

平成21年5月18日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18350010  
 研究課題名（和文） Intracavityレーザー吸収法と結合した時間分解フーリエ分光法の開発と応用  
 研究課題名（英文） Development of time-resolved Fourier transform spectroscopy coupled with intracavity laser absorption  
 研究代表者  
 川口 建太郎（KAWAGUCHI KENTAROU）  
 岡山大学・大学院自然科学研究科・教授  
 研究者番号：40158861

## 研究成果の概要：

新たに購入したNd:YLFレーザーを用いて発振させたチタン・サファイアレーザー共振器内に吸収セルを設置して実効光路長を増大するシステムを製作した。Nd:YLFレーザーを金属のレーザー蒸発の光源として利用した。鉄、マグネシウムに照射し、赤外発光スペクトルを観測したところ太陽の赤外吸収スペクトルを再現できた。Mgの場合スペクトル線幅の広い成分が検出され、レーザー蒸発の機構について新しい知見が得られた。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2007年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：分光化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：分子分光、分子構造、反応動力学、化学反応

## 1. 研究開始当初の背景

赤外分光法は無極性分子を含むほとんどあらゆる分子種を観測できる便利な方法であるが、感度の点で他の波長域の分光に遅れをとってきた面もある。高感度化のためにはレーザーを用いることが考えられるが、従来のダイオードレーザーは出力も弱く、モードギャップのため波長掃引が制限されてきた。しかしながら最近のOP0レーザー、量子カスケード

レーザーの開発は新しい状況を提供している。連続発振のレーザーを用いた単純な吸収分光法は高感度を実現する一つの道であるが、本研究では、フーリエ分光器と組み合わせたIntracavityレーザー吸収法を提案した。その理由は本方法は原理的にどの波長域でも応用できるからである。(連続発振のOP0レーザーの発振は5・mより短波長に制限されている。

また連続発振型量子カスケードレーザーの発振波長域は狭い。) 提案している分光法は可視光領域、近赤外領域では ICLAS (Intracavity laser absorption spectroscopy) として実現されている。しかし、中間赤外領域での報告はないのでこれから開発すべき手法の一つと考えられる。またこれまでのICLASは主に安定分子の高い振動状態への遷移の観測に用いられていて、フリーラジカル、分子イオンなどには適用されていない。これらtransient speciesは一般に高密度に生成することが難しいので、強い基音が現れる中間赤外領域での測定が検出に有利である。我々のシステムは多重サンプリングを可能にした高分解能分光器で、Intracavity吸収セルとの組み合わせにより感度の改善が期待され、ラジカルやイオン種への適用も可能になる。

## 2. 研究の目的

星間空間、晩期型星周辺部ではこれまで約140種の星間分子が同定されている。それら分子の存在を説明するために様々な化学反応プロセスが仮定されているが、依然、不確かな点が多く残されている。また化学反応の中間体として重要性が指摘されながら、検出されていない分子種も多い。たとえば環状 $C_3H_3^+$ 、 $CH_5^+$ などのイオン種がそれに相当する。また環状 $C_3H_3^+$ と電子との再結合反応によって生じると思われる環状 $C_3H_2$ 、 $H_2CCC$ 、 $C_3H$ 、環状 $C_3H$ などは星間分子として検出されているが、その分岐比がわかっていない。 $HCNH^+$ 、 $HC_3NH^+$ の分岐比も同様な状況である。これらの問題に対して実験室での2種類のデータが望まれる。一つは未知の分子のスペクトルデータであり、もう一つは反応の速度定数と分岐比の情報である。

本研究では時間分解フーリエ変換型分光法により、Intracavityレーザー吸収を観測する

高感度赤外分光システムの開発を行う。スペクトルの時間変化から化学反応速度定数を決定するシステムを用い、陽イオン、電子の再結合反応の速度定数の測定に適用する。星間化学組成の解明のために $HCNH^+$ および $HC_3NH^+$ と電子との再結合反応によって生じる $HCN$ 、 $HNC$ 、 $HCCCN$ 、 $HNCCC$ の存在量を求め、分岐比を決定することを目的とする。ラジカル種のような反応性の高いラジカル種を高濃度に生成するのは容易ではないが、最近のレーザーアブレーション法は難揮発性原子、分子などをレーザー照射により蒸発させ、様々な分子種の生成に利用されている。通常のアブレーション法には発振の繰り返し周波数の低いレーザーが主として用いられていて、フーリエ分光器との組み合わせは低分解能測定に制限されていた。本研究では高速繰り返しのレーザーを用いたアブレーション法への時間分解分光法の適用性を確認することも目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では、新しい高感度な分光システムとして、時間分解フーリエ変換型分光 (TR-FTS) と組み合わせた Intracavity レーザー吸収装置の製作を行った。TR-FTS 装置は、岡山大学で開発した独特の多重サンプリングを備えている。分光器としては高分解能フーリエ変換型分光器 Bruker120 HR を用いた。TR-FTS では、フーリエ分光器内の反射鏡の移動によって生じる He-Ne レーザーの干渉波形を 50 MHz のクロック周波数で作動するマイクロチップ・コンピューターSX (本研究では後に FPGA に置き換え) に入力し、干渉波形と同期したレーザー発振用トリガーと AD (アナログ・デジタル) コンバーター用トリガーを発生させる。SX を用いることによりパルスの継続時間を自由に設定でき、また AD トリガーを任意の間隔で複数回発生させること

が可能である。現在、パルス事象発生後、最大 64 点の時間におけるデータを取得できるようにしている。

当初、量子カスケード(QC)レーザーとディスタレーザー励起 OPO 赤外レーザーを吸収測定用光源として用いることを考えていたが、再検討した結果、チタンサファイアレーザーで近赤外領域を発振させ、intracavity の実験を行うことにした。そのため高繰り返し

(10 kHz) で最大 10 mJ 出力の Nd:YLF レーザー(発振波長 527 nm)を購入し、チタンサファイア結晶に照射した。チタンサファイアレーザー部分はすべての部品を購入し、組み立てた。

#### 4. 研究成果

##### (1) Intracavity レーザー吸収装置の製作

図 1 に製作した装置の略図を示す。ピークパワー 1-2mJ (パルス幅 100 ns) 繰り返し 2.5 kHz の Nd:YLF レーザー光を  $f=120$  mm のレンズで Ti:Sapphire 結晶上に集光した。その際、偏光方向を変えるため 1/2 波長板を用いた。共振器は  $R=200$  mm の 2 つの凹面鏡と 2 つの平面鏡よりなり、出力鏡としては反射率 99 %の平面鏡を用いた。Intracavity の実験では 100 %反射鏡を用いた。チタンサファイアレーザーの出力は  $14 \cdot J$  が得られた。

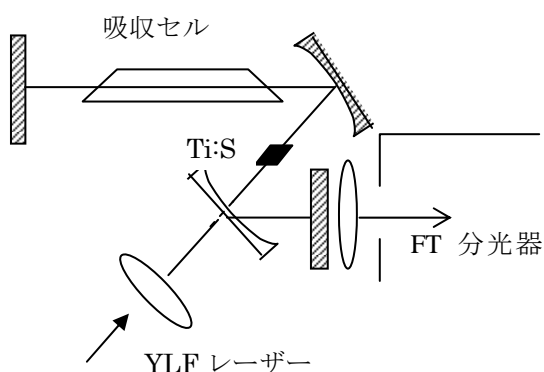


図 1. Intracavity レーザー共振器と

吸収セルの配置

チタンサファイアレーザーの出力を時間

分解フーリエ分光法で観測した。以前、連続掃引フーリエ変換型分光器を用いた時間分解分光法をマイクロチップ・コンピューター SX を用いて開発してきたが、本実験では新たに FPGA と呼ばれる回路集合体を用いて時間分解分光を行う装置を開発し、以前の SX を用いたシステムに比べて時間応答の点などで改善された。

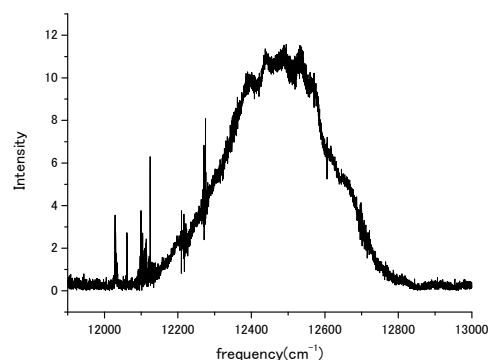


図 2. チタンサファイアレーザーの発振波数

図 2 に観測スペクトルを示す。共振器には反射率が 850 nm ( $11765 \text{ cm}^{-1}$ ) でピークになるようにコートされている反射鏡を使用しているが、実際は図 2 に示すように  $12500 \text{ cm}^{-1}$  (800 nm) 中心に約  $300 \text{ cm}^{-1}$  の範囲で発振していた。共振器内に薄いフィルム(サララップ)を挿入することにより狭い範囲の発振を得た。また角度を変えることにより発振波長領域を変化させることができた。

Intracavity 吸収セルは長さ 200 mm, 外径 20 mm のパイレックスガラス管を用いて製作した。真空保持のため BK7 窓板をブルースター角に取り付けた。吸収セルを共振器内に設置した状態で繰り返し周波数 1.25 kHz での発振が得られたが、それより高い周波数では発振しなかった。

当初の目的の装置は製作できたが、スペクトル測定への応用は現在進行中である。

##### (2) レーザーアブレーション装置の製作

新たに購入した Nd:YLF レーザーをアブレ

レーション実験の光源として用い、様々な金属からの赤外発光を観測できた。図3にアブレーション装置の部分を示す。レーザーショット毎に新しい点を照射できるように、図のような回転並進運動機構を用いることが必須であった。FeとCuからは多くのスペクトル線が $2500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ で観測された。Feからの発光スペクトルの遷移は $4f-5g$ に対応し、 $4f$ 状態のエネルギーは基底状態から $61800 \text{ cm}^{-1}$ 高い。ATMOSで測定された太陽からのスペクトルは吸収として観測されているが、よく対応している(図4)。また炭素棒のアブレーション生成物と酸素分子との反応により生成した一酸化炭素からの発光が $2145 \text{ cm}^{-1}$ 付近に観測された。Mg原子からの発光ではスペクトル線幅の非常に広い成分と狭い成分を検出できた。狭い成分は一原子として金属表面から蒸発して発光していると理解できるが、広い成分は最初クラスターイオンとして脱離しその後解離してMg原子を生成していると説明した。

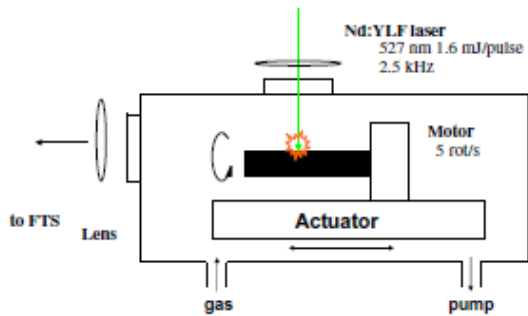


図3. レーザーアブレーション装置

金属試料は5回転/秒のシンクロナスモーターの軸に取り付けられ、全体はステップモーターで前後運動をするアクチュエーター上に設置されている。レーザー照射点から $2 \sim 3 \text{ mm}$ 上からの赤外光がフーリエ分光器の絞りに集光される。

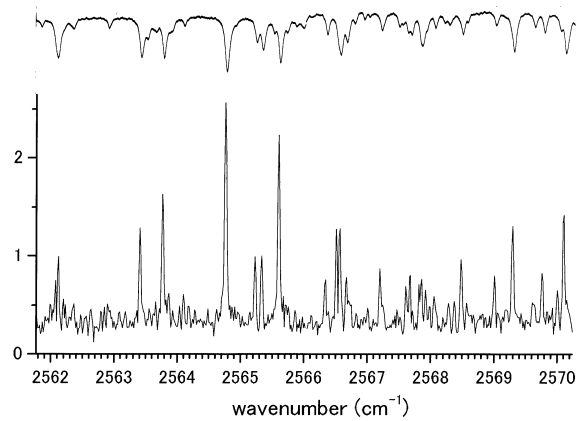


図4. Nd:YLF (527 nm) レーザー蒸発法により観測されたFeの赤外発光スペクトル。図の上部にATMOSにより得られた太陽の吸収スペクトルを示す。

本研究でレーザーアブレーションからの生成物のスペクトルが初めて高分解能で測定できた。その機構について知見が得られた。

### (3) 量子カスケードレーザーを用いた吸収スペクトル

当初の目的は量子カスケード(QC)レーザーを回折格子を用いた外部共振器で発振するようにして、その共振器内に吸収セルを設置することを予定していたが、QCレーザーを製作している国内メーカーでの開発が遅れて実現しなかった。最近、外国メーカーが外部共振器型QCレーザーが販売するようになったがIntracavity配置には改造を要し今後の課題として残った。

本実験ではパルス発振量子カスケードレーザー光をサンプルセルに照射後、フーリエ変換型分光器に導き、吸収スペクトルを観測した。出力は約 $100 \text{ mW}$ で $1900 \text{ cm}^{-1}$ 領域で発振幅は $1 \text{ cm}^{-1}$ だった。この領域に吸収をもつアレン分子でテストを行いよい信号対雑音比でスペクトルを測定できた。開発した時間分解システムがパルスレーザーを用いた吸収スペクトル測定に利用できることを確認

した。

(4) 電子イオン再結合反応における分岐比

低温の暗黒星雲ではエネルギーの高い HNC が HCN とほぼ等量か多く存在しているところが知られている。HNC が多く生成しているのは  $\text{HCNH}^+$  と電子との解離性再結合反応が起こっていることを示唆するが、HCN, HNC の分岐比は実験的には確定されてなく、その決定は長い間の懸案となっている。本実験では、液体窒素温度とドライアイス温度で  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ , He 混合物のパルス放電の後、時間分解分光により赤外発光スペクトルの時間変化を観測した。様々な分子種—HCN, HNC,  $\text{HCNH}^+$ , CN のスペクトルが得られた。特に  $\text{HCNH}^+$  は赤外発光スペクトルとしては初めて観測された。HCN, HNC のスペクトル線強度は放電が切れた後に増加していることが認められた。その増加分を比較すると HCN が HNC より数倍多く生成していた。HNC の  $v_1=2$  振動励起状態からの発光強度は増加の過程を示すことなく減少していた。その現象は高い変角状態が偶然近くに存在しているためエネルギー移動を起こし、その後 HCN への異性化が起こっている可能性を示唆していた。

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 5 件)

- ① Time-resolved Fourier transform infrared emission spectroscopy of laser ablation products, K. Kawaguchi, N. Sanechika, Y. Nishimura, R. Fujimori, T. N. Oka, Y. Hirahara, A. I. Jaman, and S. Civiš, *Chem. Phys. Letters* 463, 38-41 (2008) 査読有
- ② Time-resolved Fourier transform emission spectroscopy of  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  infrared transition of the CN radical,

S. Civiš, T. Šedivcová-Uhliková, P. Kubelík, K. Kawaguchi, *J. Mol. Spectrosc.* 250, 20-26 (2008) 査読有

- ③ 時間分解フーリエ変換赤外分光法の開発と星間化学研究への応用, 川口建太郎, 分光研究, 57, 104-114 (2008) 査読有
- ④ Near-infrared Fourier-transform and millimeterwave spectra of the BiS radical K. Izumi, E. A. Cohen, K. D. Setzer, E. H. Fink, and K. Kawaguchi, *J. Mol. Spectrosc.* 252, 198-204 (2008) 査読有
- ⑤ Fourier transform emission spectroscopy of the  $v=1$  bands of the  $^{18}\text{OH}$  radical, I. Morino, K. Takagi, and K. Kawaguchi, *Mol. Phys.* 105, 841-848 (2007) 査読有

[学会発表] (計 12 件)

- ① Analysis of the dynamical intensity profile of the time-resolved emission spectroscopy of CS, P. R. Varadwaj, R. Fujimori, and K. Kawaguchi, 第 9 回分子分光研究会、富山大学、2009年 5 月 16 日
- ② 時間分解赤外分光による HCN と HNC 分子の生成分岐比の研究、唐健、瀧原健一郎、角谷健太、川口建太郎、第 9 回分子分光研究会、富山大学、2009年 5 月 16 日
- ③ 同位体置換した硝酸ラジカル ( $^{15}\text{NO}_3$ ) の赤外吸収バンドの解析、石渡孝、中野幸夫、川口建太郎、廣田榮治、田中郁三、第 9 回分子分光研究会、富山大学、2009年 5 月 16 日
- ④ 時間分解赤外レーザー吸収による HCN と HNC 分子の生成分岐比の測定、唐健、上杉直雅、川口建太郎、第 2 回分子科学討論会 1D09、福岡、2008年 9 月 24 日
- ⑤ 硝酸ラジカル  $\text{NO}_3$  における振電相互作用；

電子基底状態の振動帰属、廣田榮治、川口建太郎、石渡孝、田中郁三、第2回分子科学討論会1D10、福岡、2008年9月24日

⑥ 時間分解FTで探るレーザーアブレーション生成物のダイナミックス、川口建太郎、池田直美、藤森隆彰、第2回分子科学討論会1P086、福岡、2008年9月24日

⑦ レーザーアブレーション生成物の時間分解フーリエ変換赤外分光、川口建太郎、實近典明、西村康彦、藤森隆彰、岡知路、平原靖大、A. I. Jaman, S. Civis, 第8回分子分光研究会(神戸)平成20年5月16日

⑧ Time-resolved Fourier transform infrared emission spectroscopy of laser ablation products, K. Kawaguchi, N. Sanechika, Y. Nishimura, R. Fujimori, T. N. Oka, Y. Hirahara, A. I. Jaman, and S. Civiš, 63<sup>rd</sup> Ohio State University international symposium on molecular spectroscopy (Columbus, USA) 2008, June 17

⑨ The vibrational assignment of NO<sub>3</sub> in the ground electronic state, E. Hirota, K. Kawaguchi, T. Ishiwata, and I. Tanaka, 63<sup>rd</sup> Ohio State University international symposium on molecular spectroscopy, (Columbus, USA) 2008, June 17

⑩ Time-resolved Fourier Transform infrared emission spectra of HNC/HCN, K. Kawaguchi, and A. Fujimoto, 62<sup>nd</sup> Ohio State University international symposium on molecular spectroscopy, (Columbus, USA) 2007, June 21

⑪ COとCNラジカルのフーリエ変換赤外分光による衝突緩和の測定、相見明香、川口建太郎、日本化学会西日本大会(岡山)、平成19年11月10日

⑫ レーザーアブレーション生成物のフーリエ変換赤外発光スペクトル、川口建太郎、西村康彦、實近典明、岡知路、平原靖大、日本化学会西日本大会(岡山)、平成19年11月11日

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

川口 建太郎 (KAWAGUCHI KENTAROU)  
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授  
研究者番号：40158861

### (2) 研究分担者 (平成18-19年度)

森野 勇 (MORINO ISAMU)  
国立環境研究所・大気圏環境研究領域・研究員  
研究者番号：90321827