

金ナノ粒子コーティングフォトニック結晶による 表面プラズモンセンサー

佐藤 治*・久保 祥一**・顧 忠沢***

Gold Nanoparticles Coated Photonic Crystals: Application to Surface Plasmon Sensor

Osamu SATO*, Shoichi KUBO** and Zhongze GU***

Much work has been devoted to developing sensors from silver and gold nanoparticles suspended in solution. In some cases, it is necessary to immobilize the nanoparticles on a substrate because immobilized nanoparticles are more stable. We have succeeded in immobilizing the nanoparticles on a three-dimensionally ordered macro-porous (3DOM) film by exploiting the 3DOM structure. The localized surface plasmon resonance of the nanoparticles and stop-band of the film can be observed after immobilization. The positions of the extinction peaks depend on the surrounding medium. Hence, the 3DOM film with gold nanoparticles can be used as a refractive-index sensor.

Key words: gold nanoparticle, surface plasmon, sensor, macro-porous film

バイオセンサーは医療や基礎科学の発展に欠かせない技術であり、盛んに研究が行われている。このうち、現在最も注目されている手法のひとつは表面プラズモン共鳴を用いた検出法である。一般に、表面プラズモン共鳴 (surface plasmon resonance, SPR) センサーでは、プリズムの底面に金や銀等の金属薄膜を形成し、金属薄膜の裏面からレーザー光を入射する。このとき、ある特定の角度から入射した光のみが、金属表面プラズモンと共鳴し吸収される。この吸収の起こる入射角度は金属薄膜の表面状態 (接する媒体の屈折率) に敏感である。したがって、金属膜の反射光強度をモニターすることによって、金属表面で起こる反応 (例えば抗原-抗体反応) を高感度にセンシングすることができる。この手法は、生体分子を蛍光ラベルや放射性同位元素でラベル化する必要がないため、非常に便利な方法である。

一方、金微粒子を溶液に懸濁させると、プラズモン共鳴を透過光学系で測定できることが知られている。しかし、これまでは、こうした透過型の手法はそれほど広く利用されてこなかった。そこで、筆者らはより簡便に、高感度・高精度の SPR 測定ができるようにするために、筆者らがこれまで開発してきた均一で欠陥の少ないフォトニック結

晶膜の作製技術を応用し、金ナノ粒子を利用した新しい透過型プラズモンセンサーの開発を試みた¹⁾。

1. 金コーティングフォトニック結晶センサーの作製法
新しい金コーティングフォトニック結晶センサーは、次のような方法で作製した (図 1)。

- 1) 数百ナノメートルオーダーの粒径のそろったシリカ微粒子の懸濁液にガラス基板を浸漬し、ゆっくりと引き上げ、乾燥させる。これにより、シリカ微粒子が規則的に並んだフォトニック結晶層ができる。
- 2) フォトニック結晶層を、高分子と金のナノ粒子を懸濁させた溶液に浸漬し、1) と同じように徐々に引き上げる。これにより、フォトニック結晶の空隙 (ナノ空間) が、高分子と金ナノ粒子によって満たされる。
- 3) これを最適な温度で焼成して、高分子を除去する。

以上の過程を経て作製した金コーティングフォトニック結晶の吸収スペクトルを測定したところ、フォトニック結晶のストップバンドのピークに加え、金のプラズモン由来するピークが現れた。このことは、フォトニック結晶の空隙を利用することで、シリカ表面に金ナノ粒子を凝集させずに定着できたことを示している。

神奈川科学技術アカデミー (〒213-0012 川崎市高津区坂戸 3-2-1 KSP 東棟 412)

現所属: *九州大学先導物質化学研究所 (〒816-8580 春日市春日公園 6-1) E-mail: sato@cm.kyushu-u.ac.jp, ** 東京大学 (〒153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1), *** 中国・東南大学 (Nanjing, Jiang-su 210096)

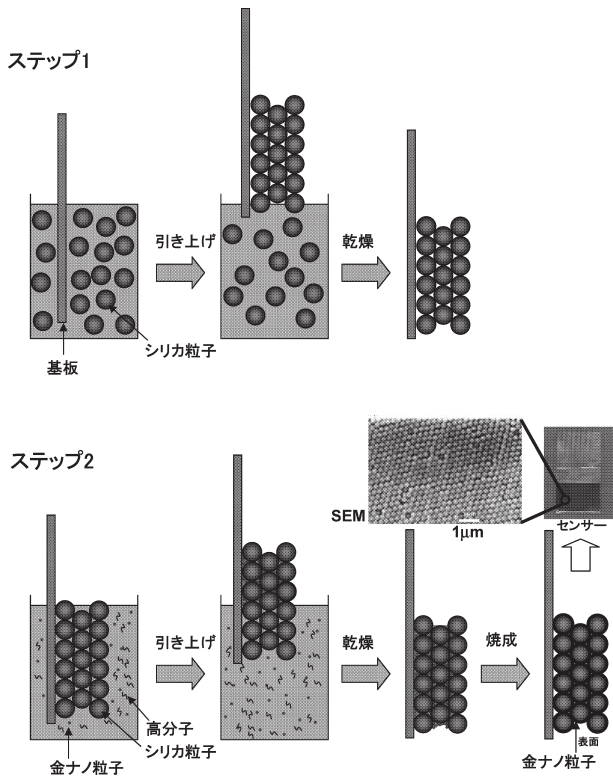


図1 金コーティングオパール膜の作製方法とSEM写真。ステップ1：シリカオパール膜の作製。ステップ2：金コーティングオパール膜の作製。

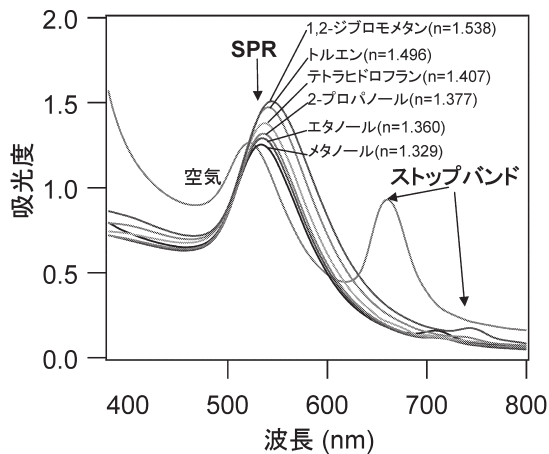


図2 種々の溶媒に浸漬したときの金コーティングオパール膜の吸収スペクトルの変化。

2. 金コーティングフォトニック結晶のセンシング能

図1の方法で作製した金コーティングオパール膜をメタノール、エタノールなどの屈折率の異なる溶媒に浸漬したときの吸収スペクトルを図2に示した。金ナノ粒子のプラズモン共鳴周波数はまわりの媒質の誘電率に依存することが知られており、吸光係数 κ は以下の式に従う。

$$\kappa = (8\pi NR^3/27) (\epsilon_m^{3/2} \epsilon_2) / \{ (\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2 \}$$

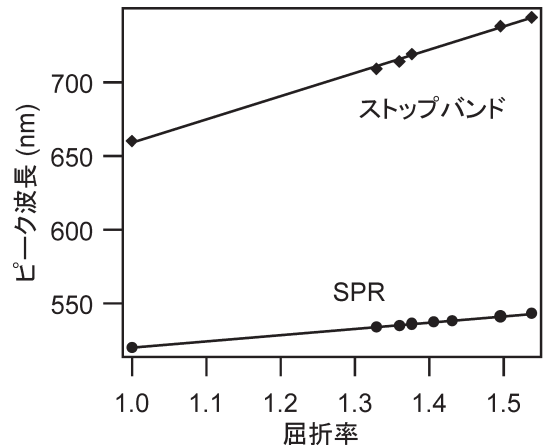


図3 プラズモン共鳴波長とストップバンドの屈折率依存。

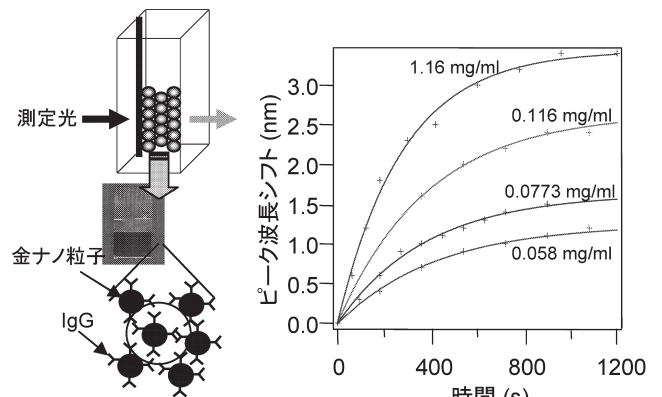


図4 金ナノ粒子表面へのヒトIgG固定化に伴うプラズモン共鳴波長の変化。

ここで、 N 、 R 、 ϵ_1 、 ϵ_2 、 ϵ_m はそれぞれ、金粒子の数密度、半径、金粒子の屈折率の実部、虚部、まわりの媒質の屈折率である。これからわかるように、まわりの媒質の屈折率 ($\epsilon_m > 1$) が大きくなると、プラズモン共鳴周波数が長波長側にシフトする。事実、図3から明らかなように、共鳴波長が屈折率の増大とともに長波長側にシフトしている。このことは、今回作製した金コーティングオパール膜が屈折率センサーとして利用できることを示している。

さらに、バイオセンサーへの応用を念頭に、免疫グロブリン (ヒト IgG) が金ナノ微粒子表面に固定化される反応のモニターを試みた。ヒト IgG を表面に固定化するため、あらかじめ、金とチオールの特異的結合を利用し、自己組織化法により金表面にカルボキシ基を導入し、その後、アミノカップリングにより表面を活性化させた。この膜を、一定濃度のヒト IgG 分子を溶解した溶液に浸漬し、プラズモン共鳴波長をモニターした。得られた結果を図4に示した。図から明らかなように、反応が進行すると表面の屈折率が増大し、共鳴波長が徐々に長波長側にシフトした。こ

のことは、金ナノ粒子のプラズモン共鳴を測定することでヒト IgG の固定化反応を検知できることを示しており、今回作製した膜がバイオセンサーとして利用可能であることを示唆している。

なお、上述のように、650~750 nm 付近にフォトニック結晶のストップバンドが観測される。このバンドも屈折率により波長がシフトすることがわかっている^{1,2)}。事実、図3、図4にあるように、ストップバンドの波長が溶媒を変化させることでシフトしている。すなわち、金コーティングオパール膜では、金ナノ粒子のプラズモン共鳴とフォトニック結晶のストップバンドの両方を利用してセンシングが可能であることを示している。

3. 今後の展望

表面プラズモン共鳴法の用途は、臨床検査、基礎研究な

ど医療分野や、医薬開発の分野で今後いっそう拡大するものと思われる。今回開発したセンサーは、透過型でセンシングが可能であり、さらなる検討により、今後幅広く利用される可能性があると考えている。

文 献

- 1) Z.-Z. Gu, R. Horie, S. Kubo, Y. Yamada, A. Fujishima and O. Sato: "Fabrication of a metal-coated three-dimensionally ordered macroporous film and its application as a refractive index sensor," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **41** (2002) 1153-1156.
- 2) W. Qian, Z.-Z. Gu, A. Fujishima and O. Sato: "Three-dimensionally ordered macroporous polymer materials: An approach for biosensor applications," *Langmuir*, **18** (2002) 4526-4529.

(2005年6月2日受理)