

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 24 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008 ～ 2011

課題番号：20245001

研究課題名（和文） 光と電場による反応制御と新奇外場応答機能物性の発現

研究課題名（英文） Reaction control and creation of novel functionality with photoirradiation and application of electric field

研究代表者

太田 信廣（OHTA NOBUHIRO）

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号：70113529

研究成果の概要（和文）：光励起後の反応やダイナミクスを外部電場により制御できることをいろいろな系で明らかにした。さらに分子集合体としての物質の性質、特に電気伝導度が光照射および電場によりどのように変化するかを時間分解光電流の測定により明らかにすると共に、光と電場の組み合わせにより、絶縁状態、金属状態、超伝導状態間を変化させて新たな機能物性を付与できることを有機導電体を対象に示した。さらに、ナノ秒パルス電場により細胞内機能を制御できることを蛍光寿命イメージング測定により示した。

研究成果の概要（英文）：It was shown that photochemical and photophysical dynamics could be controlled by application of electric fields in various molecular systems. It was also shown that electrical conductivity of materials could be controlled by photoirradiation and application of electric fields. For example, insulator, metal and superconductor could be converted to each other in some organic conducting materials, and novel functions could be created as a result of photoinduced phase transition in the presence of electric fields. Intracellular function was also shown to be influenced by application of nanosecond pulsed electric fields, based on the fluorescence lifetime imaging spectroscopy.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	14,300,000	4,290,000	18,590,000
2009年度	13,400,000	4,020,000	17,420,000
2010年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2011年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
年度			
総計	36,800,000	11,040,000	47,840,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：光反応ダイナミクス、電子・エネルギー移動、光機能物性、電場効果、超伝導、光誘起相転移、蛍光寿命イメージング、バイオエレクトロクス

1. 研究開始当初の背景

光励起に伴って起こる分子の種々のダイナミクスは励起状態における分子の電子構造や準位構造に密接に関係するだけでなく、分

子集合体が示す機能物性も、個々の分子の構造や光励起ダイナミクスと強い相関があると推測される。これら「構造」と「ダイナミクス」と「機能物性」の相関

およびその光照射効果を調べる手段として、光と電場を作用させる実験が考えられる。実際、私達はこれまで、光誘起電子移動反応や励起錯体形成反応に対して、外部電場は顕著な効果を示すことを発光への電場効果の観測により明らかにしてきた。これら光励起ダイナミクスへの電場効果を、他の分子系、例えば半導体ナノ粒子や π -共役ポリマー系でも調べることは、応用面からも重要と思われる。さらに個々の分子への光励起ダイナミクスへの電場効果が、分子集合体としての物質の性質、機能物性にどのような影響を与えるのか、というのは非常に興味深い問題である。特に電気伝導特性への光と電場の効果を調べることは例えば新奇のデバイスを考える上でも大変重要となる。また、生体内には非常に強い電場が存在し、生体機能に大きな影響を与えていることが指摘されており、この点に関しても明らかにすることは非常に重要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、以下のようにまとめることができる。

(1) これまでに調べた有機化合物からなる光誘起電子移動反応系および励起二量体形成反応系以外でも、光励起ダイナミクスへの電場効果を分子レベルで明らかにする。

(2) 物質の多様な機能物性の中で、電気伝導度に着目し、伝導特性が光と電場によりどのような影響を受けるかを明らかにする。絶縁状態、金属、あるいは超伝導体間の遷移を光および電場によりどのように誘起できるかを調べる。特に光誘起超伝導の存在を明らかにする。

(3) イオンがキャリアとなるイオン伝導度が光照射により、あるいは電場により変化するかどうかを明らかにする。光（および電場）により超イオン伝導特性を誘起できる可能性を探る。

(4) 生体内には実験室系では得ることができない程の非常に大きい電場が存在するという指摘を、蛍光寿命イメージング測定に基づいて調べる。寿命の違いから、細胞内の電場を議論する。また、細胞に強いパルス電場を印加できるような電極を作製し、

パルス電場を加えた際の細胞内の環境や機能の変化を調べる。

3. 研究の方法

【電場吸収および電場発光測定】

電場吸収スペクトルは、自作の電場吸収スペクトル測定装置を用いて行なった。発光スペクトルの電場効果も、独自に開発してきた電場変調分光法を利用した電場発光スペクトル測定装置を用いて行なった。発光減衰曲線および時間分解発光スペクトルへの電場効果は、超短パルスレーザーと変調電場と単一光子計数型蛍光寿命計を組み合わせることにより私達が独自に開発してきた高速時間分解電場変調分光測定装置を用いて行なった。

【電気伝導度の光励起効果と印加電場特性の測定】

有機結晶の電気伝導度への光照射効果および電場強度依存性を調べる実験は自作の電気伝導度光励起効果測定装置を用いて行った。試料単結晶表面に、金ペーストおよび金線を用いて電極を張り、ソースメーターとナノボルトメーターを使用して温度コントローラーを用いて温度を精密制御しながら、例えば超伝導物質を対象とする場合はパルス電流を用いた直流四端子法により試料の抵抗値の測定を行った。パルス Nd:YAG レーザーの第2、第3高調波あるいはパラメトリック発振させたレーザー光を試料に照射しながら実験を行った。一定周期のパルスレーザー光励起に同期させてパルス電圧を印加し、光電流の時間変化を測定する。このパルス電圧のパルス時間幅および電圧の大きさをいろいろと変えた実験も行った。

【イオン伝導度の測定】

常温および低温での固体のイオン伝導度の測定は、電気化学インピーダンス法を用いて行った。LCRメーターを用い、0.1Vの定電圧モードにおいて周波数掃引によりコール・コールプロットを測定した。プロットにおけるリアクタンスの極小点からイオン伝導度を求めた。まず、光を照射しない状態で測定を開始し、次に、現有の

キセノンランプ光源からの単色光を、レンズを用いて照射する。光照射開始後各時間毎にコル・コルプロットを測定し、バルクインピーダンスの光照射による変化を求めた。

【各細胞の蛍光寿命イメージング測定】

フェムト秒パルスレーザーと共焦点蛍光顕微鏡と蛍光寿命測定装置を組み合わせて作成した蛍光寿命イメージング (FLIM) 測定装置を用いて、各細胞の蛍光強度イメージングおよび FLIM 画像の測定を行った。細胞にナノ秒パルスの電場を作用させてその変化を見る実験は楕形マイクロ電極を作成することにより行った。両電極内に閉じ込めた細胞に対して、ナノ秒パルス電場を印加し、細胞内の変化を蛍光強度および蛍光寿命のイメージング画像の観測により調べた。

4. 研究成果

【電場吸収および電場発光測定】

効率的な光電変換材料として知られる π -共役ポリマーであるポリフルオレンやポリフェニレンビニレン誘導体について電場吸収および電場発光測定を行うことにより、電子励起状態ダイナミクスが電場により大きく変化すること、しかも励起波長に依存することを明らかにした。光励起状態は電荷分離状態であることが電場吸収測定からわかり、電場を加えるとその状態から直接電子と正孔に解離することが時間分解電場発光測定からわかった。また CdSe や CdTe の半導体ナノ粒子に対しても電場吸収、電場発光測定より、光励起状態は電荷分離状態であり、電場による発光消光が起こること、それは光励起状態からの電場による電子と正孔への解離によることがわかった。

【電気伝導度への電場と光の効果】

絶縁体の有機材料にパルス電場とパルスレーザー光を作用させることで、金属状態を発現させると共に、電場と光の組み合わせにより電気伝導性を制御することができた。例えば有機モット絶縁体である κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br 重水素化物 (d8- κ -Br) の単結晶を対象にパルス電圧をかけることで伝導性の急激な上昇 (スイッチング) が得られることが分かった。種々の大きさのパルス電圧をかけて電流値を測定したところ、ある電圧値以下では試料の高い抵抗値を反映して、無視できるほど小さな電流値し

か観測できないが、かける電圧をわずかに増大させると突然電流が流れはじめることが分かりました。また電圧を上げていった場合と逆に下げていった場合でのスイッチングが起こる電圧が異なる、いわゆるヒステリシスも観測された (図 1)。伝導度のスイッチングが生じる電圧値は、温度

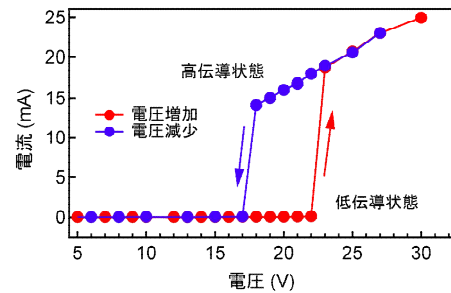


図 1、d8- κ -Br 試料に接続した回路の電流値の電圧依存性 (温度は 15 K)。電圧を上げていくと突然電流が流れ、電圧を下げていくと突然電流が流れなくなる。

に依存した変化を示すことも明らかになった。一般的に、物質を流れる電流の値は、「オームの法則」によって電圧の値と線形比例関係を示すが、得られた結果はこのオームの法則に従っておらず、「非線形伝導現象」を示す。また、電圧をかけてパルスレーザー光 (波長 470 ナノメートル) を照射したところ、非線形伝導特性が変化することを見つけた (図 2)。光を当てない状態では伝導度のスイッチングが生じない低電圧でも、ナノ秒レーザー光を電圧パルスと同時に作用させるとスイッチング現

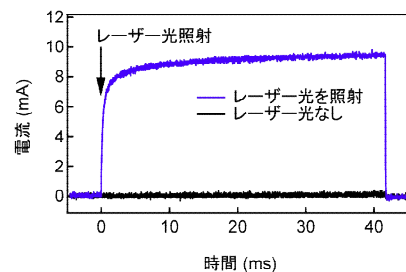


図 2、d8- κ -Br の光照射有り、無しの場合の電流値の時間変化。

象が誘起されることが分かった。同様の絶縁体-金属間の相転移は他の有機伝導体、例えば α -(BEDT-TTF)₂I₃ でも観測しておりメモリー効果や光駆動サイリスタといった新たな現象も観測している。また有機超伝導物質における光照射効果も観測している。これら有機伝導体の電気伝導特性への光と電場の効果に関する結果は、光誘起の超伝導発現の可能性を強く示唆しているように思われる。

【イオン伝導度の測定】

代表的なイオン固体であるヨウ化銀 (AgI) の多結晶を対象として、イオン伝導度が光照射によりどのように変化するかをコール・コールプロット測定により調べた。その結果、イオン伝導度が光照射により上昇すること、励起波長に依存することがわかった。光照射による伝導度の変化量は、常温では2-3倍という大きさであったが、低温 77 K では3桁上昇することがわかった。光照射をやめると伝導度は徐々に小さくなるが、その途中で再度光照射をすると最初に光照射した際の伝導度へ移行する。光照射をやめる時間を一定とすることで、二つの異なるイオン伝導度の状態を可逆的にスイッチングできることがわかった (図3)。

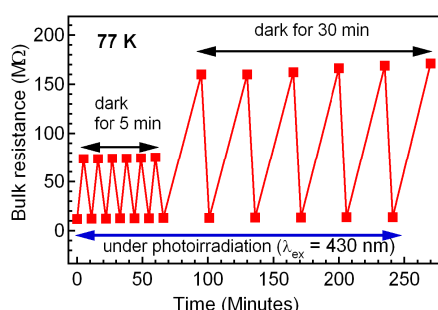


図3、ヨウ化銀のイオン伝導度の光照射有り、無しによるスイッチング。光を切った後の待ち時間で伝導度を制御。

【細胞毎の蛍光寿命イメージング測定】

緑色蛍光蛋白質あるいはその類似蛋白質を発現させたヒーラ細胞を対象として、蛍光寿命イメージングを測定することにより細胞のストレス状態や水素イオン濃度を知ることができることを示した。またアポトーシス誘導剤を導入した細胞の蛍光測定により、アポトーシスが起る場合は蛍光寿命が短くなることを示した。また細胞や生体組織の中の水素イオン濃度を、細

胞の“あるがままの状態”で測定する蛍光寿命イメージング法の開発に着手し、培養細胞を用いて無染色での水素イオン濃度の測定に成功した (図4)。細胞に含まれるニコチンアミドアデニンジヌクレオチド (NADH) からの蛍光の寿命が水素イオン濃度に敏感に応答することを用いている。細胞内の水素イオン濃度の増加に応じて NADH の蛍光寿命が大きくなることを見出し、蛍光寿命イメージング測定により、培養細胞中の水素イオン濃度が、NADH の蛍光寿命を用いて得られることを示した。また細胞にナノ秒の強いパルス電場を作用させることにより、アポトーシスを誘導できること、そしてそれに伴って蛍光寿命が短くなることを示すことができた。

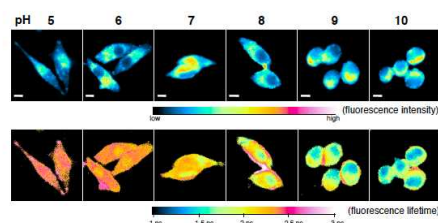


図4、ヒーラ細胞の蛍光強度 (上)、蛍光寿命のイメージング画像と pH 依存性。上の図中の白線は 10 μ m。

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 42 件)

- 1) F. Sabeth, T. Iimori, and N. Ohta, “Insulator-metal transitions induced by electric field and photoirradiation in organic”, Mott-insulator deuterated κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6984-6986 (2012). 査読有
- 2) F. Sabeth, T. Iimori, and N. Ohta, “Gigantic photoresponse and reversible photoswitching in the ionic conductivity of polycrystalline β -AgI”,

- J. Phys. Chem. C **116**, 9209-9213 (2012). 査読有
- 3) H.-C. Chiang, T. Iimori, T. Onodera, H. Oikawa, and N. Ohta, Gigantic electric dipole moment of organic microcrystals evaluated in dispersion liquid with polarized electroabsorption spectra, *J. Phys. Chem. C* **116**, 8230-8235 (2012). 査読有
- 4) T. Iimori, F. Sabeth, T. Naito, and N. Ohta, “Time-resolved photoresponse measurements of the electrical conductivity of the quasi-two-dimensional organic superconductor β -(BEDT-TTF)₂I₃ using a nanosecond laser pulse”, 査読有
J. Phys. Chem. C **115**, 23998-24003 (2011).
- 5) S. Ogikubo, T. Nakabayashi, T. Adachi, Md. S. Islam, T. Yoshizawa, M. Kinjo, and N. Ohta, “Intracellular pH sensing using autofluorescence lifetime microscopy”, *J. Phys. Chem. B* **115**, 10385-10390 (2011). 査読有
- 6) K. Awasthi and N. Ohta, “Magnetic field effects on electro-photoluminescence of photoinduced electron transfer systems in a polymer film”, *J. Photochem. Photobiol. A* **221**, 1-12 (2011). (Invited Feature Article) 査読有
- 7) X. Liu, T. Iimori, R. Ohshima, T. Nakabayashi, and N. Ohta, “Electroabsorption spectra of PbSe nanocrystal quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 161911-1~3 (2011). 査読有
- 8) M. Mehata and N. Ohta, “Photo- and field-induced charge-separation and phosphorescence quenching in organometallic complex Ir(ppy)₃”, 査読有
Appl. Phys. Lett. **98**, 181910-1~3 (2011).
- 9) R. Ohshima, T. Nakabayashi, Y. Kobayashi, N. Tamai, and N. Ohta, “External Electric Field Effects on State Energy and Photoexcitation Dynamics of Water Soluble CdTe Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. C* **115**, 15274-15281 (2011). 査読有
- 10) T. Nakabayashi, K. Hino, Y. Ohta, S. Ito, H. Nakano, and N. Ohta, “Electric-field- Induced changes in absorption and fluorescence of the green fluorescent protein chromophore in a PMMA film”, *J. Phys. Chem. B* **115**, 8622-8626 (2011). 査読有
- 11) 太田信廣、飯森俊文、超伝導状態を光で誘起できるか？—光と電場による有機電荷移動錯体の電気伝導特性の制御—、現代化学、6, 38-44 (2011). 査読有
- 12) T. Iimori, T. Naito, and N. Ohta, “Photoirradiation effect on electrical conductivity in an organic superconductor: κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br”
J. Phys. Chem. C **114**(19), 9070-9075 (2010). 査読有
- 13) M. S. Mehata, C.-S. Hsu, Y.-P. Lee, and N. Ohta, “Electric-field-induced enhancement/quenching of photoluminescence of π -conjugated polymer S3-PPV: Excitation energy dependence”, *J. Phys. Chem. B* **114**, 6258-6265 (2010). 査読有
- 14) M. S. Mehata, M. Majumder, B. Mallik, and N. Ohta, “Electric field effects on optical spectra and excitation dynamics of capped CdS quantum dots embedded in a polymer film”, *J. Phys. Chem. C* **114**, 15594-15601 (2010). 査読有
- 15) T. Nakabayashi, Md. S. Islam, and N. Ohta, “Fluorescence decay dynamics of flavin adenine dinucleotide in a mixture of alcohol and water in the femtosecond and nanosecond time range”, *J. Phys. Chem. B* **114**, 15254-15260 (2010). 査読有
- [学会発表] (計 88 件)
- 1) N. Ohta and T. Iimori, “Unprecedented Optoelectronic Function in Organic Conductors”, IUPAC 7th International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-VII) & 21st International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXI), 16-21 October, 2011, Shanghai, China. (Invited)
- 2) N. Ohta, "Photoinduced electron transfer in solid films in the presence of external electric fields", Reaction Kinetics in Condensed Matter, Moscow Region State University, September 22-26, 2010, Moscow. (Invited)

- 3) N. Ohta, T. Nakabayashi, S. Oshita, M. Kinjo, "Fluorescence Lifetime Imaging Spectroscopy in Living Cells with Particular Regards to pH dependence and Electric Field Effect", SPIE, January 25, 2010, San Francisco. (Invited)
- 4) N. Ohta, "Electric Field Effects on Structure, Dynamics and Function of Photoexcited Molecules ", The 6th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (KJFP 2009) & 2009 International Conference on Frontier Photoscience and Functional Materials (ICPFM 2009), October 30 – November 3, 2009, Daejeon, South Korea. (Plenary)
- 5) N. Ohta, "Electric field effects on photoluminescence and excitation dynamics", Dynamics and Spectroscopy of Small Molecules and Biomolecules, November 11, 2008, Taipei.(Invited)

[図書] (計 4 件)

- 1) T. Iimori, T. Naito and N. Ohta, Synergy effects of photoirradiation and applied voltage in electrical conductivity of a-(BEDT-TTF)2I3, in "Molecular Electronic and Related Materials- Control and Probe with Light", edited by T. Naito, *Research Signpost/Transworld Research Network*, chap. 8, p. 167-184 (2010).
- 2) N. Ohta and T. Nakabayashi, Fluorescence Lifetime Imaging Study on Living Cells with Particular Regard to Electric Field Effects and pH Dependence, *Molecular Nano Dynamics II: Active Surfaces, Single Crystals and Single Biocells*, edited by H. Fukumura, M. Irie, Y. Iwasawa, H. Masuhara, and K. Uosaki. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2009), Chap. 31, p. 607-621.
- 3) 太田信廣、電場・磁場効果の光計測、光科学研究の最前線 2、II-1-6, 66 (2009).
- 4) 中林孝和、太田信廣、第 6 節 蛍光寿命イメージングによる細胞内環境の計測、ナノイメージング (nano imaging) (分担執筆)、第 4 編 先端イメージング技術の開発研究、第 1 章 生体の組織や分子を動的に観察する、エヌ・ティー・エス (NTS) 245-254 (2008).

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

- 1) 名称：蛍光寿命を利用した細胞内の pH イメージング方法とその装置
 発明者：太田信廣、中林孝和、荻窪真也、足立貴志
 権利者：北海道大学、富士フィルム株式会社
 種類：特許
 番号：2010-053215
 出願年月日：2011 年 3 月 10 日
 国内外の別：国内、国外
 ○取得状況 (計 1 件)

[その他]

新聞報道

- 「電場と光の相乗効果で電気の流れ易さをコントロールすることに成功」
 日経プレスリリース 2012 年 4 月 26 日
 科学新聞 2012 年 5 月 18 日

「細胞内の水素イオン濃度、無染色で可視化成功」

- 日経プレスリリース 2011 年 8 月 26 日
 科学新聞 2011 年 9 月 2 日
 日刊工業新聞 2011 年 9 月 7 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

- 太田 信廣 (OHTA NOBUHIRO)
 北海道大学・電子科学研究所・教授
 研究者番号：70113529

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

- 中林 孝和 (NAKABAYASHI TAKAKAZU)
 北海道大学・電子科学研究所・准教授
 研究者番号：30311195

飯森 俊文 (IIMORI TOSHIFUMI)

- 北海道大学・電子科学研究所・助教
 研究者番号：60360947