

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750013

研究課題名(和文) 高強度中赤外光源の開発と励起状態プロトン/水素移動反応機構の研究

研究課題名(英文) Development of a high power mid infrared laser and study on the mechanism of excited state proton/hydrogen transfer reaction

研究代表者

宮崎 充彦 (MIYAZAKI MITSUHIKO)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：00378598

研究成果の概要(和文)：

本研究では超音速ジェット赤外分光へ適用可能な、高強度、広掃引性、かつ高分解能を有する新規中赤外波長可変レーザーの開発を行なった。レーザーは  $1000 - 2200 \text{ cm}^{-1}$  の領域で出力  $0.5 \text{ mJ/pulse}$  以上(最大  $>2 \text{ mJ/pulse}$ )、分解能  $<0.4 \text{ cm}^{-1}$  を達成した。この範囲を一度に連続掃引可能であり、中赤外領域の超音速ジェット赤外分光に新たな波長領域を開拓した。

実際に、フェノール-アンモニアやサリチル酸メチルといった系の分光測定へ適用し、骨格振動の変化からプロトン移動反応のメカニズムについての新たな知見を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：

I developed new tunable coherent infrared source in the mid-infrared (MIR) region that is applicable to supersonic jet infrared spectroscopies. The light source can provides continuous tunability covering  $1000-2200 \text{ cm}^{-1}$  with the output of  $>0.5 \text{ mJ/pulse}$  and the energy resolution of  $<0.4 \text{ cm}^{-1}$ , which are necessary conditions to perform double resonance spectroscopies on supersonically cooled species.

Applications of the MIR laser to the infrared spectroscopy of the skeletal vibrations of several reactive systems, such as phenol-ammonia clusters, methylsalicylate shed new insight into their proton transfer reaction mechanisms that have been inferred only from uninformative broad spectroscopic features.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：科学

科研費の分科・細目：基礎科学・物理化学

キーワード：中赤外レーザー、 $\text{ZnGeP}_2$ 、超音速ジェット、レーザー分光、溶媒和クラスター、プロトン移動反応

## 1. 研究開始当初の背景

プロトン移動 (PT) 反応は、水素の最も簡単な元素としての広範な分布とその強い水

素結合の影響から、宇宙空間の分子生成から生体内の化学反応まであらゆる化学反応場において重要な役割を果たすことが知られ

ている。しかし、プロトンがどのように移動するかメカニズムについては現在でも多くの研究が続けられており、実際にプロトンが移動したのかどうかすら明らかでない系が多く残されている。PT 反応の基準として、これまでは電子吸収あるいは発光スペクトルがシフトしブロードになることが頻繁に用いられてきた。例えば、サリチル酸では第一電子励起状態  $S_1$  状態からの蛍光が励起波長から大きくレッドシフトした可視光領域にブロードな発光を示すこと、及び  $S_1$  でヒドロキシル基の酸性度が上昇することを根拠として、PT 反応を起こすと考えられてきた。

一方、近年の高精度の理論計算からは  $S_1$  状態ではプロトンの移動は起こっておらず、プロトンを囲むキレート構造の歪みが発光スペクトルのレッドシフトの原因であるとされた。しかし、この可視発光を与える化学種の構造は決定されておらず、PT 反応が生じているかどうかは現在でも明らかになっていない。そのため、ブロードな可視発光 = ESPT、という単純な図式がまかり通っている。

超音速ジェット噴流を用いた研究は、反応中心だけを孤立状態に抽出した理想的な実験環境を与えることができる。すでに超音速ジェット中のサリチル酸に対しプロトンの位置の決定に有効な OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルの測定が試みられている。しかし、極めてブロードな吸収が見られるのみで明確な結論は得られなかった。これは大きなレッドシフトを伴う場合には、OH 伸縮振動のバンド幅は数百  $\text{cm}^{-1}$  と広がり、詳細な構造情報が得られなくなるためである。むしろ、PT 反応のように分子骨格の変化を伴う反応では、 $1000 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  の中赤外領域の赤外スペクトルに現れる骨格振動に由来する特徴を捉えるのが効果的だと考えられる。特に OH 基からの PT 反応では、プロトンを放出した OH 基は C=O 結合に変化し、赤外分光にで最も有用であるとされる C=O 結合の観測に本質的な意味を持たせることが出来る。

しかし、これまで超音速ジェット中の化学種の赤外分光は  $3000 \text{ cm}^{-1}$  領域の X-H 伸縮振動に限られており、骨格振動の現れる  $1000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  の中赤外領域の測定は事実上不可能であった。これは極めて希薄な超音速ジェット中の化学種に対する赤外分光を行なうために必要な、高出力かつ掃引幅が広いコヒーレント赤外光源が存在しなかったためであった。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、最近開発された新たな非線形光学結晶  $\text{ZnGeP}_2$  (ZGP) を利用した、高出力かつ掃引性に優れたコヒーレント光源の開発を行ない、中赤外領域の超音速ジェット赤外分光を実現することを第一の目的

とした。さらに PT 反応が問題とされている系の赤外分光へ適用し、その反応機構を明らかにすることを目指した。

具体的には、 $1000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$  の領域で赤外 - 紫外、あるいは紫外 - 赤外二重共鳴分光法を行なうために十分な出力 ( $>0.5 \text{ mJ/pulse}$ ) と分解能 ( $<1 \text{ cm}^{-1}$ ) の達成をレーザー開発の目標とした。PT 反応の研究として基底状態プロトン移動 (GSPT) 反応ではフェノール - アンモニアクラスター ( $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$ )、励起状態プロトン移動 (ESPT) 反応ではサリチル酸メチル (MS) を取り上げ、開発した中赤外光源を利用した赤外分光を行なった。そのほかにもベンゼンダイマー ( $\text{Bz}_2$ )、Z-アミノ酸などに対し測定を実施した。

## 3. 研究の方法

### (1) 中赤外光源開発

中赤外光源の構成は図 1 に示したように  $2 \mu\text{m}$  発生部、波長可変部、中赤外発生部の三つから構成される。 $2 \mu\text{m}$  発生部では周期分極反転擬似位相整合  $\text{LiNbO}_3$  結晶を用いて YAG レーザーの基本波 ( $1.064 \mu\text{m}$ ) の縮退オプトパラメトリック発振、増幅により  $\sim 25 \text{ mJ/pulse}$  の  $2.128 \mu\text{m}$  光を発生させる。一方、波長可変部では YAG レーザーの第 2 高調波 ( $532 \text{ nm}$ ) と色素レーザー出力との  $\text{LiNbO}_3$  結晶中での差周波発生により波長  $\sim 3 \mu\text{m}$  の波長可変光を得る。さらに中赤外発生部における ZGP 結晶を用いたこれら二つの光の差周波発生により  $1000 - 2200 \text{ cm}^{-1}$  ( $10 - 4.5 \mu\text{m}$ ) 中赤外光を発生させている。

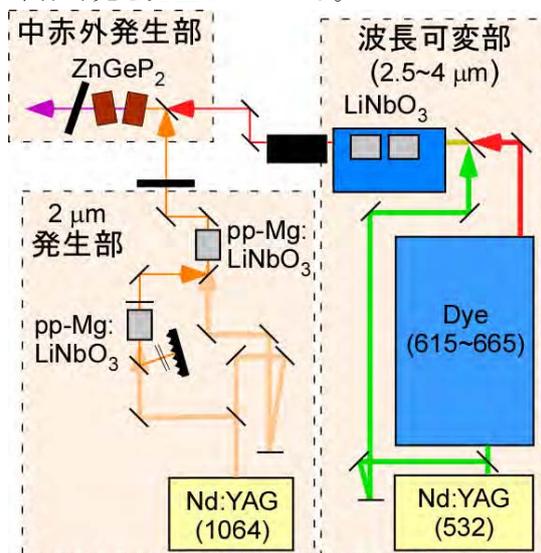


図 1 中赤外光源の構成

### ①出力増強

開発当初には  $1200\text{ cm}^{-1}$  以下のエネルギー領域の出力が低い ( $\sim 0.3\text{ mJ/pulse}$ ) ことが最大の問題であった。本光源では  $2\text{ }\mu\text{m}$  光と波長可変  $3\text{ }\mu\text{m}$  光との間の差周波発生を中赤外光の発生に用いているため、中赤外光出力はこれらの光の入射パワーに比例する。従って、最も単純な方法は入力光の強度を増加させることである。しかし、ZGP 結晶に施す反射防止膜の損傷閾値の関係で十分な強度の入力光を入射することができていなかった。そこで、耐損傷性が高いコーティングを施した ZGP 結晶を本研究予算により新たに購入した。これにより  $2\text{ }\mu\text{m}$  光の出力を十分に活用できるようになった。

### ②狭線化

当初、本中赤外光源のエネルギー分解能は  $\sim 1.5\text{ cm}^{-1}$  であった。これは超音速ジェット中の分子の振動バンドの幅 ( $\sim 2\text{ cm}^{-1}$ ) と同程度であり、振動分光に十分とは言えなかった。これは  $2\text{ }\mu\text{m}$  光の分解能が低いことが問題であった。そこで、 $2\text{ }\mu\text{m}$  光発振器へのエタロンを挿入し発振器での狭線化を行なうとともに、 $2\text{ }\mu\text{m}$  光発生に用いている YAG レーザーヘインジェクションシーダーを導入することで増幅器部分での分解能の低下を防いだ。エタロンの透過バンド幅のシミュレーションから、 $\sim 0.5\text{ cm}^{-1}$  の分解能が達成可能である組み合わせを選択し、図 2 に示したように透過バンド幅の異なるエタロンを 3 つ挿入し狭線化を試みた。エタロン 1 および 2 は市販のエタロンを用いたが、エタロン 3 には Si の板を用いている。

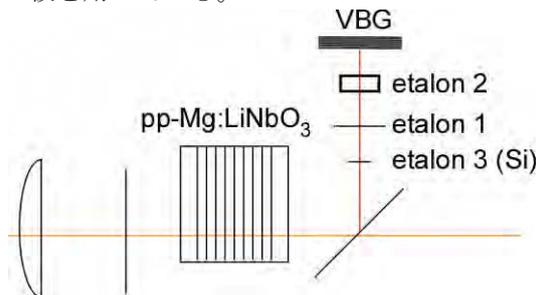


図 2  $2\text{ }\mu\text{m}$  発振器部分のエタロンの構成

### (2) 中赤外スペクトル分光測定

超音速ジェット中の化学種は極めて希薄なため通常の吸収分光は通常困難であり、ポピュレーションラベル分光を適用する必要がある。大半の測定では化学種の質量を特定した測定を行うために、 $S_1$  状態を経由した紫外光の二光子吸収により生じるイオン強度をモニターするイオン化検出赤外 - 紫外、あるいは紫外 - 赤外二重共鳴分光法を用いた。しかし MS に対しては、 $S_1$  状態への励起後発生する蛍光強度をモニターする方法が有効で

あったためこれを用いた。測定したスペクトルは量子化学計算の結果とも比較しながら帰属、議論した。

## 4. 研究成果

### (1) 中赤外光源開発

#### ①出力増強

図 3 に新たに購入した ZGP を使用して得られた中赤外光の出力を本研究以前に得られていたものと比較して示した。 $1000 - 2200\text{ cm}^{-1}$  において超音速ジェット赤外分光に不可欠とされる  $0.5\text{ mJ/pulse}$  以上の出力が達成されていることがわかる。ところが、一見  $2000\text{ cm}^{-1}$  周辺以外は以前の結果とほとんど同じように見える。しかし古い結晶では、この結果を一度出した後、反射防止膜の損傷によって結晶自体が使用不能になってしまい分光測定に利用することが出来なかった。今回の新たな結晶では、この出力をダメージなく恒久的に発生することが可能になったため、初めて長時間にわたる分光測定に供することが出来るようになった。これはレーザーの実用化という意味で極めて重大な意味を持つ。

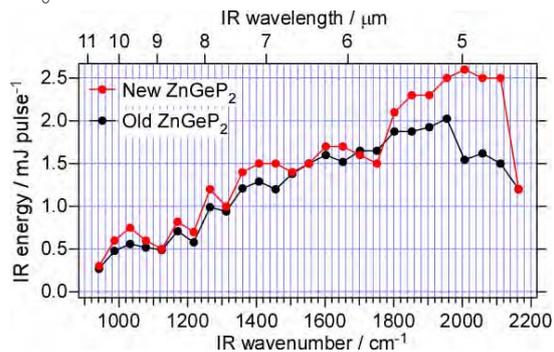


図 3 中赤外出力

#### ②狭線化

図 4 に水分子の振動回転スペクトルとそのバンド幅から求めた中赤外光の分解能を示す。開発当初は図 4(a) に示すように、分解能は  $1.5\text{ cm}^{-1}$  以上あり、 $1635\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドは分解されていない。  $2\text{ }\mu\text{m}$  光発振器へ挿入するエタロンの数を増やすに従い、これらのバンドの分解性が改善することがわかる。最終的には  $< 0.4\text{ cm}^{-1}$  を達成できた。これは回転

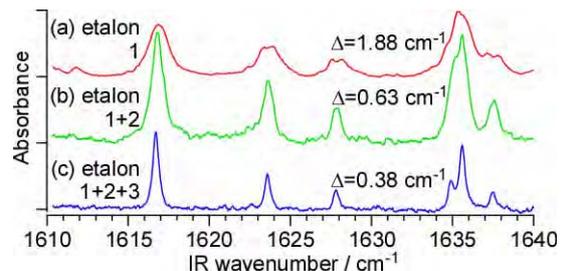


図 4 エタロンの使用によるエネルギー分解能の変化

線幅を含めた振動バンド幅 ( $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ ) を十分に分解できるエネルギー分解能といえる。エタロンの挿入により  $2 \mu\text{m}$  発振器の出力は下がる一方、各波長あたりのエネルギー密度は上がるため、出力増幅器まで含めた最終的な変換効率はほとんど変わらなかった。互いの効果が打ち消したためだと考えられる。

上述のような改良によって二重共鳴分光を用いた超音速ジェット赤外分光スペクトル測定に耐えうる中赤外光源の開発としては一定の水準に達したと考えている。現在、この用途を満たす中赤外領域の光源は、共同利用施設として運用されている自由電子レーザー（出力は強大 ( $\sim 100 \text{ mJ/pulse}$ ) だが、分解能は  $>10 \text{ cm}^{-1}$  に止まる）がオランダ、フランスに二基、Laser Vision 社の OPO 光源のうち運用の優れているいくつかのもの（知っている限りでは 5 つ以下）、および M. Gerhards らが開発したもの（出力最大でも  $\sim 0.5 \text{ mJ/pulse}$ ）程度であり、世界的にも十指に入る競争力を有する赤外レーザーシステムを構築できたとと言える。今後は先んじて分光測定へ応用することが重要であると考えている。

## (2) 中赤外スペクトル分光測定

### ① GSPT 反応の溶媒和サイズ依存性： $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$ のサイズ選別赤外分光

この系は基底状態における酸解離反応のモデルとして著名であり、徹底的な研究が行われてきた。これまで、電子吸収スペクトルが消失することや理論計算による予測から  $n \geq 6$  のサイズにおいて  $\text{PhOH}$  の OH 基が解離

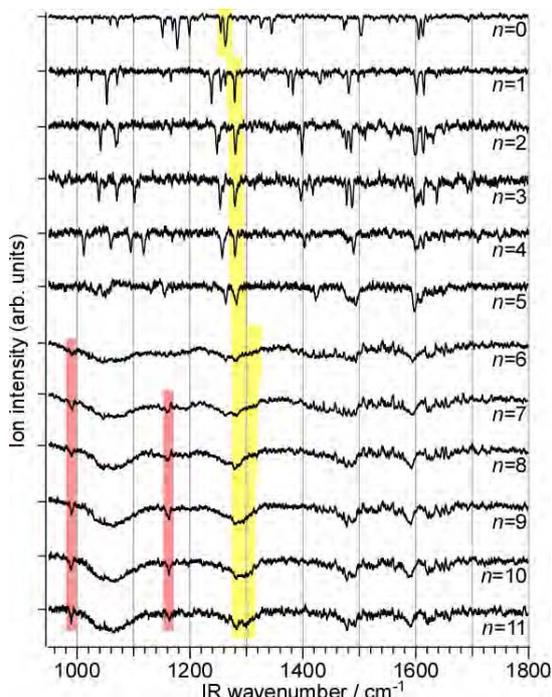


図5  $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$ ,  $n=0-11$  のサイズ選別赤外スペクトル

し、アンモニア側へプロトン移動を起こすと考えられてきた。しかし、実際に構造をモニターした研究はなかった。今回、質量選別したクラスターにイオン化検出赤外分光法を適用し、 $\text{PhOH}$  分子の構造変化のクラスターサイズ依存性を調べた。 $\text{PhOH}$  の OH 基が酸解離を起こすとフェノレートアニオン ( $\text{PhO}^-$ ) が生成し、その C-O 結合は二重結合性が増加し C=O 結合に近くなることが予想される。そのため、GSPT 反応は C-O 伸縮振動に大きな変化を与えると予想される。しかし実際には、図中に黄色で示した C-O 伸縮にこの変化は明瞭には観測されなかった。代わりに、図に赤で示した  $1000 \text{ cm}^{-1}$  付近に現れる芳香環の伸縮振動に明瞭な変化が観測された。解析の結果、この振動は  $\text{PhO}^-$  の生成により生じることが明らかとなった。これらのバンドのサイズ依存性から、 $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$  では  $n=8$  以上では全てのクラスターが GSPT 反応を示すことがわかった。一方、これまで GSPT 反応予想されていた  $n=6, 7$  においては、その一部分が GSPT 反応を起しているだけであると考えられることもわかった。この結果は、本装置による中赤外領域の骨格振動の赤外分光が基礎反応機構の微視的解明のための強力な手段となることを明らかに示している。

### ② ESPT 反応生成物の構造決定：MS の励起状態赤外分光

第一励起状態  $S_1$  状態における反応は光励起後の分子の緩和過程を知ることから重要である。芳香環に置換された OH 基は芳香環の光励起により酸性度が大きく上昇し  $\text{pKa} < 3$  の強酸になることもまれではない。特に同一分子内に塩基となる孤立電子対をもつ分子の場合には、分子内 ESPT 反応を示すとされる分子が数多く研究されている。そのなかでもサリチル酸メチル (MS) は最も単純な分子として多くの研究がなされてきたが、やはりその根拠はシフトシブロードになった蛍光であった。今回、励起状態に対し赤外分光を適用し、図6に示した明確な構造を示す赤外スペクトルの観測に初めて成功した。 $S_1$  状態のスペクトルには  $S_0$  状態で  $1700 \text{ cm}^{-1}$  に観測されている C=O 伸縮振動に帰属される位置にはバンドが観測されず、完全な互変異性化を伴ったプロトン移動が生じていないことが

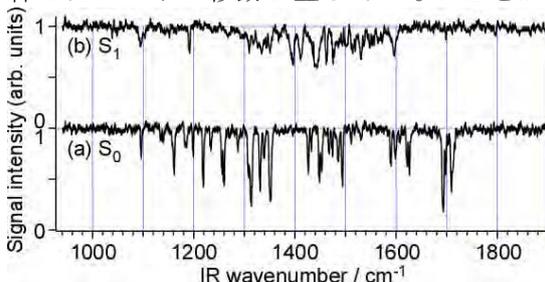


図6 MS の (a)  $S_0$ 、(b)  $S_1$  状態の赤外スペクトル

初めてわかった。現在、理論計算との比較、及び ESPT 反応を示さない配座異性体のスペクトル測定を試みている最中である。これらに関しては、本件研究の発展として採択された科学研究費(課題番号 23550007、平成 23 年度)において研究を継続し、より詳細な ESPT 反応機構の解明につなげることを予定している。

### ③ エキシマー状態の構造決定: $Bz_2$ の励起状態赤外分光

励起状態の構造が明らかでないまま、プロトン移動反応と同じようにブロードな吸収もしくは発光のみから反応が考察されている例として、芳香族二量体のエキシマー状態が挙げられる。特に、最も簡単な  $Bz$  の二量体は詳細に研究されており、基底状態では二つの環が垂直に交差した T 型構造であることが確かめられている。一方、 $S_1$  状態では二つの等価なベンゼン環に共鳴相互作用により励起が非局在化したエキシマー状態を形成するとされている。共鳴相互作用を最大化するために、その構造は二つの環が平行に重なったサンドイッチ型の構造であるとされている。しかしブロードな発光のみからでは構造をうかがうことは困難であった。図 7 に本研究で得られた  $Bz_2$  の電子基底状態と励起状態の赤外スペクトルを示す。 $S_0$  状態のスペクトルは良く知られた  $Bz$  単体の赤外スペクトルとほとんど一致する。一方、 $S_1$  状態のスペクトルはこれとは大きく異なっており、もはや基底状態の  $Bz$  分子は存在していないことがわかる。 $Bz$  単体の  $S_1$  状態の赤外スペクトルとの比較やバンドの面外、面内振動への分類から、その構造がサンドイッチ型構造であり、実際に励起の非局在化が生じていることが確かめられた。また、エキシマー状態の内部エネルギーを上昇させると、二つの環の運動により共鳴状態が破壊され、励起の局在化が起こることも確認された。これはエキシマー状態の構造を直接決定した初めての例である。

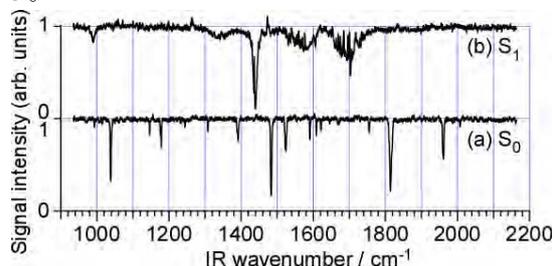


図 7  $Bz_2$  の (a)  $S_0$ 、(b)  $S_1$  状態の赤外スペクトル

### ④ 気相ペプチドのアミドバンドの観測

赤外分光はタンパク質の二次構造を決定する強力な手段として広く用いられている。アミド I、アミド II と呼ばれる二級ペプチド結合に特有の振動のバンド位置からタンパク質の二次構造が経験的によく決定される。しかし、中赤外領域に現れるこれらアミドバンドの特徴が二次構造の形成でどのように変化するかを気相において詳細に研究することは、これまで光源の問題から困難であった。開発した中赤外光源はまさにこのようなアミドバンドの研究に最適であるといえる。そこで、本研究では気相におけるアミドバンドの分光測定の前線として単一アミノ酸ペプチドである  $Z$ -アミノ酸の分光研究も実施した。これまでも自由電子レーザーを用いた測定は行われていたが、上述したようにエネルギー分解能が十分ではないために多くのバンドを分解することが出来ず、その帰属はほとんど行なわれていなかった。今回開発したレーザーによる結果は多くのバンドを十分に分解することに成功し、理論計算を援用する必要はあったものの、主鎖の構造を明確に決定することに成功した。この結果は、気相において生体関連分子の分光測定を行う上でベンチマーク的な役割を果たすと期待している。

### (3) まとめ及び反省点

以上のように、本研究費助成による研究、開発によって国内で初めて超音速ジェット赤外分光を実施可能な中赤外レーザー光源の開発に成功した。さらに、これを種々の系に適用し基底状態だけでなく、励起状態における振動分光も十分に可能であることを実証した。精緻な情報を得られる超音速ジェット法では、これまで赤外分光は容易にブロードとなり科学的知見を得ることが困難であった  $3 \mu m$  領域の X-H 伸縮振動に限られてきた。本研究による成果は、PT 反応など化学反応による分子骨格の変化の超音速ジェット中での観測に道を開いた。これは、今後の研究課題の一つである励起状態のような過渡的で不安定な状態であるが、化学反応に中心的な役割を果たす状態の解明に大いに資するはずである。

反省点として、研究成果の発表が十分に行えなかったことが挙げなければならない。本研究課題は基礎科学の分野に分類されている。基礎科学分野の最も基本的な使命は人類の科学的知見の蓄積であり、これは現代においては国際的専門誌への発表として行われている。本研究課題の期間中において上述のように種々の研究成果が得られ始めている。しかし、研究機関中に国際誌に発表できたものは以下に示すように 1 件に止まった。それ

以外の成果についても速やかに国際誌への投稿を進める必要がある。

#### 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 1 件)

① Mitsuhiro Miyazaki, Jiro Saikawa, Hideki Ishizuki, Takunori Taira, and Masaaki Fujii, "Isomer Selective Infrared Spectroscopy of Supersonically Cooled *cis*- and *trans*-*N*-phenylamides in the Region from Amide Band to NH Stretching Vibration", Physical Chemistry Chemical Physics, 11, 6098-6106, 2009, 査読有

[学会発表] (計 7 件)

① Mitsuhiro Miyazaki, Ayako Kawanishi, Iben Nielsen, Aifan Alata, Claude Dedonder-Lardeux, Christophe Juvet, and Masaaki Fujii, "Infrared spectroscopic study on the ground state proton transfer reaction of phenol-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> ( $n \leq 11$ ) clusters", The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), 2010年12月17日, Honolulu, Hawaii, USA

② 宮崎 充彦、齋川 次郎、石月 秀貴、平等 拓範、藤井 正明、"ZGP/PPLN/色素レーザーによる中赤外波長可変レーザーを用いた超音速分子線レーザー分光"、日本光学会年次学術講演会: Optics & Photonics Japan 2010、2010年11月9日、中央大学駿河台記念館

③ 川西 絢子、Alata Iban、Nielsen Iben、宮崎 充彦、石内 俊一、Juvet Christophe、Dedonder Claude、藤井 正明、"Phenol-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> クラスタの中赤外分光 ～プロトン移動反応のサイズ依存性～"、第4回分子科学討論会、2010年9月14日、大阪大学豊中キャンパス

④ Mitsuhiro Miyazaki, "Infrared spectral study on the structure of benzene dimer excimer", The 2010 Molecular and Ionic Clusters Conference, 2010年9月8日, Atama Kougen Resort Hotel Bernatio, Toukamachi, Niigata, Japan

[その他]

ホームページ等

<http://www.res.titech.ac.jp/~documents/rescurrent/0907/res0907.html>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎 充彦 (MIYAZAKI MITSUHIKO)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号: 00378598