

Newsletter

プラズモニック化学研究会

2014 年度 No.7

CONTENTS

【研究紹介】

プラズモン光ピンセットを用いた DNA のマイクロパターンニング
東海林 竜也、坪井 泰之（大阪市立大学理学研究科）

【開催報告】

第 7 回プラズモニック化学シンポジウム（筑波大学 江口 美陽）

プラズモン光ピンセットを用いた DNA のマイクロパターンニング 東海林 竜也、坪井 泰之 (大阪市立大学理学研究科)

貴金属ナノ構造のプラズモン増強電場で分極した微粒子には強い輻射圧が働き、その近傍で粒子を光捕捉できる。このプラズモン光ピンセットは、従来の集光レーザーを用いた光ピンセットに比べ、弱い入射光強度で光捕捉を実現でき、捕捉位置も回折限界を超え特定できることから、新たなマニピュレーション技術として注目されている。我々は、このプラズモン光ピンセットの化学応用を目指し研究を進めている¹⁾。その中で、水溶液中の DNA の光捕捉に成功したので報告する²⁾。

プラズモンナノ構造体は、北海道大学の村越 敬 教授から提供して頂いた金ナノピラミッドダイマーアレイを使用した。この構造体を近赤外光により励起すると、ナノピラミッドギャップ間に増強電場が形成される。プラズモン励起光源として従来の連続発振型 (cw) 近赤外レーザーに加え、新たにフェムト秒パルス (fs) 近赤外レーザーを導入した。これら発振モードの違いにより、蛍光修飾した λ -DNA の捕捉挙動に大きな変化が現れた。

cw レーザーを用いた結果を Fig. 1 (A) に示す。顕微鏡視野一面に金ナノ構造体が存在している。cw 光を照射すると、マイクロメートルサイズのリング状の DNA 集合体が形成された。光励起に伴い、電場増強だけでなく光熱効果による急峻な温度勾配 ($\sim 10^6$ K/ μm) も形成される。この巨大温度勾配に伴う熱対流および熱泳動による DNA の物質輸送が、増強輻射圧と協同的に作用した結果、マイクロリングが形成されたと考えられる。さらに、形成したマイクロリングは永続的に金ナノ構造体上に固定されることがわかった。プラズモン構造体へのラベルフリーな DNA の吸着固定化法として、本手法の応用が期待される。

一方、fs レーザー励起では、DNA はプラズモン励起に伴い光捕捉され、光励起をやめると拡散していく挙動を示した (Fig. 1 (B))。このような DNA の可逆的な光捕捉に加え、fs 光源によるプラズモン光ピンセットは、微粒子の捕捉効率の向上が報告されており、新たな励起光源として今後期待される。

プラズモン光ピンセットの分子系への適用は、まだ緒に就いたばかりであるが、化学分野への応用可能性は高い。例えば、分子サイズが分子種により捕捉・分離するプラズモン光クロマトグラフィーや、光捕捉して形成した高分子集合体への分子抽出濃縮・分析法などが期待される。

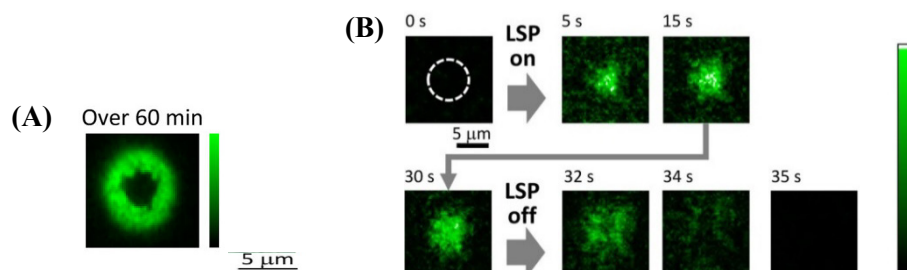


Fig. 1 (A) cw 光を用いた DNA のマイクロリングの蛍光顕微鏡像、(B) fs 光を用いた DNA の可逆的な光捕捉過程の蛍光顕微鏡像。 Reprinted with permission from 2. Copyright 2013 American Chemical Society.

(1) T. Shoji, Y. Tsuboi, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5 (2014), 2957. (Highlighted as a cover art picture and ACS Editor's Choice)

(2) T. Shoji, J. Saito, N. Kitamura, F. Nagasawa, K. Murakoshi, and Y. Tsuboi, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013), 6643.

【会議報告】

第7回プラズモニク化学シンポジウム

第7回プラズモニク化学シンポジウムは11月14日13時より首都大学東京秋葉原サテライトキャンパス（東京都千代田区）に於て開催されました。

始めに、プラズモニク化学研究会会長である北海道大学三澤弘明教授からイントロダクトリートークがありました。近年、プラズモンのバイオ応用へ向けた研究が重要視され始めていることから、今回のシンポジウムではこの分野の先生方をお招きしており、ご研究内容をお話し頂ける旨ご説明がありました。

奥津哲夫先生（群馬大学 教授）からは「光化学反応を利用した結晶化促進プレートの開発」という題目で、創薬の分子設計のために必須であるタンパク質の結晶化を局在プラズモン励起により促進することに成功された経緯に始まりまして、結晶化促進のメカニズムと、結晶化促進プレートの作製・販売に至る道のりをお話頂きました。

続いて玉田薫先生（九州大学 教授）は「金属ナノ微粒子の多次元組織化とバイオ応用」という題目で、独自の方法で作製された金属ナノ粒子の二次元結晶シートを利用した蛍光増強試験により、高空間分解イメージングに成功した例をお話し下さいました。さらに、金属ナノ粒子の三次元積層膜による呈色を利用した目視で識別可能なフルカラーバイオセンサーの作製についてご講演下さいました。

田和圭子先生（産業技術総合研究所 研究グループ長）からは、「格子結合型プラズモン増強蛍光を利用したバイオセンシングとバイオイメージング」と題し、高感度かつ迅速な臨床診断を指向した、格子結合型表面プラズモン励起増強蛍光分光法の開発についてお話頂きました。光ナノインプリントによるディスパーザブルなプラズモニクチップを利用したバイオセンサーでは femto molar を検出することに成功されたことや、同様のチップを使用したバイオイメージングではガラスベースディッシュ上での測定より 10 倍明るくなった例をご紹介頂きました。

最後に橋本修一先生（徳島大学 教授）から、「プラズモンナノ粒子の光熱応答について」という題目で、プラズモン共鳴により発生する熱の応用についてご講演頂きました。金ナノ粒子へのナノ秒レーザー照射により起こる表面蒸発の観察に成功されたことや、金ナノ粒子を利用したナノスケール温度計の開発についてお話し頂きました。

総合討論では4名の講師の先生方への質問と、寺西利治先生（京都大学 教授）からのパラジウムナノ粒子を利用した新奇触媒反応に関する話題提供がありました。最後に鳥本司先生（名古屋大学 教授）によるクロージングトークをもって閉会となりました。

今回のシンポジウム参加者は44名と盛況で、プラズモンのバイオ応用が注目を集めていることを改めて感じさせられました。

第7回プラズモニク化学シンポジウム

日 時： 2014年11月14日（金）13時00分-17時30分

会 場： 首都大学東京 秋葉原サテライトキャンパス

【プログラム】

- 13:00-13:10 イントロダクトリートーク 三澤 弘明
- 13:10-14:00 【研究発表】 奥津 哲夫 氏（群馬大院理工）
「局在プラズモン共鳴を利用したタンパク質結晶化容器
の開発」
- 14:00-14:50 【研究発表】 玉田 薫 氏（九大先導研）
「金属ナノ微粒子の多次元組織化とバイオ応用」
- 14:50-15:05 休憩
- 15:05-15:55 【研究発表】 田和 圭子 氏（産総研）
「格子結合型プラズモン増強蛍光を利用したバイオセン
シングとバイオイメージング」
- 15:55-16:45 研究発表】 橋本 修一 氏（徳島大院ソシオテクノサイエ
ンス研究部）
「プラズモンナノ粒子の光熱応答について」
- 16:45-17:00 休憩
- 17:00-17:20 総合討論 ―新しい光エネルギー変換に向けて―
- 17:20- クロージングトーク
- 18:00- 懇親会