

超広帯域コヒーレント過渡現象の計測

電子物性工学専攻 植田研究室 日下部和人

はじめに

超短パルスの発振技術は、1960年頃から30年間の間に急速に進歩し、 10^{-9} [s]から 10^{-15} [s]へ約6桁という驚くべき進歩をとげた。Qスイッチ法、モード同期法、パルス圧縮法^{[2],[3]}などが開発され、安定的で規則的なパルスも発生できるようになっている。特に、光カー効果によってきわめて安定に自己モード同期発振するチタンサファイアレーザーの発明以降は、通常の実験環境で数十フェムト秒のレーザーパルスが得られるようになり、以前は限られた研究者にのみ可能であった超高速非線形分光の研究が、現在盛んに行われるようになった。パルスの幅が小さくなることは、これを光源として観測する超高速現象の時間分解能がパルス幅と同程度に短くなることである。現在、最短の超短パルス光のパルス幅は4.5[fs]^[4]であるので、フェムト秒オーダーの時間分解能で超高速現象の観測や制御が可能になっているのである。

もし、超広帯域な光源(紫外から赤外域)を用いて光位相計測を行った場合、物質のほぼ全てのエネルギー準位を同時に励起でき、その間の位相を直接測定することができる。また光励起により物質中に生じていく動的過程を観測するならば、ポンプ・プローブ法による計測方法を行えば良い。ポンプにより生じた非平衡状態が平衡状態に緩和していく過程を、プローブ光の吸収計数や屈折率の変化によって調べることができるからである^[1]。現在、もっとも短い超短パルス光のパルス幅は4.5[fs]^[4]であり、ほとんどの物質において位相緩和時間以下の時間分解能で計測することが可能である。しかし、物質の持つ帯域は赤外から紫外域までにおよび、4.5[fs]のパルスではまだ全てのエネルギー準位をカバーしきれていない欠点がある。だがここで、短いパルス時間幅(位相緩和時間程度)と超広帯域な周波数帯域(紫外から赤外域)を同時に併せ持つ光を使用すれば、物質全てのエネルギー準位の過渡位相シフトを直接測定することができるはずである。

そこで本研究では、希ガス中の自己位相変調を用いて発生させた波長帯域幅(150nm~赤外)、パルス幅(150fs/nm)の光^[5]を用いて、ポンプ・プローブ過渡位相シフト計測を行うことを目的とした。この光源はチャープ光であるが、帯域幅1[nm]に分割すれば、それぞれはパルス幅約150[fs]の、ほぼフーリエ限界のパルス(FTLパルス)になる。よって、ポリクロメーターで帯域分割をして相関計測をすることにより、各チャンネルではコヒーレントに高フリンジ分解能で位相計測を行うことができる。この実験系から得られるフリンジ分解能は、周波数分解能とフリンジ数の積で与えられるため 10^6 に達し、時間分解能は測定帯域(625THz)のFTLである1.4[fs]の時間分解能を得ることができる。さらに、この帯域分割位相計測方法では、位相情報を周波数領域(ポリクロメーターによる分解)と時間領域(時間掃引による分解)の両方のデータから、周波数・掃引時間・干渉強度の位相マップを作ることができる。この位相マップからは、位相速度・群速度の直読が可能で、さらに回帰をかけることでSNの良い過渡位相シフトを得られるはずである。

コヒーレント過渡現象とは

物質にパルス光が照射するとき、入射パルス光の光電場の振幅の時間変化 $E_0(t)$ が速くなると、これによって誘起される電気分極の振幅の時間変化 $P_0(t)$ が $E_0(t)$ に追従せず、これとは異なった変化を示すようになる^[6]。こうした状況は、光と物質の共鳴的な相互作用で現れ、パルスの持続時間が物質の位相緩和時間より短い、あるいはパルスのもつスペクトル幅が、物質の吸収スペクトル幅よりもはるかに広い場合に現れる。この場合の非線形現象は、非線形感受率のような定数で記述することは困難である。この現象は、光によって誘起された物質のコヒーレンスが現象の起こり方に重要な役割を果たすため、このような現象をコヒーレント過渡現象(coherent transient phenomena)という。コヒーレント過渡現象が起こる時間は、位相緩和時間と同程度以下のため、観測するためには超高速な時間分解能が必要とされる。基本的なコヒーレント過渡現象の例として、自由誘導緩和(free induction decay)、フォトンエコー(photon echo)

自己誘導透過 (self-induced transparency) 3 パルス光子エコーメモリー (photon echo memory) がある。

周波数分解相関計測

周波数領域と時間領域の両方を用いて計測を行ったのが周波数分解相関計測である。特徴としては、1[fs]領域ではモノサイクルの応答なので、時間掃引しても分解能は1でありそのままでは測定の意味をなさない。そこで、ポリクロメーターなどで周波数領域を帯域分割することによって周波数分解能を上げ、同時に帯域分割された帯域は狭くなるためコヒーレント長が伸び、フレンジ数が増える。こうして、帯域別に相関計測することによってモノサイクルの

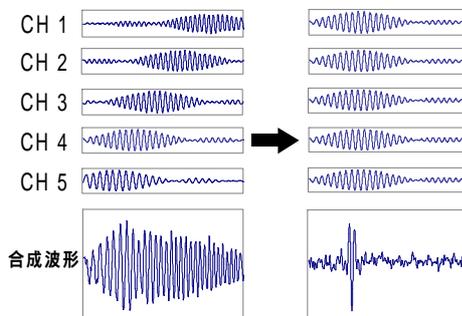


図1 フーリエ変換リミットパルス近似による超高速位相情報の読み出し

過渡応答でも周波数分解能 $\times 2$ 乗の分解能が得られる。例えば、ポリクロメーターによって 1000 個に帯域分割された場合、分割された帯域では 1000 個のフレンジができるため

$1000 \times 1000 = 10^6$ の分解能が得られることになる。さらに、周波数領域と時間領域の 2 つの情報は、同じ情報を持っているためお互いに回帰をかけることができ、SN の良い位相情報を得ることができる。具体的な方法は次節で説明するが、この方法にはもう一つ重要なことがある。それは、希ガス中の自己位相変調を利用した、コヒーレント白色光を光源にすることによって、ポリクロメーターによって各帯域に分割された各光は、それぞれフーリエ変換リミットパルス (FLT パルス) であることである。つまり、各チャンネルでは、まさにインパルス応答の観測を行っているのである。そして、すべての帯域を合成することにより、超広帯域なインパルス応答の観測をすることが出来る。図1のように合成波形が FLT パルスでなくても、分割した帯域がほぼ FLT パルスであれば、FLT パルスに近似することができる。

相関計測のための白色光源

私どもの目標である 1[fs]の時間分解能をめざすためには、光源に必要な帯域はどのくらいであるかを考える。光源のスペクトルを sech 型と仮定した場合、フーリエ変換の原理から $\Delta\nu \cdot \Delta t = 0.32$ のような関係になる。この関係式から 1[fs]の時間分解能を得るためには、少なくとも 0.32[PHz]の帯域幅(FWHM)が必要であることがわかる。もし可視域で実現するならば、半値全幅(FWHM)で波長 400nm ~ 700nm が必要であり、実際の光源としては真空紫外から近赤外までのスペクトルが必要になってくる。

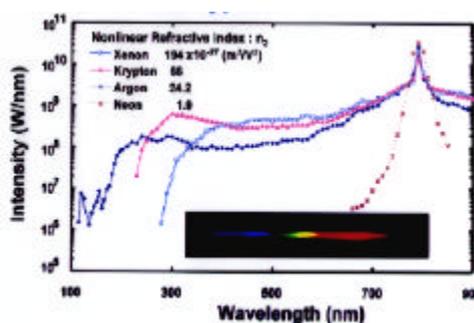


図2 コヒーレント白色光のスペクトル

まず使用する光源としてはハロゲンランプがある。ハロゲンランプのスペクトルは波長 450nm ~ であり、完全な 1[fs]の時間分解能は得られないが、手軽にそこそこの高時間分解能を得ることができる。ただし、ハロゲンランプはインコヒーレントな光源であり、光強度が弱いので、コヒーレントな過渡現象および非平衡状態の物質は測定することができない。そこで最終的には、私どもの研究室で開発したコヒーレント白色光を使用した。この光源は、2[TW]のチタンサファイヤレーザーを希ガス中の自己トラップを用い、自己位相変調を起こさせることにより発生させている。コヒーレント白色光のスペクトルを図2に示す。この光源のスペクトルは真空紫外から近赤外まで広がっていて、1[nm]あたりのパワーは 1[GW]もあり物質を飽和することもできる。さらに、チタンサファイヤレーザーの自己位相変調を用いているため、周波数コヒーレンスもある。よって、この光源を使用することにより、1[fs]の時間分解能とコヒーレント過渡現象の観測が可能になった。

インパルス応答の観測実験方法

インパルス応答を観測するためには、時間領域または周波数領域の両方で観測することができる。理想的には、デルタ関数のパルスを試料に入射し、透過した時間波形を観測すべきである。しかし、我々の目指すところの時間分解能は1[fs]であり、モノサイクルの応答なので現在そのようなことは不可能である。そこで、周波数分解相関計測によってインパルス応答を観測することにした。図3がインパルス応答の観測実験セットアップ

図である。光源にはコヒーレント白色光またはマルチモードファイバーにカップルされたハロゲンランプを用いた。ビームスプリッター及びコンペンゼーターは波長300[nm]~700[nm]までフラットな反射・透過特性を得るため、精密研磨した石英ガラス板(d=5[mm])をコーティングなしで用いた。試料はフローセル又はフォトマスク基盤に挟んで使用した。ミラーは、フラットな反射特性を得るため、すべてアルミコートされたミラーを用いた。ステッピングモーターはNew Focus製のピコモーター(1step=12[nm],dynamic length=10[mm])を用い、精密時間掃引を行う。ディテクターは浜松ホトニクス製のポリクロメーターPMA-11(検出波長帯域300[nm]~800[nm],1024ch, Δλ=2[nm])を用い1024chに帯域分割している。最終的に測定データはコンピューターに取り込まれ、各帯域で規格化され、波長・掃引時間・光強度の3Dデータとなる。この実験系ではポリクロメーターにより帯域を1024chに分割しているため、分割された各帯域では約1000個のフリンジが現れる。であるから、測定系全体の分解能としては周波数分解が約1000、フリンジ数が約1000なので、 $1000 \times 1000 = 10^6$ のフリンジ分解能が得られる。

図4が先に示した実験系(周波数分解相関計測)で試料がないときハロゲンランプの自己相関波形を測定したデータの一部である。ポリクロメーターで1024chに帯域分割してあるうちの、波長(500,550,600,650,700,750,800[nm])部分だけを抜き出し、上から順番に並べてある。縦軸は干渉光強度で横軸はステッピングモーターのステップ数となっている。図4の上のグラフから、すべての帯域できれいなsinカーブを描いているのが分かり、ステップ毎の強度ばらつきがないことがわかった。さらに、図4の下のグラフは抜き出した帯域の波形をすべて重ね合わせたグラフであるが、ちょうど105[step]あたりで位相が揃っているのが分かる。これから、分散補償が正確に行われているのが分かった。

しかし、このような示し方では、すべてのチャンネルの相関波形を示せないで次のように示すことにした。図5がコヒーレント白色光の周波数分解自己相関波形を波長・掃引時間・干渉光強度の3D位相マップにしたものである。図5の上の位相マップは、縦軸が波長、横軸が掃引時間、色が干渉光強度を示しており、赤い部分が強め合って干渉している部分(干渉縞の明)、青い部分が弱め合って干渉している部分(干渉縞の暗)である。図5の下のマップは縦軸を周波数に変換し、周波数・掃引時間・干渉光強度の3D位相マップにしたものである。このよう

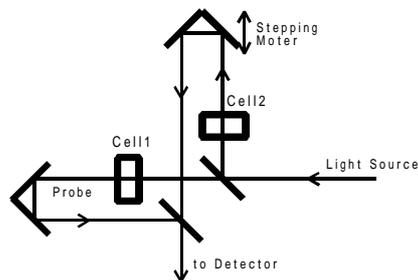


図3 インパルス応答の観測実験セットアップ

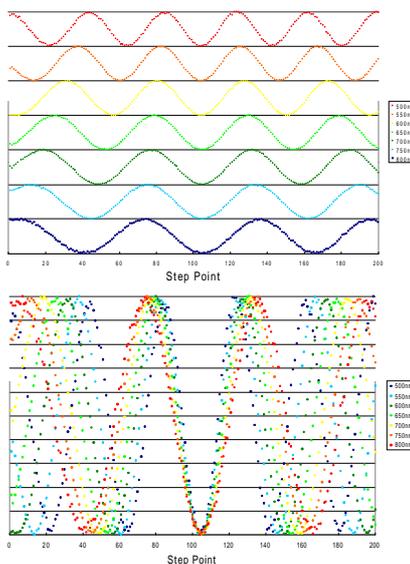


図4 各チャンネルの時間掃引波形

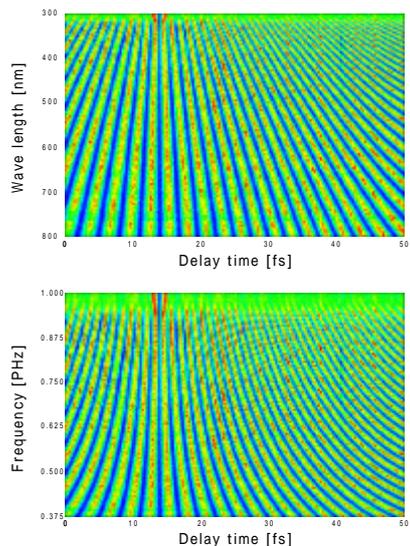


図5 コヒーレント白色光の自己相関位相マップ

に 3D 位相マップにすることにより、すべての帯域において位相情報を視覚的に見ることができる。

さらに、この実験系の時間分解能を測るために、**図 5** の下の位相マップを周波数方向に積分したのが**図 6** である。フーリエ変換の原理から、この積分波形がこの実験系の時間分解能であり、半値全幅から **1.4[fs]** の時間分解能があることが分かった。

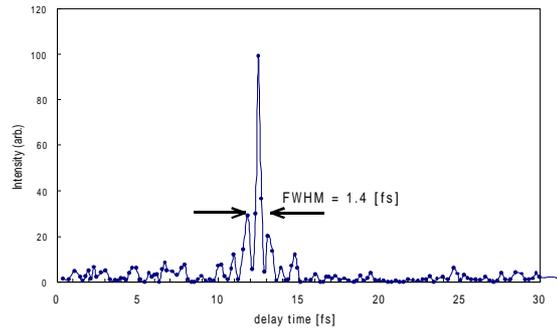


図 6 周波数分解相関計測実験系の時間分解能

定常光によるインパルス応答の観測実験

図 3 の実験系の片腕に厚さ **150[μm]** のカバーガラスを入れ、カバーガラスのインパルス応答を観測した。**図 7** が実際に観測したカバーガラスによる位相シフトである。**図 7** の上の位相マップは生データで縦軸が波長であり、下の位相マップは縦軸が周波数に変換してある。ところで、群速度はエネルギーの進む速さで、ウェーブパケットの進む速さであるが、**図 7** の下の位相マップでウェーブパケットの位置を考えると、ウェーブパケットは周波数空間で位相が揃っているところにあるわけであるから、位相マップ上の位相縞が周波数軸に平行な部分にあることになる。そのウェーブパケットの位置を、すべての帯域でたどっていくと、**図 7** の位相マップ上で線でなぞってある部分のようになる。この線の部分は $dk/d = \text{const}$ であり、カバーガラスの群速度分散を示している。このように、この位相マップからは位相分散だけでなく群速度分散も視覚的に見ることができる。さらに、**図 8** が周波数方向に積分してインパルス応答時間波形を求めたものである。先ほど指摘した群速度分散により、パルス波形が **50[fs]** に広がってしまっているのが分かる。そして、積分範囲を **50[THz]** ごとに分けて行えば、**50[THz]** ごとのパルス(ウェーブパケット)の位置がわかる(**図 8** 下)。これより、**図 7** の位相マップ上で線でなぞってある部分と同じようにウェーブパケットが分散しているのが、時間波形からも読みとれる。

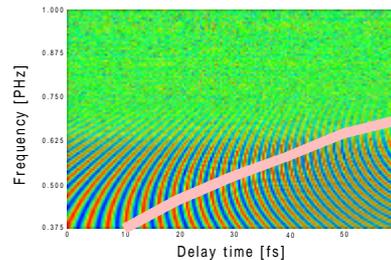
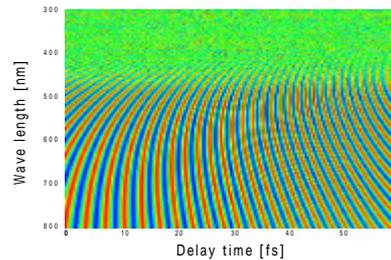


図 7 カバーガラスによる位相シフト

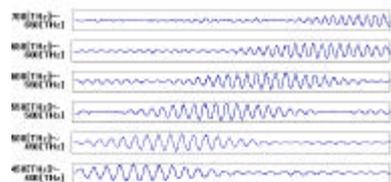
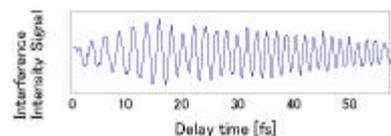


図 8 カバーガラスのインパルス応答波形

コヒーレント白色光によるインパルス応答の観測実験

励起状態(非平衡状態)の物質のインパルス応答を観測するため、ポンプ・プローブ計測により実験を行う。具体的には、**図 3** の実験セットアップにポンプ光を加えなければならない。そこで、新たに作ったのが、**図 9** の実験セットアップである。光源にはコヒーレント白色光(**図 2**)を用いた。すべてのビームスプリッターは波長 **300[nm] ~ 700[nm]** までフラットな反射・透過特性を得るため、精密研磨した石英ガラス板 ($d=5[\text{mm}]$) をコーティングなしで用いた。試料はローダミン 6G **0.1[g]** をメタノール **500[ml]** 中に溶かし、フローセル(cell 1 : ヘルマー製 石英 $d=1[\text{mm}]$) で循環した。片側のフローセル(cell 2 : ヘルマー製 石英 $d=1[\text{mm}]$) は、分散補償ようで、メタノールのみが入れられている。ミラーは、可視域全域でフラットな反射特

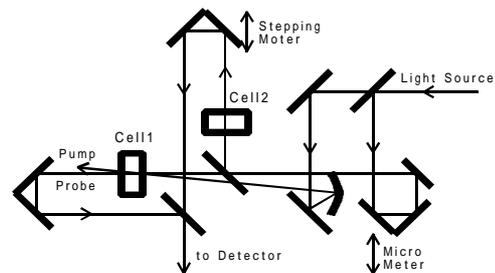


図 9 コヒーレント白色光によるインパルス応答の観測実験セットアップ

性を得るため、すべてアルミコートされたミラーを用いた。ポンプ光を集光する凹面鏡は、アルミコートされた $R=1000[\text{mm}]$ のものを使用した。ステップモーターは New Focus 製のピコモーター (1step = $12[\text{nm}]$, dynamic length = $10[\text{mm}]$) を使い、精密時間掃引を行う。ディテクターは浜松ホトニクス製のポリクロメーター PMA-11 (検出波長帯域 $300[\text{nm}] \sim 800[\text{nm}]$, 1024ch, $\Delta\lambda = 2[\text{nm}]$) を使い 1024ch に帯域分割している。最終的に測定データはコンピューターに取り込まれ、各帯域で規格化され、波長・掃引時間・光強度の 3D データとなる。

この実験系ではポリクロメーターにより帯域を 1024ch に分割しているため、分割された各帯域では約 1000 個のフレンジが現れる。であるから、測定系全体の分解能としては周波数分解が約 1000、フレンジ数が約 1000 なので、 $1000 \times 1000 = 10^6$ の分解能が得られる。さらに、**図 10** にローダミン 6G のバンド構造を示す。ローダミン 6G は大きく分けて 3 準位のバンド構造をしており、非励起状態では、 S_0 から S_1 に対する吸収が現れる。これが励起され S_1 の分布が増加し飽和したならば、 S_1 から S_2 に対する吸収と、 S_1 から S_0 に対する誘導放出 (gain) が現れるはずである

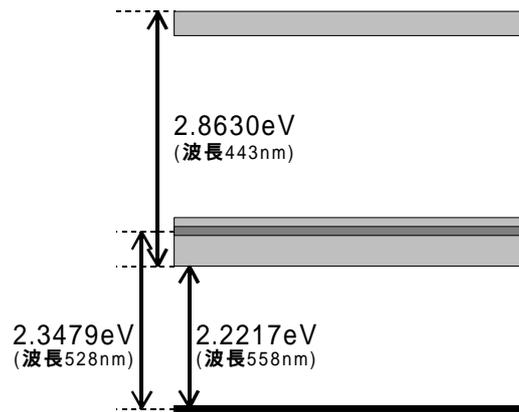


図 10 ローダミン 6G のバンド構造

非励起状態・励起状態ローダミン 6G のインパルス応答の観測結果

図 9 のセットアップで非励起状態・励起状態のローダミン 6G のインパルス応答を観測した。**図 11** の上の図が実際に観測した非励起状態のローダミン 6G による位相シフトマップである。この位相マップから、波長 $528[\text{nm}]$ で異常分散が現れているのがわかる。ウェーブパケットの位置を見ると、吸収のある帯域ではウェーブパケットが進み、その両側ではウェーブパケットが遅れているのがわかる。**図 11** の下の図が実際に観測した励起状態のローダミン 6G による位相シフトマップである。波長 $433[\text{nm}]$ で S_1 から S_2 に対する上準位の吸収による異常分散が現れている。さらに、波長 $558[\text{nm}]$ より長波長側で S_1 から S_0 に対する誘導放出 (gain) による位相の進みが現れている。

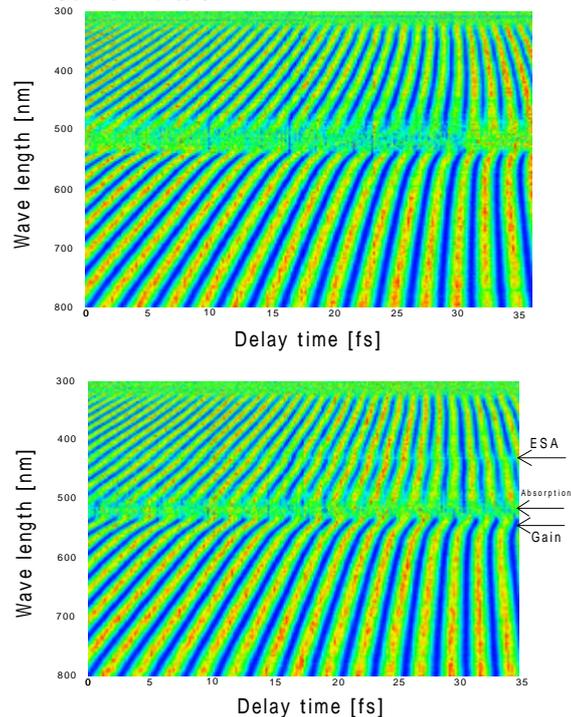


図 11 非励起状態・励起状態のローダミン 6G の位相シフトマップ

励起前・励起後の位相シフト変化の検出

観測した位相マップ **図 11** を解析することにより、ローダミン 6G の励起前・励起後の位相シフト量を SN 良く求めることができる。すべての帯域で最小二乗フィッティングをかけて位相シフトマップをフィッティングした。**図 12** が励起前、

図 13 が励起後のフィッティングをかけた位相シフトマップである。**図 12** では波長 $528[\text{nm}]$ での吸収が強いので、上手くフィッティングがかけられなかった。しかし、全体としてはフィッティング前に比べ SN のよい位相マップにすることができた。さらに、位相シフトを求めたのが **図 14** である。短波長側で位相が遅れてしまっているのは、ハロゲンランプで行ったときと同様に、実験系の分散 (石英の正の分散) がのってしまっただけである。励起前では、波長 $528[\text{nm}]$ で S_0 から S_1 に対する吸収による異常分散が、励

起後では波長 **433[nm]** で S_1 から S_2 に対する上準位の吸収による異常分散、波長 **558[nm]** より長波長側で S_1 から S_0 に対する誘導放出(gain)による位相の遅れが現れている。そして、励起前と励起後の位相シフトの差を調べると、長波長側から見て行った場合、波長約**530[nm]**までは位相が進んでいるのがわかる。これは、波長 **528[nm]** で S_0 から S_1 に対する吸収が飽和して吸収が減り、波長 **528[nm]** より長波長側で位相が進んだこと、波長 **558[nm]** で S_1 から S_0 に対する誘導放出(gain)がおこり、波長 **558[nm]** より長波長側で位相が進んでいると考えられる。さらに、波長約 **530[nm]** から波長約 **420[nm]** まで位相が遅れているのがわかる。これは、波長 **528[nm]** で S_0 から S_1 に対する吸収が飽和して吸収が減り、波長 **528[nm]** より短波長側で位相が遅れたこと、波長 **433[nm]** で S_1 から S_2 に対する上準位の吸収が現れ、波長 **433[nm]** より長波長側で位相が遅れたことが考えられる。そして、波長約 **420[nm]** より短波長側で位相が進んでいるのは、波長 **433[nm]** で S_1 から S_2 に対する上準位の吸収が現れ、波長 **433[nm]** より短波長側で位相が進んだことが考えられる。

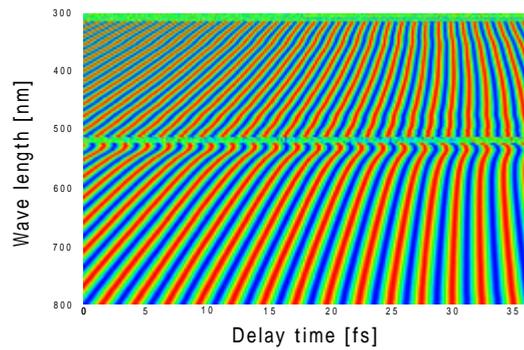


図12 フィッティング後の非励起状態位相シフトマップ

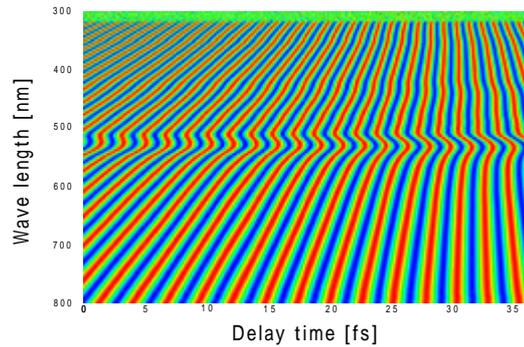


図13 フィッティング後の励起状態位相シフトマップ

まとめ

超広帯域(紫外から赤外)で光位相計測を行うため、実験系の準備を行った。これだけの超広帯域では、**1[fs]**の領域の応答であるため、フリッジ分解能を上げる必要がある。そのため周波数分解相関計測を行い、波長帯域 **300[nm]** から **800[nm]** を **1024ch** に帯域分割してフリッジ分解能を 1 から 10^6 まで上げた。さらに、実験系の時間分解能を測定したところ、フーリエトランスフォームリミットである **1.4[fs]** であることが分かった。実験方法を確立するため、ハロゲンランプを光源にカバーガラスを試料として位相計測した。結果、得られる波長・時間掃引・干渉強度の 3D 位相マップは、SN も良く位相速度・群速度を視覚的に表しており、実験系にエラーが無いことが確認できた。アクティブな試料を位相計測するため実験系にポンプ光を追加し、光源をコヒーレント白色光(紫外から赤外)に変え、ローダミン 6G の過渡位相シフトを実測した。結果、過渡的な吸収や利得の変化による位相・群速度の変化が実測できた。

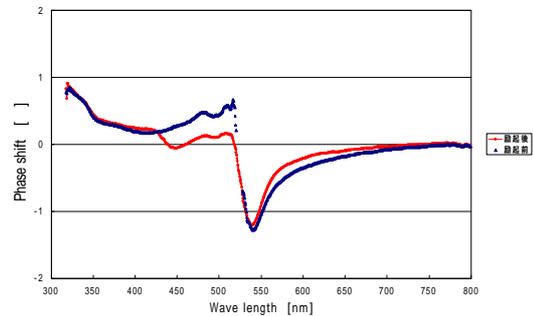


図14 ローダミン6G の励起前・励起後の位相シフト変化

このようにして超広帯域(紫外から赤外)で位相計測を行うことが実現できた。測定帯域は真空紫外域までの超広帯域であるため、物質のほぼ全ての帯域(イオン化レベルまで)で過渡応答を観測できるようになった。物質全ての帯域を同時に励起し、その過渡応答を観測することは、物質のもつ本来の過渡応答そのもの(インパルス過渡応答)を観測したことになり、新しい物理的な観測基準の 1 つになると考えている。

- [1] 小林孝嘉：レーザー研究, Vol.9,619 (1981)
- [2] R.L.Fork, C.H.Brito Cruz, P.C.Becker, and C.V.Shank : Opt.Lett.,July, Vol.12, No.7, 483 (1987)
- [3] K.W.Delong and Rick Trebino : J.Opt.Soc.Am.B,September,Vol.11,No.9, 1595 (1994)
- [4] Akira Shirakawa,Isao Sakane and Takayoshi Kobayashi : Opt.Lett.,August 15 (1998)
- [5] 西岡 一・植田 憲一：応用物理,Vol.67,No.9,1066 (1998)