

コヒーレント振動分光法の可能性

(阪大院基礎工・極限研セ) ○長澤裕・森芳雄・室本崇之
中川佑歌子・宮坂宏・岡田正

【序】フォトンエコーは3次の非線形光学現象の一種であり、分光学的な手段としてはガラスや溶液、蛋白質のダイナミクスの研究に応用されている。また3パルスフォトンエコー(3PPE)は時間領域のホログラフィックメモリーとも呼ばれ、光記憶素子としての応用も研究されている。この場合、モースル信号のようなパルス列を媒体に書き込み、しばらく時間をおいた最後のパルスでこれを読み出すということを行う。フォトンエコーフ分光法では電子のコヒーレンスの位相緩和時間を測定することができるが、フェムト秒超短パルスレーザーを用いると、電子のコヒーレンスと同時に振動のコヒーレンスも誘起される。以前我々は30Kにおけるナイルブルー/PMMAの系で振動コヒーレンスによる揺らぎが、媒体にホログラフィックメモリーとして記録され、振動の位相緩和がすでに終わっているような時間(>30ps)においても、フォトンエコー信号に振動が現れることを示した。[1] 我々はこのような電子と振動のコヒーレンスが同時に観測されるというフォトンエコーの特徴に着目し、これを応用して新しい手法のコヒーレント制御ができないかと考えた。フェムト秒超短パルスを用いると、impulsive stimulated Raman scattering (ISRS)という過程により、振動のコヒーレンスが誘起される。これは過渡回折格子(縮退四光波混合)の一種であり、2光子過程で瞬間に基底状態の振動コヒーレンスが誘起される。ところが、超低温で電子コヒーレンスの位相緩和が遅くなると、この2光子過程が段階的に起こることが可能になり、常温では観測できないような信号が観測できるようになる。この場合、励起状態に誘起された振動の波束がある程度時間発展した後に基底状態にもどされると考えることができ、通常のISRSでは観測できない基底状態と励起状態の振動の相関を調べることができるのでないかと考え、実験を行った。

【実験方法】実験には当研究室で開発したキャビティダンプ型自己モード同期 Cr:forsterite レーザーの第二高調波(635nm)を使用した。4~5nJのパルスをパルス圧縮用のプリズム対を通過させたのちに、2枚のビームスプリッターで3分割し、そのうち2つが遅延ステージを通過し、焦点距離10cmのアクロマートレンズで3つすべてのパルスをサンプルに集光した。それぞれのパルスのサンプル点におけるエネルギーは1nJ以下であった。サンプルの代わりにLBO結晶を置くことにより、3つのパルス間の自己相関関数を測定し、そのパルス幅は25~27fs程度であることがわかった。サンプルは色素オキサジン4(OX4)をドープしたポリビニルアルコール(PVA)のフィルムであり、その冷却にはヘリウムガス循環式のクライオスタットを用いた。

【結果と考察】図1(a)に「MS-scan」という方法で測定した30KにおけるOX4/PVAの3PPE信号の等高線プロットを示す。この場合、縦軸tは最初のパルスと二番目のパルスの時間差であり、横軸Tは二番目と三番目のパルスの時間差である。OX4のコヒーレントな分子内振動により信号が揺らいでいるのがよくわかるが、そのフーリエ変換スペクトルより主な振動モードとし

て $\sim 580\text{cm}^{-1}$ と $\sim 310\text{cm}^{-1}$ のモードがあることがわかった。 580cm^{-1} のモードは環呼吸振動モードに帰属されている。 310cm^{-1} のモードを励起状態の振動に帰属する文献もあるが、さだかではない。[2] 図1(b)にこの信号の $t=0\text{fs}$ と $t=53\text{fs}$ での断面図が示してあるが、 t の変化とともに振動の様子も変化していることがわかる。 $t=0\text{fs}$ では 580cm^{-1} のモードの強度は 310cm^{-1} のモードに比べてはるかに強いが、 $t=53\text{fs}$ では 310cm^{-1} のモードと同等に弱くなり、 270cm^{-1} 付近に $t=0\text{fs}$ では見えなかつた新たなモードが現れることがわかった。 53fs という時間は 580cm^{-1} のモードの1周期にあたるが、1周期位相がずれた振動同士の干渉を考えた場合、互いに強めあうことはあっても弱めることはない。弱めるには半周期位相がずれることが必要であり、この観測結果は単純な振動同士の干渉では説明できない。今後はなぜこのような現象が起こるのか、理論計算をまじえ、検討していきたい。

[1] Y. Nagasawa et al., *J. Phys. Chem. A* **107** 2431 (2003).

[2] Q. Hong et al., *J. Phys. Chem.* **97** 12561 (1993).

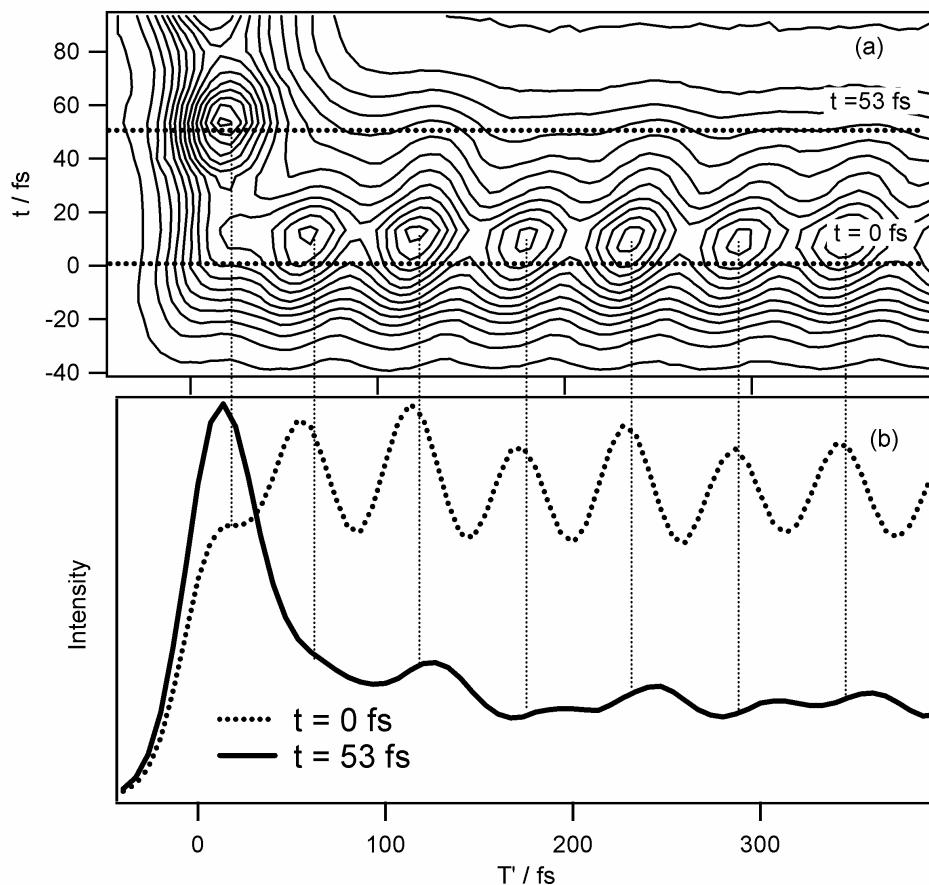


図1 (a) 「MS-scan」による温度 30K での OX4/PVA の 3PPE 信号の等高線プロット。(b) この信号の $t=0\text{fs}$ と $t=53\text{fs}$ での断面図。