

機関番号：10101

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19049004

研究課題名（和文）光増強場における多光子光化学反応誘起とそのダイナミクス

研究課題名（英文）Multiphoton Photochemical Reactions Based on Surface Plasmon

研究代表者

坪井 泰之 (TSUBOI YASUYUKI)

北海道大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：00283698

研究成果の概要（和文）：本研究では、主に金微粒子や金ナノ構造体を「光-分子強結合反応場」として用い、その電場増強能を利用して、高い効率で多光子吸収反応を誘起する試みを行なっている。化学におけるこの概念を一般的確立を大きな目標とし、①実際の反応系の探索と確認、②反応誘起の最適条件と特徴の明確化、③反応のダイナミクスの解明、などを推進した。

研究成果の概要（英文）： In our research project, we aim to enhance yields of photochemical reactions such as photochromism with a great assistance of localized surface plasmon. In a plasmonic nano-gap, an electromagnetic field of incident light should be localized at the gap. The main experimental method used in the present study is confocal micro-spectroscopy. So far, we have succeeded in achieving (i) plasmon-based- 2-photon photochromic ring-opening reaction by irradiation of weak CW-NIR light, (ii) enhancement of 1-photon photochromic reaction, (iii) plasmon-based optical trapping of small nanoparticles, (iii) nano-hole processing by resonant plasmon excitation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,200,000	0	9,200,000
2008年度	12,600,000	0	12,600,000
2009年度	13,600,000	0	13,600,000
2010年度	9,200,000	0	9,200,000
年度			
総計	44,600,000		44,600,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：プラズモン、光化学、励起状態、ナノ構造、金ナノ粒子、ジアリールエテン

1. 研究開始当初の背景

共鳴プラズモン吸収を有する貴金属ナノ構造体などは、その反応場としてのポテンシャルは省みられることは殆どなく、専ら高感度分析を目指した光学応答増強機能（SERSなど）に応用されるのみであった。一方、我々

は現在まで凝縮相のレーザー化学一般の研究を展開してきた。例えば、光圧による分子集合体の形成とその構造解析や、相転移にカップルした発光現象の探索など、高輝度レーザー化学に固有の現象の探索にいくつか成功し、特に多光子吸収過程ならびに光化学反

応に関して技術とセンスの蓄積に努めてきた。そして、本領域の概念に出合った際、局在プラズモンを化学反応に応用するには、多光子吸収反応が効率よく生起できる系を用いるのが最適であると考えた。以下詳述する研究を着想するに至った

2. 研究の目的

光-分子強結合反応場（貴金属微細構造体など）を活用し、実際に微弱光でも多光子吸収により光化学反応を達成できる系を探索・実証することを目指す。さらに、そのような多光子反応高効率化を目指し、動的挙動を分光学的に計測し、反応の素過程の理解を深めることを大きな目的とした。

3. 研究の方法

主対象分子であるジアリールエテンは紫外可視域の1光子で駆動する典型的なフォトクロミック反応性分子であるが、近年、多光子吸収によりフォトクロミック反応の効率が著しく増大されることが明らかとなった。これは、通常はピコ秒/フェムト秒パルスレーザー励起で誘起される反応であるが、この反応を強結合反応場において、微弱光の励起で達成できることを実証する。

強結合反応場としては、貴金属ナノ構造体などを用い、自作もしくは班間連携研究により用意する。反応を検出する手法としては、自作の高精度顕微鏡ラマン顕微鏡を大幅にチューンし直し、さらなる高感度化を行なうと同時に、蛍光分光法にも対応できるようにする。

さらに、反応性分子を活性サイトである「プラズモニック・ナノギャップ」に閉じ込めることが可能な新しい方法論として、「プラズモン増強輻射圧に基づくナノ粒子光捕捉」の方法論の完成ならびに応用の研究も行なう。

4. 研究成果

(1) CW 光照射による二光子光化学反応の実現

金ナノ粒子を集積固定したガラス基板を作製し、SERS機能が発現するように最適化した。この基板にジアリールエテン類を添加したポリマーフィルムをスピコートした。この分子（閉環体）のホトクロミック光開環反応（脱色反応）は、通常は可視光励起で起こる。我々は、作製した金ナノ粒子の光電場増強能に基き、近赤外域（808 nm）の連続光の照射によってこの開環反応を誘起することに成功した。この場合、近赤外光照射は金

基板のギャップモード励起に相当する。反応収率の励起高強度依存性より、この反応は2光子吸収により開始されたことが確認された。また、反応量はギャップ密度の対して明瞭な正の相関を示し、反応サイトはナノギャップであることも確認された。現在、10 mW/cm²の光強度でもこの2光子反応が進行することを確認している。この値は、本領域が目指してきた「懐中電灯の光で2光子反応を誘起する」場合に近い。尚、1光子ホトクロミック反応のプラズモン増強効果も詳細に検討している。

(2) プラズモン増強電場に基づくナノ粒子の光捕捉の実現

貴金属ナノアンテナにおけるプラズモン増強された輻射圧より、ミクロなナノ粒子が捕捉されることは理論的に予見されてきた。我々は高輝度集光レーザービームを用いたconventionalな光捕捉の研究を小さな分子系を対象にも行なってきたが、強い光強度(> MW/cm²)を必要とする。一方、プラズモン増強場を用いれば捕捉に必要な光強度は著しく減ずることができる。

金ナノ粒子が規則配列した基板をプラズモン増強場として使用した。この基板を用いて、発光性量子ドット(CdSe/ZnS)を対象に、プラズモン増強光捕捉を試みた。局在プラズモンを励起する近赤外光をon-off変調しながら、量子ドットの発光を共焦点顕微鏡で分光観察した。量子ドットの発光はプラズモン励起に鮮やかに対応して消光や増大を示し、金ナノ粒子近傍に光捕捉される様子が観測された。今のところ、世界最弱の光強度(数kW/cm²)で世界最小の粒子(10 nm)の捕捉を実現しており、捕捉ポテンシャルや量子ドット運動の動力学的な定量的な考察を、石原G(A01)や村越Gと連携しながら進めている。

さらに、石光共鳴効果を利用するアプローチに着手しており、ナノ粒子が共鳴吸収波長においてはプラズモン光捕捉が促進されることを見出している。また、松村G(A01)と連携し、蛍光ラベルした鎖状高分子のプラズモン光捕捉にも成功し、興味深い結果を得ている。なお、紙面の都合で紹介できなかったが、微小球マイクロキャビティを利用した2光子吸収の高効率化 [7]や金ナノ粒子共鳴吸収に基づくナノホール加工にも成功している。

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 22 件)

(1) “Acceleration of a Photochromic Ring-Opening Reaction of Diarylethene Derivatives by Excitation of Localized Surface Plasmon”

Yasuyuki Tsuboi, Ryosuke Shimizu, Tatsuya Shoji, and Noboru Kitamura

J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 2011, 印刷中
査読有

(2) “局在プラズモンを用いた光化学反応の高効率化とナノ粒子の光捕捉”

坪井 泰之

化学工業 62 巻 5 号 (2011), 46-52. 査読有

(3) “Enhancement of 2-Photon Absorption of a Dye in a Polymer Microsphere Based on an Optical Cavity Effect”

Yasuyuki Tsuboi, Ryosuke Shimizu, Tatsuya Shoji, and Noboru Kitamura

Anal. Sci. Vol. 26, No. 12 (2010) 1241-1245.

査読有

(4) “Optical Trapping of Quantum Dots Based on Gap-Mode Excitation of Localized Surface Plasmon”

Yasuyuki Tsuboi, Tatsuya Shoji, Noboru Kitamura, Mai Takase, Kei Murakoshi, Yoshihiko Mizumoto, and Hajime Ishihara

J. Phys. Chem. Letters, Vol. 1, No. 15 (2010) 2327-2333. 査読有

(5) “Optical Manipulation of Amino Acids in Aqueous Solution”

Yasuyuki Tsuboi, Tatsuya Shoji, and Noboru Kitamura,

J. Phys. Chem. C, Vol. 114, No. 12 (2010), 5589-5593.. 査読有

(6) “レーザー転写によるシリコンバイオセンサの作製”

坪井 泰之

材料の科学と工学 47 巻 5 号 (2010), 18-22.
査読有

(7) “Near-Infrared CW Light can Drive 2-Photonic Photochromism with a Great Help from Localized Surface Plasmon”

Yasuyuki Tsuboi, Ryosuke Shimizu, Tatsuya Shoji, and Noboru Kitamura

J. Am. Chem. Soc. Vol. 131 (2009), 12623-12627 査読有

(8) “Optical Manipulation of Proteins in Aqueous

Solution”

Yasuyuki Tsuboi, Tatsuya Shoji, Masayuki Nishino, Seiji Masuda, Koichiro Ishimori, and Noboru Kitamura*

Appl. Surf. Sci. Vol. 255, No. 24 (2009) 9906-9908. 査読有

(9) “Phase Transition Dynamics of Fluorescent-Labeled

Poly(*N*-isopropylacrylamide) in Aqueous Solution as Revealed by Time-Resolved Spectroscopy Combined with a Laser T-Jump Technique”

Yasuyuki Tsuboi, Yasuhiro Yoshida, Noboru Kitamura, Kaoru Iwai

Chem. Phys. Lett. Vol. 486, No. 1 (2009) 42-45.

査読有

(10) “ソフトマテリアルのレーザ計測・操作・プロセス”

坪井 泰之

電気学会技術報告 第 1157 号 (2009) 31-33.

査読有

(11) “光圧を用いたタンパク質のナノ集合体形成と分光”

坪井 泰之・東海林竜也・喜多村 昇

生物物理, 49 巻 5 号 (2009) 252-255.

査読有

(12) “プラズモン吸収に基づくポリマーフィルムのナノホール加工”

山田和志・坪井 泰之

レーザー加工学会誌, 16 巻 2 号 (2009) 38-41.

査読有

(13) “Nanohole Processing of Polymer Film Based on the Laser-Induced Superheating of Au Nanoparticles”

Kazushi Yamada, Tamitake Itoh, Yasuyuki Tsuboi

Appl. Phys. Express, Vol. 1, No. 8 (2008) 087001.

査読有

(14) “Phase Separation Dynamics of Aqueous Solutions of Thermo-Responsive Polymers Studied by a Laser T-Jump technique”

Yasuyuki Tsuboi, Yasuhiro Yoshida, Noboru Kitamura

J. Phys. Chem. B, Vol. 112, No. 9 (2008) 2562-2565. *速報欄に掲載. 査読有

(15) “Laser-Induced Shock Wave Can Spark Mechanoluminescence of Amorphous Sugars”

Yasuyuki Tsuboi, Toshiaki Seto, Noboru Kitamura

J. Phys. Chem. A, Vol. 112, No. 29 (2008) pp.

6517-6521. 査読有
(16)“Laser-Induced Reversible Volume Phase Transition of a Poly(*N*-isopropylacrylamide) Gel Explored by Raman Microspectroscopy”
Yasuyuki Tsuboi, Masayuki Nishino, and Noboru Kitamura
Polymer J., Vol. 40, No. 4 (2008) pp. 367-374.
査読有
(17)“Preparation of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in polyvinylpyrrolidone Solutions”
Takeshi Tsuji, Y. Okazaki, Yasuyuki Tsuboi, and Masaharu Tsuji
Appl. Surf. Sci., Vol. 254, No. 16 (2008) pp. 5224-5230 査読有
(18) “レーザーで拓く刺激応答性高分子の新展開”
坪井 泰之・喜多村 昇
光化学, 39 (2008) 32-36.
査読有
(19)“Crystallization of Lysozyme Based on Molecular Assembling by Photon Pressure”
Yasuyuki Tsuboi, Tatsuya Shoji, Noboru Kitamura
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 46, No. 49 (2007) pp.L1234 - L1236. 査読有
(20)“Laser-Induced Forward Transfer of Luciferase onto a PDMS Microchip as an ATP Sensor”
Yasuyuki Tsuboi, Yosuke Furuhashi, Noboru Kitamura
Appl. Surf. Sci., Vol. 253, No. 20 (2007) 8422-8427. 査読有
(21)“Phase Separation of Aqueous Poly (vinyl methyl ether) Solutions Induced by The Photon Pressure of a Focused Near Infrared Laser Beam”
Yasuyuki Tsuboi, Masayuki Nishino, Yasutaka Matsuo, Kuniharu Ijiri, Noboru Kitamura
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 80 No. 10 (2007) pp. 1926-1931. 査読有
(22)“Nanosecond-Time-Resolved Observations of Laser Ablation of Noble Metals in Water”
Takeshi Tsuji, Y. Okazaki, Yasuyuki Tsuboi, and Masaharu Tsuji
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 46 No. 4A (2007) pp. 1533-1535. 査読有

[学会発表] (計 12 件)

① “局在プラズモンで誘起する非線形光化学”

坪井 泰之
2011 世界化学年記念 JST さきがけ研究領域合同シンポジウム「人類の危機に挑む研究開発：光と太陽エネルギー」、日本化学会 第 91 春季年会

2011 年 3 月 28 日 於 神奈川大学.
② “局在プラズモン増強光電場を用いたナノ粒子の光捕捉”

坪井 泰之
日本分光学会 高感度表面・界面部会 第三回シンポジウム

2010 年 12 月 3 日 於 産総研つくばセンター.

③“Laser Chemistry of Soft Materials”
Yasuyuki Tsuboi
The 1st International Symposium on Advanced Soft Materials (Nov. 25-26, 2010, Kumamoto, Japan).

④“プラズモン増強電場でナノ粒子を捕まえて観る”

坪井 泰之
平成 22 年 電気学会 電子・情報・システム部門大会 企画シンポジウム「ビームマニピュレーションによるレーザープロセッシング」
2010 年 9 月 2, 3 日 於 熊本大学.

⑤ “Optical Trapping of Bio-molecules and Nanoparticles Based on Resonance and Surface Plasmon”

Yasuyuki Tsuboi
11th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM 2010)

June 7-10, 2010, Stuttgart, Germany
⑥ “Optical Trapping of Bio-molecules and Nanoparticles”

Yasuyuki Tsuboi
The 7th Asia-Pacific Laser Symposium 2010, May 15 - 20, 2010, Jeju Island, Korea

⑦ “フォトン・フォースで蛋白質分子を捕まえる”

坪井 泰之
第 47 回日本生物物理学会 年会
2009 年 10 月 30 日～11 月 1 日 於 徳島文理大学.

⑧“Molecular Trapping and Microspectroscopy of Biomolecules”

Yasuyuki Tsuboi
International Meeting on Interdisciplinary Chemistry 2009 at Ikaho (Sep. 18-19, 2009 Gunma, Japan)

⑨ “バイオ・ソフトマテリアルへのレーザー応用”

坪井 泰之

電気学会年次大会 企画シンポジウム「レーザープロセッシングの新潮流」

2009年3月19日 於 北海道大学.

⑩ “パルス/CW レーザーのバイオ/ソフトマテリアルへの新規な応用”

坪井 泰之

レーザー学会学術講演会第29回年次大会
2009年1月10～12日 於 徳島大学.

⑪ “光増強場における多光子光化学反応誘起”

坪井 泰之

2008年春季第55回応用物理学会学術講演会、
2008年3月27～30日 於 日本大学（船橋）

⑫ “Pulsed/CW Laser Chemistry of Bio- and Soft Materials”

Yasuyuki Tsuboi

International Conference on Fundamentals of Laser Assisted Micro- & Nanotechnologies: FLAMN-07 (June 25-28, 2007, St. Petersburg, Russia).

〔図書〕（計3件）

① “レーザーを用いた蛋白質の結晶化”

坪井 泰之（分担執筆）

“基礎研究を基盤とする化学の夢ロードマップ”

日本化学会 学術研究活性化委員会 編
(2011) 印刷中.

② “New Laser Chemistry of Stimuli-Responsive Polymer”

坪井 泰之（分担執筆）

“*Molecular electronics and related materials — Control and probe with light*”

T. Naito et al. eds. RESEARCH SIGNPOST, Chapter 12, Ed., T. Naito, Transworld Research Network, Kerala/India, pp. 243-260, 2010.

③ 「レーザープロセスの基礎過程」

坪井 泰之（分担執筆）

“最新レーザープロセッシングの基礎と産業応用”

杉岡幸次・坪井 泰之・他 共編, 電気学会/オーム社, pp. 53～54, 71～84 東京 (2007)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坪井 泰之 (TSUBOI YASUYUKI)

北海道大学・大学院理学研究院・准教授
研究者番号：00283698

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし