

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月27日現在

機関番号：14501

研究種目：萌芽的挑戦

研究期間：2011～2012

課題番号：23655016

研究課題名（和文） 電気光学効果によるサブピコ秒過渡赤外分光の開発

研究課題名（英文） Development of Transient Infrared Spectroscopy in the Sub-picosecond time resolution by Electro-Optic Effect.

研究代表者 富永圭介 (TOMINAGA KEISUKE)

神戸大学・自然科学系先端融合研究環分子フォトサイエンス研究センター・教授

研究者番号：30202203

研究成果の概要（和文）：ZnTe結晶を用いた電気光学効果やテラヘルツ波のエアープラズマ発生法、およびエアール・バイアス・コヒーレント検出法、デコンボリューションを用いた解析法を用いて 300 cm⁻¹までの遠赤外領域の短パルスの発生と測定に成功した。

研究成果の概要（英文）：We have generated and detected a short-pulse in the far-infrared (terahertz) region below 300 cm⁻¹ by electro-optic sampling method and air-plasma generation and air-biased-coherent-detection method. We employed deconvolution procedure for the data analysis to take the pulse width into consideration.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000 円	930,000 円	4,030,000 円

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電気光学効果、エアープラズマ発生法、エアール・バイアス・コヒーレント検出、時間分解赤外分光

1. 研究開始当初の背景

近年、サブピコ秒のパルス幅を持つ中赤外領域のパルスを用いた非線形分光実験が盛んに行われている。赤外ポンププローブ分光や、3-パルスフォトンエコー、また二次元NMRの原理を振動状態に適用した二次元振動分光などがその例であり、これらは全て三次の非線形感受率に基づく分光法である。以上の実験を、我々はここ10年ほど行っている。これらの測定実験では、波数領域で測定する手法が主に使われる。赤外分光器でプローブ光や信号光を分散し、1次元の赤外アレイ検出器で短時間に積算する手法が一般的に行われている。この1次元アレイを用いた測定手法は通常使われている手法ではあるが、

(1) 一般的に、この赤外アレイ検出器は、きわめて高価である。

(2) 検出器の冷却用として液体窒素を必要

とする。

(3) 決められた波長領域に検出感度が限られている。

などの点が課題であり、今後の改善点と呼べる。特に、今までの過渡赤外分光では、1000 cm⁻¹よりも高波数領域が研究対象となってきた。これよりも低い波数領域については、まだ、適当な1次元赤外アレイ検出器が、それほど活用されているとはいえない。低波数領域の赤外検出器は感度が低く、価格も高い。それは研究の需要がそれほどないということもあるが、例えば、液体の水が1000 cm⁻¹以下に衝振運動（ライブレーション）に相当する分子間振動モードを持ち、水のダイナミクスを理解するうえで重要な波数領域である。また、水は200 cm⁻¹に分子間水素結合による分子間の伸縮振動をもち、これらの分子間のモードが高振動の分子内振動とどのようにカップルしているかなど、興味深いテーマで

ある。そこで、本研究では、特に低波数の過渡赤外分光を可能にする、遠赤外パルスの発生法、検出法について検討する。赤外アレイ検出器を用いない手法を採用する。

我々のグループでは、赤外非線形分光実験以外にサブピコ秒のパルス幅を持つテラヘルツ波を用いた実験を行っている。テラヘルツ帯は、通常、数 cm^{-1} から 150 cm^{-1} 程度で指し、いわゆる遠赤外領域に相当する。このテラヘルツ帯の短パルスの検出法として、主要な方法が二つあり、光伝導アンテナを用いる方法と電気光学 (electro-optic; EO) 効果を用いる方法である。EOサンプリング法では、ZnTe結晶などの非線形結晶にテラヘルツ波を集光する。すると、結晶内に過渡的な複屈折性が生じ、プローブパルスとしてフェムト秒チタンサファイアレーザーの基本波(800 nm)を非線形結晶に集光すると、プローブパルスの楕円偏光性が変化する。この変化を検出パルスの偏光成分を別々に取り出し、バランスフォトダイオードで観測するとテラヘルツ波の電場の時間変化を求めることができる。この手法は現在、テラヘルツ波を検出する一般的な手法であるが、短波長の電磁波に対しても原理的には応用できる。よって、本研究ではこの電気光学効果を用いた手法で中赤外領域の電磁波を検出し、波数分解測定を必要とする過渡赤外分光の実験に適用する。

一方、ZnTe結晶を用いた検出法では、ZnTe自身が吸収帯を低振動領域に持つため、その吸収帯周辺の波数領域は測定に用いることができない。そこで、空気を媒体とした検出方法、エア・バイアス・コヒーレント検出法 (air-biased-coherent-detection; ABCD) を開発し波数領域の高波数へ拡張を試みる。テラヘルツ波の発生も ZnTe結晶ではなく、空気を媒体とした発生法、エアプラズマ発生法を用いる。

2. 研究の目的

サブピコ秒の過渡赤外分光をさらに進展させるため、通常用いられている赤外アレイ検出器(高価、液体窒素が必要、検出波長領域に限界がある)ではない、赤外パルス検出方法を提案し、その装置を作成する。テラヘルツ電磁波の検出に一般的に用いられている電気光学効果を用いた検出方法であり、この手法を中赤外領域に適用する。テラヘルツ領域から中赤外領域へ応用する際に生じるであろう問題を解決し、この手法を確立する。これにより、広範囲な波数領域を検出波長領域にすることができ、特に現在全く研究が行われていない低波数領域 ($100\text{ cm}^{-1}\sim 600\text{ cm}^{-1}$) への過渡赤外分光を適用することができ、液体の水のダイナミクスの動力学的問題など、凝縮系動力学の進展に貢献することができ

る。

3. 研究の方法

チタンファイアフェムト秒レーザーの再生増幅器からの出力を基本として実験を行った。詳細は次の研究成果で述べる。

4. 研究成果

本研究では、低波数の赤外領域においてサブピコ秒のパルス幅を持つ短パルス光の発生とその検出を行うが、いくつかの異なる手法を用いて、それらを行い、比較検討をし、開発を行った。まず発生法の一つとして、再生増幅器の出力 (パルス幅約 100 fs) を用いて BBO結晶による光パラメトリック発進 (OPA) を行い、2色の近赤外光を発生させ、AgGaS₂結晶を用いて差周波発生 (DFG) を行う手法を用いた。この手法での最低低波数領域は 1000 cm^{-1} 程度である。DFG用の結晶として、ZnSeなどを用いる必要がある。一方、このOPAとDFGを用いた手法では $3500\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ の赤外パルスを発生させることができるため、ポンプ・プローブ分光のポンプ光として活用することができる。しかし、出力が数 $\mu\text{J/pulse}$ であるため、例えば水のOH伸縮振動などを励起してそれによる低振動スペクトルの変化を検出することは困難であると考えられる。むしろ、DFGを行う前の、OPAにより得られる近赤外パルスが数十 $\mu\text{J/pulse}$ 以上のエネルギーがあるため、近赤外ポンプの実験のほうが現実的である。例えば、半導体の近赤外励起によるチャージキャリアダイナミクスの観測などがその例である。

次に、ZnTe結晶による光整流法を用いて赤外パルスの発生を行った。再生増幅器からの出力の一部を厚さ 1 mm の非線形結晶 (ZnTe) に集光し、ZnTe結晶に集光し、2次の非線形光学効果 (光整流) により遠赤外領域の短パルスを発生させた。電気光学効果により非線形結晶に誘起される複屈折性を検出するため、800 nm の短パルスを非線形結晶に導入し楕円偏光特性をバランスフォトダイオードにより検出する。非線形結晶としてZnTeを用いる検出光学系を構築した。図1に示すように、この光整流とEOサンプリング検出法では、100 fs程度の再生増幅器の出力を用いた場合、上限が 100 cm^{-1} であることがわかった。スペクトルのノイズが大きいためノイズフロアがあがっている。レーザーの安定化などをはかることによりある程度、ノイズフロアをおろすことは可能であるが、それでも格段の進展は期待できない。100 fsの再生増幅器の出力を使っているためであり、パルス幅の先鋭化や薄いZnTe結晶を使う必要があると考えられる。

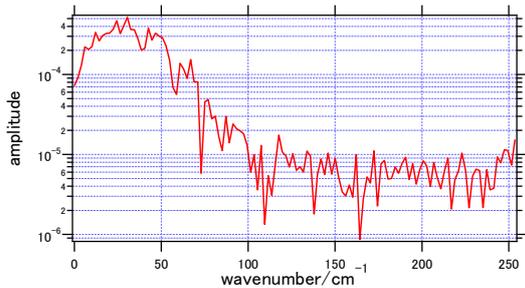


図 1. ZnTe を用いて光整流法により発生させた遠赤外パルスのスペクトル。

800nm-ポンプ-テラヘルツ（遠赤外）プローブ分光装置を作成した。使用するミラーなどを極力減らした簡素な光学系のデザインとした。また、S/N 比を向上させるために、信号処理系にいくつかの改良を試みた。バランスフォトダイオードの出力を直接、ロックインアンプに導入し信号検出を行っていたが、バランスフォトダイオードの出力を一旦ボックスカー積分器に導入し、信号にゲートをかけて積分し、その出力をロックインアンプに導入する方法を行った。これにより、電気的なノイズの除去が可能となり、また、検出用の短パルスとしてフェムト秒チタンサファイアレーザー共振器の出力を用いた場合、赤外パルスと同期しているパルスのみを検出することができる。しかし、S/N 比は格段には向上しなかった。これは、主なノイズ源がバランスフォトダイオードの出力の電気的なノイズにあるのではなく、光パルス自身の揺らぎにより生じているものであると考えられる。再生増幅器を含めたレーザーシステムの安定化が必要である。以上の装置を用いて、ZnSe などの無機半導体の 800nm-ポンプ-テラヘルツ（遠赤外）プローブ信号の検出を行った（図 2）。

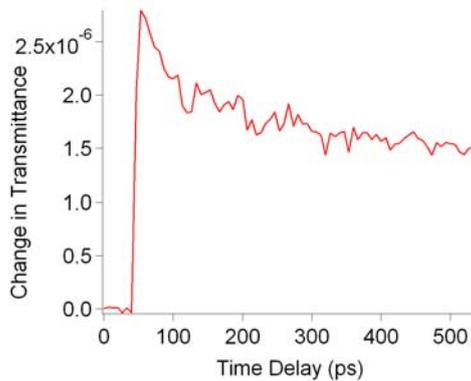


図 2. ZnSe の 800nm ポンプ-テラヘルツプローブ信号。

また、ポンプ光とプローブ光の二つの光学遅延を制御して測定する、二次元測定用の制御ソフトを開発し、GaAs の 800 nm ポンプ-テ

ラヘルツプローブ信号を観測した（図 3）。

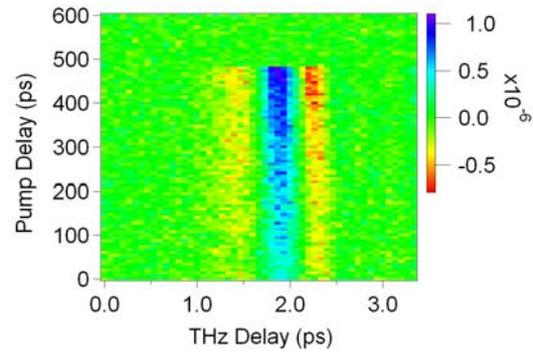


図 3. GaAs の 800 nm ポンプ-テラヘルツプローブ信号。

次に、エアープラズマ発生法と ABCD 法を用いて遠赤外光の発生と検出を行った。再生増幅器の出力の一部を BBO 結晶に導入すると、2 倍波を発生するが、それと基本波を空气中に集光すると、プラズマが発生し、テラヘルツ帯の短パルスが発生する。

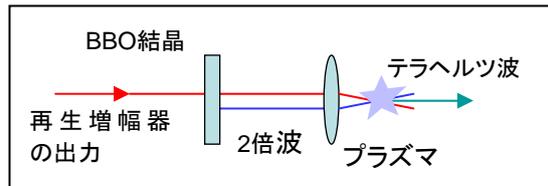


図 4. エアープラズマ発生法による概念図。

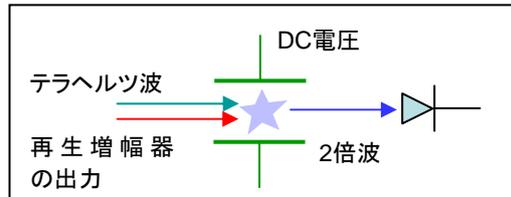


図 5. エアー・バイアス・コヒーレント(ABCD)検出法の概念図。

ABCD 法ではテラヘルツ波と再生増幅器からの出力を一点に集光し、それに外部から DC 電圧をかける。本実験では、1.5 kV の電圧をかけた。すると、エアープラズマ法と同様に空気によるプラズマが発生し、2 倍波が発生する。その 2 倍波を検出する。その際、再生増幅器とテラヘルツ波の遅延時間を制御し、制裁増幅器の出力をチョッパーで変調をかける。2 倍波の強度は、

$$I_{2\omega} \propto [\chi^3 I_{\omega}]^2 E_{bias} E_{THz} \quad (1)$$

とあらわすことができる。ここで、 χ^3 は空気の 3 次の非線形感受率である。 E_{bias} は外部電

場であり、 I_{ω} は再生増幅器の出力の強度、 E_{TH_z} テラヘルツ波の電場である。図 6 にこの手法で測定した時間領域の信号とそれをフーリエ変換して求めたスペクトルを示す。

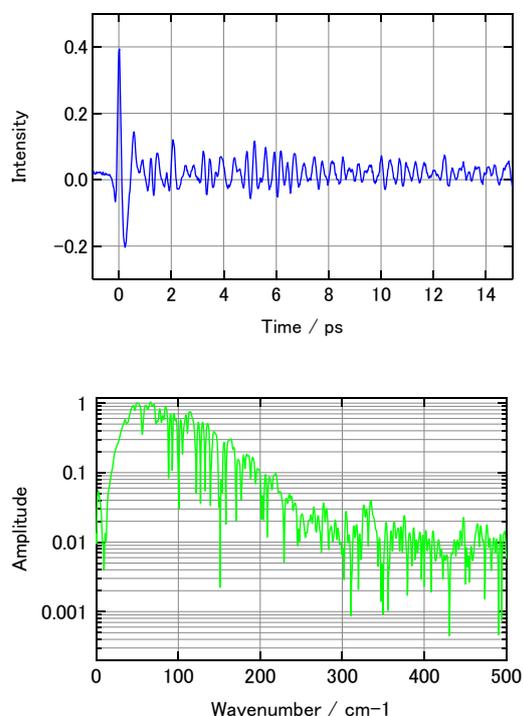


図 6. 上：ABCD 法で検出された時間領域の信号。下：それをフーリエ変換して求めた振動数領域でのスペクトル。

測定室を乾燥空気では置換していないため、空気中の水分による信号(時間領域ではビート)が現れている。今後、測定室を乾燥空気では置換することをしなければならない。スペクトルから 250 cm^{-1} から 300 cm^{-1} までの遠赤外光が出ていることがわかる。ZnTe 結晶を用いた EO サンプリグ法に比べると格段に改善された。しかし、再生増幅器の出力のパルス幅が約 100fs 程度であるため、それによりスペクトルの周波数帯が狭くなっていることが考えられる。エアープラズマ法による発生と ABCD 法による検出、どちらも周波数帯の帯域に影響を与えると考えられるが、検出側が帯域の限界を定めていると、現在考えている。このような場合は deconvolution を行う必要があるが、以前、フェムト秒光カー効果の信号を評価する際に使われた手法(D. McMorro, et al., *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 10389-10399) を今回用いた。(1)式は、

$$I_{2\omega}(\tau) \propto \int G(\tau-t) E_{TH_z}(t) dt \quad (2)$$

と書くことができる。ここで、

$$G(t) = I_{\omega}(t)^2 \quad (3)$$

である。これをフーリエ変換すれば、

$$F\{E_{TH_z}(t)\} \propto F\{I_{2\omega}(t)\} / F\{G(t)\} \quad (4)$$

となる。 $F\{G(t)\}$ は $G(t)$ のフーリエ変換を表す。これから、テラヘルツ波のスペクトルを求めることができる。現在、 $G(t)$ に関する性格なデータがないため、パルス幅を 100 fs と仮定して(4)式を用いて計算を行った。得られたスペクトルを図 7 に示す。

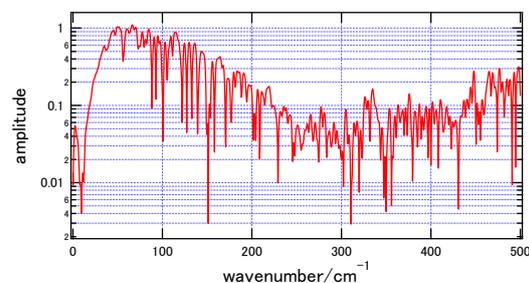


図 7. (4)式を用いて求めた ABCD 法により求めたテラヘルツ波のスペクトル

deconvolution していない場合(図 6)と比べ、それほど改善されているとは思えない。正確な自己相関を測定して、(4)式による評価が必要である。また、さらに高波数領域を測定するためには、パルスを圧縮しパルス幅を縮めることが必要である。

5. 主な発表論文等

[その他]

ホームページ等

<http://www2.kobe-u.ac.jp/~tominaga/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富永 圭介 (TOMINAGA KEISUKE)

神戸大学・自然科学系先端融合研究環分子
フォトサイエンス研究センター・教授

研究者番号：30202203