

# 大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻 増原・朝日研究グループ



研究室紹介

増原 宏\*

Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Osaka University

Key Words : Nanomanipulation, Nanospectroscopy, Nanofabrication,  
Nanoparticles, Laser Microchemistry

## 1. はじめに

本研究グループは旧応用物理学第二講座(応用分光学)の流れを引いており、1991年に増原が京都工芸繊維大学から着任して始まった。現在の応物専攻は大講座制をとっており、話し合いでグループを形成している。本研究グループは私と朝日剛助教授、吉川裕之助手、細川陽一郎、鈴木健二、Volkov Victorの三人の博士研究員からなっている。平成13年度の博士後期課程院生9人、前期課程院生8人、学部生5人に研究事務を担当する笹部昌子、阿井千賀子氏の総勢30人である。大きな研究の流れとして、高速分子分光法による有機分子固体の光物理化学ダイナミクスとレーザーアブレーションメカニズムの解明に関する研究と、ERATO増原プロジェクトに端を発する顕微鏡とレーザーを駆使した極微化学の研究があったが、現在ではいずれもアメリカ化学会、王立化学会(英)のReview誌にまとめを書いて一区切りにする段階にある。最近では計測、分光は、より小さいナノ次元へ、光物理、光化学、アブレーションはナノ次元の光誘起ダイナミクスへ、微粒子からナノ粒子へ、と発展し、さらに生命研究関係への具体的応用を展開している。

## 2. ナノマニピュレーション

溶液中に分散した微粒子と集光近赤外レーザービー



\* Hiroshi MASUHARA  
1944年3月生  
大阪大学大学院基礎工学研究科化学系化学専攻博士課程修了  
現在、大阪大学大学院・工学研究科・応用物理学専攻、教授、工学博士、レーザー光化学、マイクロ・ナノ化学  
TEL 06-6879-7832  
FAX 06-6876-8580  
E-Mail masuhara@ap.eng.osaka-u.ac.jp

ムとの相互作用によって、微粒子には顕微鏡の焦点に向かう、マイクロブラウン運動を抑えるに十分強い勾配力が働く。我々は分子論的な見地からナノメートル微粒子の光捕捉現象を理解するため、各種高分子溶液系をとり上げ系統的に調べてきた。

その結果、いずれの高分子も光圧により焦点に集合し、マイクロメートルの波長サイズの単一凝集体を形成することを示した。光を切ると高分子電解質の集合体は数秒で消失するが、他の高分子の場合ゆっくり溶解するのが見られた。これらの結果から集光レーザービームの光圧は、高分子のマイクロブラウン運動を抑えるのに十分強いこと、高分子電解質の静電反発エネルギーに打ち勝ち、高分子と水溶媒分子の間に形成される水素結合ネットワークを断ち切って、集合体形成を実現していることがわかる。高分子電解質と芳香族分子の共重合体の光捕捉現象の解析からは、室温水溶液中で捕捉可能な高分子の最小平均粒径は5nmであり、10~20nmのものも広く一般的に集合させることが可能であること、2重結合をもつ $\pi$ 電子系が多く含まれる共重合体ほど強い光圧を受けることを実験的に示した。このように光圧は分子系にとって新しい摂動であり、他の熱的手法やPH、イオン濃度など化学的方法では実現できない全く新しい現象を誘起し、新しい集合状態を形成することも示している。

光捕捉、光操作は目に見える波長以上の大きさの微粒子にも、ナノメートルサイズの微粒子にも有効な手法であり、高分子、微粒子の集合構造の形成、パターンニングなどを自在に行うことができる。しかしながら、光を切ると特徴ある集合、配列パターンは即座に消失するので、基板上にこれらを固定化する手法の開発が強く望まれていた。ナノ微粒子をできるだけ傷つけずそのまま移しとる技術として、我々は二つの手法を提案してきた。

第一に、波長よりも小さい微粒子にはMie散乱は期待できないので、この場合光重合法を採用する。捕捉用レーザー光に加え、光重合用紫外パルス光を少し広めに照射し、捕捉したナノメートル微粒子を覆うよう重合し、基板に固定化した。乾燥後AFMにより光重合体の形状を観察評価すると、確かにその中に捕捉した単一微粒子1個が含まれていることが確認できる。

第二に、金ナノ微粒子を光捕捉し、ガラスに押しつけて、パルス紫外光を照射すると金ナノ粒子が過渡的に融解し接着される。これを繰り返して配列し形成したパターンを図1に示す。ナノ微粒子は光捕捉

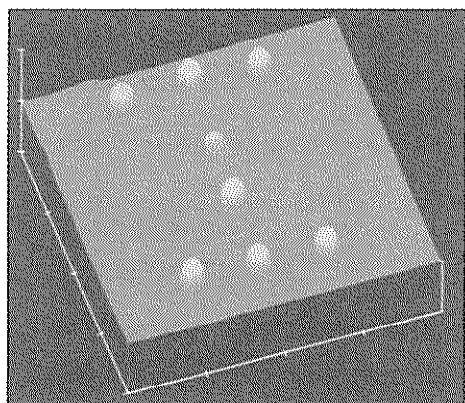


図1 室温水溶液中80nm金粒子1粒ずつのパターニング。光捕捉・光固定化による。これは Annual Report of Osaka University Academic Achievement 2000-2001の10 Papers Selectionsに入り、その表紙を飾っている。

ポテンシャルの中でマイクロブラウン運動をしており、また光路やステージの動きもあるが、現在のところ±50nmの空間分解能で配列することができる。

### 3. ナノスペクトロスコピー

我々は顕微鏡下微小領域の時間分解蛍光・吸収分光をいち早く開発し、種々のソフトマテリアルに適用してきたが、最近種々の微粒子系に一般的に適用可能で、感度が高く、時間分解能も高い分光手法として、フェムト秒パルスを用いた表面光散乱分光法を世界に先駆けて開発してきた。この方法によれば集光ビーム半径より、また光の波長より小さい微粒子でも、一粒毎に光散乱スペクトルを選択的に測定することができる。これによりペリレンナノ結晶、ポリジアセチレン誘導体ナノ結晶(図2)、金ナノ微粒子の散乱スペクトルのサイズ依存性を一粒ずつについて初めて明らかにした。またμmサイズの単一ペリレン微結晶、数十nmの単一金微粒子の超高速過程を直接測定することができた。前者ではモノマー励起状態、エキシマー状態のダイナミクスを、後者では電子温度の上昇とその後に続く冷却過程を明らかにすることに成功した。

### 4. ナノファブリケーション

レーザーは分光、捕捉、操作、固定化のみならず、新しい微粒子作りにも役立つ。我々は色素などの低

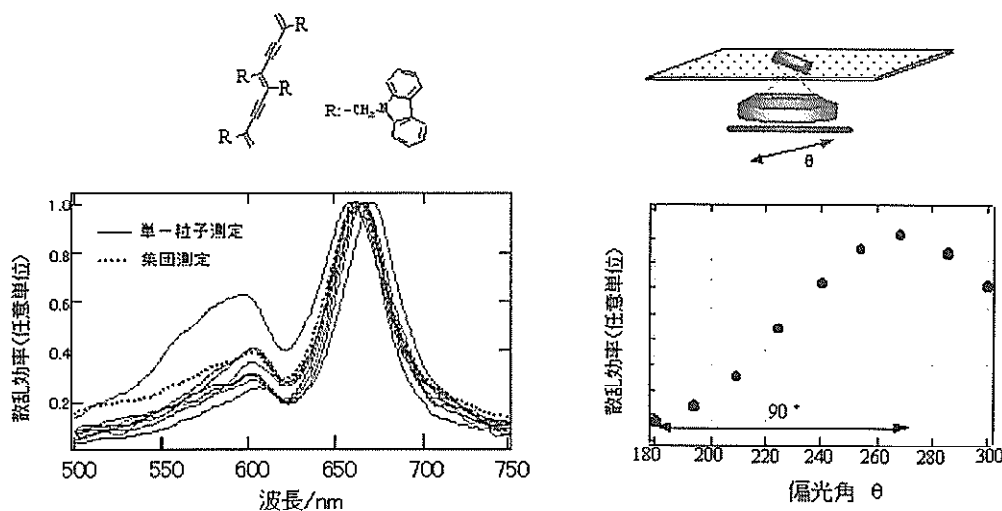


図2 単一ポリジアセチレンナノ結晶の光散乱スペクトルとその偏光依存性。(東北大中西研との共同研究) ポリビニールアルコールフィルム中に分散固定化したナノ結晶は、1粒ごと異なったスペクトルを与えている。散乱光の観測偏光角を回転すると90°で最大シグナル量から零に変化し、ポリジアセチレン分子が完全に配向結晶化していることを示している。

分子非晶質及び多結晶薄膜のレーザーアブレーションダイナミクスの解明に従事してきた。このレーザーアブレーションを水中で行えば、ナノメートル微粒子が作製できると考え、数十マイクロメートルサイズの各種フタロシアン、ペリレン、アントラセン、ピレン、コロネンなどの各結晶を貧溶媒である水に攪拌分散させ、エキシマレーザーを照射した。照射にともない、透明な水溶液になってくるが、これは結晶が細かくなりコロイドとして溶けてくるためである。吸収、発光スペクトルはサイズの変化と相の転位を示しており、溶液をキャストして乾燥し、AFMで観察すると数十nm程度の微粒子が生成していることが示された。バナジルオキシフタロシアンの結果を図3に示す。従来よりナノメートル有機微粒子の作製法として希ガス雰囲気における昇華法、溶液を貧溶媒中に押し出す再沈法が知られているが、本手法はあらゆる有機物に適用可能であること、パルス巾、波長、出力、繰り返し周波数、照射時間、

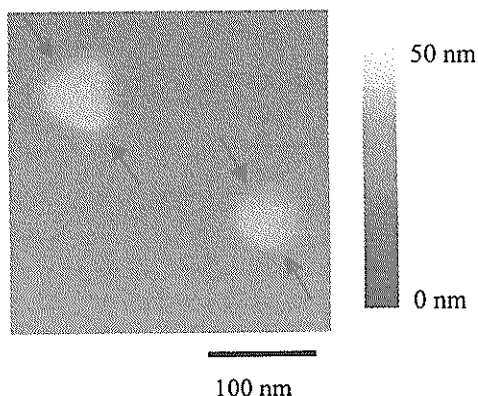


図3 バナジルフタロシアンナノ粒子のAFM像。バナジルフタロシアンの微結晶を水中に分散し、351nmエキシマレーザー照射により作製したナノ粒子。

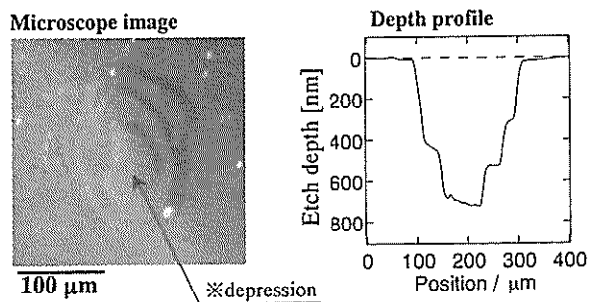


図4 トリフェニルアミン系アモルファスフィルムのフェムト秒レーザーアブレーションによる階段状エッチング。(阪大城田研との共同研究)

溶媒など多くの実験パラメータを調節しつつ、微粒子形状、サイズ、相の制御を図りうる新しい手法として注目されている。

固体やフィルムをナノ秒レーザーで照射するとレーザーと材料の種類によらず、強度分布を反映した滑らかなおわん型のエッチングが誘起される。しかしながらフェムト秒レーザーで有機アモルファスフィルムを照射すると、大変興味深いエッチングが誘起されることを見出している。トリフェニルアミン系フィルムの例を図4に示す。従来のエッチングとは全く異なる階段状のプロファイルとなっている。これは、1ショット励起による多段メモリの書き込みや特異な物性をもつ表面の作製に役立つものと期待されている。

### 5. バイオエンジニアリングへの応用

上述のナノスペクトロスコピー、ナノマニピュレーション、ナノファブリケーションの応用の一つは、バイオエンジニアリングへの展開である。実際社会の要請をひしひしと感じており、細川博士研究員はすばらしいアイデアでベンチャー関係のいくつかのアイデアコンテストに入賞している。その代表例を図5と図6に与えるが、マイクロチャンネル化学への展開、各種センサー開発、細胞操作の新方法の提案など夢が広がっている。

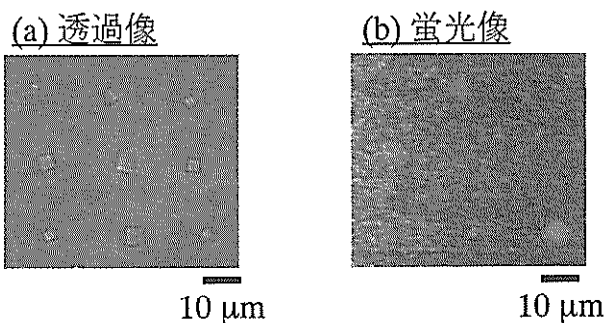


図5 レーザートラッピングによる蛋白結晶の蛍光像による判別と配列。(京都工繊大森研との共同研究)

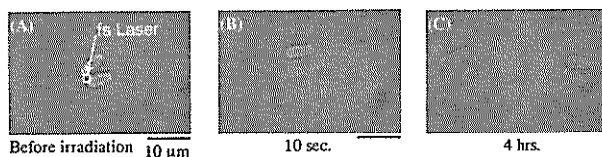


図6 フェムト秒レーザーショックウェーブを用いた分裂酵母細胞の非破壊分離。(阪大生物工学国際交流センター、藤山博士との共同研究)

## 6. おわりに

ここでは具体的として比較的わかりやすい仕事、一般受けのいい仕事を紹介した。このほかにも基本的なメカニズムの解明こそが新しい技術革新につながると考えて発展させてきたテーマがある。たとえば、レーザーアブレーションが起こる強度のレーザー励起条件下で超高速可視・紫外吸収分光法や独自の時間分解画像計測法を適用し、電子励起エネルギーが温度の上昇をもたらす過程が、やがて表面の乱れを誘起し、フラグメントの放出に至るダイナミクス

を直接測定している。これは電子エネルギーが形態変化に至る時間発展を明らかにするものである。又、有機結晶ではフェムト秒パルス励起時のみにみられる光反応を調べており、光化学協同現象ともいふべき視点で考察している。近接場蛍光分光法の利点は、ナノメートルの高さ情報と光物理化学過程を結びつけて理解するところにあると考え、有機分子薄膜や有機ナノ結晶を調べている。又、ナノマニピュレーションにしても、ナノ粒子の凝集過程の解析を始めている。これらのアプローチが相まって独自の展開につながると考え努力している。

