

最近の技術から

広帯域ナノ秒レーザーによるフェムト秒光エコー分光

中 西 俊 介

香川大学教育学部物理学教室 〒760 高松市幸町 1-1

1. まえがき

光エコーは、光学遷移の均一幅を決める位相緩和を研究する方法として広く用いられてきた。ホールバーニングを用いても均一幅の測定はできるが、位相緩和を直接に時間領域で測定できるのが光エコーの特色である。

超高速の位相緩和を示す物質の光エコーの検出には短い光パルスが必要であると考えられてきた。近年の超短光パルス技術の進歩によって、光エコーの実験にフェムト秒光パルスを用いた超高速位相緩和の研究が行われている¹⁾。しかし、森田ら²⁾や浅香ら³⁾は、高速緩和する光エコーの検出に必ずしも超短光パルスを必要とせず、スペクトル幅の広いレーザー光を用いれば十分であることを示した。その場合の光エコー実験の時間分解能は、スペクトル幅の逆数で与えられるレーザー光の電場相関時間 τ_c によって決まる。この事実は、光エコーが一種の電場相関法であり、レーザー光の電場の位相揺らぎの情報が試料中に位相緩和時間程度保持されることと深い関連がある。広帯域レーザー光の作製はフェムト秒レーザーパルスの生成に比べて容易であり、それによりフェムト秒光エコー実験を簡便に行うことができる。ここではわれわれが行っている広帯域ナノ秒レーザーを用いたフェムト秒光エコー分光の方法を示し、その実際の応用例を紹介する。

2. 広帯域ナノ秒レーザーによる フェムト秒光エコーの実験

フェムト秒での光エコー実験を行うにはスペクトル幅の広い光源を用意すればよい。光源はレーザーでなくても良いが⁴⁾、ビームの指向性や空間モードの良好なレーザー光が取扱いに便利である。われわれがフェムト秒光エコー分光に用いている光源は、Q-スイッチ Nd:YAG レーザーの第二高調波で励起された広帯域ナノ秒色素レーザーである。色素レーザーの共振器は非常に単純なもので、色素セルの両側に全反射ミラーと出力ミラーを対向させて共振器を構成している。また、色素レーザー

の発振のモードパターンを良くするために絞りを共振器中に挿入している。この簡単な色素レーザーを用いて、容易にバンド幅が 10 nm 以上の広帯域レーザー光を得ることができる。広帯域レーザー光の電場相関時間 τ_c は $\tau_c = \lambda^2 / \pi c \Delta \lambda$ の関係から見積もることができ、バンド幅（半値全幅）が 10 nm に対応する τ_c は 100 fs 程度になる。時間分解能はこの τ_c で決まるので、広帯域ナノ秒レーザー光によりフェムト秒領域の光エコー分光が可能になる。

光エコー信号を観測するには、色素レーザーの出力光を二つに分け、一方にフェムト秒の時間遅延 τ をかけた後、二つのビームを試料にレンズで集光する。ビーム 1, 2 の波数ベクトルを $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ とすると、光エコーは位相整合する $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ 方向に放出され、二つの強い励起光と空間的に分離して検出できる。広帯域レーザー光を励起光源としたときの光エコー強度 $I(\tau)$ の τ 依存性は

$$I(\tau) \propto \int_0^\infty dt_1 \int_0^\infty dt_2 G(t_2 - t_1) G(t_1 - \tau) G(t_2 - \tau) \times \exp\{-2(t_1 + t_2)/T_2\} \quad (1)$$

と表される⁵⁾。ここで、 $G(t) \equiv \langle E^*(t+t')E(t') \rangle$ はレーザー光の電場相関関数、 T_2 は試料の位相緩和時間である。光エコー強度を τ の関数として測定すると、その減衰曲線から試料の T_2 が求められることが式(1)からわかる。また、均一幅は $1/\pi T_2$ で与えられる。 $G(t)$ は、レーザー光のバンド幅よりも広い吸収を持つ物質の常温でのエコー信号から知ることが可能である。常温では一般に物質の T_2 は非常に短く、エコー信号は式(1)で $T_2=0$ の極限の場合に対応し、 $I(\tau) \propto |G(\tau)|^2$ となるからである。フェムト秒領域の光エコーの測定では測定しようとする T_2 が τ_c と同程度の場合も多いが、 $G(t)$ がわかっていてれば式(1)を用いた数値計算から τ_c 以下の T_2 も導出できる。

3. フェムト秒光エコーの測定例

図 1 は、ポリビニールアルコール (PVA) に分散させた有機色素 Rh 800 に対するフェムト秒光エコーの測定

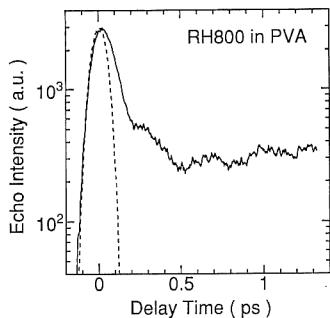


図 1 Rh 800-PVA 系のサブピコ秒光エコー信号
破線：常温，実線：10 K.

結果である⁵⁾。励起光は LDS 750 色素を使った広帯域ナノ秒レーザーの出力で、その中心波長とバンド幅はそれぞれ 719 nm, 10.2 nm である。破線は常温でのエコー信号であり、相関関数を $G(t)=G_0 \exp(-4 \ln 2 t^2/\tau_c^2)$ のガウス型に仮定するとこの信号波形をよく再現できる ($\tau_c=140$ fs)。実用的には常温でのこの信号の半値全幅の時間 (~ 100 fs) が時間分解能と考えて良い。実線は試料を 10 K に冷却したときのエコー信号である。常温の時と異なり、 $\tau > 0$ の領域に長く継続するエコーが観測されている。 τ が 1.2 ps 以上まで継続するエコー信号は Rh 800 の零フォノン線からのエコー成分で、その T_2 は 26.4 ps と長い。 $0 < \tau < 1.2$ ps の範囲でエコーが複雑な振舞いをするが、 $0 < \tau < 0.2$ ps の範囲の超高速緩和はフォノンサイドバンドによる信号であり、 $0.2 < \tau < 1.2$ ps の範囲に観測されるエコー強度の周期的変調はバイプロニック線と零フォノン線のエコーの間の量子ビートとして理解できる。この量子ビートを 2 成分を仮定した理論式を用いて解析すると、バイプロニック線と零フォノン線の周波数差が約 95 cm⁻¹、バイプロニック線の T_2 が 0.4 ps であることがわかる。

バイプロニック線の T_2 を単独で調べるために、色素の吸収バンドの長波長端よりずっと短波長領域で光エコーを検出すればよい。その領域では零フォノン線の寄与は無視でき、バイプロニック線のみが光エコー信号に寄与する。図 2 はバイプロニック線のみのフェムト秒光エコーを広帯域ナノ秒レーザーで検出した例である⁶⁾。試料は PVA に分散させた Nile blue 色素で、用いた色素 (DCM) レーザーの出力光は中心波長 636 nm、バンド幅 15.2 nm を持っている。破線は常温のエコー信号で、 $\tau_c=80$ fs のガウス型の相関関数でよく近似できる。試料を 9.5 K に冷却すると実線のようなエコー信号が

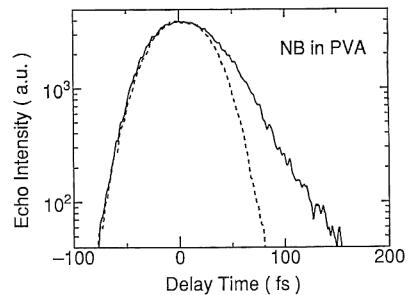


図 2 Nile-blue-PVA 系のバイプロニック線の
フェムト秒光エコー
破線：常温，実線：9.5 K.

得られる。これには超高速の緩和を示すエコー成分が観測でき、式(1)を用いて解析すると $T_2=100$ fs が得られる。測定しているエコー強度は $\exp(-4\tau/T_2)$ のように減衰するので、この例では 25 fs の時定数で指数関数的に減衰するエコーを検出していることになる。

4. む　す　び

広帯域ナノ秒レーザーでフェムト秒光エコー分光が容易に行えることを示した。この方法は広帯域でレーザー発振可能な任意の波長域に適用可能であり、特にフェムト秒パルスの得にくい波長域のエコー分光に有用であろう。

文　献

- P. C. Becker, H. L. Fragnito, J.-Y. Bigot, C. H. Brito Cruz, R. L. Fork and C. V. Shank: "Femtosecond photon echoes from molecules in solution," Phys. Rev. Lett., **63** (1989) 505-507.
- N. Morita and T. Yajima: "Ultrahigh-time-resolution coherent transient spectroscopy with incoherent light," Phys. Rev., **A 30** (1984) 2525-2536.
- S. Asaka, H. Nakatsuka, M. Fujiwara and M. Matsuoka: "Accumulated photon echoes with incoherent light in Nd³⁺-doped silicate glass," Phys. Rev., **A 29** (1984) 2286-2289.
- R. Yano, S. Uemura, H. Nakatsuka and M. Okada: "Superluminescent diode excitation of femtosecond accumulated photon echoes," J. Opt. Soc. Am. B, **8** (1991) 1093-1097.
- S. Nakanishi and H. Itoh: "Subpicosecond photon echo quantum beats in a dye-doped polymer," Jpn. J. Appl. Phys., **30** (1991) L 2042-L 2045.
- S. Nakanishi, H. Ohta, N. Makimoto, H. Itoh and M. Kawase: "Temperature-dependent femtosecond dephasing of vibronic lines in a Nile-blue-doped polymer system," Phys. Rev., **B 45** (1992) 2825-2829.

(1992年12月18日受理)