

局在型表面プラズモンを利用したポリマーナノ粒子の光捕捉 ：光強度・粒径依存性と捕捉機構の検討

(北大院理¹, 阪大基礎工²) ○柴田 路子¹, 東海林 竜也¹, 喜多村 昇¹, 高瀬 舞¹,
村越 敬¹, 山内 宏昭², 伊都 将司², 宮坂 博², 坪井 泰之¹

【諸言】近接した貴金属ナノ粒子に共鳴光を照射すると、金属のナノギャップ間で照射光の電場が局在化し、著しく増強する。この局在型表面プラズモン (Localized Surface Plasmon : LSP)による増強電場は SERS のみならず、光化学反応の効率化にも応用されている^[1]。さらに LSP に基づく増強輻射圧を利用した新規なナノ粒子マニピュレーション技術が近年にわかに注目を集めつつある^[2]。我々も最近、量子ドットの LSP 光捕捉とその分光計測に成功している^[3]。しかしながら LSP を利用した光捕捉の研究例は未だ極めて限られており、最も基本的な実験パラメータである捕捉挙動の励起光強度依存性や粒子サイズ依存性さえ未だ明らかになっていない。本研究ではこれらを系統的に検討し、LSP 光捕捉の捕捉機構の解明を目指した。

【実験】プラズモン発生場として金ナノダイマーが規則配列したガラス基板 (Fig. 1)を使用した。捕捉試料は蛍光色素を添加したポリスチレンナノ粒子 (直径 20, 100, 200, 500 nm) を水中に分散させたものを用いた。LSP 励起と蛍光励起の光源は、近赤外レーザー ($\lambda = 808 \text{ nm}$)、可視光レーザー ($\lambda = 488 \text{ nm}$)をそれぞれ使用

し、同軸で倒立型共焦点蛍光顕微鏡へ導入した。増強電場によって光捕捉される粒子の挙動を蛍光スペクトルの連続測定と暗視野顕微観察によって観測した。

【結果と考察】暗視野蛍光顕微観察により、焦点領域での粒子の捕捉挙動をリアルタイムで観察できた。500 nm 粒子の場合、Fig. 2 に示すように時間経過に沿って粒子がレーザー光照射領域に徐々に集まって 2 次元最密充填になるよう配列し、六角形に自己組織化して行く様子が観測された。通常、ナノメートルサイズの粒子を集光レーザービームで捕捉するためには $\sim \text{MW}/\text{cm}^2$ 程度の高い光強度が必要になるが、LSP を利用することにより数 kW/cm^2 まで光強度を減じた弱い励起光強度で光捕捉を実現できた。また、直径 100, 200, 500 nm の粒子の場合、近赤外レーザー光で LSP を励起すると、その照射領域における蛍光強度が瞬時に増加し、蛍光強度の増減は LSP 励起の on-and-off に明瞭に対応した (Fig. 3)。蛍光強度の増加は、LSP 増強電場の領域内におけるポリスチレンナノ粒子数の増加を表し、ナノ粒子の光捕捉に対応している。LSP 励起に伴う蛍光強度

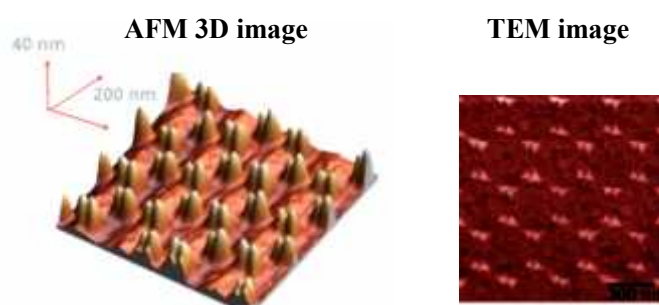


Figure. 1 TEM and AFM images of the Au substrate used here.

の増加の割合を Enhancement Factor (EF) と定義し、その LSP 励起光強度依存性を調べた。直径 100 nm の粒子では、Fig. 4 に示すように励起光強度の増大に伴い EF も増加し、 2.0 kW/cm^2 で極大となり、それ以上の励起光強度で EF は徐々に減少するのが観測された。この結果は LSP 励起光強度の増大に伴って捕捉力 ($U = 1/2\alpha E^2$) が強くなる一方、同時に LSP 光捕捉を妨げる副次的効果も働き始める事を示唆している。例えば光照射により LSP が励起されると同時に、金ナノ構造近傍が局所的に発熱し、温度勾配が形成される。この温度勾配により粒子に Soret 効果が働き（熱泳動）、斥力として作用している効果が考えられる。そこで蛍光相関法を用いて金基板上の局所温度を定量的に見積もった。熱勾配力の計算結果を含め、LSP 光捕捉挙動の特徴と捕捉機構を検討した結果を報告する。

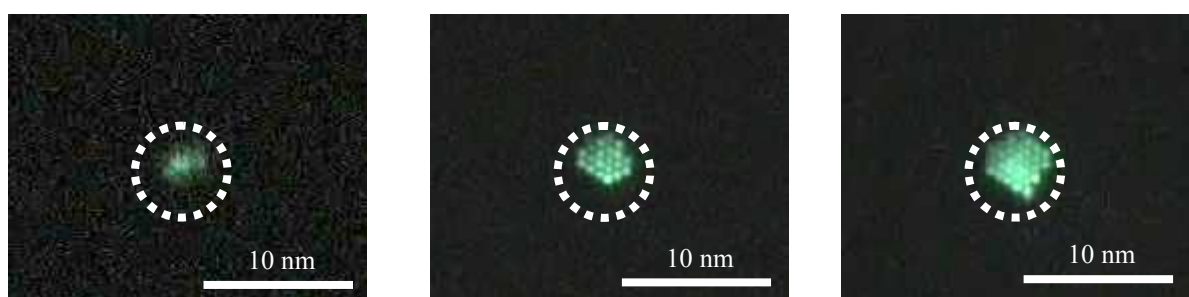


Figure. 2 Trapping behavior of 500 nm polymer nanobeads. Time after switching on of LSP excitation is given in the image. White circle is the laser irradiated area.

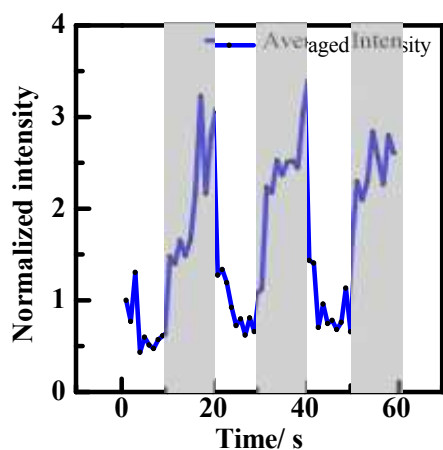


Figure. 3 Temporal profile of the averaged fluorescence intensity of polymer nanobeads modulated by repeated on and off plasmonic excitation (near-infrared laser intensity is 2 kW/cm^2)

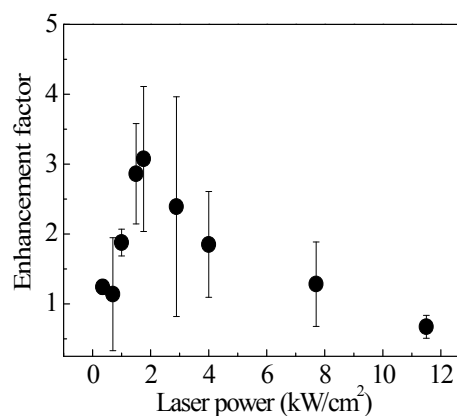


Figure. 4 Enhancement factor ($= I_{ON} / I_{OFF}$, where I_{ON} and I_{OFF} are the fluorescence intensity of polymer nanobeads with and without LSP excitation, respectively) as a function of excitation intensity.

【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。

【参考文献】[1] Y. Tsuboi, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009), 12623 [2] Y. Zhang, et al, *Nature Photon.*, 2 (2008), 365 [3] Y. Tsuboi, et al, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010), 2327