

超広帯域中赤外光パルスを用いた新規分光法の開発と応用

分子科学研究所 白井英登

中赤外領域のエネルギーは分子の振動や回転運動と共鳴しており、分子の指紋領域と呼ばれている。また、半導体では自由キャリアのバンド内遷移と共鳴しているなど、多くの分野で研究が行われている。このような中、コヒーレントな広帯域中赤外光や高速にスペクトルを計測するようなシステムの構築は、大きく異なるエネルギーを持つ分子振動間の相関、自由キャリアのダイナミクス、および化学反応ダイナミクスなどを捉えるための重要な課題の1つとなっている。

コヒーレントな中赤外光源としては、固体結晶を非線形媒質とした光パラメトリック増幅器を用いた手法が挙げられるが、固体結晶の透過帯域の制限のため、スペクトル幅がせいぜい 1000 cm^{-1} 程度の帯域の中赤外光パルスを発生させることしかできない。しかし、固体結晶の代わりに透過帯域の広い気体を非線形媒質としたフィラメンテーションという手法を利用すれば、広帯域なスペクトル幅を持つ中赤外光パルスを発生させることが可能である。実際にこの手法を用いて、スペクトル幅が $200\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$ に広がる超広帯域中赤外光の発生に成功した [1]。

一方、このような広帯域中赤外光のスペクトル全域を高速に計測することは容易なことではない。フーリエ分光器ではスペクトル計測に時間が掛ってしまうことは当然だが、マルチチャンネル MCT と分散型分光器の組み合わせでも、数オクターブにわたるスペクトルを計測する場合、高次の回折光の迷光を避けるため、回折格子を交換しながら計測しなければならない。このような問題の解決手段として、非線形光学過程を用いて中赤外光を可視光へと波長変換し、可視光用の分散型分光器でスペクトルを計測するチャープパルス上方変換 (CPU) という手法がある。チャープパルスを用いることで、遅延時間の掃引の必要がなくなり、高速でのスペクトル計測が可能になる。また、可視光用分光器は中赤外領域の検出器よりも低コスト・高感度という利点がある。通常、CPU を用いた中赤外光の計測には、上方変換媒質として固体結晶が用いられるが、透過帯域の制限からスペクトル幅は 1000 cm^{-1} 以下となってしまう。我々は、上方変換媒質にも透過帯域の制限が小さい気体を用いることで、 $200\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$ のスペクトルを単一ショット (1 ms) で計測することに成功した [2]。

さらに、上記の発生・検出法をポンプ・プローブ分光および全反射吸収 (ATR) 分光に適用した。ポンプ・プローブ分光では、半導体であるゲルマニウムを試料とし、可視光で励起することによって変化の中赤外光の反射率変化を観測した。結果、自由キャリアに起因した中赤外光の反射率のダイナミクスを $200\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$ という帯域で高速に観測することに成功した。ATR 分光では 2 種類の溶液試料を ATR プリズム上で急速に交換するストップフロー法と組み合わせ、化学反応ダイナミクスを追従することができる超広帯域中赤外ストップフロー ATR 分光装置の開発を行った。実際に、水とアセトンを試料とし、溶液が急速に変換されることによって生じる中赤外光の吸収の変化を観測した。結果、 $\sim 1\text{ ms}$ の時間分解能でダイナミクスを観測できるシステムの構築に成功した。

参考文献

- [1] Y. Nomura, H. Shirai, K. Ishii, N. Tsurumachi, A. A. Voronin, A. M. Zheltikov, and T. Fuji, *Optics Express* **20**, 24741 (2012).
- [2] Y. Nomura, Y.-T. Wang, T. Kozai, H. Shirai, A. Yabushita, C.-W. Luo, S. Nakanishi, and T. Fuji, *Optics Express* **21**, 18249 (2013).