

2P074

金ナノ構造の局在プラズモン増強電場を利用した

DNA 光捕捉とその蛍光追跡

(北大院総合化学¹, 北大院理², JST さきがけ³) 齊藤 洵紀¹, 東海林 竜也²,
喜多村 昇², 高瀬 舞¹, 村越 敬², 坪井 泰之^{2,3}

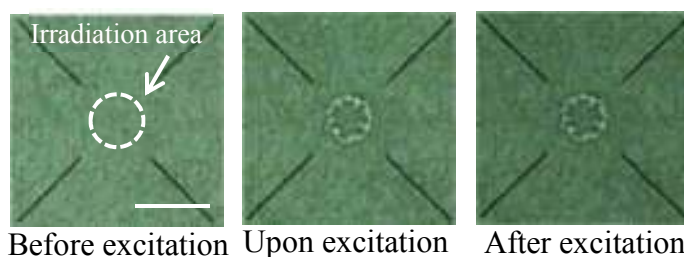
Optical Trapping of a DNA on Gold Nanostructures: A Fluorescence Microspectroscopic Study

(Hokkaido Univ.¹ JST-PRESTO²) Junki Saito¹, Tatsuya Shoji¹, Noboru Kitamura¹,
Mai Takase¹, Kei Murakoshi¹, Yasuyuki Tsuboi^{1,2}

【序】貴金属ナノ構造の局在表面プラズモン (Localized Surface Plasmon; LSP) を光励起すると輻射圧が増強され、ナノ粒子を捕捉できる。この LSP 光捕捉は、従来の集光レーザービームによる光学的操作 (光ピンセット) に代わる手法として、にわかには注目を集め始めている。例えば、光ピンセットに比べ低光強度で捕捉できること、回折限界より小さいナノギャップでの捕捉ができることなどで優れている。これまでに、ポリスチレン粒子や金ナノ粒子の捕捉が報告されており、我々も半導体ナノ粒子や鎖状高分子の捕捉に成功している^{[1][2]}。一方、生物物理学において光ピンセット法の重要な対象物であった DNA の LSP 光捕捉は未踏であり、本手法の確立のためには捕捉する価値のある物質であろう。我々は、DNA の LSP 光捕捉を試み、重要な知見を得たので報告する。

【実験】捕捉試料として、TBE (Tris-Borate-EDTA) 緩衝溶液中に分散させた YOYO-1 標識 λ -DNA を用いた。近赤外領域にプラズモン共鳴吸収をもつ、金ナノダイマーが集積したガラス基板を作製し、試料溶液と接触させた。蛍光励起光源として、可視レーザー ($\lambda = 488 \text{ nm}$)、プラズモン励起光源として、近赤外連続発振 (cw) レーザー ($\lambda = 808 \text{ nm}$) または近赤外フェムト秒 (fs) レーザー ($\lambda = 770 \text{ nm}$) を使用した。可視レーザーと近赤外レーザーを、同軸で倒立型共焦点蛍光顕微鏡に導入し、試料に照射した。LSP 励起による捕捉挙動を顕微蛍光画像計測、顕微蛍光分光追跡により検討した。

【結果・考察】cw レーザーと fs レーザーをプラズモン励起光源として用いたところ、両者の間で LSP 捕捉挙動に顕著な変化が観測された。Figure.1 に cw レーザーを用いた場合の、金基板表面における集光位置付近の顕微鏡画像を示す。集光位置において DNA の集



Before excitation Upon excitation After excitation
Figure 1. Fixation of a DNA micropattern on a plasmonic gold substrate with cw NIR laser irradiation. Scale Bar: 10 μm

合体を観測でき、その集合体はリング状のマイクロパターンを形成した。そのサイズの形状はプラズモン励起領域の外輪と一致した。さらに LSP 励起を中断しても、DNA 集合体は永続的に金ナノ構造基板に固定された。このように連続光を用いた DNA の LSP 捕捉は、従来の LSP 捕捉^{[1][2]}と異なる特徴的な挙動を示すことが明らかになった。

一方、近赤外 fs レーザーを用いた場合、Figure.2 (a)のように DNA は LSP 励起範囲にほぼ一様に集合する様子が観測できた。その後、LSP 励起停止とともに蛍光は消光し、DNA は溶液中に拡散した。つまり、DNA は基板上に固定されず、LSP 励起の on-off に呼応した catch-and-release 型の捕捉が達成された。Figure.2 (b)に LSP 励起に伴う蛍光スペクトル変化を示した。YOYO-1 の蛍光が明瞭に検出され、LSP 励起の on-off に伴う蛍光強度の増加・減少が観測された。この蛍光スペクトルの結果からも、LSP 励起をしている時のみ DNA が集合していることがわかった。

このように、cw レーザーと fs レーザーでの DNA の捕捉挙動の違いは、LSP 励起に伴う光熱効果が一因であると考えられる。cw レーザーにおける DNA のリングパターン形成は、熱勾配に起因するソーレ効果により、LSP 励起の中央から外側へ斥力が働くためと考えられる。この斥力と、LSP 励起による引力の輻射圧が拮抗した結果、リングパターンとなる。DNA が金ナノ構造上に固定されるのは、光熱効果が関与している可能性がある。一方、fs レーザーでは、光熱効果が抑制されるためソーレ効果の減少により、DNA が LSP 励起範囲にほぼ一様に集合すると考えられる。

DNA の LSP 光捕捉は、近赤外 cw レーザーと近赤外 fs レーザーの変換により捕捉モードの切り替えができる点で、従来の LSP 捕捉と異なる自在な光操作・マイクロパターンニングをできる可能性を有している。

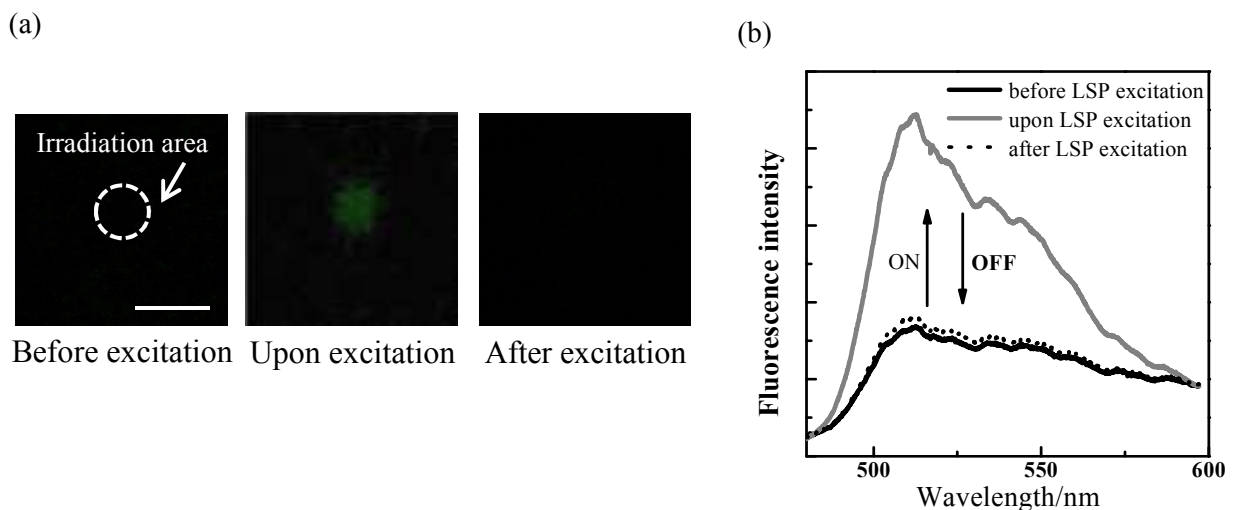


Figure 2. DNA assembly on a plasmonic gold substrate with fs pulsed laser irradiation. (a) Fluorescence micrographs. Scale Bar: 10 μm . (b) Fluorescence spectra.

【謝辞】 貴重なご議論賜りました松尾保孝 先生に御礼申し上げます。

【参考文献】 [1] Y. Tsuboi et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2327

[2] M. Toshimitsu and Y. Tsuboi et al., *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 14610