

令和 3 年 5 月 27 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22159

研究課題名(和文)キラリティーの超高感度計測：ヘテロダイン検出キラル電子和周波発生分光法の開発

研究課題名(英文)Ultrasensitive chirality detection: Heterodyne-detected chiral electronic sum frequency generation

研究代表者

奥野 将成 (Okuno, Masanari)

東京大学・大学院総合文化研究科・准教授

研究者番号：00719065

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、超広帯域光を用いた電子和周波発生分光法の開発を目的とした。そのため、まず、高繰り返しピコ秒レーザーを用いた超広帯域光の発生を行った。ラージモードエリアのフォトニック結晶ファイバーに、偏光および焦点の大きさを制御したピコ秒レーザーを集光することで、可視域～近赤外域に超広帯域スペクトルを得ることに成功した。キラリ和周波発生に应用する前段階として、この超広帯域光を用いて石英結晶における和周波発生を行い、十分な和周波信号を得ることに成功した。また、それを用いて超広帯域光のスペクトルおよび時間プロファイルを作製した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高出力のピコ秒レーザーとラージモードエリアフォトニック結晶ファイバーを用いた超広帯域光発生に成功し、CARS等の非線形分光への応用に成功した。一方、本研究ではヘテロダイン検出キラルESFG信号を得ることはできなかった。可視域での超広帯域光発生を高効率で行うことができれば、本研究での目的としたヘテロダイン検出キラルESFG信号を実現できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study was to develop electronic sum frequency generation spectroscopy using ultrabroadband light source. Firstly, we performed the generation of supercontinuum light by using a picosecond laser. By introducing picosecond light whose intensity and polarization were properly controlled, we successfully obtained supercontinuum ranging from the visible to near infrared region. Prior to application to chiral sum frequency generation, we employed this supercontinuum light to generate sum frequency signals from a quartz crystal. The obtained signals were large enough to investigate the spectral- and time-profile of the supercontinuum.

研究分野：分子分光

キーワード：非線形分光 キラリティー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

キラリティーは分子および物質の持つ最も根源的および本質的な性質の一つである。たとえば、生体分子は分子認識などの機能とキラリティーが密接に結びついている。さらに近年、金属錯体や界面においてもキラリティーについての研究が進んでおり、理論・実験の両面から開拓が行われている。また、ごく近年分子や金属の集積によるキラル物質変換やキラル物性について研究が始まっている。このように、幅広い領域で注目を集めているキラリティーであるが、研究する手法は非常に限られている。キラリティーを検出・分析するためには、CD 分光法が最も広汎に用いられている。多くの場合キラリティーを持つ生体分子の絶対配置の決定をはじめとして、CD は非常に強力である。たとえば溶液中のタンパク質の二次構造は、他手法では情報を得ることが困難であり、紫外領域の CD スペクトルから推測されているのは周知である。CD は電子状態を幅広く測定可能な成熟した手法であり、広く用いられている唯一の方法であるが、近年検出感度の向上など、技術的な発展はみられない。CD の検出感度は限られており、生体に近い低濃度試料や単分子膜、希少試料などへの応用は非常に困難である。

2. 研究の目的

非線形分光の一種である和周波発生分光法 (Sum Frequency Generation: SFG) を用いて、現在キラル敏感な手法として広汎に用いられている円二色性 (Circular Dichroism: CD) を上回る、分子・物質の電子状態のキラリティーに対する超高度測定手法を開発する。本研究により、現在測定手法がボトル・ネックとなっている、キラリティーに関する研究を加速・促進しうる超高度検出手法を開発・確立する。そのための要素技術として、以下の二つを具体的な研究の対象とした。

(1) 超広帯域スペクトルを持つスーパーコンティニューム光を用いた和周波発生装置の開発：可視域～近紫外域に幅広いスペクトルを持つスーパーコンティニューム光を発生させ、さらに狭帯域の光との和周波信号光を発生させる。これにより、幅広いスペクトル領域での和周波発生を実現する。

(2) ヘテロダイン検出法の電子和周波発生分光法への応用：(1) で開発した和周波発生装置に対して、ヘテロダイン検出法を適応することで、さらなる高感度化および和周波発生信号電場の位相を検出可能な装置を構築する。

3. 研究の方法

キラリティーを高感度に検出する手法として和周波発生 (SFG) 分光法を用いる。SFG 分光法では二つのレーザー光を用い、それらの和の振動数を持った和周波信号を検出する。二次非線形光学効果に基づくため、反転対称性の破れた系からのみ信号光が発生する。そのため SFG 分光法は通常、界面選択的な分光法として用いられる。一方、キラリティーを有する系でも反転対称性が破れているため、SFG 信号が発生する。この性質を用いることで、SFG 分光法でキラリティーを高感度に検出可能である。キラル ESFG 分光法では CD と異なり、大きな信号光をバックグラウンド・フリーに検出可能なため、高感度測定が実現できる。

超広帯域スペクトルを持つスーパーコンティニューム光の発生のために、ピコ秒レーザーをフォトニック結晶ファイバー (Photonic Crystal Fiber: PCF) に導入することで、数 nm のスペクトル幅の狭帯域光を数 100 nm のスペクトルを有する広帯域光へと変換する。また、その時間領域およびスペクトル領域の特性を評価するために、非共鳴の SFG 信号を用いる。さらに、キラリティーを有する典型的な分子液体を用いて、広帯域マルチプレックスキラル SFG 信号の取得を行う。

4. 研究成果

(1) 超広帯域スペクトルを持つスーパーコンティニューム光の発生

パルス幅 15 ps、波長 1064 nm の Nd:YVO₄ レーザーを用いてスーパーコンティニューム光を発生させた。本レーザーは通常の 100 MHz 程度、パルスエネルギーが数 nJ の高繰り返しフェムト秒レーザー発振器ではなく、100 kHz 程度の繰り返し周波数を持ち、パルスエネルギーが数 μ J と比較的大きな、産業用レーザーである。100 MHz の繰り返しフェムト秒レーザー発振器による超広帯域発生では通常、レーザー光を数 μ m 程度のコア径を持った非線形性の大きな PCF へと集光させる。一方、本研究で用いたパルスエネルギーの大きなピコ秒レーザーを用いて超広帯域光を発生させた研究は少なく、本研究ではフェムト秒レーザーを用いた場合に取扱う非線形性の大きな数 μ m 程度のコア径の PCF および先行研究で報告されているラージモードエリアの非線形性の小さな PCF の二つを用いて、超広帯域光発生を試行した。

の小さなコア径の PCF を用いた超広帯域光発生は、レーザー光を小さな焦点に集光する必要があるため、PCF 中で十分な非線形効果を引き起こすために必要なパルスエネルギーを導入する前に、PCF がレーザー光によって光損傷してしまい、超広帯域光発生に至らなかった。

一方、のラージモードエリアの PCF を用いた超広帯域光発生では、コア径が 15 μm 、偏波保持 PCF に対して、集光点の大きさ・偏光・入射光強度を適切に制御することにより、超広帯域光発生に成功した (図 1)。先行研究 (*Sci. Rep.*, 8, 9526 (2018)) では同様の PCF を用い、パルス幅 5 ps のピコ秒レーザーを導入することで、パルスエネルギー 1.3 μJ 程度の超広帯域光を得ている。一方、本研究では 15 ps と比較的パルス幅が大きいピコ秒レーザーによって、2 μJ を超えるパルスエネルギーを持つ超広帯域光発生を実現した。これは、パルス幅が長くなったことにより、レーザー光損傷の閾値が低下し、より大きなレーザー光を PCF へと導入できたためであると考えられる。ファイバーの光損傷の閾値以下で、本研究では 200 kHz の繰り返し周波数、 $\sim 1\text{ W}$ の平均出力を PCF へと導入し、PCF から 420 mW の出力を得た。これは、透過率として 40 %程度に相当し、先行研究と同等以上の高効率な超広帯域光発生を実現できた。



図 1 ピコ秒スーパーコンティニューム光発生の様子。目に見えない 1064 nm のレーザー光を PCF へと導入し、黄色～赤色の光を含む超広帯域光発生を実現した。

得られた超広帯域スーパーコンティニューム光をフィルターを用いて調べたところ、1064 nm 以上の波長をもつ近赤外域に 370 mW、1064 nm 未満の波長の可視域を含むスペクトル領域で $\sim 50\text{mW}$ の出力を得た。

(2) スーパーコンティニューム光を用いた和周波発生とその特性評価

(1) で得た超広帯域スーパーコンティニューム光を一方の入射光とした、和周波発生分光装置を構築した。その模式図を図 2 に示す。光学遅延を経た 1064 nm の基本波と超広帯域光を試料において時空間的に重ね合わせて SFG 信号を得た。

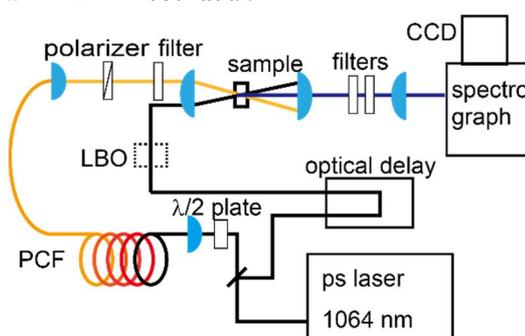


図 2 超広帯域光を用いた和周波発生分光装置の模式図

試料位置に y -cut および z -cut 水晶結晶を配置し、非共鳴 SFG 信号を発生させた。水晶は光学活性であり、キラル SFG 分光法において参照物質として非常に重要である。その測定を通して、(1) で得た超広帯域光のスペクトルおよび時間領域での特性評価を行った。SFG 信号を分光器にて分散させ、CCD 検出器でマルチチャンネル測定を行うことで、広帯域 SFG スペクトルの検出を行った。1064 nm が通過する光学遅延を移動させることで、1064 nm と超広帯域光の相対的な時間関係を変化させながら SFG スペクトルを測定することで、超広帯域光がどのようなスペクトルおよびチャープ構造を持っているのかを検討した。

その結果、近赤外領域では 1050 nm から 1700 nm 程度まで十分に強度を持ったスペクトル構造であり、それらがおよそ 70 ps 程度チャープした時間構造を取っていることがわかった。PCF に導入したレーザー光は 15 ps 程度のパルス幅であるが、PCF 中で超広帯域発生に伴い ~ 100 ps 程度のチャープ構造を発生したと考えられる。このチャープ構造は、現在 1.5 m 程度である PCF を短縮することで抑制し、より短いパルス幅とすることができると期待され、高効率な非線形分光を行うことのできる超広帯域光を得るためには、PCF の長さやスペクトル幅・チャープの大きさの関係を仔細に検討する必要がある。

一方、1064 nm よりも短波長領域では、900 nm 程度までは十分な強度を持っていたものの、それよりも短波長では誘導ラマン散乱に由来すると思われる 650 nm 付近のシャープな構造を除き、ほとんど光は発生しなかった。可視域により大きな強度を持つ超広帯域光を発生させるためには、1064 nm とともにその倍波である 532 nm を同時に導入する必要がある。

試料位置に典型的なキラリティーを持つ分子である 1,1'-bi-2-naphthol (BINOL) のアセトン溶液を配置し、SFG 信号が得られるかを検討した。BINOL は 300 \sim 350 nm 付近に電子吸収帯を持つため、1064 nm を LBO 結晶によって倍波へと変換して得た 532 nm と超広帯域光で SFG 信号光発生を試みた。しかし、SFG 信号を得ることはできなかった。これは、述べたように超広帯域光中の 900 nm よりも短波長の光が非常に弱く、SFG 信号を発生ために不十分であったためだと考えられる。このように、試料から十分な SFG 信号が得られなかったために、ヘテロダイン検出法を試みることはできなかった。一方、水晶結晶からの非共鳴信号は十分に大きな信号が得られたため、可視域での超広帯域光発生を行うことができれば、ヘテロダイン検出法と SFG 分光を組み合わせることができると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Okuno Masanari, Homma Osamu, Kuo An-Tsung, Urata Shingo, Koguchi Ryohei, Miyajima Tatsuya, Ishibashi Taka-aki	4. 巻 52
2. 論文標題 Molecular Orientations and Conformations of Air/Fluoroalkyl Acrylate Polymer Interfaces Studied by Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 8705 ~ 8712
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b00541	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Okuno Masanari	4. 巻 152
2. 論文標題 Hyper-Raman spectroscopy of polar liquids excited at 1064 nm: Acetone, acetonitrile, chloroform, and dimethyl sulfoxide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 174202 ~ 174202
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0004755	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Okuno Masanari, Yamada Shuhei, Ohto Tatsuhiko, Tada Hirokazu, Nakanishi Waka, Ariga Katsuhiko, Ishibashi Taka-aki	4. 巻 11
2. 論文標題 Hydrogen Bonds and Molecular Orientations of Supramolecular Structure between Barbituric Acid and Melamine Derivative at the Air/Water Interface Revealed by Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 2422 ~ 2429
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c00329	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Okuno Masanari	4. 巻 14
2. 論文標題 Heterodyne-Detected Chiral Vibrational Sum Frequency Generation and Its Applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecular Science	6. 最初と最後の頁 A0111 ~ A0111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3175/molsci.14.A0111	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yu Chun-Chieh, Chiang Kuo-Yang, Okuno Masanari, Seki Takakazu, Ohto Tatsuhiko, Yu Xiaoqing, Korepanov Vitaly, Hamaguchi Hiro-o, Bonn Mischa, Hunger Johannes, Nagata Yuki	4. 巻 11
2. 論文標題 Vibrational couplings and energy transfer pathways of water 's bending mode	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 5977
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-19759-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Okuno Masanari	4. 巻 52
2. 論文標題 Hyper Raman spectroscopy of alcohols excited at 532 nm: Methanol, ethanol, 1 propanol, and 2 propanol	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Raman Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 849 ~ 856
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jrs.6066	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計2件(うち招待講演 2件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 奥野将成
2. 発表標題 二次非線形光学過程に基づく界面とキラリティーの分子分光
3. 学会等名 第9回光科学異分野横断萌芽研究会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奥野将成
2. 発表標題 非線形分光の可能性への挑戦
3. 学会等名 日本分光学会年次講演会(招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Ishibashi Taka-aki, Okuno Masanari	4. 発行年 2020年
2. 出版社 ELSEVIER	5. 総ページ数 34
3. 書名 Molecular and Laser Spectroscopy 1st Edition Advances and Applications: Volume 2	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------