

## 研究課題別評価

### 1. 研究課題名 光波アンテナによる輻射場の制御と発光特性

### 2. 研究者氏名 宮崎 英樹

### 3. 研究の狙い：

物質の発光特性とは、決して原子固有の人間に制御できない性質ではない。原子や分子の電子構造と、それを取り巻く輻射場の結合により発現する物性である。輻射場の状態密度は、光の波長程度の微小な幾何学的構造により改変される。従って、微小構造物を用いて、発光の遷移確率そのものを制御し、発光の著しい増強や著しい抑制を実現することが可能である。

本研究のねらいは、数個の微小な ( $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ ) 散乱体を配列して製作した光波アンテナを利用して、物質の発光特性を人為的に制御できることを実証し、さらに光波アンテナ工学の基礎となる設計原理を明らかにすることである。

具体的には、走査電子顕微鏡観察下のマイクロマニピュレーション技術を用いて、直径  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  の金属または誘電体微粒子数個を配列し、光波に対する半波長アンテナや八木アンテナを製作する。さらにその場で、微粒子そのものや表面吸着分子を電子ビームあるいは光で励起し、アンテナからの発光 (蛍光・ラマン散乱・高調波発生) の強度・指向性・スペクトルを測定する。粒子の材質・サイズ・相互配置と発光特性の関係の系統的な測定および理論計算により、アンテナの形態依存共鳴が輻射場を改変する様子を明らかにし、効率よい発光のための光波アンテナの設計論を確立する。さらに、無数のアンテナをパターンニングした基板上での単一分子計測実験により、金属表面の微細な凹凸が偶然示す共鳴を利用してきた従来の表面増強高感度光計測法が、最適に制御された形で実現できることを示す。

### 4. 研究結果：

研究初期に光波アンテナ設計のための基本的な考え方が明確になった段階で、本研究で扱う系を、銀などの金属の直径数  $10 \sim 100\text{nm}$  の微小球を2個近接させた2連球系とし、球間のギャップ付近に吸着した分子からのラマン散乱の増強現象を取り扱うことに限定した。

銀、金などのドレーデ特性の良く成り立つ金属材料を用いれば、電波帯の伝導電流の代わりに変位電流を利用して、電波のアンテナと同様の機能を持つ構造物を光波領域でも作ることがわかった。電波のアンテナは形状を工夫することによりアンテナとしての共鳴を実現しているが、光波領域のドレーデ材料は材料の誘電関数そのものが共鳴に適した性質を持っている。古くから研究されている金属微小球のプラズモン共鳴やそれを用いた表面増強ラマン散乱現象は、既にアンテナによる効果を見ていたものと解釈できる。特に2個の微小球で2連球系を構成すると、それは電波の半波長アンテナによく対応した性質を持ち、10桁以上のラマン散乱の増強が可能になる。このラマン増強の効果は、一つには励起光の電界強度が分子に近接した散乱体 (アンテナ) により増強される効果、もう一つは、近接する散乱体の存在により分子からの発光効率が増大する効果からなる。後者はアンテナによる輻射場の状態密度の改変によるものである。

実際に、表面にローダミン分子が吸着した銀微粒子が酸化膜を介して結合したクラスタから、最大11桁も増強されたラマン光が観測された。これは蛍光と同程度の明るさを持ち、単一分子のラ

マン検出も可能なレベルの増強度である。しかし、これが光波アンテナの効果であることを明確に示すにはデータが不十分で、さらに検証を進める必要がある。

この他に、研究初期の系の探索の過程で、誘電体 2 連球がアンテナ共鳴の代わりに鏡面共鳴現象という鏡面反射方向への指向性の高い散乱を示すことを再発見した。この現象は 1980 年代にマイクロ波帯での実験で発見されていたものであるが、その起源は明らかにされていなかった。本研究では、系統的な実験と計算により、それが幾何光学的な共鳴現象であることを明らかにした。

## 5. 自己評価：

現在の心境を一言で言うと、長年の心のつかえが取れてすっきりした、というところである。この心境に至った経緯は以下の通りである。

企業で光パラメトリック発振器の開発に従事していて、マイクロ波領域にも同じ装置が存在することを知った。それ以来、同じ電磁波であるにも関わらず、工学的にはそれぞれ独自の形で利用されてきた電波と光のアナロジーを強く意識するようになった。特に関心を持ったのが、古くからの家庭でも使われている八木アンテナであった。その動作原理はただの多重散乱現象なので、光で同じ現象が起こらない理由は全くないが、光ではそのようなデバイスは存在しない。また、近年の微細加工技術を使えば、そのままの形で縮小して光のアンテナを作るのはそう難しいことではない。けれども、考察が進むにつれて、電波と光では金属の物性が異なるので、設計の根拠になる理屈は異なるはずだし、FM変調のようなコヒーレント通信技術が確立していない光領域では電波と同じ用途を考えても意味がない、ということがわかってきた。つまり、光の八木アンテナが存在しない理由は、単なる技術的な問題ではなくて、光波アンテナ工学と呼ぶべき基盤となる考え方の筋道が存在しないことと、開発のモチベーションとなる何の役に立つかということが明らかでないこと、という意外に根の深いものであった。それ（1992 年頃）以来、光のアンテナはどういう形であるべきか、もしもそれができたら何の役に立つのか、ということがずっと頭から離れなかった。

1994 年に東京大学でマイクロマシンの組立の研究に従事する機会を与えられ、波長サイズの粒子や棒を並べれば光のアンテナを作れるかもしれないと思い転職した。ところが、当時はちょうどフォトニック結晶という分野の興隆期で、多重散乱の計算が可能なのは周期性のお陰で計算の容易な単調無限系だけで、その計算結果も実験と合うかどうかわからない、というのが世の中の状況であった。アンテナについては何からどう手を付ければよいのかまったくわからなかった。目の前の課題にすら貢献できないようでは光のアンテナの研究など自分にはできないと考え、フォトニック結晶を対象にしながら技術を磨き、勉強を進めた。

ようやく光のアンテナに手が出せそうだと感じ始めていた 2000 年にさきがけ研究者に採用していただけた。お陰で、何一つ姿の見えなかった頃に比べると光波アンテナの姿は格段にはっきりした。結局は、表面増強ラマン散乱(SERS)という形で実は我々は古くから光波アンテナを利用していたのだということがわかった。これは予想外の結末で、正直なところ大いに落胆した。けれども、その現象をアンテナ工学と結び付けられるかどうかで、応用への展開は異なるであろう。実際、ラマン増強を効率よく起こす SERS チップは 20 年もの研究にもかかわらず、未だに実用化されていない。おそらく何かポイントを外しているのである。アンテナ工学の助けを借りることで、ポイントを押さえた開発ができるのではないかと期待している。

こうして、なるほど光のアンテナとは例えばこういうものだったのか、と思えるようになった。お陰

で心のつかえが取れた。

個人的には、この3年間に、今後の研究生生活の基盤となる多くのものを獲得できた。高等なものではないが自分の頭で理論を展開できたのは重要な経験であった。数値計算の多少の技術も身に付けることができた。3年前にはとても自分にそのようなことができるとは思わなかった。計画の中でも光波アンテナの設計論の確立という項目が最も困難だと予想していたが、結果的にはこの項目が一番うまく進んだ。本研究で示した電波と光波のアンテナの考え方はあまりに明快なので、成果報告書を読むと、誰もが昔からそんなことはわかっていたような気分になるだろう。けれども、この報告書の他には、少なくとも私はそのような説明を読んだことも聞いたこともない。この点だけはささやかな自負を持っている。また、基盤となる考え方がこれだけ明快であればこそ、ここから大きな質的な飛躍が生まれるのではないかと期待している。また、微小領域の微弱光を測る技術を自分のものにできたことも大きな進歩であった。

しかしながら、実際には、光のアンテナは厳密にどういう形であるべきかという明確な答には到達しなかった。3年間で無数のアンテナをパターンニングした基板上で単一分子検出の実証を計画していたが、どういうパターンを作れば良いかすらわからなかった。微粒子を散布した系からの単一分子レベルのラマン光は検出できたが、それが本当にアンテナの効果であるかどうか、断言できずに至っていない。微粒子配置と発光特性の関係を系統的な実験により明らかにしたかったのだが、得意のはずの走査電顕下マニピュレーション技術が本研究ではほとんど役立たなかった。装置の高分解能化により100nm程度の粒子の操作は容易になったが、研究計画時から最大の問題としていた電子ビーム照射による試料汚染の問題を期間中に解決できなかった。今後もじっくり取り組んでいきたい。また、計画では光学特性を走査電顕内でその場計測するとしたが、これも実現しなかった。計測そのものが難しく、まずは光学定盤上で測れるようにするので精一杯であった。今後、その場計測の可能な実験系へと発展させていきたい。

自己評価では計画に対する達成度は1/3程度であろうか。計画が大きすぎたのかもしれないが、推進速度が遅すぎたのも事実で、知力、技術力、構想力など多くの面で自分の未熟さを痛感した。この3年の間に、世の中は猛スピードで進展し、プラズモニクスなる言葉が定着した。光波アンテナはそれに含まれる。採択の瞬間に時代をさががけていたのは確かだが、終了した現在は、むしろ取り残されていると感じている。すっきりしたと言いつつ、頭の中はむしろ問題や不安でいっぱいである。けれども、この3年の間に自分は背骨になるモデルを獲得できた。光波アンテナは、医療や環境の分野で、微量物質を培養や標識なしに迅速に高感度に検出する技術に重要な役割を果たすと考えているし、それに向けて取り組むべき課題は3年間で明確になった。今後は微細加工や生命科学の専門家と協力しつつ、引き続き当初からの目標に向かって、邁進していく予定である。

本研究では、曾我直弘研究総括および領域アドバイザーの先生方、JSTの皆様にご指導・ご支援いただいたほか、多くの方々に実験・計算両面でご協力・ご指導をいただいた。心よりお礼申し上げます。

## 6. 研究総括の見解：

電波と光のアナロジーをもとに、銀、金などの微小な散乱体を配列した光波アンテナを作製し、粒子の材質・サイズ・相互配置と発光特性の関係を測定と理論計算から追求するという革新的な研究で、電波のアンテナと同様の機能を持つ構造物を光波領域でも作ることができること、金属

微小球のプラズモン共鳴やそれを用いた表面増強ラマン散乱現象がアンテナによる効果であることなどを示すことが出来た。しかし、当初の目的であった微粒子配置と発光特性の関係についてはまだ不十分で、光のアンテナの具体的な形を示すまでには至っていない。今後の実験で光波アンテナ工学の基礎となる設計原理を確立し、計測分野で広く利用されるようになることを期待したい。

## 7. 主な論文等：

### 原著論文

1. H. Tamaru, H. Kuwata, H. T. Miyazaki, and K. Miyano, "Resonant light scattering from individual silver nano-particles and particle pairs", Appl. Phys. Lett., Vol. 80, No. 10, pp. 1826-1828 (Mar. 2002).
2. H. T. Miyazaki, H. Miyazaki, and K. Miyano, "Anomalous scattering from dielectric bispheres in the specular direction", Opt. Lett., Vol. 27, No. 14, pp. 1208-1210 (Jul. 2002).
3. H. T. Miyazaki, H. Miyazaki, and K. Miyano, "Analysis on specular resonance in dielectric bispheres using rigorous and geometrical-optics theories", J. Opt. Soc. Am. A, Vol. 20, No. 9, pp. 1771-1784 (Sep. 2003).
4. H. T. Miyazaki, H. Miyazaki, N. Shinya, and K. Miyano, "Enhanced light diffraction from a double-layer microsphere lattice", Appl. Phys. Lett., Vol. 83, No. 18, pp. 3662-3664 (Nov. 2003).
5. H. T. Miyazaki, H. Miyazaki, Y. Jimba, Y. Kurokawa, N. Shinya, and K. Miyano, "Light diffraction from a bilayer lattice of microspheres enhanced by specular resonance", J. Appl. Phys., submitted.

### 口頭発表

1. 田丸博晴, 宮崎英樹, 桑田斉, 宮野健次郎, "銀微小構造の散乱の顕微分光", 2001 年春季第 48 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, Vol. 3, p. 1051 (29a-ZH-1) (東京 明治大学, 2001.3.28-31).
2. 宮崎英樹, 宮崎博司, 宮野健次郎, 新谷紀雄, "誘電体 2 連微小球系の虹散乱の起源", 日本物理学会 2001 年秋季大会講演概要集, Vol. 4, p. 606 (18pRF-1) (徳島 徳島文理大学, 2001.9.17-20).
3. 宮崎英樹, 宮崎博司, 宮野健次郎, 新谷紀雄, "2 連微小球系の虹散乱とフォトニック結晶のブラッグ回折", 日本物理学会 2001 年秋季大会講演概要集, Vol. 4, p. 625 (19pTB-2) (徳島 徳島文理大学, 2001.9.17-20).
4. 桑田斉, 田丸博晴, 宮崎英樹, 宮野健次郎, "尖針の先端部における近接場光学現象の FDTD 電磁界シミュレーション", 日本物理学会 2001 年秋季大会講演概要集, Vol. 4, p. 633 (20aRF-3) (徳島 徳島文理大学, 2001.9.17-20).
5. H. Tamaru, H. T. Miyazaki, H. Kuwata, and K. Miyano, "Spectroscopic Analysis of Light Scattered by Individual Silver Nano-Particles and Structures", 3rd Asia-Pacific Workshop on Near-field Optics (Melbourne, Australia, 28 November - 1 December, 2001).
6. 宮崎英樹, 田丸博晴, 桑田斉, 宮野健次郎, "銀 2 連球における光共鳴の FDTD 電磁界シミュレーション", 日本物理学会 2001 年秋季大会講演概要集, Vol. 4, p. 633 (20aRF-3) (徳島 徳島文理大学, 2001.9.17-20).

レーション", 日本物理学会 2002 年第 57 回年次大会講演概要集, Vol. 4, p.657 (24aWG-1) (草津・立命館大学, 2002.3.24-27).

7. 田丸博晴, 桑田斉, 宮崎英樹, 宮野健次郎, "銀微小構造による光散乱の顕微分光(II)", 2002 年春季第 49 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, Vol. 3, p. 1023 (27p-ZF-4) (平塚・東海大学, 2002.3.27-30).
8. 宮崎英樹, "銀ナノ粒子系のプラズモン共鳴による増強ラマン散乱", 日本物理学会 2003 年第 58 回年次大会講演概要集, Vol. 4, p. 693 (28pZH-1) (仙台・東北大学, 2003.3.28-31).

#### 招待講演

1. 宮崎英樹, "走査電顕下での微粒子 3次元配列 :その技術と光科学への応用", 第 6回 3次元マイクロ構造研究会 (大阪大学接合科学研究所, 2001.3.13).
2. H. T. Miyazaki, "Assembly of three-dimensional microstructures in a scanning electron microscope: the technique and its application to the photonic science", Symposium on Advanced Photonic Science, pp. 31-33 (Sapporo, 2001.12.4-5).
3. 宮崎英樹, "走査電顕下での微粒子 3次元配列 :その技術と光科学への応用", 分子科学研究所研究会「ナノ粒子・クラスター研究の現状と将来への提言」(岡崎・分子科学研究所, 2002.2.13-14).

#### 解説記事

1. 宮崎英樹, "機械的配列法によるフォトニック結晶", 日本結晶成長学会誌, Vol. 28, No. 1, pp. 31-36 (Mar. 2001).
2. 宮崎英樹, "走査電顕下での微粒子 3次元配列 :その技術と光科学への応用", マテリアルインテグレーション, Vol. 14, No. 8, pp. 31-35 (July 2001).

#### 出願特許 :

1. 宮崎英樹, 宮崎博司, 宮野健次郎; 反射性塗料 物質およびその塗布・固定方法, 特願 2002-237529 (平成 14 年 8 月 16 日).
2. 宮崎英樹, 宮崎博司, 宮野健次郎; 光スイッチ, 特願 2002-237530 (平成 14 年 8 月 16 日).
3. 宮崎英樹, 宮崎博司, 宮野健次郎; 回折格子およびそれを用いた装置, 特願 2003-270002 (平成 15 年 7 月 1 日).