

全光学的な手法で気体分子の配向制御に成功

酒井 広文 (物理学専攻 准教授)

気体分子の向きをそろえることは、レーザー光と分子の相互作用や化学反応ダイナミクスの研究を始めとし、分子構造の異方性に由来するさまざまな効果を研究するための基盤技術である。分子の頭と尻尾も区別してそろえる配向制御については、既存のすべての手法が分子の永久双極子と静電場の相互作用を利用して頭と尻尾の向きを決めていた。今回、静電場を用いることなく非共鳴2波長レーザー電場のみを用いる全光学的な手法によって配向制御を実現することに初めて成功した。

酒井広文研究室では先に、分子の回転周期よりも十分に長いパルス幅をもつ高強度非共鳴2波長レーザー電場を用いて断熱的に分子配向を実現する手法を提案した (T. Kanai and H. Sakai, *J. Chem. Phys.* **115**, 5492 (2001))。この手法では、レーザーの周波数がパルス幅の逆数よりも十分大きな場合には、分子の永久双極子モーメントとレーザー電場の相互作用はパルス幅にわたって平均するとゼロとなる。この手法で分子の配向に寄与しているのは分子の超分極率の異方性とレーザー電場の3乗の積に比例する相互作用、すなわち、それによって形成されるポテンシャルの非対称性である。

今回、上記の手法に基づいて、OCS (硫化カルボニル) 分子を配向制御することに初めて成功した。高強度2波長レーザー

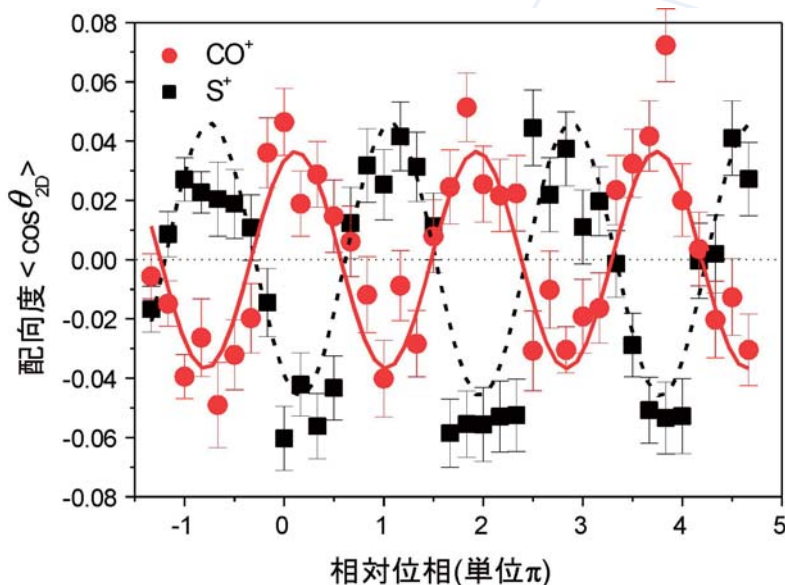
電場には、ナノ秒Nd:YAGレーザーの基本波(波長 $\lambda = 1064$ nm)とその第2高調波($\lambda = 532$ nm)を用いた。また、2波長間の相対位相 ϕ は溶融石英板の回転により制御した。分子が配向している様子は、2次元イオン画像化装置を用いて観測した。2波長レーザー光のピーク強度付近で高強度フェムト秒Ti:sapphireレーザーパルスを集光照射することにより、OCS分子を多価イオン化し、クーロン反発力による超高速の解離によって生成されるフラグメントイオン CO^+ と S^+ の角度分布を観測した。観測されるフラグメントイオンの分布は、解離直前の分子の向きを反映している。

配向度の指標である $\langle \cos \theta_{2D} \rangle$ (θ_{2D} は、2波長レーザー光の偏光方向と分子軸のなす角の検出器面への射影)を、相対位相差の関数として測定すると、図に示したように CO^+ フラグメントと S^+ フラグメントの $\langle \cos \theta_{2D} \rangle$ が、 2π を周期として互いに逆位相で変化している様子が確認できた。この観測結果は、ポテンシャルの非対称性に寄与する項が $\cos \phi$ に比例することを反映しており、高強度非共鳴2波長レーザー電場を用いることによって、OCS分子の配向制御が実現していることの明確な証拠と解釈することができる。さらに、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ (ヨードベンゼン) 分子を試料とし、初期回転温度を下げることによって、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ 分子が配向していることを示す証拠を得ることもできた。このことは、本手法が非共鳴過程を利用していることによる汎用性を示すものである。

全光学的分子配向制御では、配向分子の向きをレーザー光の偏光方向や2波長間の相対位相によって自由に制御することができるので、静電場を併用する従来の手法と比べ、分子配向の制御性を格段に高めることができた。今後、配向度の向上を図ることにより、化学反応における立体ダイナミクス、分子内電子の立体ダイナミクス、アト秒科学、表面科学、分子スイッチなど広範な研究分野への応用が期待される。

本成果は、K. Oda, M. Hita, S. Minemoto, and H. Sakai, *Physical Review Letters* **104**, 213901 (2010) に掲載された。

(2010年5月19日プレスリリース)



2波長レーザー光の相対位相の関数として測定したOCS分子の配向度 $\langle \cos \theta_{2D} \rangle$ 。●と■は、それぞれ CO^+ フラグメントと S^+ フラグメントに対する配向度 $\langle \cos \theta_{2D} \rangle$ の観測値を示す。赤の実線と黒の点線は、観測値に対する最小2乗フィットの結果である。 CO^+ フラグメントと S^+ フラグメントの $\langle \cos \theta_{2D} \rangle$ が、 2π を周期として互いに逆位相で変化している様子が分かる。

光で金属—半導体転移をする金属酸化物を発見！

大越 慎一（化学専攻 教授）

光照射により金属状態と半導体状態の間を室温で行ったり来たりすることができる新種の金属酸化物（ラムダ型—五酸化三チタン）を発見した。室温で光誘起相転移を示す金属酸化物は、この物質が世界で初めてである。この物質は、チタン原子と酸素原子のみからなる単純な物質で、レアメタルなどを含まないため、非常に安価で環境に優しい物質である。また、粒径が20ナノメートル程度のナノ微粒子で得られるため、次世代の超高密度光記録材料として有望である。

光相転移材料および光相変化材料の研究は、学術的にも産業的にも重要な課題のひとつである。現在市場で使用されているDVDやブルーレイディスクなどには、光相変化材料として、カルコゲン（例：ゲルマニウム・アンチモン・テルル）などが用いられているが、高価で希少な元素から成るといった弱点がある。本研究では、逆ミセル法（界面活性剤により油層中にできた数nmの水滴中で反応を進行させる方法）とゾル—ゲル

法（化学的にシリカを前駆体微粒子に被覆させる方法）を組み合わせた化学的ナノ微粒子合成法により新種の金属酸化物（ラムダ型五酸化三チタン： λ - Ti_3O_5 ）の合成に成功した。この物質は、既報の Ti_3O_5 のいずれの結晶構造とも異なっていたため、 λ - Ti_3O_5 と名づけた。このような新種の結晶相が得られた理由は、20nm程度という結晶サイズによる表面エネルギーの寄与と考えられる。

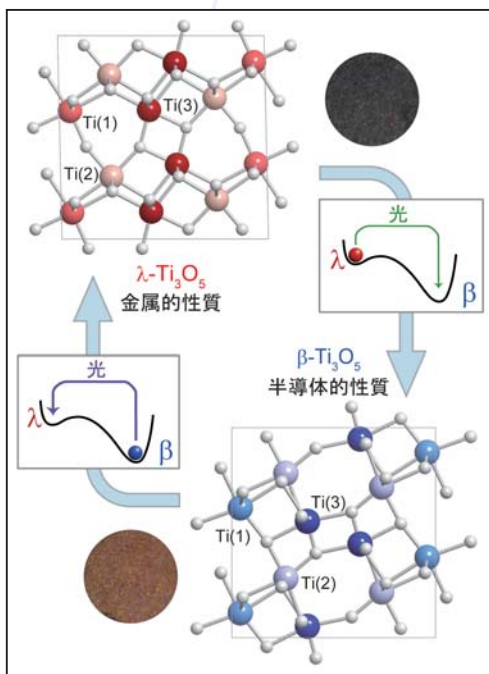
λ - Ti_3O_5 は、金属的な性質を示す黒色の物質で、室温で緑色レーザー光（波長=532nm）あるいは紫外線レーザー光（355nm）を照射すると、 λ 型からベータ型五酸化三チタン（ β - Ti_3O_5 ）（従来から知られている五酸化三チタンの茶色い結晶相で半導体的な性質を示す）へと光相転移を示す。いっぽう、青色レーザー光（波長410nm）を照射すると、逆相転移を起こして λ 型に戻る。また、この光相転移は、ある条件下での1種類のパルスレーザー光（532nm, 6ナノ秒）を繰り返して照射するだけでも、 λ 相 \rightarrow β 相 \rightarrow λ 相 \rightarrow β 相 \rightarrow ...と繰り返して相転移することが可能である。観測された λ - Ti_3O_5 の光誘起金属—半導体転移は、エネルギー的に準安定な状態にある λ - Ti_3O_5 と隠れた真の安定相である β - Ti_3O_5 との間の光による相転移現象に起因することが、熱力学的理論計算より明らかとなっている。

本物質は、現在使用されているDVDやブルーレイなどの光記録メディアにおける実用的な光書き込み動作条件（動作温度、短波長光によるデータの書き込み、適切なレーザー強度閾値）を満たしている。また、10nm程度の微結晶を大量にかつ安価に合成することが可能であり、次世代高密度記録材料に有望であると期待される。加えて、別の合成方法として、市販されている光触媒用のアナターゼ型 TiO_2 ナノ粒子を水素気流下で焼成するだけでも、この λ - Ti_3O_5 を得られることがわかっており、経済的成本および量産の両面から工業的にも有望である。

この研究は、NEDO「循環社会構築型光触媒産業創成プロジェクト」の一環として、化学専攻の所裕子客員研究員、角淵由英大学院生、生井飛鳥大学院生、箱江史吉大学院生と工学系研究科の橋本和仁教授らとの共同で行われた。

本研究は、S. Ohkoshi *et al.*, *Nature Chemistry* 2, 539 (2010) に掲載されるとともに、*Nature Chemistry* 7月号の“News & Views”ならびに*Nature* 日本版の特集記事に取り上げられた。

(2010年5月24日プレスリリース)



ラムダ型—五酸化三チタン（ λ - Ti_3O_5 ）の結晶構造および光誘起相転移による色相と結晶構造変化。ラムダ（ λ ）型は金属的な性質、ベータ（ β ）型は半導体的な性質を示す。結晶構造中の色のついた球（赤および青）はチタン原子（構造的に異なる3種のチタン原子Ti(1), Ti(2), Ti(3)が存在する）、白い球は酸素原子を表している。

雄しべの表裏の決定機構の解明

鳥羽 大陽 (生物科学専攻 特任研究員),
平野 博之 (生物科学専攻 教授)

雄しべや雌しべなどの花の各器官は、もともと葉であったものが、進化の過程で変形してきたものと考えられている。葉の表裏は明らかに区別ができるが、雄しべのどの部分が表と裏に相当するのかわかりにくい。また、発生学的にも、雄しべの表裏の制御機構については、ほとんど研究がなされていなかった。私たちは、イネの変異体と遺伝子の研究から、雄しべの表と裏(学術的には、向軸側と背軸側)を決定するメカニズムを明らかにした。

葉が形成される際には、発生初期に丸い葉の原基の中で、表裏の極性が決定され、その極性に基づいて葉の発生は進む。一度決定された極性が変化することはない。後期には、表と裏の境界部分が伸長し、扁平な葉が形成される。極性決定が異常となった変異体では、表裏の境界が作られないため、葉は棒状になる。また、この表裏の決定は、裏側表皮における気孔の分化や葉の内部構造(柵状組織や海綿状組織)の正しい配置など、葉の発生・形態形成にとって非常に重要である。

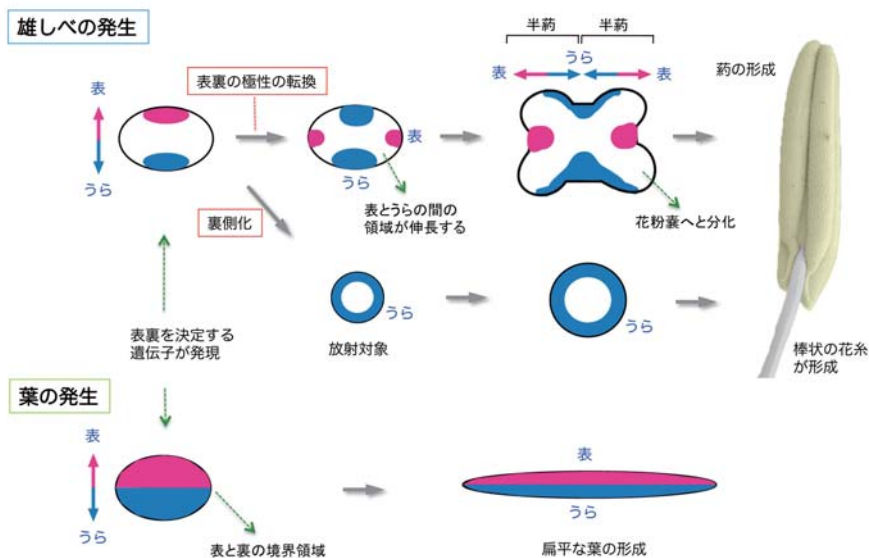
雄しべは、先端部に形成される「葯」と基部の棒状の「花糸」から構成される(図)。葯は、2つの「半葯」という単位が連結部で結合したものであり、「半葯」は2つの筒状の花粉嚢から構成され、この花粉嚢の中で花粉が形成される。

私たちは、表裏の極性の制御が異常となったロール変異体を見出し、その雄しべの発生パターンや表裏の極性を制御する遺伝子の働きなどを調べた。その結果、雄しべの表裏の決定機構には、葉とは異なるメカニズムがあることを明らかにするとともに、図に示すような発生モデルを考案した。このモデルは、「雄しべの発生初期には葉と同じように表裏の極性が決定される。しかし、さらに発生が進行すると、葯ではその極性は大きく転換し、向きの異なる2つの独立の極性軸が形成される。転換後の極性は、半葯が単位となり半葯同士は、裏側を背中合わせにして発生を続ける。半葯内の表裏の境界領域が伸長し、花粉嚢が分化する。一方、花糸においては、発生の進行にともない、表側の性質が消失し、全体が裏側の性質をもった細胞へと分化する(完全な裏側化)」というものである。ロール変異体では、先端がピン状で葯が欠失した雄しべを生じるが、これは、表裏が決定されないために境界領域の伸長が起こらず、花粉嚢が分化できなかったことに起因していると考えられる。すなわち、葯の欠失は、表裏の変異体で葉が棒状になるのと同じ現象と解釈できる。このように、表裏の極性の転換は、花粉嚢の分化とは切り離せず、葯という複雑な構造の構築と密接に関連していると考えられる。

以上のように、雄しべにおいても、初期の表裏の決定パターンや表裏の境界領域の伸長による器官形成などは、葉の発生と共通点がある。これは、雄しべが、進化的には葉に由来していることを反映している。しかし、その一方で、葯で起こる表裏の極性の転換や花糸での裏側化は、雄しべの発生に独自の現象であり、雄しべが複雑な構造へと進化するのに必要だったと考えられる。

本研究は、T. Toriba *et al.*, *Plant Cell* 22, 1452 (2010) に掲載された。また、ロール変異体のユニークな形態の雄しべは、該当号の表紙に採用された。

(2010年6月2日プレスリリース)



■ 表裏の極性決定に着目した雄しべの発生モデル

生体分子とナノ粒子を接続した高感度光センサー

西原 寛 (化学専攻 教授), 山野井 慶徳 (化学専攻 准教授)

生体は、40 億年にわたる自然淘汰と突然変異を経て、人工のシステムをはるかに凌ぐきわめて高機能なシステムを確立している。その 1 つが植物の光合成システムであり、光電変換効率はほぼ 100% に達することがすでに明らかにされている。これを模倣した人工光合成システムでは、いまだに高い光電変換効率は達成されていない。

本研究グループは、生体分子の機能をそのまま利用して、人工材料と組み合わせた新たな光電変換システムを構築している。具体的には温泉に生息している好熱性藍色細菌（シアノバクテリア）*Thermosynechococcus elongatus* から光化学系 I (PSI) を抽出し、電子伝達部位として機能しているビタミン K1 を人工キノン型分子ワイヤで置換し、そのワイヤを電極基板に接合した系であり、光照射により PSI 内で発生した電子を分子ワイヤを通して電極基板へと導き、外部信号として取り出すことを目指している。

われわれは光による外部信号取り出しのキーマテリアルとして金ナノ粒子に着目した。一般に金属の表面積をナノサイズまで小さくすると、バルク（塊）状態と異なり静電容量の大きさが限定されてくるので一電子の出し入れによる表面ポテンシャル変化が顕著にみられる。このような金属ナノ粒子の単

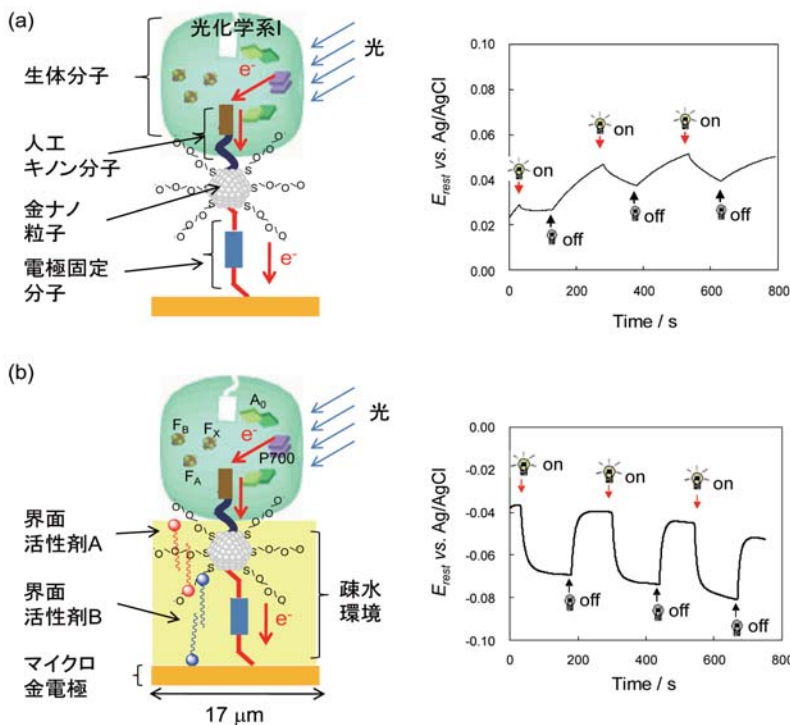
電子移動特性を利用するために、生体分子-人工分子連結体を金ナノ粒子経由で電極基板に固定したシステムを設計し、少数フォトンで電位変化として観測できる高感度光センサーを考案した。しかし、このシステムを実現するには、(1) 金ナノ粒子の大きさを均一に揃える必要があり、(2) 誘電率の高い水溶液中では金ナノ粒子の単電子移動特性を観測することが難しいという問題点がある。当研究室では、均一粒径を有する金ナノ粒子を溶解度の差を利用して再沈殿を何度も繰り返すことにより調製し、電極基板に単分子層固定した。本手法で調製した修飾電極に 2 種の界面活性剤を添加することで脂質二分子膜の様な疎水的環境を生じ、水溶液中であっても単電子移動が観測できることを見出した。

そこで、本研究では、この界面活性剤により金ナノ粒子周囲の疎水性を制御する手法を生体分子-人工分子-金ナノ粒子（直径 1.7 ± 0.1 nm）連結体に適用することによって、界面活性剤が存在しない場合と比較して（図 (a)）、光電変換応答の高速化および高感度化（SN 比の増大）に成功した（図 (b)）。本研究で用いた電極は $17 \mu\text{m}$ 平方のマイクロサイズであるが、電極をさらにナノサイズまで小型化することにより、室温で少数フォトンを検出できる系が達成できると期待される。

生体分子を利用することで、効率が高いだけでなく、生産コストも低く、環境負荷も低いというメリットも付随してくる。今後、本研究のような生体コンポーネントと分子ワイヤの連結システムを他の新しい戦略に使用することも可能である。

本研究成果は M. Miyachi *et al.*, *Chemical Communications* 46, 2557 (2010) に掲載され Hot Article に選ばれた。また、NPG Asia Materials research highlight に “Photosensors: Going for gold—Gold nanoparticles turn a photosynthetic complex into a highly sensitive light detector.” として掲載された。

(2010 年 6 月 9 日プレスリリース)



(a) バイオ光センサーの構造と光電流の変化。(b) 界面活性剤添加時の光電流変化。