

日時：2014年12月4日(木)～2014年12月5日(金)

場所：物性研究所本館 6階 大講義室(A632)

研究会提案者：秋山 英文、森 初果、吉信 淳、小森 文夫、  
柴山 充弘、末元 徹、山室 修、杉野 修、野口 博司、  
原田 慈久、松田 巖、リップマー ミック

本ワークショップ「光機能」は、『機能物性融合科学』を標題とした研究会シリーズの第一回目として企画された。この研究会シリーズは、物性研将来計画の「新分野センター(名称未定)」の検討ワーキンググループ(本研究会の提案者がメンバー、平成26年2月に活動開始)が、毎月一回の勉強会を重ね、次の様な趣旨で企画したものである：今日の物性科学は、基礎科学として成熟し、分野が新しい分野を生み、加速度的な発展を続けている一方、各分野・分科の細分化が進み、それぞれに隔絶された進化の道を歩んでいる面がある。研究者も狭視野・近視眼になりかねない。本研究会シリーズでは、学理の未発達な領域に踏み込みつつ、分野融合の物性科学研究に挑戦しようと意図して、共通キーワードとして「機能物性」を取り上げた。「機能物性」を探索・追及するには、物質の基底状態・平衡状態の静的電子物性を中心とした伝統的研究を離れ、励起状態・非平衡状態さらには化学反応や生体系に至る動的な性質に踏み込む必要がある。研究の素材・舞台も、一様物質の範疇を抜け出し、界面・ヘテロ接合、キャリア注入・電界効果・ポンピングを伴う能動素子構造、素子を高次構築したシステムにまで踏み込む必要がある。学理を築くためには、物理・化学・生物・計算科学・工学など既存学問分野に留まることなく融合科学・学際科学を築くことが必然である。本研究会シリーズは、機能物性融合科学に関する、ブレインストーミング・コミュニティ形成・動向調査などを目的とする。(以上、提案書より要約・抜粋。) このワークショップ企画は、平成26年10月1日に提案され、物性研共同利用施設専門委員会の審議を経て10月16日所員会で承認され、物性研ホームページや各種学会メーリングリストなどを通じて案内・周知を行った。

シリーズの第一回となる本ワークショップでは「光機能」にフォーカスした。特に、(1)光機能物性(光合成・光触媒・光化学反応・生物化学発光・光構造変化)、(2)機能性イメージング(元素/物質選択、近接場、表面増強、新原理)、(3)バイオメディカル機能イメージング(病理、生体機能、細胞内反応)などに注目した。招待講演者は、提案者全員によるノミネート・議論を経て、バランスを考慮して選出した。ポスター発表は、一般募集により集めた。最終的に、口頭発表16件(招待講演)、ポスター発表19件(一般募集)が集まった。参加者数は、初日76名(学内51名、学外25名)、2日目57名(学内39名、学外18名)であった。物性研にとってはややエキゾチックなテーマに関するキックオフ的なワークショップであり、年末・師走の忙しい時期ということもあり、少人数参加者を覚悟していたが、予想以上の方々にご参加いただき、大変有意義で活発な質疑応答・議論が行われた。

今回のワークショップの講演内容には、タンパク質が非常に多く登場した。タンパク質は、光駆動イオンポンプ、光合成、光センサ、生物発光など、光に関わる機能を生体内で担う主役であり、「光機能」テーマの題材としてはもちろん、物性科学における主要な物質群として、重要な位置を占めるものであることを再認識した。講演で紹介された、タンパク質分子はソフトマターだが圧縮率でみると「硬い」物質でもあること、生体細胞内でタンパク質は希薄溶液ではなく巨大分子が高密度でひしめきあう混雑状態にあることなど、物質としての基礎的性質・有様に関する意外な事実が驚いた。講演で紹介されたタンパク質酵素の機能や動きの研究に用いられていたのは、ポンププローブ時間分解分光、共鳴ラマン散乱時間分解分光、時間分解四光波混合分光、時間分解蛍光分光、真空紫外～軟X線分光法など、これまで固体系や低分子系の研究に盛んに用いられてきた分光手法であり、物性研や光物性コミュニティにとり非常に身近なものだった。







## 多光子励起過程を用いた生体深部のイメージング技術

根本 知己(北海道大学・電子科学研究所)

光学的な観察・測定法は「生きた」対象内部で(“in vivo”)、多種類の分子や細胞の動態を、同時かつ高時空間分解能で計測することが可能である。我々は、近赤外超短光パルスレーザーによる非線形光学過程である2光子励起過程を用いたレーザー走査型顕微鏡(2光子励起顕微鏡)を用いた“in vivo”生体組織イメージングの高度化に取り込んでいる。2光子励起用のレーザー光の波長は、生体組織の分光学的な窓と言われる近赤外領域にあるため、生物個体の深部での細胞や生体分子の非侵襲的な可視化解析が可能である。我々は世界で最も深い深部到達性を有する生体用“in vivo”2光子顕微鏡システムの開発を行ってきたが、最近、新規半導体レーザーの導入や生体試料の作成法等の改善により、マウス成獣生体脳において脳表面から1.4 mmを越えた海馬CA1錐体細胞の蛍光断層イメージングに成功した[1]。また数ヶ月以上にわたって1匹の生物個体の深部で生じる変化を追跡することも可能であるため、例えば、脳梗塞後、神経回路網の再構成は機能回復期においてのみ顕著に生じることを直接的な長期観察により実証することにも成功した。さらに我々は、新しい光「ベクトルビーム」を用いることで空間分解能の向上に成功し、超解像イメージングにも成功した[2,3]。

[1] Kawakami, R., *et al.*, Scientific Reports, vol. 3, 1014 (2013).

[2] Ipponjima, S., *et al.*, Microscopy, vol.63, pp. 23-32 (2014).

[3] Otomo, K., *et al.*, Optics Express (in press).

## 生体組織を染めずに見る ～白色レーザーを用いた非線形光学イメージング～

加納 英明(筑波大 数理物質系)

生きた細胞中での動的な生命現象を分子レベルかつリアルタイムで追跡することは、分子科学・生命科学双方における究極の目標の一つである。このような視点に基づいて、生細胞内で機能する分子の動的な振る舞いを研究する手法が開発され、実用化されている。この中でも、ラマン分光法は、生きた細胞内の分子分布やそのダイナミクスを、非染色・非破壊で観測することのできる、非常に強力な方法である。我々はこれまで、ラマンスペクトルを高効率に取得し、高速にイメージングを行う Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) 顕微分光装置を開発し、生細胞・生体組織を含め様々な生体試料の可視化に成功している。本発表では、ナノ秒白色レーザーという新規な光源を用いて我々が開発した、CARSも含めた非線形マルチモーダル・分光イメージング装置の開発と、その生体組織計測への応用について紹介する。

[1] M. Okuno, H. Kano, P. Leproux, V. Couderc, J. Day, M. Bonn, and H. Hamaguchi, Angew. Chem. Int. Ed., 49, 6773 (2010).

[2] H. Segawa, Y. Kaji, P. Leproux, V. Couderc, T. Ozawa, T. Oshika and H. Kano, “Multimodal and multiplex spectral imaging of rat cornea ex vivo using a white-light laser source”, J. Biophotonics, in press (DOI: 10.1002/jbio.201400059).





## ホタル生物発光の化学

牧昌 次郎 (電気通信大学大学院)

ホタル生物発光は、ホタル発光基質、発光酵素、ATP、マグネシウムイオン、酸素により生じる。このシステムはライフサイエンス分野で常用されているが、天然物を使用する限り、天然のホタルの 560nm 程度の発光波長である。生体計測技術の進歩に伴い、より精度高い生体内可視化技術が求められている。特に、生体内深部可視化は、ガンの転移や再生医療の実用化研究を支える基盤技術と考えられているが、それには、生体の窓領域(650~900nm)の発光波長が必要である。しかし天然ホタルの発光波長を変更することは容易ではない。また、ライフサイエンスの現場で利用するのであれば、実用化(市販)しなければならない。ホタル生物発光は前述のとおり、基質酵素反応であり、わずかな基質の差異により、大きく発光反応は阻害される。そこで構造活性相関データを蓄積し、北米産ホタル発光酵素に関してだけであるが、化学構造と発光波長に関して、一定の目安を得た。これを元に、生体の窓領域に発光する近赤外発光基質の創製と実用化を実現した。

[1] 監修: 梶谷 誠 編集: 田中繁 ユニーク&エキサイティングサイエンス II (近代科学社)p.136-158 (2013).

[2] <http://ganshien.umin.jp/public/research/spotlight/maki/index.html>

[3] <http://www.jichi.ac.jp/kenkyushien/news/2013/20130510.html>

## The role of noble metal doping in oxide photocatalysts

Mikk Lippmaa (ISSP, University of Tokyo)

Noble metal doping has been found to be effective in converting wide-gap titanates into visible light photocatalysts that can be used to split water under sunlight and produce hydrogen gas. In particular, Rh and Ir lift the maximum of the valence band without directly affecting the conduction band edge of SrTiO<sub>3</sub>. This has the effect of reducing the bandgap and shifting the absorption edge of intrinsic SrTiO<sub>3</sub> from the ultraviolet to the visible range. In this work we analyze the electronic spectra of Rh- and Ir-doped SrTiO<sub>3</sub> [1,2] to determine the limiting factors for the efficiency of the photocatalytic water splitting reaction. The analysis shows that besides reducing the band gap, it is important to avoid the formation of unoccupied mid-gap electronic states. Noble metal dopants can assume different valence states in SrTiO<sub>3</sub>. [3] The charge balance in aliovalent doping is usually provided by the presence of oxygen vacancies that may be responsible for shallow trap states close to the conduction band bottom. The presence of such trap states reduces the photocarrier lifetime and the charge extraction efficiency of doped titanate photocatalysts. Various strategies to improve the energy conversion efficiency are discussed.

[1] S. Kawasaki *et al.*, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 20222.

[2] S. Kawasaki *et al.*, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 24445.

[3] S. Kawasaki *et al.*, Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 033910.



## 双安定性を利用した機能性相転移物質

所 裕子 (筑波大学大学院数理物質科学研究科 物性・分子工学専攻)

固体物質における相転移現象は、磁気物性や電気物性、光学物性などを、光や圧力、電場などの外部刺激により自在に操ることができる可能性があり、基礎および応用の両面から広く注目を集めている。講演者らは、これまでに、相転移理論をもとに特殊な双安定性を示す金属錯体や金属酸化物の相転移物質を化学的に合成し、今までにないような新規な相転移現象および光相転移現象を見出してきた。本講演では、これまでに見出してきた新規な機能性を示す相転移物質について、シアノ架橋型金属錯体を中心に紹介する。

- [1] H. Tokoro and S. Ohkoshi, Bull. Chem. Soc. Jpn., in press. Advanced publication: <http://www.journal.csj.jp/bcsj/article/vol/bcsj-ap>.
- [2] H. Tokoro, K. Nakagawa, K. Imoto, F. Hakoe, S. Ohkoshi, Chem. Mater., 24, 1324 (2012).
- [3] S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, H. Tokoro, Nature Chemistry, 3, 564 (2011).

## ナノ光応答理論と高機能光近接場の計算科学的設計

信定 克幸 (分子科学研究所 理論・計算分子科学研究領域)

光と物質(電子系)の相互作用を考える場合、所謂、双極子近似と呼ばれる簡便な近似を使うことが多く、実際、双極子近似が多くの光励起において有効に働くことは良く知られている。一方、最近のナノテクノロジーの飛躍的な進展のおかげで、極めて精緻な高次ナノ構造体を数 nm 程度以下の精度で作成・制御することが可能となってきた。このような局所構造と光が相互作用すると、その局所領域に“纏わり付く”光近接場が現れ、この光近接場自体も近傍の局所ナノ構造体と相互作用することができる。この場合、光近接場と局所構造の空間スケールは同程度であり、双極子近似は脆くも崩壊してしまい、光と物質の相互作用を扱うためのより一般的な理論が必須となる。我々はこれまで、数~数十 nm サイズの実在系ナノ構造体を対象として、その局所領域における光近接場と物質との相互作用を露に扱うためのナノ光応答理論とその理論に基づく実時間・実空間光励起電子ダイナミクス法 (GCEED: Grid-based Coupled Electron and Electromagnetic field Dynamics)を開発してきた。今回の発表ではその理論と数値計算手法の詳細を話し、高機能を有する光近接場を理論的に設計する試みを紹介する。具体的な計算事例としては、光近接場による二光子励起や一酸化炭素の解離ダイナミクスに関する報告を行う。

- [1] T. Iwasa and K. Nobusada, Phys. Rev. A, 80, 043409 (2009).
- [2] M. Noda, K. Ishimura, K. Nobusada, K. Yabana and T. Boku, J. Comp. Phys., 265, 145 (2014).
- [3] K. Iida, M. Noda, K. Ishimura, K. Nobusada, J. Phys. Chem. A, in press (2014).

## スーパーコンピュータを用いた細胞内分子ダイナミクスの解析

杉田 有治 (理化学研究所)

全ての生命の基本単位である細胞において、例えば、水溶性タンパク質は細胞質という環境の中で機能している。細胞質には多くのタンパク質や RNA などが存在し、非常に混雑した環境を実現している。その中で、それぞれの生体高分子が安定に存在し固有の機能を発現する分子機構はまだ十分に理解されていない。近年、In-cell NMR に代表される構造解析手法は、細胞内のタンパク質動態に関する直接観測を可能にした。理論解析は従来、剛体球などの単純な系に仮定した統計力学理論を用いて行われてきたが、近年、粗視化モデルを用いたブラウン運動シミュレーション等による研究も行われている。我々は、*Mycoplasma Genitalium* という最小のバクテリアに含まれるほぼ全ての水溶性タンパク質や RNA などの構造をモデリングし、スーパーコンピュータ「京」を用い大規模分子動力学計算を行うことにより、水分子も露わに含む全原子モデルのダイナミクスを解析した。計算時間は 100ns と短いものの、分子混雑環境におけるタンパク質の安定性、拡散現象、代謝物などとの相互作用、タンパク質間相互作用に関する新しい知見が得られつつある。本講演ではこれらについて紹介したい。

[1] Feig, M. & Sugita, Y. Reaching New Levels of Realism in Modeling Biological Macromolecules in Cellular Environments. *Journal of Molecular Graphics and Modeling* 45, 144-156 (2013).

## 高速分光法で観る紅色光合成細菌の光合成初期過程

杉崎 満 (大阪市立大学 大学院理学研究科)

紅色光合成細菌における光合成の初期過程では、カロテノイドからバクテリオクロロフィルへ、超高速 (200fs)、かつ高効率(100%)の励起エネルギー移動が行われている。光合成光捕集アンテナを中心とした低いエネルギー失活の起源を解明することは、基礎研究、及び応用の面から見て非常に興味深い。これまで我々は、コヒーレント分光法を用い、アンテナを構成する色素分子の線形・非線形光学応答を、実験と計算の両サイドから系統的に研究を進めてきた[1]。実験の光源として非同軸型光パラメトリック増幅器(自己相関幅 20fs、中心波長 520nm)を用い、電子と格子のダイナミクスの評価法として、四光波混合法を採用した。測定結果を定量的に理解するために、Brownian oscillator model[1,2]を用いた解析を行った。その結果、色素蛋白複合体に結合したカロテノイドは、コヒーレント分子振動の減衰時間が、有機溶媒中のそれと比べ 20%程度早いことが分かった。また興味深い結果として、励起パルス間隔をコントロールすることにより、本来禁制であるフォノンモードを選択的に増強できることを見出したので[3]、その詳細についても発表する。

[1] M. Sugisaki, *et al.*, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 155110; *ibid.* B80 (2009) 035118.

[2] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (Oxford University Press, New York, Oxford, 1995).

[3] M. Sugisaki, *et al.*, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 245408.



## ナノ構造物質に発現する強い局所光学活性の可視化と それに基づくカイラル相互作用光デバイスへの展開

成島 哲也 (分子科学研究所、jst さきがけ)

鏡像対称性を有しないカイラルな形状のナノ構造体は、鏡像分子の場合と同様に、旋光性や円二色性といった光学活性を発現する[1]。これまでマクロな偏光状態の測定や電磁場シミュレーションなどの研究によって、巨大な旋光性[2]やねじれた局在光電場の存在[3]など、ナノ構造体に発現する光学活性の特異な性質が明らかにされつつある。我々はこの光学活性の起源であるナノ構造体内部のローカルな光学活性の大きさと掌性を直接検出・可視化できるシステムを構築[4]し、光学活性の機構や特性の解明に取り組んでいる。これまで、単一のナノ構造体の内部に左・右両方の掌性が混在すること、また、対となるカイラルな構造体(文字“s”とその鏡文字型)の間では、形状の対称性を反映し、左・右の掌性の分布が反対称となることを示した[4,5]。さらに、このローカルな光学活性の大きさが、従来観察されてきたマクロな値と比較して、100倍も大きいことを発見した[5]ことにより、光学活性の起源に関する学問的な研究に加え、その強いローカルな光学活性を利用したカイラル物質(分子やスピン)の高感度検出・制御、また不斉光反応場としての利用可能性など、応用面についての検討も進めている。

[1] T. Vallius *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 234 (2003).

[2] M. Kuwata-Gonokami *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 95, 227401 (2005).

[3] M. Schäferling *et al.*, *Phys. Rev. X*, 2, 031010 (2012).

[4] T. Narushima *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 13805 (2013), *表面科学*, 35, 312 (2014).

[5] T. Narushima *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, 117, 23964 (2013), *ACS photonics*, 1, 732 (2014) など.

## 生体高分子の自発的な構造ダイナミクスを観るための新しい蛍光相関分光法

石井 邦彦 (理化学研究所田原分子分光研究室)

生体高分子の常温溶液中での構造ダイナミクスは、その機能に密接に関わっていると同時に、機能を発現する天然構造の形成過程(折り畳み過程)を理解する上でも重要である。平衡状態での自発的な構造ダイナミクスを実時間計測するために、一分子 FRET(蛍光共鳴エネルギー移動)を用いた実験が行われてきた[1]。我々は最近、一分子 FRET と同じ原理に基づき、時間分解能を数マイクロ秒以下まで向上させた新しい測定法として、二次元蛍光寿命相関分光法(2D-FLCS)を提案した[2]。2D-FLCS では、蛍光標識した分子が発する発光の寿命を時間相関光子計数法を用いて測定する。蛍光光子一つ一つを区別して蛍光寿命(励起-発光遅延時間)を計測し、その時間揺らぎを統計的に解析することで、独立な構造状態の数やそれらの平衡化の時間スケールを求める。本講演では 2D-FLCS の原理と測定装置について述べるとともに、ヘアピン DNA のダイナミクス[2]やシトクロム c の折り畳み中間体の検出[3]に応用した例を紹介する。

[1] H. S. Chung, K. McHale, J. M. Louis, and W. A. Eaton, *Science* 335, 981 (2012).

[2] K. Ishii and T. Tahara, *J. Phys. Chem. B* 117, 11414 (2013); *J. Phys. Chem. B* 117, 11423 (2013).

[3] T. Otosu, K. Ishii, and T. Tahara, submitted.

## 界面ダイナミクス研究における物理と化学の融合

松田 巖 (東京大学物性研究所)

光起電力効果、光誘起相転移、表面光化学反応などの光誘起現象は電子のダイナミクスで支配されている。そのため、動的過程における電子状態(化学状態)変化のリアルタイム観測は、その光機構解明において重要であることは言うまでもない。真空紫外～軟 X 線分光法は物質の電子状態を直接調べることができる強力な実験法である。そこで、我々は軟 X 線アンジュレータビームライン SPring-8 BL07LSU にて専用ステーションを立上げ、放射光とレーザーを用いた時間分解光電子分光実験の共同利用研究に従事してきた。これまでのユーザー利用では特に光触媒や太陽電池材料に関する時間分解実験が多く実施され、各光機能の効率を決める界面・表面での光励起キャリアのダイナミクスが研究されてきた[1-6]。本講演では、これまでの共同利用研究と軟 X 線分光研究における世界的動向から、光機能材料のダイナミクス研究における争点を物理と化学の観点から系統的に議論する。

- [1] S. Yamamoto and I. Matsuda, J. Phys. Soc. Jpn., 82, 021003 (2013).
- [2] M. Ogawa *et al.*, Rev. Sci. Instrum. 83, 023109 (2012).
- [3] M. Ogawa *et al.*, Phys. Rev. B 87, 235308 (2013).
- [4] M. Ogawa *et al.*, Phys. Rev. B 88, 165313 (2013).
- [5] K. Ozawa *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. 5, 1953 (2014).
- [6] R. Yukawa *et al.*, Appl. Phys. Lett., 105, 151602 (2014).

## 溶液の軟 X 線発光分光と光機能探索の可能性

原田 慈久 (東大物性研)

軟 x 線発光分光[1]は、近年の分光器の高性能化と相俟って適用範囲が急速に拡大し発展が著しい分野の一つである。その最大の利点は固体材料だけでなく、溶液、固液界面、ガス吸着、触媒反応など、測定対象を選ばないという点にある。また共鳴過程を利用すれば原理的に 10meV 程度の超高分解能が実現することが期待され、次世代光源に適した分光法の一つと考えられている。我々は世界に先駆けて東大ビームライン BL07LSU の HORNET ステーションで超高分解能軟 x 線発光分光器[2]と *in situ*/オペランド分光セルを組み合わせたシステムを開発し、希薄磁性半導体の磁性の起源の解明[3]、水のマイクロ不均一性解明[4]、光触媒材料のギャップ制御[5]、リチウムイオン電池電極材料の価数制御メカニズムの解明[6]、燃料電池触媒[7]のその場電子状態分析などを可能にした。本講演では、軟 x 線発光分光による電子状態解析がもたらす新しいサイエンスと光機能性材料への応用の可能性について述べる。

- [1] 近年のまとまった解説は例えば A. Kotani, and S. Shin, Rev. Mod. Phys. 73, 203 (2001)., L. J. P. Ament *et al.*, Rev. Mod. Phys. 83, 705 (2011).
- [2] Y. Harada *et al.*, Rev. Sci. Instrum. 83, 013116 (2011).
- [3] M. Kobayashi *et al.*, Phys. Rev. Lett. 112, 107203 (2014).
- [4] Y. Harada *et al.* Phys. Rev. Lett. 111, 193001 (2013).
- [5] S. Kawasaki *et al.*, J. Phys. Chem. C 116, 24445 (2012).
- [6] D. Asakura *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. 5, 4008 (2014).
- [7] H. Niwa *et al.*, Electrochem. Commun. 35, 57 (2013).



