

## 局在表面プラズモン共鳴による CdSe 量子ドットの光捕捉

(北大院理<sup>1</sup>・大阪府大工<sup>2</sup>) ○東海林竜也<sup>1</sup>, 喜多村 昇<sup>1</sup>, 高瀬 舞<sup>1</sup>, 村越 敬<sup>1</sup>, 水本 義彦<sup>2</sup>, 石原 一<sup>2</sup>, 坪井 泰之<sup>1</sup>

**【序】** 貴金属ナノ粒子の表面プラズモン吸収を光励起すると、金属表面には入射光よりも  $10^2\sim 10^3$  倍に増強された電場が局在化する。この局在表面プラズモン (localized surface plasmon; LSP)は、これまで表面増強ラマン分光に代表される高感度分析法として利用されてきたが、近年 LSP により効率的に光化学反応が駆動できることが判明し、我々を含め現在、プラズモニクスの化学への応用を積極的に進めている [1]。このような研究動向の中 最近、LSP により溶液中の、マイクロおよびナノ粒子の拡散運動が金表面で抑制されることが示された (Fig. 1)。この LSP による運動制御は、高強度の集光レーザー光を用いた従来の光ピンセット法と比べ [2,3]、微弱な光で強い捕捉力を発生する新たな光捕捉法となりうるが、実験的にナノ粒子を光捕捉した明瞭な実証例は少なく [4]、また未解明な点も多い。本講演では、金属ナノギャップ間に働く LSP を用いて、大きさ 10 nm の半導体ナノ粒子を安定に光捕捉することに初めて成功したので報告する。さらに、その捕捉過程を分光学的に追跡し、発光挙動と理論計算から捕捉メカニズムを提案する。

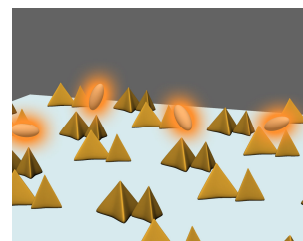


Fig. 1 局在表面プラズモンを用いた量子ドットの光捕捉のイメージ

**【実験】** 近赤外領域にギャップモード局在表面プラズモンの吸収を有する金ナノダイマーが、規則配列した基板を使用した (Fig. 1)。量子ドットとして、CdSe/ZnS コアシェル型量子ドット (Invitrogen 社)を用い、ポリエチレングリコール (PEG)水溶液に分散させた。局在表面プラズモンおよび量子ドットの励起光源として近赤外レーザーと可視レーザーを使用し、それぞれ同軸で共焦点顕微鏡分光装置に導入した。この光学系を用いることで、十数個の金ナノダイマーを一度に励起し、量子ドットを複数捕捉できる。金ナノダイマーへの量子ドットの光捕捉過程を、発光スペクトルと発光強度の時間変化測定により追跡した。

### 【結果と考察】(i) 量子ドットの捕捉 (PEG 添加なし)

LSP による量子ドットの光捕捉を行う前に、我々は予備実験から以下の結果を得ている；(1) 金表面近傍に置かれた量子ドットの発光は消光する、(2) 今回使用した近赤外光強度では、熱はほとんど発生せず、LSP の効果のみを議論できる。

この結果をふまえ、PEG を添加せずに LSP による量子ドットの光捕捉を試みた。可視光励起で量子ドットの発光を観測している間に、近赤外レーザーを照射すると、Fig. 2(a)に示すように発光がほぼ完全に消光した。その後、LSP 励起をやめると発光スペクトルは復元した。次に、近赤外光を繰り返し照射したときの発光強度の時間変化を、Fig. 2(b)に示す。LSP を励起した瞬間、発光は直ちに消光され、近赤外光照射をやめると発光が回

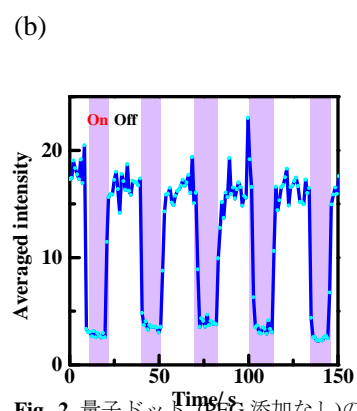
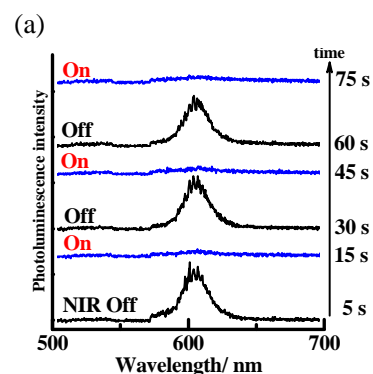


Fig. 2 量子ドット (PEG 添加なし)の光捕捉の分光観察 (a) 発光スペクトル；黒線：近赤外光照射なし、青線：近赤外光照射時、右軸の時間は(b)の時間軸に対応、(b) 量子ドットの発光強度の時間変化；on: 近赤外光を照射

復した。消光現象はよく再現され、LSP 励起に敏感に応答することが明らかとなった。

この消光現象は、ブラウン運動で金ナノダイマーに接近した量子ドットが、LSP により安定に光捕捉されている様子を反映している。数 kW/cm<sup>2</sup> の近赤外レーザーによる粒径 10 nm の量子ドットの光捕捉は、過去の LSP による光捕捉と比較しても、最小強度で最小粒径の光捕捉に成功した初めての例である。

## (ii) 量子ドット会合体の捕捉 (PEG 添加あり)

量子ドット水溶液に PEG を添加すると、排除体積効果により量子ドットの会合体が溶液中に形成されることを、動的光散乱により確認した。この溶液中に近赤外レーザーを照射すると、PEG を添加しない場合における量子ドットの光捕捉の結果と一転して、発光強度が著しく増加した (Fig. 3(a), (b))。このときの暗視野顕微鏡観察像を、Fig. 3(c)に示す。近赤外光を照射した後、量子ドット由来の赤い発光が徐々に増加していく様子が観察された。その後、近赤外光照射を停止すると、1, 2 秒かけてゆっくりと発光が減少した。一連の顕微鏡観察結果は、発光強度の経時変化 (Fig. 3(b))と対応しており、LSP による量子ドットの捕捉・集合から金ナノダイマーからの離散過程までを直接的に観察することに成功した。

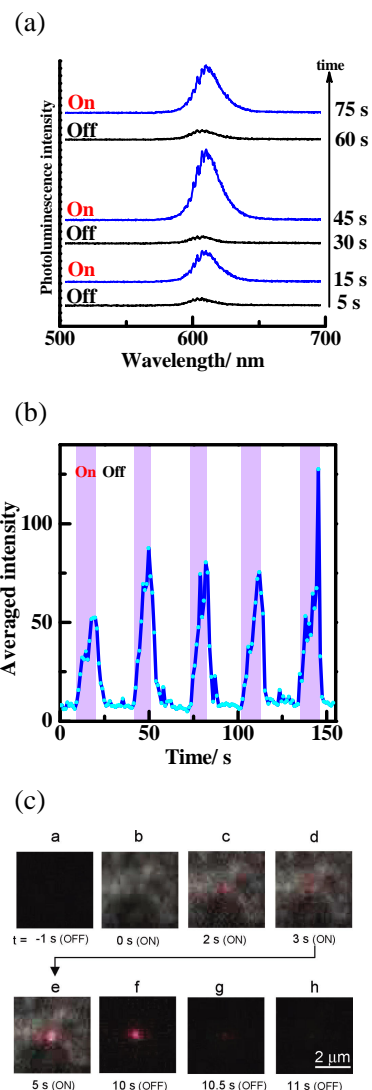
量子ドットの会合体形成で、発光挙動が反転したことは大変興味深い。当日報告するレーザー強度、PEG 濃度依存性および理論計算の結果をふまえ、我々は以下に示す捕捉機構を提案する。PEG 添加により形成した量子ドット会合体は、LSP により金ナノダイマーに次々と捕捉されるが、会合体の粒径は金ギャップ間距離よりも大きい。捕捉された会合体中の一部の量子ドットは、金表面から離れた位置に存在するため消光されず、結果として発光強度が増加したと考えられる。

以上の知見から、我々はギャップモード局在表面プラズモンを用いて量子ドットを光捕捉することに初めて成功した [5]。

使用した近赤外レーザーの光強度は、従来の光ピンセットの光強度よりも遙かに小さく、LSP を用いることで効率的にナノ粒子を捕捉できることを実証した。今後、LSP による光捕捉メカニズムをより詳細に明らかにするとともに、水溶性高分子やタンパク質などの LSP を用いた分子捕捉法の確立を目指す。

## 【参考文献】

- [1] Y. Tsuboi, R. Shimizu, T. Shoji, N. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009), 12623. [2] Y. Tsuboi, T. Shoji, M. Nishino, S. Masuda, K. Ishimori, N. Kitamura, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009), 9906. [3] Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010), 5589. [4] W. Zhang, L. Huang, C. Santschi, O. J. F. Martin, *Nano Letters*, 10 (2010), 1006. [5] Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura, M. Takase, K. Murakoshi, Y. Mizumoto, H. Ishihara, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1 (2010), 2327.



**Fig. 3** 量子ドット会合体 (PEG 添加) の光捕捉の分光観察 (a) 発光スペクトル; 黒線: 近赤外光照射なし、青線: 近赤外光照射時、右軸の時間は(b)の時間軸に対応、(b) 量子ドットの発光強度の時間変化; on: 近赤外光を照射、(c) 暗視野顕微鏡観察