

論文題目

Sub-10fs near-UV/VIS pulse generation with a TH-pumped NOPA : Design and development motivated by sub-5fs VIS spectroscopy

第三高調波励起非共直線光パラメトリック増幅 による近紫外-可視域サブ10フェムト秒パルス発生： 可視域サブ5フェムト秒分光に基づく設計と開発

西村久美子

背景

原子分子レベルのマイクロな事象は空間的のみならず時間的にもマイクロ、すなわち我々の知覚をはるかに越えた超高速過程である。空間・時間の両サイドからのバランスのとれた発展によって自然現象の本質が明らかにされる。このための最新鋭の武器が超高速光技術であり、それはレーザー技術によってもたらされたものである。現在に至るまでフェムト秒レーザーの需要および様々な応用への可能性が高まるのにもなって、間断ない短パルス化が進んできた。これはパルス幅の記録を更新するという挑戦のみならず、物理・化学・光生物学の基礎的過程の動的な研究に対する要求にも端を発する。中でも非共直線光パラメトリック増幅(NOPA)によるサブ10フェムト秒の超短パルスに秘められた可能性は、その非線形分光に対する数々の業績から証明されてきた。例えばボンド破壊の初期過程、光反応中心の電子輸送、凝縮相の緩和等は、フェムト秒パルスによってのみ時間分解が可能である。特に分子間・内振動や位相緩和はサブ10フェムト秒パルスが必要となる。超短パルスという強力なツールを用いることにより核の運動をあたかも静止しているかのように捉えることができ、フェムト秒超短パルス時間分解分光という直接的観測が可能になるのである。

可視域サブ5フェムト秒超短パルスによる擬イソシアニン(PIC)J会合体の2次元分光 導入

J会合体の研究はJellyとSheibelによる1936年の独立な発見に始まる。本論文で対象とするシアニン色素J会合体は分子会合体の一種であり、単分子の時に見られる幅広い吸収帯より低エネルギー側に非常に先鋭化した新たな吸収帯(Jバンド)が現れるという特徴を持つ。このことは一次元フレンケル励起子モデルによりよく説明される。1936年の発見以来この特異な吸収帯をもとにJ会合体の構造・系のサイズ依存性等、分光学的研究が盛んに行われてきた。さらに近年レーザーの短パルス化が進むにつれて、そのダイナミクスに関してもピコー100fs領域での研究が行われてきた。特にフェムト秒領域における研究はJ会合体の非線形超高速応答を初めて詳細に観測し、その機構を統一的に解明したという観点から非常に意義深いものであった。本研究では飛躍的に時間分解能の良いサブ5fsパルスを用い、超高速応答を示す励起子系の緩和ダイナミクスのみならず分子振動を実時間で捕らえることに挑戦した。分子振動はJ会合体の会合の形態を直接反映していると考えられるためそれらのダイナミクスを探ることは非常に興味深いテーマの一つである。

また光源に用いた第二高調波励起 NOPA は我々のグループによって開発されたものである。スペクトルは可視域で470から800nmにおよび、3.9fsの世界最短パルスとなる。NOPA の特性は①広帯域の利得バンド幅、② μJ オーダーの安定な出力、③平滑なスペクトル形状、④応用性であることから分光光源として最適である。

実験

サンプルとしてはスピコートによって製作した薄膜を用い、測定手法は室温下のポンプ・プローブ法である。光源には第二高調波励起のNOPA(5fs、500-750nm)を用いた。この時Jバンド(中心波長575nm)は共鳴励起となる。検出系にマルチチャンネルロックインアンプを組み込み多波長で同時測定を行っているので、シングルチャンネルの測定と比較して飛躍的に高い測定精度が得られる。

結果

図1(a)に時間分解吸収差スペクトルを示した。負のピーク(青)は基底状態のブリーチング及び一励起子状態からの誘導放出によるもの、正のピーク(赤)は誘導吸収 $n \rightarrow n+1$ 励起子遷移の重ね合わせによるものと解釈できる。以降これらの領域をBL領域・IA領域と呼ぶことにする。(a)をフーリエ変換して得られたのが(b)である。図中の斜線はポンプ光の散乱光とプローブ光の干渉しによるノイズであり、シングルチャンネルの検出では分離できなかった成分をマルチチャンネルで同時測定を行うことで簡単に見分けることができるようになったことがわかる。BL・IA両領域におけるより詳細な解析の結果、定常ラマン散乱測定と一致する10個の振動モードの他に 152cm^{-1} に新たなモードを発見した(c)。これらの10個のモードに関しては、ラマン散乱の結果と相対強度比が異なることを見出した。また特に会合体の形成を反映していると考えられる面外振動2つの低周波モード($228, 282\text{cm}^{-1}$)に着目しスペクトルフィッティングによる解析を行った結果(d)から、分子振動を説明するモデルとしてノンコンドン型のエキシトン-フォノンカップリングモデルを提案した。このモデルに基づいて双極子変調量($\delta\mu/\mu$)を求め、それぞれ0.3、0.5%であることを導き出した。さらに 100cm^{-1} 以下の低周波モードについて詳細な解析を行い定常のラマン散乱分光では観察されないフォノンモードを発見した。

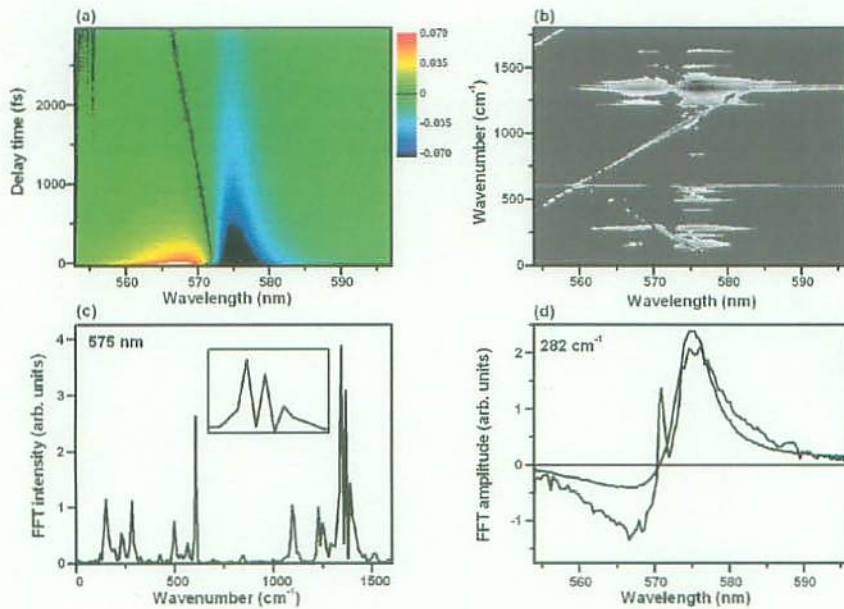


図1: 測定及び解析結果

展望

本研究の成果をより明確にするには、PIC のモノマーを同条件下で分光することが挙げられる。しかしモノマーの吸収帯はJバンドより短波長側の近紫外域に位置するため第二高調波励起NOPAでの分光測定は不可能である。またPICのみならず他の興味深い分子系の多くが近紫外域に吸収帯を有する。この領域において第二高調波励起NOPAに匹敵する時間分解能を持つ光源は現在まで存在しなかった。近紫外域を含む超短パルスの開発は急を要する課題である。

第三高調波励起非共直線光パラメトリック増幅による近紫外—可視域フェムト秒パルス発生導入

可視域での超短パルス分光を紫外域にまで拡張するための光源として第三高調波励起のNOPAが有望である。現在までに紫外域の超短パルス光源として、可視域における第二高調波励起NOPAの出力スペクトルの和周波をアクロマティックに位相整合をとることで紫外域に変換する手法から7fsを得た報告例もある。このアイデアは画期的ではあるが、NOPAの後さらに1回の波長変換を介しているため安定性の面で心配があり分光応用の報告例はない。そこで我々は現在まで最短でも25fs程度の圧縮にしか成功し

ていなかった第三高調波励起NOPAに着目し完成に挑むことにした。得られる波長領域は近紫外-可視域の250THz にわたる。この研究は第二高調波励起NOPAの紫外域への拡張を実証するという意義もあり、またこの手法によりフーリエ限界までの圧縮にし成功した場合対象となる波長領域で既存の手法の中でも最短パルス幅が得られることになる。

実験

第三高調波励起の NOPA の構成を図2に示した。系は主に、①白色光発生(材料の選択・実装)、②白色光増幅(NOPAの設計・調整)、③分散補償(プリズム対とディフォーダブルミラー(DFM)を組み込んだ4f系波形整形器から構成される圧縮系の設計・実装)、④パルス評価(圧縮後のパルスをXFROG法により評価しフィードバックをかけて最適化)、の4系統から成る。

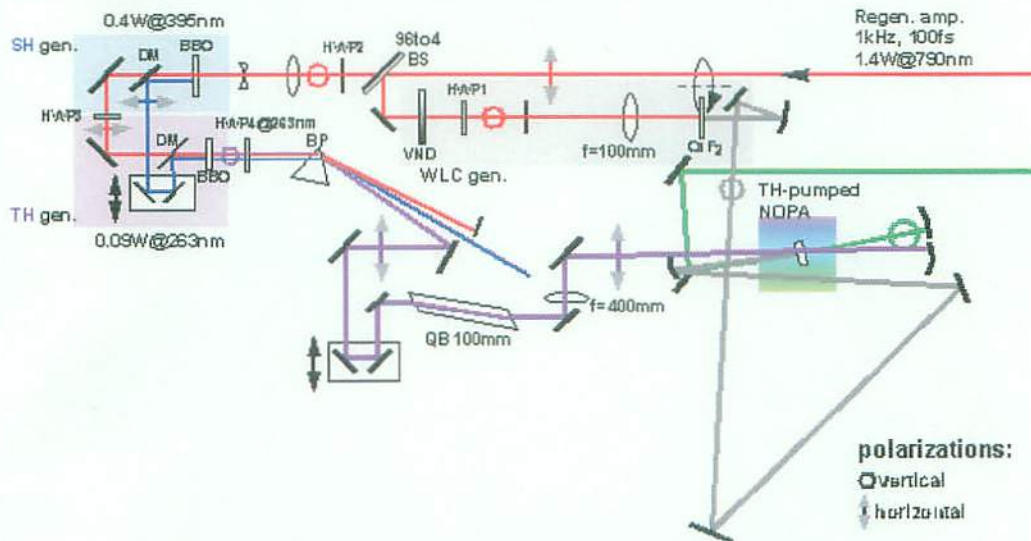


図2: 第三高調波励起非共直線光パラメトリック増幅器の構成

XFROG の測定条件はFSR(FROG sampling rate)と呼ばれるサンプリング基準を満たすように選択し、信号に含まれる時間・周波数両領域での情報を失わないように考慮されている。XFROG 測定の結果に対してFROG アルゴリズムによる電場の再構築(リトリーブ)を行うことにより元の電場波形を求める。

結果

DFM も含めた分散補償後のパルス波形強度および位相を求めた結果を図3に示した。結果として半値全幅で約6fsのフーリエ限界に近い超短パルスが得られたことが確かめられた。

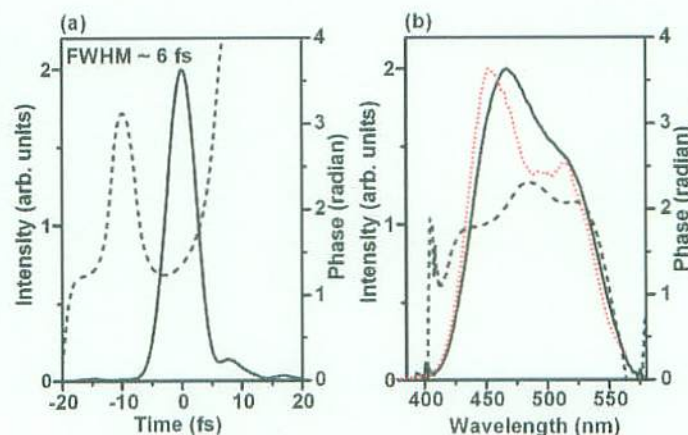


図3: 分散補償後のパルス波形強度(実線)および位相(破線)の(a)時間依存性(b)スペクトル

考察1(参照パルス評価誤差が被測定パルス評価に及ぼす影響)

我々の測定条件では被測定パルスと参照パルスのパルス幅比が約1対20であるため、諸ノイズが被測定パルス評価に及ぼす影響が懸念される。誤差の中でも最も結果に影響を与えるのは参照パルス評価誤差であるとし、その誤差がどの程度まで許容されるのかを数値計算によって見積もった。その結果参照光パルスのパルス幅の10%程度にあたる誤差が、被測定パルスのパルス幅に対して与える誤差は数%程度であることが明らかになった。参照パルスの評価誤差は5%以内であることは繰り返し測定により確かめられているため、この誤差は被測定パルスの見積もり結果に無視できる程度の影響しか及ぼさないことが示された。結果として測定条件から決まる誤差が支配的であること結論付けることができ、被測定パルスの最終的なパルス幅は 6 ± 0.3 fsである。

考察2(再現性)

時間ごと・日ごとの2通りの時間単位で繰り返し測定の結果を解析し、再現性が良いことを示した。特に短波長側の残余チャープは全ての測定結果に一貫して現れており、本研究の圧縮系の配置では分散が完全に補償しきれていなかったことがわかった。

考察3(到達パルス幅)

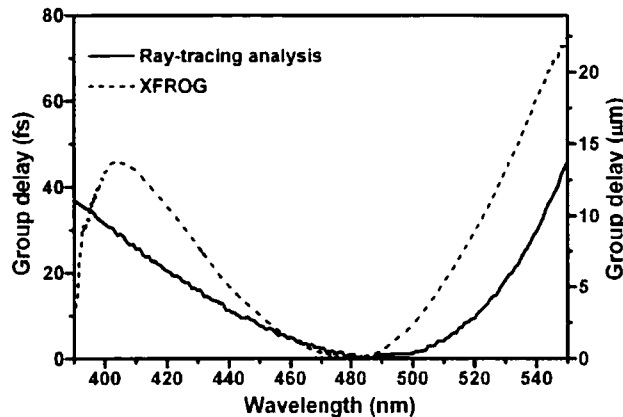


図4:レイ・トレーシング法から予想された残余分(黒実線)、XFROG測定の結果から求められた(青破線)群遅延NOPAの出力光のフーリエ限界幅が約4.5 fsであるのに対し、実際には約6 fsの圧縮に留まった。フーリエ限界にまで圧縮することができなかった要因に対する考察は以下の通りである。圧縮系の設計は、DFMを稼働させずに大まかな圧縮を行った後にDFMを稼働させて残りの分散を圧縮する手順を想定して行った。実際にDFMを稼働させずに圧縮を行った後に残余チャープを見積もった結果を図4に示した。図からは特に短波長側において予想より変動の激しいチャープが残っていることが見て取れる。DFMの分解能を考慮すると、この変動は補償できる範囲を超えているため完全な補償を行うことができなかったことがわかる。残余チャープが数値計算の見積もりと異なった理由として、特に短波長側で実際にはプリズムの媒質分散も効いているという可能性が考えられる。

展望

今後フーリエ限界までの圧縮を行うための現実的な方法としては、4f系波形整形器の焦点距離 f を大きくすることで現在の系では約半数しか有効に使用していなかったDFMの稼働素子数を増やす方法が挙げられる。また、本研究の一環として行った近紫外域対応のチャープミラーの評価結果をもとに設計を行い導入することも有効な手段となるであろう。

また導入にも記した通り、本研究で得られた出力パルスは分光光源としても魅力的であるため、近紫外域に吸収を持つ分子等の振動時間分解分光への応用が期待される。