

令和 2 年 4 月 24 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K13688

研究課題名(和文)金ナノ粒子のプラズモニック加熱によるナノスケール流体制御

研究課題名(英文)Controlling flow fields on a nanometric scale via plasmonic heating of gold nanoparticles

研究代表者

瀬戸浦 健仁 (Setoura, Kenji)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号：90804089

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ナノスケールの微小空間において、金ナノ粒子をレーザー照射によってリモート加熱し、温度・圧力・表面張力勾配をつくり出すことで、流れ場を制御することを試みた。実験および数値計算の結果から、水中の金ナノ粒子を加熱して、微小な気泡を生成した際に駆動される「マランゴニ対流」という流れが、レーザーの照射パラメーターによって制御し得ると示唆された。さらに、物質が高温側から低温側へ温度勾配によって輸送される「熱泳動」という現象が、液中のナノコロイドの輸送および選別に利用できることを実験的に見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、レーザー加熱に誘起される「マランゴニ対流」と「熱泳動」が、微小領域の流れ場の制御および物質輸送に有効であることを、実験および数値計算の両面から明らかにした。得られた成果の一部は、その学術的な新規性と重要性が評価され、英国王立化学会が出版している"Nanoscale"誌に掲載され、さらにジャーナルのカバーピクチャーにも選ばれた。

これらの成果は将来的に、ナノ・マイクロサイズの微小流体デバイス中で、分子・タンパク質・細胞などを輸送したり、選別・分析などを行う際に、それらの効率や感度の向上に役立つと期待される。

研究成果の概要(英文)：The present study aims to control flow fields on a nanometric scale by creating temperature, pressure, and surface tension gradients via optical heating of gold nanoparticles. The experimental and numerical results demonstrated that the flow field on a sub-micron scale can be controlled with Marangoni convection driven by the surface tension gradient on a nanobubble around the heated gold nanoparticle. Besides, it has been found that thermophoresis, temperature-gradient-induced migration of tiny objects, is one of the most efficient methods for transporting and sorting metal nanoparticles in solution.

研究分野：ナノマイクロ科学

キーワード：局在プラズモン 金ナノ粒子 熱プラズモニックス 光熱変換 熱対流 熱泳動 光ピンセット オプトフルイディクス

1. 研究開始当初の背景

マイクロ流体デバイス中の微小流路では、制御された流れの中で微量の反応・分析を行うことが出来る。初期のマイクロ流体デバイスの流路スケールはサブミリメートル程度だったが、単分子レベルでの観察・操作を実現するために、流路をスケールダウンして行くことは本質的な課題とされてきた。しかし流路の微小化は、ナノスケールに届く遥か手前で流れの物理的性質を変化させてしまうため、従来のポンプ・毛細管力・電気浸透圧では、流れを制御することが困難となる(図 1a)。

2. 研究の目的

微小流体デバイスにおける流れ制御の限界は、流れの駆動力(圧力・電場など)を流路全体に対して巨視的に与えていることに起因すると考えられる(図 1a)。そこで本研究では、集光レーザービームを流路内に照射することで、微小領域に温度勾配 (∇T [K/m])・表面張力勾配 ($\nabla \gamma$ [N/m²])・圧力勾配 (∇P [N/m³])を作り出して流れを制御し、ナノスケールの流れ場を制御することを目指した(図 1b)。

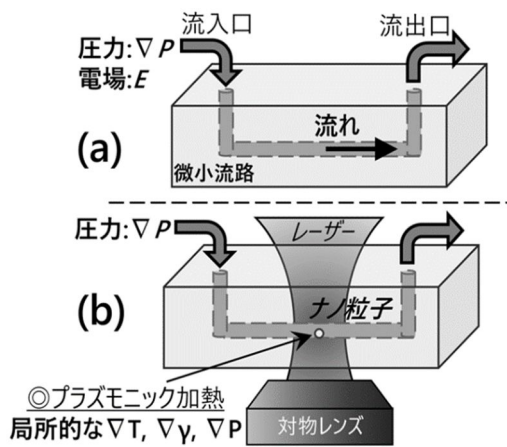


図 1. (a) 従来のマイクロフルイディクス
(b) プラズモニック加熱による
ナノスケール流れ制御

3. 研究の方法

本研究では、急峻な温度・表面張力・圧力勾配をつくり出すために、プラズモニック加熱を用いることとした。貴金属ナノ粒子は、自由電子の集団的振動である局在表面プラズモンを介して可視光と共鳴的に相互作用することで、高効率に光を吸収して熱に変換する。この光熱変換を積極的に利用し、ナノ粒子を光駆動の理想的な点熱源として用いる手法を「プラズモニック加熱」という。本手法では加熱スポットの範囲は、ナノ粒子サイズにも依存するが、直径 50 nm 程度に局在化することが出来る(図 2a)。貴金属ナノ粒子の可視域の光吸収係数は、水と比較して単位体積当たり 10³ 倍も大きいので、数ミリワットの可視レーザーを集光照射することで 100°C の温度上昇を得ることも可能であり、得られる温度勾配 (∇T [K/m]) は通常の集光ビーム加熱より遥かに急峻である。

加えて興味深いことに、照射するレーザーの強度によっては、直径 50 nm - 10 μm の範囲で微小バブルを形成することも出来る(図 2b)。これはプラズモニック加熱によって、ナノ流路中に温度勾配のみならず、表面張力勾配 ($\nabla \gamma$ [N/m²]) および圧力勾配 (∇P [N/m³]) を創り出せることを示唆する。本課題は、微小流路中でプラズモニック加熱によって流れ場を操作することで、流体または物質の輸送、熱対流による流体攪拌、気液界面形成による流れの遮蔽など、流体制御のための要素技術を実現することを目指した(図 2b)。

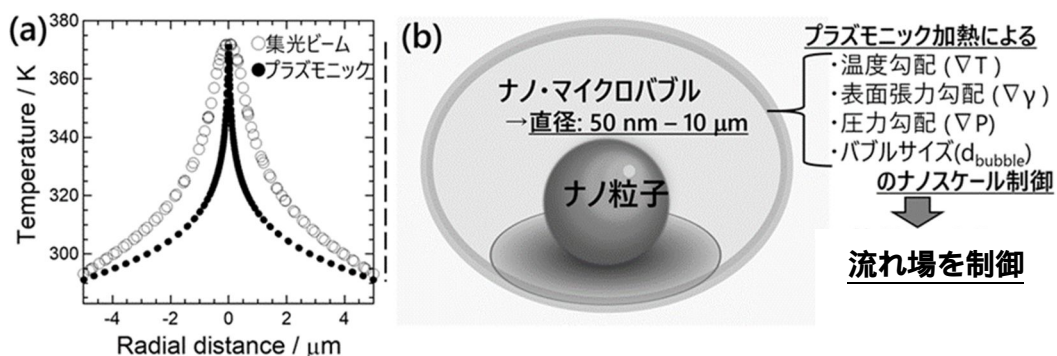


図 2. (a) 通常のレーザー加熱とプラズモニック加熱の温度分布 (水中の場合)
(b) プラズモニック加熱で制御する各パラメータと流体制御のための要素技術

4. 研究成果

本研究で得られた主要な成果は、(1) 微小領域の光学的温度計測手法の開発、(2) 自然対流およびマランゴニ対流による微小領域の流れ制御のための知見、および(3) レーザー誘起熱泳動による金属ナノコロイドの選択的輸送・選別、の3つであり、各項目の詳細を以下にて記述する。

(1) 微小領域の光学的温度計測手法の開発

本研究では、レーザー照射による局所的な温度上昇をトリガとして、微小領域に流れ場を誘起する。このためには、まずレーザースポットの温度上昇を定量的に計測することが必要となる。しかし、温度計測の対象はナノからサブミクロンと極めて微小であるため、熱電対などを用いる接触型的手法では正確な計測ができない。そこで本研究では、本質的に非接触である光学的なアプローチで、ナノ領域の温度を高精度に測定する手法の開発に取り組んだ。

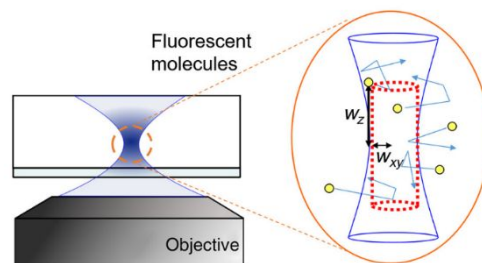


図 3. FCS 温度計測の原理

光学的な温度計測の原理としては、溶液中の蛍光分子の拡散係数を観測するためによく用いられる、

蛍光相関分光法 (Fluorescence correlation spectroscopy: FCS) を利用することとした。図 3 に示すように、FCS は基本的に光学顕微鏡を用いて行い、蛍光分子が溶液中を拡散するダイナミクスを計測する。この際、分子の拡散係数が決定できるが、これにストークス・アインシュタインモデルを適用すると、測定対象の分子が感じる粘性: (η) が得られるので、レーザー照射による温度上昇を定量的に見積もることが出来る。

この手法により、300 nm 程度の空間分解能で、集光レーザーによって加熱されているスポットの温度を、 ± 1 K のオーダーの精度で計測することが可能となった (参考文献[1])。

(2) 自然対流およびマランゴニ対流による微小領域の流れ制御のための知見

温度上昇 (または温度勾配) に誘起される対流、つまり熱対流は、おおよそ自然対流とマランゴニ対流の 2 種類に分けられる。前者の駆動力は、温度上昇に伴う流体の密度変化によって生じる浮力であり、また後者のそれは、気液界面の表面張力の温度依存性によって界面にせん断力が生じることによる。

これらが微小領域の流れ場の制御に利用可能か検討するため、まず、(1) の温度計測法を開発する過程で作成した、温度場 & 流れ場を連成した有限要素法解析モデルで数値計算を行った。その結果、幅が 10 μm 以下の微小な流路では、浮力が小さくなりすぎるために、自然対流は流体および物質の輸送に適さないことが判明した。一方でマランゴニ対流は、水中で 50 nm の金ナノ粒子をレーザー加熱してサブミクロンサイズのバブルを生成した際には、少なくとも $10^1 \mu\text{m s}^{-1}$ のオーダーの流れを誘起できることが示唆された。この計算結果の一部は、レーザー加熱による流れ制御の知見として参考文献[1]に掲載され、また実験によってその妥当性を確認した。

(3) レーザー誘起熱泳動による金属ナノコロイドの選択的輸送・選別

光学顕微鏡観察下で、金属ナノ粒子のコロイド水分散液を対象として、(2) で述べたマランゴニ対流による流体および物質輸送の実験を行っていたところ、集光レーザーによる水の局所加熱によって、コロイド粒子が熱泳動することを偶然見出した。熱泳動とは、温度勾配 (∇T [K/m]) に沿って高温側から低温側へ、微小物質が輸送される現象である。

我々のグループは、このレーザー加熱に誘起される熱泳動が、ある種のナノ粒子 (シリカのコア部分が金属薄膜で被覆されたコアシェル型ナノ粒子、図 4 を参照) の輸送の制御に極めて有効であることを初めて見出し、報告した (参考文献[2], ジャーナルのカバーピクチャーにも採択された)。この手法は、原理的には幅が 100 ~ 300 nm 程度の微小な流路での物質輸送にも応用可能と考えられるため、今後さらに研究を進める予定である。



図 4. コアシェル型金属ナノ粒子 (Au@SiO₂)

最後に、本研究の成果をまとめる。まず、研究目的を達するための要素技術として、サブミクロン領域の温度を光学的に計測する手法を開発した。次に、数値計算と実験の両面から、自然対流とマランゴニ対流の微小領域における挙動を検討し、重要な知見を得た。最後に、レーザー誘起熱泳動によって、ナノ物質を輸送する新規手法を見出した。これらの成果は、微小流路中の流れ場と物質輸送の制御の高度化に役立つと期待される。

<引用文献>

- [1] Kenji Setoura, Keisuke Fujita, Syoji Ito, and Hiroshi Miyasaka, "Temperature elevation and fluid convection under optical trapping condition as revealed by fluorescence correlation spectroscopy", *Journal of Nanophotonics*, 13, 012504, 2018.
- [2] Kenji Setoura, Tetsuro Tsuji, Syoji Ito, Satoyuki Kawano, and Hiroshi Miyasaka, "Opto-thermophoretic separation and trapping of plasmonic nanoparticles", *Nanoscale*, 11, 21093-21102, 2019.

* Inside Front Cover.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Setoura Kenji, Tsuji Tetsuro, Ito Syoji, Kawano Satoyuki, Miyasaka Hiroshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Opto-thermophoretic separation and trapping of plasmonic nanoparticles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 21093 ~ 21102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9nr05052c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Setoura Kenji, Fujita Keisuke, Ito Syoji, Miyasaka Hiroshi	4. 巻 13
2. 論文標題 Temperature elevation and fluid convection under optical trapping condition as revealed by fluorescence correlation spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Nanophotonics	6. 最初と最後の頁 12504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1117/1.JNP.13.012504	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Minowa Yosuke, Suzuki Tatsuro, Setoura Kenji, Ito Syoji, Miyasaka Hiroshi, Ashida Masaaki	4. 巻 13
2. 論文標題 Single-particle photoluminescence from cadmium selenide quantum dots fabricated via laser ablation in superfluid helium	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Nanophotonics	6. 最初と最後の頁 12506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1117/1.JNP.13.012506	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 SETOURA, Kenji; TSUJI, Tetsuro; ITO, Syoji; KAWANO, Satoyuki; MIYASAKA, Hiroshi
2. 発表標題 Thermophoresis-assisted optical trapping of single gold nanoshells
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瀬戸浦 健仁, 辻 徹郎, 伊都 将司, 川野 聡恭, 宮坂 博
2. 発表標題 光圧と熱泳動によるプラズモニクナノ粒子のマニピュレーション
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考