

## 《定例セミナー》

# 「固体・液体・表面における短パルスレーザーを用いた 時間分解分光法の展開」

理学部基礎化学科 坂本 章

理学部基礎化学科 中林 誠一郎

## 1. はじめに

平成9年度、埼玉大学理工学研究科に大学院最先端設備として「時間分解近接場分光顕微鏡による反応・物性解析システム」が導入された。このシステムは、主に以下の3つのシステムから構成される。

1. 超短パルスレーザーシステム
2. 走査型プローブ顕微鏡システム
3. 分光・検出システム

ここでは各システムの概要と性能を述べ、最後に今後製作する予定の測定システムについて述べる。

## 2. 超短パルスレーザーシステム

フェムト秒とピコ秒の2つの独立したレーザーシステムは、いずれもチタン:サファイア再生増幅システムと光パラメトリック増幅システムにより構成される。

### 2.1 フェムト秒チタン:サファイア再生増幅システム、フェムト秒光パラメトリック増幅システム

図1にチタン:サファイア再生増幅システムの構成を模式的に示す。フェムト秒パルスは、半導体レーザー（波長：約 980 nm）により励起されたモード同期エルビウムドープファイバーレーザーの出力（波長：約 1550 nm）を2つのプリズムでパルス圧縮した後、第二高調波を発生（SHG）させることにより得る。このフェムト秒パルス（波長：約775 nm、パルス幅：約130 fs、繰り返し：40 MHz）をシード（増幅するための種）光とし、パルスストレッチャーによりパルス幅を広げた後、チタン:サファイア再生増幅共振器へ導く。パルス幅を広げることによりピークパワーを下げ、増幅したパルス光による再生増幅共振器内の光学部品の損傷を防いでいる。再生増幅共振器へのパルスの取り込みと増幅後の共振器からのパルスの取り出しは、ポッケルスセルを用いたパルス光の偏光制御により行う。共振器内にあるチタン:サファイア結晶は、CW Qスイッチ Nd:YAG レーザーの第二高調波によって励起され、これによりシード光は共振器内を往復するうちに増幅される。増幅されたパルス光を共振器から取り出した後、増幅の前に広げておいたパルス幅をパルスコンプレッサーにより元のパルス幅に戻し、最終的な出力（波長：約775 nm、パルスエネルギー：800  $\mu\text{J}/\text{pulse}$  以上、パルス幅：約130 fs、繰り返し：1 kHz）を得る。

フェムト秒光パラメトリック増幅システムでは、上記の再生増幅システムの基本波出力を3光束に分ける。1光束目のフェムト秒パルスをサファイアに集光して白色光を発生させ、2光束目と3光束目のフェムト秒パルスを用いて、1段目で発生させた白色光の中から非線型光学結晶の位相整合条件を満足する波長の光（シグナル光とアイドラー光）のみを光パラメトリック増幅（OPA）する。シグナル光、アイドラー光、およびその第二高調波（SHG）、第四高調波（FHG）まで含めると、300 nm - 2.5  $\mu\text{m}$ の範囲で連続的に波長可変なフェムト秒パルスを得ることができる。波長1.5  $\mu\text{m}$ でのパルスエネルギーは80  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ 以上、またパルス幅は約130 fsである。

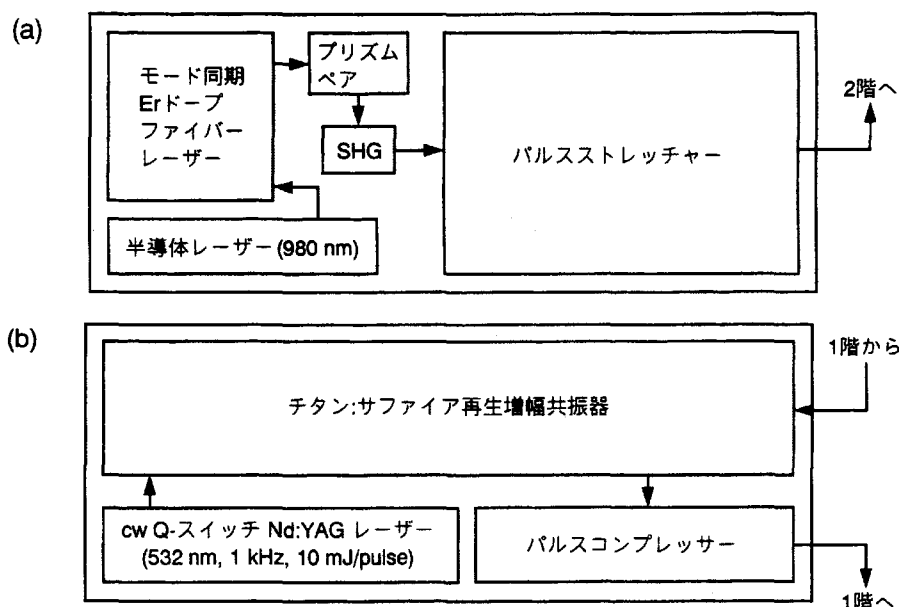


図1.フェムト秒チタン：サファイア再生増幅システムの構成 (Clark-MXR社製CPA-2000)  
 (a) 1階部分, (b) 2階部分

## 2.2 ピコ秒チタン:サファイア再生増幅システム, ピコ秒光パラメトリック発生・増幅システム

ピコ秒チタン:サファイア再生増幅システムの構成は, 基本的にフェムト秒のシステム (図1) と同じである. 大きな違いは, チタン:サファイア再生増幅共振器内に複屈折フィルターを入れて, 増幅するパルス光のスペクトル幅を制限していることである. スペクトル幅 (エネルギー幅) を小さくすると, 不確定性原理に示されるように時間幅が広がり, その結果フェムト秒パルスがピコ秒パルスとなる. ピコ秒チタン:サファイア再生増幅システムの最終的な出力は, 波長: 約775 nm, パルスエネルギー: 800  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ , パルス幅: 約2.1 ps, 繰り返し: 1 kHz, スペクトル幅: 8-9  $\text{cm}^{-1}$ である.

ピコ秒光パラメトリック発生・増幅システムにおいても, フェムト秒OPAと同じように再生増幅システムの基本波出力を3光束に分ける. まず1光束目のピコ秒パルスを非線型光学結晶に入射し, 光パラメトリック発生により位相整合条件を満足する波長のシード光を発生させる. 次に発生したシード光を2光束目と3光束目のピコ秒パルスにより光パラメトリック増幅して, 増幅されたシグナル光とアイドラー光を得る. シグナル光, アイドラー光, およびその高調波 (SHG, FHG) ・和周波 (SFG) ・差周波発生 (DFG) を組み合わせて, 300 nm - 11  $\mu\text{m}$ の範囲で連続的に波長可変なピコ秒パルスを得ることができる. 本学のピコ秒光パラメトリック発生・増幅システムの出力を図2に示す.

## 3. 走査型プローブ顕微鏡システム

走査型プローブ顕微鏡システムとして, 走査型近接場光学顕微鏡 (SNOM) を2式, 原子間力顕微鏡 (AFM) や走査トンネル顕微鏡 (STM) などの機能を持つ多機能型走査プローブ顕微鏡ユニットを1式, そしてそれらを制御するプローブステーション (コントロールユニット) 1式を導入した.

### 3.1 走査型近接場光学顕微鏡

2つの近接場光学顕微鏡はいずれも, 光ファイバー製プローブの先端に生じる近接場光で試料を走査し, その透過光や試料表面での散乱光などを試料近傍に置かれた対物レンズで集光し, SNOM像を得る (システム構成を図3に示す). プローブ先端 (開口径: 約100 nm) と試料表面の距離は, 開口径に対して十分小さい距離に制御されなくてはならない. 2つの近接場光学顕微鏡のうち, 1つはベントタイプの光ファイバープローブを用い, 光でAFM方式により試料-プローブ間の距離制御を行う. もう1つはストレートタイプの光ファイバープローブを用い, シアフォース (せん断応力) フィードバック方式により制御を行う. ここでは

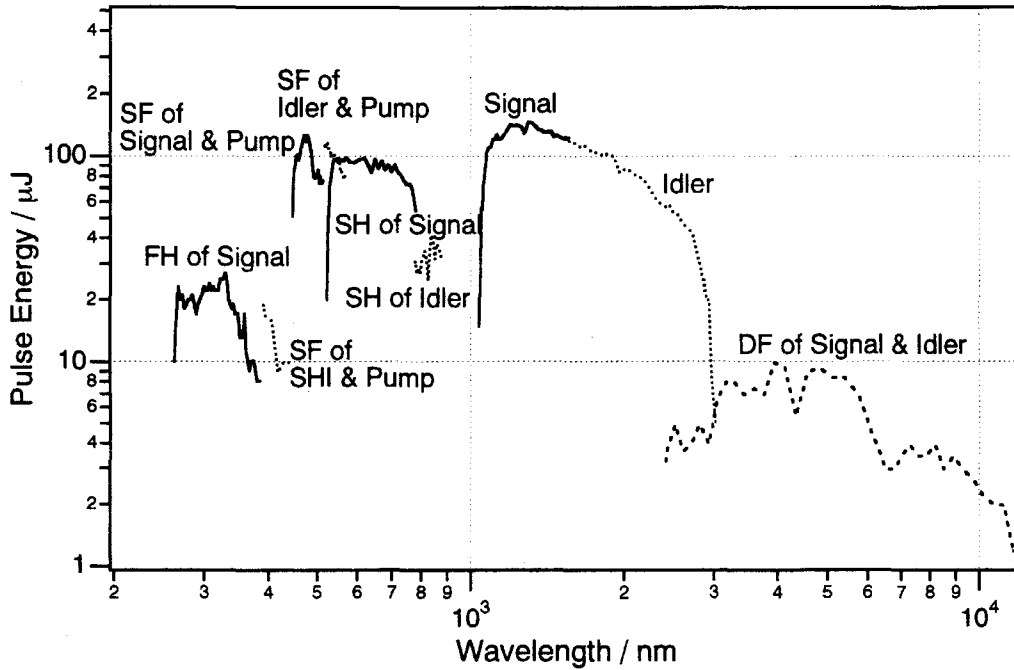


図2.ピコ秒光パラメトリック発生・増幅システム (米国Quantronix社製TOPAS)の出力  
(励起エネルギー：約800 $\mu$ J/pulse)

前者のシステム (図3) の概略を述べる。半導体レーザー励起Nd:YAGレーザーのSHG出力をAOモジュレーターによりプローブの振動に合わせて変調し、レーザーカップラーでカンチレバー型光ファイバースコープに入射する。バイモルフ上にマウントしたプローブを試料面に対して垂直方向に振動し、光を用いたダイナミックモードAFM方式により試料-プローブ間距離を制御する。サンプルをピエゾスキャナーによってXYZ方向に移動させ、光学的な特性 (SNOM像) と形状に関する情報 (AFM像) を同時に得る。

### 3.2 多機能型走査プローブ顕微鏡ユニット

多機能型走査プローブ顕微鏡ユニットでは、通常のSTM, AFMの他に、液体中でのAFM観察や、試料表面での電気化学反応過程、あるいは電気化学反応後の試料に対するAFM, STM観察ができる。

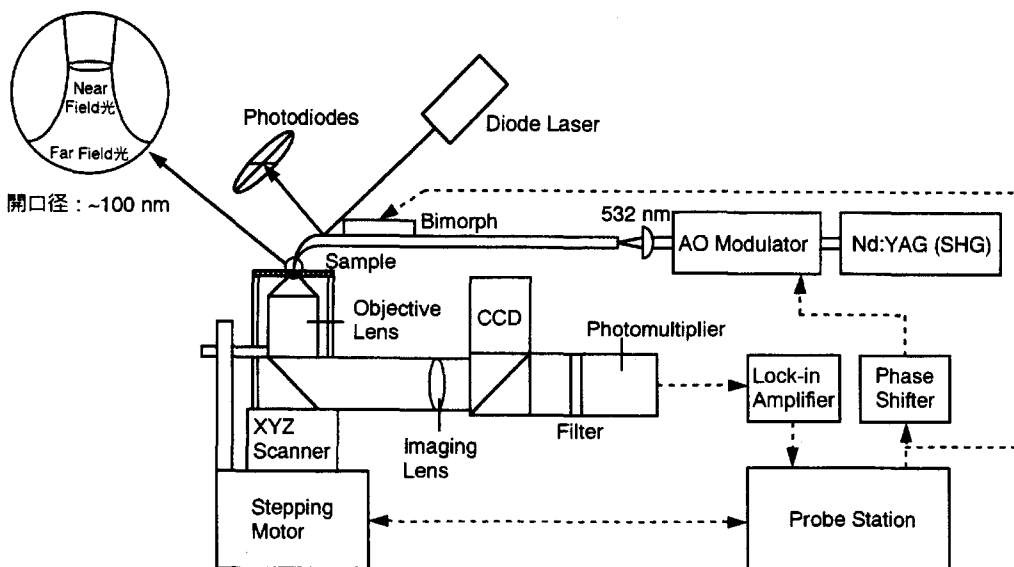


図3.近接場光学顕微鏡の構成 (ベントプローブタイプ, Seiko Instruments社製SPI3800)

## 4. 分光・検出システム

### 4.1 二次元光子計数型分光測光装置

シングル分光器（焦点距離500 mm）に二次元光子計数型CCD検出器をつけた分光測光装置であり、SNOMから導かれる非常に弱い光の検出に適していると考えられる。

### 4.2 ピコ秒蛍光寿命測定装置

短パルスレーザーで励起された試料からの蛍光や発光を、シングル分光器で分光した後、ストリークカメラ（時間分解能約20ピコ秒）で測定するシステム。

### 4.3 フェムト秒時間分解吸収（紫外・可視）測定装置

2組の分光器（焦点距離250 mm）と光マルチチャンネル検出器（感度波長域200 - 1100 nm）を用いて、試料と参照を同時に測定する複光束式のポンプ・プローブ時間分解吸収測定システム。

## 5. 今後製作する予定の測定システム

### 5.1 Desorption Induced Multiple Electronic Transition測定システム

分子が吸着している金属単結晶表面にフェムト秒パルスを入射した場合、吸着分子は基板表面に数多く発生したホット・エレクトロンを捕獲し、その後、基板金属へ電子を移動して緩和するのにもない、吸着分子の振動が誘起される。この過程を繰り返すことにより吸着分子は振動エネルギーを獲得し、基板表面から脱離する。本システムでは2光束のフェムト秒パルスを用い、その時間間隔を変えながら脱離した分子の量を測定し、吸着分子の振動緩和ダイナミクスを明らかにする。

### 5.2 近接場走査型2光子光電流顕微鏡

半導体・溶液接合などの光電荷分離機能を有する固体表面に、禁制帯エネルギー幅以下の波長のフェムト秒パルスを照射し、あわせて、光ファイバーからエバネッセント光を照射する。光ファイバーを走査しながら、2光子過程電荷分離により発生する光電流の大きさを検出し、光電流マップを作成する。本システムでは、半導体の表面局在準位のエネルギー位置、電子捕獲断面積、光励起断面積、励起（イオン化）寿命、空間密度分布を測定することができる。

### 5.3 フェムト秒時間分解紫外・可視分光システム

ポンプ光にフェムト秒光パラメトリック増幅システム出力の高調波を用い、プローブ光にフェムト秒再生増幅システム出力をD<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>Oなどに集光することにより発生する白色光を用いて、ポンプ・プローブ方式でフェムト秒時間分解紫外・可視吸収スペクトルを測定するシステム。

### 5.4 ピコ秒時間分解ラマン分光システム

ポンプ光にピコ秒再生増幅システム出力の第二高調波（約388 nm）または第三高調波（約258 nm）を用い、プローブ光にピコ秒光パラメトリック発生・増幅システムからの可視・紫外域のピコ秒パルスを用いて、ピコ秒時間分解ラマンスペクトルを測定するシステム。

### 5.5 ピコ秒時間分解赤外分光システム

ポンプ光にピコ秒再生増幅システム出力の第二高調波または第三高調波を用い、プローブ光にピコ秒光パラメトリック発生・増幅システムからのシグナル光とアイドラー光の差周波（ピコ秒赤外パルス）を用いて、ピコ秒時間分解赤外吸収スペクトルを測定するシステム。

### 5.6 近接場ラマン分光システム

走査型近接場光学顕微鏡と、微弱光の検出に適していると考えられる二次元光子計数型CCD検出器を組み合わせ製作するラマン分光システムであり、高い空間分解能で形状（AFM像）と分子構造に関する情報（ラマンスペクトル像）を同時に得ることができる。