

## 研究課題別研究評価

### 1. 研究課題名：

電子とエネルギーで分子の姿を見る

### 2. 研究者名：

石田昭人

### 3. 研究のねらい：

本研究は金表面に形成・固定化した光機能性分子集合体を光近接場の一つである表面プラズモン場により励起する系において、従来の表面プラズモン分光ではガラスプリズム表面に蒸着した平滑な金薄膜を用いていたのに対し、金表面に光波長サイズの微細構造を構築することにより表面プラズモンの電場を散乱・局在させてそのエネルギーを効果的に分子に伝達する方法論を開拓し、これを高感度蛍光分析や分子集光システムなどへ応用することをねらいとした。

### 4. 研究結果：

金表面に形成・固定化した光機能性分子集合体を表面プラズモンの電場で励起する際、平滑な金薄膜の場合、可視光で励起された表面プラズモンの電場は数 $\mu\text{m}$ も伝播するが、金薄膜に光波長サイズの孔を穿けておけばその電場が散乱され、孔の内部に電場が局在することが分光系の研究者により報告された。そこで、微小構造体としてプロジェクション法およびフォトリソグラフィにより金薄膜に直径200nm-3 $\mu\text{m}$ の孔と幅500nm-20 $\mu\text{m}$ の溝を形成した。孔や溝の周囲の金表面あるいは底面に蛍光性分子を選択修飾する方法、および、孔や溝の内部に蛍光性分子を充填する方法についても独自に開拓した。ついで、直接光照射またはプリズムによる全反射照明を行い、近接場顕微鏡および蛍光顕微鏡による蛍光強度分布から表面プラズモン電場の観測を試みた。

得られた結果は 1)従来表面プラズモン励起に不可欠であったプリズムを用いない直接光励起による表面プラズモン増強電場の形成の実証、2)孔の周縁部への電場の局在化の観測、3)微細構造内における免疫反応の実証の3点である。1)については、透過顕微鏡像では観測不可能な励起光波長以下のサイズの孔や溝の場合であっても強い蛍光が観測できたことから、微小構造体を用いることにより、従来は表面プラズモン励起に不可欠であったプリズムを用いないでも表面プラズモンの増強電場を形成可能であることが示唆された。2)については、直径数百nmの丸孔の場合、表面修飾および底面修飾ともに孔の周縁部が強い発光を示し、表面プラズモンの電場が孔の周縁部に強く局在化されることが明らかになった。3)については、免疫反応のモデル系であるストレプトアビジン-ビオチンの結合反応において、直径3 $\mu\text{m}$ の孔および幅1 $\mu\text{m}$ の溝の内部で逐次修飾と蛍光検出に成功し、金表面に形成した微小構造体を蛍光免疫分析用の超高密度ウェルとして応用可能なことを示唆した。

### 5. 自己評価

言い訳から始めねばならないのが残念であるが、延長研究を開始した平成12年4月に現任地である京都府立大学から内定をもらうことができたものの、前任地の特殊事情のために新たな実験が全く不可能な状況に追い込まれてしまった。さらに平成13年4月に現任地へ着任したものの、肝心の研究棟が建設中で木造の実験室への仮住まいを強いられることとなった。このため、私の主力研究設備である走査プローブ顕微鏡や表面プラズモン共鳴分光装置が全く使用できなかった。やむを得ず今後研究を展開するための新概念の創出に勤めることとし、わずかに行うことができた最小限の予備実験によってこれを実証して、とりあえず特許化することにした。し

たがって、論文化できたデータは非常に少ない。他の延長研究者と比ぶるべくもなく、心底情けない限りである。内定をいただいた時点で建物に関する説明は受けていたが、正直のところ楽観し過ぎていたのは確かである。埃が5 mm ほども積もった居室を掃除して自分でペンキを塗り、なんとか実験室に仕立ててみたものの、暗室設備もないため、深夜、周囲の灯が消えるのを待って蛍光顕微鏡観測を行う有り様であった。この4月ようやく新館が完成して引っ越し、研究室を立ち上げたところである。2年間待ちに待ち続けていたプローブ顕微鏡がようやく動き始め、早速実験を開始している。納税者に対する説明としては恐縮至極であるが、特許化した内容についてはいずれもかなりの自負を持っている。今後データを積み重ね、質の高い論文とすることで遅ればせながらこの制度に対する恩返しをすることを誓わせていただく。

#### 6. 領域総括の見解：

予期しなかった研究環境の問題にかかわらず、延長の2年間にあげた成果には見るべきものがある。特にナノスケール細孔による表面プラズモン電場の増強の発見（特許 1）-4）は最近になって調節可能なナノスケールスリットにおいても表面プラズモン電場の増強が見出され、応用への展開の可能性に期待されるものがある。

#### 7. 主な論文等：

- 1) Akito ISHIDA, Surface Plasmon Excitation of Photofunctional Molecules on Constructed Gold Surfaces, RESEARCH TRENDS IN PHYSICS (IAPS Press, La Jolla, CA) (投稿中)
- 2) 石田昭人, ナノ構造化金表面における光の局在化と光化学への応用, レーザー研究, 29, 739 (2001)
- 3) A. Ishida, T. Majima, Photocurrent Generation of a Porphyrin Self-Assembly Mono-layer on a Gold Film Electrode by Surface Plasmon Excitation using Near-IR Light. Chem. Phys. Lett., 322, 242

（特許、受賞、招待講演等）

- 1) 金属ナノウェルを用いた蛍光分析用素子及びその製造方法, 特願 2001-5041
- 2) 同上, PCT/JP02/00026 号
- 3) 金属カルコゲナイド超微粒子の作製方法, 特願 2001-358707
- 4) 同上, PCT/JP01/10264 号
- 5) 走査光電気化学顕微鏡, 特願 2001-39315
- 6) Akito ISHIDA, Surface Plasmon Excitation of Photofunctional Molecules on Constructed Gold Surfaces, FRONTIER-SCIENCE RESEARCH CONFERENCES, LUMINESCENT MATERIALS 2002, La Jolla, CA