

Title	単一金ナノ粒子プラズモン共鳴分光と生細胞への応用に関する研究
Author(s)	宇和田, 貴之
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48480">https://hdl.handle.net/11094/48480</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	宇和田 貴之
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 21162 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用物理学専攻
学位論文名	単一金ナノ粒子プラズモン共鳴分光と生細胞への応用に関する研究
論文審査委員	(主査) 助教授 朝日 剛  (副査) 教授 増原 宏 教授 岩崎 裕 教授 萩行 正憲 分子科学研究所教授 岡本 裕巳

#### 論文内容の要旨

本論文は、単一金ナノ粒子分光による局在表面プラズモン共鳴に及ぼす分子吸着効果の機構解明ならびに金ナノ粒子プラズモン共鳴の生細胞への応用に関する研究をまとめたものである。以下に各章の要旨を示す。

第 1 章では、金ナノ粒子の光学特性に関する研究と現状について、特に金ナノ粒子局在表面プラズモン共鳴に及ぼす分子吸着効果の化学・バイオ応用についてまとめ、単一粒子分光の重要性と本研究の目的・意義を述べた。

第 2 章では、粒子と光の相互作用に関する電磁気学的な取り扱いを概説した後、局在表面プラズモン共鳴に起因する金ナノ粒子の光吸収・散乱スペクトルとその粒子サイズ、粒子形状および媒体屈折率依存性について Mie 理論に基づく解析法をまとめた。

第 3 章では単一金ナノ粒子の分光法について説明した後、本研究で構築した共焦点光散乱顕微分光・イメージング装置についてまとめた。フェムト秒白色光を光源に、高感度分光器を検出器に用いることで、サブミクロンの三次元空間分解能で可視域をカバーする光散乱スペクトルを得た。試料走査により光散乱イメージと光散乱スペクトルの同時測定を実現した。

第 4 章では、金ナノ粒子の光散乱スペクトルの粒子サイズ・形状、媒体屈折率依存性を単一粒子分光により調べた。均一な屈折率環境下にある粒径 50-250 nm の単一球形金ナノ粒子の光散乱スペクトルのサイズ依存性が Mie 理論に基づく計算結果と定量的に一致することを示した。ガラス基板上の金ナノ粒子を屈折率の異なる様々な媒質で覆ったときの光散乱スペクトルを Mie 理論により解析する方法を提案した。また板状六角形/三角形金ナノ粒子の光散乱スペクトルについて多重極モードの局在表面プラズモン共鳴とサイズ・形状の関係を調べた。

第 5 章では、金ナノ粒子の光散乱スペクトルに与えるアニオン吸着効果の結果をまとめた。塩化物アニオンの吸着により光散乱スペクトルが線幅一定のまま長波長側へとシフトすることおよびスペクトルシフト量が吸着アニオンおよび水中のカチオンの種類に依存しないことを見いだした。これらの結果はアニオン吸着による粒子表面近傍屈折率の変化では単純に説明することができず、金ナノ粒子の自由電子に対する吸着アニオンの負電荷の影響を検討した。

第 6 章では、シアニン色素 J 会合体が被覆した粒径 80-150 nm の単一金ナノ粒子の光散乱スペクトルに J 会合体の吸収に起因するディップが観測されることを見いだした。このディップの極小波長はプラズモン共鳴ピーク波長と J 会合体の吸収ピークとが近づくにつれ短波長側へとシフトすること、そのシフト量は粒子と J 会合体間の距離に強

く依存することを明らかにし、金ナノ粒子表面のJ会合体の吸収スペクトルのピーク、形状がプラズモン共鳴との相互作用によって変化する可能性を示した。

第7章では、本研究で開発した共焦点レイリー散乱顕微分光法による生細胞内金ナノ粒子の分光・イメージング結果をまとめた。生細胞中に取り込まれた単一金ナノ粒子の光散乱スペクトル測定に成功し、また細胞中における粒子の三次元位置を明らかにすることができた。光散乱を利用した新しい細胞の非染色分光イメージング手法としての応用を議論した。

第8章で以上の総括を行い、単一金粒子プラズモン共鳴分光の意義と今後の展望を述べた。

## 論文審査の結果の要旨

金ナノ粒子は可視域に局在表面プラズモン共鳴に由来する強い吸収、光散乱を示し、その分光スペクトルは粒子サイズ・形状および粒子周辺媒体や分子吸着に依存して敏感に変化する。そのため、金ナノ粒子は化学・バイオセンサーや光学デバイスへの応用が進められており、また近年では生物・医療分野への応用も盛んに検討されている。本論文は、単一粒子分光法により金ナノ粒子局在表面プラズモン共鳴に及ぼす分子吸着効果の機構解明を行い、単一金ナノ粒子分光を用いた細胞の新しい分光イメージング手法を提案している。主な成果を以下にまとめる。

(1)顕微光散乱分光装置を用いて単一金ナノ粒子の光散乱スペクトルを測定し、ミー散乱理論に基づく解析結果と比較検討することで、プラズモン共鳴スペクトルの粒子サイズ・形状依存性および媒体屈折率効果を実験的に明らかにしている。また、ガラス基板上にある単一金ナノ粒子の光散乱スペクトルを定量的に評価する解析手法として、均質媒体中の光応答を仮定した簡単な理論計算に有効屈折率を導入することを提案し、その有効性を確認している。

(2)吸着分子として塩化物アニオンおよび色素分子J会合体を取り上げ、分子吸着による局在表面プラズモン共鳴スペクトルの変化とその機構を考察している。塩化物アニオンの吸着によるスペクトルシフトについては、表面吸着アニオンの負電荷による金ナノ粒子の自由電子の散乱効果を示している。また、金ナノ粒子表面のJ会合体の吸収スペクトルが局在表面プラズモンとの相互作用によって変化することを明らかにしている。これらの結果が従来の電磁気学に基づいたミー理論では十分に説明できないことを指摘し、吸着分子と局在表面プラズモンとの間の電子的相互作用の重要性を示している。金ナノ粒子の化学・バイオセンサー応用のみならず、分子系電子と金属自由電子との相互作用を明らかにする上でも重要な知見を提示している。

(3)新しい単一粒子分光測定手法として共焦点光散乱顕微分光・イメージング法を提案し、フェムト秒白色光をプローブ光とした装置を構築し、サブミクロンの三次元空間分解能で可視域の光散乱イメージと分光スペクトルの同時測定を実現している。金ナノ粒子を取り込んだ生細胞に本装置を応用し、細胞の非染色3次元イメージングと同時に細胞内の単一金ナノ粒子の三次元空間分布および会合状態の解析に成功している。金ナノ粒子を光学ラベルやセンサーとして用いる新規非染色細胞分光イメージング法への展望を示している。

以上のように、本論文では、単一金ナノ粒子分光による金ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴スペクトルのサイズ・形状依存性と分子吸着効果の測定とそのミクロスコピックな機構の検討を行い、その知見をもとに単一金ナノ粒子プラズモン共鳴分光の高空間分解能分光・イメージング技術への展開を示している。その成果は、応用物理学、特にナノ分光、バイオフォトンクスに寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。