

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288011

研究課題名(和文)光共鳴マニピュレーションの探索

研究課題名(英文) Exploring Resonant Optical Manipulation

研究代表者

坪井 泰之 (TSUBOI, Yasuyuki)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：00283698

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,800,000円

研究成果の概要(和文)：光の輻射圧を利用して微小物体を捕捉し、操る方法論を光マニピュレーション(光ピンセット)と呼ぶ。これを「分子」を操ることのできる「物理化学的」な方法論に昇華するために、輻射圧を増強する新たな原理として、「光共鳴マニピュレーション法」を提案した。光の周波数における分極率の増大を狙い、(1)色素会合体の選択的捕捉、(2)フェムト秒レーザー光捕捉法の開発、(3)ブロードバンド光ピンセット法の発見、(4)分子系光捕捉の分析化学的应用、に関して成果を得た。光の波長よりも小さなナノ粒子や分子系の光マニピュレーション方法や選択的マニピュレーションの開発に対する重要な成果と考えている。

研究成果の概要(英文)：In this project, we explored a new optical manipulation. That is, resonant optical trapping where laser light electronically excites a trapping particle. In this resonant excitation condition, electronic polarizability should be much increased and thus optical force enhancement. Based on this concept, we conducted several studies. A representative one is semi-selective optical trapping: we explored plasmonic optical trapping (POT) of nanometer-sized organic crystals, carbocyanine dye aggregates (JC-1). JC-1 dye forms both J- and H- aggregates in aqueous solution. Repeating on-and-off plasmonic excitation resulted in POT of JC-1 aggregates in a trap-and-release mode. Furthermore, interestingly, we found that the J-aggregates were preferentially trapped than H-aggregates. It possibly indicates semi-selective optical trapping of nanoparticles on the basis of molecular alignments.

研究分野：マイクロ分析化学、ナノ光学、光マニピュレーション、光化学、レーザー化学、励起状態動力学

キーワード：光ピンセット 光トラッピング 輻射圧 放射圧 共焦点顕微鏡

### 1. 研究開始当初の背景

光の波長よりもはるかに小さい生体高分子や分子を、熱ゆらぎに打ち克って光によって安定に捕捉することは容易ではない。何故なら、輻射圧  $F$  の大きさは捕捉物体 (ナノ粒子や分子) の分極率に比例し、その分極率は物体の体積 ( $r^3$ ) に比例する。つまり、捕捉物体が小さくなればなるほど、輻射圧は著しく小さくなってしまふ ( $F \propto r^3$ )。従って、例えば直径 100 nm 以下の微粒子や、望ましくは 10 nm 以下の分子系を安定に光捕捉するためには、集光レーザービームの光強度を著しく強くする必要があり、具体的には連続光照射でサブ  $\text{GW}/\text{cm}^2$  (数  $10 \text{ MW}/\text{cm}^2$  以上) もの集光強度が要求される。これは現実的でないばかりか、もし集光できても微小物体は光学的・熱的な損傷により破壊されてしまい、捕捉には遠い現象となってしまふであろう。

つまり、光ピンセットによってこのような小さな分子系の安定な光捕捉を実現するには、輻射圧を著しく増強させる全く新しい物理化学的原理の導入を図らなければならない。そのような新原理の有力な候補が、本申請課題の骨子となる、「光共鳴効果」と「プラズモン増強輻射圧」なのである。

### 2. 研究の目的

光の輻射圧を利用して微小物体を捕捉し、操る方法論を光マニピュレーション (光ピンセット) と呼ぶ。これを「分子」を操ることのできる「物理化学的」な方法論に昇華するために、輻射圧を増強する新たな原理として、本申請課題では「光共鳴マニピュレーション法」を提案する。輻射圧を生み出す光が、捕捉対象物 (ナノ粒子~分子系) の電子遷移を同時に共鳴励起する時、その分極が起きるため、輻射圧 (双極子勾配力) が著しく増強されると予想される。この原理を実証し、分子系の光マニピュレーションを実現するのが本研究の大きな目的である。これに、プラズモン増強電場や光ビームデザイン (フェムト秒光パルスの導入) を併用し、光の波長よりも小さなナノ粒子や分子系の光マニピュレーション方法や選択的マニピュレーションの確立とその機構の解明を目指す。

### 3. 研究の方法

光捕捉 + 顕微分光計測システムの構築と立ち上げを行う。実験の基本となる定常分光計測装置も適宜購入し、研究環境の整備に努める。集光レーザービーム型の光共鳴効果の検証からスタートする。

ドライエッチングにより様々な金属ナノ構造を作製し、光共鳴プラズモン捕捉実験を行い、最適化条件を探る。有限要素法解析による光電場計算も行い、輻射圧の定量的な解析も進める。

最適されたナノ構造と光波長・ビーム条件を駆使し、選択的な光マニピュレーション実験にチャレンジする。二色捕捉法やフェムト秒光パルス法など、我々独自の方法をどんどん投入し、分子捕捉を実現する。その挙動の

単一分子蛍光観察も行う。

### 4. 研究成果

光の輻射圧を利用して微小物体を捕捉し、操る方法論を光マニピュレーション (光ピンセット) と呼ぶ。これを「分子」を操ることのできる「物理化学的」な方法論に昇華するために、輻射圧を増強する新たな原理として、「光共鳴マニピュレーション法」を提案した。光の周波数における分極率の増大を狙い、(1)色素会合体の選択的捕捉、(2)フェムト秒レーザー光捕捉法の開発、(3)ブロードバンド光ピンセット法の発見、(4)分子系光捕捉の分析化学的应用、に関して成果を得た。光の波長よりも小さなナノ粒子や分子系の光マニピュレーション方法や選択的マニピュレーションの発展に対する重要な成果と考えている。また、ナノ構造を付与した半導体には、プラズモンが発生しないにもかかわらず、特徴的なナノ光学効果により輻射圧が増強することを発見した。これにより、全く新しい光ピンセットを開発することが出来た。この新型光ピンセットは光の波長を選ばないので、共鳴光ピンセットへの展開が非常に容易であり、新たな展開が期待できる。

### 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 18 件)

Tatsuya Shoji, Daiki Sugo, Fumika Nagasawa, Kei Murakoshi, Noboru Kitamura, Yasuyuki Tsuboi

"Highly Sensitive Detection of Organic Molecules on the Basis of a Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microassembly Formed by Plasmonic Optical Trapping"

Anal. Chem., Vol. 89 (2017), 532-537.  
DOI: 10.1021/acs.analchem.6b04024

査読有り

東海林 竜也, 坪井 泰之

"プラズモン光ピンセットによるソフトマターの捕捉"

応用物理, Vol. 86 (1), p.45-49, (2017)  
査読有り

Mitsuhiro Matsumoto, Ryo Wakabayashi, Takanori Tada, Taka-Aki Asoh, Tatsuya Shoji, Noboru Kitamura, Yasuyuki Tsuboi

"Rapid Phase Separation in Aqueous Solution of Temperature-Sensitive Poly(*N,N*-diethylacrylamide)"

Macromol. Chem. Phys., Vol. 217 (2016), 2576-2583.

DOI: 10.1002/macp.201600239

査読有り

Takanori Tada, Tomohiro Hirano, Koichi Ute, Yukiteru Katsumoto,

Taka-Aki Asoh, Tatsuya Shoji, Noboru Kitamura, Yasuyuki Tsuboi  
"Effects of Syndiotacticity on the Dynamic and Static Phase Separation Properties of Poly(N-Isopropylacrylamide) in Aqueous Solution"  
J. Phys Chem. B, Vol. 120 (2016), 7724-7730.  
DOI: 10.1021/acs.jpccb.6b03200  
査読有り  
Masatoshi Kato, Yasuyuki Tsuboi, Akihiko Kikuchi, Taka-Aki Asoh  
"Hydrogel Adhesion with Wrinkle Formation by Spatial Control of Polymer Networks"  
J. Phys Chem. B, Vol. 120 (2016), 5042-5046.  
DOI: 10.1021/acs.jpccb.6b01449  
査読有り  
東海林 竜也, 須郷 大毅, 坪井 泰之  
"温度応答性高分子のプラズモン光捕捉に基づく微量有機分子の抽出・分光検出の開発"  
電気学会研究会資料. OQD, 光・量子デバイス研究会, Vol. 1, p.25-30, (2016)  
査読有り  
多田 貴則, 喜多村 昇, 東海林 竜也, 坪井 泰之  
"レーザー温度ジャンプ型過渡透過光計測法による温度応答性高分子水溶液の相分離ダイナミクスの研究"  
高分子論文集, Vol. 72, No. 12, 707-720, (2015)  
DOI: 10.1295/koron.2015-0069  
査読有り  
坪井 泰之  
"貴金属ナノ粒子の光吸収で開始される材料のレーザー微細加工"  
レーザー研究, Vol. 43, No. 11, p.740-7744, (2015)  
[http://www.lsj.or.jp/laser/43/ab43\\_11.pdf](http://www.lsj.or.jp/laser/43/ab43_11.pdf)  
査読有り  
Yasuyuki Tsuboi  
"Plasmonic optical tweezers: A long arm and a tight grip"  
Nature Nanotech. (2015), Published

online 02 November 2015.  
DOI:10.1038/nnano.2015.253  
査読有り  
Hu Yan, Yi-Fan Hou, Peng-Fei Niu, Ke Zhang, Tatsuya Shoji, Yasuyuki Tsuboi, Fang-Yao Yao, Li-Min Zhao and Junbiao Chang  
"Biodegradable PLGA Nanoparticles Loaded with Hydrophobic Drugs: Confocal Raman Microspectroscopic Characterization"  
J. Mater. Chem. B, Vol. 3 (2015), 3677-3680.  
DOI:10.1039/C5TB00434A  
査読有り  
Tatsuya Shoji, Yasuyuki Tsuboi  
"Plasmonic optical trapping of soft nanomaterials such as polymer chains and DNA: micro-patterning formation"  
Opt. Rev., Vol. 22 (2015), 137-142.  
DOI:10.1007/s10043-015-0030-8  
査読有り  
Tatsuya Shoji, Riku Nohara, Noboru Kitamura, Yasuyuki Tsuboi  
"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."  
Anal. Chim. Acta, Vol. 854 (2015), pp. 118-121.  
DOI:10.1016/j.aca.2014.11.001  
査読有り  
東海林 竜也, 坪井 泰之  
"プラズモン光ピンセットを用いた DNA のマイクロパターニング"  
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)  
<http://plasmonic-chem.net/NL/newsletter201407.pdf>  
査読有り  
東海林 竜也, 坪井 泰之  
"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"  
分光研究, Vol. 63, 195-205, (2014)  
[https://www.bunkou.or.jp/prints/prints\\_6305.html](https://www.bunkou.or.jp/prints/prints_6305.html)  
査読有り  
東海林 竜也, 坪井 泰之  
"プラズモン増強放射圧と非平衡によるソフトマター微粒子の捕捉"  
レーザー研究, Vol. 42, pp. 766-769, (2014).  
[http://www.lsj.or.jp/LSJHP/LSJhtml/LSJ\\_Components/Download\\_files/RLE\\_contents/42/4210.pdf](http://www.lsj.or.jp/LSJHP/LSJhtml/LSJ_Components/Download_files/RLE_contents/42/4210.pdf)

査読有り

Tatsuya Shoji, Yasuyuki Tsuboi

"Plasmonic Optical Tweezers toward Molecular Manipulation: Tailoring Plasmonic Nanostructure, Light Source, and Resonant Trapping"

J. Phys. Chem. Lett., Vol. 5 (2014), pp. 2957-2967.

DOI:10.1021/jz501231h

査読有り

Kazushi Yamada, Yasuyuki Tsuboi

"Thermally Induced Nanocrystal Array of Poly(N-Vinylcarbazole) on Si-Wafer Substrate."

Mater. Sci. Appl., Vol. 5 (2014), pp. 271-277.

DOI:10.4236/msa.2014.55032

査読有り

東海林 竜也, 坪井 泰之

"光で分子を捕まえられるか?"

月刊化学, Vol. 69, (2014), pp. 64-65.

<https://www.kagakudojin.co.jp/book/b166339.html>

査読有り

〔学会発表〕(計 46 件)

坪井 泰之

"プラズモン光ピンセット：分子捕捉と分析化学への展開"

【招待講演】日本分析化学会 第 65 年会

2016 年 9 月 14~16 日

北海道大学 札幌キャンパス (北海道・札幌市)

坪井 泰之

"Optical Trapping of Nano/Microparticles and Macromolecules: Plasmonic Optical Tweezers"

【招待講演】International Lecture of Graduate School of Analytical Science and Technology (GRAST)

2016 年 10 月 5 日

大田広域市 (大韓民国)

坪井 泰之

"プラズモン光ピンセット：その原理・特徴と分子捕捉への挑戦"

【招待講演】応用物理学会関西支部 平成 28 年度第 2 回講演会

2016 年 10 月 7 日

関西学院大学 西宮上ヶ原キャンパス (兵庫県・西宮市)

坪井 泰之

"Optical Trapping of Nano/Microparticles and Macromolecules: Plasmonic Optical Tweezers"

【招待講演】The 9th Asian Photochemistry Conference (APC2016)

2016 年 12 月 4~8 日

シンガポール (シンガポール)

坪井 泰之

"Plasmonic Optical Tweezer toward Molecular Manipulation"

【招待講演】日本化学会第 97 春季年会 (2017) 日本 英国シンポジウム「プラズモニクスの新展開」(CSJ-RSC 共同主催)

2017 年 3 月 16-19 日

慶應義塾大学 日吉キャンパス (神奈川県・横浜市)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/chem/advanachem/>

2016 年 6 月 18 日 夢ナビライブ 2016 (インテックス大阪)「光で粒をつまんで操る!? 光ピンセット!」講師

2016 年 7 月 17 日 第 11 回 大阪の大学 学びフェア (近畿大学)「光でものを動かせる光ピンセットの不思議」講師

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坪井 泰之 (TSUBOI, Yasuyuki)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 00283698

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

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