

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23740228

研究課題名(和文)非蛍光分子のための輻射場制御型光吸収単一分子分光法の開拓

研究課題名(英文)Single molecule absorption spectroscopy using nanophotonic devices for non-fluorescent molecules

研究代表者

藤原 正澄 (Fujiwara, Masazumi)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号：30540190

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、ナノ光導波路による輻射場制御効果を用いて単一分子の吸収断面積を飛躍的に増大させ、非蛍光分子のための「光吸収検出型単一分子分光法」を開拓する事を目的とする。本研究の主要な成果として、(1)ナノ光ファイバ表面に配置された量子ドットとナノ光ファイバの導波モードが7.4%の結合効率を有する事を示した。これは、室温でも0.1%程度の単一分子吸収が期待される値である。(2)ナノ光ファイバと他のナノ構造体が結合した系において、分子の遷移双極子と導波モードの結合効率を数値計算によって詳細に研究した。(3)そして、これらの知見を元に、窒化シリコンを用いた中空型導波路デバイスの試作に成功した。

研究成果の概要(英文)：This research aims at development of sensitive single molecule absorption spectroscopy of non-fluorescent molecules by increasing molecular absorption cross-section dramatically with nanophotonic devices. The main results of this project were following three. (1) We demonstrated that single colloidal quantum dots can couple with optical nanofiber with a coupling efficiency of 7.4%. This coupling efficiency estimates 0.1% of optical absorption by single molecules on optical nanofiber even at room temperature. (2) We investigated the coupling of the optical nanofibers with various nanophotonic structures using numerical simulations and found best possible nanophotonic waveguide structures where the maximum absorption of single molecules can be obtained. (3) We have demonstrated the fabrication of free-standing silicon nitride waveguides for this absorption spectroscopy.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：光物性 一分子分光 ナノフォトニクス 物理化学 量子エレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

単一分子分光法はアンサンブル平均に隠れた1分子の持つ物性情報を取り出す事が可能であり、物性科学に極めて大きな進展をもたらしてきた。特に、サンプルに不均一性の高い量子ドットや生体蛋白などの研究に効果的である。一方、現在の単一分子分光法では蛍光検出を用いるために非蛍光型の色素分子は観察不可能であった。これら非蛍光分子にはシトクロムやカロテノイドなど、生命科学や光物性領域における重要な色素分子が含まれており、それらの1分子特性を観察する手法の開発が当該研究領域を大きく進展させると考えられる。

この実現のために最も大きな問題点は、1分子の光吸収強度が $\sim 10^{-6}$ と極めて小さい事があげられる。このような微小信号はノイズに隠れてしまい、観測する事が極めて困難である。最近、優れたノイズ除去技術を巧みに利用する事で、単一量子ドットの吸収が室温でも観測可能となった。しかしながら、物性解明に用いられる様々な分光法を適用しようとする場合、さらなる光吸収量の増大が不可欠である。

2. 研究の目的

近年、ナノ光ファイバという直径を数100nmの波長以下にまで細く引き伸ばした微小光デバイス上に単一分子を配置した場合、分子の輻射場が制御され、全入射光の数%にも達する一分子光吸収が可能である事が理論的に示されている。さらに、ナノ光ファイバによる光入出力が可能ならびに導波路内に単一分子を埋め込むと、最大70%もの光吸収が一分子によって引き起こされる事も理論的に示された。このような手法を用いる事で、1分子光吸収量の増大を実験的に証明し、実用レベルのS/N比を有する1分子光吸収観測技術へ展開する事が、本研究の目的である。

3. 研究の方法

本研究では、次の三つの内容を研究する事で、目標である「実用レベルのS/N比を有する1分子光吸収観測技術」の実現を目指した。

(1) ナノ光ファイバと分子の結合強度の実験的評価：ナノ光ファイバ上の分子と導波モードがどれほど強く結合しているかを定量的に評価する。

(2) ナノ光ファイバと他のナノ構造体が結合した場合の結合強度の数値シミュレーション：スラブ型導波路や他のナノ構造体が結合した場合に、その中の分子と導波モードがどの程度結合するかを数値計算によって予測する。

(3) ナノ光ファイバと結合させるためのナノ導波路デバイスの作製：上述の2点において得られた知見を元に、ナノ光ファイバ結合

ポリマー導波路デバイスを数値計算によって設計し、半導体プロセス技術を駆使する事で製作する。

4. 研究成果

(1) ナノ光ファイバと分子の結合強度の実験的評価

ナノ光ファイバとその表面上に配置された単一分子の結合強度は、一分子の光吸収量を決定する。つまり、結合強度が大きければ大きいほど、一分子の光吸収量も増大する。この結合強度は、その分子から発光が観測される場合、発光と導波路モードの結合効率からも推定する事が可能である。一分子検出に関しては、光吸収より発光検出の方が容易で、高感度な測定が可能である。

これらの事から、ナノ光ファイバと単一コロイド型量子ドット(CdSe/ZnS)の結合を実験的に研究した。量子ドットを量子二準位系と捉えた場合、量子二準位系としてHOMO \rightarrow LUMO遷移を生じる分子と同様に考えられる。

具体的には、直径300nmのナノ光ファイバを作製し、その表面にコロイド型量子ドットを希薄にディップコートした。これを共焦点顕微鏡によって観察した。側面の共焦点蛍光顕微鏡画像を図1(a,b)に示す。量子ドットが分散して配置されている事が分る。その中の矢印で示した一点の発光の二次光子相関関数はアンチバンチングを示し、これが単一の量子ドットである事が分った。そして、飽和蛍光強度を決定する事で、最終的に全発光量の7.4%がナノ光ファイバに結合している事を明らかにした。このような高い結合効率を示す、ナノ光ファイバ結合量子ドット系では大きな光吸収が観測される事が期待される。この成果は、世界的権威のある雑誌Nano Lettersに掲載された。

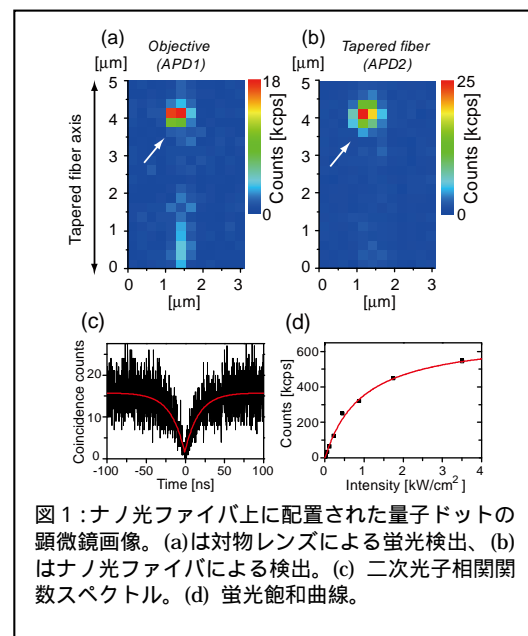


図1: ナノ光ファイバ上に配置された量子ドットの顕微鏡画像。(a)は対物レンズによる蛍光検出、(b)はナノ光ファイバによる検出。(c)二次光子相関関数スペクトル。(d) 蛍光飽和曲線。

(2) ナノ光ファイバと他のナノ構造体が結合した場合の結合強度の数値シミュレーション:

ナノ光ファイバと様々なナノ構造体が結合した場合の結合強度を数値解析により調べる事で、一分子の吸収を最大限に捉えるためのナノ構造体を探索する事が可能である。そのために、3次元FDTD(有限差分時間領域)法を用いた数値シミュレーションを行った。具体的には、ナノダイヤモンド中に含まれる窒素欠陥色中心を仮定し、様々なナノダイヤモンド結晶の形や大きさを想定して、量子二準位系で近似されるNV中心とナノ光ファイバとがどのように結合するかを調べた。図2に大きさが無視できるような極微のナノダイヤモンド結晶中のNV中心がナノ光ファイバ中心と表面に配置された場合の、発光の伝播の様子を示した。

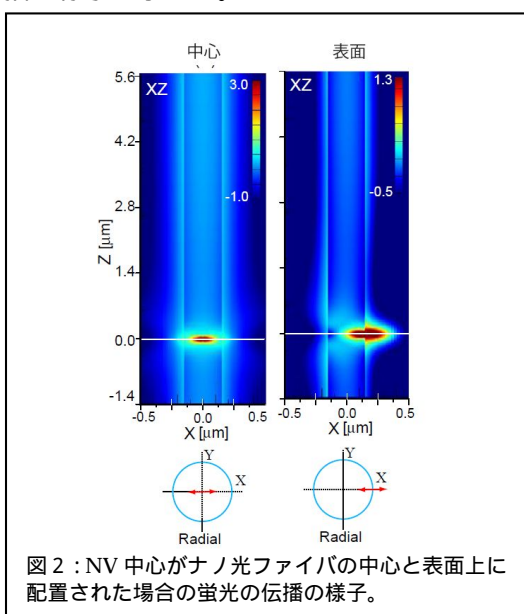


図2: NV中心がナノ光ファイバの中心と表面上に配置された場合の発光の伝播の様子。

この他の数値計算の結果から、以下の重要な事柄が明らかとなった。(1)NV中心がナノ光ファイバの中心に配置された場合、最大53.4%の結合効率が得られる。(2)直径100nm程度のナノダイヤモンド結晶が表面に配置された場合でも、22%程度の結合効率が得られる。直径100nm程度の場合、NV中心の光学特性が環境の影響を受けにくく、量子情報処理などへの応用も期待される結果である。この成果は現在論文投稿中である。

(3) ナノ光ファイバと結合させるためのナノ導波路デバイスの作製:

上述の数値計算の過程で、非蛍光有機分子をナノ導波路に導入するという必要を満足するナノ構造として、ポリマー膜コート窒化シリコン膜導波路構造が有望である事が分った。その模式図を図3(a)に示した。ナノ光ファイバから入力した光は、窒化シリコン膜とナノ光ファイバの間に存在するポリマー膜部分に電場が集中する。そして、このポリマー膜に非蛍光性有機分子を導入する事で、ナノ光ファイバの導波モードと分子の強い

結合を実現可能である。

技術的課題としては、いかに中空型の極薄(100-200nm厚さ)窒化シリコン膜導波路構造を実現するか?という事であった。これを実現するために、研究を実施している大阪大学産業科学研究所ナノ加工室の技術援助を得て、中空型窒化シリコン膜導波路構造の作製を行った。具体的には、電子線リソグラフィとフッ酸によるウェットエッチングを窒化シリコン膜形成シリコン基板に対して行った。図3(b)に作製した中空型構造を示した。厚さ200nm程度の中空型窒化シリコン膜構造が実現されている事が分る。三角形状となっているのは、ナノ光ファイバをスライドさせる事で、ナノ光ファイバとの接触長を調整し、ナノ光ファイバと導波路構造の結合を最大化するためである。このような極薄導波路構造は当初は実現が疑問視されたが、それを実際に作製した意義は大きい。これを元に、今後、ポリマー膜コートやナノ光ファイバとの結合を行う事が可能である。

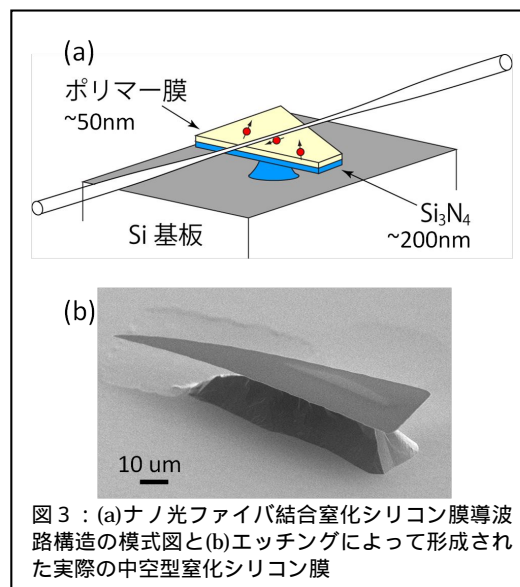


図3: (a)ナノ光ファイバ結合窒化シリコン膜導波路構造の模式図と(b)エッチングによって形成された実際の中空型窒化シリコン膜

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計9件)

1. Hong-Quan Zhao, Masazumi Fujiwara, Masayuki Okano, and Shigeki Takeuchi, "Observation of 1.2-GHz linewidth of zero-phonon-line in photoluminescence spectra of nitrogen vacancy centers in nanodiamonds using a Fabry-Perot interferometer", Opt. Express **21**, 29679-29686 (2013).
2. Masayuki Furuhashi, Masazumi Fujiwara, Takahito Ohshiro, Kazuki Matsubara, Makusu Tsutsui, Masateru Taniguchi, Shigeki Takeuchi, and Tomoji Kawai, "Embedded TiO2 waveguides for sensing

- nanofluorophores in a microfluidic channel”, Appl. Phys. Lett. **101**, 153115 (2012).
3. Masazumi Fujiwara, Tetsuya Noda, Akira Tanaka, Kiyota Toubaru, Hong-Quan Zhao, and Shigeki Takeuchi, “Coupling of ultrathin tapered fibers with high-Q microsphere resonators at cryogenic temperatures and observation of phase-shift transition from undercoupling to overcoupling”, Opt. Express **20**, 19545-19553 (2012).
 4. Hong-Quan Zhao, Masazumi Fujiwara, and Shigeki Takeuchi, “Effect of Substrates on the Temperature Dependence of Fluorescence Spectra of Nitrogen Vacancy Centers in Diamond Nanocrystals”, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 090110 (2012).
 5. Hong-Quan Zhao, Masazumi Fujiwara, and Shigeki Takeuchi, “Suppression of fluorescence phonon sideband from nitrogen vacancy centers in diamond nanocrystals by substrate effect”, Opt. Express **20**, 15628-15635 (2012).
 6. Tim Schröder, Masazumi Fujiwara, Tetsuya Noda, Hong-Quan Zhao, Oliver Benson, and Shigeki Takeuchi, "A nanodiamond-tapered fiber system with high single-mode coupling efficiency", Opt. Express **20**, 10490-10497 (2012).
 7. Masazumi Fujiwara, Kiyota Toubaru, Tetsuya Noda, Hong-Quan Zhao, and Shigeki Takeuchi, "Highly Efficient Coupling of Photons from Nanoemitters into Single-Mode Optical Fibers", Nano Lett. **11**, 4362-4365 (2011).
 8. Masayuki Furuhashi, Masazumi Fujiwara, Takahito Ohshiro, Makusu Tsutsui, Kazuki Matsubara, Masateru Taniguchi, Shigeki Takeuchi, and Tomoji Kawai, "Development of microfabricated TiO₂ channel waveguides", AIP Advances **1**, 032102 (2011).
 9. Masazumi Fujiwara, Kiyota Toubaru and Shigeki Takeuchi, “Optical transmittance degradation in tapered fibers”, Opt. Express **19**, 8596-8601 (2011).

〔学会発表〕(計 2 2 件)

招待講演

1. M. Fujiwara, T. Noda, A. Tanaka, K. Toubaru, H.-Q. Zhao, and S. Takeuchi, “Efficient coupling of ultrathin tapered fibers with nanoemitters and microsphere resonators”, Photon 12 (Durham, UK, Sep.

3-6, 2012). *Invited*.

2. M. Fujiwara, H.-Q. Zhao, A. Tanaka, H. Takashima, K. Toubaru, T. Noda, and S. Takeuchi, “Solid-state photonic quantum phase gates by using fiber-microsphere cavity and diamond NV centers”, 20th International Laser Physics Workshop (Sarajevo, Bosnia & Herzegovina, July 11-15, 2011). *Invited*.

一般講演

3. M. Fujiwara, H.-Q. Zhao, M. Okano, T. Noda, K. Ikeda, H. Sumiya, S. Takeuchi, “Coupling diamond nitrogen vacancy centers with ultrathin optical tapered fibres at cryogenic temperatures toward efficient indistinguishable single photon sources”, The 2013 JSAP-MRS Joint Symposia (Kyoto, Sep. 16- 20, 2013).
4. M. Fujiwara, H.-Q. Zhao, M. Okano, T. Noda, K. Ikeda, H. Sumiya, S. Takeuchi, “Coupling diamond nitrogen vacancy centers with ultrathin optical tapered fibres at cryogenic temperatures toward efficient indistinguishable single photon sources”, International Conference on Diamond and Carbon Materials (Riva del Garda, Italy, Sep. 2- 5, 2013).
5. M. Fujiwara, T. Schröder, H.-Q. Zhao, M. Okano, A. Tanaka, K. Toubaru, T. Noda, O. Benson and S. Takeuchi, “Coupling diamond nitrogen vacancy centers with tapered fibers toward indistinguishable single photon generation”, CLEO-Pacific Rim 2013 (Conference on Lasers and Electro-Optics) (Kyoto, Jun. 30-Jul. 4, 2013).
6. Masazumi Fujiwara, Kiyota Toubaru, Tetsuya Noda, Hong-Quan Zhao, Shigeki Takeuchi, “Highly Efficient Coupling of Photons from Single CdSe/ZnS Nanocrystals into Single-Mode Optical Fibers”, CLEO-QELS 2012 (Conference on Lasers and Electro-Optics and Quantum Electronics and Laser Science Conference) (San Jose, May 6-11, 2012).

〔図書〕(計 1 件)

藤原正澄、竹内繁樹、化学工業：「ナノテーパーファイバを駆使した光量子デバイス」、化学工業社、東京、2012年9月号

〔その他〕

研究室ホームページ：

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/qip/>

個人ホームページ:

<http://www.masazumifujiwara.net/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

藤原 正澄 (FUJIWARA MASAZUMI)
北海道大学・電子科学研究所・助教
研究者番号 : 30540190