

局在プラズモン増強輻射力を利用した高分子系ナノ粒子の光補足：励起モード依存性

(北大院理¹・北大院総合化学²・東工大院生命理工³・阪府大院工⁴・JST さきがけ⁵)
 坪井泰之^{1,5}・東海林竜也¹・利光麻里子²・斉藤洵紀²・喜多村 昇¹・長澤文嘉²・村越 敬¹・
 松村有里子³・石原 一⁴

Plasmon-based Optical Trapping of Polymer Nanoparticles: Excitation Mode Dependences
 (Hokkaido Univ.¹, Tokyo Inst. Tech.², Osaka Prefec. Univ.³, JST-PRESTO⁴)

Yasuyuki Tsuboi^{1,4}, Tatsuya Shoji¹, Mariko Toshimitsu¹, Junki Saito¹, Noboru Kitamura¹,
 Fumika Nagasawa¹, Kei Murakoshi¹, Yuriko Matsumura², Hajime Ishihara³

【はじめに】 貴金属ナノギャップを有するプラズモニック光アンテナは、その著しい光電場増強能に基づき 光化学反応を促進させる活性サイトとして機能する。同時に、そのような増強光電場が発生する増強輻射力より、マイクロなナノ粒子がナノギャップ近傍に捕捉されることは理論的に予見されてきた(= 図1)。このような効果を駆使すれば、貴金属ナノギャップは光子を捕集すると同時に、対象化学種(分子やナノ粒子)をも捕捉できることになり、両者をナノ空間で効率よく結合させる全く新しい反応場を構築できるかもしれない。このような光反応系の構築を目指し、私たちはプラズモニック光ピンセットの研究を展開している[1-5]。今回、(1) 光熱効果と増強輻射圧の拮抗によって特異なマイクロパターンが観測されること、(2) CW 光励起とフェムト秒パルス光励起により、微粒子の捕捉挙動が特異的に変化することなどに関し、いくつか知見を得たので報告する。

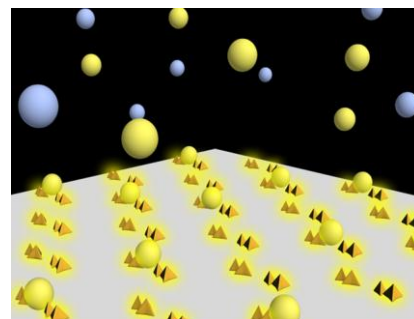


図1. 光ナノアンテナによる微粒子光捕捉の概念図

【実験】 金ナノダイマー整列基板をプラズモン発生場にし、ナノ粒子を分散させた試料水溶液に接触させた。共焦点型分光顕微鏡を用い、発光励起用の可視レーザー光(375 nmもしくは488 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のCWレーザー光、もしくは)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。

【結果と考察】 (1) マイクロパターン形成： 昨年の本討論会において、CW レーザー光によるナノ粒子の光捕捉時には、特徴的なリングパターンがしばしば観測されることを報告した。プラズモン励起条件を制御することにより、図2に示すような多重マイクロリングパターンの形成も可能となった。このようなリングは、(i)

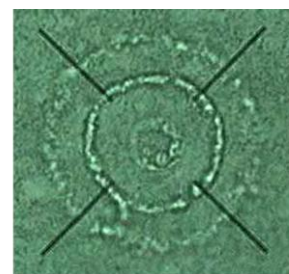


図2. ポリマーマイクロゲルの光捕捉における多重リングパターンの出現

プラズモン増強輻射圧（引力）、(ii) 熱泳動力（Soret 効果、斥力）、そして(iii) 熱対流の三つの力のバランスによって生じると考えられる（2011 年度本討論会 1D12）。より定量的には、直径 10 ~ 50 nm 程度のポリマーマイクロゲル微粒子の場合、プラズモン輻射圧の引力も熱泳動力の斥力も、ともに 1~10 フェムトニュートン程度の大きさになることがわかった。今回の系では、電場強度 (E^2) の増強因子は 10^4 程度であり、温度勾配は $0.5 \text{ K}/\mu\text{m}$ 程度 ($1 \text{ kW}/\text{cm}^2$ の励起光強度) と見積もられた。このような場合では両者は拮抗しうる力であり、その結果図のようなマイクロパターンが形成されたと考えられる。このように、プラズモン励起時における熱効果（温度上昇 $\Delta T \sim 5 \text{ K}$ @ $1 \text{ kW}/\text{cm}^2$ ）も、電場増強効果と同様に、無視できない効果を及ぼすことが重要である。

(2) 励起モード依存性: (1)で述べたような光熱効果は、たいいていの場合には斥力として働き、光捕捉を阻害する。プラズモンの励起レーザー光を CW レーザーから同程度の波長と平均出力 (μW) を有するフェムト秒レーザー（パルス幅 120 fs、繰り返し 80 MHz）に置き換えたところ、光捕捉挙動に顕著な違いが観測された。例えば、①光捕捉に最適な励起光強度が変化する、②リングパターンは全く観測されず、プラズモン励起領域にのみナノ粒子は捕捉される、などである。DNA の光捕捉では、CW 励起と fs パルス励起との間で、最も顕著な違いが観測された（本討論会 2P074）。

これらの挙動は光熱効果の抑制を強く示唆している。詳細は解析中であるが、フェムト秒レーザーの場合、パルス間隔における熱のリリースや、高い先尖出力に起因する吸収飽和などが寄与として考えられる。フェムト秒レーザーの利用はプラズモン励起における光熱効果の回避の有力な手段になるかもしれない。

また、異なる励起モード依存性の検討として、励起光がプラズモンと捕捉ナノ粒子の両方を共鳴励起する共鳴プラズモン光捕捉の検討も詳細に行っているところである。

【むすび】 プラズモン増強光捕捉を用いれば、微弱な光で小さなナノ粒子を、ナノ空間において操ったり固定することができる。実験的研究は未だ緒についたばかりであるが、「次世代の光ピンセット技術」として、化学、バイオ、などにその活躍の場を広げていくことは確実である。帆本研究で明らかとなったように、貴金属ナノ構造に共鳴光を照射すれば、プラズモンによる電場増強が起こるだけでなく、温度上昇による効果も大きく働き、現象の理解は単純ではない。捕捉の最適化には、定量的な力の評価が不可欠であり、実験と理論の両面から検討を進めている。

【謝辞】 蛍光相関分光法による局所温度の評価でお世話になりました、大阪大学基礎工学研究科の山内宏昭博士、伊都将司先生、宮坂 博先生に心より御礼申し上げます。

【文献】

- [1] Tsuboi, Y.; Shoji, T.; Kitamura, N.; Takase, M.; Murakoshi, K.; Mizumoto, Y.; Ishihara, H. *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2327-2333.
- [2] Toshimitsu, M. et al. & Tsuboi, Y. *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 14610-14618.
- [3] Shoji, T et al., & Tsuboi, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012), in press.
- [4] Shoji, T et al., & Tsuboi, Y. *J. Phys. Chem. C*, submitted.
- [5] Shoji, T et al., & Tsuboi, Y. *JACS*, submitted.