

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：24402

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14254

研究課題名(和文) 液液界面での光ピンセットによる微量有機分子の濃縮・分光分析法の開発

研究課題名(英文) Microspectroscopic molecular detection based on liquid-liquid interface-assisted optical tweezers

研究代表者

東海林 竜也 (Shoji, Tatsuya)

大阪市立大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：90701699

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、液液界面光捕捉(Liquid-liquid interface-assisted optical tweezers; LiLiI光ピンセット)を利用した分子抽出を目指し研究を進展させた。その過程の中で以下の成果を得ることができた。まず水/ヘキサン界面を利用しポリスチレン微粒子の捕捉を試みると、スポットサイズを超え多数の微粒子を捕捉することに成功した。さらに、金ナノ粒子や半導体ナノ粒子などを同時捕捉することにも成功した。今後、金ナノ粒子と高分子集合体を液液界面で捕捉することで微量に溶解した分子を濃縮・検出する新たな分析法が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金や銀などの貴金属ナノ粒子に共鳴光を照射すると、単分子レベルの高感度分子検出が可能である。しかしながら、検出できる分子に成約がある。そこで水と油のような二つの液体から成る界面で貴金属ナノ粒子と高分子を光の力により捕まえ、水層と油層中に微量に溶解した有機分子を高感度に検出する新たな分析手法の開発を目指し研究を進めた。その結果、このような液液界面を利用すると貴金属ナノ粒子を効率よく捕捉することに成功した。今後、この手法を発展することで単分子レベルの高感度化を目指す。

研究成果の概要(英文)：Optical trapping (OT) at a liquid/liquid (L/L) interface involves a wealth of chemical interest. However, it has been limited so far. We demonstrated optical trapping and micro-assembly formation of polystyrene beads at a L/L interface. We found that polystyrene microspheres were efficiently trapped at a water/hexane interface. During near-infrared laser irradiation, numerous particles were trapped even at the outside of the irradiation area. These unique trapping behaviors indicated that a L/L interface has some assisted effects in OT. The effect would be caused by a light propagation among the trapped polystyrene beads and by suppresses the diffusive motion of the beads at the interface by the surface tension forces.

We named this novel OT at L/L interface "LiLiI-OT (Liquid/Liquid Interface-assisted OT)". We believe that LiLiI-OT will become a powerful manipulation technique toward analytical chemistry.

研究分野：分析化学

キーワード：光ピンセット 液液界面 顕微蛍光分光法 分子濃縮

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

貴金属中の自由電子の“さざなみ”であるプラズモンは、入射した共鳴光の電磁場を著しく増強する。この効果を利用した SERS は単分子レベルでの検出感度を誇る。この検出感度は、とりわけ金ナノ粒子表面に吸着しやすい有機分子で発揮される。

これに対し、本研究ではプラズモン増強電場内にあらゆる分子を濃縮し、SERS により検出する新しい分析手法を実現する。本研究の骨子となる手法が、プラズモン光捕捉である。プラズモン増強電場で分極したポリスチレンナノ粒子や高分子などのナノ物質には電磁気学的な力学作用である「光圧」が働き、ナノ物質を捕捉できる。研究代表者らは、これまでに合成高分子や生体高分子などのプラズモン光捕捉を実証してきた。その中で、代表者らはプラズモン光捕捉した温度応答性高分子(臨界温度を境に親水的/疎水的の性質を示す合成高分子)中に、水溶液中の有機分子を濃縮し、蛍光またはラマン分光法により検出する高感度な分析手法を開発した。本研究はこの成果を発展させ、液-液界面において、あらゆる分子の SERS 測定を可能とする手法を開発する。

2. 研究の目的

本研究では、有機層-水層界面で金ナノ粒子と温度応答性高分子を同時に光捕捉し、水層または有機層から分子を高分子中に抽出し、SERS により検出する分析法の実現を目指す。

3. 研究の方法

本研究では期間内に以下の項目を実施し、目的を達成する。

- (1) 液-液界面での金ナノ粒子の光捕捉の実証と理論的検証
- (2) 液-液界面での水分散・有機溶媒分散ナノ粒子の同時光捕捉の実証
- (3) 液-液界面での金ナノ粒子と高分子鎖の光捕捉の実証と SERS 測定

4. 研究成果

(1) 液-液界面での金ナノ粒子の光捕捉の実証と理論的検証

水/ヘキサン界面にレーザー光を集光し、光捕捉が実現できるか検討した。捕捉対象としてポリスチレン微粒子を選択した。独自の試料セルを作成し、下層に水層、上層にヘキサン層からなる液液界面を用意し、低開口数の対物レンズで近赤外レーザー光を界面に集光した。水層にはポリスチレン微粒子を分散させ、ヘキサン層には何も添加せず、ポリスチレンの捕捉挙動を顕微鏡観察した。なお、低開口数の対物レンズで集光したレーザー光が生み出す光圧は微弱なため、均一溶液中でポリスチレン微粒子を捕捉することは困難である。これに対し、液液界面にレーザー光を集光すると微粒子の安定的な捕捉に成功した。従来の集光レーザー型光ピンセットでは、集光スポットサイズを超えて光捕捉することはできないが、興味深いことに界面で粒子捕捉を実施すると、スポットサイズを超えて複数個の粒子を同時に光捕捉することに成功した。照射をやめると徐々に粒子同士が離れ分散していく様子を観察できた。このことから、粒子間で光が伝搬することで光圧が作用していると考えられる。このような optical binding の効果が液液界面で発現したことは初めて見出された。有限要素法による電磁場計算においても、この捕捉挙動を指示する結果が得られた。

(2) 液-液界面での水分散・有機溶媒分散ナノ粒子の同時光捕捉の実証

一般的に光圧は、粒子サイズの減少に伴い著しく弱くなる。そのため、目的とする貴金属ナノ粒子や温度応答性高分子を捕捉するためには、より高強度のレーザー光が必要になる。実際に、我々は正金八面体の光捕捉を液液界面で試みた。

まず対照実験として、均一溶液中でこのナノ粒子の光捕捉を試みた。その結果、高開口数の対物レンズにより高強度のレーザー光を集光することで、100 nm 未満の正金八面体ナノ粒子を効率よく捕捉することに成功した (T. Shoji et al., *J. Phys. Chem. C*, 123 (2019), 23096.)。さらに研究代表者らは、顕微鏡分光法によりナノ粒子を単粒子で捕捉できるだけでなく、光捕捉中にナノ粒子が 2 個並んだダイマー構造を形成することを明らかにした。このような金ナノダイマー構造に共鳴光を照射すると、単粒子よりも飛躍的増幅した光電場を形成できるため、表面増強ラマン散乱のような高感度分光法への応用が期待できる。

この金八面体ナノ粒子を水に分散させ液液界面で光捕捉すると、低開口数の対物レンズを用いているにもかかわらず、単粒子捕捉することに成功した。このときの拡散係数を見積もると、均一溶液中よりも拡散係数は抑えられており、ナノ粒子の界面吸着が光捕捉をアシストしていると考えられる。代表者らはこの手法を Liquid-liquid interface-assisted optical tweezers (LiLiI 光ピンセット) と名付け、その捕捉メカニズムの解明を進めている。

さらに、水層に金ナノ粒子、ヘキサン層に半導体ナノ粒子を分散させることで、光ピンセットによる同時捕捉を試みた。その結果、異方性のあるナノ粒子集合体を形成することに成功した。LiLiI 光ピンセットによるナノ構造の新たな作成方法として期待できる成果である。

(3) 液-液界面での金ナノ粒子と温度応答性高分子の光捕捉の実証と SERS 測定

以上の成果に基づき、水/ヘキサン界面で金ナノ粒子と高分子鎖の同時光捕捉を実証し、溶液中に微量に溶解した有機分子の SERS 検出を試みた。

高分子鎖として温度応答性高分子であるポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)を選択した。この高分子は、室温では水溶液中で溶解しているがある温度を超えると脱水和し凝縮する性質がある。この高分子を液液界面で捕捉しようと試みたが、この高分子はヘキサン層に不溶なため光捕捉することが困難であった。この知見を活かし、両親媒性の高分子を選択することで目的達成を目指す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 東海林 竜也	4. 巻 1
2. 論文標題 分子操作を目指したナノ構造を用いた新奇光ピンセットの開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 光化学	6. 最初と最後の頁 17-25
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 SHOJI Tatsuya	4. 巻 68
2. 論文標題 Development of Nanostructure-assisted Optical Tweezers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 BUNSEKI KAGAKU	6. 最初と最後の頁 315 ~ 324
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/bunsekikagaku.68.315	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Tatsuya Shoji
2. 発表標題 Molecular condensation and spectroscopic detection based on plasmonic optical trapping of thermoresponsive polymer
3. 学会等名 Asian Pacific Society for Materials Research (APSMR) 2018 Annual Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tatsuya Shoji, Mitsuhiro Matsumoto, Kayo Fujiwara, Yuta Koda, Hideo Horibe, Yasuyuki Tsuboi
2. 発表標題 Optical Tweezers Combined with Raman Microspectroscopy for Micro-Analysis of a Single Micro-Droplet of Polyacrylamides
3. 学会等名 The 10th Asian Photochemistry Conference (APC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名	Daiki Yamanishi, Shota Naka, Tatsuya Shoji, Seiya Koyama, Tatsuya Kameyama, Tsukasa Torimoto, Yasuyuki Tsuboi
2. 発表標題	Liquid/Liquid Interface-assisted Optical Trapping OF Semiconductor and Noble Metallic Nanocrystals
3. 学会等名	The 10th Asian Photochemistry Conference (APC2018) (国際学会)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	Tatsuya Shoji, Mitsuhiro Deguchi, Taka-aki Asoh, Yuriko Matsumura, Fumiya Katoh, Kei Murakoshi, Yasuyuki Tsuboi
2. 発表標題	Trapping and micro-patterning of thermoresponsive polymer microgels by using plasmonic optical tweezers
3. 学会等名	The 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (EXCON2018) (国際学会)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	Daiki Yamanishi, Shota Naka, Tatsuya Shoji, Seiya Koyama, Tatsuya Kameyama, Tsukasa Torimoto, Yasuyuki Tsuboi
2. 発表標題	Efficient Optical Trapping of Noble Metallic and Semiconductor Nanoparticles at a Hexane-Water Interface
3. 学会等名	The 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (EXCON2018) (国際学会)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	Daiki Yamanishi, Shota Naka, Tatsuya Shoji, Seiya Koyama, Tatsuya Kameyama, Tsukasa Torimoto, Yasuyuki Tsuboi
2. 発表標題	Efficient Optical Trapping of Noble Metallic and Semiconductor Nanocrystals at an Oil/Water interface
3. 学会等名	2018 Hsinchu Summer Course and Workshop (国際学会)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名 Tatsuya Shoji, Shota Naka, Tsukasa Torimoto, Yasuyuki Tsuboi
2. 発表標題 Optical trapping of gold and semiconductor nanoparticles at oil-water interfaces with a focused near-infrared laser beam
3. 学会等名 The 5th Optical Manipulation and Structured Materials Conference (OMC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 東海林 竜也
2. 発表標題 ナノ構造体を用いた新奇光捕捉法の開発と展開
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山西 大樹, 仲 翔太, 東海林 竜也, 坪井 泰之
2. 発表標題 液/液界面光ピンセットによるポリマービーズの高効率光捕捉
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会(2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山西 大樹, 仲 翔太, 東海林 竜也, 小山 晟矢, 亀山 達矢, 鳥本 司, 坪井 泰之
2. 発表標題 液/液界面光ピンセットを用いた半導体・金属ナノ粒子の高効率光捕捉
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北場 萌, 東海林 竜也, 藤原 華代, 松本 充央, 麻生 隆彬, 西山 聖, 堀邊 英夫, 坪井 泰之
2. 発表標題 温度応答性高分子水溶液の相分離速度の計測: 親水性官能基の導入による相分離の加速
3. 学会等名 第69回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荻田 修平, 東海林 竜也, Denver Linklater, Saulius Juodkazis, 加藤 郁也, 村越 敬, 坪井 泰之
2. 発表標題 半導体ナノ構造表面上で捕捉したポリマー微粒子に作用する増強光圧の定量的評価
3. 学会等名 第69回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤原 華代, 東海林 竜也, 松本 充央, 麻生 隆彬, 堀邊 英夫, 西山 聖, 坪井 泰之
2. 発表標題 光捕捉-顕微ラマン分光法による相分離した種々の温度応答性高分子液滴中の高分子濃度解析
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山西 大樹, 仲 翔太, 東海林 竜也, 小山 晟矢, 亀山 達矢, 鳥本 司, 坪井 泰之
2. 発表標題 油水界面における金属・半導体ナノ結晶の高効率光捕捉
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 東海林 竜也, 出口 光宏, 麻生 隆彬, 松村 有里子, 加藤 郁也, 村越 敬, 坪井 泰之
2. 発表標題 プラズモン増強光圧と光熱効果の協奏的作用による温度応答性高分子ゲル微粒子のマイクロパターン形成
3. 学会等名 2018年光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山西 大樹, 仲 翔太, 東海林 竜也, 小山 晟矢, 亀山 達矢, 鳥本 司, 坪井 泰之
2. 発表標題 水/ヘキサゲン界面における金属・半導体ナノ結晶の効率的な光捕捉
3. 学会等名 2018年光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 永井 達也, 東海林 竜也, Saulius Juodkazis, Denver Linklater, 坪井 泰之
2. 発表標題 半導体ナノ構造を利用した蛍光標識水溶性高分子鎖の光捕捉と分光測定
3. 学会等名 日本分析化学会第12回近畿支部平成夏季セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山西 大樹, 仲 翔太, 東海林 竜也, 小山 晟矢, 亀山 達矢, 鳥本 司, 坪井 泰之
2. 発表標題 液/液界面光ピンセットを用いた金属・半導体ナノ粒子の同時光捕捉への試み
3. 学会等名 日本分析化学会第12回近畿支部平成夏季セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 東海林 竜也
2. 発表標題 液液界面を利用した光マニピュレーション法の開発：LiLi光ピンセット
3. 学会等名 第39回光化学若手の会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 東海林 竜也, 藤原 華代, 松本 充央, 麻生 隆彬, 西山 聖, 堀邊 英夫, 坪井 泰之
2. 発表標題 光圧により形成したポリ(N-イソプロピルアクリルアミド) 微粒子の顕微ラマン分光分析：分子量依存性の解明
3. 学会等名 第78回分析化学討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪市立大学 理学部 化学科 先端分析化学研究室 http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/chem/advanachem/index.html 東海林竜也 個人ページ http://tshoji.com/

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考