

光異性化反応と2波長励起による励起状態の超解像局在化

(阪大院基礎工¹、立教大理²)○伊都 将司¹、池上 雄大¹、宮坂 博¹、
宇野 何岸²、高木 祐太²、森本 正和²、入江 正浩²

Super-resolved localization of excited state achieved by using
photo-isomerization and two-color photoexcitation

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.¹; Faculty of Science, Rikkyo Univ.²)

Syoji Ito¹, Takahiro Ikegami¹, Hiroshi Miyasaka¹,
Kakishi Uno², Yuta Takahashi², Masakazu Morimoto², Masahiro Irie²

【序】

光の回折限界（可視光で 200 nm 程度）を超えたナノメートルスケールの微小空間に分子系の光励起状態を生成、消滅させることができれば、光によるナノ構造の観察・分光分析、局所光化学反応を利用したナノ加工など様々な興味深い応用への道が拓ける。これまで、回折限界を超えた微小領域に光励起状態を生成する手法として、微小開口や金属チップ先端に局在化した近接場光を用いる手法や集光フェムト秒パルスによる局所多光子反応を利用する方法、ガウス型のレーザー光を集光することで生成した励起状態分布の周辺部を誘導放出によって基底状態に失活させ、ガウス分布中心部の励起状態のみを選択的に残すことで局在化を達成するアプローチ（STED）などが提案されている。一方、本研究では、分子内光異性化反応を示す分子系に着目し、二つの異性体のうち片方の異性体の励起状態を局所的に生成させ、超解像局在化を達成する方法を提案する。

【実験とシミュレーション】

光異性化反応を示す分子系として、光反応に関して知見が得られており、且つ光照射に対する耐性の高いジアリールエテン誘導体を対象とした。ジアリールエテン誘導体は紫外光で開環体から閉環体へ異性化し、可視光照射によってその逆反応が進行する。

可視光照射によって生成された閉環体の励起状態からは、開環体への逆異性化反応と閉環体励起状態から閉環体基底状態への失活過程が競争的に起こる。可視光強度の高い照射条件下では、単位時間あたりに生成される閉環体励起状態の割合は高くなる。しかし同時に、開環体への異性化も競争的に進行するため、照射開始からしばらくすると大部分が開環体となる。このとき、可視光と紫外光を同時に照射した場合、閉環反応収率が高い条件下では、開環体は紫外光に

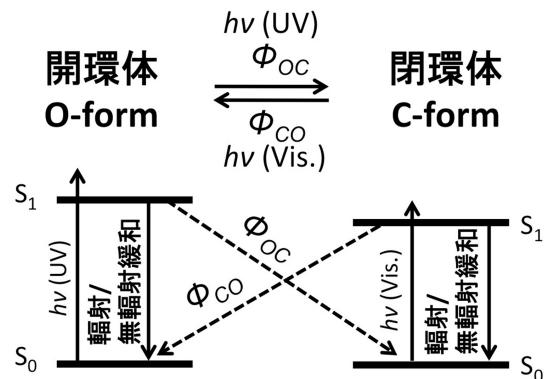


Fig. 1. A model of photoisomerization for the numerical simulation.

よって迅速に閉環体へと戻されるため、単位時間あたりに生成される閉環体の励起状態の割合は高く保たれる。このことは、紫外光と可視光の同時照射によって、閉環体の励起状態が選択的に生成可能であることを示す。従ってまた、可視光と紫外光の空間的重なりを制御することで、回折限界を超えた微小サイズに励起状態を局在化可能であることを示唆する。閉環体の励起状態生成の選択性は、可視光と紫外光の強度と空間分布、閉環反応と開環反応の量子収率に依存する。このことを定量的に見積もるため、両異性化反応の収率、光強度を種々変化させシミュレーションを行った。

一方、実験的に閉環体励起状態の局在化を実証するため、閉環体で強い蛍光を示すジアリールエテン誘導体を用い、蛍光観察により実験的評価を行った。蛍光性ジアリールエテン誘導体を含む PMMA 薄膜を試料とし、励起光源には UV (波長 325 nm) 及び可視 (波長 532 nm) の連続発振レーザーを用い、以下の実験 (1)、(2) を行った。実験 (1)：二つのレーザー光の集光スポットサイズを 700 nm 程度に調整し、UV 及び可視光の集光スポットが空間的に重なる面積を種々変化させ、各条件における蛍光スポットのサイズ、形状を CCD カメラにより評価した。実験 (2)：倍率 100 倍、NA 1.3 の対物レンズで両レーザー光を回折限界まで集光し、それらの空間的重なりを種々変化させることで、超解像蛍光スポット形成に挑戦した。超解像スポットの評価のために、光照射領域にせいぜい 1 個の蛍光性ジアリールエテンが存在する試料を準備し、單一分子からの蛍光を走査型共焦点顕微鏡で検出することで蛍光スポットのサイズと形状に関する情報を取得した。

【結果と考察】

実験 (1) で得られた、UV と可視光の集光スポットの相対的空間配置と CCD カメラで検出された蛍光スポット形状との対応の例を図 2 に示す。UV および可視光の空間的重なりの減少と共に、発光領域のサイズも減少している。同様の傾向は、計算機シミュレーションによっても再現された。これらの結果は、提案するコンセプトに基づいて閉環体の励起状態を局在化可能であることを示す。

また実験 (2) では、発光スポットの半值全幅として 70 ~ 100 nm 程度が達成され、提案するコンセプトに基づいて超解像蛍光スポットも形成可能であることが示された。

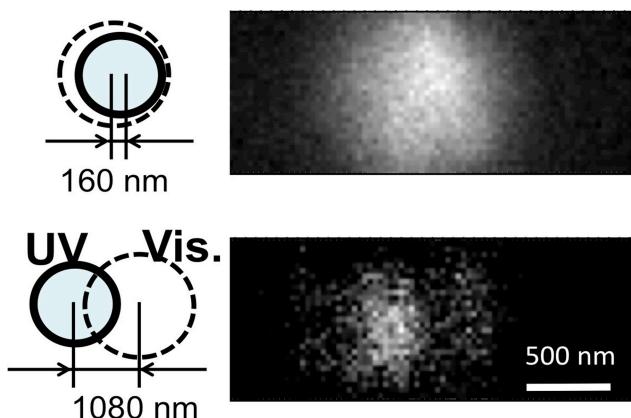


Fig. 2. Fluorescence images of diarylethene derivatives in a PMMA film as a function of the relative distance between the UV and Vis. laser spots.

参考文献

- [1] M. Irie, Chem. Rev. 2000, 100, 1685-1716.
- [2] K. Uno, et al., J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 13558-13564.
- [3] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, Chem. Rev. 2014, 114, 12174.