

(理研・分子分光<sup>1</sup>、理研・レーザー物理工学<sup>2</sup>)○竹内佐年<sup>1</sup>、石井邦彦<sup>1</sup>、須田 亮<sup>2</sup>、緑川克美<sup>2</sup>、田原太平<sup>1</sup>

光によって分子中に作られた振動コヒーレンスを利用して光化学反応を制御できるのではないかという興味を背景にして、励起光の位相構造を操作することに注目が集まっている。この光化学反応のコヒーレント制御に関する研究は、光パルスの位相変調技術の進展とともに近年活発に行われはじめている。これまでに例えば、気相中分子の光解離反応における分岐比率<sup>1)</sup>、溶液中分子の二光子蛍光強度<sup>2)</sup>、光合成複合体での緩和経路<sup>3)</sup>などの最適化に関する報告が行われており、このことは光の位相が光化学反応を特徴付ける一つのパラメータに成り得ることを示唆している。しかしながら、これらの実験の多くは自動最適化ループにより励起光の位相構造を求めていくため、得られた位相構造と分子の振動構造・ダイナミクスとを直接結び付けて考えることが難しい。これらの現象をより深く理解するためには、基本的な分子を位相変調光を使って励起し、分子ダイナミクスに対する効果を時間領域で観測・検討することがまず重要であると思われる。

これまでの位相変調の多くは液晶空間光位相変調器や音響光学位相変調器を用いて行われてきたため、これら変調器の透過波長領域による制限から、可視・近赤外領域の励起光を用いた実験に限られることが多かった。このため、光化学的に重要な基本分子が電子吸収を示すことの多い紫外領域ではこれまで実験は困難とされてきた。最近われわれは紫外領域でも使用可能な独自の位相変調器<sup>4)</sup>を用い、光化学反応系への応用を念頭においた紫外極短パルス光の位相変調実験を進めている。今回、紫外領域での位相変調の詳細とともに変調光の位相構造の観測結果も合わせて報告する。

実験では、Ti:sapphire再生増幅器出力で励起した非同軸光パラメトリック増幅器の出力光を第二高調波に変換し、発生した紫外極短パルス光（中心波長360 nm、パルス幅20 - 25 fs、パルスエネルギー0.1  $\mu$ J）の位相変調を試みた。使用した変調器<sup>4)</sup>は空間光位相変調器の一種で、回折格子と

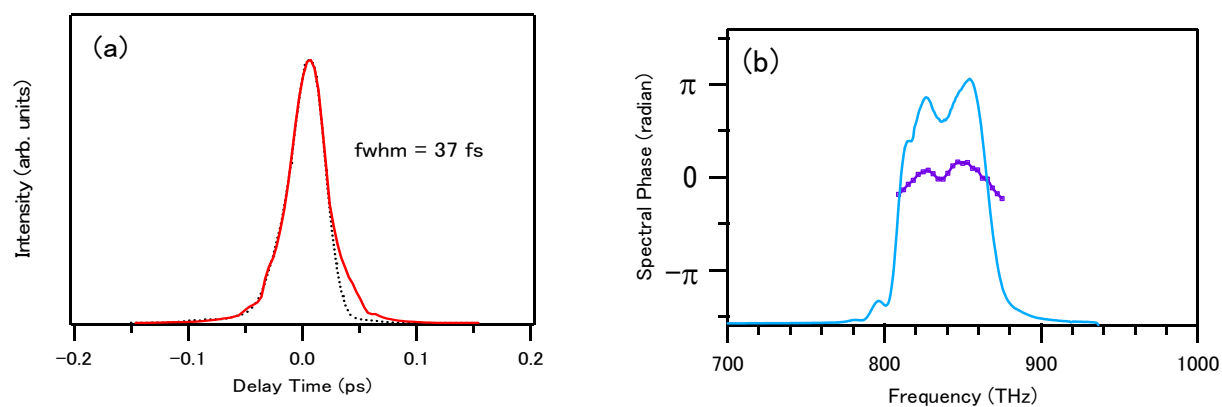


図 1. (a) 4f-光学系通過前（黒点線）および通過後（赤実線）の紫外パルスと別の可視域20 fsパルスとの相互相関信号。(b) SPIDER法により測定した4f-光学系通過後の紫外パルスの位相構造（紫色の点）とその強度スペクトル（水色実線）。

二枚の反射鏡から成るいわゆる4f-光学系で構成される。この4f-光学系の中でスペクトル成分が空間的に分散しかつ焦点を結ぶフーリエ面に細長い石英板を横方向に48枚並べ、それぞれの石英板の傾きをピエゾ素子で変化させている。これにより各スペクトル成分が石英板中を通過する光路長が変わるため、周波数領域での位相変調を行うことができる。この光位相変調器全体としてのエネルギー透過率は約20%であった。

まず石英板を入れない4f-光学系に紫外光を通す前後での時間波形を、別の可視域20 fsパルスとの相互相関測定により調べた。図1(a)に示すように、4f-光学系を通過後の時間波形は裾部分にわずかな広がりがあるが認められるものの通過前とほぼ同じ時間幅をもつことから、4f-光学系自体は位相変調を与えない零分散配置に近い状態に調整されていると考えられる。この4f-光学系を通過後の紫外パルスの位相構造をSPIDER<sup>5)</sup>と呼ばれる方法により測定すると、図1(b)に示すようにわずかな高次分散が残っているもののスペクトル全体にわたって比較的平坦な位相構造をしていることが分かる。次に石英板を導入した場合の相互相関とSPIDERデータの一例を図2(a)、(b)に示す。これらの図から、“位相変調”された紫外光は構造のある大きく変動する位相構造を示し、またそれに対応して、いくつかのパルスから成る時間波形に変わっていることがわかる。この状態から石英板の傾きを変えていくことにより、平坦な位相構造をもつ（フーリエ変換限界の）紫外光や希望のパルス波形に近づけることができると考えられる。発表では、こうした紫外極短パルスの成形についてデータを示しながら議論する。

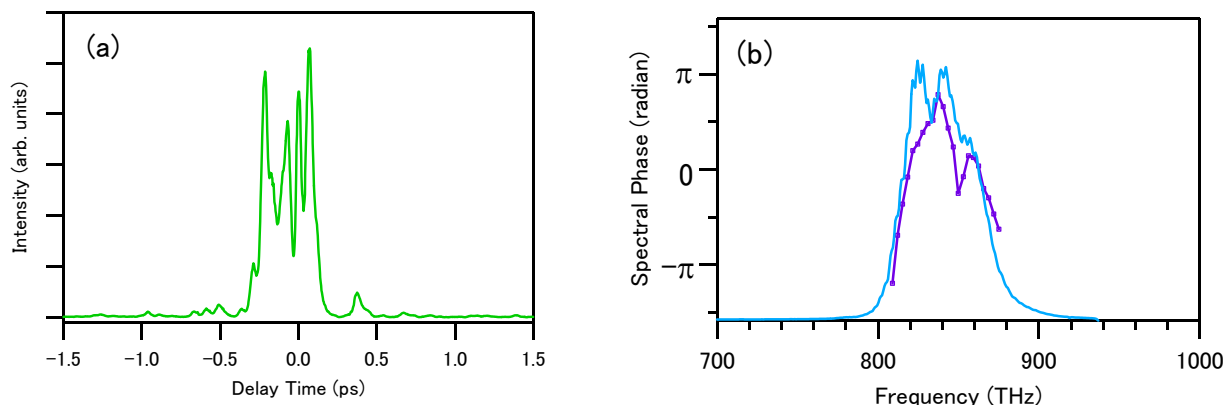


図 2. 石英板を入れることにより “位相変調” された紫外パルスの特性。(a) 相互相関信号、(b) SPIDER 法により測定した位相構造 (紫色の点) と強度スペクトル (水色実線)。

#### 参考文献

- 1) A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber, *Science*, **282**, 919 (1998).
- 2) T. Brixner, N. H. Damrauer, P. Niklaus, and G. Gerber, *Nature*, **414**, 57 (2001).
- 3) J. L. Herek, W. Wohlleben, R. J. Cogdell, D. Zeidler, and M. Motzkus, *Nature*, **417**, 533 (2002).
- 4) A. Suda, Y. Oishi, K. Nagasaka, P. Wang, and K. Midorikawa, *Opt. Exp.* **9**, 2 (2001).
- 5) C. Iaconis and I. A. Walmsley, *Opt. Lett.* **23**, 792 (1998).