

平成30年6月14日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13620

研究課題名(和文) 新奇高強度中赤外光源の開発とDNA塩基の脱励起メカニズム

研究課題名(英文) Development of a new high power mid-infrared light source and relaxation mechanism of DNA bases

研究代表者

宮崎 充彦 (Miyazaki, Mitsuhiro)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：00378598

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はCdSe結晶中での差周波発生を利用し、10-18  $\mu\text{m}$ の指紋領域の赤外分光を可能にする中赤外領域のコヒーレント光源の開発と気相孤立分子に対する応用を目的とした。可変3  $\mu\text{m}$ 光の出力およびモードの向上のため、色素レーザーを両面励起へと改造し、約20%の出力向上を達成した。しかし、CdSeを用いた差周波発生では、十分な強度の赤外光の発生を再現性を持って確認できなかった。想定していた光学配置だけでなく、様々な光学配置を試したが赤外光の安定的な発生は見出だせなかった。気相分子クラスターの時間分解中赤外分光測定を実施し、100 nsまでの遅い遅延時間に対する時間分解中赤外分光測定に成功した。

研究成果の概要(英文)：This project aimed development of a new mid-IR laser source in the 10-18  $\mu\text{m}$  range utilizing difference frequency generation in CdSe crystals and application to IR spectroscopy on gas-phase isolated molecules. In order to improve output power and mode of tunable 3  $\mu\text{m}$  light, a dye laser was modified to both-sided pumping. This modification raised the output of the 3  $\mu\text{m}$  light about 20% and probably the beam mode, too. However, I could not obtain mid-IR generation from the CdSe crystals with suitable output power and reproducibility, as I expected at the time of the application. Although several optical configurations were tried in addition to the initial assumption, stable IR generation was not achieved. Optionally, a time-resolved mid-IR spectroscopy on gas-phase molecular clusters was performed. This experiment allows us to extend the delay time up to 100 ns, which is significantly longer compared to standard time-resolved IR spectroscopy on supersonically cooled molecules and clusters.

研究分野：分子分光

キーワード：分子分光 中赤外レーザー

### 1. 研究開始当初の背景

DNA 塩基分子の電子励起状態は緩和速度が速く、芳香族分子であるにもかかわらずほとんど蛍光を発しない。これは紫外光の照射から遺伝情報を保護するために速やかにその光励起エネルギーを拡散するための「分子進化」ではないかと提案され、その緩和メカニズムの解明が待たれている[1]。最近の理論計算から、面外方向への分子変形による円錐交差点への接近がその緩和機構に重要な役割を果たすのではないかと予想されている。

一方で、緩和機構に関する実験的研究は光励起状態の寿命測定に止まっている[2]。しかし、(いくつかの)減衰時定数のみからその背後にある構造変化やメカニズムを議論することは容易ではなく、構造変形と緩和過程についての実験的情報が求められている。

この面外変形による緩和機構の実証には、もちろん励起状態での構造決定が最も直接的な解答を与える。特に、気相孤立状態における測定を用いることで、(溶媒分子などの外見からの影響のない)理論計算との直接の比較が可能になる。DNA 塩基のような芳香族分子の面外変形に対する有効な検出手段の一つとしては、芳香環 CH 結合の面外変角振動が挙げられる[3]。本研究では、DNA 塩基分子の励起状態の CH 面外変角振動の測定を気相孤立系において実行できれば、決定的な情報が得られると期待した。

一方、気相孤立系において赤外分光を行うためには、赤外コヒーレント光源が必須とされる。これまで、気相孤立状態の分子に対する赤外分光は様々な研究からその有効性が確立されており[4]、測定可能領域の拡大が図られてきている。しかし、その適用範囲は依然、波長 10 μm 以下 ( $>1000\text{ cm}^{-1}$ ) の領域に限られており、CH 面外変角振動を含む特性振動のおよそ半分が測定対象から外れている。

波長 10 μm 以上の領域の赤外光発生では、通常、非線形光学結晶による非線形光学変換が利用されている。その出力は、非線形材料の非線形定数と入射光強度に比例するため、大きな非線形定数と高強度の光を入射できる高い損傷閾値を持った材料が要求される。これまでこの領域で赤外光源が実用化されていない理由は、波長 10 μm 以上の領域では大きな非線形定数と損傷閾値を兼ね備えた非線形光学結晶が存在しないためである。しかし、個々の特性値については有望な材料も存在し、光学の分野ではすでにいくつかの波長  $>10\text{ μm}$  の赤外光発生の試みがなされている[5]。しかし、それらの分光や分析への応用例はほとんどなく、実用化されているとは言いがたかった。

### 2. 研究の目的

本研究では波長 18–10 μm の領域において気相孤立系での赤外分光に十分な出力 ( $>0.3\text{ mJ/pulse}$ ) を有する中赤外光源の開発を第一

の目的とした。その上で、超音速ジェット法により生成した気相孤立状態の DNA 塩基分子の光励起状態へ赤外分光を適用し、CH 面外変角振動の赤外吸収から励起状態の構造情報を得ることを第二の目的とした。

実際の測定に応用可能な光源には安定性、利便性といった面でシステムの最適化が必要となる。本研究代表者を含むグループは既に ZnGeP<sub>2</sub> 結晶を用いて波長 5–10 μm の中赤外レーザー光源の実用化を達成した実績があり[6, 7]、その経験が生かして気相赤外分光を凝縮相における FTIR に匹敵する範囲と簡便さを持った分析手法に引き上げることを目指した。すべての特性振動に対応できれば、気相赤外分光の研究対象を飛躍的に広げることができる。さらに、気相赤外分光に適用可能な赤外光源は、必然的に出力、分解能、安定性などを高いレベルで実現しているため、広く最先端の応用へ転用可能である。

### 3. 研究の方法

中赤外光源の開発 (波長:  $>10\text{ μm}$ 、実効出力:  $>0.3\text{ mJ/pulse}$ )

試料濃度が極めて希薄な ( $<10\text{--}12\text{ mol/dm}^3$ ) 超音速ジェット中での赤外分光を実現するためには、入射光の直接吸収を観測することは通常極めて困難であり、赤外遷移に伴う占有数の変化を検出するポピュレーションラベル分光を利用する必要がある。一方、検出可能なレベルで占有数の変化を十分に誘起するためには入射光の強度が十分に高い必要がある。これまでの経験上、ナノ秒レーザーを用いる赤外分光の場合には最低出力値としておおよそ  $0.3\text{ mJ/pulse}$  が必要であることから、今回の目標値として設定した。

本研究ではこれまで開発してきた 5–10 μm 領域の中赤外発生に用いていた非線形光学結晶 ZnGeP<sub>2</sub> を CdSe に変えることで長波長側への発展を試みた。基本配置は図 1 のようになり、YAG レーザーの基本波の縮退パラメトリック発振で得た 2 μm 光と色素レーザーを利用する可変 3 μm 光との間の差周波発生によって波長  $>10\text{ μm}$  の可変赤外光を発生させることを計画した。すでに実用されているシステムの結晶の交換だけで実行できることが利点である。

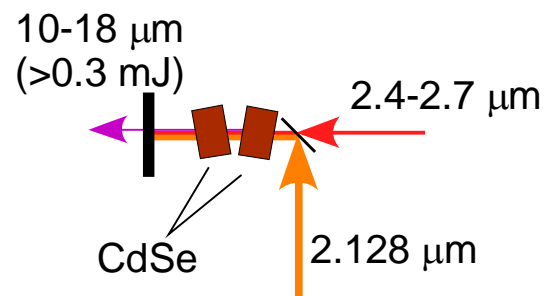


図 1 差周波発生の光学配置

CdSe 結晶は、現在 5–10 μm 領域の発生に利用している ZnGeP<sub>2</sub> と比べ非線形変換能、損傷閾値とも低いことが欠点であり、高強度

の出力を得るための光変換効率の向上が要求される。そこで、ビームモードの向上を図った。具体的には、色素レーザーの励起方法を片側側面励起から両面励起へと変えることにより可変 3  $\mu\text{m}$  光の光モードの向上を行った。

#### 4. 研究成果

##### 3 $\mu\text{m}$ 光のモード改善

色素レーザーポンプ光を分割し (50:50)、キャピラリーセルを前後両面からの励起とし、色素濃度の最適化などを行った。その結果、目視ではあるが、色素レーザーのビームモードに明らかな非対称性がなくなり、3  $\mu\text{m}$  光のモードの向上も図られたと考える。実際、波長可変 3  $\mu\text{m}$  光出力は約 20%の上昇を達成できた。

##### CdSe を用いた中赤外光の発生

一方で、CdSe を用いた中赤外光の差周波発生においては、十分な強度の赤外光の発生を再現性を持って確認することがどうしてもできなかった。想定していた光学配置だけでなく、様々な光学配置を試したが赤外光の安定的な発生は見出だせなかった。

原因としてはいくつかの理由が考えられる。一つは、差周波発生効率が低く十分な強度の赤外光がそもそも発生できない可能性。しかしこれに関しては、これまでの研究での報告があること、また、いくつかの配置では、ある程度の赤外光の発生が見られたことから可能性は低いと考えられる。二つ目は、CdSe 結晶の光学配置に想定しているものからずれがある可能性。理論的に予測される光学配置周辺においても全く赤外光の発生が見られなかったため、もし結晶の光学配置がずれているとした場合、まったく異なってしまう可能性が高い。その場合には、結晶光学配置の確認が必要となる。その他、ポンプ光源の強度、クオリティがまだ不十分である可能性もないわけではないが、全く赤外光が発生できないとは思えないため可能性は低いと考えられる。

本研究では、完全な赤外光の発生を達成することはできなかった。しかしその過程で、ポンプ光源の改良や非線形過程への理解を深めることはでき、現有の 3–10  $\mu\text{m}$  の領域における赤外分光装置のポテンシャルの向上につながっている。このことは、実際の気相クラスターに対する赤外分光の安定的な実行という観点からは重要な意味があった。

##### 遅い時間での時間分解中赤外分光

加えて、本課題遂行中に本研究課題の装置を使った時間分解中赤外分光の展開を行う必要があった。この要請により、本研究は一年の期間延長を行っている。この新たな課題への対応からは、100 ns までの時間分解赤外分光に対する新たな経験と実績を得ることができた (発表論文)。この時間領域は、超音速ジェットを利用した気相分子、溶媒和クラスターの反応を実時間追跡するにはか

なり遅い時間領域の測定であり、測定には多くの困難があった。しかし、本課題におけるこれまでの赤外光源の改良も功を奏し、新たな時間領域での時間分解赤外分光が実現できた。その結果、光励起に伴う溶媒再配向ダイナミクスが通常考えられているピコ秒オーダーよりも三桁以上も遅いナノ秒スケールになりえることを示すことに初めて成功した。

#### < 引用文献 >

C. E. Crespo-Hernández et al., *Chem. Rev.* **104**, 1977 (2004).

例えば、C. Canuel et al., *J. Chem. Phys.* **122**, 074316 (2005).

例えば、R. M. Silverstein et al., “Spectroscopic identification of organic compounds”, Wiley (1991).

例えば、T. Ebata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 127 (2009).

例えば、W. Chen et al., *C. R. Phys.* **8**, 1129 (2007).

J. Saikawa et al., *Opt. Lett.* **33**, 1699 (2008).

M. Miyazaki et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 6098 (2009).

#### 5. 主な発表論文等

##### [ 雑誌論文 ] ( 計 6 件 )

T. Shimizu, K. Hashimoto, M. Hada, M. Miyazaki, and M. Fujii, “A theoretical study on the size-dependence of ground-state proton transfer in phenol–ammonia clusters”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20(5)**, 3265–3276 (2018). 査読有、DOI: 10.1039/c7cp05247b

M. Miyazaki, A. Naito, T. Ikeda, J. Klyne, K. Sakota, H. Sekiya, O. Dopfer, and M. Fujii, “Real-time observation of the photoionization-induced water rearrangement dynamics in the 5-hydroxyindole–water cluster by time-resolved IR spectroscopy”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20(5)**, 3079–3091 (2018). 査読有、DOI: 10.1039/c7cp06127g

M. Miyazaki, R. Ohara, C. Dedonder, C. Jouvet, and M. Fujii, “Electron-Proton Transfer Mechanism of Excited-State Hydrogen Transfer in Phenol–(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (n = 3 and 5)”, *Chem. Eur. J.* **24(4)**, 881–890 (2018). 査読有、DOI: 10.1002/chem.201704129

M. Miyazaki and M. Fujii, “A structural study on the excimer state of an isolated benzene dimer using infrared spectroscopy in the skeletal vibration region”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19(34)**, 22759–22776 (2017). 査読有、DOI: 10.1039/c7cp03480f

M. Wohlgemuth, M. Miyazaki, K. Tsukada, M. Weiler, O. Dopfer, M. Fujii, and R. Mitrić, “Deciphering environment effects in peptide bond solvation dynamics by experiment and theory”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19(33)**, 22564–22572 (2017). 査読有、DOI:

10.1039/c7cp03992a

T. Shimizu, M. Miyazaki, and M. Fujii, "Theoretical Study on the Size-Dependence of Ground-State Proton Transfer in 1-Naphthol-Ammonia Clusters", *J. Phys. Chem. A* **120(36)**, 7167–7174 (2016). 査読有、DOI: 10.1021/acs.jpca.6b07079

[学会発表](計 3 件)

M. Miyazaki, A. Naito, T. Ikeda, H. Sekiya, J. Klyne, O. Dopfer, and M. Fujii, "Real-time observation of slow water rearrangement dynamics in the 5-hydroxyindole–water cluster cation by time-resolved IR spectroscopy", Gordon Research Conferences: Molecular and Ionic Clusters 2018, 2018 年

M. Miyazaki, A. Naito, J. Klyne, O. Dopfer, and M. Fujii, "Photoexcitation induced water reorientation dynamics in the 5-hydroxyindole–water cluster studied by time resolved IR spectroscopy", Bunsentagung 2017, 116th General Assembly of the German Bunsen Society for Physical Chemistry, 2017 年

内藤 あゆみ、宮崎 充彦、迫田 憲治、関谷 博、藤井 正明、「5-ヒドロキシインドール水和クラスターの時間分解赤外分光 イオン化誘起異性化反応ダイナミクスの実時間観測」, 第 10 回分子科学討論会、2016 年

## 6 . 研究組織

( 1 ) 研究代表者

宮崎 充彦 ( MIYAZAKI Mitsuhiko )

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：00378598