

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17475

研究課題名(和文) 単一サイクル赤外光パルスを用いた高速赤外吸収分光

研究課題名(英文) Ultrafast infrared absorption spectroscopy by using single-cycle mid-infrared pulse

研究代表者

白井 英登 (shirai, Hideto)

分子科学研究所・分子制御レーザー開発研究センター・特任助教

研究者番号：30726237

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：液相試料における化学反応ダイナミクスを実時間で計測することができるシステムの開発を行った。フィラメンテーション法により発生したコヒーレントな中赤外光パルスと気体を非線形媒質としたチャープパルス上方変換という手法を用い、200から5500 cm^{-1} まで広がった中赤外光を単一ショット(1 ms)で計測することが可能になった。さらに全反射減衰吸収分光を組み合わせることにより、ミリ秒オーダーで生じる液相試料の化学反応ダイナミクスを実時間で観測することが可能になった。今後、生体分子や錯体などにおける反応過程の詳細な解明に役立つことが期待される。

研究成果の概要(英文)：We report novel MIR spectroscopy, which is the combination of an ultra-broadband MIR coherent light source and the chirped-pulse up-conversion (CPU) technique. Moreover, attenuated total reflectance spectroscopy connected with the CPU technique for observing the chemical reaction dynamics of liquid samples on real-time. We succeeded in observation of the changes of absorption spectra of liquids samples in the region from 200 to 5500 cm^{-1} with 1 ms time resolution by using the novel MIR spectroscopy. We believe that this unique system is useful for advanced studies of biological tissues.

研究分野：光工学・光量子科学

キーワード：超短光パルス 赤外吸収分光 非線形光学

1. 研究開始当初の背景

遠赤外領域は分子間の結合エネルギー、中赤外領域は分子振動エネルギーと共鳴しており、分子の指紋領域と呼ばれている。また、光励起によって生じる半導体中の自由キャリアのバンド内遷移のエネルギーにも共鳴しており、分子科学のみならず個体物性においても重要な周波数領域とされている。

このような中、タンパク質や脂質の分子振動及び分子間の結合エネルギーの相関や半導体中の自由キャリアのダイナミクスの詳細を理解するためには、遠赤外から中赤外領域まで広がったコヒーレントなスペクトルを同時かつ高速に計測することが有効である。

コヒーレントな中赤外光源としては、個体結晶を非線形媒質とした利用した光パラメトリック増幅を用いた手法が挙げられるが、個体による透過帯域の制限から、そのスペクトル幅はせいぜい 1000 cm^{-1} 程度である。一方、分子科学研究所の藤グループにおいて、気体を非線形媒質としたフィラメンテーションという手法を用い、スペクトル幅が $200\text{--}5500\text{ cm}^{-1}$ となる超広帯域なコヒーレント中赤外光の発生法が開発された。

しかし、そのような広帯域中赤外光スペクトルの計測を効率良く行うことは難しい。フーリエ分光器やモノクロメーターを使用すればスペクトル計測に時間がかかることは当然だが、マルチチャンネル MCT と分散型分光器の組み合わせでも、数オクターブにわたる広帯域な光のスペクトルを計測する場合、高次の回折光が迷光となることから、回折格子を交換しながらスペクトルを測定する必要がある。

この問題を解決する方法として、中赤外光を可視光へ波長変換し、可視光用の分散型分光器を用いてスペクトルを検出するチャープパルス上方変換(CPU)という手法がある。可視光用の分光器を使用することによって、中赤外領域の検出器よりも高感度・高速および多チャンネルの測定が可能となる。可視光に変換されたスペクトルは簡単な計算で元の中赤外領域のスペクトルに変換することができる。これまでに CPU を用いた中赤外分光は報告されているが、上方変換媒質に AgGaGeS_4 や LiNbO_3 といった固体結晶を用いているため、位相整合の条件からスペクトル幅が $200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 程度であった。このような中、分子科学研究所の藤グループでは、低分散媒質である気体を上方変換媒質とした CPU を用い、超広帯域中赤外光を可視光へと変換することによって、 $200\text{--}5500\text{ cm}^{-1}$ に広がったスペクトルを単一ショット(1 ms)で計測することに成功している。

2. 研究の目的

本研究では、気体を非線形媒質とした波長変換によって得られた、遠赤外領域から中赤外領域までのコヒーレントな超広帯域光パ

ルスと気体を用いた CPU という検出方法を用い、液相試料における化学反応によって生じる吸収変化をリアルタイムで観測することを目的としている。特に、液相の水やアルコール、水溶性のタンパク質などを試料とした分光を行い、水分子における OH 基の対称伸縮運動や変角運動及び分子間に働く水素結合のネットワークなど、大きく振動数の異なる分子振動について同時に測定及び観測し、それらの相関関係を評価することで、分子論的な理解が期待できる。

3. 研究の方法

生体組織における分子間および分子振動の相互作用の完全な情報を得るためには、生体組織が通常置かれている環境である液相状態の試料を分光することが望ましい。しかし、遠・中赤外領域の光は水による吸収が大きく、吸収係数は 10^3 cm^{-1} と可視光領域の吸収係数と比較して6桁以上も高い。そのため、透過測定を行う場合、試料の厚みは数十ミクロン以下である必要がある。そのような液相試料の測定には全反射吸収分光法(ATR)が極めて有利である。ATR は、プリズム面に臨界角度以上で光を入射し、全反射時にプリズム面をしみ出たエバネッセント波と試料とを相互作用させ、その結果、減少した減衰反射率を観測する計測法である。また、試料の変更によって、チャープパルスと中赤外光パルスとの遅延時間のズレが生じないので、CPU との相性が良い方法であると言える。ATR プリズムには遠・中赤外光に対して透明かつ低分散なダイヤモンド結晶を使うことが最も妥当である。

上記の ATR 分光法と CPU を組み合わせた光学系を構築した。また、可視光に変換するための気体には希ガスである Xe を用いた。Xe は他の気体と比較して、非線形係数が大きく、窒素を非線形媒質とした場合に得られる信号強度よりも100倍以上強い信号を得ることができる。中赤外領域は空気中の水蒸気や炭酸ガスに敏感であることから、システム全体をアクリルボックスで覆い、ボックス内を窒素で置換した。

化学反応ダイナミクスを観測するための検証実験として、酢酸(CH_3COOH)とマグネシ

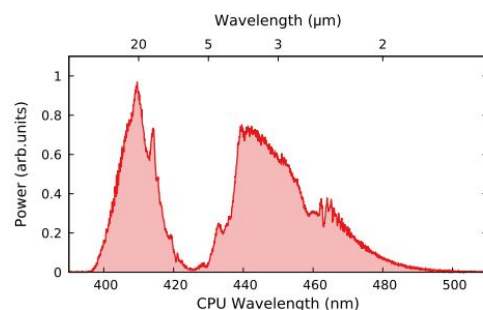


図1 チャープパルス上方変換によって得られたスペクトル

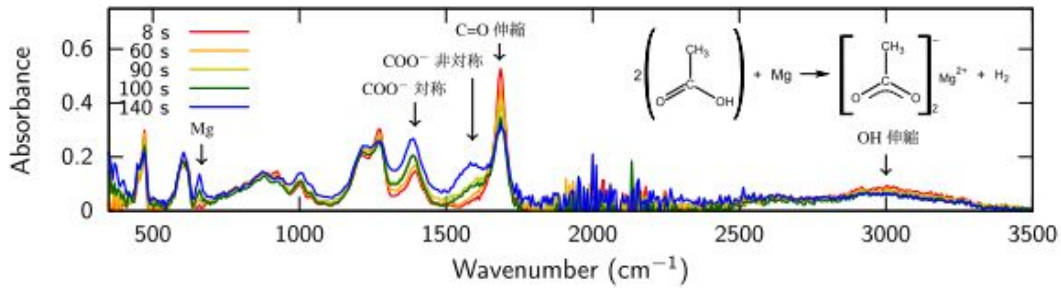


図2 酢酸と Mg 粉末の混合によって生じた吸収スペクトルの変化

ウム(Mg)粉末を混合したときに生じる比較的緩やかな吸収スペクトルの変化を実時間で観測することを試みた。スペクトルは200 ms 間隔で1000 回測定した。測定開始から数秒後に酢酸に Mg 粉末を加え、反応に伴い生成される酢酸マグネシウムと水素発生に起因した吸収スペクトルの時間変化を観測した。

本研究で構築したシステムでは、200—5500 cm^{-1} に広がったスペクトルを1 ms の時間で計測することが可能である。そこで、ATR プリズム上に2種類の異なる溶液を急速に交換できるチャンバーを作製し、2種類の異なる溶液が交換されることによって変化する吸収スペクトルを1 ms の時間分解能で観測した。溶液にはアセトンと水を用い、500 ms の時間領域におけるスペクトルを30 回計測し平均値を求めた。

4. 研究成果

図1にCPUによって得られたスペクトルを示す。横軸はそれぞれ可視光に変換された波長と元の中赤外領域の波長を示している。このときの周波数分解能は4 cm^{-1} であった。図より、200—5500 cm^{-1} に広がった中赤外光のスペクトル全体を観測できていることがわかる。5 mm 付近に見られる吸収は、ダイヤモンドのフォノンに起因したものである。

図2に酢酸とMg粉末の混合によって生じた吸収スペクトルの時間変化を示す。横軸は波数で縦軸は各時間における吸光度を示している。酢酸にMg粉末を加えることによって、1700 cm^{-1} の吸収ピークの値が減少する一方、1430 cm^{-1} 付近と1545 cm^{-1} 付近の値が大きくなっていることがわかる。これは、酢酸由来のC=O結合が減少し、COO⁻の対称伸縮振動と非対称伸縮振動が発現したことに由来している。3000 cm^{-1} 付近の吸収は酢酸のOH伸縮のエネルギーに対応しており、水素発生に起因して減少していることを確認した。640 cm^{-1} 付近に新たな吸収ピークが発現しているが、これは2(CH₃COO⁻)とMg₂⁺間に生じる振動数に対応していると考えられる。得られた吸収スペクトルの変化は実時間で計測されている。また、市販のフーリエ赤外分光システムよりも良好な信号雑音比でスペクトルを計測できることが分かった。

図3(a)にCPUとATR分光を組み合わせた高速溶液交換の模式図を示す。ATRプリズム上に異なる2つの溶液を急速に交換できるチャンバーを組み込んでいる。

図3(b)にアセトンと水の急速交換によって生じた吸収ピークでの時間変化を示す。横軸は時間で縦軸は吸光度の変化を表している。測定開始から170ms後に水とアセトンを急速に交換し、200—5500 cm^{-1} のスペクトル全体から特徴的な吸収ピークの値を1msの時間間隔でプロットしたものである。1230 cm^{-1} の吸収の変化がアセトンのC-C伸縮振動に由来しており、3400 cm^{-1} の吸収の変化が水のOH伸縮振動に対応している。図より、10 ms以内にATRプリズム上の溶液の交換が終わっていることがわかる。

200—5500 cm^{-1} のスペクトル領域を1msの時間分解能で計測できることは大きな特徴であり、生体分子など、様々な化学反応ダイナミクスを観測に用いることで、新しい知見が得られることが期待される。

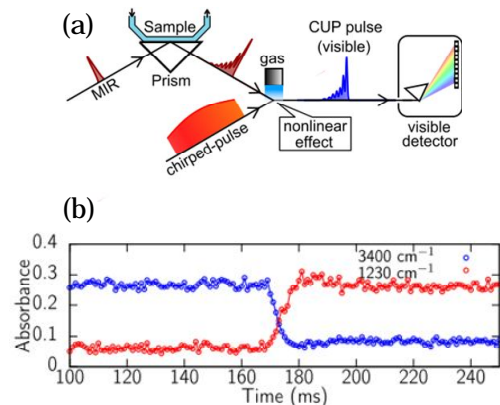


図3 (a)CPUとATR分光を組み合わせた高速溶液交換の模式図。(b)水とアセトンが急速に溶液交換されたときの吸光度の変化。

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

1. T.-T. Yeh, H. Shirai, C.-T. Tu, T. Fuji, and C.-W. Luo, "Ultrafast carrier dynamics in Ge by ultra-broadband mid-infrared probe spectroscopy," Scientific reports, 7, 40492(2017). 査読有
DIO: 10.1038/srep40492
2. T. Fuji, Y. Nomura, and H. Shirai, "Generation and Characterization of Phase-Stable Sub-Single-Cycle Pulse at 3000 cm⁻¹," IEEE J. Sel. Top Quantum Electron, 21, 8700612(2015). 査読有
DOI: 10.1109/JSTQE.2015.2426415
3. T. Fuji, H. Shirai, and Y. Nomura "Ultrabroadband mid-infrared spectroscopy with four-wave difference frequency generation," J. Opt., 17, 094004(2015). 査読有
DOI: <https://doi.org/10.1088/2040-8978/17/9/094004>
4. H. Shirai, T.-T. Yeh, Y. Nomura, C.-W. Luo, and T. Fuji, "Ultrabroadband mid-infrared pump-probe spectroscopy using chirped-pulse upconversion in gases," Phys. Rev. Appl. 3, 051002(2015). 査読有
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.3.051002>

[学会発表](計4件)

1. 白井英登、野村雄高、藤貴夫、「超広帯域コヒーレント赤外光を用いた化学反応ダイナミクスの観測」レーザー学会学術講演会第37回年次大会、2017年1月7-9日、徳島大学常三島キャンパス、(徳島県徳島市)
2. H. Shirai, Y. Nomura, and T. Fuji, "Self-Referenced Waveform Measurement of Few-Cycle Mid-Infrared Pulses," 20th International Conference on Ultrafast Phenomena, 2016/7/17-22, (Santa Fe, New Mexico, America).
3. 白井英登、野村雄高、藤貴夫、「自己参照でのサブサイクル中赤外光パルスの電場波形計測」レーザー学会学術講演会第36回年次大会、2016年1月9-11日、名城大学天白キャンパス、(愛知県名古屋市)
4. H. Shirai, T.-T. Yeh, Y. Nomura, C.-W. Luo, and T. Fuji, "Ultrabroadband Mid-Infrared

Pump-Probe Spectroscopy using Chirped-pulse Upconversion," CLEO2015, 2015/5/10-16, (Sans Jons, America)

6. 研究組織

(1)研究代表者

白井 英登 (Shirai, Hideto)

分子科学研究所・分子制御レーザー開発研究センター・特任助教

研究者番号：30726237