

中赤外レーザーによる物質の化学構造に応じた 輻射力クロマトグラフィーへ

工藤 哲弘*

Midinfrared Optical Force Chromatography Depending on Chemical Structure

Tetsuhiro KUDO*

We have experimentally observed enhancement of optical force using mid-infrared quantum cascade laser when the laser resonates with the molecular vibrational modes of silica particles. The siloxane bonds of the particles are vibrationally excited by a $9.3\ \mu\text{m}$ laser, resulting in faster drift of the silica particles than identically sized polystyrene particles in an evanescent wave created by total internal reflection on a prism. Infrared spectroscopy is a crucial technique for sensing molecules, as their vibrational and rotational modes typically exist in the infrared spectral region. We propose the use of midinfrared laser not only for sensing molecules, but also for sorting them based on their chemical structure by midinfrared optical force.

1. 輻射力の背景

光マニピュレーションは、光により物質に誘起される力である輻射力を利用して、微小なマイクロやナノサイズの物体を力学的に操作する技術である。この技術は、ノーベル物理学賞に選ばれたレーザー冷却（原子を極低温にまで冷やす技術）や光ピンセット（細胞を非接触及び非破壊に操作する技術）などが代表例として挙げられる。これらのように輻射力を利用して物質を操作する技術は、新しい研究領域を開拓するために必要不可欠な根幹的技術であり、様々な領域で活躍している。例えば、レーザーを微粒子に照射することで、光の運動量が微粒子に乗り移り、微粒子を光輸送することができる。また、レーザーを溶液中に集光することで、その溶液中に分散している微小物体を勾配力でもトラップすることができる。近年、高度に制御された光電場（プラズモン局在増強電場、超短パルス、光渦等）や、多様なナノ材料（コロイド粒子、金属ナノ粒子、細菌、タンパク質、分子）が研究対象となり、物理学、光化学、物質科学、生物学などの様々な分野で研究が展開されている。本技術は、様々な研究領域で発展してきたが、実は物質に対して透明な非共鳴光（近赤外光）を用いた場合が多く、光と物質の相互作用という観点では非常に単純な相互作用であったと言える。

これまで我々は、従来の光マニピュレーション技術とは異なり、共鳴光マニピュレーションという新しい研究領域を切り開いてきた[1, 2]。共鳴光マニピュレーションは、光と物質の電子遷移が共鳴的に相互作用することを利用した技術で、レーザーが操作対象物質（例えば色素分子など）の電子遷移エネルギーに共鳴することで、誘起分極が著しく増大し、輻射力が共鳴的に増強する仕組みである。特に最近では国内外で最も高い共鳴増強効果を生み出すことに成功している[2]。しかし強い励起光を照射すると色素が光退色するため、励起状態が非常に安定な蛍光ナノダイヤモンドを用いたモデル実験に留まっているのが現状である[3]。

本研究では、中赤外レーザーを用いた分子振動共鳴に初めて着目した。先述の共鳴増強効果は、中赤外領域における分子振動共鳴においても有効であると考えられる。中赤外領域（波長 $2.5\sim 25\ \mu\text{m}$ ）は分子指紋領域とも呼ばれており、分子を構成する原子や分子構造、分子の周囲環境によって赤外スペクトルの形状（分子振動準位）が顕著に異なるため、これらを輻射力で選択的に光操作できる可能性がある。本研究では、具体的な実験系とその成果を以下で示す。

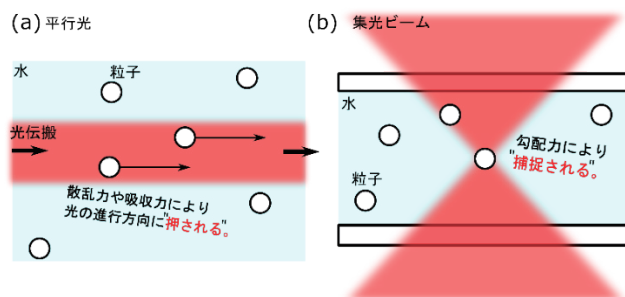


図1 (a) レーザーによる粒子の光輸送, (b) 集光レーザーによる光トラップ。

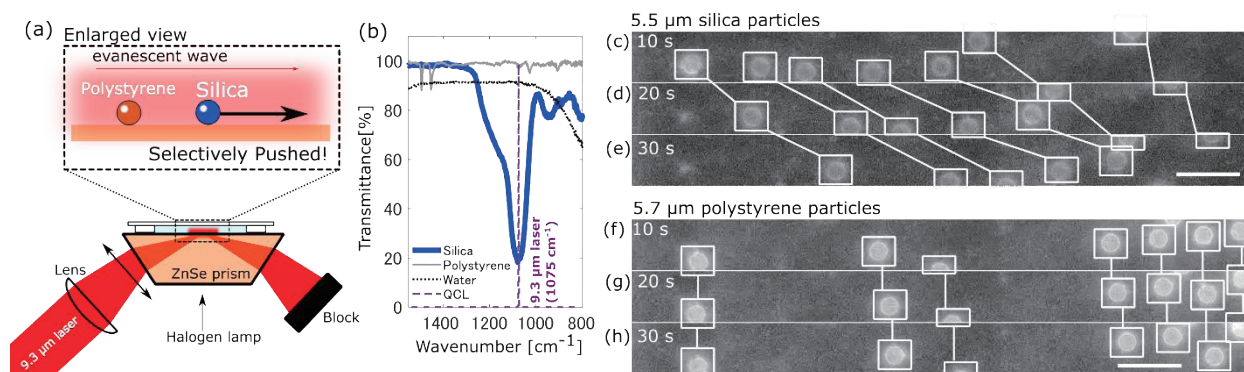


図2 (a) 9.3 μm 中赤外レーザーによるシリカ微粒子の光輸送実験。プリズム表面で光が全反射することでエバネッセント波が生じる。(b) シリカ、ポリスチレン、水の赤外透過スペクトル。(c-e) 5.5 μm シリカ微粒子と (f-h) 5.7 μm ポリスチレン微粒子の光輸送の経時変化。スケールバーは10 μm である (図は一部文献4より引用)。

2. 中赤外分子振動共鳴光マニピュレーションの実験結果とその考察

波長 9.3 μm (波数 1075 cm^{-1}) の中赤外量子カスケードレーザーを用いて、シリカ微粒子の振動モード(シロキサン結合として知られている Si-O-Si の非対称伸縮振動、図 2(b) のシリカの青太線参照) を励起し、ポリスチレン微粒子と混合した溶液から、シリカのみを選別する機構を世界で初めて発見した[4]。図 2(a) の光学系に示すように、レーザーがプリズム表面で全反射することでエバネッセント波が発生し、その波によってシリカ粒子が光の進行方向に押し運ばれる(図 2(c-e) 参照)。図 3 は水溶液に NaCl を加えたときの輸送速度の関係を示している。粒子自身は、表面に修飾されている官能基に関してマイナスの電荷を帯びており、NaCl イオンを溶液に加えることで粒子表面の電荷を中性化することができる。中性化することで、プリズム表面と粒子表面間の静電反発力が弱まり、微粒子はプリズム表面により近づく。エバネッセント波は、プリズム表面から遠ざかるほど指数関数的に電場強度が下がる特性を持つ。粒子がプリズム表面に少しでも近づく、粒子に働く輻射力は増大し、結果として図 3 からわかるようにイオン濃度が高くなるほど輸送速度が速くなる。また、有限差分時間領域法 (FDTD 法) を用いた輻射力の理論計算とも良く一致し、シロキサン結合 (Si-O-Si) を有した物質を選別できる新しいクロマトグラフィーの機構を世界で初めて示した。中赤外レーザーを用いた輻射力の実験自体が世界的にも報告事例が全くなかった独自の試みである。最近では、同じシロキサン結合を有する石英微結晶やシリコン樹脂微粒子、TPM 微粒子 ((3-trimethoxysilyl)propyl methacrylate) 等の物質にも適応可能であることが示され始めている。上述の TPM 微粒子は豊田理研スカラール柳島大輝助教 (京都大学) に提供頂いたものである。他にも光輸送中の回転ダイナミクスがプローブできる特殊な蛍光微粒子を提供していただき、最近では輸送中に微粒子が回転していることが明らかになり始めている。

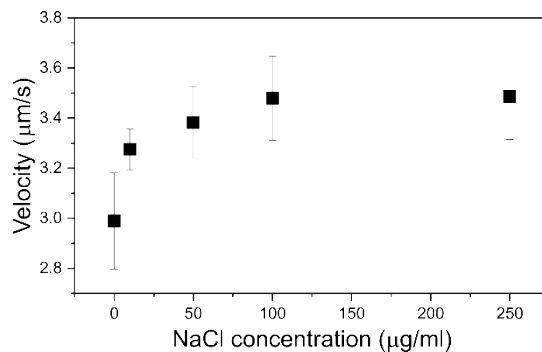


図3 シリカ微粒子の輸送速度のイオン濃度依存性 (図は文献4より引用)。

3. おわりに

今後は、シロキサン結合由来の粒子を用いたモデル実験の領域を超えて、さまざまな有機材料が持つ特徴的な官能基を有する材料をターゲットにする必要がある。具体的には分極率が大きいカルボニル基を有したアクリル微粒子の実験を第一に行う。次に、中赤外局在電場増強効果を利用して対象物質のスケールダウンを図り、分子やタンパク質などの選別を目指す。これらの研究を通じて、分子構造に応じたクロマトグラフィー技術を創出する。

REFERENCES

- 1) T. Kudo and H. Ishihara, *Physical Review Letters*, **109** (2012) 087402.
- 2) R. Bresoli-Obach, T. Kudo, *et al.*, *ACS Photonics*, **8** (2021) 1832-1839.
- 3) H. Fujiwara, K. Yamauchi, T. Wada, H. Ishihara and K. Sasaki, *Science Adv.*, **7** (2021) eabd9551.
- 4) A. Statsenko, Y. A. Darmawan, T. Fuji and T. Kudo, *Physical Review Applied*, **18** (2022) 054041.