

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20241025

研究課題名(和文) 極微量ナノバイオ関連物質の光反応初期過程の実時間イメージングと光制御技術の開発

研究課題名(英文) Real-Time Imaging and Optical Control of Ultrafast Transient Processes in Nao- and Bio-Related Materials with Extremely Small Quantities

研究代表者

武田 淳 (TAKEDA JUN)

横浜国立大学・工学研究院・教授

研究者番号：60202165

研究成果の概要(和文)：極微量のナノバイオ関連物質の光反応初期過程の時間・周波数特性を瞬時に可視化できる世界唯一のイメージング分光装置を開発し、全国共同利用として横浜国立大学の機器分析センター内に設置した。完成した装置は、1 フレームあたり \sim 260 ナノメートルのスペクトル範囲、 \sim 6 ピコ秒の時間範囲の光反応初期過程を実時間で同時マッピングできる。この装置を駆使して、光捕集小型ナノスター dendrimer の超高速エネルギー伝達をイメージング計測し分子構造と伝達効率の関係を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have developed a new spectroscopic technique, real-time imaging spectroscopy, which allows us to simultaneously map the time- and frequency-resolved ultrafast transient signals of nao- and bio-materials in real-time with wide temporal and spectral ranges. Using this technique, real-time imaging of the rapid energy transfer in light-harvesting small dendrimers was successfully demonstrated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	28,700,000	8,610,000	37,310,000
2009 年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2010 年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
年度			
年度			
総計	39,500,000	11,850,000	51,350,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：フェムト秒、イメージング、ナノバイオ、ポンプ・プローブ分光、dendrimer、タンパク、機能性分子

1. 研究開始当初の背景

光合成を模した高効率光エネルギー変換システムの構築や(生体)化学反応の光制御技術の確立は 21 世紀のナノバイオフォトニクス研究の最優先課題の 1 つである。この実現のためには、物質探索、機能評価シミュレーション、レーザー分光の 3 つの分野が綿密に連携する必要があるが、これまでそのような有機的連携による研究は皆無に近かった。

一方、レーザー分光においては、極微量の

生体サンプルの光化学反応の初期過程を一気に可視化できるフェムト秒分光技術は存在しなかった。

2. 研究の目的

これらの研究背景のもと、本研究では、分光器・2次元検出器・光学素子を巧みに組み合わせることにより、極微量のサンプル量で生体系サンプルの光化学反応の初期過程を瞬時に可視化できる 1 ショットベースの実時

間ポンプ・プローブイメージング分光法を開発することを目的とした。目指すスペックは、 $1 \mu\text{g}$ 以下の極微量サンプルへの適用、1秒以下の高速計測、 ~ 300 フェムト秒の時間分解能、 $260 \text{ nm} \cdot 6$ ピコ秒の時間・周波数領域の同時マッピングである。また、分光装置が完成した際には、このユニークな分光装置を共同利用に資するため、分子科学研究所の「化学系研究設備有効活用ネットワーク」への登録を目指した。また自らも、完成した分光手法を駆使して、光捕集小型ナノスタードンドリマーのエネルギー移動効率および修飾タンパク質の酵素反応収率の光制御を目指した。

3. 研究の方法

1 ショットベースの実時間ポンプ・プローブイメージング分光法として、(1) ポンプ光とプローブ光を適度な大きさで角度をつけて線状に集光することによりサンプルの右端と左端で光学遅延時間をつける方法、(2) マイクロステップ構造を持つ反射型エシェロン光学素子によりサンプル到達前のプローブ光に予め空間的な遅延時間をつける方法、の2つを構築した。(2) においては、ダイヤモンドバイトによりニッケルをマイクロオーダーで精密加工し、反射型エシェロン光学素子を試作した。

構築したイメージング分光法は、第2高調波発生自己相関法および光カーゲート法により、フェムト秒レーザーから出射される光パルス自身のパルス幅、位相を検出することにより評価した。一方、実際の生体系サンプルへの適用の可否は、生体系サンプルとして最もポピュラーで超高速過渡現象がすでに多数報告されているベータカロテンにより行った。

その後、本研究の対象物質である光捕集性ナノスタードンドリマー及びフォトクロミック物質を導入した修飾タンパク（分担者の木村・稲田が作製）のイメージング計測を行った。また、これらの超高速過渡現象を第一原理計算により理論的に予測・解析した（分担者の大野による）。

4. 研究成果

(1) 実時間イメージング分光法

図1にシングルショット実時間イメージング分光法の概略を記す。(a)はサンプル上でポンプ光とプローブ光を傾けてプローブ光に空間的な時間遅延 (Δt) をつける方法、(b)は階段状構造を持つエシェロン光学素子により予めプローブ光に空間的な時間遅延 (Δt) をつける方法を示している。(a)では、プローブ光として自己位相変調により発生した白色光を用いており、紫外～赤外の広帯域で物質の過渡吸収変化を測定できるようになっ

ている。一方(b)においては（現時点では広帯域化はできていないが）、サンプル上でプローブ光をほぼ点に集光できるというメリットがある。何れの場合も、サンプル通過後の（遅延時間のついた）プローブ光のイメージを2次元 CCD 検出器付分光器に取り込むことにより、物質の過渡応答の時間・周波数特性を1ショットベースで同時マッピングできる。

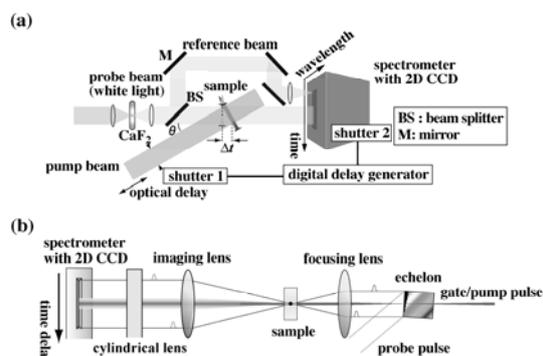


図1 シングルショット分光の概略図

まずは、図1(a)の方法による測定例について述べる。ポンプ光・プローブ白色光の交差角を $\theta \sim 20^\circ$ 、プローブ光のビーム径を $\sim 7 \text{ mm}$ とすることにより、1 フレーム当たり $\sim 6 \text{ ps}$ の時間範囲、 $\sim 260 \text{ nm}$ の波長範囲を一度にマッピングできる。

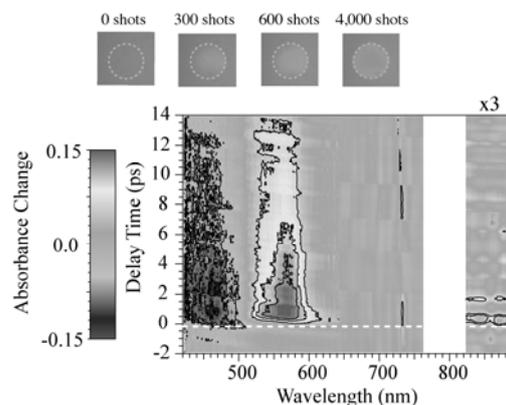


図2 β カロテン薄膜の光劣化（上）と超高速過渡応答の時間・周波数 2D マッピング画像（下）

図2にこの手法によって測定した β カロテン薄膜の超高速内部転換の時間・周波数イメージング画像（下段）及びポンプ光照射に伴って光劣化する β カロテン薄膜の写真（上段）を示す。イメージング計測の積算時間は1フレーム当たりわずか20ミリ秒（光パルス20ショット積算）であり、12枚程度のフレームをつなぎ合わせて全時間・周波数領域の画像を作成している。ポンプ光を～数百ショット

照射するだけでカロテノイドの π 共役は切断され、瞬時に色抜けが生じる（上段写真の丸点線の内部）。しかしながら、我々の開発した時間イメージング分光手法は1ショットベースであり、極めて短時間の積算で物質の過渡応答の時間・周波数 2D イメージをマッピングできるので、このような場合においても、 1^1A_g 状態への吸収のブリーチング（ ~ 400 nm）、 1^1B_u 状態からより高次の励起状態への過渡吸収（820 \sim 900 nm）、 1^1B_u 状態から 2^1A_g 状態への超高速内部転換後（ ~ 0.2 ps）に生じる 2^1A_g 状態からより高次の励起状態への過渡吸収（520 \sim 620 nm）が明確に観測される。

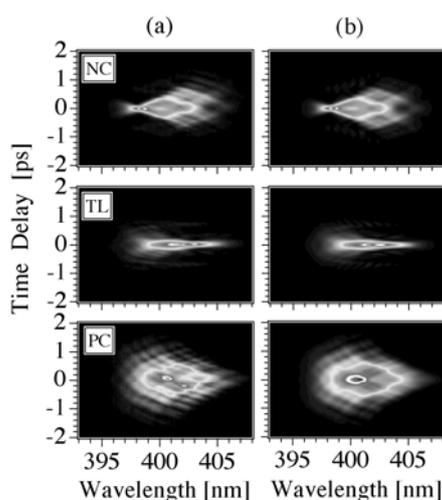


図3 負チャープ (NC)、近似的フーリエ限界 (TL)、正チャープ (PC) の各光パルスに対する (a) 実測した FROG イメージと (b) 再現した FROG イメージ

次に、エシエロン光学素子を用いたシングルショット分光の測定例を示す。使用したエシエロン光学素子は Ni ブロック（ $10 \times 10 \times 10$ mm³）をダイヤモンドバイトにより精密加工・研磨したもので（反射型エシエロン）、高さ 5 μ m、幅 20 μ m のステップが 500 段刻まれており、1 ステップあたり ~ 37 fs、全体で ~ 17 ps の時間を一度に計測することが可能である。

まずは第2高調波発生を用いた自己相関法にこの反射型エシエロンを組み込み、再生増幅 Ti:Sapphire レーザー（ $\lambda=800$ nm, <100 fs）からの光パルスの時間・周波数イメージング計測（FROG 計測；frequency-resolved optical gating）を行った。第2高調波発生は、図1(b)のサンプル位置に厚さ 1 mm の BBO 結晶を置くことにより行った。図3(a)は、再生増幅レーザーのコンプレッサーを操作し、正負のチャープに伴う FROG イメージの変化を1ショット計測したものである。図の上から負チャープ (NC)、近似的フーリエ限界パルス (TL)、正チャープ (PC) における実測した FROG イ

メージを示す。また、図3(b)は、FROG ソフトウェア (Femtosoft) により再現されたイメージを示す。測定した FROG イメージは FROG ソフトウェアのアルゴリズムにより良く再現されており、ここから群遅延分散（2次の分散）や3次の分散、光パルスのスペクトル形状や位相シフトを簡単に求めることができる。

これらの結果は、開発したイメージング分光技術が、極微量の生体系サンプルの光応答や光パルス自身の評価に極めて有効に働くことを示している。

(2) 光捕集性ナノスター dendroimer の高効率エネルギー伝達の実時間イメージング

開発したイメージング分光技術を駆使して、アンテナ分子の長さ・個数が異なる4種類の π 共役ナノスター dendroimer において、アンテナ分子を選択励起した際の超高速エネルギー伝達の実時間イメージング計測を行った。また、そのときのコア分子の発光強度及び発光寿命を測定し、アンテナからコアへのエネルギー伝達効率、1光子吸収当たりの発光効率を見積もった。

図4に、一例として、実時間イメージング分光法で測定した π 共役ナノスター dendroimer SSS2Pc-1 の過渡吸収変化の時間・周波数実時間マッピングを示す。アンテナ分子を選択励起（ ~ 400 nm）することにより、時間分解能以下程度の超高速でコア部分の過渡吸収及びブリーチングが生じている。すなわち超高速でアンテナ分子からコア分子へエネルギー伝達が生じていることがわかった。

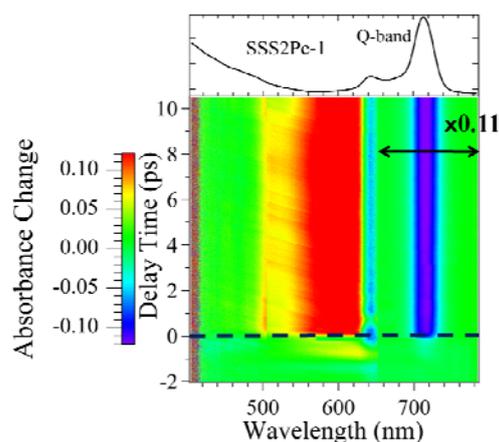


図4 光捕集性ナノスター dendroimer SSS2Pc-1 の過渡吸収変化の時間・周波数実時間マッピング画像

また、4種類の dendroimer を比較することにより、アンテナ分子の個数が少なく長さが最も短いものがエネルギー伝達効率・発光の量子収率とともに最も大きいことを見出した。

(3) フォトクロミック物質修飾タンパクの光機能評価

アゾベンゼン・ジアミノアゾベンゼンを修飾したタンパクにおいて、光照射による酵素反応の制御を試みた。分子の大きさの小さなアゾベンゼンにおいては、シス・トランス光異性化反応によって酵素反応がある程度制御可能なこと、分子の大きさの大きなジアミノアゾベンゼンにおいては、シス・トランス異性化反応がタンパクにより阻害されるため、酵素反応制御が難しいことを見出した。また、異性化前の構造の発光の有無が光異性化に伴う酵素反応制御の指標になることを明らかにした。

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 38 件)

- 1) S. Koga, I. Katayama, S. Abe, H. Fukidome, M. Suemitsu, M. Kitajima and J. Takeda, "High-Frequency Coherent Phonons in Graphene on Silicon", *Appl. Phys. Express*, **4**, 045101: pp. 1-3 (2011). (査読有)
- 2) H. Takahashi, Y. Kamihara, H. Koguchi, T. Atou, H. Hosono, I. Katayama, J. Takeda, M. Kitajima and K. G. Nakamura, "Coherent Optical Phonons in the Iron Oxynitride $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x=0.075$)", *J. Phys. Soc. Jpn. (Letter)*, **80**, 013707: pp. 1-4 (2011). (査読有)
- 3) Y. Kodama and K. Ohno, "Charge Separation Dynamics at Molecular Heterojunction of C_{60} and Zinc Phthalocyanine", *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 034101: pp. 1-3 (2010). (査読有)
- 4) J.-T. Wang, C. Chen, K. Ohno, E. Wang, X.-L. Chen, D.-S. Wang, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, "Atomistic Nucleation and Growth Mechanism for Single-Wall Carbon Nanotubes on Catalytic Nanoparticle", *Nanotechnology*, **21**, 115602: pp. 1-5 (2010). (査読有)
- 5) Y. Noguchi, K. Ohno, I. Solov'yev, and T. Sasaki, "Cluster Size Dependence of Double Ionization Energy Spectra of Spin-Polarized Aluminum and Sodium Clusters: All-Electron Spin-Polarized GW + T-Matrix Method", *Phys. Rev. B*, **81**, 165411: pp. 1-9 (2010). (査読有)
- 6) Y. Noguchi and K. Ohno, "All-Electron First-Principles GW + Bethe-Salpeter Calculation for Optical Absorption Spectra of Sodium Clusters", *Phys. Rev. A*, **81**, 045201: pp. 1-4 (2010). (査読有)
- 7) M. Kimura, T. Hatanaka, H. Nomoto, J. Takizawa, T. Fukawa, Y. Tatewaki, and H. Shirai, "Self-Assembled Helical Nanofibers made of Achiral Molecular Disks Having Molecular Adapter", *Chemistry of Materials*, **22**, pp. 5732-5738 (2010). (査読有)
- 8) M. Kimura, T. Hatanaka, Y. Tatewaki, T. Fukawa and H. Shirai, "Self-Coordinated Phthalocyanine Nanoaggregates", *Chemistry Letters*, **39**, pp. 946-947 (2010). (査読有)
- 9) M. Kimura, S. Otsuji, J. Takizawa, Y. Tatewaki, T. Fukawa, H. Shirai, "Supramolecular Stacks of Asymmetric Zinc Phthalocyanines Functionalized with One Tetrathiafulvalene Unit", *Chemistry Letters*, **39**, pp. 812-813 (2010). (査読有)
- 10) J. Takeda, A. Ishida, Y. Makishima and I. Katayama, "Real-Time Time-Frequency Two-Dimensional Imaging of Ultrafast Transient Signals in Solid-State Organic Materials", *Sensors*, **10**, pp. 4253-4269 (2010). (査読有)
- 11) I. Katayama, T. Kon, K. Mitarai and J. Takeda, "Nonlinear Conversion Dynamics from Self-Trapped Exciton States to a Macroscopic Photoinduced Phase in Strongly Correlated Organic Radical Crystals", *Phys. Rev. B*, **80**, 092103: pp. 1-4 (2009). (査読有)
- 12) A. Yamada, A. Ishida, I. Akai, M. Kimura, I. Katayama and J. Takeda, "Energy Transfer Dynamics in Light-Harvesting Small Dendrimers Studied by Time-Frequency Two-Dimensional Imaging Spectroscopy", *J. Lumin.*, **129**, pp. 1898-1900 (2009).
- 13) I. Akai, K. Miyanari, T. Shimamoto, A. Fujii, H. Nakao, A. Okada, K. Kanemoto, T. Karasawa, A. Ishida, A. Yamada, I. Katayama, J. Takeda and M. Kimura, "Rapid Energy Transfer and its Temperature dependence in π -Conjugated Dendrimers", *phys. status solidi (c)*, **6**, pp. 77-80 (2009). (査読有)
- 14) S. Mitsubori, I. Katayama, S. H. Lee, T. Yao and J. Takeda, "Ultrafast Lasing due to Electron-Hole Plasma in ZnO Nano-Multipods", *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 064211: pp. 1-5 (2009). (査読有)
- 15) T. Kon, S. Oguri, I. Katayama, T. Kodaira and J. Takeda, "Highly Efficient Photoinduced Phase Transitions in an Organic Radical Crystal via Two-Photon Absorption Process", *Phys. Rev. B*, **79**, 035106: pp. 1-4 (2009). (査読有)
- 16) Y. Kodama, S. Ishii and K. Ohno, "Dynamics Simulation of a π -Conjugated Light-Harvesting Dendrimer II: Phenylene-Based Dendrimer (phDG2)", *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 064217: pp. 1-6 (2009). (査読有)

- 有)
- 17) A. Ishida, Y. Makishima, A. Okada, I. Akai, K. Kanemoto, T. Karasawa, M. Kimura and J. Takeda, "Time-Frequency Two-Dimensional Mapping of Rapid Energy Transfer in Light-Harvesting Star-Shaped Dendrimers", *J. Lumin.*, **128**, pp. 771-773 (2008). (査読有)
 - 18) I. Akai, K. Miyanari, T. Shimamoto, A. Fujii, H. Nakao, A. Okada, K. Kanemoto, T. Karasawa, H. Hashimoto, A. Ishida, A. Yamada, I. Katayama, J. Takeda and M. Kimura, "Rapid Energy Transfer in a Dendrimer Having π -conjugated Light-harvesting Antennas", *New J. Phys.*, **10**, 125024: pp. 1-22 (2008). (査読有)
 - 19) T. Kon, S. Oguri and J. Takeda, "Photoluminescence and Photoinduced Magnetic Phase Transition in an Organic Radical TTTA Crystal Studied by Two-Photon Absorption", *J. Lumin.*, **128**, pp. 774-776 (2008). (査読有)
 - 20) H. Suzuki, S. Oguri, T. Kon, T. Yokoi, S. Ishii, K. Ohno and J. Takeda, "Luminescence Properties and Relaxation Processes of Strongly Correlated Organic Radical TTTA Crystals and Molecules", *J. Lumin.*, **128**, pp. 789-791 (2008). (査読有)
 - 21) Y. Noguchi, S. Ishii, K. Ohno, I. Solovyev and T. Sasaki, "First Principles T -Matrix Calculations for Auger Spectra of Hydrocarbon Systems", *Phys. Rev. B*, **77**, 035132: pp. 1-7 (2008). (査読有)
 - 22) Y. Noguchi, S. Ishii, K. Ohno and T. Sasaki, "Quasiparticle Energy Spectra of Alkali-Metal Clusters: All-Electron First-Principles Calculations", *J. Chem. Phys.*, **129**, 104104: pp. 1-7 (2008). (査読有)

[学会発表] (計 47 件)

- 1) 武田 淳、「シングルショット分光による超高速過渡現象の時間・周波数実時間イメージング (招待講演)」、レーザー学会第 31 回年次大会 (2011. 1. 10、電気通信大学)
- 2) 武田 淳、「マイクロステップ構造を持つ光学素子を用いたイメージング分光技術の開発と応用 (招待講演)」、横浜キートテクノロジー創生フォーラム2010 (2010. 1. 1. 2、横浜情報文化センター)
- 3) 大野かおる、「材料シミュレーション (招待講演)」、文科省: 技術振興調整費事業「企業を牽引する計算科学高度技術者の育成」第 1 回シミュレーションスクール (2010. 10. 25、神戸ポートアイランド)
- 4) I. Katayama, "Nonlinear THz Spectroscopy on the Dielectric Thin Films (招待講演)",

International Conference on Lasers and Electro-Optics, (2010. 5. 18, San Jose; アメリカ).

- 5) J. Takeda, "Real-Time Time-Frequency Two-Dimensional Imaging of Ultrafast Excited-State Dynamics in Light-Harvesting Nano- and Biomaterials (招待講演)", *International Conference on Nanomaterials: Synthesis Characterization and Applications (ICN2010)*, (2010. 4. 28, Kottayam; インド)
- 6) 堺原弘行、「反射型エシエロンを用いた超短光パルスの実時間イメージング」、第 57 回応用物理学関係連合講演会 (2010. 3. 19、東海大学)
- 7) 河野太郎、「シングルショット分光法による一次元白金錯体の非線形光学応答」、第 20 回光物性研究会 (2009. 12. 12、大阪市立大学)
- 8) K. Ohno, "Charge Separation Dynamics at Molecular Heterojunction of C_{60} and Zn-Phthalocyanine (招待講演)", *The Fifth Conference of Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS5)*, (2009. 9. 7-11, Hanoi; ベトナム).
- 9) 兒玉泰伸、「 π 共役 dendrimer の電子ダイナミクス計算」、ナノ学会 (2009. 5. 9-11、東京大学・武田ホール)
- 10) 武田 淳、「生体関連物質における超高速光応答の時間・周波数実時間イメージング (招待講演)」、学際物質科学研究会 : 先端光計測と光応答性材料 (2009 年 3 月 14 日、筑波大学)
- 11) K. Ohno, "First-Principles GW + Bethe-Salpeter Calculations (招待講演)", *Computational Science Workshop - Frontiers towards Predictive Simulations and Computations - (CSW2008)*, (2008. 12. 8, つくば国際会議場).
- 12) 山田 愛、「ナノスター型光捕集 dendrimer の超高速エネルギー移動における側鎖依存性」、第 19 回光物性研究会、2008 年 12 月 5 日、大阪 (大阪市立大学)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 光学遅延素子および光パルス計測装置

発明者: 武田 淳、片山郁文

権利者: 武田 淳、片山郁文

種類: 特許

番号: 2008-304631

出願年月日: 平成 20 年 11 月 28 日

国内外の別: 国内

[その他]
ホームページ等
<http://www.phys.ynu.ac.jp/labs/takeda/index.htm>
1

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武田 淳 (TAKEDA JUN)
横浜国立大学・工学研究院・教授
研究者番号：60202165

(2) 研究分担者

大野 かおる (OHNO KAORU)
横浜国立大学・工学研究院・教授
研究者番号：40185343

木村 睦 (KIMURA MUTSUMI)
信州大学・繊維学部・准教授
研究者番号：60273075

稲田 妙子 (INADA TAEKO)
北里大学・理学部・講師
研究者番号：60286375

(3) 連携研究者

()

研究者番号：