「光と制御」研究領域 領域活動・評価報告書

-平成17年度終了研究課題-

研究総括 花村 榮一

1. 研究領域の概要

この研究領域は、受光と発光、光の伝達制御、スイッチング等に用いられる光デバイス等の 実現に向けて、光と物質の相互作用や光機能性材料創製に関する研究を対象とするもので す。

具体的には、非線形光学材料、発光および光記録材料を初めとした光機能性材料実現のため、半導体、酸化物結晶、分子複合体を用い、薄膜、超微粒子とナノクラスター、フォトニクス結晶、それらのハイブリッド化と微細加工など、さまざまな形態制御を受けた新規物質創製に関す る研究等が含まれます。

2. 研究課題·研究者名

別紙一覧表参照

- 3. 選考方針
  - 選考の基本的な考えは下記の通り。
  - 1) 選考は「光と制御」領域に設けた選考委員8名と研究総括で行う。
  - 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
  - 3) 選考に当たっての評価基準は、以下の通りであり、年齢や肩書きにとらわれず、さきがけ 研究らしい独創性に富んだ研究提案を重視して選考した。
    - 研究課題が独創的、革新的であり、今後の科学技術に大きなインパクト(科学・学問上の 新規性、新技術の創製、知的資産の形成など)を与える可能性を有すること。
    - ② 研究者自身の研究構想であり、実現に必要な手掛かりが得られている事、適切な実施 規模である事、実行力が期待できる事などから成果が期待できること。
- 4. 選考の経緯

ー応募課題につき研究総括と領域アドバイザーから 2 名が書類審査し、書類選考会議におい て面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補者を選定し た。

選考	書類選考	面接選考	採用者
対象者数	102名	21名	9名

5. 研究実施期間

平成14年11月~平成18年3月

- 6. 領域の活動状況
  - 領域会議:7回
  - 研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問:研究スタートに当たっては、研究総括と 技術参事で全研究者を訪問、上司にも協力をお願いした。その後、研究総括の訪問と、年

1回以上の技術参事、事務参事の訪問とで、研究進捗状況の把握と支援に努めた。

- 領域会議(7回)と研究報告会(1回)では、研究総括・アドバイザーの指導、助言や研究者 相互の研鑚を活発に行なった。
- 7. 評価の手続き

研究総括が、研究者からの報告をもとに、必要に応じて領域アドバイザーの協力を得て行な った。

(評価の流れ)

平成18年	3月	研究報告会開催
平成18年	3月	研究課題別評価提出
平成18年	3月	研究期間終了
平成18年	3月	研究総括による評価
平成18年	5月	研究報告書提出

#### 8. 評価項目

- (1)研究開始時点の研究構想を基準として研究の達成度
- (2) 外部発表(学術論文、口頭発表等)、特許など研究成果の発信状況
- (3)学術賞、学会招待講演等外部からの評価状況
- (4)得られた研究成果の科学技術への貢献

#### 9. 研究結果

昨年度終了した第一期研究者8名にひき続き、今年度終了する第二期生9名も、皆、満足すべき結果を挙げ、CRESTの研究代表やERATO共同研究者などとして更に研究を展開されるなど、総括、アドバイザーと領域事務所にとっても喜ばしい限りである。

第二期の研究者の募集にあたっては、バイオ関係の優れた応募が多数あり、9名のうち4名ま でがバイオ関連の研究者であった。これに対応するために、平成14年12月からは今迄の8名の アドバイザーに加えて、岡崎統合バイオサイエンスセンター長の北川禎三教授にアドバイザーに 参加して戴き、年2回の合宿研究会(領域会議)では適確なアドバイスと質問を研究者に発し、そ の後の研究者の採択にあたっても有益なご意見を戴いてきた。第一、第二、第三期の22名の全 研究者の集う年2回の合宿研究会では"光"を共通の言語として、物理、電子工学、化学、材料、 バイオを専門とする者達が専門分野のみならず異なる専門の間でも盛んに議論が行われた。そ の中でも超短光パルス発生デバイス、周波数超安定化に携わる研究者もおり、この研究対象は 参加者全員が共通に必要とする技術であるため、研究者間の交流と協力が大いに進んだ様に見 うけられた。

第二期生9名の3年間の研究成果を点描する。

伊関峰生(JST 研究員、基礎生物学研究所)は、単細胞生物ミドリムシで発見した光センサー、 光活性化アデニル酸シクラーゼ(PAC)の研究を2つの方向に発展させた。まず PAC 類似タンパク 質の探索を通してその進化系統解析に成功し、第二に、軟体動物アメフラシの感覚ニューロンに PAC を注入し、青色光照射によって光活性化の効果を測定した。これにより光センサータンパク 質による細胞機能の制御に一歩を踏み出した。

岡野俊行(東大大学院、早大理工学術院、生物化学専攻)は、光による遺伝子の制御メカニズムの解明と機能未知な新規光センサーの探索を、鳥類の松果体や網膜、ヒト皮膚細胞等を対象として行ってきた。それにより、生物が光エネルギーを効率的に利用し、かつ紫外線等による傷害

を避けるために、さまざまな光受容、光情報伝達システムを発達させている様子にメスを入れた。 梶川浩太郎(東工大大学院、情報システム創造専攻)は、局在表面プラズモンの共鳴増強され た光倍高調波発生を用いたタンパク質のセンサーの開発を試みた。直径 80~100nm の球状金ナ ノ微粒子をメロシアニンチオール自己組織化単分子膜上に配置させ、この系にアビジンを吸着し た時としてない時でチタンサファイヤレーザーの倍高調波発生が有意の差で観測されることを示し た。バイオセンサーとしての商品化までには多種類のタンパク質で感度よく測定できるシステムを 安価に作製する必要があり、長い道程と思うが、その努力を期待したい。

勝藤拓郎(早大、物理学科)は、まずロックイン検出を用いつつ、「波長を止めて磁場スキャンを する」測定を波長を変えて繰り返すことにより、精度を飛躍的に高めた磁場下での光学反射率測 定装置を開発した。それを用いて、強磁性絶縁体R<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(R=希土類)、ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などの 磁性誘電体の誘電関数を磁場で制御できることを示した。これは、直流での超巨大磁気抵抗効果 を、絶縁体の光周波数領域の電気応答を磁場で制御できる様に拡張する野心的な試みである。

香取秀俊(東大大学院、物理工学専攻)は、Sr原子を電気双極子遷移のドップラー冷却で予備 冷却し、次に別のレーザー光に共鳴するスピン禁制遷移を用いてドップラー冷却すると400nkまで 短時間で冷却できることを示した。次に定在波によって格子状に配列する原子の安定点に多数の 原子を配置して 10<sup>-14</sup>の周波数の安定化を実現し、この原理を用いた光格子時計を提案した。更 にこれらの原子を半導体チップ上で演算操作と伝送を行うことを試みている。これらの仕事に対し て第一回日本学術振興会賞その他を受賞し、これらの仕事はCRESTの研究代表者として継続し ている。

上妻幹旺(東工大大学院、物理学専攻)は、互に相補的な特性を持つ、光を情報伝送に原子を 情報処理に利用するため、2つの系の間で量子情報をやり取りできる基礎技術の確立を目ざした。 まず光の真空スクイーズド状態に対しても電磁誘起透明化が起こることを実証した。これは、スク イーズド状態を原子集団へ転写しさらに再生する上で鍵となる現象である。また原子集団を用い た単一光子状態の生成とその間における軌道角運動量のエンタングルメントを実証した。これら は、量子情報処理と伝送には多大な貢献であり、ERATO(上田)の共同研究者として、更なる研 究の発展を期待している。

杉山和彦(京大大学院、電子工学専攻)は、原子等の共鳴周波数にその発振周波数を安定化し たレーザーの周波数を、光周波数コムを使って正確に分周し、マイクロ波周波数標準とする新し い方式の原子時計を提案し、半導体レーザーのみからなる可搬な小型超高精度レーザー原子時 計の実現に向けて、その要素技術のいくつかの開発に成功した。すなわち、モード同期チタニウ ムサファイヤレーザーを用いた光分周器のプロトタイプを位相同期で実現させ、イッテルビウム単 ーイオンの吸収線を用いた基準周波数レーザーの全半導体レーザー化を進め、更に DC 電流注 入だけでパルス光を発する自励発振半導体レーザーのモード同期まで実現している。

高橋雅英(京都大学、化学研究所)は、機能性有機分子系を機能を損なわないで低融点ガラス に閉じこめることに成功し、また光重合性有機物共存系では重合誘起相分離を用いて、2次元干 渉露光によりTiO<sub>2</sub>の2次元フォトニック構造を作り、更には自己組織的に非コヒーレント光源照射 で、規則構造を作る試みの進展した功績は大きい。実用に耐える製品化が待たれる。

橋本秀樹(大阪市大大学院、物理学科)は、光合成系を構築する機能性色素・タンパク質を人為 的に改変し、再構築し、光合成反応をより有用な形に制御することを試みた。同時に、極超短パ ルス光の位相制御(チャープ制御)技術を開発してきた。人工光合成中心複合体の単結晶を作製 し、そのX線構造解析と光機能の評価が可能となった。複合体の再構築とその電場変調吸収分 光、サブ 20 フェムト秒時間分解吸収分光を行い、光反応制御の実現可能性の感触を得ている。 10. 評価者

研究総括 花村 榮一 千歳科学技術大学 光科学部 教授 (東京大学 名誉教授)

領域アドバイザー	氏名(五十 <del>〕</del>	音順)
阿部	修治	独立行政法人 産業技術総合研究所
		ナノテクノロジー研究部門 副研究部門長
石田	晶	日本大学大学院 客員教授
井元	信之	大阪大学 大学院基礎工学研究科 教授
内田	慎一	東京大学 大学院理学系研究科 教授
北川	禎三*	大学共同利用機関法人 自然科学研究機構
		岡崎統合バイオサイエンスセンター 教授
腰原	伸也	東京工業大学 大学院理工学研究科 教授
小林	功郎	東京工業大学 精密工学研究所 教授
野田	進	京都大学 大学院工学研究科 教授
覧具	博義	東京農工大学 工学部 教授
*平	成14年12	月より参画

(参考)

(1) 外部発表件数

	国内	国際	計
論 文	12	123	135
口頭	233	134	367
その他	25	13	38
合 計	270	270	540
			※平成18

(2)特許出願件数

国内	国際	計
12	1	13

(3)受賞等

\* 岡野 俊行

·平成17年度(第一回)文部科学大臣表彰若手科学者賞(H17.04)

\* 梶川 浩太郎

·平成16年度丸文研究奨励賞(H17.03)

\* 香取 秀俊

·第一回 日本学術振興会賞(H17.03)

·French Society of Chronometry and Piezo Electricity, European Time and Frequency Award

(H17.03)

• Julius Springer Prize for Applied Physics (H17.10)

\* 上妻 幹男

·東工大挑戦的研究賞(H17.01)

\* 杉山 和彦

·平成15年度文部科学大臣賞 第29回研究功績者賞(H15.04)

\* 高橋 雅英

·Japan and Australian Ceramics Society, Joint Ceramics Award (H15.05)

•日本化学会 BCSJ 賞(The Bulletin of the Chemical Society of Japan Award)(H17.11)

\* 橋本 秀樹

·平成15年度中谷電子計測技術振興財団助成賞(H16.02)

- (4)招待講演
  - 国際 45件 国内 36件

別紙

# 「光と制御」領域 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研 究 課 題 名 (研究実施場所)	現 職 (応募時所属)	研究費 (百万 円)
伊関 峰生 (専任)	光センサータンパク質による 細胞機能の制御 (大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 基礎生物学研究所)	大学共同利用機関法人 自然科学研究機構基礎生物学研究所 JST研究者 (同上)	77
岡野 俊行 (兼任)	光転写調節メカニズムと新規光センサー (早稲田大学 理工学術院) (東京大学大学院理学系研究科)	早稲田大学 理工学術院 助教授 (東京大学 大学院理学系研究科 講師)	85
梶川 浩太郎 (兼任)	局在プラズモン増強を使った光倍高調波 によるバイオチップの高密度化 (東京工業大学大学院総合理工学研究科)	東京工業大学 大学院 総合理工学研究科 助教授 (同上)	86
勝藤 拓郎 (兼任)	磁性誘電体における 誘電関数の磁場制御 (早稲田大学 理工学部物理学科)	早稲田大学 理工学部物理学科 助教授 (同上)	76
香取 秀俊 (兼任)	シュタルク・アトムチップによる コヒーレント原子操作 (東京大学大学院工学系研究科)	東京大学 大学院工学系研究科 助教授 (同上)	82
上妻 幹男 (兼任)	光と原子の間の 量子情報ネットワークの実現 (東京工業大学 大学院理工学研究科)	東京工業大学 大学院理工学研究科 助教授 (同上)	78
杉山 和彦 (兼任)	小型超高精度レーザー原子時計の 実現 (京都大学 大学院工学研究科)	京都大学 大学院工学研究科 助教授 (同上)	79
高橋 雅英 (兼任)	有機―無機ハイブリッド低融点ガラスを 用いたフォトニクス材料の創製 (京都大学 化学研究所)	京都大学 化学研究所 助教授 (同上 助手)	82
橋本 秀樹 (兼任)	光合成系の人為操作及び光反応制御 (大阪市立大学 大学院理学研究科)	大阪市立大学 大学院理学研究科 教授 (同上)	94

研究課題別評価

1 研究課題名:光センサータンパク質による細胞機能の制御

2 研究者氏名:伊関峰生

研究員:吉川伸哉 (研究期間 H.15.4~H.17.3) 研究員:鈴木武士 (研究期間 H.15.4~H.18.3) 技術員:鈴木淑子 (研究期間 H.15.1~H.18.3、内 H.15.1-H.16.3 は研究補助者)

3 研究のねらい:

生物は、さまざまな光センサータンパク質を用いて周囲の光情報を検知し、発生・生殖・行動等 の制御信号として利用している。近年我々が単細胞生物ミドリムシ(*Euglena gracilis*)において発 見した光センサー、光活性化アデニル酸シクラーゼ(Photoactivated adenylyl cyclase, PAC)は、光 で活性化されて環状アデノシン 3', 5'-ーリン酸(cAMP)を生成する酵素である。cAMP は、細胞内 信号伝達物質として多くの生命現象に関与することが知られており、PAC を任意の細胞に導入す ることにより、その細胞の cAMP レベル、ひいてはその細胞の機能を光で人為的に制御できる可 能性がある。本研究は、多面的なアプローチでこのユニークな光センサータンパク質の全体像を 明らかにすると共に、それを利用してさまざまな細胞機能の光制御を実現しようとするものであ る。

4 研究成果:

(1)PAC 類似タンパク質の探索とその系統解析

ミドリムシにおける PAC の発見以来、この奇妙なタンパク質の進化的起源は大きな興味の対象 であった。そこで、本研究では、ミドリムシに近縁な生物から順次 PAC 類似タンパク質の探索を行 った。この探索により、PAC の起源に関して重要な示唆が得られるとともに、PAC と同様に光で活 性化されるアデニル酸シクラーゼとしての機能を保持しつつ、より優れた特性(例えば、大量精製 しやすい、感度が高い、等)を示す光センサーが見つかる可能性も期待された。

ミドリムシ類は、アフリカ眠り病の病原微生物であるトリパノソーマ等を含む一群の原生動物と祖先を一にすることが、形態学的にも分子系統学的にも支持されている。共通祖先から最初に分岐したのは、捕食栄養を営むミドリムシ類と考えられており、それが単細胞真核藻類を取り込むことにより葉緑体を獲得(二次共生)した結果、光独立栄養を営むグループが生じ、さらにそれらが葉緑体を失って吸収栄養性となったグループが生じたとされる。PAC類似タンパク質の探索は縮重プライマーを用いたRT-PCRにより行い、結果として、調べた光独立栄養性ミドリムシ類および吸収栄養性ミドリムシ類の全てから少なくとも2種類ずつのPAC類似配列を検出することができた。

ー方、捕食性のミドリムシ類 からは検出されなかった。 さらに、トリパノソーマの アデニル酸シクラーゼに類 似した配列(TAC)をミドリム シから見出し、これが捕食 性ミドリムシ類および吸収 栄養性ミドリムシ類にも存 在することが確かめられた。 このことから、ミドリムシ類 は複数の進化経路を辿った アデニル酸シクラーゼを有し ており、PAC は二次共生成 立に伴って獲得されたものと 推測された(図1)。



吸収栄養性ミドリムシ類

図1 PAC の進化的起源に関する仮説

#### (2) EST データベースの構築と光集合センサーの探索

PACの発見により、光回避反応のセンサーが明らかにされた一方で、光集合反応のセンサーは 何かという新たな問題が提起された。光集合反応は素過程に分解してみれば光回避反応とよく似 ており、そのセンサーはPACの場合と同様に新奇なものであることが期待される。そこで、細胞機 能制御ツールとして利用可能な光センサータンパク質の選択肢を増やす意味も含めて、光集合反 応センサーの探索を行った。探索にあたっては、光受容部位近傍の色素タンパク質の分析、 RT-PCRによるフラビンタンパク質の検出等、幾つかのアプローチで進めたものの、いずれも思わ しい結果は得られず、最終的にはゲノム情報に基づく網羅的解析を目指すことが有効と判断され た。 しかしながら、ミドリムシは実験材料として古い歴史を持つにも関わらず、そのゲノム解析は 殆ど進んでおらず、ESTすら全く報告されていなかった。そこで、我々が先鞭をつけるべく、ESTデ ータベースの構築に着手した。光集合反応を顕著に起こす条件下で培養したミドリムシからcDNA ライブラリを作成して、総計3,934クローンについて部分シークエンシングを行い、結果として2,570 の重複を含まないESTを得ることができた。それらのうち既知配列との類似性が有意に認められ るESTをKOGs (eukaryotic orthologous groups, Tatusov, R.L. *et al.* (2003) BMC Bioinformatics 4: 41-54)に照らして分類すると、後生動物のみに知られる配列と高等植物のみに知られる配列をそ れぞれ約 6%ずつ含んでおり、共生進化を反映する特徴を示した。得られたESTデータベース中に は新規アデニル酸シクラーゼを含む複数のcAMP関連タンパク質の配列が含まれており、それら を有力な光集合反応センサー候補として全長を決定した。さらに、RNA干渉法によりこれらをノック ダウンし、光集合反応への影響を調べたが、いずれも効果はみとめられず、残念ながら光集合反 応センサーは未解明のまま残されることとなった。

## (3) PAC の活性化特性

PAC が光で活性化されるアデニル酸シクラーゼであることは生化学的に証明されていたが、その活性に及ぼす光の効果についての定量的な解析は行われていなかった。そこで本研究においては、ミドリムシの光受容器官画分から精製した PAC 標品を用いて、各種光照射条件下における アデニル酸シクラーゼ活性を調べた。まず、照射光量依存性を調べるため、青色 LED を光源とし て光強度および照射時間を変えて酵素反応を行い、生成した cAMP をエンザイムイムノアッセイで 定量した。

その結果、PACの活性は光強度 2-50 µmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>、照射時間 30 s-6 minの範囲で光量依存的に 上昇することが明らかになった。さらに、短時間パルスの効果を調べるため、等明暗周期の間歇 照射を行うと、少なくとも 50 msのパルスにも応答することが示された。次に、基礎生物学研究所



図2 PAC光活性化の光強度依存性(A)と波長依存性(B)

の大型スペクトログラフを利用して PAC 活性化の波長依存性を調べると、効果のピークは、 UV-B/C 域、UV-A 域、および青色域に存在することが明らかとなった。これらの結果はいずれも ミドリムシの光応答現象を説明するに足るものでもあり、細胞機能制御ツールとして利用するため の基礎データを与えるものである(図2)。

### (4) 大腸菌における機能発現

細胞機能制御を目指す第一段階として、大腸菌のアデニル酸シクラーゼ欠損株 (MK1010, Kawamukai *et al.* 1991 J. Bacteriol. 173, 264)を用いて機能相補を試みた。pBR322 あるいは pSTV28 をベースとした改変ベクターに PAC サブユニット全長あるいは一部分をコードする cDNA を組み込んで MK1010 を形質転換し、マッコンキー寒天培地で培養すると、C1 ドメインおよび C2 ドメインを含む場合のみ cAMP 産生を示すコロニーの赤色化が観察された。また、液体培養により 菌体内の cAMP 量を調べると、やはり C1 と C2 が共存する場合のみで cAMP レベルの上昇が起 こっていることがわかった。このことは、PAC は大腸菌内でアデニル酸シクラーゼとしての活性を 発揮することを意味し、そのためには触媒ドメインとして C1 と C2 の相互作用が必要であることを 示唆する。しかしながら、この系においては光照射による活性の上昇はみとめられなかった。

# (5) アメフラシ感覚ニューロンにおける機能発現

学習・記憶といった高次の中枢機能に cAMP が関与していることはよく知られており、神経細胞 において PAC の機能発現が実現できれば、今後、脳科学・神経科学分野における有用なツール となることが期待される。そこで本研究では、軟体動物アメフラシ(Aplysia kurodai)を用いて感覚 ニューロンにおける PAC の機能発現を試みた。実験材料としてアメフラシを用いた主な理由は、ニ ューロンが大きくタンパク質の微小注入が可能であること、個々のニューロンの識別が容易である こと、学習を反映する cAMP 応答現象が既に報告されていること、の3点である。

微小電極を用いた直接注入法によって被検溶液(cAMP 溶液、ミドリムシから精製した PAC 溶液 等)をアメフラシ側神経節内の感覚ニューロンに導入した。これに任意のタイミングで脱分極通電 して活動電位を発生させ、電位変化を記録した。結果として、cAMP 溶液を注入した場合には活動

電位ピーク高の低下と活動電位幅の増大がみと められた。一方、PAC 溶液を注入した場合には、 暗所では変化が見られなかったが、青色光を照 射すると徐々にスパイク高が低下し、スパイク幅 が広がった(図3)。このことから、アメフラシ感覚 ニューロンに注入されたPACは正常に機能し、青 色光で活性化されて cAMP を産生していると考え られる。さらに、アメフラシ用発現ベクターを構築 し、PAC を感覚ニューロンで発現させると、光照 射に伴って顕著な活動電位ピーク高の低下がみ られた。このことから、アメフラシ感覚ニューロン において、PAC は活性を保持した状態で発現し、 光に応答して cAMP を生成可能であることが明 らかになった。



図3 PAC を注入したアメフラシ感覚ニュー ロンの活動電位に及ぼす光の効果

以上のことは、動物神経細胞においても PAC の機能発現が可能である事を示しており、今後、 神経ネットワークの形成や学習・記憶等の高次現象を光で制御できる可能性をも示唆するもので ある。 5 自己評価:

本研究の当初計画は、最終目標である細胞機能の光制御に向けて3つの研究項目、すなわち、 1. 関連未解明光センサーの探索、2. 光活性化の分子機構の解明、3. 生体内光スイッチへの応 用、を設定し、これらを有機的に結び付けつつ同時進行することで目標の早期達成を目指すもの であった。実際に本研究はこの計画に則って進め、上述の研究成果のうち、(1)と(2)は第1項目、 (3)は第2項目、(4)、と(5)は第3項目に相当するものである。

第1項目の目指すところは、PAC 類似タンパク質を探索してその系統を探ること、光集合センサーを同定すること、PAC よりも優れた特性を持つ光センサータンパク質を探すこと、の3点あり、一番目の目標は研究成果(1)により十分に達成された。二番目、三番目の目標は残念ながら達成できなかったが、その過程において、世界に先駆けてミドリムシの EST データベースを構築し、複数の新規タンパク質を同定することができた(研究成果(2))。また、これらの研究成果は進化系統学者の興味も大いに喚起し、現在、共同研究を立ち上げてさらなる発展が見込まれている。

第2項目の目指すところは、PACの大量精製系を確立し、それを用いてPAC活性の基本的性質 を明らかにして光活性化のメカニズムに迫ろうとするものである。大腸菌における PAC の大量発 現・精製法確立のために非常に多くの時間を費やしたものの、結局、PAC 本来の活性を保持した 試料を得ることはできず、色素結合領域を含む部分タンパク質の解析に留まった。しかしながら、 ミドリムシから精製した試料を用いて光活性化の基本特性を明らかにすることができ、今後の応 用へ向けての重要な基礎データが得られた(研究成果(3))。

第3項目の目指すところは、実際に PAC を他の生物に導入することにより、その細胞機能を光 で制御しようとする試みである。まず、最も単純な系としてアデニル酸シクラーゼ欠損大腸菌を用 いた機能発現を試みたが、ここでは酵素活性はみとめられたものの、光に対する応答はみられず、 不十分な結果であった(研究成果(4))。しかしながら、より複雑で実現が難しいと思われていた動 物の神経細胞において、PAC の機能発現が実現できたことは大きな収穫であり、今後、PAC を細 胞機能制御ツールとして本格的に利用するための足掛かりが得られた(研究成果(5))。

以上、3つの研究項目を同時進行したことは、プロジェクトの規模として拡大しすぎたきらいもあ るが、そのことで、PAC に関する総合的知識が集積し、進化系統学や神経科学方面への新たな 展開の道筋も見えてきた。今後、これらの分野でのさらなる発展を図るとともに、本研究で達成で きなかった課題を解決していく必要がある。PAC は稀有な純国産の光センサータンパク質であり、 我々が世界をリードすることは重要な責務と考える。今後一層の努力を重ねたい。

6 研究総括の見解:

伊関氏は、既に単細胞生物ミドリムシで、光センサーである光活性化アデニル酸シクラーゼ (PAC)が、光で活性化されて環状アデノシン 3、5<sup>2</sup>- ーリン酸(cAMP)を生成する酵素である事を 見つけていた。本研究では、この光センサータンパク質の全体像を明らかにすると共に、それを利 用してさまざまな細胞機能の光制御を試みた。

PAC 類似タンパク質の探索とその系統解析の研究の成果としては、PAC よりも優れた特性を持 つ光センサータンパク質は発見できなかったが、ミドリムシ類のアデニル酸シクラーゼの進化経路 を明らかにし、ミドリムシの EST データベースを構築し、複数の新規タンパク質を同定し、進化系 統学者の興味を喚起している。最終目標の細胞機能の光制御への応用では、軟体動物アメフラ シの感覚ニューロンに PAC 溶液を導入し、PAC に活性を保持した状態を発現し、青光に応答して cAMP を生成している様子を、活動電位に及ぼす光の効果を測定して明らかにした。

目標は達せられたが、この純国産の光センサータンパク質 PAC のより一層の深い研究と、今回 は果たせなかった PAC よりも優れた特性を持つ光センサータンパク質を見つけ出し、横方向への 広がりを今後に期待したい。

7 主な論文等:

論文(6件):

(1) Ntefidou, M., Iseki, M., Watanabe, M., Lebert, M. and Häder, D.-P. Photoactivated adenylyl

cyclase controls phototaxis in the flagellate *Euglena gracilis*. Plant Physiol.133, 1517–21 (2003) (2) Koumura, Y., Suzuki, T., Yoshikawa, S., Watanabe, M. and <u>Iseki, M.</u> The origin of photoactivated adenylyl cyclase (PAC), the *Euglena* blue-light receptor: phylogenetic analysis of orthologues of PAC subunits from several euglenoids and trypanosome-type adenylyl cyclases from *Euglena gracilis*. Photochem. Photobiol. Sci. 3, 580–586 (2004)

(3) Murakami, A., Miyashita, H., <u>Iseki, M.</u>, Adachi, K. and Mimuro, M. Chlorophyll *d* in an epiphytic cyanobacterium of red algae. Science 303, 1633 (2004)

(4) Yoshikawa, S., Suzuki, T., Watanabe, M. and <u>Iseki M.</u> Kinetic analysis of the activation of photoactivated adenylyl cyclase (PAC), a blue-light receptor for photomovements of *Euglena*. Photochem. Photobiol. Sci. 4, 727-731 (2005)

(5) Ito, S., Murakami, A., Sato, K., Nishina, Y., Shiga, K., Takahashi, T., Higashi, S., <u>Iseki, M.</u>-and Watanabe, M. Photocycle features of heterologously expressed and assembled eukaryotic flavin-binding BLUF domains of photoactivated adenylyl cyclase (PAC), a blue-light receptor in *Euglena gracilis.* Photochem. Photobiol. Sci. 4, 762-769 (2005) 他1件。

# 総説・著書(6件):

(1) 伊関峰生・渡辺正勝 藻類の光受容体-最近の知見から- 堀輝三・大野正夫・堀口健雄編 「21世紀初頭の藻学の現況」日本藻類学会 pp.45-47(2002)

(2) 伊関峰生・渡辺正勝 光受容の分子機構-ミドリムシの光運動反応にかかわる光センサー-遺伝 58,36-41 (2004)

(3) Watanabe, M. and <u>Iseki, M</u>. Discovery and characterization of photoactivated adenylyl cyclase (PAC), a novel blue-light receptor flavoprotein, from *Euglena gracilis.* in Handbook of Photosensory Receptors (Briggs, W. R. and Spudich, J., eds.) Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp.247-260 (2005).

(4) <u>Iseki, M</u>., Matsunaga, S., Murakami, A. and Watanabe, M. Photoactivated adenylyl cyclase (PAC), the photoreceptor flavoprotein with intrinsic effector function mediating euglenoid photomovements. *in* Comprehensive Series in Photosciences: Photochemistry and Photobiology of Flavins (Silva, E. and Edwards, A. M., eds.) Elsevier, in press. 他2件。

# 招待講演(2件):

(1) <u>Iseki, M.</u>, Ntefidou, M., Häder, D.-P. and Watanabe M. Photoactivated adenylyl cyclase and its homologues, a novel photosensory flavoprotein family. The 31st Annual Meeting of the American Society for Photobiology, Baltimore (2003)

(2) <u>Iseki, M</u>., Ntefidou, M., Häder, D.-P. and Watanabe, M. Photoactivated adenylyl cyclase (PAC), a blue-light receptor for photomovements of *Euglena*. The 14th International Congress on Photobiology, Cheju (2004)

一般発表(招待講演以外): 国際会議1件、国内会議9件 研究課題別評価

1 研究課題名:光転写調節メカニズムと新規光センサー

2 研究者氏名: 岡野 俊行

研究員:秋山 正志(平成 15 年 4 月~平成 18 年 3 月) 研究員:久保 葉子(平成 15 年 4 月~平成 18 年 3 月)

3 研究の狙い:

生命が地球上に誕生して以来数十億年にわたって、光は生物に影響を与え続けてきた。生物は、光 のエネルギーを効率的に利用し、かつ紫外線等による傷害を避けるために、さまざまな光受容・光情報 伝達システムを発達させている。本研究では、光が生物に与える影響を多面的に捉え、さらにそれを利 用するための手がかりを得るために、光による遺伝子の制御メカニズムの解明と機能未知なる新規光 センサーの探索を行った。これらの解析は、新たな光受容経路の解明という基礎的な目標と同時に、 生体光センサーを利用した遺伝子の調節システムの開発に繋げるという狙いがある。

4 研究成果

上記の目標に沿いながら、具体的には鳥類および哺乳類の網膜・松果体・皮膚の光受容システムの 研究を行った。以下に項目にわけて研究成果の概要を記す。

(1)松果体や網膜における光応答システムの解析

鳥類において松果体は光感受性の脳内器官であり、同時にサーカディアンリズムの中枢として機能 する。したがって、松果体において光応答する遺伝子はおそらく、概日時計の光同調等に働くものと推 定される。そこで、鳥類松果体に光を照射し、時刻依存的に転写が誘導される遺伝子を探索したところ、 いくつかの遺伝子が光応答した。そのうち朝方および夕方に最も顕著な光誘導を受ける因子をそれぞ れ1種類ずつ選んで解析した。朝方に光依存的に転写される遺伝子 *Log*は、中心体に発現する因子で あり概日時計発振における中心体の関与が示唆された。一方、夕方に光誘導される E4BP4 は転写抑 制因子であり、時計遺伝子 Perの転写を抑制することが判った。タンパク質レベルにおいて E4BP4 の挙 動を調べたところ、E4BP4 はカゼインキナーゼ IEによってリン酸化されて不安定化すること等がわかっ た。以上のように本研究において、新規の光応答性の時計関連遺伝子の同定することができ、今後は、 Log および E4BP4 遺伝子の光応答メカニズムのさらなる解析が重要である。これと並行して、哺乳類の 網膜視細胞を研究対象として、視細胞の光感度の制御機構に関する研究も行った。具体的には、視覚 に関わる GTP 結合タンパク質およびロドプシンキナーゼの研究を行い、視感度調節に果たす役割とそ の調節機構を明らかにした。

596

(2)ヒト皮膚細胞における光応答遺伝子の解析

ヒト皮膚は、紫外線に応答することは知られて いるが、可視光の作用は不明な点が多い。そこ で本研究では、LED 光源を用いて青色ならびに 近紫外光を培養したヒト皮膚細胞に照射し、マイ クロアレイ解析および RT-PCR 法を用いて、光応 答遺伝子を網羅的に解析した。その結果、青色 および近紫外光によって、共通する一群の遺伝 子が光誘導されることが判明した(図 1)。そのう ち、最も顕著に光誘導される3種類の遺伝子 (Atf3, Gdf15, Hmox1)についてさらに、mRNA およ びタンパク質の両面から詳細な解析を進めた。光



図 1. ヒト皮膚における遺伝子の光誘導 各点は各遺伝子に相当する。青色光・近紫外光の いずれによっても 10 倍以上の誘導を示す遺伝子 が 3 種同定された。

誘導のタイムコースおよび翻訳阻害剤を用いた実験の結果、3種類の遺伝子のうち Atf3 の転写誘導に はタンパク質合成は不要であったことから、光刺激はまず Atf3 遺伝子の転写を誘導し、その後 Hmox1 等の遺伝子を誘導すると考えられた。そこで次に、Hmox1 プロモータに対する Atf3 の効果を転写アッセ イにより調べたところ、Atf3 は Hmox1 遺伝子の転写開始点付近の約 200 塩基対に作用して転写を促 進する可能性が示唆された。このように、光刺激がヒトの皮膚に作用し得ること、さらに、その際の遺伝 子カスケードの一端を明らかにすることができた。今後は、光刺激がどのような細胞内情報伝達経路を 介して Atf3 遺伝子の転写を促進するのかが興味深い。

(3)動物に存在する新規光センサー様分子の同定

近年、さまざまな生物の全ゲノムの遺伝子配列が解 明された結果、機能未知の多くの遺伝子の存在が明ら かとなった。これらの情報から、ニワトリには機能不明 の新しいクリプトクローム分子(cCRY4と命名)が存在す ると推定された。そこで、cCRY4 に関して(i)全 cDNA 配 列の決定、(ii)mRNA 発現部位の同定、(iii)mRNA 発現の 時間的変化の解析、(iv)抗体の作成とタンパク質量の 変動解析、(v)タンパク質の組織局在、などの解析を行 った。その結果、興味深いことに、光感受性組織である 網膜、視床下部および松果体に cCRY4 が大量に発現 していることが判明した(図 2)。さらに、その mRNA 量な



図 2. ニワトリ各組織における Cry4mRNA 発現 RT-PCR 法により mRNA レベルを測定し、Tbp の mRNA 発現に対する相対量として表した。Cry4 の mRNA は、網膜・松果体・視床下部といった光感受 性の部位に多く発現している。

らびにタンパク質量は、光刺激に応答して増加することが判った。また、cCRY4 タンパク質の性状解析

の結果、細胞質部分に局在する水溶性のタンパク質であることも判明した。一次構造から類推すると、 おそらく cCRY4 は青色光を受容する光センサーであると考えられるので、以上の結果を総合すると、動 物の網膜や松果体には、これまでに知られていなかった新しい光情報伝達経路が存在すると思われる。 今後は、 cCRY4 から光情報を受け取る情報伝達タンパク質の同定、および cCRY4 の諸特性を活かし た光スイッチへの応用が期待される。

### 5 自己評価

本研究の目標は大きく2点ある。1つめは、光による転写調節のメカニズムを明らかにすることであり (目標1)、2つめは、新しい光受容分子を発見することであった(目標2)。当初の計画では、目標1に関 してはピノプシンをはじめとするニワトリ松果体における光応答遺伝子の転写機構を調べる予定であっ た。ところが、培養松果体細胞を用いた転写アッセイ系ならびに RNAi を利用した機能阻害実験系に問 題が生じ、初年度に若干の方針変更が必要となった。細胞系を変えることが重要と考え、魚類表皮お よびヒト真皮の培養細胞を試みたところ、ヒト真皮の培養細胞において遺伝子の光応答が観察された。 他の動物を用いた実験に比べ、ヒト皮膚を用いた研究はさまざまな観点から重要性が高く、方向修正 はあったものの、可視光に対する応答性と光応答の分子機構に迫れた点において、当初の目標を達 成できたと考えている。一方、目標2に向けては、いわゆるバイオインフォマティクスから研究をスタート し、新規の光受容分子としてクリプトクロム(CRY)に着目した。タイミング良く公共データベースの整備 が進んだことも相まって、新規候補分子 CRY4の同定は順調に進んだ。この分野では一般に、データベ ースに存在が確認できる遺伝子であっても、機能未知遺伝子の解析には高いリスクがある。すなわち、 解析が進むにしたがい、mRNA やタンパク質が発現していない、機能的な分子をコードしていないなど の問題が生じて、研究自体が頓挫することが多々あるからである。そのような状況の中で、CRY4 遺伝 子の解析は例外的なほどに順調に進み、mRNA の高い発現が網膜・松果体・脳深部といった光受容組 織に見出された。さらに幸運なことには、特異的な抗体も容易に得ることができ、タンパク質の発現も確 認できた。光生物学分野の中では、CRY 分子の研究はまだそれほど盛んではないが、このような興味 深い分子を発見でき、今後のCRY研究、ひいては光生物学分野の文字通り「さきがけ」となる研究が出 来たと満足している。

私は研究開始当初、大きな研究室に属しており、さきがけの採択を機に所属する研究室のテーマと は別に本プロジェクトを立ち上げた。研究最終年度になって異動により独立することができたが、新た な研究室の立ち上げには多くの時間と労力が必要になり、最終年度の研究遂行に影響がでてしまった。 特に3年間にわたり本研究を中心的に支えてくれた2名のポスドク研究員の方々には移転に際し中心 的な役割を果たしてもらったので、実験に支障が出てしまい大変申し訳なく感じている。

以上のように、研究遂行において予想外の展開があり、一部の成果に関しては論文をまとめるのに 必要な最終データを得るのが研究期間終了間際になってしまった。とはいえ、得られた成果の内容に

598

ついてはほぼ期待通りといえる。加えて、プレリミナリーながら研究のさらなる発展の手がかりとなろう いくつかの興味深い知見も得られている。本さきがけ研究では、他の研究プログラムでは得ることので きない有形無形の成果が得られた。この私にとってかけがえのない財産であり、強力な糧となることは 間違いない。絶妙なタイミングでグループに加えて戴いたことを感謝すると同時に、今後、研究・教育を 通して社会に還元してゆく責任を感じている。

6 研究総括の見解:

本研究の目標の第一は、光による遺伝子の制御(光による転写調節)メカニズムの解明であり、第二 は機能未知なる新規光センサーの探索であった。第一の成果として、鳥類松果体に光を照射し、時刻 依存的に転写が誘導される遺伝子を調べた。そのうち朝方に機能する遺伝子 Lcg は、概日時計発振に おける中心体の関与を示唆し、タ方に光誘導される E4BP4 は、時計遺伝子 Per の転写を抑制する転 写抑制因子であることを解明した。これらの機能をタンパク質レベルでも明かした。第二に、ヒト皮膚細 胞における光応答遺伝子の解析では、光刺激がヒトの皮膚に作用し、その際の遺伝子カスケードの一 端を明らかにした。第三に、動物に存在する新規光センサー様分子の同定にも成功した。

特にヒト皮膚における遺伝子の光誘導では、青色にも近紫外光にも10倍以上の誘導を示す遺伝子3 種を同定した。これにより、光刺激がどのような細胞内情報伝達経路を介して、これらの遺伝子間の転 写を促進させるのかを解明する一歩を踏み出した。生物が、光のエネルギーを効率的に利用し、紫外 線等による傷害を避けるための、光受容光情報伝達システムの解明は意義ある研究と思われる。

7 主な論文等

Curr Biol, 14: 975-980 (2004).

発表論文(3件、ただし投稿中を除く。この他、投稿中論文2件、投稿準備中2件あり)

- Doi, M., Okano, T., Yujnovsky, I., Sassone-Corsi, P., and Fukada, Y.
   Negative control of circadian clock regulator E4BP4 by casein kinase Iε-mediated phosphorylation.
- Kassai, H., Aiba, A., Nakao, K., Nakamura, K., Katsuki, M., Xiong, W.H., Yau, K., W., Imai, H., Shichida, Y., Satomi, Y., Takao, T., Okano, T., and Fukada, Y.
   Farnesylation of retinal transducin underlies its translocation during light adaptation.
   *Neuron*, 47: 529–539 (2005).
- Hatori, M., Okano, T., Nakajima Y., Doi, M., and Fukada, Y. Lcg is a light-inducible and clock-controlled gene expressed in the chicken pineal gland. J Neurochem (2006) in press.

特許:なし

総説:(3件)

- 1. Okano, T. and Fukada, Y. *Chick*tacking pineal clock. *J Biochem (Tokyo)* 134:791-797 (2003).
- 2. 土居雅夫・岡野俊行 体内時計の時間調節を担うタンパク質リン酸化反応.
   生化学 Vol.77, No.2, pp.125-129 (2005).
- 3. 岡野俊行・深田吉孝 光から時計遺伝子への分子機構
   医学のあゆみ(2006) 印刷中.

受賞:(1件)

1.平成17年度 科学技術分野における文部科学大臣表彰 若手科学者賞 「生命科学分野における生体の光応答メカニズムの研究」

### 国際会議·招待講演(3件)

- Okano T. : A role of the Pineal Clock in the Formation of Circadian Rhythms in Zebrafish. International Symposium on Molecular Clock Tokyo 2004, Tokyo, February 28, 2004.
- Okano T. : Pineal melatonin rhythm and its genetic perturbation in the zebrafish.
   International Symposium on Molecular Clock Okinawa 2004, Nago, March 2, 2004.
- Okano T. and Fukada Y. : Pineal Clock and Circadian Rhythms in the Zebrafish.
   14<sup>th</sup> International Congress on Photobiology, Jeju, Korea, June 12, 2004.

国内会議·招待講演(4件)

1. 岡野俊行・深田吉孝: 遺伝子の発現制御からみた動物の光応答.

分子科学研究所研究会「ロドプシンの分子科学」岡崎、2003年5月30日.

2. 岡野俊行, 深田吉孝:鳥類における概日時計の時刻あわせ:光同調のメカニズム.

日本動物学会第 75 回大会シンポジウム「生物時計の時刻あわせ」神戸, 2004 年 9 月 11 日.

- 3. 岡野俊行, 今里和之, 池田尚正, 真野弘明, 深田吉孝:トランスジェニックゼブラフィッシュを用いた概 日時計の機能解析. 第77回日本生化学会大会, 横浜, 2004 年 10 月 14 日.
- 4.岡野俊行,深田吉孝:ゼブラフィッシュの概日リズム形成におけるメラトニンの役割. 日本動物学会第76回大会シンポジウム「概日時計の振動機構と機能分化」 つくば,2005年10月8日.

一般発表(招待講演以外)

国際会議 4件、国内会議 34件

#### 研究課題別評価

- 1. 研究課題名:局在表面プラズモン増強を使った光倍高調波によるバイオチップの高密度化
- 2. 研究者氏名:梶川浩太郎

研究員:三井圭太(平成 15 年4月~平成 16 年 12 月) 研究員:坪井一真(平成 16 年4月~平成 18 年 3 月)

## 3. 研究のねらい

局在表面プラズモン共鳴(LSP)で増強された光倍高調波(SH)光を用いてバイオ、化学、食品関連分野で活用できる非標識な(蛍光などの標識分子を用いない)マルチチャンネルセンシングプラットフォームの作成とその解析装置の開発をめざす。このセンシングでは、LSPが持つ周囲媒質の誘電率に共鳴条件が敏感であること、共鳴時には周囲に増強された電場が生じることを利用したものである。研究では非標識という特徴を活かしてタンパクのセンシングを中心に検討を行った。非線形光学過程を用いるため単純な反射や吸収を利用した場合と比べて高い感度が得られる。また、このLSP-SHセンサは、既存の非標識バイオセンサの一種である(伝播型)表面プラズモン共鳴(SPR)バイオセンサに比べて高い空間分解能を有するところに特徴がある。センサのドットサイズを小さくし、既存のマルチチャンネルSPRバイオセンサに比べて単位面積あたりのセンシングドット数が10<sup>2</sup>倍のLSP-SHセンシングチップを 作成とそれを検出する顕微光学分光装置の開発を目標とした。

研究では、以下に示す個々項目について研究を行い、最終的にそれらを統合した。

- (1) 高い効率でLSPを励起し、かつ、SH活性なナノ構造の創製
- (2) LSPチップの作成と目的のリガンド分子を塗布する装置の開発
- (3) 高い分解能と感度を有するSH顕微分光装置の開発
- (4) LSPによる電場解析と非線形光学効果への拡張
- (5) LSP-SH用の新しいバイオセンシング手法の提案



図1SIGN システムと増強電場の計算結果(a)、チップ の模式図および SEM 写真(b)。



図 2 LSP-SH 光によるアビジンの結 合過程の検出

## 4. 研究成果

4-1 LSP-SH活性なナノ構造の創製

まず、光学的に均一な系でLSPによる高い増強電場が得られる構造を探索した。様々な系を検討した 結果、作成方法の容易さや再現性、よく規定された構造が作成できる点で、図1(a)に示すような金薄膜 の表面上に1〜2nm 程度の高さに固定化した金ナノ微粒子(SIGN)が、今回の目的に最も適していると いう結論を得た。以下、この系をSIGNシステムと呼ぶ。SIGNシステムのナノギャップを支持する材料 には直径 80~100nm の球状金ナノ微粒子をメロシアニンチオール自己組織化単分子膜(SAM)が最適 であると結論し、それを利用して金表面に固定化したSIGNシステムを用いることにした。この系では、 金表面に対するSH光強度の増強度が非常に大きく、最大で58000倍と実測された。これを用いて、アビ ジンタンパクのLSP-SHセンシングを行った結果を図2に示す。分子の結合とともに SH 光強度が減少 し、結合終了とともに一定となる。この他、DNAなどの分子についても同様のセンシングができることを 確認した。

## 4-2 LSPチップの作成

SIGNシステムをマイクロドット状にパターニングしてセンシングアレイを作成する方法を検討した。ま ず、メロシアニンSAMをUVフォトリソグラフィーによりドット状にパターニングし、そこへ金ナノ微粒子を 固定化する方法(チップA)、不活性なSAMをUVフォトリソグラフィーによりネガティブなドット状に除去し、 そこへメロシアニンSAMを堆積してから金ナノ微粒子を固定する方法する方法(チップB)、パターニン グした金薄膜上にメロシアニンSAMと金ナノ微粒子を固定する方法(チップC)などを検討した。その結 果、本研究ではチップCを採用することにした(図1(b))。理由は、チップAではタンパクに対して活性な金 表面が露出する点で好ましくなく、これを改善したチップBではアレイヤーで精度良くスポッティングを行 うのが難しいためである。チップ C のドットヘリガンド分子をスポットすることができるアレイヤーを考案 して作製した。市販のピンタイプのアレイヤーは表面にダメージを与える可能性があるためである。この 装置ではマイクロキャピラリの先端にシリコンゴム(PDMS)を塗布して、微動機構を用いてコントロール する。

## 4-3 SH顕微分光装置の開発とバイオセンシング

最終的にはドットサイズが 20μm のLSP-SHバイオセンシングチップを目指すため、分解能 5μm のS H顕微鏡を目指した。走査型ではなく冷却 CCD を用いて画像として読み込むことによりスループットをあ げることにした。冷却CCDには、電子冷却で-75℃まで到達し、バックイルミネーションタイプでSH光波 長 400nm でも十分な感度を持つCCDを選んだ。レーザーにはブロードバンド TiSa レーザーを用いて波 長を 720-900nm の範囲で可変として測定を行った。波長を変えることにより様々な共鳴条件でセンシン グを行うことができるようになる。その結果、分解能 5μm でSH光信号 0.01cps(各画素における)の信号 を読み取ることができるSH顕微分光装置を作製した。これは、現在報告されているSH顕微鏡の中で最 も良い感度である。



図3 LSP-SHバイオセンシングチップによるアビジンの検出結果。(a) 非特異結合を利用してA 1、B2, C3のドットの金微粒子上に直接アビジンを結合させた場合。(b) 特異結合の場合。リガン ドをB2ドットの金微粒子上に塗布しアビジンを結合させ、アビジン結合前後の SH 光強度の差をイメ ージしたもの。 この装置を用いてLSP-SHバイオセンシングチップを観察した。まず、確認のため金ナノ微粒子表面 への非特異結合を使って3つのLSPドットアレイ(A1、B2, C3)にアビジンを吸着した。これをSH顕微 測定したものが図3(a)である。A1、B2、C3のドットにおいて周囲のドットに比べてSH光強度が 31%低 下しており、この手法が高感度であることがわかる。次にリガンドであるビオチンへのアビジンの結合を 検出した結果を図3(b)に示す。これはアビジンの結合前後の差をイメージングしたものであり、リガンド であるビオチンが結合したドットB2がはっきりとわかる。これ以外のドットにもアビジンは非特異結合を 起こしSH光の変化が生じているが、特異結合では表面からの距離が1分子層分(数 nm)だけ離れてい るためSH光強度の低下が小さい。ドットB2が明るくイメージングされているのはそのためである。DN Aのハイブリダイゼーションの追跡でも同様の結果が得られている。このようにLSP-SHバイオセンシ ングでは、分子の結合状態や表面からの距離などの詳細な情報を知ることができる。これを利用したさ らに高感度・多機能測定を行うためのバイオセンシング手法については4-5に述べた。

## 4-4 電場解析と非線形光学効果への拡張

SIGNにおけるSH光の起源を知ることは基礎的な興味だけでなく高感度なバイオセンシングをめざす 上でも重要な知見となる。最近よく用いられているFDTD法は金ナノ構造で十分な精度を得られる保証 が無いこと、非線形光学への展開が難しいこと、等の理由によりラプラス方程式を直接解く方法を選ん で電磁場の解析を行った。その結果、反射スペクトルやSH光強度は実験と良い一致がみられ、この方 法が妥当であることがわかった。SH光の起源に関する詳細な検討を行った結果、SIGNをサポートする 材料としてAUTのような非線形感受率が小さい材料を用いた場合にはナノギャップ中からのSH光強度 は打ち消し合い微粒子の上半分からのSH光強度が支配的であること、メロシアニンチオールのような 非線形感受率を持つ材料を用いた場合にはそこからのSH光強度の寄与が支配的であること等がわか った。これらの知見はSH光に対するSIGNの応答だけでなくSIGNをSERSや蛍光測定などへ応用した 場合にも重要な知見となる。

### 4-5 LSP-SH用の新しいバイオセンシング手法の提案

SIGNシステムの光学応答は、単に分子間の相互作用に基づく結合や吸着をモニターできるだけでな く、様々な情報を与えてくれることがわかった。たとえば、SIGNの共鳴条件は表面からの距離に依存す るため、SIGNシステムの反射スペクトルやSHスペクトルを測定することにより、分子の表面への結合 構造、吸着構造に関する知見を得ることができる。今回測定したアビジンは、反射スペクトルから見積も られたサイズが 2nm でありX線回折などの手段で得られたのものより小さいので、吸着による構造変化 が起こっていることが示唆される。また、分子をSIGNのサポート層に用いることによりSH光のみでなく SERS 等の振動分光にも適用できるため、分子の検出や吸着構造の研究に有力な方法である。単純な アフィニティーバイオセンシングと異なり様々な情報を得ることができるので、将来的に発展すると思わ れる。

### 5. 自己評価

本研究の目的はLSPにより増強された SHGを使ってバイオセンシングを行う手法を開発し、それをア レイ化することによりマルチチャンネルセンサーシステムを作成することである。ポスドク研究員の2名 と研究者の専門分野は互いに相補的であり、足りない部分を補いあって研究を進めることができた。タ ンパク分子の物理が専門の研究員はリガンド分子の固定化等の部分を担当して生体由来分子の扱いに 不慣れな我々に作製条件の最適化行ってくれた。また、もう一人の研究員はシステムの構築およびセン サープラットフォームの開発を担当した。これら2名の研究員と研究室所属の学生の力を借りて作製した SH 顕微分光システムおよびその観察技術は世界最高水準であると考えている。

最初にLSP-SHを使ってアフィニティーバイオセンシングを増感し分解能を上げるためにSH光を用いるというアイディアを実証した。ここでは、単に測定を行うだけでなくSH光の起源や共鳴状態との関連を実験と理論の両方から検討した。結果として、メロシアニンSAMを用い 80~100nm 径の金ナノ微粒子

を金基板上に固定化した系(SIGN)が最適であるという結論を得ることができた。次に、SIGNを材料に 用いたバイオチップの作成方法の検討を行った。半年にわたって作成条件の検討を重ねたが、目標達 成のためにはチップCが最適であるという結論に達し、φ120μmのドットを使って2種類の検出方法でL SP-SHセンシングの動作を実証した。既存のマルチチャンネルバイオセンサよりもセンシングドットの 密度が1桁半高いものが作成できたことになる。しかし、当初目標は2桁高いものを作成することであっ たので、この点はわずかに目標には届かなかった。原因は、我々が作製したアレイヤーの精度が思っ たほどよくなかったため、再現性良く数10μmのドットにサンプルを打てなかったことにある。既にチップ は、20μm角のSIGNドットが作られており、そこからのSH光イメージが得られている。チップとシステム の性能は充分なので、この部分を解決して動作が確認できるよう研究を進める。

また、この方法の最大の問題点はコストが高いということである。光源にTiSaレーザーを用い、ディテ クタには冷却CCDを用いるためである。これを解決するため、最近小型で低コストな Nd:YAG を用いて チップの観察を行った。その結果SH光強度測定感度は落ちるものの工夫次第で利用が可能であること がわかった。SIGNシステムを使ったバイオセンシングは、単純なアフィニティーの測定だけでなく、結合 構造、吸着構造の知見を得ることができるということを提案した。SERSやCARS、IR-SFG(赤外和周波 数発生)、蛍光増強への展開も可能であり、多機能なバイオセンサ、バイオセンシングチップへと展開し ていくと考えられる。よって、ハイエンドなセンシング手法として継続して研究すべきであると考える。

以上をまとめると、本研究はドットサイズにおいては当初目標にわずかに届かなかったが、LSP-S Hによるバイオセンシングを最初に実証し、それをシステム化したという点において、成果を上げたもの と考えている。さらにこれを進めて、多機能化へむけた新しいセンシング手法の開発を行っていきたい。

### 6. 研究総括の見解

倍高調波信号周波数が局在表面プラズモンに共鳴する時には、その信号光強度は増大する。この原 理を用いて、金属微粒子上に付着したタンパク質を高感度で感知するシステムの構築を目ざした。

倍高調波発生を最も増強する系を探索し、直径 80~100nm の球状金ナノ微粒子をメロシアニンチオ ール自己組織化単分子膜上に並べ、それを金薄膜上に分布させる系を選んだ。このバイオセンシング チップにアビジンを塗布した時には、倍高調波発生強度に有意の変化を観測している。更に分解能 5μ mの倍高調波顕微鏡を目指して、冷却 CCD を用いて画像として読み込む努力を払っている。

光源にチタンサファイヤレーザーを用い、ディテクターには冷却 CCD を用いるため、コスト高になる問題点と、「どの様なタンパク質をどの程度識別できるのか」との問題の解決に向け努力が払われている。 これらの難問を解決して、実用に耐える製品に結実することを願っている。

#### 7. 論文等

論文(20件(原著論文12件、解説論文8件))

1. Keita Mitsui, Yoichiro Handa and Kotaro Kajikawa, "Optical fiber affinity biosensor based on localized surface plasmon resonance", Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 4231–4233.

2. Ryo Naraoka, Haruki Okawa, Kazuhiko Hashimoto and Kotaro Kajikawa, "Surface Plasmon Resonance Enhanced Second-Harmonic Generation in Kretschmann Configuration", Opt. Commun. 248 (2005) 249–256.

3. Ryo Naraoka and Kotaro Kajikawa, "Phase detection of Surface Plasmon Resonance Using Rotating Analyzer Method", Sens. Actuators B (Chemical) 107 (2005) 952–956.

4. Kazuma Tsuboi and Kotaro Kajikawa, "Second harmonic generation enhanced by local surface plasmon resonance", Proceedings of SPIE Vol. 5928 (2005) 59280P.

5. 梶川浩太郎「金ナノ微粒子中の局在表面プラズモンを用いた光ファイババイオセンサー」レーザー研 究 33(9) (2005) 603-608. 他15件 特許(3件)

- 梶川浩太郎「局在化表面プラズモンセンサ、センシング装置およびセンシング手法」
   出願人:財団法人理工学振興会 特許願 2004-309844. 2004 年 10 月 25 日
- 梶川浩太郎「表面プラズモン増強走査型ポッケルス顕微鏡表面プラズモン共鳴を用いた誘電 体薄膜の分極検出装置及び検出方法」出願人:国立大学法人 東京工業大学 特許願 2005-029856 2005 年 2 月 4 日
- 3. 梶川浩太郎、三井圭太「微量試料ホルダ、微量試料用センサーセット及び微量試料の検出方法」 出願人:独立行政法人科学技術振興機構 特許願 2005-091684 2005 年 3 月 28 日

受賞(1件)

1. 平成16年度丸文学術奨励賞「ナノ領域に局在した表面プラズモン共鳴増強非線形光学効果と バイオセンシングデバイスに関する研究」

招待講演(7件)

- Sinya Abe, Kazuma Tsuboi, Kotaro Kajikawa, "Localized Surface Plasmon Resonance Enhanced Second-Harmonic Generation", Second International Nanophotonic Symposium Handai (INPS 2004) Plasmonics from fundamentals to applications, July 27, 2004, Osaka University.
- 2. Kotaro Kajikawa, Keita Mitsui, "Optical fiber biosensor based on localized surface plasmon resonance in gold nanoparticles", Optics East —SPIE Conference 5593 —, Philadelphia, USA, October 28, 2004.
- 3. Kotaro Kajikawa, "Nano-Liter Biosensing Using Localized Surface Plasmon Resonance", Third Symposium on Nanophotonics Science and Technology, Taroko, Taiwan, 14 September, 2005.
- 4. 梶川浩太郎、「局在化プラズモンバイオセンシング」ナノ学会創立大会(神戸大学)
   平成15年5月31日 神戸大学
- 5. 梶川浩太郎「表面プラズモン共鳴を利用した有機超薄膜の評価とバイオセンシング」
   第 10 回分子システムシンポジウム(文部科学省 21 世紀 COE「分子情報科学の機能イノベーション」)九州大学 2004 年1月6日 他2件

一般発表(招待講演以外) 国際会議21件、国内会議32件 研究課題別評価

1 研究課題名:磁性誘電体における誘電関数の磁場制御

2 研究者氏名: 勝藤 拓郎

研究員:和久 公則(研究期間 平成 15 年 4 月~平成 16 年 12 月)

3 研究のねらい

近年、磁場によって金属の電気抵抗が大きく変わる現象(超巨大磁気抵抗効果)が盛んに研究 されている。こうした効果は、電子の持つ電荷自由度とスピン自由度が強く結合した物質の特徴 である。磁気抵抗効果は金属状態における現象であるが、絶縁体(誘電体)においても「誘電率が 磁場で大きく変わる」現象が見つかれば、様々なデバイスへの応用が期待される。さらに、dcの 誘電率に留まらず、光学領域の誘電率が磁場で変化すれば、屈折率を磁場で制御することが可 能になるため、非接触の光フィルター、スイッチなどへの応用が期待される。

本研究では(1)dc 領域でマグネトキャパシタンスを示す物質の探索。特にこれまでのマグネト キャパシタンス物質とは異なるメカニズムによる物質の探索 (2)光学領域での誘電関数の磁場 依存性の測定システムの開発 (3)光学領域で大きな誘電関数の磁場依存性を示す物質の探索 を行った。

4 研究成果

[1] スピネル型 $ZnFe_2O_4$ のマグネトキャパシタンス

スピネル構造を持つZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は、Feスピン間に反強磁性的な相互作用が働くものの、Feスピン の幾何学的な配置によりフラストレーションが起こって、低温までスピンが整列しないことが知られ ている。このZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単結晶の誘電率を磁場下で測定結果、ゼロ磁場では10K以下の低温で減少 していた誘電率が、磁場下では増加に転ずることが分かった。これは、(1)低温で局所的に隣り 合うスピンが反対方向に向き(2)それに磁場をかけるとスピンが同じ方向に並ぶ、という効果とし て理解できる。一方、ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>多結晶(セラミック)では、低温で10%に及ぶ(単結晶の2桁上の)巨 大なマグネトキャパシタンスが観測された。ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>多結晶試料では(単結晶で観測される誘電率 の上に)デバイ緩和に従う誘電率が載っていること、そしてその緩和時間τが温度や磁場によって 変化し、これが巨大なマグネトキャパシタンスの原因であることが分かった。

[2] スピネル型MnV,O4のマグネトキャパシタンス

スピネル構造を持つMnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は、スピネル構造AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のAサイトにもBサイトにも遷移金属を持つ 物質であり、AサイトをMn2+(3d<sup>5</sup>)、BサイトをV3+(3d<sup>2</sup>)が占めている。このうち、BサイトのV3+には t2g軌道の3重縮退に由来する軌道自由度がある。この物質は、56KでA-Bサイト間の反強磁性相 互作用に由来するフェリ磁性相転移があり、同じような温度でV3+の軌道整列に由来する立方晶 から正方晶への構造相転移が起こる。こうした物質の物性を磁場下で測定した結果、(1)構造相 転移温度が磁場によって上昇し、磁場誘起の構造相転移が起こること(2)相転移温度より低温 の正方晶相で磁場を印加すると、正方晶ドメインの整列に伴う巨大な磁歪が発現すること(3)巨 大な磁歪に伴ってマグネトキャパシタンス(~7%)が発現すること、これは磁歪と同様に磁場の方 向に対して異方的であること、を見出した。

マグネトキャパシタンスの原因は、正方晶のa軸方向とc軸方向の誘電率が異なっており、磁場 がないときには結晶中でランダムな方向を向いていた正方晶ドメインが磁場によって揃えられるこ とによって、磁場に平行方向と垂直方向の誘電率に差がでるためであることが分かった。

[3] 磁場下での光学反射率測定装置の開発

光学領域での誘電関数の磁場依存性を精密に測定するために、液体ヘリウムを用いない無 冷媒型の超伝導磁石と冷凍器を用いた光学反射率磁場依存性測定システムを作製した。このシ ステムの特徴は、ロックイン検出を用いつつ、通常の波長スキャン法ではなく、「波長を止めて磁 場スキャンをする」測定を波長を変えて繰り返すことにより、精度を飛躍的に高めたことである。こ うした方法を用いて光学反射率測定を行い、Kramers-Kronig変換を施すよって、光学伝導度の変 化にしてΔσ/σ/~10<sup>-4</sup>のオーダー(dcの場合と同様の精度)まで測定可能になった。

[4] ペロブスカイト型マンガン酸化物の誘電関数の磁場依存性

上記の測定システムを用いて、巨大磁気抵抗(CMR)を示すペロブスカイト型マンガン酸化物 Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub>の伝導度の磁化(M)存性を測定した。その結果、dc伝導度はどの温度でも universalなM<sup>2</sup>依存性を示すのに対して、光学領域のac伝導度はTclに近い温度でMの指数(Δσ ∝ M<sup>α</sup>のα)が1に近づくことがわかった。これは、高い周波数ではdc領域よりも広い温度範囲でスピ ン揺らぎの影響があると考えることができる。以上の研究によって、ペロブスカイト型マンガン酸化 物の物理が明らかにされただけでなく、dcの磁気抵抗やdcのマグネトキャパシタンスの測定と同 様の精度で、有限周波数の誘電関数の磁場依存性を議論できることが証明された。

[5] 強磁性絶縁体パイロクロア型バナジウム酸化物の誘電関数の温度依存性と磁場依存性

最も典型的な強磁性絶縁体として(1)単純な立方晶であり(2)スピン 1/2 の系である、パイロク ロア型R<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (R=希土類)を選び、誘電関数の温度依存性と磁場依存性を測定した。その結果、 強磁性相転移とともに、1.5eV付近のモット励起が低エネルギー側にシフトしていることが分かった。 これは、励起状態(Vにd電子が2個ある状態)のエネルギーが、フント結合により強磁性的な配列 をとるほうがエネルギーが低くなるためと考えられる。さらに、磁場によってVスピンを揃えた場合 でも同様にモット励起のエネルギーが減少し、光学伝導度が最大3%変化することが分かった。 解析により、パイロクロア型バナジウム酸化物のモット励起のエネルギーは隣り合うスピンの対相 関<Si・Sj>に依存するということが明らかになった。

# 5 自己評価

当初の目標に対して、ある程度のことは出来たと自負している。特に、光学領域の誘電関数の

磁場依存性を正確に測定する装置を立ちあげ、それを用いて強磁性絶縁体の誘電関数の磁場 依存性を実際に測定し、応用的にも意味のある大きさ(変化率にして 3%)であることを示したこと はこのプロジェクトの最大の成果であると考えている。その他にも、様々なメカニズムに基づくマグ ネトキャパシタンス物質を見出したことも、大きな成果であると評価している。さらに、このプロジェ クトの中で、結晶構造が磁場で変化する物質が見つかるなど、新たな方向への発展の道筋もつ けることができた。

反省点もいくつかある。(1)大きなマグネトキャパシタンス物質を見つけるという意味では、さほ ど大きなものが見つからなかった (2)光学領域の物質探索があまり数多く行なえなかった (3) 応用研究がほとんど手付かずであった などである。特に(2)(3)に関しては、光学領域の実験 は当初の想定以上に時間がかかったため、道半ばで終わった感があった。ただし、こうした「探索 型」のプロジェクトは、成果の数倍に及ぶ「成功しなかった試み」があることを強調しておきたい。そ うした意味で、リスクの高い「探索型」のプロジェクトをこの領域に採択していただいたことに再度 感謝するとともに、このプロジェクトで得られた成果をさらに発展させることをこれからの課題にし たいと考えている。

6 研究総括の見解:

勝藤氏の研究のねらいは、金属の超巨大磁気抵抗効果に対して、誘電体においても「誘電関 数が磁場で大きく変わる」現象を見つけることであった。これに対して、通常の波長スキャン法で はなく、ロックイン検出を用い「波長を止めて磁場スキャンをする」測定を波長を変えて繰り返す測 定法を開発して、光学伝導度の測定精度を飛躍的に高めたことは第一に評価できる。この装置を 用いて、特に強磁性絶縁体バイロクロア型バナジウム酸化物の誘電関数の温度依存性と磁場依 存性を観測した。その結果、強磁性相転移に伴って、1.5eV付近のモット励起エネルギーが低エネ ルギー側にシフトするのを利用して、磁場によって光学伝導度を最大3%も変化させて見せた。こ の現象を、勝藤氏の提案時からのモデルである隣り合うスピンの対相関〈S<sub>i</sub>・S<sub>j</sub>〉を用いて解明した。 これらは、磁場によって電気特性を制御する工学的にも意義ある研究の第一歩であり、今後の発 展に期待したい。

7 主な論文等:

原著論文(16件)

- K. Adachi, T. Suzuki, K. Kato, K. Osaka, M. Takata, and <u>T. Katsufuji</u>, "Magnetic-field switching of crystal structure in an orbital-spin-coupled system: MnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", Phys. Rev. Lett. 95, 197202 (2005).
- K. Waku, T. Suzuki, T. Nomura, and <u>T. Katsufuji</u>, "Dynamics of the charge-spin interplay in a perovskite manganite", Phys. Rev. B 72, 12418 (2005).
- Y. Aikawa, <u>T. Katsufuji</u>, T. Arima, and K. Kato, "Effect of Mn trimerization on the magnetic and dielectric properties of hexagonal YMnO<sub>3</sub>", Phys. Rev. B 71, 184418 (2005).

- T. Suzuki, Y. Aikawa, and <u>T. Katsufuji</u>, "Magnetocapacitance in geometrically frustrated magnet ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", J. Phys. Soc. Jpn. 74, 863–866 (2005).
- K. Aoyama, K. Waku, A. Asanuma, Y. Uesu, and <u>T. Katsufuji</u>, "Electric-pulse-induced reflectance change in the thin film of perovskite manganite", Appl. Phys. Lett. 85, 1208–1210 (2004).

他 11 件

総説(1件)

1. 勝藤拓郎「外場に応答するチタン酸化物」 セラミックス 41, 163 (2006).

# 特許(1件)

1. <u>勝藤拓郎</u>、和久公則、青山賢士 「光学素子」 特願 2004-069568

招待講演(5件)

- <u>T. Katsufuji</u>, "Magnetic-field switching of crystal structure in spinel MnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", The 3rd Hiroshima Workshop — Novel Functional Materials with Multinary Freedoms — (11/16-19/2005, Hiroshima).
- <u>T. Katsufuji</u>, "Magnetocapacitance effect in EuTiO<sub>3</sub> and related compounds", 2005 American Physical Society March meeting (3/21-25/2005, Los Angeles,USA).
- <u>T. Katsufuji</u>, "Charge, spin, and orbital degrees of freedom in strongly correlated electron systems", The 2nd 21st century COE Symposium on Physics of Self-organization Systems (12/18-19/2004, Tokyo).\_
- . 勝藤拓郎「磁場で制御する誘電性」第 18 回佐々木シンポジウム講演会 一高温超伝導体 発見から足掛け 20 年一 2005 年 12 月 2 日
- 5. <u>勝藤拓郎</u>「Ti酸化物のモット転移」日本物理学会 2004 年 第 59 回 年次大会 シンポジウム 2004 年 3 月 30 日

一般発表(招待講演以外)
 国際会議2件、国内会議27件

研究課題別評価

1 研究課題名: シュタルク・アトムチップによるコヒーレント原子操作

2 研究者氏名: 香取秀俊

研究員 Taro A Eichler(研究期間 平成15年4月~平成15年8月) 研究員 岸本哲夫 (研究期間 平成15年9月~平成17年8月)

#### 3 研究の狙い:

レーザー光を用いた極低温原子の生成、その原子コヒーレンスを用いた計測技術は、この 20 年間に長足の進歩を遂げ、この技術的基礎となったレーザー冷却法の開発、アルカリ原子ボーズ 凝縮体の生成手法の確立とその凝縮体物性の研究に対して、1997 年と 2001 年にそれぞれノー ベル賞が与えられている。このような光制御による極低温原子生成手法が確立した現在、今後の 大きな課題は、この原子のコヒーレント制御とその量子性に基礎をおく、新しい工学的応用へのシ ードを探ることである。

従来の情報処理技術の基盤である電流(電子の流れ)、光(光子の流れ)に代わって、よく制御さ れた"原子の流れ"を固体基板上で操作する"原子回路"実現の可能性が、1997年ころよりヨー ロッパ、特にドイツ、オーストリア、イギリスの研究者らによって盛んに議論されるようになった。こ の技術は、電子・光子の高度な制御技術によりエレクトロニクス・フォトニクスが誕生したように、 "アトムトロニクス"ともいうべき新しい高度情報処理系実現の可能性を秘めている。電子・光子に 比べてはるかに多様な内部・外部自由度をもつ原子のコヒーレント制御技術の確立は、将来の量 子情報処理、量子コンピューティング、極限計測への大きな波及効果が期待されている。

現在までに原子回路の基本技術として、(i)基板上の導線に流す電流によって生じる磁場と原子 のスピンの相互作用を用いる手法、(ii)微細電極を用いるイオントラップの手法が実現されている。 本研究では、これらに代わり、交流電場を用いる新しい原子操作手法「シュタルク・アトムチップ」 を提案し実証することを狙いとする。この手法では、マイクロ・ファブリケーションによるシュタルク 電極の作成により、従来の集積電子回路で広く扱われている数ボルトの電圧で、レーザー冷却に よって得られる極低温原子のコヒーレントな運動制御が行えることから、従来のエレクトロニクス 技術とアトムトロニクスをつなぐキーテクノロジーとなることが期待される。さらに、このシュタルク・ アトムチップ上の単一原子レベルの原子観測を実現し、単一原子を量子ビットに対応させる量子 情報処理に向けた基礎を築く。一方で、自由空間中に準備した光格子中にトラップした2準位原 子のポピュレーショントランスファーの実験を行い、準安定状態を用いた量子ビットの可能性を探 素する。

4 研究成果:

シュタルク・アトムチップによる原子の運動操作は本研究提案の中心的課題である。(1.1)シュタ ルク・アトムチップの原理提案、(1.2)シュタルク・アトムチップの実証、(1.3)シュタルクトラップされた 原子の顕微観測を行い、電場制御に基づく新しい原子運動操作技術の開発に成功した。一方、こ れと相補的なサブテーマとして、束縛ポテンシャル中でコヒーレントな電子状態操作を実現するた めの(2)光格子時計実験を行い、高精度分光実験を通じて実証した。

(1)シュタルク・アトムチップ

(1.1)シュタルク・アトムチップの原理の提案:

電場  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  中での中性原子のシュタルクシフトは、 $U(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \alpha |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2$ と表される。基底状態または

準安定状態にある原子では分極率・は正であるため、このような原子は電場の極大点に集まろう とする High field seeker として振舞う。しかし、Earnshowの定理により自由空間中では静電場の極 大点は作れないため、静的な3次元トラップはできない。この他いくつかの困難から、中性原子の 電場トラップは長らく実現されてこなかった。

図1(a)に示すように、半径bの導体球を距離 2d離して配置し、それぞれ、 $\pm V_0$ の電位を与えることでできる双極子電場を考える。この双極子電場中では、原子の受ける電場はyz平面方向では原点に近づくほど強くなり、一方、x軸方向では原点から遠ざかるほど強くなるため、同図に示すような鞍形のポテンシャルが形成される。トラップする原子の質量をmとするとき、y軸、z軸方向の束縛周波数は $\omega_0 = (2bV_0/d^3)\sqrt{3\alpha/m}$ で与えられる。一般に中性原子の分極率は非常に小さいため、数mmの電極間隔で行なわれた従来の実験では、原子の運動制御にはkVを超える高電圧が必要なことが、この種の実験のネックの一つであった。ところが、上式で束縛周波数が $1/d^3$ に比例することに着目すれば、原子の運動制御に必要な電圧は、電極構造(~ d)の微細化によって大

幅に低減できることが分かる。実際、微細加工技術を用いれば数ミクロンの電極は容易に作れる ため、通常のロジックICで用いられる数ボルトの電圧で、原子 1 個の運動を直接制御する実験の 実現可能性が出てくる。我々は、この 3 次元電場トラップの可能性を提案し、実証実験を開始し た。



図 1: (a)振動双 極子電場による 3 次元電場トラップ の原理。(b)実験用 電極の計算モデ ル。

鞍型ポテンシャルが形成できるとき、動的安定化の手法によって、安定なトラップを構成できることが知られている。上記で考えた*x*軸上の電極対に加え、y軸上にも電極対を仮定する。これらの 電極対によって形成されるシュタルクポテンシャルu<sub>x</sub>、u<sub>v</sub>は高次の項を無視して、

$$\begin{pmatrix} u_x \\ u_y \end{pmatrix} \approx \frac{1}{2} m \omega_0^2 \begin{pmatrix} -\eta x^2 + y^2 + \xi z^2 - d^2/3 \\ x^2 - \eta y^2 + \xi z^2 - d^2/3 \end{pmatrix}$$
(1)

と表せる。ここで、η、ζはトラップの電極形状に依存するパラメーターで、図1(a)の場合には、電極の対称性からη=2、ζ=1である。(1)式から分かるようにz方向には常に静的なトラップポテンシャルが実現されているため、次式のようにx軸上、y軸上電極へ周期Tで交互に電圧を印加し、xy平面の原子運動の動的安定化を行えば、3次元トラップが実現する。

$$U(\mathbf{r},t) = \begin{cases} u_x(\mathbf{r}); & nT \le t < (n+\frac{1}{2})T\\ u_y(\mathbf{r}); & (nT+\frac{1}{2}) \le t < (n+1)T \end{cases}$$
(2)

この動的安定化の安定条件は、1 サイクルの原子運動を表す伝送行列の | 固有値 | ≤1 によっ

て評価できる。しかし実際には、この動的安定化が可能な領域はシュタルクポテンシャルの高次 項が入ることによってさらに狭くなるため、実験はより難しくなる。安定化領域の拡大は、鞍型ポテ ンシャルの反束縛を緩めること、つまりηを小さくすることで達成できる。η→1の極限では安定領 域は最も拡大するが、この結果 ξ→0 となり z軸方向の束縛は 0 になる。安定領域を拡大しつつ、z 軸方向の有限な束縛を残すためには、図1(a)の点電荷対の代わりに有限長の線電荷対によって 実現される。これを実現するため、貫通穴加工をしたガラス基板に電極加工を行った図1(b)に示 すようなモデルで、有限要素法によるトラップ電場の数値計算を行い最適形状を決定した。

## (1.2) シュタルク・アトムチップの実証

この数値計算に基づき、電極厚をh = 100µm、電極間隔 50µmのシュタルク・チップを試作し、極低 温ストロンチウム原子を用いてその実証実験を行った。ストロンチウム原子では、レーザー冷却の みによって容易にサブマイクロケルビンに到達できること、また、シュタルクトラップに用いる原子 の基底状態の軌道角運動量が0であるために、磁気的な相互作用を排除し、シュタルク相互作用 のみに注目できること、等からシュタルクトラップの最初の実証対象としては最適である。

対向する2対のシュタルク電極に、±200Vの電圧を、6.4 kHzの周波数で交互に印加することにより動的安定化を行い、およそ100個の極低温ストロンチウム原子を捕獲することに成功した。このときの実効的なトラップのポテンシャルの深さは30・Kで、トラップ時間は100ms程度であった。このトラップ時間は、シュタルクトラップ原子と残留気体原子との衝突によって制限されており、真空度の向上により、さらにトラップ原子の長寿命化が可能で期待される。

## (1.3) シュタルクトラップされた原子の顕微観測

シュタルクトラップをプラットフォームとした、単一原子の運動操作の実現を目指し、トラップ原子 をその場観測するための顕微光学系の開発を行い、シュタルクトラップに導く原子数を積極的に 減少させることで、少数個レベルでの原子観測を行った。図2では、斜線で示した対向する2対の シュタルク電極の中央に、数個の原子から散乱される蛍光を観測することに成功した。この実験 では、位置観測中のプローブ光による原子の過熱を最小限に抑えるために、原子観測のための プローブ光照射時間はわずか10µsとしている。一方、トラップ原子の永年運動の振動の時定数は 1ms である。このため、この観測は、原子運動の時間分解観測も可能にしている。この時間分解 顕微観測実験のデモンストレーションとして、シュタルクトラップ原子のマイクロモーションの観測 に成功した。



図 2: シュタルクトラップされた少数個原子の時間分解・顕微観 測。斜線で示したシュタルク電極の中心にトラップされた原子に、 共鳴光を照射し、共鳴蛍光により観測した。

これらの実験と数値解析の詳細な比較検討から、シュタルクトラ ップ条件を高精度に予測可能なシミュレーション技術を確立し、今 後のより複雑な原子回路設計の指針を得た。シュタルク・アトムチ

ップではそのトラップ電極構造の微細化に伴い、低電圧でのトラップ駆動が可能なうえ、この系で は従来のアトムチップで問題になっている原子とチップ表面との相互作用を最小限に抑えられる ため、原子回路の小型化、集積化が期待される。今後は、(i)原子導波路の実現、(ii)単一原子の 光アクセスによる量子ビット実証、(iii)原子間相互作用を利用した量子ゲートの実現など、シュタル ク・アトムチップによる量子情報処理実現に必要な原子回路素子の開発を目指す。 (2) 光格子時計:トラップポテンシャル中でのコヒーレントな電子状態操作

上述のような原子の外部自由度の制御とともに、その電子状態制御は原子を用いる量子情報 処理において車輪の両輪をなすキーテクノロジーである。量子ビットは、たとえば原子の基底状態

を|0〉、励起状態を|1〉状態とする 2 状態を用いることで実現され、如何にその電子状態のコヒーレ

ンスを保つかが量子情報実験の鍵となる。このような電子状態の制御と、そのコヒーレンスを如実 に反映する実験の一つとして、我々は原子の超精密分光実験、その極致としての原子時計実験 を行った。

(1)で述べたシュタルクトラップも含め、一般に原子トラップでは、原子の電子状態のエネルギー  $E_g$ を空間的に変調( $E_g$ (**r**))することによって、トラップ力**F** =  $-\nabla E_g$ (**r**)を得ている。さらに、この 電子状態の空間的なエネルギーの変調は、原子の基底状態と励起状態では、通常異なっている。 このため、初期状態として、量子情報処理に不可欠な重ね合わせの状態 $|\varphi\rangle = |0\rangle + e^{i\theta}|1\rangle$ を作っ ても、原子はそのトラップ中の運動状態、たとえば個々の原子の運動振幅、により電子状態に応

じて異なった位相を獲得し、時間発展する結果、もとの位相情報は失われてしまう。 もし、基底状態と励起状態で同一のエネルギーシフトを作り出す原子トラップができれば、同一 原子では、原子の運動により獲得した位相を、2 つの準位間で相殺することができる。これは、トラ ップ中の原子の運動が熱分布していても、そのエネルギー分布を見ないこと、つまり、不均一広が りの除去につながる。このような不均一広がりの除去は、超高分解能分光の中心的課題でもあ

る。

我々はこのような"コヒーレンスを保存する"トラップを実現するため、(光)トラップレーザー光の 波長を特定の"魔法波長"に選ぶことで、基底状態と励起状態で同一のシュタルクシフトを作るこ とが可能なことを指摘した。さらに、光格子によって原子を遷移波長よりも微小な領域に閉じ込め ることにより、原子の熱運動に伴うドップラー・シフトを排除する新しい分光手法「光格子時計」を提 案した。その結果、1 次元の光格子の閉じ込めたストロンチウム原子の可視の禁制遷移  ${}^{1}S_{0}(F=9/2) \rightarrow {}^{3}P_{0}(F=9/2)$ (遷移周波数 429THz)でスペクトル幅およそ 30Hzの分光に成功し、光格 子時計手法を初めて実証した。従来、原子時計では、原子に摂動を与える外場を排除することが 大前提と考えられており、原子の長時間観測を可能にするトラップ技術と、外場の排除は両立し 得ない課題であったが、この成功は、ポテンシャルのエンジニアリングによりこれらの両立が可能 であることを初めて示すものであり、量子情報のみならず、原子分光手法としても大きな意義をも つ。



図 3: (a) 光格子時計の概念図。光格子によって、原子を遷移波長よりも小さな領域に閉じ込め、 ドップラー・シフトを排除するとともに、(b) 基底状態、励起状態で、空間的に同一のエネルギーシフ トを与える。

5 自己評価:

さきがけ研究提案の中心課題は、量子情報処理の新たな原子デバイス: "シュタルク・アトムチップ"を提案、実証することであった。この目標に関しては、我々は、特許出願(平成15年)、提案 論文(平成16年)、実証論文(平成18年)までをさきがけ研究期間中に遂げることができた。また、 この"シュタルク・アトムチップ"の研究は、現在に至るまで我々のグループ以外では行われておら ず、この研究成果のオリジナリティーは極めて高い。この研究の傍ら、我々は将来の原子を用い る量子情報処理技術には欠かせない、コヒーレントな原子の電子状態操作を行う仕掛け、"ポテン

シャルのエンジニアリング"の手法を考案し、実際に量子ビットの |0> 状態から |1> 状態へと励起す

る超高分解能分光によって初めて実証した。これは、原子時計実現の新しいツール"光格子時 計"として注目され、多くのグループで追試される研究となった。これら 2 つの成果によって、我々 は、原子を用いた量子情報処理の確立に必要な原子の運動状態、電子状態のコヒーレント制御 を可能にするあらたなツールを手にした。提案書後半では、シュタルク・チップのインテグレーショ ンの実証まで想定していたが、それまでは手が回らず今後の課題となった。

本研究はポスドク参加型として行い、研究の遂行には2人のポスドクが大きな貢献をしてくれた。 うちー人は研究開始まもなく NTT 基礎研へ転出し、もう一人も、さきがけ研究終了半年前に国立 大学助手として採用され、この研究をステップとしてよりよい研究ポストに恵まれた。本研究には、 この他、さきがけ研究期間と時期を同じく研究を開始し、研究期間終了とともに博士課程を修了し た博士課程学生が加わり、さきがけ研究3年間の継続性の観点からも大きく貢献してくれた。この ような、博士課程学生の継続的な努力を基本としながら、1-2年のポスドクの雇用によって研究を ブーストし成果を挙げていくという体制は、欧米の主力研究所の研究スタイルである。さきがけ制 度の特筆すべき点は、このような環境を、若手研究者の率いる小さなグループでの実現できるこ とにあると思われる。

6 研究総括の見解:

エレクトロニクスとフォトニクスを超えて、"アトムトロニクス"ともいうべき新しい高度情報処理系 の実現を目ざした野心的な提案であった。これに対して、(1)シュタルク・アトムチップの原理提案 とその実証に成功し、(2)光格子時計をトラップポテンシャル中で実現し、量子情報のみならず原 子分光手法にも大きなインパクトを与えた。これらの貢献に対して国際的な2つの賞と国内の賞も 1つ受賞し、内外で高い評価を得ている。この研究はCRESTに受け継がれているので、アトムデ バイスまで進化し、"アトムトロニクス"を創出し、発展されることを期待している。

## 7 主な論文等

発表件数 論文 11 件、特許 1 件、受賞 3 件、招待講演 15 件

論文発表(11件)

- 1. T. Kishimoto, H. Hachisu, J. Fujiki, K. Nagato, M. Yasuda, and H. Katori, Electrodynamic trapping of spinless neutral atoms with an atom chip, Phys. Rev. Lett. 96, 123001 (2006).
- Masami Yasuda, Tetsuo Kishimoto, Masao Takamoto, Hidetoshi Katori, Photoassociation spectroscopy of <sup>88</sup>Sr: reconstruction of the wave function near the last node, Phys. Rev. A 73, 011403R (2006).
- M. Takamoto, F.-L. Hong, R. Higashi, and H. Katori, An optical lattice clock, Nature 435, 321-324 (2005).
- 4. H. Katori, M. Takamoto, T. Kishimoto, H. Hachisu, J. Fujiki, R. Higashi and M. Yasuda,

Engineering Stark Potentials for Precision Measurements: Optical Lattice Clock and Electrodynamic Surface Trap, Proceedings of the 19th International Conference on Atomic Physics 2004 (ICAP2004), CP770, Atomic Physics 19, edited by L. G. Marcassa, V. S. Bagnato, and K. Hermerson (American Institute of Physics, New York, 2005) p.112–122.

5. Hidetoshi Katori and Tomoya Akatsuka, Electric manipulation of spinless neutral atoms on a surface, Jpn. J. Appl. Phys. 43, 358-361 (2004).

特許出願(1件)

研究期間累積件数:1件(注;国内、海外で出願中) 発明者:香取秀俊 発明の名称:原子デバイス 特願 2003-68764 出願人:科学技術振興機構 出願日:平成15年3月13日

受賞(3件)

- 2005年3月22日
   独立行政法人日本学術振興会,第1回日本学術振興会賞 授賞の対象となった研究業績:「光格子を用いた超高精度・原子時計の開発」
- 2005 年 3 月 21 日 French Society of Chronometry and Piezo Electricity, European Time and Frequency Award 授賞の対象となった研究業績: Optical metrology, 周波数標準分野における革新的技術開発
- 2005 年 10 月 17 日 Julius Springer Prize for Applied Physics, 受賞理由:超精密光時計開発における先駆的な貢献

# 国際会議招待講演(15件)

- (Plenary talk) "An Optical Lattice Clock: towards Frequency Measurement at 10-18 Level", Hidetoshi Katori, EPS13 - General Conference of the European Physical Society "Beyond Einstein - Physics for the 21st Century", University of Bern, Switzerland, 11 - 15 July 2005.
- "SIMULATE ION TRAPS WITH NEUTRAL ATOMS: STARK ATOM CHIP AND OPTICAL LATTICE CLOCK", H. Katori, 17th International Conference on Laser Spectroscopy (ICOLS05), Cairngorms National Park, Scotland, 19th – 24th June 2005.
- "Engineering Stark Potentials for Precision Measurements: Optical Lattice Clock and Electro-dynamic Surface Trap", Hidetoshi Katori, XIX INTERNATIONAL CONFERENCE ON ATOMIC PHYSICS, Rio de Janeiro, Brazil, July, 25-30, 2004
- 4. "Ultrastable Optical Clock with Neutral Atoms in an Engineered Light Shift Trap", Hidetoshi Katori, Conference on Lasers and Electro-Optics / International Quantum Electronics Conference (CLEO/IQEC), San Francisco, California, May 16-21, 2004.
- 5. "Neutral-Atom Based Optical-Clock in an Engineered Light Shift Trap," Hidetoshi Katori, Japan-US seminar, Yatsugatake Royal Hotel, 17-19 Sept. 2003.

#### 研究課題別評価

- 1 研究課題名: 光と原子の間の量子情報ネットワークの実現
- 2 研究者氏名:上妻 幹男

研究員: 宇佐見 康二 (研究期間 H.16.4月.~H.17.9月)

3 研究のねらい:

光は最も速い情報の担体であるが、互いに相互作用をしないという欠点をもつ。一方、原子は 互いに相互作用をするが、情報の担体にはむかない。本研究の目的は、こうした相補的な特徴を もつ二つの系間において量子情報を自由にやりとりする技術を構築することにある。このような技 術が確立すれば、相補的な二つの系がもつ短所は自動的に抹消され、長所のみを活用すること が可能となる。具体的には、「真空スクイーズド状態」、および「単一光子状態」に対して上記の保 存再生を行うことを目的として研究を行った。これら二つの状態は、連続量、および離散量とよば れる光の非古典的状態の代表格であり、これらの保存再生が実現できれば、ほとんどすべての 非古典的光場を保存再生する基礎技術が確立したといっても過言ではないだろう。

ところで、原子に量子情報を保存するという観点からみると、これら二つの状態は大変対照的 な特徴を持っているといえる。真空スクイーズド状態は、通常バランスドホモダインと呼ばれる手 法を用いて観察される。ホモダイン検出とは、語弊を恐れずに表現するならば、局発光と信号光と の間のビートを検出する手法である。ビート信号に対して適切な電気的フィルタリングを施せば、 信号光を構成するさまざまな周波数成分の中から、わずか数Hzのスペクトル幅をもつ成分だけを 選択的に評価することも可能である。つまり、発生した真空スクイーズド状態の中から、原子系と 相互作用をしている周波数成分だけを選びだして観察することはとりたてて難しいことではない。 しかしながら、光学系におけるロスがスクイージングに如実に反映されてしまうという大きな欠点も 持っている。一方、単一光子状態は、通常g<sup>2</sup>測定によって評価されるため、光学系のロスには原 理的にはまったく影響されないという利点をもつ(ロスがあれば、光の状態に真空が混入すること になるので、当然正確な意味での単一光子状態ではなくなる。しかし大概の応用実験においては、 光子が検出された事象のみをポストセレクトすれば済むことが多く、真空の寄与をキャンセルする ことができるため、この点については目をつぶることが多い。)しかし、g2 測定が立脚する光子検 出過程は、光の周波数に対しては全く不敏感であるため、発生した単一光子状態のうち、原子系 と相互作用した周波数成分のみを選択的にとりだすことは至難のわざである。この点に対して、 我々は 1. パラメトリック下方変換過程で発生した非古典光を光学素子を利用して周波数フィル タリングする、2. 原子そのものから非古典光を発生させる、という二つの異なる手法をとった。両 者とも、それぞれの成果をあげることができたが、特に後者は、当初予想していた以上の新しい 展開をむかえることができた。具体的には、原子集団と単一光子との間に軌道角運動量のエンタ ングルメントを生成することに成功した。実験は、2次元のヒルベルト空間に限定して行ったが、軌 道角運動量は無限次元のヒルベルト空間をもつため、原理的には原子集団と単一光子との間に 多次元のエンタングルメントを形成することも可能となる。

4 研究成果:

#### く光の真空スクイーズド状態の原子集団への転写、保存、そして再生>

図1にみられるような3準位原子系を考える。C数とみなせるような強いコントロール光を入力す ると、原子集団のプローブ光に対する吸収が消失する。これを電磁誘起透明化(EIT)と呼ぶ。吸 収の消失と同時に鋭い屈折率分散が発生するため、入射したプローブ光パルスは超低速度で原 子集団中を伝播し、空間的に圧縮されることになる。プローブ光パルスが完全に原子媒体中に局 在したときにコントロール光を遮断すると、プローブ光がもつ量子情報を原子集団のスピンの情報 に変換し保存することができる。再度コントロール光を照射すれば、逆過程が誘起され、元のプロ ーブ光が再生される。これが光量子情報の保存再生の基本的なメカニズムである。この研究を実 現するためには、まず原子と共鳴する真空スクイーズド状態を生成しなければならない。我々は、 PPLN導波路を用いて、RubidiumのD<sub>1</sub>線(795nm)において真空スクイーズド状態を生成した。得ら れたスクイージングレベルは-1.5dBであり、他の波長で得られているスクイージングレベル(現時 点でのワールドレコードは-6dB程度)と直接的な比較をすると見劣りするのは否めない。しかし、 スクイージングは、使用している非線形結晶の非線形定数、およびロスなどに大きく依存するため、 異なる波長間におけるスクイージングレベルの比較が常に意味をもつとは限らない。実際、 RubidiumのD<sub>1</sub>線におけるスクイージングとしては、現時点で我々のデータがワールドレコードとな っている。

発生したスクイーズド状態を Rubidium ガスが封入されたガラスセルに入射し、さらにコヒーレント状態のコントロール光を照射することで、真空スクイーズド状態に対する電磁誘起透明化現象を世界で初めて確認することに成功した。図2にみられるように、コントロール光を遮断した場合には、スクイーズド状態が Rubidium ガスによって吸収され、スクイージングが観察されなかったが、コントロール光を照射するとEITによってスクイージングが復活した。我々の研究は、EITを全量子力学的領域(原子系と光場の両方を量子化しなければ現象を説明することが出来ない領域)において初めて観察したものであり、光量子情報の保存再生研究におけるマイルストーンといっても過言ではないと思われる。



## <原子集団を用いた単一光子状態の生成>

パラメトリック蛍光を利用して条件付き単一光子状態を生成し、これに対して電磁誘起透明化を 行うことで、単一光子状態の保存再生を行うという方向性で研究を進めた。PPLN導波路から発生 するパラメトリック蛍光は約 10THzのスペクトル幅をもつ。原子系のdipolar allowedな遷移の典型 的な自然幅が 10MHz程度であることを考えると、たとえ条件付きの単一光子状態をパラメトリック 過程で得たとしても、それだけでは原子系との相互作用を研究することが出来ないことは明らか である。我々は干渉フィルター、エタロンを用いることで、発生したパラメトリック蛍光に対して周波 数のフィルタリングを行い、スペクトル幅を1.7GHzまで狭窄化した。この時点で、パラメトリック蛍光 をルビジウムD<sub>1</sub>線と相互作用させることが可能となった。というのも、原子系の自然幅が 10MHzの オーダーであっても、熱ガス原子であれば、ドップラー広がりによってスペクトル幅が 1GHzのオー ダーまで膨らむためである。実際、原子ガスとの相互作用を通し、パラメトリック蛍光を低速度伝 搬させることに世界で初めて成功した。また得られたパラメトリック蛍光は強度相関関数に関する コーシーシュワルツの不等式を大きく破っており、単一光子状態として十分利用可能な状態にあ った。

原子系との相互作用を確認するだけでなく、電磁誘起透明化を利用して、光の量子状態を保 存再生するためには、スペクトルをさらに 1000 分の1に狭窄化し、原子の自然幅以下にする必要 がある。この目的のために、1.7GHz までスペクトルが狭窄化されたパラメトリック蛍光を、active 制 御されたファブリペロー共振器に通し、スペクトルを1MHz まで狭窄化した。このような極限的スペ クトル幅の狭窄化も世界で初めての試みである。実際には、FSR3GHz、フィネス 3000 のファブリペ ロー型共振器を作成した。ファブリペロー共振器の共鳴周波数は、時間とともに容易にドリフトして しまうため、ミラー間距離を安定化する必要がある。通常は、レーザーを共振器に送り、パウンドド リバー法で誤差信号を発生させ、それをミラー間に挿入した PZT に負帰還すればよい。しかし、そ れでは、パラメトリック蛍光はロック用のレーザーと混ざってしまい、光子統計を行うことが出来なく なる。そこで、パラメトリック蛍光とロック用のレーザーを X 分岐型ファイバーで同一空間モードに 成形した後、ロック光とパラメトリック蛍光とを時間的に切り替えることで上記の問題を解決するこ とにした。50 µ s の間、ミラー間距離の安定化を行い、その後の 50 µ s は、ロック光をカットし、パラ メトリック蛍光のみをファブリペローに入力し、光子統計を行うというわけである。ファブリペロー共 振器を通過した後のパラメトリック蛍光をビームスプリッターで二つにわけ、それぞれを単一光子 検出器で受けることで、同時計数測定を行った。その結果、図3にみられるような同時発生した2 光子特有の鋭いバンチング信号が計測された。コヒーレンス時間は、500ns 程度であり、ここから 予想通りパラメトリック蛍光のスペクトル幅が 1MHz 程度まで狭窄化されたことがわかった。同時 計数レートは、0.1 counts/sec であった。



図3 周波数狭窄化されたパラメトリック蛍光の強度相関関数

### く原子集団-単一光子状態間における軌道角運動量のエンタングルメント>

図4のように予めハイパーファインポンピングされた原子集団に C 数とみなせるような光を照射 すると Anti-stokes Raman 過程がおこる。この際、ある特定の空間モードに射出された単一の光 子を検出すると、原子の symmetric collective mode を1つ励起することができる。原子系のデコヒ ーレンス時間内であれば、Stokes Raman 過程を誘起するような光を照射することで、好きな時刻 に単一光子を取り出すことが可能となる。レーザー冷却された原子集団を用いて実験を行ったと ころ、発生した Anti-stokes 光子と Stokes 光子との間で、強度相関関数についてのコーシーシュ ワルツの不等式が大きく破れていることが確認された。このことは、Anti-stokes 側の光子検出に よって条件付けを行えば、原子の自然幅と同程度の単一光子を Stokes 側で発生させることがで きることを意味している。このようにして発生した単一光子が、実は原子集団との間に軌道角運動 量のエンタングルメントをもつことを、我々は世界で初めて確認することに成功した。図5は dislocation をもつホログラムとシングルモードファイバーとの組み合わせを利用して、軌道角運動 量に関する量子トモグラフィーを行った結果である。量子トモグラフィーによって再構成された密度 行列要素から、エンタングルメントの指標である Entanglement of formation を評価したところ、最 大で 0.68 という値を得た。この値は、系が明らかに軌道角運動量に関するエンタングルド状態に あることを意味している。この研究によって、多次元のエンタングルメントを原子集団と単一の光 子との間で共有できる可能性がでてきた。またこの成果は、量子情報処理だけでなく、イラスト状 態の生成といった物性研究的重要性ももっており、今後大きく展開する可能性が高い。



図4 原子集団を用いた単一光子状態の生成



図5 16基底による量子トモグラフィー

5. 自己評価:

本研究の最終ゴールは、光の量子情報を原子集団のスピン情報として保存し、しかるのち再生 することにあった。3年間の研究期間の間に、保存再生の鍵となる電磁誘起透明化現象を真空ス クイーズド状態に対して確認したことは大きな成果だといえる。また、得られた真空スクイーズド状 熊をパルス化する技術の開発も非常にスピーディーに行ったと自負している。ただし、研究を進め るにつれ、真空スクイーズド状態が本質的に2モードであるのに対して、通常の EIT による保存の 対象は単一モードであることなど、予想外に難しい問題が次々とあらわれた。ポスドクや学生諸子 の斬新なアイデアや不断の努力に支えられて、問題をひとつひとつ解決し、現時点では、最終ゴ ールに到達する道がありありとみえるに至っている。すなわち上記した問題の全てを理論的には 解決し、かつ実験的にも解決できる見通しがたっている。細かい成果を出すために途中で妙に路 線をかえたりすることなく、ただひたすらに大きな最終目的にむかって研究室が一丸となって努力 をしてきたことは、我々の誇りとするところである。この3年間、後悔のない研究ができたことは間 違いない。単一光子状態の保存再生については、諸外国の実験グループにより先に実現された のは事実である。この点、大いに反省すべき点があるかと思う。が、それでもパラメトリック蛍光の 周波数狭窄化実験を通して、量子通信への現実的な応用という観点にたったときに、次に何をな すべきかの指針が得られたことは重要だと感じている。現時点では、世界の全グループが原子と 相互作用させるためには光の帯域を狭めなければならないという観点で研究を行っている。しか しこの観点にたつと、通信の bit レートが現実的なレベルまで上がらないことは間違いない。現在 我々は、原子系の自然幅によって単純に光の帯域が制限されない新しい保存再生の研究に着手 しており、この研究が成功すれば、大きな展開がおとずれることは間違いないと考えている。また、 原子集団と単一光子状態との間の軌道角運動量のエンタングルメントに関しては、非常に大きな

成果であると自負している。

6 研究総括の見解:

情報の伝達に適した光と、情報の処理に適した原子の間で、量子情報を自由にやりとりする技術の構築を目ざした。それによって、相補的な二つの系がもつ短所を抹消し、長所のみを活用することをねらった。

上記の目的の実現に向けて、第一歩として光の真空スクイーズド状態を原子集団へ転写、保存、 そして再生することを目指した。MgO:LiNbO3 導波路を用いて<sup>87</sup>RbD1線(795 nm)の真空スクイー ズド光を生成し、それをコヒーレント状態のコントロール光照射下のRbガスを封入したガラスセル に入射し、真空スクイーズド光に対する電磁誘起透明化現象を確認することに成功した。 MgO:LiNbO3導波路を用いて得ることの出来るスクイージングレベルが-1dBと比較的小さいため、 今のところRbガスに真空スクイーズド光の情報を書き込み、再生するには至っていない。しかし、 氏は最近になってPPKTP結晶を用いたOPOによって、-2dBのスクイージング(795nmにおける世 界最高データ)を得ることに成功しており、実験の成功は近いと思われる。更に、レーザー冷却に よって得られる冷却Rb原子集団を用いた単一光子状態の生成と、この原子集団と単一光子状態 間における軌道角運動量のエンタングルメントにも成功している。

この様に、原子と光の長所を活かした情報処理と伝送に向けての要素技術を着実に積み重ね ており、この分野への貢献は極めて大きい。

### 7 主な論文等:

# 学術論文(2件)

- K. Akiba, D. Akamatsu, and <u>M. Kozuma</u>, "Frequency-filtered parametric fluorescence interacting with an atomic ensemble", **Optics Communications** (25 October 2005 よりweb 上にて公開, 紙面による出版近日中).
- (2) D. Akamatsu, K. Akiba, and <u>M. Kozuma</u>, "Electromagnetically induced transparency with squeezed vacuum", **Phys. Rev. Lett. 92**, 203602(2004).

## 招待講演(3件)

- <u>M.Kozuma</u>, D. Akamatsu, K. Akiba, T. Tanimura, Y. Yokoi, "Quantum Information Processing and Quantum Memory: Exerimental Approach from Atomic Physics", International Quantum Electronics Conference 2005 (Nippon Toshi Center, Japan), 11–15 Julay 2005.
- (2) <u>M. Kozuma</u>, "Communication of quantum information between light and atoms", ESF-JSPS Frontier Science Conference Series for Young Researchers, Quantum Information and Quantum Physics (Shonan Village Center, Japan), 12–18 March 2005.
- (3) <u>M. Kozuma</u>, "Ultra-slow propagation of squeezed vacuum by using electro-magnetically induced transparency", Japan German Colloquium 2004 on Quantum Optics (Wildbad Kreuth, Germany), 9-12 February 2004.

### 一般国内発表(15件)

(1) 赤松大輔、横井芳彦、谷村崇仁、秋葉圭一郎、古沢明、上妻幹旺:周波数縮退真空スクイー ズド状態による電磁誘起透明化の観察;日本物理学会 2005 年秋季大会(同志社大学、2005 年 9 月 19 日-22 日)。

(2) 井上遼太郎、金井紀文、秋葉圭一郎、小芦雅斗、上妻幹旺:対称集団励起とスピン自由度 とを利用した量子テレポーテーションの提案;日本物理学会 2005 年秋季大会(同志社大学、2005 年 9 月 19 日-22 日)。

- (3)谷村崇仁、赤松大輔、上妻幹男;LBO-ダブラーおよび PPLN を組み合わせたスクイージング・レベルの改善;日本物理学会2004年秋季大会、(2004年9月14日)。
  (4)秋葉圭一郎、赤松大輔、上妻幹男;原子アンサンブルを用いた条件付き単一光子の遅延の実現、日本物理学会2004年秋季大会、(2004年9月14日)。
  (5)金井紀文、高橋純一、西周慶久、上妻幹男;Long MOT の生成とその評価;日本物理学会第59回年次大会、(2004年3月27日)。 他10件

受賞(1件)

東工大挑戦的研究賞 平成17年1月:

"真空スクイーズド状態の原子アンサンブルへの転写と再生"

研究課題別評価

1 研究課題名: 小型超高精度レーザー原子時計の実現

2 研究者氏名: 杉山 和彦

研究員:御園 雅俊 (研究期間 H.15.4~H.16.3) 研究員:Sergey N. Slyusarev (研究期間 H16.5~H.17.10)

3 研究のねらい:

モード同期レーザーは相対位相が決まった多数のモードで同時発振していて、時間軸上では 一定の時間間隔の光パルス列を発生し、超短パルスレーザーとして広く利用されてきた。一方、 周波数軸上でモード同期レーザーを見た姿は、パルス繰り返し周波数f<sub>ep</sub>だけ正確に周波数の異 なった多数のレーザー光の集合体、いわゆる光周波数コム(comb = 櫛)となっている。モードの 周波数間隔はスペクトル内どこでも 10<sup>-18</sup>以下で一致していることが実測されていて、光周波数の 優れたマーカーとなる。モード同期レーザーによる光周波数計測技術は、1999 年にドイツ・マック スプランク量子工学研究所のグループによってその有効性が実証されて以来急速に進歩し、現 在では装置として市販されるまでになった。2005 年にノーベル物理学賞を受賞した 2 人の研究者 の主たる受賞理由にもなっている。

本研究の研究者はまだ初期の時代からこの技術の研究に取り組み、2001年には我国では初めて、世界でも4グループ目に光周波数計測に成功した。本研究ではこの技術をさらに進めて、 原子等の共鳴周波数にその発振周波数を安定化したレーザーの周波数を、光周波数コムを使っ て正確に分周してマイクロ波周波数標準とする、新しい方式の原子時計を開発する。

この原子時計では基準周波数が光領域になるので、マイクロ波領域の原子の共鳴を基準とす る現在の原子時計よりも周波数安定度が大きく改善される。(同じ大きさの周波数変動ならば、マ イクロ波と光の周波数比だけ、相対的な周波数安定度が改善される。)また、分周の出力となる モード同期レーザーのfepは、その位相雑音が通常の発振器よりも小さい。したがって、安定化レ ーザーへ光分周器をロックする制御帯域よりも速い周波数領域まで含めて、どの周波数領域で評 価しても現在の原子時計の安定度を上回ることができる。基準光周波数は、トラップした単ーイオ ンの共鳴で与えることとした。単ーイオンは一度生成すると極めて長時間(おそらく何ヶ月でも)保 持することが可能なため、原子時計という装置を目標とする本研究には適している。

本研究では必要となるレーザーを全て半導体レーザーとすることで、低消費電力で可搬なシス テムの開発を最終目標とした。現在の周波数標準は、現実には世界中にある 200 台あまりの商 用セシウム原子時計の重み付平均で構成された時系で実現されている。GPS による測地精度も、 衛星に搭載されている原子時計、その多くは商用セシウム時計、により確保されている。レーザー のみを用いた商用の小型原子時計が実現されれば、時系や測地をはじめとして精密計測技術を 高精度化することが可能になる。

4 研究成果:

本研究では(1)1オクターブ光周波数コムを用いた光分周器、(2)基準光周波数、(3)半導体レ ーザーによる光周波数コム、を実現させることを目標とした。(1)ではモード同期チタニウムサファ イア(TiS)レーザーの光パスルをフォトニック結晶ファイバーに導入して確実に1オクターブ光周波 数コムを発生させ、光分周器のプロトタイプを位相同期で実現させることに成功した。(2)では市 販の半導体レーザーを低熱膨張率ガラス製の光共振器の共鳴に高速にロックし線幅を狭窄化し た。長時間の周波数安定化と不確かさの低減をトラップした単ーイッテルビウムイオンの吸収線を 用いて行うこととし、レーザー冷却光源の全半導体レーザー化を進め、イオントラップの動作を確 認した。(3)では DC 電流を流すだけでパルス光を発する自励発振半導体レーザーのモード同期 を実現した。注入同期による各モードの線幅狭窄化を行うとその影響で全体のスペクトル幅が狭く なってしまうものの、CW レーザーとのビート信号が高い SN 比で得られ、光周波数コムとして充分 応用可能なものができた。自励発振半導体レーザーは DVD 読み出し用に開発された安価なもの で、これで光周波数コムが実現できれば非常に面白い。各部分の詳細を以下に示す。



図2 光分周器の全景

(1) 1オクターブ光周波数コムを用いた光分周器

図1 光分周器のブロックダイアグラム

1オクターブ光周波数コムの各モードの周波数は、 $f(n) = n f_{rep} + f_{CEO}$ と表される。ここで、nはモード次数、 $f_{rep}$ はパルス繰り返し周波数、また、 $f_{CEO}$ は搬送波-包絡線オフセット周波数とよばれる。 CWレーザーとコムとのビート周波数を $f_{beat}$ とすると、レーザー周波数 $f_t$ は $f_t = n f_{rep} + f_{CEO} + f_{beat}$ と表

せる。ここで、 $f_{CEO} \geq f_{beat} \delta$ 、それぞれ $f_{rep}/m$ 、m、 $= f_{rep}/m$  (m. 整数)にロックしたとすると、 $f_{t} = n f_{rep}$ 、すなわち、レーザー周波数をn分周した値を $f_{rep}$ から得ることができる。

開発した光分周器のブロックダイアグラムを図1に、装置 全体の写真を図2に示す。1オクターブ光周波数コムの出 力を低周波数側と高周波数側に分け、低周波数側の第2 高調波をとり基本波の高周波数側と重ねてfceoのビート信 号を検出する(自己参照法)。コムの一部を分けて、基準と なる周波数安定化レーザーとのビートを検出する。検出し たfceoとfbeatをfrepの整数分の1に位相同期させ、1クターブ 光周波数コムを光分周器として動作させる。

モード同期TiSレーザーはプリズム対で分散を補償したもっとも伝統的なものを自作した。防音や結晶の冷却など改良を進め、出力400 mW、スペクトル幅50nmと、モード同期動作の安定性を含めて市販のものと遜色のないものが得られた。フォトニック結晶ファイバーは試行錯誤の結果、コア径2.2µm、及び、長さ16cmと決定した。電圧制御発振器(VCO)の出力を4逓倍してfeeに位相同期させ、fee/4を準

備し、 $f_{CEO} \geq f_{beat}$ の位相同期に用いた。光 周波数コムの $f_{ep}$ の方がスペクトル純度 が高いので、位相同期によってVCOの 線幅が狭窄化され、制御時のVCOのス ペクトルが $f_{ep}$ と等しいことも確認された。 自己参照法により検出した $f_{CEO}$ のビート 信号を、音響光学変調器でポンプ光の パワーを制御して位相同期を行った。制 御帯域幅 400 kHzが得られ、これは論文 で公表されている諸外国の例よりも 1 桁 広い。また、位相同期はサイクルスリッ プなく強固にかかることを確認した。



図 3 安定化レーザーへの光 周波数⊐ムの位相同期。 (a) 誤差信号、(b) ビート信号





周波数安定化レーザーへの光周波数コムのモードの位相同期は、応答速度は速いが伸びの 小さいピエゾ素子と、応答速度は遅いが大きく伸びるものを併用してレーザーの共振器長を制御 し実現した。2 種類用いた理由は、長時間の変動を補償し、かつ、制御帯域幅をできるだけ広くす るためである。この制御ループは光分周器の性能に直結するため、まず VCO をビート信号にロッ クする、いわゆるトラッキング発振器でビート信号の SN 比を改善した。また、トラッキング発振器 の出力周波数を32 分周して原周波数に換算して±16πまでロックできるようにした。図3 に実験結 果を示す。誤差信号は充分±π/2 以内に収まっている。また、ビート信号の中央に観測された10 dB ほどの鋭いスパイクは、位相同期が達成されてパワーが集中したことを示す。

最終的にf<sub>beat</sub>とf<sub>CEO</sub>をf<sub>rep</sub>/4 に位相同期し光分周を達成した場合に、f<sub>rep</sub> を周波数カウンタで測定 した結果を図 4 に示す。10 分程度の連続動作に成功した。観測された周波数変動は、周波数安 定化レーザーがロックされている共振器の温度変動によるものと推定する。

#### (2) 基準光周波数

特別に無反射コーティングを施した半導体レー ザーを利用することなく、3 段階の線幅狭窄化を 行うことによって、キャリアへのパワー集中度の 高い狭線幅レーザーを実現した。チップ単体では 数 10 MHz に広がっている発振線幅を、まず、回 折光子による光帰還により1 MHz 程度まで、続い て低フィネス共振器へ高速制御し 10 kHz まで狭 窄化した。光帰還後の線幅 1MHz よりも充分広い 2MHz の制御帯域を実現できたため、キャリアへ の高いパワー集中度 40dBc が得られた。そして、 低熱膨張率ガラス ULE で製作された高フィネス共 振器の共鳴へ安定化し、最終的な線幅と周波数 安定度を得た。図5に高フィネス光共振器へ安定 化した場合の誤差信号のスペクトルを示す。レー ザー外部に置いた音響光学変調器を周波数シフ タとして用い、制御帯域幅 170kHz を得た。

不確かさの小さな基準周波数を与える単一イ オンは、一価のイッテルビウムイオン(Yb<sup>+</sup>)を用 いることとした。磁場による周波数シフトが小さい 奇数同位体 171 の核スピンが 1/2 と準位構造が 比較的単純で、かつ全ての光源を半導体レーザ ーで実現できる。緩衝気体を導入してYb<sup>+</sup>のトラッ

プを確認した。レーザー冷却光源の半導体レー ザー化のために、2 台の半導体レーザーの和周 波混合を両波長ともに共鳴する光共振器内で行 う装置で 60µWの出力を、また、紫外線半導体レ ーザーの単一周波数発振を得た。その他、共鳴 イオン化によるイオン生成、1mmサイズのトラップ の試作を行い、レーザー冷却実験を進めた。

## (3) 半導体レーザーによる光周波数コム

モード同期半導体レーザーとしては、光通信への応用を目指した波長 1.5 µm帯のものが開発されている。これはモード同期させるための構造を 微細加工で作りこんだ高価なもので、また、f<sub>ep</sub>が



図 5 高フィネス光共振器へのロック時の 誤差信号。赤:AOM 制御あり、青:同なし



図 6 外部共振器型モード同期半導体レ ーザーの共振器長 vs パルス周期特性。 mは外部共振器内のパルス数。 (a) AR コートなし、(b) AR コートあり

数 10 GHzで高価なマイクロ波の部品が必要となる。本研究ではDVD読み出し用に開発された安 価な自励発振半導体レーザーの利用を追及した。

外部鏡による光帰還を行うことで、自励発振半導体レーザーのモード同期を試みた。図 6(a)に 結果を示したように、注入電流が一定の条件では外部共振器長を長くするにしたがってパルス繰 り返し周期 T<sub>rep</sub>は増加し、やがて飽和した。さらに外部共振器長を長くすると共振器内に存在する パルス数が増加し、T<sub>rep</sub>の増加と飽和が繰り返し観測された。飽和した値はチップ単体での T<sub>rep</sub>に 等しい。したがって、チップ単体の T<sub>rep</sub>よりも速く外部鏡から光パルスを帰還させることにより、外 部共振器で T<sub>ren</sub>を制御できることが分かった。

外部鏡によるモード同期はある程度達成されたが、CWレーザーとのビートは全く観測できなかった。特性を改善するために、半導体チップの出端面に無反射コーティングを施した。無反射コーティングは研究者が所属する北野研究室で施された。図 6(b)に示すように、外部共振器長による *T<sub>rep</sub>の制御性が大きく改善されている。また、f<sub>rep</sub>のスペクトル幅は無反射コーティングなしの場合は 10 kHz 程度であったが、無反射コーティングによって 100 Hz まで狭くなった。1 パルスあたりのエネルギーが、チップ単体で動作させた場合と同程度になる場合に性能がよく、内部構造の少ない 10psの時間波形や各モードの線幅が最も狭くなる条件* 

を見出した。しかし、この条件下でも、CWレーザーとのビート信号は非常に限られた周波数範囲で 10 dB 程度のSN比でしか観測できなかった。

ビート信号を改善するために、外部から線幅の狭いCWレ ーザー光を注入し、モード線幅の狭窄化を試みた。これによ り全スペクトル幅が1.5 nmから0.2 nmへ減少してしまったが、 0.2 nmの範囲内であればどこでもSN比30 dBのビート信号 が得られるようになった。得られたビート信号を図7に示す。 注入同期はもとのスペクトル幅1.5 nm内のどこでもかかる ことが分かった。偏光を利用する方法でモード同期半導体 レーザーの外部共振器モードと注入光の周波数差を検出 できることを見出し、この信号をフィードバック制御に用いて 注入同期を長時間保つことに成功した。



図 7 注入同期された外部共 振器型モード同期半導体レー ザーと CW レーザーとのビート 信号(矢印)

5 自己評価:

主たる具体的成果は、光分周器のプロトタイプをレーザー光に位相同期させた形で完成させる ことができたこと、安価な自励発振半導体レーザーで光周波数コムを実現できる可能性を見出し たこと、である。研究開始当初はまだ実現されていなかった位相同期器型の光分周器はアメリカ の標準研究所 NIST に先を越された。しかし、特別なモード同期レーザーではなく、自作のレーザ ーでも位相同期で光分周器が実現できることを示せたことは、本研究の根幹となる原理を確認で きたほかに、広く使える技術であることも証明されたと思う。(例えば、狭い線幅のレーザー光を広 い波長範囲へ移す、波長の離れたレーザーを位相同期させる)。また、本研究で実現した自励発 振半導体レーザーのモード同期は、世の中でもっとも安価なモード同期レーザーである。今後ス ペクトル幅を広げることができれば、時間軸を使う計測への応用も含めて非常に面白く、楽しみな 研究の芽ができた。

商用の原子時計を全レーザーで置き換える、という最終目標に照らし合わせて考えると、イオン トラップの部分の進捗が悪かったこともあり、本研究では光分周という根幹となる原理を確認し、 光分周を半導体レーザーで実現するための基礎となるレーザーを見出したところにとどまった。公 募時に提案した小型の全レーザーによる原子時計は、光周波数コムの応用として、基礎物理学を 除いた実用面を考えたときには、今なおもっともインパクトがあるものと確信している。最終目標に 向けた基礎を本研究期間内で固めることができたので、今後研究を発展させて当初目標を実現さ せたい。 6 研究総括の見解:

GPS による測地精度は、人工衛星に搭載されているセシウム時計により確保されている。マイク ロ波領域を基準とするこの原子時計に代えて、より高性能化が見込める光領域を基準とし、さら に、必要となるレーザーを全て半導体レーザーとして、低消費電力で可搬なシステムを開発するこ とを目標とした。そのための第一歩として、原子(イオン)の共鳴周波数にその発振周波数を安定 化したレーザーの周波数を、光周波数コムを使って正確に分周してマイクロ波周波数標準とする 新しい方式の原子時計を提案、開発した。

そのプロトタイプとして、モード同期チタニウムサファイヤ(TiS)レーザーの光パルスをフォトニック結晶ファイバーに導入して、1オクターブ光周波数コムを発生させ、光分周器を実現させた。次に市販の半導体レーザーを高速ロックして線幅を狭窄化した基準周波数レーザーを構築し、安定な単ーイッテルビウムイオンを供給するトラップの動作を確認した。更に、DC電流を流すだけでパルス光を発する自励発振半導体レーザーのモード同期を実現し、光周波数コムとして充分応用可能であることを示した。

これら3つの要素技術を開発したことは高く評価出来る。更にこれらを統合して、所期の新しい 原理に基づく原子時計の実現が待たれる。

7 主な論文等:

論文(2件予定)

- 1) Y. Iwaki, M. Nakahara, O. Kazarsky, M. Kitano, and K. Sugiyama, "Mode-locking of a self-pulsation laser diode by external cavity configuration and its injection locking"(投稿予定)
- 2) K. Sugiyama, S.N. Slyusarev, M. Misono, R. Ikuta, and M. Kitano, "Frequency control of a mode-locked titanium-sapphire laser for optical frequency divider" (投稿予定)

解説等(3件)

- 1) 杉山, "モード同期レーザーによる光周波数計測", 光学, Vol. 31, No. 12, pp.871-876 (2002).
- 2) 杉山, "マイクロ波と光周波数を結ぶ新しい周波数チェーン -モード同期レーザーによる光 周波数計測技術ー",日本物理学会誌, Vol. 58, No. 3, pp.175-181 (2003).
- 3) 杉山, "レーザーハンドブック(第2版) 19・3 節 光周波数標準", レーザー学会編, オーム社, 2005.

特許(出願2件)

- 1) 杉山, 中原, 北野, 岩城, "モード同期半導体レーザ", 特願 2004-222501 (出願日 2004.7.29)
- 2) 杉山, 岩城, 北野, "モード同期半導体レーザ装置", 特願 2005-031159 (出願日 2005.2.7)

受賞(1件)

平成15年度文部科学大臣賞 第28回研究功績者 "超短パルスレーザによる光周波数計測技術 の研究"

一般国内発表(14件)

研究課題別評価

1 研究課題名:有機-無機ハイブリッド低融点ガラスを用いたフォトニクス材料の創製

2 研究者氏名: 高橋 雅英

研究員:徳田 陽明(研究期間 平成15年4月1日~平成15年9月30日) 研究員:SHAO Ke (研究期間 平成15年10月21日~平成16年2月6日) 研究員:KANG Eun-Seok(研究期間 平成16年4月15日~平成18年3月31日) 研究員:MENAA Bouzid (研究期間 平成17年4月1日~平成18年3月31日)

3 研究の狙い:

研究の背景

低融点ガラスとはガラス転移温度が室温から数百℃程度のガラス材料の総称である。低融点ガラ ス材料は、人間生活のあらゆる分野で重要な役割を果たしている。たとえば、IC などの電子デバイス の絶縁保護や接着などに広く用いられている。このように低融点ガラス材料は現代社会生活を維持す る上で、最も重要な基幹材料の一つである。

近年の情報通信・光情報処理分野においても低融点ガラスは重要な役割が期待されている。光ファ イバ網の整備拡張に伴い、情報処理は電気信号処理から光信号処理へと変革しつつある。しかしな がら、光情報処理の重要な部分は依然として電気信号処理が行われている。いくつかの有機材料は 非常に大きな光機能性を示し、光波処理に用いることが期待されているが、化学的耐久性に乏しく実 用十分な有機材料は報告されていない。有機物の分解温度より低温における作業が可能な低融点ガ ラスは、機能性有機分子のホスト材料として用いることが可能である。そこで、低融点ガラスに機能性 有機分子を分散した材料が、光波処理デバイス用材料の有力候補の一つとして期待される。ガラス材 料の化学的耐久性と有機材料の大きな性能指数を両有する材料の実現が期待されるためである。低 融点ガラスによるデバイス創製は実用上重要であるだけではなく、従来の高温で溶融を行うガラスに 比べてその成形加工に要するエネルギーひいてはコストを抑えられるため、省エネに対する昨今の社 会的要請とも合致するものである。しかしながら、現在実用化されているほとんどすべての低融点ガラ スは鉛(あるいはフッ素)を主成分として含有しており、環境調和を求める現代社会の風潮とは相容れ ないものとなっている。人間住環境を次世代に残すという観点から、工業重要な低融点ガラス材料に おける脱鉛化も山積する環境問題の一つであるが、実用上十分な特性を備える無鉛低融点ガラス材 料は未だ開発されていない。

研究目的

有機—無機ハイブリッド材料は、無機物の高い信頼性と有機物の機能性を両有する材料として期待 されている。しかしながら、実際に実用化されているハイブリッド材料はシリコーン類に代表されるオル ガノシロキサン系にほぼ限定され、その熱的・光学的挙動は非晶質高分子材料の範疇にある。真に、 有用な有機—無機ハイブリッド材料の創製は、高度情報化社会の実現に大きく寄与すると考えられる。 そこで本研究では、フォトニクスへの応用を意識した新規有機—無機ハイブリッド材料の創製とその応 用開拓を目的とする。熱軟化性を制御したハイブリッド材料は、低融点ガラス代替物質の有力な候補 材料の一つとなりうると考えられる。よって、材料合成手法も含めて光透過性、熱的特性の優れたハイ ブリッド材料群の創出を行う。さらに、それらを用いたマイクロ構造形成、素子化技術の構築、および機 能性評価を行い、性能指数の高い有機—無機ハイブリッド材料系の確率を目指す。具体的な研究項 目を以下に示す。

(1)無溶媒プロセスによるハイブリッド材料の直接合成

(2)熱軟化性ハイブリッド材料の創製

(3) 光機能性素子化を目指したマイクロ~サブマイクロ構造形成技術構築

(4)高性能指数光機能性素子の作製

以上の研究を通して、有機―無機ハイブリッド材料を用いたフォトニクス材料の基礎科学の構築を行 いたい。得られた成果は、高機能性光デバイスへ応用できるだけではなく、低融点ガラス代替材料や 熱軟化性透明材料の実現に貢献することを期待している。

4 研究成果:

(1)無溶媒プロセスによる有機―無機ハイブリッド材料合成とその応用

有機一無機ハイブリッド材料は一般にゾルゲル法をもちいて合成されることが多い。ゾルゲル法で は、薄膜形成は比較的簡便に行うことが可能であり、いくつかの材料が実用化されている。しかしなが ら、ゾルーゲル転移における大きな体収縮によるクラックを生じたり、寸法精度が悪くなるという問題に より、バルク材料を精度良く作製することは一般に困難である。さらに、原料として用いるアルコキシド や金属塩化物、金属錯体などの加水分解と重縮合過程が同時に進行するため、プロセス制御が難し いという問題があり、生成物の構造や物性の再現性が低く実用化の障害となっている。そこで、我々 は、原料分子の直接混合による無溶媒合成法に着目した。無溶媒法では原料分子の直接混合・反応 により生成物を得る事から、高反応収率で生成物を得ることが可能となる。また、反応系と生成系の体 積変化が小さいことから、大きなバルク体の合成も可能となる。本項では、無水酸塩基反応や nonhydrolytic 経路を利用した有機一無機ハイブリッド材料合成手法開発とその応用について報告す る。

# (1)-1 無水酸塩基反応を用いた有機---無機ハイブリッド材料合成とその応用

原料物質の間の酸性度(あるいは塩基性度)の違いをうまく利用することにより、酸化物による -(M-O)n-鎖を自発反応的に形成することが可能である。例えば、適当な組み合わせで金属水酸化物と 金属塩化物を混合すると、

$$M-OH + M'-CI \rightarrow M-O-M' + HCI^{\uparrow}$$
(1)

の反応により、M-O-M'鎖が形成される。この反応は生成物である塩化水素が気体として系外に放出 されるため、自発的に右進行し順次 M-O-M'鎖が成長する。無水酸塩基反応を用いると、M-O-M'鎖 形成反応は、上記の縮合反応のみであること、加えて反応性は両出発化合物の酸性度差に依存する ことから、重合度などの構造パラメータを精密に制御できることが期待できる。

本研究では、酸塩基対として主に、オルトリン酸、修飾亜リン酸とオルガノ塩化シランの組み合わせ



を用いた。図 1 に無水酸塩基反応によるハイブリッド材料合成スキームを示す様に、非常に簡便に材 料合成が出来ることが利点である。NMR、非経験分子軌道計算を用いた反応性解析から、オルトリン 酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)とオルガノ塩化シラン(R<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>)の反応が、リン酸の自己プロトリシスにより形成したリン酸 アニオンのオルガノクロロシランに対する求核攻撃によるS<sub>N</sub>2 型の付加反応であることを見いだした。

 $\begin{array}{c} H_{3}PO_{4} \leftrightarrows H_{4}PO_{4}^{+} + H_{2}PO_{3}^{-} \quad (autoprotolysis) \\ R_{2}SiCl_{2} + H_{2}PO_{3}^{-} \rightarrow H_{2}O_{3}P-O-SiR_{2}Cl + Cl^{-} \\ Cl^{-} + H_{4}PO_{4}^{+} \rightarrow H_{3}PO_{4} + HCl \\ \hline (a) \qquad Q^{3}(P) \land \qquad 31P \end{array} \tag{2}$ 



図3 フェニルケイリン酸(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>-PhSiCl<sub>3</sub>から合成)の<sup>31</sup>Pおよび<sup>29</sup>Si MAS NMRスペクトル (▼はスピニングサイドバンド)

(2)~(4)の繰り返しにより順次ケイリン酸鎖が形成する。ケイ酸とリン酸構造が完全に交互に並んだ 交互共重合体構造という特徴的な分子構造をしている事をNMRにより確認している。また、オルガノク ロロシラン上の有機官能基のinductive効果を利用することにより、上記反応性制御が可能であり、架 橋度を図2に示す4種の構造で任意に制御できることを見いだした。図3は完全に反応が進行し図2 中のQ<sup>3</sup>となるように有機官能基を設計して得られたハイブリッド材料であるフェニルケイリン酸のNMR スペクトルである。ネットワーク構成成分である、リンおよびケイ素ともに予想される最大架橋構造にあ り、縮合反応が完全に進行している。この様な分子構造設計をうまく用いることにより、得られた材料 の熱軟化挙動も制御可能であり、ガラス転移温度が室温から100°Cの範囲で制御可能である事を見 いだした。また、図2中のQ<sup>2</sup>構造のケイリン酸鎖をスズのようなカチオンで架橋することにより、従来 の無機ガラス型の低融点ガラスと同等の熱軟化挙動を示す有機—無機ハイブリッド材料を合成した。 無水酸塩基反応法はハイブリッド材料合成には限定されない。従来溶融法では1000°C以上の溶融処 理が必要であった金属リン酸塩ガラスを500°C以下で合成することも可能である。

無水酸塩基反応を用いた材料合成の研究成果を以下に列挙する。

- ・リン酸アニオンの求核的付加反応(S<sub>N</sub>2)によりケイリン酸鎖を形成
- ケイ酸とリン酸構造が交互に並んだ交互共重合体構造であるケイリン酸鎖を合成
- 有機官能基の電子吸引性を適当に設計することにより架橋度を制御
- 反応系の pH により架橋度を制御
- ・ 熱軟化性有機修飾ケイリン酸材料を合成 (Tg:室温~100℃)
- ・ 無水酸塩基反応を用いて金属リン酸塩ガラス(酸化物)ガラスの 500 度以下での低温合成に成功



図 4 金微粒子-ローダミン6G 共含有ケイリン酸ハイブリッド材料の蛍光-励起二 次元プロット。(a)無ドープ、(b)ローダミン6G ドープ、(c)金微粒子-ローダミン 6G 共ドープ 630 亜リン酸とオルガノクロロシランから無水酸塩基反応により得られたケイリン酸材料は、主鎖中に分極 性の亜リン酸ユニットを有するために、希土類金属イオンなどの溶解性が高い、合成プロセスに高温 過程が無く、軟化温度も 100°C程度であり、主鎖中に有機基を含むことから機能性有機分子の含有性 も高い。これらの特徴に加えて、系の酸性度を適度に制御することにより含有する遷移金属・希土類 金属イオンの電価を任意に制御可能である。Euを含有するケイリン酸材料を250°Cに加熱する事によ りすべての Eu イオンを三価から二価に還元することが可能出り、250°C以下の温度で任意に電価を 制御することが出来る。さらに、塩化金を含有させ 250°C程度の加熱することにより、金属ナノ微粒子 を析出することも可能である。これらの機能中心を同時に含有させることによる機能中心のハイブリッ ド化による高機能化ができる。金微粒子と有機色素であるローダミン6G を同時に添加することにより、



図5 Nd<sup>3+</sup>含有ケイリン酸材料中に30mWのCWアルゴンレーザの集光照射により形成 したマイクロ構造(左上)ライン(右上)ドット(左下)位相グレーティング(右 下)ボイドアレイ



図 6 ローダミン6G 含有ケイリン酸材料中に形成した位相グレーティング(左)と当該グレーティングに He-Ne レーザを入射したときの回折光(右) グレーティングはリライタブルで熱(あるいは光)により 消去・再書き込みが可能である(10 回以上)

ローダミンからの蛍光が増感されることを報告している。(図 4)また、金微粒子含有ケイリン酸材料に 非線形光学効果の増強作用があることも確認した。 希土類イオンや有機色素を含有するケイリン酸材料はその熱軟化性により、光-熱加工が可能であ る。光-熱吸収体として希土類イオンや有機色素を用いることにより、数十 mW の非常に低エネルギ ーのレーザ光源を用いても光熱誘起による屈折率変化誘起可能であり、数十 µm からサブミクロンサ イズの構造書き込みが可能である。図5には、作製したマイクロ構造の例を示す。図6にはローダミン 6Gを吸収体として用いて干渉露光により形成した屈折率グレーティングの顕微鏡写真である。書き込 み構造は、その後の熱処理あるいは均一レーザ照射で消去可能であり、リライタブルマイクロ構造とし て利用できる。

## (1)-2 nonhydrolytic 過程による低損失シロキサン合成

上述したようにゾルゲル法の一つの問題は加水分解と重縮合が協奏的に進行し、得られる物質の構造制御が困難なことある。そこで、シラノールとシランアルコキシドの脱アルコールによる縮合反応を用いた nonhydrilytic 過程に着目した。オルガノシラノールとオルガノシランアルコキシドを触媒共存下で混合加熱することにより、シロキサン形成を行う事により、高収率で有機修飾シロキサンを得ることが出来る。我々は出発原料にヴィニルトリイソプロペノキシシラン(VTIPS)とジフェニルシランジオール(DPSD)を用いる事により、高収率な縮合反応と残存有機基の有効利用を両立した。反応残基にも不飽和結合が存在し、光重合による利用が可能となる。さらに、副生成物であるアルコールは互換異性反応によりアセトンとなり系外へ排出されるためエステル化反応が抑制されると言う利点がある。



図 7 nonhydrolytic 過程を用いたシロキサン合成スキーム

この反応により得られたシロキサンは残存—OH 基をはとんと含まない。よって、光通信波長域での 伝搬損失は 0.3dB/cm と非常に低い。この値は、ハロゲン化などの処理を行わない材料系では報告さ れている物の中でもっとも低損失である。また、エステル化反応等により系内に残存するイソプロペノ シキ基もイニシエータを用いた光(あるいは熱)重合可能であり、得られた材料は 300°C以上の熱安定 性を示した。図8に光 curing によるソフトリソグラフィーにより作製したチャンネル導波路の写真を示す。 当該導波路の伝搬ロスは、カットバック法により 0.85dB/cm となった。今後、Er 錯体等の添加により光 増幅や導波路レーザへの展開が期待される。



図8 低損失シロキサンにより形成したチャンネル導波路の SEM 写真と伝搬ロス(inset は出射光 の近視野像、シングルモード)

# (2)オルガノシロキサンによる低温溶融性有機一無機ハイブリッド材料

ー部のシロキサン材料は熱軟化性を示すことが知られている。しかしながら、ゾルゲル法など既存 の方法で合成したシロキサン中には、OH 基などの活性種が残存し、長時間の熱処理により最終的に 重合硬化し、軟化特性が失われる。本研究では、ゾルゲル法で作製したシロキサンに適当な後処理を 行うことにより残存活性種が無く、安定した熱軟化性を示すオルガノシロキサンを作製した。

有機官能基としてフェニル基(Ph)を有するオルガノシロキサンは数+℃から数百℃で熱軟化することが知られている。しかしながら、この熱溶融性は熱処理に伴う重合の進行により最終的には消失する。我々は、ゾルゲル法により形成したフェニルシロキサンに適当な後処理行い、残存-OH 基などの重合活性種を含まない材料を作製し、安定した熱軟化性を示す事を見いだした。

## (2)-1 強アルカリニ相溶液処理

ゾルゲル法により得られたフェニルシロキサンをジエチルエーテル(Et<sub>2</sub>O)などの非水系溶媒に溶解 し、0.1NのNaOH水溶液と混合・攪拌することにより、分子量増大を起こさず重合を完結することが可 能であることを見いだした。図9に得られた熱軟化性フェニルシロキサンを200℃で長時間熱処理した 際の軟化温度の変化を示す。Et<sub>2</sub>O-NaOH(aq)処理を行ったフェニルシロキサンは、200℃で200時間



図 9 Et<sub>2</sub>O-NaOH(aq)処理により得られた熱軟化性フェニルシロキサンの熱安定性 (200 時間以上の熱処理(@200°C)を行っても軟化温度は変化しない)

以上熱処理(実際は溶融処理)を行っても、軟化温度が変化しない。実際 1200 時間まで軟化温度が変化しないことを確認している。得られたフェニルシロキサンは、優れた有機分子の分散性を示し、極性分子(ローダミン、アゾ色素など)から非極性分子(フラーレン、フタロシアニンなど)にわたる広範な分子を含有することが可能である。

## (2)-2 急速高温処理(RHT)による軟化温度制御

フェニルシロキサンの軟化温度は分子形状と分子量に大きく依存する。よって、低温溶融性フェニルシロキサンの軟化温度を 400~500°Cの高温で短時間の熱処理を行うことにより制御できることを見いだした。当該温度域はフェニル基の熱分解温度近傍であるが、5 分程度の短時間であればフェニル 基の炭化や酸化は観測されず、シロキサン結合の熱解離・再結合のみを誘起することが出来る。当該 手法を用いることにより、フェニルシロキサンの軟化温度を 80°C~160°Cの間で任意に制御できる事 を見いだした。

上記のような手法により得られたシロキサンは重縮合が完結しており、優れた熱安定性を示すことに 加えて、高い紫外光透過性や非常に低い吸水率を示し、光機能素子の被覆剤としての応用が期待で きる。

## (2)-3 熱軟化性シロキサンの光機能性

熱軟化性フェニルシロキサンは、その特性を活かした光機能性賦与が可能である。

- ・ 非水系溶媒を用いたコーティングと機能性有機分子のポストドーピング
- 熱軟化性シロキサンを非水系の有機溶剤に溶融することにより、粘度を濃度で制御したコーティング溶液を得ることが可能である。この様な手法を用いることにより1~100µmの膜厚の光学薄膜をシングルコーティングで形成可能である。また、機能性有機分子をコーティング液に添加することにより、ポストドーピングが可能となる。本手法を用いることにより、水に弱い有機分子や非極性有機分子などをシロキサン中に高分散で添加する事が可能である。現在までに、フタロシアニン、フラーレン、アントラセンを10<sup>-2</sup>~10<sup>-3</sup>M程度まで単分散で含有することを報告している。
- 熱インプリントによるマイクロ構造形成
   熱軟化性を利用し、簡便に熱インプリントが可能であること、熱軟化性が安定しているため何度で
   も再書き込みできることを報告した。図 10 には、パターンを施したシリカガラスマスターを PDMS
   モールドに転写し、フェニルシロキサン薄膜上に転写した顕微鏡写真を示す。図 10 に示すような簡
   便なプロセスで、350nm 程度(アスペクト比 1:1)の空間分解能でマイクロ~サブマイクロ構造を
   転写可能である。また、PDMS モールドの離形性も良好であった。
- ・ 有機色素添加による高効率発光・非線形光学材料の創製

フェニルシロキサン薄膜に様々な有機色素を添加することにより、高効率光機能性薄膜の作製を 目指している。現在のところ、きわめて大きな性能指数を有する材料は得られていない。有用な有 機分子探索と添加法開発は今後の課題である。



図 10 熱インプリント法(左図)により熱軟化性フェニルシロキサンに形成したサブマイク ロ構造の光学顕微鏡写真(中央図中の数字は凸ラインパターンの線幅、高さは いずれも 350nm)とその AFM 像(右上)および断面形状(右下)

# (3)有機--- 無機ハイブリッドシステムの特長を生かしたマイクロ構造形性

有機一無機ハイブリッド材料の光熱加工、熱インプリント、ソフトリソグラフィーについては、前節で紹介した。ここでは、光重合性有機物共存系における重合誘起相分離(PIPS: Plymerization-Induced Phase Separation)を用いたマイクロ構造形性について報告する。最終生成物は、ポリマー/酸化物あるいは空気/酸化物からなるフォトニック構造である。通常、グレーティングに代表される様なフォトニック構造は、製膜後のフォトリソグラフィー・リフトオフプロセスにより形成されるが、プロセスが煩雑なことに加えて、エッチャントの選択など加工材料を選ぶことが多い。そこで、本研究では有機一無機ハイブリッドシステムの特長を生かした手法により、簡便に大面積フォトニック構造形性技術を確立することを目指した。ゾルゲルコーティング技術にPIPS技術をインテグレートすることにより、フォトニック構造を形成する手法を見いだした。TiO2のコーティング溶液に光重合性モノマーであるアクリルアミド(AM)を添加し、製膜後に光照射によりAMの重合を行う事により、系の混合自由エネルギーが増大し分相を誘起することが出来る。その際に、干渉露光やマスク露光により空間選択的に照射することに



図 11 PIPS によるマイクロ構造形性プロセス(光照射時に干渉露光やマスク露光(条件によっては 均一照射)を行うことによりマイクロ構造を形成できる)

# より、光を構造鋳型としたマイクロ構造が形成できる。

干渉光学系を用いて周期構造を形成した場合、600nm~数十ミクロンピッチのグレーティングが形性 可能であった。また、光照射領域がポリマー相、非照射領域がチタニア層となること。光照射後溶媒蒸 発が誘起され分相コントラスト向上に寄与していることなどが明らかとなった。



図 12 二次元干渉露光により形成した2Dフォトニック構造を有するTiO2 薄膜の光学顕微鏡 像とAFM像

(左図)光照射後に 200℃で焼成し、ポリアクリルアミド相(白色)とTiO2 相(黒色)の2D 周期構造、(中図)上記の膜を 600℃で焼成し、TiO<sub>2</sub>(オレンジ色)と空気からなる2Dフ オトニック構造(挿入図はそのAFMイメージ)



図 13 自己組織的に周期構造を形成する

スリットを介してライン状に光照射を行い一次元空間で分相を誘起、その後の分相ドメインの 成長によりフォトニック構造を形性

図 12 に本手法により得られた2D周期構造の光学顕微鏡像を示す。干渉露光した光の強度パターンを忠実に再現したフォトニック薄膜を得た。200°Cの焼成により溶媒とモノマー成分を除去することにより、ポリアクリルアミド/TiO2周期構造を得ることが出来る。得られた膜をさらに 600°Cで焼成し、有機成分を除去することにより、TiO2のみからなる2Dフォトニック構造を得ることが出来る。

本手法をさらに発展し、均一な照射(非コヒーレント光源[ブラックライト])を照射し、自己組織的にフォ トニック構造を形成する手法も見いだした。図13に自己組織的にフォトニック構造を得る手法の模式図 と得られた膜の光学顕微鏡写真を示す。この手法を用いることにより、ブラックライトのような非コヒー レントな光源を用いてもフォトニック構造を形成できることを見いだした。同一の操作を複数回繰り返し た場合、下層の周期構造に垂直に同じ周期構造が形成する事も見いだした。このため2層目以降はス リットも必要なく、単なる均一照射により2D フォトニック構造が形成される。図 14 にはこの様にして得 られた2D フォトニック構造の光学顕微鏡写真と AFM 像を示す。



図 14 自己組織的周期構造形性を利用し、非コヒーレント光源により形成した2D フォトニック構造の光学顕微鏡像(左下図)とその AFM 像(右下)

本手法は、ゾルゲル法との相性も良く様々な材料系に適用できると期待できる。さらに、コロイド化学との親和性も高いため、今後はフォトニック結晶(オパール)のパターニングなどに利用できると期待される。

5 自己評価:

これまで報告した3年間の研究により、多くに新規材料系を創出したことにより有機 無機ハイブリッド材料をフォトニックデバイスへ応用する基盤化学は整ったと考えている。今回、新たに開発した無溶媒過程によるハイブリッド形性技術は、特にバルク系材料供給に有利である。研究報告で示したように、ハイブリッド材料はマイクロ~サブマイクロ加工技術との相性が非常に良く、材料化学系の大学ラボでそれなりの加工が出来る事は、デバイス性能と材料特性が密接に結びついている光機能性デバイス開発には大きなアドバンテージである。

当初の低温溶融性材料開発からハブリッド材料を軸に新規材料研究が広がりを見せたことは期待 以上の成果が出たと考えている。また、マイクロ構造形性に関しても PIPS を用いた酸化物フォトニック 構造形性技術は、その簡便さと精度の高さからフォトニック結晶などコロイド計との融合によりさらなる 展開が期待できる。

しかしながら当初の研究目標とした、性能指数の大きな材料を用いた能動応答型光導波回路の作 製には至っておらず、実現への方策を再検討する必要がある。作製するデバイスイメージの具体性を 欠いていたことが原因であると考えられるため、本プロジェクトで得られた材料群の特長を生かした方 向性でより具体的なデバイスイメージに向けたさらなる研究が必要である。

グループメンバーとしてほとんどの研究期間において2名のポスドクを共同研究者として迎えること が出来た。日本人1名、外国人3名であった。文化の違いにより学生と外国人研究員の意思疎通がう まくとれないことも時々あったが、研究スキルを持った共同研究者と常に連携できたことは相乗効果を 含めて研究遂行上のメリットは非常に大きかった。反省点としては研究員の自主性とプロジェクトの方 向性の折り合いを、もう少しうまくつけるように工夫すべきだったと思っている。研究プロジェクトを俯瞰 した視点で、研究がより進展するような助言をもっと出来たのではないか思っている。

3年間のさきがけ研究で大きな成果をあげる事が出来た。特に、光機能性デバイスへの発展の期 待できる有機-無機ハイブリッド材料群が構築できたことは、基礎科学だけでなく実用上も非常に重要 である。今後は、本研究をより発展させて制御された材料特性を十分に活かした未達の高性能光導 波回路の実現に努めて行きたい。

## 6 研究総括の見解:

いくつかの有機材料は非常に大きな光機能性を示しながら、化学的耐久性に乏しく、光波処理材料 と期待されながら実用に至っていなかった。高橋氏は有機物の分解温度より低温で作業が可能となる 低融点ガラスをホスト材料とする機能性有機分子系の開発を目ざした。第一に、無溶媒プロセスによ る有機—無機ハイブリッド材料の合成法を用いて、ローダミン 6G含有ケイリン酸材料を作製し、数十 mWの低エネルギーのレーザー光源で、数十μmからサブミクロンサイズの構造を書き込んで見せた。 また光重合性有機物共存系における重合誘起相分離を用いて、二次元干渉露光によってTiO<sub>2</sub>の 2Dフ オトニック構造を作って見せた。更に、この手法を発展させて、非コヒーレント光源を照射して、自己組 織的に規則的にフォトニック構造を作ることにも成功している。

有機―無機ハイブリッド低融点ガラスの開発と光重合などを用いて機能性構造が作製可能であることを示した功績は大きい。更に、実用に耐える製品化が楽しみである。

# 7 主な論文等:

## 論文(24件)

- [1] <u>Takahashi, M</u>, Niida, H, Tokuda, Y, Yoko, T, " Organic-inorganic hybrid phosphite low-melting glasses for photonics application", *J, Non-Cryst. Solids*, 326&327, 524-528 (2003).
- [2] Masai H., <u>Takahashi M.</u>, Tokuda Y., and Yoko T., "Enhancement of polymerization reaction by diethyl ether- aqueous NaOH immiscible two phase liquid treatment of phenyl-modified polysiloxane glass", *J. Ceram. Soc. Jpn*, 113, 259-262 (2005)
- [3] Masai H., <u>Takahashi M.</u>, Tokuda Y., and Yoko T.,Gel-melting method for preparation of organically-modified siloxane low-melting glasses, *J. Mat. Res.* 20[5], 1234-1241 (2005).
- [4] Mizuno M., Kakiuchida H., <u>Takahashi M.</u>, Tokuda Y., and Yoko T., "Organic-onorganic hybrid low-melting glasses doped with optical active centers via non-aqueous acid-base reaction", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 52, 775-780 (2005) (in Japanese)
- [5] Menaa B, Masai H., <u>Takahashi M.</u>, Tokuda Y., and Yoko T., "Network modification and water durability improvement of inorganic-organic hybrid tin-silico-phosphate low-melting glasses by incorporation of polycarboxylic acids", J. Solid State Chem., 176 (2006) 493-500.

他 19 件

## 特許(1件)

発明者:高橋雅英、垣内田洋、国吉稔、徳田陽明、斉藤真規、横尾俊信

- 発明の名称:有機無機ハイブリッドガラス状物質とその加工方法
- 出 願 人:科学技術振興機構、セントラル硝子株式会社
- 出 願 日:平成16年 3月31日

## 受賞(2件)

1. 平成15年	Japan and Australasian Ceramics Society, Joint Ceramics Award
2. 平成17年	日本化学会 BCSJ 賞(The Bulletin of the Chemical Society of Jaoan Award)

招待講演(5件)

- The 4th International Symposium of the Kyoto University COE Project "Elements Science" The 2nd International Symposium of International Research Center for Elements Science (IRCELS) "Elements Selection Rule and Materials Science" 2005 年1月6-7日、京都大学百 周年時計台記念館
- 2. 京都大学化学系 21 世紀 COE 合同シンポジウム~低温合成法による新機能性材料の創製~、 「ゾルーゲル法による光機能性薄膜の創製」 2005 年 9 月 15 日 京都大学百周年時計台記念館
- 3. 日本セラミックス協会秋期シンポジウム「有機-無機ハイブリッドシステムにおける光誘起プロセ スを利用したフォトニック構造形成」2005 年 9 月 29 日 大阪府立大学
- 4. ケイ素化学協会シンポジウム「Ge含有SiO<sub>2</sub>ガラスにおける光誘起屈折率変化」2005 年 10 月 28 日 安芸グランドホテル
- 5. 日本光学会・信越地区講演会、「有機無機ハイブリッドシステムを用いたフォトニクス材料創製」長 岡技術科学大学、2006年1月31日

一般講演(招待講演以外)(44件) 国際会議: 30 件、国内学会: 14 件 研究課題別評価

- 1 研究課題名: 光合成系の人為操作及び光反応制御
- 2 研究者氏名: 橋本 秀樹

研究員: 佐島 徳武(平成 15 年 2 月~平成 17 年 10 月) 研究員: 陳 岐岱(平成 17 年 2 月~平成 18 年 3 月)

3 研究の狙い:

植物の光合成反応は、地球上に降り注ぐ太陽光エネルギーを有効利用している、現存する最 高の光エネルギー変換機構である。光合成反応に寄与する色素タンパク超分子複合体の構造が 原子スケールで明らかにされたこと,および超高速レーザー分光計測技術の進歩により,生命が 38億年の進化の過程において獲得したバイオナノマシンの全容が解明されつつある。人類は光 合成反応そのものを、より有用な形に制御できる段階に突入した。本研究では、光合成系を構築 する機能性色素・タンパク質を人為的に改変し再構築すること. および極超短パルス光の位相制 御(チャープ制御)を行うことにより「生命の青写真(自然の巧妙さ)」を能動的に探索することを目 的とする。

4 研究成果:

4.1 アナログカロテノイドを再構築した人工の光合成光反応中心複合体の単結晶X線構造解析と 光機能性の評価

光合成色素カロテノイドの光励起状態の準位エネルギーは、共役二重結合の数により変化 する。エネルギー伝達や電子伝達などの光機能の詳細を解明するためには、カロテノイドの共役 二重結合数と光機能との関係について系統的に調査することが必要である。このことを実現する ためのもっとも確実な方法は、①天然カロテノイドと同一の炭化水素骨格を有するが、共役二重 結合数が異なる一連のアナログ体を合成し、②生化学的手法を用いることによりアポ蛋白質に再 構築を行い,③光機能の差異について系統的に調査することである。

光合成細菌 Rb. sphaeroides のカロテノイド欠損 突然変異株, R26.1ミュータントから調製した光反応中 心複合体(RC)に有機合成により調製したアナログカ ロテノイドを再構成した、人工の光反応中心複合体を 創成し, 単結晶成長とそれに続く X 線結晶構造解析 を行った。カロテノイド周辺の電子密度分布に焦点を あてた場合(図 1 参照), 人工 RC の場合においても 天然と同様にアナログカロテノイドが 15 シス構造を取 ってRCに結合すること、カロテノイドの有無でアミノ酸 残基(フェニルアラニン M162)の位置がフリップするこ と、及びカロテノイドに存在するメトキシ基とアミノ酸残 基(トリプトファン M75)とが水素結合していることが明 らかになった。カロテノイドを RC に再構築するには, 一定の方向性が存在し, フェニルアラニン



図1 アナログカロテノイドを再構築した人工の 光反応中心の単結晶X線構造解析の結果

M162 は門番としての. トリプトファン M75 は鍵としての役割を果たしていることが明らかになった。 光反応中心複合体に結合したカロテノイドは、過剰な光照射により生成するバクテリオクロロ フィルの三重項励起状態を除去し,光合成系を光破壊から保護する重要な役割を担っている。再 構築したアナログカロテノイドの光機能を評価するために, ナノ秒時間分解吸収分光測定を行っ た。カロテノイドの三重項励起状態に由来する過渡吸収信号が検出できれば、再構築したカロテ ノイドが光保護機能を果たしていることの直接的な証拠となる。得られたスペクトルデータセットに 対して,特異値解析(SVD)を適用することにより,微弱な信号変化を精度良く検出することが可能 となった。従来は共役二重結合数が 10 個以上のカロテノイドが光保護機能を有することが定説と なっていた。これに対して, 今回の実験により共役二重結合数が 9 および 8 のアナログカロテノイ ドを再構築した系でも, カロテノイドの三重項励起状態に帰属できる信号が検出されると言う, 従 来概念を覆す結果が得られた。

4.2 光合成色素蛋白複合体の電場変調吸収分光

光合成色素と周囲のアポ蛋白質との静電的相互作用(タンパク質の運動に起因する動的な 効果)を検出する有効な研究手段として、二位相ロックインアンプを用いた計測方法が有効である ことを提案し、解析方法の構築と、実際に光合成細菌 *Rb. sphaeroides* G1CのLH2アンテナ色素タ ンパク複合体を用いた測定による新解析方法の有効性を検証した。LH2 複合体に結合した B850 バクテリオクロロフィル二量体の吸収バンドに注目し、位相遅れ成分(π/2 成分)の温度依存性、 及び周波数依存性を測定することにより、色素とアポタンパク質との動的な静電相互作用の検出 に成功した。

カロテノイド欠損光合成細菌 *Rb. sphaeroides* R-26.1 から調製した光反応中心複合体(RC)と, 系外から有機合成により調製したアナログカロテノイドを再構築した人工の RC の電場変調吸収 分光測定(室温及び低温)を行い,カロテノイド分子の有無により周囲に存在するバクテリオクロロ フィル分子周辺の静電環境にどのような差異が生じるのかを初めて定量化した。室温(生理温度) で測定した場合,カロテノイド分子から16Å離れて存在するスペシャルペアバクテリオクロロフィル 分子の周辺の静電場に,カロテノイド分子の有無により10%程度もの差異が生じることを明らか にした。

### 4.3 LH1 アンテナ複合体の再構築とその電場変調吸収分光

紅色光合成細菌 Rhodospirillum rubrum から、共役二重結合鎖 n = 13 のカロテノイド (all-*trans*-spirilloxanthin)を単離精製した。単離したカロテノイドを、Triton X-100 ミセル中で、カロ テノイドを除去した B880 色素蛋白複合体の単量体サブユニットと再会合することにより, *Rs*. rubrum LH1 複合体を人為的に再構築した。吸収スペクトル, 蛍光励起スペクトルおよび電場変調 吸収スペクトルを測定することで, 再構成体と天然由来の LH1 複合体についての比較検討を行っ た。LH1 complex 再構成体は、B880 吸収帯が 3 nm 短波長シフトしている点とカロテノイド部分の 振動構造がより明瞭になっている点を除けば、天然体と基本的に同様な吸収スペクトルを与えた。 蛍光励起スペクトルの測定により, カロテノイドからバクテリオクロロフィルへの励起エネルギー移 動効率を決定したところ, 天然 LH1 では 35%であったのに対し, 再構成 LH1 はこれより有意に高い 40%の効率を与えた。電場変調吸収分光測定によって、LH1 複合体中のカロテノイド及びバクテ リオクロロフィル分子の非線形光学パラメータ(光誘起分極率変化Δα・光誘起双極子モーメント変 化Δμ)を決定したところ, バクテリオクロロフィル分子では天然体と再構成体とで同様の値を与え るのに対して, カロテノイド分子では大きな差異が検出された。この結果は再構成 LH1 複合体中 のカロテノイド分子周辺の静電的環境が、天然 LH1 の場合とは明らかに異なっていることを示し ている。電場変調吸収分光法は、再構成体の構造に関して有意な情報を与える分光学的手法で あることが明らかになった。

#### 4.4 光合成色素蛋白複合体の配列制御と2次元結晶化

光合成細菌の光合成系は、二種類のアンテナ色素蛋白複 合体(LH1 及び LH2)と光反応中心(RC)の3つの色素蛋白複合 体が、有機的に結合した超分子配置を形成することにより生理 機能を発現している。紅色光合成細菌 Blc. viridis(色素蛋白複 合体として RC-LH1 コア複合体のみを持つ)に注目し、この光合 成細菌からの RC-LH1 コア複合体の単離精製と、精製したコア 複合体をリン脂質2重層膜(卵黄由来のフォスファチジルコリン) に再構築することに焦点を絞り、研究を展開した。透過型電子 顕微鏡を用いた観測により、人為的に再構築した人工光合成膜 において、LH1 複合体の直径 10 nm に対応する環状の構造体



図2 光合成細菌 Blc. viridis から単 離精製したRC-LH1コア複合体を 脂質二重層膜中で二次元結晶化さ せた人工光合成膜の TEM 像

が細密充填構造(2次元結晶)を取り配列している画像を取得した(図 2 参照)。その画像をフーリ エ変換し回折像を取得することにより,6つの明瞭な回折点を得た。この結果は,人為的に再構 築した人工の光合成膜の中で,RC-LH1 コア複合体が細密充填構造を取ることを示している。

同様の手法を用いて他の光合成細菌(*Rps. acidophila*)から調製した LH2(単結晶X線構造解 析により 1.9 Å 分解能で構造が決定されている)および上述の viridis から調製した RC-LH1 複合 体を同時に任意比率で再構築することにより, ヘテロな人工光合成膜を調製することに成功した。 蛍光スペクトルの測定により, この人為的に再構築した光合成膜内においても, LH2 から LH1 へ のエネルギー移動が起こっていることが明らかになった。本研究成果により, 光合成膜中におけ る各アンテナ複合体間のコヒーレントなエネルギー伝達機構を解明するための, 人工光合成膜試 料の開発が極めて可能であることが示唆された。上述した LH1 複合体の再構成技術と組み合わ せることで, 色素系を改変した人工の光合成色素蛋白複合体間のエネルギー伝達に関する巨視 的コヒーレンスの探索が可能となることが期待される。

4.5 光合成色素カロテノイドおよびアンテナ色素蛋白複合体のサブ20フェムト秒時間分解吸収分 光

カロテノイドのアンテナ色素としての機能発現 に関して、時間分解能 20 フェムト秒を切る超高速レ ーザー分光法を適用することにより、従来から知ら れている一光子許容な<sup>1</sup>B<sub>1</sub><sup>+</sup>状態(S<sub>2</sub>状態)と禁制な 2<sup>1</sup>A.<sup>-</sup>状態(S<sub>1</sub>状態)の2つの一重項励起状態の間に、 別の一重項励起状態(S<sub>x</sub>状態)が存在し, 励起状態 の緩和に関与することを実時間で明らかにした。こ の研究の発展として、一連の共役鎖長を持つβ-カロ テンホモログ体および光合成細菌より単離精製した カロテノイド分子について同様な測定を行い。最短の 共役二重結合数N=5を持つ場合を除き,全ての化合 物において、S。励起状態からS,励起状態への緩和 過程においてS、中間励起状態が存在することを実時 間で観測した。さらに、β-カロテンの場合に観測され たS<sub>x</sub>状態の素性として、二光子励起により生成したコ ヒーレント過渡状態である可能性を示唆する実験お よび解析を行った。

溶液中のフリーなカロテノイド分子および LH2 アンテナ色素蛋白複合体に結合したカロテノイドの サブ 20 フェムト秒時間分解吸収分光測定を行い, Simulated Impulsive Raman 過程により生成するコヒ ーレント振動の観測に初めて成功した。さらに,得ら れた時間領域信号に対して,十分な時間分解能と周 波数分解能を合わせ持つ Wavelet 解析を適用するこ とにより,コヒーレント振動の時間変化(図3参照)を 同定することに成功した。フェムト秒パルスのチャー プを変化させることにより,各コヒーレント振動モード の強度を変化させることができると言う予備的実験 に成功しており,本研究の究極到達目標である,光



図3 M15カロテン分子のコヒーレント振動の時間

変化を示す等高線図



図 4 M15 カロテン分子の4光波(FWM)及び6 光波(SWM)信号

反応制御の実現性が極めて高いことが例示できた。さらに、電子系のコヒーレンスの過渡応答を 調べるために、4光波混合の実験を行った。図 4 に記したとおり、光合成色素カロテノイドは極め て高い光学非線型性を有しており、4光波混合信号と同時に6光波混合の信号も明瞭に観測でき た。さらに、4光波混合信号強度の時間変化(フォトンエコー)を測定したところ、コヒーレント振動 を観測することに成功した。

# 5. 自己評価

本研究プロジェクトは生命科学, 化学, 物理の各分野における最先端の科学・技術を融合し て初めて実践可能となるものである。光合成系の人為操作に関しては, 当初計画を大幅に上回る 有意義な研究成果を排出できたと自負している。困難とされる光合成膜蛋白質の結晶化と構造解 析に加え, 精密有機合成技術を駆使して, 光機能の発現に密接に関係する構造部位を積極的に 改変したアナログカロテノイドの大量全合成を達成し, それらをカロテノイド欠損光合成細菌より単 離精製した光反応中心複合体(RC)に再構築し, その結晶化と構造解析を世界にさきがけて達成 した。本成果により, RC 中におけるカロテノイドの結合部位に関する詳細な情報を取得することが 可能となった。またその光機能性に関しても実証することができた。本研究成果の当該分野にお ける波及効果・インパクトは絶大であり, 種々の国際・国内学会において招待講演依頼を受けて いることから, そのことは明白である。アンテナ複合体に関しては, 構成要素をばらばらに還元し た状態から, 天然体と類似した分光学的性質を有する複合体の再構築技術を確立したのみなら ず, 天然体との微弱な差異を検出する分光学的手法の開発に成功している。さらには, LH2 およ び RC-LH1 コア複合体をリン脂質二重層膜中に再配列・2次元結晶化することに成功している。今 後各種レーザー分光計測等と組み合わせることで, 光合成初期過程における超高速・高効率な エネルギー移動の本質理解に繋がると確信する。

超高速レーザー分光計測に関しても、革新的な研究成果を排出することに成功した。光合 成初期過程において集光作用の中心的役割を担っているカロテノイド分子の光励起後の緩和過 程において, 従来の時間分解能では観測不能であった中間励起状態の存在を, パルス幅 20 フェ ムト秒を切るパルスレーザー光源を開発・分光応用することで、実時間で検出することに成功した。 本研究成果は当該分野に強烈なインパクトを与えた。そのことは、海外で開催された国際会議で 招待講演依頼を受けていることや, Science, Phys. Rev. Lett.等の国際的に権威のある学術雑誌 に研究成果を公表していることにより明らかである。同超高速レーザー分光技術を発展させること ができ, Stimulated Impulsive Raman 過程に起因するコヒーレント過渡振動の検出に成功している。 特筆すべきは、フェムト秒パルスのチャープを変えることで、コヒーレント振動の各モードの相対強 度を制御できることが示された点である。この成果は、本プロジェクトの究極目標である光合成初 期反応(特にカロテノイドからクロロフィルへの励起エネルギー移動)のコヒーレント制御が極めて 実現可能性が高いことを示唆している。したがって、光合成系の光反応制御に関しては大きなハ ードルをクリアーできたものと自負している。フェムト秒パルスのチャープ制御に関して、空間光変 調器(SLM)の導入を計画し, 実行した。しかしながら, パルス幅 10 フェムト秒を切る極超短パルス レーザー光に対応した SLM は市販されておらず、素子開発から行わねばならないと言う事態が発 生し,限られた時間内に装置そのものは完成させるに至ったが,性能を最適化し分光応用に結び 付けるには至らなかった。本要素技術は,当該分野における研究を飛躍的に前進させるために必 須であり、成功すれば世界ナンバー1かつオンリー1技術となることは明白である。したがって、今 後, 何らかの予算措置により研究続行の支援が得られることを期待する。パルス幅 10 フェムト秒 を切り 500~800nm の範囲で波長可変な非同軸光パラメトリック増幅器(NOPA)の開発とコンパク ト化に成功した。この技術開発により NOPA を市販できる程度に実用化させることができた。これ もさきがけ研究の大きな成果の1つである。

最後に、本研究プロジェクトを成功へと導くために2名の博士研究の方々に献身的な協力を 頂戴した。いずれの方々も、研究成果が評価され、プロジェクト終了後にアカデミックポジションに 就任している。これも、さきがけ研究の大きな成果であると考える。

#### 6. 研究総括の見解

光合成膜蛋白質の結晶化と構造解析に加え、光機能の発現に密接に関係する構造部位を積 極的に改変したアナログカロテノイドの大量全合成を達成し、光反応中心複合体(RC)に再構築し、 その結晶化と構造解析に成功した。更に、超高速レーザー分光計測系を作り上げ、集光作用の 中心的役割を担っているカロテノイド分子の光励起後の緩和過程を、中間励起状態の存在まで 含めて解明できた。この様に生命科学、化学、物理の各分野の最先端の科学・技術を融合して、 光合成系の人為操作に一歩踏み込んだことは評価に値する。

# 7. 主な論文等

- 7.1 学術論文(52件)
- G. Cerullo, D. Polli, G. Lanzani, S. De Silvestri, H. Hashimoto, and R.J. Cogdell, *Science* 298 (2002) 2395-2398. "Photosynthetic Light Harvesting by Carotenoids: Detection of an Intermediate Excited State"
- (2) A.W. Roszak, K. McKendrick, A.T. Gardiner, I.A. Mitchell, N.W. Isaacs, R.J. Cogdell, H. Hashimoto, and H.A. Frank, *Structure* 12 (2004) 765-773. "Protein Regulation of Carotenoid Binding: Gatekeeper and Locking Amino Acid Residues in Reaction Centers of *Rhodobacter sphaeroides*"
- (3) D. Polli, G. Cerullo, G. Lanzani, S. De Silvestri, K. Yanagi, H. Hashimoto, and R.J. Cogdell, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 163002/1-163002/4. "Conjugation Length Dependence of Internal Conversion in Carotenoids: Role of the Intermediate State"
- (4) K. Yanagi, M. Shimizu, H. Hashimoto, A.T. Gardiner, A.W. Roszak, and R.J. Cogdell, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 992-998. "Local Electrostatic Field Induced by the Carotenoid Bound to the Reaction Center of the Purple Photosynthetic Bacterium *Rhodobacter sphaeroides*"
- (5) D. Kozumi, M. Komukai, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 213601/1-213601/4. "Ultrafast Dynamics of All-*trans*-β-Carotene Explored by Resonant and Nonresonant Photoexcitations"

# 他47件

- 7.2 国際会議発表·招待講演(16件)
- (1) H. Hashimoto, K. Yanagi, M. Yoshizawa, D. Porri, G. Cerullo, G. Lanzani, S. De Silvestri, and R.J. Cogdell, 311. WE-Heraeus-Seminar on Excited State Processes of Carotenoids in Photosynthesis (2003, October 20-22) Bad Honnef (Germany). "Ultrafast relaxation kinetics of carotenoids after photoexcitation"
- (2) H. Hashimoto, K. Yanagi, A.T. Gardiner, and R.J. Cogdell, International Workshop on the Construction of Nano-Devices Based on Bacterial Light-Harvesting Complexes (2004, June 7-9) Glasgow (UK). "Stark spectroscopy on the native and reconstituted pigment-protein complexes of purple photosynthetic bacteria"
- (3) H. Hashimoto and R.J. Cogdell, Open Workshop on Molecular Modified Electrodes for Clean Energy Conversion (2004, October 1) Panasonic Center, Ariake, Tokyo (Japan). "Molecular Architecture of Native and Reconstituted Pigment Protein Complexes of Purple Photosynthetic Bacteria"
- (4) H. Hashimoto and R.J. Cogdell, International Workshop on Materials Science and Nano-Engineering (2004, December 11-14) Osaka Univ., Suita, Osaka (Japan). "Stark spectroscopy on the native and reconstituted pigment-protein complexes of purple photosynthetic bacteria"
- (5) H. Hashimoto, R. Fujii, K. Yanagi, A.T. Gardiner, A.W. Roszak, N.W. Issacs, H.A. Frank and R.J. Cogdell, 14<sup>th</sup> International Symposium on Carotenoids (2005, July 17-22) Edinburgh (UK). "Structures and Functions of Carotenoids Bound to Reaction Centres from Purple Photosynthetic Bacteria"

他11件

- 7.3 国内学会発表·招待講演(5件)
- (1) 橋本秀樹,計測自動制御学会制御部門大会(2003年5月)神戸. "光合成の制御"
- (2) R.J. Cogdell, H. Hashimoto, K. Yanagi, D. Polli, G. Cerullo, G. Lanzani, and S, de Silvestri, 第 17 回カロテノイド研究談話会(2003 年 9 月)釜石. "Excited singlet states of carotenoids and their involvement in photosynthetic light-harvesting"
- (3) 橋本秀樹,日本分光学会岡山地区講演会(2003年12月)岡山大学."生体系に対する分光 計測とその周辺技術:紅色光合成細菌の光合成系を対象として"
- (4) 橋本 秀樹, 光合成細菌の色素系と反応中心に関するセミナーXII(2004 年 6 月)京都大学. "紅色光合成細菌の光反応中心及びコア複合体の構造"
- (5) 橋本秀樹, 日本生物物理学会(2004 年 12 月)京都国際会議場. "紅色光合成細菌のRC-LH1の構造"
- 7.4 一般発表(招待講演以外) 国際会議;28件,国内学会;50件
- 7.5 特許(計4件)
- (1) 腰原伸也、佐島徳武、三沢和彦、橋本秀樹、日本国特許(特願 2003-161889)(2003 年 6 月 6
   日出願). "共役ポリエン分子の光反応制御方法"
- (2) 黒柳和良, 高橋宏典, 青島紳一郎, 橋本秀樹(特願 2003-74260)(2003 年 3 月 18 日出願).
   "遠赤外光発生装置"
- (3) 黒柳和良、橋本秀樹、日本国特許(特願 2003-299239)(2003 年 8 月 22 日出願). "テラヘル ツ波発生装置"
- (4) 浦上恒幸, 青島紳一郎, 伊藤晴康, 橋本秀樹(特願 2003-343638)(2003 年 10 月 1 日出願)."位相特性測定装置"
- 7.6 受賞(1件)
- (1) 平成 15 年度中谷電子計測技術振興財団研究助成賞
- 7.7 新聞発表(5件)
- (1) 読売新聞, 2005 年 5 月 29 日(朝刊), "研究室から: 光合成活用発電システム"
- (2) 中日新聞, 2005年10月14日(朝刊), "テラヘルツ波の発生, 検出に成功"
- (3) 静岡新聞, 2005年10月14日(朝刊), "テラヘルツ波有機結晶使い発生成功"
- (4) 中部経済新聞, 2005年10月14日(朝刊), "テラヘルツ波を検出非線形有機結晶使用で"
- (5) 日刊工業新聞, 2005 年 10 月 14 日(朝刊), "高強度テラヘルツ波発生・検出技術を開発"