コンファレンスレポート

OSA (米国光学会) を通してみた中赤外領域 (5~20 μm)
波長可変レーザーの開発現況

佐藤 博保*

(1995年10月30日 受理)

Present Status of Tunable Lasers in the Mid-IR Region (5~20 μm)
as Viewed through the OSA Meeting

Hiroyasu SATO*

(Received October 30, 1995)

1. はじめに

中赤外領域 (5~20 μm) は、波数でいえば 2000~500 cm^{-1} にあたり、化学者にとって非常に重要な領域である。それは、分子の振動バンドのうち主要なものがほとんどこの領域にみられるからで、このスペクトル領域は、個々の分子を識別するための「指紋領域」とよばれるものを含む。ところで、赤外領域の分光研究に従来用いられてきたレーザーのうち、カラーセンターレーザーは液体窒素温度を必要とする上、発振波長が1.4~3.6 μm (一部は0.8 μm から) に限られている。ダイオードレーザー光は3~30 μm の範囲にわたって得られるものの、ひとつひとつのダイオードの発振範囲は約100 cm^{-1} に限られ、広い範囲をカバーするには多数のダイオードを用意して交換しなければならないし、どのダイオードでもカバーできない「隙間」も沢山ある。それにここでも液体窒素温度が必要

である。CO₂レーザーは9~11 μm , また、COレーザーは5~6 μm と波長領域が限られており、かつ、離散的な発振線しか得られないので、測定できる対象が限られてしまう。この領域の広い範囲をカバーする波長可変レーザーは、いま化学者たちがのどから手が出るほど欲しいものである。

この領域の波長可変レーザーが最近急速な発展をみせつつある。筆者は必要があってこの方面の調査を行い、1995年9月にはアメリカ、オレゴン州ポートランドでの米国光学会 (OSA) ミーティングの光パラメトリック発振 (OPO) のセッションにも出席してその現状をみてきた。この小稿ではそれらを中心に、筆者の知りえた最近の情報について記し、読者の参考に使いたいと思う。しかし筆者は化学屋であってレーザーについては一ユーザーにすぎず、誤りや不正確な部分があり得ることをおそれており、それについては御叱正をお願いしたい。ま

* 三重大学工学部分子素材工学科レーザー光化学研究グループ (〒514 津市上浜町1515)
分子科学研究所 (〒444 岡崎市明大寺町)

* Laser Photochemistry Research Group, Department of Chemistry for Materials, Faculty of Engineering, Mie University (1515 Kamihamacho, Tsu 514) and Institute for Molecular Science (Myodaiji, Okazaki 444)

た、「チャンピオンデータとして発振が達成された」ということよりも、「化学屋として安心して使えるだろうか」という立場を主にしているということもお断りしておく。

まず、化学の研究に必要な中赤外レーザーの性能はどのようなものかについて述べてみる。化学にも多種多様な実験があるので、この問いにただひと通りの答えを出すことはもちろん不可能である。しかし大体的見当で例示すれば、次のようなことにでもなるであろうか。波長領域はもちろん広いほど良いが、冒頭にものべたように5~10 μm は絶対必要である。波長分解能については、通常の測定で $1\sim 0.1\text{cm}^{-1}$ (30~3GHz)、高分解能測定では気相のDopplerシフトを考慮して $3\times 10^{-3}\text{cm}^{-1}$ (0.1GHz)といったところであろう。レーザーパワーについては、定常状態の線形現象(たとえば吸収スペクトル)の測定するとき、CWレーザーでは1 μW がぎりぎりの線かと思われる。パルスレーザー光では、時間分解測定ができる。ナノ秒、ピコ秒、フェムト秒領域それぞれで研究できる対象が異なる。必要なパワーは時間領域によって異なるが、ナノ秒領域では10ns, 10Hzとして100 $\mu\text{J pulse}^{-1}$ はほしい。ピコ秒領域では10ps, 10Hzとして1~10 $\mu\text{J pulse}^{-1}$ くらいの値になるだろう。ピコ秒領域の良いところは、キャビティを組まなくてすむこと、分子の通常の吸収スペクトル測定には分光器なしでもなんとか使えること、検知法として赤外光を可視光と混合して(up-conversionして)、光電子増倍管やCCDカメラを使用できることである。フェムト秒ではレーザー光のバンド幅が広がってしまう(100cm^{-1} 以上)ので、これを波長連続光の一部のように考えて、分光器を使って分散させて吸収スペクトル測定を行う必要が生じる。400fs, 1kHz, 10nJで吸収スペクトルを測定した例があるが、もっとパワーがほしいところである。非線形化学現象の研究では当然もっと大きなレーザーパワーが必要になる。

2. 光パラメトリック発振(OPO)

この領域で波長可変レーザーを発振させるには、結局、光パラメトリック発振(OPO)あるいは差周波発生(DFG)によるほかはない。まずOPOについて述べる。OPO全般については本誌(1993年)に松岡氏と平野氏による紹介論文¹⁾が載っているので参照されたい。OPOでは、ポンプ光となるパルスレーザー光(波数 ν_0)を非線形結晶に入射し、その一部を $\nu_0 = \nu_s + \nu_i$ の関係を満たす二種類の光に変換する。高波数側の光(ν_s)をシグナル光、低波数側の光(ν_i)をアイドラー光という。赤外光にはNd:YAGレーザー光などをもとにしたアイドラー光が用いられる。4.5 μm より短波長の領域のOPOには応用例もかなりあってコマーシャルな製品も数社から出ているが、中赤外領域(5~20 μm)のものは現在でもまだ開発中というところが実情であろう。この領域では、LiNbO₃, KTP, KTA, BBOなどの非線形結晶は吸収があるため使用できず、AgGaS₂, AgGaSe₂, ZnGeP₂が用いられる。他にLiIO₃は5.5 μm までの領域なら使えるが、これらの中で研究報告例があるのはほとんどAgGaS₂に限られる。レーザー発振の報告としては、1986年にEckardtら²⁾がNd:YAG(1.34 μm)またはHo:YLF(2.05 μm)レーザーをポンプソースとしてAgGaSe₂結晶を使い、後者の場合に10~30ns, 1~50Hzで2.65~9.02 μm の発振(>3mJ)を得ている。Lohnerら³⁾は、モードロックチタンサファイアレーザーからLBOを用いたOPOで得たシグナル光とアイドラー光をLiIO₃あるいはAgGaS₂結晶に通して差周波を取り、2.5~5.5 μm 光(200fs, 82MHz, 平均出力500 μW)を得た。バンド幅は110 cm^{-1} であった。Kafkaら⁴⁾も同様な方法(180fs, 80MHz)でAgGaS₂結晶を使った差周波で2.6~5.3 μm 光(3.5 μm で平均400 μW)を得た。この場合波長範囲はミラーで制限されており、12 μm あたりまでのびるはずと報告している。ピコ秒レーザーによる光パラ

メトリック発生/増幅(OPG/OPA)を用いた研究は東工大の広瀬氏と堂免氏^{5,6)}によって報告されている。彼らはピコ秒モードロックNd:YAGレーザー(35ps)の二倍波を励起源としてBBOによるOPG/OPAによって近赤外光を出し、これとNd:YAGレーザーの基本波との差周波をAgGaS₂でとって、1400~3000cm⁻¹光を得ている。その赤外光パルスは、2000cm⁻¹で出力0.1mJ, 時間幅35ps, バンド幅3.4cm⁻¹であるという。OPG/OPAでは光が非線形結晶を2回通る。まずOPG用の結晶で ν_0 と ν_i を得たあと、OPA用の結晶に ν_0 とともに ν_s を入れて ν_s を増幅すると、 ν_i も増幅されて出力されるのでこれを使用する。彼らはこれで溶液中のMo(CO)₆の振動励起寿命を測定している⁶⁾。

OPOによる中赤外波長可変レーザーのコマーシャルな製品としては、現在、米国の一社とフランスの一社が名乗りを挙げている。いずれもナノ秒Nd:YAGレーザー(1.064 μ m)をもとにした初段のOPOでアイドラー光として2.5 μ mあたりの光を出し、さらにこれをもとにして、AgGaS₂またはZnGeP₂の結晶を用いた二段目のOPOでアイドラー光として5~10 μ m(または4~12 μ m)の中赤外光を出そうとするもののようであるが、いずれもまだ開発中というのが実態のようである。

上記ポートランドでの米国光学会(OSA)ミーティングでは、Light Solution社のMarshall氏が“mid-IR”OPOについてレビュー講演を行った。ただし、この講演での“mid-IR”とは3~5 μ mのことであった。スラブレザー技術の発展によってCWダイオード励起固体レーザーの大出力のものが得られるようになり、これらでpumpしてPPLN(periodically poled LiNbO₃, 後述), KTPまたはKTAのOPOで得られる1.4~3.8 μ mの波長可変光のうちから2 μ m光を取り出し、さらにKTAまたはZnGeP₂で二段目のOPOを行って上記領域の“中赤外”光(1W以上)が発振できる。3~5 μ mのものについてはLockheed社のPollok氏らも研究してお

り、ZnGeP₂をpumpするにはKTP(KTA)によるOPOからの2 μ m光が有効であるという。このレビュー講演の結論は、「3~5 μ mのOPOはすぐにwell-developedになるであろうが、つぎの「とりで」(next bastion)は8 μ mである。」というものであった。

中赤外光を出すためには、Nd:YAGレーザーに基づく二段のOPOよりも、Ho:YLFやEr:YAGレーザーでpumpして一段のOPOにすればどうかとも考えられる。実際、レーザー発振という意味では上記Eckardtら²⁾の結果がある。上記OSAミーティングでMarshall氏にこの質問をしてみた。Ho:YLFレーザー(2.05 μ m, 6W)をもとにした一段のOPOでこの領域の光を出す研究は、Lockheed社傘下Sanders社のIan Lee氏らにより進行中であるという。3~5 μ mの光を出すのに二段のOPOと一段のものどちらが有利であるかを聞いたところ、まず“It is a good question.”といわれた。現状ではHo:YLFレーザーの高繰り返しを得るのに冷却(200 K)を要するなどの問題点がある。したがって、一段のOPOが二段のものより原理的に効率が良いはずとはいっても、現時点では2 μ m光を仲介とする二段のOPOの方が現実的であろうというのが氏の見解であった。しかし上記Sanders社のIan Lee氏ら⁷⁾は、常温で働くHo:YLFレーザーを開発中であるという。Ho:YLFのかわりにEr:YAGを用いることも考えられるが、Er:YAGには複屈折性、効率の悪さの様な問題点が多いとのことであり、これはもうひとつ先の課題になるようである。しかしアメリカではこの方面の需要が多く(軍事用などか?), 開発の進み方が速いので、一年さきにはかなり情勢が変わるかもしれない。

3. 差周波発生(DFG)

つぎに周波発生(DFG)法について述べる。この方法では二種類の光 ν_1 と ν_2 を非線形結晶に入射して、差周波光($\nu_1 - \nu_2$)を出力させる。レーザー発振そのものについては、OPOにもとづく上記LohlerらやKafkaらの報告のほか、

CWモードロックNd:YAGレーザーと白色光連続帯 (WLC) に LiIO_3 結晶を用いる Jedju と Rothberg の例 (2.3~5.5 μm)⁸⁾, 一台のチタンサファイアレーザーからの2波長の光を利用した Barros と Becker の報告⁹⁾ などがある。

差周波法ではこれを使った分光研究例もいくつかある。まずフェムト秒の例としては、米国の Hamm ら^{10,11)} が、フェムト秒のチタンサファイアレーザー + 再生増幅器 (Regen) からの 815nm 光 (120fs) と進行波色素レーザー (TWDL)^{12,13)} の光について AgGaS_2 結晶の中で差周波をとり、5~11 μm , 300~400fs, 10nJ の中赤外光を得て、試料の吸収スペクトルの測定に使っている。この場合、中赤外光のバンド幅は 65cm^{-1} で、試料を通った後でスペクトログラフで分光し、スペクトル分解能 3~10 cm^{-1} , 吸光度 (OD) の確度は 0.1m OD であるという。最近彼らは、この方法を紫色細菌 *Rhodobacter sphaeroides* (R26) の反応中心の時間分解赤外スペクトル (1000~1800 cm^{-1}) 測定に適用している¹⁴⁾。上記OPAミーティングでの発表によると、Hachee 氏 (トロント大)^{14a)} はチタンサファイアレーザー (80 fs) から KTP の synchronously pumped (SP) OSO で得た 1550nm と 1650nm の光とから AgGaSe_2 結晶の中で差周波をとり、8~18 μm , <20 μW の光を得た。16 μm でのバンド幅は $\Delta\lambda = 2.0 \mu\text{m}$, 時間幅 600fs であった。この方法の限界はシグナル光、アイドラー光と差周波光の三種の光の walk-off および、差周波のパルスの時間幅の広がりにあるという。

つぎにサブピコ秒の例として、 LiIO_3 結晶を差周波法発生に用いているので 1800~4000 cm^{-1} に限られるが、Dougherty と Heilweil¹⁵⁾ はサブピコ秒Nd:YAGレーザー (acousto-optic にモードロックしたCWレーザー) からの光を KTP で2倍波にした 532nm 光 (5ps, 82MHz) で2台の色素レーザー (DCM, 658nm とローダミン 6G, 578nm) を発振させ、始めのサブピコ秒Nd:YAGレーザー光をフラッシュランプ (20Hz) 励起のNd:YAG再生増幅器 (Regen) 2段で増幅した後に KD^*P で二倍波にした 532nm

光 (25mJ) で2個の三段色素アンプを pump し、上記の DCM とローダミン 6G の色素レーザー光をそれぞれこの三段色素アンプで増幅した後に LiIO_3 で差周波をとり、バンド幅 100cm^{-1} の赤外光を得ている。吸収測定には試料透過後の赤外光パルスを DCM 光の残りとともに LiIO_3 結晶中で和周波をとって up-conversion し、可視光にしてダブルモノクロメーターで分光し、分解能 4cm^{-1} として CCD 検知器で検出している。彼らはこの装置を用いて $\text{Cr}(\text{CO})_6$ のピコ秒過渡吸収スペクトルを得ている¹⁵⁾。また $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-ペンタメチルシクロペンタジエニル}$) のモード固有赤外励起によるピコ秒過渡吸収スペクトルを得ている¹⁶⁾。中赤外 OPO/DFG のコマーシャルな製品としては、最近、ピコ秒Nd:YAGレーザーをもとにした Eksma 社のものが出ている。

CW 光による研究として、米国 Rice 大の Tittel, Curl ら^{17,18)} は、アルゴンイオンレーザー (20W) でポンプした2台の安定化単一周波数 CW 色素/チタンサファイア・リング色素レーザー (DCM とローダミン 6G) を発振させ、 AgGaS_2 結晶で差周波をとり、7~9 μm でバンド幅の狭い (0.5MHz 以下) 1 μW の出力を得て、アンモニアなどの気体分子の精密分光を行っている。検出には HgCdTe 検知器を使用している。 AgGaSe_2 結晶を用いると、4~18 μm の赤外光を発生させることができる¹⁹⁾。最近、野外でも使用できる小型の差周波スペクトロメーターの必要性から、2台のダイオードレーザーを用いる差周波赤外レーザーも開発されてきた。Simon ら²⁰⁾ は、東芝 TOLD 9140 (s) ダイオードレーザー (690nm, 10.1mW) とシャープ LT010 MD ダイオードレーザー (808nm, 1.93mW) を使って、 2115cm^{-1} で 3.3nW の赤外光を得ることに成功している。Petrov ら²¹⁾ は、800nm のダイオードレーザーと、ダイオードでポンプした Nd:YAG レーザー (1064nm) の差周波を AgGaSe_2 結晶を用いてとり、3.2 μm 付近の波長可変赤外光を出して、空気中のメタンの検出に用いている。

ここで中赤外には使えないけれども, periodically poled LiNbO₃ (PPLN) についてふれておく。始めにしるした9月のOSAミーティングにおいて, Myers氏^{22,23)} (Stanford 大) がこれについて講演した。一方向に分極して生成された単結晶の表面にマイクロリソグラフィーの方法で電極をつけてこれに高電圧 (例として 21kV/mm) をかけ, 数十 μm ごとに交互に逆向きに分極した結晶をつくる。これの利点は, 非線形係数が大きくなる, 位相整合の条件がcriticalでなくなる, 許容角が大きくなる, Walk-off がないことである。分極が交替する周期を変えた結晶を何枚も重ねて (26~32 μm , 0.5 μm ごと) 多重格子をつくりだし, これを光路に垂直な方向にマイクロメーターで押して平行移動させ, 光が通る部分の結晶の分極の周期を次々と変えていくことによって出てくるOPO光を tune することができる (1cmの移動で1.36~4.84 μm の範囲)。なお, この種の結晶は共同研究者の Bosenberg 氏 (Lightwave Electronics Co.) から購入できるという。上記Rice大のCurl氏²⁴⁾は, 1995年8月にカナダのヴィクトリアで開かれ筆者も出席した遊離基国際シンポジウムにおいて, この種のPPLN結晶を用いた

気相化学反応研究の結果を報告していた。

4. まとめ

中赤外領域波長可変レーザーの現状をTable Iにまとめておいたが, 化学屋としてみた場合, 中赤外領域のOPOにはまだ未解決の問題が多く, 現状ではDFGの方が使いやすいようである。しかし中赤外DFGの使用例は, いまのところ吸収スペクトル (時間分解を含む) の測定に限られている。ダイナミックな現象の研究に使うにはDFGではレーザー光のパワーが不足かもしれない。OPOの光にはパワーの点などから大きな魅力がある。波長分解能の点からはナノ秒が良いのだが, Eckardtらの1986年の仕事²⁾があるのにナノ秒領域の研究が進んでいないのは, AgGaS₂のdamage threshold が低いせいだろうか。中赤外のOPOは今のところまだ使いにくいけれども, 世界的, とくにアメリカでの進歩はたいへん速いので, つねに注目していなければならない。OPOも数年の内にはかなり使いやすくなる可能性もある。それにしても最大のbottleneckは, やはりdamage thresholdの高い非線形結晶の開発にあるという感じを禁じ得ない。

Table I Typical performance of OPO and OPO/DFG devices

Method	Pulse width/rep-rate	Crystal	Wavelength range	Band width	Power	Lit.
OPO	10-30 ns/1-50 Hz	AgGaSe ₂	2.65-9.02 μm		>3 mJ	2)
OPO/DFG	200 fs/82 MHz	LBO/LiIO ₃	2.5-5.5 μm	110 cm ⁻¹	500 μW	3)
OPO/DFG	180 fs/80 MHz	AgGaS ₂	2.6-5.3 μm		400 μW	4)
OPG/OPA/DFG	35 ps/10 Hz	BBO/AgGaS ₂	3.3-7.1 μm	3.4 cm ⁻¹	0.1 mJ	5, 6)
DFG	350 fs/10 Hz	LiIO ₃	2.3-5.5 μm	500 cm ⁻¹		8)
DFG	50-70 fs/85 MHz	AgGaS ₂	9 μm	14-15 nm	0.03 pJ	9)
DFG	400 fs/1 kHz	AgGaS ₂	4.5-11.5 μm	60 cm ⁻¹	>10 nJ	10)
			5-11 μm	65 cm ⁻¹	10 nJ	11)
DFG	<600 fs/85 MHz	AgGaS ₂	8-18 μm		<20 μW	14a)
DFG	1.5 ps/20 Hz	LiIO ₃	~4.8 μm	100 cm ⁻¹	5 μJ	15,16)
DFG	CW	AgGaS ₂	7-9 μm	<0.5 MHz (1.5 $\times 10^{-5}$ cm ⁻¹)	1 μW	17,18)

参 考 文 献

- 1) 松岡正浩, 平野琢也: レーザー研究 21 (1993)76.
- 2) R. C. Eckardt, Y. X. Fan, R. L. Byer, C. L. Marquardt, M. E. Storm and L. Esterowitz: Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 608.
- 3) A. Lohner, P. Kruck and W.W.Ruhle: Appl. Phys. B59 (1994) 211.
- 4) J. D. Kafka, M. L. Watts, J. W. Pieterse and R. L. Herbst: Appl. Phys. B60 (1995) 449.
- 5) C. Hirose: in *Advances in Multi-Photon Processes and Spectroscopy*, eds. S. H. Lin and Y. Fujimura (Vol.9, World Scientific, 1995) pp.143-197.
- 6) 和田昭英, 横田敏也, A. Bandara, 柳沼道雄, 久保田純, 野村淳子, 狩野覚, 堂免一成, 広瀬千秋: 分子構造総合討論会, 1995年9月, 仙台.
- 7) Ian Lee: private communication.
- 8) T. M. Jedju and L. Rothberg: Appl. Opt. 27 (1988) 615.
- 9) M. R. X. de Barros and P. C. Becker: Opt. Lett. 18 (1993) 631.
- 10) P. Hamm, C. Lauterwasser and W. Zinth: Opt. Lett. 18 (1993) 1943.
- 11) P. Hamm, S. Wiemann, M. Zurek and W. Zinth: Opt. Lett. 19 (1994) 1642.
- 12) T. Elsaesser and M. C. Nuss: Opt. Lett. 16 (1991) 411.
- 13) J. Hebling and J. Kuhl: Opt. Lett. 14 (1989) 278.
- 14) P. Hamm, M. Zurek, W. Mantele, M. Meyer, H. Scheer and W. Zinth: Proc. Natl. Acad. Sci. 92 (1995) 1826.
- 14a) A. Hachee, private communication.
- 15) T. P. Dougherty and E. J. Heilweil: Opt. Lett. 19 (1994) 129.
- 16) W. T. Grubbs, T. P. Dougherty and E. J. Heilweil: Chem. Phys. Lett. 227 (1994) 480.
- 17) P. Canarelli, Z. Benko, R. Curl and F. K. Tittel: J. Opt. Soc. Am. B9 (1992) 197.
- 18) A. H. Hielscher, C. E. Miller, D. C. Bayard, U. Simon, K. P. Smolka, R. F. Curl and F. K. Tittel: J. Opt. Soc. Am. B9 (1992) 1962.
- 19) U. Simon, Z. Benko, M. W. Sigrist, R. F. Curl and F. K. Tittel: Appl. Opt. 32 (1993) 6650.
- 20) U. Simon, C. E. Miller, C. C. Bradley, R. G. Hulet, R. F. Curl and F. K. Tittel: Opt. Lett. 18 (1993) 1062.
- 21) K. P. Petrov, S. Waltman, U. Simon, R. F. Curl, F. K. Tittel, E. J. Dlugokencky and L. Hollberg: Appl. Phys. B61 (1995) in press.
- 22) L. E. Myers, R. C. Eckardt, M. M. Fajer, R. L. Byer, W. R. Bosenberg and J. W. Pierce: J. Opt. Soc. Am., Feature Issue on Optical Parametric Devices (1995) submitted.
- 23) L. E. Myers: private communication.
- 24) R. F. Curl: private communication.