

フェムト秒レーザーを光源に用いた ピコ秒時間分解ラマン分光計の製作と性能評価

学習院大理

○時田司, 高屋智久, 岩田耕一

Evaluation of a picosecond time-resolved Raman spectrometer with a femtosecond light source

○Tsukasa Tokita, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata
Faculty of Science, Gakushuin University, Japan

【Abstract】 Time-resolved Raman spectroscopy is a powerful method for studying structure of transient species. Picosecond laser pulses provide the highest time resolution as well as a spectral resolution sufficient for obtaining detailed information on the structure. In this study, we prepare picosecond pulses for time-resolved Raman spectroscopy by reflecting femtosecond light pulse with a volume grating notch filter. The picosecond probe pulse has a spectral width and a duration of 5.7 cm^{-1} and 4.6 ps (FWHM), respectively. Picosecond time-resolved Raman spectra of *trans*-stilbene are clearly observed with high stability and high spectral resolution with the developed spectrometer.

【序】

時間分解ラマン分光法は、短時間しか存在しない分子種(過渡分子種)に関する情報を得ることを可能にする。この分光法は、過渡分子種の分子構造及びその動力学を解明するときに、強力な実験方法となる。得られたラマンスペクトルから分子構造や動力学に関する情報を引き出すには高い波数分解能が必要となる。エネルギーと時間の不確定性関係のため、この条件を満たす光パルスの時間分解能は数ピコ秒程度になってしまう。そのため、時間分解ラマン分光法の高速度化は数ピコ秒で極限に達している^[1]。しかし光源として安定性の高いピコ秒レーザーを用意するのは技術的に容易ではなく、高い安定性を有する新たなピコ秒パルスの発生方法が望まれる。近年、100 fs程度のフェムト秒パルスの方が1から10 psのピコ秒パルスよりも安定な出力が得やすく、これらのフェムト秒パルスは尖頭出力が高いため非線形光学効果による波長変換を効率よく利用することができる。しかし、光パルスの電場の時間波形と波数波形にはフーリエ変換の関係がある。光パルスの時間幅が1 psならばその波数幅は約 10 cm^{-1} 以上であるが、時間幅が100 fsの光パルスの波数幅は 100 cm^{-1} 以上になってしまう。ラマンスペクトルを詳細に読み解くには、数 cm^{-1} の波数分解能が要求されるため、フェムト秒パルスの波数幅を数 cm^{-1} 程度に狭帯域化する必要がある。われわれは狭帯域化の方法として、体積グレーティングノッチフィルターに着目した。本研究ではフェムト秒レーザーを光源に用いたピコ秒時間分解ラマン分光計を製作し、フェムト秒パルスを狭帯域化して得たピコ秒パルスの波数幅と時間幅および本装置の安定性を評価した。

【方法 (実験・理論)】

チタンサファイア発振器の再生増幅出力で励起した光パラメトリック増幅器(OPA)から得られるフェムト秒パルス(24 μJ , 約 100 fs)を体積グレーティングノッチフィルターで反射することで、595 nmを中心とした半値全幅 5.7 cm^{-1} のピコ秒パルスを0.34

μJ の出力で得た。これをプローブ光として用いた。ポンプ光としては、チタンサファイア再生増幅器の出力の第3高調波(268 nm, 3 μJ)を用いた。試料部は液膜ジェットで、測定試料には 3 mM の *trans*-stilbene/heptane 溶液を用いた。入射光に対して 90 度方向のラマン散乱光をシングル分光器(焦点距離 300 mm, 回折格子の刻線数 1800 g/mm)で分散させ、液体窒素冷却 CCD(1340 \times 400 pixel)で検出した。露光時間は 120 秒とした。過渡吸収測定では、光チョッパーでポンプ光の有無を切り替えながら、液膜を透過したプローブ光強度の変化をフォトダイオードとロックインアンプで測定した。

【結果・考察】

OPA から得られたフェムト秒パルスの波数幅はおよそ 300 cm^{-1} であったが、体積グレーティングノッチフィルターで反射することで半値全幅 5.7 cm^{-1} のピコ秒パルスを 1.4 % の変換効率で得られた。装置の安定性評価としてプローブ光の出力を 160 分間測定し、平均強度からのふらつきに対して二乗平均平方根(RMS)を求めたところ 2.8 % であった。得られたプローブ光とポンプ光を用いた *trans*-stilbene の過渡吸収測定を行い、吸収の立ち上がりの半値全幅が 4.6 ps であったことから、本装置の時間分解能はおよそ 4.6 ps であることがわかった。このようにノッチフィルターでフェムト秒パルスを反射することで、ラマン分光で要求される波数幅が数 cm^{-1} の光パルスを得られることがわかった。

本装置で得たプローブ光とポンプ光を用いて *trans*-stilbene の過渡ラマンスペクトルを測定した(Fig. 1)。ポンプ光による光励起から 9 ps 経過した時の *trans*-stilbene の過渡ラマンスペクトルを 940 cm^{-1} から 1670 cm^{-1} の波数範囲で Fig. 1 に示す。1200 cm^{-1} 付近の複数のバンドは明らかに区別可能であり、980 cm^{-1} , 1079 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} の比較的弱いバンドも明瞭に確認できる。次に 1570 cm^{-1} 付近のバンドについて -8 ps から 150 ps までのピコ秒時間分解ラマンスペクトルを示す(Fig.2)。このバンドは励起から時間が経過するにつれて高波数シフトしていることがわかる。これは S_1 *trans*-stilbene の振動冷却過程を示しており^[2,3]、冷却時間はヘプタン中で約 11 ps であることがわかった。

【参考文献】

- [1] K. Iwata, S. Yamaguchi, H. Hamaguchi, *Rev. Sci. Instrum.*, **64**, 2140 (1993).
- [2] K. Iwata, H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 632 (1997).
- [3] H. Hamaguchi, K. Iwata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 883 (2002).

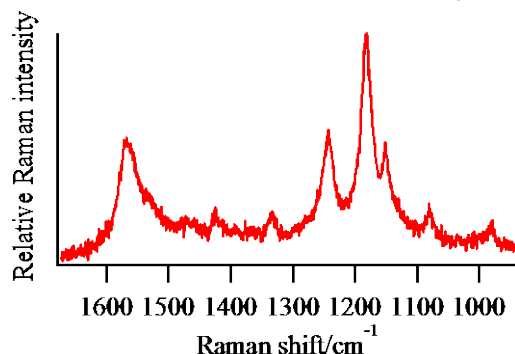


Fig. 1. The transient Raman spectrum of S_1 *trans*-stilbene at 9 ps after the photoexcitation in heptane.

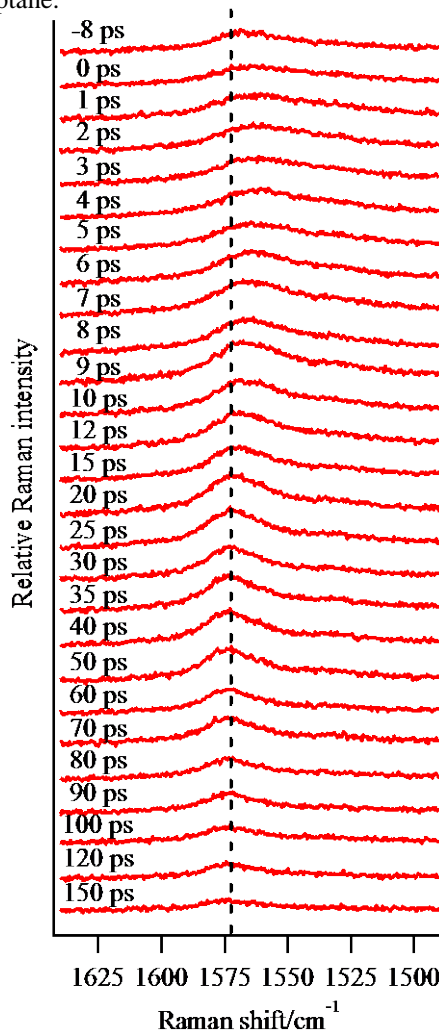


Fig. 2. Picosecond time-resolved Raman spectra of S_1 *trans*-stilbene in heptane.