

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360030

研究課題名(和文)超広帯域コヒーレント中赤外光を用いた新しい分光法の開拓

研究課題名(英文)Development of mid-infrared spectroscopy with ultrabroadband coherent light source

研究代表者

藤 貴夫 (Fuji, Takao)

分子科学研究所・分子制御レーザー開発研究センター・准教授

研究者番号：20313207

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円

研究成果の概要(和文)：中赤外光領域(3-20 $\mu\text{m}$ )は、多くの分子振動に共鳴しており、物質の非破壊な同定、構造やダイナミクスの研究などにおいて、重要な波長領域である。しかし、検出器の性能が貧弱なため、高度な分光を行うことができなかった。申請者は、独自の波長変換法を用いて、スペクトルが2から50 $\mu\text{m}$ (200から5000 $\text{cm}^{-1}$ )まで広がった超広帯域中赤外コヒーレント光パルスを発生させることに成功した。この中赤外光パルスが容易に可視光に波長変換できることを利用し、いままで中赤外領域でできなかった高度な線形・非線形分光を行った。

研究成果の概要(英文)：Supercontinuum in the mid-infrared spectral region (MIR, 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) is a highly attractive light source for studies in molecular science since a number of molecular vibrations have resonance in this wavelength region. Ultrabroadband MIR continuum generated by using filamentation in gases is one of the most promising light sources. We have applied the light source for single-shot detection of entire MIR spectra by using chirped pulse upconversion. The technique has been applied to attenuated total reflectance MIR spectroscopy and ultrafast pump-probe spectroscopy. Absorption spectra of liquids and reflectance change due to free carrier in the range from 200 to 5000 $\text{cm}^{-1}$  were measured with a visible spectrometer on a single-shot basis.

研究分野：量子エレクトロニクス

キーワード：超短光パルス 赤外分光

## 1. 研究開始当初の背景

中赤外領域(3-20 $\mu\text{m}$ )は、多くの分子振動に共鳴しており、分子の指紋領域といわれている。一般的な中赤外分光では、セラミック光源など黒体輻射インコヒーレント光源を利用して、振動スペクトルを測定し、その情報から、物質の同定、分子構造、固体構造に関する知見が得ることができる。現在では多くの会社から分光器が製品として販売され、研究や産業の様々な分野で使用されている。

一方、中赤外分光と相補的な関係にあるラマン分光は、非線形の信号を計測するため、信号強度は中赤外光と比べて非常に小さいはずであるが、顕微分光などにおいて、中赤外分光よりも高い性能が実現されている。その大きな理由は、中赤外領域の検出器の性能が、可視光領域のものに比べて非常に低いことである。特に多チャンネル検出器においては、中赤外光では100チャンネル程度が限度なのに対して、可視光では数百万チャンネルのものが簡単に入手できる。ラマン分光では可視光を検出するため、信号強度は小さくても、中赤外領域における分光法と比べて、高いレベルの分光(例えば、より高分解能の顕微分光)を行うことができる。

申請者は2010年から分子科学研究所に赴任し、独立した研究室を立ち上げた。当研究室において、気体を非線形媒質とした独自の手法(フィラメンテーション法, [Opt. Lett. **32** 3330 (2007)])により、広帯域コヒーレント中赤外光を発生させた。スペクトルは2から20 $\mu\text{m}$ 程度まで広がっている。また、パルス幅を測定したところ、10.8fsと測定された。パルスエネルギーは250nJ程度であり、非線形分光に十分な強度である。

## 2. 研究の目的

この広帯域中赤外コヒーレント光を分光に応用することを考えた場合、波長変換が容易であることが重要であると考えた。中赤外光がコヒーレント光(フェムト秒パルス)であれば、強度が高いため、非線形過程によって、測定したい中赤外光を可視光に波長変換が可能となる。可視光に波長を変換してしまえば、これまで中赤外領域では不可能だったチャンネル数のカメラが使用可能となり、吸収分光におけるスペクトル計測や、顕微分光における画像データ取得に必要な時間が大幅に短縮される。以上のように、超広帯域コヒーレント中赤外光を光源とすることで、中赤外分光に新しい発展が見込まれる。本研究では、申請者の研究室で発生させた超広帯域中赤外光パルスを使って、新しい中赤外光領域の分光法を開拓することを目的とする。

コヒーレントな中赤外光について、波長変換を使って可視光に変換し、感度の高い検出器で検出するという手法は、以前にも報告されたことはある[Opt. Lett. **30** 1228 (2005), Opt. Lett. **32** 773 (2007), Opt. Lett. **36** 187 (2011)]。しかし、測定された中赤外光のスペ

クトル幅は1000 $\text{cm}^{-1}$ 程度と狭く、中赤外全域を一度に測定することはできていない。黒体輻射光源によるフーリエ分光より高い性能を達成するためには、広帯域な中赤外光を発生させる技術とともに、広帯域な波長変換技術も必要となる。

黒体輻射光源よりも輝度の高い赤外光源として、放射光があげられる。Spring-8など、多くの放射光施設には、赤外ビームラインがあり、高輝度な光源を生かした赤外顕微分光などが行われている。本研究で使用するコヒーレント中赤外光と比べて、空間コヒーレンス、スペクトル幅では同程度かもしれないが、ピークパワーは桁違いに小さい。よって、黒体輻射光源と同様に、検出は赤外光用の検出器しか使うことができず、計測に時間がかかってしまう。

## 3. 研究の方法

本研究では、申請者の研究室で開発した超広帯域コヒーレント中赤外光パルス光源を使った、新しい分光法の開拓を行うことを目的としている。研究項目は大まかに3つに分けられ、それぞれについて説明する。

(1) 光源のチタンサファイア増幅器のビーム品質向上による中赤外光パルスの品質向上を目指す。チタンサファイア増幅器のパルス圧縮器をプリズム対から透過型回折格子に変え、チタンサファイア増幅器のビーム品質を向上させ、それによって、波長変換を行えば、高い効率とより広帯域のスペクトルを発生できることが期待される。

(2) 中赤外光パルスを、単一ショット中赤外吸収スペクトル測定に応用する。具体的には、試料を透過、あるいは反射した中赤外光パルスを、ピコ秒程度の比較的長いパルスを使って、上方変換し、可視光領域に波長変換を行う。この可視光スペクトルを、高性能な可視光用分光器によって測定する。

(3) 中赤外光パルスの非線形赤外分光への応用する。チタンサファイアレーザーの出力である800nmのパルスを励起光として、超広帯域の中赤外光パルスをプローブ光としたフェムト秒ポンプ・プローブ分光を行う。

## 4. 研究成果

### (1) チタンサファイア増幅器のビーム品質向上による中赤外光パルスの品質向上

チタンサファイア増幅器のパルス圧縮器をプリズム対から透過型回折格子に変えたところ、チタンサファイア増幅器のビーム品質が大きく向上した。そのビームによる波長変換で、より高効率で広帯域なスペクトルを得ることができた。図1に測定されたスペクトルを示す。さらに、パルス幅測定も行ったが、パルス幅は6.9fsであり、中心波長3.3 $\mu\text{m}$ の周期11fsよりも短い幅となった[Appl. Sci. **3** 122 (2013)]。また、そのパルス幅の測定を工夫し、中赤外光パルスの強度だけでなく、光電場の振動する様子も測定することを進行

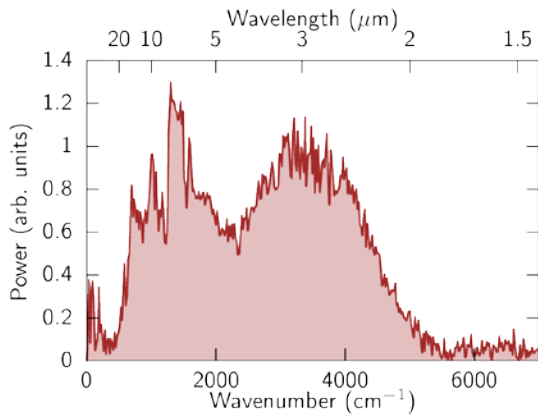


図 1: フィラメンテーション法によって発生した中赤外光スペクトル。

った[Nat. Commun. 4 2820 (2013)]. この成果はプレスリリースされ、いくつかの新聞で報道された。

## (2) 中赤外光パルスを使った単一ショット中赤外吸収スペクトル測定

前述のように、赤外領域では、多チャンネル検出器の性能が可視光領域と比べて非常に低いため、中赤外分光は、高速で高分解能、広帯域のスペクトル測定には向いていなかった。その問題を解決する方法の一つとして、試料を通過した中赤外光を、ある近赤外光と和周波混合することによって可視光に変換し、それを高性能な可視光用分光器によって測定するという手法がある。近赤外光としては、チャープパルス(瞬時周波数が時間的に変化するパルス)を利用した場合、この手法はチャープパルス上方変換と呼ばれる。チャープパルスのパルス幅が長いほど、スペクトルの周波数分解能が高くなる。他研究グループによる以前の研究[Opt. Lett. 30 1228 (2005), Opt. Lett. 36 187 (2011), Opt. Express 20 10562 (2012), Opt. Express 21 30693 (2013)]においては、固体結晶を波長変換媒質としていたため、一度に計測できるスペクトル幅は  $1000\text{cm}^{-1}$  以下であり、一般的な分光への実用性に乏しかった。

研究代表者らは、気体を非線形媒質として

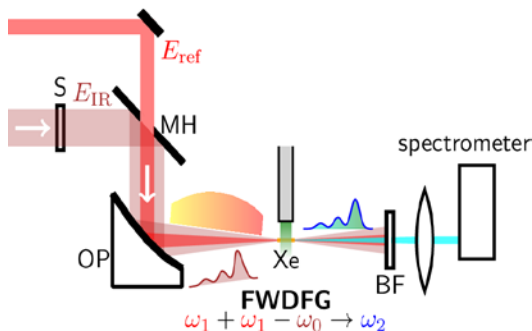


図 2: チャープパルス上方変換の装置図。MH:穴あきミラー、S:試料、OP:放物面鏡( $r=50\text{mm}$ )、BF:青色フィルター

使用することで、帯域にほぼ制限のないチャープパルス上方変換が可能と考えた[Opt. Express 21 18249 (2013)]. チャープパルス上方変換では、数  $\text{cm}^{-1}$  の分解能を達成するためには、 $10\text{ps}$  程度の参照光パルスが必要である。

実験装置図を図 2 に示す。ここでは、波長変換媒質として、非線形係数の大きいキセノンを使用することで、大きい信号を得ることを試みた。高速で感度の高い可視光用 EMCCD 検出器 (ProEM+1600, Princeton Instruments) を利用することで、結果として、 $200\text{--}6000\text{cm}^{-1}$  の周波数範囲、 $2\text{cm}^{-1}$  の分解能で、赤外スペクトルを  $1\text{ms}$  で計測することに成功した。

上記の装置を減衰全反射赤外吸収分光に適応させた。発生した赤外光パルスを ATR プリズムに入射する。プリズムの材質は、ダイヤモンド結晶であり、底面が  $2\text{mm} \times 2\text{mm}$  の  $45^\circ$  直角プリズムである。このプリズムで反射された赤外光は、チャープパルスと重ね合わせて、クリプトンガス中に集光する。チャープパルスと赤外光パルスとの四光波混合過程によって、赤外光スペクトルを  $400\text{nm}$  付近に波長変換する。そのスペクトルを EMCCD カメラと分光器(ProEM+1600 と SP-2358, Princeton Instruments) を組み合わせたスペクトル計測装置によって、測定する。

ATR プリズム上に、急速溶液交換装置[BIOPHYSICS 9 123 (2013)]を設置し、急速に試料が交換される様子を赤外吸収スペクトルの変化によって測定することを試みた。図 3 は、試料を水からアセトンに交換したときに測定された吸収スペクトルである。 $1100$ 、 $1250$ 、 $1600\text{cm}^{-1}$  付近にあるピークはアセトンの分子振動に由来する赤外吸収スペクトルである。試料をアセトンと交換することによって、そのピークが大きくなる様子が観測された。図 4 に、アセトンの吸収線  $1100\text{cm}^{-1}$

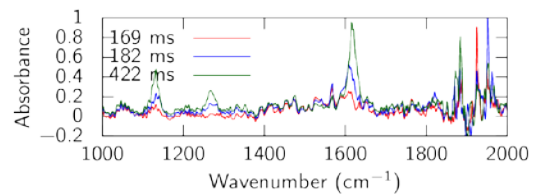


図 3: 本実験で測定した赤外吸収スペクトル。

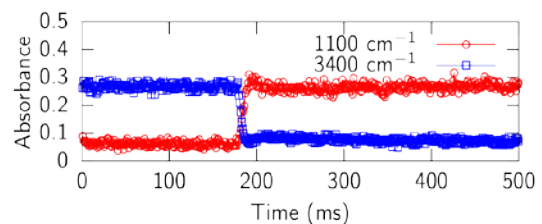


図 4: 本実験で測定した吸収強度の時間変化

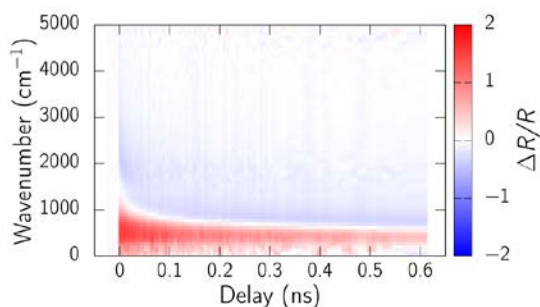


図5: 中赤外領域におけるGeの反射率変化。

と水の吸収線  $3400\text{cm}^{-1}$  の強度の時間変化を示す。この吸収強度の時間変化から、溶液の交換が  $10\text{ms}$  の間に完了したということがわかった。

### (3) 中赤外光パルスの非線形赤外分光への応用

中赤外光パルスの非線形分光への応用として、フェムト秒ポンプ・プローブ分光を行った。具体的には、半導体のGe(ゲルマニウム)を試料として、 $30\text{fs}$ 、 $800\text{nm}$  のパルスでGeを励起し、生成したキャリアによる中赤外領域の反射率変化を、超広帯域中赤外光パルスでプローブするという実験である。

図5に測定された反射率の時間変化を示す。 $200\text{--}5000\text{cm}^{-1}$  の範囲で反射率の変化を一度に計測できていることがわかる。自由キャリアに起因した反射率変化は、ドルーデモデルによって記述することができ、キャリアの濃度を求めることができる。励起光パルスの強度を変えて反射率変化を測定し、それらのデータから、キャリア濃度のダイナミクスを求めることができた。そのダイナミクスは、半導体表面からバルク内へのキャリアの拡散によって説明できることが知られている。実際に、拡散方程式を使って、実験で求めたキャリア濃度のダイナミクスをフィッティングすることができたので、実験結果は、過去の半導体のキャリアについての研究結果と矛盾しないことがわかった。このような赤外の広帯域でキャリアによる反射率変化を測定したのは、この実験が初めてである。

このように、超広帯域中赤外光パルスを使うことによって、通常は計測の難しい  $200\text{--}5000\text{cm}^{-1}$  という帯域において、ポンプ・プローブ分光が可能となり、キャリアのダイナミクスを明確にとらえることができた。この研究結果は、最近、Phys. Rev. Appl. に掲載されることが決定した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① Y. Nomura, Y.-T. Wang, A. Yabushita, C.-W. Luo, and T. Fuji: “Controlling the carrier-envelope phase of

single-cycle mid-infrared pulses with two-color filamentation,” Opt. Lett. Vol. 40, pp. 423-426 (2015). doi: 10.1364/OL.40.000423 査読有

- ② 藤貴夫, 野村雄高, 白井英登: “7 フェムト秒中赤外光パルスの発生と分光計測応用,” 光学 Vol. 44, pp. 68-73, (2015). 査読有
- ③ H. Shirai, Y. Nomura, and T. Fuji: “Real-time waveform characterization by using frequency-resolved optical gating capable of carrier-envelope phase determination,” IEEE Photonics J. Vol.6, 3300212, (2014). doi: 10.1109/JPHOT.2014.2319091 査読有
- ④ H. Shirai, C. Duchesne, Y. Furutani, and T. Fuji: Attenuated total reflectance spectroscopy with chirped-pulse upconversion,” Opt. Express Vol. 22, pp. 29611-29616, (2014). doi: 10.1364/OE.22.029611 査読有
- ⑤ T. Fuji and Y. Nomura: “Generation of phase-stable sub-cycle mid-infrared pulses from filamentation in nitrogen,” Appl. Sci. Vol. 3, pp. 122-138, (2013). doi:10.3390/app3010122 査読有
- ⑥ Y. Nomura, H. Shirai, and T. Fuji: “Frequency-resolved optical gating capable of carrier-envelope phase determination,” Nat. Commun. Vol 4, 2820, (2013). doi:10.1038/ncomms3820 査読有
- ⑦ Y. Nomura, Y.-T. Wang, T. Kozai, H. Shirai, A. Yabushita, C.-W. Luo, S. Nakanishi, and T. Fuji: “Single-shot detection of mid-infrared spectra by chirped-pulse upconversion with four-wave difference frequency generation in gases,” Opt. Express Vol. 21, pp. 18249-18254, (2013). doi: 10.1364/OE.21.018249 査読有
- ⑧ Y. Nomura, H. Shirai, K. Ishii, N. Tsurumachi, A. A. Voronin, A. M. Zheltikov, T. Fuji: “Phase-stable sub-cycle mid-infrared conical emission from filamentation in gases,” Opt. Express Vol. 20, pp. 24741-24747, (2012) doi: 10.1364/OE.20.024741 査読有

[学会発表] (計 32 件)

- ① T. Fuji, Y. Nomura, and H. Shirai: “Ultrabroadband infrared spectroscopy by chirped pulse upconversion,” PIERS2014, Guangzhou China, August 28 (2014) (招待講演)
- ② T. Fuji, Y. Nomura, Y.-T. Wang, A.

Yabushita, and C.-W. Luo: “Carrier-envelope phase of ultrashort pulses generated through multi-color filamentation,” COFIL2014, Shanghai China, September 23 (2014). (招待講演)

- ③ T. Fuji and Y. Nomura and H. Shirai: “Real-time observation of single-cycle pulse waveforms by using FROG capable of CEP determination with pulse-front tilt,” HILAS2014, Berlin Germany, March 19 (2014). (招待講演)
- ④ T. Fuji and Y. Nomura: “Generation of ultrabroadband infrared continuum by using four-wave mixing through filamentation,” Short Pulse Strong Field Laser Physics International Symposium Honoring See Leang Chin, Quebec City Canada, May 22 (2013). (招待講演)
- ⑤ T. Fuji: “Generation of half-cycle mid-infrared pulses through filamentation in gases,” LPHYS’12, Calgary Canada, July 23 (2012). (招待講演)
- ⑥ T. Fuji: “Phase-stable half-cycle mid-infrared pulses generated through filamentation in gases,” COFIL2012, Tucson USA, October 8 (2012). (招待講演)

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称: 赤外光スペクトル計測装置及び方法

発明者: 藤貴夫、野村雄高

権利者: 自然科学研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2015-500127 号

出願年月日: 平成 26 年 1 月 24 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

アメリカ産業誌の紹介

J. Wallace: “Single-shot broadband mid-IR spectra measured in the visible via upconversion,” Laser Focus World Vol. 49 9 (2013).

プレスリリース

<http://www.ims.ac.jp/news/2013/11/post-6.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤 貴夫 (Fuji, Takao)

研究者番号: 20313207

分子科学研究所・分子制御レーザー開発研究センター・准教授

(2) 連携研究者

斉藤 真司 (Saito, Shinji)

研究者番号: 70262847

分子科学研究所・理論計算分子科学研究領域・教授