



柚山 健一
(北海道大学 電子科学研究所)

「光の力学作用を利用した分子集合制御」

光の力学作用（光圧）を用いて微粒子を非接触に操作する光ピンセットは、2018年にノーベル物理学賞を受賞したアーサー・アシュキン博士によって開発された。その後、光圧による光操作は、ナノメートルサイズの物体に応用され、局所濃度上昇を誘起する手法として利用されている。液面や結晶表面などの界面で光捕捉を行うと、局所濃度上昇により結晶化や化学反応が時空間的に誘起される。以下に、筆者がこれまで見出した界面での光捕捉現象を紹介する。

1. アミノ酸やタンパク質の会合制御

連続発振近赤外レーザーをアミノ酸溶液の気液界面に集光すると、光圧による局所濃度上昇と液面での自発的な分子の再配列が協同的に働き、集光点から結晶化が起こる。結晶化は、不飽和溶液中でも誘起される。レーザーの強度や偏光を変えることにより、結晶多形・結晶成長速度・結晶サイズを制御することができる（図1a）。

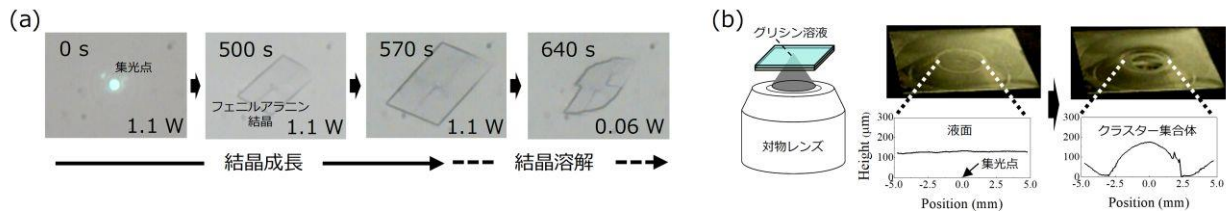


図1 (a)気液界面での光捕捉によるフェニルアラニン結晶の成長と溶解 (b)固液界面での光捕捉によるミリメートルサイズのグリシン高濃度領域の形成

一方、アミノ酸溶液やタンパク質溶液の固液界面で光捕捉を行うと、光圧による局所濃度上昇をとおして液状核形成が誘起される。その結果、集光点よりも遥かに大きなミリメートルサイズの高濃度領域（クラスター集合体）が形成する（図1b）。この高濃度領域は、非常に高い飽和度にもかかわらず、レーザー照射中は結晶に変化しない。そのメカニズムとして、集光点での溶質・溶媒の分子配列が高濃度領域全体に広がるピン止め効果が考えられる。実際、レーザーを切るとピン止め効果がなくなり、集光点周辺においてタンパク質結晶化が誘起される。

2. アミロイド線維の集合体形成と配列

アミロイド線維は、折り畳みを誤ったタンパク質が一次的に配列した不溶性の凝集体である。部分的に変性したシトクロム*c*を疎水性のガラス基板表面で光捕捉することにより、集光点からアミロイド形成を誘起し、アミロイド集合体を基板の上に堆積させながら直線的に伸長させることができる（図2a）。その集合体内のアミロイド線維は配列しており、集合体は光学異方性を示す（図2b）。安定なネイティブ構造のシトクロム*c*の光捕捉では、アミロイド線維形成は起こらない。光圧と初期タンパク質の構造により、タンパク質の凝集状態を制御することができる。

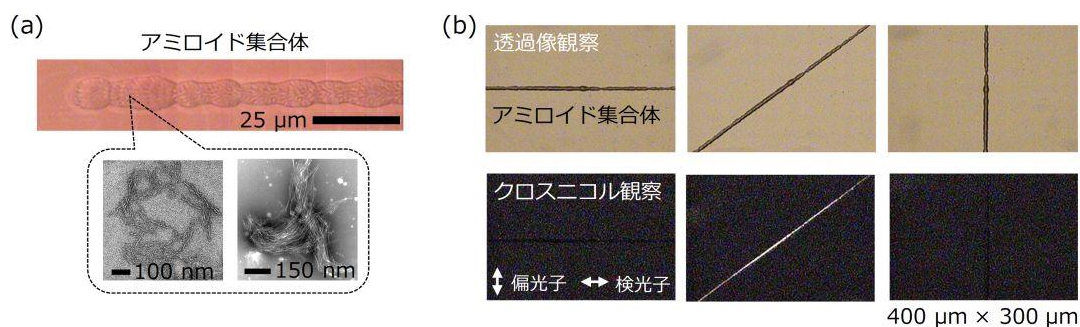


図2 (a)光捕捉により作製したアミロイド集合体 (b)集合体のクロスニコル観察

3. ペロブスカイト単結晶の合成とハロゲン交換反応の時空間制御

ハロゲン化金属ペロブスカイトは次世代の半導体材料として期待されている。前駆体である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ と PbX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を溶解した溶液の気液界面に光圧を作用させると、集光点からペロブスカイト結晶 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$) が生成する。同様に、混合ハロゲン化ペロブスカイト結晶 [$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}\cdot\text{Cl})_3$] を時空間的に作製することもできる（図3a）。一方、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ を含む溶液中でペロブスカイト結晶 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) 表面にレーザーを集光すると、集光点近傍においてのみハロゲン交換反応が誘起され、バンドギャップの小さな [$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}\cdot\text{I})_3$] が空間選択的に形成する（図3b）。

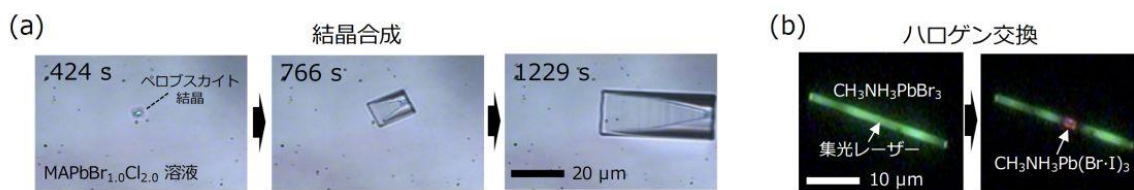


図3 (a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{1.0}\text{Cl}_{2.0}$ 前駆体溶液中での結晶化 (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ロッド結晶の空間選択的ハロゲン交換反応

この度は日本化学会北海道支部奨励賞をいただき、大変光栄に存じます。これらの研究成果は、ビジュバスデヴァンピライ 教授（北海道大学）、増原宏 講座教授（台湾国立交通大学）、杉山輝樹 副教授（台湾国立交通大学）のご指導の下、多数の学生諸氏の努力により得られたものです。この場をお借りして、皆様にお礼申し上げます。今後も、光の力学作用に立脚した新しいアプローチでの光化学研究を展開していきたいと考えております。