

金属ナノ構造のプラズモン共鳴を用いた蛍光タンパク質の選択的2光子励起用テンプレート

Selective two photon luminescence of fluorescence protein on local plasmon resonance of noble metal nano-structures

原田卓弥 (D2), 松石圭一郎 (M1)

T. Harada and K. Matsuishi

Abstract

Using FDTD calculation we propose new technique of selective two photon luminescence of fluorescence protein on Au nano-rods template applied for spatio-temporal localization control of plasmon generated by ultra-broadband femtosecond laser pulses. A kind of excited protein can be controlled by difference of plasmon resonance wavelength caused by the aspect ratio of Au nano-rods. Effective excitation area is determined by the arrangement of Au nano-structures and the polarization of incident source.

1 はじめに

光を絞った時の最小サイズは回折限界により制限され、その寸法は波長程度の大きさで数百 nm のオーダーであるが、近接場光の存在によりナノ領域においても光を扱えることが可能となった。近接場光は微小球や微小開口周囲にそれらと同程度の寸法に局在する電磁波であり、完全に波長に依存せず回折限界以下の領域で光を操れる技術である。また、貴金属な構造と特定波長がカップリングした局在プラズモン共鳴の現象が広く知られ、共鳴によるより強い強度のエネルギーをナノ領域に局在させられる技術が注目を集めている[1]。これらの技術は光メディアの記録密度の向上だけでなく、ナノ領域の光イメージング、ナノ領域の励起、光回路への応用と今後の光技術の一端をになう領域への応用が検討されている。

近年、プラズモニクスの分野の進展は目覚しく、プラズモン共鳴を利用し、光をナノ領域で自在に扱うことが一つの目的となっている。プラズモンを制御することは光と物質の相互作用を制御することであり、ナノ領域での物理的な反応場を制御することに相当する。

我々は広帯域フェムト秒レーザーとその波形整形技術

を用いナノ領域でのプラズモン局在を時間と空間の両方の領域で自在に扱える技術を元に[2]、その技術をバイオイメージングの分野において応用可能であることをFDTD(Finite Differential Time Domain)法を用いた計算により明らかにした。

2 プラズモン局在の時空間制御

アスペクト比の異なる金ナノロッドにおいて、それらの共鳴波長は異なることが知られている[3]。そのため、広帯域なフェムト秒レーザーパルスを用いることによって、複数の異なる共鳴波長をもつ金ナノロッドを一度に励起することが可能である。Fig. 1 はナノ領域における局在プラズモンの時空間制御のシミュレーションの模式図である。をそろえた断面形状が 20nm x 20nm で異なるアスペクト比を持つ金ナノロッドを長軸方向の向きをそろえてシリカガラス基板上に配置し、中心波長 800nm で半値全幅 400 nm の広帯域のフェムト秒レーザーパルスに 86fs² の 2 次分散を与えたパルスを基板に垂直方向に入射した。このパルスの偏光方向は金ナノロッドと同一方向である。電界は各ロッド端において検出している。

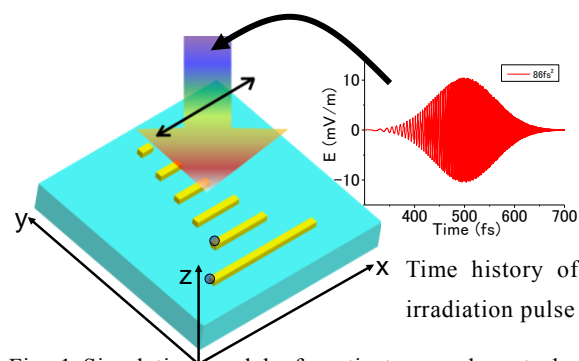


Fig. 1 Simulation model of spatio-temporal control of local plasmon.

この計算モデルによる時間領域での電界波形のシミュレーション結果を Fig. 2 に示す。各ナノロッドの共鳴ピークと入射パルスの分散の効果により、高アス

ペクト比のロッドから順に共鳴ピークが時間的にシフトしていく様子が確認できる。Fig. 3 は電界分布のスクリーンショットの経時変化であり、時間の推移により共鳴領域が変化していく様が見て取れる。

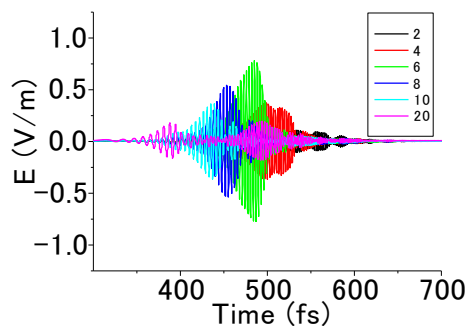


Fig. 2 Time histories of local plasmon resonance for various aspect ratios of Au nano-rod excited by positive chirped femtosecond laser pulse

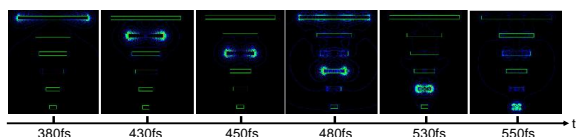


Fig. 3 Time sequential screen shots of electric field distribution corresponding to Fig. 2

3 選択的 2 光子励起への応用

生体分子のダイナミックな変化を観察したいという要求により、バイオイメージングの分野では生体に非侵襲である光を用いた様々なイメージング方法が開発されている。1 光子による励起より高分解能であり、高い進入深さを持つ 2 光子励起を用いた、フェムト秒レーザーの波形整形による選択的 2 光子励起技術が報告されている[4]。この分野にプラズモンの時空間局在の技術を応用した。

Fig. 4 に計算モデルを示す。Fig. 4 (a) に示されているような 2 種類の異なる吸収スペクトルをもつ蛍光タンパク CFP と Venus をシリカガラス基板上に配置されたアスペクト比 4 と 6 の金ナノロッドを組み合わせた 2 つの十字状のナノ構造の上に重ねて配置する。片方の十字状のナノ構造はもう片方に対し 90 度回転させて配置してある。Fig. 4 (b) に示すのはアスペクト比 4 と 6 のナノロッドの SH スペクトルである。CFP はアスペクト比 4 のロッド、Venus は 6 のロッドのプラ

ズモン共鳴の SH によって励起することが可能である。

Fig. 5 は変調をかけないフェムト秒パルスで励起し

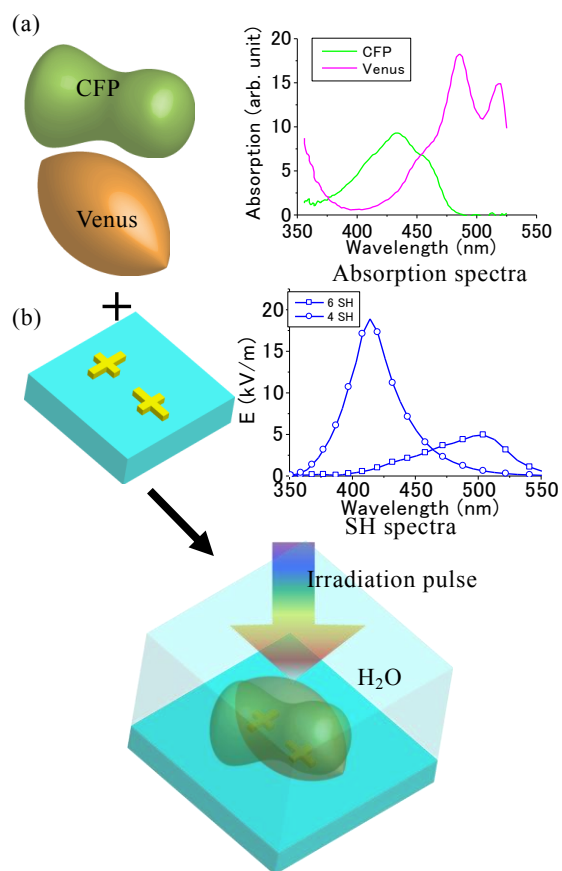


Fig. 4 Calculation model of selective two photon fluorescence protein

たときの結果である。入射パルスの電界波形を Fig. 5 (a)にスペクトルを Fig. 5 (b)に示している。観察画像は本来であれば上下が重なったものが観察されるが、CFP と Venus の要素に分け上下に分離して表示している。また、左側が x 偏光、右側が y 偏光で入射したときの観察画像である。変調をかけていないパルスでは CFP と Venus の両方で蛍光が観察されていることが確認できる。

そこで Venus のみを励起させるため 700 から 900 nm 帯を強度変調により削った Fig. 6 (a, b)の入射パルスにより励起した。x 偏光で入射したときには左側のアスペクト比 6 のロッド近傍において Venus のみが励起されている。偏光を y 方向に変化させることによって励起領域を右側に変更することが可能であることが確認できた。

一方、Fig. 7 は CFP のみを励起するために 900 から

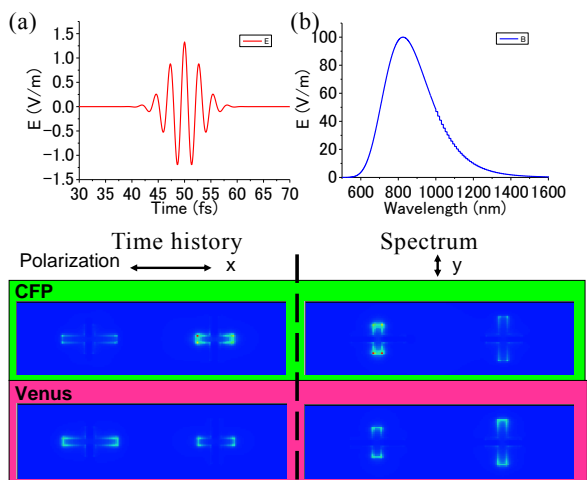


Fig. 5 Fluorescence images excited by non modulated pulse

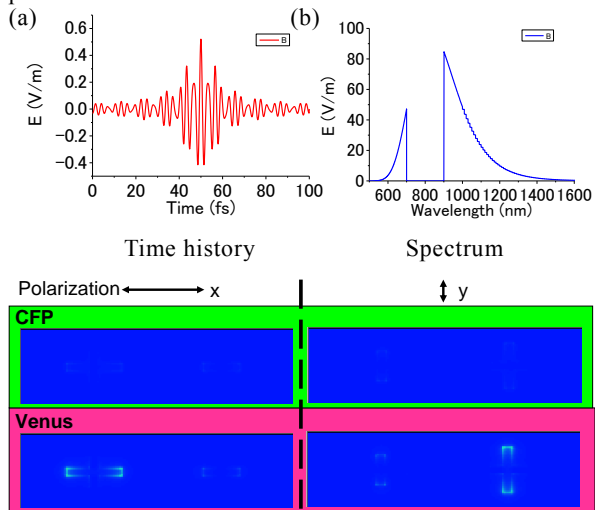


Fig. 6 Fluorescence images excited by amplitude modulated pulse for only Venus excitation

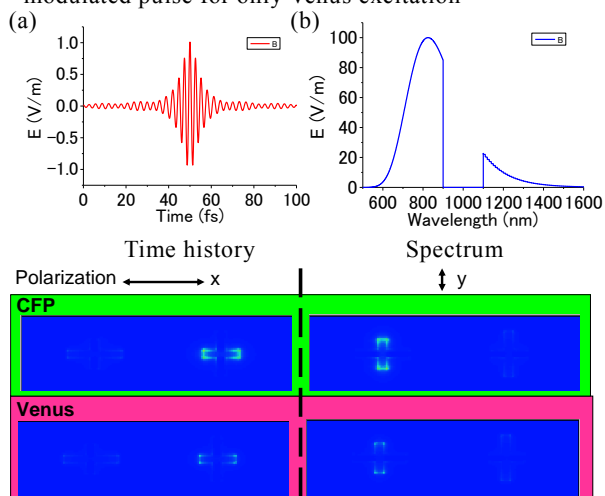


Fig. 7 Fluorescence images excited by amplitude modulated pulse for only CFP excitation

1100 nm 帯を削った Fig. 7 (a, b) の波形で励起したときの結果である。入射光が x 偏光の場合では計算領域右側のアスペクト比 4 のロッド近傍が支配的に励起されており、y 偏光での入射では反対に左側の領域を励起できていることが確認できる。アスペクト比 6 近傍で若干の蛍光が確認できるが、これは励起スペクトルと吸収スペクトルの帯域にオーバーラップしている領域が存在するためであり、スペクトルの整形の仕方で改善できる。

4 結論

FDTD 法をにより、広帯域フェムト秒レーザーパルスを用いてナノ構造上での電磁界の振る舞いについて計算をし、蛍光タンパクの選択的 2 光子励起への応用を提案した。

以下の 3 点を確認することができた。

- ①金ナノロッド上の局在プラズモン共鳴の SH スペクトルとその共鳴波長帯に対応する蛍光タンパクの組み合わせにより、ロッド上での蛍光を増強することが可能である。
- ②入射パルスに強度変調をかけることにより、任意の蛍光タンパクのみを選択的に励起することができる。
- ③ナノ構造の配置と励起パルスの偏光方向のスイッチングによって、励起領域を制御することが可能である。

FDTD 法を用いたシミュレーションによって、プラズモン局在の時空間制御技術と、応用の可能性の一つである蛍光タンパクの選択的 2 光子励起について示すことができた。時間と空間の領域でのプラズモンの制御技術はアイデア次第で、より広範囲な様々な光技術分野への応用が期待される。

References

- [1] B. Pettinger, U. Wenning, H. Wetzels, Surface Science, **101**, 1-3, (1980)
- [2] G. Le've^que and O. J. F. Martin, Phys. Rev. Lett., **100**, 117402, (2008)
- [3] E. Stefan Kooij and Bene Poelsema, Phys. Chem. Chem. Phys., **8**, 3349 (2006)

[4] Isobe et. al., Opt. Express, **17**, 16, 13737, (2009)