

局在プラズモン増強光電場による蛍光標識ポリマーの光捕捉と顕微蛍光追跡

(北大院理¹, 東工大生命理工², 阪大院基礎工³, 阪府大院工⁴, JST さきがけ⁵)
 ○利光麻里子¹, 東海林竜也¹, 喜多村 昇¹, 松村有里子², 高瀬 舞¹, 村越 敬¹,
 山内宏昭³, 伊都将司³, 宮坂 博³, 水本義彦⁴, 石原 一⁴, 坪井泰之^{1, 5}

【緒言】 貴金属ナノ粒子が近接して形成されるナノギャップに共鳴光を照射すると、局在表面プラズモン(LSP)が励起され、ギャップにおいて著しく電場が増強する。この増強電場は、従来までは表面増強ラマン散乱(SERS)などの分光分析計測の高感度化に主に利用されてきたが、輻射圧の増大にも利用できる。これによって、従来の集光レーザービームを用いた光捕捉よりもはるかに弱い光でナノ・マイクロ粒子をナノギャップの近傍に光捕捉することができ、近年大きな注目を集めている。LSPを用いた光捕捉では、これまでに金ナノ粒子[1]やポリスチレンナノ粒子[2]の捕捉が報告されている。我々も最近、量子ドットの光捕捉に成功している[3]。しかしながら、LSPを用いた光捕捉に関する実験的な報告は非常に限られており、捕捉対象はいずれも「剛体球」ばかりであった。ナノギャップ近傍に反応性分子を捕捉できれば、LSPの増強電場を分子の光反応場として利用することで光化学反応の高効率化が期待できる。そのためには、剛体球だけでなく柔らかい「分子」の捕捉の実証が望ましい。そこで本研究では、蛍光プローブで標識した直鎖高分子を対象に、LSPを利用した光捕捉を試みた。プローブ分子の顕微蛍光計測によりナノ空間での捕捉挙動を追跡し、詳細に検討を行ったので報告する。

【実験】 LSP発生場として金ナノダイマーが規則的に配列した基板[3]、捕捉対象として温度に応答して相転移/相分離を引き起こす直鎖高分子(Fig. 1)を用い、その水溶液(1.0–3.0 wt%)を試料とした。水溶液中の試料高分子の流体力学的直径は10 nmである。LSPおよび試料の蛍光励起光源として近赤外レーザー($\lambda = 808 \text{ nm}$)と可視レーザー($\lambda = 488 \text{ nm}$)を用い、同軸で共焦点顕微鏡に導入して焦点位置での蛍光スペクトル測定並びに蛍光強度の時間変化測定を行った。

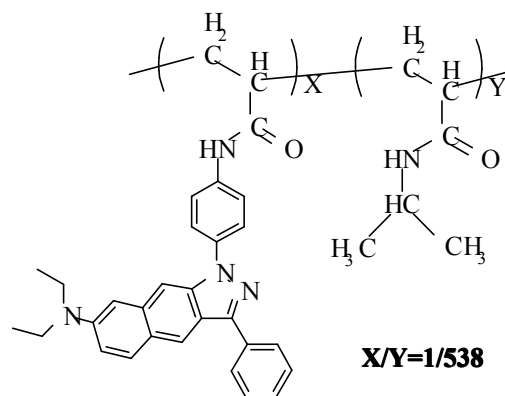


Fig. 1 Molecular structure of the sample

【結果と考察】 強度 $I = 1.0 \text{ kW/cm}^2$ の近赤外光($\lambda = 808 \text{ nm}$)でLSPを励起すると、レーザーの集光位置に高分子が集合、捕捉されることが顕微鏡観察から明確に確認できた。この集合体のサイズは、LSP励起領域(Fig. 2(a)点線丸印)と同じサイズであり、近赤外光照射を続けても変化は見られなかった。また、この集合体の形態は、照射直後は微粒子状の集合体(Fig. 2(b))であるが、輻射圧の印加時間がある程度(～10秒)経過すると均一な膜状の形態へと再配列が観測された(Fig. 2(c), (d))。この集合体は、LSPの励起をやめると速やかに消失した(Fig. 2(e))。

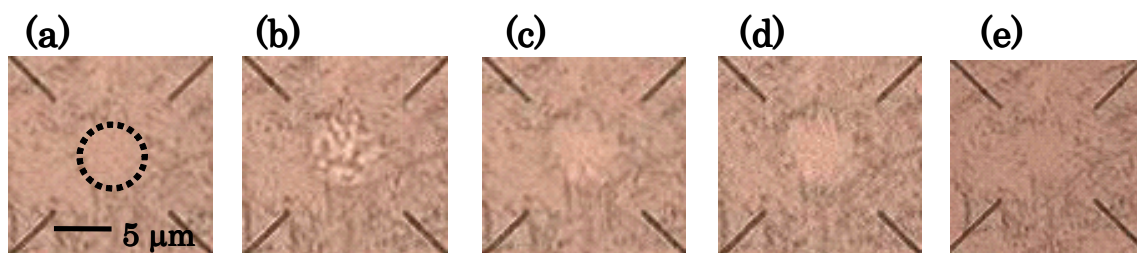


Fig. 2 Optical micrographs for LSP-based optical trapping at $I = 1.0 \text{ kW/cm}^2$ of the polymer chains (3.0 wt%); (a) before irradiation, (b) 3 s, (c) 10 s, (d) 30 s after beginning LSP excitation, (e) after stopping excitation.

この試料の蛍光を追跡すると、LSP 励起領域からの蛍光強度はその励起の on-and-off に対応して明瞭に増加・減少し、焦点位置における高分子濃度の可逆的な増加が分光計測からも確認された。このように、LSP の増強電場を利用した直鎖高分子の光捕捉を実証することができた。また、蛍光相関分光法により LSP 励起時の金ナノ粒子近傍の温度を定量的に評価した結果、 $I = 3.0 \text{ kW/cm}^2$ 以上での温度上昇は 15 K 以上と見積もられた。この温度では、試料高分子はコイルーグロビュール相転移/相分離を引き起こし、直径 100 nm 程度の凝集体を形成することも分かった。よって、 $I = 3.0 \text{ kW/cm}^2$ 以上では分極率の大きな凝集体が効率よく光捕捉される機構に切り替わると提案した。これは光照射前後で蛍光スペクトルが短波長シフトしたことからも支持された。本系では、LSP の輻射圧による力だけではなく、金基板への近赤外レーザー照射による熱効果といった副次的な力も捕捉に利用できることが分かった。

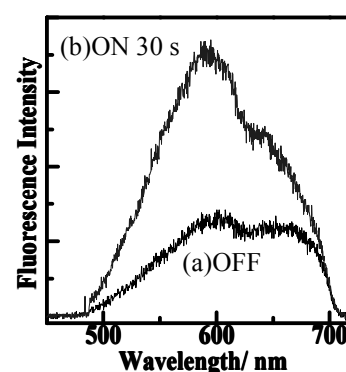


Fig. 3 Fluorescence spectra (a) before irradiation at 808 nm, (b) during irradiation at 808 nm.

【まとめと展望】

LSP を利用した直鎖高分子の光捕捉を顕微鏡観察と蛍光計測により実証し、その捕捉メカニズムを提案した。また、本稿では述べなかったが、輻射圧と拮抗して働く熱泳動効果 (Soret 効果) に基づく斥力の存在も明らかとなり、現在定量的な解析を進めている。今後は種々の高分子系に本手法の対象を広げ、LSP 光捕捉の機構の全貌解明を目指す。

【謝辞】

本研究の一部は文部科学省・科研費「特定領域研究」“光—分子強結合反応場の創成” (470) の助成のもとに行われました。

[1]Zhang WH, Huang LN, Santschi C, Martin OJF, *Nano Lett.* **2010**, 10, 1006.

[2]R. Quidant et al., *Nano Letters*, **2009**, 9, 3387

[3]Y. Tsuboi, T.Shoji, N. Kitamura et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 2327-2333