

4P-020

## ポンプ光波長可変フェムト秒時間分解赤外 マルチチャンネル分光システムの試作と応用

(埼玉大院理工) 鈴木 暁彦, 坂本 章

### Construction and application of femtosecond time-resolved infrared multichannel spectrometer with tunable pump pulses

(Graduate School of Science and Engineering, Saitama Univ)

Akihiko Suzuki, Akira Sakamoto

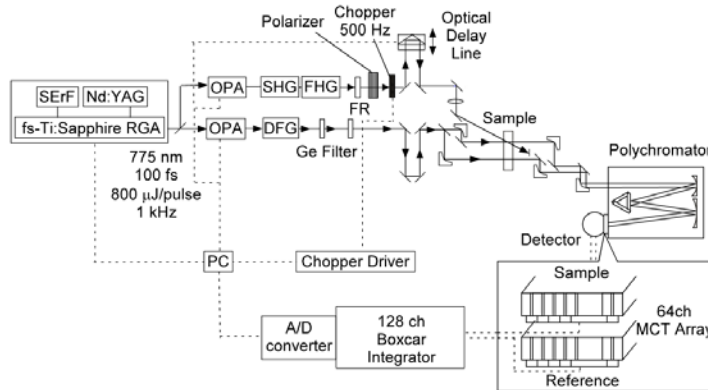
**【序論】**短寿命過渡分子種の分子構造とダイナミクスに関する情報を同時に得る手法として、時間分解赤外・ラマン分光法はきわめて有効である。赤外吸収分光法とラマン分光法は互いに相補的な関係にあるが、赤外吸収スペクトルからでなくては得ることが難しい分子振動に関する情報も多い。例えば、特徴的な官能基をもつ短寿命過渡分子種の構造決定には、時間分解赤外分光法の方がより適している。また、赤外分光法はラマン分光法に比べて、試料や不純物からの蛍光が赤外吸収測定妨害となりにくいことや偏光依存性の測定が分子構造に関する直接的な情報を与えることなど、いくつかの点で優れている。

本研究で製作を行ったフェムト秒領域の時間分解赤外分光システムにおいて、現在では、繰り返し率の高い(kHz以上の)フェムト秒チタンサファイア再生増幅器をレーザー光源に用いた時間分解赤外吸収測定装置が主流になっている。様々なシステムが報告されているが、時間分解赤外吸収スペクトルを測定するという点で、最も先進的なシステムの1つは、英国Rutherford Appleton LaboratoryのGreethamらが製作した装置[1]であろう。彼らは、繰り返し周波数10 kHzのフェムト秒チタンサファイア増幅システムを用いて2台の光パラメトリック増幅器(OPA)を励起し、一方のOPAからの出力を波長変換することで200~2800 nmにわたって波長可変なポンプ光を発生させた。もう一方のOPAからのシグナル光とアイドラー光の差周波発生によって、非常に広帯域なフェムト秒赤外パルス光を発生させ、そのフェムト秒赤外パルス光を試料光と参照光に分け、さらに試料光を2つに分けて2式のMCTアレイ検出器付分光器を用いて異なる波数領域で検出した。参照光はもう1つのMCTアレイ検出器を用いて検出し、試料光強度を参照光強度で割り算することも行っている。このようにして、1回の測定で非常に広い波数領域( $500\text{ cm}^{-1}$ )をカバーするシステムを製作した。また、国内のグループにおいても、神戸大の太田ら[2]や東工大の恩田ら[3]、兵庫県立大の中島ら[4]、東京農工大の芦原ら[5]が、MCTアレイ検出器を用いてそれぞれ独自の時間分解赤外吸収測定装置を製作している。

一方、我々のグループではこれまでに、ピコ秒チタンサファイア再生増幅器を用いて光パラメトリック発生・増幅器を励起し、そのシグナル光出力とアイドラー光出力の差周波発生により、ピコ秒赤外パルスを得て、これをプローブ光に用いたピコ秒時間分解赤外分光システムを製作した[6]。しかし、製作したピコ秒時間分解赤外分光

システムでは、ポンプ光がピコ秒チタンサファイア再生増幅器出力の第2高調波(波長388 nm)または第3高調波(波長258 nm)の2種類のみ限定されていた。また、プローブ赤外光がピコ秒パルスでスペクトル幅が約 $16\text{ cm}^{-1}$ と狭いため、時間分解スペクトルを測定するときに、プローブ光の波数を光パラメトリック発生・増幅器を用いて掃引する必要があった。そこで我々のグループでも、紫外から可視領域の波長可変なポンプ光を使用可能なフェムト秒時間分解赤外マルチチャンネル分光システムの試作を行った。

**【装置】** 図1に、製作中のフェムト秒時間分解赤外分光システムの模式図を示す。モード同期 Er ドープファイバーレーザーの第2高調波(SErF)をシード光としたフェムト秒チタンサファイア再生増幅器(fs-Ti:Sapphire RGA)の基本波出力を2つに分け、それぞれ光パラメトリック増幅器(OPA)に導く。一方の OPA からのシグナル光出力またはアイドラー光出力の第2高調波(SHG)または第4高調波(FHG)を発生させることで、紫外から可視領域の波長可変なポンプ光を発生させる。もう一方の OPA からのシグナル光出力とアイドラー光出力の差周波発生(DFG)によりフェムト秒赤外パルスを得て、これをプローブ光とする。ブロードなフェムト秒赤外パルス光をポリクロメーター(焦点距離19 cm)で分光し、MCTアレイ検出器(64チャンネル×2列)でマルチチャンネル検出する。検出する試料光と参照光は上下にずらして、1台の分光器で同時に測定しそれらを割り算することでパルスごとのエネルギー揺らぎをキャンセルする。さらに、繰り返し周波数1 kHzのプローブ光に対し、ポンプ光を同期チョッパーで500 Hzに変調し、交互におこる励起状態と基底状態の赤外吸収の差をとることにより、プローブ光の比較的長期的なエネルギー揺らぎの影響を減らして過渡分子種の赤外吸収スペクトルを得る方式を採用した。今後、このシステムを時間分解ラマン分光法では蛍光が妨害となり測定が困難な共役分子のエキシマーなどに応用し、分子振動に伴う2つの共役分子部の間での励起電子のやり取りの測定と解析を行う予定である。



SErF: モード同期エルビウムドープファイバーレーザー, Nd:YAG: CW QスイッチネオジウムドープYAlGaレーザー, fs-Ti:Sapphire RGA: フェムト秒チタンサファイア再生増幅器, OPA: 光パラメトリック増幅器, DFG: 差周波発生器, SHG: 第二高調波発生器, FHG: 第四高調波発生器, FR: フレネルロム板

図1 フェムト秒時間分解赤外分光システムの模式図

**【参考文献】** [1] G. M. Greetham, P. Burgos, Q. A. Cao, I. P. Clark, P. S. Codd, R. C. Farrow, M. W. George, M. Kogimtzis, P. Matousek, A. W. Parker, M. R. Pollard, D. A. Robinson, Z.J. Xin, M. Towrie, *Appl. Spectrosc.*, **64**, 1311 (2010)  
 [2] M. Banno, K. Ohta, and K. Tominaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 6359 (2012)  
 [3] M. Yoshitaka, Y. Okimoto, T. Yoshida, T. Ishikawa, S. Koshihara, and K. Onda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 124711 (2011)  
 [4] 久保稔, 山口悟, 望月正雄, 伊藤-新澤恭子, 吉川信也, 小倉尚志, 中島聡, 平成23年度日本分光学会年次講演会, p68.  
 [5] 藤岡幸, 芦原聡, 分子科学討論会2009要旨, 2P035  
 [6] A. Sakamoto, O. Nakamura, G. Yoshimoto and M. Tasumi, *J. Phys. Chem. A* **104**, 4198 (2000)