

研究終了報告書

「真空紫外コヒーレント光を用いた円二色性生体分光技術の開発」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：小西 邦昭

1. 研究のねらい

円二色性は、分子構造のキラリティーによって生じる左右円偏光に対する応答の違いによって透過光の偏光が変化する現象であり、これをプローブとする円二色性分光法は、アミノ酸、糖類、タンパク質、DNA など、様々な生体分子の構造に関する情報を実験的に取得するために、生命科学の分野で広く用いられている。このような生体分子の円二色性スペクトル計測は主に、紫外より長波長の波長領域で多く行われている。しかしながら、生体分子中の主要な電子遷移のエネルギーは、波長 190nm 以下の真空紫外領域に多く存在するため、円二色性計測を真空紫外領域で行うことで、これらの電子遷移に光で直接アクセス可能となり、生体分子に関するより多くの情報を得ることができようになる。

これまでの真空紫外円二色性スペクトル計測は主に、十分な光強度を得られる放射光施設を用いて行われてきた。これまでに蓄積された知見に基づいて今後は、重要な電子遷移が多く存在する真空紫外領域において、円二色性ピーク波長をプローブとした新しいラベルフリー生体分子イメージングや、光励起による真空紫外円二色性シグナルの超高速分光などの、より高度な分光計測を行うことが重要となる。これによって、タンパク質の凝集によって発現すると考えられているアルツハイマー病のメカニズム解明や、光吸収による過渡的な瞬時分子構造変化の解明など、医学・生命科学の分野でのブレークスルーにつながる重要な情報を得ることができると考えられる。しかしながら、放射光からの真空紫外光はインコヒーレントであるために、上記のような空間的・時間的に高い分解能を必要とする分光計測を行うことは難しい。そのため、コヒーレントな真空紫外光源を用いた円二色性分光法の開発を行うことが重要となる。

本研究では、独自の真空紫外コヒーレント円偏光発生技術と微小偏光計測技術を融合し、生体計測応用に向けた新たな真空紫外分光技術の開発を進める。ナノメンブレンフォトニック結晶による円偏光真空紫外超短パルス光発生技術を用いて、テーブルトップでの真空紫外コヒーレント光円二色性分光計測技術を開発し、光源のコヒーレント性と超短パルス性を活かした、生体分子計測に応用可能な、真空紫外円二色性イメージングおよび超高速時間分解真空紫外円二色性計測技術を実現する。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、真空紫外コヒーレント光を用いた円二色性生体分光技術の実現を目指し、独自の真空紫外コヒーレント光の発生技術の開発と、それを用いた円二色性計測技術の開発を進めた。

真空紫外コヒーレント光の発生技術については、厚さ数 100nm 程度の誘電体自立薄膜(ナノメンブレン)を非線形媒質として用いるという、独自の発想に基づいた真空紫外波長変換技術

を開発することに成功した。このナノメンブレンに可視光の超短パルスレーザーを入射すると、真空紫外領域での第三次高調波発生が高い効率で生じることを見出した。様々な材料を実験的に調べ、 SiO_2 が最も強度の強い真空紫外光を発生できることを明らかにし、その最適膜厚が約 400 nm であることも理論的に明らかにした。この手法は、これまでの方法と比べて、極めて簡単に真空紫外コヒーレント光の発生が可能であり、なおかつその波長を簡便に変えられるという、分光応用を考える際に重要となる利点を有している。

さらに、ナノメンブレンに4回回転対称性を有する周期的なナノ開口(フォトニック結晶)構造を作製することによって、円偏光の真空紫外第三次高調波発生が実現することを明らかにした。これは、人工ナノ構造から直接真空紫外円偏光を発生した初めての例である。数値計算シミュレーションによって、微視的な発生メカニズムを明らかにし、実験結果を再現することにも成功した。

(2) 詳細

研究テーマ A 「誘電体ナノメンブレンを用いた真空紫外コヒーレント光発生技術の確立」

真空紫外コヒーレント光を発生する技術としては現在、可視光領域の超短パルスレーザー光を、ガスを非線形媒質として用いて波長変換する手法が主流である。しかしながら、この手法は、ガスの取り扱いが煩雑で、発生する波長を変えることも困難であり、限られたレーザーの専門家以外には使用することが難しかった。本研究では上記の手法に代わり、厚さ数 100nm 程度の誘電体自立薄膜(ナノメンブレン)を非線形媒質として用いるという、独自の発想に基づいた簡便な真空紫外波長変換技術を開発した(図 1(a))。

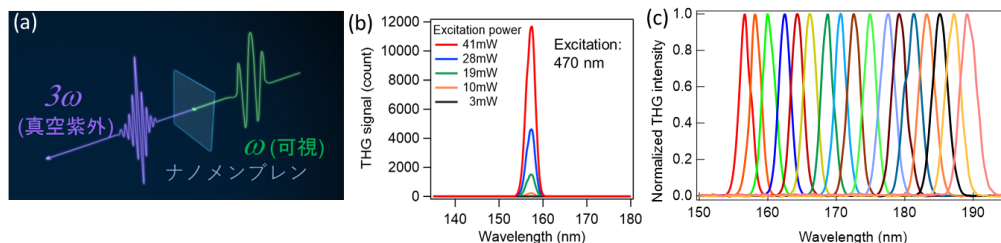


図 1 (a)誘電体ナノメンブレンを用いた真空紫外波長変換の模式図、厚さ 300nm の SiO_2 ナノメンブレンからの真空紫外 THG 強度依存性(b)と励起波長依存性(c)。(c)はピークで規格化されている。

厚さ 300nm の市販の誘電体ナノメンブレンに対して、可視光の超短パルスレーザーを入射すると、真空紫外領域の波長 157 nm で明瞭な第三次高調波 (THG) が観測された(図 1(b))。さらに、励起光の波長を変えるだけで、広範な領域で波長を変えられることを明らかにした(図 1(c))。この波長可変特性は、真空紫外領域での分光応用の実現に重要である。

さらに、真空紫外コヒーレント光の発生に最適なメンブレン材料を明らかにするため、様々な材料で厚さの異なるナノメンブレンからの真空紫外 THG の励起強度依存性を調べた。(図 2(a))。その結果、厚さ 300nm の SiO_2 ナノメンブレンを用いた場合に、最大の真空紫外光強度が得られることがわかった。さらに、発生している真空紫外光の強度を定量的に求め、本手法で分光に応用可能な強度の真空紫外光を発生できることを明らかにした。また、発生する真空紫外光強度とメンブレン膜厚の関係を理論的に導出し(図 2(b))、 SiO_2 の場合は膜厚 400 nm の場合に真空紫外光強度が最大になることを明らかにした。

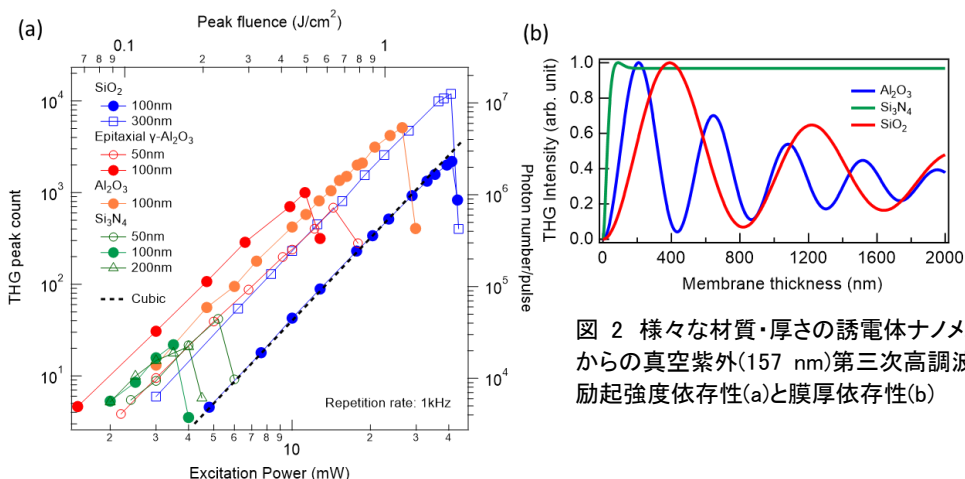


図 2 様々な材質・厚さの誘電体ナノメンブレンからの真空紫外(157 nm)第三次高調波発生
の励起強度依存性(a)と膜厚依存性(b)

本研究で開発した真空紫外コヒーレント光の発生手法は、励起レーザーの光路にメンブレンを置くだけでよく、しかも励起レーザーの波長を変えるだけで真空紫外光の波長を広範囲に変えられるという、これまでの手法には無い簡便さと機能性を有している。

これらの研究成果は、K. Konishi et al., APL Photonics 5, 066103 (2020) に発表した。本論文は、Featured Article 及び Scilight に選出され、高い注目を集めている。

研究テーマ B

「フォトニック結晶ナノメンブレンを用いた円偏光真空紫外コヒーレント光発生技術の確立」

前述の誘電体ナノメンブレンは一様媒質であるため、円偏光励起によって第三次高調波を円偏光化することはできない。一方、結晶が N 回回転対称性を有する場合には、円偏光励起で逆回りの円偏光の第 $(N-1)$ 次高調波発生が生じることが明らかになっており、本さきがけ研究者は、この現象が金属人工ナノ構造からの高調波発生でも観測されることを初めて見出していた。本研究ではこの概念をナノメンブレンに適用して、4 回回転対称性を有する周期的ナノ開口を有する誘電体ナノメンブレン(フォトニック結晶ナノメンブレン)を作製し、真空紫外領域における円偏光第三次高調波発生を実現した(図 3(a))。

直径 190 nm の開口が正方格子状に周期 600 nm で形成された厚さ 48 nm の $\gamma-Al_2O_3$ 自立薄膜(フォトニック結晶ナノメンブレン)に対して、共鳴波長(470 nm)のフェムト秒円偏光レーザーを入射すると、入射円偏光と逆回りの円偏光の第三次高調波が真空紫外領域で発生することを見出した(図 3(b))。これは、人工ナノ構造から真空紫外円偏光を直接発生した初の例である。さらに、フォトニック結晶ナノメンブレンからの円偏光第三次高調波発生の際の微視的メカニズムを明らかにするため、その源となる、構造の内部に誘起される三次の非線形分極を数値計算シミュレーションによって求めた(図 3(c))。この結果、フォトニック共鳴周波数において、三次の非線形分極が大きく増大されていることがわかり、実験で観測された THG スペクトルの特性を再現することに成功した。さらに、フォトニック結晶構造を作製したナノメンブレンでも、分光応用が可能な強度の真空紫外光が発生していることも実験的に明らかにした。これらの研究成果は、光分野のトップジャーナルである Optica(K. Konishi et al., Optica 7, 855 (2020))に発表し、プレスリリースを行った。

現在、これらの手法を用いて発生した真空紫外光コヒーレント光を用いた円二色性計測システムの構築を進めている。

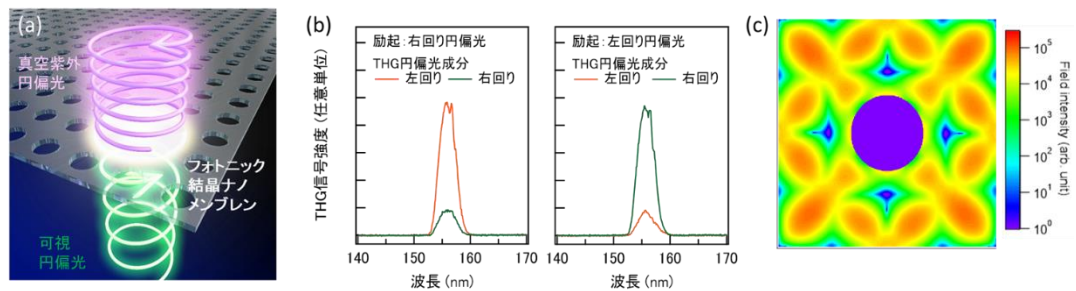


図 3 (a)フォトニック結晶ナノメンブレンを用いた円偏光真空紫外波長変換の模式図 (b)フォトニック結晶ナノメンブレンに対する円偏光励起によって生じる真空紫外 THG スペクトルの左右円偏光成分(左図:右回り円偏光励起、右図:左回り円偏光励起) (c) 共鳴波長で構造内部に誘起される3次非線形分極のシミュレーション結果

3. 今後の展開

今後は、コヒーレント光の集光性および超短パルス性を活用した、イメージング計測および超高速時間分解分光計測を、真空紫外領域で実現していくことが重要である。現在、そのための技術開発を深紫外領域で開始している。真空紫外円二色性イメージングの重要なアプリケーションとして、円二色性信号をプローブとしたラベルフリーイメージングへの応用を検討している。また、円二色性時間分解分光は、光照射後のタンパク質二次構造の瞬時構造変化を観測する手段となり、光合成や光遺伝学研究の新たなツールとなる可能性が考えられる。そのためには、構造変化の計算機シミュレーションとの比較は重要であり、本さがけ領域の研究者と今後も協力していきたいと考えている。

また、本さがけで確立した、真空紫外コヒーレント光発生技術自体のさらなる高度化も、今後の重要な研究課題である。定量的予測が可能な数値計算シミュレーション手法を確立して、最適なフォトニック結晶ナノメンブレン構造を明らかにするとともに、より短波長まで透明なメンブレン材料を用いることで発生可能な真空紫外光の短波長を、現在の 150nm からさらに短波長化することを目指す。これらの課題については、2021 年度より採択された科研費基盤 A において、引き続き研究を進めて行く。これによって将来的には、円偏光変調を大気中で行えることになり、システムの大幅な簡便化につながる。

本研究成果は、生体円二色性計測のみならず、物性物理学や化学分野の分光手法としても重要な進歩につながる事が予想される。特に、物性物理学分野で、固体中の電子状態を直接観測できる角度分解光電子分光法の光源として、真空紫外円偏光レーザー光は非常に重要であり、本手法はその発生を極めて簡便にするものとして注目される可能性が高い。

このように、本さがけで開発した手法は、生命科学はもちろんのこと、物性物理や化学など幅広い分野において、深紫外・真空紫外領域における分光の新たな基盤技術として展開されていくことが大いに期待できるものであると考えている。

4. 自己評価

本研究では、生体分子計測に応用可能な、真空紫外円二色性イメージングおよび超高速時間分解真空紫外円二色性計測技術を実現することを最終目標として、テーブルトップでの真空

紫外コヒーレント光円二色性分光計測技術の開発を目指した。まず、そのための重要な要素技術である、①真空紫外コヒーレント光の発生技術②超短パルスレーザー円偏光変調技術の2点を確認した。①、②のそれぞれが新規性を有しており、①に関しては期間中に原著論文2編を発表し、プレスリリースも行った。

研究の進め方に関しては、研究補助者や学生に加わってもらうことはできなかったが、他の研究者の協力を適切に得ながら効率的に進めることを目指した。ただし、①の部分に当初予定よりも長く時間がかかってしまった点、②に関して検出器の選定に手間取って時間を多く費やしてしまった点は反省すべき点である。研究費の執行に関しては、本研究を進める上で最適なレーザー光源をプロジェクト前半で導入でき、研究の推進に効果的に活用することができた。

本研究は、誘電体ナノメンブレンを、簡便な波長可変真空紫外コヒーレント光源として用いるという、全く新しいアイデアの有効性を実証できたという点で、日本発の重要な新技術シーズを生み出すことができたと考えている。本研究成果によって、ナノフォトニクス、メタマテリアルの基礎研究が、これまでほとんど行われてこなかった真空紫外領域へと展開されるきっかけを与えるものとなる。また、コヒーレント光を用いた真空紫外分光の技術的なハードルを著しく下げるものであり、生体円二色性計測のみならず、光電子分光や超高速化学反応計測など、生命科学、物性科学、化学の様々な分野の発展に貢献することが期待される。特に生命科学の分野においては、タンパク質や糖類の凝集によってもたらされる疾患の発現メカニズム解明のための新規ツールになる可能性も有しており、基礎科学のみならず医学・創薬などの分野の発展にも将来的には貢献できるのではないかと考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 2件

1. Kuniaki Konishi, Daisuke Akai, Yoshio Mita, Makoto Ishida, Junji Yumoto, and Makoto Kuwata-Gonokami, "Circularly polarized vacuum ultraviolet coherent light generation using a square lattice photonic crystal nanomembrane", **Optica** 7, (2020) 855-863, DOI: <https://doi.org/10.1364/OPTICA.393816>

4回回転対称構造を有する γ -Al₂O₃フォトニック結晶ナノメンブレンを作製し、その共鳴波長において可視光の円偏光フェムト秒超短パルス光を入射したところ、入射とは逆回りの円偏光の第三次高調波が、真空紫外領域で発生することを見出した。さらに、フォトニック結晶ナノメンブレンからの円偏光第三次高調波発生をシミュレーションする手法を開発して構造の異方性の影響を明らかにした。また、発生可能な真空紫外円偏光の光子数を定量的に明らかにした。

2. Kuniaki Konishi, Daisuke Akai, Yoshio Mita, Makoto Ishida, Junji Yumoto, and Makoto Kuwata-Gonokami, "Tunable third harmonic generation in the vacuum ultraviolet region using dielectric nanomembranes", **APL photonics** 5, (2020) 066103. (Selected as *Featured Article* and Highlighted in *Scilight*) DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0008568>

波長可変の真空紫外コヒーレント光を発生するための簡便かつ実用的な新手法として、厚さ数 100nm の誘電体自立薄膜(誘電体ナノメンブレン)に対してフェムト秒超短パルスを入射すると、第三次高調波発生によって真空紫外光に高い効率で波長変換されることを見出した。様々な材質、厚さの誘電体ナノメンブレンを調べ、SiO₂ ナノメンブレンで最も大きな真空紫外光強度が達成されることを定量的に明らかにするとともに、膜厚と真空紫外光強度の関係を理論的に計算し、最適膜厚を明らかにした。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 1 件(特許公開前のもも含む)

1	発 明 者	小西邦昭、湯本潤司、五神真、石田誠、赤井大輔
	発 明 の 名 称	真空紫外光の発生方法及びそれに用いる装置
	出 願 人	東京大学、豊橋技術科学大学
	出 願 日	2019/8/21
	出 願 番 号	特願 2019-150800
	概 要	厚さ数 100 nm の誘電体自立膜(誘電体ナノメンブレン)を波長変換用の非線形媒質として用いることで、可視光の超短パルスレーザー光の第三次高調波発生によって真空紫外光を発生する。さらに、ナノメンブレンに4回回転対称性を有するナノ構造を付与することによって、円偏光の真空紫外光への波長変換も可能となる。 なお、本特許は、出願日の1年後に、台湾および PTC 出願も行っている。

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

・総説論文

Kuniaki Konishi, Tetsuo Kan, and Makoto Kuwata-Gonokami,

"Tunable and nonlinear metamaterials for controlling circular polarization",

Journal of Applied Physics, 127, 230902 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0005131>

・国際学会発表

Kuniaki Konishi, Daisuke Akai, Yoshio Mita, Makoto Ishida, Junji Yumoto, Makoto Kuwata-Gonokami,

“Circularly Polarized Third Harmonic Generation in Vacuum Ultraviolet Region Using Square Lattice Photonic Crystal Nanomembrane”,

The 14th International Congress on Artificial Materials for Novel Wave Phenomena (Metamaterials 2020), Online (29, Sept. 2020)

Kuniaki Konishi, Daisuke Akai, Yoshio Mita, Makoto Ishida, Junji Yumoto, Makoto Kuwata-Gonokami,

“Tunable Third Harmonic Vacuum Ultraviolet Coherent Light Generation Using Dielectric Nanomembranes”,

The 22nd International Conference on Ultrafast Phenomena (UP 2020), Tu4B.11, Online (17, Nov. 2020)

・国内招待講演

小西邦昭

“ナノメンブレンを用いた真空紫外コヒーレント光発生と円偏光制御”,
第5回超高速光エレクトロニクス研究会、オンライン開催、2020年12月11日

・解説記事

小西邦昭, 五神真

「誘電体ナノメンブレンを用いた真空紫外コヒーレント光発生と円偏光制御」
光アライアンス、第 32 巻 11 号、pp44-48、2021 年

・プレスリリース

2020 年 7 月 21 日

“格子状に並んだナノサイズの穴を持つ薄い膜が、らせんの光の波長を変える
～極短波長のそろった円偏光を簡単に作り出すことに成功”

東京大学、豊橋技術科学大学、JST