

マイケルソン干渉計を用いた
鏡形および非鏡形超高真空

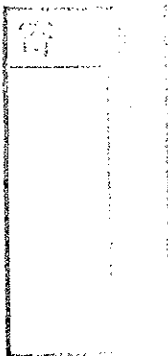
1999年3月

藤 貴 夫

マイケルソン干渉計を用いた
線形および非線形超高速分光

1999年3月

藤 貴夫



93012340

目次

第1章 序論	1
1.1 背景	1
1.2 マイケルソン干渉計を用いた位相敏感超高速分光	2
第2章 白色光マイケルソン干渉計を用いた超短光パルス伝搬の観測	5
2.1 測定原理	5
2.1.1 自己相関	5
2.1.2 相互相関	7
2.1.3 フーリエ変換	9
2.2 実験装置	10
2.3 実験方法	15
2.4 測定結果と考察	17
2.4.1 測定試料	17
2.4.2 吸収スペクトルが入射スペクトルの外にある場合	17
2.4.3 吸収スペクトルが入射スペクトルの中にある場合	18
2.4.4 吸収スペクトルが入射スペクトルよりも広い場合	22
2.5 まとめ	25
第3章 モノサイクルパルス伝搬の観測	26
3.1 実験の原理と方法	26
3.2 測定結果と考察	28
3.2.1 試料	28
3.2.2 実験結果と考察	29
3.3 まとめ	30
第4章 同位相および位相反転2パルス励起の観測	34
4.1 実験の目的	34
4.2 実験の原理と方法	34
4.2.1 実験の原理	34
4.2.2 実験装置	36

4.3	測定結果	37
4.4	考察	39
4.4.1	ブロッホベクトル	41
4.4.2	実験結果の考察	42
4.5	まとめ	43
第5章	2パルスフォトンエコーの波形測定	45
5.1	実験の原理	45
5.2	実験装置	46
5.2.1	連続発振モード同期チタンサファイアレーザー	46
5.2.2	フォトンエコー波形を測定するためのマイケルソン干渉計	48
5.3	測定結果	49
5.4	考察	49
5.4.1	摂動論によるフォトンエコーの波形の計算	49
5.4.2	非マルコフ効果を考慮したストキャスティックモデル	55
5.4.3	蓄積フォトンエコーの成分	57
5.5	まとめ	60
第6章	蓄積フォトンエコーの波形測定	63
6.1	蓄積フォトンエコー	63
6.2	実験の原理	64
6.3	蓄積フォトンエコーの波形	65
6.4	実験装置	69
6.5	測定結果と考察	70
6.6	まとめ	76
第7章	位相敏感ポンプ・プローブ分光	78
7.1	実験の原理	78
7.2	実験装置	79
7.3	測定結果	79
7.4	考察	82
7.5	数値計算	86
7.6	まとめ	91
第8章	結論	92
付録A	位相変調法	94
A.1	位相変調法によって測定される相関波形	94
A.2	位相変調法によって測定されるフォトンエコー波形	99

第 1 章

序論

1.1 背景

1990年ごろに自己モード同期チタンサファイアレーザーの技術が急激に進歩した [1-4]。それによって最近では、フェムト秒超短光パルスが非常に簡単に扱えるようになった。そして、それを用いた超高速ダイナミックスの研究が盛んに行われるようになってきている。こうしたフェムト秒パルスを用いた原子や分子等のミクロなダイナミックスの研究は、それらミクロな系の波動関数の操作や新たな化学反応の制御法の研究へと進みつつある [5]。そこでは、入力パルス電場や出力パルス電場の波長や強度のみならず、位相が極めて重要である。例えば、振幅が同じパルスでも位相が異なると、試料に対する波動関数操作への効果は全く異なったものとなる [6-13]。また、そうした波動関数の変化の観測においては、出力パルス電場の波長や強度だけではなく、位相情報も重要になる。また、複雑な系における光と物質の相互作用の研究においては、電場の強度だけでは不十分で、位相も測定することが求められている [14-17]。しかし、通常の分光学的実験では、そのパルスエネルギーやスペクトルあるいはパルスの強度波形などが測定されるのみで、 10^{14} Hz から 10^{15} Hz の高速で振動する波動としての時間波形を位相も含めて測定することはほとんど行われていない。

このように高速で振動する光電場の測定は、現在のところ干渉法によってのみ可能である。最近では、試料の入射光と透過光とを干渉させ、それをスペクトル分解して、光電場の位相を測定する実験がよく行われている [18-23]。この実験は測定したスペクトルを時間領域にフーリエ変換して、電場の時間変化を求めている。また、frequency-resolved optical gating (FROG) [24-26] による電場の振幅と位相の測定も最近盛んに行われつつある [27-30]。これは試料の入射光と透過光との強度相関をスペクトル分解し、そのスペクトル成分から時間領域における電場を再構築することによって、電場の時間変化を求めている。これらの方法は一度スペクトルを測定し、それを時間領域に変換することによって電場の時間変化を求めている。

本研究では、マイケルソン干渉計を用いて、試料の入射光と透過光との電場相関を測定することにより、光パルスの振動波形やその変形についての情報を測定することを試みた。この方法は、スペクトル領域の測定ではなく、時間領域の測定であるため、より直接的に電場の時間変化を測定することができる。ただ、電場相関を測定する際に、電場の振幅だけでなく、位相の情報も得るためには、安定性の高い干渉計の構築が必要である。本研究では、その問題を解決し、マイケルソン干

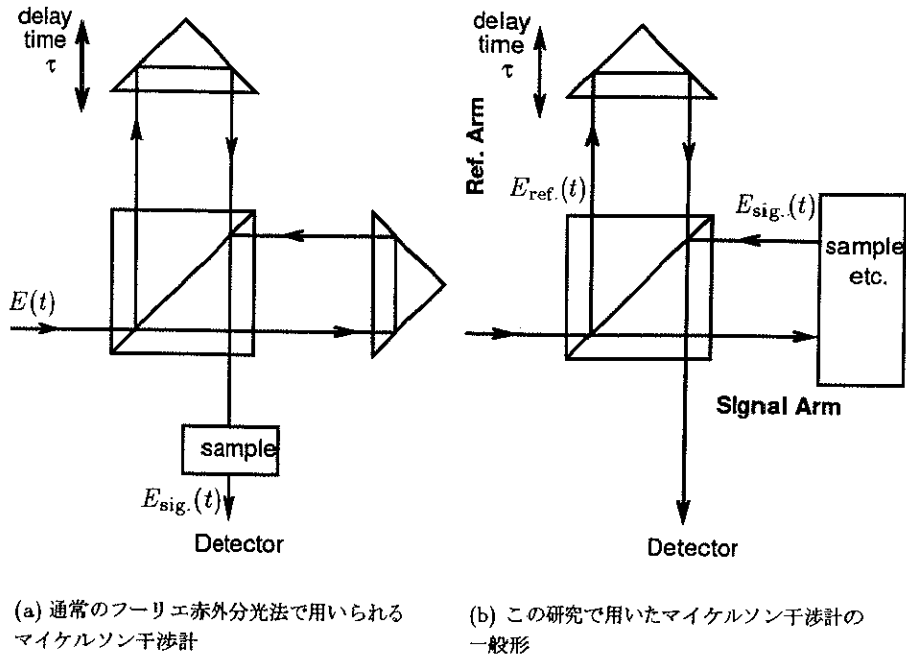


図 1.1: マイケルソン干渉計の比較

干渉計を用いた線形および非線形超高速現象の位相も含めた測定を高い S/N 比で行うことができた。

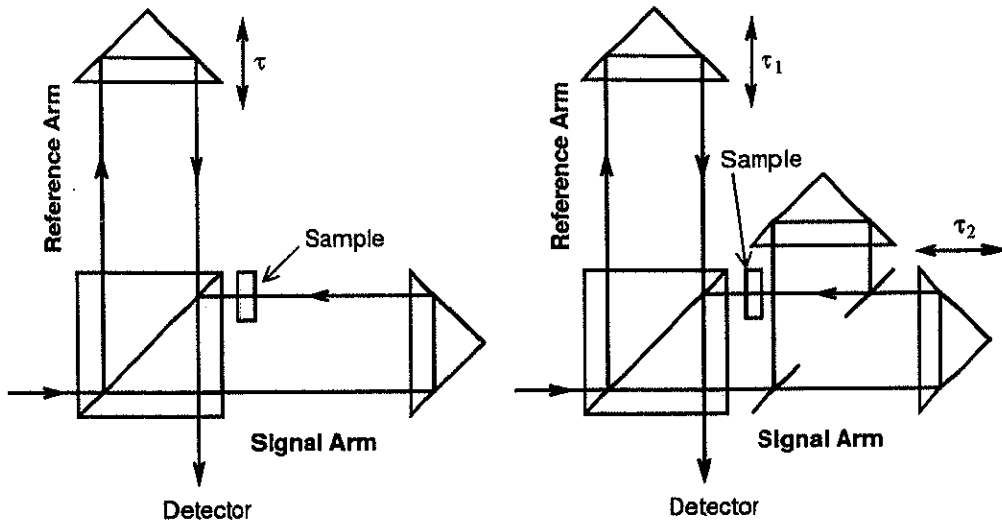
1.2 マイケルソン干渉計を用いた位相敏感超高速分光

本論文ではマイケルソン干渉計を用いた様々な超高速分光について説明する。それぞれ少しずつ異なった形をしたマイケルソン干渉計を用いているが、すべての干渉計において共通の特徴がある。それについてここで説明する。また、一般的に、マイケルソン干渉計を用いた分光法としてフーリエ赤外分光法 (FTIR) [31] が最も有名であるが、それと本研究で用いたマイケルソン干渉計との違いについてもここで説明する。

通常の FTIR におけるマイケルソン干渉計は図 1.1(a) のような装置である。この片側の光路を掃引することによって電場 $E_{\text{sig.}}(t)$ の自己相関 ($E_{\text{sig.}}(t)E_{\text{sig.}}(t+\tau)$) を測定することができる。この自己相関をフーリエ変換すると透過光のパワースペクトルが求まり、これから試料の透過スペクトルが求めることができる。しかし、この自己相関には電場の強度の情報、つまり、試料の透過スペクトルや反射スペクトルの情報は含まれているが、電場の位相についての情報は含まれていない。

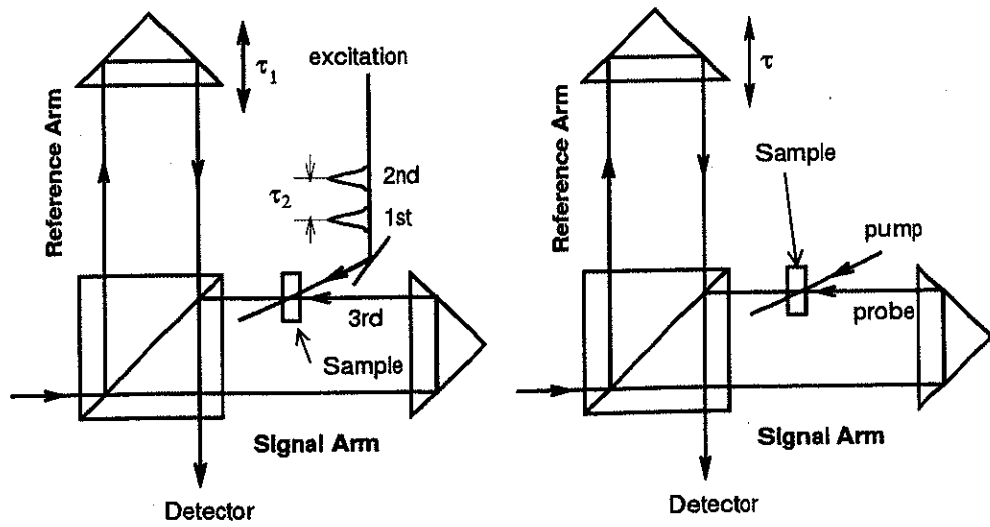
一方、本研究で用いたマイケルソン干渉計は図 1.1(b) である。このマイケルソン干渉計では、片側の光路に試料等をおき、測定したい電場 $E_{\text{sig.}}(t)$ ともう片側の光路を通った参照光電場 $E_{\text{ref.}}(t)$ とを干渉させることによって、 $E_{\text{sig.}}(t)$ と $E_{\text{ref.}}(t)$ との相互相関 ($E_{\text{ref.}}(t)E_{\text{sig.}}(t+\tau)$) を測定する。この相互相関は $E_{\text{sig.}}(t)$ の強度だけでなく、 $E_{\text{sig.}}(t)$ の $E_{\text{ref.}}(t)$ に対する位相情報も含んでいる。

本論文においてすべての実験系は図 1.1(b) のマイケルソン干渉計が基礎となっている。つまり、マイケルソン干渉計の片側の光路に試料等が挿入されており、それを透過した光、すなわち測定したい信号光と、何も透過していない素性のわかった参照光とを干渉させ、片側の光路を掃引して信号光と参照光との相互相関を測定する。その相互相関から信号光の振幅、スペクトルや位相の情報を取り出すことができるというわけである。本論文では、全ての干渉計において、参照光の通る光



(a) 第2章、第3章の実験で用いた干渉計の模式図

(b) 第4章、第5章の実験で用いた干渉計の模式図



(c) 第6章の実験で用いた干渉計の模式図

(d) 第7章の実験で用いた干渉計の模式図

図 1.2: 本論文の実験で用いたマイケルソン干渉計

路を Reference Arm、信号光が通る光路を Signal Arm としている。

本論文の構成は以下の通りである。第 2 章では白色光を光源としたマイケルソン干渉計を用いた線形超高速分光について説明する。この実験で用いたマイケルソン干渉計の模式図を図 1.2(a) に示す。Signal Arm には試料が挿入されている。この干渉計によって、試料の透過光電場と入射光電場との相互相関を測定することができる。この相互相関の形から、超短光パルスが試料を通過する際の振幅の変化だけでなく、位相の変化まで明瞭に測定することができる。また、光源がパルスレーザーではなく白熱灯であることもこの実験の特徴的なところである。この実験では、時間分解能は光源のパルス幅ではなく、スペクトル幅の逆数に比例するので、白熱灯のような極めてインコヒーレントな光を用いても、超高速分光が可能である。このような測定の原理、および測定結果について、この章で詳しく述べる。第 3 章では第 2 章の干渉計の光検出する部分を改良した干渉計を用いた実験について説明する。光検出部分に工夫をすることによってより広いスペクトルの光を測定することができるようになった。それによって、光電場の振動が 1 回しかないようなモノサイクリカルパルス電場が試料を透過する様子を位相も含めて測定することができた。これにより、試料の線形応答関数に近い形を直接的に測定できることになる。第 4 章では第 2 章の干渉計の Signal Arm を、さらにビームスプリッタによって分割した干渉計 (図 1.2(b)) を用いた実験を示す。この干渉計では、2 つの超短光パルスが試料を伝搬する様子を観測することができる。そこでは 2 つの超短光パルスの位相関係によって試料に対する応答が大きく変わる様子が観測された。第 5 章では第 4 章の干渉計の光源を超短光パルスレーザーに置き換え、線形だけでなく、非線形超高速分光も可能であることを示す。ここでは、非線形現象の 1 つである 2 パルスフォトンエコーの波形の測定を行った結果を示す。従来のフォトンエコーの研究では、フォトンエコーの強度のみを測定することがおもであったが、この測定においてはフォトンエコーパルス電場の振動する様子まで観測することができた。第 6 章では図 1.2(c) のような干渉計を用い、蓄積フォトンエコーの波形測定を行った結果を示す。この実験においても、フォトンエコーパルス電場の振動する様子が観測された。第 7 章ではポンプ・プローブ分光法とマイケルソン干渉計を組み合わせた図 1.2(d) のような干渉計を用いて実験を行った結果を示す。この実験ではプローブ光波形の強度だけでなく、位相の時間変化も測定することができた。第 8 章ではこれらの実験をまとめ、この装置が将来どのように役に立つのかを述べる。

第 2 章

白色光マイケルソン干渉計を用いた超短光パルス伝搬の観測

この実験は白熱灯を光源としたマイケルソン干渉計を用いて、試料の透過光と入射光との相互相関を測定することにより、超短光パルスが試料を透過する様子を位相も含めて観測するというものである。まず、その実験の原理を説明し、それから具体的な測定方法、測定結果を示す。最後に結論としてこの測定方法の価値について述べる。

2.1 測定の原理

2.1.1 自己相関

マイケルソン干渉計とは図 2.1 のような装置である。ビームスプリッタによって光を 2 つに分け、片側のパスに遅延時間 τ をつけて再び重ね合わせて干渉させる。このときに検出される電場の信号強度 $I(\tau)$ は、2 つに分けられた電場をそれぞれ $E(t)$ 、 $E(t + \tau)$ とすれば、

$$\begin{aligned} I(\tau) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt |E(t) + E(t + \tau)|^2 \\ &= \langle |E(t) + E(t + \tau)|^2 \rangle \end{aligned} \quad (2.1)$$

となる。 $\langle \rangle$ は時間平均を表わす。これを展開すると次のようになる。

$$\begin{aligned} I(\tau) &= \langle |E(t)|^2 + |E(t + \tau)|^2 + 2E(t)E(t + \tau) \rangle \\ &= \underbrace{\langle |E(t)|^2 \rangle}_A + \underbrace{\langle |E(t + \tau)|^2 \rangle}_B + 2 \underbrace{\langle E(t)E(t + \tau) \rangle}_C \end{aligned} \quad (2.2)$$

電場が定常的で、電場の周期と比べて時間平均を十分長く行ったとすれば、A と B の項は等しい定数となる。その定数を I_0 とおくと、

$$I(\tau) = 2I_0 + 2 \underbrace{\langle E(t)E(t + \tau) \rangle}_C \quad (2.3)$$

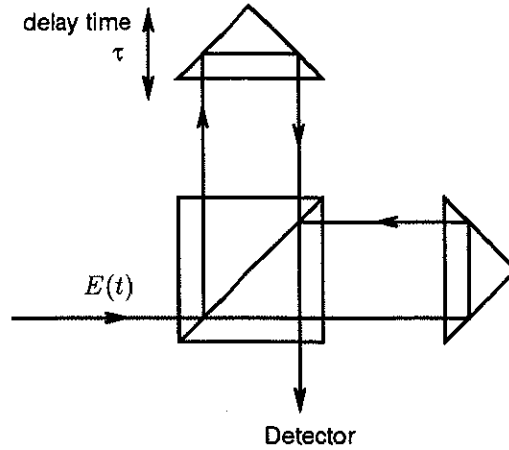


図 2.1: マイケルソン干渉計

となる。C の項を電場 $E(t)$ の自己相関 (autocorrelation) という。自己相関を $C_A(\tau)$ とおいてあらためて書き直すと、

$$C_A(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt E(t) E(t + \tau) \quad (2.4a)$$

$$= \langle E(t) E(t + \tau) \rangle \quad (2.4b)$$

となる。

ここで、自己相関をフーリエ変換するが、本論文でのフーリエ変換の定義は次のようにする。

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \tilde{f}(\omega) \exp[-i\omega t] \quad (2.5a)$$

$$\tilde{f}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt f(t) \exp[i\omega t] \quad (2.5b)$$

これにしたがって自己相関をフーリエ変換すると、

$$\begin{aligned} \tilde{C}_A(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \langle E(t) E(t + \tau) \rangle \exp[i\omega \tau] \\ &= \left\langle E(t) \int_{-\infty}^{\infty} d\tau E(t + \tau) \exp[i\omega \tau] \right\rangle \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt E(t) \tilde{E}_T(\omega) \exp[-i\omega t] \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \tilde{E}_T(-\omega) \tilde{E}_T(\omega) \end{aligned} \quad (2.6)$$

となる。ただし、

$$E_T(t) = \begin{cases} E(t) & -T/2 \leq t < T/2 \\ 0 & \text{それ以外} \end{cases} \quad (2.7)$$

である。また $E(t)(E_T(t))$ は実数であるので

$$\tilde{E}(-\omega) = \tilde{E}^*(\omega) \quad (2.8a)$$

$$\left(\tilde{E}_T(-\omega) = \tilde{E}_T^*(\omega) \right) \quad (2.8b)$$

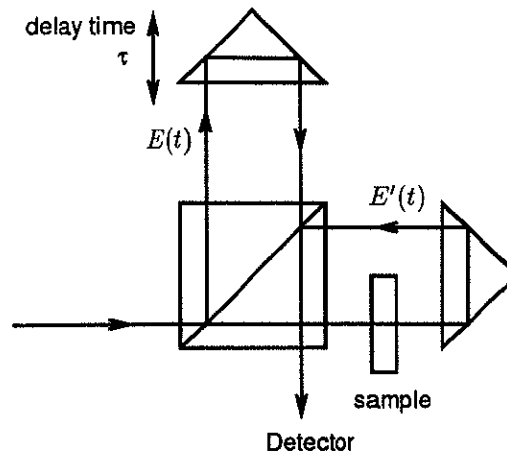


図 2.2: マイケルソン干渉計による相互相関の測定

であるから、結局、

$$\tilde{C}_A(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{|\tilde{E}_T(\omega)|^2}{T} \quad (2.9)$$

となる。式 (2.9) の右辺は入射光のパワースペクトルである。自己相関とパワースペクトルがフーリエ変換対の関係にあるのは非常に有名で、ウィナー・キンチンの定理 [32] と呼ばれている。そこで仮に入射光のパワースペクトル $\tilde{C}_A(\omega)$ が中心周波数 ω_c 、幅 Δ のガウス関数だとすると、下の式のように表わされる。

$$\tilde{C}_A(\omega) = A \exp \left[-\frac{(\omega - \omega_c)^2}{2\Delta^2} \right] \quad (2.10)$$

A は適当な定数である。これをフーリエ変換すると

$$\begin{aligned} C_A(\tau) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega A \exp \left[-\frac{(\omega - \omega_c)^2}{2\Delta^2} \right] \exp[-i\omega\tau] \\ &= \frac{\Delta^2}{\sqrt{2\pi}} A \exp \left[-\frac{\Delta^2 \tau^2}{2} - i\omega_c \tau \right] \end{aligned} \quad (2.11)$$

となり、自己相関の幅はパワースペクトルの幅の逆数になる。このことから、パワースペクトルの幅が広ければ、その自己相関の幅は狭くなることがわかる。

2.1.2 相互相関

マイケルソン干渉計で試料の透過光電場と入射光電場の相互相関を測定するときは、図 2.2 のようにマイケルソン干渉計の片側の光路に試料を挿入して、試料からの透過光電場 $E'(t)$ と入射光電場 $E(t)$ の干渉を測定すればよい。図 2.2 の装置で検出される光の強度 $I'(\tau)$ は

$$\begin{aligned} I'(\tau) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt |E(t) + E'(t + \tau)|^2 \\ &= \langle |E(t) + E'(t + \tau)|^2 \rangle \end{aligned} \quad (2.12)$$

これを展開すると、

$$\begin{aligned} I'(\tau) &= \left\langle |E(t)|^2 + |E'(t+\tau)|^2 + 2E(t)E'(t+\tau) \right\rangle \\ &= \underbrace{\left\langle |E(t)|^2 \right\rangle}_A + \underbrace{\left\langle |E'(t+\tau)|^2 \right\rangle}_B + 2 \underbrace{\left\langle E(t)E'(t+\tau) \right\rangle}_C \end{aligned} \quad (2.13)$$

となる。自己相関の場合と同じように、電場の周期と比べて時間平均を充分長く行つたとすれば、AとBは τ に依存しない定数となる。 $I'_0 = \langle |E'(t+\tau)|^2 \rangle$ とすれば、

$$I'(\tau) = I_0 + I'_0 + 2 \underbrace{\left\langle E(t)E'(t+\tau) \right\rangle}_C \quad (2.14)$$

となる。Cの部分は一般的に入射光電場 $E(t)$ と透過光電場 $E'(t)$ の相互相関 $C_C(\tau)$ と呼ばれている。改めて書き直すと、

$$C_C(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt E(t)E'(t+\tau) \quad (2.15a)$$

$$= \left\langle E(t)E'(t+\tau) \right\rangle \quad (2.15b)$$

となる。

線形応答の範囲において、入射光電場 $E(t)$ と透過光電場 $E'(t)$ の関係は下の式のようにになる。

$$E'(t) = \int_{-\infty}^t dt' h(t-t')E(t') \quad (2.16)$$

$h(t)$ はこの媒質のインパルス応答関数である。ただし、

$$h(t) = 0 \quad t < 0 \quad (2.17)$$

である。この式を式(2.15a)を代入すると、

$$\begin{aligned} C_C(\tau) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt E(t) \int_{-\infty}^{t+\tau} dt' h(t+\tau-t')E(t') \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt E(t) \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' h(\tau-\tau')E(t+\tau') \\ &= \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' h(\tau-\tau') \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt E(t)E(t+\tau') \\ &= \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' h(\tau-\tau')C_A(\tau') \end{aligned} \quad (2.18)$$

となる。ただし

$$\tau' = t' - t \quad (2.19)$$

の変数変換を行った。これより、式(2.16)における入射光電場 $E(t)$ と透過光電場 $E'(t)$ の関係と、入射光電場の自己相関 $C_A(\tau)$ と入射光電場と透過光電場との相互相関 $C_C(\tau)$ の関係がまったく等しいことがわかる。このことから、線形応答の範囲において、相互相関を測定すれば、自己相関と同じ波形の電場が試料に入射したときの透過光電場を測定した結果と同等の結果が得られることがわかる。

この実験の時間分解能は式 (2.18) から、入射光電場 $E(t)$ の幅で決まるのではなく、自己相関 $C_A(\tau)$ の幅で決まることがわかる。自己相関の幅は先程の説明より、パワースペクトルの幅の逆数に比例する。このことから、パルスレーザーを光源として用いなくても、スペクトル幅の広い光源を用いることによって高い時間分解能が得られることがわかる。この実験においては光源としてハロゲンランプを用いた。ハロゲンランプのスペクトルはパルスレーザーに比べて非常に広い。そのため、この実験においては、パルスレーザーを使うよりも高い時間分解能が得られることが期待できる。

以上の説明から、白熱灯を光源としたマイケルソン干渉計を用いて、試料の透過光と入射光との相互相関を測定することにより、超高速分光が可能であることがわかる。

ところで、ハロゲンランプのような極端にインコヒーレントな光を干渉させ、自己相関、相互相関を測定することは一般的に難しい。しかし、中塚研究室においては、長年、インコヒーレント光を光源としてフォトンエコーの測定を行っており [33-40]、そのノウハウの蓄積から、極端にインコヒーレントな光、白熱灯の光を干渉させ、高い S/N 比で相互相関を測定することができた。実験装置についての詳しい解説は 2.2 節で述べる。

2.1.3 フーリエ変換

式 (2.16) の辺々をフーリエ変換すると

$$\begin{aligned}
 \tilde{E}'(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[i\omega t] \int_{-\infty}^t dt' h(t-t') E(t') \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[i\omega t] \int_0^{\infty} dt_1 h(t_1) E(t-t_1) \\
 &= \int_0^{\infty} dt_1 h(t_1) \int_{-\infty}^{\infty} dt E(t-t_1) \exp[i\omega t] \\
 &= \tilde{E}(\omega) \int_0^{\infty} dt_1 h(t_1) \exp[i\omega t_1] \\
 &= \tilde{h}(\omega) \tilde{E}(\omega)
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

となる。この $\tilde{h}(\omega)$ は線形応答関数 $h(t)$ のフーリエ変換であり、制御工学などの分野では伝達関数と呼ばれる関数である。式 (2.20) を書き直すと

$$\tilde{h}(\omega) = \frac{\tilde{E}'(\omega)}{\tilde{E}(\omega)} \tag{2.21}$$

となる。この式から明らかなように、 $\tilde{h}(\omega)$ は電場の振幅透過率を表しており、複素数の係数である。この係数は複素透過係数と呼ばれている。この $\tilde{h}(\omega)$ を絶対値と位相に分離すると、次の式になる。

$$\tilde{h}(\omega) = \sqrt{T(\omega)} \exp[-i\theta(\omega)] \tag{2.22}$$

この式の $T(\omega)$ は透過スペクトルであり、 $\tilde{h}(\omega)$ の絶対値の 2 乗である。また、 $\theta(\omega)$ は位相スペクトルであり、 $\tilde{h}(\omega)$ の位相成分である。この式からわかるように、 $\tilde{h}(\omega)$ は強度の透過率のみでなく、透過の際の電場の位相の変化をも表わしている。

一方、式 (2.18) を辺々フーリエ変換すると、

$$\tilde{C}_C(\omega) = \tilde{h}(\omega) \tilde{C}_A(\omega) \tag{2.23}$$

あるいは

$$\tilde{h}(\omega) = \frac{\tilde{C}_C(\omega)}{\tilde{C}_A(\omega)} \quad (2.24)$$

となり、相互相関をフーリエ変換したものを自己相関のフーリエ変換で割れば、複素透過係数 $\tilde{h}(\omega)$ を求めることができる。通常分光学では、複素透過係数を求めるときはクラーマース・クローニツヒの関係式をつかって、透過スペクトルから位相スペクトルを計算する方法が用いられている。しかし、この理論では、正確な屈折率スペクトルを計算するためには吸収スペクトルがすべての周波数領域において測定されていなければならない。そのため、測定不可能な周波数領域の吸収スペクトルは、適当な仮定が必要である。その点、このマイケルソン干渉計を用いた方法では、そのようなスペクトルの仮定をまったく必要とせず、フーリエ変換するだけで複素透過係数を求めることが出来る。よって、この干渉計は、測定不可能な領域における吸収の仮定が難しい物質の分散関係を知りたいときなどに、非常に有効な分光計としても評価できる。ただし、フーリエ変換は時間軸で $-\infty$ から ∞ まで積分を行わなければならない。しかし、現実的には、有限の遅延時間についてしか相関を測定することができない。しかし、そのことはスペクトルの分解能にのみ影響が現れる。仮に $-T/2$ から $T/2$ まで自己相関を測定したとすると、そのスペクトル分解能 $\Delta\omega$ は、

$$\Delta\omega = \frac{2\pi}{T} \quad (2.25)$$

である。よって、スペクトルの微細構造を知りたい場合は、必要な分解能が得られるような長さの T まで測定を行えばよい。

この方法は一見フーリエ赤外分光法によるスペクトル測定 [31] と同じだと思われる。しかし、第1章で述べたように、フーリエ赤外分光法では、通常試料をマイケルソン干渉計の外側におき、その透過光の自己相関を測定している。この方法では、試料の透過スペクトルを測定することは可能だが、位相の情報を測定することは不可能である。本実験では、試料はマイケルソン干渉計の片側の光路に挿入して、入射光と透過光の相互相関を測定しているので、透過スペクトルだけでなく、位相の情報も漏らすことなく、測定することができる。

2.2 実験装置

2.1節で説明したように、ハロゲンランプから放射される極端にインコヒーレントな光を干渉させて、自己相関を測定するのは極めて難しい。なぜなら、このような光は時間的コヒーレンスも非常に悪いが、空間的コヒーレンスも非常に悪い。そのため、ビームの重なりで波長程度のずれや揺らぎが生じると干渉の割合が変わってしまう。また、測定された自己相関のフーリエ変換を行うためには、光路長がかなりの精度で測定されていなければならない。そういった困難をすべて解決し、極めてインコヒーレントな光でも S/N 比の高い自己相関を測定できるように製作したマイケルソン干渉計を図 2.3 に示す。

光源としてはスライドプロジェクター用のハロゲンランプ (750 W、PSL-2000、LPL 社) を用いている。ハロゲンランプからでた光は直接干渉計に入射せず、多モードの光ファイバ (MS-08、住友電気工業) を通した。ファイバのコア径は 0.8 mm である。ファイバを用いた理由は、空間的コヒーレンスをよくするためではなく、ランプに取り付けてあるファンからの振動が干渉計に伝わらないようにするためである。干渉計全体は空気で浮かせた除振台にのせてある。近年、シングルモードファイバを使って、白色光の空間コヒーレンスをよくして、白色光を干渉させるといった実験装置の開発が行われていた [41-43]。そのシングルモードファイバを用いず、多モードのファ

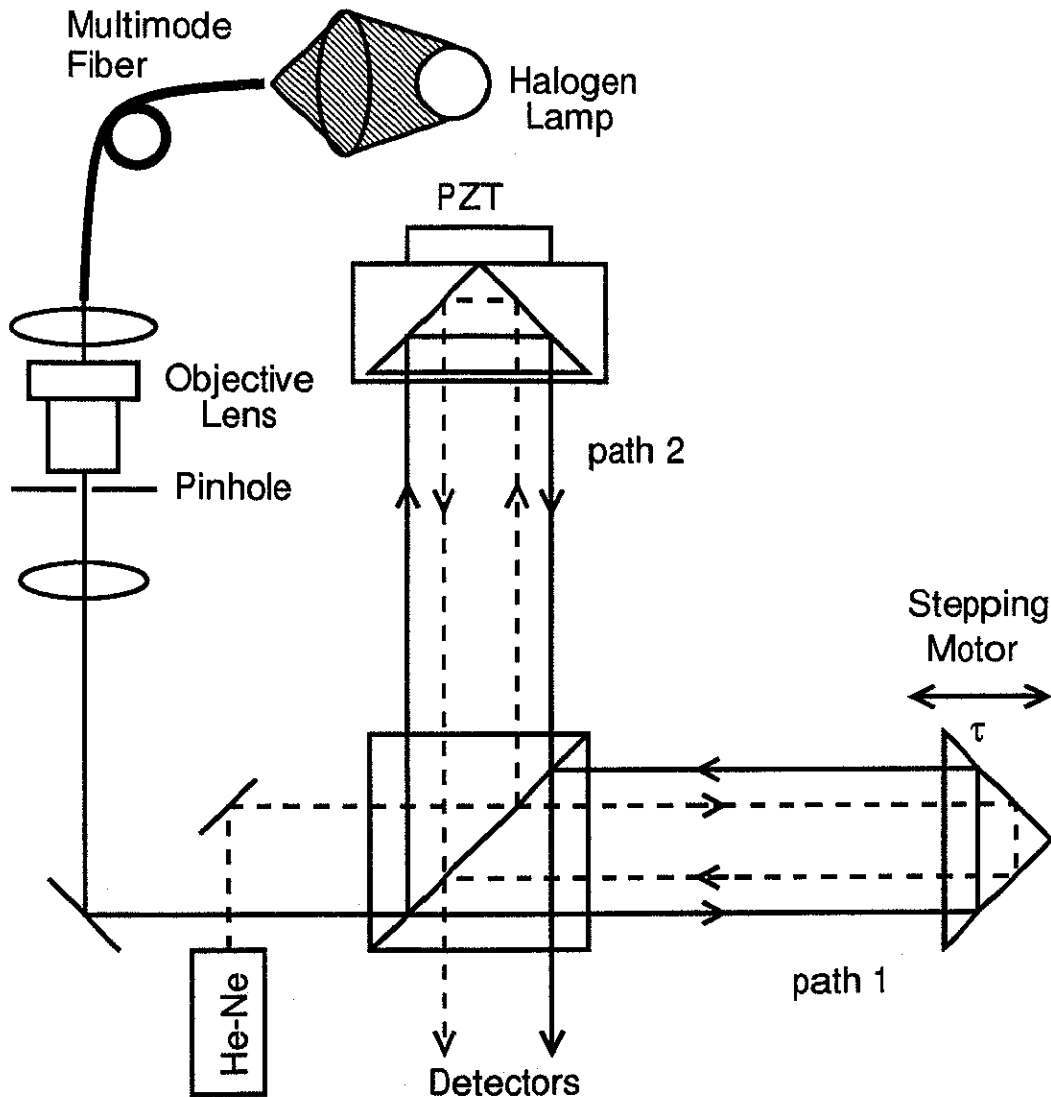


図 2.3: ハロゲンランプを光源とした白色光マイケルソン干渉計

ファイバを用いた理由は、その方が光の量が多く、うまく干渉させることさえできれば、シングルモードファイバを用いるよりも S/N 比が高くなると考えたからである。なお、光ファイバに光が入射する前に熱線吸収フィルタ (HA50、HOYA) を用いて $1\ \mu\text{m}$ より長波長の赤外光を除去し、ファイバの入口が熱による損傷を受けないようにした。光ファイバから出た光をレンズで集光し、 $100\ \mu\text{m}$ のピンホールを通して点光源にし、空間的コヒーレンスをよくした。その後、レンズを用いて平行光線にした。その光を無偏光キューブビームスプリッタによって path1 と path2 に分け、それぞれコーナーキューブプリズムで反射させて、再び重ね合わせて干渉させる。この実験では S/N 比を上げるために位相変調法という方法を用いている。そのために、path1 のコーナーキューブは圧電素子に取り付けられており、それによってコーナーキューブを周波数 $f = 1 \sim 2\ \text{kHz}$ で振動させて、光路長に変調をかけている。これについては付録 A で詳しく述べる。一方、path2 のコーナーキューブはステッピングモータで駆動する超微動ステージ (R10-80L、駿河精機) に取り付けられており、ステッピングモータを動かすことによって path1 に対する遅延時間 τ を変えられるよう

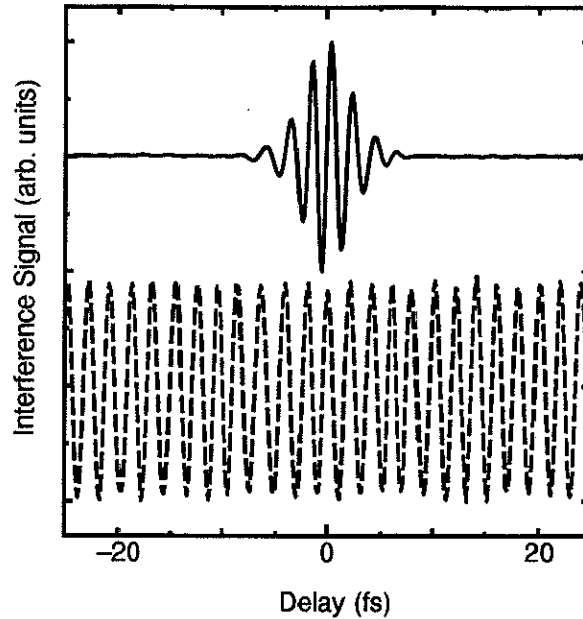


図 2.4: 測定されたデータ。実線が白色光の自己相関で、破線がヘリウム・ネオンレーザーの自己相関である。

になっている。この超微動ステージはステッピングモータ 1 ステップあたり 22 nm の移動距離を持つ。

再び重ね合わせた光を光電子増倍管 (R955、浜松ホトニクス) によって検出した。光電子増倍管からの信号はロックインアンプ (5610B、エヌエフ回路設計ブロック) を通して圧電素子に与えた周波数 f の成分のみを取り出し、その信号を計算機 (PC9801RA、日本電気) に A/D 変換ボード (AB98-05B/4、アドテックシステムサイエンス) を介して取り込んだ。この際、光路長の校正のためにヘリウム・ネオンレーザー (GLG5370、日本電気) の自己相関 (破線) を同時に測定した。測定されたデータを図 2.4 に示す。このようにして測定されたヘリウム・ネオンレーザーの自己相関を用いて、光路長の校正を行う。図 2.5 のようにヘリウム・ネオンレーザーの自己相関がベースラインを横切る点をプロットし、その間隔を $633/2$ nm とする。これを 7 等分して白色光のデータの直線補間を行う。このようにすると非常に高い精度で光路長の校正ができ、白色光の自己相関のフーリエ変換が可能になる。

図 2.6 に測定した白色光の自己相関を示す。測定された自己相関の S/N 比は非常に高いことがわかる。この自己相関の幅は 5.6 fs であった。2.1 節の説明から、この実験では、この自己相関波形を入射光パルス電場と考え、この幅が時間分解能を決めている。これをパルス電場と仮定して、強度の幅に直すと 4 fs である。この幅は世界最短レーザーパルス [44] よりも短い幅である。

ところで、測定された自己相関の形は奇関数になっている。理論的には偶関数になるはずであるが、その理由は位相変調法を用いていることである。干渉計の光路長変調の振幅を A 、振動数を f とすると自己相関の形 $\hat{C}_A(\tau)$ は

$$\hat{C}_A(\tau) = C_A \left(\tau + \frac{A}{c} \sin[2\pi f t] \right) \quad (2.26)$$

となる。このとき、変調の振動数が光の周波数よりも充分小さく、 A が波長に比べて充分小さい場

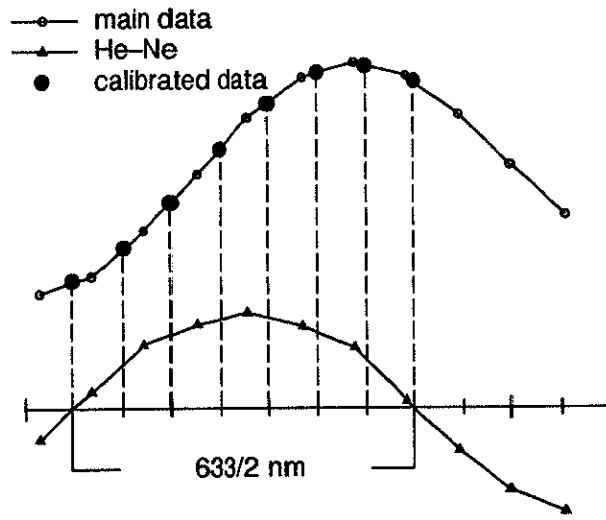


図 2.5: ヘリウム・レーザー光の自己相関による光路差の校正方法

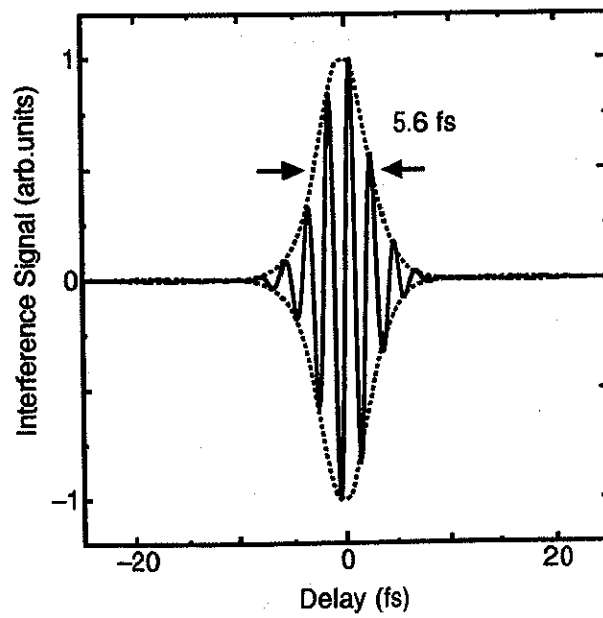


図 2.6: 白色光の自己相関。点線は包絡線である。この自己相関の幅は 5.6 fs である。

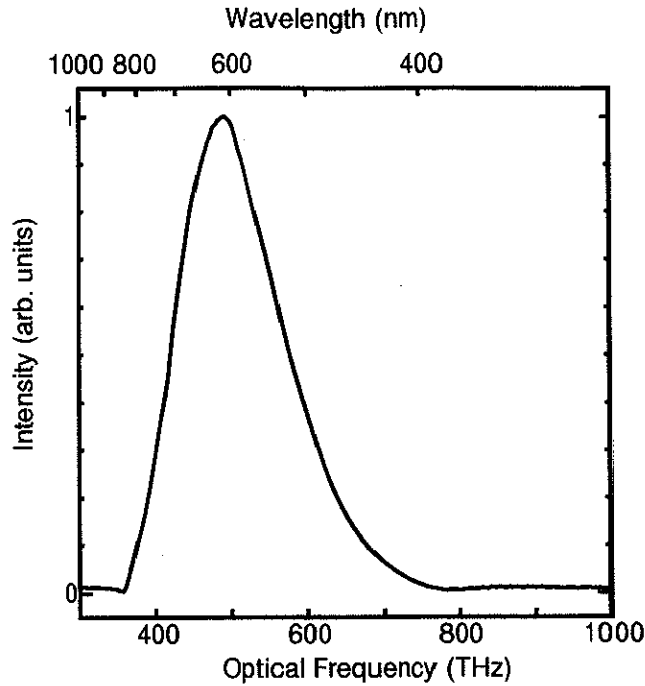


図 2.7: 図 2.6 をフーリエ変換して求めた白色光のパワースペクトル。半値幅は 190 nm である。

合は

$$C_A \left(\tau + \frac{A}{c} \sin[2\pi ft] \right) = C_A(\tau) + \underbrace{\frac{A}{c} \sin[2\pi ft] \frac{\partial}{\partial \tau} C_A(\tau)}_{*} + \dots \quad (2.27)$$

とテイラー展開することができる。実験ではロックインアンプを用いて f の周波数成分のみを取り出すので、*の項のみが測定される。よって、測定される自己相関は本来の自己相関を τ で微分したものになることがわかる。これより、測定される自己相関が奇関数になることがわかる。ただし、この実験においては光路長変調の振幅は S/N 比を高くするために波長の半分程度になっているので、上の式は成り立たない。その場合についても測定される自己相関の形は奇関数になることには変わりなく、また、光路長変調の振幅が 1 波長より小さく半波長程度であれば、微分形とほとんど変わらない形が測定されることがわかっている。このことについての詳細な計算は付録 A で述べる。

図 2.7 に図 2.6 をフーリエ変換して得た白色光のパワースペクトルを示す。自己相関のフーリエ変換は高速フーリエ変換 (FFT) のアルゴリズムを使って行った。実際のハロゲンランプから放射される光のスペクトルは図 2.7 のスペクトルよりも広がっているはずであるが、短波長側はファイバの透過特性のため 400 nm (750 THz) まで、長波長側は検出器の感度スペクトルの関係で 850 nm (350 THz) までの光しか測定することができなかった。そのため、自己相関の半値幅は 5.6 fs 程度になる。検出器の感度特性がより長波長側に広がっていれば、測定されるスペクトル幅が広がり、自己相関の幅はより狭くなるが、それを実際に行った実験については第 3 章で述べる。

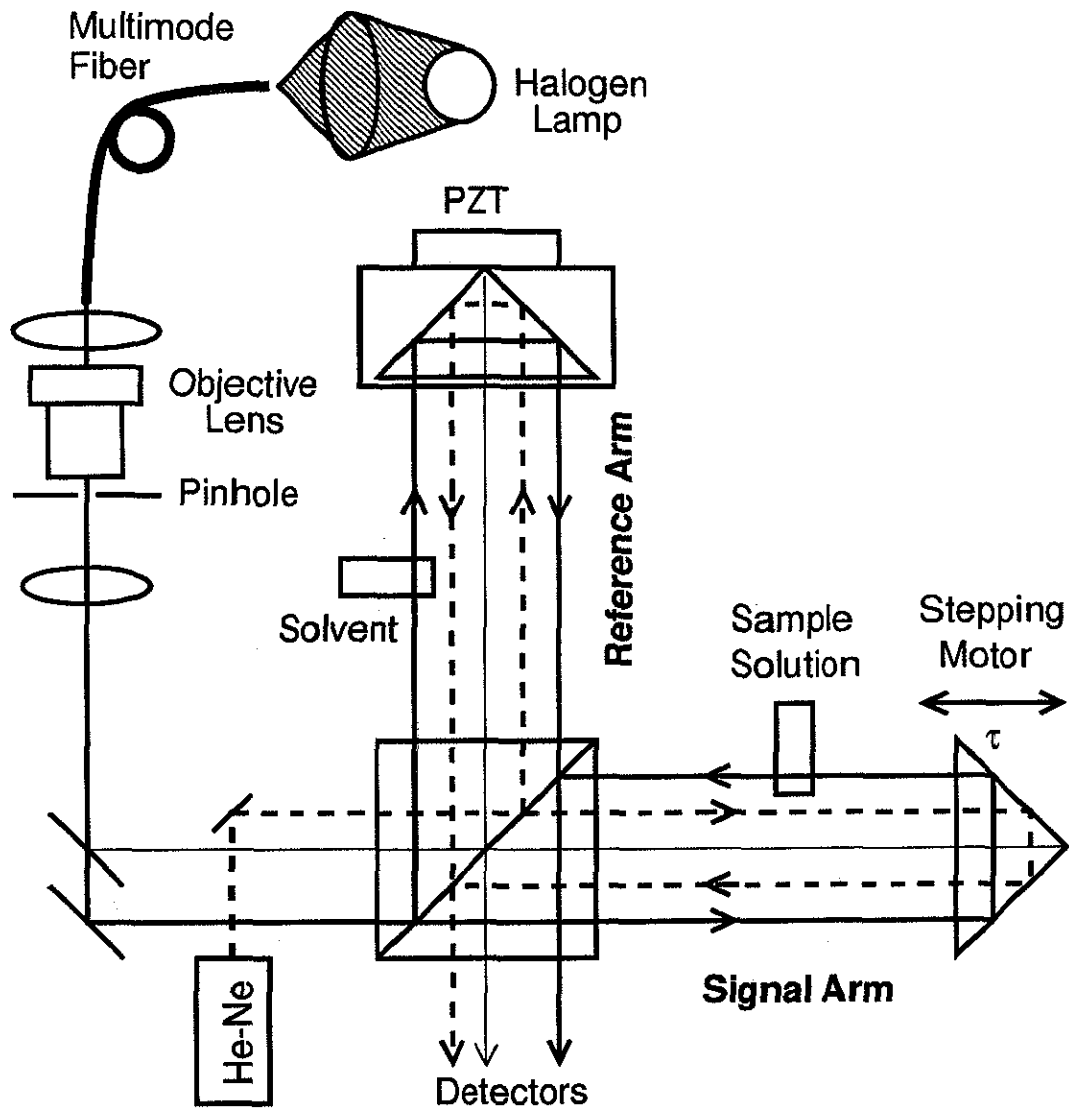


図 2.8: パルス伝搬測定のための白色光マイケルソン干渉計

2.3 実験方法

次に干渉計の片側の光路に試料を挿入し、試料の透過光と入射光との相互相関の測定方法について説明する。ここでは、溶液の試料を用いて実験を行ったので、その場合の相互相関の測定方法について述べる。図 2.8 にパルス伝搬の測定のための白色光マイケルソン干渉計を示す。試料溶液の透過光と入射光との相互相関を測定するときは Signal Arm に試料溶液の入った厚みが 2 mm の石英ガラスセルを挿入し、Reference Arm に溶媒のみのはいったセルを挿入して、測定を行った。この際に光路長の校正のためにヘリウム・ネオンレーザーの自己相関 (破線) の他に、原点の補正のために両方の光路のセルを通らない白色光の自己相関 (細線) を同時に測定した。

実際に測定されたデータを図 2.9 に示す。上の太実線のデータは自己相関 (式 (2.18) の $C_A(\tau)$) である。これは両方の光路に溶媒 (メタノール) のみを入れたセルを入れて測定したものである。それと同時にセルを透過しない白色光の自己相関 (細実線)、ヘリウム・ネオンレーザーの自己相

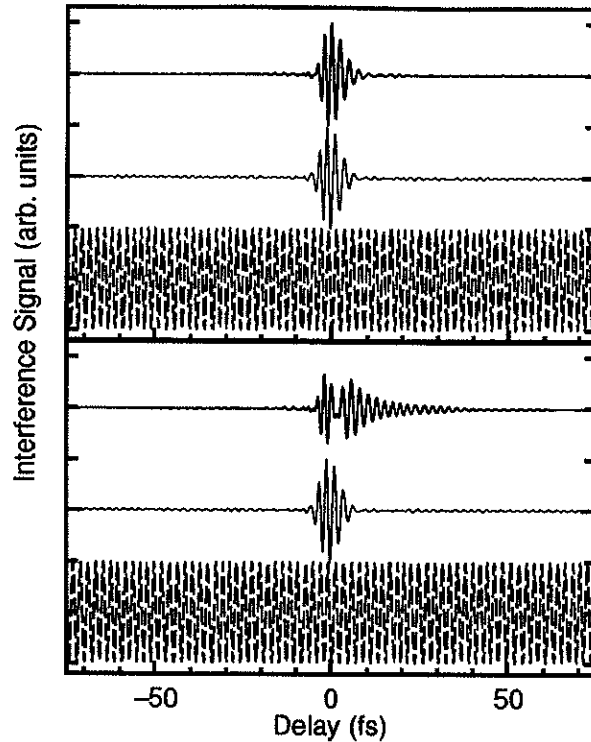


図 2.9: 測定されたデータ。上の太実線の波形は入射光パルスに対応する自己相関波形である。下の太実線の波形はオキサジン1のメタノール溶液の透過光パルスに対応する相互相関波形である。それぞれの波形を測定する際、セルを透過しない、白色光の自己相関(細実線)とヘリウム・ネオンレーザーの自己相関(破線)を同時に測定する。白色光の自己相関(細実線)は、2つの波形(太実線)の原点補正のために測定している。ヘリウム・ネオンレーザーの自己相関は光路長の校正のために測定している。

関(破線)も測定する。下の太実線のデータは溶液の透過パルスに対応する相互相関(式(2.18)の $C_C(\tau)$)である。これは、Signal Armのセルに有機色素分子オキサジン1(Oxazine 1)のメタノール溶液を入れて測定したものである。これらの測定の際、Reference Armのセルの溶液の交換は、注射器を用いてできるだけ静かに行う必要がある。なぜなら、白色光の空間的コヒーレンスが非常に悪いため、セルが波長のオーダーで動いてしまうと干渉の割合が変わってしまい、式(2.18)のような相互相関と自己相関の対応が悪くなるためである。このようにして測定した白色光の自己相関、相互相関のデータは、2.2節で述べたようにヘリウム・ネオンレーザーの自己相関を使って光路長を校正する。また、セルを通らない白色光の自己相関の原点を基準にして時間軸の絶対値を決めている。

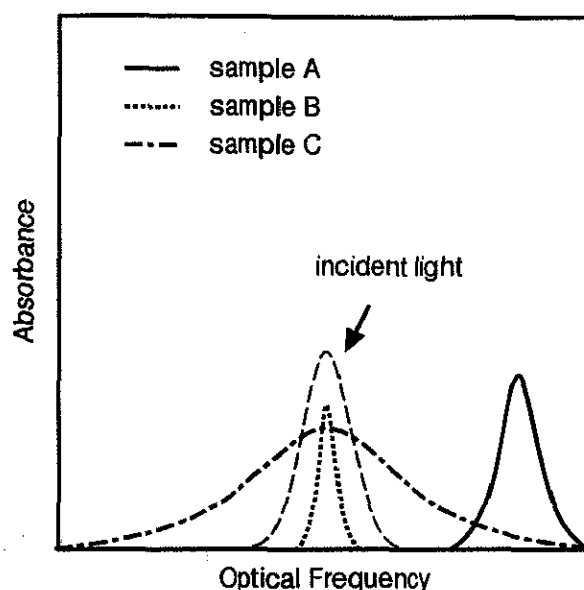


図 2.10: 3 種類の試料の吸収スペクトルと入射光スペクトルの関係。入射光スペクトルは破線で表してある。sample A は測定領域において正常分散である。sample B は測定領域に吸収スペクトルがある。sample C は測定領域において異常分散である。

2.4 測定結果と考察

2.4.1 測定試料

ここでは、吸収スペクトルと入射光スペクトルの関係が異なる 3 種類の試料溶液について、実験を行った。図 2.10 に 3 種類の試料の吸収スペクトルと入射光スペクトルの関係を模式的に表わした図を示す。

1 つめの試料 A は、媒質の吸収スペクトルが入射光パルススペクトルとまったく重なっていないものである。この媒質は測定領域において透明であり、正常分散である。次の試料 B の吸収スペクトルは、入射光スペクトルの中にあり、その幅は入射光スペクトルよりも狭い。3 つめの試料 C は、媒質の吸収スペクトルが十分広く、入射光スペクトルを覆っているようなものについて実験を行った。この媒質は測定領域において異常分散である。

2.4.2 吸収スペクトルが入射スペクトルの外にある場合

図 2.10 の A にあたる試料についての実験結果を示す。試料としては塩化コバルト (CoCl_2) のピリジン (Pyridine) 溶液を使用した。この溶液は可視光領域において透明であるが、塩化コバルトの塩化物イオンが紫外領域に大きな吸収を持っている。ここでは濃度の異なる 3 つの試料について測定を行った。測定された相互相関を図 2.11 に示す。自己相関は両側の光路に溶媒のみの入ったセルを挿入して測定し、相互相関は片側を試料、もう片側を溶媒のみの入ったセルを挿入して測定したものである。

この相互相関をみると、濃度が大きくなるにつれて、パルスが遅れて出てくる様子がわかる。これは塩化コバルトの濃度に比例して、媒質の屈折率が大きくなっている様子を表わしている。相互

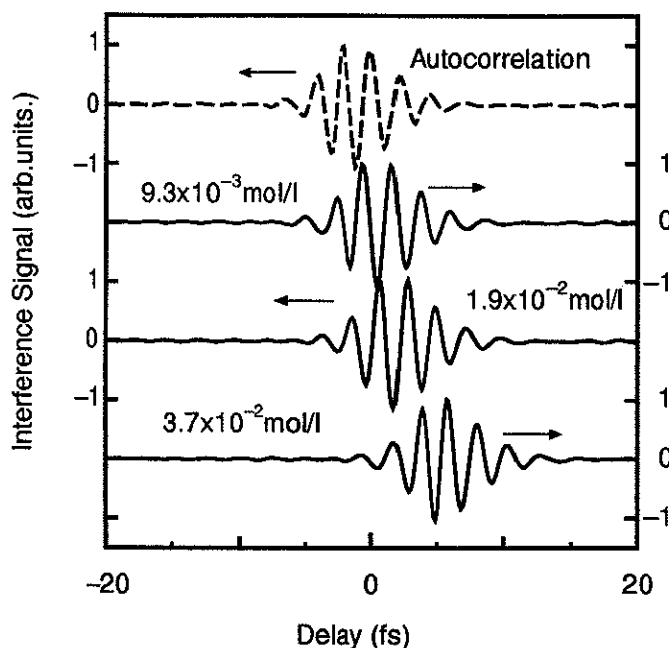


図 2.11: 塩化コバルトピリジン溶液の相互相関。破線が自己相関。実線がそれぞれ試料の濃度を変えて測定した相互相関。試料の濃度は図中に示してある。

相関波形の時間的な遅延量を $\Delta\tau$ とすると、この遅延した相互相関のフーリエ変換は

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\tau C_C(\tau + \Delta\tau) \exp[i\omega\tau] = \tilde{C}_C(\omega) \exp[-i\omega\Delta\tau] \quad (2.28)$$

となり、屈折率の増分 Δn は $\Delta c/z$ である。

これをフーリエ変換して屈折率スペクトルを求めたところ、図 2.12 のようになった。この屈折率スペクトルは溶媒の屈折率からの変化量である。このデータからも塩化コバルトの濃度が大きくなるにつれて、媒質の屈折率が大きくなっている様子がわかる。また、濃度が大きくなるにつれて屈折率スペクトルの周波数に対する傾きが大きくなっている。

これはクラーマース・クロネツヒの関係式を用いて説明することができる。紫外の吸収が濃度によって大きくなると、クラーマース・クロネツヒの関係から、可視光領域の屈折率はその吸収に引っ張られるようにして大きくなる。その様子を図 2.13 に示す。このような屈折率の変化はクラーマース・クロネツヒ解析では紫外の吸収まで測定しないと計算することは出来ない。しかし、このマイケルソン干渉計を用いた方法では、 10^{-4} のオーダーの微量な屈折率の変化を調べることができ、しかも、屈折率スペクトルの傾きの変化まで測定することが出来た。

2.4.3 吸収スペクトルが入射スペクトルの中にある場合

図 2.10 の B のような吸収スペクトルを持つ試料についての実験結果を示す。試料としてはオキサジン 1(Oxazine 1) のメタノール溶液を使用した。オキサジン 1 の構造式を図 2.14 に示す。ここでは試料の濃度は 1.2×10^{-4} mol/l である。回折格子を用いた分光光度計によって測定した吸収ス

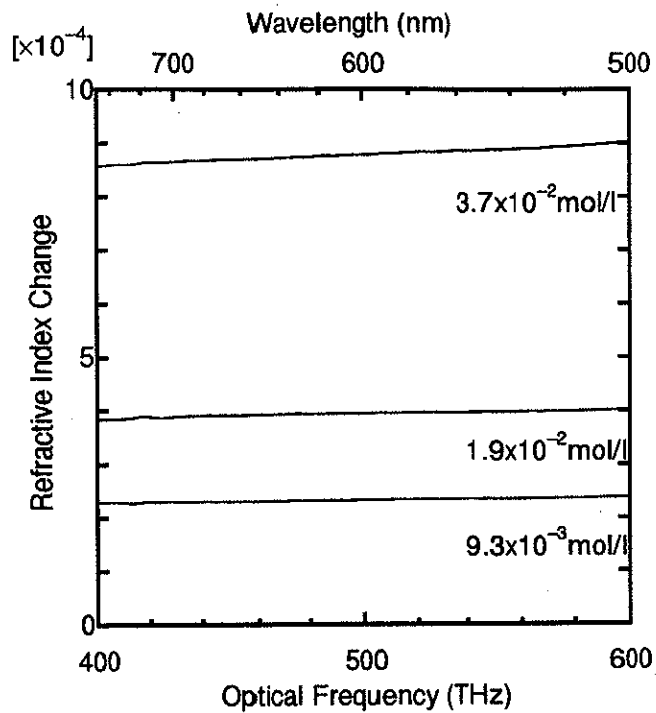


図 2.12: 塩化コバルトピリジン溶液の屈折率スペクトル。試料の濃度は図中に示してある。

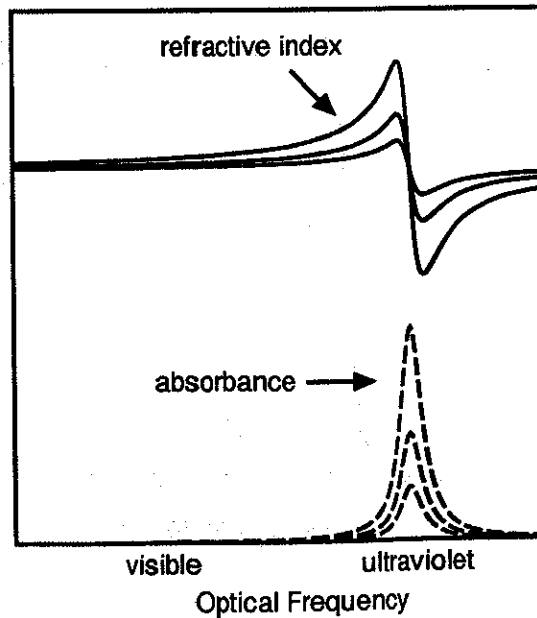


図 2.13: 紫外領域の吸収の変化による可視領域の屈折率の変化の様子。吸収スペクトルと屈折率スペクトルは適当なローレンツモデルから数値計算した。破線が吸収係数、実線が屈折率スペクトルである。紫外領域の吸収が大きくなると可視領域の屈折率は全体的にわずかに大きくなり、周波数に対する傾きもわずかに大きくなる。

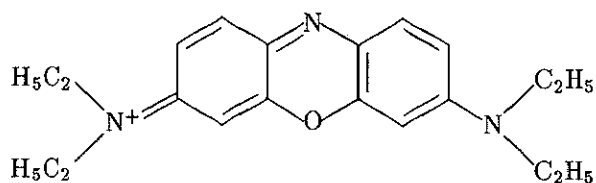


図 2.14: オキサジン 1 の構造式

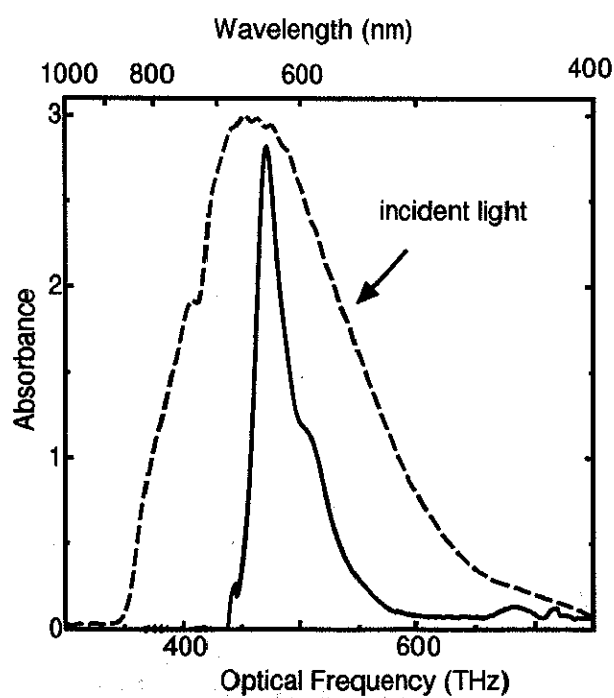


図 2.15: オキサジン 1 のメタノール溶液 1.2×10^{-4} mol/l の吸収スペクトルと入射光スペクトル。吸収スペクトルは回折格子を用いた分光光度計によって測定した。入射光スペクトルは自己相関をフーリエ変換して得たものである。

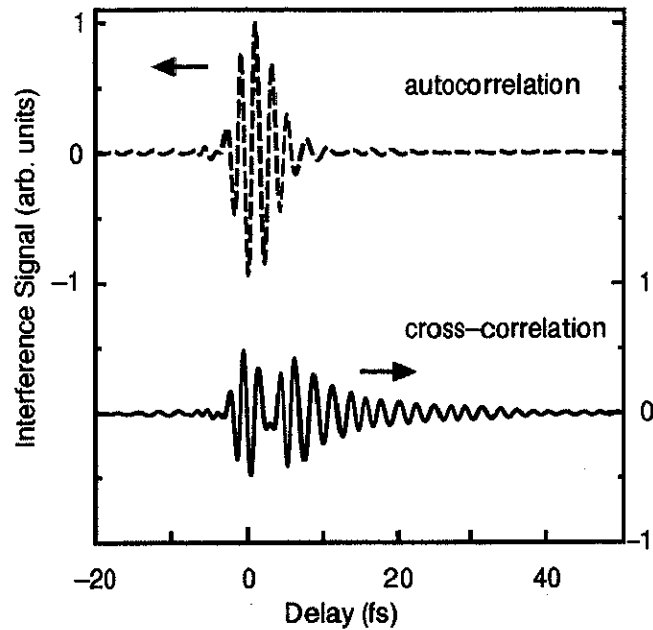


図 2.16: オキサジン1のメタノール溶液 1.2×10^{-4} mol/lの相互相関。上が入射光の自己相関、下が色素溶液の透過光と入射光との相互相関である。

ベクトルを図 2.15 に示す。ここでの吸収スペクトル $A(\omega)$ は次の式で表わされる。

$$A(\omega) = -\log \frac{|\tilde{E}'(\omega)|^2}{|\tilde{E}(\omega)|^2} \quad (2.29a)$$

$$= -\log |\tilde{h}(\omega)|^2 \quad (2.29b)$$

また、ここで示した入射光スペクトルは図 2.16 の自己相関をフーリエ変換したものである。

吸収スペクトルが入射光パルススペクトルより狭い場合は、振動分極が入射光パルスが通過した後も残存している。その振動分極の放射する電場が入射パルスが通過した後に裾を引いて現れる。この信号のことを自由誘導減衰 (Free Induction Decay、以下 FID) と言う [45]。図 2.16 に実験結果を示す。この自己相関は両側の光路にメタノールのみが入ったセルを挿入し、測定したものである。相互相関は片側の光路に色素溶液を入れたセルを入れ、もう片側の光路に溶媒のみが入ったセルを挿入して測定したものである。この相互相関の後ろの部分に FID の信号が明瞭に現れている。10 fs 程度で減衰する FID をこのように明瞭に測定したのはこの実験が初めてである。また、FID の位相は入射光パルスと逆位相になっていることもよくわかる。FID 信号の振幅だけでなく、位相まで実験的に測定できたことは意義深いことである。

図 2.16 のデータをフーリエ解析して得た吸収スペクトルと屈折率スペクトルを図 2.17 に示す。屈折率スペクトルは溶媒の屈折率からの変化量である。フーリエ変換して求めた吸収スペクトルと、分光光度計によって測定した吸収スペクトルとはよく一致していることから、この実験の精度の高さを表している。また、屈折率スペクトルの傾きが吸収ピーク付近で正から負に変わり、それからまた正になる様子がよく現れている。このような屈折率スペクトルの変化はクラーマース・クロネッツヒの関係式や、ローレンツモデルで説明することができる [46, 47]。屈折率スペクトルの傾きが正である場合を正常分散、負である場合を異常分散と呼ぶ。

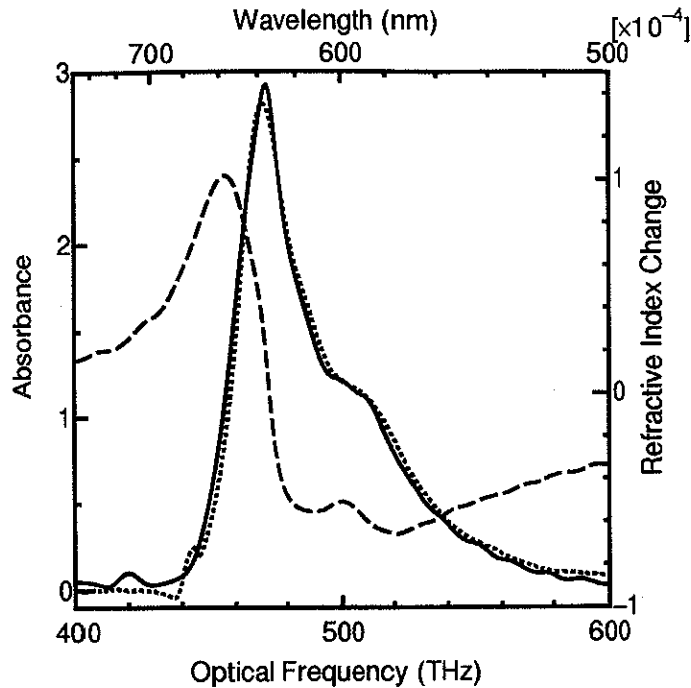


図 2.17: オキサジン1のメタノール溶液 1.2×10^{-4} mol/lの吸収スペクトルと屈折率スペクトル。吸収スペクトルは実線、屈折率スペクトルは破線で表わされている。点線は分光光度計によって測定した吸収スペクトルである。

2.4.4 吸収スペクトルが入射スペクトルよりも広い場合

図 2.10 の C の試料についての実験結果を示す。ここで用いたのはニグロシン (nigrosine) の水溶液である。ニグロシンの推定されている構造式を図 2.18 に示す。ニグロシンは黒色の色素であり、印刷などに使われているものである。吸収スペクトルは広く、可視光領域ほぼすべてに広がっている。分光光度計によって測定した吸収スペクトルを図 2.19 に示す。

入射光スペクトルを吸収スペクトルより狭くするために緑フィルタ (G533, HOYA) を用いた。ここでも濃度の異なる3つの試料について測定を行った。測定された相互相関を図 2.20 に示す。

この相互相関のデータをみると、パルスのピーク速度が濃度が大きくなるにつれて大きくなっていることがわかる。この現象は物質があるとパルスのピーク速度が大きくなるという、一見相対性理論に反する現象である。

この現象は異常分散中の群速度を考えることによって説明することができる。図 2.21 に吸収のある物質の分散を模式的に示した図を示す。横軸は波数 k であり、縦軸は周波数 ω である。実線が物質の分散を表し、破線は溶媒の分散を示す。パルスの群速度を v_g とすると、

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} \quad (2.30)$$

である。この式から図 2.21 に示したグラフの傾きが群速度を表す。そこで異常分散中においては群速度が溶媒の群速度を超え、濃度を大きくすれば群速度は大きくなることわかる。

この式から、吸収が大きくなれば、いくらでも群速度は大きくなり、真空中の光速を上回ったり、あるいは負の速度にもなりうる。このとき、入射光パルスが光速よりも大きい速度で伝搬し

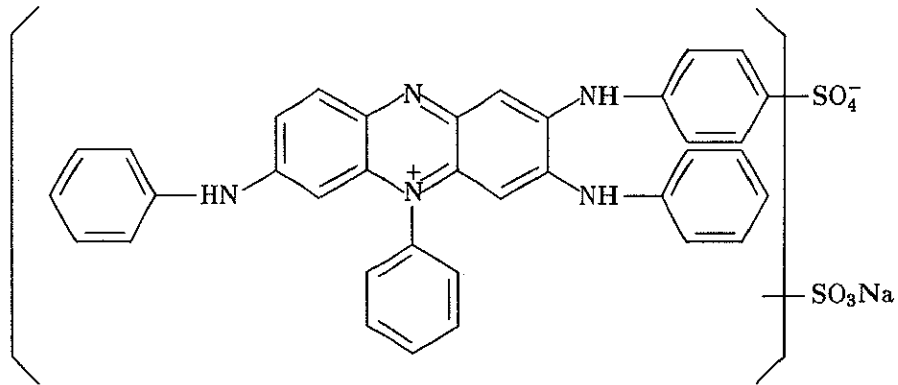


図 2.18: ニグロシンの構造式 (推定)

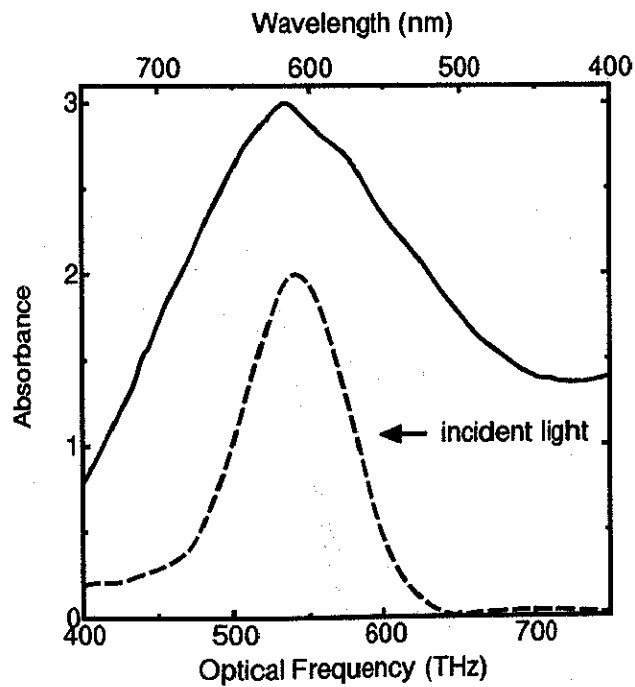


図 2.19: ニグロシン水溶液 $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の吸収スペクトルと入射光スペクトル。吸収スペクトルは分光光度計によって測定した。入射光スペクトルは緑フィルタをつかって中心周波数を試料の吸収スペクトルの中心周波数と一致させている。この入射光スペクトルは自己相関をフーリエ変換して得たものである。

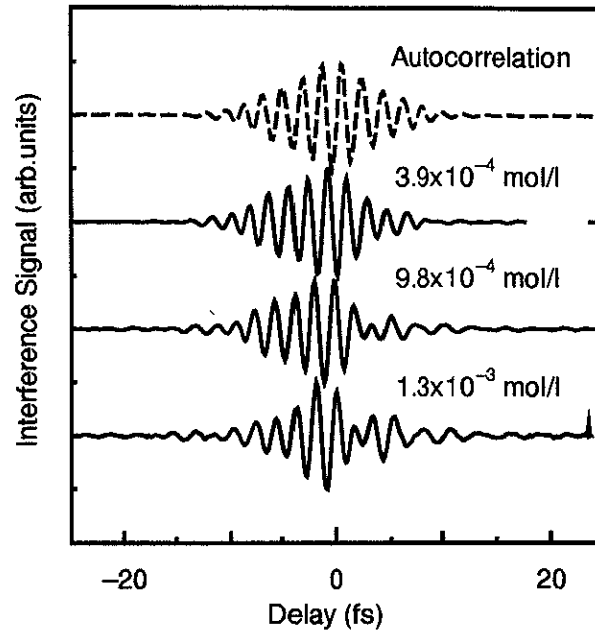


図 2.20: ニグロシン水溶液の相互相関。破線は入射光の自己相関、実線がそれぞれ試料の濃度を変えて測定した相互相関である。試料の濃度は図中に示してある。すべてのデータはピーク値が同じになるように規格化してある。

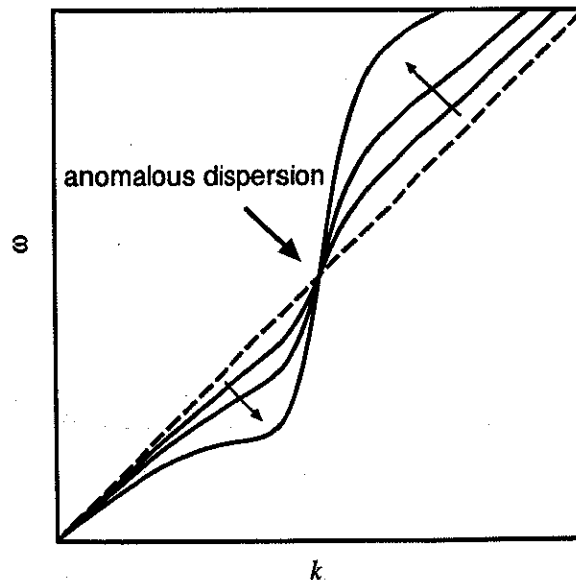


図 2.21: 吸収のある溶液の分散を模式的に表した図。実線が溶液の分散であり、濃度が大きくなると異常分散の傾きが大きくなる。破線は溶媒の分散を表している。

たり、入射光パルスのピークが試料に入るよりも早く、出力パルスのピークが通過して出てくるといふ、一見因果律に反する現象が起こる [48-51]。しかし、この現象は吸収を取り入れれば説明できることであり、相対性理論に矛盾する現象ではない。この現象については古くから理論的な研究 [52,53] が行われており、最近ではマイクロ波による実験的な研究 [54,55] も行われている。このようなパルス伝搬が可視光領域で、位相も含めて測定されたのはこの研究がはじめてである。

2.5 まとめ

以上の実験によって、白色光マイケルソン干渉計を用いて、様々なスペクトル特性を持った試料溶液を半値幅 5.6 fs の超短光パルスが伝搬する様子を、測定することができることを示した。測定領域において正常分散である試料についてはパルスの形が変わらずに遅れて伝搬する様子が測定された。測定領域に吸収のある試料については自由誘導減衰の様子を位相も含めて測定した。測定領域において異常分散である試料においては、異常分散中の特殊なパルス伝搬の様子を位相も含めて測定した。このマイケルソン干渉計を用いた実験は一見すでに商品化されているフーリエ赤外分光法と同じに見えるが、位相を測定したという面で大きく違う。ただ、波長が数十 μm から数百 μm である赤外線領域において、同じ原理を用いて、複素透過係数や複素反射スペクトルを求めるといふことは行われている [31]。しかし、赤外線は可視光に比べて波長が長いため、インコヒーレント光を干渉させ、相関波形を測定するのはそれほど困難ではない。しかし、可視光領域において、非常にインコヒーレントな光を光源として相互相関を測定するのは非常に難しいと思われていた。しかし、この実験においては、位相変調法など様々な工夫をこらして、非常に高い S/N 比で相互相関を測定することができた。このことは非常に意義深いことである。

また、光物性の分野において、クラーマース・クローニツの関係式を用いて、吸収スペクトルから屈折率スペクトルを求めることがよく行われているが、その方法は原理的には、すべての周波数領域の吸収スペクトルを求める必要がある。現実的にそれは不可能なので、測定できない周波数領域においては、適当な吸収スペクトルの仮定をする必要がある。しかし、このマイケルソン干渉計を用いて、複素透過係数を求めれば、吸収スペクトルと屈折率スペクトルを同時に求めることができ、吸収スペクトルの仮定は必要ない。こうしたスペクトル分光においても、この装置は有効である。最近、レーザー媒質などの分散を測定する目的で、同じ原理を用いた測定装置の開発がいくつか報告されている [41-43,56-58] が、いずれも測定領域において大きな吸収のない物質を試料として、用いている。この実験における干渉計では、オキサジン 1 やニグロシンのような吸収の大きい試料についても S/N 比の高い結果が得られている。この干渉計の技術を使えば、文献の装置以上の S/N 比が得られ、より高い精度で分散を測定することができると考えられる。

第 3 章

モノサイクルパルス伝搬の観測

第 2 章において、線形応答の範囲において半値幅 5.6 fs のパルスが試料を透過する様子をマイケルソン干渉計によって測定することができることを示した。そして、この実験の時間分解能がスペクトルの幅の逆数で決まっていることを説明した。そこで、第 2 章の実験よりもスペクトル幅を広げ、さらに時間分解能を上げ、光電場の振動が 1 回しかしないようなパルスに対する応答を測定することを試みた。

3.1 実験の原理と方法

前章で説明した通り、マイケルソン干渉計を用いた実験においては入射光電場のスペクトル幅の逆数が時間分解能を決めている。前章の実験においてはハロゲンランプを光源として用いて実験を行い、半値幅 5.6 fs の自己相関を得た。この幅は 2.2 節で説明したようにハロゲンランプのスペクトル幅で決まっているわけではなく、検出器の感度特性によって制限されていた。そこで感度特性の異なる検出器をいくつか用いて、検出できるスペクトル領域を広げれば、前章における実験よりもさらに時間分解能の高い実験ができると考えた。

用いた検出器はつぎの 3 種類である。浜松ホトニクス社の光電子増倍管 R955、7102、ゲルマニウムフォトダイオード (B1720-02) である。R955 の最高感度波長は 400 nm、波長範囲は 160 nm から 900 nm、7102 の最高感度波長は 800 nm、波長範囲は 400 nm から 1.2 μm 、ゲルマニウムフォトダイオードの最高感度波長は 1.55 μm 、波長範囲は 800 nm から 1.8 μm である。この 3 つの検出器によって光を検出し、それぞれの検出器からの信号の和をとれば、非常に広いスペクトル感度特性をもった検出器を用いたことと同じ状況が得られる。

実験装置を図 3.1 に示す。図 2.8 とほとんど同じ配置である。ただし、光ファイバは赤外領域の光を透過する MK-08(住友電気工業) を用いた。コア径は MS-08 と同じく 0.8 mm である。また、第 2 章において、ランプからの光が光ファイバに入射する前に挿入していた熱吸収フィルタも、2.8 μm までの赤外線を透過するような HA60(HOYA) にした。さらに左右の光路にガラス板 (BK7) を挿入して、片側の光路のガラス板は回転ステージによって回転できるようにし、左右の光路における光学ガラス中の光路長の微妙な差を補償できるようにした。マイケルソン干渉計から出て来た光はビームスプリッタを用いて 3 つに分け、先程述べた 3 つの検出器によって検出した。

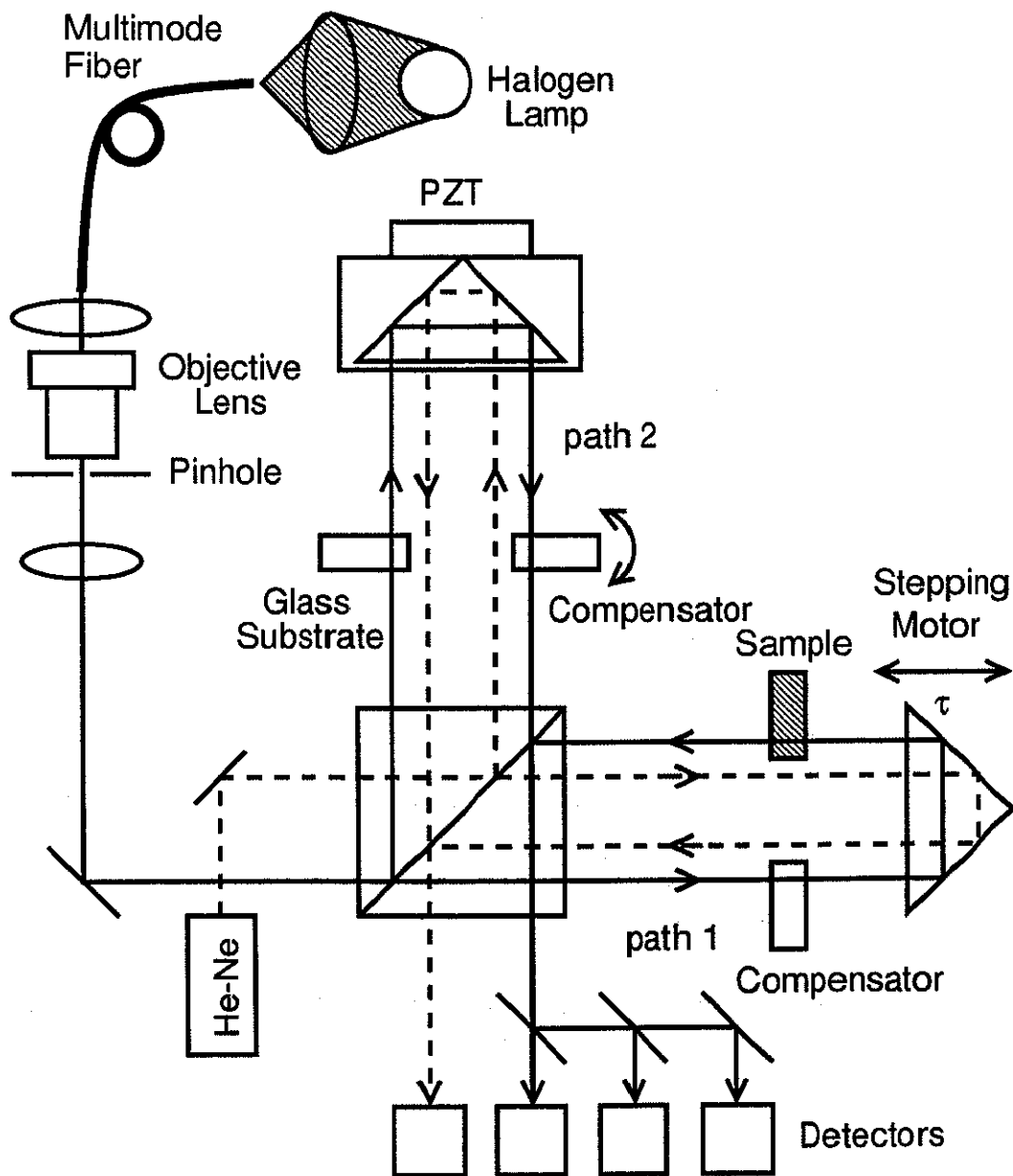


図 3.1: モノサイクルパルス伝搬測定のための白色光マイケルソン干渉計

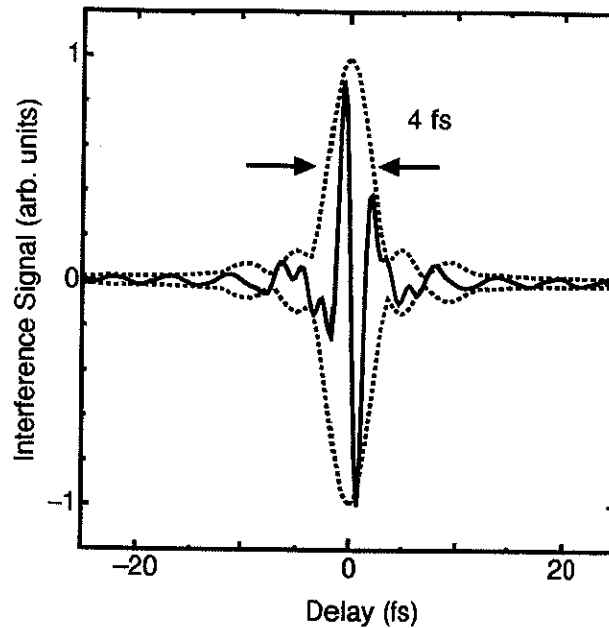


図 3.2: 測定された自己相関 (実線)。点線は自己相関の包絡線である。振動する回数はほとんど 1 回である。

それらの検出器からの信号の和をとってロックインアンプにいれ、それからの出力をコンピュータに取り込んだ。

測定された自己相関を図 3.2 に示す。この波形はほとんど 1 回しか振動していない。このような 1 回しか振動しないパルス電場はモノサイクルパルスと呼ばれている。この実験ではこのモノサイクルパルスが試料を透過する様子を測定することができる。このような入力パルスはデルタ関数に非常に近いものであり、この実験において試料の相互相関を測定することは、試料の線形応答関数 $h(t)$ そのものに近いものを測定することになり、非常に興味深い測定を行うことができる。

またこの自己相関をフーリエ変換した図を図 3.3 に示す。このスペクトルは可視光領域から近赤外領域にまで広がっている。また波長 1415 nm 付近に鋭いへこみがあるが、これは干渉計に使用したキューブビームスプリッタやコーナークューブプリズムなどの光学ガラス (BK7) に含まれる OH 基による吸収の影響であると考えられる。この吸収は図 3.2 の自己相関の形にも影響を及ぼしている。自己相関の両端に見られる振動がそれである。このことは式 (2.18) の関係に影響は及ぼさないので、測定上、大きな問題ではない。

3.2 測定結果と考察

3.2.1 試料

試料としては 1 次元フォトニッククリスタルを用いた。1 次元フォトニッククリスタルについては簡単な説明にとどめ、詳しくは文献 [59, 60] を参照されたい。

1 次元フォトニッククリスタルとは、媒質の誘電率が光の波長程度の大きさで周期的に変調されているような媒質のことである。このような媒質において、光のとりうる状態は真空中や通常の媒

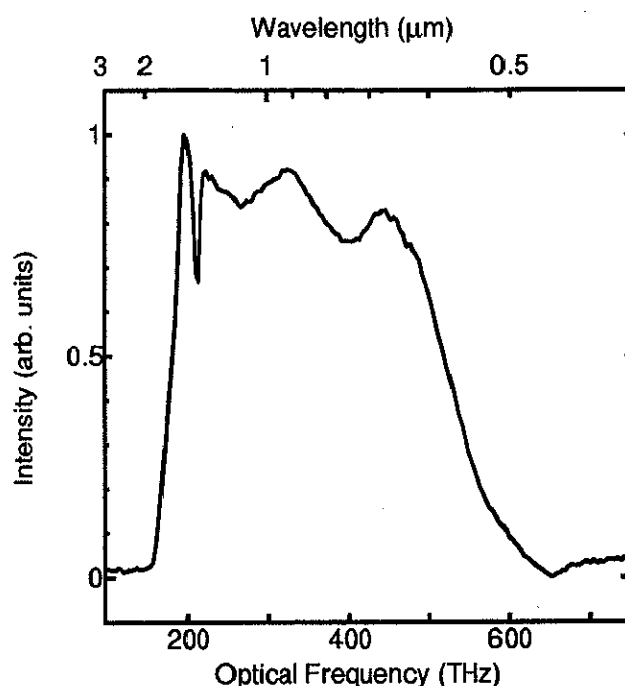


図 3.3: 図 3.2 をフーリエ変換して得たパワースペクトル。近赤外から可視光領域までスペクトルは広がっている。

質と大きく異なり、現在、基礎研究やデバイスへの応用という面からも注目されている媒質である。

測定に用いた 1 次元フォトニック結晶は屈折率の異なる 2 種類の誘電体薄膜を交互に積層させた、誘電体多層膜である。このようなフォトニック結晶のうち、欠陥準位のない、完全結晶の試料と、欠陥準位のある試料の 2 つについての測定を行った。

欠陥準位のない完全結晶の試料は A 層として屈折率 $n_A = 1.46$ の SiO_2 、B 層として屈折率 $n_B = 2.35$ の TiO_2 の、光学膜厚 $600 \text{ nm}/4$ の薄膜を交互に全部で 21 層となるようにガラス基板に積層させたものである。また、欠陥準位のあるフォトニック結晶は完全結晶の試料の中央の A 層を削除したものである。それぞれの構造についての模式図を図 3.4 に示す。

3.2.2 実験結果と考察

測定結果を図 3.5 に示す。一番上の波形はマイケルソン干渉計の両側の光路にガラス基板を挿入して測定した白色光の自己相関であり、これを入射光パルス電場と考えることができる。(a)、(b) はそれぞれ、欠陥のない 1 次元フォトニック結晶、欠陥準位のある 1 次元フォトニック結晶についての相互相関であり、片側の光路にガラス基板、もう片側の光路にそれぞれの試料を挿入して測定したものである。こうすることによって、ガラス基板の分の屈折率を補償することができる。この相互相関の形は自己相関の形をした入射光電場に対する透過光電場と考えることができる。自己相関の形がモノサイクルパルスであるため、ほぼデルタ関数と考えることができ、相互相関 (a)、(b) の形は試料の線形応答関数に非常に近い形をしていると考えられる。

(b) の欠陥準位のある 1 次元フォトニック結晶においては、(a) に示す欠陥のない 1 次元フォトニック結晶と比較して相互相関の減衰時間が大きく、長く裾を引いている。これは

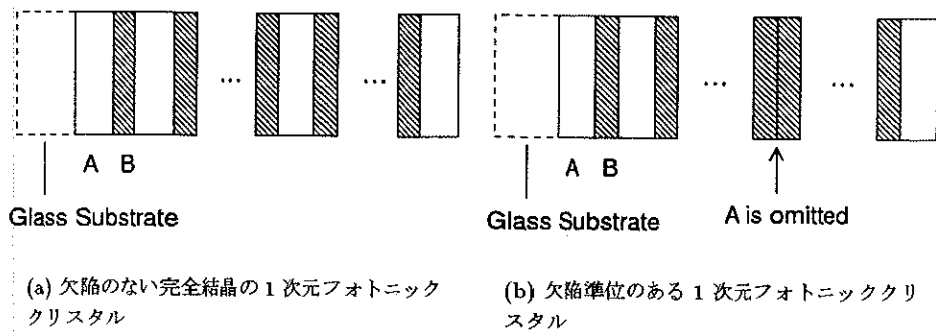


図 3.4: 試料として用いた1次元フォトニック結晶の模式図

図 3.5 中に示された拡大図をみれば明らかである。これについての理由は次の通りである。欠陥の両側にある周期的多層膜の部分を反射鏡であると考え、欠陥を有する1次元フォトニック結晶構造を微小共振器と見なすことができる。欠陥準位に対応する波長の光はフォトニック結晶構造中で共振するためなかなか外に出て来ることができない。そのため、他の波長成分と比較して透過するのに時間がかかる。これが欠陥を有する1次元フォトニック結晶において相関波形の裾が長くなる理由である。

このように白色光マイケルソン干渉計を用いて、モノサイクルパルスの入射光電場に対する応答を測定することができた。モノサイクルパルスに対する応答を測定することによって、試料の線形応答関数そのものに非常に近い形を測定することができた。

前章と同様に測定された相互相関のフーリエ変換を自己相関のフーリエ変換で割ることによって、それぞれの透過スペクトルと位相スペクトルを求めた。その図を図 3.6 に示す。(a) は欠陥のない1次元フォトニック結晶、(b) は欠陥準位のある1次元フォトニック結晶についてのスペクトルである。それぞれ、(i) に透過スペクトル、(ii) に位相スペクトルを示している。また、点線は回折格子を用いた分光器によって測定した透過光スペクトルを示す。この透過光スペクトルとフーリエ変換によって得られた透過スペクトルは良く一致しているといえる。フーリエ変換によって求めた透過スペクトルの短波長側でS/N比が悪くなっているのは短波長側をあまり透過しないファイバを用いているからである。また位相スペクトルも前章と同様に求めることができた。欠陥のない1次元フォトニック結晶の位相スペクトルの500 THz付近は測定される光が微弱であったため、信頼できる結果が得られなかった。このような特殊な光学素子では測定不可能な領域における透過スペクトルも変化が大きく、クラーマース・クロニッヒ解析を行って、位相スペクトルを求めることは難しいが、このマイケルソン干渉計を用いることによって、位相スペクトルを求めることができたことは意義深いことである。

3.3 まとめ

前章の白色光マイケルソン干渉計を改良して、測定できる波長範囲を広げ、半値幅4 fsのモノサイクルパルスの形をした自己相関を測定した。そして、モノサイクルパルスに対する1次元フォトニック結晶の応答を測定した。この測定では試料の線形応答関数そのものに非常に近い形を直接測定することになる。

また、相互相関のフーリエ変換を自己相関のフーリエ変換で割ることによって複素透過係数を求

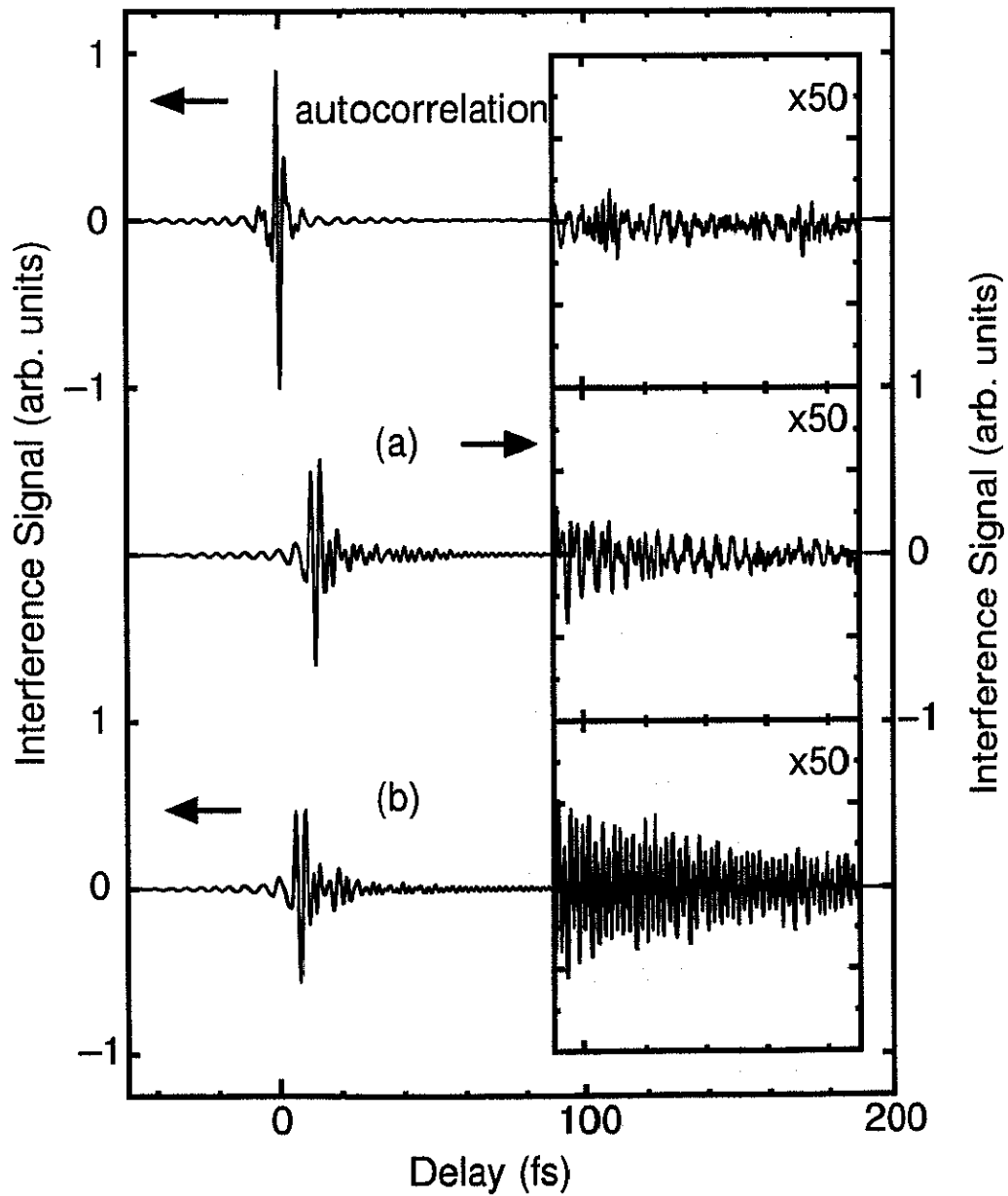
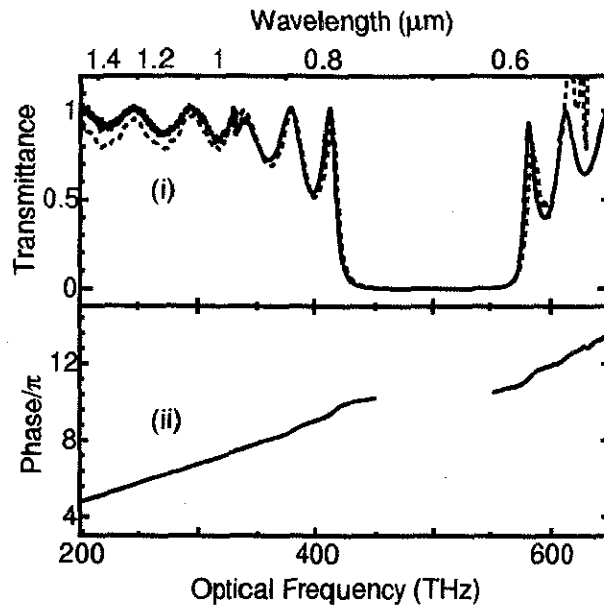
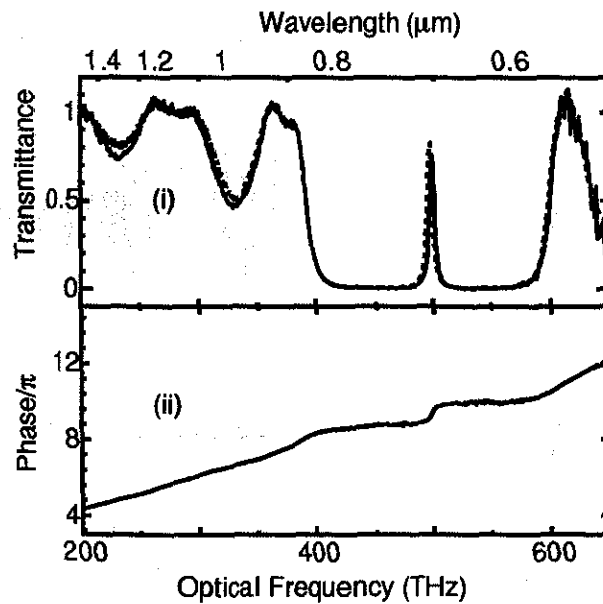


図 3.5: 干渉計を用いて測定した相関波形。一番上の波形は自己相関であり、(a) は欠陥準位のない試料についての相互相関、(b) は欠陥準位のある試料についての相互相関である。中に示した図は縦軸を 50 倍にしたものである。(b) の相互相関が後ろに裾を引く様子がわかる。



(a) 欠陥のない1次元フォトニック結晶の透過光スペクトルと位相スペクトル。500 THz 付近における位相スペクトルは、測定される光が微弱なため、信頼できる結果が得られなかったためで表示していない。



(b) 欠陥準位のある1次元フォトニック結晶の透過光スペクトルと位相スペクトル

図 3.6: 図 3.5 の波形をそれぞれフーリエ変換して得た試料の透過スペクトル (i) と位相スペクトル (ii)。点線は回折格子を用いた分光器によって測定した試料の透過スペクトルである。

め、その絶対値から透過スペクトル、位相から位相スペクトルを求めた。回折格子を用いた分光器によって測定した透過スペクトルと、フーリエ変換によって求めた透過スペクトルはよく一致しており、この実験の精度が高いことがわかった。また、このような特殊な光学素子の位相スペクトルをクラーマース・クロニツヒ解析に頼ることなく測定することができた。

この実験結果の透過スペクトル、位相スペクトルについては、1次元フォトニッククリスタルの観点からはさらに詳しい解釈がされているが、それについては本論文の主旨から外れるので、ここでは述べない。詳しくは文献を参照していただきたい [59,60]。

第 4 章

同位相および位相反転2パルス励起の 観測

この実験は白熱灯を光源としたマイケルソン干渉計を用いて、2つの超短光パルスが試料を透過する様子を位相も含めて観測するというものである。第2章では1つのパルスに対する応答を測定したが、この章で述べる実験では2つのパルスに対する試料の応答を測定する。この実験においては2つのパルスの位相関係が重要になる。まず、この実験の目的を述べ、次に実験の原理と方法について説明し、測定結果および考察を述べる。

4.1 実験の目的

最近では位相が制御されたパルスを用いて原子や分子の波動関数を操作するという研究が盛んに行われている [6-11, 13]。その研究において基礎となるのが位相関係がわかっている励起光パルス対による実験である。2つのパルスの位相関係が試料の共鳴周波数において同位相であれば、第2パルスによってより強く試料は励起されることになるが、2つのパルスの位相関係が逆位相であれば、第2パルスによって第1パルスによる励起状態を消してしまうことが可能である。このように2つのパルスの位相関係を変えることによって、試料中の波動関数を操作することができる。このような研究は最近盛んに行われているが、これを白色光マイケルソン干渉計によって観測するというのが、この実験の目的である。インコヒーレント光でこのような研究を行った例は報告されておらず、また、白色光マイケルソン干渉計であれば、半値全幅 5.6 fs のパルス対に対する試料の応答を観測することが可能である。

4.2 実験の原理と方法

4.2.1 実験の原理

前章まではマイケルソン干渉計を用いて、1つのパルスに対する試料の応答を測定して来た。ここでは、同じマイケルソン干渉計を使って2つのパルスに対する試料の応答を測定するにはどのよ

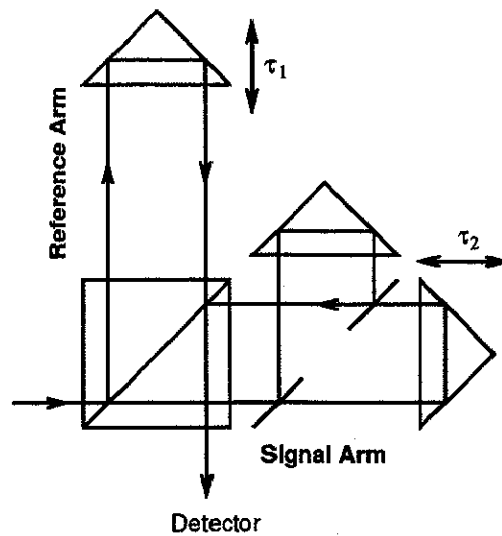


図 4.1: 片側の光路を 2 つに分けたマイケルソン干渉計

うにすればよいかを考えてみる。マイケルソン干渉計の片側の光路をさらに 2 つに分けると図 4.1 のようになる。この装置で電場の干渉波形を測定すると次のようになる。

$$I(\tau) = \langle |E(t) + E(t + \tau)|^2 \rangle \quad (4.1)$$

これを展開すると次のようになる。

$$\begin{aligned} I(\tau) &= \langle |E(t)|^2 + |E(t + \tau_1)|^2 + |E(t + \tau_2)|^2 \\ &\quad + 2E(t)E(t + \tau_1) + 2E(t)E(t + \tau_2) + 2E(t + \tau_1)E(t + \tau_2) \rangle \\ &= \underbrace{\langle |E(t)|^2 \rangle}_A + \underbrace{\langle |E(t + \tau_1)|^2 \rangle}_B + \underbrace{\langle |E(t + \tau_2)|^2 \rangle}_C \\ &\quad + 2 \underbrace{\langle E(t)E(t + \tau_1) \rangle}_D + 2 \underbrace{\langle E(t)E(t + \tau_2) \rangle}_E + 2 \underbrace{\langle E(t + \tau_1)E(t + \tau_2) \rangle}_F \end{aligned} \quad (4.2)$$

このとき、Reference Arm の光路に変調を加えたとすると、A、B、C、E の項は測定されない。Reference Arm を掃引して測定される信号を $I(\tau_1)$ とすると、

$$I(\tau_1) = C_A(\tau_1) + C_A(\tau_1 - \tau_2) \quad (4.3)$$

となる。ただし、 $C_A(\tau)$ は入射光の自己相関であり、

$$C_A(\tau) = \langle E(t)E(t + \tau) \rangle \quad (4.4)$$

である。これより τ_2 の遅延時間のついた 2 つの自己相関が測定されることがわかる。第 2 章で、マイケルソン干渉計を用いた測定において自己相関の波形を入射光電場と考えることができることを述べた。それと同じことが図 4.1 のようなマイケルソン干渉計を用いた実験にも適用できると考えられる。つまり、このマイケルソン干渉計によって測定される時間間隔 τ_2 の 2 つの自己相関波形を入射光電場と考えることができ、相互相関を測定することによって 2 つの超短光パルスが試料を通過する様子を測定することができると考えられる。

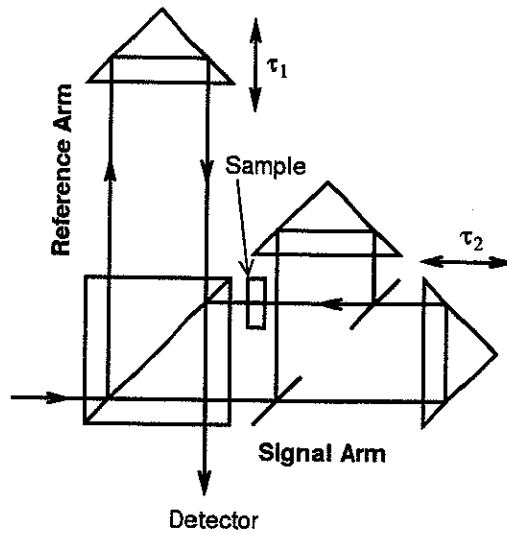


図 4.2: 片側の光路を2つに分けたマイケルソン干渉計に試料を挿入した図。

図 4.2 のように試料を挿入し、Reference Arm を掃引して干渉波形 $I(\tau_1)$ を測定するとつぎのような信号 $I'(\tau_1)$ が測定されるはずである。

$$\begin{aligned} I'(\tau_1) &= \langle E'(t)E(t + \tau_1) \rangle + \langle E'(t + \tau_2)E(t + \tau_1) \rangle \\ &= C_C(\tau_1) + C_C(\tau_1 - \tau_2) \end{aligned} \quad (4.5)$$

ここで式 (2.18) を用いて、

$$\begin{aligned} I'(\tau_1) &= \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau' h(\tau_1 - \tau') C_A(\tau') + \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau' h(\tau_1 - \tau') C_A(\tau' - \tau_2) \\ &= \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau' h(\tau_1 - \tau') \{ C_A(\tau') + C_A(\tau' - \tau_2) \} \\ &= \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau' h(\tau_1 - \tau') I(\tau') \end{aligned} \quad (4.6)$$

となる。このことから、図 4.1 のマイケルソン干渉計より測定される干渉波形 $I(\tau_1)$ と図 4.2 のマイケルソン干渉計より測定される干渉波形 $I'(\tau_1)$ との関係は線形応答の関係になっていることがわかる。このことから時間間隔のある2つのパルスが試料を透過するときの透過光電場を図 4.2 のような装置によって測定できることがわかる。

4.2.2 実験装置

この実験に用いたマイケルソン干渉計を図 4.3 に示す。基本的には図 2.8 と同じである。まず、ビームスプリッタで光を2つに分ける。Reference Arm の光路を通る光は参照光として用いる。その光路は圧電素子によって 1 kHz の変調がかけられている。さらに、ステップモータのついた微動ステージによって遅延時間 τ_1 を掃引することができるようになっている。Signal Arm の光路はさらに2つに分けられており、時間間隔 τ_2 をつけて再び重ねあわされて、試料に照射される。試料を透過した光は参照光と重ねあわされて浜松ホトニクス社の光電子増倍管 R955 によって検出

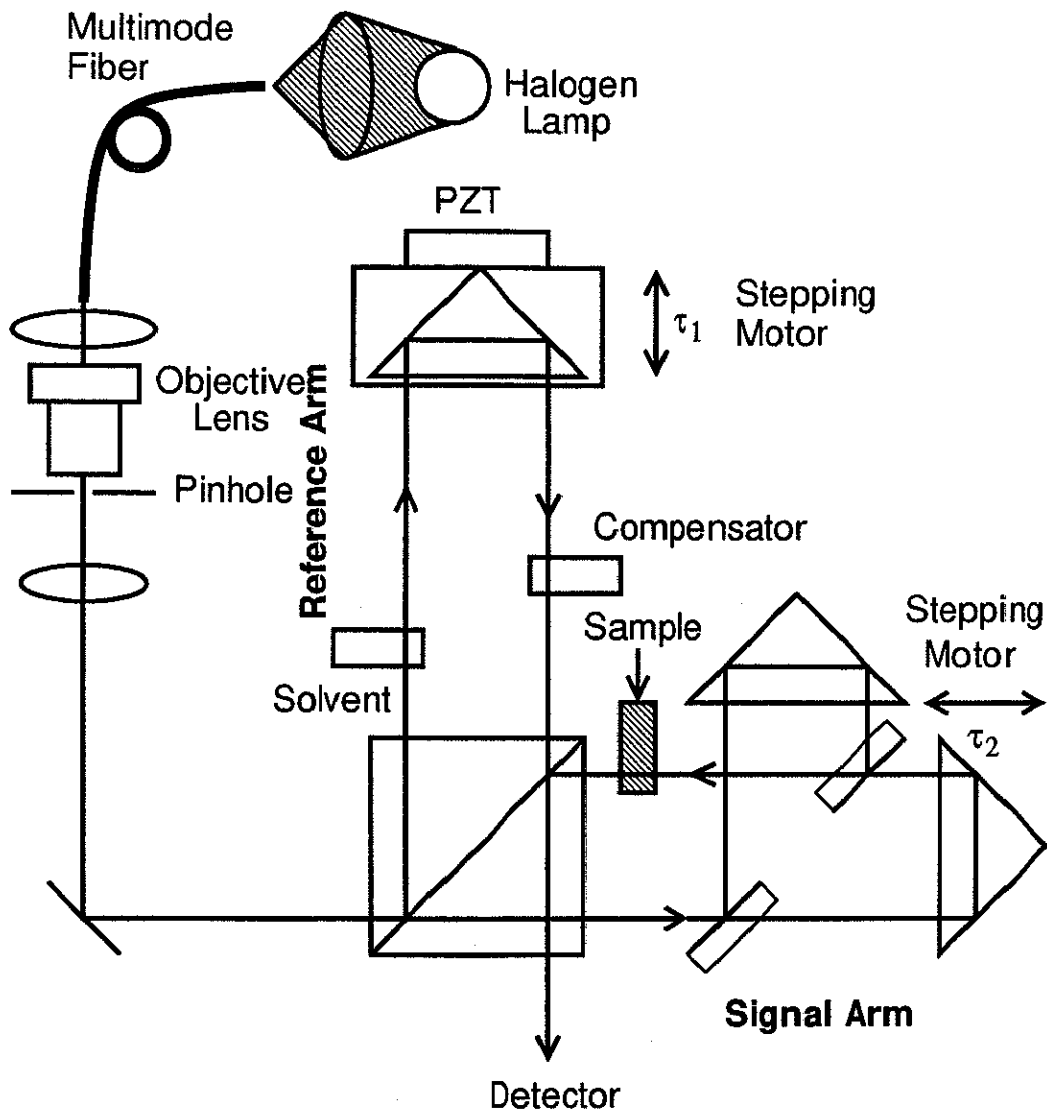


図 4.3: 2つのパルスに対する試料の応答を測定するためのマイケルソン干渉計。

される。光電子増倍管からの信号はロックインインアンプによって1 kHzの成分だけとりだし、コンピュータに取り込んだ。

4.3 測定結果

測定に用いた試料は塩化アルミニウムフタロシアニン (AlClPc) のメタノール溶液である。AlClPcの構造式を図 4.4 にしめす。試料の吸収スペクトルを図 4.5 に示す。675 nm 付近に大きなピークがあり、630 nm、600 nm に小さいピークがある。

まずはじめに Signal Arm の片側の光路を遮断して、1つのパルスが試料を伝搬する様子を測定した。その結果を図 4.6 に示す。(a) は自己相関、(b)、(c) はそれぞれ試料の濃度を変えて測定した相互相関である。それぞれの濃度は図中に示した通りである。これらの自己相関、相互相関の測

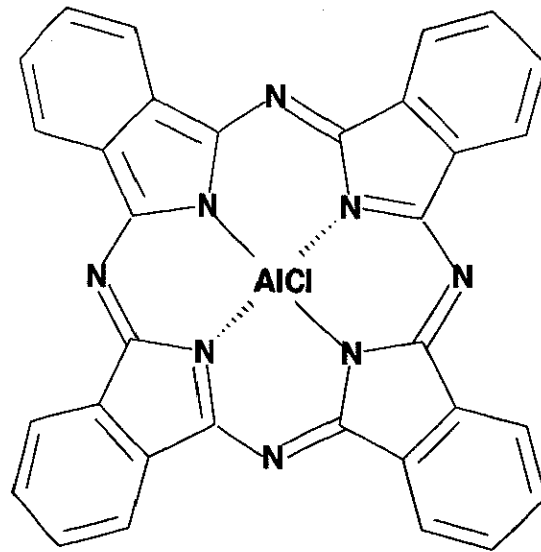
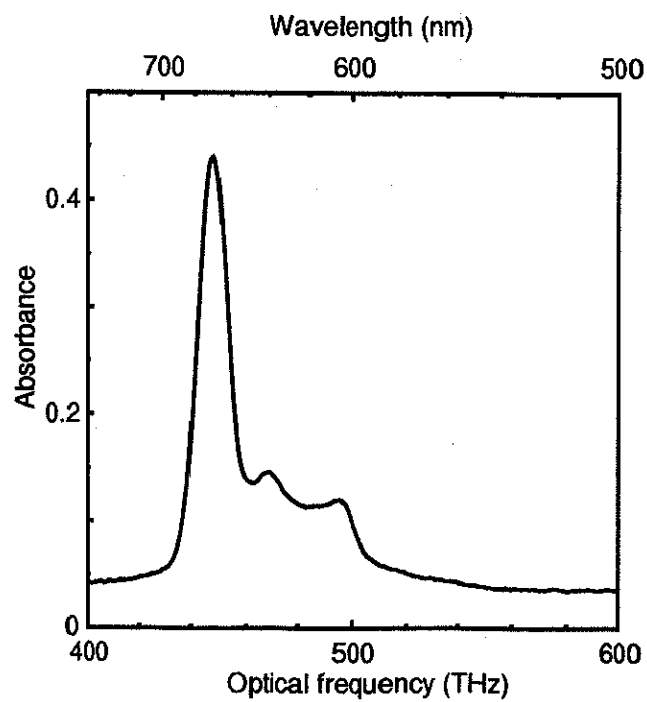


図 4.4: 塩化アルミニウムフタロシアニンの構造式

図 4.5: AlClPc メタノール溶液の吸収スペクトル。濃度は 1.3×10^{-5} mol/l、セルの厚みは 2 mm である。

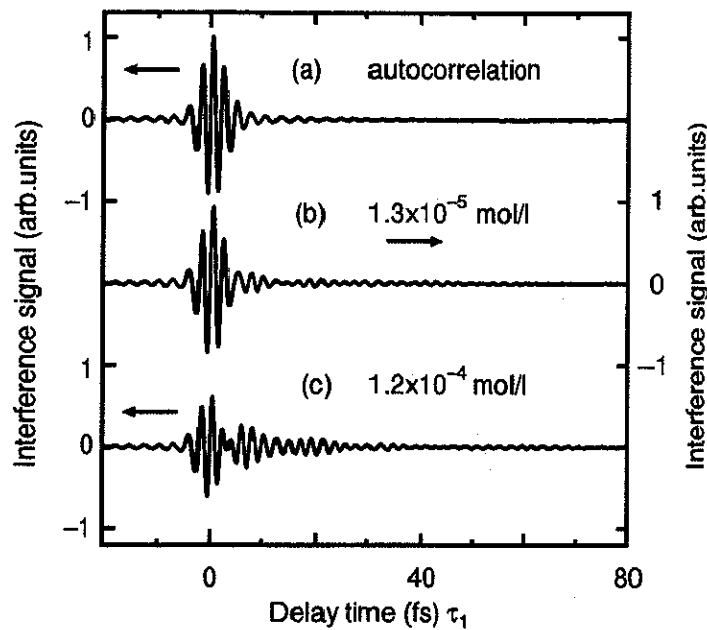


図 4.6: マイケルソン干渉計によって測定した相関波形。(a) 入射光の自己相関、(b) 濃度 1.3×10^{-5} mol/l の AlClPc メタノール溶液についての相互相関、(c) 濃度 1.2×10^{-4} mol/l の AlClPc メタノール溶液についての相互相関。

定方法は第 2 章における方法とまったく同じ方法を用いた。この試料は入射光スペクトルの中に吸収スペクトルがあるので、自由誘導減衰 (FID) の信号が相互相関の後ろに裾を引く様子が観測されている。またこの FID 信号のビートする様子も測定されている。この周期は 20 fs であり、これは 675 nm (450 THz) にある吸収のピークと 600 nm (500 THz) にある吸収のピークとの周波数差、50 THz に対応している。

つぎに 2 つのパルスに対する応答を測定する。Signal Arm の遅延時間 τ_2 は固定し、Reference Arm の遅延時間を掃引して、干渉強度を測定し、時間間隔 τ_2 の 2 つのパルスが試料を透過する様子を観測することができる。図 4.7(a) は 2 つのパルスの位相関係が吸収のピーク波長 675 nm について同位相のときの相互相関波形である。2 つのパルスの時間間隔 τ_2 は 10.5 fs であった。このとき、第 1 パルスが生成した分極は第 2 パルスによってより強くなり、大きな FID 信号が現れている。それに対して、図 4.7(b) は 2 つのパルスの位相関係が逆位相になっている場合の相互相関波形である。このとき、第 1 パルスによって生成された分極は第 2 パルスによって消されることになる。そして、FID 信号は現れなくなる。FID 信号部分を拡大した図を図 4.8 に示す。

4.4 考察

このことは 2 準位系の光学的ブロッホベクトルを用いてもっともわかりやすく説明することができる。ブロッホベクトルとは、2 準位系の密度行列を 3 次元ベクトルで表示したものである。まずブロッホベクトルについて簡単に説明してから、実験結果の考察を述べる。

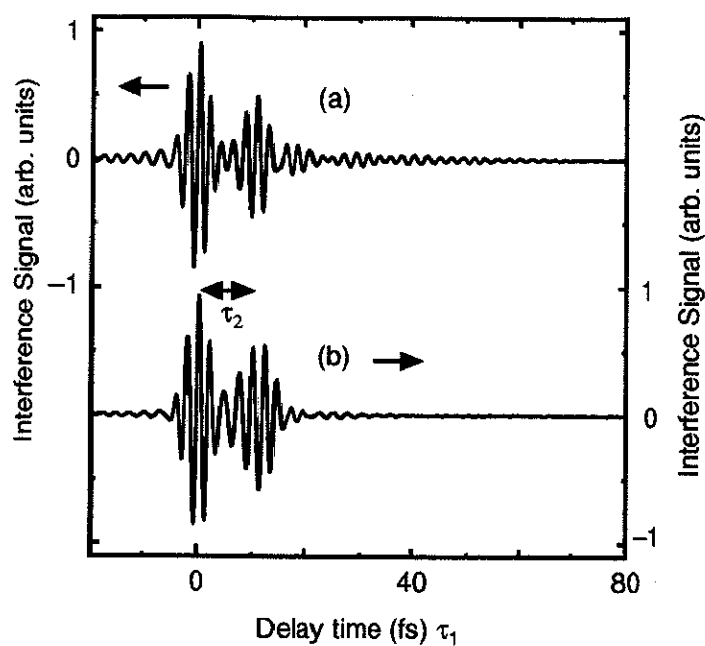


図 4.7: 図 4.3 のマイケルソン干渉計によって測定した相関波形。(a)2つのパルスが同位相である場合。(b)2つのパルスが逆位相である場合。

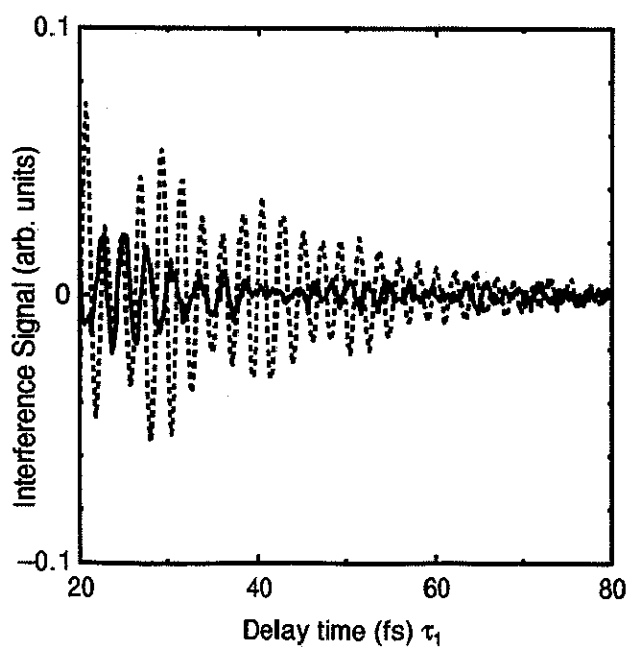


図 4.8: 図 4.7 の FID 信号部分のみを (a) 同位相と (b) 逆位相で比較した図。(a) は破線で表しており、(b) は実線で表している。

4.4.1 ブロッホベクトル

ここではブロッホベクトルが2準位に共鳴した電場が入射したときの運動について計算する。基底状態を $|0\rangle$ 、励起状態を $|1\rangle$ として、2準位の密度行列 $\rho(t)$ を

$$\rho(t) = \begin{pmatrix} \rho_{00}(t) & \rho_{01}(t) \\ \rho_{10}(t) & \rho_{11}(t) \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

とすれば、ブロッホベクトル $\rho(t)$ は次のようになる。

$$\rho(t) = \begin{pmatrix} 1/2(\rho_{01}(t) + \rho_{10}(t)) \\ 1/2i(\rho_{01}(t) - \rho_{10}(t)) \\ \rho_{11}(t) - \rho_{00}(t) \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

となる。密度行列は次の運動方程式

$$\dot{\rho}(t) = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \rho(t)] \quad (4.9)$$

を満たす。ハミルトニアン \mathcal{H} は、非摂動項 \mathcal{H}_0 と摂動項 $V(t)$ に分けられる。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V(t) \quad (4.10)$$

\mathcal{H}_0 は2準位系の無摂動エネルギーを与え、 $V(t)$ は双極子 p とレーザー光 $E(t)$ との相互作用を表す。

$$\mathcal{H}_0 = \begin{pmatrix} \hbar\omega_0 & 0 \\ 0 & \hbar\omega_1 \end{pmatrix} \quad (4.11a)$$

$$V(t) = -pE(t) = - \begin{pmatrix} 0 & pE(t) \\ pE(t) & 0 \end{pmatrix} \quad (4.11b)$$

そして $\rho(t)$ の各成分について書き下すと次のようになる。

$$\dot{\rho}_{00}(t) = i\frac{p}{\hbar} E(t)\rho_{01}(t) + \text{c.c.} \quad (4.12a)$$

$$\dot{\rho}_{11}(t) = -i\frac{p}{\hbar} E(t)\rho_{01}(t) + \text{c.c.} \quad (4.12b)$$

$$\dot{\rho}_{01}(t) = -i\omega_{10}\rho_{01} - i\frac{p}{\hbar} E(t)(\rho_{11}(t) - \rho_{00}(t)) \quad (4.12c)$$

$$\rho_{10}(t) = \rho_{01}^*(t) \quad (4.12d)$$

ただし、 $\omega_{10} = \omega_1 - \omega_0$ とした。ここで電場 $E(t)$ の中心周波数を ω_L 、複素振幅を $\mathcal{E}(t)$ とすれば、

$$E(t) = \mathcal{E}(t) \exp[-i\omega_L t] + \text{c.c.} \quad (4.13)$$

である。そこで

$$\hat{\rho}_{01} = \rho_{01} \exp[i\omega_L t] \quad (4.14a)$$

$$\hat{\rho}_{10} = \hat{\rho}_{01}^* \quad (4.14b)$$

として、回転波近似を使って式 (4.12) を書き直すと、

$$\dot{\rho}_{00}(t) = i\frac{p}{\hbar} \mathcal{E}^*(t)\hat{\rho}_{01}(t) + \text{c.c.} \quad (4.15a)$$

$$\dot{\rho}_{11}(t) = -i\frac{p}{\hbar} \mathcal{E}^*(t)\hat{\rho}_{01}(t) + \text{c.c.} \quad (4.15b)$$

$$\dot{\hat{\rho}}_{01}(t) = -i\Delta_{10}\hat{\rho}_{01}(t) - i\frac{p}{\hbar} \mathcal{E}(t)(\rho_{11}(t) - \rho_{00}(t)) \quad (4.15c)$$

$$\hat{\rho}_{10}(t) = \hat{\rho}_{01}^*(t) \quad (4.15d)$$

ただし、 $\Delta_{10} = \omega_{10} - \omega_L$ である。そして

$$w(t) = \rho_{11}(t) - \rho_{00}(t) \quad (4.16)$$

とすれば、式 (4.15) は

$$\dot{w}(t) = -2i\frac{p}{\hbar}\mathcal{E}^*(t)\hat{\rho}_{01}(t) + \text{c.c.} \quad (4.17a)$$

$$\dot{\hat{\rho}}_{01}(t) = -i\Delta_{10}\hat{\rho}_{01}(t) - i\frac{p}{\hbar}\mathcal{E}(t)w(t) \quad (4.17b)$$

となる。また、回転波近似をほどこした密度行列に対するブロッホベクトル $\hat{\rho}(t)$ は

$$\hat{\rho}(t) = \begin{pmatrix} \text{Re}[\hat{\rho}_{01}(t)] \\ \text{Im}[\hat{\rho}_{01}(t)] \\ w(t) \end{pmatrix} \quad (4.18)$$

となる。ただし、 $\text{Re}[z]$ は複素数 z の実部、 $\text{Im}[z]$ は虚部を表す。式 (4.17) をブロッホベクトルを用いて書けば、

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(t) = \Omega \times \hat{\rho}(t) \quad (4.19)$$

となる。ただし、

$$\Omega = \begin{pmatrix} 2p/\hbar \cdot \text{Re}[\mathcal{E}(t)] \\ 2p/\hbar \cdot \text{Im}[\mathcal{E}(t)] \\ \Delta_{10} \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

である。 $|\Omega|$ はラビ周波数と呼ばれる振動数である。これがブロッホベクトルが従う方程式である。この式より、ブロッホ空間においてブロッホベクトルは、電場が入射すると、ベクトル Ω の周りをラビ周波数で回転することがわかる。このブロッホベクトルの XY 成分の動きは $\hat{\rho}_{01}(t)$ 、つまり分極の動きを表す。 Z 成分は $w(t)$ 、つまりポピュレーションを表す。

4.4.2 実験結果の考察

このブロッホベクトルを用いて2つのパルスの励起について考察する。2準位系に共鳴した第1パルスが試料に入射すると、その試料のブロッホベクトルは、第1パルスの電場を $E_1(t)$ とすれば、

$$\theta = 2\frac{p}{\hbar} \int dt E_1(t) \quad (4.21)$$

の角度だけ回転する。このとき、もし第2パルスが第1パルスに対して同位相であれば、ブロッホベクトルは同じ方向にさらに θ 回転し、最初の状態からは 2θ だけ回転することになる。しかし、第2パルスが第1パルスに対して逆位相であれば、ブロッホベクトルは逆方向に θ 回転し、結果として $\theta - \theta = 0$ となり、2準位系は励起されなかったときと同じ状態になってしまう。このようなブロッホベクトルの動きを図 4.9 に示す。

図 4.7(a) は2つのパルスが同位相の場合である。この場合、ブロッホベクトルは 2θ 回転することになる。このときに生成される分極はブロッホベクトルの $\hat{\rho}_{01}(t)$ の成分に比例するので、 $\sin 2\theta$ に比例する。この実験では励起光電場の強度は非常に小さいので、 θ が1より十分に小さく、 $\sin 2\theta \cong 2\theta$ と近似することができるので、結局分極の大きさは 2θ に比例することになる。これによって1つ

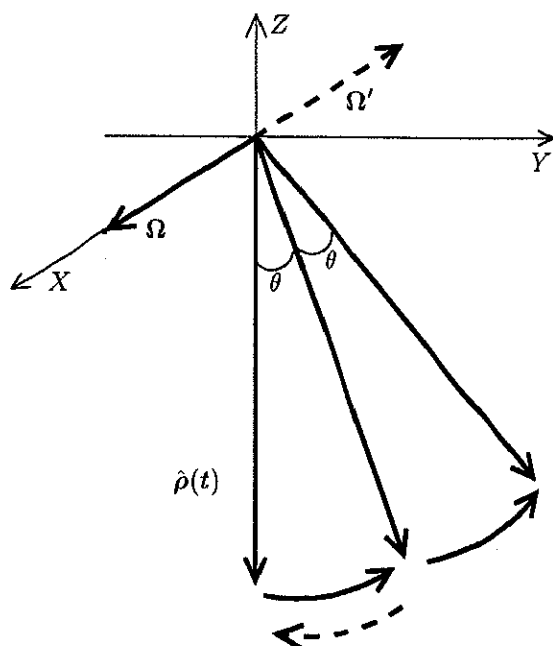


図 4.9: ブロッホベクトルを用いた実験結果の説明。まず第 1 パルスによってブロッホベクトルは Ω の周りを θ だけ右回りに回転する。第 2 パルスが第 1 パルスに対して同位相のときはブロッホベクトルは結果的に 2θ だけ回転する。第 2 パルスが第 1 パルスに対して逆位相のときはブロッホベクトルは Ω' の周りを右回りに、つまり、第 1 パルスが入射したときと逆回りに θ だけ回転するので、初期状態に戻る。

の脉冲で励起したときと比べて 2 倍の大きさの分極が生成されることがわかる。よってその分極から放射される FID の大きさは 1 つの脉冲による励起に比べて 2 倍の大きさを持つことがわかる。また、図 4.7 は 2 つの励起光パルスが逆位相の場合であり、生成される分極は $\sin[\theta - \theta] = 0$ となる。よってこの場合は分極はまったく生成されず、FID も放射されることはない。

ただし、第 1 パルスによって励起された分極は第 2 パルスが入射するまでの間、

$$\eta = \exp\left(-\frac{\tau_2}{T_2}\right) \quad (4.22)$$

の因子で減衰する。 T_2 は位相緩和時間である。このとき第 2 パルスの入射によって分極が完全に消滅するためには第 2 パルスを第 1 パルスに比べて η だけ弱くする必要があることがわかる。この実験においても、第 2 パルスを第 1 パルスよりも弱くすることによって、FID がほとんど放射されない様子を観測することができた。

4.5 まとめ

白色光マイケルソン干渉計を用いて、2 つの超短光パルスの入射に対する試料の応答を測定することがわかった。そして、2 つのパルスの位相関係を変えると、それに対する試料の応答の様子が大きく変わることが測定された。この実験は、位相制御されたパルスによって試料中の電子の波

動関数を操作する実験のもっとも基礎となるものである。最近行われたパルス対による励起の実験では、試料からの蛍光 [7, 10] や 4 光波混合光 [6, 13] を測定しているが、その位相までを測定することはほとんど行われていない。しかし、この実験では試料からの FID 信号を位相も含めて測定することができた。このマイケルソン干渉計と位相制御された超短光パルスを組み合わせれば、線形領域だけでなく、非線形領域における実験も可能である。その装置を用いれば、従来の 2 つのパルスを用いた非線形領域の実験において、試料からの信号の位相までとらえることができるようになる。この測定装置を応用することによって、波動関数の制御の研究がさらに発展するものと思われる。

第 5 章

2 パルスフォトンエコーの波形測定

この実験では第 4 章における実験の光源を白熱灯から超短パルスレーザーにおきかえ、非線形現象であるフォトンエコーの波形測定を行った。通常のフォトンエコーの実験ではフォトンエコーの強度のみを測定するが、この測定では、フォトンエコーパルスの位相も含めた全波形を測定する。

5.1 実験の原理

前章までの実験では、線形領域において、光電場の振幅だけでなく、位相の時間変化する様子を非常に高い精度で測定することができた。これらの実験では、光源は白熱灯であり、光の瞬間的な強度は非常に弱く、線形現象しか測定することはできなかった。そこで、光源を白熱灯から超短パルスレーザーに置き換えれば、入射光の瞬間的な強度は前章までの実験に比べて桁違いに大きくなり、線形現象だけでなく、非線形現象における位相変化の測定も行うことができる。

第 4 章において、2 つの超短光パルスが試料を通過したときの様子をマイケルソン干渉計を用いて測定した。その干渉計の光源を超短光パルスレーザーにおきかえれば、2 つのパルスによって励起される線形分極だけでなく、非線形分極の測定を行うことができる。ここでは、非線形現象の 1 つであるフォトンエコーの波形測定を試みた。フォトンエコーは、時間間隔 τ の 2 つの励起光パルスが試料に照射された後、第 2 パルスから τ 遅れて試料から光が放射される現象であり、非線形光学過程の一種である [61]。このフォトンエコーは不均一広がりには埋没して線形分光法では観測できない、微細なスペクトル構造や、共鳴 2 準位に関連したダイナミックスの研究に有効な非線形分光法である [62]。通常のフォトンエコー分光法では、フォトンエコー信号の積分された強度のみを測定する。しかし、本研究ではマイケルソン干渉計を用いて、フォトンエコーの信号を参照光と干渉させることにより、フォトンエコーの波形を測定することを目的とした。この方法によれば、試料の位相緩和時間のみでなく、より詳細なダイナミックスについての情報を取り出すことが可能である。

この実験に用いる干渉計は図 4.2 と同じ形をしている。その図と図 5.1 をつかってこの実験の原理を簡単に説明する。Signal Arm において、時間間隔が τ_2 である、第 1 パルス、第 2 パルスが試料に入射し、そのあとフォトンエコーパルスが試料から放射される。このフォトンエコーパルスと、Reference Arm の参照光と干渉させ、参照光の遅延時間 τ_1 を掃引することによってフォトン

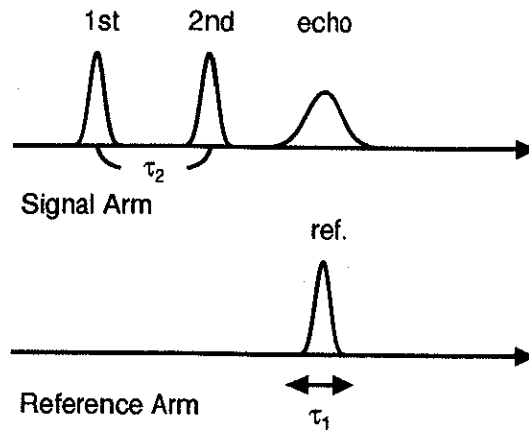


図 5.1: フォトンエコー波形の測定原理

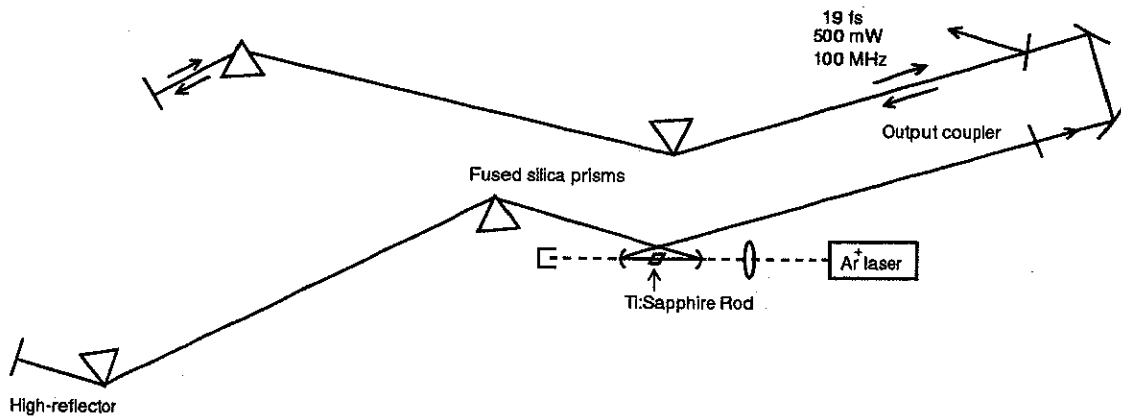


図 5.2: 自家製連続発振モード同期チタンサファイアレーザーと分散補償プリズム対。

エコー波形を位相も含めて測定できるというわけである。

5.2 実験装置

5.2.1 連続発振モード同期チタンサファイアレーザー

この実験に用いた光源は自家製の連続発振モード同期チタンサファイアレーザーである。それについての説明をここで述べる。作成したレーザーの模式図を図 5.2 に示す。励起光源はパワー 5 W のアルゴンイオンレーザー (INNOVA300, Coherent 社) を用いた。焦点距離 12.5 cm のレンズをつかってチタンが 0.15% ドープされたサファイア結晶 ($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$) に照射する。この共振器の設計は Asaki らによって作製されたもの [63] とまったく同じものを用いている。アウトプットカプラーからでてきた光は分散補償プリズム対を通して、分散を補償する。得られたパルスは平均出力 500 mW、繰り返し周波数 100 MHz、中心波長 790 nm、パルス幅は 19 fs であった。パルス幅は図 5.3 のマイケルソン干渉計と KDP 結晶 (KH_2PO_4) を用いて強度相関を測定することによって

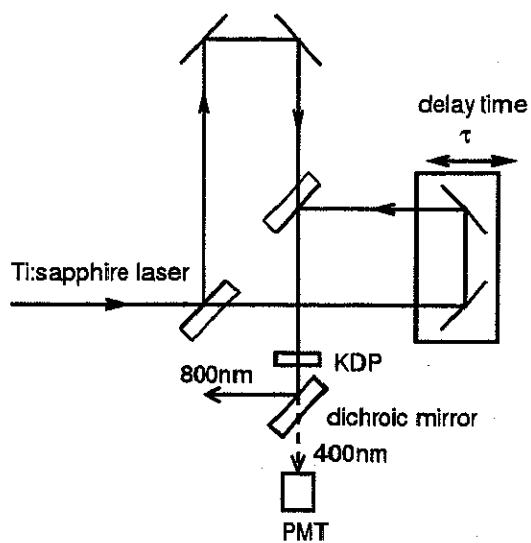


図 5.3: 作製したチタンサファイアレーザーからのパルスの強度相関を測定するためのマイケルソン干渉計。

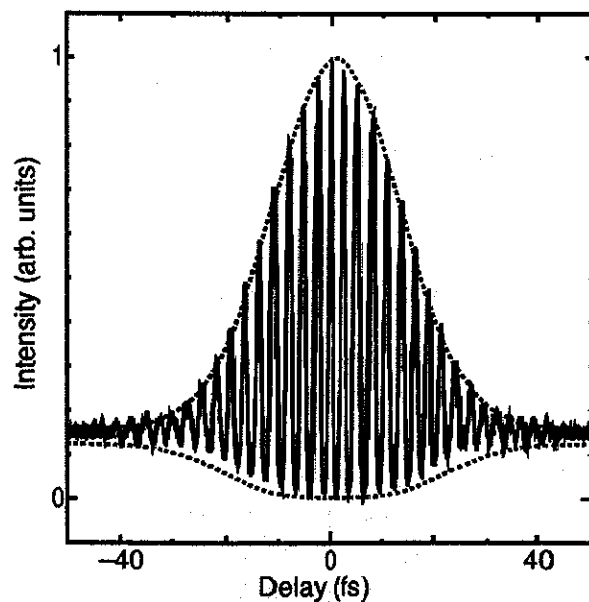


図 5.4: 作製したチタンサファイアレーザーからのパルスの強度相関。点線は半値全幅 19 fs のガウス形のパルスを仮定してシミュレートした強度相関の包絡線。

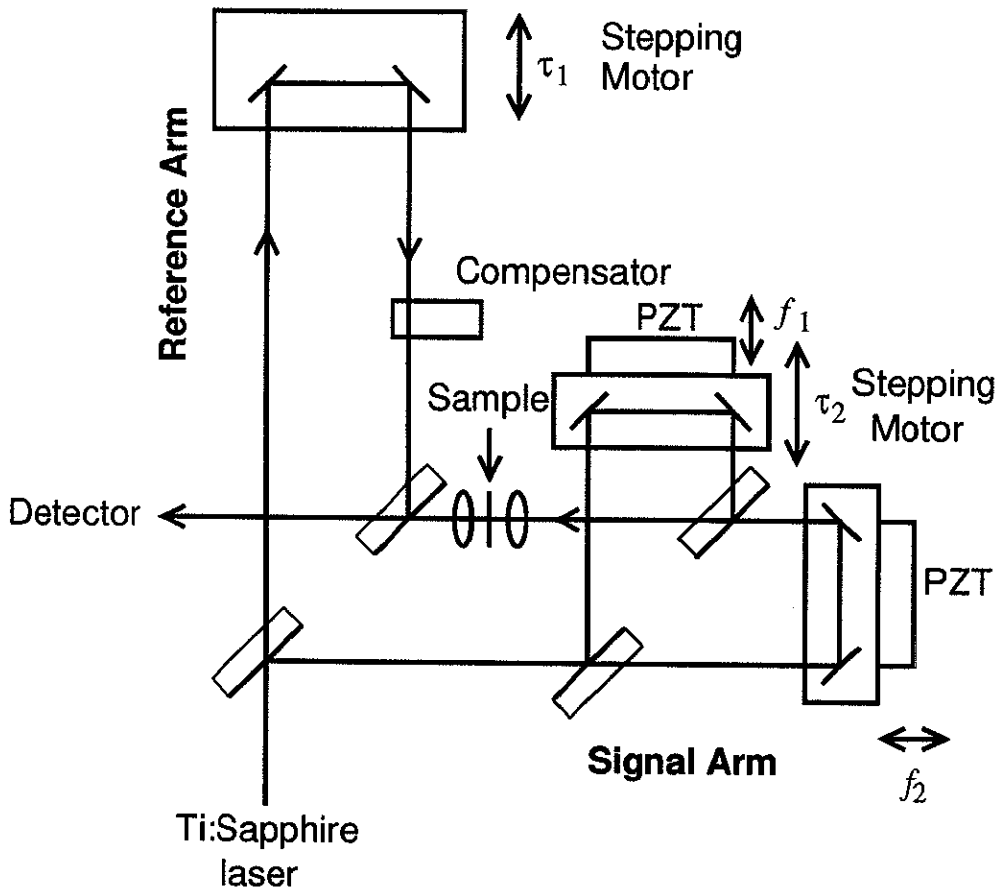


図 5.5: フォトンエコー波形測定のために用いたマイケルソン干渉計

得た。測定された強度相関を図 5.4 に示す。図中の点線はパルス幅 19 fs のガウス関数の形をしたパルスの強度相関をシミュレートしたものである。

5.2.2 フォトンエコー波形を測定するためのマイケルソン干渉計

図 5.5 にこの実験に用いた干渉計を示す。試料は HITCI 色素分子 (1,1',3,3,3',3'-Hexamethylindotricarbocyanine Iodide) のエチレングリコール溶液ジェットである。HITCI 色素分子の構造式を図 5.6 に示す。試料の吸収スペクトルと励起光スペクトルを図 5.7 に示す。

入射光パルスはまずビームスプリッタによって 2 つに分けられる。一方のビームは参照光として用いる。もう一方のビームはさらに 2 つに分けられ、時間間隔 τ_2 の 2 つの励起光パルスをつくる。その励起光を焦点距離 10 mm のレンズを用いて試料ジェットにスポットサイズ約 $1 \mu\text{m}$ に集光した。2 つの励起光パルスのエネルギーは第 1 パルスは 250 pJ、第 2 パルスは 500 pJ であった。試料を透過した光は参照光と重ね合わされる。参照光の遅延時間をステッピングモータのついた超微動ステージによって掃引し、試料からの透過光と参照光の干渉波形を測定する。

フォトンエコーの測定の前に、試料の位置に KDP 結晶を置き、 τ_2 を掃引して強度相関をオシロスコープでモニターしながら、その幅がもっとも狭くなるようにプリズム対の間の距離を調整した。こうすることによって試料に入射するパルスをできるだけフーリエ限界パルスに近づけること

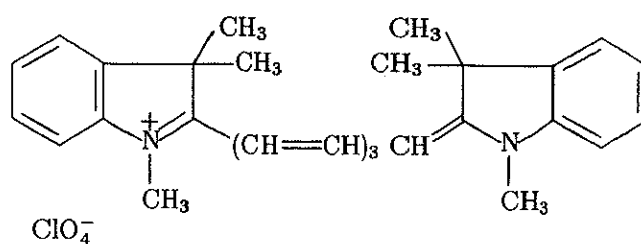


図 5.6: HITCI の構造式

ができる。

通常の光子エコーの測定とは異なり、2つの励起光パルスが同軸に試料に入射しているため、エコー信号は励起光パルスと同じ方向に現れる。このままでは光子エコーの信号と励起光パルスを区別することはできない。そこで、第1パルスの遅延時間を周波数 f_1 、第2パルスの遅延時間を周波数 f_2 で変調し、その和周波 $f_1 + f_2$ の成分を取り出すことによって、エコー信号と参照光の干渉波形のみを測定することが可能である。このことについての詳しい解説は付録 A で述べる。

5.3 測定結果

実験結果を図 5.8 に示す。(a)、(b)、(c) は、それぞれ第1パルスと第2パルスの時間間隔 τ_2 を変えて行った測定結果である。横軸の参照光の遅延時間 τ_1 は、第2パルスのピークを原点としている。図では、第1パルス、第2パルス、および光子エコーの干渉波形が示されている。それぞれの波形は、3台のロックインアンプを用いて、 f_1 成分、 f_2 成分、および $f_1 + f_2$ 成分を同時に検出することによって測定した。このような光子エコーパルスの電場が振動する様子を観測したのは、本研究がはじめてである。

図 5.8(a)、(b)、(c) の比較から、第1パルスと第2パルスの遅延時間 τ_2 が大きくなると急激にエコー信号強度が弱くなっており、位相緩和時間が非常に短いことが分かる。また、不均一幅が均一幅より十分に広い試料における光子エコー信号は、第1パルスと第2パルスの遅延時間だけ、第2パルスよりも遅れて現れる信号であるが、この実験によって測定された光子エコー信号のピークの現れる時間はそれよりもかなり早い。さらに、光子エコーの波形は左右対象ではなく、後ろの方に裾をひいていることが分かる。

5.4 考察

5.4.1 摂動論による光子エコーの波形の計算

ここでは、測定される光子エコーの波形を求める。第4章と同様に、単純な2準位系を仮定し、そのブロッホ方程式を解くことにより、分極の時間変化を計算する。ここでは、摂動論を使って、電場について3次の項まで密度行列を解くことによって非線形光学現象である光子エコーの波形を計算する。第4章の式 (4.17) から出発する。この式をもう一度書き表すと次のよう

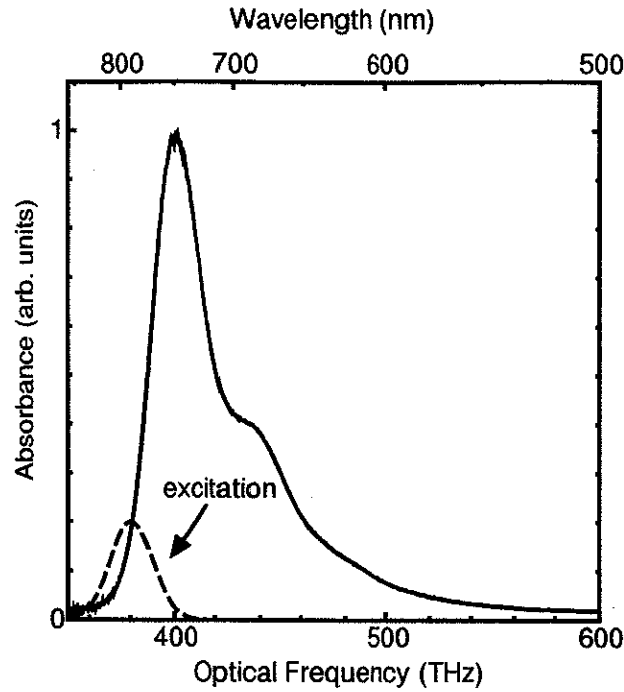


図 5.7: HITCI 色素分子エチレングリコール溶液の吸収スペクトルと励起光スペクトル

になる。

$$\dot{w}(t) = -2i\frac{p}{\hbar}\mathcal{E}^*(t)\hat{\rho}_{01} + \text{c.c.} \quad (5.1a)$$

$$\dot{\hat{\rho}}_{01}(t) = -i\Delta_{10}\hat{\rho}_{01}(t) - i\frac{p}{\hbar}\mathcal{E}(t)w(t) \quad (5.1b)$$

ここで、 $w(t)$ はエネルギー緩和時間 T_1 で減衰するが、この測定では観測時間よりも T_1 は十分に大きいと考えることができるので、 $w(t)$ は減衰しないとする。また、遷移周波数が $\delta\omega(t)$ で揺らいでいるとすれば、

$$\dot{w}(t) = -2i\frac{p}{\hbar}\mathcal{E}^*(t)\hat{\rho}_{01}(t) + \text{c.c.} \quad (5.2a)$$

$$\dot{\hat{\rho}}_{01}(t) = -i(\Delta_{10} + \delta\omega(t))\hat{\rho}_{01}(t) - i\frac{p}{\hbar}\mathcal{E}(t)w(t) \quad (5.2b)$$

となる。遷移周波数が統計的に揺らいでいるとし、それによって緩和現象が起こっていると考えられるモデルをストキャスティックモデル (stochastic model) という。ここで、この微分方程式を入射光電場 $\mathcal{E}(t)$ に関して展開して解いていく。 $\mathcal{E}(t)$ について 0 次の解は

$$w^{(0)}(t) = -1 \quad (5.3)$$

であるとする。1 次の解は

$$\hat{\rho}_{01}^{(1)}(t) = i\frac{p}{\hbar} \int_0^\infty dt_1 \mathcal{E}(t-t_1) \exp\left[-i\Delta_{10}t_1 - i \int_0^{t_1} dt' \delta\omega(t')\right] \quad (5.4)$$

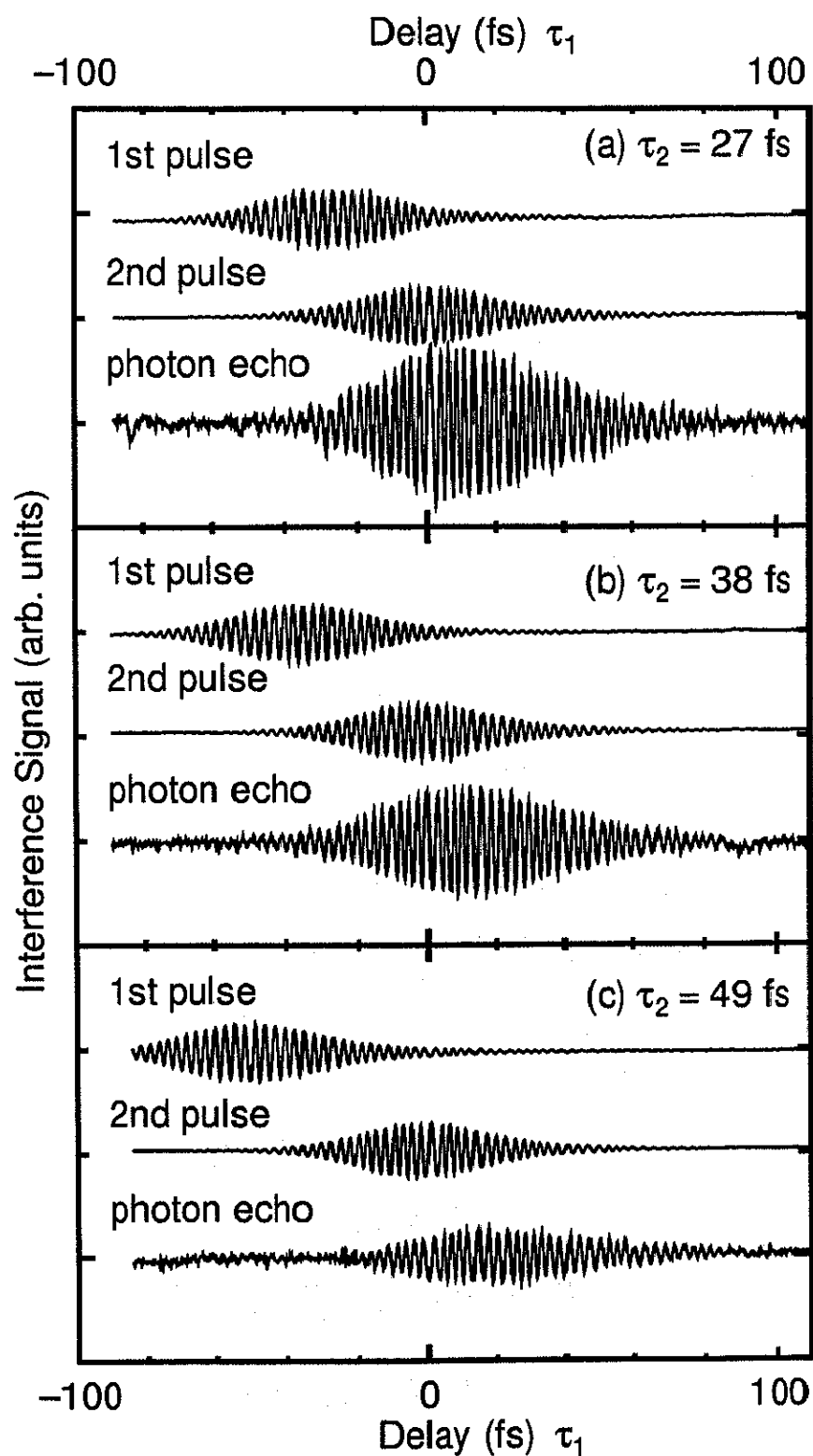


図 5.8: 干渉計によって測定された第 1 パルス、第 2 パルス、フォトンエコー波形。第 1 パルスと第 2 パルスの遅延時間は図中に記してある。

2 次の解は

$$\begin{aligned} w^{(2)}(t) &= -2i \frac{p}{\hbar} \int_0^\infty dt_2 \mathcal{E}^*(t-t_2) \hat{\rho}_{01}^{(1)}(t-t_2) + \text{c.c.} \\ &= -2 \left(i \frac{p}{\hbar} \right)^2 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 \mathcal{E}^*(t-t_2) \mathcal{E}(t-t_2-t_1) \\ &\quad \cdot \exp \left[-i\Delta_{10}t_1 - i \int_0^{t_1} dt' \delta\omega(t') \right] + \text{c.c.} \quad (5.5) \end{aligned}$$

となる。3 次の解は

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{01}^{(3)}(t) &= -i \frac{p}{\hbar} \int_0^{t_3} dt_3 w^{(2)}(t-t_3) \mathcal{E}(t-t_3) \exp \left[-i\Delta_{10}t_3 - i \int_{t_2+t_1}^{t_3+t_2+t_1} dt'' \delta\omega(t'') \right] \\ &= 2 \left(i \frac{p}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 \mathcal{E}(t-t_3) \mathcal{E}^*(t-t_3-t_2) \mathcal{E}(t-t_3-t_2-t_1) \\ &\quad \cdot \underbrace{\exp[-i\Delta_{10}(t_3+t_1)] \exp \left[-i \int_{t_2+t_1}^{t_3+t_2+t_1} dt'' \delta\omega(t'') - i \int_0^{t_1} dt' \delta\omega(t') \right]}_A \\ &+ 2 \left(i \frac{p}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 \mathcal{E}(t-t_3) \mathcal{E}(t-t_3-t_2) \mathcal{E}^*(t-t_3-t_2-t_1) \\ &\quad \cdot \underbrace{\exp[-i\Delta_{10}(t_3-t_1)] \exp \left[-i \int_{t_2+t_1}^{t_3+t_2+t_1} dt'' \delta\omega(t'') + i \int_0^{t_1} dt' \delta\omega(t') \right]}_B \quad (5.6) \end{aligned}$$

となる。ここで各分子について統計平均をとる。そのとき、不均一幅のような静的な遷移周波数の広がり、A、B項のような相関時間が観測時間に比べて充分短い遷移周波数の揺らぎとを別々に平均する。まず、A、B項の統計平均を考える。A、B項をまとめて書くと次のようになる。

$$\left\langle \exp \left[-i \int_{t_2+t_1}^{t_3+t_2+t_1} dt'' \delta\omega(t'') \mp i \int_0^{t_1} dt' \delta\omega(t') \right] \right\rangle \quad (5.7)$$

これをキュムラント展開 (cumulant expansion) する。 $\delta\omega(t)$ がガウス過程のときは、2 次のキュムラントまでの展開で充分であり、次のようになる。

$$\begin{aligned} (5.7) &= \exp \left[\ln \left\langle \exp \left[-i \int_{t_2+t_1}^{t_3+t_2+t_1} dt'' \delta\omega(t'') \mp i \int_0^{t_1} dt' \delta\omega(t') \right] \right\rangle \right] \\ &= \exp \left[\left\langle -i \int_{t_2+t_1}^{t_3+t_2+t_1} dt'' \delta\omega(t'') \mp i \int_0^{t_1} dt' \delta\omega(t') \right\rangle \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \left\langle \left(-i \int_{t_2+t_1}^{t_3+t_2+t_1} dt'' \delta\omega(t'') \mp i \int_0^{t_1} dt' \delta\omega(t') \right)^2 \right\rangle \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left\langle -i \int_{t_2+t_1}^{t_3+t_2+t_1} dt'' \delta\omega(t'') \mp i \int_0^{t_1} dt' \delta\omega(t') \right\rangle^2 \right] \quad (5.8) \end{aligned}$$

$\delta(t)$ の 1 次の統計平均 $\langle \delta(t) \rangle$ は 0 であるから、

$$(5.8) = \exp \left[\frac{1}{2} \left\langle \left(-i \int_{t_2+t_1}^{t_3+t_2+t_1} dt'' \delta\omega(t'') \mp i \int_0^{t_1} dt' \delta\omega(t') \right)^2 \right\rangle \right]$$

$$\begin{aligned}
&= \exp \left[-\frac{1}{2} \int_{t_2+t_1}^{t_3+t_2+t_1} dt'' \int_{t_2+t_1}^{t_3+t_2+t_1} dt' \langle \delta\omega(t'') \delta\omega(t') \rangle \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} \int_0^{t_1} dt'' \int_0^{t_1} dt' \langle \delta\omega(t'') \delta\omega(t') \rangle \right. \\
&\quad \left. \mp \int_{t_2+t_1}^{t_3+t_2+t_1} dt'' \int_0^{t_1} dt' \langle \delta\omega(t'') \delta\omega(t') \rangle \right] \quad (5.9)
\end{aligned}$$

ここで

$$g(t) = \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt' \langle \delta\omega(t'') \delta\omega(t') \rangle \quad (5.10)$$

のような $g(t)$ を用いると、

$$(5.9) = \exp [-g(t_3) - g(t_1) \mp \{g(t_1+t_2+t_3) + g(t_2) - g(t_1+t_2) - g(t_2+t_3)\}] \quad (5.11)$$

となる [62]。 $g(t)$ はラインブロードニング関数 (line broadening function) と呼ばれる関数である。ここで遷移周波数の揺らぎの相関関数 $\langle \delta\omega(t') \delta\omega(t'') \rangle$ の時間幅が観測時間に比べて十分に小さければ、相関関数をデルタ関数に置き換えることができる。これをマルコフ近似とよぶ。

$$\langle \delta\omega(t') \delta\omega(t'') \rangle = \Gamma \delta(t' - t'') \quad (5.12)$$

とすれば、

$$g(t) = \Gamma t \quad (5.13)$$

であり、

$$(5.11) = \exp [-\Gamma(t_3 + t_1)] \quad (5.14)$$

となる。これで、不均一広がりを表す関数を $G(\Delta_{10})$ として、 $\hat{\rho}_{01}^{(3)}(t)$ の平均値 $\langle \hat{\rho}_{01}^{(3)}(t) \rangle$ を求めると、

$$\begin{aligned}
\langle \hat{\rho}_{01}^{(3)}(t) \rangle &= 2 \left(\frac{i p}{\hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta_{10} G(\Delta_{10}) \int_0^{\infty} dt_3 \int_0^{\infty} dt_2 \int_0^{\infty} dt_1 \exp[-i\Delta_{10}(t_3 + t_1)] \\
&\quad \cdot \exp[-\Gamma(t_3 + t_1)] \underbrace{\mathcal{E}(t-t_3) \mathcal{E}^*(t-t_3-t_2) \mathcal{E}(t-t_3-t_2-t_1)}_A \\
&\quad + 2 \left(\frac{i p}{\hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta_{10} G(\Delta_{10}) \int_0^{\infty} dt_3 \int_0^{\infty} dt_2 \int_0^{\infty} dt_1 \exp[-i\Delta_{10}(t_3 - t_1)] \\
&\quad \cdot \exp[-\Gamma(t_3 + t_1)] \underbrace{\mathcal{E}(t-t_3) \mathcal{E}(t-t_3-t_2) \mathcal{E}^*(t-t_3-t_2-t_1)}_B \quad (5.15)
\end{aligned}$$

となる。ここで、第1パルスの電場を $\mathcal{E}_1(t)$ 、第2パルスの電場を $\mathcal{E}_2(t)$ として、式 (5.15) 中の A、B の項を展開すると、

$$\begin{aligned}
A &= \left\{ \mathcal{E}_1(t-t_3) + \mathcal{E}_2(t-t_3) \right\} \cdot \left\{ \mathcal{E}_1^*(t-t_3-t_2) + \mathcal{E}_2^*(t-t_3-t_2) \right\} \\
&\quad \cdot \left\{ \mathcal{E}_1(t-t_3-t_2-t_1) + \mathcal{E}_2(t-t_3-t_2-t_1) \right\} \quad (5.16a)
\end{aligned}$$

$$B = \left\{ \mathcal{E}_1(t-t_3) + \mathcal{E}_2(t-t_3) \right\} \cdot \left\{ \mathcal{E}_1(t-t_3-t_2) + \mathcal{E}_2(t-t_3-t_2) \right\} \\ \cdot \left\{ \mathcal{E}_1^*(t-t_3-t_2-t_1) + \mathcal{E}_2^*(t-t_3-t_2-t_1) \right\} \quad (5.16b)$$

となり、A と B はそれぞれ 8 項の電場の積の和になる。これらの項の中で第 1 パルスの光路長を f_1 、第 2 パルスの光路長を f_2 で振動させ、 $f_1 + f_2$ の成分のみを取り出すことによって

$$A = \mathcal{E}_2(t-t_3)\mathcal{E}_1^*(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_2(t-t_3-t_2-t_1) \quad (5.17a)$$

$$B = \mathcal{E}_2(t-t_3)\mathcal{E}_2(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_1^*(t-t_3-t_2-t_1) \quad (5.17b)$$

の項だけ取り出すことが可能である。これについて詳しくは付録 A で述べる。ところで、

$$\mathcal{E}_1(t) = \mathcal{E}_e(t+\tau) \quad (5.18a)$$

$$\mathcal{E}_2(t) = \mathcal{E}_e(t) \quad (5.18b)$$

として、改めて式 (5.15) を書き直すと、

$$\langle \hat{\rho}_{01}^{(3)}(t) \rangle = 2 \left(\frac{i p}{\hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta_{10} G(\Delta_{10}) \int_0^{\infty} dt_3 \int_0^{\infty} dt_2 \int_0^{\infty} dt_1 \exp[-i\Delta_{10}(t_3+t_1)] \\ \cdot \exp[-\Gamma(t_3+t_1)] \underbrace{\mathcal{E}_e(t-t_3)\mathcal{E}_e^*(t+\tau-t_3-t_2)\mathcal{E}_e(t-t_3-t_2-t_1)}_A \\ + 2 \left(\frac{i p}{\hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta_{10} G(\Delta_{10}) \int_0^{\infty} dt_3 \int_0^{\infty} dt_2 \int_0^{\infty} dt_1 \exp[-i\Delta_{10}(t_3-t_1)] \\ \cdot \exp[-\Gamma(t_3+t_1)] \underbrace{\mathcal{E}_e(t-t_3)\mathcal{E}_e(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_e^*(t+\tau-t_3-t_2-t_1)}_B \quad (5.19)$$

となる。この $\langle \hat{\rho}_{01}^{(3)}(t) \rangle$ は分極 $\mathcal{P}^{(3)}(t)$ と比例しており、

$$\mathcal{P}^{(3)}(t) = N p \langle \hat{\rho}_{01}^{(3)}(t) \rangle \quad (5.20)$$

となっている。 N は双極子モーメントの数密度である。濃度が十分に小さい試料ではこの分極 $\mathcal{P}^{(3)}(t)$ から散乱される電場 $E_{\text{echo}}(t)$ は、入射光電場の包絡線の変化が電場の振動数に比べて充分ゆるやかであるという近似 [64] を用いれば、

$$E_{\text{echo}}(t) = \frac{i\omega}{2\epsilon_0 c} \mathcal{P}(t) l \quad (5.21)$$

となる。 l は試料の厚み、 ϵ_0 は真空中の誘電率である。このようにして、2パルスフォトンエコーの波形を計算することができる。

このように、均一幅と不均一幅が明瞭に区別することができる試料において、2つの時間間隔 τ であるデルタ関数のパルスが入射したときのフォトンエコーの強度波形 $S_{2\text{PE}}$ は次の式で表される。

$$S_{2\text{PE}}(t, \tau) \propto \exp[-2\Gamma(t+\tau) - \Delta^2(t-\tau)^2] \quad (5.22)$$

ここで

$$G(\Delta_{10}) = \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{\Delta_{10}^2}{\Delta^2}\right) \quad (5.23)$$

とした。また、 t は実時間であり、原点は第2パルス入射時刻である。この式を微分すると、

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{2PE}(t, \tau) \propto -\{2\Gamma + 2\Delta^2(t - \tau)\} \exp[-2\Gamma(t + \tau) - \Delta^2(t - \tau)^2] \quad (5.24)$$

これが0になる時刻

$$t = \tau - \frac{\Gamma}{\Delta^2} \quad (5.25)$$

が光子エコーのピーク出現時刻である。このとき、不均一幅が均一幅よりも十分に大きく、 $\Gamma/\Delta^2 \ll \tau$ のとき、光子エコーのピーク出現時刻は τ になる。しかし、不均一幅と均一幅が同じオーダーになってくると、これら2つを別々に考えることはできなくなり、式(5.22)はもはや2パルス光子エコー波形を表さなくなるが、ピーク出現時刻は τ よりも早くなり、後ろに裾を引くことはわかる。

5.4.2 非マルコフ効果を考慮したストキャスティックモデル

観測時間に比べて、遷移周波数揺らぎの相関時間が同じ程度であれば、式(5.12)のようなマルコフ近似を使うことができない。これによって現われる効果のことを非マルコフ効果という。この実験では、フェムト秒パルスを用いており、時間分解能が高く、遷移周波数揺らぎの相関時間と比べて同程度であると考えられ、測定された2パルス光子エコーの波形には、非マルコフ効果が現われていると考えられる。この実験で用いたような常温の液体における光子エコーのピーク出現時刻の研究は M. S. Pshenichnikov らによって行われている [17]。彼らの非マルコフ効果を考慮したモデルでは遷移周波数揺らぎの相関関数は

$$\langle \delta\omega(t') \delta\omega(t'') \rangle = \Delta_f^2 \exp[-\Lambda_f |t' - t'']] + \Delta_s^2 \exp[-\Lambda_s |t' - t'']] \quad (5.26)$$

と表されている。 Δ_f の成分は速い緩和の成分であり、 Δ_s の成分は遅い緩和の成分を表している。速い緩和の成分は $\Lambda_f \rightarrow \infty$ のとき、デルタ関数に近づき、これはマルコフ近似のときの相関関数に一致する。また遅い緩和の成分は $\Lambda_s \rightarrow 0$ であれば、定数となり、定常的な遷移周波数のガウス分布を表す。このような極限においては、 $\Delta_f^2/\Lambda_f = \Gamma$ 、 $\Delta_s = \Delta$ とすれば、 $\langle \hat{\rho}_{01}^{(3)}(t) \rangle$ を表す式は式(5.19)に一致する。つまり、速い緩和の成分は均一幅を表し、遅い緩和の成分は不均一幅を表している。均一幅と不均一幅の区別が明瞭でないときは、このようにこれら2つを同等に扱えるような相関関数を用いることが妥当であると考えられる。この関数を式(5.10)に代入してラインブロードニング関数 $g(t)$ を求めると、

$$g(t) = \frac{\Delta_f^2}{\Lambda_f^2} (\exp[-\Lambda_f t] + \Lambda_f t - 1) + \frac{\Delta_s^2}{\Lambda_s^2} (\exp[-\Lambda_s t] + \Lambda_s t - 1) \quad (5.27)$$

となる。これを式 (5.11) に代入して、 $\langle \hat{\rho}^{(3)}(t) \rangle$ を計算する。 $g(t)$ を用いて $\langle \hat{\rho}^{(3)}(t) \rangle$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} \langle \hat{\rho}_{01}^{(3)}(t) \rangle = & 2 \left(\frac{i\hat{p}}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 \exp[-i\Delta_c(t_3 + t_1)] \\ & \cdot \exp[-g(t_3) - g(t_1) - g(t_1 + t_2 + t_3) - g(t_2) + g(t_1 + t_2) + g(t_2 + t_3)] \\ & \cdot \underbrace{\mathcal{E}_2(t - t_3) \mathcal{E}_1^*(t + \tau - t_3 - t_2) \mathcal{E}_2(t - t_3 - t_2 - t_1)}_A \\ & + 2 \left(\frac{i\hat{p}}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 \exp[-i\Delta_c(t_3 - t_1)] \\ & \cdot \exp[-g(t_3) - g(t_1) + g(t_1 + t_2 + t_3) + g(t_2) - g(t_1 + t_2) - g(t_2 + t_3)] \\ & \cdot \underbrace{\mathcal{E}_2(t - t_3) \mathcal{E}_2(t - t_3 - t_2) \mathcal{E}_1^*(t + \tau - t_3 - t_2 - t_1)}_B \quad (5.28) \end{aligned}$$

ここで不均一広がりによる積分を行わないのは、 $g(t)$ の中に、既に不均一広がりに対応する遅い時間スケールの遷移周波数ゆらぎが入っているからである。ただし、遅いゆらぎの平均値、つまり吸収スペクトルの中心周波数とレーザーの中心周波数との差を Δ_c としている。このときのデルタ関数の入射光パルスに対するフォトンエコー波形 $S_{2PE}(t, \tau)$ は

$$S_{2PE}(t, \tau) \propto \exp[-2\{g(t) + g(\tau) - g(t + \tau)\}] \quad (5.29)$$

である。実際の実験ではパルス幅は応答関数の時間スケールと同じオーダーなので、デルタ関数で近似することはできない。そこで、式 (5.28) の3重積分を行う必要がある。

この3重積分を計算機を用いて数値計算して、フォトンエコーの波形を求めることを行った。 $g(t)$ のそれぞれのパラメータは文献 [17] と同じものを用いた。 $\Delta_f = 55 \times 10^{12}$ rad/s、 $\Lambda_f = 110 \times 10^{12}$ rad/s、 $\Delta_s = 110 \times 10^{12}$ rad/s、 $\Lambda_s < 0.5 \times 10^{12}$ rad/s である。 Λ_s は観測時間に比べて十分に小さいとし、実際の計算ではラインブロードニング関数は次のようにした。

$$g(t) = \frac{\Delta_f^2}{\Lambda_f^2} (\exp[-\Lambda_f t] + \Lambda_f t - 1) + \frac{1}{2} \Delta_s^2 t^2 \quad (5.30)$$

また、 $\Delta_c = 20$ THz である。入射光電場 $\mathcal{E}_e(t)$ は強度相関から求めたパルス幅を用いて、

$$\mathcal{E}_e(t) \propto \exp \left[-2 \ln 2 \frac{t^2}{(19 \text{ fs})^2} \right] \quad (5.31)$$

とした。このようにして様々な2つのパルスの遅延時間についてフォトンエコーの波形の計算を行った。そして、それぞれの遅延時間におけるフォトンエコーのピーク出現時刻を求めた。

2つのパルスの遅延時間とエコーのピーク出現時刻とをプロットした結果を図 5.9 に示す。図 5.9 中の黒丸がこの実験で得られたエコーのピーク出現時刻である。破線が先程の数値計算から求めたエコーのピーク出現時刻である。この図から、実験のエコーピーク出現時刻は、計算結果よりもかなり早いことがわかる。このようなピークが早く現われることは、上のパラメータを変えることでは説明することはできなかった。そこで、これは2パルスフォトンエコー以外の現象からの影響であると考えた。

それは、分布密度格子の蓄積効果による影響であると考えた。この実験では、パルスレーザーの繰り返し周波数が 100 MHz であり、試料上のスポットサイズが約 $1 \mu\text{m}$ 、溶液ジェットのスPEEDは約 1 m/s であることから、約 100 発のパルスが試料中の同じ分子に照射されている。このこと

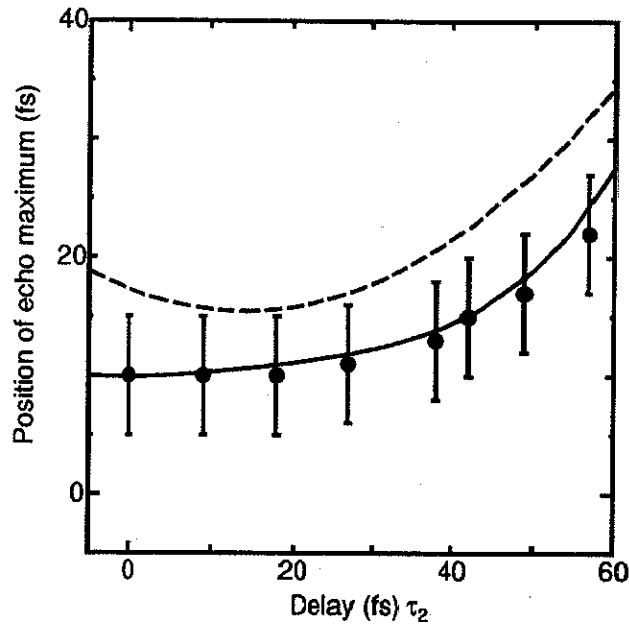


図 5.9: 第 1 パルスと第 2 パルスの遅延時間についてエコーのピーク出現時間をプロットした図。破線は M. S. Pshenichnikov らのモデルによる計算結果。黒丸は実験結果。実線は蓄積フォトンエコーの成分を取り入れた計算結果。

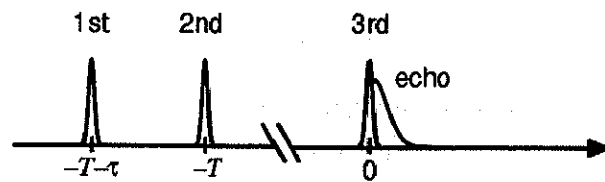


図 5.10: 蓄積フォトンエコーの計算におけるパルス列

により、分布密度格子の蓄積効果が起こることは不自然なことではない。このように、蓄積された分布密度格子から散乱されるフォトンエコーを蓄積フォトンエコーという [65]。この蓄積フォトンエコーによる影響を次に計算する。

5.4.3 蓄積フォトンエコーの成分

第 1 パルスと第 2 パルスによって分布密度格子が生成されるが、そのあと、約 100 個のパルス対が試料に照射することになる。その時間は約 $1 \mu\text{s}$ である。その間に分布密度格子が蓄積されると考えられるが、その割合は、分布密度格子の寿命によって決まっている。通常の色素分子の励起状態の寿命は数 ns 程度であるが、1 重項の励起状態から 3 重項状態へ内部転換でいくことがあれば、分布密度格子の寿命は数 μs であってもおかしくなく、蓄積効果は起こっていると考えられる。その分布密度格子から散乱されるフォトンエコーを計算するが、まず、分布密度格子の寿命は無限であると考え、第 1 パルスと第 2 パルスによって分布密度格子が生成され、それから充分時間がたつてから第 3 パルスが試料に入射し、それによって散乱されるフォトンエコーを計算する。それらの

パルスの入射時刻を表した図を図 5.10 に示す。そのフォトンエコーに蓄積の割合を掛ければ、蓄積フォトンエコーの大きさを求めることができる。まず、式 (5.5) から計算を始める。第1パルスを $\mathcal{E}_e(t+T+\tau)$ 、第2パルスを $\mathcal{E}_e(t+T)$ として、

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_e(t+T+\tau) + \mathcal{E}_e(t+T) \quad (5.32)$$

を式 (5.5) に代入する。

$$\begin{aligned} w^{(2)}(t) &= -2 \left(i \frac{p}{\hbar} \right)^2 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 \exp \left[-i\Delta_{10}t_1 - i \int_0^{t_1} dt' \delta\omega(t') \right] \\ &\quad \cdot \left\{ \mathcal{E}_e^*(t+T+\tau-t_2) + \mathcal{E}_e^*(t+T-t_2) \right\} \\ &\quad \cdot \left\{ \mathcal{E}_e(t+T+\tau-t_2-t_1) + \mathcal{E}_e(t+T-t_2-t_1) \right\} + \text{c.c.} \\ &= -2 \left(i \frac{p}{\hbar} \right)^2 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 \exp \left[-i\Delta_{10}t_1 - i \int_0^{t_1} dt' \delta\omega(t') \right] \\ &\quad \cdot \underbrace{\left\{ \mathcal{E}_e^*(t+T+\tau-t_2) \mathcal{E}_e(t+T+\tau-t_2-t_1) \right\}}_A \\ &\quad \quad + \underbrace{\left\{ \mathcal{E}_e^*(t+T-t_2) \mathcal{E}_e(t+T-t_2-t_1) \right\}}_B \\ &\quad \quad + \underbrace{\left\{ \mathcal{E}_e^*(t+T+\tau-t_2) \mathcal{E}_e(t+T-t_2-t_1) \right\}}_C \\ &\quad \quad + \underbrace{\left\{ \mathcal{E}_e^*(t+T-t_2) \mathcal{E}_e(t+T+\tau-t_2-t_1) \right\}}_D + \text{c.c.} \quad (5.33) \end{aligned}$$

A、B の項はフォトンエコーに無関係の項であり、位相変調法では測定されない成分であるので以降無視する。この $w^{(2)}(t)$ に第3パルス $\mathcal{E}_e(t)$ が作用したとすると、 $\hat{\rho}^{(3)}(t)$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{01}^{(3)}(t) &= -i \frac{p}{\hbar} \int_0^\infty dt_3 w^{(2)}(t-t_3) \mathcal{E}_e(t-t_3) \exp \left[-i\Delta_{10}t_3 - i \int_{t_1+t_2}^{t_1+t_2+t_3} dt'' \delta\omega(t'') \right] \\ &= 2 \left(i \frac{p}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 \exp \left[-i\Delta_{10}(t_3+t_1) \right] \\ &\quad \cdot \exp \left[-i \int_{t_1+t_2}^{t_1+t_2+t_3} dt'' \delta\omega(t'') - i \int_0^{t_1} dt' \delta\omega(t') \right] \\ &\quad \cdot \mathcal{E}_e(t-t_3) \mathcal{E}_e^*(t+T+\tau-t_3-t_2) \mathcal{E}_e(t+T-t_3-t_2-t_1) \\ &+ 2 \left(i \frac{p}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 \exp \left[-i\Delta_{10}(t_3-t_1) \right] \\ &\quad \cdot \exp \left[-i \int_{t_1+t_2}^{t_1+t_2+t_3} dt'' \delta\omega(t'') + i \int_0^{t_1} dt' \delta\omega(t') \right] \\ &\quad \cdot \mathcal{E}_e(t-t_3) \mathcal{E}_e(t+T-t_3-t_2) \mathcal{E}_e^*(t+T+\tau-t_3-t_2-t_1) \quad (5.34) \end{aligned}$$

2パルスフォトンエコーのときと同じように各分子によって統計平均をとると次のようになる。

$$\begin{aligned}
\langle \hat{\rho}_{01}^{(3)}(t) \rangle &= 2 \left(i \frac{p}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 \exp[-i\Delta_c(t_3 + t_1)] \\
&\quad \cdot \exp[-g(t_3) - g(t_1) - g(t_1 + t_2 + t_3) - g(t_2) + g(t_1 + t_2) + g(t_2 + t_3)] \\
&\quad \cdot \underbrace{\mathcal{E}_e(t - t_3) \mathcal{E}_e^*(t + T + \tau - t_3 - t_2) \mathcal{E}_e(t + T - t_3 - t_2 - t_1)}_A \\
&+ 2 \left(i \frac{p}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 \exp[-i\Delta_c(t_3 - t_1)] \\
&\quad \cdot \exp[-g(t_3) - g(t_1) + g(t_1 + t_2 + t_3) + g(t_2) - g(t_1 + t_2) - g(t_2 + t_3)] \\
&\quad \cdot \underbrace{\mathcal{E}_e(t - t_3) \mathcal{E}_e(t + T - t_3 - t_2) \mathcal{E}_e^*(t + T + \tau - t_3 - t_2 - t_1)}_B \quad (5.35)
\end{aligned}$$

ここで $\langle \hat{\rho}_{01}^{(3)}(t) \rangle$ の様子をわかりやすくするために、入射光パルスがデルタ関数の場合について計算を進めてみる。

$$\mathcal{E}_e(t) = \delta(t) \quad (5.36)$$

として、式 (5.35) の積分を行い、フォトンエコーの強度 $S_{3\text{PE}}(t, T, \tau)$ は次のようになる。

$$S_{3\text{PE}}(t, T, \tau) \propto \exp[2\{-g(t) - g(\tau) + g(\tau + t + T) + g(T) - g(\tau + T) - g(T + t)\}] \quad (5.37)$$

となる。ここで $g(t)$ を式 (5.27) と同じと考える。そのとき、 T は、分布密度格子が蓄積される時間程度の大きさであり、 $1 \mu\text{s}$ 程度であると考えられる。よって、それは速い遷移周波数ゆらぎの相関時間はもちろん、遅い遷移周波数ゆらぎの相関時間に比べても充分に大きいので、

$$g(T) \cong g(\tau + T) \cong g(T + \tau) \cong g(\tau + t + T) \cong \frac{\Delta_s^2}{\Lambda_s} T \quad (5.38)$$

となる。また、 $g(t)$ 、 $g(\tau)$ には T が含まれていないので、式 (5.27) と同じである。このことを考慮すると、 $S_{3\text{PE}}(t, T, \tau)$ は次のようになる。

$$S_{3\text{PE}}(t, T, \tau) \propto \exp[-2g(t) - 2g(\tau)] \quad (5.39)$$

この関数は τ を大きくすると、減衰するが、ピークの出現時刻は 0 のまま変化しない。このことはスペクトル拡散の効果を考慮することによって説明することができる。蓄積フォトンエコーの場合は第 1 パルスと第 2 パルスによって吸収スペクトルに 2 つパルスの時間間隔の情報を書き込む。スペクトル拡散が起こらなければ、その情報は励起状態の寿命の時間だけ保持される。しかし、スペクトル拡散が起こると、各分子の遷移周波数がわからなくなり、第 3 パルスが入射しても第 1 パルスと第 2 パルスの時間間隔の情報を取り出すことができなくなってしまい、エコーのピークが遅延しなくなるのである。そのスペクトル拡散の起こる時間スケールを決めているのが、遅い遷移周波数ゆらぎの相関関数である。

$S_{2\text{PE}}(t, \tau)$ と $S_{3\text{PE}}(t, T, \tau)$ を表した図を図 5.11 に示す。この図を見てわかることは 2 パルスフォトンエコーは τ が大きくなるにつれてフォトンエコーのピーク出現時刻は遅くなっていくが、蓄積フォトンエコーのピークは遅れることなく、常に $t = 0$ にピークが現われている。これは先程説明したスペクトル拡散の影響である。また、蓄積フォトンエコーの幅は 2 パルスフォトンエコーの幅は狭い。このことは蓄積フォトンエコーの方が 2 パルスフォトンエコーと比較して、応答速度が短

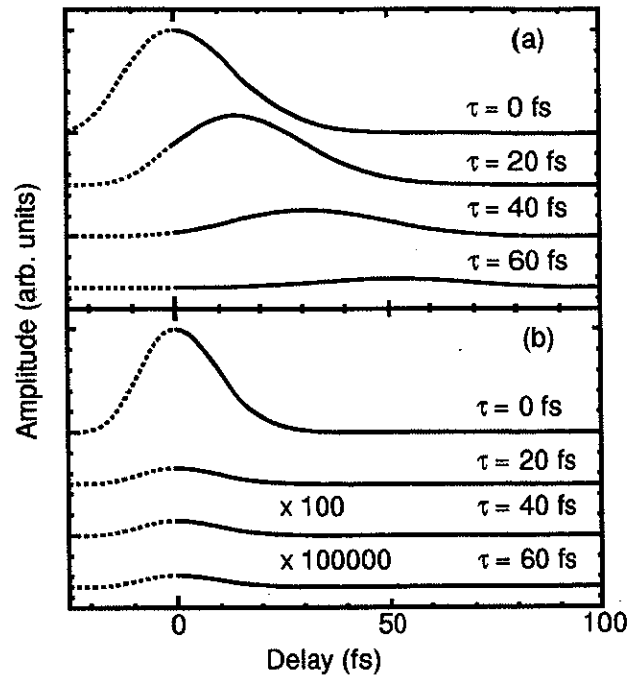


図 5.11: デルタ関数のパルスを入射光としたときの (a)2パルスフォトンエコーと (b)蓄積フォトンエコーの電場の振幅。第1パルスと第2パルスの遅延時間 τ を変えてそれぞれの波形を計算した。点線の部分は因果律から現われない部分である。

いことを表している。また、蓄積フォトンエコーは τ が大きくなると急激に減衰していることがわかる。これらのことから、蓄積フォトンエコーの効果を取り入れれば、実験結果のフォトンエコーのピーク出現時刻が早くなることが説明できると思われた。

そこで、式 (5.35) から求められる蓄積フォトンエコーの成分を計算し、それに適当な蓄積の割合を掛け、2パルスフォトンエコーの成分に加えて、フォトンエコー波形を計算しなおした。その計算した波形と実験結果の波形が一致するように蓄積フォトンエコーの割合を定めた。その割合は2パルスフォトンエコーに比べて1.5倍であった。計算した波形からフォトンエコーのピーク値を求めた結果が図 5.9 中の実線である。この実線は、実験結果に対してよく一致している。

また、そのフォトンエコー波形と実験結果を比較した図を図 5.12 に示す。実験結果と計算結果はよく一致していると言える。このように、蓄積フォトンエコーの効果を取り入れることによって実験結果を説明することができた。

5.5 まとめ

マイケルソン干渉計を用いてフォトンエコーの強度だけでなく、位相も含めた全波形を測定することができた。その測定されたフォトンエコーパルスのピーク出現時刻を、文献 [17] で上げられた2つ成分を考慮したストキャスティックモデルと蓄積フォトンエコーの組み合わせによって説明した。ストキャスティックモデルのパラメータは文献 [17] とまったく同じものを用いて、実験結果と合わせることができた。

このようなフォトンエコーの波形測定によって、均一幅と不均一幅が明瞭に区別することができ

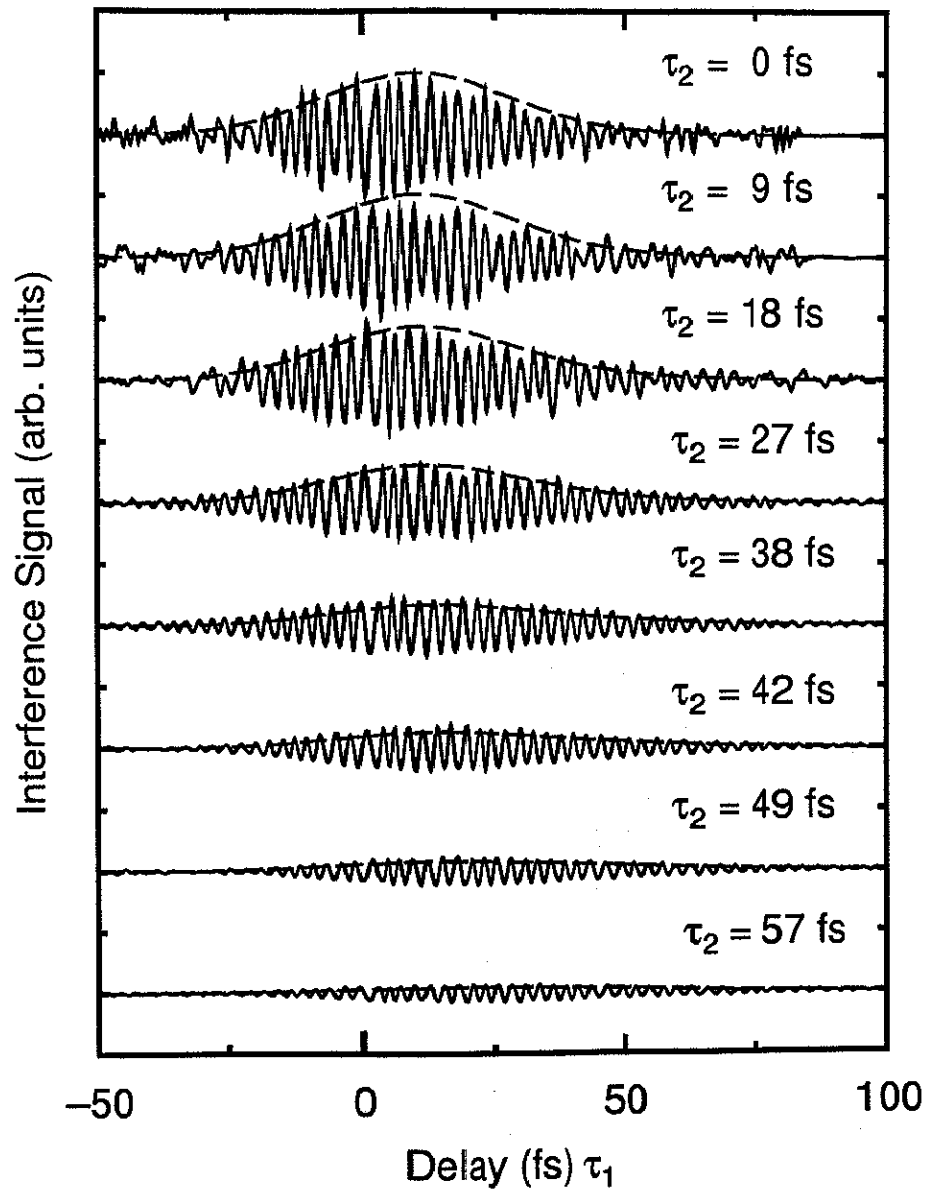


図 5.12: 測定された光子エコー波形とシミュレーション結果

ないような試料においても、詳しいダイナミックスの研究を行うことができる。この装置は、励起光を位相制御された超短パルスにすれば、より位相について敏感な測定を行うことができ、光物性、化学や生物学におけるフェムト秒オーダーの超高速ダイナミックスの研究の新たな発展に貢献するかもしれない。

第 6 章

蓄積フォトンエコーの波形測定

この実験では約 10 K に冷やされたポリマーフィルムの試料を用いて、蓄積フォトンエコーの波形測定を行った。第 5 章の実験と同様に、この測定では、フォトンエコーパルス有位相も含めた全波形を測定する。

6.1 蓄積フォトンエコー

まず、蓄積フォトンエコー [65] について説明する。基本的には 3 パルスフォトンエコーと同じ原理である。試料に共鳴した周波数のレーザーパルスが入射すると双極子モーメント p が励起される。その双極子モーメントは位相緩和時間 T_2 の寿命をもっている。この双極子モーメントの重ね合わせによって生じた振動分極は、原子の共鳴準位が不均一に広がっているために、個々の原子の双極子モーメントの寿命よりも短い時間で減衰する。この振動分極の放射する電場の減衰が自由誘導減衰 (FID) である。FID が完全に消滅しても、不均一幅が均一幅より十分広ければ、個々の双極子モーメントはそれぞれの共鳴周波数で振動を続けている。その状態で第 2 パルスとしてもう一度レーザーパルスを試料に照射すると、その媒質中の双極子モーメントの振動とレーザー光との位相が同じであれば双極子モーメントの振動が増大し、強い光が媒質に入ったような状態になる。反対に逆位相であれば振動が弱くなって、光が媒質に入射しないことと同じ状態になる。このように媒質中に光を強く感じる周波数と弱く感じる周波数というような分布が生じる。この中で光を強く感じる共鳴周波数をもつ原子はホールバーニングを形成する。このホールバーニングの効果によって媒質に周期的な吸収の分布が生じる。この吸収の分布を分布密度格子といい、媒質中の双

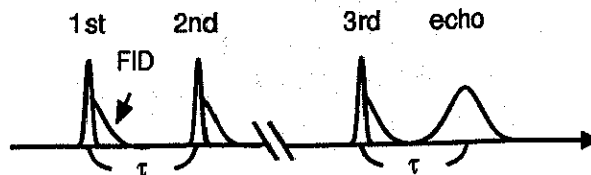


図 6.1: 3 パルスフォトンエコー

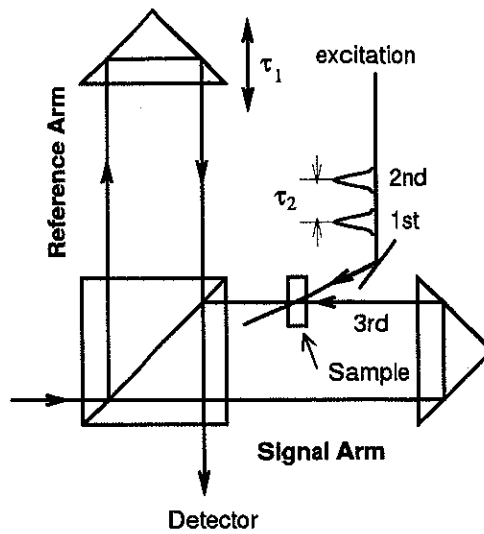


図 6.2: 蓄積フォトンエコーの波形を測定するためのマイケルソン干渉計の模式図

極子モーメントと入射光が実効的に干渉して生じる。この分布密度格子は第1パルスと第2パルスとの位相差の情報を含んでおり、通常は吸収回復時間、 T_1 で減衰する。しかし、アモルファス中にドーブされた色素分子のような系においては2準位系 (two-level system、以下 TLS) によって説明される永続的ホールバーニング (persistent spectral hole burning、以下 PSHB) [66, 67] が起こり、分布密度格子が半永久的に存続することがある。この TLS は第4章や第5章でのプロッホ方程式を解くときに用いた2準位系とはまったく違ったものである。詳しくは文献 [68] を参照していただきたい。この分布密度格子が存在しているときに第3パルスを照射すると、吸収に周期的な変調がかかっているために、第1パルスによって生じた FID が第3パルスから τ だけ遅れて再現される。この再生された FID がフォトンエコーである。図 6.1 に3パルスフォトンエコーの模式的な図を示す。ところで、分布密度格子の存在しているときに励起パルス対が何度も照射すると、分布密度格子はどんどん大きくなる。そうすると第3パルスによって散乱されるフォトンエコー信号は非常に大きくなる。このようなフォトンエコーを蓄積フォトンエコーと呼ぶ。このフォトンエコーを使って、第1パルス、第2パルスによって試料に情報を記録し、第3パルスによって読み出すといった、メモリーとしての応用も考えられている [69]。

6.2 実験の原理

蓄積フォトンエコーの波形を測定するためのマイケルソン干渉計の模式図を図 6.2 にしめす。第1パルス、第2パルスを試料に入射し、分布密度格子を生成する。第3パルスが試料を透過するとき、分布密度格子から散乱される蓄積フォトンエコーが第3パルスと同じ方向に、 τ_2 だけ遅れて現われる。この蓄積フォトンエコーと参照光の信号とを干渉させ、蓄積フォトンエコーの波形を測定しようというわけである。(図 6.3)

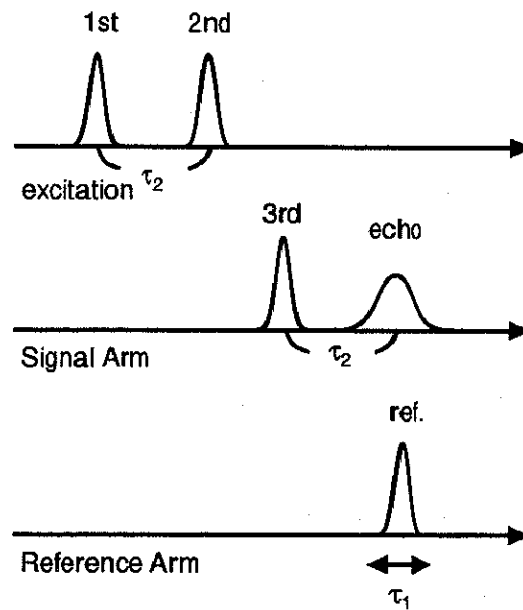


図 6.3: 蓄積フォトンエコーの波形測定の原理

6.3 蓄積フォトンエコーの波形

蓄積フォトンエコーの波形の計算を行い、それにどのような情報が含まれているのかを考える。ここでは第5章と同じように、単純な2準位系のブロッホ方程式を摂動論を使って、3次の項まで解くことによってフォトンエコーの信号を計算する。第5章の計算とは途中まではまったく同じである。ここでは極低温の色素がドーブされたポリマーフィルムを試料として用いており、均一幅は不均一幅に比べて十分に狭いので、ストキャスティックモデルを考える必要はなく、現象論的に緩和の効果を導入する。 $w(t)$ はエネルギー緩和時間 T_1 、 $\hat{\rho}_{01}(t)$ は位相緩和時間 T_2 で減衰すると考える。この試料では PSHB の影響により、 T_1 は無限に大きいと考えることができるので、 $w(t)$ は減衰しないとする。 $\hat{\rho}_{01}(t)$ は位相緩和時間 T_2 で減衰する項を導入すると、式 (4.17) は

$$\dot{w}(t) = -2i\frac{p}{\hbar}\mathcal{E}^*(t)\hat{\rho}_{01}(t) + \text{c.c.} \quad (6.1a)$$

$$\dot{\hat{\rho}}_{01}(t) = -i\Delta_{10}\hat{\rho}_{01}(t) - i\frac{p}{\hbar}\mathcal{E}(t)w(t) - \frac{\hat{\rho}_{01}(t)}{T_2} \quad (6.1b)$$

となる。ここで、入射光電場 $\mathcal{E}(t)$ に関して0次の解は

$$w^{(0)}(t) = -1 \quad (6.2)$$

であるとする。1次の解は

$$\hat{\rho}_{01}^{(1)}(t) = i\frac{p}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \mathcal{E}(t') \exp\left[\left(-\frac{1}{T_2} - i\Delta_{10}\right)(t-t')\right] \quad (6.3)$$

である。2次の解は

$$\begin{aligned} w^{(2)}(t) &= -2i\frac{p}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \mathcal{E}^*(t') \hat{\rho}_{01}^{(1)}(t') + \text{c.c.} \\ &= -2 \left(i\frac{p}{\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \mathcal{E}^*(t') \mathcal{E}(t'') \exp\left[\left(-\frac{1}{T_2} - i\Delta_{10}\right)(t' - t'')\right] + \text{c.c.} \end{aligned} \quad (6.4)$$

となる。\$t' - t'' = t_1\$ とすると、

$$w^{(2)}(t) = -2 \left(i\frac{p}{\hbar}\right)^2 \int_0^\infty dt_1 \exp\left[\left(-\frac{1}{T_2} - i\Delta_{10}\right)t_1\right] \int_{-\infty}^t dt' \mathcal{E}^*(t') \mathcal{E}(t' - t_1) + \text{c.c.} \quad (6.5)$$

ここで第1パルスの電場を \$\mathcal{E}_e(t)\$、第2パルスの電場を \$\mathcal{E}_e(t - \tau)\$ とすれば、

$$\mathcal{E}^*(t') \mathcal{E}(t' - t_1) = \{\mathcal{E}_e^*(t') + \mathcal{E}_e^*(t' - \tau)\} \cdot \{\mathcal{E}_e(t' - t_1) + \mathcal{E}_e(t' - t_1 - \tau)\} \quad (6.6a)$$

$$\begin{aligned} &= \mathcal{E}_e^*(t') \mathcal{E}_e(t' - t_1) + \mathcal{E}_e^*(t' - \tau) \mathcal{E}_e(t' - t_1 - \tau) \\ &\quad + \mathcal{E}_e^*(t') \mathcal{E}_e(t' - t_1 - \tau) + \mathcal{E}_e^*(t' - \tau) \mathcal{E}_e(t' - t_1) \end{aligned} \quad (6.6b)$$

となる。ここで、第1パルス同士、および第2パルス同士の積の項はフォトンエコーとは関係しない項なので今は無視することにする。そうすると、式(6.5)は

$$\begin{aligned} w^{(2)}(t) &= -2 \left(i\frac{p}{\hbar}\right)^2 \int_0^\infty dt_1 \exp\left[\left(-\frac{1}{T_2} - i\Delta_{10}\right)t_1\right] \\ &\quad \cdot \int_{-\infty}^t dt' \left\{ \mathcal{E}_e^*(t') \mathcal{E}_e(t' - t_1 - \tau) + \mathcal{E}_e^*(t' - \tau) \mathcal{E}_e(t' - t_1) \right\} + \text{c.c.} \end{aligned} \quad (6.7)$$

となる。ここで入射光は時刻 \$t\$ には終わっているとすれば、\$t'\$ による積分では、\$t \rightarrow \infty\$ と考えられ、

$$\int_{-\infty}^\infty dt' \mathcal{E}_e(t') \mathcal{E}_e(t' - \tau) = C(\tau) \quad (6.8)$$

のような自己相関 \$C(\tau)\$ を用いれば、電場の積の部分は次のように書き直すことができる。

$$w^{(2)}(t) = -2 \left(i\frac{p}{\hbar}\right)^2 \int_0^\infty dt_1 \exp\left[-\frac{t_1}{T_2}\right] \left\{ C(t_1 + \tau) + C(t_1 - \tau) \right\} \exp[-i\Delta_{10}t_1] + \text{c.c.} \quad (6.9)$$

入射光のパワースペクトル \$\tilde{C}(\omega)\$ を使えば、

$$w^{(2)}(\Delta_{10}, t) = -2 \left(i\frac{p}{\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^\infty d\omega \frac{2\tilde{C}(\omega) \cos[\omega\tau]}{1 + (\Delta_{10} - \omega)^2 T_2^2} \quad (6.10)$$

となる。観測時間に比べて \$T_2\$ が充分長ければ、パワースペクトル \$\tilde{C}(\Delta_{10}) \cos[\Delta_{10}\tau]\$ が \$w^{(2)}(\Delta_{10}, t)\$ になることになる。

$$w^{(2)}(\Delta_{10}) = -2 \left(i\frac{p}{\hbar}\right)^2 2\tilde{C}(\Delta_{10}) \cos[\Delta_{10}\tau] \quad (6.11)$$

これは試料の濃度が充分に小さく、励起光パルスが試料を透過しても、そのパワースペクトルは変わらないという近似における \$w^{(2)}(t)\$ を表している。しかし、この実験では試料の濃度が大きいため、励起光パルスが伝搬するときそのパワースペクトルが変化する。励起光パルスの伝搬方向を \$x\$ 方向とすれば、ある地点 \$x\$ における励起光パワースペクトル \$\tilde{C}'(\omega)\$ は

$$\tilde{C}'(\omega) = \exp[-\alpha(\omega)x] \tilde{C}(\omega) \quad (6.12)$$

である。 $\alpha(\omega)$ は吸収係数である。よって x における $w^{(2)}(\Delta_{10}, x)$ は、

$$w^{(2)}(\Delta_{10}, x) = -2 \left(\frac{p}{\hbar} \right)^2 2\tilde{C}'(\Delta_{10}) \cos[\Delta_{10}\tau] \quad (6.13a)$$

$$= -2 \left(\frac{p}{\hbar} \right)^2 2\tilde{C}(\Delta_{10}) \exp[-\alpha(\Delta_{10})x] \cos[\Delta_{10}\tau] \quad (6.13b)$$

となる。

分布密度格子が生成された後、第3パルス $\mathcal{E}_3(t, x)$ が入射したとすれば、それによって生じる分極 $\rho^{(3)}(t, x)$ は

$$\hat{\rho}_{01}^{(3)}(t, x) = -i \frac{p}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' w^{(2)}(\Delta_{10}, x) \mathcal{E}_3(t', x) \exp \left[\left(-\frac{1}{T_2} - i\Delta_{10} \right) (t - t') \right] \quad (6.14)$$

となる。そして、不均一広がり $G(\Delta_{10})$ で分極を平均して、 $\langle \hat{\rho}_{01}^{(3)}(t) \rangle$ を求めると、

$$\langle \hat{\rho}_{01}^{(3)}(t) \rangle = -i \frac{p}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta_{10} G(\Delta_{10}) w^{(2)}(\Delta_{10}, x) \cdot \mathcal{E}_3(t', x) \exp \left[\left(-\frac{1}{T_2} - i\Delta_{10} \right) (t - t') \right] \quad (6.15)$$

となる。ここで、観測時間に比べて位相緩和時間 T_2 が充分長いとすれば、式 (6.15) は

$$\langle \hat{\rho}_{01}^{(3)}(t) \rangle = 2 \left(\frac{p}{\hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta_{10} 2G(\Delta_{10}) \tilde{C}'(\Delta_{10}, x) \cos[\Delta_{10}\tau] \cdot \mathcal{E}_3(t', x) \exp[-i\Delta_{10}(t - t')] \quad (6.16)$$

となる。これを不均一幅で積分すると、

$$\langle \hat{\rho}_{01}^{(3)}(t, x) \rangle = 2 \left(\frac{p}{\hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^t dt' \left\{ \mathcal{F}(t - t' + \tau, x) + \mathcal{F}(t - t' - \tau, x) \right\} \mathcal{E}_3(t', x) \quad (6.17)$$

となる。ここで $\mathcal{F}(t)$ は $G(\omega, x) \tilde{C}'(\omega, x)$ を逆フーリエ変換した関数である。 $\tau > 0$ のとき、 $t > 0$ でピークをもつ成分のみを考えると、式 (6.17) は

$$\langle \hat{\rho}_{01}^{(3)}(t, x) \rangle = 2 \left(\frac{p}{\hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^t dt' \mathcal{F}(t - t' - \tau, x) \mathcal{E}_3(t', x) \quad (6.18)$$

となる。この式から、3次の分極だけを考えた場合、この分極は第3パルスに対しては線形応答することがわかる。また、この分極の時間幅は入射光パルスがデルタ関数であった場合、不均一幅の逆数になることがわかる。このことから、蓄積フォトンエコーの波形測定によって不均一幅を求められることがわかる。また、この密度行列から計算される分極 $\mathcal{P}_{\text{echo}}(t, x)$ は

$$\mathcal{P}_{\text{echo}}(t, x) = N p \langle \hat{\rho}_{01}^{(3)}(t, x) \rangle \quad (6.19)$$

である。 N は双極子モーメントの数密度である。その分極から放射される電場 $\mathcal{E}_{\text{echo}}(t, x)$ は試料の濃度が充分薄く、パルスの包絡線の変化は電場の振動に比べて十分に遅いという近似を用いて、

$$\mathcal{E}_{\text{echo}}(t, x) = \frac{i\omega}{2\epsilon_0 c} \mathcal{P}(t, x) \Delta x \quad (6.20)$$

となる。 Δx は試料の厚み、 ϵ_0 は真空中の誘電率である。しかし、ここでは試料の濃度が大きいため、この近似は使えない。そこで分極によって発生した電場が伝搬する効果を取り入れて考えてみる。

試料を光が伝搬するとき、その伝搬する方向を x 方向とし、試料中のある地点を x としたとき、それから微小な長さ Δx だけ先の地点 $x + \Delta x$ の電場 $E(t, x + \Delta x)$ は、

$$E(t, x + \Delta x) = E(t, x) + aP^{(1)}(t, x)\Delta x + aP_{\text{echo}}(t, x)\Delta x \quad (6.21)$$

となる。ただし、

$$a = \frac{i\omega_L}{2c} \quad (6.22)$$

である。 $P^{(1)}$ は線形分極である。この式をまずフーリエ変換する。

$$\tilde{E}(\omega, x + \Delta x) = \tilde{E}(\omega, x) + a\tilde{\chi}^{(1)}(\omega)\tilde{E}(\omega, x)\Delta x + a\tilde{\chi}_{\text{echo}}(\omega, x)\tilde{E}(\omega, x)\Delta x \quad (6.23)$$

$\tilde{\chi}^{(1)}(\omega)$ は線形感受率、 $\tilde{\chi}_{\text{echo}}(\omega)$ は

$$2\left(\frac{iP}{\hbar}\right)^3 \left\{ \mathcal{F}(t - \tau, x) \exp[-i\omega_L(t - \tau)] + \mathcal{F}^*(t - \tau, x) \exp[i\omega_L(t - \tau)] \right\} \quad (6.24)$$

をフーリエ変換したものに比例する、非線形感受率である。この式を変形して、

$$\frac{\tilde{E}(\omega, x + \Delta x) - \tilde{E}(\omega, x)}{\Delta x} = a\tilde{\chi}^{(1)}(\omega)\tilde{E}(\omega, x) + a\tilde{\chi}_{\text{echo}}(\omega, x)\tilde{E}(\omega, x) \quad (6.25)$$

となる。この Δx を 0 まで近づけたとき、式 (6.25) は

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{E}(\omega, x)}{dx} &= \left\{ a\tilde{\chi}^{(1)}(\omega) + a\tilde{\chi}_{\text{echo}}(\omega, x) \right\} \tilde{E}(\omega, x) \\ &= \left\{ a\tilde{\chi}^{(1)}(\omega) + aG(\omega)\tilde{C}(\omega) \exp[i\omega\tau] \exp[-\alpha(\omega)x] \right\} \tilde{E}(\omega, x) \end{aligned} \quad (6.26)$$

となる。この微分方程式を解くと、

$$\begin{aligned} \tilde{E}(\omega, l) &= \tilde{E}(\omega, 0) \exp \left[\int_0^l a\tilde{\chi}^{(1)}(\omega) + aG(\omega)\tilde{C}(\omega) \exp[i\omega\tau] \exp[-\alpha(\omega)x] dx \right] \\ &= \tilde{E}(\omega, 0) \exp \left[a\tilde{\chi}^{(1)}(\omega)l + a\frac{G(\omega)\tilde{C}(\omega) \exp[i\omega\tau]}{\alpha(\omega)} (1 - \exp[-\alpha(\omega)l]) \right] \\ &= \tilde{E}(\omega, 0) \exp \left[a\tilde{\chi}^{(1)}(\omega)l + a\frac{G(\omega) \exp[i\omega\tau]}{\alpha(\omega)} (\tilde{C}(\omega) - \tilde{C}'(\omega)) \right] \end{aligned} \quad (6.27)$$

となる。 l は試料の厚みである。 $\tilde{E}(\omega, 0)$ は入射光電場のフーリエ変換、 $\tilde{E}(\omega, l)$ は透過光電場のフーリエ変換である。また $\tilde{C}'(\omega)$ は

$$\tilde{C}'(\omega) = \exp[-\alpha(\omega)l]\tilde{C}(\omega) \quad (6.28)$$

であり、透過光のパワースペクトルを表す。この式から、フォトンエコーがある場合の複素透過係数は

$$\exp \left[a\tilde{\chi}^{(1)}(\omega)l + a\frac{G(\omega) \exp[i\omega\tau]}{\alpha(\omega)} \left\{ \tilde{C}(\omega) - \tilde{C}'(\omega) \right\} \right] \quad (6.29)$$

となり、複素屈折率は、

$$a\tilde{\chi}^{(1)}(\omega)l + a\frac{G(\omega) \exp[i\omega\tau]}{\alpha(\omega)} \left\{ \tilde{C}(\omega) - \tilde{C}'(\omega) \right\} \quad (6.30)$$

となることがわかる。これより、エコー電場をフーリエ解析して、複素屈折率を求めれば、それから、不均一広がり $G(\omega)$ を求められることがわかる。

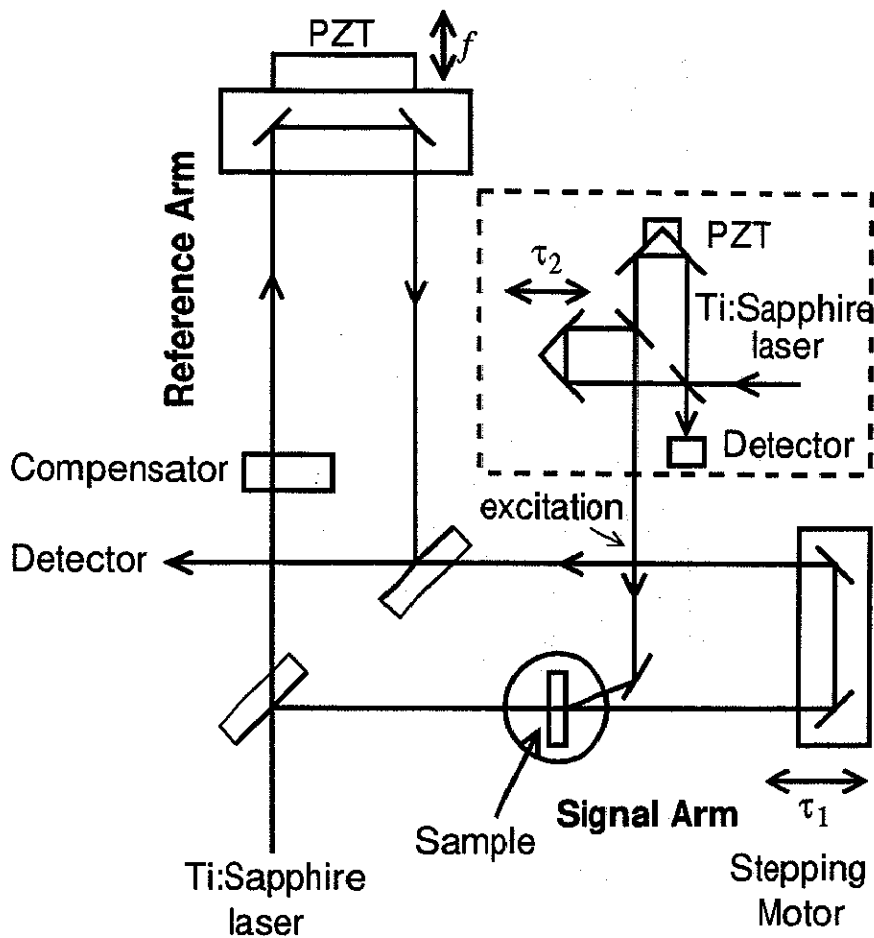


図 6.4: 蓄積フォトンエコーの波形を測定するためのマイケルソン干渉計

6.4 実験装置

測定に用いた実験装置を図 6.4 に示す。光源は自家製連続発振モードロックチタンサファイアレーザーであり、第 5 章と同じ設計であるが、励起光として半導体レーザー励起の Nd:YVO₄ レーザー (Millennia, Spectra Physics 社) を用いている。平均出力は 5 W であり、波長は 532 nm である。チタンサファイアレーザーのパルス幅は 30 fs、中心波長 800 nm、繰り返し周波数は 100 MHz であった。その光源からの光を 2 つに分け、片側はマイケルソン干渉計に入り、参照光と第 3 パルスとに分けられる。もう片側は破線で囲ったマイケルソン干渉計に入り、分布密度格子を生成するために時間間隔 τ_2 の 2 つのパルスに分けられ、試料に入射する。試料は有機色素 DTTCI (3,3'-Diethylthiatricarbocyanine Iodide) をドープしたポリビニルアルコール (PVA) フィルムである。その吸収スペクトルと励起光スペクトルを図 6.5 に示す。この実験では、試料の 0-0 遷移付近を励起していることがわかる。試料はクライオスタットの中で約 10 K に冷やされている。DTTCI の構造式を図 6.6 に示す。試料を透過した第 3 パルスは参照光と重ね合わされて、検出器に入る。検出器は浜松ホトニクス社の光電子増倍管 7102 を用いた。参照光は周波数 1 kHz で位相変調させており、検出器からの信号はロックインアンプをつかって 1 kHz の成分だけ取り出した。また、破線で囲ったマイケルソン干渉計の片側の光路も同じように圧電素子によって数 kHz で振動させてお

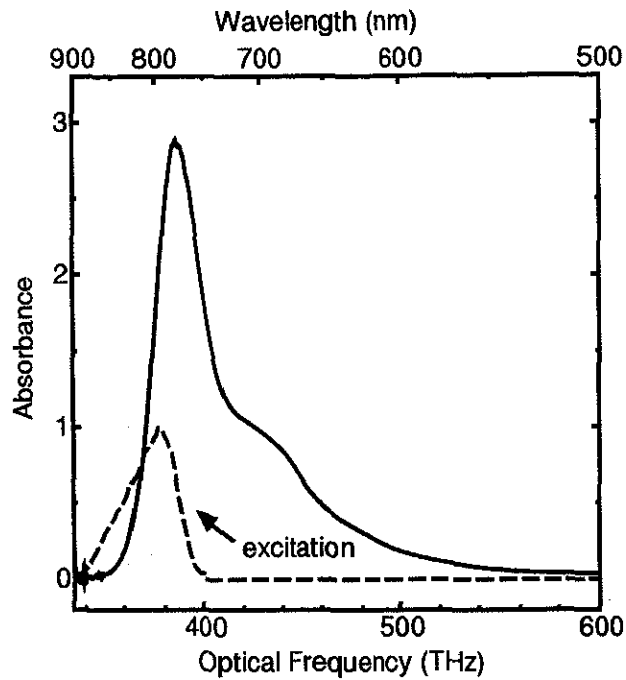


図 6.5: DTTCI をドーブした PVA 薄膜の吸収スペクトル。破線は励起光スペクトルを示している。

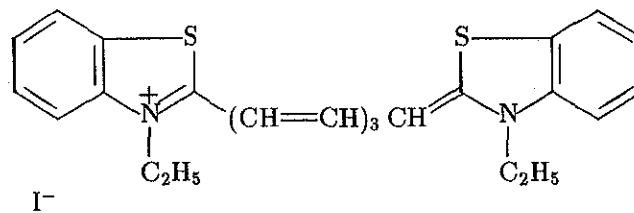


図 6.6: DTTCI の構造式

り、2つのパルスの干渉強度の信号をロックインアンプを使って増幅し、圧電素子にフィードバックさせている。そうすることによって遅延時間 τ_2 を安定化させている。

6.5 測定結果と考察

測定された蓄積フォトンエコー波形を図 6.7 に示す。図 6.7 の (a) は 2 つの励起光パルスが入射していないときの試料の透過光と入射光との相互相関波形である。(b) は時間間隔が 1 ps である 2 つの励起光パルスが入射しているときの、試料の透過光と入射光との相互相関波形である。(b) の相互相関波形の原点から 1 ps 後にフォトンエコー波形が現われている様子がわかる。この (b) の波形をフーリエ変換することによって透過光スペクトルを求めた図を図 6.8 に示す。この透過光スペクトルの短波長側の付近に振動する成分がみられる。この振動の周波数は 1 THz であり、フォトンエコーの出現時刻 1 ps のちょうど逆数になっている。そこで、第 2 章と同じように、こ

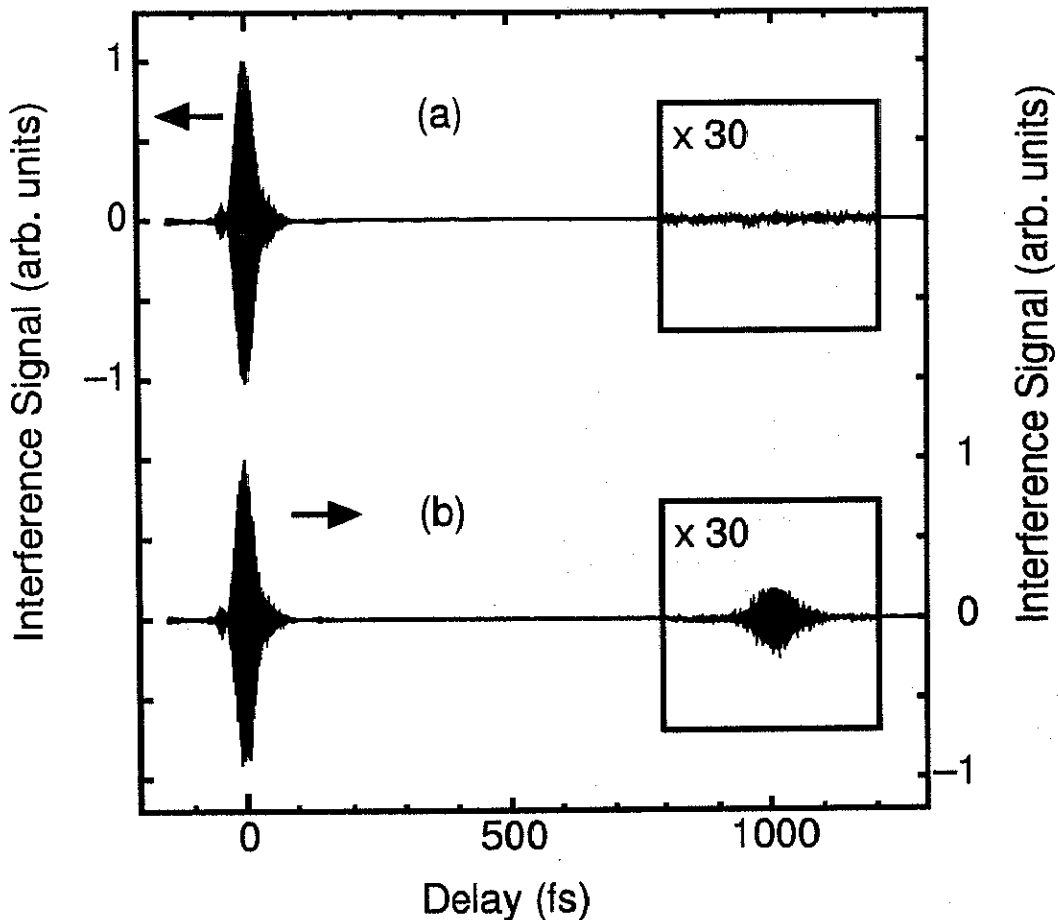


図 6.7: 測定された蓄積フォトンエコー波形。(a) は 2 つの励起光パルスが入射していないときの試料の透過光と入射光との相互相関波形。(b) は時間間隔が 1 ps である 2 つの励起光パルスが試料に入射しているときの相互相関波形。(b) の相互相関波形の原点から 1 ps 後にフォトンエコーが観測されている。

の相互相関のフーリエ変換を入射光の自己相関のフーリエ変換で割り、それから複素屈折率を求めた図を図 6.9 に示す。透過光スペクトルと同様に 1 THz の変調がかかっている様子がわかる。この複素屈折率は式 (6.30) で表されている。この複素屈折率と、フォトンエコーに無関係な線形の複素屈折率との差をとり、フォトンエコーによって生じた複素屈折率の変化量、つまり、

$$a \frac{G(\omega) \exp[i\omega\tau]}{\alpha(\omega)} \left\{ \tilde{C}(\omega) (1 - \exp[-\alpha(\omega)l]) \right\} \quad (6.31a)$$

$$= a \frac{G(\omega) \exp[i\omega\tau]}{\alpha(\omega)} \left\{ \tilde{C}(\omega) - \tilde{C}^a(\omega) \right\} \quad (6.31b)$$

を求めた図を図 6.10 に示す。この複素屈折率の実部は励起光によって生じた分布密度格子を表している。この複素屈折率の実部と虚部の変調を比較した図が図 6.11 である。このスペクトルの変調の位相が $\pi/2$ ずれていることがわかる。この理由は式 (6.31) の実部が $\cos[\omega\tau]$ で振動しており、虚部が $\sin[\omega\tau]$ で振動していることから明らかであるが、クラーマース・クローニツヒの関係式からも導くことができる。

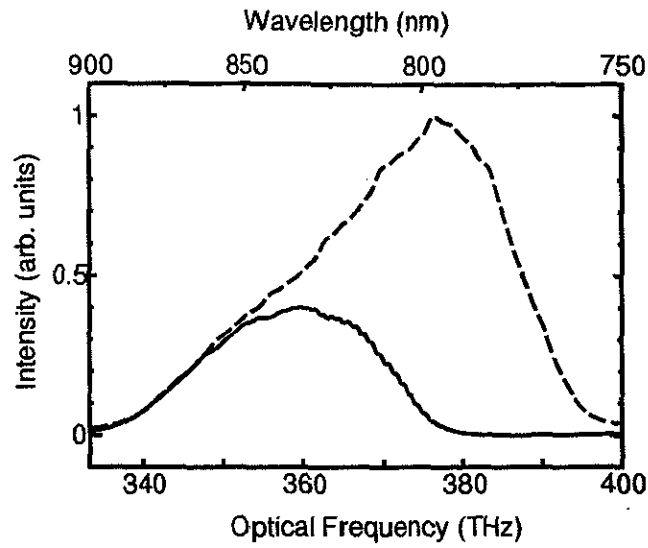


図 6.8: 図 6.7(b) をフーリエ変換して求めた透過光スペクトル。破線は入射光の自己相関をフーリエ変換して求めた入射光スペクトルである。

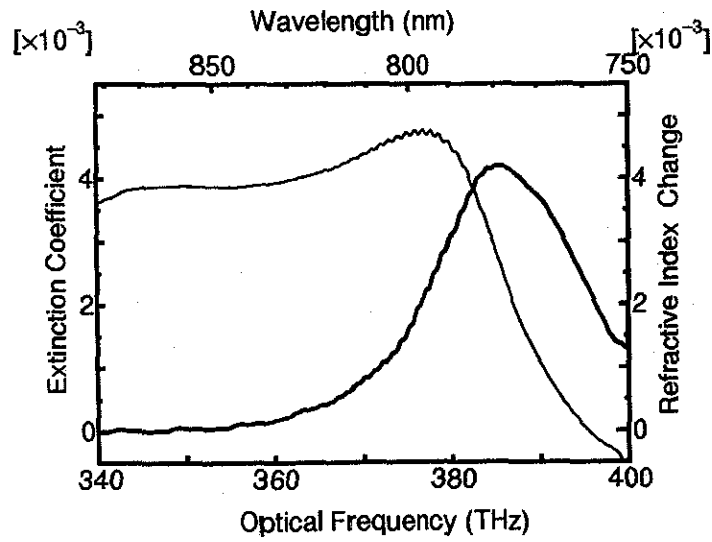
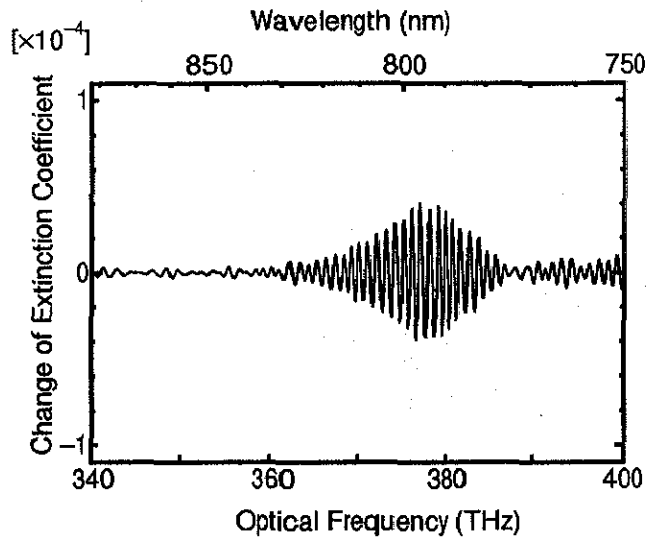
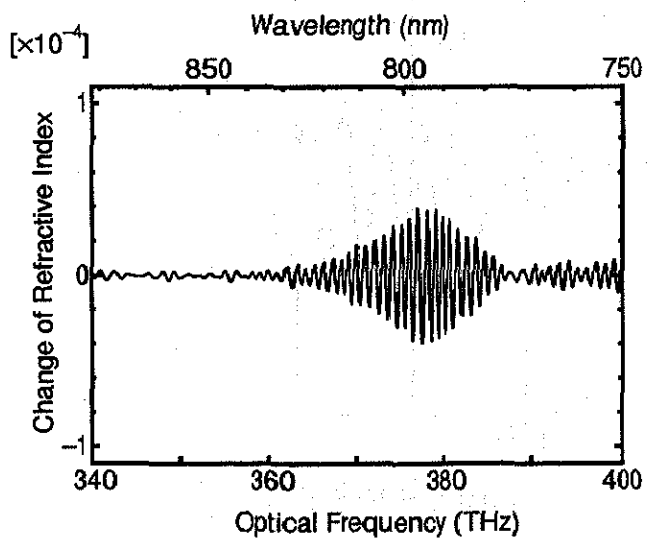


図 6.9: 図 6.8 から求めた複素屈折率スペクトル。太線が実部、細線が虚部を表す。



(a) 消衰係数の変化量



(b) 屈折率の変化量

図 6.10: 図 6.9 から求めた光子エコーによる複素屈折率スペクトルの変化量。

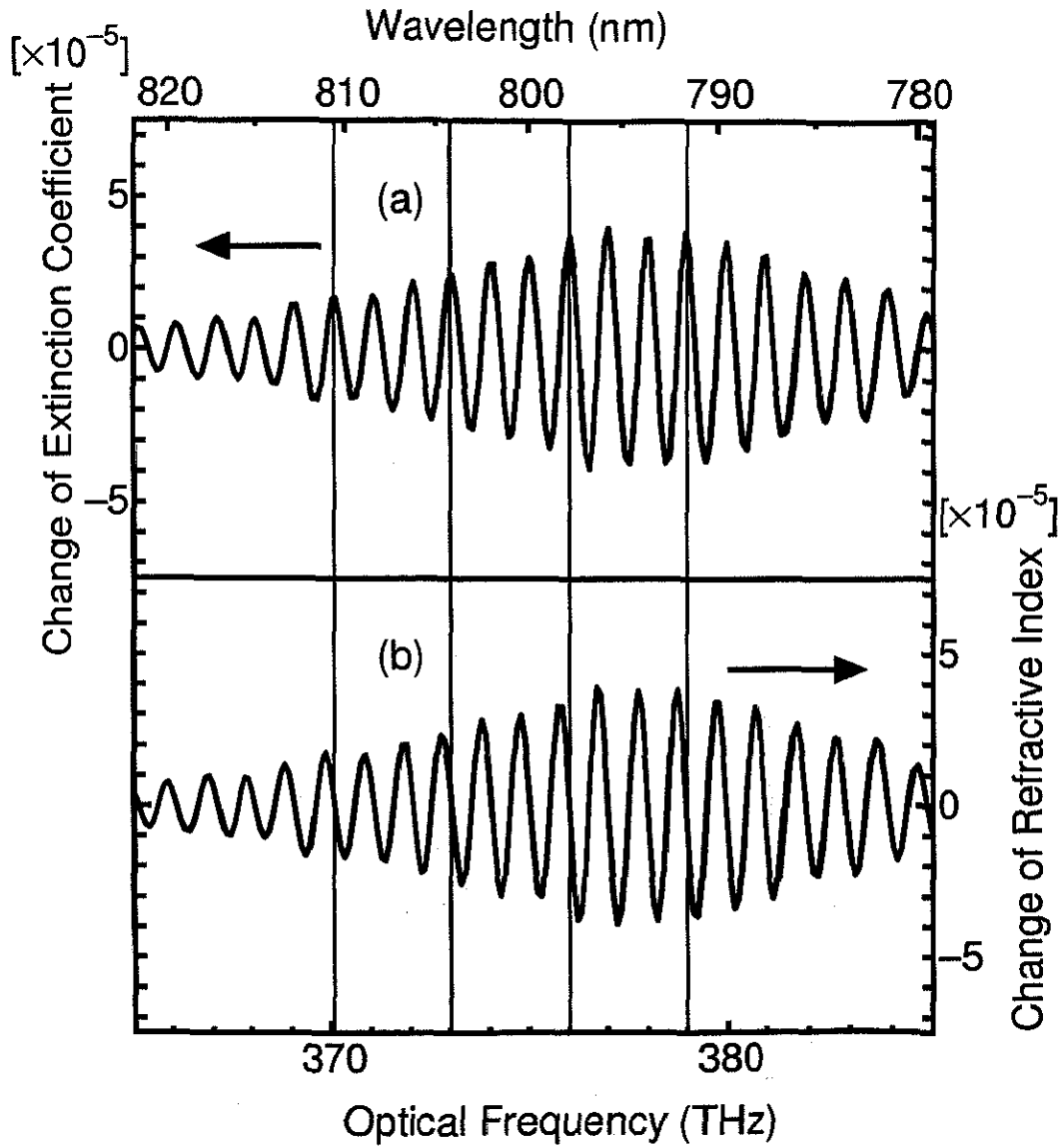


図 6.11: 図 6.9 から求めたフォトンエコーによる複素屈折率スペクトルの変化量。(a) は実部を表し、消衰係数の変化量である。(b) は虚部であり、屈折率の変化量である。

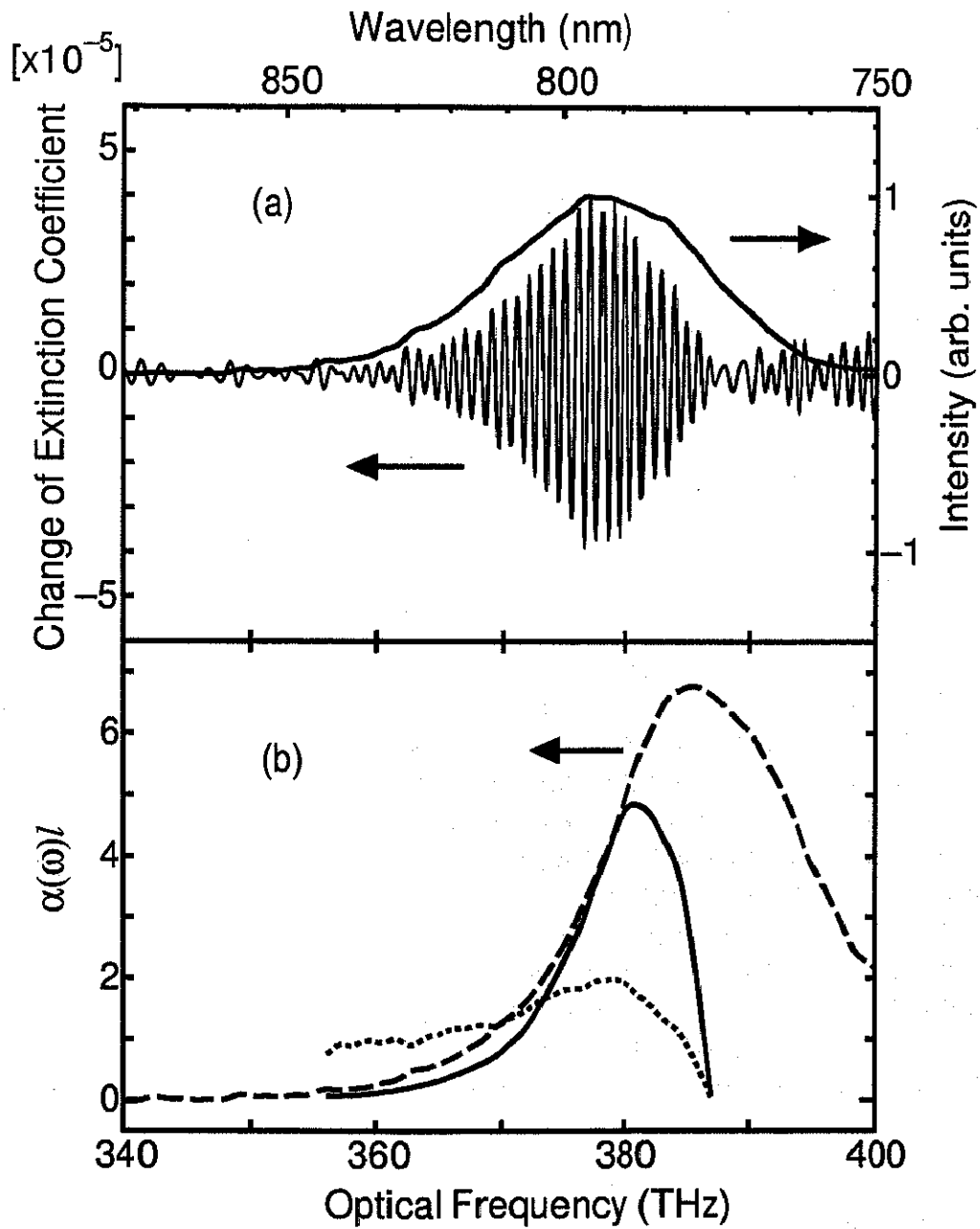


図 6.12: フォトンエコーの波形測定から求めた不均一広がり。(a) 細線が消衰係数の変化量を示し、実線は吸収されたパワースペクトル $\tilde{C}(\omega) - \tilde{C}'(\omega)$ を示す。(b) 点線は (a) の消衰係数の変化量を吸収されたパワースペクトルで割ったものであり、ホールバーニングの生成効率を表す。破線は試料の吸収スペクトル。実線はホールバーニングの効率と吸収係数を掛け合わせて求めた不均一広がり。

この試料の濃度が十分に小さい場合は、

$$1 - \exp[-\alpha(\omega)l] = 1 - \left(1 - \alpha(\omega)l + \frac{1}{2}(\alpha(\omega)l)^2 + \dots\right) \\ \cong \alpha(\omega)l$$

となり、式 (6.31a) は

$$aG(\omega)\tilde{C}(\omega) \exp[i\omega\tau]l \quad (6.32)$$

となって、図 6.10 の包絡線は不均一幅とパワースペクトルの積を表す。しかし、ここでは試料の濃度が大きいので、図 6.10 は式 (6.31) のようなスペクトルを表している。このスペクトルは入射光によって生成された分布密度格子のスペクトルを表している。この包絡線を $\tilde{C}(\omega) - \tilde{C}'(\omega)$ 、入射光スペクトルが試料に吸収されたパワー、つまり、試料に吸収された光子数で割ることによって、1つの光子によって生成されるホールバーニングの大きさが分かる。このホールバーニングの生成効率に試料の吸収スペクトル $\alpha(\omega)$ をかけることによって、励起光によってホールバーニングを起こした分子の分布が求められる。それがエコー波形の測定によって得られる不均一広がり $G(\omega)$ である。このようにしてもとめた $G(\omega)$ を図 6.12 に示す。図 6.12(a) の細線は消費係数の変化量であり、式 (6.31) で表せる分布密度格子のスペクトルである。実線は入射光の自己相関をフーリエ変換して求めた入射光パワースペクトル $\tilde{C}(\omega)$ から入射光と透過光の相互相関をフーリエ変換して求めた透過光のパワースペクトル $\tilde{C}'(\omega)$ を引いたものであり、試料に吸収されたパワースペクトルを表す。もし、入射光に対して同じ割合でホールバーニングが起これば、消費係数の変化量スペクトルと吸収されたパワースペクトルは比例するはずである。この図では、短波長側は吸収されたパワースペクトルがあるにもかかわらず、分布密度格子が生成されていない様子がわかる。このようなホールバーニングの生成効率は消費係数の変化量スペクトルの包絡線を、吸収されたパワースペクトルで割ることによって求められる。それが図 6.12 (b) の点線である。これは1光子によって生成される分布密度格子のスペクトルを表しているとも言える。このホールバーニングの生成効率に吸収スペクトルをかければ、測定されたフォトンエコーに関与した分子のスペクトル分布を求めることができる。このようにして求めたスペクトル分布が図 6.12(b) の実線である。この図では、短波長側の分子はまったくエコーに関与していないことがわかる。これは、短波長側では、0-0 遷移以外に振動準位が存在しており、その準位の緩和時間は極めて短いため、ホールが生成されにくく、フォトンエコーが放射されにくいことを表している。このようにフォトンエコーの波形を測定することによって、そのフォトンエコーに関与した分子のスペクトル分布を求めることができた。

6.6 まとめ

マイケルソン干渉計を用いて蓄積フォトンエコーパルスの位相も含めた振動波形を測定した。そのフォトンエコーパルスをフーリエ解析することによって、非線形の複素屈折率スペクトルを求めることができた。この複素屈折率スペクトルが2つの励起光パルスの時間間隔の逆数の周波数で変調を受けていることが求められた。その実部と虚部の位相関係が $\pi/2$ ずれていることも測定された。さらに複素屈折率スペクトルの変調部分からホールバーニングの生成効率を求め、それからフォトンエコーに関与した分子のスペクトル分布を求めることができた。この分布は短波長側には無くなっており、これは、振動準位の影響であるということによって説明することができた。従来のフォトンエコーの実験では、強度のみを測定していたため、不均一幅の情報のみが得られていたが、この

ようにフォトンエコーの波形を測定することによって、そのフォトンエコーに関与した分子のスペクトル分布など、より詳しいダイナミックスの研究が可能である。

第 7 章

位相敏感ポンプ・プローブ分光

この実験では、ポンプ・プローブ分光とマイケルソン干渉計を組み合わせ、位相に敏感なポンプ・プローブ分光を試みた。通常のポンプ・プローブ分光では、プローブ光の強度のみを測定するが、この実験ではプローブ光の位相も含めた全波形を測定する。

7.1 実験の原理

ポンプ・プローブ分光法は、一般的に、ポンプ光により形成された試料の吸収の時間変化を、プローブ光パルスによって観測する手法のことである。このポンプ・プローブ分光法を用いて、試料のエネルギー準位構造の解明を行った研究はこれまで数多く報告されている。これらの実験のほとんどは、図 7.1 のような光学系を用いて、ポンプ光パルスとプローブ光パルスの時間間隔を掃引して、プローブ光パルスの透過光強度の時間積分値を測定するというものであった。しかし、この方法では、プローブ光パルスの振幅や位相の時間変化についての情報は得られない。プローブ光パルスの位相情報は光物性や化学、生物学における超高速ダイナミックスの研究に重要な情報になっている。

そこで、マイケルソン干渉計とポンプ・プローブ分光法の光学系を組み合わせ、図 7.2 のような光学系を考えた。この方法であれば、プローブ光パルスの位相も含めた全波形を測定することができ、従来のポンプ・プローブ分光法ではあらわに測定されない現象を測定できることが期待される。

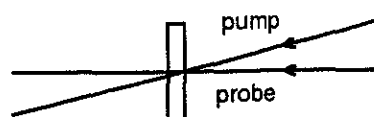


図 7.1: 通常のポンプ・プローブ分光法の実験図。

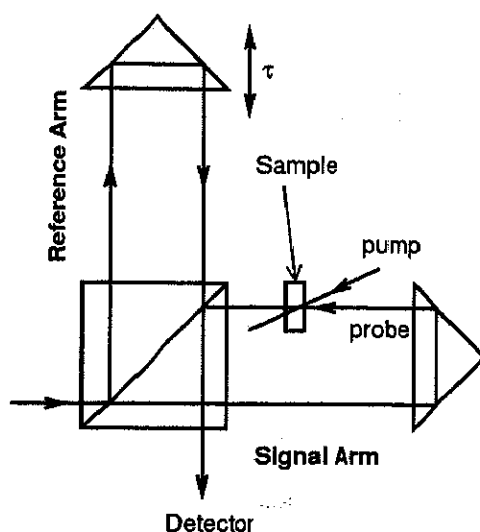


図 7.2: マイケルソン干渉計とポンプ・プローブ分光法の光学系を組み合わせた図。

7.2 実験装置

実際の実験配置図を図 7.3 に示す。試料上にポンプ光とプローブ光を照射するが、透過したプローブ光を参照光と干渉させ、参照光の遅延時間 τ_1 を掃引してプローブ光との干渉波形を測定する。光源は連続発振モード同期チタンサファイアレーザー (Tsunami, Spectra Physics 社) の出力を再生増幅器 (Spitfire, Spectra Physics 社) によって増幅したパルスである。パルス幅は約 110 fs、中心波長 800 nm、繰り返し周波数は 1 kHz である。繰り返し周波数が低いので、前節で述べたフォトンエコー波形測定の際に考慮にいたした分布密度格子の蓄積効果は起こらない。試料としては、フォトンエコーの実験と同様、HITCI 色素分子のエチレングリコール溶液ジェットを用いた。試料の吸収スペクトルと励起光スペクトルを図 7.4 に示す。試料の微小入力光に対する透過率は約 44% であった。

ここで干渉計から 2 つのビームがでてくるが、この 2 つのビームの干渉はお互いに逆位相になっている。このことを利用して、2 つのビームを同時に検出し、その信号の差をとることによって干渉に関係のない成分を除去することが可能である。検出した信号はボックスカーインテグレータに入力し、その出力をコンピュータに取り込んだ。

7.3 測定結果

まず、参照光を遮断して、通常のポンプ・プローブ分光法のように、ポンプ光パルスに対するプローブ光パルスの遅延時間 τ_2 を掃引して、プローブ光の透過光強度を測定した。ポンプ光のエネルギーを変化させて測定した結果を図 7.5 に示す。ポンプ光のエネルギーが小さいときは、通常の吸収飽和が起こっている様子がわかる。その吸収飽和の回復する寿命は数 ns であるので、この時間スケールでは吸収飽和が減衰する様子は見られない。ポンプ光のエネルギーが $0.4 \mu\text{J}$ 程度までの領域では、ポンプ光のエネルギーを大きくすると、透過光強度の変化率は、ポンプ光強度に比例して大きくなっている。しかし、ポンプ光のエネルギーが $0.8 \mu\text{J}$ 程度以上になると、透過光強度の変化率が飽和を起こしている。単純な 2 準位系を仮定した場合、吸収が完全に飽和すると、透過

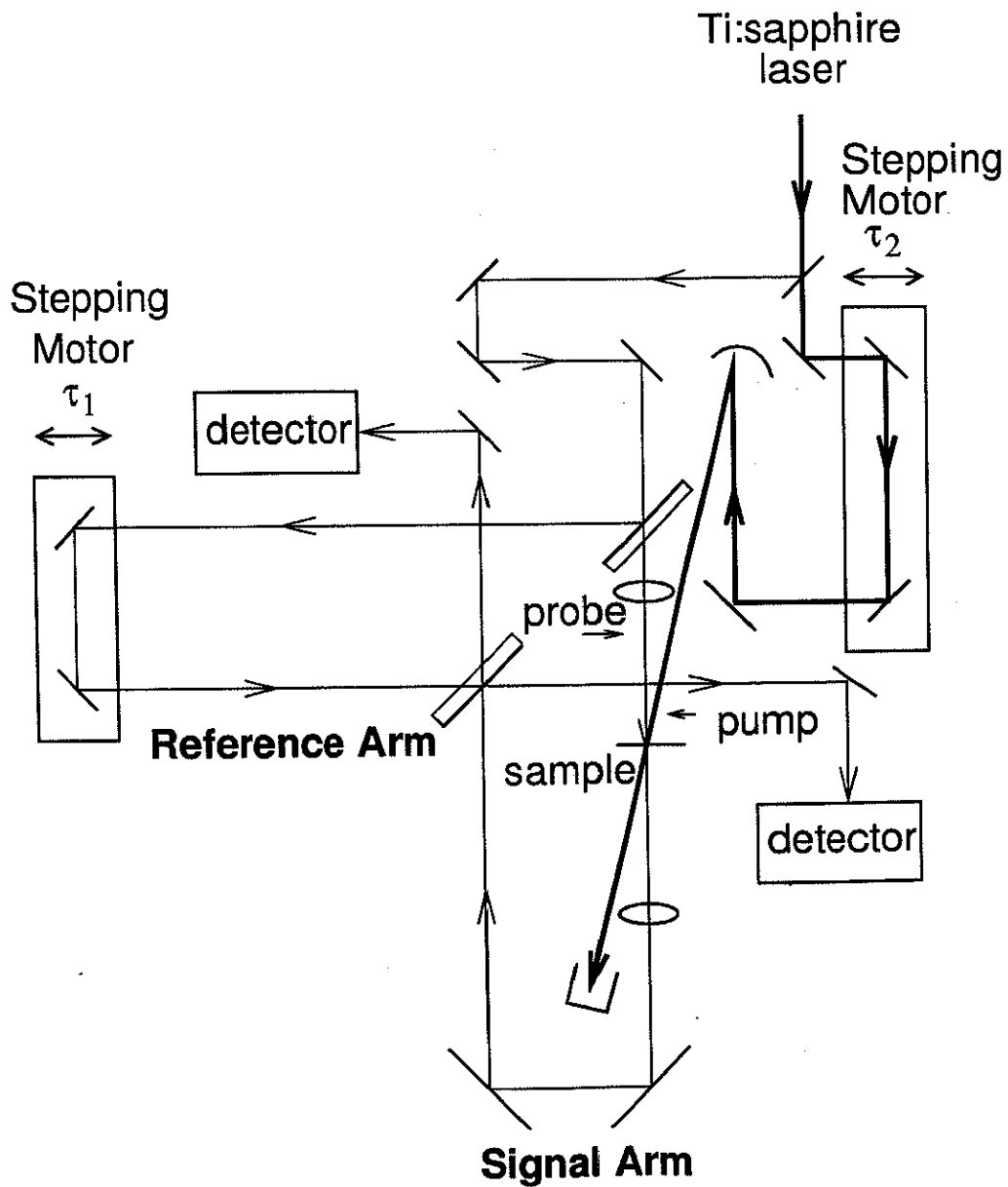


図 7.3: マイケルソン干渉計とポンプ・プローブ分光法の光学系を組み合わせた実験系。

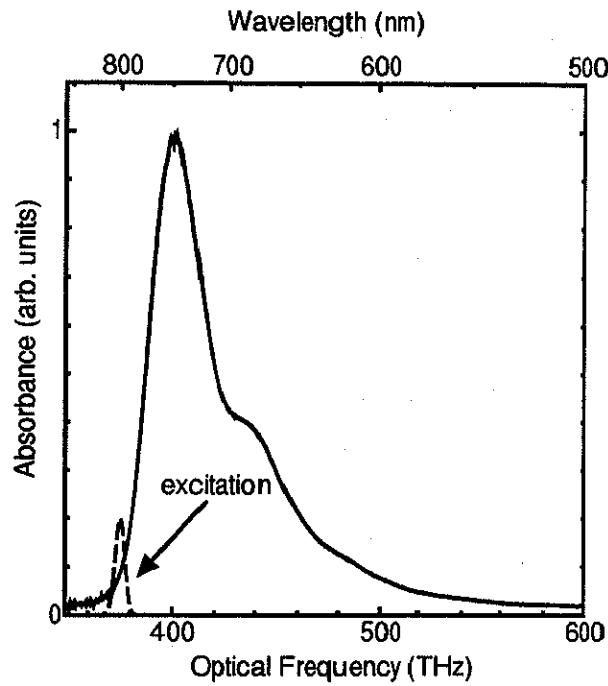


図 7.4: HITCI 色素分子エチレングリコール溶液の吸収スペクトル。破線はこの実験の励起光スペクトルである。

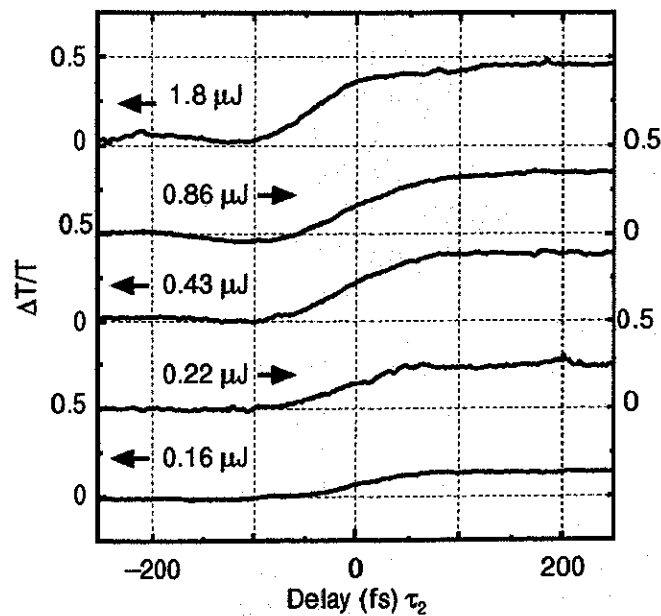


図 7.5: ポンプ光パルスに対するプローブ光パルスの遅延時間についてプローブ光強度をプロットした図。ポンプ光のパルスエネルギーは図中に記してある。

率は100%になるはずであるが、実験では高々60%程度にしかなっていない。これは、2準位の励起状態からさらに上のエネルギー準位への吸収の効果を考慮することにより、説明することができる。

次にポンプ光とプローブ光パルスの時間間隔 τ_2 を固定し、参照光の遅延時間 τ_1 を掃引して、参照光とプローブ光との干渉波形を測定した。ポンプ光のエネルギーは $0.86 \mu\text{J}$ で実験を行った。ポンプ光パルスとプローブ光パルスとの遅延を変えて測定した干渉波形を図7.6に示す。この図では干渉波形の振動部分は包絡線に比べて非常に速く振動しているため、位相の情報は非常に見にくい。そこでこの波形を一旦フーリエ変換し、その正の周波数成分のみをもう一度フーリエ変換しなおすことによって、複素数にし、その振幅成分と位相成分に分離したものを図7.7に示す。実線が振幅であり、破線が位相である。位相は、ポンプ光の入射していないときの透過光と入射光の相互相関の中心周波数を基準としている。矢印がポンプ光のピーク時刻を表す。この図において、ポンプ光に対するプローブ光の遅延時間 τ_2 が -100 fs のときに位相の傾きが大きく変化している。また、 τ_2 が正のときはプローブ光パルスのピークが前にシフトしていることがわかる。この現象についての考察を次に述べる。

7.4 考察

まず図7.7中の $\tau_2 = -100 \text{ fs}$ における位相の時間に対する傾きについての考察を行う。吸収飽和によって試料の吸収が減少するが、それにつれて、位相がどのように変化するかを考えてみる。図7.8はあとで行う数値計算で仮定した試料の吸収スペクトルと位相スペクトルである。これは現実の吸収スペクトルのメインピークをほぼ再現している。この吸収スペクトルと位相スペクトルの決め方は次節で述べる。この位相スペクトル $\Delta\theta(\omega)$ は、溶媒からの屈折率の変化量を $\Delta n(\omega)$ 、試料の厚みを l としたときに、

$$\Delta\theta(\omega) = \frac{\omega \Delta n(\omega) l}{c} \quad (7.1)$$

で表される量である。この $\Delta\theta(\omega)$ は、ここでは、 $\Delta n(\omega)$ にほぼ比例しており、プローブ光電場が媒質中を伝搬するとき、溶媒中を伝搬するときとを比べて、プローブ光電場の位相が遅れる量を表している。この図から、吸収飽和が起こっていないときは、 $\Delta\theta(\omega)$ は正であり、溶媒からの屈折率の変化量は正である。測定領域において吸収飽和が起こり、吸収が小さくなると、屈折率は減少する。このことから、吸収飽和によって吸収が時間的に減少するときは、屈折率は時間的に減少し、媒質中を伝搬する光電場の位相がより速く進むようになる。つまり位相速度が増加する。この位相速度が増加していく様子が、実験における、位相の時間に対する傾きが大きくなるということで見られるというわけである。このような現象は、プローブ光のスペクトルを測定する従来のポンプ・プローブ分光法においては、プローブ光のスペクトルが短波長にシフトすることによって測定される。しかし、このマイケルソン干渉計を用いた方法によって、より直接的にこの現象を観測できていることがわかる。

次に図7.7中の τ_2 が正のときの、プローブ光パルスのピークシフトについての考察を述べる。分散のない試料であれば、第2章の塩化コバルトピリジン溶液を試料として用いた実験と同じように、屈折率が減少することによってパルスのピークがシフトする。しかし、パルスの群速度 v_g は位相スペクトルの周波数に対する傾きの逆数に比例しているため、分散が大きいときは位相スペクトルの傾きを考慮する必要がある。この実験では、分散が大きくなっている波長領域で実験を行っているため、吸収飽和による屈折率の減少量だけではピークシフトを説明することはできず、位相

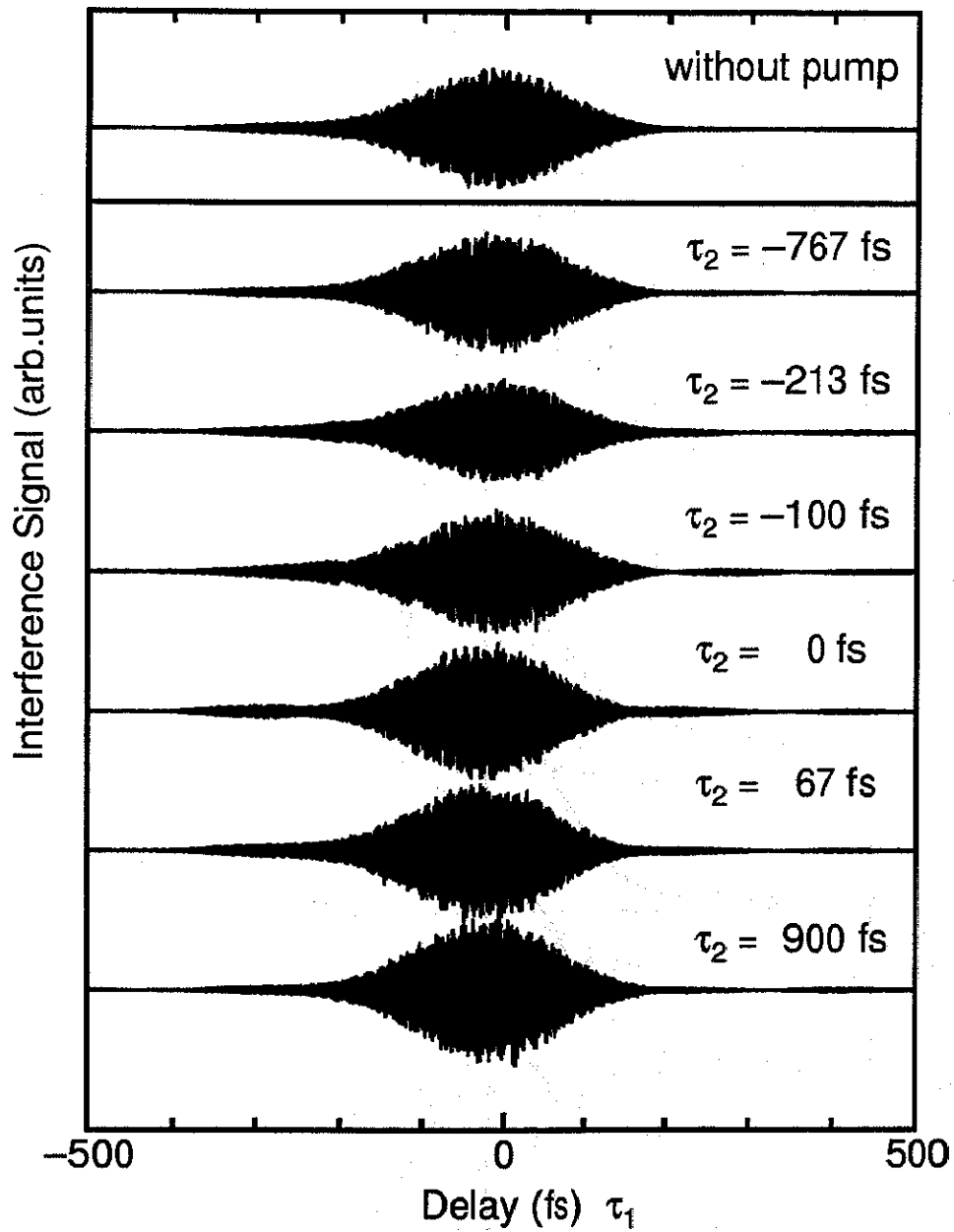


図 7.6: 測定されたプローブ光波形。1 番上の波形はポンプ光のないときの参照光とプローブ光との干渉波形。下の波形はそれぞれポンプ光に対するプローブ光の遅延時間を変えて測定した干渉波形である。遅延時間は図中に示してある。

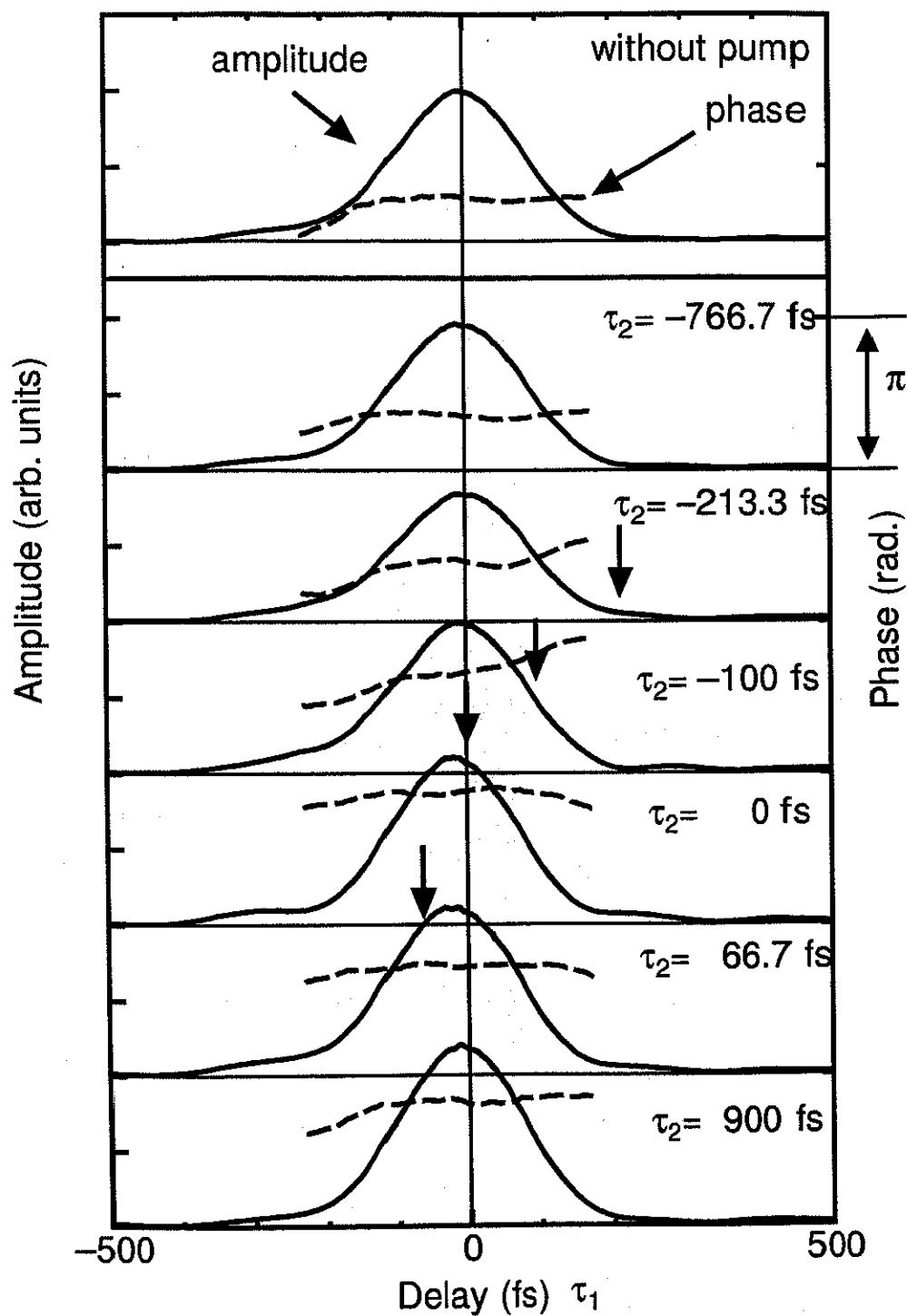


図 7.7: プローブ光の干渉波形。実線が振幅を表し、破線が位相を表す。位相はポンプ光のないときの相互相関の中心周波数を基準としている。ポンプ光に対するプローブ光の遅延時間は図中に記してある。矢印はポンプ光のピーク時刻。

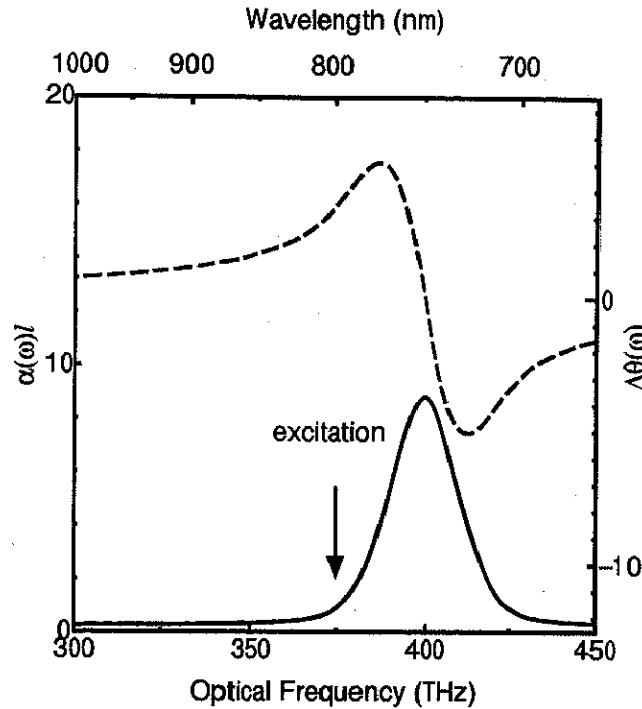


図 7.8: 数値計算に用いた吸収スペクトル(実線)と位相スペクトル(破線)。吸収スペクトルは左の軸を参照しており、位相スペクトルは右の軸を参照している。それぞれのパラメータは $\Delta_d=25$ THz、 $\Delta\omega=55$ THz、 $1/T_2=17.5$ THz とした。

スペクトルの傾きの変化を考慮する必要がある。図 7.8 からわかるように、吸収飽和が起こると、位相スペクトルの傾きは減少する。よって群速度が増加し、ピークシフトが起こることがわかる。この吸収飽和による群速度の増加によって、パルスのピーク速度の増加を説明できると考えた。このことをより定量的に考察するために、図 7.8 の吸収スペクトルと位相スペクトルをもった試料において、吸収が完全になくなるまで吸収飽和が起こったと仮定し、それによる群速度の増加量を計算した。群速度 $v_g(\omega)$ は次のように表される。

$$v_g(\omega) = \frac{1}{\frac{\partial k(\omega)}{\partial \omega}} \quad (7.2)$$

吸収飽和後の群速度を v'_g とすれば、群速度の変化によるピークシフトは

$$\frac{l}{v_g(\omega)} - \frac{l}{v'_g} = l \left(\frac{\partial k'(\omega)}{\partial \omega} - \frac{\partial k(\omega)}{\partial \omega} \right) = \frac{\partial \Delta\theta(\omega)}{\partial \omega} \quad (7.3)$$

となる。 $k(\omega)$ は溶媒の波数、 $k'(\omega)$ は試料の波数である。このピークシフト量を示した図を図 7.9 に示す。実線が群速度の変化によるピークシフト量である。この図から、群速度の変化によるピークシフト量は約 24 fs となった。これは実験結果と比べて同じ程度の量である。ところで、図 7.9 中の破線は屈折率の減少量のみによってピークがシフトする量であり、

$$\frac{\Delta\theta(\omega)}{\omega} \quad (7.4)$$

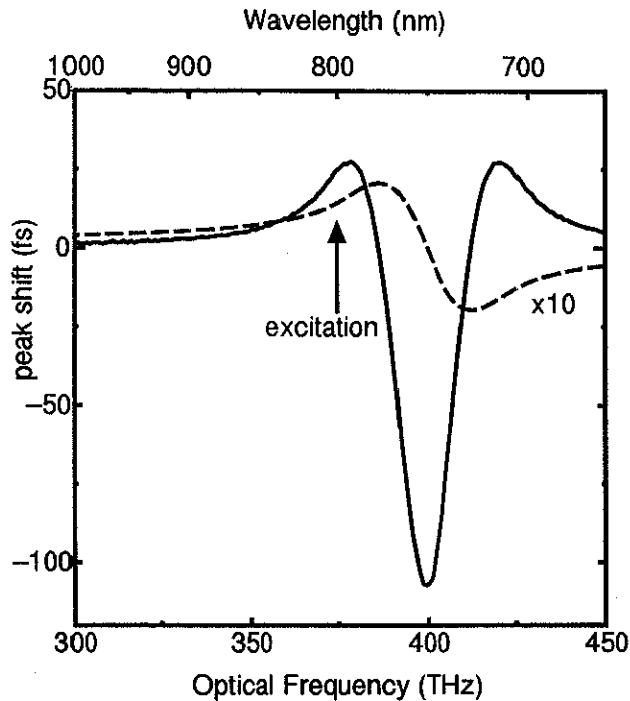


図 7.9: 数値計算に用いた位相スペクトルを用いて計算したプローブ光パルスのピークシフト量 (実線)。ポンプ光による吸収の飽和によって、吸収スペクトルがなくなったと仮定したとき、励起光の波長において、約 24 fs ピークがシフトすることがわかる。破線は屈折率の減少のみによるピークシフトであり、それでは約 1 fs しかピークはシフトしないことがわかる。

である。この屈折率の減少によるピークシフト量は約 1 fs であり、群速度の変化によるピークシフトに比べれば非常に小さいことがわかる。よって、この実験によるピークシフトは位相スペクトルの周波数に対する傾きが減少することによって起こったと結論づけることができる。このようなピークシフトはスペクトルを観測するだけのポンプ・プローブ分光では測定されない現象である。

7.5 数値計算

前節の考察をより定量的に表すために、プローブ光波形の数値計算を行った。第 5 章、第 6 章と同様に、単純な 2 準位系を仮定する。第 5 章の計算から、2 準位の分布数差 $w(t)$ とコヒーレンス成分 $\hat{\rho}_{01}(t)$ は次のような微分方程式で書くことができる。

$$\dot{w}(t) = -2i\frac{P}{\hbar}\mathcal{E}^*(t)\hat{\rho}_{01}(t) + \text{c.c.} \quad (7.5a)$$

$$\dot{\hat{\rho}}_{01}(t) = -i\Delta_{10}\hat{\rho}_{01}(t) - i\frac{P}{\hbar}\mathcal{E}(t)w(t) \quad (7.5b)$$

$w(t)$ はエネルギー緩和時間 T_1 、 $\hat{\rho}_{01}(t)$ は位相緩和時間 T_2 で減衰するが、この試料では T_1 は数 ns であり、観測時間は高々 1 ps であることから、 T_1 は十分に長いと考え、 w は減衰しないとする。

$\hat{\rho}_{01}$ は位相緩和時間 T_2 で減衰する項を導入して、

$$\dot{w}(t) = -2i\frac{p}{\hbar}\mathcal{E}^*(t)\hat{\rho}_{01}(t) + \text{c.c.} \quad (7.6a)$$

$$\dot{\hat{\rho}}_{01}(t) = -i\Delta_{10}\hat{\rho}_{01}(t) - i\frac{p}{\hbar}\mathcal{E}(t)w(t) - \frac{\hat{\rho}_{01}(t)}{T_2} \quad (7.6b)$$

となる。ここではポンプ光とプローブ光とが異なった方向から入射している。ポンプ光の電場は $\mathcal{E}_1(t)$ の複素振幅を持ち、 \mathbf{k}_1 の波数ベクトルをもっており、プローブ光の電場は $\mathcal{E}_2(t)$ の複素振幅を持ち、 \mathbf{k}_2 の波数ベクトルをもつとすれば、電場 $\mathcal{E}(t)$ は

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_1(t)\exp(i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}) + \mathcal{E}_2(t)\exp(i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}) \quad (7.7)$$

と書ける。そして $w(t)$ と $\hat{\rho}_{01}(t)$ についても

$$w(t) = \sum_{\mathbf{k}} w(\mathbf{k}; t)\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (7.8a)$$

$$\hat{\rho}_{01}(t) = \sum_{\mathbf{k}} \hat{\rho}_{01}(\mathbf{k}; t)\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (7.8b)$$

のように波数ベクトルで分解する。このとき、初期条件として、 $t = -\infty$ のとき、

$$w(0, -\infty) = -1, \text{ それ以外の密度行列の成分はすべて } 0 \quad (7.9)$$

である。このことと、プローブ光は十分に弱く、 $w(t)$ には何の寄与も与えないとすると、 $w(t)$ 、 $\hat{\rho}(t)$ の \mathbf{k} 成分は次のように制限される。

$$w(t) \rightarrow w(0; t) \quad (7.10a)$$

$$\hat{\rho}_{01}(t) \rightarrow \hat{\rho}_{01}(\pm\mathbf{k}_1; t), \hat{\rho}_{01}(\pm\mathbf{k}_2; t) \quad (7.10b)$$

そこで、式 (7.6) を \mathbf{k} 成分で分解すると、次のようになる。

$$\dot{w}(0; t) = -2i\frac{p}{\hbar}\mathcal{E}_1^*(t)\hat{\rho}_{01}(\mathbf{k}_1; t) + \text{c.c.} \quad (7.11a)$$

$$\dot{\hat{\rho}}_{01}(\mathbf{k}_1; t) = -i\Delta_{10}\hat{\rho}_{01}(\mathbf{k}_1; t) - i\frac{p}{\hbar}\mathcal{E}_1(t)w(0; t) - \frac{\hat{\rho}_{01}(\mathbf{k}_1; t)}{T_2} \quad (7.11b)$$

$$\dot{\hat{\rho}}_{01}(\mathbf{k}_2; t) = -i\Delta_{10}\hat{\rho}_{01}(\mathbf{k}_2; t) - i\frac{p}{\hbar}\mathcal{E}_2(t)w(0; t) - \frac{\hat{\rho}_{01}(\mathbf{k}_2; t)}{T_2} \quad (7.11c)$$

この実験ではポンプ光パルスの強度が大きく、摂動論を用いることができないため、この連立微分方程式をルンゲクッタ法で数値的に解いた。そこで求めた密度行列は不均一広がり $G(\Delta)$ で平均する必要がある。つまり、 $\hat{\rho}(\mathbf{k}; t)$ は Δ_{10} の関数であるとして、

$$\langle \hat{\rho}_{01}(\mathbf{k}; t) \rangle = \int d\Delta_{10} G(\Delta_{10}) \hat{\rho}_{01}(\mathbf{k}; t) \quad (7.12)$$

の積分を実行する。これから分極 $\mathcal{P}(t)$ を計算すると

$$\mathcal{P}(t) = Np\langle \hat{\rho}_{01}(t) \rangle \quad (7.13)$$

となる。 N は双極子モーメントの数密度である。この $\mathcal{P}(t)$ によって生じる電場 $\mathcal{E}'(t)$ はパルスの包絡線の変化が電場の振動に比べて十分に遅いという近似を用いて、

$$\mathcal{E}'(t) = \frac{i\omega}{2\epsilon_0 c} \mathcal{P}(t)l \quad (7.14)$$

と表せる。この $\mathcal{E}'(t)$ が入射光に比べて充分小さければ、 $\mathcal{E}'_2(t)$ をプローブ光 $\mathcal{E}_2(t)$ に単純に足すことによってプローブ光の電場の変化がわかる。しかし、ここでは試料の濃度が大きく、分極からの散乱光 $\mathcal{E}'(t)$ は入射光と同程度である。このような場合は計算に工夫が必要である。まず、試料を電場の伝搬する方向で細かくきざみ、それぞれを1つの試料と考える。そのきざみは、それぞれの試料に生じた分極から散乱される電場が入射光電場よりも充分小さくようにする。つぎに1つめの試料を電場が透過したときに生じた分極から散乱された電場を計算する。その電場を入射光電場に足す。その足し合わされた電場をつぎの試料の入射光電場と考え、同じように、その試料に生じた分極から散乱される電場を計算する。具体的に式で書けば、ある座標 x (波数ベクトルの方向) における電場 $\mathcal{E}(x, t)$ によって生じた分極 $\mathcal{P}(x, t)$ から散乱された電場 $\mathcal{E}'(x, t)$ は

$$\mathcal{E}'(x, t) = \frac{i\omega}{2\epsilon_0 c} \mathcal{P}(x, t) \Delta x \quad (7.15)$$

である。この電場を $\mathcal{E}(x, t)$ に足すことによって

$$\mathcal{E}(x + \Delta x, t) = \mathcal{E}(x, t) + \frac{i\omega}{2\epsilon_0 c} \mathcal{P}(x, t) \Delta x \quad (7.16)$$

となる。このようにして求めた $\mathcal{E}(x + \Delta x, t)$ をプロット方程式 (7.11) に代入し、密度行列を求め、分極 $\mathcal{P}(x + \Delta x)$ を計算して、それから電場 $\mathcal{E}(x + 2\Delta x, t)$ を求める。このような計算を試料厚みの分だけ繰り返せば、試料を透過した電場を計算することができる。ここでは、 k_1 、 k_2 方向の両方の伝搬について上の計算を行った。

この数値計算のパラメータについての説明を行う。入射光電場の波長は 800 nm、パルス幅は 110 fs とした。パルス光電場のエネルギーは 0.86 μJ であり、スポットサイズは直径 100 μm であるから、エネルギー密度は $8.3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ である。また、双極子モーメント p は自然放射の寿命 τ_{spont} とは次の関係がある [47]。

$$\frac{1}{\tau_{\text{spont}}} = \frac{p^2 \omega_0 n^3}{3\pi \epsilon^3 \hbar \epsilon} \quad (7.17)$$

n は試料の屈折率であり、 ϵ は試料の誘電率である。HITCI の自然放射の寿命は数 ns であり、ここでは 10 ns とした。そして、この式を使って p を求めると、 $3.6 \times 10^{-29} \text{ m}\cdot\text{C}$ であった。この p と電場のエネルギー密度を使ってラビ周波数 pE/\hbar を求めることができる。計算したラビ周波数は $1.5 \times 10^{14} \text{ rad/s}$ であった。パルス電場の幅 $110 \times \sqrt{2} \text{ fs}$ をかけるとパルス面積が求まり、 $23 \text{ rad} = 7.3\pi \text{ rad}$ となった。このパルス面積をパラメータとして用いた。また、不均一幅の関数は次のようなガウス関数を仮定した。

$$G(\Delta) = \exp \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta - \Delta_d}{\Delta\omega} \right)^2 \right] \quad (7.18)$$

Δ_d は離調であり、 $\Delta\omega$ は不均一幅を表す。不均一幅 $\Delta\omega$ は $55 \times 10^{12} \text{ rad/s}$ とした。この不均一幅は第5章と同じものを用いた。また、離調 Δ_d は 25 THz、均一幅 $1/T_2$ は 17.5 THz とした。均一幅と離調はこれらのパラメータから求められる吸収スペクトルが実際に測定した吸収スペクトル (図 7.4) のメインピークの部分と一致するように求めたものである。これらのパラメータから吸収スペクトルと屈折率スペクトルが計算できる。それを図 7.8 に示す。また試料のきざみ幅は 2 μm 、厚みは 256 μm とした。

まず図 7.5 の実験を上で述べたパラメータによって再現してみた。その結果を図 7.10 に示す。パルス面積 23 rad をもったパルスの強度を I_0 としている。図 7.5 と比較すると、吸収飽和の飽和

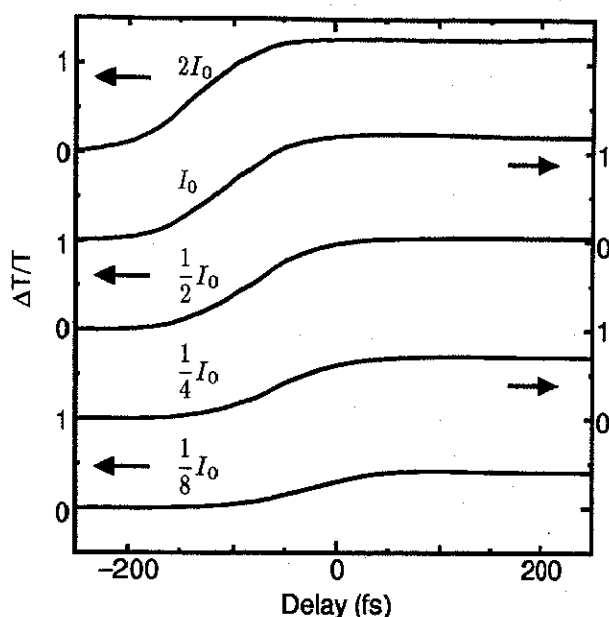


図 7.10: ポンプ光パルスに対するプローブ光パルスの遅延時間についてプローブ光強度を本文中で設定したパラメータを用いて計算した結果。パルス面積 23 rad の電場の強度を I_0 としている。

の起こるポンプ光強度はほぼ同じであることがわかる。しかし、シミュレーションでは強度の大きい時、負の遅延時間においてすでに透過率の変化が起こっている。また、透過率の変化率もシミュレーションの方が大きい。これは前節で説明したように、2準位よりも上の準位が実際には存在し、その吸収の影響によるものであると考えられる。

次に、この計算によって求めた $\epsilon_2(t)$ を参照光パルス電場との相関をとって求めたプローブ光パルスの相互相関の振幅と位相を計算した結果を図 7.11 に示す。図中の点線は試料の最終端におけるポピュレーション $w(0; t)$ の時間変化である。この $w(0; t)$ に振動する成分があるが、これはラビ周波数の振動である。この振動が波形に現われていない理由は、測定している波形は相互相関であり、実際の透過光パルスを参照光パルスで積分しているからである。この図と実験結果である図 7.7 とを比較すると傾向は非常に似かよっている。前節において、位相の時間変化の原因は、吸収の時間変化によって、屈折率が時間的に変化するためであると説明した。このシミュレーションにおいて、ポピュレーションと位相がほぼ同じように時間変化している。このことは先程の説明を裏付けするものである。また、ピークシフトはポピュレーションの飽和が終わってから大きくなっている。これは、吸収が完全に飽和することによって、屈折率スペクトルが変化し、群速度が大きくなるということに対応していると考えられる。

この計算では単純な 2 準位系を仮定しており、前節のプローブ光強度の変化から考えられるよりさらに上の準位の効果は考えていない。この効果を考慮していないにもかかわらず、数値計算結果が実験と似かよっていることから、上の準位の効果はプローブ光パルス波形の変形にはあまり影響しないということがいえる。ここでこのことを考察してみる。

基底状態を S_0 、励起状態を S_1 、さらに上の電子励起準位の状態を S_n とする。一般的な有機色素溶液を考えた場合、 S_1 から S_n への吸収スペクトルは、励起光の波長において平らであると考え

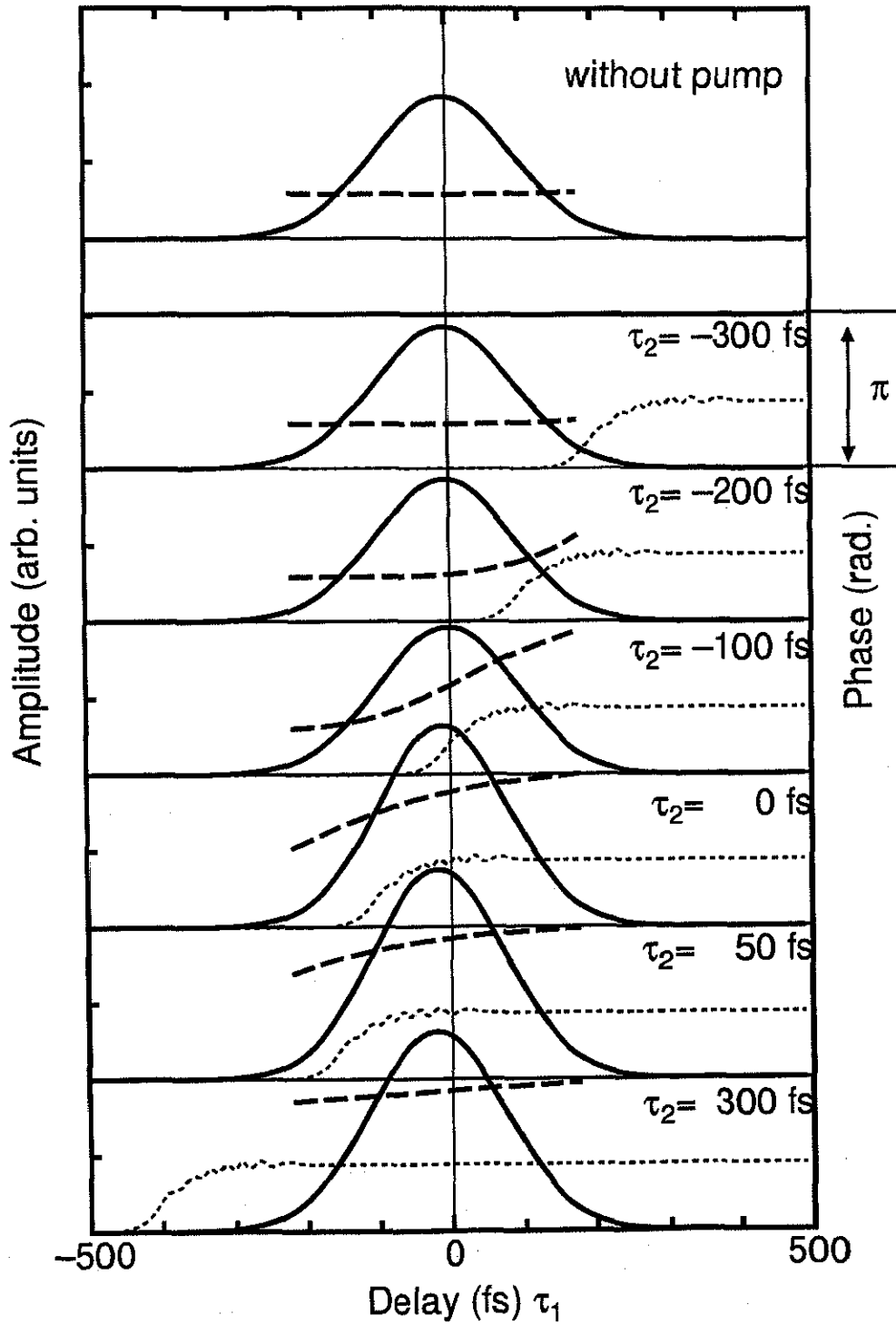


図 7.11: 理論計算したプローブ光の干渉波形。実線が振幅を表し、破線が位相を表す。点線はポピュレーション $w(t)$ の時間変化。ポンプ光の遅延時間は図中に記してある。矢印はポンプ光のピーク時間。

られる。このとき、ポンプ光が入射することによって吸収スペクトルにどのような影響がでるのかを考えてみる。励起状態 S_1 に分子が励起されると、 S_0 から S_1 への吸収は減少するが、 S_1 から S_n への吸収は大きくなる。このとき、 S_1 から S_n への吸収スペクトルは励起光の波長では平らであると先程考えた。よって、 S_1 に分子が励起されると、励起波長付近の吸収が減少するだけでなく、平らな吸収スペクトルが現われることがわかる。その場合、屈折率の絶対値はあまり変わらず、分散も、増加した吸収スペクトルが平らであるため、大きな変化はないことがわかる。よって、 S_n 状態の存在がプローブ光波形の絶対値には影響するが、位相や群速度に対する影響は S_0 - S_1 間の遷移の吸収飽和による影響と比較すればかなり少ないと思われる。

以上の考察によって、この実験では吸収スペクトルの裾を励起しているので、 S_0 - S_1 間の遷移の吸収飽和の効果が屈折率に大きく影響し、それが、プローブ光パルスの位相や群速度の変化に最も大きな寄与を与えているとまとめることができる。

7.6 まとめ

このように、マイケルソン干渉計を用いて、プローブ光パルスの変形を位相も含めて測定することができた。そして、プローブ光パルス中の位相の変化する様子や、プローブ光パルスのピークがシフトする現象など、従来の方法ではあらわに測定されない現象を観測した。その現象を数値計算からも求め、実験結果と似かよった結果が得られた。そして、この実験においては、 S_0 - S_1 間の吸収の飽和による屈折率の変化がもっとも重要な現象であることを示した。

プローブ光の位相情報を測定する方法は、参照光とプローブ光とを干渉させ、それをスペクトル分解するというものが既に報告されている [19]。しかし、この方法では、時間領域に直すために複雑な計算が必要である。このマイケルソン干渉計を用いた方法では、より直接的に時間領域の測定を行っているので、フェムト秒ダイナミックスの研究に有効であることが言える。

第 8 章

結論

本論文において、マイケルソン干渉計を用いて、様々な現象の測定を行った。そのすべての実験において、透過光パルスの波形変形や放出光パルス波形について、光波の振動をもとらえる位相敏感な測定をすることが可能であることを示した。以下にそのまとめを示す。

白熱灯を光源として用いたマイケルソン干渉計では、半値全幅 5.6 fs のパルス光電場が試料中を伝搬する様子を測定した。その測定において電場の振動する様子を明瞭にとらえることができた。これにより、FID 信号の位相や、異常分散中における特殊なパルス伝搬の様子を明らかにした。次に、検出器の感度特性を変えて、さらに広いスペクトルを同時に測定できるように干渉計を改良し、それによってモノサイクルパルスが試料を伝搬する様子を測定した。さらに、最近盛んに行われている位相制御されたパルス対による、波動関数の制御の観測を、白色光マイケルソン干渉計によって行った。それでは、半値全幅 5.6 fs のパルス対が試料を透過する様子を位相も含めて測定し、2つのパルスの位相関係が異なると、試料の応答が大きく変わる様子を観測した。

一方、モード同期チタンサファイアレーザーを光源として用いたマイケルソン干渉計では、フォトンエコーパルスの形を位相も含めて測定することができた。そして、測定されたフォトンエコーパルスのピーク出現時刻を、ストキャスティックモデルと蓄積フォトンエコーの組合せによって説明した。さらに、有機色素分子がドーブされたポリマーフィルムをヘリウム温度まで冷やして、蓄積フォトンエコーの波形測定を行った。それでは、フォトンエコー波形を解析することによって、フォトンエコー波形に関与した分子の不均一広がりを求めることができた。また、ポンプ・プローブ分光とマイケルソン干渉計を組み合わせることにより、プローブ光パルス波形の位相変化およびピークのシフトを観測することができた。その位相変化とピークシフトを、吸収飽和による屈折率スペクトルの変化によって説明した。

最近では、光物性、化学や生物学の分野において、複雑な系における超高速ダイナミックスの研究が盛んに行われている。そのような系におけるダイナミックスは、第 5 章において述べたように、単純なプロット方程式によって記述されるものではない。よって、透過光パルスや放出光パルスの強度を測定するだけでは十分な考察を行うことができない。そこで、この干渉計を用いてパルスの位相も含めた全波形を測定すれば、より詳細なフェムト秒ダイナミックスの研究を行うことが可能である。

また、超高速光デバイス材料の研究においても、この測定法は有効である。光デバイス材料の評

価において、光パルスが試料を伝搬するようすを調べることは極めて重要である。特に非線形領域では、クラーマース・クロニツヒの関係式が成り立たないので、吸収スペクトル、あるいは屈折率スペクトルからだけでは、透過光パルスの波形を予測することができない。この場合には特にこの測定法は有効である。

最近フェムト秒レーザーの発展がめざましく、世界最短パルスは4.5 fsのパルス幅をもつ [44]。このようなレーザーとこの測定装置を組み合わせる用いることにより、フェムト秒ダイナミックスの研究が大きく進歩することが期待される。

付録 A

位相変調法

本研究において測定された相関波形の S/N 比は非常に高い。特に白色光のような極端にインコヒーレントな光においても非常に高い S/N 比で相関関数が測定されている。この理由の 1 つは位相変調法を用いているという点である。位相変調法を用いれば非常に高い S/N 比が得られる理由は干渉に関係のない成分をほとんど除去することができるからである。しかし、この方法を用いて相関波形を測定すると、図 2.6 からわかるように本来の相関波形と異なった形の波形が得られる。ここでは、位相変調を行った場合に測定される信号についての計算結果を示す。

A.1 位相変調法によって測定される相関波形

位相変調が加わった場合、実際に測定される信号強度を $\hat{I}(\tau)$ とすると、

$$\hat{I}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \left| E \left(t + \frac{A}{c} \sin \Omega t \right) + E(t + \tau) \right|^2 \quad (\text{A.1})$$

となる。A は位相変調の振幅、 Ω は位相変調の周波数、c は真空中の光速である。この式を変形すると、

$$\hat{I}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \underbrace{\left| E(t + \tau) \right|^2}_{\text{A}} + \underbrace{\left| E \left(t + \frac{A}{c} \sin \Omega t \right) \right|^2}_{\text{B}} + 2 \underbrace{E \left(t + \frac{A}{c} \sin \Omega t \right) E(t + \tau)}_{\text{C}} \quad (\text{A.2})$$

となる。まず C の項を計算する。

$$\begin{aligned} \text{C} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \tilde{E}(\omega) \exp \left[-i\omega \left(t + \frac{A}{c} \sin \Omega t \right) \right] \\ \cdot \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \tilde{E}(\omega') \exp [-i\omega'(t + \tau)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \tilde{E}(\omega) \tilde{E}(\omega') \\
&\quad \cdot \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \exp \left[-i\omega \left(t + \frac{A}{c} \sin \Omega t \right) \right] \exp[-i\omega'(t + \tau)] \\
&= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \tilde{E}(\omega) \tilde{E}(\omega') \\
&\quad \cdot \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \exp[-i(\omega + \omega')t] \exp[-i\omega'\tau] \exp \left[-i\frac{\omega A}{c} \sin \Omega t \right] \quad (A.3)
\end{aligned}$$

ここで

$$\exp \left[-i\frac{\omega A}{c} \sin \Omega t \right]$$

を $\exp[-i\Omega t]$ で展開すると

$$\exp \left[-i\frac{\omega A}{c} \sin \Omega t \right] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n \left(\frac{\omega A}{c} \right) \exp[-in\Omega t] \quad (A.4)$$

となる。 $J_n(x)$ は n 次のベッセル関数を表す。これを式 (A.3) に代入すると、

$$\begin{aligned}
C &= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \tilde{E}(\omega) \tilde{E}(\omega') \\
&\quad \cdot \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \exp[-i(\omega + \omega')t] \exp[-i\omega'\tau] \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n \left(\frac{\omega A}{c} \right) \exp[-in\Omega t] \quad (A.5)
\end{aligned}$$

となる。次に B の項を計算する。先程と同じように計算すると次のようになる。

$$\begin{aligned}
B &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \tilde{E}(\omega) \exp \left[-i\omega \left(t + \frac{A}{c} \sin \Omega t \right) \right] \\
&\quad \cdot \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \tilde{E}(\omega') \exp \left[-i\omega' \left(t + \frac{A}{c} \sin \Omega t \right) \right] \\
&= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \tilde{E}(\omega) \tilde{E}(\omega') \cdot \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \exp \left[-i(\omega + \omega') \left(t + \frac{A}{c} \sin \Omega t \right) \right] \\
&= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \tilde{E}(\omega) \tilde{E}(\omega') \\
&\quad \cdot \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \exp[-i(\omega + \omega')t] \exp \left[-i\frac{(\omega + \omega')A}{c} \sin \Omega t \right] \quad (A.6)
\end{aligned}$$

ここで、

$$\exp \left[-i\frac{(\omega + \omega')A}{c} \sin \Omega t \right] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n \left(\frac{(\omega + \omega')A}{c} \right) \exp[-in\Omega t] \quad (A.7)$$

を代入すると、

$$\begin{aligned}
B &= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \tilde{E}(\omega) \tilde{E}(\omega') \\
&\quad \cdot \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \exp[-i(\omega + \omega')t] \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n \left(\frac{(\omega + \omega')A}{c} \right) \exp[-in\Omega t] \quad (A.8)
\end{aligned}$$

となる。ロックインアンプで信号を検出するとき、 $\sin \Omega t$ の成分だけ取り出すが、この操作は $\sin \Omega t$ を掛けて時間平均する操作に等しい。そこで式 (A.2) の時間平均の積分の中に $\sin \Omega t$ をかけたものが実際にロックインアンプに検出される信号となる。ここで $\omega \gg \Omega$ ($\omega =$ 数百 THz、 $\Omega =$ 数 kHz) であるから $\exp[-i\omega t]$ と $\exp[-i\Omega t]$ は別々に時間平均できる。まず A の項を計算すると、

$$\begin{aligned} A &= I_0 \cdot \langle \sin \Omega t \rangle \\ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

となり、消える。次に B の項を計算する。

$$\begin{aligned} B &= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \tilde{E}(\omega) \tilde{E}(\omega') \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \exp[-i(\omega + \omega')t] \\ &\quad \cdot \underbrace{\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n \left(\frac{(\omega + \omega')A}{c} \right) \exp[-in\Omega t] \sin \Omega t}_{*} \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

* の部分を計算すると

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n \left(\frac{(\omega + \omega')A}{c} \right) \exp[-in\Omega t] \sin \Omega t = C \cdot J_1 \left(\frac{(\omega + \omega')A}{c} \right) \quad (\text{A.11})$$

となる。C は積分の際にでてくる定数である。また、ベッセル関数の性質 $J_1(x) = -J_{-1}(x)$ を用いた。これを式 (A.10) に代入すると次のようになる。

$$\begin{aligned} B &= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \tilde{E}(\omega) \tilde{E}(\omega') \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \exp[-i(\omega + \omega')t] \cdot C J_1 \left(\frac{(\omega + \omega')A}{c} \right) \\ &= \frac{C}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \tilde{E}(\omega) \tilde{E}(\omega') \delta(\omega + \omega') J_1 \left(\frac{(\omega + \omega')A}{c} \right) \\ &= \frac{C}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \tilde{E}(-\omega') \tilde{E}(\omega') J_1(0) \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

$J_1(0) = 0$ なので、結局 B の項も消える。次に C の項を計算する。

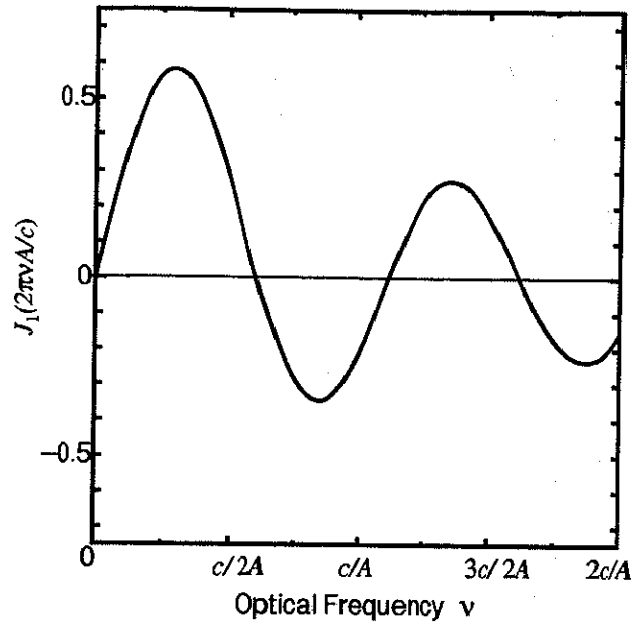
$$\begin{aligned} C &= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \tilde{E}(\omega) \tilde{E}'(\omega') \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \exp[-i(\omega + \omega')t] \exp[-i\omega'\tau] \\ &\quad \cdot \underbrace{\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n \left(\frac{\omega A}{c} \right) \exp[-in\Omega t] \sin \Omega t}_{*} \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

* の部分を計算すると

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n \left(\frac{\omega A}{c} \right) \exp[-in\Omega t] \sin \Omega t = C \cdot J_1 \left(\frac{\omega A}{c} \right) \quad (\text{A.14})$$

となる。この関数を $\tilde{P}_1(\omega)$ とおいて、式 (A.13) に代入し、残りの積分を計算すれば、

$$\begin{aligned} \hat{I}(\tau) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \tilde{E}(-\omega') \tilde{E}(\omega') \tilde{P}_1(\omega') \exp[-i\omega'\tau] \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \underbrace{\tilde{E}^*(\omega') \tilde{E}(\omega')}_{\tilde{C}_A(\omega')} \tilde{P}_1(\omega') \exp[-i\omega'\tau] \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

図 A.1: ベッセル関数 $J_1(2\pi\nu A/c)$

フーリエ変換の積を逆フーリエ変換すると畳込み積分になることから、結局、

$$\hat{I}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' P_1(\tau - t') C_A(t') \quad (\text{A.16})$$

となる。これが位相変調の際に得られる信号である。こうしてみると変調を行わない場合と比べると τ によらない項が完全に消えていることがわかる。このことが S/N 比を高くしている原因の 1 つである。また、測定される自己相関と真の自己相関とで違いがでることがわかる。真の自己相関 $C_A(\tau)$ は偶関数であるが、 $P_1(t)$ が奇関数であるため、 $\hat{C}_A(\tau)$ は奇関数となる。

また、測定された自己相関 $\hat{C}_A(\tau)$ をフーリエ変換すると、

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\tau \hat{C}_A(\tau) \exp[i\omega\tau] = \tilde{P}_1(\omega) \tilde{C}_A(\omega) \quad (\text{A.17})$$

となり、真のパワースペクトル $\tilde{C}_A(\omega)$ に $\tilde{P}_1(\omega)$ がかかったものが得られる。図 A.1 にベッセル関数 $J_1(\omega A/c)$ を示す。この図から周波数 $c/2A$ 付近の領域ではベッセル関数が 0 になっており、この周波数領域の光を測定すると、そのパワースペクトルに深刻な影響を与える。よって振幅 A を調整し、測定したい周波数領域においてベッセル関数が 0 にならないようにすれば、本来のパワースペクトルとあまり変わらないパワースペクトルが測定されることがわかる。測定したい光の周波数が ν_0 (波長 λ_0) であれば、変調の振幅 A を $c/4\nu = \lambda_0/4$ あたりに設定すれば測定される信号が大きくなることがわかる。本研究では、変調の振幅 A はすべて $\lambda_0/4$ に設定している。

また、位相変調の振幅 A が波長に比べて充分小さいときは、

$$\frac{\omega A}{c} \ll 1 \quad (\text{A.18})$$

であるから、 $J_1(\omega A/c)$ は次のように $\omega A/c$ の 1 次で近似することができる。

$$J_1\left(\frac{\omega A}{c}\right) \cong \frac{\omega A}{2c} \quad (\text{A.19})$$

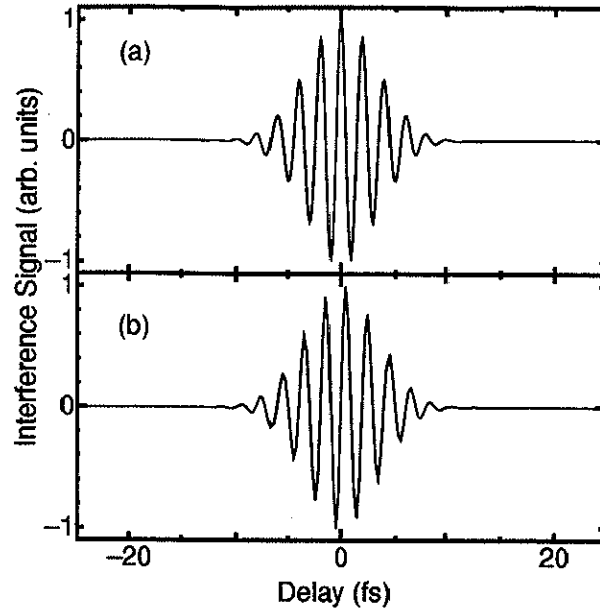


図 A.2: 位相変調が自己相関に与える影響。(a) 変調をかけないで測定される自己相関のシミュレーション。(b) 変調をかけて測定される自己相関のシミュレーション。

よって $\tilde{P}_1(\omega)$ は ω に比例する量となり、これから位相変調によって測定される自己相関 $\tilde{C}_A(\tau)$ は本来の自己相関 $C_A(\tau)$ を τ で微分したものとなることがわかる。

図 A.2 は半値幅 4 fs、中心周波数 500 THz のガウス関数のパルス電場の自己相関と位相変調を行ったときに測定される自己相関を示す。変調の振幅 A は $600/4$ nm である。このように変調の振幅が波長程度であるときでも、測定される自己相関は本来の自己相関の微分形に近い形になっていることがわかる。

また、位相変調が加わった場合、実際に測定される相互相関 $\hat{C}_C(\tau)$ は式 (A.16) から、

$$\hat{C}_C(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' P_1(\tau - t') C_C(t') \quad (\text{A.20})$$

となる。実際に測定される自己相関を $\hat{C}_A(\tau)$ とおいて、これを変形すると、

$$\begin{aligned} \hat{C}_C(\tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt' P_1(t' - \tau) \int_{-\infty}^{\infty} d\tau' h(t' - \tau') C_A(\tau') \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau'' h(\tau - \tau'') \hat{C}_A(\tau'') \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

ただし、

$$\tau'' = \tau + \tau' - t' \quad (\text{A.22})$$

の変数変換を行った。このことから位相変調を使った場合でも、式 (2.18) の関係が保存されていることがわかる。

A.2 位相変調法によって測定されるフォトンエコー波形

第5章の2パルスフォトンエコー波形測定においては第1パルスと第2パルスに位相変調が加えられている。そのことを考慮して測定される波形を計算する。

第1パルスの電場を $\mathcal{E}_1(t)$ 、第2パルスの電場を $\mathcal{E}_2(t)$ として、式(5.15)中のA、Bの項を展開すると、

$$A = \left\{ \mathcal{E}_1(t-t_3) + \mathcal{E}_2(t-t_3) \right\} \cdot \left\{ \mathcal{E}_1^*(t-t_3-t_2) + \mathcal{E}_2^*(t-t_3-t_2) \right\} \\ \cdot \left\{ \mathcal{E}_1(t-t_3-t_2-t_1) + \mathcal{E}_2(t-t_3-t_2-t_1) \right\} \quad (\text{A.23a})$$

$$B = \left\{ \mathcal{E}_1(t-t_3) + \mathcal{E}_2(t-t_3) \right\} \cdot \left\{ \mathcal{E}_1(t-t_3-t_2) + \mathcal{E}_2(t-t_3-t_2) \right\} \\ \cdot \left\{ \mathcal{E}_1^*(t-t_3-t_2-t_1) + \mathcal{E}_2^*(t-t_3-t_2-t_1) \right\} \quad (\text{A.23b})$$

これらを展開すると次のようになる。

$$A = \sum_{i,j,k=1,2} \mathcal{E}_i(t-t_3) \mathcal{E}_j^*(t-t_3-t_2) \mathcal{E}_k(t-t_3-t_2-t_1) \quad (\text{A.24a})$$

$$B = \sum_{i,j,k=1,2} \mathcal{E}_i(t-t_3) \mathcal{E}_j(t-t_3-t_2) \mathcal{E}_k^*(t-t_3-t_2-t_1) \quad (\text{A.24b})$$

ここで位相変調が加わった場合、電場 $\mathcal{E}_1(t)$ 、 $\mathcal{E}_2(t)$ はそれぞれ、

$$\mathcal{E}_1(t) \rightarrow \mathcal{E}_1 \left(t + \frac{A_1}{c} \sin 2\pi f_1 t \right) = \mathcal{E}_1(t) \exp \left(-i \frac{\omega_L A_1}{c} \sin 2\pi f_1 t \right) \quad (\text{A.25a})$$

$$\mathcal{E}_2(t) \rightarrow \mathcal{E}_2 \left(t + \frac{A_2}{c} \sin 2\pi f_2 t \right) = \mathcal{E}_2(t) \exp \left(-i \frac{\omega_L A_2}{c} \sin 2\pi f_2 t \right) \quad (\text{A.25b})$$

となる。ここで $\mathcal{E}_1(t)$ 、 $\mathcal{E}_2(t)$ は ω_L の振動数に比べれば、充分ゆっくり変化するとしている。ここで、 f_1 、 f_2 は数 kHz であり、 t_1 、 t_2 、 t_3 の積分時間に比べれば、充分に遅いと考えることができるので、式(A.24)は、

$$A = \sum_{i,j,k=1,2} \mathcal{E}_i(t-t_3) \mathcal{E}_j^*(t-t_3-t_2) \mathcal{E}_k(t-t_3-t_2-t_1) \\ \cdot \exp \left[-i \frac{\omega_L A_i}{c} \sin 2\pi f_i t + i \frac{\omega_L A_j}{c} \sin 2\pi f_j t - i \frac{\omega_L A_k}{c} \sin 2\pi f_k t \right] \quad (\text{A.26a})$$

$$B = \sum_{i,j,k=1,2} \mathcal{E}_i(t-t_3) \mathcal{E}_j(t-t_3-t_2) \mathcal{E}_k^*(t-t_3-t_2-t_1) \\ \cdot \exp \left[-i \frac{\omega_L A_i}{c} \sin 2\pi f_i t - i \frac{\omega_L A_j}{c} \sin 2\pi f_j t + i \frac{\omega_L A_k}{c} \sin 2\pi f_k t \right] \quad (\text{A.26b})$$

式(A.26a)については $j=k$ の項、 $i=j$ の項、また、式(A.26b)では $j=k$ の項、 $i=k$ の項はすべて f_1 あるいは f_2 の変調がかかっており、ロックインアンプで $f_1 + f_2$ の成分を取り出したと

きには検出されない。 $f_1 + f_2$ の変調がかかっている成分は次の項であると考えられる。

$$\begin{aligned}
A &= \mathcal{E}_1(t-t_3)\mathcal{E}_2^*(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_1(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot \exp\left[-i\frac{\omega_L A_1}{c}\sin 2\pi f_1 t + i\frac{\omega_L A_2}{c}\sin 2\pi f_2 t - i\frac{\omega_L A_1}{c}\sin 2\pi f_1 t\right] \\
&+ \mathcal{E}_2(t-t_3)\mathcal{E}_1^*(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_2(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot \exp\left[-i\frac{\omega_L A_2}{c}\sin 2\pi f_2 t + i\frac{\omega_L A_1}{c}\sin 2\pi f_1 t - i\frac{\omega_L A_2}{c}\sin 2\pi f_2 t\right] \quad (\text{A.27a})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B &= \mathcal{E}_1(t-t_3)\mathcal{E}_1(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_2^*(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot \exp\left[-i\frac{\omega_L A_1}{c}\sin 2\pi f_1 t - i\frac{\omega_L A_1}{c}\sin 2\pi f_1 t + i\frac{\omega_L A_2}{c}\sin 2\pi f_2 t\right] \\
&+ \mathcal{E}_2(t-t_3)\mathcal{E}_2(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_1^*(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot \exp\left[-i\frac{\omega_L A_2}{c}\sin 2\pi f_2 t - i\frac{\omega_L A_2}{c}\sin 2\pi f_2 t + i\frac{\omega_L A_1}{c}\sin 2\pi f_1 t\right] \quad (\text{A.27b})
\end{aligned}$$

これをベッセル関数で展開すれば、

$$\begin{aligned}
A &= \mathcal{E}_1(t-t_3)\mathcal{E}_2^*(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_1(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n\left(\frac{2\omega_L A_1}{c}\right) \exp[-in2\pi f_1 t] \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m\left(\frac{\omega_L A_2}{c}\right) \exp[im2\pi f_2 t] \\
&+ \mathcal{E}_2(t-t_3)\mathcal{E}_1^*(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_2(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n\left(\frac{2\omega_L A_2}{c}\right) \exp[-in2\pi f_2 t] \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m\left(\frac{\omega_L A_1}{c}\right) \exp[im2\pi f_1 t] \\
&= \mathcal{E}_1(t-t_3)\mathcal{E}_2^*(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_1(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_n\left(\frac{2\omega_L A_1}{c}\right) J_m\left(\frac{\omega_L A_2}{c}\right) \exp[-in2\pi f_1 t + im2\pi f_2 t] \\
&+ \mathcal{E}_2(t-t_3)\mathcal{E}_1^*(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_2(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_n\left(\frac{2\omega_L A_2}{c}\right) J_m\left(\frac{\omega_L A_1}{c}\right) \exp[-in2\pi f_2 t + im2\pi f_1 t] \quad (\text{A.28a})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B &= \mathcal{E}_1(t-t_3)\mathcal{E}_1(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_2^*(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n\left(\frac{2\omega_L A_1}{c}\right) \exp[-in2\pi f_1 t] \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n\left(\frac{\omega_L A_2}{c}\right) \exp[in2\pi f_2 t] \\
&+ \mathcal{E}_2(t-t_3)\mathcal{E}_2(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_1^*(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n\left(\frac{2\omega_L A_2}{c}\right) \exp[-in2\pi f_2 t] \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n\left(\frac{\omega_L A_1}{c}\right) \exp[in2\pi f_1 t]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \mathcal{E}_1(t-t_3)\mathcal{E}_1(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_2^*(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_n\left(\frac{2\omega_L A_1}{c}\right) J_m\left(\frac{\omega_L A_2}{c}\right) \exp[-in2\pi f_1 t + im2\pi f_2 t] \\
&+ \mathcal{E}_2(t-t_3)\mathcal{E}_2(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_1^*(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_n\left(\frac{2\omega_L A_2}{c}\right) J_m\left(\frac{\omega_L A_1}{c}\right) \exp[-in2\pi f_2 t + im2\pi f_1 t] \quad (\text{A.28b})
\end{aligned}$$

となる。ロックインアンプで、 $f_1 + f_2$ を検出することを考慮すれば、 $n = 1, m = -1$ と $n = -1, m = 1$ の成分のみが測定される。測定される信号を書き下すと次のようになる。

$$\begin{aligned}
A &= \mathcal{E}_1(t-t_3)\mathcal{E}_2^*(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_1(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot \left\{ J_1\left(\frac{2\omega_L A_1}{c}\right) J_{-1}\left(\frac{\omega_L A_2}{c}\right) \exp[-i2\pi(f_1 + f_2)t] \right. \\
&\quad \quad \left. + J_{-1}\left(\frac{2\omega_L A_1}{c}\right) J_1\left(\frac{\omega_L A_2}{c}\right) \exp[i2\pi(f_1 + f_2)t] \right\} \\
&+ \mathcal{E}_2(t-t_3)\mathcal{E}_1^*(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_2(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot \left\{ J_1\left(\frac{2\omega_L A_2}{c}\right) J_{-1}\left(\frac{\omega_L A_1}{c}\right) \exp[-i2\pi(f_1 + f_2)t] \right. \\
&\quad \quad \left. + J_{-1}\left(\frac{2\omega_L A_2}{c}\right) J_1\left(\frac{\omega_L A_1}{c}\right) \exp[i2\pi(f_1 + f_2)t] \right\} \\
&= \mathcal{E}_1(t-t_3)\mathcal{E}_2^*(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_1(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot \underbrace{2 J_1\left(\frac{2\omega_L A_1}{c}\right) J_1\left(\frac{\omega_L A_2}{c}\right) \cos[2\pi(f_1 + f_2)t]}_i \\
&+ \mathcal{E}_2(t-t_3)\mathcal{E}_1^*(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_2(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot \underbrace{2 J_1\left(\frac{2\omega_L A_2}{c}\right) J_1\left(\frac{\omega_L A_1}{c}\right) \cos[2\pi(f_1 + f_2)t]}_{ii} \quad (\text{A.29a})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B &= \mathcal{E}_1(t-t_3)\mathcal{E}_1(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_2^*(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot \left\{ J_1\left(\frac{2\omega_L A_1}{c}\right) J_{-1}\left(\frac{\omega_L A_2}{c}\right) \exp[-i2\pi(f_1 + f_2)t] \right. \\
&\quad \quad \left. + J_{-1}\left(\frac{2\omega_L A_1}{c}\right) J_1\left(\frac{\omega_L A_2}{c}\right) \exp[i2\pi(f_1 + f_2)t] \right\} \\
&+ \mathcal{E}_2(t-t_3)\mathcal{E}_2(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_1^*(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot \left\{ J_1\left(\frac{2\omega_L A_2}{c}\right) J_{-1}\left(\frac{\omega_L A_1}{c}\right) \exp[-i2\pi(f_1 + f_2)t] \right. \\
&\quad \quad \left. + J_{-1}\left(\frac{2\omega_L A_2}{c}\right) J_1\left(\frac{\omega_L A_1}{c}\right) \exp[i2\pi(f_1 + f_2)t] \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \mathcal{E}_1(t-t_3)\mathcal{E}_1(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_2^*(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot \underbrace{2J_1\left(\frac{2\omega_L A_1}{c}\right)J_1\left(\frac{\omega_L A_2}{c}\right)}_{\text{iii}} \cos[2\pi(f_1+f_2)t] \\
&+ \mathcal{E}_2(t-t_3)\mathcal{E}_2(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_1^*(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot \underbrace{2J_1\left(\frac{2\omega_L A_2}{c}\right)J_1\left(\frac{\omega_L A_1}{c}\right)}_{\text{iv}} \cos[2\pi(f_1+f_2)t] \quad (\text{A.29b})
\end{aligned}$$

ここで、 $J_1(\omega_L A_1/c)$ を最大値になるように振幅 A_1 を調整すれば、図 A.1 より、 $J_1(2\omega_L A_1/c)$ は 0 に近くなる。このことを考慮すれば、i、iv の項からの寄与はなくなるとする。結局、測定される項は

$$\begin{aligned}
A &= \mathcal{E}_2(t-t_3)\mathcal{E}_1^*(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_2(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot 2J_1\left(\frac{2\omega_L A_2}{c}\right)J_1\left(\frac{\omega_L A_1}{c}\right) \cos[2\pi(f_1+f_2)t] \quad (\text{A.30a})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B &= \mathcal{E}_2(t-t_3)\mathcal{E}_2(t-t_3-t_2)\mathcal{E}_1^*(t-t_3-t_2-t_1) \\
&\quad \cdot 2J_1\left(\frac{2\omega_L A_2}{c}\right)J_1\left(\frac{\omega_L A_1}{c}\right) \cos[2\pi(f_1+f_2)t] \quad (\text{A.30b})
\end{aligned}$$

となる。これらの項が測定によって検出されるフォトンエコーの信号である。

また、線形の信号にも $f_1 + f_2$ の成分があるので、それがどのような信号であるかを計算する。2つの励起光パルス電場を $E_1(t)$ 、 $E_2(t)$ 、参照光パルス電場を $E_{\text{ref.}}(t)$ とすれば、検出器で検出される信号は

$$\begin{aligned}
I(t) &= |E_{\text{ref.}}(t) + E_1(t) + E_2(t)|^2 \\
&= \underbrace{|E_{\text{ref.}}(t)|^2 + |E_1(t)|^2 + |E_2(t)|^2}_A + \underbrace{E_{\text{ref.}}(t)E_1(t)}_{B_1} + \underbrace{E_{\text{ref.}}(t)E_2(t)}_{B_2} + \underbrace{E_1(t)E_2(t)}_C \quad (\text{A.31})
\end{aligned}$$

である。 $E_1(t)$ と $E_2(t)$ に変調がかけられることを考慮すると、A の成分は測定されない成分である。また、 B_1 の成分は f_1 成分、 B_2 の成分は f_2 成分を取り出したときに測定される。このことから、 f_1 成分をロックインアンプで検出すれば、第1パルスの波形が得られ、 f_2 成分を検出すれば、第2パルスの波形が測定されることがわかる。これらの成分は $f_1 + f_2$ 成分のみを検出したときには、測定されない成分である。C の成分は $f_1 + f_2$ の周波数を持っている。しかし、フォトンエコーの波形測定においては $E_{\text{ref.}}(t)$ の遅延時間を掃引し、その間、 $E_1(t)$ と $E_2(t)$ との時間間隔は固定されたままである。その場合、測定される信号は、 $E_{\text{ref.}}(t)$ の遅延時間を掃引しても変化しない、直流成分であることがわかる。よってこの信号は測定されるフォトンエコー波形に影響を及ぼすことはない。

以上の計算より、位相変調法によって $f_1 + f_2$ 成分を取り出すことによって、線形の信号を除去することができ、フォトンエコーの信号のみを測定できることがわかる。

参考文献

- [1] D. E. Spence, P. N. Kean and W. Sibbett: 60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser, *Opt. Lett.*, **16**, p. 42 (1991).
- [2] N. Sarukura, Y. Ishida and H. Nakano: Generation of 50-fsec pulses from a pulse-compressed, cw, passively mode-locked Ti:sapphire laser, *Opt. Lett.*, **16**, p. 153 (1991).
- [3] N. Sarukura and Y. Ishida: Pulse evolution dynamics of a femtosecond passively mode-locked Ti:sapphire laser, *Opt. Lett.*, **17**, p. 61 (1992).
- [4] J. D. Kafka, M. L. Watts and J. Pieterse: Picosecond and femtosecond pulse generation in a regeneratively mode-locked Ti:sapphire laser, *J. Quantum Electron.*, **28**, p. 2151 (1992).
- [5] W. S. Warren, H. Rabitz and M. Dahleh: Coherent control of quantum dynamics: The dream is alive, *Science*, **259**, p. 1581 (1993).
- [6] A. P. Heberle and J. J. Baumberg: Ultrafast coherent control and destruction of excitons in quantum wells, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, p. 2598 (1995).
- [7] B. Kohler, V. V. Yakovlev, J. Che, J. L. Krause, M. Messina and K. R. Wilson: Quantum control of wave packet evolution with tailored femtosecond pulses, *Phy. Rev. Lett.*, **74**, p. 3360 (1995).
- [8] M. S. Pshenichnikov, W. P. de Boeij and D. A. Wiersma: Coherent control over Liouville-space pathways interference in transient four-wave mixing spectroscopy, *Phy. Rev. Lett.*, **76**, p. 4701 (1996).
- [9] A. Haché, Y. Kostoulas, R. Atanasov, J. L. P. Hughes, J. E. Sipe and H. M. van Driel: Observation of coherently controlled photocurrent in unbiased, buld GaAs, *Phy. Rev. Lett.*, **78**, p. 306 (1997).
- [10] S. Ogawa, H. Nagano and H. Petek: Optical dephasing in Cu(111) measured by interferometric two-photon time-resolved photoemission, *Phy. Rev. Lett.*, **78**, p. 1339 (1997).

- [11] V. Blanchet, C. Nicole, M.-A. Bouchene and B. Girard: Temporal coherent control in two-photon transitions: From optical interferences to quantum interferences, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, p. 2716 (1997).
- [12] L. Zhu, K. Suto, J. A. Fiss, R. Wada, T. Seideman and R. J. Gordon: Effect of Resonances on the coherent control of the photoionization and photodissociation of HI and DI, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, p. 4108 (1997).
- [13] M. U. Wehner, M. H. Ulm, D. S. Chemla and M. Wegener: Coherent control of electron-LO-phonon scattering in bulk GaAs, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, p. 1992 (1998).
- [14] K. Leo, M. Wegener, J. Shah, D. S. Chemla, E. O. Göbel and T. C. Damen: Effects of coherent polarization interactions on time-resolved degenerate four-wave mixing, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, p. 1340 (1990).
- [15] S. Weiss, S. S.-R. M.-A. Mycek, J.-Y. Bigot and D. S. Chemla: Collective effects in excitonic free induction decay: Do Semiconductors and atoms emit coherent light in different ways?, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, p. 2685 (1992).
- [16] D.-S. Kim, J. Shah and T. C. Damen: Unusually slow temporal evolution of femtosecond four-wave-mixing signals in intrinsic GaAs quantum wells: Direct evidence for the dominance of interaction effects, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, p. 2725 (1992).
- [17] M. S. Pshenichnikov, K. Duppen and D. A. Wiersma: Time-resolved femtosecond photon echo probes bimodal solvent dynamics, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, p. 674 (1995).
- [18] F. Reynaud, F. Salin and A. Barthelmy: Measurement of phase shifts introduced by non-linear optical phenomena on subpicosecond pulses, *Opt. Lett.*, **14**, p. 275 (1989).
- [19] E. Tokunaga, A. Terasaki and T. Kobayashi: Femtosecond phase spectroscopy by use of frequency-domain interference, *J. Opt. Soc. Am. B*, **12**, p. 753 (1995).
- [20] L. Lepetit, G. Chériaux and M. Joffre: Linear techniques of phase measurement by femtosecond spectral interferometry for applications in spectroscopy, *J. Opt. Soc. Am. B*, **12**, p. 2467 (1995).
- [21] J.-P. Likforman, M. Joffre and V. Thierry-Mieg: Measurement of photon echoes by use of femtosecond Fourier-transform spectral interferometry, *Opt. Lett.*, **22**, p. 1104 (1997).
- [22] M. F. Emde, W. P. de Boeij, M. S. Pshenichnikov and D. A. Wiersma: Spectral interferometry as an alternative to time domain heterodyning, *Opt. Lett.*, **22**, p. 1338 (1997).
- [23] X. Chen, W. J. Walecki, O. B. D. N. Fittinghoff and A. L. Smirl: Temporally and spectrally resolved amplitude and phase of coherent four-wave-mixing emission from GaAs quantum wells, *Phys. Rev. B*, **56**, p. 9738 (1997).
- [24] D. J. Kane and R. Trebino: Single-shot measurement of the intensity and phase of an arbitrary ultrashort pulse by using frequency-resolved optical gating, *Opt. Lett.*, **18**, p. 823 (1993).

- [25] D. J. Kane and R. Trebino: Characterization of arbitrary femtosecond pulses using frequency-resolved optical gating, *IEEE J. Quantum Electron.*, **29**, p. 571 (1993).
- [26] K. W. DeLong, R. Trebino, J. Hunter and W. E. White: Frequency-resolved optical gating with the use of second-harmonic generation, *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**, p. 2206 (1994).
- [27] R. Trebino and D. J. Kane: Using phase retrieval to measure the intensity and phase of ultrashort pulses: frequency-resolved optical gating, *J. Opt. Soc. Am. A*, **10**, p. 1101 (1993).
- [28] J. Paye: How to measure the amplitude and phase of an ultrashort light pulse with an autocorrelator and a spectrometer, *IEEE J. Quantum Electron.*, **30**, p. 2693 (1994).
- [29] K. W. DeLong, D. N. Fittinghoff and R. Trebino: Practical issues in ultrashort-laser-pulse measurement using frequency-resolved optical gating, *IEEE J. Quantum Electron.*, **32**, p. 1253 (1996).
- [30] S. M. Gallagher, A. W. Albrecht, J. D. Hybl, B. L. Landin and B. Rajaram: Heterodyne detection of the complete electric field of femtosecond four-wave mixing signals, *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, p. 2338 (1998).
- [31] R. J. Bell: *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*, Academic Press (1972).
- [32] J. W. Goodman: *Statistical Optics*, John Wiley & Sons (1985).
- [33] S. Asaka, H. Nakatsuka, M. Fujiwara and M. Matsuoka: Accumulated photon echoes with incoherent light in Nd³⁺-doped silicate glass, *Phys. Rev. A*, **29**, p. 2286 (1984).
- [34] H. Nakatsuka, M. Tomita, M. Fujiwara and S. Asaka: Subpicosecond photon echoes by using nonosecond laser pulses, *Opt. Comm.*, **52**, p. 150 (1984).
- [35] H. Nakatsuka, Y. Matsumoto, K. Inouye and R. Yano: Subpicosecond accumulated photon echoes using a continuous-wave multimode diode laser, *Opt. Lett.*, **14**, p. 150 (1989).
- [36] R. Yano, S. Uemura, H. Nakatsuka and M. Okada: Superluminescent diode excitation of femtosecond accumulated photon echoes, *J. Opt. Soc. Am. B*, **8**, p. 1893 (1991).
- [37] H. Nakatsuka, A. Wakamiya, K. M. Abedin and T. Hattori: Accumulated photon echoes by using a nonlaser light source, *Opt. Lett.*, **18**, p. 832 (1993).
- [38] H. Itoh, S. Nakanishi, M. Kawase, H. Fukuda, H. Nakatsuka and M. Kamada: Accumulated photon echoes generated by synchrotron radiation, *Phys. Rev. A*, **50**, p. 3312 (1994).
- [39] S. Nakanishi, H. Itoh, T. Fuji, T. Kashiwagi, N. Tsurumachi, M. Furuichi, H. Nakatsuka and M. Kamada: Application of synchrotron radiation to ultrafast spectroscopy, *J. Synchrotron Rad.*, **5**, p. 1072 (1998).
- [40] T. Fuji, H. Fukuda, T. Hattori and H. Nakatsuka: Femtosecond accumulated photon echoes excited by an incandescent lamp, *Opt. Commu.*, **130**, p. 104 (1996).

- [41] K. Naganuma, K. Mogi and H. Yamada: Group-delay measurement using the Fourier transform of an interferometric cross correlation generated by white light, *Opt. Lett.*, **15**, p. 393 (1990).
- [42] K. Naganuma and Y. Sakai: Interferometric measurement of wavelength dispersion on femtosecond laser cavities, *Opt. Lett.*, **19**, p. 487 (1994).
- [43] K. Naganuma: Semiconductor laser cavity dispersion measurement based on interferometric crosscorrelation of amplified spontaneous emission, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, p. 261 (1994).
- [44] M. Nisoli, S. D. Silvestri, O. Svelto, R. Szipöcs, K. Ferencz, C. Spielmann, S. Sartania and F. Krausz: Compression of high-energy laser pulses below 5 fs, *Opt. Lett.*, **22**, p. 522 (1997).
- [45] R. G. Brewer and R. L. Shoemaker: Optical free induction decay, *Phys. Rev. A*, **6**, p. 2001 (1972).
- [46] A. Yariv: *Introduction to Optical Electronics*, Holt, Rinehart and Winston, Inc, third edition (1985).
- [47] A. Yariv: *Quantum electronics*, John Wiley & Sons, third edition (1989).
- [48] C. G. B. Garret and D. E. McCumber: Propagation of a Gaussian light pulse through an anomalous dispersion medium, *Phys. Rev. A*, **1**, p. 305 (1970).
- [49] M. D. Crisp: Concept of group velocity in resonant pulse propagation, *Phys. Rev. A*, **4**, (1971).
- [50] F. R. Faxvog, C. N. Y. Chow, T. Bieber and J. A. Carruthers: Measured pulse velocity greater than c in a neon absorption cell, *Appl. Phys. Lett.*, **17**, p. 192 (1970).
- [51] S. Chu and S. Wong: Linear pulse propagation in an absorbing medium, *Phys. Rev. Lett.*, **48**, p. 738 (1982).
- [52] L. Brillouin: *Wave Propagation and Group Velocity*, Academic Press (1960).
- [53] M. Tanaka, M. Fujiwara and H. Ikegami: Propagation of a Gaussian wave packet in an absorbing medium, *Phys. Rev. A*, **34**, p. 4851 (1986).
- [54] Y. Amagishi and M. Tanaka: Ion-Neutral collision effect on an Alfvén wave, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, p. 360 (1993).
- [55] Y. Amagishi, H. Nakagawa and M. Tanaka: Propagation velocity of Alfvén wave packets in a dissipative plasma, *Phys. Rev. E*, **50**, p. 2217 (1994).
- [56] W. H. Knox, N. M. Pearson, K. D. Li and C. A. Hirlimann: Interferometric measurements of femtosecond group delay in optical components, *Opt. Lett.*, **13**, p. 573 (1988).
- [57] C. Sáinz, P. Jourdain, R. Escalona and J. Calatroni: Real time interferometric measurements of dispersion curve, *Opt. Commu.*, **111**, p. 632 (1994).
- [58] S. Diddams and J.-C. Diels: Dispersion measurements with white-light interferometry, *J. Opt. Soc. Am. B*, **13**, p. 1120 (1996).

- [59] T. Hattori, N. Tsurumachi and H. Nakatsuka: Analysis of optical nonlinearity by detect states in one-dimensional photonic crystals, *J. Opt. Soc. Am. B*, **14**, p. 348 (1997).
- [60] 鶴町: 1次元フォトニッククリスタル構造における非線形光学効果, PhD thesis, 筑波大学 (1998).
- [61] N. A. Kurnit, I. D. Abella and S. R. Hartmann: Observation of a photon echo, *Phys. Rev. Lett.*, **13**, p. 567 (1964).
- [62] S. Mukamel: *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford U. Press (1995).
- [63] M. T. Asaki, C.-P. Huang, D. Garvey, J. Zhou, H. C. Kapteyn and M. M. Murnane: Generation of 11-fs pulses from a self-mode-locked Ti:sapphire laser, *Opt. Lett.*, **18**, p. 977 (1993).
- [64] Y. R. Shen: *The principles of nonlinear optics*, John Willey & Sons (1984).
- [65] W. H. Hesselink and D. A. Wiersma: Picosecond photon echoes stimulated from an accumulated grating, *Phy. Rev. Lett.*, **43**, p. 1991 (1979).
- [66] A. A. Gorokhovskii, R. K. Kaarli and L. A. Rebane: Hole burning in the contour of a pure electric line in a Shpol'ski system, *JETP Lett.*, **20**, p. 216 (1974).
- [67] B. M. Kharlamov, R. I. Personov and L. A. Bykovskaya: Stable 'gap' in absorption spectra of solid solutions of organic molecules by laser irradiation, *Opt. Commun.*, **12**, p. 191 (1974).
- [68] J. M. Hayes, R. Jankowiak and G. J. Small: *Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications*, chapter 5, p. 153, Springer-Verlag (1988).
- [69] T. W. Mossberg: Time-domain frequency selective optical data storage, *Opt. Lett.*, **7**, p. 77 (1982).

謝辞

まずは本研究を進めるにあたって、熱心なご指導をいただいた中塚宏樹先生に厚くお礼を申し上げます。また、本研究の内容に関する的確な助言をいただいた服部利明先生に深く感謝いたします。

お忙しい中、本論文についていろいろな検討をしてくださった舛本泰章先生、谷田貝豊彦先生、竹森直先生に深く感謝致します。

分子科学研究所における実験では、UV-SORの鎌田雅夫先生、香川大学の伊藤寛先生、中西俊介先生にお世話になりました。フォトンエコーの波形測定の実験においては筑波大学 TARA センターの近藤公伯先生、Carsten Jordan 氏と共同で実験を行い、そのときに研究について多くのことを学ぶことができ、ここで感謝の意を表したいと思います。2つの超短光パルス伝搬の実験において、ともに実験を行った、Sher Alam 氏に感謝いたします。

モノサイクルパルスの実験において、スペクトル測定を手伝っていただき、また研究について様々なこと教えていただいた、Jing Yong Ye 氏に感謝致します。川戸栄氏には、白色光干渉計の実験や、フォトンエコー波形測定の実験において、エレクトロニクス関係の細かいアドバイスをしていただきありがとうございました。レーザーの扱いなどについて、様々なことを教えて頂いた井上英幸氏に感謝します。また、白色光マイケルソン干渉計の実験を最初に教えて頂き、この研究室に入ってからいままでも6年間の間、先輩として様々な助言をしていただいた鶴町徳昭氏には感謝の言葉もありません。白色光フォトンエコーの実験を手伝っていただいた福田仁氏、高橋直樹氏に感謝します。ニグロシンの試料について教えていただいた斎藤賢一氏に感謝致します。白色光を光源としたマイケルソン干渉計による実験において、よき共同研究者であった宮田元寿君に感謝します。TARA センターでの実験において、よく手伝ってくれた鈴木肇君に感謝します。蓄積フォトンエコーの波形測定の実験においてクライオスタットの扱い方を教えてくれた柏木剛君に感謝します。フォトンエコーの波形測定、ポンプ・プローブの実験において苦勞をともにした依田琢也君に感謝致します。蓄積フォトンエコーの波形測定の実験においてレーザーの作成を熱心に行ってくれた株木耕平君と川島由嗣君に感謝致します。モノサイクルパルスの波形測定において一緒にがんばってくれた荒川真理子嬢に感謝致します。その他ここに書き切れなかった中塚研究室でともに研究生活を行った方々に感謝の意を表します。

筑波大学に入学して以来の友達としてお互いの研究や将来についてよく話し合った谷田貝研究室の原田建治氏に感謝致します。

最後に筑波における研究生活に集中できるように、様々な援助をしていただいた父をはじめとする家族や親戚の方々に感謝致します。

これらの人々の協力なくしてはこの論文は存在しえません。ありがとうございました。

筑波大学附属図書館



1 00990 12340 3

本学関係