

1C03

貴金属ナノ構造の局在プラズモンを利用したソフトマター微粒子の光マニピュレーション

(北大院理¹, JST・さきがけ²) 東海林竜也¹, 斉藤洵紀¹, 喜多村 昇¹, 長澤文嘉¹, 村越 敬¹,

○坪井 泰之^{1, 2}

Plasmonic Optical Tweezer for Manipulation of Soft Matters

(Hokkaido Univ. & JST, PRESTO) Tatsuya Shoji, Junki Saito, Noboru Kitamura,

Fumika Nagasawa, Kei Murakoshi, and ○Yasuyuki Tsuboi

【はじめに】 金属内の自由電子の共同的なプラズマ振動をプラズモンと呼ぶ。微細な構造を有する金属表面や、極めて小さい金属微粒子に共鳴励起光を照射すると (Localized Surface Plasmon, LSP 共鳴), 貴金属表面には入射光が増強した電場が局在化する(電場増強効果)。特に、ナノギャップ構造 (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輻射力も増強し、ナノ粒子をナノギャップ近傍に効率よく捕捉できることがある (図1にその概念図を示した)。このようプラズモニック光ピンセットは、従来の集光レーザービームを用いた光ピンセットに比べ、

①安定な捕捉に必要な光強度がおよそ一万分の一程度で済む、

②捕捉の空間分解能が回折限界よりもはるかに小さいナノギャップのサイズにまで小さくすることができる、

などの大きな利点を有する。しかし、その実験的研究は 2008 年に報告されて以来、まだ極めて少ない。プラズモン光ピンセットの確立に向け、学術的に理解されなければならないことも、技術的に乗り越えなければならないことも多いが、魅力ある若い研究テーマであると考えている。特に私たちは“化学”の立場からこの現象に興味を持ち、分子系への応用を念頭に置いており、本講演でソフトマター微粒子の研究結果を報告する。

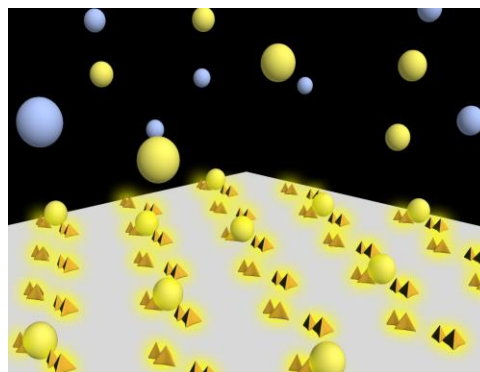


図1. 光ナノアンテナによる微粒子光捕捉の概念図

【私たちの取り組み】 我々は、ポリマーナノ粒子のようなマイクロな“剛体球”微粒子のみならず、ポリマーゲルや直鎖ポリマーなどの、“ソフト”な微粒子を対象に、そのプラズモン光捕捉を実現し、その挙動と機構を分光的手法と理論計算 (大阪府立大・石原 一 先生グループと共同研究) により解析する研究を進めている。現在まで、以下のようなことが明らかにしている。

- (1) 金ナノピラミッドダイマー構造 (図1) により、直径 100nm 以下の半導体ナノ結晶⁽¹⁾ や直径 50~500 nm のポリスチレンナノ粒子を捕捉でき⁽²⁾、捕捉の光強度には最適値が存在する。
- (2) プラズモンを励起すると、輻射圧 (引力) が増強するのみならず、局所的な温度上昇と温度勾配による熱泳動力 (斥力) や熱対流も発生し、この三つの力が競争する。
- (3) このような複数の力の効果のためか、ソフトなゲル微粒やポリマー鎖をプラズモン捕捉すると、散逸構造のようなマイクロパターンが現れることがある⁽³⁾。

- (4) 励起光がプラズモンのみならず、ナノ粒子をも共鳴電子励起するような共鳴条件下では、輻射圧のさらなる増大が観測され、光捕捉が促進される⁽⁴⁾。
- (5) プラズモン励起光が連続光の場合とパルス光の場合では、時に捕捉挙動に大きな差が現れる。例えば、DNA を捕捉対象物にした場合、連続光励起では DNA が捕捉後にナノ構造に固定され、マイクロパターンを形成するが、フェムト秒パルス光励起の場合はキャッチ&リリース型の光捕捉ができる⁽⁵⁾。

以上、いずれも単純な現象ではなく、注意深い考察が必要であり、現在解析中である。例えば定量的な解析の一例を示すと、(i) 直径数 10 nm のソフトマター粒子にはピコニュートン以下の増強輻射力による引力が働く一方、(ii) 同程度の大きさの斥力（熱泳動力）も働くことがわかった。プラズモン励起における金属表面近傍の上昇温度を定量的に決定することは重要であるが、我々は蛍光相関分光法により上昇温度を金表面からの距離の関数として測定し、金表面での上昇温度を $\Delta T \sim 7 \text{ K}$ （励起光強度 1 kW/cm^2 ）と決定できた。このようなマイクロ空間での局所的な温度上昇は、 $0.5 \text{ K}/\mu\text{m}$ もの巨大な温度勾配を金ナノ構造表面に作り出す⁽⁶⁾。この巨大な温度勾配が熱泳動力を駆動する。

我々は分子系の捕捉が大きな目標であるが、輻射圧は捕捉粒子の分極率に比例するので、体積の小さな粒子ほど分極率も小さくなり輻射力も小さくなってしまう。輻射力を大きくするためにはプラズモン励起光強度を高くすると、同時に熱泳動に斥力も大きくなるジレンマがある。よって、これを打破するためには、何らかの工夫が必要である。講演では、フェムト秒光パルスの導入や共鳴励起が一つの解になることを示す。

共鳴励起とは、金属ナノ構造のプラズモンと、捕捉対象微粒子の電子遷移の共鳴を同時に「複合励起」すれば、著しい輻射圧の増強が起こり、効率の良い光捕捉が可能となる。このような共鳴励起の効果を利用すれば、選択的な光捕捉やナノ空間での分離分別も可能になるかもしれない。未だ機構の詳細は十分理解されたとは言い難くその全容の解明も大切なテーマである。このような複合励起をも駆使し、分子マニピュレーションを目指していきたい。

【謝辞】 蛍光相関分光法でお世話になった大阪大学基礎工学部の伊都将司先生、宮坂 博先生に厚く御礼申し上げます。

- 【文献】 (1) Y. Tsuboi et al. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, 1, 2327-2333.
(2) T. Shoji et al. & Y. Tsuboi, *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 2500–2506.
(3) M. Toshimitsu et al. & Y. Tsuboi, *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 14610–14618.
(4) T. Shoji et al. and Y. Tsuboi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2012, 51, 092001.
(5) T. Shoji et al. & Y. Tsuboi, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 6643–6648.
(6) H. Yamauchi, Y. Tsuboi et al. and S. Ito: *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 8288.