

令和 2 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19053

研究課題名（和文）気相キラルセンシングのためのキャビティ・リングダウン装置の試作

研究課題名（英文）Testing cavity ringdown technique for molecular chiral sensing

研究代表者

中島 正和（Nakajima, Masakazu）

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：20361511

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：気体の光学活性計測において、キャビティ・リングダウン（CRD）吸収分光法の応用の可能性を探ることが本研究の目的である。これまでの研究で、bow-tie型共振器によるCRD装置を試作し、その共振器内に1枚の波長板を挿入するだけで、旋光計測に利用可能なCRD装置を構築できることを見いだした。さらにBK7ガラスの磁気旋光（Faraday回転）を利用して本装置の感度を調査したところ、キラル分子ガスの微弱な光学活性（自然旋光）を計測するのに十分な感度を持つことが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で見いだした旋光計測手法は、希薄キラル分子気体の示す微弱な旋光現象を観察するために十分な感度を持つ。そのため本手法はin situでの気体キラルセンシングはもちろん、溶媒の影響のない希薄気体条件下で、分子キラリティに起因する事象のみを詳細かつ正確に観測するための実験的研究への利用も可能であり、分子キラリティについての我々の知見を深化させるうえで重要な役割を担うことが期待される。

研究成果の概要（英文）：The aim of this research project is to explore a novel method for application of cavity ring-down (CRD) technique to observations of the natural optical activity of gas-phase chiral molecules. It was found that a bow-tie ring cavity which consists of four high-reflection mirrors and a waveplate can be used for observations of optical rotation under a particular configuration of the cavity. This cavity was utilized for CRD polarimetry, and the magneto-optical rotation of a BK7 glass plate was observed. The sensitivity of the polarimeter was demonstrated to be high enough for observations of natural optical rotations occurred by gas-phase chiral molecules.

研究分野：分子分光，分子科学

キーワード：キャビティリングダウン法 旋光計 希薄気体 キラル分子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

生命のホモキラリティの起源を筆頭に、分子のキラリティが関与する未解決の課題は数多く残されている。それらを科学的に解決・解明するためには分子キラリティについての我々の知見を更に深化させることが不可欠であり、特に溶媒の影響を排除した希薄な気相条件下で、分子キラリティそのものに起因する事象を詳細かつ正確に観測するための実験的研究が必要となる。分子キラリティに関する実験では、化学種のみならず対掌体までを区別して分子を検出することが重要となるが、キラル分子の対掌体は現状で実現可能な周波数分解能の範囲でまったく同一のエネルギー準位構造を有するため、分子分光学的に選別することは不可能である。つまり気相実験で分子を *in situ* 検出するために広く普及している分光学的手法では、分子のキラリティに関する情報を一切得ることが出来ない。気体試料に対して汎用的に利用できる *in site* なキラル分析手法は未だ確立されていないといえず、分子キラリティについての気相実験を推進するうえでのボトルネックとなっている。

2. 研究の目的

キラル分子の対掌体を区別するための最も重要かつ実用的な手法の一つは、その光学活性(旋光度や円二色性)を調査することであり、旋光計や円二色性分散計はキラルセンシングのための一般的な分析機器として定着している。キラル分子についての光学活性計測は溶液を用いて行われることが一般的であるが、その際、溶媒の及ぼす影響は無視できず、計測される旋光度や円二色性は利用している溶媒によって異なることが知られている。キラル分子本来が示す光学活性を正確に計測し、自然光学活性についての理解を深めようとするれば、(ほぼ)孤立分子とみなせる希薄気体条件下での計測が必要となる。光学活性(特に旋光度)計測では近紫外～可視領域の光が用いられることが多いが、この領域での光学活性効果は一般に微弱であり、希薄気体についての計測には非常に高感度が要求される。これを達成するための最も単純な方法は、キラル分子気体と光との相互作用領域、つまり「光路長」を伸ばすことである。

長い光路長を得るために吸収分光で広く用いられている手法として、キャビティ・リングダウン(CRD)法が挙げられる。これは数キロメートルもの光路長を容易に実現できる比較的新しい手法であり、既に気体キラル分子の自然旋光計測に応用されている。しかし、通常用いられる2枚のミラーによるCRD法では、光がキラル媒質で満たされたキャビティ内を一往復する際、往路と復路で旋光が相殺してしまうため、光がいくらキャビティ内を往復したとしても旋光角が蓄積していくことは無い。この問題点を克服するため、既報の手法では図1のようにキャビティ内に2枚の1/4波長板を導入することで旋光計としての機能が担保されている[1]。しかしこの手法では、光がキャビティ内を一往復する度に波長板表面を計8回も透過することになるため表面反射による光強度の減衰が避けられず、長光路が得られるキャビティ・リングダウン法最大の利点を活かしきれない。また、波長板を利用しているために固定波長での計測という制限が課せられる。

CRD法でキャビティ内に波長板を導入せずに旋光度測定するためには、4枚のミラーを用いたリング型のキャビティを用いればよい。これはミラーによって光を1回(奇数回)反射させた場合には、それまでに獲得した旋光角の符号が入れ替わるが、2回(複数回)反射させればその符号が変化しないという着想に基づくものであり、ミラーで奇数回反射された光と偶数回反射された光の光路長を非対称とすることでCRD法での旋光角の蓄積が可能となる。このようなキャビティを用いれば、ミラーによる反射で左右円偏光が入れ替わることも解消されるため、円二色性の直接計測への応用も容易である。4枚のミラーを用いたキャビティとしてはいわゆるbow-tie型の配置(図2上)がよく用いられるが、そのような配置ではミラーで奇数回反射された光と偶数回反射された光の光路長の差が小さく、旋光計測におけるリング型キャビティの利点が活かしきれない。これを解消するためには、図2下のように光が長方形に周回するリング型のキャビティが理想的である。本研究では実際にこのようなリング型のキャビティを用いたCRD装置を試作し、その特性を明らかにすることで、高感度気体旋光計への応用の可能性について検討することを目的とする。

3. 研究の方法

キャビティ内に波長板を導入しない上述の旋光計は、測定光源の波長が変化しても原理的には装置特性が変化しないため、様々な波長領域への拡張や、計測波長を連続的に変えて旋光分散測定を行うことが可能である。そこで、旋光分散測定への応用を見据え、本研究では波長可変性の高いナノ秒パルス色素レーザーを用いて可視・紫外領域でのCRD装置の特性評価を行う。装置の特性評価として、まずは4枚のミラーの形状(平面・凹面)の組み合わせや間隔等を様々に変えながらキャビティを試作し、それらが通常のCRD吸収分光に利用可能であることを確認する。次に直線偏光(P波/S波)や円偏光を導入した際の出射光の偏光特性やそれらの励起波長依存性

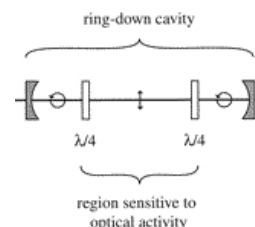


図1: CRD 旋光計の概念図(参考文献1より引用)

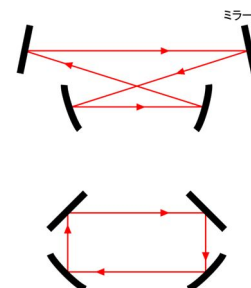


図2: 4枚のミラーを用いたリング型のキャビティ

を調査することで、実際に気体キラル分子の光学活性計測に利用できるかを検討する。この時点で旋光計としての利用の可能性が示唆された場合には、ガラス等の透明な材質による磁気旋光の計測や、既に気相での正確な比旋光度が知られているキラル化合物をキャビティ内に導入し、気体キラル分子の自然旋光計測を行うことで、この旋光計の感度と精度を評価する。

4. 研究成果

最初の取り組みとして、2枚の平面鏡と2枚の凹面鏡による一般的なbow-tie型のリング型共振器を組むことから始めた。ナノ秒パルス色素レーザーを利用してこの共振器のリングダウン時間を測定すると、光パルスが共振器内を1700回程度周回していることが分かった。この際に使用した2枚の凹面鏡によって構築した直線型ファブリーペロー共振器では光が7500回程度往復するが、リング型共振器ではミラーの数が4枚に増えていることを考慮すれば、妥当な周回数であると考えられる。さらに、このリング型共振器を用いたCRD分光法によって630 nm近傍に位置する酸素のb-X(2,0)遷移を大気中で観測したところ、直線型共振器を利用した場合と遜色ないスペクトルが得られることも確認した。次に平面鏡と凹面鏡を組み合わせる光が長方形に周回する配置を試みたが、光がうまく周回せず失敗に終わった。共振器の構築には凹面鏡の利用が必須であるが、この配置の場合には少なくとも光が45度で入射することを考慮して曲率を設計した凹面鏡を使用する必要があると結論した。そこで一般的に購入可能な凹面鏡で構築することのできるbow-tie型のリング共振器のみに的を絞る、CRD法の旋光計測への応用の可能性を探ることとした。この際、図3のように光路の1辺のみに旋光性媒質を導入し、光学活性計測に利用することを想定している。

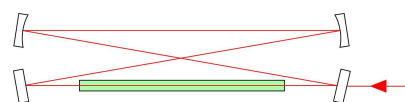


図3: bow-tie 配置リング共振器を用いた旋光計の概念図。

Bow-tie型の共振器内を周回する光の偏光がどのように変化するかを確認するため、共振器ミラーおよび偏光素子を図4のように配置した。この配置ではフレネルロム型の1/2位相遅延素子を用いて入射直線偏光の偏光面を任意の角度に設定し、共振器から漏れ出てくる光をグラウン・トムソン偏光子を通して検出することで、任意の偏光成分のみを観察する。S波のみ、またはP波のみを共振器に導入すると、光はその偏光面を変えずに直線偏光のまま周回する。一方、S波とP波の両方の成分を含む直線偏光を導入すると、共振器ミラー表面での反射で両成分間に位相差が生じるため、共振器を周回する光は直線偏光を維持できない。この位相差を補償するために様々な試行錯誤を繰り返した結果、共振器内に波長板を1枚だけ挿入し、その波長板の角度が光の進行方向に対して特定の条件を満たした際に、S波・P波両成分間に生じる位相差を補償し、直線偏光を維持したまま光が共振器内を周回する状況を作り出せることが明らかになった。このとき、周回する光の偏光面は時間（つまりは光の周回）とともに常に一定方向に回転する。この共振器を利用すれば、微弱な旋光現象をCRD法で増幅して検出できるはずである。そこで共振器内の光路上に厚さ3 mmのBK7ガラス板を挿入し、ガラス板を透過する光に生じる磁気旋光（ファラデー効果）の検出を試みた。この際に観測したリングダウン波形（偏光子を通して共振器から漏れ出る光の特定の偏光成分のみを観測し、時間に対してプロットしたものを）を図5に示す。共振器内では直線偏光面が時間とともに回転しているため、観測される波形は減衰するビート信号となっている。ガラス板に磁場をかけると偏光面の回転速度が変化するため、観測されるビート信号の周波数に変化がみられる。印加する磁場の方向を逆転するとビート周波数も逆の変化を示すことから、ファラデー回転によるビート周波数の変化であることが確認できる。このビート周波数の変化から、ガラス板に約60 mTの磁場をかけた場合には、光がガラス板を1回通過する際に1/20度程度の旋光が生じていることがわかる。この実験結果から、635 nmにおけるBK7板のVerdet定数を $4.32 \text{ rad} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ と決定した。

今回見出した手法によって1/20度程度という微小な磁気旋光を観測できることが明らかになったが、これは直線偏光が数Torr程度のキラル分子気体中を1 m程進んだ際に獲得する自然旋光と同程度の大きさであり、本来の目的であるキラル分子ガスの光学活性（自然旋光）計測のためにも十分な感度を持つことが分かった。本手法は共振器内に波長板を1枚挿入するだけのシンプルな手法であり、複雑な光学系を構築しないで済むことから、気体試料のキラル分析における汎用的な手法としての発展が期待できる。さらに、共振器内に挿入する波長板は、半波長もしくは1/4波長の位相遅延を得るために利用していないことから、旋光分散計測への応用にも

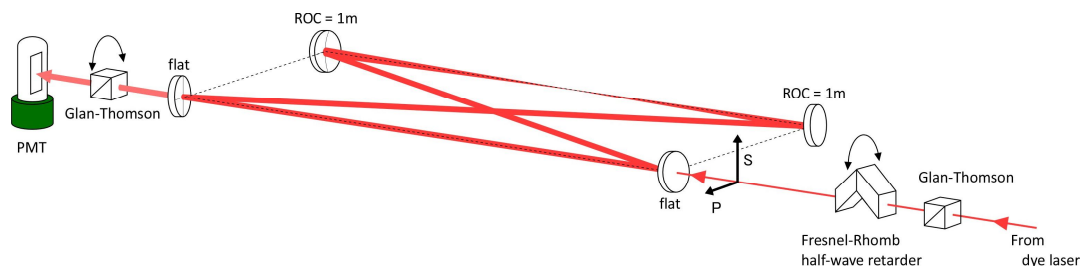


図4: 偏光特性分析に用いた実験装置。

適している．図 5 には励起波長 635 nm における例を示したが，625 nm と 635 nm においても同じ装置を用いて磁気旋光が計測できることは実験的に確認している．ただし，本手法の原理については現時点で十分な考察が進んでいないことから，今後はこの点に関する理論的な考察を進めるとともに，実際にキラル分子気体の旋光度計測へと適用することを計画している．

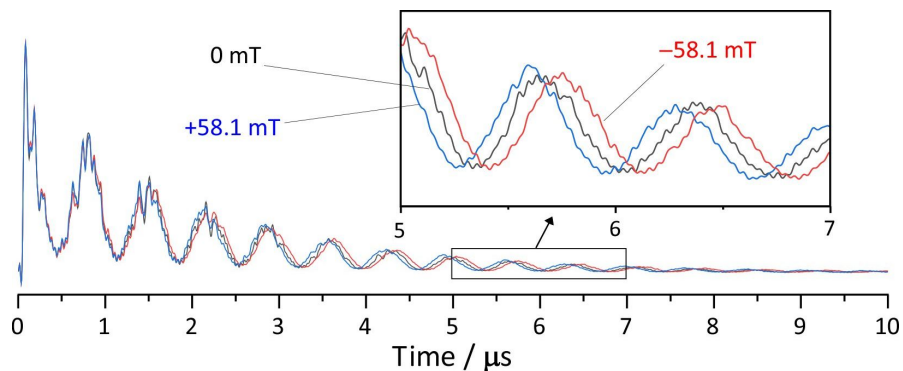


図 5：偏光面を回転しながら共振器内を周回する 635 nm の直線偏光によるリングダウン波形（本文参照）．

参考文献：

- [1] T. Müller, K.B. Wiberg, P.H. Vaccaro, J. Chem. Phys. A 104, 5959–5968 (2000).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Masakazu Nakajima	4. 巻 355
2. 論文標題 A further investigation of the A1Pu state of dicarbon	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 14-18
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jms.2018.11.003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中島正和
2. 発表標題 リング型共振器を利用したCRDsと偏光特性
3. 学会等名 キャビティーリングダウン分光ユーズミーツィング
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考