

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13502

研究課題名(和文) シングルショット赤外吸収キラリティ分光法の開発

研究課題名(英文) Development of single-shot spectroscopy for vibrational optical activity

研究代表者

中村 亮介 (Nakamura, Ryosuke)

大阪大学・産学連携本部・特任講師

研究者番号：70379147

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：チャープパルスアップコンバージョンによって中赤外光から可視光へ変換したのちにスペクトルを取得することで、高感度・高精度なキラリティ検出を実現することを目的とした。中赤外光アップコンバージョンの非線形光学結晶として、LiGaS₂を提案し、少なくとも1200 cm⁻¹以上で高効率であることを示した。アップコンバージョンを用いたフェムト秒中赤外分光システムを構築し、スペクトル分解能2.8 cm⁻¹、時間分解能0.2 ps、ノイズレベル10⁻⁴を達成した。キラリティ情報を取得するには至らなかったが、励起光に対して偏光制御と波長可変狭帯域化を取り入れ、構造敏感な赤外分光システムを実現した。

研究成果の概要(英文)：We develop the spectroscopic system to detect vibrational optical activity with high sensitivity and high spectral resolution by using chirped pulse upconversion, where mid-infrared probe pulses are mixed with chirped pulses and converted into the visible region. It is shown that LiGaS₂ is the best candidate for our purpose. The performance of the spectroscopic system is as follows: Spectral resolution of 2.8 cm⁻¹, time resolutions of 0.2 ps, and noise level of 10⁻⁴. We also demonstrated that the mid-infrared spectroscopy using narrowband pump pulses with tunable frequency and polarization is sensitive to molecular structures.

研究分野：光物性物理

キーワード：赤外吸収 レーザー分光

1. 研究開始当初の背景

タンパク質は外部要因(電場・温度・濃度)に対する応答や、生体分子(タンパク質、DNA、低分子)との相互作用に伴い、高次構造を変化させることで固有の“機能”を発現する。タンパク質の高次構造変化を捉えることは、生命システムを理解する上で欠かせない要因のひとつである。したがって、もしわずかな構造変化を高感度・リアルタイムで検出できれば、新手法として学術上の突破口を切り拓くと期待できる。

タンパク質のわずかな高次構造変化を検出するためには、赤外領域のキラリティ情報を利用するのが有効な手段であると考えている。タンパク質は二次構造として α ヘリックスや β シート、ループ構造など、特徴的なキラリティ構造を豊富に含む。特に α ヘリックスは他分子との相互作用によって一部がほどけたり、逆にヘリックスを形成したりと動的に変化する。

キラリティ情報を利用する上で困難な点は、信号強度が極めて小さいことである。そのため、長時間露光に頼らざるを得ず、結果として静的な構造情報しか有効利用することができなかった。また、中赤外領域の測定においては、高精度・高分解能多チャンネル受光素子の入手が困難であるという問題があった。

2. 研究の目的

本研究では、上記課題を解決するため、チャープパルスアップコンバージョンによってスペクトル分解能を保持したまま中赤外光から可視光へ変換したのちに、ヘテロダイン検波を行い、汎用CCD分光システムによってスペクトル干渉を取得する。さらに、中赤外用高消光比の偏光ビームスプリッタを製作し、入射光の偏光に対して平行成分、垂直成分両方の振幅・位相を一括取得する。このシングルショット測定により、測定時間の短縮だけでなく、各偏光成分の位相ゆらぎを完全にキャンセルすることが可能となり、高感度・高精度検出を実現する。

3. 研究の方法

本研究で開発するシステムの概要を記述する。チタンサファイアレーザー(繰り返し1 kHz、出力1 mJ)の出力光を光パラメトリック増幅器(OPA)へ導入し、シグナル光とアイドラー光を発生させる。それらを非線形光学結晶AgGaS₂内で差周波混合を行い、フェムト秒中赤外光(パルス幅100フェムト秒、中心波長5~10 μm)を発生させる。中赤外光はビームスプリッタで二つに分割し、一方を試料に照射し(Sig)、もう一方はヘテロダイン検出のための参照光(Ref)とする。紙面に対して平行の偏光を持つ入射光はキラリテ

ィ特性をもつ試料を透過することで、楕円偏光となる。製作する高消光比偏光子によって、平行成分と垂直成分を空間的に分離する。一方、参照光(Ref)は波長板によって任意の比率で平行・垂直の偏光を作り、信号光同様に偏光子へ導入する。チタンサファイア再生増幅器から、チャープされた806 nm光(パルス幅150ピコ秒)を取り出し、非線形光学結晶へ集光する。中赤外光は可視光へとアップコンバージョンされ、CCD上の上下方向の異なる列において各ペア(それぞれキラル成分、アキラル成分に相当)のスペクトル干渉を一括取得する。

中赤外光をアップコンバージョンするための光学結晶評価、中赤外分光システムの構築、偏光の導入、キラリティ情報の取得、という順に進捗させる。

4. 研究成果

(1) 非線形光学結晶の評価

本研究では、4-8 μm の中赤外光を806 nmのチャープパルスと和周波混合し、可視光へと変換する。そのため、非線形光学結晶には、可視から中赤外まで透明であること、位相整合を満たすこと、可視光への変換効率が高いことといった条件が必要となる。本研究では、近紫外から中赤外領域まで透明領域をもち、非線形光学定数が高いAgGaGeS₄、BaGa₄S₇、LiGaS₂の3つの結晶を評価した。なお、研究開始当初、LiGaS₂は予定していなかったが、第一候補であったAgGaGeS₄の特性が思いのほか悪かったため、急遽入手し、評価対象に加えた。

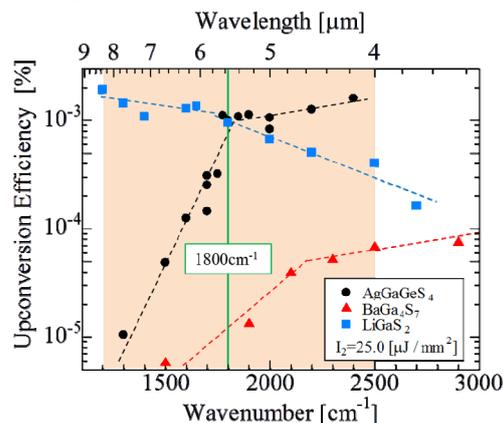


図1 非線形光学結晶の変換効率

図1は非線形光学結晶の中赤外光から可視光への変換効率を示している。横軸には中赤外のエネルギーを示している。また I_2 はチャープパルス光のエネルギー密度である。AgGaGeS₄結晶は1800 cm^{-1} 以下の低エネルギー側で、変換効率が大きく減少している。LiGaS₂結晶は1200-2200 cm^{-1} の範囲で変換効率が高く、タンパク質のアミドIモードが存在する1600 cm^{-1} 付近でも測定できると考えられる。

(2) 中赤外チャープパルスアップコンバージョン分光システムの開発・評価

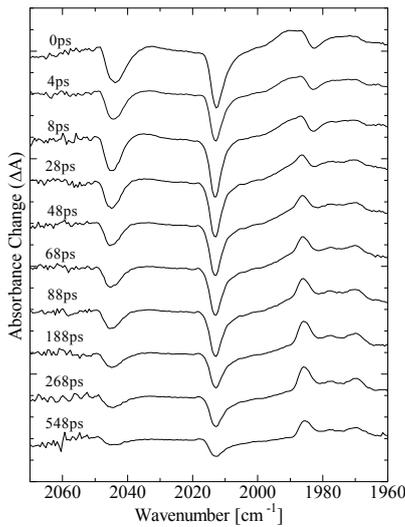


図2 Mn₂(CO)₁₀ のフェムト秒可視励起中赤外プローブ分光

構築した中赤外チャープパルスアップ分光システムを評価するため、Mn₂(CO)₁₀の光解離過程を可視励起中赤外プローブ分光によって計測した。励起直後に現れる 2045 cm⁻¹、2014 cm⁻¹、1984 cm⁻¹の3つの負のピークは、Mn₂(CO)₁₀の光解離に伴う退色信号である。一方、時間経過とともに現れる 1987cm⁻¹の正のピークは光解離によって生成した Mn(CO)₅の過渡吸収信号である。装置性能として、スペクトル分解能 2.8 cm⁻¹、時間分解能 0.2 ps、ノイズレベル 10⁻⁴ (露光時間 10 us、10000回積算)を達成した。

(3) 偏光の導入

開発した中赤外分光システムに偏光を導入し、偏光依存フェムト秒二次元赤外分光システムへと展開した。偏光を取り入れることで、構造に対して非常に敏感な分光システムとなる。励起光に対して、独自設計したチューナブルエタロンフィルターを挿入し、半値全幅 27 cm⁻¹の波長可変狭帯域光を生成した。Mn₂(CO)₁₀は D_{4d}の対称性を持つ。図3(A)に示すように、代表的な3つ (B₂, E₁, B₂)の赤外吸収遷移をもつ。B₂と E₁の遷移双極子モーメントは直交していることが知られている。これらのモードに着目し、偏光依存フェムト秒二次元赤外分光計測を行った。その結果を図3(B)に示す。励起直後 0.5 ps では、過渡吸収信号に偏光依存性が明確に観測された。一方、50 ps では、回転緩和のために偏光依存性は消失している。

図4に B₂、E₁モードの偏光依存性を励起エネルギーに対してプロットした。B₂モードの偏光依存性は、B₂か E₁のどちらのモードを励起するかによって、信号が1を中心に反転している。一方、E₁モードの結果はそのような反転は明確ではなかった。この結果は、単純

に「直交する二つのモード」では説明できない。そこで、これまで高压下でのラマン散乱測定などによって予想されていた、対称性の崩れに起因する 2025 cm⁻¹のモードを考慮した計算を行った。このモードは E₁モードと強く結合しているが、B₂モードとは結合していないと仮定すると、図の曲線で示すように、実験結果を定性的に説明することができた。このことから、本手法が、構造に対して非常に敏感な計測手法であると言える。

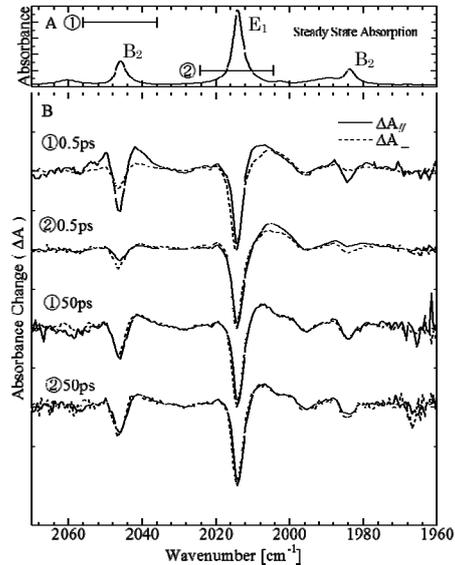


図3 (A) Mn₂(CO)₁₀の定常吸収スペクトル。横線①、②は励起光のエネルギー位置と半値幅を示す。(B) 0.5、50 psにおける過渡吸収スペクトル。①、②は(A)の励起光に対応している。

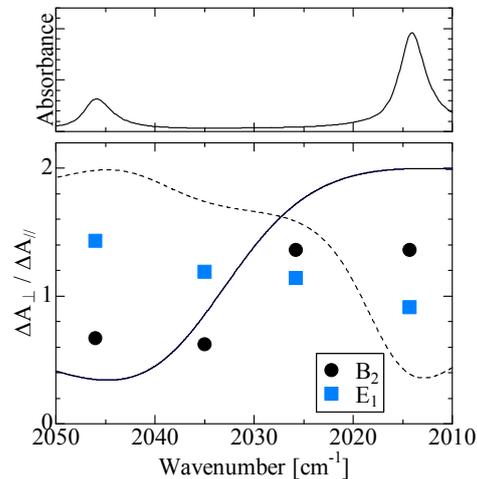


図4 (上) Mn₂(CO)₁₀の定常吸収スペクトル。(下) 過渡吸収信号の偏光依存性。横軸は励起光のエネルギー。実線、破線はそれぞれ B₂、E₁モードに対する計算結果。

(4) まとめと課題

中赤外光アップコンバージョンの非線形光学結晶として、LiGaS₂を提案した。実際に評価することで、少なくとも 1200 cm⁻¹以上で高効率であることを示した。アップコンバ

ージョンを用いたフェムト秒中赤外分光システムを構築し、スペクトル分解能 2.8 cm^{-1} 、時間分解能 0.2 ps 、ノイズレベル 10^{-4} (露光時間 10 us 、10000 回積算) を達成した。さらに、励起光に対して偏光制御と波長可変狭帯域化を取り入れ、構造敏感な赤外分光システムへと進展させた。

一方で、キラリティ情報を取得するまでには至らなかった。主な原因は、当初使用予定であった結晶 AgGaGeS_4 が、これまでの報告とは異なり、 1800 cm^{-1} 以下で効率が激減し (図 1)、使用出来ずに新たな結晶評価が必要となったため。さらに、偏光素子の製作が目的のスペックを満たさず、キラリティ情報を取得するには消光比が不十分であったことが挙げられる。これらの点については今後の課題として、引き続き進捗させていきたいと考えている。

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 13 件)

- ① R. Nakamura, "Simultaneous mid-infrared pulse generation and shaping in engineered quasi-phase-matched nonlinear crystals", *Opt. Commun.* 383 (2017) 545-550. 査読有り.
DOI: 10.1016/j.optcom.2016.09.050
- ② K. Kato, N. Umemura, V. Petrov, "Sellmeier and thermooptical dispersion formulas for CdGa_2S_4 and their application to the nonlinear optics of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ ", *Opt. Commun.* 386 (2017) 49-52. 査読有り.
DOI: 10.1016/j.optcom.2016.10.054
- ③ R. Nakamura, Y. Inagaki, H. Hata, N. Hamada, N. Umemura, T. Kamimura, "Wide-bandgap nonlinear crystal LiGaS_2 for femtosecond mid-infrared spectroscopy with chirped pulse upconversion", *Appl. Opt.* 55 (2016) 9365-9369. 査読有り.
DOI: 10.1364/AO.55.009365
- ④ T. Kamimura, K. Nuno, Y. Kuroki, T. Yamashiro, S. Tsujimoto, R. Nakamura, S. Takagi, T. Nishiyama, H. Horibe, "Removal Technology of Poly-Vinyl Phenol Using Laser Irradiation", *J. Photopolym. Sci. Technol.* 29 (2016) 633-637. 査読有り.
DOI: 10.2494/photopolymer.29.633
- ⑤ N. Umemura, D. Matsuda, "Thermooptical dispersion formula for the ordinary wave in 5 mol% MgO doped LiNbO_3 and its application to temperature insensitive second-harmonic generation", *Opt. Commun.* 367 (2016) 167-173. 査読有り.
DOI: 10.1016/j.optcom.2016.01.007
- ⑥ K. Kato, V. Petrov, N. Umemura, "Phase-matching properties of yellow color HgGa_2S_4 for SHG and SFG in the $0.944\text{-}10.5910 \mu\text{m}$ range", *Appl. Opt.* 55 (2016) 3145-3148. 査読有り.
DOI: 10.1364/AO.55.003145
- ⑦ S. Takagi, T. Nishiyama, M. Yamamoto, E. Sato, T. Kamimura, T. Ogata, H. Horibe, "Decomposition Process of PMMA-based Polymers Using Atomic Hydrogen Generation by a Tungsten Hot-Wire Catalyst", *J. Photopolym. Sci. Technol.* 29 (2016) 629-631. 査読有り.
DOI: 10.2494/photopolymer.29.629
- ⑧ K. Matsuura, T. Nishiyama, E. Sato, M. Yamamoto, T. Kamimura, M. Takahashi, K. Koike, H. Horibe, "Effect of Temperature on Degradation of Polymers for Photoresist Using Ozone Microbubbles", *J. Photopolym. Sci. Technol.* 29 (2016) 623-627. 査読有り.
DOI: 10.2494/photopolymer.29.623
- ⑨ R. Nakamura, N. Hamada, "Vibrational Energy Flow in Photoactive Yellow Protein Revealed by Infrared Pump-Visible Probe Spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, 119 (2015) 5957-5931. 査読有り.
DOI: 10.1021/jp512994q
- ⑩ N. Hamada, Z. Tan, Y. Kanematsu, N. Inazumi, R. Nakamura, "Influence of a chromophore analogue in the protein cage of a photoactive yellow protein", *Photochem. Photobiol. Sci.* 14 (2015) 1722-1728. 査読有り.
DOI: 10.1039/c5pp00176e
- ⑪ R. Nakamura, S. Makuta, Y. Tachibana, "Electron Injection Dynamics at SILAR Deposited CdS Quantum Dot/ TiO_2 Interface", *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 20357-20362. 査読有り.
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b06900
- ⑫ S. Hisatake, Y. Koda, R. Nakamura, N. Hamada, T. Nagatsuma, "Terahertz balanced self-heterodyne spectrometer with SNR-limited

phase-measurement sensitivity”,
Optics Express 23 (2015) 26689-26695.
査読有り.
DOI:10.1364/OE.23.026689

- ⑬ T. Kamimura, Y. Kuroki, T. Murakami, K. Nuno, A. Akimoto, Y. Harada, T. Nishiyama, H. Horibe, “Dependence on resist stripping efficiency to irradiating beam size in advanced laser resist stripping method”, J. Photopolym. Sci. Technol. 29 (2015) 307-311. 査読有り.
DOI: 10.2494/photopolymer.28.307

[学会発表] (計 18 件)

- ① M. Akimoto et al., “Damage resistance of wide-bandgap nonlinear crystals for femtosecond mid-infrared spectrometer using chirped-pulse upconversion”, 48th Annual Symposium on Optical Materials for High-Power Lasers, held in Boulder, CO, USA, 25 - 28 September 2016.
- ② Y. Inagaki et al., “Femtosecond Mid-Infrared Spectrometer Using Chirped-Pulse Upconversion in a Wide-Bandgap Nonlinear Crystal”, 5th Advanced Lasers and Photon Sources, held in Yokohama, Japan, 17-20 May 2016.
- ③ K. Kitabayashi et al., “Monitoring Microsecond Conformational Dynamics of Biomolecules Based on Realtime Detection of Fluorescence Photon Sequence”, 5th Advanced Lasers and Photon Sources, held in Yokohama, Japan, 17-20 May 2016.
- ④ 稲垣嘉清 他, 「和周波混合を用いた周波数領域 2 次元赤外分光法の開発 II」, 日本物理学会 2016 年秋季大会 (金沢大学), 2016 年 9 月 13-16 日.
- ⑤ 北林和樹 他, 「リアルタイム時系列光子計測によるタンパク質のミリ秒構造追跡」, 日本物理学会 2016 年秋季大会 (金沢大学), 2016 年 9 月 13-16 日.
- ⑥ 中村亮介 他, 「金属錯体の光かい離過程における中赤外フェムト秒時間分解分光」, 日本物理学会第 71 回年次大会 (東北学院大学), 2016 年 3 月 19-22 日.
- ⑦ 稲垣嘉清 他, 「和周波混合を用いた周波数領域二次元赤外分光法の開発」, 日本物理学会第 71 回年次大会 (東北学院

大学), 2016 年 3 月 19-22 日.

- ⑧ R. Nakamura et al., “Vibrational energy flow in photoactive yellow protein studied by infrared pump and visible probe spectroscopy”, 17th International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, held in Madison, WI, USA, 21-26 June 2015.
- ⑨ H. Hata et al., “Transient IR Pump-Probe Spectroscopy of Photoactive Molecules using Chirped Pulse Upconversion”, 3rd International Conference on Ultrafast Structural Dynamics, held in Zurich, Switzerland, 10-12 June 2015.
- ⑩ R. Nakamura et al., “Vibrational Energy Flow of Chromophore in Protein Probed by IR Pump and Visible Probe Spectroscopy”, 3rd International Conference on Ultrafast Structural Dynamics, held in Zurich, Switzerland, 10-12 June 2015.
- ⑪ 中村亮介 他, 「中赤外光励起によるタンパク質の振動エネルギーフロー解析」, 日本物理学会 2015 年秋季大会 (関西大学), 2015 年 9 月 16-19 日.
- ⑫ 畑秀文 他, 「チャープパルスアップコンバージョンを用いたタンパク質の中赤外フェムト秒時間分解分光」, 日本物理学会 2015 年秋季大会 (関西大学), 2015 年 9 月 16-19 日.
- ⑬ 稲垣嘉清 他, 「中赤外フェムト秒時間分解分光のための和周波混合結晶の評価」, 日本物理学会 2015 年秋季大会 (関西大学), 2015 年 9 月 16-19 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 亮介 (NAKAMURA, Ryosuke)
大阪大学・産学連携本部・特任講師
研究者番号: 70379147

(2) 研究分担者

梅村 信弘 (UMEMURA, Nobuhiro)
千歳科学技術大学・理工学部・准教授
研究者番号: 40580098

神村 共住 (KAMIMURA, Tomosumi)
大阪工業大学・工学部・准教授
研究者番号: 40353338