

ZnGeP<sub>2</sub> を用いた波長可変中赤外光源の開発と二重共鳴分光への応用(東工大 資源研<sup>1</sup>、分子研<sup>2</sup>)○宮崎 充彦<sup>1</sup>、齊川 次郎<sup>1</sup>、藤井 正明<sup>1</sup>、石月 秀貴<sup>2</sup>、平等 拓範<sup>2</sup>

【序】 赤外分光法は化学結合の振動を直接観測することから、分子の構造やその周辺の環境を鋭敏に反映することが知られており、さまざまな分野において広く利用されている。特に超音速ジェット中に生成される分子クラスターでは、これまで OH や NH などの X-H 伸縮振動に赤外分光が適用され、水やアンモニアといったプロトン性溶媒によって構築される溶媒和構造を分子レベルで解明することが初めて可能になった。

しかしながら、気相クラスターの赤外分光は、レーザー光源の問題からこれまで 3000 cm<sup>-1</sup> 以上の高振動数領域に限られており、2000 cm<sup>-1</sup> 以下の中赤外領域はほとんど手付かずの状態であった。中赤外領域には、タンパク質の二次構造を反映するアミドバンドや骨格振動、変角振動など分子環境の解明に重要な特性振動が多く現れることから、今後気相分光において重要な役割を果たすことが期待される。実際、自由電子レーザー (FEL) からの中赤外光を用いた超音速ジェット中のアミノ酸やペプチド分子の赤外分光が盛んに報告されるようになってきた<sup>1)</sup>。しかし、FEL は共同利用施設となり、研究室単位で使用することは不可能である。また、その分解能 (>10 cm<sup>-1</sup>) は気相振動分光に十分であるとは言い難い。

そこで本研究では、超音速ジェット中の化学種の赤外分光への適用を目的とした小型中赤外波長可変コヒーレント光源を開発した。光源の安定性および波長の掃引性の観点から、差周波発生 (DFG) 過程を利用し、出力 1 mJ/pulse、分解能 1 cm<sup>-1</sup> の達成を目標とした。非線形光学結晶には、近年その優れた光学特性により注目を集めている ZnGeP<sub>2</sub> (ZGP) を利用し、2 μm 光と波長可変 3 μm 光との間の DFG によって中赤外領域の波長可変コヒーレント光を発生させた。

【中赤外光源】 図 1 に本研究で開発した中赤外 DFG 光源の模式図を示す。装置は差周波に用いる 2 μm 及び 3 μm 光の発生部と、それらの DFG を行なう部分から構成される。2 μm 光は周期分極反転 Mg 添加 LiNbO<sub>3</sub> 結晶を利用した擬似位相整合縮退パラメトリック発振、および増幅により Nd: YAG レーザーの基本波を等分割して得ている<sup>2)</sup>。また波長可変 3 μm 光は、Nd: YAG レーザー 2 倍波と色素レーザーとの DFG により得た。それぞれの光を ZGP 結晶へ同軸に入射し、type I 位相整合による DFG により中赤外光を発生させた。発生した中赤外光は、長波長透過フィルターを用いて 2 μm および 3 μm 光から分離した。この 3 μm 光は色素レーザーの波長掃引により

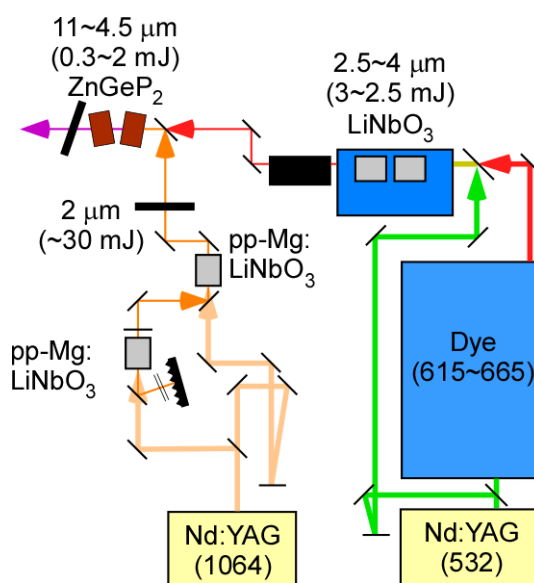


図1 中赤外レーザーシステム

2.5 ~ 4  $\mu\text{m}$  を連続波長可変であるため、発生する中赤外光も 11 ~ 4.5  $\mu\text{m}$  の範囲で連続的に波長掃引可能である。

【中赤外光】 図 2 に得られた中赤外光の出力を示す。2200 ~ 900  $\text{cm}^{-1}$  (4.5 ~ 11.1  $\mu\text{m}$ ) の範囲で中赤外光の発生が確認できた。出力は最大で 2 mJ/pulse (@ 1950  $\text{cm}^{-1}$  (5.13  $\mu\text{m}$ )) が得られた<sup>3)</sup>。超音速ジェット中の分子に対する分光測定を行うには 0.5 mJ/pulse 程度の出力が必要十分と考えられるが、1000 ~ 2200  $\text{cm}^{-1}$  の範囲で十分測定可能であることがわかる。次に、発生した中赤外光の特性を調べるために空気中の水分子の変角振動 - 回転スペクトルの測定を行った。図 3 に得られたスペクトルと、半値幅 2  $\text{cm}^{-1}$  に設定した FTIR による吸収スペクトルを併せて示した。両者はよい一致を示しており、中赤外光の発生と連続掃引性が確認できた。さらに、単一回転線の幅をガウス関数でフィットしたところ、その半値全幅は約 1.6  $\text{cm}^{-1}$  と見積もられ、振動分光に十分な分解能を持つことが確認できた。

【赤外 - 紫外二重共鳴分光】 本光源が超音速ジェット中の分子に対する赤外分光へ適用可能であることを確認するために、単純なペプチド分子であるホルムアニリドに赤外 - 紫外二重共鳴分光法を適用した。

図 4 にジェット冷却したホルムアニリド (シス体) の赤外スペクトルを示す。1740  $\text{cm}^{-1}$  のアミド I バンド、1500  $\text{cm}^{-1}$  付近のアミド II バンド、1250  $\text{cm}^{-1}$  の C-N 伸縮振動をはじめ多数のバンドが細かな分裂を含めて観測された。この結果から、本光源が超音速ジェット中の化学種に対する振動分光に十分に適用可能であることが確かめられた。これにより、超音速ジェット中の化学種に対する赤外分光の適用範囲を 1000 ~ 4000  $\text{cm}^{-1}$  の領域に広げることができ、分子の振動状態についてのより詳細な分光学的情報を得ることが出来ると期待される。

- 1) G. v. Helden *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 1248(2008) など
- 2) J. Saikawa *et al.*, *Opt. Lett.*, **31**, 3149 (2006)
- 3) J. Saikawa *et al.*, *Opt. Lett.*, **33**, 1699 (2008)

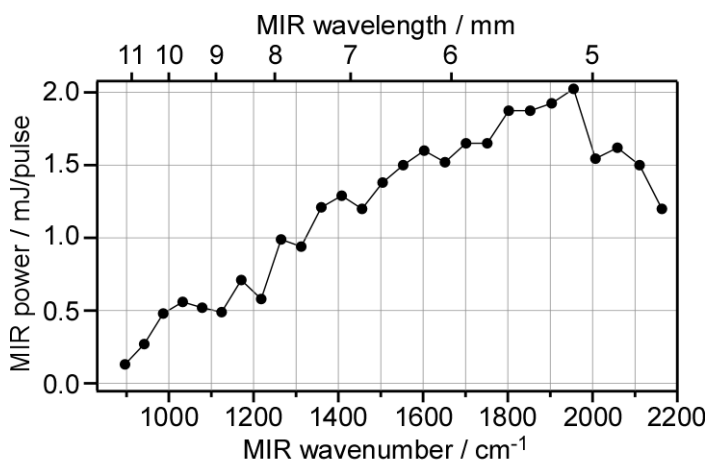


図 2 中赤外光出力

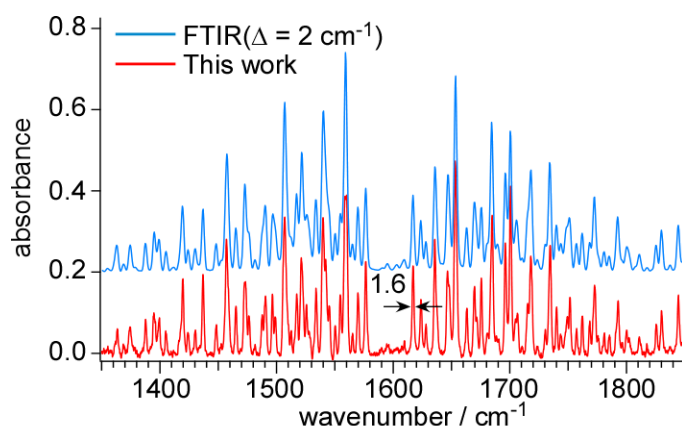


図 3 空気中の水の吸収スペクトル

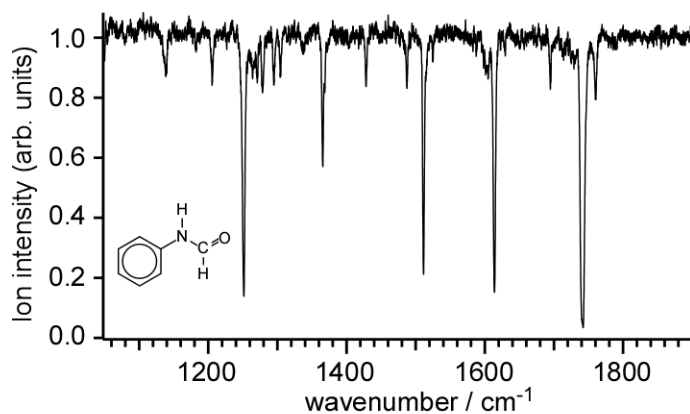


図 4 ホルムアニリド(シス)の赤外スペクトル