

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 29 日現在

機関番号：82502

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26600017

研究課題名(和文)室温・液体中光記録の検証:分子の光応答への緩和効果のナノ空間拘束による劇的抑制

研究課題名(英文)Verification of optical storage in liquids at room temperature: dramatic suppression of relaxation effects on the optical response of molecules due to nanoconfinement

研究代表者

村上 洋(MURAKAMI, Hiroshi)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究所 量子生命科学部・研究員(定常)

研究者番号:50291092

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文): コンピューターに代表される電子的機能素子は通常固体状態で実現される。最近注目の量子コンピューターでは素子は絶対零度(-273度)程度の低温で機能する。電子的機能は熱雑音に弱い。それでは、室温・液体中という大きな熱雑音下でそのような機能素子は実現できないのだろうか?本研究では、逆ミセルというナノ拘束空間を用いてその実現可能性を調べる。逆ミセルの中に光機能分子を導入し永続的ホールバーニング分光を行い、その分子の光応答の減衰が、熱雑音に関わらず空間拘束により抑制されることが明らかになった。この結果は新規なナノ機能素子実現の可能性を示唆し、生体反応の量子力学的効果の解明においても重要である。

研究成果の概要(英文): Electronic functional elements are usually constituted in the solid state. Quantum computer is kept near absolute zero temperature (-273 degrees Celsius). This is because the quantum state of microscopic particles such as electrons is so fragile that it relaxes under the thermal noise due to large and rapid atomic motions and that the function due to the quantum state does not maintain. In the present study, a dye molecule was introduced into a nanometer-sized reverse micelle, and its optical response was examined by persistent hole-burning spectroscopy. It has been demonstrated that the relaxation of the electronic state of the dye molecule is suppressed owing to the nanoconfinement regardless of the presence of thermal noise in liquids at room temperature. This result suggests the possibility of novel functional nano-elements and provides one way to clarify the quantum-mechanical effect on biological reactions.

研究分野: 化学物理、光物性、生物物理

キーワード: 逆ミセル ホールバーニング ナノ空間 ガラス 緩和 光応答 色素分子 熱雑音

1. 研究開始当初の背景

逆ミセルは、無極性溶媒（油）中で界面活性剤分子が会合してできた球状の殻の中に水を含む（図1）。その大きさ（nm ~ sub- μ m）は実験的に制御可能である。また、タンパク質分子などの水溶性分子を微小水滴内に溶かせる。我々は、水溶性色素分子を導入した、最小サイズ（水滴直径2nm以下）の逆ミセルにおいて、室温付近で色素分子の周りの水の状態がガラス的であり、また、水分子間の振動（フォノン）的運動に起因する格子緩和エネルギーが小さくなることを実証した。この結果は、拘束空間で水の拡散的運動が抑えられ、逆ミセル中の水分子数が非常に少ないことに起因した振動モード数の減少により説明できる。逆ミセルは数十年にわたり広範な先行研究があるが、ほとんどの研究は逆ミセルサイズ変化により内部の水がバルク水的から束縛水的に変わる現象に着目している。室温の溶液でありながら、逆ミセル内部がガラス的状态になることを報告した研究はない。逆ミセル内部で拡散や振動的運動に起因した緩和過程の抑制機構の解明は、学術的に興味があるだけでなく、高効率機能素子への展開など応用面でも期待できる。さらに、逆ミセルは細胞モデルになる。最近注目されている細胞内生体反応に対する量子力学的役割の研究への適用が期待できる。

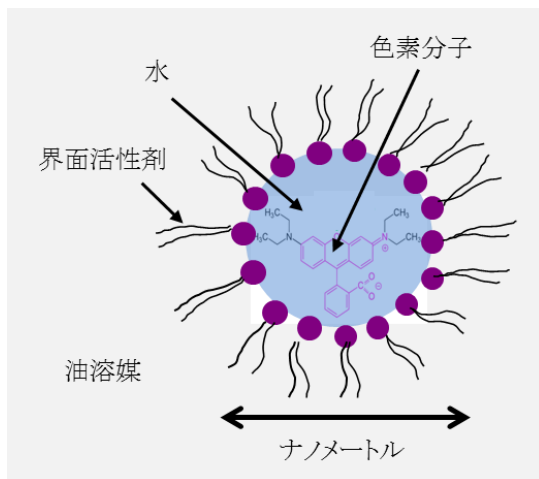


図1. 逆ミセルの断面模式図

電子のような微視的粒子の量子力学的状

態は非常に脆弱であり、分子運動が激しい熱雑音下でその状態がすぐ変化（緩和）する。そのため、その量子状態を維持させるためには極低温の固体を対象にすることにより熱雑音を抑えるのが通常である。永続的ホールバーニング分光は、線幅の狭いレーザー光の波長に共鳴する分子のみを励起（サイト選択励起）し、その分子を光化学反応により光退色させて、広い吸収スペクトルの中に光退色に起因した穴を開ける（ホールバーニングする）。光波長を変えると穴の位置も変わり光波長記録が可能となる。緩和が起こるとその記録が失われるため、この分光法も通常極低温固体で行われ、溶液を対象とした研究例はない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、室温・液体中でナノメートル空間拘束により分子の光応答など量子応答の緩和を劇的に抑制できることを実証することである。そのために、逆ミセル内ナノ水滴中に拘束された色素分子を対象に永続的ホールバーニング分光を行う。ガラス状態でのサイト選択励起に起因したホールスペクトルの尖鋭化を検証し、ホールバーニングスペクトル形状の機構を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 試料

逆ミセルの調製のためには界面活性剤AOTと無極性溶媒イソオクタンを用いた。色素分子としてローダミン6Gを用い、色素水溶液の微量注入により、色素分子を内部に含んだ水滴半径1nm程度の逆ミセル溶液を調製した。この色素分子は電子の光学遷移に起因する530nm付近にピークを持つ吸収バンドを持つ。比較実験のため高分子ポリビニルアルコールに色素分子を添加した薄膜試料をキャスト法により作製した。

(2) 永続的ホールバーニング分光

定常白色光源を用いた吸収分光装置の構築を行った。ここで、スペクトルの長時間測定時に問題となる白色光スペクトルの揺らぎ補正を行うため、ダブルビーム方式にした。波長分解能は1nm以下であった。光学的パラメトリック発振器付きのQスイッチYAGレーザーを試料励起光源に用いた。レーザー照射前後で測定した吸収スペクトルの差をとることにより、ホールバーニングスペクトルを得た。ここで、試料容量を10 μ l以下にすることができるマイクロセルを製作し、試料セル内での逆ミセルの拡散に起因したスペクトル歪みを除去した。逆ミセル試料はレーザー照射毎に交換し、高分子膜試料は毎回照射位置を変えた。

色素分子の光退色効率が非常に低いため、レーザーパルスによる高密度励起が必要であった。しかし、過度な照射は飽和効果に起因したスペクトル広がりを起こし、サイト選択励起に起因した尖鋭化スペクトルの観測が困難になる。そこで、パルスエネルギーや照射パルス数を変化させた分光測定を行い、飽和効果が起こる条件を調べた。以上の実験手続きを基礎に、試料の永続的ホールバーニングスペクトル測定を実施した。

4. 研究成果

(1) サイト選択励起の実証

図2は逆ミセル中色素分子の永続的ホールバーニングスペクトルの励起波長依存性である。励起波長が長くなると共にホールスペクトルの幅が狭くなっている。ここで、極低温では、レーザーの波長位置でレーザーの線幅と同程度の鋭いホールスペクトルが分子のゼロフォノン線に起因して観測されるが、本研究では室温のため媒質の振動との相互作用によりホールスペクトルは広がる。使用した色素分子の吸収スペクトルは電子遷移バンドの短波長側に分子内振動に起因する

振電遷移バンドが重なる。振電遷移励起ではサイト選択励起が起こらない。そして、光退色効率が電子遷移より振電遷移励起の方が高いことが分かった。それ故、スペクトルの励起波長依存性は、振電遷移の寄与が小さい長波長励起になると共にスペクトルの先鋭化がより顕著に起こるという実験結果になった。このように逆ミセル中色素分子でサイト選択励起によるホールスペクトルの尖鋭化が実証された。一方、サイト選択励起下では励起波長に追従してホールスペクトルのシフトが通常見られるが、逆ミセル中色素はそのようなスペクトルシフトを示さないことが分かった。

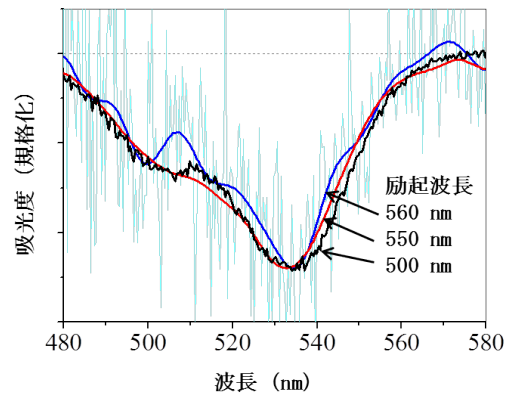


図2. 室温逆ミセル中色素分子の永続的ホールバーニングスペクトル励起波長依存性

(2) 水溶液と高分子膜試料との比較

ポリビニルアルコールは室温でガラス状態であり、サイト選択励起に起因したホールバーニングスペクトルの先鋭化とスペクトルシフトが見られた。ここで、サイト選択励起が起こっている励起波長のある範囲でスペクトルの広がりが観測された。一方で、水溶液試料では、ホールスペクトルの励起波長依存性は見られなかった。水溶液での緩和時間がピコ秒であり観測時間より圧倒的に短いため、サイト選択励起が起こったとしてもホールスペクトルは熱平衡分布に起因し、励起波長依存性は見られないことが確認された。

(3) スペクトルの理論計算と議論

ホールバーニングスペクトルの理論計算を行った。媒質がガラス状態であり光退色効率が電子遷移励起より振電遷移励起で高いという仮定を用いることにより高分子膜中色素分子の結果を非常によく再現することができた。一方で、逆ミセルの場合、励起波長に依存したスペクトルシフトに関して計算と実験が一致しなかった。この不一致は、測定時間より速い緩和の存在に起因すると考えている。実験に用いた色素分子の光退色の効率は低く、電子励起状態に光励起された分子のほとんどは蛍光を発生して電子基底状態に戻る。この時、例えば、電子基底状態の分子内振動励起状態に遷移した場合のように、光吸収と蛍光周波数差に対応したエネルギーが色素分子から媒質にながれる。逆ミセルの場合、会合した界面活性剤分子の球殻が存在し、外部の油溶媒の熱伝導率は内部の水のそれに比べて5分の1程度である。それ故、逆ミセル内で発生した熱の散逸速度は、液体水のような均一な媒質に比べ遅く、熱が蓄積されたホットな状態の時間内に拡散的な運動が活性化され緩和が起こると考えられる。つまり、ガラス状態で過渡的に緩和過程が起こる。同じ色素分子を用いた高分子膜試料で同様な熱エネルギー発生が起こると考えられるが、上記のような速い緩和を想定しなくても実験結果を説明できるから、均一系の場合色素分子の周りの余剰熱エネルギーは速やかに散逸すると考えられる。

逆ミセル内の余剰熱エネルギーの効果の抑制のためには、光退色効率の高い色素分子を用いる必要があり、ポルフィリン系の色素分子など複数の色素分子の探索実験を行った。そして、光退色効率が格段に高いフォトクロミック分子スピロピランを着想した。フォトクロミック分子は可視光照射で退色するから、ホールバーニング分光に適している。

その水溶性誘導体合成に成功した。今後は、その分子を対象にホールバーニング分光研究を実施し、スペクトルに及ぼす逆ミセルの効果を詳細に調べる計画である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

村上 洋、「温度変化研究から広がる逆ミセルの新たな研究展開」、*Colloid & Interface Communication*, 41, 2016, pp.22-25. 査読なし

Hiroshi Murakami, “Terahertz dynamics of water before and after water shedding from reverse micelles”, *Journal of molecular liquids*, 210, 2015, pp.37-43. 査読あり

[学会発表](計 9 件)

村上 洋、「自由ナノ水滴の低温テラヘルツ分光 II」、日本物理学会第72回年次大会、2017年03月20日、発表場所(大阪府豊中市、大阪大学)

村上 洋、「逆ミセルの広帯域分光研究とナノ空間量子制御」、新学術領域研究「高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築」第5回公開シンポジウム、2017年01月21日、発表場所(大阪府豊中市、大阪大学)

村上 洋、「液体中ナノ拘束空間を用いた物性研究」、光・量子ビーム科学合同シンポジウム2016、2016年11月25日、発表場所(大阪府吹田市、千里ライフサイエンスセンター)

村上 洋、「自由ナノ水滴の低温テラヘルツ分光」、日本物理学会2016年秋季大会、2016年09月16日、発表場所(石川県金沢市、金沢大学)

村上 洋、「逆ミセル中色素分子の室温永続的光ホールバーニング分光」、日本物理学

会 第 71 回年次大会、2016 年 03 月 19 日、
発表場所（宮城県仙台市、東北学院大学）

村上 洋、「液体中ナノ空間拘束色素分子
のホールバーニング分光」、日本物理学会
2015 秋季大会、2015 年 09 月 18 日、発表場
所（大阪府吹田市、関西大学）

村上 洋、「液体中ナノ空間拘束下の量子
効率増強：色素分子の光学的ホールバーニ
ング過程」、第 53 回日本生物物理学会年会、2015
年 09 月 15 日、発表場所（石川県金沢市、金
沢大学）

村上 洋、「逆ミセル中量子効率増強：色
素分子の光学的ホールバーニング過程」、第
66 回コロイドおよび界面化学討論会、2015
年 09 月 12 日、発表場所（鹿児島県鹿児島市、
鹿児島大学）

H. Murakami, “Water and biomolecules
confined in nanometer-scale reverse
micelles studied using spectroscopic
techniques in wide frequency and
temperature ranges”, Energy Materials
Nanotechnology Meeting on Droplets、2015
年 05 月 09 日、発表場所（タイ、プーケッ
ト、ホリデーインリゾート）

〔図書〕(計 1 件)

H. Murakami, “Terahertz Waveform
Measurements Using a Chirped Optical Pulse
and Terahertz Spectroscopy of Reverse
Micellar Solution: Towards Time-resolved
Terahertz Spectroscopy of Protein in
Water”, in Terahertz Spectroscopy - A
Cutting Edge Technology, (Intech, 2017)
pp.143-170.

〔産業財産権〕

該当なし

〔その他〕

該当なし

6 . 研究組織

(1)研究代表者

村上 洋 (MURAKAMI Hiroshi)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機
構・関西光科学研究所 量子生命科学研究
部・研究員

研究者番号:50291092