

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：54601

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K13892

研究課題名(和文)光ピンセットが導く特異な相分離構造の形成過程と起源の解明

研究課題名(英文)Formation of the characteristic phase separation structure generated by optical tweezers and elucidation of its origin

研究代表者

松本 充央(Matsumoto, Mitsuhiro)

奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・特命助教

研究者番号：00898463

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：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)(PNIPAM)水溶液に対して近赤外レーザーを集光すると、光熱効果による局所温度加熱によって、高分子リッチなマイクロ液滴が形成され、光圧によって捕捉される。一方、同様の光捕捉実験をポリ(N,N-ジエチルアクリルアミド)に対して実施すると、特異な多相構造を有するマイクロ液滴が掲載される。本申請課題では、金コロイドによるプラズモン共鳴を組み合わせることで、PNIPAMを用いた場合でも独特なマイクロ構造を有する高分子液滴が形成されることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究における光ピンセットを用いた温度応答性高分子水溶液の相分離の誘起は、通常の定常過熱による相分離とは異なり、非平衡状態における特異な現象であると考えられる。このような環境は、近年注目されている細胞内液-液相分離現象と酷似していることから、本現象は高分子科学や光学において学術的に興味深いだけでなく、細胞内の生体高分子の振る舞いなど生命現象の理解にも資する可能性がある。また、光ピンセットによる局所温度・電場勾配といった外場と分子間相互作用とのカップリングによって高分子液滴内部のマイクロ構造を自在に制御することができれば、任意の機能を付与したマイクロ液滴の創出といった応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：When a near-infrared laser beam is focused on an aqueous solution of poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM), which is a thermoresponsive polymer, a polymer-rich microdroplet is formed by local temperature heating due to the photothermal effect and is trapped at the focal point by an optical force. On the other hand, the recent study demonstrated that an optically-induced polymer droplet having unique microstructure inside the droplet was generated for poly(N,N-diethylacrylamide), which is chemical structure analogous of PNIPAM. In this project, it was found that a polymer droplet having different unique microstructure was observed even in PNIPAM by combining optical trapping of a plasmonic gold colloidal particle.

研究分野：高分子物理学、光学

キーワード：温度応答性高分子 相分離 光ピンセット 光圧 光熱効果 プラズモン

### 1. 研究開始当初の背景

ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAM)は代表的な温度応答性高分子である。PNIPAMは室温では水に均一に溶解するが、約30度以上に加熱すると脱水和により高分子鎖が収縮するとともに、互いに凝集することで高分子リッチ相と水リッチ相に相分離する。これまで筆者は光ピンセットを用いた温度応答性高分子の光捕捉に関して研究を行ってきた。近赤外レーザーを温度応答性高分子水溶液に対して集光すると、光熱効果により相分離が誘起され、光圧によって高分子リッチ液滴が捕捉される(図1)。筆者はPNIPAMの構造類似体であるポリ(*N,N*-ジエチルアクリルアミド)(PDEA)を水溶液中で光捕捉したところ、PNIPAMでは見られなかった独特な多相構造を有する高分子リッチ液滴が形成される現象を発見した[Matsumoto et al., 2021]。このような多相液滴は光圧下における非平衡開放系においてのみ見られた。この現象を深く理解することは、高分子(あるいはソフトマター)物理学として興味深いだけでなく、光と物質との相互作用や、近年注目されている細胞内液-液相分離現象などを理解する一助にもつながると期待される。また、高分子の凝集構造を光で自在に制御することができれば、新たな機能を持った高分子材料の開発につながる可能性がある。しかしながら、なぜPDEAにおいてのみ多相液滴が形成されたのかなど、本現象の機構に関しては未解明であった。

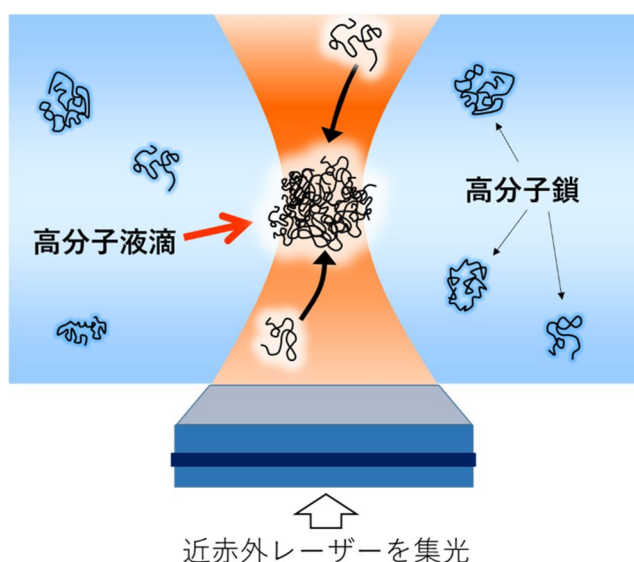


図1 光ピンセットによる温度応答性高分子の捕捉の概念図

### 2. 研究の目的

本研究では、「集光レーザービームによって形成される局所温度勾配や光圧が温度応答性高分子水溶液の特異な相分離構造の形成にどのように寄与するのか」を明らかにするために、金コロイド粒子を添加した溶液を用いて高分子を光捕捉することを着想した。金コロイド粒子に可視光レーザーを照射すると表面プラズモン共鳴によって増強光圧が生じるとともに急峻な温度勾配が発生する。この際に形成される温度応答性高分子の相分離構造を観察し、従来の光ピンセットによる光捕捉と比較することで、特異な相分離構造が得られる環境や条件について考察した。

### 3. 研究の方法

*N*-イソプロピルアクリルアミド(もしくは *N,N*-ジエチルアクリルアミド)をモノマー、2,2'-アゾビス(イソプロチロニトリル)(AIBN)をラジカル開始剤、メタノールを溶媒とし、フリーラジカル重合によりPNIPAMとPDEAを合成した。未反応物は沈殿精製と透析によって除去した。金コロイド粒子はテトラクロロ金(III)酸を水溶液中で水素化ホウ素ナトリウムによって還元することで得た。また吸光度スペクトル測定から、波長532nmの光でプラズモン吸収可能であることを確認した。

本研究で構築した光ピンセット装置の光学系を図2に示す。倒立顕微鏡(オリンパス社製、IX73P2F)の対物レンズ( $\times 100$ , N.A. = 1.3)に対して、波長1064nmのCWレーザー(CNI Laser, MIL-H-1064-3W)を導入した。また、この近赤外レーザーに対して同軸となるように、波長532nmのCWレーザー(旧昭和オプトロニクス社製、JUNO-100)を導入した。光捕捉の様子をCMOSカメラ(オムロンセンテック社製、STC-MCS322U3V)で観察するとともに、小型分光器(オーシャンインサイト社製、FLAME-S)で分光分析した。分光器の手前にアパーチャーを配置することで共焦点光学系とした。

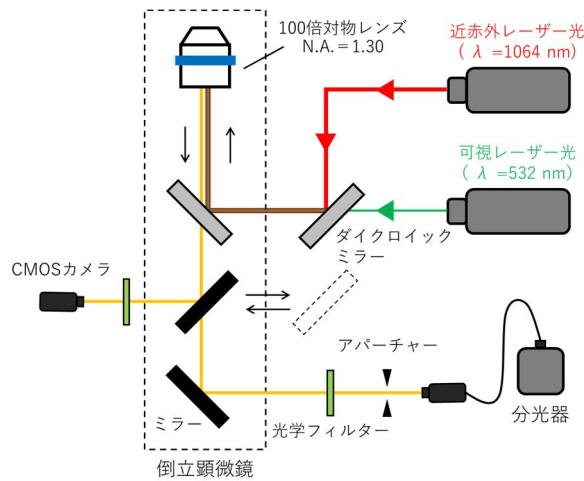
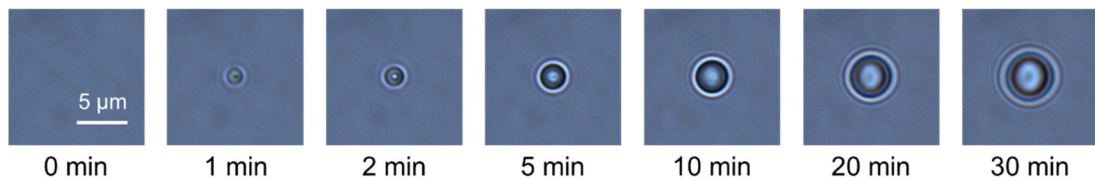


図2 実験光学系の概略図

#### 4. 研究成果

図3に光ピンセット光源として近赤外レーザーを使用した従来の光捕捉の様子を示す。近赤外レーザーを試料水溶液(1 wt%)に対して集光すると、集光点付近に液滴が形成・捕捉され時間経過により成長した。この際、試料水溶液にあらかじめ蛍光色素であるローダミンBを微量だけ溶解させ(0.75 μM)その蛍光スペクトルを取得したところ(励起波長: 532 nm)近赤外レーザーの照射後に蛍光強度が著しく増加するとともに、極大蛍光波長がほんの僅かにブルーシフトした(図4)。これは、光捕捉されたマイクロ液滴は高分子が脱水和・凝集(相分離)したものであり、その液滴内部にローダミンB分子が高濃度に抽出・濃縮されたことを意味している。レーザー照射を止めると液滴は消失し、再溶解した。ここで、PNIPAMとPDEAで光捕捉された液滴を比較すると、PDEAでは液滴内部に不均一なマイクロ構造が観察された。これは本研究課題の動機づけとなった多相液滴を示している。

##### PNIPAM



##### PDEA

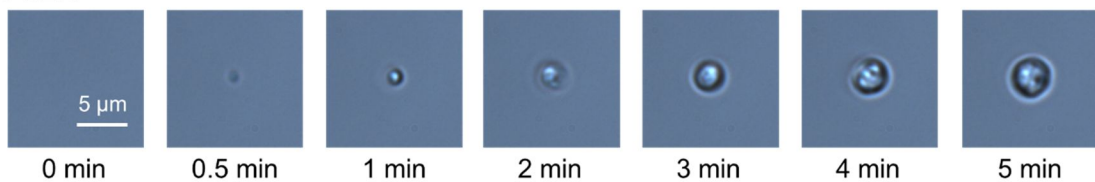


図3 光ピンセットにより光捕捉された温度応答性高分子の顕微鏡画像  
(近赤外レーザー光の出力はPNIPMAでは0.16 W、PDEAでは0.14 W)

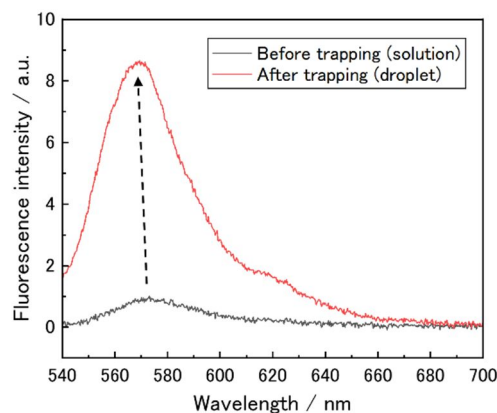


図4 近赤外レーザー光の照射前後の蛍光スペクトル変化(試料: 1 wt% PNIPAM 水溶液)

次に、試料水溶液に金コロイド粒子を分散させた場合の光捕捉の結果について述べる。図5は金コロイド水分散液（高分子無し）に対して、可視光レーザー（出力：10 mW）を集光した際の顕微鏡観察の結果である。ブラウン運動している金コロイドの近くに集光レーザー光を照射すると、単一の金コロイド粒子が光捕捉された。

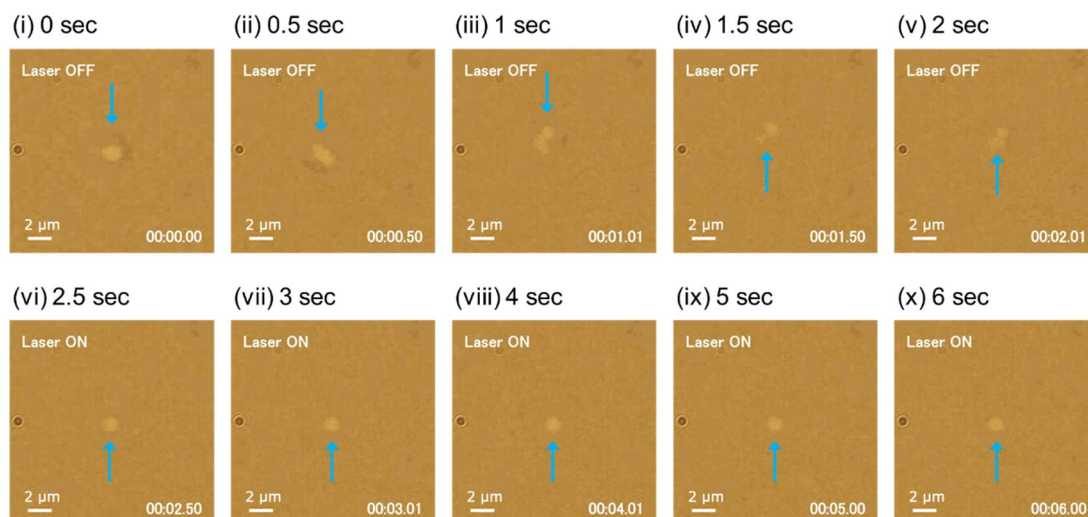


図5 水分散液中で金コロイド粒子を光捕捉した際の顕微鏡画像

この可視光レーザーには金コロイド粒子のプラズモン励起光源としての役割もあるため、光捕捉された金コロイド粒子周囲の溶液は光熱効果によって加熱されているはずである。そこで筆者は、この光熱効果に起因する温度勾配を利用して温度応答性高分子の光捕捉を試みた(図6)。PNIPAM 水溶液に金コロイドを分散させた試料に対して可視光レーザーを集光したところ、まず金コロイドが単一に光捕捉された。その後、さらにレーザー光照射を続けたところ、光捕捉された金コロイドの周囲にマイクロ液滴が形成され、時間とともに成長した。興味深いことに、形成された高分子液滴は独特なミクロ構造が観察された。しかしながら、近赤外光を用いた従来の光ピンセットで PDEA の場合に見られた液滴とは異なる形態を有していた。この原因については引き続き調査中であるが、金コロイドのプラズモン加熱によって形成される温度勾配や電場勾配が、近赤外レーザー光により発生するものと異なるためではないかと考えられる。

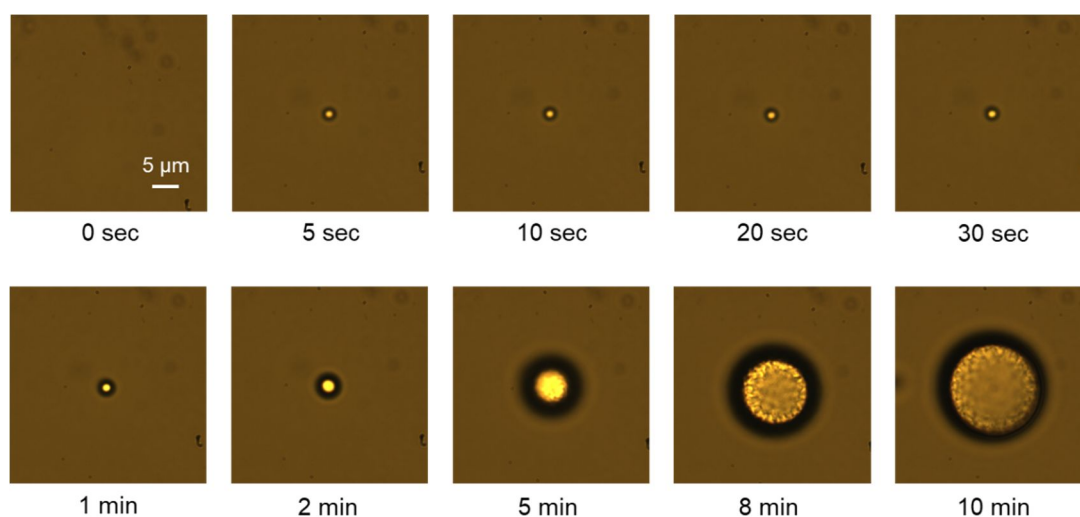


図6 金コロイド含有 PNIPAM 水溶液の光捕捉の様子

以上本研究では、金コロイド粒子の光捕捉と光捕捉した金コロイド粒子のプラズモン励起を利用することで、PNIPAM においても特異なミクロ構造が形成されることを見出した。この結果は、同一の物質でも外部環境を制御することで、多種多様な相分離構造を創り出せることを示唆している。今後は、形成された液滴内部の環境を分光測定により詳細に解析するとともに、捕捉対象を筆者が別で研究しているイオン液体型の温度応答性高分子に変えるなどによって、分子間相互作用の観点からも現象の理解に努める。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松本充央
2. 発表標題 光ピンセットを用いた熱応答性高分子の凝集体形成と分光解析
3. 学会等名 第2回時空間光学研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------