子やナノ粒子の光吸収帯を利用する研究があります。吸収帯では分子と光は共鳴的に相互作用するため、他の波長に比べて力が大きく増強すると期待されます。Osborne らは吸収帯の共鳴を用いた色素分子の捕捉実験で有意な結果を得たことを報告しており[23]、さらに Chirico らも同様の議論を行っています[24]。

このように、ナノ物質へ対象が移ってくると、共鳴効果の利用が有効になると期待されますが、共鳴領域では、単に力が増強するだけでなく、電子系にとっては閉じ込め領域でもあるため、物質の量子力学的特性と力学運動がリンクし、従来の光マニピュレーションにはなかった新たな興味が現れてきます。

4-4. 共鳴効果の利用と応用

ナノ物質の重要な特徴の一つは、個々の物質のサイズ・形状・内部自由度に依存した量子力学的な個性が現れることですが、これが光マニピュレーションにナノスケール特有の自由度を与えることになります。例えば、輻射力は共鳴光学応答を通してナノ構造の巨視的自由度と微視的自由度をリンクさせます。一般に、これら両者の自由度は時間スケールもエネルギー

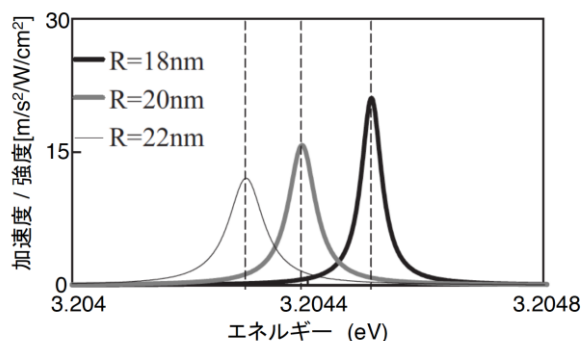


図10 進行波を照射されたCuClナノ微粒
子に働く力のスペクトル（加速度に換算）。
Rは微粒子の半径。詳細は文献[27]を参照。

スケールも桁違いであるため、その間のリンクが意識されることはあまりありません。しかし、ナノ物質の光学応答は対象の量子力学的な個性を反映するため、巨視的な運動にもそれが現れることになります。例えば、特定周波数のレーザーにより発生した輻射力は、操作対象とする微粒子の共鳴準位、準位の線幅、振動子強度などに依存し、それが対象粒子の巨視的な運動の違いとなって現れます。筆者等のグループは、電子遷移に共鳴する光を用いると、量子ドットを輸送するための散乱・吸収力が増強するだけでなく、個々の微粒子を量子力学的に選別する効果も現れることを理論提案してきました[25,26]。図10はCuCl微粒子に閉じ込められた励起子準位に共鳴する光が誘起する輻射力のスペクトル（加速度に換算）です[27]。励起子は励起された電子と正孔が束縛し合って形成される固体の最低励起状態ですが、CuCl微粒子の場合には電子-正孔対の重心運動が微粒子内に閉じ込められ、そのエネルギーが量子化されます。このエネルギーはサイズに対して依存するため、輻射力スペクトルのピークもサイズによって変化します。すなわち共鳴輻射力は、個々の微粒子の量子力学的個性を選別できる可能性を持ちます。CuCl励起子は極低温環境下で活性ですが、実際に超流動ヘリウムで環境を整えた光輸送実験が行われ、共鳴光マニピュレーションの可能性が示されました[28]。

4-5. 非線形応答によるマニピュレーション

さて、最後に共鳴光マニピュレーションの自由度が、光学非線形性の利用によりさらに増大する可能性について触れておきます。先に、単一分子の光捕捉に吸収帯の利用が有効であることについて述べました。しかし、実験的にはいくつかの謎もありました。理論的に考察してみると、集光ビームを用いた場合、共鳴は、実はあまり有り難くない効果を及ぼすことが分かります。すなわち、図 1 1 (c)にあるように勾配力を大きく凌ぐ散乱力が生じ、共鳴条件では、微粒子はむしろ集光点からはじき飛ばされてしまうのです。では、上で述べたポジティブな実験結果はどのように理解すれば良いのでしょうか。特に、勾配力が反発力になるはずの、吸収線より高エネルギー側で分子が有意に捕捉されている点など[23,24,29]、従来の理論との矛盾が問題となっていました。この問題を解決する鍵は非線形光学効果にありました。単分子レベルの物質を捕捉するためには数十から百 MW/cm^2 レベルの光強度を必要としますが、実際、この強度は色素などの振動子強度を考えた場合、線形領域を大きく超えているのです。筆者らは典型的な色素分子の準位とパラメーターを仮定し、摂動を超えた強度領域での輻射力を評価しました[30, 31]。図 1 1 でその一例を示します。線形領域では強い散乱力が働きますが(図 1 1 (c))、光強度の増加とともに非線形性による飽和効果のため、散乱力の相対比が小さくなってきます。さらに強度が強くなると、吸収線の高エネルギー側では力の方向が反転し、集光点側に引き寄せる捕捉力が強くなっていくのです(図 1 1 (d))。これは強励起により上準位の存在確率が下準位を勝り、遷移の方向が反転したためです。この場合、振動分極の位相の反転に伴って力の方向も逆になります。Chirico ら[24]は Osborne ら[23]と自分たちの結果を比較して、高エネルギー側の方が、数倍捕捉効果が強いと結論づけていますが、上記結果はその傾向と合うものになっています。共鳴光による捕捉については、その他にもいくつかの疑問点がありましたが、非線形効果を考慮に入れた解析により、つじつまよく説明することができまし

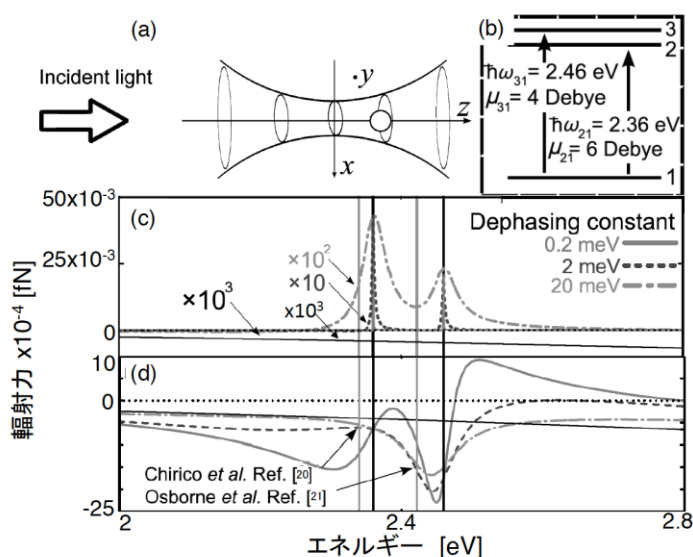


図 1 1 (a): 計算モデルの模式図。(b): 振動準位を仮定された分子の準位構造。(c) (d): 幾つかの分子ダンピングの値に対する、 z 方向に働く力のエネルギー依存性。(c), (d) はそれぞれ弱励起 (1 nW) と強励起 (1 mW) の場合。黒実線は非共鳴の場合。2-1 及び 3-1 の遷移エネルギーを縦線で示した。また、文献[23, 24]で用いられたレーザーエネルギーを縦灰色線で示した。詳細は文献[30, 31]を参照のこと。

た[30, 31]。

従来のマニピュレーションで実際に非線形効果が働いていたことが分かれば、これをさらに有効に利用した新しい光マニピュレーションを考えることができます。例えば、図12は定在波で分子を強励起し、それらとは垂直な方向から、その励起準位に共鳴するマニピュレーション光を照射したときの力のスペクトルです[30]。力の符号

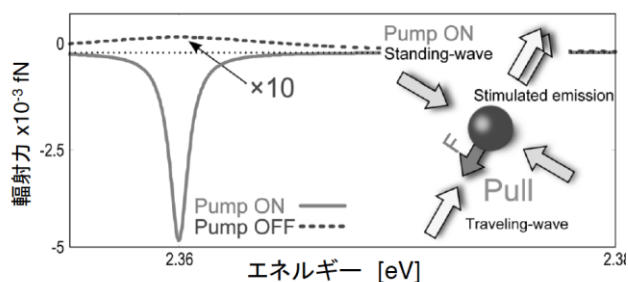


図12 進行波の方向に働く力のエネルギー依存性。実線と破線はそれぞれ、分子に定在波を照射している場合とそうでない場合。

が負になっていますが、これは、マニピュレーションビームが持つ運動量の方向とは逆の方向に粒子が引き寄せられていることを意味しています。この現象は、定在波で作られた励起状態からの誘導放出により説明されます。すなわち、マニピュレーション光の光子を1つ吸収して、同じ運動量の光子を同時に2つ放出することにより、運動量保存則から、分子は光子とは反対側へ動くことになります。このように非線形応答まで考えれば、多準位が関与する非線形励起過程と複数ビームを組み合わせる多彩な操作が実現できます。これまで、非線形効果を利用することにより分光技術の自由度が格段に上がってきたように、今後、このようなデザインされた非線形マニピュレーションにより、ナノ物質操作の技術が格段に発展すると期待されます。

5. おわりに

本稿では、光によりナノ物質の微視的な状態や、巨視的な力学的運動を制御する最新の研究について紹介してきました。前半では、金属ナノ構造に発生する局在プラズモンによる局在電場と分子の特徴的な相互作用を紹介し、主に長波長近似の破れの観点からの研究例を紹介しました。局在プラズモン下では単一分子スケールでも電場勾配が有意に現れ、長波長近似の破綻が予想されます。そのような状況では、通常の光では作れない、非双極子的な分極構造を実現することができます。そのような状況は、ナノギャップに置かれた単層カーボンナノチューブにおいて実験的にも観測されました。また、金属構造を光アンテナとして高効率に光を捕集することが可能ですが、特に、アンテナと分子のセルフコンシステントな相互作用により、エネルギー透過現象が起こること、さらにそれを利用した興味深い非線形応答が予想されることを紹介しました。

後半では、光により微小物質のマクロな運動を制御する光マニピュレーションについて

紹介しました。光マニピュレーションの研究は操作対象がナノスケールにシフトするにつれ、より物質の微視的自由度との関わりを深めています。本稿では、共鳴光学応答を利用して、個々のナノ物質の量子力学的個性を反映したマクロ運動を誘起する新しいマニピュレーションのアイデアを紹介しました。また、光学応答に非線形性が加わることによって操作の自由度が一層拡大される可能性についても議論しました。今後、ナノ構造に対する光マニピュレーションの技術がさらに発達し、自然の力場で起こるこれらの運動過程を制御して、分子・微粒子の配置・配向や運動経路、あるいはそれらの分布などを人為的に操作できるようになれば、微細構造作製の制御性は格段に上がると期待されます。輻射力はそのような夢を実現するための格好の物理機構です。今後、これが現実の技術となるべく、この分野の研究が一層活発になることが期待されます。

参考文献

- [1] M. Ichimiya, M. Ashida, H. Yasuda, H. Ishihara and T. Itoh: *Phys. Rev. Lett.* **103**, 257401 (2009)
- [2] A. Syouji, B. P. Zhang, Y. Segawa, J. Kishimoto, H. Ishihara, K. Cho, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257401(2004)
- [3] K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. Sasaki, H. Misawa, *Ad. Materials* **20** 26 (2008)
- [4] M. Fleischmann, P. J. Hendra and A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163 (1974),
D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.* **84**, 1 (1977), E. Burstein,
S. Lundqvist & D. L. Mills in *Surface enhanced Raman scattering* (eds Chang, R. K. & Furtak,
T. E.) The roles of surface roughness, 51-66 (Plenum Press, New York, 1982)など。
- [5] *Surface-enhanced Raman Scattering: Physics and Applications* (Topics in Applied Physics),
eds. by K. Kneipp, M. Moskovits, H. Kneipp (Springer-Verlag, 2007)
- [6] M. L. Brongersma and P. G. Kik, *Surface Plasmon Nanophotonics*,
(Springer-Verlag, Berlin, 2007)
- [7] R. Quidant, C. Girard, *Laser Photon. Rev.* **2**, 47 (2008). G. Volpe, R. Quidant, G. Badenes, D.
Petrov, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 238101 (2006), Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura, M. Takase, K.
Murakoshi, Y. Mizumoto and H. Ishihara, *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 2327 (2010).
- [8] E. M. Purcell, C. R. Pennypacker, *Astrophys. J.*, **186**, 705 (1973)
- [9] T. Iida, H. Ishihara, *phys. stat. sol. (a)* **206**, 980 (2009)
- [10] T. Iida, Y. Aiba, H. Ishihara, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 053108 (2011)
- [11] M. Takase, H. Ajiki, Y. Mizumoto, K. Komeda, M. Nara, H. Nabika, S. Yasuda,
H. Ishihara and K. Murakoshi, *Nat. Photon.* **7**, 550 (2013)
- [12] H. Ishihara, A. Nobuhiro, M. Nakatani and Y. Mizumoto, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **211**,
148 (2011)
- [13] M. Nakatani, A. Nobuhiro, N. Yokoshi and H. Ishihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 8144 (2013)
- [14] T. Yano, M. Nakatani, K. Osono and H. Ishihara, *J. Phys. Chem. C*, **117** (6), 2559 (2013)
- [15] Y. Osaka, N. Yokoshi, M. Nakatani and H. Ishihara, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 133601 (2014)
- [16] A. Ashkin, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 156 (1970)
- [17] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm and S. Chu, *Opt. Lett.* **11**, 288 (1986)
- [18] K. Svoboda, C. F. Schmidt, B. J. Schnapp and S. M. Block, *Nature* **365**, 721 (1993)
- [19] J. T. Finer, R. M. Simmons and J. A. Spudich, *Nature* **368**, 113 (1994)
- [20] T. Funatsu, Y. Harada, M. Tokunaga, K. Saito, T. Yanagida, *Nature* **374**, 555 (1995)

- [21] P. Debye, *Ann. Phys.* **30**, 57 (1909)
- [22] K. Sasaki, M. Koshioka, H. Misawa, N. Kitamura, and H. Masuhara, *Optics Lett.* **16**, 1463 (1991)
- [23] M. A. Osborne, S. Balasubramanian, W. S. Furey and D. Klenerman, *J. Phys.Chem. B* **102**, 3160 (1998)
- [24] G. Chirico, C. Fumagalli and G. Baldini, *J. Phys. Chem. B* **106**, 2508 (2002)
- [25] T. Iida and H. Ishihara, *Optics Lett.* **27**, (2002) 754
- [26] T. Iida and H. Ishihara, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 057403 (2003) (Also, see *Phys. Rev. Focus* 11, Story 6, 11 Feb. (2003))
- [27] T. Iida and H. Ishihara, *Phys. Rev. B* **77**, 245319 (2008)
- [28] K. Inaba, K. Imaizumi, K. Katayama, M. Ichimiya, M. Ashida, T. Iida, H. Ishihara, and T. Itoh: *phys. stat. sol. (b)* **243**, 3829 (2006)
- [29] H. Li, D. Zhou, H. Browne and D. Klenerman, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5711 (2006)
- [30] T. Kudo and H. Ishihara, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 087402 (2012)
(Also, see *Focus in Physics* 5, 95 (2012) of American Physical Society)
- [31] T. Kudo and H. Ishihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 14595 (2013) [Perspective]