

プラズモン増強輻射圧によるナノ粒子の捕捉と分光追跡

(北大院理¹, JST さきがけ², 阪府大³, 東工大生命理工⁴) ○坪井 泰之^{1,2}, 利光 麻里子¹, 東海林 竜也¹, 喜多村 昇¹, 村越 敬¹, 高瀬 舞¹, 水本 義彦³, 石原 一³, 松村 有里子⁴

【緒言】近年、金属中の自由電子の集団振動である“プラズモン”を様々な物質科学や光学に応用した新しい学際領域「プラズモニクス」が大きく注目を集めており、化学・分子科学の分野も例外ではない。実際、貴金属ナノ粒子が近接して形成されるナノギャップに共鳴光を照射した際に発生する増強電場を用いた応用は、SERS だけでなく化学反応の効率増強にも盛んに用いられつつある [1,2]。このようなプラズモン励起に基く増強輻射圧を、マイクロ～ナノ粒子の「光捕捉」に応用しようという研究が数年前より明らかに注目を集めるようになった [3]。我々も昨年半導体ナノ粒子のプラズモン光捕捉を報告した [4]。従来までの研究例では、捕捉対象は金属ナノ粒子やポリマービーズといった“剛体球”ばかりであった。本研究では、“ソフトでウェットなポリマーマイクロゲル”を対象にプラズモン光捕捉を試み、その特徴を顕微蛍光観察より明らかにしたので報告する。

【実験】捕捉対象は、図. 1 に示した蛍光ラベル標識したポリ(N-イソプロピルアクリルミド) 架橋ゲル微粒子 ($d \sim 100$ nm) であり、蛍光プローブ分子の含有率は 0.2 % (モノマーユニット比) である [5]。このマイクロゲルは水溶液中で室温から 10 K 程度の温度上昇により、脱水和し、収縮するという性質を有している (ゲルの体積相転移)。金ナノダイマー整列基板をプラズモン発生場にし、マイクロゲル水溶液に接触させた。共焦点型分光顕微鏡 [3, 6] を用い、発光励起用の可視レーザー光 (375 nm) を試料溶液弱く連続照射し、同時にギャップモードプラズモンを励起する近赤外レーザー光 (808 nm) も同軸で集光照射し、量子ドットの発光スペクトルと強度変化を測定した。プラズモン励起時の上昇温度は蛍光相関法により定量的に評価した。

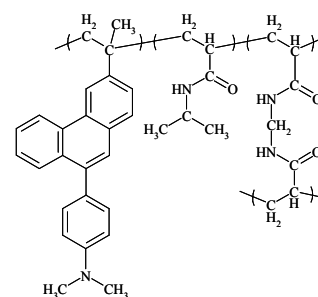


Fig. 1 Structure of the sample

【結果と考察】

水溶液中で金ナノ構造の局在プラズモンを共鳴励起すると、集光点付近にマイクロゲルの集合が画像で観測された (図. 2 (a))。図中の中央で白く見える領域がプラズモン励起領域であり、集合体のサイズはこの励起スポットサイズに一致した。この励起領域で空間選択的に計測した試料の蛍光の強度も、この集合に呼応して増大した。これらより、プラズモン光捕捉が確認さ

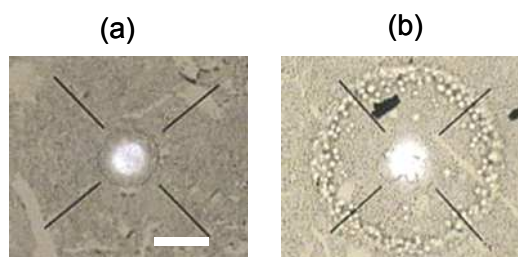


Fig. 2 Microscopic image of plasmon-based trapping. Scale: Bar = 10 μ m. Excitation Intensity : (a) 1.0 kW/cm², (b) 5.0 kW/cm².

れた。

一方 $I = 5 \text{ kW/cm}^2$ では、図. 2(b) に示すように、集光位置のみならず集光位置の周囲にも補足が観測され、特徴的なリングパターンの形成が観測された。

このパターンの形成機構を考察する。詳細な検討の結果、本系で試料分子に作用する力は、以下の三つが考えられる。

- ① プラズモン増強輻射力： 図中央のプラズモン励起領域における集合体形成は、プラズモン増強輻射力に基く光捕捉によると考えられる。
- ② Soret 効果による熱泳動： $I = 5 \text{ kW/cm}^2$ では、集光位置の温度上昇は $\sim 25 \text{ K}$ と見積もられた。すなわち、観測領域には、 $\text{K}/\mu\text{m}$ オーダーの大きな熱勾配が働く。試料高分子は正の Soret 係数を有しているので、高温側から低温側へと熱泳動すると考えられ、この力は斥力として働く。
- ③ 熱対流の効果： ②で述べた温度上昇により、観測領域内では熱対流が生じており、試料分子の輸送に一役買っているであろう。この力は、引力としても斥力としても働く。

図. 2 (b) で観測された特徴的なリングパターンは、このような三種の力が競合した結果形成される、非平衡開放系特有の散逸構造かもしれない。エネルギーバランスの定量解析、分光スペクトル測定の結果も合わせ、この捕捉現象の機構と特徴に関して議論する。

【むすび】 温度応答性マイクロゲル粒子を試料に用い、プラズモン光捕捉に付随する特徴的なマイクロパターンを見出した。プラズモン光捕捉の研究例はまだまだ限られており、このような興味深い新現象が見出される可能性は高いと考えている。関連研究として、本討論会にて我々は、直鎖高分子の光捕捉 (2P055)、サイズや励起光強度依存性 (2P056)、プラズモンのフェムト秒励起の効果 (1P062) などを報告する。併せてご議論賜れば幸いです。

【謝辞】 本研究の一部は文科省・科研費「特定領域研究」“光-分子強結合反応場の創成” (470) の助成の下に行なわれました。

【文献】

- [1] Y. Tsuboi, R. Shimizu, T. Shoji, N. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12623.
- [2] Y. Tsuboi, R. Shimizu, T. Shoji, N. Kitamura, M. Takase, K. Murakoshi, *J. Photochem. Photobiol. A.* **2011**, 221, 250.
- [3] A. Grigorenko et al., *Nature Photon.* **2008**, 2, 365.
- [4] Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura, M. Takase, K. Murakoshi, Y. Mizumoto, H. Ishihara, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 2327.
- [5] Y. Matsumura, K. Iwai, *Polymer* **2005**, 46, 10027.
- [6] Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 5589.