

科学研究費助成事業「新学術領域研究（研究領域提案型）」 研究概要
〔令和3年度事後評価用〕

令和3年6月30日現在

機関番号：24403 領域設定期間：平成28年度～令和2年度 領域番号：2806 研究領域名（和文）光圧によるナノ物質操作と秩序の創生 研究領域名（英文）Nano-Material Manipulation and Structural Order Control with Optical Forces 領域代表者 石原 一（ISHIHARA, Hajime） 大阪府立大学・大学院工学研究科・教授 研究者番号：60273611 交付決定額（領域設定期間全体）：（直接経費）1,046,300,000円

研究成果の概要

本領域では【ナノ物質の「個別・選択的」かつ「直接的」操作の実現】なる目標の達成を可視化するため、【1】まず3つの共同研究[A][B][C]を領域全員で取り組む核的な研究項目として設定した。またこの実現のため、【2】融合されるべき科学的知見と鍵となる技術要素を深化させることを目的とした4つの計画研究を設定し、それぞれが明らかにすべき課題を割り当てた。以下にそれぞれの共同研究と計画研究の成果の概要を述べる。

共同研究[A]では光圧により個々のナノ微粒子がその量子力学特性に応じて分離・選別・配置が可能であることを実証することに成功した。

共同研究[B]では光圧による粒子間相互作用の制御を通して結晶化等の自己組織化過程を人為的に操ることが実証できた。

共同研究[C]では光圧を利用し、分子の選択的力学操作を通じた化学過程の制御が可能であることを示すことができた。

また上記共同研究を支えた各研究項目で明らかにしようとしたことと、その成果の概要は以下の通りである。

【計画研究 A01】光圧を識る：光圧の理論と計測・観測技術開発による基礎の確立めざした。本課題では理論による光圧予想、光圧精密測定、流体中の光圧運動解析の技術確立することができた。

【計画研究 A02】光圧を創る：物質自由度を活用した操作の高度化をめざした。本課題では物質の線形・非線形光学応答などを駆使し、光圧操作の自由度が多様に拡張できることを示した。

【計画研究 A03】光圧を極める：分子操作の極限化と光制御によるマクロ化をめざした。本課題では単一分子レベルの操作、ナノスケールの精密配置に成功し、またそのマクロ化への方法論を示すことができた。

【計画研究 A04】光圧で拓く：多粒子相互作用の選択的制御による構造と現象の創造をめざした。本課題では高濃度粒子系の粒子間相互作用を制御して多彩な新奇現象・構造を創生することができた。

研究分野：光物性物理、有機光化学、ナノフォトニクス、レーザー工学、分子流体力学

キーワード：光圧、光マニピュレーション、光トラッピング、ナノ粒子、光渦、局在プラズモン

1. 研究開始当初の背景

光圧の工学的利用は、1980年代 Ashkin（2018年ノーベル物理学賞受賞）らがレーザーの集光点に μm サイズの微小誘電体を捕捉する「光ピンセット」技術を提案（Opt. Lett. 11, 288 (1986)）して以来、微小物体の運動制御技術として急速に発展し、現在では、細胞等マイクロ物質を操作するバイオ分野（例えば、Nature 424, 810 (2003)）や原子冷却（Nobel Lecture by William D. Phillips, Dec 8, 1997）の分野での成功がよく知られている。しかし一方で、これらマイクロスケールと原子スケールの間に位置するナノ物質群に対する光圧の研究は、光圧が極微化することに加え、多自由度な環境との相互作用が運動制御を困難とすること、量子力学的多様性が

ら来る物質科学的アプローチが必要であること、などのため、極めて挑戦性の高い課題であり、確立した技術と呼べるものは無かった。

2. 研究の目的

本領域は、光が物質に及ぼす力、すなわち光圧を用いて「分子や半導体微粒子などのナノ物質を、その性質ごとに『個別・選択的』に、また『直接』に運動操作（捕捉・輸送・配置・配向）する」技術を実現し、「極微質量の人為的力学操作を通じた秩序の創造」に結びつく学理の体系化を行うことを目的とした。量子力学的特性を顕す多様な物質に、光が持つ様々な自由度を線形・非線形に作用させて光圧をデザインし、ナノ物質を特性ごとに、多様な形で操るための技術を確認する。このことにより「量子力学的性質や共鳴条件の異なるナノ物質の、光による分別や空間隔離、配向制御による結晶化の誘起」、「選択的な拡散制御や分子濃縮などによる化学過程制御」等、光圧のみがなし得る秩序の創生を実現させることに挑戦した。

3. 研究の方法

本領域では【ナノ物質の「個別・選択的」かつ「直接的」操作の実現】なる目標の達成を可視化するため、【1】以下に示す3つの共同研究[A][B][C]を領域全員で取り組む核心的な研究項目として設定した。またこの実現のため、【2】融合されるべき科学的知見と鍵となる技術要素を深化させることを目的とした4つの計画研究を設定し、それぞれが明らかにすべき課題を割り当てた。【1】の具体的な共同研究課題は以下である。共同研究[A]:分離・精密配置・大面積化 - 特定ナノ物質の分離と光制御による精密配置、マクロ化 -

共同研究[B]:高度秩序創製 - 粒子間相互作用の制御と結晶等の階層秩序構造創製 -
共同研究[C]:光圧を利用した分子プロセスの制御 - 分子の選択的力学操作を通じた化学過程の制御 -

[A]では「個別」「選別」「配置」等の集積（図1に概念図）から人為的に「運動や空間構造を通してはじめて得られる物質機能やミクロな情報」を獲得し、光圧を駆使する新たな物性研究、化学研究の地平を拓く。

[B]ではナノ物質の粒子間相互作用や環境との相互作用を偏光や光の角運動量などを駆使して選択的に制御し、さらに熱対流や熱泳動などの効果を相乗させて新奇な高度秩序、階層秩序を作り出す。

[C]では特定の分子種を光圧により空間的に濃縮、或いは隔離することで、熱平衡下では得られない化学過程を実現させ、新奇な化学機能や空間選択性のあるセンサー機能実現への足がかりとする。

また、上記共同研究を支える【2】の計画研究は以下の様な課題に取り組んだ。

計画研究1 (A01): 光圧を識る: 光圧の理論と計測・観測技術開発による基礎の確立
様々な媒質における平衡、非平衡環境下でナノ物質が受ける光圧と、誘起される運動の計測・観測を行い、及びそれを理論的に評価して、互いがどのように整合するかを追求し、光圧を識るための基盤技術を確認する。

計画研究2 (A02): 光圧を創る: 物質自由度を活用した操作の高度化
線形、非線形光学効果と量子力学的共鳴効果を複合的に用い、ナノ物質の運動操作の自由度を格段に拡大する。上記効果と複数ビームの組み合わせ、押す・引く・回転・スイッチの多様な操作を確認する。

計画研究3 (A03): 光圧を極める: 分子操作の極限化と光制御によるマクロ化
微細金属構造による局在電場を駆使し、分子サイズスケールの空間分解能でナノ物質の配置・配向を制御する方法論を明らかにする。さらに光制御による操作のマクロ化への足がかりを得る。

計画研究4 (A04): 光圧で拓く: 多粒子相互作用の選択的制御による構造と現象の創造
多粒子系の相互作用を制御し、光圧に、対流・熱泳動を相乗的に利用した分子濃縮による反応・センシングの超高効率化、高分子の階層構造実現を追求する。共同研究[A][B][C]の方法論を探るパイロット研究である。

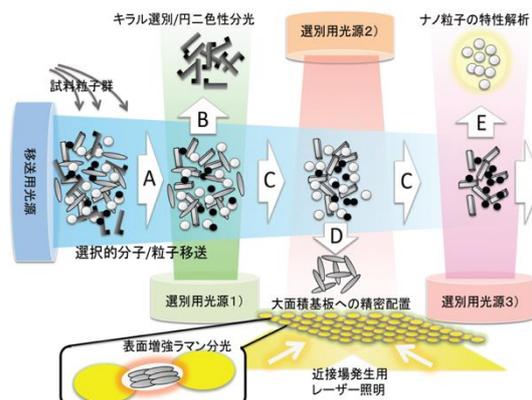


図1 ナノ物質の量子力学的性質を光圧で選択・選別し（ふるいわけ）、さらに精密配置・配列を行うシステムのイメージ図。（図の全体が必ずしも一つのシステムを表現しているわけではない。）
矢印A: ナノ物質の特定の場所への輸送。
矢印B: 偏光などによる特定のキラリティの選別。
矢印C: 特定の性質を持つ粒子の選択的輸送。
矢印D: 近接場や光アンテナを利用した光制御により基板へ精密配置・配向、及び単分子計測へ。レーザー干渉や走査を用いた大面積化へも展開。
矢印E: 微粒子の微視的特性の分布をマクロな空間分布に変換して計測。（動かすことによって始めて分かる物性特性や、環境との相互作用の情報を取得。）

4. 研究の成果

共同研究[A]の典型的な結果として、ナノファイバーに対して異なる色の波長のレーザーを対向入射させることによりファイバーに引き寄せられたナノダイヤを、量子力学的発光中心であるNVセンターの有無によって個別に分離・選別することに成功した[図1 a 論文 23]。またナノ粒子の配置制御および固定化については、金ナノギャップによる勾配力の増強により、色素含有高分子のナノ粒子をギャップ位置へ捕捉し固定化することに成功した[図1 b 論文 19]。またマクロに配置されたナノ流路中3D ケージによる微粒子配置にも成功した[論文準備中]。このように共同研究[A]の目的は、光物性理論、ナノ金属構造製造技術、分子合成、ナノ流体技術、レーザー工学の様々な専門家の協同作業により達成された。

なお、光STMによる μeV レベルの超高分解分光に基づいた個別単一色素分子の共鳴光圧による高速輸送[論文準備中]、また金属構造による光圧捕捉を用いた薄層クロマトグラフィーによる量子ドット選別[論文準備中]など、本共同研究の計画を越えた極めてインパクトの高い成果も得られている。

共同研究[B]では粒子間相互作用制御によるアキラル分子のキラル結晶化に焦点を当て、光圧による階層構造制御が可能であることを明瞭に示した。具体的には、キラル結晶化のモデル物質である塩素酸ナトリウム(NaClO_3)の飽和水溶液からの結晶化をデザインされた金属ナノ構造による局在場で操作した。結晶化の過程ではまず熱力学的に不安定な NaClO_3 のアキラルな結晶が発生し、その後、安定なキラル結晶へと変異する。このとき、左周り(あるいは右回り)円偏光を照射した金属3量体近傍に現れる増強された右周り(あるいは左回り)の円偏光近接場により、*d*- (あるいは *l*-) 体分子クラスターを高濃度に捕捉することで狙いのキラル結晶核形成へ誘導した。その結果、実験的に得られた *d*- (あるいは *l*-) 体キラル結晶の鏡像体過剰率は56%(48%)に達した[図2 論文 21, 24]。この値は、従来、円偏光によって実施されたキラル結晶化の鏡像体過剰率をはるかに凌駕する。このように本共同研究の目標は十分に達成された。

共同研究[C]では液-液界面での粒子捕捉による化学過程制御を実証した。八面体 TiO_2 粒子(サイズ100 nm)を加えた水溶液相(上層)と、塩化金酸イオンを添加したイオン液体層(下層)からなる水-イオン液体界面で TiO_2 粒子を捕捉し、紫外線照射するとAuナノ粒子が生成して界面で捕捉された。また、塩化金酸を含む水溶液(下層)と色素を含むトルエン溶液(上層)との水/トルエン界面に、レーザ光を集光させてトルエン相中の色素を光励起させると、界面を通して水溶液中に光励起電子が移動し、水溶液中の塩化金酸イオンを還元してAuナノ粒子が生成した。さらにレーザ光の光圧によってこれをリング状に配列化させることにも成功した[論文準備中]。光圧と光化学反応を利用する液-液界面でのナノ構造体の作製は、これまでに報告例がない。光圧により化学反応を制御した初めての例を示すことができ、目標が十分に達成されたと言える。

【計画研究 A01】光圧を識る：光圧の理論と計測・観測技術開発による基礎の確立

本課題の理論においては特に本領域で重視した共鳴光圧を引き出す手法として対向波の利用を理論的に提案し、共同研究[A]の実験検証に結びつけた[論文 6]。また非線形光学効果に基づく新奇光圧操作の予言も実験的成果に結びつけた[論文 3, 7]。光圧の精密測定法については、3グループが複数の異なる手法、環境でいずれも1fN程度、あるいはそれを切る精度で光圧を測定する手法を確立し、ナノ粒子を操作するのに必要な光圧を精密に計測できるようになった[論文 11, 及び論文準備中]。加えて光圧を走査型顕微鏡に応用し(光誘起力顕微鏡)、光を用いる走査型顕微鏡としては従来とは桁違いの1nmを切る分解能を世界で初めて達成した[図3 論文 2]。当初の計画を越えた強いインパクトを持つ成果である。

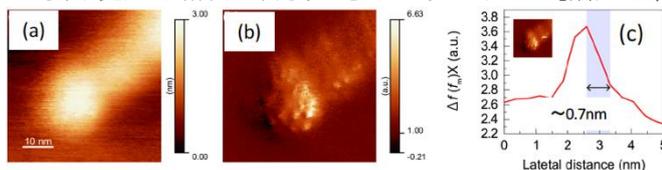


図3 (a) ダンベル型量子ドットのAFM像。(b) 同じく光誘起力顕微鏡像。(c) 光誘起力顕微鏡で0.7nmの分解能を実現。

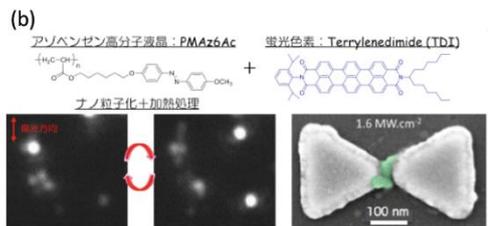
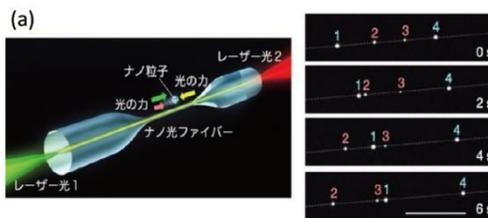


図1 (a) ナノファイバーと対向波を用いたNVセンター含有ナノダイヤの選別。(b) 金属ナノギャップでの局在プラズモン光圧を用いた機能性分子の配置と固定。

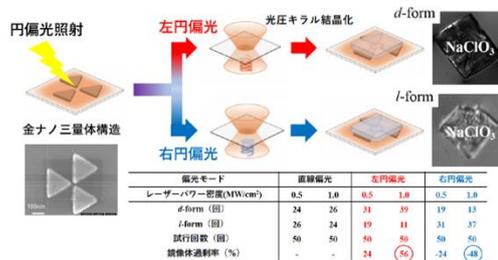


図2 NaClO_3 のキラル結晶化。プラズモン増強した円偏光で従来を大幅に凌駕する鏡像体過剰率を実現。

【計画研究 A02】 本研究ではフォトクロミック反応などの化学反応を用い、ナノ粒子の共鳴吸収特性を励起光により変化させて運動制御する手法や逐次の多光子吸収による運動操作、有機分子の誘導放出による負の光圧の実験的検証に成功し、共鳴・非線形光圧操作による操作自由度拡大を達成した[図4 論文 13, 14]。一方、超流動 He 中に NV 中心を有するナノダイヤモンドを導入する事に成功し、NV 中心の吸収に共鳴する連続光レーザーの照射により光圧で NV 中心含有ナノダイヤモンドの運動制御にも成功した[論文準備中]。ここでは水中に比べ圧倒的に速い粒子移動速度を実現している。このように常温溶液中での非線形効果や光の自由度を活用した運動操作の拡大、及び極低温環境中における究極的な運動操作のいずれにおいても計画した目標を達成している。

【計画研究 A03】 本研究では金属表面に分散した分子へ光照射したとき、ナノギャップ部における光増強場の光圧で分子数が狙い通り増加現象を示しており、運動次元の制限によって単一分子レベルで光圧操作が可能であることを示した[論文 16]。また金属ナノ構造体の局在プラズモン場を利用して機能性分子を精密配置・固定化できた[論文 19]。さらに光の軌道角運動量を導入する事によって回折限界を超えてナノメートルサイズの空間に局在させ、かつナノ粒子の回転運動を駆動した[図5 論文準備中]。以上のように単一分子レベルの操作、ナノスケールの精密配置において目標を十分に達成することが出来た。

【計画研究 A04】 ここでは特に軌道角運動量を持つ光(光渦)を利用し、通常の運動量にさらに角運動量の作用を加えた粒子間相互作用の制御に焦点を当てた。その結果、光渦のキラリティーを多様な空間スケールの物質に転写することで高度なキラル秩序が形成できることを実証した。具体的には、アゾポリマー高分子がキラル秩序化して螺旋レリーフができること、光硬化樹脂がキラル秩序化して螺旋ファイバーができることなど、単なる光圧では創成できない高度なキラル秩序の創成に成功した[図6 論文 23, 25]。なお、薄層クロマトグラフィーによる量子ドットの光圧分離[論文準備中]、ブラックシリコン、ブラックチタン基板によるナノ微粒子大面積捕捉など[論文 20, 22, 26]、計画を越えたインパクトある成果が得られている。

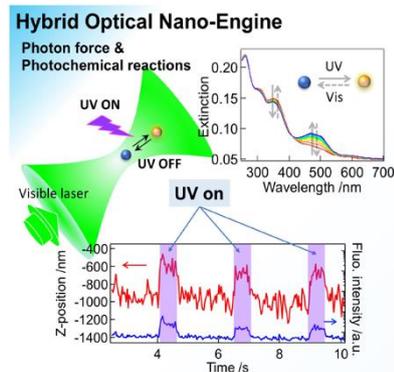


図4 フォトクロミック反応で吸収帯を変化させ、力のバランスをスイッチしてナノ微粒子の反復運動を実現。

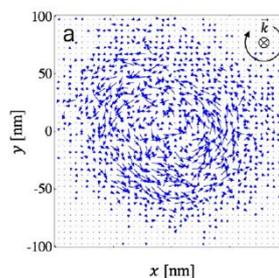
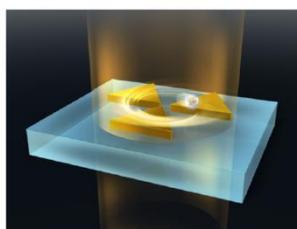


図5 金属三量体に局在するキラル光によりナノ粒子の回転を誘起。超解像イメージングで回転運動を可視化に成功。

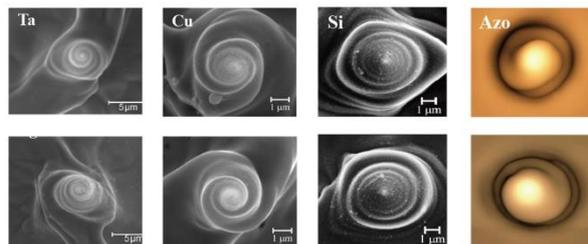


図6 光渦の軌道角運動量によりそのキラリティーを様々な物質に転写することに成功。上段、下段はそれぞれ左右キラリティー転写に対応。

5. 主な発表論文等 (受賞等を含む)

1. *H. Imada, M. Imai-Imada, K. Miwa, H. Yamane, T. Iwasa, Y. Tanaka, N. Toriumi, K. Kimura, N. Yokoshi, A. Muranaka, M. Uchiyama, T. Taketsugu, Y. K. Kato, H. Ishihara, *Y. Kim, "Single-molecule laser nanospectroscopy with μeV energy resolution" *Science*, 10.1126/science.abg8790 (2021)
2. J. Yamanishi, H. Yamane, Y. Naitoh, Y.-J. Li, N. Yokoshi, T. Kameyama, S. Koyama, T. Torimoto, *H. Ishihara, *Y. Sugawara, "Optical force mapping at the single-nanoscale scale", *Nat. Commun.*, 10.1038/s41467-021-24136-2 (2021)
3. *H. Ishihara, "Optical manipulation of nanoscale materials by linear and nonlinear resonant optical responses", *Adv. Phys-X*, **6**, 1885991(1-36), (2021)
4. R. B. Jaculbia, *H. Imada, K. Miwa, T. Iwasa, M. Takenaka, B. Yang, E. Kazuma, *N. Hayazawa, T. Taketsugu, *Y. Kim, "Single-molecule resonance Raman effect in a plasmonic nanocavity", *Nat. Nanotechnol.*, **15**, 105 (2020)
5. *Y. Y. Tanaka, A. Pabl, R. Mohsen, G. Vincenzo, M. A. Stefan, T. Shimura, "Plasmonic linear nanomotor employing lateral optical forces", *Sci. Adv.*, **6**, eabc3726 (2020)
6. T. Wada, H. Fujiwara, *K. Sasaki, *H. Ishihara, "Proposed method for highly selective resonant optical manipulation using counter-propagating light waves", *Nanophotonics*, **9**,

- 3335-3345, (2020)
7. M. Hoshina, N. Yokoshi, *H. Ishihara, “Nanoscale rotational optical manipulation”, *Opt. Express*, **28**, 14980-14994, (2020)
 8. K. Kimura, K. Miwa, *H. Imada, M. Imai-Imada, S. Kawahara, J. Takeya, M. Kawai, *M. Galperin, *Y. Kim, “Selective triplet exciton formation in a single molecule”, *Nature*, **570**, 210 (2019)
 9. T. Kinoshita, T. Matsuda, T. Takahashi, M. Ichimiya, M. Ashida, Y. Furukawa, M. Nakayama, *H. Ishihara, “Synergetic Enhancement of Light-Matter Interaction by Nonlocality and Band Degeneracy in ZnO Thin Films”, *Phys. Rev. Lett.*, **122**, 157401 (2019)
 10. *N. Yokoshi, K. Odagiri, A. Ishikawa, H. Ishihara, “Synchronization Dynamics in a Designed Open System” *Phys. Rev. Lett.*, **118**, 203601(1-5) (2017)
 11. M. Yasuda, K. Takei, T. Arie, *S. Akita, “Direct measurement of optical trapping force gradient on polystyrene microspheres using a carbon nanotube mechanical resonator”, *Sci. Rep.*, **7**, 2825/1-7 (2017)
 12. *T. Kudo, H. Ishihara, H. Masuhara, “Resonance optical trapping of individual dye-doped polystyrene particles with blue- and red-detuned lasers”, *Opt. Express*, **25**, 4655-4664 (2017)
 13. S. Nakamura, R. Sunakawa, K. Setoura, *S. Ito, *H. Miyasaka, “Detection of optical force due to multiphoton absorption”, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1220**, 012042/1-4 (2019)
 14. *S. Ito, M. Mitsuishi, K. Setoura, M. Tamura, I. Takuya, M. Morimoto, M. Irie, *H. Miyasaka, “Mesoscopic Motion of Optically Trapped Particle Synchronized with Photochromic Reactions of Diarylethene Derivatives”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 2659-2664 (2018)
 15. H. Fujiwara, K. Yamauchi, T. Wada, *H. Ishihara, *K. Sasaki, “Optical selection and sorting of nanoparticles according to quantum mechanical properties”, *Sci. Adv.*, **7**, eabd9551 (2021)
 16. N. Oyamada, H. Minamimoto, *K. Murakoshi, “In-situ Observation of Unique Bi-analyte Molecular Behaviors at the Gap of A Single Metal Nanodimer Structure via Electrochemical Surface-Enhanced Raman Scattering Measurements”, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 24740-24745 (2019)
 17. X. Shi, K. Ueno, T. Oshikiri, Q. Sun, K. Sasaki, *H. Misawa, “Enhanced water splitting under modal strong coupling conditions”, *Nat. Nanotechnol.*, **13**, 953-958 (2018)
 18. Y. Xu, “Nanofluidics: a New Arena for Materials Science”, *Adv. Mater.*, **30**, 1702419(1-17) (2018)
 19. C. Pin, S. Ishida, G. Takahashi, S. Kota, T. Fukaminato, *K. Sasaki, “Trapping and Deposition of Dye-Molecule Nanoparticles in the Nanogap of a Plasmonic Antenna”, *ACS Omega*, **3**, 4878-4883 (2018)
 20. S. Hashimoto, Y. Uenobo, R. Takao, K. Yuyama, T. Shoji, D. Linklater, E. Ivanova, S. Juodkazis, T. Kameyama, T. Torimoto, *Y. Tsuboi, “Incoherent Optical Tweezers on Black Titanium”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 27586-27593 (2021)
 21. A-C Cheng, H. Niinomi, T. Omatsu, S. Ishida, *K. Sasaki, *T. Sugiyama, “Plasmonic Manipulation-Controlled Chiral Crystallization of Sodium Chlorate”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 4422-4426 (2020)
 22. S. Komoto, T. Nagai, R. Takao, K. Ushiro, M. Matsumoto, T. Shoji, D. P. Linklater, S. Juodkazis, *Y. Tsuboi, “Optical Trapping of Polystyrene Nanoparticles on Black Silicon: Implications for Trapping and Studying Bacteria and Viruses”, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, 9831-9841 (2020)
 23. J. Lee, Y. Arita, S. Toyoshima, K. Miyamoto, P. Panagiotopoulos, E. Wright, K. Dholakia, *T. Omatsu, “Photopolymerization with light fields possessing orbital angular momentum: Generation of helical microfibers”, *ACS Photonics*, **5**, 4156-4163 (2018)
 24. *H. Niinomi, T. Sugiyama, M. Tagawa, S. Harada, T. Ujihara, S. Uda, K. Miyamoto, T. Omatsu, “In-situ Observation of Chiral Symmetry Breaking in NaClO₃ Chiral Crystallization Realized by Thermoplasmonic Micro-Stirring”, *Cryst. Growth Des.*, **18**, 4230-4239 (2018)
 25. K. Masuda, R. Shinozaki, Y. Kinezuka, J. Lee, S. Ohno, S. Hayashida, H. Okamoto, D. Sakai, K. Harada, K. Miyamoto, *T. Omatsu, “Nanoscale chiral surface relief of azo-polymers with nearfield OAM light”, *Opt. Express*, **26**, 22197-22207 (2018)
 26. T. Shoj, A. Mototsuji, A. Balčytis, D. Linklater, S. Juodkazis, *Y. Tsuboi, “Optical tweezing and binding at high irradiation powers on black-Si”, *Sci. Rep.*, **7**, 12298 (2017)

他 526 編

ホームページ等

<https://optical-manipulation.jp>