

総合

フェムト秒領域極短レーザーパルスの発生と応用

石田 祐三

NTT 基礎研究所 〒180 武蔵野市緑町 3-9-11

(1989年5月20日受理)

Generation of Extremely Short Femtosecond Laser Pulses and Its Applications

Yuzo ISHIDA

NTT Basic Research Laboratories, 3-9-11, Midori-chou, Musashino 180

1. はじめに

レーザーによる超短パルス発生の研究は古く、1960年代後半にパルス励起のモード同期ガラスレーザーによって始められている。当時、すでにピコ秒を切るパルス発生が試みられている¹⁾。

しかし、もっと安定なサブピコ秒パルス (<10⁻¹²s) を発振器から直接発生させるには、1974年 cw モード同期色素レーザーの出現を待たねばならなかった²⁾。これ以降、とくに1980年代に入ってから色素レーザーを中心とした超短パルスの発生・制御技術は著しく進歩した。最近ではフェムト秒領域 (<10⁻¹³s) の光パルスが容易に発生できるようになった。現在、幅 6 fs (3サイクルに相当) の極短光パルスが可視域で観測されている³⁾。これらを可能にした背景には、安定な cw モード同期法、光ファイバー圧縮法などの基礎技術の発展がある⁴⁾。

安定なフェムト秒光源の実現によって、種々の過渡分光法的手段による凝縮系(有機化合物、半導体、生体など)の超高速現象の研究がいちだんと活発化してきた。研究の重点はこれまでのピコ秒からフェムト秒領域へ確実に移行しつつある。すでに新しい分光法自体の研究や、基礎的研究の分野で興味ある現象、成果が報告されている⁵⁾。また、将来の超高速光通信・計測に用いられる超高速光デバイスの特性評価、物性的研究あるいは高非線形新材料の探索にもフェムト秒レーザー光源は威力を発揮している。

本稿では、おもに筆者らがこれまで開発してきた実用

的フェムト秒色素レーザーシステムとこれをベースにした極短光パルスの発生実験、および新しい非線形分光法による凝縮系の超高速緩和過程の研究を中心に最近の成果、現状を述べる。

2. フェムト秒レーザーシステム

応用分野が発展するにつれて、超短パルスレーザー光源の性能も短パルス、安定性(短期、長期を含む)のみならず、波長可変、高出力、ビーム、モードの質ならびに保守、操作性などの諸特性を兼ね備えたものが強く求められるようになった。

これらの厳しい要請に対して筆者らが開発してきた総合性能において優れた波長可変フェムト秒色素レーザー・増幅・圧縮システムの構成を図1に示す⁶⁾。もともとなるレーザー発振器は cw モード同期 Ar イオンレーザーで励起されたキャビティダンパー付き複合モード同期色素レーザーである。これによって、まず裾のない安定な波長可変ピコ秒パルス(≤1ps)が定常的に作られる。これを光ファイバパルス圧縮器(回折格子対またはプリズム対)に通すと 100 fs 以下の波長可変パルスが容易に得られる。このパルスの高出力化に Q スイッチされた cw Nd:YAG レーザー SHG 光の励起による高繰返し(>1 kHz)色素増幅器が用いられている。10 fs 以下の極短光パルス発生を狙うため、さらに光ファイバ圧縮器が付加されている。これらのパルスは高速掃引のできる SHG 相関計によってオシロスコープ上にリアルタイムで表示できる。次に個々の構成要素について述べる。

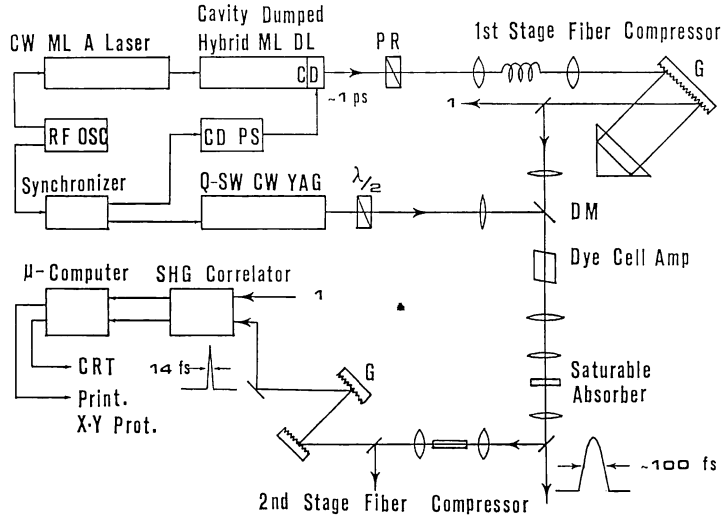


図 1 波長可変フェムト秒色素レーザー・増幅・圧縮システムの構成図

2.1 複合モード同期色素レーザー

CW Ar イオンレーザーで励起されたファブリ・ペロー型 (直線型) 共振器構成の受動モード同期色素レーザーを注意深く調整すれば、 $t_p=0.12\sim 0.15$ ps のパルス幅が得られることが示されていた^{7,8)}。しかし、100 fs の壁は衝突モード同期法 (colliding pulse mode-locking: CPM) という新しい原理によるリング型色素レーザーによって初めて破られた⁹⁾。

これによって非常に安定な 100 fs 以下のパルスが得られるようになったため、フェムト秒領域の分光研究が本格的に取り組みられるようになった。しかし、CPM リング色素レーザーはもともと受動モード同期法であるため、波長可変化に不向きでありそのため研究対象は著しく制約されてきた。また、受動モード同期用可飽和色素の劣化が直接パルス特性に及ぶため長期的安定性 (1 カ月以上) が悪く、そのため保守・操作に難点があった。別のアプローチからのフェムト秒レーザー光源の開発が必要であった。

こうした点を解決するため、筆者らは図 2 に示すようなキャビティダンパー付き複合モード同期色素レーザーを採用して、その動作特性を詳しく調べた¹⁰⁾。Ar イオ

ンレーザーの共振器長に色素レーザーの共振器長を一致させるとシンクロナスモード同期 (synchronous mode-locking: SML) がかかる。SML の特徴は、ほぼ色素の利得帯域幅全体にわたって波長可変ピコ秒パルスが得られることである。CW 色素レーザーの波長可変には損失の少ない複屈折フィルター (水晶板 1 枚) が用いられる。ゲイン媒質にローダミン 6 G (濃度 2×10^{-3} M) を用いたとき、波長可変範囲は 575~640 nm となる。発振閾値パワー (P_{th}) は約 100 mW である。また、励起入力パワー (P) が 1 W のとき出力パワーは約 100 mW が得られる。キャビティダンパーの繰返しは 4 MHz である。

しかし、SML だけでは裾のない安定なパルスは得にくい。すなわち、パルスに構造をもっている。また、共振器長の変化 ($\leq 10 \mu\text{m}$) に対してパルス幅は敏感に変化する。そこで、これに受動モード同期 (passive mode-locking: PML) を加えた複合モード同期 (hybrid mode-locking: HML) 法を用いると、波長可変性をあまり損なわないでこれらの特性が大きく改善できる。それに、ゲイン媒質と可飽和色素を適当に選べば広い範囲の波長可変化が可能である。実際には可飽和色素 DQOCI (または DODCI) をローダミン 6 G 溶液に単に混合するだけで HML が実現できる。用いた DQOCI の濃度は $1\sim 2\times 10^{-5}$ M に保ってある。本システムのパルス (パルス波形、チャープ特性) は相対励起パワー P/P_{th} 、DQOCI 濃度によって興味ある振舞いをする。 $P/P_{th}=1.1\sim 1.5$ の範囲では、Gauss 形に近いきれいなパルス波形が得られる。またパルス幅全体にわたって正の直線

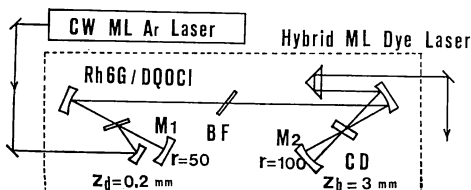


図 2 キャビティダンパー付き複合モード同期色素レーザー (Rh 6 G/DQOCI)

チャープが生じる。パルス幅はこのとき 500 Hz の RF 周波数変化に対してもほとんど変化しない。すなわち共振器長変化 $\sim 10 \mu\text{m}$ に対しても安定なパルスが生成されている。励起入力が増加して、 $P/P_{\text{th}} \geq 1.6$ になるとパルスは exp 形をした広い裾をもった波形に急に变化する。このとき位相特性は複雑になる。

正の直線チャープパルス生成原因については、共振器内に置かれた色素ジェット、プラグセルで生じる速い緩和過程 ($t_p \gg \tau_r$) による自己位相変調 (SPM) とそれらの群速度分散とが結合することでよく説明できることが明らかにされた。一種の光ファイバーと同じものが共振器内に形成されている。同様のチャープパルスは CPM リング色素レーザーでも観測された。一方、高励起下でのパルスは遅い緩和 ($\tau_r > t_p$) による過程が支配的となるため、正、負両方のチャープがパルス内で起こっている。これら一連の振舞いと議論については、文献 10 \sim 12) で詳しく述べられている。

次に、励起用レーザー光源として、cw モード同期 Ar (または Kr) イオンレーザーと cw モード同期 Nd:YAG (または YLF) レーザーの SHG 光による二種類の方法がある。後者の場合、動作条件によってレーザーロッドの熱的効果によるビーム位置のゆらぎや、SHG 光強度の増大によって、安定な色素レーザー発振が得られなくなることがよくある。常時、装置の保守、点検に注意を払わなければならない。この光源の特徴は、光ファイバー圧縮器によって 1 ps 前後までパルス圧縮できるので SML のみでも波長可変サブピコ秒パルスが簡単に得られる点である¹³⁾。SML 色素レーザーの場合に得られるパルス幅 t_p は $t_p \propto \tau_p^{1/3} \cdot \omega_c^{-2/3}$ の関係があるからである¹⁴⁾。ここで、 τ_p は励起光のパルス幅、 ω_c は共振器全体のバンド幅である。

2.2 光ファイバーパルス圧縮器

前節で述べた HML 色素レーザーは可飽和色素濃度と励起パワーを調整することできれいな正の直線チャープパルスが生成するので、負の分散特性 ($dn/d\lambda < 0$) をもつ回折格子対か高分散プリズム対に単に通しただけで波長可変サブピコ秒パルスが得られる¹⁰⁾。後者を用いれば、エネルギー損失がほとんどないので圧縮比そのままがピーク強度増大に寄与する。こうした後にさらに光ファイバー・プリズム対圧縮器に通せば、従来の光ファイバー・回折格子対 (図 1) だけによるものより高効率パルス圧縮ができる。すなわち、100 fs 以下のパルス発生が容易にできる。これを試みるため、高分散プリズム・プリズム対と単一モード光ファイバーから成る

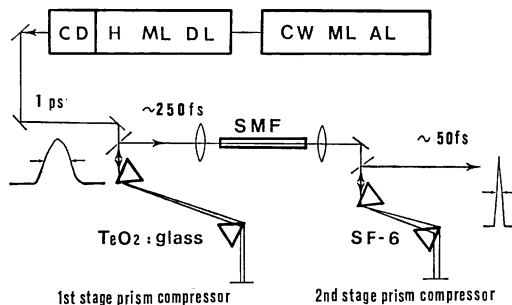


図 3 高分散プリズム・プリズム・光ファイバー圧縮器

パルス圧縮器を用いた。図 3 はその構成図である¹⁵⁾。

共振器内で生じるパルスのチャープ量 ($\beta \sim 5 \times 10^{25} \text{s}^{-2}$) はまだ小さいので初段の圧縮器をコンパクトにするためには高分散プリズムが必要である。ここでは、ガラス材料の中では最も大きな分散をもつ TeO_2 ガラス (HOYA) のプリズムを用いた。表 1 に TeO_2 ガラスと、比較のために SF 10, SF 6 ガラスの波長 600 nm における屈折率 n , $dn/d\lambda$, $d^2n/d\lambda^2$ の値をそれぞれ示した。プリズム単体では材料分散だけであるため正の分散となるが対向する配置でプリズム対を構成すると回折格子と同様に負の分散特性が実効的に作られる¹⁶⁾。プリズム対では $dn/d\lambda$ が負の分散特性を作り出すのに重要な働きをしている。チャープパルスの位相補償はプリズム間隔を変えて調整できる。

図 4 a は共振器内で生成したチャープパルスを 2 個の TeO_2 プリズムからなる圧縮器を往復させて得た圧縮パルスの SHG 自己相関波形である。プリズム間隔が 45 cm のとき最短パルス幅 0.23 ps (波長 605 nm) が得られた。裾もほとんど見られない。このときのピーク出力は約 6 kW になる。パルス圧縮はピーク強度の強い波長範囲 590 \sim 630 nm で効果的に行なわれる。

図 4 b はさらに光ファイバー・プリズム対 (SF-6) 圧縮器を通して圧縮されたパルスの SHG 自己相関波形である。計算から求められる最適ファイバー長 L_{opt} はコア径 $4 \mu\text{m}$ の単一モード光ファイバーを用いたとき 15

表 1 高分散プリズムの屈折率 n , $dn/d\lambda$, $d^2n/d\lambda^2$ の計算値 (波長 $\lambda = 600 \text{ nm}$)

	n	$dn/d\lambda$ (μm^{-1})	$d^2n/d\lambda^2$ (μm^{-2})
SF 10	1.7267	-0.12064	0.66045
SF 6	1.8033	-0.14767	0.82641
TeO_2	1.9491	-0.21624	1.25746

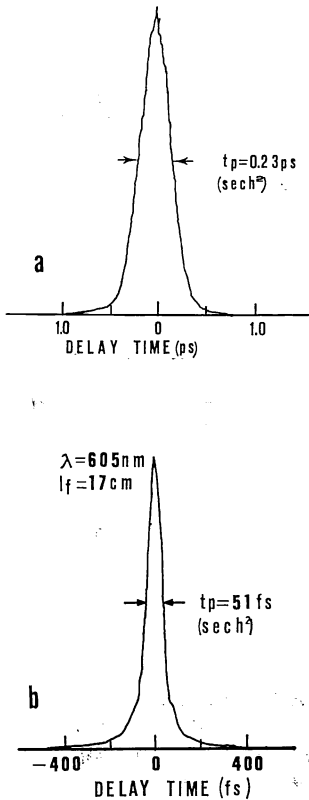


図 4 圧縮されたパルスの SHG 自己相関波形 (a) 共振器内で生成したチャープパルスを TeO_2 プリズム対で圧縮した場合、(b) (a) で圧縮されたパルスをさらに光ファイバー・プリズム対 (SF 6) で圧縮した場合

cm である。実際には広帯域波長可変などの理由から長さ 17 cm となっている。計算値より十分長い ($\geq 2 L_{\text{opt}}$) ファイバーではパルス拡がりとともに、大きな side-lobe が生じる。プリズム間隔が 45 cm のときパルス幅 51 fs (sech²形) が得られた。スペクトル幅は 13 nm となる。パルス・バンド幅積は理論値 (0.315) の約 1.6 倍である。理想的な transform limit パルスにはまだなっていない。ピーク出力は $\lambda=605$ nm において約 30 kW である。このように同じ共振器からのパルスを用いても、従来の光ファイバー・回折格子対 (図 1) だけの場合より高効率パルス圧縮が実現できることが示された (パルス幅は $\sim 1/2$ に減少、ピーク強度は ~ 5 倍に増大)。また、外部圧縮法なので、共振器内にプリズム対を挿入して圧縮する方法より安定性、操作性において有利である。

図 5 は圧縮パルスの波長依存性である。実線は可飽和

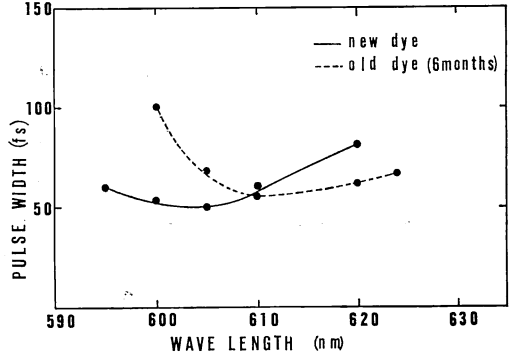


図 5 図 4 (b) の圧縮パルスの波長依存性
点線は可飽和色素として DQOCI とマラ
カイトグリーン $\sim 1 \times 10^{-6}$ M が添加され
ている。使用期間 6 か月

色素を添加した直後の場合である。590~620 nm で 65 fs 以下のパルスが得られている。620 nm より長波長側では DQOCI の飽和効果が小さくなるので効果的な圧縮ができなくなる。625 nm 付近に吸収ピークをもつマカライトグリーンをさらに添加すると点線で示すように長波長側 (~ 630 nm) まで有効に圧縮されている。この測定データは可飽和色素を添加後 6 か月経過したときのものであるため DQOCI の劣化によって短波長側 (< 600 nm) でパルス圧縮効果が悪くなっている。しかし、CPM リング色素レーザーと違って本方式は可飽和色素の再添加を繰返すことによって、出力特性をほぼもとに戻らせることができる。また、短期的安定性も良好であり、5 時間以上にわたって幅、強度の変動がないため、50 fs 前後での分光実験が誰にでも容易に行なえるようになった。この光源による実際の応用例は次章で示す。

2.3 高繰返し色素増幅器と極短光パルス発生

非線形効果を利用した非線形過渡分光や極限パルス発生の実験には共振器から得られるパルス強度 (通常は 10 kW 以下) では十分でない。1 MW 以上のピーク強度がしばしば必要になる。

この目的のために外部多段色素増幅器が用いられてきた。この励起光源としてこれまで低繰返し (~ 10 Hz) Q スイッチ Nd: YAG レーザー (SHG 光) やエキシマレーザーなどが用いられてきた¹⁷⁾。3~4 段増幅システムにすると \sim mJ、サブピコ秒パルス (ピーク出力 \sim GW) が得られている。しかし、システムが複雑化するため、安定なパルスを常時維持することは容易でない。また、低繰返しであることによる S/N 低下や測定時間のロスなど応用上大きな制約があった。

これらの問題点を解決するため、高繰返し励起 (>1 kHz) 色素増幅器が用いられるようになった。その励起光源として銅蒸気レーザー (5~10 kHz) がよく用いられている¹⁸⁾。筆者らはこれよりさらにコンパクト、低価格、保守不要 (~1年くらい) の光源としてQスイッチされた cw Nd:YAG (内部 SHG 方式) レーザーを用いた一段縦励起型色素増幅器を開発した⁶⁾。その構成の概略を図1に示す。CW Nd:YAG レーザー (Quantronix 社, モデル 522 F-0/QS-0.3) の繰返しは 1~30 kHz である。1 kHz の繰返しするとき, SHG 光パルスのエネルギーは 0.4 mJ, パルス幅は 40 ns である。またエネルギー変動は 3% (p-p) である。また, 出力パルスのジッターは 5 ns 以下である。色素増幅器 (セル長 2 cm) に用いられるゲイン媒質はローダミン 640 (3×10^{-5} M/ET) である。励起光と入力パルスはともに $f=15$ cm のレンズでフローセル中に集光される。TEM₀₀ モードの励起光源と縦励起方式であるため, 増幅パルスのモードは良好である。横励起方式ではこのような良好なモードパターンを得ることは難しい。パルス間の同期は Ar イオンレーザーのモードロッカー用 RF 周波数 (41 MHz) を時間基準にして 1 kHz の繰返しまで分周・遅延して行なわれる。増幅器からの自然放出光 ASE を除去しパルス拡がりを抑えるため, 可飽和色素 DQOCI とブリリアントグリーン (またはマラカイトグリーン) がそれぞれ用いられる。混合色素溶液は厚さ 0.5 mm のフローセルに循環される。その濃度は増幅パルスの透過光強度が元の 1/3 程度になるように両色素濃度が調整されている。このときのレンズの焦点距離は 5 cm である。

いま, 誘導放出断面積を $\sigma_e (=4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2)$: ローダミン 640, 波長 600 nm) とすれば, 入射パルスの規格化エネルギー $E(+\infty) \approx \sigma_e \int_{-\infty}^{+\infty} I(t) dt \approx 10^{-4}$ が求まる。ただし吸収断面積は無視した。この入力エネルギーに対して, 実測のエネルギー利得は 1×10^3 倍となる。これは, 計算から求められる小信号利得動作領域 ($E(+\infty) \leq 10^{-3}$) での利得とよく一致する。

図6は各位置で測定されたパルスの SHG 自己相関波形である。(a)は入射パルス (パルス幅 125 fs), (b)は増幅直後のパルス (可飽和色素なし, 幅 200 fs), (c)は可飽和色素セル通過後のパルス (幅 137 fs) である。入射パルスは従来の光ファイバー・回折格子対で圧縮された波長可変フェムト秒パルス (~100 fs) である。色素増幅器の特性を表2にまとめた。

増幅パルスのモードが良好であるため, 第二段目の光

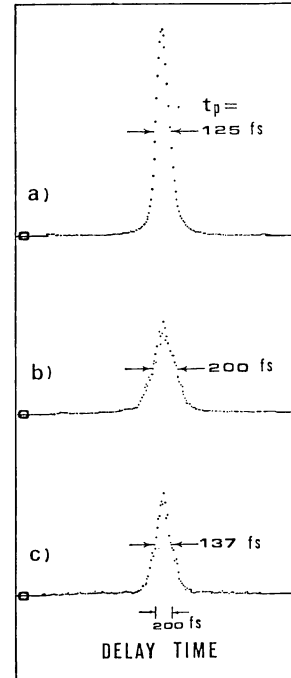


図6 高繰返し色素増幅器で増幅されたフェムト秒パルスの SHG 自己相関波形 (a)入射パルス, (b)増幅パルス (可飽和色素がない場合), (c)増幅パルス (可飽和色素セルを用いた場合)

ファイバーへの結合効率が高い。対物レンズ 20×で光ファイバー (4 μm コア径) に集光した場合約 60% の結合効率を得られる。このとき, 光ファイバー中のピーク強度は 2 TW/cm^2 を越える。ファイバー長が 35 mm のとき, 自己位相変調効果によるスペクトル拡がりは 140 nm 以上になる (コヒーレンス時間 ≤ 3 fs)。

図7はファイバー長を 12 mm (理論最適長, 9 mm) としたときに得られた圧縮パルス的高速掃引 (33 Hz) SHG 自己相関波形の一例である。位相補償に 600 l/mm の回折格子が用いられた。回折格子間隔が約 30 mm の

表2 一段縦励起型色素増幅器の諸特性 (ゲイン媒質: ローダミン 640)

エネルギー利得	(max)	$\sim 10^3$
	(eff)	$2 \sim 3 \times 10^2$
ピークパワー	(kW)	~ 500
波長可変範囲	(nm)	595~630
パルス幅	(fs)	<130
ASE 強度比	(%)	<0.1
安定度	(%)	± 15
繰返し周波数	(kHz)	>1

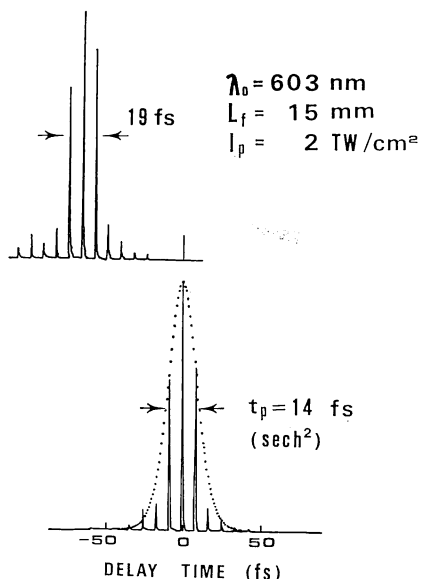


図7 高速掃引 SHG 相関計で測定された圧縮パルスの相関波形
黒丸で示された包絡線波形が実際の相関波形を与える。

とき、最短パルス 14 fs (sech² 形) が得られた。掃引速度にくらべパルスの繰返し周波数が十分でないため (1 kHz), 相関波形は図7のように離散的な波形になる。パルス幅はその包絡線 (黒丸) で示した幅から求められる。ただし、相関計の掃引時間と信号パルスの間で同期がとれていないとこのような離散波形にならない。この高速掃引を行なうとパルス幅の変動 (14~19 fs) の様子もよくわかる。

位相補償としてプリズム対 (SF 10) を用いた場合、16 fs のパルスが得られた。スペクトル幅 50 nm に対して、まだ transform limit パルスになっていない。最適ファバー長による最適位相補償が行なわれていない。1 TW/cm² を越えるパワー密度になるとファイバー中のパルス伝播は三次の分散項と shock 項を含めた非線形 Schrödinger 方程式による記述でないとパルスの振舞い (スペクトル波形, 位相特性) が十分に説明できなくなる^{6,19)}。計算結果によると、このような条件下ではパルス幅全体にわたって直線チャープが得られないことが示された。また、スペクトル幅が広くなると圧縮器やパルス測定系 (SHG 相関計) の光学素子による三次以上の高分散効果が無視できなくなるため、圧縮器による最適位相補償がより難しくなってくる。10 fs 以下の極限パルス発生、その測定にはこうした点に十分注意を払わなければならない。

3. 非線形分光研究への応用

開発された波長可変フェムト秒レーザーがどのような分野で応用されるかを示すため、例として非線形分光法による凝縮系の超高速緩和過程の研究に関する最近の成果を述べる。

3.1 縮退四光波混合による nontransform limit 非線形分光

2 ビームによる縮退四光波混合を用いた非線形過渡分光法は時間領域で直接に凝縮系 (有機化合物, 半導体など) の電子励起状態の位相緩和時間 T_2 を測定する目的で Yajima らによって新しく開発されたものである²⁰⁾。後に Weiner らによって改良された 3 ビーム法による縮退四光波混合系で T_2 , T_1 測定が行なわれた²¹⁾。

この分光法の延長線上で概念的に新しい nontransform limit (あるいは incoherent) 非線形分光法が生まれた。すなわち、従来考えられていた時間分解能の限界がパルス幅 t_p でなく、その光源のコヒーレンス時間 τ_c ($\propto \Delta\nu^{-1}$: スペクトル幅の逆数) によって決まるということが Yajima らによって初めて提唱された²²⁾。これをきっかけにより進んだ理論的扱いとインコヒーレント光による検証実験が行なわれ、その正当性が示されるに至った^{23,24)}。この概念をもとに現在も種々変形, 改良が加えながら発展し続けている⁵⁾。

図8は2ビーム法による縮退四光波混合の実験配置である²⁵⁾。波動ベクトル k_3 , k_4 方向に散乱される信号光を入射パルスの相対時間差 τ の関数として測定すると時定数 T_2 の減衰曲線がそれぞれに得られる。実験では、図1に示すような光ファイバーで圧縮された波長可変 100 fs パルスと圧縮前の直線チャープパルス (パルス幅 8 ps, コヒーレンス時間~100 fs) の両方が用いられた。この実験によってチャープパルスを用いた nontransform limit 分光法の有効性が初めて明らかにされた¹⁰⁾。

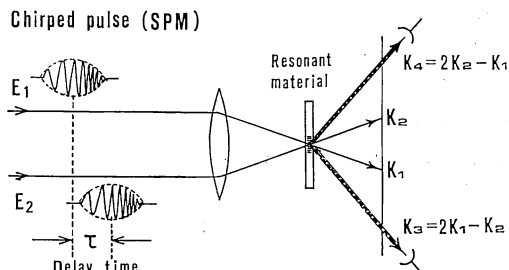


図8 2ビームによる縮退四光波混合の配置図
入射パルスにはチャープパルスが使用される。

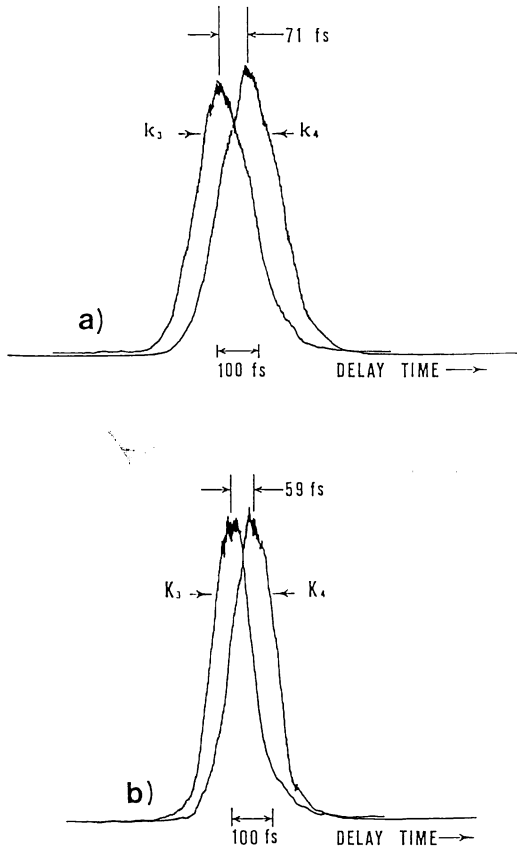


図9 図8の配置で得られた散乱光(波動ベクトル k_3, k_4) 信号の相関波形: 試料は DODCI 溶液
(a) transform-limited pulse を用いた場合,
(b) positive-linear-chirped pulse を用いた場合

測定試料には、可飽和色素として有用な DODCI 溶液(濃度 2×10^{-4} M/ET, セル長 1 mm)が選ばれた。レーザー光の波長(~ 605 nm)は DODCI の吸収ピーク(590 nm)にはほぼ一致させている。 k_3, k_4 の信号光を同時に測定した結果を図9に示す。(a)は transform limit パルスを用いたとき、(b)は正の直線チャープパルスを用いたときの相関波形である。いずれも、 $T_2 \ll \tau_c, t_p$ であるため、パルスのコヒーレンス時間しか測定できない。しかし、 k_3, k_4 間のピークシフトは(a)、(b)いずれにおいても明瞭に観測されており、それぞれ 71 fs, 59 fs と求められた。

このピークシフトの中に T_2 の情報が含まれていることが理論的に示された²⁶⁾。あらかじめ仮定したモデルをもとに計算を行ない、ピークシフト量と T_2 の関係式が得られれば、これから T_2 を求めることができる。たとえ

ば、二単位モデル(不均一拡がり、 T_3 (交差緩和時) = ∞)とすれば、いずれの場合も $T_2 = 20 \sim 50$ fs が得られる。しかし、シフト量から T_2 を決定する方法はモデル依存性が強く、いくつかの緩和過程が混在するため正確な T_2 測定は難しい。この実験では、幅の広いチャープパルスを用いてもコヒーレンス時間で決まる信号が観測されることを明らかにした。図1に示すような増幅されたパルスによって幅広いスペクトルを発生すれば数 fs のコヒーレンス時間が得られるため、 T_2 による減衰時間が観測される可能性がある。今後の研究課題である。

次に、大きな非線形感受率 $\chi^{(3)}$ をもつ半導体材料として最近注目されている BiI₃ についても同様の実験が行なわれた²⁶⁾。BiI₃ の積層欠陥励起子(4.2 K)の吸収端付近には三つのシャープな吸収線 R(621.0 nm), S(622.9 nm), T(624.2 nm)がある²⁷⁾。図10はR線にレーザー波長を同調したときの位相緩和時間 T_2 (10 K)による減衰波形とピークシフトを同時観測した場合である。得られた減衰定数 τ_a から $T_2 (= 4 \tau_a) = 3$ ps が求まる。同様に S, T 各線に対してこれに近い T_2 が求められた。

R, S 線(または S, T 線)を同時に励起するようにレ

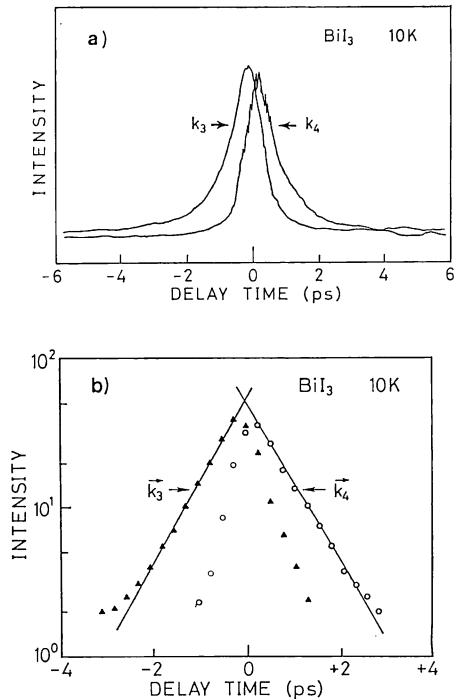


図10 層状半導体励起子(BiI₃, 10 K)における散乱光信号(k_3, k_4)の相関波形: R線に同調
(a)は直線目盛, (b)は semi-log 目盛

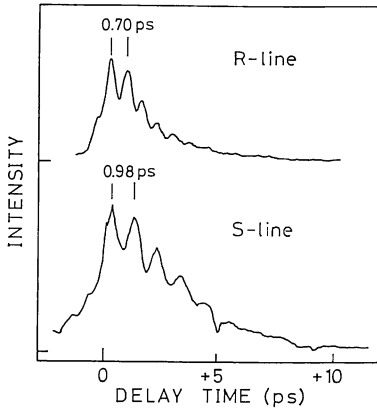


図 11 BiI₃ (10 K) の量子ビート観測例
上図は R, S 線を同時に励起, 下図は
S, T 線を同時に励起した場合

レーザー光のバンド幅と中心波長を調整すると R-S 線のエネルギー間隔 (51 cm^{-1}) に相当する量子ビートが減衰曲線上に観測される (図 11). この実験では共振器から得られる波長可変ピコ秒パルス (パルス幅 0.9 ps コヒーレンス時間 0.35 ps) が用いられている. さらに光ファイバーによってスペクトル拡がり (5 nm) を起こしたチャープパルスを用いると, R, S, T 線全体が同時に励起されるため, マルチ量子ビートが観測される. これらの測定をもとに BiI₃ の詳しい物性的研究が進められている.

これらの研究は制御された安定な波長可変フェムト秒パルスやチャープパルスレーザー光源の実現によって初めて可能になったと言ってもよい.

ここに示された nontransform limit 非線形分光法は測定系の分散効果の影響を受けないため, 従来の分光法

ではほとんど不可能に近い極限時間領域 ($\leq 1 \text{ fs}$) においてその真価を発揮するであろう. また, 極短光パルスを必要としないため実験も容易になる.

この新しい分光法のもう一つの重要な点は, これまで行われてきた分光測定において transform limit からずれたパルスに対して系がどのように応答するかという問いに対して理論的に答えを与えたことである. これによって従来の分光法を見直すきっかけを作ったといえる.

3.2 フェムト秒光 Kerr シャッター相関計

図 3 に示すような高出力フェムト秒パルスレーザー ($\sim 50 \text{ fs}$, $\sim 30 \text{ kW}$) を用いると, これまで容易でなかった高速応答する種々の光 Kerr 媒質の緩和時間 τ_r の測定が可能になる.

実験に用いた光 Kerr シャッター相関計の構成を図 12 に示す^{28,29)}. この相関法では, $\tau_r \gg t_p$ ならば Kerr 媒質の緩和時間に対応する減衰時定数 $\tau (= \tau_r/2)$ が減衰曲線から求まる. 逆に, $t_p \gg \tau_r$ ならば入射光パルスの幅が測定できる. この方法は三次の相関法であるため, パルス波形の非対称性が検出できる.

ゲートパルス I_G とプローブパルス $I_p (< I_G/20)$ は $f = 15 \text{ cm}$ のレンズで試料 (セル厚 1 mm) に集光される. 測定に際して, あらかじめ二つのパルスの時間原点とパルス幅を確認するため試料位置に KDP 結晶 (0.1 mm 厚) を置いて SHG 相関波形を求める. この際, 相関計内の偏光素子, レンズ等の線形分散によって生じるパルス拡がり分はファイバー圧縮器に用いられたプリズム対の間隔を再調整して補正される. このとき, 最小パルス幅は 55 fs (sech^2 形) となる.

Kerr 媒質として CS₂ と β -カロチン溶液 ($1 \sim 3 \times 10^{-5}$

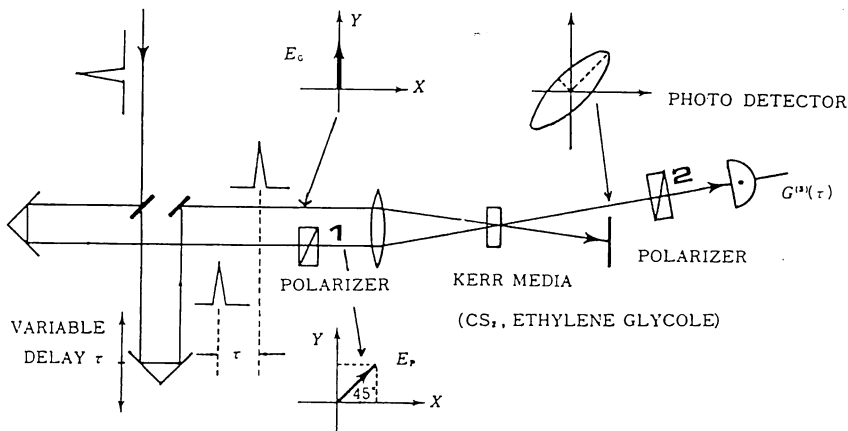


図 12 高速光 Kerr シャッター相関計の構成図

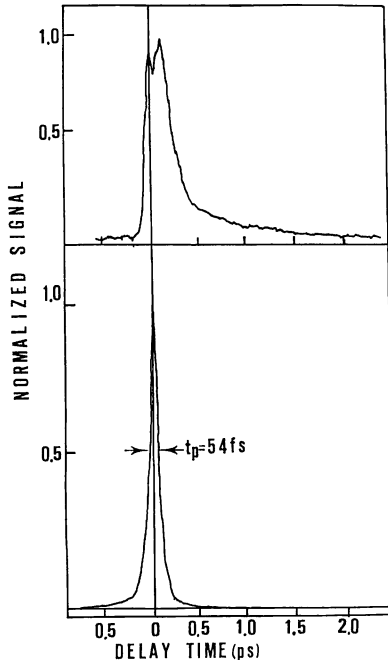


図 13 CS₂ 溶液を Kerr 媒質に用いたときの相関波形
下図は SHG 自己相関波形

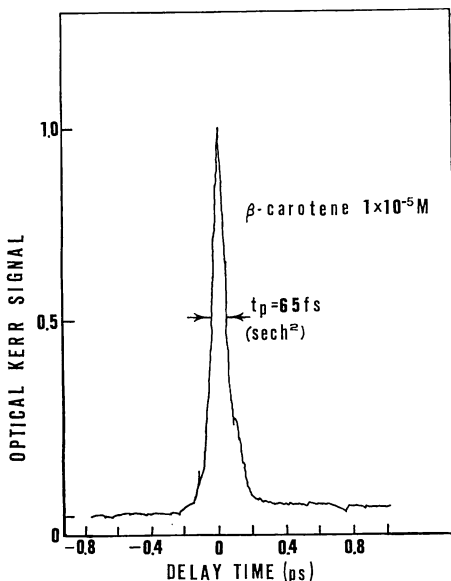


図 14 β -カロチン溶液を Kerr 媒質に用いたときの
相関波形 (溶液はトリクロロエチレン)

M/トリクロロエチレン) を用いた場合の相関波形をそれぞれ図 13, 図 14 に示す¹⁵⁾。大きな Kerr 効果を起こすことでよく知られている CS₂ (非線形屈折率, $n_2=1 \times 10^{-11}$ esu) は単一指数関数減衰曲線を示さない。これまで測定されてきた配向緩和 $\tau_{\text{or}} \approx 2$ ps の成分のほかに、

有限の立上り時間をもったもっと速い緩和成分 $\tau_{\text{lib}} \approx 0.35$ ps のあることが観測された。

この速い緩和成分の存在は Tang らによって最初実験的に確認された³⁰⁾。これは異なる分極率成分をもつことによって生じる光学異性体の溶液が配向緩和の際に付随して生じる振動緩和 (librational motion) にその起源があるとされている。同様の特性がニトロベンゼン、トルエンなどの溶液で観測することができた。いずれも速い成分は 0.3 ps 前後である。

励起パルスの幅がもっと短く (<10 fs) なってくると、上記二つの緩和過程は quench されて、信号は非線形電子分極による成分のみの応答となる。 β -カロチンでは、非局在共役 π 電子が寄与するため、高速応答すると同時に大きな n_2 をもつことが予測されてきた³¹⁾。実際、図に示すように信号強度は CS₂ の場合とほぼ同程度 ($n_2 \sim 10^{-11}$ esu) でありながらその応答はパルス幅で決まるような相関波形となっている。これから、パルス幅は 65 fs (sech²) と求まる。SHG 相関幅 55 fs よりいくらか長めに出ている。この差が光学素子の分散によるパルス拡がりか、物質そのものの応答によるものかは明らかでない。 β -カロチンの吸収ピークは 450 nm であり、その吸収端よりレーザー波長 (605 nm) は離れているが、共鳴効果の影響を全く無視することはできない。 τ_r , n_2 の周波数依存性を含め、さらに詳しい研究が今後残されている。なお同図の立下りの裾に見られる弱い信号成分は溶媒 (トリクロロエチレン) の配向緩和による遅い成分によるものである。

これまで、 β -カロチンが高非線形、高速応答と言われていたが、実際に 50 fs 前後の時間分解能で直接この応答を測定したのはこれが初めてであろう。

4. ま と め

安定なフェムト秒光パルスの発生は、衝突パルスモード同期リング色素レーザーと光ファイバー圧縮器を組み合わせた複合モード同期色素レーザーの二つのアプローチから発展してきた。ここでは総合性能において優れている後者に着目してレーザーシステムの開発を進めてきた。波長可変を特徴とするこのシステムは、ピーク強度も高いことから非線形過渡分光による凝縮系の超高速緩和過程の研究に有効であり、その応用例を示した。

超短パルス色素レーザーの発展は、光ファイバー圧縮やソリトンレーザー、光サンプリング、波形整形など新しい技術を生んだ。カラーセンターレーザー、半導体レーザー、エキシマーレーザー、CO₂ レーザーなど種々の

レーザー系で超短パルスの発生ができるようになった。これらの光源を用いた超高速時間領域での応用研究も拡大の一途をたどっている。これらのなかから新しい成果、発展が今後期待できる。レーザー光源の発生・測定に関する開発研究は、極限を目指した方向(モノサイクル化)でますます活発化するであろう。

文 献

- 1) E. B. Treacy: "Compression of picosecond light pulses," *Phys. Lett. A*, **28** (1968) 34.
- 2) C. V. Shank and E. P. Ippen: "Subpicosecond kilowatt pulses from a mode-locked cw dye laser," *Appl. Phys. Lett.*, **24** (1974) 373.
- 3) R. L. Fork, C. H. Cruz, P. C. Becker and C. V. Shank: "Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation," *Opt. Lett.*, **12** (1987) 483.
- 4) H. Nakatsuka, D. Grischkowsky and A. C. Balant: "Nonlinear picosecond-pulse propagation through optical fibers with positive group velocity dispersion," *Phys. Rev. Lett.*, **47** (1981) 910.
- 5) T. Yajima, K. Yoshihara, C. B. Harris and S. Shionoya: *Ultrafast Phenomena VI* (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- 6) Y. Ishida, T. Tokizaki and T. Yajima: "High-repetition-rate amplification of tunable femtosecond pulses with a Q-switched cw Nd:YAG pumping laser," *Opt. Commun.*, **68** (1988) 295.
- 7) J.-C. Diels, J. Menders and H. Sallaba: "Generation of coherent pulses of 60 optical cycles through synchronization of the relaxation oscillation of a mode-locked dye laser," *Picosecond Phenomena II*, eds. R. M. Hochstrasser, W. Kaiser and C. V. Shank (Springer-Verlag, Berlin, 1980) p. 41.
- 8) 石田祐三, 矢島達夫: "色素レーザーによるサブピコ秒光パルスの発生," *日本物理学会誌*, **36** (1981) 535.
- 9) R. L. Fork, B. I. Greene and C. V. Shank: "Generation of pulses shorter than 0.1 ps by colliding pulse modelocking," *Appl. Phys. Lett.*, **38** (1981) 671.
- 10) Y. Ishida and T. Yajima: "Investigation of controlled ultrashort pulse dye laser for femtosecond nonlinear spectroscopy," *Rev. Phys. Appl.*, **22** (1987) 1629.
- 11) Y. Ishida, K. Naganuma and T. Yajima: "Self-phase modulation in hybridly mode-locked cw dye lasers," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-21** (1985) 69.
- 12) Y. Ishida, K. Naganuma, T. Yajima and L. H. Lin: "Ultrafast self-phase modulation in a colliding pulse mode-locked ring dye laser," *Ultrafast Phenomena IV*, eds. D. H. Auston and K. B. Eisenthal (Springer-Verlag, Berlin, 1984) p. 69.
- 13) A. M. Johnson, R. H. Stolen and W. M. Simpson: "Generation of 0.41-picosecond pulses by the single-stage compression of frequency doubled Nd:YAG laser pulses," *Ultrafast Phenomena IV*, eds. D. H. Auston and K. B. Eisenthal (Springer-Verlag, Berlin, 1984) p. 16.
- 14) D. M. Kim, D. Kuhl, R. Lambrich and D. von der Linde: "Characteristics of picosecond pulses generated from synchronously pumped cw dye laser system," *Opt. Commun.*, **27** (1978) 123.
- 15) H. Hiraga, Y. Ishida and T. Yajima: "High power tunable femtosecond pulses using high-dispersion prism compressors," to be submitted to *Opt. Commun.*
- 16) R. L. Fork, O. E. Martinez and J. P. Gordon: "Negative dispersion using pairs of prisms," *Opt. Lett.*, **9** (1984) 150.
- 17) A. Migus, C. V. Shank, E. P. Ippen and R. L. Fork: "Amplification of subpicosecond optical pulses: theory and experiment," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-18** (1982) 1149.
- 18) W. H. Knox, M. C. Downer, R. L. Fork and C. V. Shank: "Amplified femtosecond optical pulses and continuum generation at 5-kHz repetition rate," *Opt. Lett.*, **9** (1984) 552.
- 19) W. Zhao and E. Bourkoff: "Femtosecond pulse propagation in optical fibers: higher order effects," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-24** (1988) 365.
- 20) T. Yajima and Y. Taira: "Spatial optical parametric coupling of picosecond light pulses and transverse relaxation effect in resonant media," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **47** (1979) 1620.
- 21) A. M. Weiner, S. Silvestri and E. P. Ippen: "Three-pulse scattering for femtosecond dephasing studies: theory and experiment," *J. Opt. Soc. Am. B*, **2** (1985) 654.
- 22) 矢島達夫, 森田紀夫, 石田祐三: "インコヒーレント光源による極限時間領域のコヒーレント過渡分光," *日本物理学会予稿集*, 2p-F-6 (1982秋) p. 35.
- 23) N. Morita and T. Yajima: "Ultra-high-time-resolution coherent transient spectroscopy with incoherent light," *Phys. Rev. A*, **30** (1984) 2525.
- 24) S. Asaka, H. Nakatsuka, M. Fujiwara and M. Matsuoka: "Accumulated photon echoes with incoherent light in Nd³⁺-doped silicate glass," *Phys. Rev. A*, **29** (1984) 2286.
- 25) T. Yajima, Y. Ishida and Y. Taira: "Investigation of subpicosecond dephasing processes by transient spatial parametric effect in resonant media," *Picosecond Phenomena II*, eds. R. M. Hochstrasser, W. Kaiser and C. V. Shank (Springer-Verlag, Berlin, 1980) p. 110.
- 26) A. Nakamura, Y. Ishida, T. Yajima, T. Karasawa, I. Akai and Y. Kaifu: "Ultrafast optical dephasing of two-dimensional excitons in BiI₃," *Ultrafast Phenomena VI*, eds. T. Yajima, K. Yoshihara, C. B. Harris and S. Shionoya (Springer-Verlag, Berlin, 1988) p. 266.
- 27) K. Watanabe, T. Karasawa, T. Komatsu and Y. Kaifu: "Optical properties of extrinsic two-dimensional excitons in BiI₃ single crystals," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55** (1986) 897.
- 28) E. P. Ippen and C. V. Shank: "Techniques for measurement," *Ultrashort Lightpulses*, ed. S. L. Shapiro (Springer-Verlag, Berlin, 1977) p. 83.
- 29) 石田祐三: "非線形相関法による超短光パルスの測定," *レーザー研究*, **15** (1987) p. 887.
- 30) J. M. Halbut and C. L. Tang: "Femtosecond interferometry for nonlinear optics," *Appl. Phys. Lett.*, **40** (1982) 765.
- 31) J. P. Hermann, D. Ricard and J. Ducuing: "Optical nonlinearities in conjugated systems: β -Carotene," *Appl. Phys. Lett.*, **23** (1973) 173.