

## 量子センサによるマイクロ RNA のラベルフリー計測

ダイヤモンド結晶内部の格子欠陥である窒素空孔中心 (NVC, nitrogen-vacancy center) の量子状態は常温で読み取り可能であり, NVC を内包するダイヤモンドは「量子センサ」とも呼ばれている。これまでに, HIV-1 RNA<sup>1)</sup> や SARS-CoV-2<sup>2)</sup> 抗原タンパク質の高感度検出が報告されている。

Zaliecckas らのグループは NVC を利用した、<sup>がん</sup> 癌の診断に重要なマイクロ RNA (miR-21) をラベルフリーで検出する新しい方法を開発した<sup>3)</sup>。本手法は, NVC の量子状態を光偏極し, その緩和時間 ( $T_1$ ) を計測することで達成される。従来型のターゲット分子の電荷を計測するトランジスタバイオセンサーでは, 溶液中のイオンによるデバイ遮蔽が感度を制限していた。本手法では常磁性イオン ( $Mn^{2+}$ ) が発生する磁気ノイズを検出することで, miR-21 の溶液中での高感度な計測が可能となる (図 1)。実験において, miR-21 がダイヤモンド表面に吸着すると,  $Mn^{2+}$  イオンが静電相互作用により局所的に集積し, NVC の  $T_1$  が減少することを確認している。 $T_1$  から miR-21 を定量することが可能であり, その検出感度は 10 pM に達する。開発された量子センシング手法は, miR-21 以外のマイクロ RNA はもちろんのこと, 常磁性イオンと相互作用するバイオマーカーや合成高分子にも応用できることから, 水処理や食品科学, 電池, さらには癌の早期診断や治療モニタリングなど, 幅広い分野での応用が期待できる。

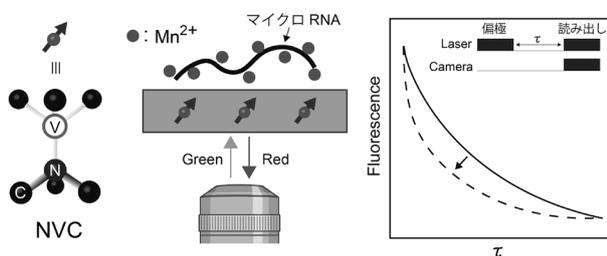


図 1 NVC によるマイクロ RNA 検出

- 1) B. S. Miller, L. Bezing, H. D. Gliddon, D. Huang, G. Dold, E. R. Gray, J. Heaney, P. J. Dobson, E. Nastouli, J. J. L. Morton, R. A. McKendry : *Nature*, **587**, 588 (2020).
- 2) W. W.-W. Hsiao, N. Sharma, T.-N. Le, Y.-Y. Cheng, C.-C. Lee, D.-T. Vo, Y. Y. Hui, H.-C. Chang, W.-H. Chiang : *Anal. Chem. Acta*, **1230**, 340389 (2022).

- 3) J. Zaliecckas, M. M. Greve, L. Bellucci, G. Sacco, V. Håkonsen, V. Tozzini, R. Nifosi : *Commun. Chem.*, **7**, 101 (2024).

〔京都工芸繊維大学 外間 進悟〕

## 紫外プラズモニクスによる蛍光増強

ナノ構造をもつ金属中の自由電子の集団振動にともなう局在増強電場を活用するプラズモニクスは, 金や銀が共鳴波長をもつ可視域を中心に発展してきた。増強電場による光の吸収, 散乱, 発光などの増強に加えて, バイオセンサーや環境センサーなどの分野にも応用範囲は広がっている。近年では, よりエネルギーの高い紫外域でのプラズモニクスが注目を集めている。紫外域でのプラズモニック金属としては安価で加工のしやすいアルミニウムがよく用いられ, 最近では Morisawa らから, コロイドリソグラフィーで作製された大面積にわたる均一なアルミニウムナノホールアレイによる, フォトエミッション効率の向上が報告されている<sup>1)</sup>。紫外プラズモニクスの大きな長所として, タンパク質や核酸塩基をはじめとした可視域では吸収をもたない多くの分析対象分子において, 紫外域では分子内電子励起にともなう強い共鳴効果が期待できる。最近の Roy らの研究では<sup>1)</sup>, 紫外プラズモニクスによる蛍光増強を利用することで, タンパク質中の単一トリプトファンからの自家蛍光検出を実現した。アルミニウムの紫外プラズモニックアンテナの構造最適化に加えて, 抗酸化剤の使用による蛍光信号の安定化と, スペクトルフィルタリングと時間ゲーティングを組み合わせたバックグラウンドノイズの大幅低減により, 従来複数のトリプトファンを持つ比較的大きなタンパク質に限られていた測定対象を, 生体中で大きな割合をしめる小型タンパク質にまで拡張した。蛍光標識を必要としないため, 分子の自然な状態での挙動を観察できるという利点があり, タンパク質の本来の機能や相互作用が妨げられることなく, より正確な解析が可能となる。また, 中央のアーチャーと円錐形の反射器を組み合わせたナノアンテナは, 光の局所的な増強効果を活用して微弱な信号を増幅し, 感度を向上させるものであり, 蛍光増強のほかにも吸収増強やラマン増強などほかの多くの光学的手法にも応用可能である。さらには, これらのナノ構造体の光検出器や表面電子源の応用に向けた新たな可能性も示している。すなわち, 紫外プラズモニクスの増強・高感度分光分析手法としての応用のみならず, 工学的な紫外オプトロニクスへの展開も期待される。

- 1) H. Morisawa, A. Ono, K. Ikegami, W. Inami, Y. Kawata : *Opt. Mater. Express*, **14**, 1149 (2024).
- 2) P. Roy, J.-B. Claude, S. Tiwari, A. Barulin, J. Wenger : *Nano Lett.*, **23**, 497 (2023).

〔立教大学理学部 田邊 一郎〕