

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：24506

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655019

研究課題名(和文) 気相分子の円二色性観測を目指した蝶タイ型キャビティリングダウン分光装置の開発

研究課題名(英文) Bow-tie cavity ringdown spectroscopy for observing a circular dichroism of gas-phase molecules

研究代表者

松本 剛昭 (Matsumoto, Yoshiteru)

兵庫県立大学・物質理学研究科・助教

研究者番号：30360051

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：気相分子の円偏光二色性を高感度に観測することを目指して、四枚の高反射率凹面鏡で形成される蝶タイ型光学キャビティを用いたキャビティリングダウン分光装置の構築を目指した。当初はナノ秒パルスOPOレーザーによるリングダウン測定を想定して研究を進めたが、連続発振(CW)レーザーによるキャビティ増強吸収法のほうが容易に検出感度の向上を望めることが明らかとなったため、二年目より方針転換を行った。可視域のCWレーザーの動作試験、二枚の凹面鏡による光学キャビティの配置最適化、キャビティ透過光強度の検出法の確立など、今後の研究展開につながる基礎的実験を行った。

研究成果の概要(英文)：We tried to develop a brand-new cavity ringdown spectrometer, which is constructed by a bow-tie optical cavity. Our research goal is to achieve highly sensitive detection of a circular dichroism (CD) for the gas-phase molecule. In the 1st year, we studied the cavity ringdown measurement using a pulsed OPO laser system. However, we learned that a cavity enhanced absorption spectroscopy, which is combined with a continuous-wave (CW) laser, has substantially higher sensitivity than a pulsed ringdown technique. As a result, we have changed a spectroscopic technique for CD measurement in the 2nd year. We have examined a performance of the visible region CW laser, optimized the configuration of an optical cavity by two high reflective mirrors, and developed the detection technique of a transmitted light out of a cavity. These fundamental experiments will play roles in our future study of the CD measurement of gas-phase molecules.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：キャビティリングダウン分光 蝶タイ型キャビティ 円偏光二色性

1. 研究開始当初の背景

(1) 円偏光二色性(Circular Dichroism, 以下 CD)は、キラルな構造を持つ分子の光吸収に際して左右円偏光で吸光度差を生じる現象のことであり、キラル分子の絶対立体配置やたんぱく質二次構造の解明など、化学・生物分野における有用性が広く知られている。現在、市販の CD 分光計が数多く見られるが、原理的に検出信号が極めて微弱な分光法であることから、測定対象はほぼ高濃度に希釈した液相に限定されている。故に、 10^{-10}M 以下のような超希薄気相条件下での観測に適したものは当然見受けられない。将来的に、気相中の生体高分子や溶媒和クラスター、またエアロゾル等の微小物質を対象としたキラル構造解析のような新規 CD 観測を視野に入れた場合、超高感度分光装置の開発が必須であるのは言うまでもない。

(2) 芳香族 電子が関与した水素結合は、タンパク質の三次元的なフォールディング形成や、超分子化学での組織的な分子集合において、重要な役割を果たす分子間相互作用として注目されている。電子は空間的に非局在化しているため、これが関与した相互作用は水素結合配向において、極めて柔軟性に富んでいる。このユニークな相互作用を微視的に、或いは精密に理解したいと考えた場合、タンパク質や超分子のような巨大サイズの物質をそのまま対象とするのではなく、水素結合部位を局所的に抽出して分光観測することが必要不可欠である。その方法として超音速ジェット中に生成される極低温分子クラスターを対象として水素結合部位の赤外分光を行うのが最も直接的であるが、電子の関与した柔軟性に富んだ水素結合に注目して研究された例は殆どないのが現状であった。

2. 研究の目的

(1) 申請者が専門とするキャビティリングダウン(Cavity RingDown, 以下 CRD)分光法は、ppm~ppb レベルで光吸収を観測できる超高感度レーザー吸収法である。この CRD 分光と円偏光レーザーを組み合わせることで、希薄条件下での CD 測定の可能性が見えてくる。これを実現するための観測対象として、本課題ではコバルト錯体を用いる。何故なら、明快なキラリティを有し、レーザー発振が容易な可視域に吸収断面積の大きい d-d 遷移を持っているからである。直接光吸収による希薄条件下分子の CD 測定が、CRD の方法論で可能であることを示すのが本研究の目的である。

本研究は、CD 測定のためのキャビティ形状と観測対象分子の気相化の 2 点において、従来法とは異なる特色を持つ。まず、2 枚の高反射率ミラーを用いる通常の CRD 分光では、レーザー光がキャビティ軸上を往復する。従って、キャビティ内部に存在する対象分子は左右円偏光を同時に吸収してしまうため CD 測定はできない。この問題を克服するために、

蝶タイ型と呼ばれる 4 枚の高反射率ミラーで形成される光学キャビティを採用し、その内部でレーザー光を周回させる方法を採用する。これにより理論上、キャビティ中心でのレーザー交差点で特定円偏光のみを吸収させることが可能となる。次に、観測対象とするコバルト錯体は、キャビティの中心に局在化させて気相分子にせねばならない。そこで、大気中でのエレクトロスプレーイオン化法を用いた微小液滴化を採用する。

(2) ピロール($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$)は水素結合供与体である NH 基を持つ基本的芳香族分子の一つであり、その集合体であるクラスターは水素結合を研究するための大変よいモデル系である。我々の先行研究で、二量体が T 字型、三量体が閉じた三角形型の NH- 水素結合を形成することが、NH 伸縮振動の観測と密度汎関数計算により解明された。しかし、ここで解明された水素結合構造は、非共有電子対が受容体となるような従来型の水素結合とは本質的に変わっておらず、電子特有の柔軟性を示す構造は見出されていない。

本研究では、水素結合の受容体としてピロールの NH 基をメチル基でキャップした N-メチルピロールを採用して、従来型の水素結合研究では見られなかった、新規水素結合構造の発見を目指すことを目的とした。更に、同じ電子でも芳香族ではなく、カルボニル基の二重結合を形成する結合電子が水素結合の受容性として働く系にも注目して、水素結合構造を広い視点で理解することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 蝶タイ型キャビティを用いたリングダウン測定は我々にとって初めての経験であるため、始めにその分光装置としての性能評価をする必要がある。蝶タイ型キャビティは後述するように、 $100 \times 10 \text{ cm}$ の広いスペースを必要とするため、空気中に漂う分子の光吸収を性能評価に用いることができれば、試料準備の手間を省くことができ、更に研究の効率化に繋がる。酸素分子の b-X 遷移は様々な先行研究がありデータも蓄積されているので、これを対象として吸収測定準備を行った。

$100 \times 10 \text{ cm}$ の長方形の四隅に高反射率凹面鏡($R \sim 99.995\% @ 760 \text{ nm}$)を設置して光学キャビティを形成する。キャビティの一端からナノ秒パルス OPO レーザー光($\sim 760 \text{ nm}$, 10 ns パルス幅)を導入し、蝶タイ型でキャビティ内を周回させる。キャビティ逆端には光電子増倍管を設置し、キャビティ透過光の時間プロファイルを検出する。ここで得られる波形は Exponential 型の減衰曲線であり、その時定数はキャビティ形状と凹面鏡反射率より約 0.5 ミリ秒である。キャビティ内部に漂っている酸素分子の b-X 遷移にレーザーパルスの周波数が共鳴すると、キャビティ内部での光損失率がより大きくなり時定数が減少する。従って、減衰波形の時定数をパソコン上

でのフィッティングにより導出し、これを波長に対してプロットすれば、光吸収スペクトルが得られる。

この蝶タイ型キャビティの性能評価を1年目に行い、そのデータに基づいてレーザー光を500nmの可視域へと変えて円偏光二色性の観測へと向かう予定であったが、当初使用していたナノ秒パルスOPOレーザーが重度の故障に見舞われ、1年目途中にして実験の継続が不可能となった。これを受けて、性能評価を可視域のパルス色素レーザーで行うことを検討したが、キャビティリングダウン分光に関する様々な調査を行った結果、高い検出感度を得るにはパルスレーザーではなく連続発振型(CW)レーザーを適用することが望ましいという結論に達した。また、CWレーザーをキャビティリングダウン分光に用いるならば、透過光強度の時間プロファイルを測定するより、透過光強度の時間積分を測定する方が実験的に容易であることも調査により明らかとなった。そこで本研究課題の方針を大きく転換して、CWレーザーによるキャビティ増強吸収分光装置の構築を行うこととした。

測定方法は第一段落に記述した760nmパルスレーザーを488nm発振のCWダイオードレーザーに置き換えたものにほぼ等しい。ただし、CWレーザーを用いたキャビティ増強吸収分光法は初めての試みであるため、始めは2枚の凹面鏡による同軸型の手法を試みた。ダイオードレーザーは0.5Vの電圧により50mWの出力を示す。これを光学キャビティに導入する。光学系の配置を下図に示す。キャビティからの透過光検出は、通常は光電子増倍管やフォトダイオードを用いて行うが、CWレーザーの周波数とキャビティモードが共鳴すると、入射光強度の1~5割の透過光が得られることが先行研究により報告されていたため、始めは視認による検出を試みた。



当初の予定では、4枚の凹面鏡に寄る蝶タイ型キャビティの構築、エレクトロスプレーイオン化による金属錯体の液滴生成を行うことになっていたが、増強吸収分光装置の構築が予想以上に長期に渡ったため、見送ることとした。

(2)ピロールとN-メチルピロールから成る二成分クラスターは超音速ジェット法によ

り生成された。液体試料の入ったリザーバーにヘリウム2気圧を通して混合気体試料を調製し、これを電磁パルスノズルの小穴(1mm)を通じて真空チャンバー中に噴出した。これにより数個の分子が集めた極低温ピロール二成分クラスターがノズル直下1cmの箇所生成される。

ピロールのNH伸縮振動は赤外キャビティリングダウン分光法により観測した。YAGレーザーの二倍波(532nm)と色素レーザーの出力(645-655nm)を非線形結晶(LiNbO3)に同軸で導入し、差周波混合により3μm帯の赤外レーザー光を発生させた。これを真空チャンバーの両端に設置した光学キャビティに導入する。このキャビティは2枚の高反射率凹面鏡(R=99.97%)を向かい合わせたもので、この内部にレーザーパルスを導入することで数百~数千往復の長光路を得ることができる。このキャビティの軸をクラスター生成のパルスノズルの直下1cmに設置する。クラスターによる赤外吸収は、キャビティ透過光強度の時間プロファイルをExponential曲線フィッティングにより解析し、そこで得られる一次の時定数から算出する。キャビティ透過光は半導体検出器によりモニターされ、これをオシロスコープでA/D変換して曲線デジタルデータをパソコンに転送してフィッティングを行った。本研究でのリングダウン検出感度は1ppmである。

4. 研究成果

(1)従来のキャビティ増強吸収分光法では、光学キャビティのための凹面鏡の反射率は99.99%以上の高いものを用いる。しかし、始めの評価試験としては、キャビティからの透過光強度の様子を視認で確認したいという考えがあったので、敢えて99%という低反射率のもので光学系配置を試みた。下図に、キャビティ透過光の断面パターンを二つ示す。左のパターンは真円形状となっており、ダイオードレーザーが光学キャビティの中心を通過した良いアラインメント状態にあることを示す。一方、右のパターンは光学キャビティのアラインメントを取って崩した時に得られたもので、上下方向に伸びた形状となっているのが分かる。以上のように、キャビティのアラインメント状態の善し悪しが透過光の断面パターンに如実に現れることが確認できた。



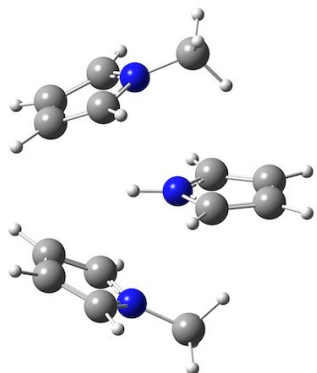
この透過光パターンの観測により、幾つかの課題が見えてきた。一つ目は、モードマッチングの必要性である。光学キャビティを形成する凹面鏡は、その形状の凹レンズ効果によ

り平行光を分散させてしまうため、レーザー光はキャビティ内で徐々に断面直径が増加してしまい、キャビティから光が漏れ出てしまう可能性がある。これを防止するためには、キャビティ導入前に凸レンズでレーザー光を集光してキャビティ内で平行光を保存させる。これにより透過光強度が増大し、最終的には吸収による検出感度が増強されると期待できる。

次に、凹面鏡反射率を 99.99%として光学キャビティを形成して透過光強度の測定を行う場合、上に示した透過光パターンの 100 分の 1 程度の強度となるはずなので、視認による透過光の確認はほぼ不可能であろう。従って、光電子増倍管やフォトダイオードなどの高感度な検出器を状況に応じて準備する必要があることが改めて確認できた。

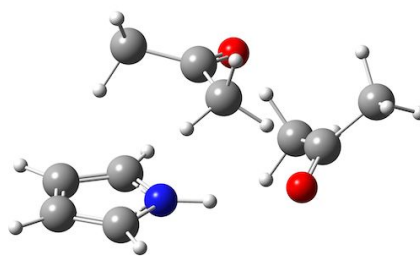
最終的に、4 枚の凹面鏡による蝶タイ型キャビティの光学系配置を最適化することになるが、これを評価する始めの段階では、99%の低反射率凹面鏡を用いてレーザー光パターンを視認できる状態でアラインメント技術を構築した方が、実験を効率的に進められそうであることがわかった。

(2-1) ピロールと N-メチルピロールによる二成分クラスターを超音速ジェット中に生成し、その NH 伸縮振動を赤外キャビティリングダウン分光で観測することにより、NH... 水素結合構造の解明を行った。1-1 及び 2-1 クラスタは従来型の 水素結合構造である T 字型及び環状型を示した。一方、ピロール 1 つと N-メチルピロール 2 つによる 1-2 クラスタの最安定構造を量子化学計算により求めると、下図に示すように水素結合ドナーであるピロールの NH 基を上下からメチルピロールの芳香環が取り囲むような、いわゆる枝分かれの N-H... 水素結合構造が実測の NH 振動数を再現することが分かった。芳香環に広がる 電子は二次元的な水素結合受容体であることから、これが上下から取囲んだ形状は三次元受容体であり、芳香族 電子の持つ柔軟性と広い受容性が発揮された新規 水素結合クラスターとして論文発表を行った。また、この構造はその形状より Fish-Bite(魚の餌食い)構造と名付けられ、実験・理論両方面より注目を集めており、現在この Fish-Bite 構造に関して幾つかの共同研究を進行中である。



(2-2) ジェット冷却されたピロール・アセトン二成分クラスターの NH 伸縮振動を赤外キャビティリングダウン分光により観測し、密度汎関数理論との併用により N-H...O=C 水素結合構造の解明を行った。1-1 クラスタの NH 振動が 3388 cm^{-1} に観測され、ピロール単量体の 3531 cm^{-1} から 143 cm^{-1} と大きく低波数シフトしていることから、強い水素結合形成していることがわかった。1-1 クラスタの構造を DFT により計算すると、従来型の Cs 対称性の水素結合構造を持ち、これが実測の NH 振動数を良く再現することが分かった。それに対して、ピロール 1 つとアセトン 2 つの 1-2 クラスタは 3335 cm^{-1} と更に大きい低波数シフトを示し、より強い水素結合を形成していることが示唆された。DFT 計算によれば、N-H...O=C 水素結合と共に双極子相互作用と C-H... 水素結合を併せ持つ環状型構造が最安定であり、これが実測振動数をよく再現することが明らかとなった。

1-2 クラスタに NBO 解析を適用することで、N-H...O=C 水素結合には酸素原子の対電子対だけでなく、C=O 基の 電子も水素結合に大きく関与していることも分かった。



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 4 件)

Yoshiteru Matsumoto, Jun-ichi Iwamoto, and Kenji Honma, "Contribution of the π electron to the N-H...O=C hydrogen bond: IR cavity ringdown spectroscopic studies of the pyrrole-acetone binary clusters", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有, vol. 14, 2012, 12938-12947.

DOI: 10.1039/c2cp41564j

Yoshiteru Matsumoto, Sunao Murakami, and Kenji Honma, "Fish-Bite structure by three-dimensional hydrogen-bond acceptor: IR spectroscopy of pyrrole & N-methylpyrrole binary clusters", *Journal of Chemical Physics*, 査読有, vol. 137, 2012, 074307.

DOI: 10.1063/1.4746122

Jun-ichi Iwamoto, Yoshiteru Matsumoto, and

Kenji Honma, "Solvated structures of pyrrole-acetonitrile binary clusters studied by infrared cavity ringdown spectroscopy", Chemical Physics, 査読有, vol. 419, 2013, 184-192.

DOI: 10.1016/j.chemphys.2013.01.032

Yoshiteru Matsumoto, Jun-ichi Iwamoto, and Kenji Honma, "Cyclic structure of pyrrole - acetone binary clusters: Comparative study of the N-H...O=C hydrogen bond", Chemical Physics Letters, 査読有, vol. 578, 2013, 43-48.

DOI: 10.1016/j.cplett.2013.06.007

〔学会発表〕(計 6 件)

松本剛昭、村上直、本間健二、"三次元水素結合受容体による Fish-Bite 構造形成：ピロール二成分クラスターの赤外分光", 第6回分子科学討論会、平成24年9月18~21日、東京大学本郷キャンパス(東京)

Yoshiteru Matsumoto, "Fish-Bite structure formed by 3-dimensional hydrogen bond acceptor in pyrrole and N-methylpyrrole binary clusters studied by IR absorption spectroscopy", Cambodian Malaysian Chemical Conference 2012, 19-21 October 2012, Siem Reap, Cambodia. (招待講演)

Yoshiteru Matsumoto, "Extraordinary π hydrogen-bonded structure formed by 3-dimensional acceptor in pyrrole binary clusters", The 17th East Asian Workshop on Chemical Dynamics, 28-31 January 2013, Fukuoka, Japan. (招待講演)

Yoshiteru Matsumoto, Sunao Mukarami, and Kenji Honma, "Extraordinary H-bonded structure formed by 3-dimensional acceptor in jet-cooled molecular clusters", XX International Conference on "Horizons in Hydrogen Bond Research", 15-20 September 2013, Antwerp, Belgium.

松本剛昭、石川達也、本間健二、"ピロール-ジエチルケトン二成分クラスターの N-H...O=C 水素結合における異性化効果", 第7回分子科学討論会、平成25年9月24~27日、京都テルサ(京都)

Yoshiteru Matsumoto, "IR spectroscopy of the hydrogen-bonded clusters by 3-dimensional acceptor in neutral and cationic states", Core-to-core International Symposium on Ionization Induced Switching, 13-16 December, 2013, Manchester, UK.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：

権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本剛昭 (MATSUMOTO, Yoshiteru)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教

研究者番号：30360051

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：