1Pp051

## ピコ秒二重共鳴分光システムのための 中赤外波長可変ピコ秒レーザーの長波長高出力化

(分子研・東工大資源研) 上田正・酒井誠・山中孝弥・藤井正明

【序】気相中における分子やクラスターの赤外振動スペク トルを測定する代表的な分光法として、二重共鳴分光法が ある。近年、ナノ秒の時間領域においては、高出力な波長 可変赤外レーザーを用いた様々な IR-UV 二重共鳴分光法 によって赤外振動スペクトルが測定され、それをもとに気 相分子・クラスターの構造とその動的挙動の研究が広く行 われてきた。IR-UV 二重共鳴分光法として代表的な IR dip 分光法(図1)は、非常に希薄な超音速ジェット中におい ても高感度測定が可能であることから最も有効な分光法と して知られている。即ち、波長可変赤外レーザーの波長掃



図1 IR dip 分光法の原理

引によって、分子およびクラスターが振動励起されることによる基底状態の分子数の減少を、励起 状態 S<sub>1</sub>に共鳴させた紫外レーザーにより生じる蛍光をモニターし、蛍光 dip として観測する分光法 である。従って、この方法による研究対象は基底状態 S<sub>0</sub>であるが、原理的には励起状態 S<sub>1</sub>の赤外 スペクトルも測定可能である。しかし、寿命の短い励起状態 S」や反応活性クラスターにはほとんど 適用されていなかった。この最大の理由は、ナノ秒領域の短寿命種のダイナミックスを測定するに 適したピコ秒のレーザーシステムが皆無であったためである。我々は一昨年、Ti:Sapphire レーザー を基本とした紫外、赤外の2波長の光源をもつ高出力な中赤外波長可変ピコ秒レーザーシステムを 構築し、ピコ秒二重共鳴分光システムを開発した。その中赤外発生方法として、Ti:Sapphire 再生増 幅器出力と OPG のアイドラー光の倍波との差周波を発生させる方式を採用し、3 µm 帯で 100 µJ を 超える高出力化に成功した。その有用性は、気相分子クラスターにおいて、世界初の O-H, N-H, C-H 伸縮振動のピコ秒時間分解赤外スペクトル測定に成功した事に現れている【Ref】。 今回は更に、 2 重結合(C=O,C=C)及び3 重結合(C N,C C)の赤外スペクトルも測定できるように、中 赤外波長可変ピコ秒レーザーの長波長化を試みた。目的とする振動領域は4~6 µm 帯であり、従来 型に近い Ti:Sapphire レーザーベースのシステム及び、全く新しいピコ秒 YAG レーザーを基本とし たシステムを構築して開発研究を行った。最終的に、中赤外発生法として、Nd: YAG レーザーの 基本波と3倍波ポンプによる OPG アイドラー光との差周波発生の採用により、中赤外波長可変ピ コ秒レーザーの長波長かつ高出力発振に成功したので報告する。



図 2 ピコ秒 YAG レーザーを基本とするシステム

【装置の概要】図2にピコ秒YAGレーザーを基本とするシステムの概要を示す。過飽和吸収効果を用いたピコ秒Nd:YAGレーザーの出力を2段増幅し、基本波(<3.5 mJ/pulse at 1064 nm)と3 倍波(<36 mJ/pulse at 355 nm)を得る。その3倍波出力を2分割し、2台の光パラメトリック発振器OPG1、OPG2をそれぞれポンプする。ここで、OPG1、OPG2はそれぞれ、赤外-紫外二重共鳴分光システムの赤外光発生用、紫外光発生用の光パラメトリック発振器である。OPG1のアイドラー光とNd:YAGレーザーの基本波との差周波発生(非線形結晶 AgGaS2)による新方式により、高出力なピコ秒中赤外レーザーを得る。波長スキャンは、アルミ製 DFG ステージ上の回転ステージに取り付けられた DFG 結晶とコンペンセータを、ステッピングモーターにより回転させて行っている。波長制御用ソフトウエアには LabVIEW を用いており、波長のスキャンスピードや領域が任意に設定可能である。また、OPG2のシグナル光から倍波を発生させ、ピコ秒波長可変紫外レーザーを得る。尚、繰り返しは10 Hz、パルス幅 25 ps 程度である。

【結果と考察】図3に本システムによって得られた赤外光の波数及び波長とエネルギーの相関図 を示す。測定は、(a)3重結合領域(4.4 µm 帯: 2000~2300 cm<sup>-1</sup>)、(b)2重結合領域(5.6 µm 帯: 1500 ~ 1800 cm<sup>-1</sup>)を別々に行った。また、(a)、(b)はそれぞれ2150 cm<sup>-1</sup>(4.6 µm)、1800 cm<sup>-1</sup>(5.5 µm)に おいて最適化している。スキャンスピードは、(a):0.2 nm/sec、(b):0.3 nm/sec である。破線で示し たものはTi:Sapphire レーザーベースの赤外出力エネルギーである。このシステムでは、波長4 µm 付近から DFG 結晶である KTA (KTiOAsO4)の透過率低下に伴い、出力エネルギーの減少がみられ る。そこで、同システムにおいて DFG 結晶を中赤外領域で良好な透過率をもつ AgGaS2 に取り替え て出力エネルギーの測定を行ったが、出力はわずか数µJ、しかも結晶表面にダメージを生じた。こ れは、DFG のポンプ光とした再生増幅器出力 800 nm が原因であると結論した。つまり、AgGaS2 の透過帯域は、0.47~13 µm であり 800 nm においては透明であるが、800 nm の強いポンプ光によ る二光子吸収が発生したためである。そこで今回は、二光子吸収を回避するため940 nm (=470 nm ×2)より十分長波長である Nd: YAG レーザーの基本波を DFG のポンプ光として適用した。図3 に示すように、ピコ秒 YAG レーザーを基本とした新しい赤外発生方式によって、Ti:Sapphire レー ザーベースのシステムよりも長波長発振に成功すると同時に、5 µm 帯で 80 µJ を超える高出力化に 成功した。また、従来の方式である Ti:Sapphire レーザーベースの OPG シグナル光とアイドラー光

との差周波発生方式と は、桁違いの高出力化 を実現していることも 分かる。

今後は、中赤外域の 長波長化と同時に高出 力化を実現した本シス テムをピコ秒二重共鳴 分光システムに導入し、 気相中での分子やクラ スターの二重結合およ び三重結合のピコ秒時 間分解赤外スペクトル の測定を行う予定であ る。



図3 中赤外パワースペクトル

【Ref】[1] 上田, 酒井, 山中, 藤井, 分子構造総合討論会要旨集, p556, 2001 [2] S. Ishiuchi, M. Sakai, K. Daigoku, T. Ueda, T. Yamanaka, K. Hashimoto, and M. Fujii, *Chem. Phys. Lett.*, **347**, 87 (2001) [3] M. Sakai, T. Ueda, T. Yamanaka, and M. Fujii, *J. Chem. Soc.*, **76**, 509 (2003)