

赤外キャビティリングダウンレーザー吸収分光法の 気相有機分子への適用

(姫工大院理) 松本剛昭、本間健二

【序論】

1988年に O'keefe と Deacon が開発して以来[1]、キャビティリングダウンレーザー吸収分光法 (Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy; CRLAS) は、微量分子の光吸収を定量的に高感度で測定できる手法として急速に広まっている。現在では、紫外から赤外までの広い波長領域で CRLAS が適用されてきているが、OH や NH 伸縮振動の遷移に対応する中赤外領域の CRLAS の報告例は、Sakally らによる $(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ クラスターの赤外分光以外、目立った研究例は殆どない[2]。

私達は最近、孤立気相有機分子やその溶媒和クラスターの赤外吸収遷移を定量的に測定することを目標として、赤外キャビティリングダウンレーザー吸収分光法 (IR-CRLAS) の分光装置を新たに製作した。本講演では、常温ガスセル条件下で行った IR-CRLAS による赤外吸収スペクトルの測定例、装置性能の現状について報告する。

【実験方法】

IR-CRLAS の実験装置概略図を図 1 に示す。本装置は、①赤外光源、②リングダウンキャビティセル、③信号検出部、の 3 つから構成されている。

① Nd:YAG レーザーの 2 倍波と Nd:YAG レーザー励起色素レーザーを LiNbO_3 結晶に同軸に入射し、差周波混合により $3\mu\text{m}$ 帯の赤外レーザー光を発生させた。赤外レーザー光のパルス幅は $\sim 8\text{nsec}$ 、分解能は $\sim 1\text{cm}^{-1}$ であり、キャビティ導入部でのパルスエネルギーは $0.2\sim 0.5\text{mJ/pulse}$ である。

② 2 枚の高反射率凹面ミラー (反射率: $R=99.96\% @ 2.9\mu\text{m}$) によりリングダウンキャビティを形成した。ミラー間の距離 (キャビティ長) は 80cm である。

③ キャビティからの透過赤外光を CaF_2 レンズ ($f=100\text{mm}$) で集光して液体窒素冷却 InSb デテクターで検出した。デテクターからの信号を 300MHz ブリアンプで増幅してデジタルオシロスコープに取り込み、リングダウンシグナルを得た。

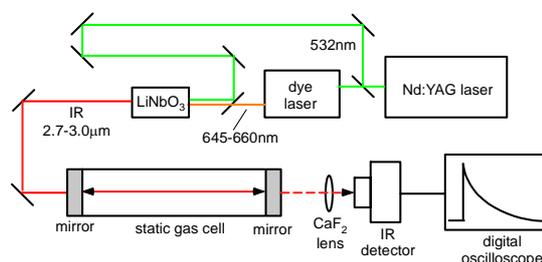


図 1. IR-CRLAS 装置概略図

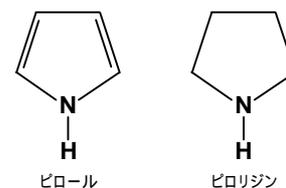
得られたリングダウンシグナルより減衰寿命であるリングダウン時間 τ を算出し、以下の式より吸収係数に変換した。

$$1/\tau = 1/\tau_0 + c\alpha \quad (\tau_0: \text{真空中のリングダウン時間}, c: \text{光の速度}, \alpha: \text{吸収係数})$$

この吸収係数 α を波長に対してプロットすることにより吸収スペクトルを得た。

【結果と考察】

本研究では、複素五員環化合物であるピロールとピロリジンを対象として吸収スペクトルの測定を行った。それぞれの構造を右図に示す。ピロールは平面型芳香族であり、ピロリジンはいす型配座のアミンである。



(1) ピロール NH 伸縮振動

図 2 に IR-CRLAS により測定されたピロール NH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを示す。波長掃引速度を $0.05\text{cm}^{-1}/\text{sec}$ 、リングダウンシグナルの積算回数を 30 としてスペクトルの測定を行った。 3531cm^{-1} を中心波数として、P、Q、R 枝構造の回転輪郭が測定された。高分解能 FT-IR スペクトルの測定から P、R 枝の回転線間隔はおよそ 0.3cm^{-1} と報告されているが[3]、本研究ではレーザー光源

の波長分解能の制約のため、回転線を分離して測定することはできなかった。

図3に吸収係数の試料圧力依存性を 3531cm^{-1} のピークについて測定した結果を示す。ピロールの圧力(濃度)と吸収係数は比例関係にあり、本 IR-CRLAS 装置で Lambert-Beer 則の成立を確認した。更に、測定した吸収係数と試料圧力より、 3531cm^{-1} のピークについて吸収断面積が $(3.5 \pm 0.6) \times 10^{-19}\text{cm}^2$ であるという結果が得られた。この値は Douketis らの FT-IR スペクトルの測定から得られた $4 \times 10^{-19}\text{cm}^2$ と良い一致を示しており[3]、本 IR-CRLAS 装置による定量測定の信頼性を確認した。

(2) ピロリジン NH 伸縮振動

図4にピロリジン NH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを示す。 $3327, 3333, 3339, 3347\text{cm}^{-1}$ にシャープなバンド、測定領域全体に広がる弱いブロードなバンドが観測された。従来の FT-IR スペクトルの測定により 3356cm^{-1} に非常に弱いバンドが観測されたという報告例はあるが[4]、図4のような低振動間隔のバンド群が観測されたのは初めての例である。このバンド群の帰属については現在検討中であるが、ピロリジンは axial や equatorial 等のコンフォーマーを形成するフレキシブルな分子であるため、それら異性体由来しているものではないかと考えている。

ピロールと同様に、 3327cm^{-1} のピークについて吸収断面積を求めると、 $(5.2 \pm 0.3) \times 10^{-21}\text{cm}^2$ という結果が得られた。ただし、この値は試料ガス中に異性体が存在しない場合を仮定したものである。異性体が数種類存在する場合はこの値よりも大きくなる。

(3) IR-CRLAS の検出感度

$3.0\mu\text{m}$ 付近における真空中のリングダウン時間 τ_0 は $2.6\mu\text{sec}$ ($R=99.9\%$ に相当)、レーザーパルス毎のふらつきは $\Delta\tau_0/\tau_0 \approx 7\%$ である。この結果、現状の常温ガスセル装置における検出限界は、ピロール分子の場合 0.2mTorr ($6.6 \times 10^{12}\text{molecules/cm}^3$) と見積もられた。IR-CRLAS を超音速ジェット中の孤立分子に適用するには、試料が更に低濃度になること、実効的な吸収光路長が短くなることを考慮すると、上記の $\Delta\tau_0/\tau_0$ の値を 0.1% 程度にすることが必要である。現在、リングダウンキャビティの安定化や赤外レーザー光源の質的向上(パルス強度の安定性や単一モード化)を図り、更なる検出感度の向上を目指している。

【参考文献】

- [1] A. O'keefe and D. A. G. Deacon, Rev. Sci. Instrum. **59**, 2544 (1988).
- [2] Scherer et al. J. Phys. Chem. A **101**, 5211 (1997).
- [3] C. Douketis and J. P. Reilly, J. Chem. Phys. **96**, 3431 (1992).
- [4] F. Billes and E. Geidel, Spectrochim. Acta A **53**, 2537 (1997).

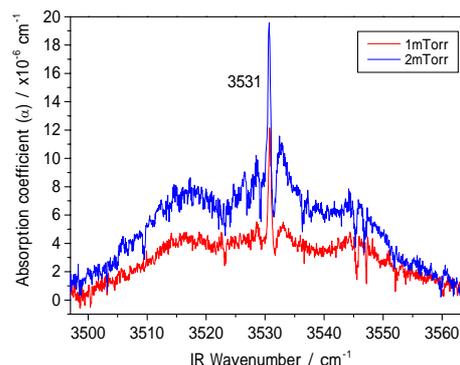


図2.ピロールNH伸縮振動の赤外吸収スペクトル

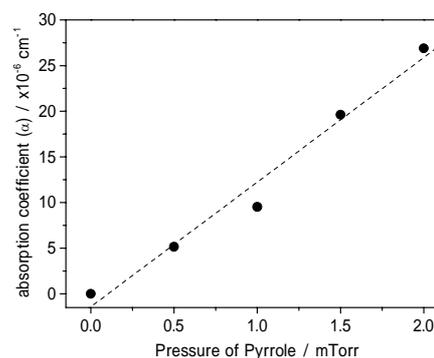


図3.吸収係数の圧力依存性

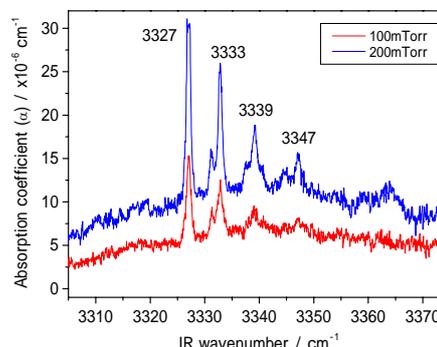


図4.ピロリジンNH伸縮振動の赤外吸収スペクトル