

近接場光化学への挑戦

— 21世紀の光化学をめざして —



石田 昭人*

Key Words : near-field optics, photocatalysts, SPM, surface plasmon, porphyrin

1. はじめに

光化学はその名の通り光で化学反応を誘起し、その過程を研究するとともに応用を図る学問である。これまで私は希土類光触媒の開発を進めるとともに¹⁾物理有機化学の観点から有機光化学の研究を行ってきた²⁾。前者は工業化学プロセスや人工光合成系への応用を狙ったものであるし、後者は光で有機化学反応の中味を見ようというもので、その性格はかなり異なるが、どちらも数年前から共通した限界を感じ始めていた。そんな折に科学技術振興事業団の独創的個人研究推進制度「さきがけ研究21」の存在を知り、現在の光化学の限界を突破するための新たな方法論を提案してみたところ幸い昨年秋より採用していただくことができた。本稿では現在私が試みている「近接場光化学」について御紹介したい。

(1) 光化学の広がり的重要性

超LSIを始めとする半導体の開発が光化学プロセスによって支えられていることはよく知られている。一方、材料開発ばかりでなく基礎研究においてもフェムト秒レーザーによる反応制御や不斉光増感反応系の開拓など新たな展開

がみられる。さらに、エネルギー、環境、食料といった地球規模の問題が切迫しつつある今日、光合成に近い光触媒システムを人工的に構築するための研究は人類の命運を左右すると言っても決して過言ではなく、超分子光触媒や光電気化学システムの研究が精力的に行われている。このように光化学は急速に幅を広げつつあり、その重要性はますます大きくなっている。

(2) ブレークスルーを阻むもの

さて、急速に拡大しつつある光化学であるが、現在ブレークスルーを阻んでいる問題点を考えてみると、あらゆる分野において共通していることに気付く。それは「単一分子レベルで光化学反応を直接観測しなければもはやこれ以上の発展は望めない」ということである。すなわち、光触媒やレジストの開発にせよ物理有機化学や生化学への応用にせよ、現在行われているようにマクロに光を照射して現象を観測していたのではブレークスルーの鍵は得られない。人工光合成を例にとってみよう。光合成システムの中では光を集め、電荷を発生させ、電荷を輸送し、物質を変換するプロセスが巧妙に連携しており、これを人工的に構築するのが我々の目標である。この系で最も重要なのは分子と分子の間のエネルギーと電子の流れをいかにうまくコントロールするかであって、これを決定するのは各分子が固有に持っている電子の準位つまりエネルギーレベルや酸化還元電位とともに、分子の配置すなわち距離と角度である。すなわち、分子をどのように並べたときにその間をエネルギーや電子がどのように流れていくのかを解明しなければブレークスルーは達成できない。ところが、現在行われている研究は高効率期待される化

*Akito ISHIDA
1959年1月4日生
大阪大学大学院工学研究科プロセス工学専攻修了
現在、大阪大学産業科学研究所、機能分子科学研究大部門励起分子化学研究分野、助手、工学博士、光化学
TEL 06-879-8497
FAX 06-875-4156
E-Mail ishida@sanken.osaka-u.ac.jp



合物や分子集合体を設計して合成・構築し、レーザー分光法でエネルギーや電子移動の速度を測定するものであり、いわばトライ&エラーに頼った方法論である³⁾。

(3) 問題解決の方法

これを解決できる手段はただ一つ、「ある反応場において2個の分子を任意の距離と角度で接近させて一方のみを光励起し、両者の間のエネルギー・電子移動をその場で実時間測定することである。これが可能になれば人工光合成にとどまらずレジストや光触媒、蛍光体などの光機能性材料の開発や物理有機化学における反応性の研究、さらには生化学におけるナノメータ領域のセンシングなどあらゆる領域でブレークスルーが達成されよう。しかし、光には回折限界があるので波長以下の空間への集光は不可能である。数年前ならばこのような話は一笑に付されたであろう。ところがそれを可能にする「近接場光学」がここ数年急速に発展してきたのである。

(4) 近接場光学

現在の光化学は光を電磁場の波として使い標的分子を励起しているため回折限界の制約を受ける。このため超LSI開発ではレジスト露光に用いる光の波長をどんどん短くしていくことでしのいでいる。ところが、光は伝播光として以外に波長以下の空間においては非伝播光としての性質ももち、そのような非伝播光による場は「エバネッセント場」と呼ばれる。詳細は総説にゆずるが⁴⁾、大きさがほぼ同じ誘電体同士

の間ではこのエバネッセント場を介して効率よく光のトンネルが起きる。このことは従来のSTMやAFMのプローブのかわりにサイズの小さな誘電体をプローブとして走査すれば同じ程度の大きさのサンプルのイメージングが可能であることを意味する。これが近接場走査光学顕微鏡(NSOM)である(図1)。さらにナノメータサイズの領域に光を送り込んだり、吸い上げたりできるわけであるから光加工やセンシングへの応用も期待され、世界各国で激しい競争が展開されている⁵⁾。一方、エバネッセント場とは別の近接場として「表面プラズモン場」がある。こちらのほうは光によって金属薄膜表面近傍に強い電場が形成される表面プラズモン共鳴現象(SPR)を利用するもので、化学領域では極微量分析や電極反応の解析に脚光を浴びつつある。通常はガラス製プリズムに金属を蒸着し、プリズム側から共鳴角度に合わせて光を照射する。金属薄膜は化学反応の場として優れた特性を持っているうえ、とくに最近では金属薄膜上に分子が規則正しく並ぶ「自己組織化」に興味をもたれているのでSPRによる表面の評価や反応が期待される。また、SPRはエバネッセント場と同様のプローブ走査によるイメージングも可能であり、現在活発な研究が行われている。このように光化学への応用が期待される新分野であるにもかかわらず、現在中心となって活躍しているのは分光系や生物系の研究者である。私はぜひとも光化学の研究者がこの領域に入っていかなければならないと考え、「さきがけ研究21」の「場と反応」領域に応募した。

(5) 挑戦する目標

従来のNSOMでは標的のイメージングや透過・蛍光分光は可能であるが、エネルギー移動や電子移動をその場観測するのは難しい。そこで、私の研究では原子間力顕微鏡のプローブとして数ナノメータに先をとがらせた光ファイバーの先にプローブ分子を固定したもの(光増感プローブ)を使い、標的分子に接近させてプローブ分子と標的分子の間のエネルギー・電子移動を観測する(図2)。もちろん、pHや酸素濃度に敏感なプローブ分子を用いればナノメータ領域のセンシングにも応用できる。一方、SPR

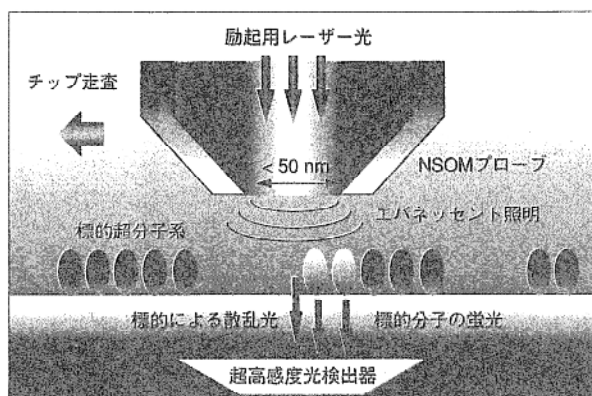


図1 近接場走査光学顕微鏡の原理
エバネッセント光の散乱や吸収により標的分子のイメージが得られる。

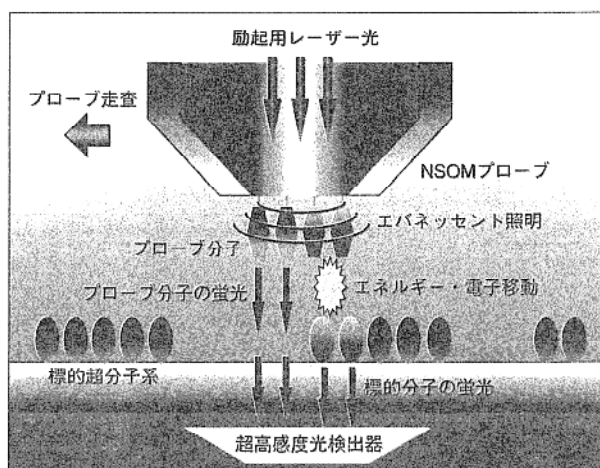


図2 光増感プローブの原理
 プローブ分子と標的分子が接近するとプローブ分子の励起状態と標的分子のエネルギー・電子移動相互作用が起こり、プローブ分子の蛍光強度の減衰や標的分子の蛍光が観測される。

においては金属表面に修飾した分子をきわめて効率よく励起できるのが特長である。すなわち、金属表面や微粒子を直接光照射しても大半の光は反射や散乱によって損失してしまうのに対して、SPRにおいては共鳴角付近では反射光が激減するので入射光を効率よく利用することができる。しかし、光化学反応への応用は未開拓である。そこでこれら2つの課題に挑戦することにした。

(6) これまでの成果と進行状況

光増感プローブは単一モードファイバーをエッチングして作製するが、条件を最適化して再現性よく先鋭化できるようになり、現在は先端を

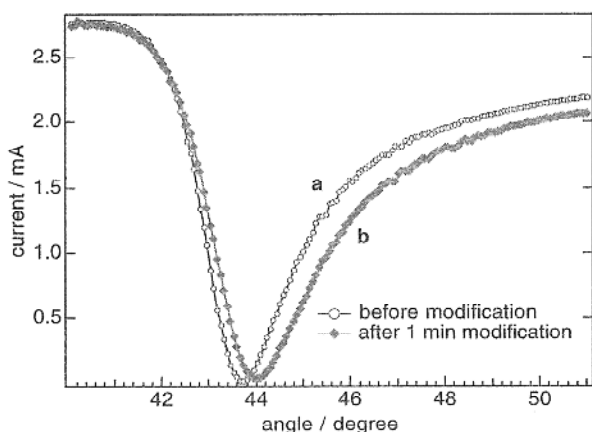


図3 金薄膜の表面プラズモン共鳴吸収曲線の自己組織化ポルフィリン薄膜形成による変化 (a: 修飾前, b: 修飾後)。

修飾するための数種類の蛍光修飾試薬の合成を行っている。分光系については倒立蛍光顕微鏡に単一分子の蛍光を観測可能な受光素子とピエゾ素子を取り付け、プローブ-基板接近実験に向けて現在テストを重ねている。SPR 励起による光反応はポルフィリン誘導体を用いて検討している。BK-7 直角プリズム上に蒸着した金薄膜の SPR 吸収曲線を測定し、続いてこの薄膜をポルフィリンのジスルフィド誘導体の溶液に1分間浸した後十分洗浄して再測定したところ共鳴吸収曲線に大きな変化が観測された(図3)。SPR 励起により表面に修飾されたポルフィリンの蛍光スペクトルが観測され、電子受容体を含む電解液中では光電流発生にも成功した(図4)。蛍光や光電流発生は金表面を直接光照射しても全く観測されなかったことからこ

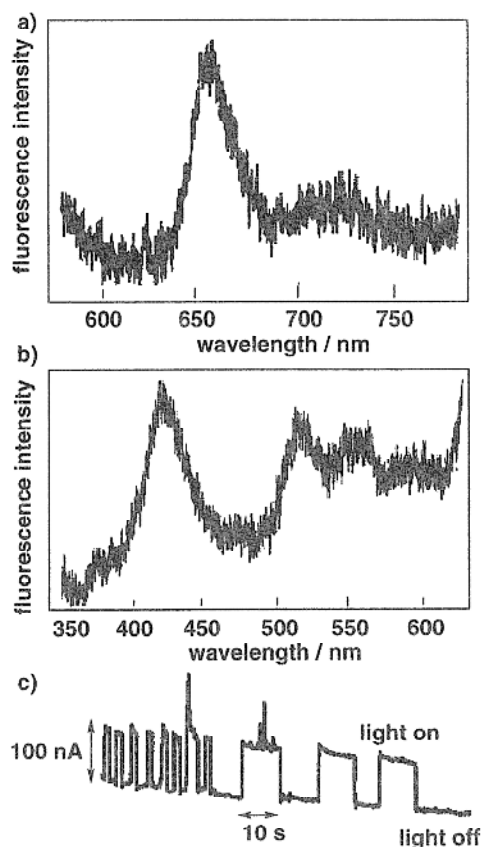


図4 表面プラズモン共鳴励起による自己組織化ポルフィリン薄膜の蛍光と光電流発生
 a: 蛍光スペクトル, 410nm 光を 45° で入射
 b: 蛍光励起スペクトル, Q バンドの励起効率が高く SPR 特有の長波長光増強効果がみられる
 c: 光電流, 光の on-off に対し良好な応答を示す

のようなきわめて希薄な修飾を行った場合における SPR 励起の有効性が示唆された。

(7) 今後の課題

光増感プローブ顕微鏡についてはいよいよ光増感プローブと基板に修飾された分子の接近実験を開始する。異種分子の励起状態における相互作用の照明であるエキサイプレックス発光の観測が当面の目標であるが、成功すればプローブの走査によるイメージングに発展させたい。一方、SPR 励起の光反応についてはポルフィリン光電荷分離ユニットによる光電流発生と湿式太陽電池への応用をさらに進め、よの一層の高効率を達成したい。本年度後半からは金表面に蛋白を修飾した中に光電荷分解ユニットを埋め込んだ系における光電流発生やシクロデキストリンのような分子認識サイトを光電荷分解ユニットとともに金表面に修飾した系における光による分子認識のスイッチングなどにも挑戦していく予定である。

おわりに

レーザー分光にかなり精通していたとはいえ、主に有機化学をやってきた私がいきなり分光科学の世界に飛び込んでいくには相当な勇気を要した。しかし、物理系の先生方は私のような門外漢を暖かく迎えて下さり、最近では研究会などで議論もできるようになってきた。これからも精一杯努力したい。諸先生方の御指導御鞭撻を心よりお願いする次第である。

謝 辞

SPR によるポルフィリン誘導体の励起と応用については産業科学研究所の坂田祥光教授、今堀 博助手および秋山毅君(D3)との共同研究である。また、産業科学研究所の川合知二、岩崎 裕、坂田祥光の三教授を始め多くの先生方から貴重な御助言を賜ったことに深く感謝する。具体的な研究の推進に関しては産業科学研究所の真嶋哲朗教授より御助言を賜っており、感謝する。

参 考 文 献

- 1) A. Ishida, "The Chemistry of Functional Groups", Vol.2, Supp. E, Chap. 12, John Wiley & Sons (1993).
- 2) A. Ishida et al., J. Am. Chem. Soc., 117, 11687 (1995)など.
- 3) J. Lindsey et al., J. Am. Chem. Soc., 118, 11166 (1996)など.
- 4) 大津元一, 応用物理, 65, 2(1996)など
- 5) 生体系のセンシングについては科学技術振興事業団の創造科学技術推進事業「柳田生体運動プロジェクト」において近接場光学を駆使した測定系が開発されて画期的なデータが数多く得られているほか、大阪大学は近接場光学の先駆的な研究者が揃っており、日本における近接場光学の一大中心となつつある。

