

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：24402

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25888001

研究課題名(和文) 光輻射圧でナノ粒子を選別・捕集・分析する：プラズモン光クロマトグラフィーの確立

研究課題名(英文) Development of plasmonic optical chromatography of nanoparticles with gold nanohole arrays

研究代表者

東海林 竜也 (Shoji, Tatsuya)

大阪市立大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：90701699

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：共鳴光を照射したプラズモニックナノ構造体に発生する増強輻射圧を用いると、従来法である光ピンセット法よりも効率的に光捕捉できる。このプラズモン光ピンセットを昇華すべく、不揃いな構造やサイズを有する多様なナノ粒子の混合溶液から特定のナノ粒子を選別・捕集し、分光学的手法を用いて分析する新規な手法「プラズモン光クロマトグラフィー」の確立を目的とし研究を遂行した。  
その結果、金ナノホールアレイを用いることにより貴金属ナノ粒子やポリスチレンナノ粒子の光捕捉に成功した。さらに、顕微散乱スペクトルから捕捉した貴金属ナノ粒子の同定・選択的光捕捉の可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：Localized surface plasmon resonances are excited at surfaces of noble metallic nanostructures by resonant light, resulting in enhanced electromagnetic field of incident light at the surfaces. Plasmonic optical trapping is one of the recent hot topics in the field of plasmonics, since the enhanced electromagnetic field exerts strong radiation force on nanoparticles near the plasmonic nanostructures in comparison with the conventional optical tweezers. The plasmonic optical trapping is potentially applicable to selective trapping and sorting of nanoparticles with different size and shapes. Plasmonic optical trappings of polystyrene nanoparticles and noble metallic nanoparticles were demonstrated with gold nanohole arrays. These trapping behaviors opened new channel to selective optical trapping and sorting.

研究分野：物理化学

キーワード：輻射圧 顕微散乱分光法 プラズモン 光ピンセット レーザー 金ナノホールアレイ ナノ粒子

## 1. 研究開始当初の背景

申請者らは、2010年に共鳴光を照射したプラズモニックナノ構造体に発生する増強輻射圧により、溶液中に分散する半導体ナノ粒子の光捕捉に成功した。そして、本手法は以下の利点を備えていることを突き止めた。

(1) 輻射圧はナノ粒子の分極率とナノ構造体の増強電場に比例するため、ナノ構造体を最適化することで特定のナノ粒子を選択的に捕捉できる(粒子選別)。(2) さらに、プラズモンと微粒子の電子遷移を同時に光励起すると輻射圧はより一層増強されるため(共鳴効果)粒子選別に好適となる。(3) 従来の集光ビーム型光ピンセットの千分の1以下の弱い光強度で粒子を捕捉できる。そのため、(4) 多数のナノ構造体を同時に光励起し、多数のナノ粒子を一度に捕捉できる(粒子捕集)。(5) 比較的複雑な光学系を必要としないため、従来のプラズモニクスと組み合わせた新規な手法を開発できる可能性がある。

## 2. 研究の目的

このような研究背景のもと、申請者らはプラズモン光ピンセットを昇華すべく、不揃いな構造やサイズを有する多様なナノ粒子の混合溶液から特定のナノ粒子を選別・捕集し、分光学的手法を用いて分析する新規な手法「プラズモン光クロマトグラフィー」の確立を目的とし本研究計画を立案した。

## 3. 研究の方法

本研究は、特定のナノ粒子を選別・捕集し、分光学的手法により分析するプラズモン光クロマトグラフィーの確立を目指す。研究期間内に以下の項目について実施した。

(1) ナノ構造体の設計指針の確立と作製：プラズモン光ピンセットに適したプラズモニックナノ構造体を、電磁場解析法の一つである有限差分時間領域法を駆使して設計する。その後、ドライエッチング法や電子線リソグラフィ法などにより作製し、その光物性を実験的に評価する。

(2) プラズモン光ピンセットを用いたナノ粒子の選択的捕捉：作製した金ナノホールアレイを用いて、混合溶液中のナノ粒子の選択的な光捕捉を実証する。

(3) プラズモン光クロマトグラフィーの実現：以上の結果をナノ構造体の設計方針に随時フィードバックし、プラズモン光クロマトグラフィーを実現するナノ構造体を開発する。

## 4. 研究成果

プラズモン光クロマトグラフィーの実現に向けて、本研究ではプラズモニックナノ構

造体として、金ナノホールアレイを使用した。貴金属ナノホールアレイは、ホール径や膜厚、ホール間隔によってその分光特性が変化する。そこで、近赤外領域に吸収帯を有するナノホールアレイを時間領域差分法(FDTD法)により設計した。その後、ドライエッチング法により、ナノスケールの細孔が規則配列した金ナノホールアレイを作製した。主な捕捉対象として、色素担持ポリスチレンナノ粒子・貴金属ナノ粒子を用いた。局在表面プラズモンの励起光源として、可視レーザーを使用し、レーザー光源を同軸で倒立型顕微分光装置に導入した。この光学系を用いることで、複数のナノホールを一度に励起し光捕捉できる。捕捉過程は、顕微鏡観察および顕微分光法により追跡した。

### (成果1) ポリスチレンナノ粒子の光捕捉

ホールのエッジ部分にコニカルウェルが形成されたナノ構造体を使用した。このような金ナノホールアレイを用いて、直径500nmのポリスチレンナノ粒子の光捕捉挙動を蛍光観察により追跡した結果、光捕捉された微粒子の運動は、ナノホール上に制御されていると考えられる。さらに、直径100nmのポリスチレンナノ粒子の光捕捉にも成功し、金ナノホールアレイを用いた顕微蛍光分光法による捕捉挙動の追跡法を確立した。

これらナノ粒子に作用する輻射圧を計算するため、有限要素法を用いた電磁場解析ソフトウェアを導入した。

### (成果2) 貴金属ナノ粒子の光捕捉

貴金属ナノ粒子の捕捉挙動を明らかにするために、新たに顕微散乱分光法を導入した。金ナノホールアレイは、そのホール直径およびホール間隔幅、さらにホール近傍の誘電率変化によって光物性を大きく変化させる。したがって、金や銀などの貴金属ナノ粒子の光捕捉することができれば、光捕捉に伴う誘電率変化に応じた顕微散乱スペクトル変化が観測されると期待される。

実際に、直径15、30nmの金ナノ粒子の光捕捉を試みると、捕捉に伴い顕微散乱スペクトルに変化が生じた。このスペクトル変化はホール直径や間隔幅によっても変化するため、特定のナノ粒子を捕捉したときの選択光捕捉を追跡するために有用な手法になるものと期待できる。

以上から、プラズモニック光クロマトグラフィーへの萌芽的な成果を得た申請者らは、分離・選別手法が渴望されている分野、例えばDNAの分離などにも取り組んでいる。これらの実験手法を更に発展させることで、プラズモンの増強輻射圧を利用したナノ粒子や生物高分子の光捕捉・選別・捕集を実現できるものと期待できる。

## 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. "Plasmonic optical trapping of soft nanomaterials such as polymer chains and DNA: micro-patterning formation", **Tatsuya Shoji** and Yasuyuki Tsuboi, Opt. Rev., Vol. 22 (2015), pp. 137-142, 査読有.
2. "A method for an approximate determination of a polymer-rich-domain concentration in phase-separated poly(N-isopropylacrylamide) aqueous solution by means of confocal Raman microspectroscopy combined with optical tweezers.", **Tatsuya Shoji**, Riku Nohara, Noboru Kitamura and Yasuyuki Tsuboi, Anal. Chim. Acta, Vol. 854 (2015), pp. 118-121, 査読有.
3. "Plasmonic Optical Tweezers toward Molecular Manipulation: Tailoring Plasmonic Nanostructure, Light Source, and Resonant Trapping", **Shoji, Tatsuya**, Tsuboi, Yasuyuki, J. Phys. Chem. Lett., Vol. 5 (2014), pp. 2957-2967, 査読有.
4. "プラズモン光ピンセットを用いた DNA のマイクロパターンニング", **東海林 竜也**, 坪井 泰之, プラズモニク化学研究会ウェブニュースレター, No. 7, 2-2, (2014)
5. "電子の漣で駆動するプラズモン光ピンセット: その特徴と可能性", **東海林 竜也**, 坪井 泰之, 分光研究, Vol. 63, 195-205, (2014).
6. "プラズモン増強輻射圧と非平衡によるソフトマター微粒子の捕捉", **東海林 竜也**, 坪井 泰之, レーザー研究, Vol. 42, pp. 766-769, (2014).
7. "温度勾配によるナノ粒子捕捉・操作法", **東海林 竜也**, ぶんせき, Vol. 476, pp. 432-432, (2014).
8. "光で分子を捕まえられるか?", **東海林 竜也**, 坪井 泰之, 月刊化学, Vol. 69, (2014), pp. 64-65.
9. "局在表面プラズモンを用いたナノ粒子・高分子の光捕捉", **東海林 竜也**, 坪井 泰之, レーザー研究, Vol. 41, No. 5 (2013), pp. 361-365.

[学会発表](計 27 件)

1. "Plasmon-enhanced optical trapping of hard and soft nanomaterials.", **Tatsuya Shoji**, International workshop on the fabrication and application of microstructured optical devices (Feb. 27 - 28, 2014), 慶応義塾大学日吉キャンパス (神奈川県横浜市).
2. "Optical trapping of nanoparticles based on plasmonic nanohole arrays.", **Tatsuya Shoji**, Yasuyuki Tsuboi, 9th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications (ICPEPA-9) (Sep. 29 - Oct. 3,

2014), くにびきメッセ (島根県松江市).

3. "High-sensitive fluorescence detection based on a micro-assembly of polymer chains formed by plasmon-based optical trapping." Daiki Sugo, **Tatsuya Shoji**, Yasuyuki Tsuboi, 9th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications (ICPEPA-9) (Sep. 29 - Oct. 3, 2014), くにびきメッセ (島根県松江市).
4. "Plasmon-based optical trapping of soft nano-materials: characteristic pattern formation based on radiation force and temperature gradient" (**The OMC Award**), **Tatsuya Shoji**, Yasuyuki Tsuboi, 1st Optical Manipulation Conference (Apr. 22 - 25, 2014), パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市).
5. "Plasmon-based Optical Trappings of Polymer Chains and DNA." **Tatsuya Shoji**, Yasuyuki Tsuboi, The 10th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience - 2014 (Jun. 21 - 23), Seoul, Korea.
6. Laser Processing of Nano-porous Films Based on Plasmonic Excitation of Au Nanoparticles in the Films, Keita Muraoka, **Tatsuya Shoji**, Kazushi Yamada, Noboru Kitamura, and Yasuyuki Tsuboi, The 10th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR 2013), (Jun. 30 - Jul. 5, 2013), 京都国際会館 (京都府京都市).
7. Mechanistic Study on Plasmon-based Optical Trapping of Hard and Soft Nanoparticles, **Tatsuya Shoji** and Yasuyuki Tsuboi, The 10th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR 2013), (Jun. 30 - Jul. 5), 2013, 京都国際会館 (京都府京都市).
8. Reversible Formation and Manipulation of 2D-Closely-packed-assembly of Fluorescent Microspheres on Plasmonic Nanostructure, **Tatsuya Shoji** and Yasuyuki Tsuboi, International Conference on Photochemistry 2013 (Jul. 21 - 25, 2013, Leuven, Belgium)
9. "Surface-Plasmon-Based Optical Trapping of Hard Nanoparticle", **Tatsuya Shoji** and Yasuyuki Tsuboi, SPIE 2013 Optics + Photonics, (Aug 25-29, 2013, San Diego, USA)
10. 温度応答性高分子水溶液の相分離ダイナミクス of 立体規則性依存性, 多田 貴則・勝本 之晶・平野 朋広・右手 浩一・**東海林 竜也**・喜多村 昇・坪井 泰之, 第 63 回 高分子討論会 (2014 年 9 月 26 日; 会期 9 月 24-26 日) 長崎大学文教キャンパス (長崎県長崎市).
11. 「応用物理学会論文奨励賞受賞記念講演」"Plasmon-Based Optical Trapping of Polymer Nano-Spheres as Explored by Confocal Fluorescence Microspectroscopy:

- A Possible Mechanism of a Resonant Excitation Effect." **東海林 竜也**, 第 75 回 応用物理学会秋季学術講演会 (2014 年 9 月 19 日; 会期 9 月 17-20 日) 北海道大学札幌キャンパス (北海道札幌市).
12. プラズモン増強輻射圧と非平衡場を利用した DNA マイクロパターンング, 斎藤 洵紀・**東海林 竜也**・喜多村 昇・長澤 文嘉・村越 敬・坪井 泰之, 2014 年 光化学討論会 (2014 年 10 月 13 日; 会期 10 月 11-13 日) 於 北海道大学札幌キャンパス (北海道札幌市).
  13. 金ナノホールアレイのプラズモン増強輻射圧を用いたナノ粒子の光捕捉, **東海林 竜也**・坪井 泰之, 2014 年 光化学討論会 (2014 年 10 月 13 日; 会期 10 月 11-13 日) 於 北海道大学札幌キャンパス (北海道札幌市).
  14. プラズモン光捕捉した高分子集合体への抽出に基づく高感度蛍光分析, 須郷 大毅・**東海林 竜也**・喜多村 昇・長澤 文嘉・村越 敬・坪井 泰之, 2014 年 光化学討論会 (2014 年 10 月 12 日; 会期 10 月 11-13 日) 於 北海道大学札幌キャンパス (北海道札幌市).
  15. 光ピンセット顕微ラマン分光法を用いた温度応答性高分子リッチドメイン中の含水率の決定, **東海林 竜也**・野原 陸・喜多村 昇・坪井 泰之, 2014 年 光化学討論会 2P011 (2014 年 10 月 12 日; 会期 10 月 11-13 日) 於 北海道大学札幌キャンパス (北海道札幌市).
  16. 濃度によって顕著に変化するシンジオタクチック-リッチ PNIPAM 水溶液の相分離ダイナミクス, 多田 貴則・平野 朋広・右手 浩一・**東海林 竜也**・喜多村 昇・坪井 泰之, 第 63 回 高分子討論会 (2014 年 9 月 26 日; 会期 9 月 24-26 日) 於 長崎大学文教キャンパス (長崎県長崎市).
  17. 顕微ラマン分光法による光捕捉した温度応答性高分子リッチドメイン中の含水率の決定, **東海林 竜也**・野原 陸・喜多村 昇・坪井 泰之, 第 63 回 高分子討論会 (2014 年 9 月 25 日; 会期 9 月 24-26 日) 於 長崎大学文教キャンパス (長崎県長崎市).
  18. プラズモン光ピンセットで形成した高分子集合体への分配抽出を利用した有機分子の高感度検出法の提案, 須郷 大毅・**東海林 竜也**・喜多村 昇・長澤 文嘉・坪井 泰之・村越 敬, 日本化学会第 94 春季年会(2014) (2014 年 3 月 29 日; 会期 3 月 27-30 日) 於 名古屋大学東山キャンパス (愛知県名古屋市).
  19. プラズモンニックナノホールアレイによるナノ粒子の光捕捉とその蛍光観察, **東海林 竜也**・坪井 泰之, 日本化学会第 94 春季年会(2014) (2014 年 3 月 29 日; 会期 3 月 27-30 日) 於 名古屋大学東山キャンパス (愛知県名古屋市).
  20. 局在プラズモンを用いた蛍光標識高分子の光捕捉とパターン形成(2), 坪井泰之・利光麻里子・**東海林竜也**・松村有里子・喜多村昇, 第 93 日本化学会春季年会, 2013 年 3 月 22 日, 於 立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県草津市).
  21. 金ナノ構造の局在プラズモン増強輻射圧を利用した DNA 光捕捉とその蛍光追跡, 齊藤洵紀・**東海林竜也**・喜多村 昇・長澤文嘉・村越敬・坪井泰之, 第 93 日本化学会春季年会, 2013 年 3 月 22 日, 於 立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県草津市).
  22. 温度応答性高分子を用いた水溶液中における有機化合物の高感度分析法, 須郷大毅・利光麻里子・**東海林竜也**・喜多村昇・長澤文嘉・村越敬・坪井泰之, 第 93 日本化学会春季年会, 2013 年 3 月 22 日 於 立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県草津市).
  23. 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, **東海林 竜也**, 齊藤 洵紀, 喜多村 昇, 長澤 文嘉, 村越 敬, 坪井 泰之, 第 7 回分子科学討論会 (2013 年 9 月 24 日~27 日 於 京都テルサ)
  24. フェムト秒プラズモン光ピンセット: 高分子系の補足と蛍光分光, 坪井 泰之・**東海林竜也**・齊藤 洵紀・喜多村昇・長澤 文嘉・村越 敬・石原 一・松村 有里子, 2013 年光化学討論会 (2013 年 9 月 11~13 日 於 愛媛大学 城北地区 (愛媛県松山市))
  25. 金ナノ構造上の DNA のプラズモン光捕捉; DNA サイズ依存性の検討, 齊藤 洵紀・**東海林 竜也**・喜多村 昇・長澤 文嘉・村越 敬・坪井 泰之, 2013 年光化学討論会 (2013 年 9 月 11~13 日 於 愛媛大学 城北地区 (愛媛県松山市))
  26. 金ナノホールアレイを用いたナノ粒子のプラズモン光捕捉, **東海林 竜也**・喜多村 昇・坪井 泰之, 2013 年光化学討論会 (2013 年 9 月 11~13 日 於 愛媛大学 城北地区 (愛媛県松山市))
  27. 光による金ナノ構造上での高分子凝集体の形成と有機物の高感度分析への展開, 須郷 大毅・**東海林 竜也**・多田 貴則・喜多村 昇・長澤 文嘉・村越 敬・坪井 泰之, 2013 年光化学討論会 (2013 年 9 月 11~13 日 於 愛媛大学 城北地区 (愛媛県松山市))
6. 研究組織  
 (1)研究代表者  
 東海林 竜也 (SHOJI, Tatsuya)  
 大阪市立大学・大学院理学研究科・講師  
 研究者番号: 90701699