

金ナノ構造上における局在プラズモンを用いた高分子マイクロゲルの光捕捉

(北大院総合化学¹, 北大院理², 東工大生命理工³, 阪府大院工⁴, JST さきがけ⁵)
利光 麻里子¹, 東海林 竜也², 松村 有里子³, 石原 一⁴, 長澤 文嘉¹, 村越 敬²,
 喜多村 昇², 坪井 泰之^{2,5}

Plasmon-based optical trapping of polymer microgels on Au nanostructures

(Hokkaido Univ.¹, Tokyo Inst. Tech.², Osaka Pref. Univ.³, JST-PESTO⁴)

Mariko Toshimitsu¹, Tatsuya Shoji¹, Yuriko Matsumura², Hajime Ishihara³, Fumika Nagasawa¹, Kei Murakoshi¹, Noboru Kitamura¹, Yasuyuki Tsuboi^{1,4}

【緒言】 顕微鏡の対物レンズを用いてレーザービームを強く集光し、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、溶液中のアミノ酸やタンパク質などといった生体分子も捕捉できる[1]。しかしながら、光ピンセットによる分子捕捉は非常に高強度なレーザー光を必要とするため、より低強度な光で捕捉可能な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、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が近年注目されている。LSPの増強電場を用いることで、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強度でのナノ粒子の捕捉が報告されている。しかしながら、LSPを利用した光捕捉の研究例は未だ極めて限られており、その捕捉対象はいずれも金ナノ粒子[2]や量子ドット[3]などといった「剛体球」ばかりであった。そこで本研究では、このような光捕捉の光化学への応用を目指し、蛍光プローブで標識した高分子ゲル微粒子を対象に、LSPを利用した「柔らかい高分子」の光捕捉を試みた。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、捕捉の実現と機構の解明を目指した。

【実験】 AR-NSL (Angle Resolved Nanosphere Lithography)法を用いることにより、近赤外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構造が規則配列した基板 (Fig. 1) を LSP 発生場として用いた。捕捉対象には温度に応じて体積相転移を引き起こす直径 250 nm の高分子ゲル (ポリ (N-イソプロピルアクリ

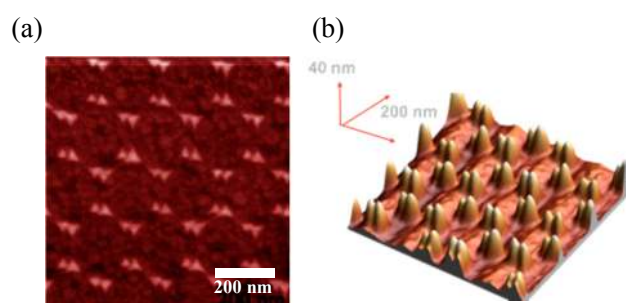


Fig. 1 AR-NSL 金基板
 (a)SEM 像、(b)AFM 像

ルアミド)) 微粒子を用い、その 3.0 wt%水溶液を試料とした。LSP 励起光源には連続発振 (cw) の近赤外レーザー (808 nm) もしくはフェムト秒パルス発振のファイバーレーザー (パルス幅 100 fs, 波長 760 nm, 繰り返し周波数 80 MHz)、試料の蛍光励起光源には可視レーザー (488 nm) をそれぞれ用いた。これらのレーザー光を同軸で共焦点倒立顕微鏡に導入し、焦点位置において光捕捉される粒子の挙動を顕微鏡観察および蛍光測定により解析した。

【結果と考察】金基板に近赤外光を照射してLSP励起すると、cw光励起でもfsパルス光励起でもレーザーの集光位置に高分子が集合、捕捉される様子が顕微鏡観察から確認された。cw光励起の場合、集合体は特徴的なリングパターンを形成し (Fig. 2(a))、時間経過とともに均一な膜状へと形態変化した (Fig. 2(b))。この集合体の蛍光スペクトルの時間変化を計測すると、蛍光強度はLSP励起に伴い増加した。これらの結果から、焦点位置における高分子濃度の可逆的な増加が確認され、LSPを用いた高分子ゲル微粒子の光捕捉を実証することができた。また、金基板への近赤外光照射により、LSPが励起され金ナノギャップ間の電場が増強するだけでなく、近傍の温度も上昇する。cw光励起でのLSP光捕捉には、この光熱効果により生じる熱泳動 (ソーレ効果) の力が光捕捉を妨げる斥力として働いていると考えられる。定性的には同様の挙動が直鎖型のポリ (N-イソプロピルアクリルアミド)) でも観測されており[4]、このようなリングパターンと形態変化は温度応答性高分子の光捕捉の特徴と考えられる。

一方、大変興味深いことにfsパルス光励起の場合、このようなリングパターンは観測されずLSP励起領域のみに集合体の形成が観測され、光熱効果の抑制が示唆された。蛍光相関分光法によりLSP励起に伴う温度上昇の定量評価を行い、LSP増強輻射圧のみならず熱泳動や熱対流の効果も含めて捕捉メカニズムの検討を行った。

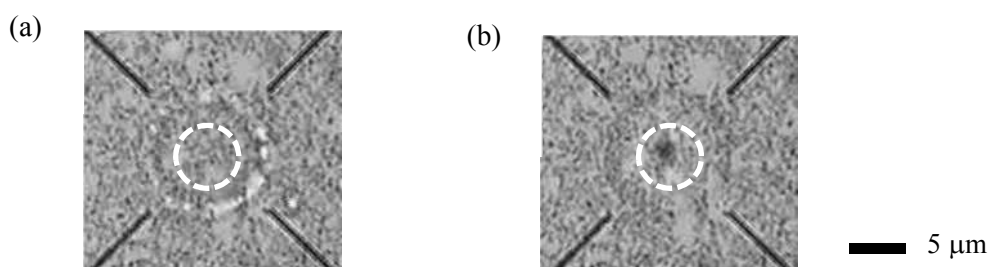


Fig. 2 cwレーザー励起による高分子ゲル微粒子のプラズモン光捕捉の顕微鏡観察画像 (a)LSP励起開始3 秒後、(b)LSP励起開始60 秒後。図中の白色円内がLSP励起領域である。

[1] Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura, *J. Phys. Chem. C*, 114, **2010**, 5589.

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

[3] Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura, M. Takase, K. Murakoshi, Y. Mizumoto, H. Ishihara, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, **2010**, 2327

[4] M. Toshimitsu, Y. Matsumura, T. Shoji et al., *J. Phys. Chem. C*, 116, **2012**, 14610