

研究報告書

「光アンテナにナノ粒子や分子を集める・観る・反応させる」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研究者: 坪井 泰之

1. 研究のねらい

本研究では、貴金属ナノギャップ空間(=光ナノアンテナ)に光子ばかりではなく、そこに分子や触媒微粒子をも捕集・捕捉して、ナノ空間に「光子」と「分子系・反応物質」を同時に局在させ、両者を直接カップルさせ光反応を起こす、全く新しい反応場の概念を提出する。

すなわち、光ナノアンテナにおいて、「光子」とこれら「反応する物質」を同時に同じナノ空間に同時に局在した状態を作り出すことを実現し、これらが互いに強制的に出会うことにより、相互作用(反応物質の光吸収)のチャンスを著しく増大させる。その結果として光反応の効率は飛躍的に増大できるような、全く新しい概念に基づく高効率な光反応システムを構築することを目指す。

そして、このような貴金属ナノギャップ空間(光ナノアンテナ)における光化学反応の実現へのキーエッセンスを全て洗い出し、分子捕捉法を導入したプラズモン光化学を世界にさきがけることを大きな目的とする。

より詳しく述べると、本来、光(光子)と分子の相互作用の確率(吸収の確率)は大きなものではない。分子はナノメートルのサイズを持つ一方で、光子はその回折限界のため、せいぜい数100 nm 程度の大きさまでしか局在できない。高い効率を持つ「光—物質エネルギー変換システム」を構築するには、この「光と物質の相互作用の初期段階」を今一度考える必要がある。本領域の趣旨である「光エネルギーの化学変換」に向けて、有力と思われるアプローチの一つに「高効率な光捕集」が挙げられる。本研究では貴金属ナノギャップに基づく光アンテナの増強放射力を利用して、アンテナに光子だけでなく機能性ナノ粒子や分子を集め、分子・粒子と光子をナノ空間で直接カップルさせ、エネルギーロスなく反応に導く、全く新しい概念に基づく反応場を提案する。

このような貴金属ナノギャップ空間(=光ナノアンテナ)に光子ばかりではなく、そこに分子や触媒微粒子をも捕集・捕捉して、ナノ空間に「光子」と「分子系・反応物質」を同時に局在させ、両者を直接カップルさせ光反応を起こす、全く新しい反応場の構築を目指し、3年間研究を推進した。

2. 研究成果

(1) 概要

金属内の自由電子の共同的なプラズマ振動をプラズモンと呼ぶ。微細な構造を有する金属表面や、極めて小さい金属微粒子に共鳴励起光を照射すると(Localized Surface Plasmon, LSP 共鳴), 貴金属表面には入射光が増強した電場が局在化する(電場増強効果)。特に、ナノギャップ構造(プラズモニック光アンテナ)は、その著しい光電場増強能に基づき放射力も増

強し、ナノ粒子をナノギャップ近傍に効率よく捕捉できることがある(図1・左 にその概念図を示した)。このようプラズモニック光ピンセットは、従来の集光レーザービームを用いた光ピンセットに比べ、①安定な捕捉に必要な光強度がおよそ一万分の一程度で済む、②捕捉の空間分解能が回折限界よりもはるかに小さいナノギャップのサイズにまで小さくすることができる、などの大きな利点を有する。しかし、その実験的研究は 2008 年に報告されて以来、まだ極めて少ない。プラズモン光ピンセットの確立に向け、学術的に理解されなければならないことも、技術的に乗り越えなければならないことも多い。これをデザインし、図1右のように分子系の光アンテナへの光捕捉を目指し、以下詳述する研究を展開した。

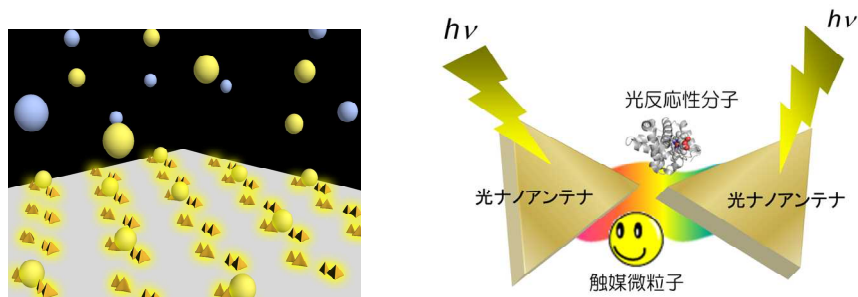


図1： プラズモン光ピンセットの概念図(左)と、それに基づく光反応場の構築の概念図(右)

(2) 詳細

研究テーマA 「新型プラズモン光捕捉・顕微分計測装置システムの制作」

本さがけで取り組んだ分野は若い分、競争もし烈であり、研究を迅速に遂行するためには実験ブースを増やすことが実践的だと考えた。そこで、研究者が所有していた倒立型光学顕微鏡に対し、光源(近赤外域発信の小型 LD)や小型フェムト秒パルスレーザー、光学部品を適宜購入し、光捕捉を実現し、その挙動を高感度・高精度かつ空間選択的に(共焦点型光学配置による)にナノ空間を分光計測できるシステムを新たに構築した。この装置の写真を図2に示すが、以下の研究の推進に大きく役に立った。

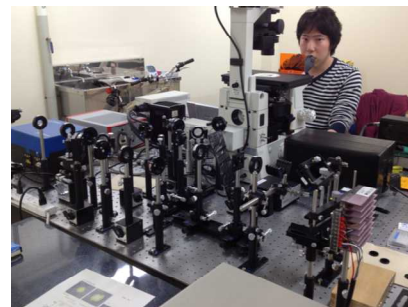


図2： 新しく構築した光捕捉・顕微分光システム

研究テーマB 「ソフトな鎖状高分子の捕捉の実現と輻射圧や非平衡場の定量評価」

光合成反応系はタンパク質や巨大高分子などのソフトな物質より構成されている。そこで、このようなソフトマター系のプラズモン光捕捉は、本課題の推進の第一段階として大変重要である。本研究では ポリアクリルアミド系の鎖状高分子を捕捉のモデル化合物に選び、その光捕捉に初めて成功した(図2 左、M. Toshimitsu et al. and Y. Tsuboi, *J. Phys. Chem. C* Vol. 116, No. 27 (2012) 14610-14618.)。また、この際のプラズモン増強輻射圧を定量的に評価でき、ソフトな分子系の捕捉の特徴を詳細に解明できた。同時に、光励起による光ナノアンテナの発熱を観測し、温度上昇を定量的に評価し(H. Yamauchi, Y. Tsuboi et al. and S. Ito, *J. Phys. Chem. C* Vol. 117, No. 16 (2013) pp. 8388-8396.)、巨大な温度勾配に起因する熱泳動力も定量的に評価できた。このような複合的な作用により、高分子はマイクロパターンを自発的に描きながら光捕捉される全く新しい現象を発見することもできた。

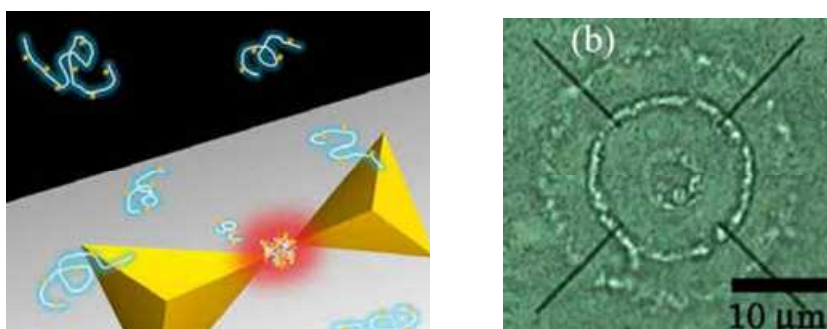


図3： 光ナノアンテナに捕捉される直鎖高分子（左）や、そこに見られる非平衡場におけるパターン形成（右）

研究テーマC 「光共鳴効果を利用した輻射圧の増強と高効率捕捉の実現」

輻射圧を発生させる光が捕捉対象物の電子遷移を共鳴励起すると、輻射圧が著しく増強されることを大阪府立大の石原 一教授らが理論的に提唱している。共鳴励起の場合、分極が大きくなること、そして光子運動量のやり取り(変化)も大きくなることから、この光共鳴条件下の輻射圧の増大は直観的に理解される。またこれは、ミクロな量子情報がマクロな力学的運動に転写される効果の一つとして、とても興味深い現象であると考えている。本さきがけではこの光共鳴効果の実験的検証を行い、集光レーザービーム型によるミオグロビンの光捕捉(T. Shoji et al. and Y. Tsuboi, *J. Phys. Chem. C* Vol. 117, No. 20 (2013), pp. 10691-10697.) や 高分子微粒子の光ナノアンテナへのプラズモン光捕捉に対して(T. Shoji et al. and Y. Tsuboi, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 51, No. 9 (2012) 092001.(Spot Light Paper))、このような光共鳴効果に基づく高効率光捕捉が実現できることをつきとめ、同時に理論的考察も行った。離散双極子近似法(DDA)による共鳴効果の大きさは実験挙動をよく説明し、このような光共鳴捕捉法の有用性を初めて示すことができた。このような光共鳴効果は、輻射圧の増大だけでなく、選択的捕捉の可能性を拓くものとして重要である。

研究テーマD 「フェムト秒プラズモン光ピンセットの開発」

詳細は省略するが、一連の研究において、プラズモンを励起する光を「定常光」ではなく「短パルス光」にすれば、光捕捉の挙動を制御・向上できるのではないかと思いついた。捕捉実験によく用いられる剛体球型の微粒子ではフェムト秒パルス光励起により 2 倍程度捕捉効率が向上した。一方、このような短パルス励起の効果が劇的に表れたのは、生体高分子の一つである DNA である。

励起モードを連続光とフェムト秒パルス光とに切り替えることにより、DNA をマイクロパターン固定したり(図4)、キャッチ & リリースしたりと、自由度の高い光マニピュレーションを実現でき、有機分子系に対する光ピンセット可能性を一段と広げることができた(T. Shoji et al. and Y. Tsuboi, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 135, No. 17 (2013) 135, 6643–6648.)。

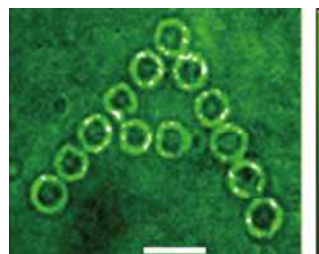


図4 DNAの自在捕捉とマイクロパターンニング

研究テーマE 発光性タンパク質LH1-RCの光捕捉

同じさきがけ研究領域に所属する名古屋工業大学の出羽毅久准教授に協力いただき、発光性のタンパク質LH1-RC試料をご提供いただいた。この試料は近赤外に蛍光を示す。現在、近赤外蛍光計測装置を立ち上げ、この試料の顕微蛍光スペクトルを測定できるところまで行っている。この装置で、現在LH1-RC試料の光捕捉を行ったところ、図5のように、プラズモン励起に呼応し、ナノアンテナ近傍からのLH1の発光強度は明瞭に可逆的な増減を示した。蛍光強度は光ナノアンテナ近傍におけるLH1系の濃度を表していると考えられ、本研究で提案した手法により光合成タンパク質LH1の光捕捉を実現したと考えられる。

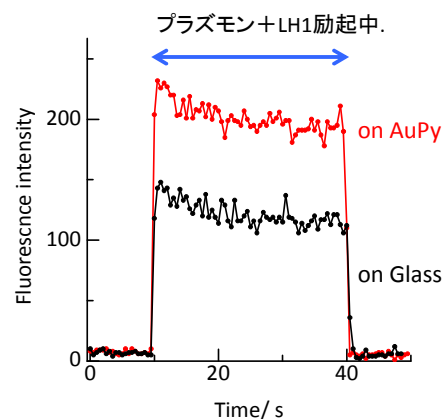


図5: 蛍光強度で観るLH1光捕捉の挙動

この他、単一分子蛍光計測法による束縛分子の観察なども行い(T. Tada et al. and Y. Tsuboi, *J. Phys. Chem. C* Vol. 117, No. 20 (2013) 10818–10824.)、研究目標のうち「……集める・観る」までは相当の進展を遂げることができた。

3. 今後の展開

プラズモン光ピンセットに関し、化学のセンスで分子系にチャレンジしているのは坪井を中心とした共同研究者グループだけと言ってよい。パルス励起、光共鳴法の導入などにより、輻射圧を増強し、ソフトな生体分子系の光捕捉もほぼ達成できた(ただし、低分子はまだ不可能)。本手法による分子マニピュレーション法が実現することで、プラズモニクスと組み合わせた高感度分光分析やバイオセンシング、光化学反応の高効率化、新しい表明光化学反応の探索などの発展が期待できる。特に、LH1-RCの光捕捉と光電変換へのプラズモンアンテナ効果は、上述の通りあと少しまで来ており、プラズモン光ピンセットの基づく高効率な光化学反応場の構築は、その背中が見えてきたと言える。光触媒微粒子系による水分解反応への応用も、今後のチャレンジとして興味深いと考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

プラズモン光ピンセットの研究は非常に若い学術分野で、坪井 さきがけ研究の観点としては研究テーマ名の「光アンテナにナノ粒子や分子を集める・観る・反応させる」に沿い、(i) ナノアンテナへの「分子(タンパク質などのソフトな鎖状高分子)」の捕捉を実現する(=集める)、(ii) そのような光捕捉の挙動を分光学的に追跡できる手法を確立する(=観る)、(iii) 実際に光合成反応系に近い分子系を光ナノアンテナに捕捉し、反応性の向上を確認する(=反応させる)、の三つを常に心がけた。

成果を端的に述べると、(i) と (ii) に関しては当初の目的をほぼ完遂した。(iii) に関しては、志半ばというのは残念であるが、成果公表まで含めると、当初の目的にそった研究をブレることなく行い、世界からも注目される研究を推進できたと考える。(iii)に関しては、今後の努力と工夫を怠らず推進したい。

(2) 研究総括評価 (本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

人工光合成の実現に向けて解決すべきボトルネック課題のうち、光捕集方法の開発は殆ど未開拓と言って良い状況にある。太陽光の非常に小さい光子束密度条件をいかにして克服するかは最も重要な解決課題である。坪井泰之博士は自身の先端的光化学研究の実績を基礎に分子系を捕捉し、観測し、さらに光を集めて反応させ得る反応場として、貴金属ナノギャップに着目し意欲的な研究提案を行い採択された。

貴金属ナノギャップに誘起される局在表面プラズモン共鳴により誘起される超強電場増幅効果は光の捕集に加えて、光を吸収する分子系を捕集する相乗効果が期待できることから、極めて興味深い研究目標と評価できる。さきがけ研究開始と同時に、次々と、微粒子、高分子系化合物をはじめ、「捕捉し」、「観察する」ことに成功している。現象論的な報告にとどまることなく現象の学理の解明にも挑戦している。さらに進んでは、さきがけ研究者との共同研究により光合成光捕集系のナノギャップへの取り込みにも挑戦しておりその積極的な研究姿勢は高く評価できる。今後も、プラズモン共鳴の化学を先導するいっそうの研究努力に期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. “Acceleration of a Photochromic Ring-Opening Reaction of Diarylethene Derivatives by Excitation of Localized Surface Plasmon”
Yasuyuki Tsuboi, Ryosuke Shimizu, Tatsuya Shoji, and Noboru Kitamura
J. Photochem. Photobiol. A. Chem. Vol.221 (2011) 250-255.

2. “Metallic-Nanostructure-Enhanced Optical Trapping of Flexible Polymer Chains in

Aqueous Solution as Revealed by Confocal Fluorescence Microspectroscopy”
 Mariko Toshimitsu¹, Yuriko Matsumura, Tatsuya Shoji, Noboru Kitamura, Mai Takase, Kei Murakoshi, Hiroaki Yamauchi, Syoji Ito, Hiroshi Miyasaka, Atsushi Nobuhiro, Yoshihiko Mizumoto, Hajime Ishihara, and Yasuyuki Tsuboi
J. Phys. Chem. C Vol. 116, No. 27 (2012) 14610–14618.

3. “Plasmon–Based Optical Trapping of Polymer Nano–Spheres as Explored by Confocal Fluorescence Microspectroscopy: A Possible Mechanism of a Resonant Excitation Effect”
 Tatsuya Shoji, Yoshihiko Mizumoto, Hajime Ishihara, Noboru Kitamura, Mai Takase, Kei Murakoshi and Yasuyuki Tsuboi
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 51, No. 9 (2012) 092001.

4. “Reversible Photoinduced–Formation and Manipulation of a Two–dimensional Closely Packed Assembly of Polystyrene Nanospheres on a Metallic Nanostructure”
 Tatsuya Shoji, Noboru Kitamura, Fumika Nagasawa, Kei Murakoshi, Hajime Ishihara, and Yasuyuki Tsuboi
J. Phys. Chem. C Vol. 117, No. 6 (2013), pp 2500–2506.

5. “Resonant Excitation Effect on Optical Trapping of Myoglobin: The Important Role of a Heme Cofactor”
 Tatsuya Shoji, Noboru Kitamura, and Yasuyuki Tsuboi*
J. Phys. Chem. C Vol. 117, No. 20 (2013), pp. 10691–10697

6. “Permanent Fixing or Reversible Trapping and Release of DNA Micropatterns on a Gold Nanostructure Using Continuous–Wave or Femtosecond–Pulsed Near–Infrared Laser Light”
 Tatsuya Shoji, Junko Saito, Noboru Kitamura, Fumika Nagasawa, Kei Murakoshi, and Yasuyuki Tsuboi*
J. Am. Chem. Soc. Vol. 135, No. 17 (2013) 135, pp. 6643–6648.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件 (出願準備中)

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- ・国際会議招待講演 10件、国内招待講演 約20件
- ・これらの一連の成果は国際光工学会 (SPIE) から3月にニュースリリースされ、世界的な反響を得ている (SPIE NEWSROOM, March 5, 2013 (DOI: 10.1117/2.1201302.004656))。