

1P062

パルスレーザー励起によるプラズモンを用いた発光性ナノ粒子の光捕捉
(北大院理¹・阪府大工²・さきがけ³) ○東海林竜也¹, 柴田 路子¹, 利光 麻里子¹,
高瀬 舞¹, 村越 敬¹, 水本 義彦², 石原 一², 喜多村 昇¹, 坪井 泰之^{1,3}

【序】 顕微鏡の対物レンズを用いて cw レーザーを強く集光し、溶液中に分散しているマイクロ/ナノ粒子を捕捉・操作する光ピンセットは、溶液中の生体分子も捕捉できる [1,2]。しかしながら、光ピンセットによる分子捕捉には非常に高強度な cw レーザーを必要とするため、より効率的な分子捕捉法が求められている。一つの方法として、cw レーザーの代わりにパルスレーザーを用いることにより、低い光強度で粒子が捕捉できることが報告されており、極めて興味深い [3]。一方、我々は 貴金属ナノ粒子の局在表面プラズモン (localized surface plasmon; LSP) による電場増強効果を利用した光捕捉法に注目し、量子ドット [4] や発光性高分子ナノ粒子だけでなく、それよりもさらに小さな鎖状高分子が光捕捉されることを明らかにした (本討論会 1D12, 2P055, 2P056 参照)。この LSP 光捕捉は、従来の光ピンセット法と比べ、微弱な光で強い捕捉力を生み出す新たな光捕捉法として期待される。本講演では、より効率的な光捕捉法を目指し、プラズモン励起光源としてフェムト秒レーザーを用いた発光性高分子ナノ粒子の光捕捉について報告する。

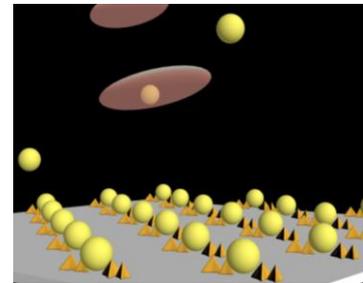


Fig. 1 局在表面プラズモンを用いたナノ粒子光捕捉のイメージ図

【実験】 近赤外領域に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)。捕捉対象として、色素担持ポリスチレンナノ粒子 (直径 100, 200, 500 nm) を用いた。局在表面プラズモンの励起光源として近赤外フェムト秒レーザーまたは比較実験のために近赤外 cw レーザーを使用した。また、ナノ粒子の励起光源として可視レーザーまたは水銀ランプを使用し、各光源を同軸で顕微鏡分光装置に導入した。この光学系を用いることで、複数の金ナノダイマーを一度に励起しナノ粒子を光捕捉できる。金ナノダイマーへのナノ粒子の捕捉過程を、蛍光顕微鏡観察、発光スペクトルおよび発光強度の経時変化により追跡した。

【結果と考察】 LSP を用いたナノ粒子の光捕捉では、これまで cw レーザー光が励起光源として用いられてきた。実際 cw レーザーを用いて LSP を励起すると、従来の光ピンセットでは達成できない光強度で、ナノ粒子や高分子鎖が光捕捉された。しかしながら、それと同時に金基板表面で光熱効果が引き起こされ、捕捉メカニズムが複雑化することが明らかになった。

一方、LSP 励起光源としてパルスレーザーを使用すると、このような光熱効果を抑制しつつ、より低い光強度で粒子捕捉されることが期待される。Fig. 2 に、パルスレーザー励起による高分子ナノ粒子 (直径 500

nm) の光捕捉の蛍光顕微鏡観察像を示す。LSP を光励起すると、拡散運動により照射付近に接近した粒子が金ナノダイマー表面に次々と捕捉され、Fig. 2 に示すようなナノ粒子の二次元粒子集合体が照射範囲にのみ形成された。このときの平均レーザー強度は、 1.0 kW/cm^2 であり、従来の光ピンセット法では捕捉できない強度である。金ナノダイマーのないガラス基板

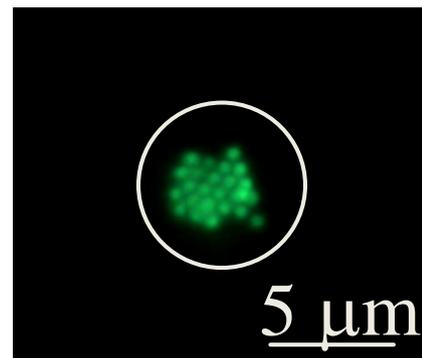


Fig. 2 パルスレーザー励起による高分子ナノ粒子 (直径 500 nm) のプラズモン光捕捉の蛍光顕微鏡観察像。白色円内のみで LSP 励起している。

表面での粒子捕捉実験や、レーザーの偏光方向に対する捕捉挙動変化から、形成された二次元粒子集合体は、LSP 励起に伴う増強電場により粒子が光捕捉されたものと結論づけられる。このような LSP 光捕捉されたナノ粒子の拡散運動を動画解析により追跡すると、光捕捉されていない時に比べ抑制されることが明らかとなった。cw 光励起ではナノ粒子は安定に長時間光捕捉されるが、Fig. 3 にパルス光励起時における蛍光強度の経時変化を示すように、パルス光励起ではナノ粒子は断続的に光捕捉されることがわかった。LSP 光捕捉による粒子の滞在時間は、励起光強度に比例し、直径 500 nm の粒子では、数 kW/cm² 程度で光捕捉される。これは cw 光励起で光捕捉した場合と同程度であり、期待していた cw 光励起よりも効率的な光捕捉には至らなかった。

しかしながら、cw 光励起時に見られた光熱効果による粒子の熱対流運動はパルス光励起時には観測されなかった。このことから、パルス光励起では熱対流の発生を抑制しつつ、LSP の増強電場による光圧の効果のみで、粒子捕捉現象を説明できると期待される。

当日は、粒子サイズおよびレーザー光強度による捕捉挙動変化に関して詳細を報告するとともに、パルス光励起では直鎖高分子の cw 光励起時の捕捉挙動と異なる挙動がみられたので併せて報告する。

以上の知見から、我々はパルスレーザー励起によるプラズモンを用いたナノ粒子の光捕捉に初めて成功した。使用した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、タンパク質や核酸などの生体分子の LSP 捕捉法の確立を目指す。

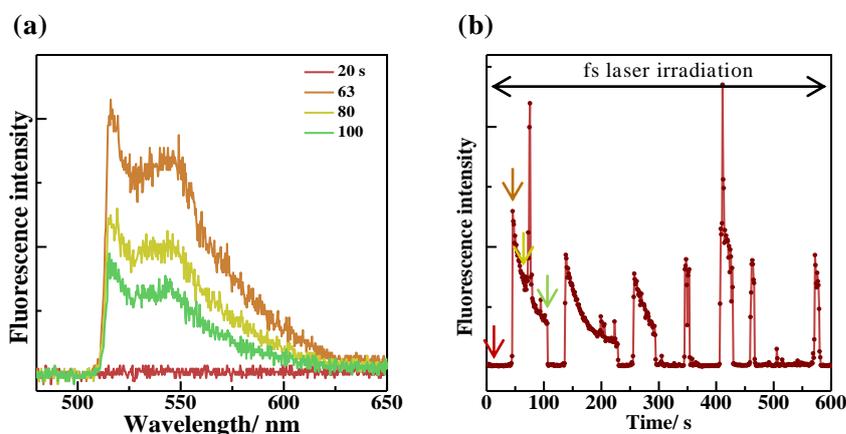


Fig. 3 ナノ粒子 (直径 500 nm) のプラズモン光捕捉の分光観察。(a) 蛍光スペクトル、凡例の時間は (b) の時間軸に対応。(b) ナノ粒子の発光強度の経時変化

【謝辞】 本研究の一部は文科省・科研費「特定領域研究」“光-分子強結合反応場の創成”(470) の助成の下に行なわれました。

【参考文献】 [1] Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 5589. [2] (a) T. Sugiyama, T. Adachi, H. Masuhara, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1480. (b) H. Masuhara, T. Sugiyama, T. Rungsimanon, K. Yuyama, A. Miura, J. Tu, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 869. [3] L. Pan, A. Ishikawa, N. Tamai, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 161305(R). [4] Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura, M. Takase, K. Murakoshi, Y. Mizumoto, H. Ishihara, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2327.