

バクテリオロドプシンを用いたピコ秒光パルスの電場自己相関測定

Field autocorrelation measurement of picosecond light pulses using bacteriorhodopsin film

芦原 聡*・Kestutis Jarasiunas**・岡田佳子***
志村 努*・黒田和男*

Satoshi ASHIHARA, Kestutis JARASIUNAS, Yoshiko OKADA,

Tsutomu SHIMURA, and Kazuo KURODA

1. はじめに

近年、超短光パルスレーザー発生技術は著しく進歩し、現在では 100 fs 程度の光パルスを安定に発生する Ti: sapphire レーザーシステムが市販品となっている。研究レベルでは数 fs のパルスが発生しており、今後もより短い光パルス発生への飽くなき挑戦が続くと思われる。超短光パルスは、科学計測や超高速光通信・光情報処理の分野での重要性が高まりつつあるが、これらの分野へ応用する際には光パルスの波形計測技術が必須である。これまでも種々の計測法が研究されてきたが、現在では非線形光学効果を用いた相関法が主流となっている¹⁾。非線形光学効果は光情報処理素子、光波長変換素子や光制御型光スイッチなどさまざまな光デバイスに応用できるため、より良い材料を求めて有機・無機問わず幅広い研究がなされている。

一方、近年の生命科学の進展の中で生体材料の光機能性が明らかになり、それを工学的に応用しようという動きも活発化している。中でもバクテリオロドプシン (bacteriorhodopsin: BR) と呼ばれるタンパク質は特徴的な光反応サイクル²⁾を示し、いくつかの工学応用上の利点を有する。そのため、光電応答デバイス³⁾や非線形光学応答デバイス⁴⁾⁻⁸⁾としての応用研究が盛んに行われている。これまでに BR の非線形性を利用した実時間ホログラム記録⁴⁾⁻⁶⁾、空間光変調器⁷⁾、投影ディスプレイ素子⁸⁾などが報告されている。BR の精製や固定化の技術が進歩し、また光反応サイクルをある程度制御できるようになった⁹⁾ため、非線形光学材料としての有用性が高まってきた。

我々はこの BR を実時間ホログラムの記録媒体として用

い、ピコ秒光パルスの電場自己相関測定を行った。本稿ではまず BR の非線形光学特性について簡単に説明し、次にその特性を調べた結果を示し、そしてピコ秒モードロック Nd:YAG レーザー光の電場自己相関の測定結果について述べる。

2. BR の光反応サイクルと非線形光学応答

2.1 BR の光反応サイクル

BR は高度好塩菌の一種 *Halobacterium halobium* の細胞膜に二次元的に規則正しく並んだ紫膜に含まれるタンパク質である。光照射を受けると BR 中のレチナル分子がトランスからシスへと光異性化するのを発端にタンパク質の構造が次々と変化し、またもとの状態に戻るという光反応サイクルを示す²⁾。このサイクル反応は本来、光吸収により細胞の内側から外側へプロトンを輸送するイオンポンプとしての機能を果たしており、これによって BR は光エネルギーを電気化学エネルギーに変換している。サイクル中に現れるいくつかの中間体はそれぞれ異なる寿命、異なる吸収極大をもつため、この吸収極大の違いを非線形光学効果の一種であるフォトクロミック効果として利用することができる。

この観点から光反応サイクルをエネルギー準位図で描いたものが図 1 である。基底状態である BR 状態は波長 560 nm 近辺の光子を吸収することにより、寿命の短い (< 100 μs) いくつかの中間体を経て M 中間体に変化する。M 中間体は ms オーダーで熱的に BR 状態に緩和するが、その前に波長 412 nm 付近の光子を吸収すると別の中間体を経て 200 ns 程度で BR 状態に戻る。これらの過程は一方方向性のサイクル反応であるという点で特徴的である。BR 状態、M 中間体の吸収スペクトルはともに 100 nm 程度広がっており、互いに少し重なっている。

*東京大学生産技術研究所 第 1 部

**ヴィルニウス大学 (リトアニア)

***電気通信大学

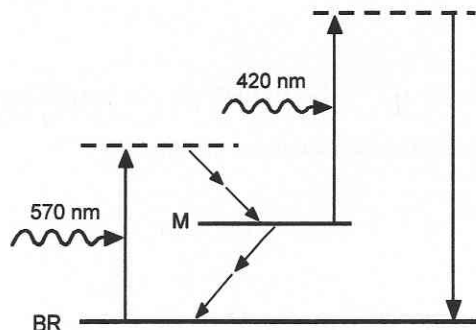


図1 簡略化した光反応サイクルのエネルギー準位図

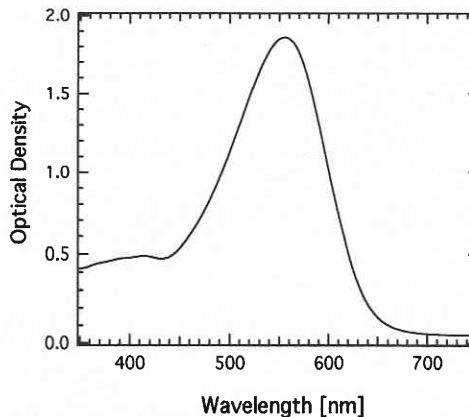


図2 BR 試料の光吸収スペクトル

2.2 飽和吸収と光誘起異方性

560 nm 近辺の光照射により BR は光反応サイクルを示すが、各中間体の寿命の違いから、分子数密度は基底状態である BR 状態と中間体のうちで最も寿命の長い M 中間体に集中する。BR 状態と M 中間体の 2 つの数密度 B と M のみに注目したレート方程式³⁾は、

$$\frac{dM}{dt} = \sigma_B \tilde{I} B - \frac{M}{\tau} - \sigma_M \tilde{I} M \dots\dots\dots (1)$$

となる。ここで、I は光強度、 $\tilde{I} = I/h\nu$ は単位時間当たり照射される光子数密度、 σ_B, σ_M はそれぞれ B から M, M から B の遷移の吸収断面積である。定常状態では、

$$B = N \left[\frac{1 + \sigma_M \tau \tilde{I}}{1 + (\sigma_B + \sigma_M) \tau \tilde{I}} \right] \dots\dots\dots (2)$$

となる。ただし、 $N = B + M$ は BR 分子の全数密度である。つまり、照射光強度に応じて BR 状態と M 中間体の数密度が配分されるため、吸収係数は

$$\alpha = N \sigma_B \left[\frac{1 + 2\sigma_M \tau \tilde{I}}{1 + (\sigma_B + \sigma_M) \tau \tilde{I}} \right] = \alpha_0 \frac{gI}{1 + I/I_s} \dots\dots\dots (3)$$

のように表せる。ここで、 $\sigma_0 = N\sigma_B$, $g = N\sigma_B(\sigma_B - \sigma_M)\tau/h\nu$, $I_s = (\sigma_B + \sigma_M)\tau$ である。式(3)は飽和吸収を表しており、低強度の光照射に対しては光強度に比例した吸収率変化が起きる。非線形応答の感度の指標となる飽和光強度 I_s は、試料の作製条件により M 中間体の寿命を変化させることで調節できる⁹⁾。光照射により波長 560 nm 付近の吸収係数が減少しているとき、波長 412 nm 付近では M 中間体の数密度の増加により吸収が増加しており、いわゆるフォトリソミック反応といえる。ただし、BR はレ

チナール分子の長軸方向の偏光をもつ光に対して最大の吸収を示す。

さて、この BR を等方的に分散させた膜状の試料に偏光した光を照射すると、入射光の偏光方向を向いたレチナール分子が優先的に異性化するため、多数の BR 分子全体としての系には異方的な吸収率変化(二色性)が誘起される。さらに Kramers-Kronig の関係から複屈折も誘起される。このような光誘起異方性は Weigert effect¹⁰⁾ と呼ばれ、これを用いると通常的光強度分布に応じたホログラムだけでなく、偏光状態の空間的変調に応じた異方性が誘起される偏光ホログラム^{11),12)}の記録も可能である。

3. BR 試料の光学応答特性の測定

3.1 吸収スペクトル

実験に用いた試料は、BR を透明なマトリックスと混合させ、ガラスセル中で硬化させた 33 μm 厚の膜(Wacker 社製)である。その光吸収スペクトルを自記分光光度計(HITACHI U-4000)により測定した結果を図2に示す。波長 556 nm に極大(OD = 1.86)をもち、100 nm 程度という広範囲にわたって広がっているのがわかる。

3.2 飽和吸収

次に飽和吸収の測定を行った。光源は本研究でパルス幅の測定を行うものと同じ、ピコ秒モードロック Nd: YAG レーザーの第2高調波(波長 532 nm, パルス幅約 5 ps, 繰り返し周波数 82 MHz)を用いた。直線偏光の光を入射し、その入射光強度を変化させながら透過率を測定した。図3に測定した透過率とそれを用いて計算した吸収係数 α を、入射光の時間平均強度に対してプロットした結果を示す。入射光強度を増加させると透過率が 0.02 から 0.3 に増加しているが、これは吸収係数の減少に対応する。平均入射光強度 1 mW/cm² あたりから吸収変化が飽和し、次第に一定値 ($\alpha \approx 400$) に近づいている。なお、今回の一連の

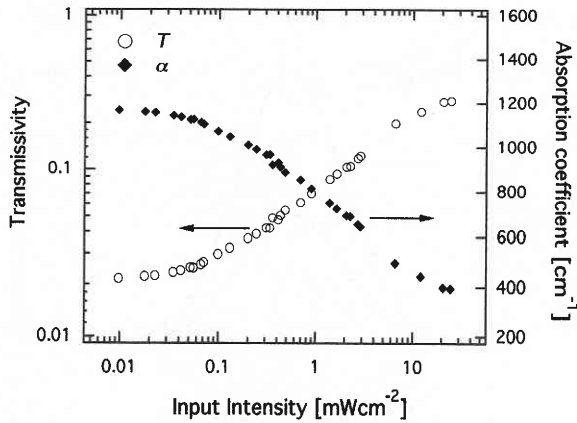


図3 飽和吸収効果の測定結果

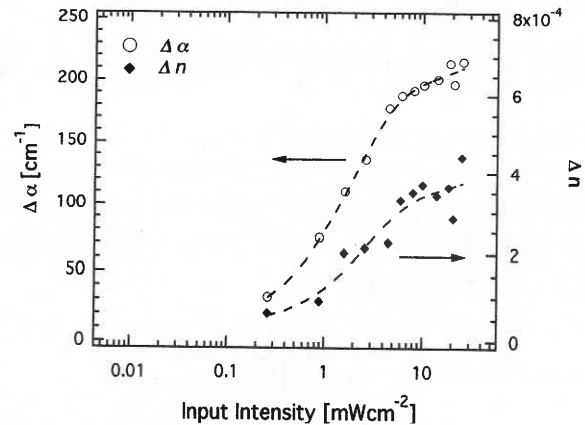


図4 光誘起異方性の測定結果

測定ではBRの非線形応答に1分程度要しており、非常に多くのパルスの効果が積算されて定常値に達しているといえる。

3.3 光誘起異方性

BRの飽和吸収に起因する光誘起二色性・複屈折性の測定を行った。直線偏光のポンプ光で試料中に異方性を誘起し、それと45°傾いた直線偏光をもつ弱い強度(0.1 mW/cm²)のプロープ光の、試料透過後の偏光状態を解析することにより異方性を測定した^{5),13)}。誘起された二色性 $\Delta\alpha$ ・複屈折性 Δn をポンプ光強度に対してプロットした結果を図4に示す。ここでも図3と同様な依存性が得られた。これらの結果は、十分弱い光強度に対しては光強度に比例した大きさの吸収率変化と屈折率変化を示し、高強度ではその変化が飽和する、という式(3)の性質を示している。

4. ピコ秒光パルスの電場自己相関測定

4.1 実験方法

超短パルスの計測には一般的に強度自己相関法と電場自己相関法が併用され、それぞれが相補的な情報を与える。前者はパルスの瞬間強度情報を与えるのに対し、後者は時間コヒーレンス関数を与える。後者の代表的方法は光誘起回折格子を利用したものであり、これまでにさまざまな材料、配置を用いた例が報告されている¹⁴⁾。今回我々はBR中の光誘起回折格子を用いてピコ秒モードロック光パルスの電場自己相関測定を行った。

実験に用いた自己回折配置の光学系を図5に示す。直線偏光のパルスを2本に分け、それらを共にs偏光のままBR試料中で交差させる。2つのパルスが同時に試料に入射すれば干渉縞が生じ、BRの光誘起異方性による回折格子が記録される。2つのパルス間の光路長差を変化させながら回折効率をモニターすることで電場自己相関を測定し

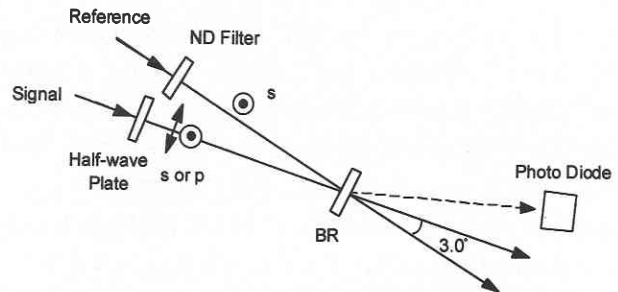


図5 電場自己相関測定に用いた自己回折配置

た。また、 $\lambda/2$ 板を用いて片方の入射パルスの偏光をp偏光にして同様の測定を行った。この場合、互いに直交した偏光をもつパルス同士の偏光ホログラムが記録されることになる。なお、それぞれの入射光の平均強度は3 mW/cm²である。形成される回折格子がRaman-Nath領域になるようにビーム交差角は空气中で約3°と設定し、測定には1次の回折光パワーを用いた。

4.2 測定結果とコヒーレンス長の見積もり

測定した回折効率を光路長差の関数としてプロットした結果を図6に示す。図中の η_{ss} 、 η_{sp} はそれぞれ強度ホログラムと偏光ホログラムを用いた場合の回折効率である。この測定データから以下の手順でパルスのコヒーレンス長 τ_c を求める¹⁴⁾。線形のチャープ(チャープパラメータ $p = b\tau_L^2$)をもった強度の半値全幅(FWHM) τ_L のガウシアン関数型時間波形のパルスを仮定すると、その光電場は

$$E(t) = E_0 \exp \left[-i\omega_0 t - 2(\ln 2) \left(\frac{t^2}{\tau_L^2} + ibt \right) \right] \dots \dots \dots (4)$$

と表される。このときの電場自己相関関数

$$\Gamma(\Delta t) = \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) E^*(t + \Delta t) dt \text{ の絶対値は,}$$

研 究 速 報

$$|\Gamma(\Delta t)| = A \exp\left[-(\ln 2)\left(1 + b^2 \tau_L^4\right)\left(\Delta t / \tau_L\right)^2\right] \dots\dots\dots (5)$$

与えられる。このとき $\tau_c = \tau_L / (1 + p^2)^{1/2}$ で与えられるコヒーレンス長 τ_c は、電場自己相関関数絶対値の FWHM の半分となっている。さて、光強度が十分小さい場合このようなパルスの干渉縞により誘起される回折格子の回折率は次式のように表せる。

$$\eta \propto |J_1[2\pi \Delta n d / \lambda + i \Delta \alpha d / 2]|^2$$

$$\approx (\pi \Delta n d / \lambda)^2 + (\Delta \alpha d / 4)^2 \propto |\Gamma(\Delta t)|^2 \dots\dots\dots (6)$$

ここで J_1 は 1 次のベッセル関数、 d は回折格子の深さである。これより回折効率もやはり時間差 (t) を変数とするガウシアン関数になるので図 6 の結果をガウシアン関数でフィッティングすることができる。そのフィッティングパラメータからコヒーレンス長を求め、それぞれ強度ホログラム、偏光ホログラムを用いた測定に対してほぼ一致した値 $\tau_c = 5.0$ ps が得られた。また別に β -BaB₂O₄ 結晶を用い、第 2 高調波発生を用いた強度相関法によりパルス幅を測定し、 $\tau_L \approx 6.6$ ps を得た。これらの値と前記の関係式 $\tau_c = \tau_L / (1 + p^2)^{1/2}$ からチャープパラメータ $p \approx 0.86$ が得られた。このように BR を強度ホログラムや偏光ホログラムの記録材料として電場自己相関測定を行い、それをパルス波形の診断に用いることができることを確かめた。

5. 結 論

生体材料 BR を用いてピコ秒光パルスの電場自己相関測定を行った。試料は 1 mW/cm² 程度の低い光強度に対して十分大きな非線形応答を示し、広い波長範囲で高感度な素子として動作することがわかった。通常の強度ホログラムだけでなく偏光ホログラムによる電場自己相関計としても良好に機能することを確認した。BR は精製が容易であり、また熱的・化学的な安定性、光刺激に対する高耐久性をもつため、光情報処理や光パルス計測などに有用な材料であるといえる。今後の検討課題として、偏光ホログラムによる電場自己相関の有用性や、M 中間体の吸収を利用

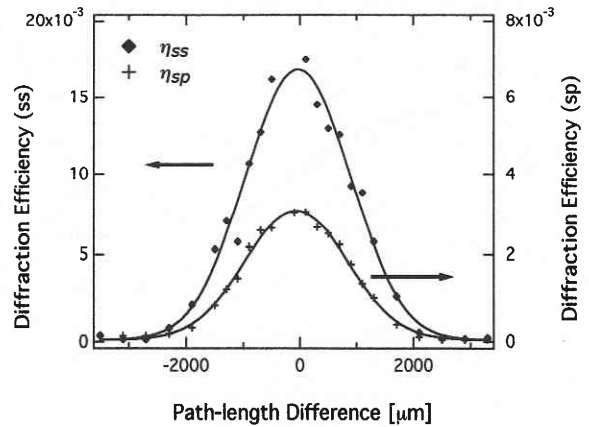


図 6 電場自己相関測定結果

した短波長領域での非線形応答、またさらに短い寿命をもつ中間体を利用した高速な情報処理が挙げられる。

(1999 年 4 月 2 日受理)

参 考 文 献

- 1) C. Rulliere (Ed.), Femtosecond Laser Pulses, Springer (1998).
- 2) G. Váró and J. K. Lanyu, Biochemistry 29, 2241 (1990).
- 3) 佐賀佳央, 渡辺正, 生産研究, 49, 155 (1997).
- 4) O. Werner, B. Fischer, A. Lewis, and I. Nebenzahl, Opt. Lett., 15, 1117 (1990).
- 5) Y. Okada, I. Yamaguchi, J. Otomo, and H. Sasabe, Jpn. J. Appl. Phys., 32, 3828 (1993).
- 6) J. D. Dowie and D. T. Smithey, Appl. Opt., 35, 5780 (1996).
- 7) R. Thoma, N. Hampp, C. Bräuchle, and D. Oesterhelt, Opt. Lett., 16, 651 (1991).
- 8) M. Sanio, U. Settele, K. Anderle, and N. Hampp, Opt. Lett., 24, 379 (1999).
- 9) N. Hampp, A. Popp, C. Brauchle, and D. Oesterhelt, J. Phys. Chem. 96, 4679 (1992).
- 10) F. Weigert, Verhandl. Deut. Phys. Ges., 21, 479 (1919); through Opt. Spectrosc., 42, 218 (1977).
- 11) L. Nikolova and T. Todorov, Optica Acta, 31, 579 (1984).
- 12) E. Y. Korchemskaya and M. S. Soskin, Opt. Eng., 33, 3456 (1994).
- 13) G. E. Dovgalenko, M. Klotz, G. J. Salamo, and G. L. Wood, Appl. Phys. Lett, 68, 287 (1996).
- 14) A. M. Levine, E. Ozizmir, R. Trebino, C. C. Hayden, A. M. Johnson, and K. L. Tokuda, J. Opt. Soc. Am. B 11, 1609 (1994).