分光便利帳

フェムト秒パルスを用いた時間分解 コヒーレント反ストークス ラマン散乱*

最近のフェムト秒レーザー技術の発展によって 100 fs 以下のコヒーレントな光パルスが比較的容易に得られるようになってきた。これは分子振動の周期に匹敵するタイムスケールであり (100 fs は 333 cm^{-1} の 1 周期に相当), 振動分光学にとっては究極的な時間領域に突入したといえる。このような非常に短い時間で起こる現象を追跡するには, 電子回路は追いつけないのでなんらかの光学的な非線形現象によって時間分解能を得る必要がある。

今回紹介するのは, 時間分解コヒーレント反ストークスラマン散乱 (CARS) 法によってフェムト秒領域の振動緩和現象を実時間で観測する方法である^{1), 2)}。通常の CARS では励起光とそれよりラマン振動数だけ低エネルギーのストークス光を入射して出てくるアンチストークス光を検出するが, 時間分解 CARS では励起光をポンプ光とプローブ光の二つに分け, それらの間に可変な光学的遅延を設定してストークス光と共に試料に入射する。そしてアンチストークス光の強度を遅延時間に対してプロットすることにより, 目的とするラマン振動準位の緩和に関する情報を実時間情報として得るものである。

我々が現在用いている装置は図 1 に示す様なもの²⁾で, 励起光源から検出系に至るまですべて自作品である。装置の基本原理は Leonhardt ら¹⁾のものと同様であるが, 我々の系では偏光を自由に選べる点等で異なっている。励起光源である CW モードロック YAG レーザーの基本波は, 二台の色素レーザーを励起するために二個の KTP 結晶を通し, 倍波を二本得ている。第一の色素レーザーはゲイン色素 (Rh 6 G), 可飽和吸収体 (DODCI+DQOCI) 及び分散補償プリズムを含んだ混合モード同期型のもの³⁾で, 波長約 585 nm, パルス幅 75~100 fs のパルス列 (繰り返し 81 MHz) が得られる。混合モード同期色素レーザーはキャビティー長のわずかな変動 (サブピコ秒程度) に対してもパルス幅が影響を受けるので, フィードバックによってキャビティー長を

図 1 装置のブロック図。ML: モードロッカー, PL: ポラライザー, A: アパーチャ, LP: レーザーポット, DM: ダイクロイックミラー, DL: 色素レーザー, SA: 可飽和吸収体, CLFB: キャビティー長フィードバックシステム, W: チューニングウェッジ, E: エタロン, FD: 固定光学遅延, VD: 可変光学遅延, BS: ビームスプリッター, P: 半波長板, F: フィルター, S: サンプル, MC: 分光器, PMT: 冷却光電子増倍管。

安定化させている。第二の色素レーザーはゲイン色素に DCM を用いた通常の同期励起型のものである。波長は 600~700 nm で可変で, パルス幅はエタロンの挿入により 5~6 ps に広げて二台の色素レーザーの間のジッターの影響を受けにくくしている。

第一の色素レーザーから得られるフェムト秒パルスは, ビームスプリッターにより強度比 1:1 でポンプ光とプローブ光に分け, 固定 (ポンプ光) 及び可変 (プローブ光) の光学遅延を通った後に第二の色素レーザーから得られるストークス光と共に試料に集光される。位相整合条件は folded BOXCARS を採用している。可変の光学遅延には市販のパルスステージを用いている。1 μ /ステップのステージを用いれば 6.7 fs の分解能が得られるので, 数十フェムト秒以上のパルスを用いた実験には充分である。ポンプ光とプローブ光には必要に応じて半波長板を用いて偏光方向を回転させる。試料からのアンチストークス光はアパーチャ, フィルター, 分光器によって他の光から区別し, 冷却光電子増倍管によって検出される。CW 励起のパルスレーザーはピークパワーが小さく, 出力するアンチストークス光の強度も弱いので, 迷光除去には充分留意しなければ信号をうまく検出できない。

図 2 に測定例として液体ベンゼンの 992 cm^{-1} モード (呼吸振動) 及び 1800 cm^{-1} における非共鳴バックグラウンド (ポンプ光とストークス光の振動数差をラマン遷移の無い 1800 cm^{-1} に設定したもの) アンチストーク

* Time-Resolved Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Using Femtosecond Light Pulses.

図2 ベンゼンの 992 cm^{-1} ラマンバンド (a)-(c) 及び非共鳴バックグラウンド (d)-(f) におけるアンチストークス強度。[] 内の意味については本文参照のこと。

強度の遅延時間依存性を示す。図中 [] 内の第1項はポンプ光とストークス光の、また第2項はポンプ光とプローブ光の、それぞれ偏光方向のなす角を表す。例えば [//, ⊥] はポンプ光とストークス光の偏光方向が平行で、ポンプ光とプローブ光の偏光方向が直交している条件を表している。

非共鳴バックグラウンドは系の応答関数を与える。図2の (d), (e), (f) は S/N 比の差はあるが誤差の範囲で一致しており、半値幅は約 120 fs と見積られる。従ってデコンボリューションの手法を用いればこの装置で 100 fs 以下の寿命も充分扱えるものと思われる。余談であるがこの応答関数はストークス光のパルス幅が充分広い場合にはポンプ光とプローブ光のたたみ込みで表され、従ってフェムト秒レーザーパルスの自己相関波形を与えている。

992 cm^{-1} のラマンバンドでは、偏光条件によって全く異なる時間依存性を示していることがわかる。(a), (b)

では約 2.4 ps の寿命 ($T_2/2$ を与える) をもつ振動構造をともなった減衰が主要な寄与を占めている。この振動構造はノーマルなベンゼン分子の 992 cm^{-1} のラマン遷移と、 ^{13}C を1原子含んだベンゼン分子 (存在比 7%) の 982 cm^{-1} のラマン遷移によるビートに起因している。(a) ではこれに加えて非常に速い減衰が主ピークの近くに見られる。(c) ではこの速い減衰がより明確に見られ、寿命は 0.39 ps と見積られる。このような偏光条件による減衰の違いについては現在検討中であるが、液体中における分子の回転運動に関係していると考えられる^{4), 5)}。

以上のように時間分解 CARS 法により振動準位のダイナミクスに関する情報が実時間で得られることがわかる。実時間情報とスペクトル情報とは原理的には同等の情報を与えるはずであるが、現実には実時間で観測されることがスペクトル上では明確に現れないことも多い (無論逆の場合も考えられる)。上述の速い減衰もそうした例の一つであるし、また筆者らは β -カロチンのベンゼン溶液において全く予想しなかったシグナルの立ち上がりを観測している²⁾。従って実時間情報とスペクトルとを相補的に用いることが、分子の超高速ダイナミクスを探る上で重要なことであると考えられる。

なおこの装置の製作は、分子科学研究所・吉原教授の研究室で、一部奨励研究 (A) の補助を得て行った。

- 1) R. Leonhardt, W. Holzapfel, W. Zinth and W. Kaiser: Chem. Phys. Lett. **133**, 373 (1987); W. Zinth, R. Leonhardt, W. Holzapfel and K. Kaiser: IEEE J. Quantum Elec. **24**, 455 (1988).
- 2) H. Okamoto and K. Yoshihara: J. Opt. Soc. Am. B. submitted.
- 3) M. D. Dawson, T. F. Boggess, D. W. Garvey and A. L. Smirl: Opt. Commun. **69**, 79 (1986).
- 4) B. Dick: Chem. Phys. **113**, 131 (1987).
- 5) N. Kohles and A. Laubereau: Chem. Phys. Lett. **138**, 365 (1987).

(分子科学研究所・岡本裕巳*)

* Hiromi OKAMOTO, Institute for Molecular Science.