

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
東京理科大学 研究推進機構 総合研究院	研究員(PI)	荒木光典

研究テーマ

揮発性有機化合物の長期連続モニタリングのための分光装置の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds: VOC) は大気汚染の主たる原因であるにも関わらず、有効な長期連続モニタリングの手法がない。代表研究者は 2019 年度までに、可視光領域を測定できるサブ Å 分解能型のキャビティー増幅吸収分光装置を日本で初めて完成させた。この装置を近赤外領域に拡張することによって、揮発性有機化合物の長期連続モニタリングができる。そこで、本研究では、近赤外領域を観測でき揮発性有機化合物の吸収を捉えることのできる分光装置の実用化を目指し、その技術実証モデルの開発を目的とした。このモデルの完成によって、実用モデルの仕様を提言する。実用化されれば、気体廃棄物の削減に貢献し、人類の持続的繁栄に寄与できる。

近赤外領域では、ほとんどすべての VOC が振動遷移による吸収線を持つ。それは C-H 結合の振動による第 3・第 4 倍音である。本研究では、測定物質として酢酸エチルと酢酸メチルを用い、これらのモニタリングを可能にするため、CH 伸縮振動の分光定数の決定を目指した。

2. 研究成果および考察

概要

揮発性有機化合物である酢酸メチルと酢酸エチルにおける CH 伸縮振動の第 3~5 倍音 ($\nu = 4-0 \sim 6-0$) の吸収スペクトルの検出に成功した。本研究での高感度化の結果、基音 ($\nu = 1-0$) 吸収の約 5000 分の 1 の強度をもつ $\nu = 6-0$ への吸収が 400 秒積算において S/N~16 で観測された。特に本年度は、2019 年度に感度不足により測定できなかった $\nu = 5-0$ 及び $6-0$ の遷移の検出に成功した。さらに、得られた吸収のピークから CH 伸縮振動の分子定数である調和振動数と非調和項を算出できた。よって今後、これら分子の様々な波長帯でのモニタリングが可能になった。

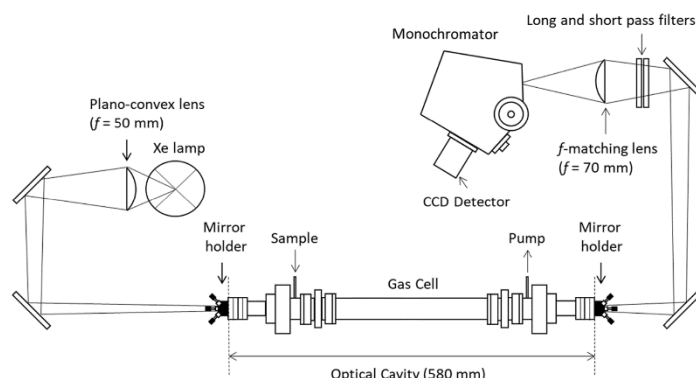


図 1、キャビティー増幅吸収分光装置の概念図

開発

キャビティー増幅吸収分光法は、2 枚の高反射率ミラー (反射率 99.99%) の間に白色光を導入してこれを多重往復させることで非常に長い光路長を確保し、高感度の吸収分光を実現する手法である。CCD 検出器を組み合わせることで、広帯域の高速測定が可能となる (図 1)。この手法は、測定中に機械的動作を必要としないことから、長期間に渡るモニタリングも可能である。

本研究では、白色光に高安定 Xe ランプの光をレンズで平行光線にして利用した。ここで、ミラーの反射帯域以外の不要な光はキャビティーを素通りして分光器内の迷光になる。それが著しく感度を

低下させる。そこで、本年度は特に、高感度化のためロングパスとショートパスのフィルタを各2-3枚組み合わせ、ミラーの反射帯域以外の不要な光を除去した。キャビティーから透過したミラー反射帯域の光のみをレンズで集光して分光器に導光した。光学キャビティーから透過した、ミラー反射帯域の光のみをレンズで集光して分光器 (HORIBA Jobin/Yvon 製 iHR320) に導光し、グレーティング (刻線数 1200 本/mm) によって分散させて高感度 CCD 検出器 (ANDOR 製 iDus 416) によって検出した。

試料セルとして、パイレックス製の円筒セル (内径: 33 mm 長さ: 270 mm) を用い、油回転真空ポンプによって真空引きした。そこに、試料である酢酸メチルまたは酢酸エチル (図2) を遷移強度に応じて 4-156 Torr 導入した。100-400 秒の積算を行い、スペクトルを得た。波長補正には水銀およびアルゴンの輝線を用いた。

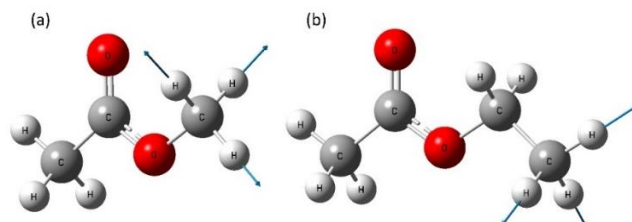


図2、酢酸メチル (左) と酢酸エチル (右) の分子構造とその CH 伸縮振動
本研究における量子化学計算による

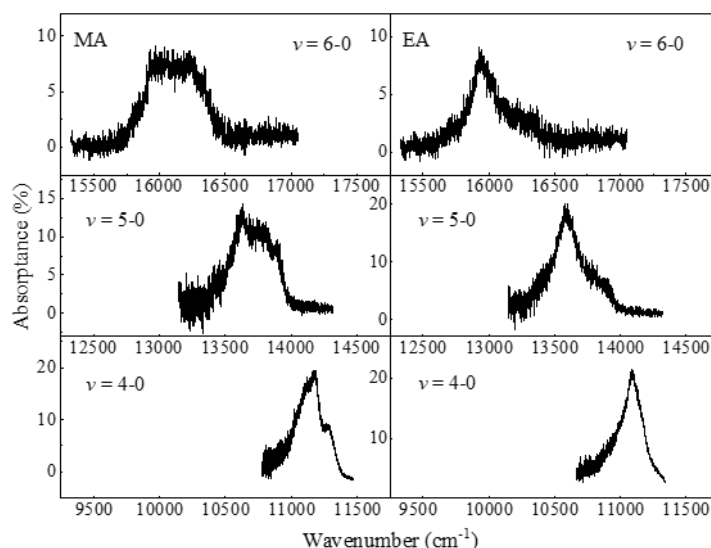


図3、観測された酢酸メチル(MA)と酢酸エチル(EA)の高次倍音

開発と測定の結果

図3に酢酸メチルと酢酸エチルにおける第3-5倍音 ($\nu = 4-0 \sim 6-0$) の吸収スペクトルを示す。脂肪族化合物において、CH伸縮振動の高次倍音の強度は振動量子数が増えるにつれて約9分の1に減少する。ゆえに、特に高感度を必要とした酢酸エチルの測定帯域は 590-650 nm ($\nu = 6-0$ 倍音帯) である。その強度は基音吸収の約 5000 分の1である。その測定のために反射帯域 580-665 nm のミラーを用いた。ショートパスとロングパスフィルタを組み合わせることで迷光の除去を試みたが、当初の 550-675 nm 帯を透過するフィルタ設定では、スペクトルのピーク構造が得られなかった。そこで、透過帯を 590-675 nm 帯に絞ることでピークの検出ができた。すなわち、ミラーの反射帯域の境界領域の光でも強い迷光になる。その 550-590 nm 帯の光を除去することにより感度を 20 倍以上向上することに成功した。よって、400 秒積算において S/N ~ 6 で観測された。このように、本研究で開発したキャビティー増幅吸収分光装置は、非常に微弱なバンドの観測が可能である。これをもって、技術実証モデルの開発に成功した。そして、これらフィルタの仕様を実用モデルの仕様として提唱できる。

酢酸メチルと酢酸エチルの両化学種において、約 2500 cm^{-1} 間隔の吸収ピークで観測された。酢酸エチルでは第3-5倍音のいずれにおいても単一の鋭いピークが観測されたが、酢酸メチルでは大小二つのピークが隣接した構造がみられた。これは酢酸メチルの高次倍音には、非調和項の異なる振動モードが混在しているためだと考えられる。

振動構造はローカルモードモデルを用いて解析した。これは、分子の中で特定の原子対が他の原子とは独立に単独で振動するという高次倍音をうまく説明できる近似である。振動量子数を ν 、調和振動数を ω_e 、非調和項を $\omega_e x_e$ とすると、エネルギーレベル $G(\nu)$ は下記の式で表すことができる。

$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \dots,$$

高次倍音 $v'-0$ の振動数を $\Delta G(v')$ とすると $\Delta G(v') = (\omega_e - \omega_e x_e)v' - \omega_e x_e v'^2$ となる。本研究では、**CH** 伸縮振動の調和振動数と非調和項を表 1 のように決定した。これらにより、赤外から可視にかけて複数存在する倍音の振動数を求めることができる。よって、酢酸メチルと酢酸エチルの様々な波長帯でのモニタリングが可能になった。(詳細は原著論文 1 参照)

表 1、酢酸メチルと酢酸エチルの **CH** 伸縮振動の調和振動数 ω_e と非調和項 $\omega_e x_e$ (cm^{-1})

	ω_e	$\omega_e x_e$
酢酸メチル	3083.5(18)	60.0(6)
酢酸エチル	3088.6(40)	61.9(9)

カッコ内は 1σ の誤差を示す。

この他に本研究では、分光学の基礎実験としてヨウ化シアンイオン ICN^+ をキャビティリングダウン分光装置にて測定することに成功した。得られたスペクトルの解析の結果、この分子の電子遷移の持つ固有の吸収波長を精密に決定することができた。この研究の成果は、現在 *Journal of Molecular Spectroscopy* において、論文審査中である。

3. 将来展望

2020 年度の開発において、本装置により **CH** 伸縮振動の高次倍音の検出が可能であることが示された。しかし、**NH** や **OH** 高次倍音についての検証はまだできていない。これらの高次倍音を検出することで、**VOC** の検出が広く行うことができるようになる。今後はこれらの高次倍音の検出を行う。

4. 研究発表

原著論文

1. Mitsunori Araki, Takeru Sato, Takahiro Oyama, Shoma Hoshino, Koichi Tsukiyama, "Gas-phase CH-Overtone band spectra of methyl acetate and ethyl acetate via incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy," *Chemical Physics Letters*, **796**, 139568 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139568>
2. Mitsunori Araki and Ken Matsuyama, "Rapid Measurements of Hydrogen Cyanide Concentration in Combustion Gas via Terahertz Spectroscopy," *Current Applied Physics*, **36**, 83-87, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cap.2021.12.015>

著書

1. 日本分光学会 監修、紫外可視・蛍光分光法、講談社、築山光一、星野翔麻、5.1 キャビティリングダウン分光法：微量成分検出への応用 (10 頁) 分担執筆、2021 年 8 月 27 日、ISBN: 978-4-06-523805-9

研究会主催

1. キャビティリングダウン分光ユーザーズミーティング、zoom 開催、12 月 17 日、https://www.rs.kagu.tus.ac.jp/tsukilab/crds_um/

国際会議

1. "LABORATORY SPECTROSCOPY OF $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$ ELECTRONIC TRANSITION OF ICN^+ TO ESTIMATE PROFILES OF INTERSTELLAR ABSORPTION LINES BY HALOGEN CYANIDE CATIONS," TAKUMI ITO, MITSUNORI ARAKI, et al., International Symposium on Molecular Spectroscopy, Champaign-Urbana, Illinois (US), (2022, 6, 20-24) 発表内定
2. "GAS-PHASE CH-OVERTONE BAND SPECTRA OF METHYL ACETATE AND ETHYL ACETATE VIA INCOHERENT BROAD-BAND CAVITY-ENHANCED ABSORPTION SPECTROSCOPY," TAKERU SATO, MITSUNORI ARAKI, et al., International Symposium on Molecular Spectroscopy, Champaign-Urbana, Illinois (US), (2022, 6, 20-24) 発表内定
3. "Development of cavity enhanced absorption spectrometer and detection of CH overtones of methyl acetate and ethyl acetate," Mitsunori Araki, et al., The Users Meeting of Cavity Ringdown Spectroscopy, (2021.12.17)