

令和 元年 6 月 11 日現在

機関番号： 8 2 7 0 6
 研究種目： 国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）
 研究期間： 2016～2018
 課題番号： 1 5 K K 0 1 7 9
 研究課題名（和文）レーザー技術と光通信技術の融合による高感度同位体分光法の探索（国際共同研究強化）

 研究課題名（英文）Exploration of high-sensitivity isotope spectroscopy using laser and optical communication technologies (Fostering Joint International Research)

 研究代表者
 坂井 三郎（SAKAI, Saburo）

 国立研究開発法人海洋研究開発機構・生物地球化学研究分野・主任技術研究員

 研究者番号：9 0 3 5 9 1 7 5
 交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,000,000 円
 渡航期間： 24 ヶ月

研究成果の概要（和文）： 本国際共同研究強化の目的は、(1) 海底下地質試料や環境物質中の極めて微量な揮発成分の多成分同時計測を可能にする技術の構築、(2) テラヘルツ領域による生体高分子の識別・定量法の開発、を国際的に活躍する第一線の研究者と推進することである。
 アリゾナ大学・パデュー大学との国際共同研究の結果、(1) H₂O・NH₃・CH₄・CO₂の安定同位体の最適波長領域を中赤外に見出し、(2) テラヘルツ分光については、炭酸塩鉱物の結晶多形の決定法を開発し、国際誌、特許出願、プレスリリースの形で公表した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本国際共同研究によって得られた成果は大きく2つである。(1) 微量の揮発成分の多成分の安定同位体比計測の計測をレーザー分光技術によって、その土台を構築できたことである。これは2020年に帰還予定の「はやぶさ2」のカプセル中の現地での揮発成分分析に使用することが検討されている。(2) テラヘルツ分光による炭酸カルシウムの結晶構造の定量法の確立は、地球科学分野で用いられるサンゴから医薬まで幅広い応用可能性を持っている。

これらの成果は、海外の第一線の研究者との密接な共同研究の成果であり、本国際共同研究によって、今後のさらなる発展研究につながる国際的な研究体制を構築できたことは大きい。

研究成果の概要（英文）： Purpose of this project are, to develop the high-sensitivity analytical methods for (1) trace gas in geological materials under sea floor, ice sheet and extraterrestrial matter, and (2) volatile gas in capsule of "HAYABUSA2". In addition, (3) to develop the new method for detection of biomolecules using terahertz spectroscopic technology. To achieve these subject, I did intensive collaboration with distinguished academics at University of Arizona and Purdue University. We got really good results, which are (1) found out the appropriate wavelengths of H₂O, NH₃, CH₄ and CO₂ stable isotope measurements for HAYABUSA2 project, (2) established a new high-sensitivity quantification methods for calcium carbonate structures using terahertz spectroscopy. Our collaborative study will further expand in the future based on the output of this Fostering Joint International Research.

研究分野： 地球惑星科学

キーワード： レーザー分光 中赤外 テラヘルツ 安定同位体

1. 研究開始当初の背景

地球惑星システムを探る上で、地球や惑星の地質試料や環境物質を高い時間・空間分解能で高感度に計測できる分析技術の進歩は不可欠である。研究代表者はこれまで、地質試料中のマイクロメートル単位の微小領域から化学分析用の試料を採取する高精度マイクロミル装置を開発し（坂井，地球化学，2015、特許3件）微小領域の同位体分析により過去の地球環境の解読を進めてきた。その過程で1900年代初頭から続いてきた質量分析法からのブレイクスルーを目指して、近年発展が目覚ましい「光計測」技術と「光通信」技術に活路を見出した。特に分子内振動に起因する光の吸収が存在する赤外線領域に注目し（図1）微量サンプル中の同位体分子種の高感度多成分同時検出法（CO₂・CH₄・H₂O・NH₃）の可能性を探索している（基課題：課題番号（15H03756））。

2. 研究の目的

これら一連の研究は、(1) 海底下地質試料、氷床試料、地球外物質などに含まれる超微量成分、(2) 「はやぶさ2」で得られるカプセル中の極めて微量な揮発成分の迅速かつ信頼性の高い多成分同時計測を可能にする技術を構築できる。さらに(3) 生体高分子の分子間振動や水素結合に起因する光の吸収が存在するテラヘルツ領域（電波と光の境界領域：図1）に応用範囲を広げて、生体高分子の識別・定量にも威力を発揮できる。

本国際共同研究の目的は、上記(1)～(3)の研究を国際的に活躍する第一線の研究者と共同研究を推進することで、基課題の研究を格段に発展させることにある。研究計画としては、基課題の強化として「次世代の赤外レーザー・ファイバ分光技術の開発」を進め（図1中央・左）、基課題の発展研究として、未開拓領域である「テラヘルツ波(THz)分光による生体高分子や鉱物の識別・定量」の可能性を探る（図1右）。アリゾナ大学とパデュー大学で研究を進め、共同研究を格段に強化する。

3. 研究の方法

基課題の強化（図1）：研究代表者は、高出力で出力安定性のよい中赤外量子カスケードレーザーを用いたCO₂の同位体分子種の高感度吸収分光法の開発を進めてきた（若手研究(A)課題番号23681006）。炭酸塩を用いた安定同位体研究の第一線で実績を持つDavid Dettman博士（図1中央）との共同研究の結果、炭酸塩鉱物から抽出した微量のCO₂同位体分子種を質量分析法の1/100の試料量で同等の測定精度を得ることに成功している。そこで本国際共同研究では、まずDettman博士（アリゾナ大学）と共同で本成果の論文執筆を進める。次に、本成果から抽出した問題点・改良点をベースにした改良型のレーザー同位体分光装置の構築を目指す。とくに、アメリカ国立科学財団（NSF）への装置開発型のプロポーザル作成によって基課題を強化した。また、研究代表者は基課題の適用例として「はやぶさ2」のサンプルリターンで得られる極微量の揮発性ガスを分析する新規レーザー計測技術の確立を進めている。幸いにもアリゾナ大学には、米国版のC型小惑星サンプルリターンプロジェクト（OSIRIS-REx）の研究代表者Dante Laurretta教授が在籍している（図1左）。Laurretta教授のラボを訪問して意見交換を進め、アリゾナ大学で密に議論を重ね、最適な装置開発を進めた。

基課題の発展研究（図1右）：このテーマでの共同研究者のYang教授（パデュー大学）は、

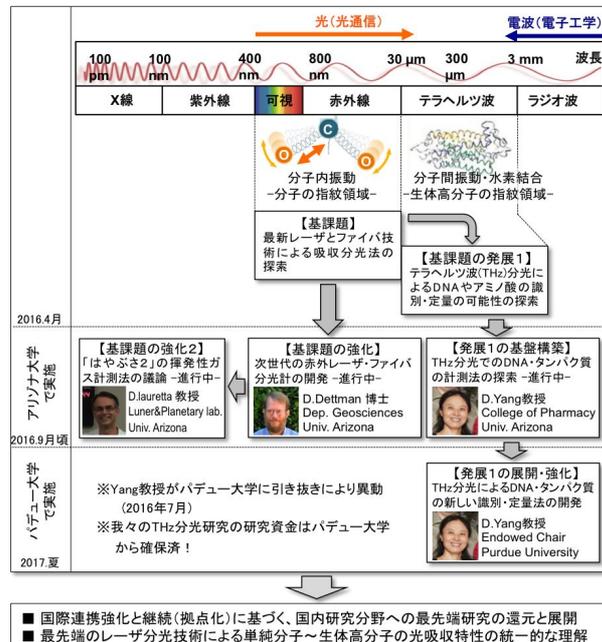


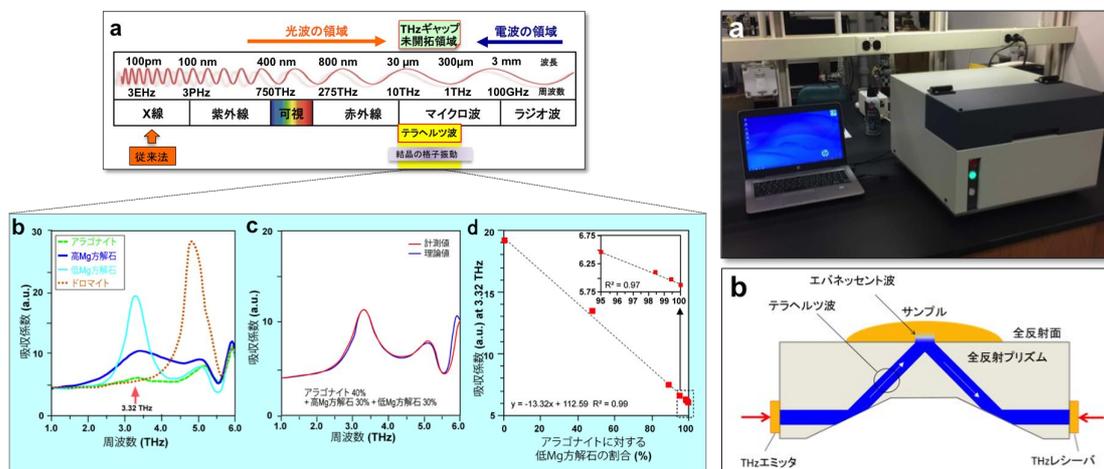
図1. 国際共同研究の概要。基課題の強化として赤外領域の分光計測の技術開発を軸に、基課題の発展研究としてテラヘルツ(THz)波分光による生体高分子の識別・定量の研究を推進。アリゾナ大学での研究は進行中で、THz波研究はパデュー大学から研究資金を獲得済。

核磁気共鳴(NMR)を用いた DNA やタンパク質の構造解析の第一線の研究者であり、とくに抗がん物質開発のための DNA 構造解析の研究を進めている。研究代表者と Yang 教授は、構造の明らかな合成 DNA について、テラヘルツ帯を広域的 (0-7THz) に試験測定し、固有の THz 吸収スペクトルを得ることに成功した。このようにテラヘルツ波の研究では、生体高分子の中でも複雑な DNA 構造解析の第一線の研究者と国際連携することで、抗がん研究はもとより、地球惑星科学における岩石、堆積物、隕石中の生体高分子や光学異性体、結晶構造の識別・定量法を開拓する。Yang 教授は 2016 年 7 月からパデュー大学の教授として就任したことから、パデュー大学で本格的に本国際共同研究を推進した。

4. 研究成果

本国際共同研究によって得られた成果は大きく 2 つである。(1) 微量の揮発成分の多成分の安定同位体比計測の計測 (H_2O , CO_2 , NH_3 , CH_4) をレーザー分光技術によって、その土台を構築できたことである。これは 2020 年に帰還予定の「はやぶさ 2」のカプセル中の現地での揮発成分分析に使用することが検討されている。(2) テラヘルツ分光による炭酸カルシウムの結晶構造の定量法の確立は、地球科学分野で用いられるサンゴはもとより、医薬分野まで幅広い応用可能性を持っている(下図)。

これらの成果は、海外の第一線の研究者との密接な共同研究によって得ることができた成果であり、本国際共同研究強化によって将来の発展研究にもつながる国際的な研究体制を構築できたことは大きい。



左図 .(a) 近年利用可能になった THz 波時間領域分光法による結晶構造解析の概念図、(b) 1~6 THz における炭酸塩鉱物 (高 Mg 方解石、低 Mg 方解石、アラゴナイト、ドロマイト) の特徴的な吸収スペクトル、(c) 炭酸塩鉱物の混合比を求めることが可能、(d) 1%以下の異なる炭酸塩鉱物の含有量を高感度に評価できる。

右図 .(a) 広帯域 (0.5 ~ 7THz) THz 時間領域分光装置、(b) 全反射測定法の概念図。本研究の装置は、THz エミッター~サンプル~THz レシーバまで全て全反射プリズム内にあるため、計測環境中の水による吸収の影響を受けないで高感度に計測できることが特徴。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 2 件)

1. Sakai, S., Yang, D., Yasuda, T., Akiyama, K., Kuga, T., Kano, A., Shiraishi, F., Amekawa, S., Ohtsuka, S., Nakaguchi, K., Yamaguchi, S. Pulsed terahertz radiation for sensitive quantification of carbonate minerals. *ACS Omega*, DOI: [10.1021/acsomega8b03311](https://doi.org/10.1021/acsomega8b03311), 2019. 査読有.
2. Kin, C., Wu, G., Wang, K., Onel, B., Sakai, S., Shao, Y., Yang, D., Molecular recognition of the hybrid-2 human telomeric G-quadruplex by epiberbarine: Insights into conversion of telomeric G-quadruplex structures. *Angewandte Chemie*, doi.org/10.1002/anie.201804667, 2018. 査読有.

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：炭酸塩鋳物分析方法

発明者：秋山高一郎（浜松ホトニクス株式会社）・安田敬史（浜松ホトニクス株式会社）・陸昂義（浜松ホトニクス株式会社）・坂井三郎

権利者：浜松ホトニクス(株)、海洋研究開発機構

種類：特許

番号：特願 2017-241669

出願年：平成 29 年

国内外の別： 国内

〔その他〕

プレスリリース：

1. 坂井三郎，テラヘルツ波を用いた炭酸塩鋳物の定量法を開発～サンゴから医薬まで幅広い応用可能性～．海洋研究開発機構，2019 年 2 月 7 日．

新聞・記事掲載：

1. Optinews，2019 年 2 月 12 日．テラヘルツ波を用いた炭酸塩鋳物の定量法を開発．
2. OptonicsOnline，2019 年 2 月 8 日．JAMSTEC ら，テラヘルツ波で炭酸塩鋳物を定量．
3. 坂井三郎，テラヘルツ波を用いた炭酸塩鋳物の定量法を開発～サンゴから医薬まで幅広い応用可能性～．JAMSTEC ニュース「なつしま」2019 年 3 月号,1．
4. 坂井三郎，微小領域の地球科学へ．Blue Earth，2019 年 3 月号,9-11．

6．研究組織

研究協力者

〔主たる渡航先の主たる海外共同研究者〕

研究協力者氏名：デイビッド・デットマン

ローマ字氏名：David Dettman

所属研究機関名：アリゾナ大学

部局名：地球科学科

職名：リサーチ・サイエンティスト

研究協力者氏名：ダンジョウ・ヤング

ローマ字氏名：Danzhou Yang

所属研究機関名：パデュー大学

部局名：薬学部

職名：教授

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。