

光周波数コム時間分解フーリエ変換分光法による生命の起源の研究

Research of the origin of life with optical frequency comb-based time-resolved Fourier transform spectroscopy

所属機関：国立研究開発法人産業技術総合研究所 代表研究者氏名：西山 明子

研究期間：2024年6月28日～2024年9月6日

区分：個人 A

滞在研究機関：Nicolaus Copernicus University in Toruń,
Grudziądzka 5, 87-100 Toruń, Poland

共同研究者等：Prof. Piotr Masłowski

Mid-infrared gas-phase spectroscopy was performed using a home-built frequency comb-based Fourier-transform spectrometer to obtain high-resolution spectra of formaldehyde, ammonia and formamide. The line positions were precisely measured with an accuracy exceeding that of the HITRAN databases. The setup for time-resolved spectroscopy was constructed, but due to a shortage of premix gas for the UV laser, time-resolved measurements were not carried out. Instead, high precision absorption intensity measurements for spectroscopic thermometry with CO gas were performed during the remaining time of the stay.

海外研究活動概要

ホルムアミド(NH_2CHO)は観測されている星間分子のうち、最小のペプチド結合をもち、アミノ酸をはじめとする生体分子の前駆体となり得る。そのため、ホルムアミドの星間空間における生成過程の解明は生命の起源を明らかにするために重要である。本研究では、 NH_2 ラジカルとホルムアルデヒド(H_2CO)によるホルムアミドの生成過程に着目し、反応物と生成物の高分解能スペクトル測定、さらには反応中間体の同定や反応速度の導出、星間空間での反応過程の検証を行うことを目指した。

この目的のために本研究では、赤外光周波数コムを用いたフーリエ変換赤外分光装置による高分解能分光計測と時間分解分光計測を行うことを計画した。光周波数コム分光装置は代表研究者が過去に、ニコラウス・コペルニクス大学において開発したものである。光周波数コムとは一定間隔で並んだ狭線幅なモード群からなる特徴的なスペクトルを持つレーザー光源であり、各モードの光周波数を高精度に決定することができる。光周波数コムを用いたフーリエ変換赤外分光装置は、干渉信号の有限長さに起因する装置関数の影響を除去することができ、フーリエ

変換限界を超える高い周波数分解能が得られる。さらに、レーザー光源の高いスペクトル輝度と高い空間的・時間的コヒーレンスにより、従来のフーリエ変換分光計よりも大幅に短い測定時間で高 S/N 比のスペクトルが取得可能になる。

本研究期間にはまず、光周波数コム分光装置を調整した後、紫外レーザーを導入した時間分解分光計測システムを構築した。反応物・生成物の高分解能赤外スペクトル測定を行い、アンモニア、ホルムアルデヒド、ホルムアミドに関して既存のデータベースよりも高精度な赤外スペクトルを取得した。 NH_2 ラジカルの測定準備中に紫外レーザーの発振に必要な混合ガスが不足し、時間分解分光計測の実行には至らなかった。そこで時間分解分光計測を行う予定であった期間には、同分光装置を用いて一酸化炭素気体の赤外スペクトル測定による温度計測を行った。

成果

図1に本研究で測定したホルムアルデヒドの赤外スペクトルを示す。光周波数コム分光装置によって対称・非対称の C-H 伸縮振動バンドの全体を短い測定時間で測定することが可能となった。図2にはアンモニアの N-H 伸縮振動バンドの一部、図3にホル

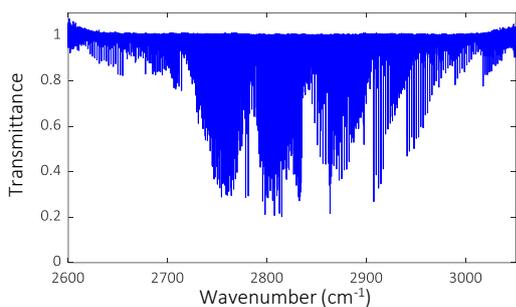


Fig. 1. C-H stretch bands of Formaldehyde with a sample pressure of 500 mTorr.

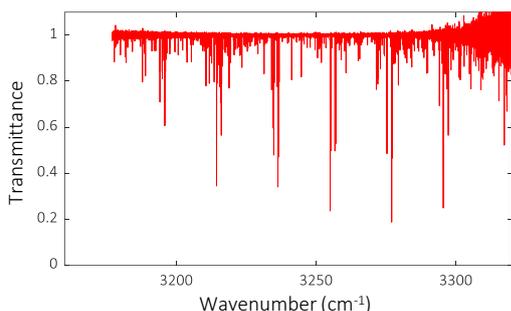


Fig. 2. N-H stretch bands of ammonia with a sample pressure of 600 mTorr.

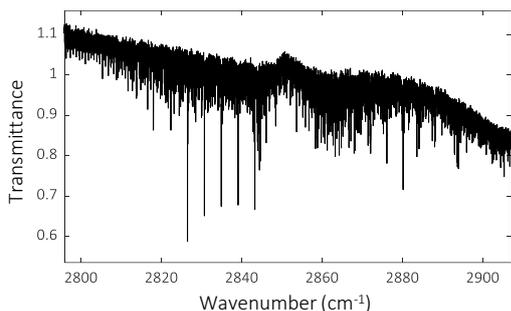


Fig. 3. C-H stretch bands of Formamide with a sample pressure of 7 Torr. The baseline is not normalized.

ムアミドの C-H 伸縮振動バンドを示す。ホルムアルデヒドではおよそ 200 MHz, アンモニアでは 300 MHz, ホルムアミドでは 160 MHz のドップラー幅が装置関数の影響を受けずに観測されている。これらのスペクトルから、1 MHz 以下の精度で各吸収線の遷移周波数を決定することができ (参考文献 a)、HITRAN などの既存のデータベースの精度を大きく更新する結果が得られた。

アンモニアの光解離による NH₂ ラジカルの生成と時間分解分光計測のために、紫外レーザーを用いる計画であった。滞在期間の半年前に滞在先のメンバーが動作確認を行っていたが、混合ガスを長期間チューブ内に充填していたことで問題が生じ、チューブ内の混合ガスを複数回入れ替える必要が生じた。これによってガスが不足し、また混合ガスの価格高

騰と納期の長期化のために、滞在期間中に追加の混合ガスを手に入できなかった。滞在期間中には、時間分解分光計測のための測定プログラム、フーリエ変換分光装置と紫外レーザーを連動させるためのトリガーシステム、気体試料の流量制御システムなどを構築し、時間分解分光計測のための準備を可能な限り進めた。

光周波数コム分光装置を用いて、20 mK 以下の不確かさで一定の温度に安定化したセルに充填した一酸化炭素気体の吸収強度を測定した (図 4)。この測定の目的は、高精度なスペクトル強度の測定によって熱力学的温度測定による非接触な温度計測手法の精度を向上させることであり、大気観測や産業分野への応用が期待される (口頭発表 1)

(参考文献 a) A. Nishiyama, et al., Measurement 227, 114273 (2024).

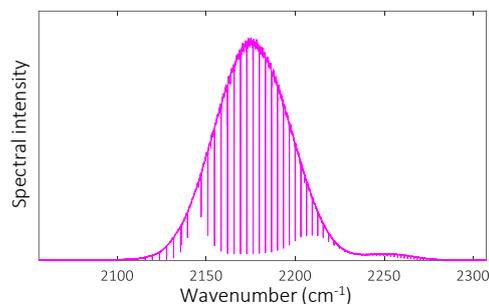


Fig. 4. Spectrum of the optical frequency comb with the absorption of CO 0-1 band. The spectroscopy cell temperature is stabilized to 25 °C with an uncertainty of 20 mK.

今後の展望

現在、滞在中に得られた高分解能赤外分光のデータに基づいて遷移周波数の決定とその帰属を行っており、今後、国内外での発表や論文誌への投稿を予定している。既存のデータベースの精度を更新することで、分子分光学や大気科学の分野に大きなインパクトを与える成果となることが予想される。時間分解分光の実験は、混合ガスの納品後に共同研究者が測定を開始する予定である。反応中間体の同定や反応速度の導出など、ホルムアミドの生成過程に関する興味深い知見を得ることが期待できる。

研究の発表

口頭発表

1. G. Li, 他 21 名, A. Nishiyama., “Primary Spectrometric Thermometry for Gases” 1st CIPM STG-CENV Stakeholder meeting, ポスター発表