

## 最近の技術から

# 超短パルスレーザーによる時間分解分光

吉澤 雅幸・小林 孝嘉

東京大学理学部物理学教室 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

## 1. はじめに

近年の超短光パルスレーザーの発展により、フェムト秒 ( $10^{-15}$  秒) の時間分解能で固体・液体・気体あるいは生体中での超高速現象を直接的に解明することが可能となってきた。超短パルスを用いる時間分解分光法には、発光分光・吸収 (反射) 分光およびコヒーレント過渡分光等がある<sup>1-3)</sup>。発光分光法では、光カー効果や和周波発生等を利用して発光を短パルスの検索光で切り出して観測する<sup>2)</sup>。吸収分光法では強いパルスを励起光とし、弱い検索光パルスによって吸収変化を測定する。ここでは、われわれが製作したフェムト秒時間分解吸収分光装置とそれを用いて行なった物性研究の結果を中心に紹介する。

## 2. フェムト秒パルス光源

図1にわれわれが製作したフェムト秒時間分解吸収分光装置を示す<sup>4)</sup>。フェムト秒時間分解分光の光源としては、ハイブリッドモード同期レーザーや光ファイバーによるパルス圧縮等の方法<sup>5)</sup>もあるが、プリズムを用いて群速度分散を補正した衝突パルスモード同期 (CPM) 色素レーザー<sup>6)</sup>が最もよく用いられている。

CPM レーザーの出力は1パルス当たり約 0.2 nJ と弱い。そのため、分光光源として用いるためには増幅をする必要がある。増幅器の励起光源としては Q スイッチ Nd: YAG レーザー (繰返し 10 Hz, 増幅率約  $10^6$ ) あるいは銅蒸気レーザー (繰返し 5~10 kHz, 増幅率約  $10^4$ ) がよく用いられている<sup>7)</sup>。ここでは Q スイッチ Nd: YAG レーザーの第二高調波を励起光とする四段の色素増幅装置を用いている。増幅装置の群速度分散により広がったパルス幅はプリズムを用いて圧縮し、中心波長 630 nm, 出力約 0.2 mJ, パルス幅約 80 fs の光パルスを得ている。

## 3. 吸収分光装置

増幅したフェムト秒光パルスは半透鏡で二つに分け、一方を励起光とし、もう一方は自己位相変調 (SPM) に

より白色光パルス (400~1000 nm) を発生し検索光とする。検索光は分光器 (PC) とマルチチャンネルフォトダイオード (MCPD) で観測し、吸光度変化を求める。吸光度の時間依存性は、光学遅延路により励起光と検索光との試料上での遅延時間を変えて測定する。

フェムト秒時間分解分光では、群速度分散によるパルス幅の広がりだけでなく検索光のチャープ (光周波数が時間的に掃引される現象) によって遅延時間が波長により異なることが大きな問題となる。このため励起光と検索光の相関関数を和周波発生により測定し、検索光のチャープと時間分解能を確認している。また、回折格子を用いて群速度分散を補正しチャープのない検索光 (パルス幅 6 fs) を吸収分光に用いた例も報告されている<sup>8)</sup>。

## 4. 光物性物理学・光化学・光生物学への応用

超短光パルスを用いた時間分解分光の応用例としては、光物性物理学の分野では、半導体のバルク結晶や非晶質・超格子構造・微粒子中の荷電担体のバンド内・バンド間緩和や励起子の緩和、半導体や金属表面のレーザー光誘起相転移、有機共役高分子中の素励起の緩和、イオン結晶中の色中心における励起子の緩和等がある。

光化学の分野では、光化学反応の初期過程や分子内光誘起電子移動、分子錯体の構造変化、金属錯体等の分子内エネルギー緩和等が研究されている。光生物学においても光合成や視覚の初期過程に関する研究が行なわれており、超短光パルスを用いた研究対象は非常に広い分野にわたっている。これらの詳しい解説については文献9)を参照していただきたい。

## 5. ポリジアセチレン薄膜の測定例

ポリジアセチレンは擬一次元共役  $\pi$  電子を主鎖にもつ有機高分子であり、大きな非線形光学特性をもつことや強い電子格子相互作用により非常に速い緩和を起こすことで大きな注目を集めている。

図2はポリジアセチレンの一種である poly-3 BCMU

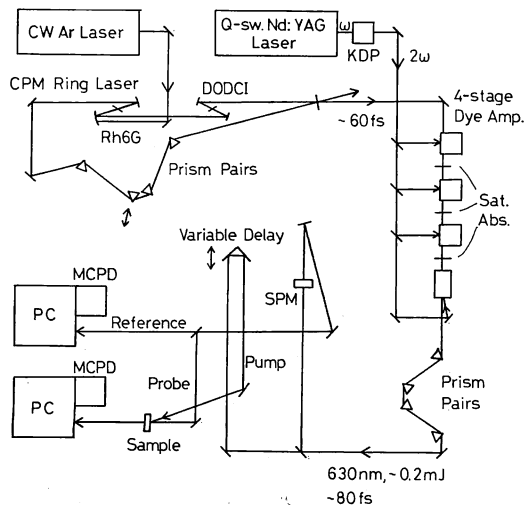


図1 フェムト秒時間分解吸収分光装置

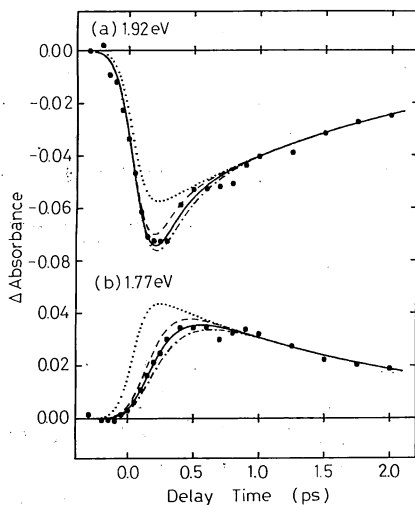


図2 ポリジアセチレン薄膜の10 Kにおける光誘起吸収の時間依存性

薄膜の光誘起吸収変化の時間依存性である<sup>4)</sup>。1.92 eVの吸収変化は光励起された<sup>1</sup>B<sub>u</sub>対称性励起子の吸収飽和による退色であり、装置の時間分解能(100 fs)以下で立ち上がっている。これに対して1.77 eVの吸収の立上りは遅くなっており、自由励起子が自己束縛励起子へと緩和していく過程が観測されている。曲線は、吸収変化の時間依存性を励起光と検索光のパルス幅を考慮し

て計算した結果である。1 ps 以後の時間依存性から求めた自己束縛励起子の寿命( $\tau_s=2.0$  ps)に対して、自由励起から自己束縛励起子への緩和の時定数 $\tau_F$ を0 fs(点線), 100 fs(破線), 150 fs(実線), 200 fs(一点鎖線)と変えた場合が示してある。1.92 eV および 1.77 eVの両者ともに $\tau_F=150$  fsの場合が最もよく実験結果(黒丸)を再現しており、緩和の時定数として $\tau_F=150 \pm 50$  fs,  $\tau_s=2.0 \pm 0.1$  ps が得られている。

## 6. む す び

超短パルスレーザーを用いた時間分解分光法は、ここ数年の間に急速に発展してきており現在も発展が続いている。CPMレーザーの基本波(約630 nm)あるいは第二高調波(約315 nm)に限られていた励起光も、SPMにより発生した白色光の一部を増幅することで波長可変なフェムト秒パルスを得られるようになっており<sup>10)</sup>、さらに研究対象が拡がることが期待されている。

## 文 献

- 1) 小林孝嘉: "サブピコ秒レーザーの化学物理学への応用", レーザー研究, **9** (1981) 24.
- 2) 打木久雄, 小林孝嘉: "フェムト秒ピコ秒・発光分光法", 日本物理学会誌, **42** (1987) 486.
- 3) 小林孝嘉: アドバンスド・テクノロジー・シリーズ第10巻超高速光技術, 第9章超高速分光技術, 矢島達夫編(丸善, 東京, 1989)印刷中.
- 4) M. Yoshizawa, M. Taiji and T. Kobayashi: "Relaxation dynamics of photoexcitations in polydiacetylene films," to be published in IEEE J. Quantum Electron., **QE-25**, Special Issue on Ultrafast Phenomena (1989).
- 5) 石田佑三: "フェムト秒領域極短レーザーパルスの発生と応用", 光学, **18** (1989) 452.
- 6) R. L. Fork, O. E. Martinez and J. P. Gordon: "Negative dispersion using pairs of prisms," Opt. Lett., **9** (1984) 150.
- 7) W. H. Knox: "Femtosecond optical pulse amplification," IEEE J. Quantum Electron., **QE-24** (1988) 388.
- 8) R. A. Mathies, C. H. Brito Cruz, W. T. Pollard and C. V. Shank: "Direct Observation of the femtosecond excited-state cis-trans isomerization of bacteriorhodopsin," Science, **240** (1988) 777.
- 9) *Ultrafast Phenomena VI*, eds. T. Yajima, K. Yoshihara, C. B. Harris and S. Shionoya (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- 10) A. Migus, A. Antonetti, J. Etchepare, D. Hulin and A. Orszag: "Femtosecond spectroscopy with high-power tunable optical pulses," J. Opt. Soc. Am. B, **2** (1985) 584.

(1989年5月15日受理)