

新奇メゾスコピック光応答の探索と応用展開



研究ノート

伊都 将司*

Exploring Novel Mesoscopic Photoresponses and Their Applications

Key Words : Mesoscopic photoresponse, Super-resolved imaging, Optical manipulation

はじめに

光と物質の相互作用に関する研究は、光エネルギー変換や光機能性材料、超微細加工、分光、イメージング、光通信や光情報処理など多くの分野で活発に展開されている。これらの研究は、photochemistryのような"photo"を含むものとopticsのように"opt"を含むものに大別されているように見受けられる。これらは研究分野（物理と化学など）が異なるため、一般にphotoとoptの融合研究は多くはない。そのような中で我々は、photoとopt研究を融合することで、メゾスコピック領域の新たな光応答の開拓と機能創出が可能となると考え研究を展開してきた。

近年、人工知能(AI)による材料開発に関して様々なアプローチが報告され、このような研究が進展することで、「物質科学の研究者が不要になるのではないか?」との議論もなされ、パラダイムシフトの様相を呈している。AIによる材料設計では膨大な相関データに基づき所望の特性を示す物質を提案することを鑑みると、実験系物質科学者の進むべきアプローチとして、相関データの存在しない「新たな応答」を物質から見出すことが重要になると考え、我々は「光」によって引き起こされるメゾスコピック領域の新たな応答を探索して来た。このようなメゾスコピック領域の科学は、分子レベル(ミクロ)

とマクロとの階層を橋渡しする新たな概念と技術を生み出すとともに、新たな微細加工技術や超解像イメージング法実現などへ繋がると期待されている。その中で我々は、特にレーザーと顕微鏡、光化学研究の知見に基づき、分子系の新規(あるいは新奇)な光応答を開拓し、新たな蛍光スイッチング法やそれに基づく単一分子追跡・超解像イメージングを実現するとともに、物質の光応答制御に基づく新たな光マニピュレーション法開発などを行ってきた。以下、それらについて、最近の研究例を紹介する。

吸収のない波長で励起し光化学反応を起こす

新たな光応答の例として、一般には吸収がないとみなされる微弱な光吸収帯を励起することで実現される蛍光スイッチングとイメージングへの展開を紹介する。図1aに示す分子はジアリールエテン(DAE)誘導体であり、よく知られたフォトクロミック化合物の一つである。この分子には、中央の環が開いた構造(開環体)と閉じた構造(閉環体)の異性体が存在し、両異性体間の構造変化は光照射で誘起される。同図に示した吸収スペクトルから分かるように、開環体は紫外域にのみ吸収を持ち、一方閉環体は紫外～可視域に吸収帯を有する。このDAEの開環体は非蛍光性であり、閉環体は強い蛍光を示すため、異性化反応に伴い蛍光スイッチ特性を示すDAE群の一つである。開環体に紫外光照射すると閉環体に異性化し、一方閉環体に可視光を照射すると量子収率70~80%程度で蛍光を発すると共に、低確率(収率 10^{-3} ~ 10^{-5})で開環体への逆異性化を示す。この分子系の蛍光スイッチングには、一般に紫外光及び可視光を用いる。しかし我々は、開環体の吸収スペクトルの長波長側の裾にある非常に微弱な吸収帯(ホットバンド、あるいはUrbach tailとして知られる)と閉環体の吸収バンドを同時



* Syoji ITO

1974年4月生まれ
大阪大学大学院 工学研究科 応用物理学専攻博士後期課程(2002年)
現在、大阪大学大学院 基礎工学研究科 物質創成専攻 准教授 博士(工学)
TEL : 06-6850-6242
FAX : 06-6850-6244
E-mail : ito.syoji.es@osaka-u.ac.jp

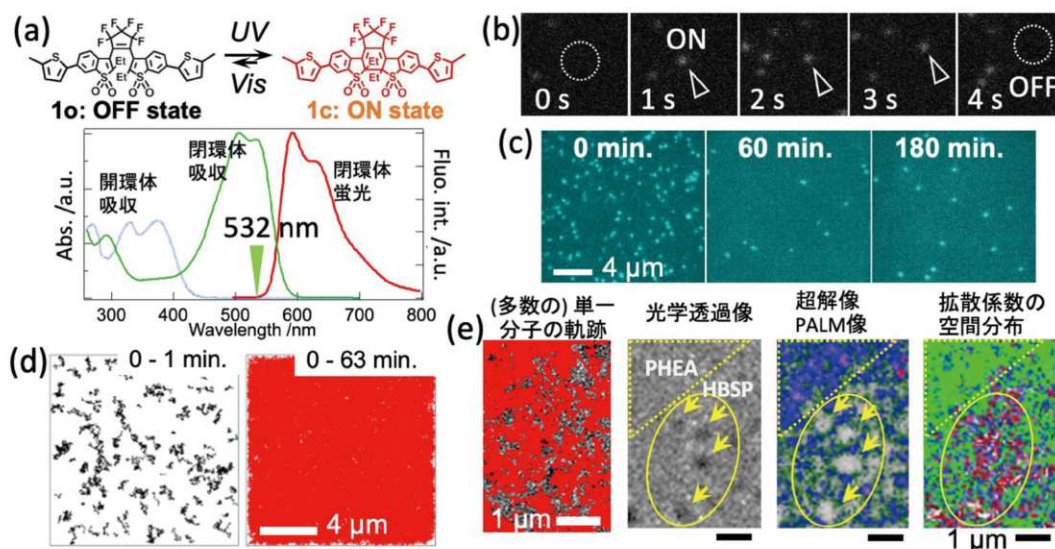


図1 (a) DAEの構造と吸収・蛍光スペクトル. (b) CW 532 nm 単色照射下の高分子 (PHEA) 薄膜中のDAEの単一分子蛍光スイッチングの例. (c) MEFS条件下のPHEA中DAEの単一分子蛍光イメージの時間変化 (0-3 h). (d) MEFSによるPHEA中DAEの単一分子追跡の結果 (並進拡散の軌跡). (e) ミクロ相分離を示す高分子ブレンド中のDAEの並進拡散の軌跡と光学透過像, 超解像イメージ (PALM像) 及び並進拡散係数のナノ空間マッピング.

に励起可能な可視レーザー光をこの分子に照射すると、単一波長照射下で自発的な蛍光 ON-OFF スwitching (以降、単色励起蛍光スイッチング (MEFS) と呼ぶ) が実現できることを見出した^{1),2)}。

図1bは高分子 (ポリ2-ヒドロキシエチルアクリレート: PHEA) 薄膜中のDAEのMEFS条件下での単一分子蛍光像の4秒間の時間変化であり、マークされたDAEは、3秒ほど蛍光 ON時間が続いた後蛍光が消失している。この系では波長532 nmの光照射下でON時間は3~4秒ほどである。個々のDAEはランダムにON-OFFを繰り返すが、蛍光 ON状態にあるDAEの数は、単一分子追跡が適用可能な濃度に保たれ (光定常状態)、この系では3時間以上にわたって単一分子追跡が可能であった (図1c)。

単一分子追跡では、孤立した単一分子の蛍光像を2次元ガウス関数でフィットし、ガウス関数の重心位置が分子の存在位置であるとして分子位置を数~数十 nm 精度で決定し高精度追跡を可能とする (ローカリゼーション法)。このとき、個々の分子が光学顕微鏡で区別できる程度に離れた条件が必要であり、そのためイメージング視野内で観測可能な分子数が制限される。さらに、一般的な蛍光分子は蛍光励起用のレーザー照射によって数秒~数十秒で褪色を起し観測できなくなる。このような制限のため、

イメージング視野内を非常に多数の単一分子が隈無く動き回る条件での観測は非常に困難であった。MEFS単一分子追跡はこの問題を克服し、非常に多数の単一分子の長時間追跡を可能にする。例えば63分間の単一分子追跡の結果が図1d (右) であり、観測視野全域が単一分子の並進拡散の軌跡で埋め尽くされている。

図1eはDAEのMEFS単一分子追跡を高分子のミクロ相分離構造の評価に適用した例である。³⁾ 対象はPHEAと多分岐シリコンポリマー (HBSP) のブレンド薄膜であり、PHEAが海、HBSPが島を形成した海島構造を呈する。DAEはPHEAに選択的に存在し、並進運動を示す。ここでは60分の蛍光イメージングデータに対するDAEの拡散の軌跡と、同じ場所の光学透過像、存在位置の空間分布 (これは超解像顕微鏡法のPALMで得られる超解像イメージと本質的に同じ)、拡散係数の空間分布を示している。PALM像では海島構造が、一方拡散係数の空間マップからは場所に依存した拡散係数が可視化されている。興味深いことに、HBSP周囲のPHEA相ではバルクのPHEAに比べて拡散係数が大きく、相界面に特異的な物性の変調が可視化されている。つまり本手法ではナノ構造と物性のナノスケール空間分布に関する情報を同時取得可能であることを示している。

新たな光力学応答の実現

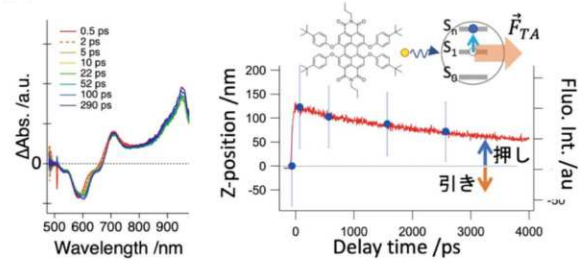
光吸収により分子は励起状態に遷移し、そこから様々な光化学反応が起こるが、光吸収に伴い光子の運動量も分子側に受け渡され、この運動量変化に伴って物質は光の進行方向に押される。このような光子の運動量変化に基づく力（光圧）は吸収や散乱、屈折など様々なプロセスで発生する。光圧による微小物体操作法（光ピンセットなど）は生体高分子の機械特性解明や微小物体の配列制御による機能創出など、メゾスコピック科学において重要な役割を担っている。

一般に、微小物体が光を吸収、あるいは散乱する際には微小物体を光の進行方向に「押す」光圧が発生し、この力は種々の光操作で用いられている。一方、光で物体を「引っ張る」ことは困難である。しかし我々は、励起状態分子が示す誘導放出を用いることで、光の進行方向とは逆向きの「負の吸収力」による物体操作に成功した。⁴⁾

その例を紹介する。試料には有機色素であるペリレンジイミド誘導体 (BPPDI) と Styryl 9M をそれぞれ内包した高分子微粒子2種を準備した。図2に示した過渡吸収スペクトルから、BPPDIは捕捉光源である近赤外パルスレーザー（波長800 nm）に過渡吸収を示し、一方 Styryl 9M はその波長域で誘導放出を示す事がわかる。これらの微粒子を近赤外パルス光により水中で光捕捉し、捕捉光パルスに対して時間遅延を与えた可視（400 nm）パルスで粒子内の色素を励起した。両パルスの粒子への到達時間差（Delay time）を制御することで、色素が励起状態にあるときに近赤外パルスが到達する条件と基底状態にあるときのそれを切り替え、粒子の動きを追跡した。

図2 a, b にそれぞれの粒子の光軸方向の位置と Delay time の関係を示した。ここで、Delay time = 0 は両パルスが同時に微粒子に到達することを意味し、負の到達時間差は近赤外光が先に（即ち、過渡吸収なし）、正の到達時間差は可視光が先に粒子に到達すること（過渡吸収あり）を意味する。800 nm に対して過渡吸収を示す BPPDI では、Delay time が正の領域で粒子が光の進行方向に押されているのに対し、誘導放出を示す Styryl 9M では、Delay time が正の領域で「負の吸収」により粒子が光の進行方向と逆向きに「引かれ」ていることが分かる。

(a) 過渡吸収による「押す」操作（正の光圧）



(b) 誘導放出による「引く」操作（負の光圧）

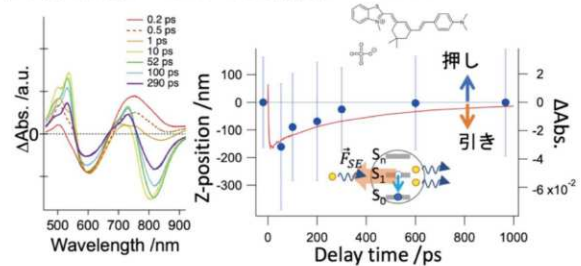


図2 (a) BPPDI 及び (b) Styryl 9M の過渡吸収スペクトル (左) と粒子の Z (光軸方向) 位置の Delay time 依存性 (右)。

したがって、励起状態の正・負の吸収を用いることで、粒子に作用する光圧の方向を正負逆転させることが可能で、さらにこれら正・負の吸収力を Delay time を制御することでスイッチすることができ、従来にない光力学応答を生み出すことに成功した。

おわりに

本稿では、我々がこれまで取り組んできた新たな光応答探索とその展開に関する最近の研究例として、単色励起蛍光スイッチング法の開発と超解像イメージングへの展開や、励起状態分子の光応答（過渡吸収・誘導放出）に基づく新たな光操作法の開発に関して紹介した。序で述べたように、今後の物質科学において、種々の相関データの存在しない「新たな応答」を物質から見出すことがますます重要になると考えている。今後もメゾスコピック光応答を探索し、得られた知見に基づきメゾスコピック計測、操作手法を開発する。その成果は、例えば、物質（分子集合体）のマクロ物性を、構成する分子の個々の挙動から解き明かすような、単一分子（ミクロ）とマクロとの階層を橋渡しする新たな方法論の創出や、励起状態のナノ空間制御に基づく高効率光変換系、分子の超解像光操作などの実現につながると期待される。

参考文献

- 1) R. Kashihara, M. Morimoto, S. Ito, H. Miyasaka, and Masahiro Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 16498–16501 (2017).
- 2) Y. Arai, S. Ito, H. Fujita, Y. Yoneda, T. Kaji, S. Takei, R. Kashihara, M. Morimoto, M. Irie, and H. Miyasaka, *Chem. Commun.*, **53**, 4066–4069 (2017).
- 3) S. Ito, M. Funaoka, I. Hanasaki, S. Takei, M. Morimoto, M. Irie, and H. Miyasaka, *Polym. Chem.*, **13**, 736–740 (2022).
- 4) S. Ito, T. Mizoguchi, M. Mori, M. Koga, H. Sotome, M. Tamura, H. Ishihara, and H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. C*, **128**, 12, 5206–5214 (2024).

