

## 固液界面のその場観察における本格研究

# スラブ光導波路分光法の開発と紫外可視域の吸収スペクトルのその場測定

### 固液界面のその場観察

固液界面にかかわらず、界面で生じている現象をその場観察することは非常に困難です。それは数nm程度の幅の界面に存在している対象物質の量が非常に少ないため、測定方法が高感度であるとともに、界面に存在している少量の物質とバルクに存在している物質を区別することが必要だからです。近年のナノテクノロジーの進展に伴い、対象とする物質の大きさが小さくなるのに従って、バルクに対する界面の重要性はより大きなものになっています。

### スラブ光導波路分光法の開発

スラブ光導波路 (slab optical waveguide: 以下SOWGと略す)とは平板型の光導波路のことで、高屈折率(コア)と低屈折率(クラッド)の薄膜を組み合わせて構成され、界面で生じる全反射を利用して光を伝播させています。情報・通信では遠方まで光を運ぶためコアをクラッドで覆った光ファイバーを用いますが、SOWGではエバネッセント波を利用するため少なくとも試料と接する部分はコアを剥き出しにする必要があります。SOWGは比較的早くから分析化学・表面分析で用いられてきましたが、光の屈折や反射を利用する



図1 スラブ光導波路分光法の模型図と写真

測定法であり波長と伝播できる角度が一義的に決まるため、従来はレーザーの単一波長の光を用いその光強度が増加あるいは減少することを利用して表面・界面上あるいはその近傍で起きている現象を測定してきました。1993年に加藤 健次さん(現計測標準研究部門)が、入射光側のカップリングプリズムの前にレンズを配置し、異なる波長の光を対応する角度でSOWG内に入射させる方法を発明し分光することに成功しました。これによってSOWG表面に単分子層以下程度の量で吸着している物質の紫外可視領域の吸収スペクトルのその場測定を行うことが可能になりました。この測定方法は世界に先駆けて産総研が開発したオリジナルです(図1)。

これまでのSOWGを用いた研究では、高感度化や物理化学的に定量分析を実現するため、例えばイオン交換で表面からきわめて近い層の屈折率だけ変化させたシングルモードのSOWGを用いてきました。現在はSOWG上に置いたグリセリン滴に入射用の光ファイバーを直接挿入し、白色光をSOWG内に導入しています。この方法では数十 $\mu\text{m}$ 程度の厚みを持つ薄板状のガラスや石英をそのままSOWGとして用いることができるため、安価で、SOWGごとの性能の差が小さく、光透過が容易なため実験が簡単で、長時間に亘って安定に実験が行えるなどの特徴があります。さらに再現性が高くなり高感度化が達成されたため、時間分解吸収スペクトル測定を行うことが可能になり、タンパク質や色素分子の初期吸着過程のその場観察ができ、分子間相互作用の解析を行えるようになりました。

### スラブ光導波路分光法の固液界面への応用

私が旧物質工学工業技術研究所に入所した1993年に同じ部の先輩であった加藤さん、高津章子さん(現計測標準研究部門)と知り合い、固



旧物質工学工業技術研究所一期生イコール、「バブル入所組」です。近年の厳しい採用形式にもまれている若い世代に負けないよう、1つ1つ確実に成果を積み上げていきたいと感じています。将来は自分のためにも、介護ロボットの開発(化学センサー)に携わりたいと感じている今日この頃です。  
1993年、東北大学工学研究科応用化学専攻博士後期課程修了。

松田 直樹(まつだ なおき)  
生産計測技術研究センター  
表面構造計測チーム

液界面のその場観察を開始しました。当時は何に応用したらよいか全くわからず試行錯誤が続きました。ちょうど学生の時に感じていた素朴な疑問、「タンパク質は電極表面に吸着すると構造変化を起こして電子移動ができなくなると考えられているが本当か?」、「色素増感太陽電池で用いられる色素の吸収スペクトルはバルクと界面で一致するのか?」ということを確認できるのでは、と簡単に考えて実験を開始しました。当時の装置は感度が低くまた実験が困難であったため、結果が伴わない苦しい時代が続きました。特に界面の現象はちょっとした条件の違いでも大きな違いが生じることが多く、再現性に欠けるとい問題があります。また、今まで誰も観察したことがないデータであるため再現性が得られても真の値として信頼できるか、という疑問がなかなかぬぐえません。そんな中でも、当時、国際的な学会の会長をされていたある先生から、面識がないにもかかわらず「非常に面白い研究ですね」とお褒めの言葉を頂いたことが支えになったりと、少しずつ追い風が吹きはじめました。新しい分野に

おける研究の進め方はいくつかあると思いますが、データの信頼性はもつとも重要なことであり、最低限確保することが必要不可欠です。焦らずにマイペースで実験を続けたことが、今につながっていると感じています。

SOWG分光法の最大の長所は吸収スペクトルが得られるため、分子の機能が観察できるということです。ほかの測定法、例えば表面プラズモン共鳴法 (SPR) や水晶発振子マイクロバランス法とSOWG分光法を比較すると感度に関しては非常に劣ります。一方、これらの測定法ではある1つの物性値を観察するだけなので、対象としている物質が1つに限られているような単純な系では重要な役割を果たします。しかし、タンパク質の電子移動に際して酸化体と還元体の区別ができない、あるいは複数の分子や吸着状態が関与する系では情報が区別できない、などの欠点があります。SOWG分光法は感度で劣りますが、単分子層以下程度の吸着量でも重要な反応や現象は多くあります。近年ではガスセンサーやバイオセンサーとして企業と共同開発を行っています (図2)。

### 今後へ向けて

同じことを続けていくのは非常に大変なことですが愚直に同じことを続けていくことも非常に重要ではないか、と実感しています。文献を調査し過ぎると、どうしても他人の研究が気になり引きずられてしまうことがあるかもしれません。研究はギャンプル性が強いという側面を持っており、若いうちは自分の世界に浸る期間も必要です。そういう意味では、同じテーマで研究を継続することを許されたのは非常に幸運だったと感謝の気持ちでいっぱいです。

15年を経て、測定法としてやっとなある程度のレベルまで来たように感じますが、実際にセンサーへ応用することを考えると、まだまだ今後解決すべき検討課題は山積みです。特に界面の修飾方法や装置の高機能化は、早急に解決しなければなりません。これからはますます重要性や汎用性が増していくことが期待できる測定法ですが、まだまだ手探りで進んでいる部分が多いのも事実です。何とか定年退職までに、社会に役立つ装置として世に送り出したいと願っています。

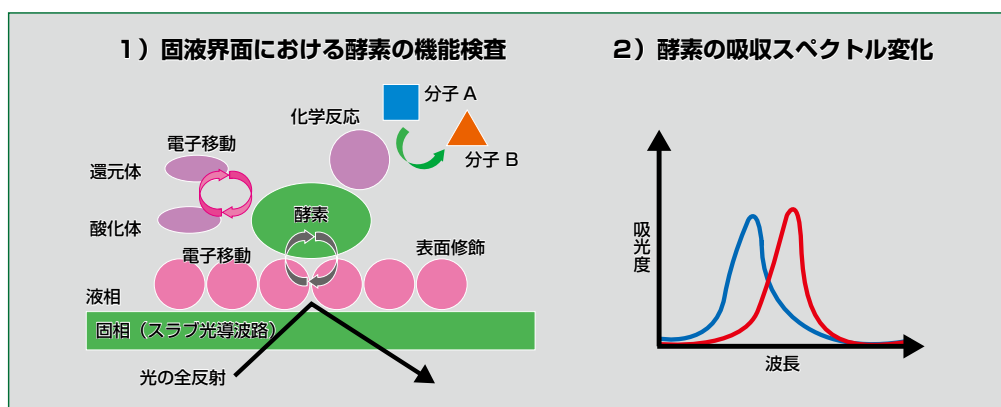


図2 スラブ光導波路分光法を利用したタンパク質の機能検査