

## フェムト秒縮退4光波混合によるコヒーレント振動の増幅

(阪大院基礎工・極限研セ) ○長澤 裕、森 芳雄、中川 佑歌子、宮坂 博

【序】分子の振動や電子状態のコヒーレンスをコントロールして、化学反応や分子運動などを制御しようという様々な研究が行われており、このようなコンセプトを「コヒーレント制御」と呼ぶ。縮退4光波混合の一種であるフォトンエコーでは、いったん消えた電子のコヒーレンスを位相反転により復活させることができ、これも一種のコヒーレント制御である。十分に短いフェムト秒パルスを用いると、分子内振動も ISRS (impulsive stimulated Raman Scattering)等によりコヒーレントに誘起される。この2つの現象を組合すことによって、新しいコヒーレント制御法もしくは振動分光法を開発できないか、と考える低温ポリマーガラス中で縮退4光波混合の実験を行ってきた。その結果、一部の低波数振動をパルス間隔を変化させることによって、増幅することができることがわかったので報告する。

【実験】当研究室で開発したキャビティダンプ型自己バンド同期 Cr:forsterite レーザーの第二高調波 (635nm) を実験に使用した。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) をドーブした polyvinyl alcohol (PVA) と poly methyl methacrylate (PMMA) のフィルムである。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、温度を 10 K として実験を行った。

【シミュレーション】S. Mukamel や M. Cho らの方法に基づき、密度行列要素の時間発展を考慮したコンピュータシミュレーションを行った。ここでは調和振動子近似と線形結合が仮定されている。プログラムは T. Joo によって開発されたコードを改造したものをを用いた。系の熱揺動の周波数成分を表すスペクトル密度は OX4 の共鳴ラマン散乱測定の結果とガラスのフォノンモードを表すブラウンアン振動子を組み合わせることにより構築

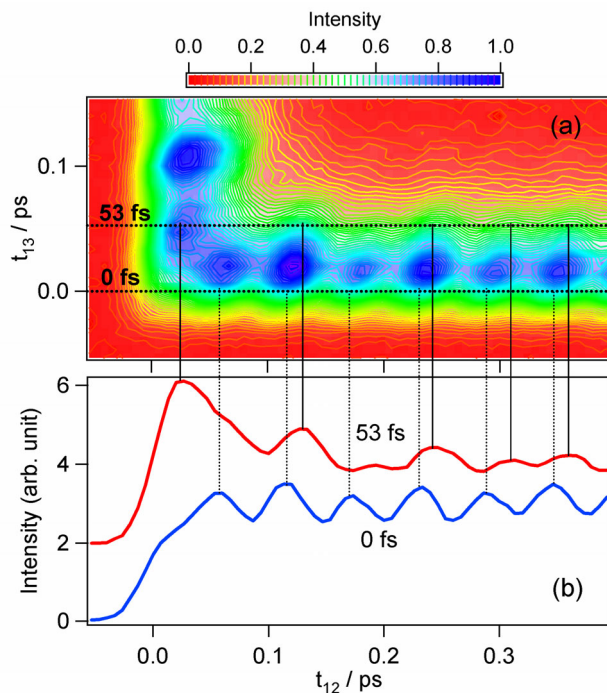


図 1. (a) OX4/PVA (10 K) の縮退 4 光波混合信号強度の等高線プロット。(b)  $t_{13} = 0$  fs と 53 fs の時の信号強度の  $t_{12}$  依存性。

した。これをもとに吸収スペクトルとフォトンエコーの温度変化をフィッティングすることにより変数パラメータの値を決定した。

**【結果と考察】** 図 1(a)は信号強度を 1 番目と 2 番目のパルスの時間差  $t_{12}$  と 1 番目と 3 番目のパルスの時間差  $t_{13}$  に対して等高線プロットしたものである。信号強度はコヒーレントな分子振動により揺らいでいることがわかる。そこで、 $t_{13} = 0$  fs と 53 fs について信号強度の  $t_{12}$  依存性を抜き出してみると、図 1(b)のようになり、 $t_{13} = 0$  fs と 53 fs では振動の様子が異なることがわかる。これをさらに広い時間領域に拡張したのが図 2(a)であり、これのフーリエ変換スペクトルの実部が図 2(b)である。 $t_{13} = 53$  fs で  $300\text{ cm}^{-1}$  近傍の振動が増幅されているのがわかる。351、228、 $150\text{ cm}^{-1}$  等の弱いバンドにも再現性があることを強調しておく。このような増幅効果は  $586\text{ cm}^{-1}$  のバンドには現われない。さらに  $t_{13} = 107$  fs ではこれらの振動は消え、 $30\text{ cm}^{-1}$  近傍にブロードな低波数バンドが現われているのがわかる。

この実験結果をシミュレーションにより再現したのが図 3 である。実験結果を極めてよく再現しているのがわかる。シミュレーションでは  $300\text{ cm}^{-1}$  近傍には  $307\text{ cm}^{-1}$  のバンドしか考慮していないので、他のバンドは現われていない。 $147\text{ cm}^{-1}$  のバンドは  $733\text{ cm}^{-1}$  と  $587\text{ cm}^{-1}$  のバンドの差周波が現われているようである。 $t_{13} = 107$  fs では  $50\text{ cm}^{-1}$  近傍にブロードな低波数バンドが現われており、これがガラスのフォノンモードに由来するものであることがわかった。ただし、そのピーク波数はもとのフォノンモードのそれを正確に反映してはいない。シミュレーションの結果から、増幅効果が現われるのは、低波数で光学遷移とのカップリングが弱いバンドに限られることがわかった。

昔から 3 パルスフォトンエコーにおいて振動数  $\omega$  の振動が現われる時、 $t_{13}$  を振動周期に同調(in phase、 $t_{13} = 2\pi n / \omega$ 、 $n = 0, 1, 2, \dots$ )させると振動の強度が弱まる効果が mode suppression 効果として知られていた。今回の結果は逆に  $t_{13}$  を振動周期から半周期ずらす(out of phase、 $t_{13} = 2\pi(n+1/2) / \omega$ )と  $t_{13} = 0$  fs に比べて強度が強くなることを示すものである。

**【参考文献】** Y. Nagasawa, et al., *J. Phys. Chem. B* **109**, 11946-11952 (2005).

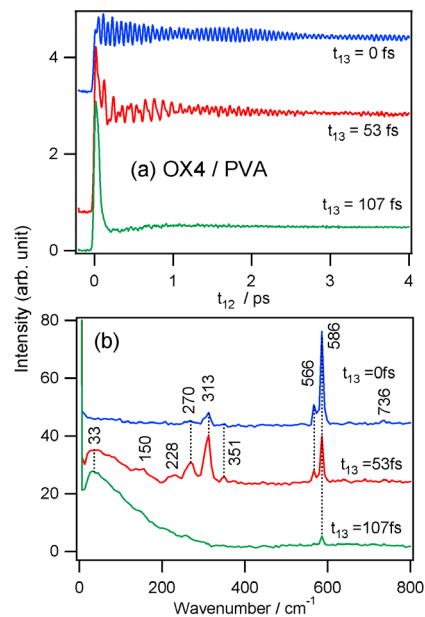


図 2. (a) OX4/PVA (10 K)の縮退 4 光波混合信号強度の  $t_{13} = 0$  fs と 53 fs の時の  $t_{12}$  依存性。(b)そのフーリエ変換スペクトルの実数部。

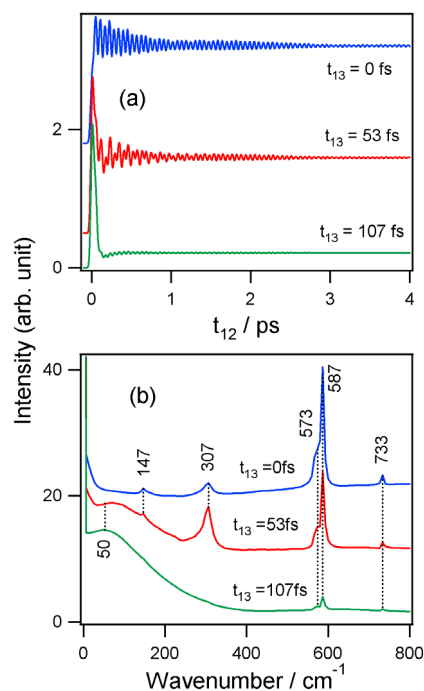


図 3. (a) OX4/PVA (10 K)の縮退 4 光波混合信号強度の  $t_{13} = 0$  fs と 53 fs の時の  $t_{12}$  依存性のコンピュータシミュレーション。(b)そのフーリエ変換スペクトルの実数部。