



TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE

1-3 KAGURAZAKA, SHINJUKU-KU,

TOKYO 162-8601, JAPAN

Phone: +81-3-5228-8107

2017年4月6日

報道関係各位

## 光誘起力による高効率分子会合体生成とその測定法開発について

室温の水中の1nmの分子を光で集合させ

平衡状態で存在しない分子会合体を生成、生成効率も測定

東京理科大学

東京理科大学 理学部第一部 物理学科 教授 徳永英司 と電気通信大学・東京理科大学 客員教授 小林孝嘉の研究グループは光誘起力によって室温の水中の1 nmのサイズの分子を集合させ、平衡状態では存在しない会合数や分子配置の分子会合体を生成しました。しかもこの応答は、室温の激しい分子の熱運動の大きさに対して、知られている公式に従って計算できる光の圧力による効果から予想されるよりも4桁も大きな生成効率で起こっていることがわかりました。この観測は、分子の会合状態の変化を吸収スペクトルの変化で追跡する方法で初めて可能になりました。この研究成果は、世界で初めて、光誘起力が平衡状態に向けて結晶化を加速するだけの役割でなく、平衡状態で存在できない結晶状態を作成することに使えることを実証しました。この観測方法を使えば、室温の溶媒中で未知の分子やイオンの集合状態を観測することにより、結晶化のメカニズムの解明や新しい分子会合状態の作成に貢献できると考えられます。

\*本論文は日本物理学会が刊行する国際英文科学雑誌である「Journal of the Physical Society of Japan」の電子版に3月、冊子体では4月号に、掲載されました。

<http://journals.jps.jp/doi/abs/10.7566/JPSJ.86.044703>

### 【背景】

室温の溶液中の10nm以下のサイズの分子やたんぱく質を光誘起力（光の輻射圧あるいは運動量変化の反作用による力）で安定にトラップしたり、自在にコントロールしたりすることは、粒子のサイズ（分極率体積）が小さく光誘起力による位置エネルギーが粒子の熱運動のエネルギーより何桁も小さいために困難で、実現していません。従来、5-10 nm程度のたんぱく質の結晶化や、1 nm程度の分子の会合を、光照射で促進させることは実現していますが、これは過飽和溶液という不安定な非平衡状態から安定な熱平衡状態である結晶や会合体に変化させる条件で行われていて、熱平衡で存在しない状態を生成しているわけではありません。また、結晶化や会合体形成の確認は発光・散乱イメージや発光スペクトルで行われていて、実際に分子集合体がどのような構造を持っているのかという点やその集合体の大きさ等の定量化には情報が不十分でした。

## 【要旨】

研究グループは、ポルフィリン系分子[注1]である TPPS について、水溶液中の熱平衡状態が単量体分子という条件で、単量体、会合体共鳴エネルギーよりも低エネルギー側の 532nm のレーザー照射により会合体が生成することを、会合体が現れるエネルギー領域の吸収増加で観測しました。分子の重心が固定されているポリマー膜中分散試料ではそのような変化は起こらなかったことから、分光学的に実証されています。観測された会合体の吸収スペクトル増加は、平衡状態では観測されることがない、会合数が 2、3、4 個の会合体や、会合体内の分子配置が不安定な配置の会合体が生成したことを示すもので、安定な会合体形成前の過渡的な会合状態を捉えた可能性があります。本実験では分子への勾配力による位置エネルギーは熱運動のエネルギーと比較して 7 桁も小さいのに、 $10^{-3}$  の吸光度変化を観測していて、これは予想よりも 10000 倍も高効率な会合体生成が起こっていることを示しています。

## 【詳細】

背景：

光が物質に圧力を及ぼすことができることは、19 世紀にマックスウェルによって予言され、夏目漱石の「三四郎」でも取り上げられています。光の圧力（輻射圧）の応用として、最近では、日本が 2010 年に宇宙空間で初めて太陽光の圧力での推進の実証実験に成功したソーラーセイル イカロス の成功で注目を浴びています。しかし、これまでは太陽光などの自然の光を用いる場合は、輻射圧は微弱で応用は限定的でしたが、レーザーの発明により輻射圧に関する基礎・応用研究が近年盛んに行われるようになりました。1997 年にこの原理を用いたレーザー光により原子を冷却し捕捉する手法の開発で Steven Chu らが Nobel 物理学賞を受賞しています。そのほかに、細胞操作で光ピンセットという技術が実用化されていて、粒子の吸収波長よりも長い波長（粒子の透明領域の波長、粒子に吸収されないで透過できる波長）のレーザーを集光して、光の焦点にミクロンサイズの粒子をトラップして非接触で動かすことができます（共鳴波長よりも長い波長の光を照射すると、光の強度が空間的に増える向きに粒子が力を受ける＝勾配力）。しかし、サイズが 1 nm 以下の原子や分子については、粒子が小さ過ぎて光との相互作用が弱く（光の電場によって発生する分極と空間的に一様でない光電場が相互作用して力が発生するが、粒子に発生する分極—正負の電荷の偏り—の大きさが粒子の体積に比例するため＝分極率体積）、光だけで室温で安定にトラップした例はありません [注2]。

光誘起力の近年の有望な応用として、蛋白質の構造解析のための X 線回折用の蛋白質結晶の作成があります。蛋白質のサイズは数 nm なので、蛋白質 1 個では X 線回折の信号が弱すぎます。しかし単に蛋白質分子の数を増やすだけでは、ランダムに回折パターンが重なって構造解析できません。そこで、蛋白質の規則正しい配列、つまり 2 次元や 3 次元結晶が必要になります。蛋白質の結晶化は一般に非常に難しく、特定の蛋白質の結晶化は研究者のライフワークであった時代もあり、成功すればノーベル賞受賞につながっています [注3]。その困難さは現在でも基本的には変わりはなく、結晶化に時間がかかり大きな結晶を得ることが難しいのは同じです。そこで、蛋白質の過飽和水溶液に、レーザー光を集光して蛋白質の結晶の核生成を促進したり、結晶成長を加速したりする実験が行われ、成功しています。このとき作用するのは、純粋に電磁気学的な光誘起力ではないという議論もされています。これらの実験の特徴は過飽和溶液という分子の熱力学的な平衡状態が固相（結晶状態）である条件で、反応を光によって

促進していることです。

分子の規則的な集合状態が果たす機能に古くから注目されてきたのがJ会合体で、水溶液中で分子が1次構造として自発的に1次元・直鎖状に会合し、さらに高次の構造としてシート状やチューブ状に自己組織化して、単量体分子とは異なる機能を示します。J会合体形成に伴い、光による電子励起状態が会合分子間にわたって非局在化し励起子と呼ばれる光励起状態となり、吸収スペクトルが赤方にシフトして先鋭化するのが特徴です。歴史的にはシアニン色素 J会合体が銀塩カラー写真の増感色素に応用され、近年は自己組織化光機能性ナノマテリアルとしてその大きな非線形光学効果、高効率の光捕集効果、フォトクロミック効果などから注目されています。J会合体においても、飽和水溶液が蒸発するのに

従い会合体が生成しますが、レーザーを集光すると生成が加速することが観測されています。しかし蛋白質結晶・J会合体いずれの場合も、光誘起力は熱平衡状態が結晶または会合体である条件で、反応を加速する役割を果たしていただけて、平衡状態では存在しない分子集合体の生成は確認されていません。

従来の結晶生成の確認は、光散乱イメージまたは発光スペクトルの観測に基づくもので、分子集合体のサイズが小さい・生成割合が小さいときは、散乱光強度が弱い(直径の6乗に比例)・発光が背景光(分子単量体の発光)に埋もれてしまう、などの問題がありました。

成果：

研究グループは、TPPS(tetraphenyl porphyrin tetrasulfonic acid)というポルフィリン分子水溶液について、彼らが開発した高感度多チャンネル非線形吸収分光法を用い、光照射に伴う吸収スペクトル変化を観測しました。図1は水溶液中のTPPS単量体、会合体の吸収スペクトルです。ポルフィリン分子は可視光の範囲でBバンド、Qバンドという2つの吸収帯を持ち、分子濃度を増やしたり、H<sup>+</sup>イオンなどの陽イオンを溶かしたりすると会合し、吸収スペクトルが変化します。十分に分子濃度・陽イオン濃度が低く単量体分子のみが安定に存在している水溶液中に、BバンドとQバンドの中間で吸収強度がごく小さい532 nmの波長のレーザーを集

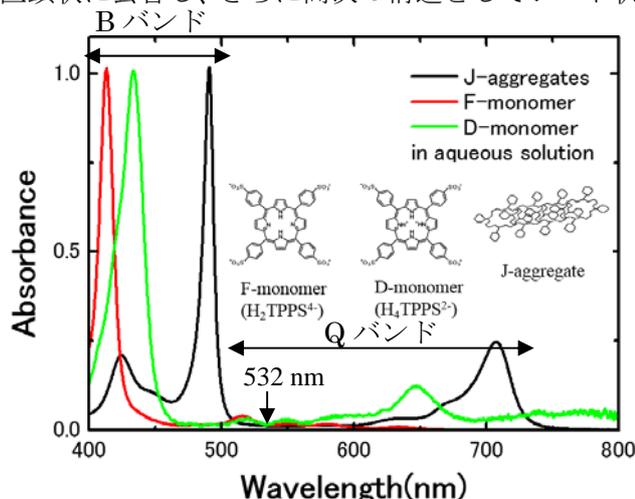


図1 TPPS水溶液の吸収スペクトルと分子構造

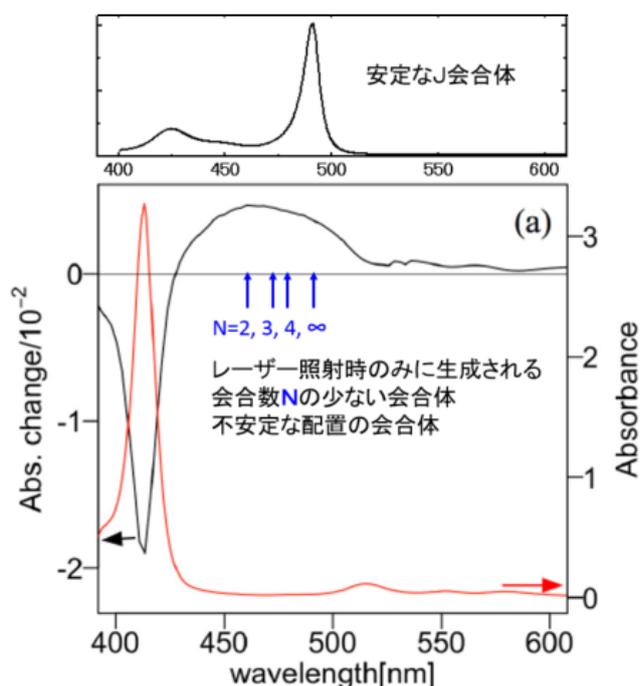


図2 (上)J会合体水溶液の吸収スペクトル (下) TPPSモノマー水溶液の吸収スペクトル(赤)と波長532 nmのレーザー光集光による吸収スペクトル変化(黒)

光すると、図2のように単量体吸収の減少と会合体吸収の増加が観測されました。図3のように同じ実験をポリマー膜中の単量体分子で行った場合は、会合体吸収の増加は観測されていません。これは、分子の位置が固定されたポリマー中の分子ではわずかな光吸収で単量体分子が電子励起されたことによる単量体基底状態分子の減少のみが現れているのに対し、分子が自由に動ける水中では光誘起力による会合体生成による単量体分子の減少と会合体の増加が起こっている（図中の赤丸に注意）ことを明確に示しています。

ここで、注目すべき点が2つあります。第一に、図2に示すように、光照射で生成した会合体の吸収スペクトルは平衡状態で生成する安定なJ会合体-490nm に十分に大きな会合数(N>20)の会合体に対応する鋭い吸収ピークをもつとは明らかに異なり、会合数Nが2,3,4個の会合体や、不安定な分子配置で490nmよりも長い波長に吸収がある会合体の生成を示唆していることです。第二に、この実験で働くと考えられる光誘起力である勾配力の位置エネルギー ( $\frac{1}{2}\alpha E^2$ ,  $\alpha$ は分子分極率、 $E$ は光電場)

よりも、分子の熱運動による運動エネルギー( $\sim k_B T$ ,  $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度)のほうが7桁も大きいので、予想される会合体の吸収増加は $\Delta A \sim 10^{-7}$ ですが、 $\Delta A \sim 10^{-3}$ もの変化を観測している(10000倍の増強)ことです。

これを実現している物理的メカニズムは未解明ですが、非共鳴で光吸収がなくても起こる勾配力の効果でなく、共鳴効果(光吸収で発生する熱の効果=光熱効果=や非線形光学効果)である可能性があります。実験の励起強度と吸収効率から予想されるレーザー焦点の位置での最大温度上昇は20°Cであり、知られている光熱効果の一つである熱泳動効果は重要でないことはわかっている、メカニズム解明のための研究が継続しています。

#### 【まとめ/展望】

以上のように、研究グループは光誘起力により生成した分子会合体を吸収変化で分光学的に同定し定量化する方法を確立し、高効率の会合体生成を実証することで、光誘起力で分子を安定にトラップできる可能性を示しました。すなわち、光誘起力が単に平衡状態に向かって会合体形成を促進する役割でなく、平衡状態で存在し得ない会合状態を高効率に作成すること-分子会合状態の制御-に使える可能性を拓くものです。彼らの観測方法を使えば、室温の溶媒中で未知の分子やイオンの集合状態を観測することにより、結晶化のメカニズムの解明にも貢献

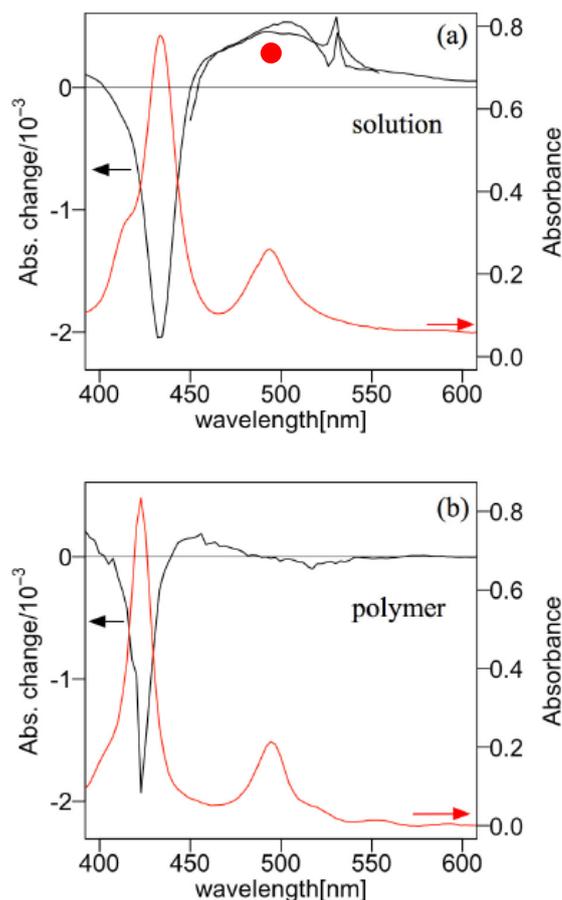


図3 (a) TPPS モノマー優勢水溶液と(b) TPPS 分散ポリマー(ポリビニルアルコール)膜(モノマー優勢)の、吸収スペクトル(赤)と波長 532 nm のレーザー光集光による吸収スペクトル変化(黒)

できると考えられます。

#### 【注 釈】

[注 1]ポルフィリンは生体にとって重要な分子で、分子中心に金属イオンを内包して重要な機能を果たしています。鉄を含むヘム（血液で酸素・二酸化炭素の授受を担う蛋白質ヘモグロビンに含まれる）、マグネシウムを含むクロロフィル（植物の緑色成分で、やはり分子会合して太陽光エネルギーの吸収・高効率エネルギー移動を担う）など。

[注 2]金属ナノ構造の表面での光電場増強効果を援用してトラップした例はあります。熱運動をほとんど抑制した 1mK 以下の極低温での原子や分子のトラップは可能で、確立した技術です(本文で引用した 1997 年のノーベル物理学賞)。

[注 3]蛋白質結晶化またはその X線回折による構造解析がノーベル化学賞につながった例は多数：1946 年 ウレアーゼ、ペプシン、トリプシン、ウイルス 1962 年 ヘモグロビン、ミオグロビン 1964 年 ペニシリン、ビタミン B12、インスリン 1988 年 光化学系 II 1997 年 ATP 合成酵素 2003 年 アクアポリン、イオンチャネル 2009 年 リボソーム 2012 年 G タンパク質共役受容体

～本件に関するお問い合わせ～

東京理科大学 研究戦略・産学連携センター

〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

TEL : 03-5228-7440 FAX : 03-5228-7441