

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410022

研究課題名(和文) 気相分子の可視円偏光二色性観測のための蝶タイ型キャビティ増強吸収分光法の開発

研究課題名(英文) Development of bow-tie cavity enhanced absorption spectroscopy to study a visible circular dichroism of gas-phase molecules

研究代表者

松本 剛昭 (Yoshiteru, Matsumoto)

静岡大学・理学部・准教授

研究者番号：30360051

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：気相分子の円偏光二色性(CD)を観測することを目的として、4枚の高反射率ミラーで構成される蝶タイ型キャビティリングダウン分光法(CRDS)の構築と、不揮発性分子の気相化のためのエレクトロスプレーイオン化法(ESI)の開発を行った。シアニン系色素分子に対してESIを適用することにより、微小液滴として色素分子を大気中に取り出すことに成功した。これにCRDSを適用すると、660nmにピークをもつ吸収スペクトルを測定することに成功した。微弱信号であるCDを観測するには気相分子源の高度な安定化が必要であり、そのための新たなESIを構築することが今後の課題である。

研究成果の概要(英文)：To observe a circular dichroism (CD) of gas-phase molecules, we developed the apparatus of a bow-tie cavity ringdown spectroscopy (CRDS) that are constructed by four highly reflective mirrors and electrospray ionization (ESI) to generate gaseous non-volatile molecules. We applied ESI to a cyanine dye molecule in water/methanol solution, and were able to produce the dye molecule that is embedded in micro-droplet. By applying CRDS to the dye molecule in droplet, we succeeded to measure the absorption spectrum of electronic transition, which has a peak at 660 nm. In this study, we understood that highly stabilized apparatus for ESI source should be developed, if we observe a terribly weak CD signal.

研究分野：物理化学

キーワード：キャビティリングダウン分光 エレクトロスプレーイオン化 円偏光二色性

1. 研究開始当初の背景

(1) 分子の絶対立体配置を解析するための理想条件は、分子を気相中に取り出して円偏光二色性 (circular dichroism, CD) の観測を行うことである。溶液中では溶媒分子によるエネルギー緩和のために、スペクトルの吸収線幅は分子固有のものより広がってしまう。すなわち、気相中での測定を比較すると、遷移周波数などの分光情報が大幅にぼやけるため、精密な構造解析が困難となる。それにもかかわらず、気相分子に CD 観測を適用した例は皆無である。その理由は、従来の測定装置では 1 mol/L もの高濃度溶液条件が必要とされるほど、CD 信号が微弱だからである。

気相分子の CD 観測を行うには、従来法を超越する高感度分光法が必要である。そこで本研究では、キャビティ増強吸収分光法 (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy, CEAS) を採用することとした。この方法は二枚の高反射率凹面鏡で作るキャビティ内部で光を多重往復させる方法であり、最新の報告では 10 億分の 1 という光損失率を達成できるレベルにある。これは吸光度で表せば 10^{-10} に匹敵するほどのものである。これだけの検出感度を持ち合わせていれば、低濃度の気相分子に対しても CD 観測を行える可能性は十分に高いと期待される。

我々が気相分子の CD 観測という未踏領域研究を発想した原点は、それまでに取り組んできたキャビティリングダウン分光法による気相クラスターの赤外分光で大きな成果を上げてきたことによる。すなわち、フーリエ変換赤外分光のような従来法では検出の困難だったクラスターの微弱振動バンドも、容易に観測できることをすでに会得していたことに他ならない。したがって、この高感度分光法を CD 観測に応用しない手はないと考えた。

(2) 超音速ジェット中に生成される分子クラスターは、数個の分子で構成される集合体であり、マクロ物質を微視的に抽出したモデルと見なされる。これまでに、凝集系における分子間相互作用を解明することを目的として、レーザー分光に基づく構造解明が多くなされ、多大な成果が報告されてきた。しかし、わずかに数個の分子集合体を凝集系のモデルとして見なすのは、いささか極端と思われる。凝集系での遠距離的な分子間相互作用や、内部エネルギーによる分子間の揺らぎなどをモデル化する場合、少なくとも 100~1000 個ほどの集合体を研究対象とする必要があると思われる。

2. 研究の目的

(1) 本課題では、可視域に強い CD 信号を示すクロロフィルを研究対象とする。これに合わせて、高出力かつ高安定性をもつレーザー光源として 600~700nm 領域の単一波長 CW ダイオードレーザーを用いることとする。

クロロフィルは分子量約 900 と大変巨大で

あるため、加熱による気化は困難である。すなわち、上記としてクロロフィルを取り出して CEAS 測定を行うことは現実的ではない。そこで我々は、エレクトロスプレーイオン化 (Electrospray Ionization, ESI) を適用して、クロロフィルが含まれたマイクロメートルサイズの微小液滴を大気中に取り出すことを考えた。ESI によって生成される液滴は、そのサイズに注目すれば気相と凝集系の間に位置する。したがって、微弱信号である CD を検出するための第一段階実験としては好都合である。また ESI では、試料溶液濃度をパラメータとして液滴生成ができるので、分光装置の検出限界を定量的に見積もることもできる。

CEAS を用いて CD を観測する上で最大の問題点は、二枚の高反射率凹面鏡を用いる従来型の CEAS では、原理的に CD が観測できないことである。直線型キャビティでは、その内部でレーザー光を正面反射で往復させるが、このレーザーが円偏光である場合、反射ごとに左右と変更方向が変わってしまう。これは、分子から見れば左右両方の円偏光レーザーを同時に吸収することに相当するため、左右の吸収差を測定することが原理的に不可能となる。そこで本研究では、4 枚の凹面鏡による蝶型キャビティを作り、その内部でレーザー光を周回させることを考えた。もし分子を超型キャビティの対角線交点におくことができれば、ここを通過する光は左右どちらかの円偏光となるので、特定円偏光の吸収を選択的に測定できる。

(2) アセチレンは CH 基を水素結合ドナー、CC 三重結合の電子をアクセプターとしてもつ分子である。これらの間の水素結合により形成される固体結晶は立方晶と斜方晶の二種類があり、133K で相転移することが知られている。アセチレンが 1000 分子ほどで集合した巨大クラスターは固体結晶を切り出したモデルとして最適であり、その赤外分光により結晶構造形成のクラスターサイズ依存性を議論することができる。ところが、巨大クラスターの赤外分光では、観測される振動バンドが極めてブロードであり、しかも複数のものが重なり合う結果、解析が困難になる場合が多い。本研究では、計量化学技術の一つとして近年注目されている二次元相関分光法を取り入れ、巨大クラスターのブロードバンドの解析を行うこととした。まず、アセチレン巨大クラスターに適用して、気相クラスターへの有効性を確認する。さらに、巨大な溶媒和クラスターにも適用し、より複雑な赤外スペクトルの分離解析に挑戦する。

3. 研究の方法

(1) 研究開始当初は「エレクトロスプレーイオン化法 (ESI) により生成したクロロフィル微小液滴のキャビティ増強吸収分光」を行う計画であったが、ESI で作られた液滴を検出するのに単一波長 CW ダイオードレーザー

ーが想定していたよりも適切ではなく、波長可変のパルスレーザーの方が適していることが明らかになった。また、クロロフィルが1gで10万円を超える高価なものであるため、660 nmに吸収体をもつシアニン系色素分子を研究対象に切り替えた。以上より本研究課題を「ESIにより生成した色素分子液滴のキャビティリングダウン分光法」とすることにした。以下に、その方法論を示す。

シアニン系色素分子の微小液滴は、ESIにより生成した。シアニン系色素分子 (Crysta-Lyn Chemical Company, Inc., DLS660B) 1 mg を水 50 ml、メタノール 50 ml の混合溶媒に溶かした溶液を調整し、これを 1.0 mL のシリンジ (ハミルトン社製) に充填する。このシリンジをシリンジポンプ (kd Scientific 社製) に装着し、シリンジ先端に 1/16 インチのテフロンチューブを接続する。チューブの先にはステンレスパイプとニードル (ハミルトン社製、型番、サイズ) が接続されている。シリンジポンプから色素溶液を 0.20 mL/h で流す。ニードルは対向電極から 1.5 cm の間隔で設置され、これらの間に高電圧 (3~8 kV) を印加する。すると、静電反発による溶媒蒸発が起こり、プロトン化された色素分子が微小液滴として取り出される。

キャビティリングダウン分光法に用いる可視領域のナノ秒パルスレーザーは、Nd:YAG レーザー (Continuum 社 NY82) の 2 倍波 532nm で励起した色素レーザー (Continuum 社 ND6000) の出力 630~670 nm を用いる。従来のパルスエネルギーは 30 mJ/pulse であるが、これだとキャビティを作る凹面鏡が損傷する可能性があるため、Oscillator + Preamplicifier のみで発振を行い、およそ 1 mJ/pulse とした。

吸収測定に用いる光学キャビティは、凹面鏡を 2 枚使った直線型と、4 枚を長方形の四隅に設置した蝶タイ型の二種類がある。これらを順に説明する。まず、2 枚の高反射率凹面鏡 (Los Gatos Research 社、反射率 99.995%、曲率半径 $f = 100$ cm) を 75 cm の間隔で向かい合わせて設置する。キャビティの一端からで説明したパルスレーザーを導入する。このレーザーがキャビティ内部で数千回にわたって多重往復するように、レーザー導入角度と凹面鏡配置を最適化する。キャビティの逆端には、キャビティからの透過光を検出するための光電子増倍管 (浜松ホトニクス社製、1P28) を設置する。これにより検出される光信号はデジタルオシロスコープで捕捉され、一次の減衰波形が得られる。これはリングダウン波形と呼ばれ、これの時定数の逆数が吸収強度に対応する。この波形をコンピュータに転送し、自作の解析ソフトウェアで最小二乗フィッティングにより時定数の産出を行う。キャビティの中心軸は、ESI におけるニードルと電極の間を通るようにする。

蝶タイ型キャビティは、75 cm×5 cm の長方形四隅に 4 枚の高反射率凹面鏡 (直線型のものと同じスペック) を設置して作る。これにレーザー光を導入して光路が蝶タイ型に進行するよう最適化を行う。直線型と同様に光電子増倍管による透過光の検出を行い、デジタルオシロスコープでリングダウン波形の捕捉と時定数の算出を行う。超タイ型キャビティは、直線型と比較すると光捕捉容量が小さくなるはずなので、それに伴う検出感度の減少を、リングダウン波形の時定数の違いにより評価する。

(2) ジェット冷却された分子クラスターの赤外キャビティリングダウン分光法の方法を、レーザー光源、真空系、光学キャビティと光検出系、の三つに分けて記述する。

10Hz ナノ秒パルスの Nd:YAG レーザー (Continuum 社 NY82) の二倍波 532nm と YAG レーザー励起色素レーザー (Continuum 社 ND6000) の出力 642~658 nm を、非線形結晶 LiNbO₃ の装着された自動追尾装置 (Inrad 社 AT-III) に同軸で導入した。ここで、YAG レーザー二倍波と色素レーザー出力のパルスエネルギーは、それぞれ 70、30 mJ/pulse とした。非線形結晶による差周波混合により 3 μm 帯の赤外レーザー光 1mJ/pulse を発生させた。

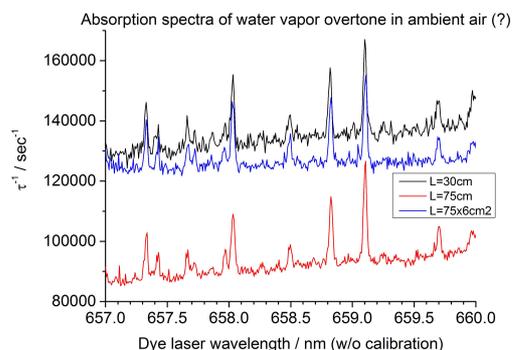
分子クラスターは真空チャンバー内での超音速ジェット法により生成した。ステンレス製の真空チャンバーは大型の油拡散ポンプによりおよそ 3×10^{-6} Torr まで低圧とした。チャンバー内部には、真空内に試料ガスを噴出するための電磁パルスバルブ (Parker Hannifin 社 General Valve) を装着した。クラスター生成のための試料混合ガスは、対象分子が液体試料の場合は低温恒温槽により圧力制御された蒸気をヘリウムで希釈したものを準備する。対象分子が気体の場合は、予めヘリウムで希釈されて販売されているものを用いる。これら試料ガスを数気圧の背圧でバルブのピンホール (1mm) を通してチャンバー中に噴出することで得られる超音速ジェット流の中で、10K ほどの極低温の分子クラスターが生成される。

分子クラスターの赤外スペクトルは、多重反射法に基づくキャビティリングダウン分光法により行った。真空チャンバーの両端に、光学ウィンドウを兼ねた高反射率凹面鏡 (Los Gatos Research 社、反射率~99.95%) を装着した。凹面鏡の間隔は 60 cm である。二枚の凹面鏡で形成される光学キャビティの中心軸は、超音速ジェット用のパルスバルブの先端から 10~30 mm のところに位置する。この光学キャビティに発生させた赤外レーザーを導入すると、キャビティ内でレーザーパルスがおおよそ 1,000 往復する。往復ごとに凹面鏡から透過する光強度を、レーザー導入側とは逆側に設置した赤外検出器 (Judson 社) で検出する。これをデジタルオシロスコープで捕捉すると、一次の

exponential 型の減衰波形が得られる。この波形データを PC に転送し、自作の解析ソフトウェアで時定数を算出する。この時定数の逆数が吸収スペクトルにおける吸光度に対応する。

4. 研究成果

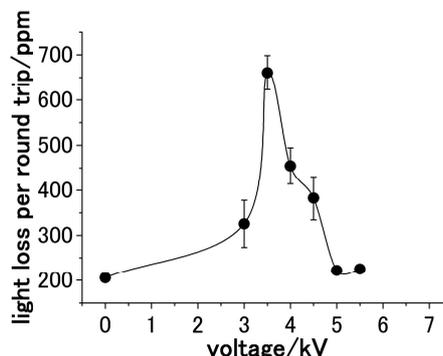
(1) 四枚の高反射率凹面鏡で形成される蝶タイ型キャビティの性能特性を調べるために、空气中に漂う水蒸気の倍音結合音の光吸収測定を行うこととした。蝶タイ型キャビティとともに従来から使われる直線型キャビティも用いて、両者の比較を通して評価を行うこととした。直線型キャビティは凹面鏡距離が 75 cm、蝶タイ型キャビティは 75 cm × 6 cm の長方形四隅に凹面鏡を設置した。両者の光路長は約 2 倍の違いがあるが、観測されるスペクトル強度は両者とも同じであった。これは、650 nm 領域での水蒸気による光吸収が極めて微弱であることが原因である。スペクトル強度から吸収係数を見積もると $=1 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ であるが、これをランベルト-ベールの式に代入して直線型と蝶タイ型での光減少量を計算すると、両者はほぼ同じ値であることがわかった。つまり、水による光吸収があまりにも弱いため、光路長の変化に対して鈍感になっていると結論した。



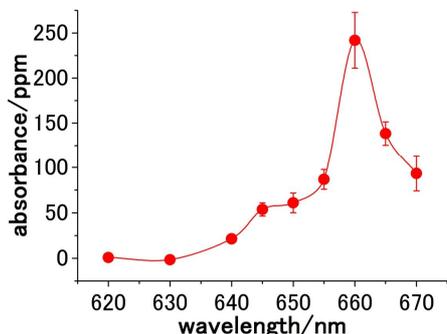
(2) 直線型キャビティを用いて、ESI により生成されたシアニン系色素分子の微小液滴の光散乱及び吸収スペクトルの測定に挑戦した。次に、ESI で生成される液滴によりキャビティ内部で光散乱される様子が印加電圧の変化にどう対応するか、色素分子の吸収スペクトルがどのように測定されるか、ESI ニードルへの光照射を行うことによる液滴破碎の可能性があるのか、について結果をまとめる。

ESI における液滴生成の様子を観測するために、印加電圧を 3 ~ 6 kV と上昇させながらリングダウン波形の測定を行った。ニードル-電極間距離を 15 mm に保ち、色素レーザーの波長を 650 nm に固定して時定数測定を行ったところ、印加電圧が 0~2 kV のときは、ESI を off にして全く溶液を流さない場合と同じ時定数が得られ、色素分子および溶媒分子へのプロトン付加がなされていないことを示す。ところが、3~4 kV と電圧を上昇させると、リングダウン時定数の急激な減少が

観測され、キャビティ内部での大きな光損失率が確認された。この大きな光損失は、色素レーザーの波長に全く依存しないことが後の実験で明らかになったので、これは液滴中のシアニン系色素分子による電子遷移吸収ではなく、液滴表面による光散乱に由来するものと結論した。すなわち、光損失率が最大となる印加電圧で、微小液滴の籠系が最大となると言える。電圧をさらに 5~6 kV まで上昇させると、光損失率は徐々に減少し、ESI を off にして溶液を流さない状態よりわずかに大きい値を示した。この結果は、ニードルに高い電圧をかけることで液滴表面からの溶媒蒸発が加速され、光散乱の効果が幻想するとともに、溶質分子であるシアニン系色素分子の光吸収が観測されたものと解釈できる。従来の ESI 実験では、印加電圧を 3 kV ほどとして、液滴状態のイオンを真空中に導入して徐々に脱溶媒する方法をとることが一般的である。本研究のように、大気中で十分な脱溶媒を行うには、常識的に考えられている電圧より高いものが必要であることを見出すことができたのは、大変意義深いものと考えている。



ニードル-対向電極間の印加電圧を 7 kV に固定して ESI を行い、色素レーザーの波長を 630~670 nm の範囲で微小液滴中にあるシアニン系色素分子の吸収スペクトルを測定した。スペクトル測定の方法は、色素レーザーの波長を一点に固定（例えば 660 nm）し、そこでのリングダウン波形時定数を 100 個のデータポイントとして測定する。同様の測定を、ESI を行わないバックグラウンドについても行う。両者の時定数からキャビティ内部での光損失率を計算し、ESI の On と Off の差から吸光度に対応する吸収光損失率を得る。この作業を、620~670 nm の範囲で 5 または 10 nm ごとに行うことで、吸収スペクトルが測定される。下図に結果を示す。660 nm をピークとしたスペクトルが観測されているのがわかる。このスペクトルを溶液中で測定したものと比較すると、同じ波長にピークを持つほぼ同じ形状のスペクトルであることがわかった。このことは、ESI により生成されたシアニン系色素分子は、溶媒分子が完全に蒸発した気相の状態ではなく、相当量の溶媒が色素分子周辺を取り囲んだ液滴状態であることを示している。また、ESI では溶質分



子または溶媒分子がプロトン化されたイオンとして微小液滴が生成されるが、スペクトル形状が溶液のものと本質的に変わらないことは、プロトンが主に溶媒側へ付着していることを示唆する。なぜなら、色素分子がプロトン化されればその電子状態は大きく摂動を受けるはずであり、観測されるピーク波長が溶液のものとは異なるものとなってもおかしくないからである。本研究における ESI では、ニードル-電極間の印加電圧を 7 kV としているが、この値は従来の ESI の常識からすると極めて高い。それでも溶液と同じような性質をもつ微小液滴であるということは、今後気相状態に近い分子イオンを生成するには、全く異なるアプローチで ESI を適用する必要があると思われる。

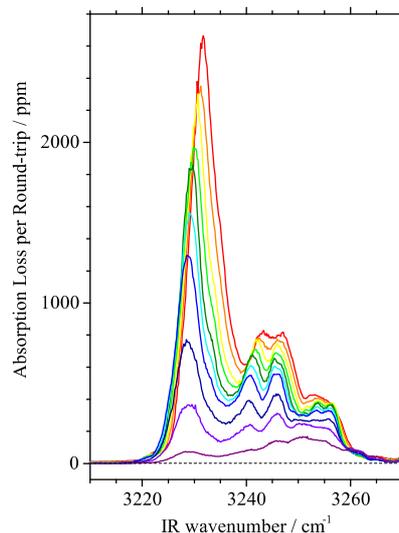
本研究の過程で、ニードル先端への CW レーザー照射による、液滴破碎の可能性という興味深い現象を観測した。直線型キャビティによる吸収測定の実験配置に、波長 660 nm の CW ダイオードレーザーを導入し、これを凸レンズに通してニードル先端を照射すると、リングダウン波形の形状が大きく変化した。例えば、微小液滴の粒径が大きくなる電圧である 5kV を印加すると、キャビティ内部での光散乱により光損失が大きくなる。ところが、この条件において CW レーザーをニードル先端に集光して照射すると、光散乱は一切観測されない。この実験結果から考えられる現象は次の二つである。一つは、ニードルへの光照射により、溶液になんらかの力が加わって流れが止まることである。しかし、対向電極の表面には色素分子の蒸着が認められたため、ニードル内での送液自体は留まっていないことがわかった。二つ目は、ニードルへの光照射により、光散乱が全く観測されないほどに液滴が破碎されている可能性である。詳細は今のところ不明であるが、ニードル内で光電効果のようなものが起こり、溶液内の電荷分布のバランスが変化することで液滴生成のメカニズムが変わっている可能性がある。

(3) 超音速ジェット中に生成する分子クラスターの中でも、分子数 10~1000 個ほどで形成される巨大クラスターを対象として赤外キャビティリングダウン分光を行った。得られたスペクトルの振動バンドを二次元相関分光法により解析し、巨大クラスターの構

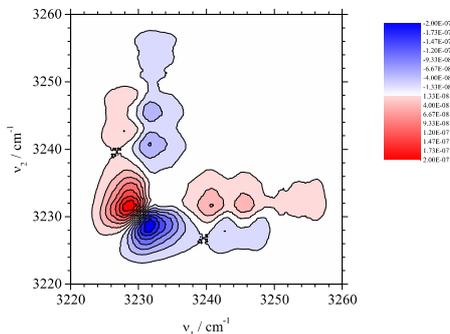
造を議論した。

アセチレン巨大クラスターの CH 伸縮振動を 3200~3300 cm^{-1} の領域で観測した。クラスター生成する際、試料混合ガスのヘリウムに対するアセチレンの濃度を 1~10% と増大させたところ、3230 cm^{-1} をピークとする幅の広いバンドの著しい強度増大が観測された。先行研究でのクラスター生成条件と比較することにより、このバンドは約 1000 量体の巨大なアセチレンクラスターの CH 伸縮振動と帰属された。

巨大クラスターに由来する幅の広い振動バンドに対して二次元相関分光を適用すると、3229 cm^{-1} と 3232 cm^{-1} の交差ピークを示す異時相関スペクトルが観測された。この結



果は、巨大クラスターの CH 伸縮振動バンドが 2 種類のクラスター構造に由来するバンドの重ね合わせであることを示す。エアロゾルに関する先行研究を参照することで、二つに分離されたバンドは各々斜方晶構造、および斜方晶-アモルファス混合構造の CH 伸縮振動と帰属された。



巨大クラスターの赤外分光研究において、ブロードニングを示す振動バンドの解析は長らく困難な状況にあった。一方、二次元相関分光法は、溶液や高分子固体などの凝集系化学において、多種にわたる分子種をスペクトル分離する手法として力を発揮してきた。

これが本研究のような気相クラスターの赤外分光に適用可能であり、将来的に応用範囲が広いことを示すことができたことは、大変意義深いものと自負している。

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2件)

Markus Schütz, Yoshiteru Matsumoto, Aude Bouchet, Murat Öztürk, Otto Dopfer
“Microsolvation of the pyrrole cation (Py⁺) with nonpolar and polar ligands: Infrared spectra of Py⁺-L_n with L= Ar, N₂, and H₂O (n≤3)”

Physical Chemistry Chemical Physics, 19, 3970-3986 (2017)、査読有
DOI: <https://dx.doi.org/10.1039/C6CP07251H>

Kenji Honma, Kazuki Miyashita, and Yoshiteru Matsumoto

“Reaction dynamics of Al + O₂ → AlO + O studied by a crossed-beam velocity map imaging technique: Vib-rotational state selected angular-kinetic energy distribution”

The Journal of Chemical Physics, 140, 214304 (2014)、査読有
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4879616>

[学会発表](計5件)

Yoshiteru Matsumoto and Kenji Honma
“Flexible configurations of N-H...O=C hydrogen bonds for pyrrole-ketone binary clusters studied by IR cavity ringdown spectroscopy”

Pacificchem 2015, 15-20 December 2015, Honolulu, Hawaii (USA)

Yoshiteru Matsumoto, Ryuto Yoshiura, and Kenji Honma

“Study on hydrogen-bonded structures of acetylene large clusters by two-dimensional correlation IR spectroscopy”

Pacificchem 2015, 15-20 December 2015, Honolulu, Hawaii (USA)

松本剛昭、吉浦竜斗、本間健二

“二次元相関赤外分光法によるアセチレン巨大クラスターの構造異性体と温度依存性の研究”

第9回分子科学討論会、平成27年9月16～19日、東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)

Yoshiteru Matsumoto

“Study on crystalline structures of gas-phase acetylene large clusters by two-dimensional correlation IR spectroscopy”

The 8th International Symposium on

Two-Dimensional Correlation Spectroscopy, 8-11 July, 2015, Vienna (Austria)

Yoshiteru Matsumoto

“Hydrogen-bonded structures of large acetylene clusters studied by IR cavity ringdown spectroscopy”

The 18th East Asian Workshop on Chemical Dynamics, 19-21 May 2014, Busan (Korea)

[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)
静岡大学・理学部・准教授

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：

(4) 研究協力者

()