

# 解 説

## 光エコーにおける非マルコフ的振舞い

斎官 清四郎

東北大学理学部物理学教室 〒980 仙台市青葉区荒巻字青葉

(1992年11月17日受理)

### Non-Markovian Behavior in Photon Echo

Seishiro SAIKAN

Department of Physics, Faculty of Science, Tohoku University,  
Aramaki-Aza-Aoba, Aoba-ku, Sendai 980

#### 1. はじめに

均一スペクトルと不均一スペクトルという観点から非晶質系での吸収スペクトルの形状を議論することが多い。均一スペクトルとは、単一分子の吸収スペクトルを意味し、各分子は同じスペクトルを持つと仮定している。一方、各分子の周りの環境はそれぞれ異なるため、各分子の遷移周波数は分布を示すことになる。この分布を不均一広がりと呼んでいる。当然のことながら、このようなモデルはすべての吸収スペクトルに適用できるものではなく、均一不均一の区別が不明確な場合もあれば、均一スペクトルが各分子によって異なることも起こり得る。しかし非晶質母体にドープされた色素の吸収スペクトルの場合、このモデルが良い近似になっていることが知られており、種々の非線形分光法を使って、この均一スペクトルの測定が行われている<sup>1)</sup>。

均一スペクトルは分子の持つエネルギー準位を反映したものであるが、真空中とは異なり、母体材料との相互作用により、遷移周波数のシフト、スペクトル幅の広がりが起こる。その上、母体材料の振動準位が分子のスペクトルに付随して現れることが多い。この後者のスペクトルはフォノンサイドバンドと呼ばれ、その強度は母体材料との結合の強さに関係している。スペクトルを構成する各遷移のうちで、母体のフォノン系に変化を与えない遷移を零フォノン線と呼び、特に分子の振動準位  $v=0$  から  $v'=0$  への遷移を指す場合が多い。零フォノン線は多くの場合ローレンツ型であることから、そのエコー信号は指数関数の減衰を示す。事実、色素・ポリマー系

における多くの実験は、実験誤差の範囲で、指数関数の減衰を示している。時間原点の近くに、しばしば急峻なスパイクが観測されることがあるが、これはフォノンサイドバンドや分子の低波数振動モードの寄与によるものである<sup>2)</sup>。

He 温度での吸収スペクトルが、ほぼ零フォノン線のみから構成されていると考えられる鉄を除いたミオグロビンのエコー信号において、最近われわれは、非指数関数の減衰を観測した<sup>2)</sup>。この物質におけるエコー信号は、温度 10 K を境にして高温部で指数関数の、低温部で非指数関数の減衰を示している。この振舞いを理解するため、ガウス・マルコフ過程によるストカスティックモデルを使って、4種類のフォトンエコー（誘導エコー、2パルスエコー、蓄積エコー、ヘテロダイインエコー）の時間特性を解析し、その差を明らかにした<sup>3)</sup>。この式を使って、揺らぎの大きさを与える  $\Delta$  と、揺らぎの相関時間  $\tau_c$  の値を、この試料に対して決定した。また 10 K で、なぜ揺らぎの状態が大きく変化するのか、その機構についても考察した。フォトンエコーの取扱いは、 $\tau_c = 0$  を仮定したマルコフ近似で行われるのが常であるが、ガウス・マルコフ過程を考慮した取扱いでは、 $\tau_c$  が長くなるに従いエコー信号が非指数関数的になる。このことを指して非マルコフ緩和と呼んでいる。

#### 2. ガウス・マルコフ過程による 吸収スペクトル

熱浴（母体材料）との相互作用を通じて遷移周波数が揺らぎを受け、その統計平均からスペクトルの幅が生じ

るという考え方がある。この久保の理論<sup>4)</sup>は、ストカスティックモデルと呼ばれている。ストカスティックモデルには、ガウス・マルコフ過程、二準位ジャンプモデル、非対角ランダム変調等、いくつかのモデルがあるが、ここではガウス・マルコフ過程についてのみ考える。

二準位系の密度行列の非対角成分は、分極に対応し、吸収スペクトルはこの成分から得られる。その運動方程式は、

$$\frac{d}{dt}\rho_{12} = \{i(\omega_{21} + \delta\omega(t)) - \gamma\} \rho_{12} + \frac{i}{\hbar} \mu E(\rho_{11} - \rho_{22}) \quad (1)$$

と書ける<sup>10)</sup>。ここで、 $\omega_{21}$  が遷移周波数、 $\delta\omega(t)$  がその揺らぎ、 $2\gamma$  が励起状態の寿命である。この式の分布数の差 ( $\rho_{11} - \rho_{22}$ ) として熱平衡値 ( $\rho_{11}^{(0)} - \rho_{22}^{(0)}$ ) を使って式 (1) を積分すると (1次の摂動解)

$$\begin{aligned} \rho_{12}^{(1)} &= \frac{i}{\hbar} \mu (\rho_{11}^{(0)} - \rho_{22}^{(0)}) \int_0^\infty d\tau E(t-\tau) \\ &\times \exp(i\omega_{21}\tau - \gamma\tau) \left\langle \exp\left(i \int_0^\tau \delta\omega(t') dt'\right) \right\rangle \quad (2) \end{aligned}$$

となる。ここで  $\langle \rangle$  は定常的な揺らぎに対する統計平均を意味する。 $\rho_{12}$  の虚数部が吸収スペクトルを与えることから、重要でない因子を省略すると、スペクトル形状は

$$\text{Re} \int_0^\infty d\tau \exp(i\omega_{21}\tau) \left\langle \exp\left(i \int_0^\tau \delta\omega(t') dt'\right) \right\rangle \quad (3)$$

となる。ここで  $\gamma$  は十分小さい (励起状態の寿命は長い) として省略している。この結果より吸収スペクトルは、

$$\langle \exp \phi_1 \rangle = \left\langle \exp\left(i \int_0^\tau \delta\omega(t') dt'\right) \right\rangle \quad (4)$$

のフーリエ変換から求まり、これを一次の緩和関数と呼ぶ。この緩和関数をさらに計算するには、 $\delta\omega$  の確率過程についてあるモデルを仮定しなければならない。ガウス過程 (各時点での観測値の分布がガウス分布であるとする) であれば、確率過程  $\delta\omega$  について

$$\begin{aligned} &\left\langle \exp\left(i \int_0^t \zeta(t') \delta\omega(t') dt'\right) \right\rangle \\ &= \exp\left[-\frac{1}{2} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \phi(t_1, t_2) \zeta(t_1) \zeta(t_2)\right] \\ &= \exp\left[-\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \phi(t_1, t_2) \zeta(t_1) \zeta(t_2)\right] \quad (5) \end{aligned}$$

が成立する。ここで  $\zeta(t)$  は任意関数、相関関数  $\phi(t_1, t_2)$  については、いわゆるガウス・マルコフ過程を仮定する。 $\phi(t_1, t_2) = \langle \delta\omega(t_1) \delta\omega(t_2) \rangle = A^2 \exp(-|t_1 - t_2|/\tau_c)$  (6)  
ここで

$$A = \langle \delta\omega(t)^2 \rangle,$$

$$\tau_c = \int_0^\infty \langle \delta\omega(t_0) \delta\omega(t_0 + t) \rangle dt / \langle \delta\omega(t)^2 \rangle$$

である。式 (6) を式 (5) に代入し、計算すると、

$$\begin{aligned} \langle \exp \phi_1 \rangle &= \exp[-A^2 \tau_c^2 (\exp(-t/\tau_c) + t/\tau_c - 1)] \\ &= \exp[-p^2 (\exp(-t/\tau_c) + t/\tau_c - 1)] \quad (7) \end{aligned}$$

を得る。この緩和関数は、 $p = A\tau_c$  をパラメータとして、 $p \ll 1$  の時、 $\exp(-A^2 \tau_c t)$  の指数関数に、 $p \gg 1$  の時、 $\exp(-A^2 t^2/2)$  のガウス型になる。 $p \ll 1$  の状態を fast modulation limit、 $p \gg 1$  の状態を slow modulation limit と呼んでいる。吸収スペクトルがこの緩和関数のフーリエ変換に対応することから、周波数変調が fast から slow になるに従い、スペクトル形状はローレンツからガウスに変化することがわかる。マルコフ近似は fast modulation limit に対応し、 $1/A^2 \tau_c$  を位相緩和時間  $T_2$  と呼んでいる。このマルコフ近似では、揺らぎの相関時間は極めて短く、観測の時間スケールではその記憶が残らない状態といえる。一方非マルコフ状態とは相関時間が長く、ゆっくりと揺らぐためその揺らぎの統計が顔を出すことになる。揺らぎの相関関数が (6) 式のようなガウス・マルコフ過程 (Ornstein-Uhlenbeck 過程) を仮定した取扱いであるのに対して、観測量は非マルコフ的であるということに異議を持たれる方がいるかもしれない。ガウス・マルコフ過程に従うのは揺らぎであり、その観測量 (分極) は非指数関数的緩和を示している。このことを非マルコフ的とよんでいる。

### 3. ガウス・マルコフ過程による

#### フォトンエコーの取扱い<sup>5)</sup>

フォトンエコーはその名の示すとおり、光のこだまを意味し、巨視的分極の時間反転による光放射現象である。この時間反転可能な時間スケールは位相緩和時間と呼ばれ、物質の吸収スペクトルの均一幅に関係する。したがって、エコー信号の減衰時間特性はこの均一スペクトルの形状を反映する。凝縮系における吸収スペクトルの形状については、上に述べたように久保の理論がある。このモデルでは、周波数変調の大きさの目安である  $A$  とこのランダムな変調の相関時間  $\tau_c$  で揺らぎの程度を記述している。次にこのモデルをエコーに適用しよう。後で述べるように、フォトンエコーの測定方法には種々の方式があるが、その基本となる誘導フォトンエコー (3パルスエコー) について考える。

分極の方程式 (式 (1)) と分布の方程式を連立させ、摂動論を使って三次まで解く。二準位系の場合、偶数次の摂動項は分布に関係し、奇数次の摂動項は分極に関係

することから、三次の分極は二回の遷移周波数の揺らぎを受けていることになる。このようにして得られた巨視的分極は以下の式となる。

$$\begin{aligned} P^{(3)}(t) = & \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty d\tau d\tau_1 d\tau_2 \int_0^\infty g(\omega_{21}) d\omega_{21} \\ & \times \exp[-i\omega_{21}\tau_2 - \gamma\tau_2] \cdot (1 + \exp(-2\gamma\tau_1)) \\ & \times \exp[i\omega_{21}\tau - \gamma\tau] E_3(t - \tau_2 - t_{21} - T_w) \\ & \times E_2(t - \tau_2 - \tau_1 - t_{21}) \\ & \times E_1^*(t - \tau_2 - \tau_1 - \tau) \langle \exp \phi_2 \rangle \end{aligned} \quad (8)$$

ここで

$$\phi_2 = -i \int_{\tau+\tau_1}^{\tau+\tau_1+\tau_2} \delta\omega(t) dt + i \int_0^\tau \delta\omega(t) dt \quad (9)$$

であり、 $g(\omega_{21})$  は不均一広がりを表す。 $\langle \exp \phi_2 \rangle$  はエコーに対する二次の緩和関数であるが、この意味を理解するには、光の電場を  $\delta$ -関数と仮定するのが良い。この時、 $\tau = \tau_2 = t_{21}$ 、 $\tau_1 = T_w$ 、 $t = 2t_{21} + T_w$  であるから ( $T_w$  は 2 番目と 3 番目のパルスの時間間隔を表し、待ち時間と呼ぶ)，式(9)は式(10)となる。

$$\phi_2 = -i \int_{t_{21}+T_w}^{2t_{21}+T_w} \delta\omega(t) dt + i \int_0^{t_{21}} \delta\omega(t) dt \quad (10)$$

この式は、1番目のパルスが入射し分極が誘起されると、 $t_{21}$  の間、周波数変調を受け、さらに3番目のパルスが入射すると、 $t_{21} + T_w$  から、分極が rephase する  $2t_{21} + T_w$  の間、二度目の周波数変調を受けることを意味している。2番目のパルスと3番目のパルスの間は、分極は分布に変換されているので、周波数変調は受けないと仮定している。一次の緩和関数を求めた時と同じように、ガウス・マルコフ過程を仮定して二次の緩和関数を計算する。その結果、二次の緩和関数として

$$\begin{aligned} \langle \exp \phi_2 \rangle = & \exp[-P^2 \{ \tau_2/\tau_c + \exp(-\tau_2/\tau_c) \\ & + \tau/\tau_c + \exp(-\tau/\tau_c) - 2 \\ & - \exp(-\tau_1/\tau_c)(\exp(-\tau_2/\tau_c) - 1) \\ & \times (\exp(-\tau/\tau_c) - 1) ] \end{aligned} \quad (11)$$

を得る。この緩和関数を式(8)に代入し、不均一幅がきわめて大きいという仮定と、電場が  $\delta$ -関数であるという仮定を使うと、誘導フォトンエコーの式は

$$\begin{aligned} I_{SP}(t_{21}, T_w) = & \exp[-4P^2 \{ t_{21}/\tau_c + \exp(-t_{21}/\tau_c) - 1 \\ & - \frac{1}{2} \exp(-T_w/\tau_c)(\exp(-t_{21}/\tau_c) \\ & - 1)^2 \}] \end{aligned} \quad (12)$$

となる。式(12)から他の種類のフォトンエコーの式が直接得られるが、その前にフォトンエコーの分類をしてみよう。

フォトンエコーは3次の非線形分極によって起こる現

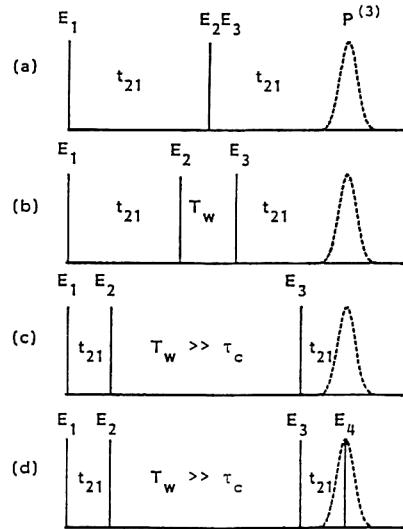


図 1 4種類のフォトンエコー

(a) 2パルスフォトンエコー、(b)誘導フォトンエコー、(c)蓄積フォトンエコー、(d)ヘテロダインフォトンエコー。

象であるから、三つの光電場が関係している。図1に示されているように、待ち時間  $T_w$  と  $\tau_c$  の大小関係によってエコーを分類することができる。エコーの測定は位相緩和時間  $T_2$  を求めるものであり、 $T_w$  を固定して  $t_{21}$  を変えた時の信号強度の変化から  $T_2$  を決定する。図1では  $T_1 \gg T_w$ 、 $T_1 \gg T_2$  を仮定している。 $T_w=0$  のとき、2番目と3番目のパルスが同時刻に入射するので、全体として、二つの光パルスで励起したことになる。このエコーを2パルスフォトンエコーと呼んでおり、式(12)で  $T_w=0$  として、

$$\begin{aligned} I_{2P}(t_{21}) = & \exp[-4P^2 \{ t_{21}/\tau_c + \exp(-t_{21}/\tau_c) - 1 \\ & - \frac{1}{2} (\exp(-t_{21}/\tau_c) - 1)^2 \}] \end{aligned} \quad (13)$$

を得る。

$T_w$  を  $\tau_c$  より十分長くした場合のエコーを、蓄積フォトンエコーと定義する。本来、蓄積エコーは、物質系に寿命の長い準位（ボトルネック準位）があるとき、パルス列から成る光（例えば、CWモードロックレーザーやインコヒーレント光パルス）で励起すると、分布数の変化は蓄積されることになり、弱い光であっても比較的強いエコー信号が放出されることから来ている。式(12)に  $T_w \gg \tau_c$  の条件を付けると、蓄積エコーの式は

$$\begin{aligned} I_{AP}(t_{21}) = & \exp[-4P^2 \{ t_{21}/\tau_c \\ & + \exp(-t_{21}/\tau_c) - 1 \}] \end{aligned} \quad (14)$$

となる。

蓄積エコーは2パルスエコーと同じ光学配置で測定が

行われるが、測定感度のより高い方法として、ヘテロダイイン法が知られている。この方法では、巨視的分極が rephase した時刻に4番目の光パルスを入射させ、このパルスの透過率変化として、エコーを測定する方式である。他のエコーの測定が  $|P^{(3)}|^2$  を測定するのに対して、この方式では、 $P^{(3)}$  を直接測ることができる。このことから、ヘテロダイインエコーの式は

$$I_{\text{HAR}}(t_{21}) = \exp[-2p^2 \{t_{21}/\tau_c + \exp(-t_{21}/\tau_c) - 1\}] \quad (15)$$

となる。

吸収スペクトルを与える一次の緩和関数（式(7)）と上で求めたエコーの式を比較することにより、各エコーの違いがわかる。二次の緩和関数

$$\left\langle \exp \left[ -i \int_{t_{21}+T_w}^{2t_{21}+T_w} \delta\omega(t) dt + i \int_0^{t_{21}} \delta\omega(t) dt \right] \right\rangle$$

を計算するとき、二回の周波数変調は本来一つながらの過程として見なければならないが、 $T_w \gg \tau_c$  の場合、二回の周波数変調は相関がなく、

$$\langle \exp \phi_2 \rangle = \left| \left\langle \exp \left( i \int_0^{t_{21}} \delta\omega(t) dt \right) \right\rangle \right|^2 = |\langle \exp \phi_1 \rangle|^2$$

と近似でき、二次の緩和関数が一次の緩和関数の二乗となる。二次の緩和関数を一次の緩和関数の積で表すことを factorization と呼ぶ<sup>⑤</sup>。蓄積エコーやヘテロダイインエコーでは、この factorization が成立しているが、2パルスエコーでは成立していないことに注意すべきである。したがって、揺らぎのパラメータ  $p = \Delta\tau_c$  の変化により、一次の緩和関数が指數関数からガウス型に変化するのにに対応して（均一スペクトルはローレンツからガウスに変わる）、蓄積エコーとヘテロダイインエコーにおいては同様の変化が観測される。しかし、2パルスエコーではこの対応はない。すなわち、2パルスエコーにおいては、スペクトルとの間にフーリエ変換の関係が成立しない。上で述べた4種類のエコーに加えて、エコーの測定はインコヒーレント光を使って行われることが多いので、インコヒーレント2パルスエコーとコヒーレント2パルスエコーの差についても説明しておく必要がある。インコヒーレント光はランダムな光パルスの集まりと考えられるので、例え、二つの光パルスを使った実験であっても、その測定は蓄積フォトンエコーと等価になり、そのエコーの式は式(14)で記述できる。したがって、インコヒーレント光による2パルスエコーでは、factorization が成立していることになる。

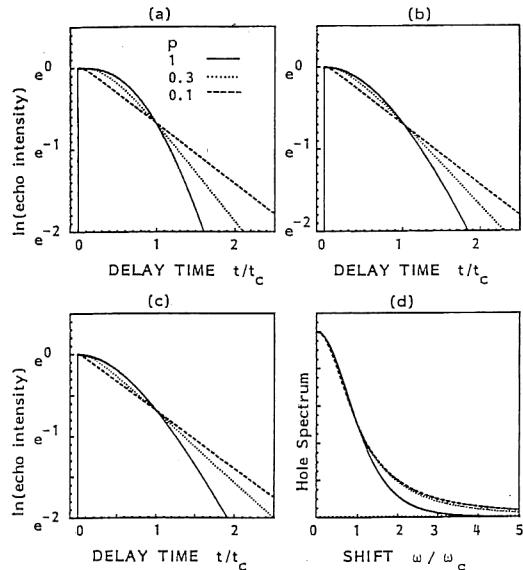


図2 フォトンエコーの時間特性  
(a) 2パルスエコー, (b)蓄積エコー, (c)ヘテロダイインエコー, (d)ホールバーニングスペクトル。

#### 4. 各種エコーの時間特性

式(13)から式(15)を使って、各種エコーの時間特性を説明しよう。図2は、2パルスエコー（式(13)）、蓄積エコー（式(14)）、ヘテロダイインエコー（式(15)）の時間特性とホールバーニングスペクトルを計算したもので、周波数変調パラメータ  $p = \Delta\tau_c$  の値は 0.1, 0.3, 1 と変えており、エコー信号強度は対数表示されている。 $p=0.1$  の時 (fast modulation), すべてのエコーは指數関数の減衰を示す。 $p=1$  (slow modulation) になると、非指數関数的減衰が顕著になる。しかし slow modulation limit では、2パルスエコーは  $\exp(-ct^3)$  の時間特性を示すのに対して、蓄積エコーとヘテロダイインエコーでは、 $\exp(-ct^2)$  の異なる時間特性を示すことがわかった。待ち時間  $T_w$  が  $\tau_c$  より短い時、上に述べた factorization が成立せず、二回の周波数変調の干渉の結果、均一スペクトルのガウス型成分が相殺し、 $\exp(-ct^3)$  の特性が現れてくる<sup>③</sup>。一方、他の二つのエコーではこの相殺は起こらず、ガウス型のスペクトルを反映して、 $\exp(-ct^2)$  となる。誘導エコーにおいては、 $T_w$  を変えていくと、この  $\exp(-ct^3)$  から  $\exp(-ct^2)$  への変化が直接観測されるはずである。図3は誘導エコーの  $T_w$  依存性を示したもので、 $p=0.1, 0.5, 1, 10$  と変え、 $T_w/\tau_c$  を 0 から 5 まで変えている。5以上では波

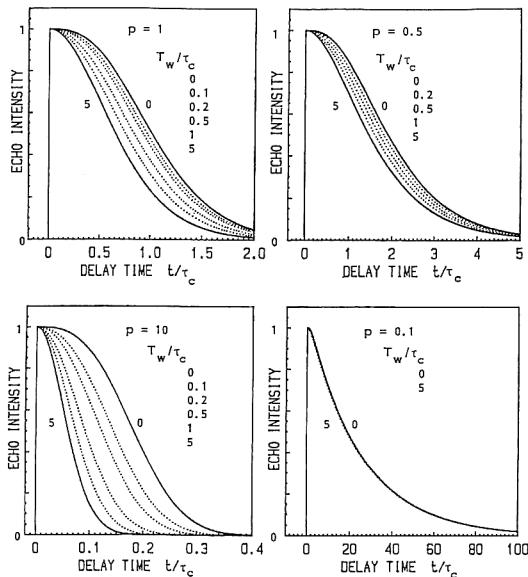


図 3 誘導フォトンエコーの待ち時間依存性

形の変化はない。 $p=0.1$  の時 (fast modulation),  $T_w$  を変えてもエコーの時間特性は変化しないけれども、 $p=10$  (slow modulation) の時,  $T_w$  が大きくなるに従い,  $\exp(-ct^3)$  から  $\exp(-ct^2)$  に変化するのがわかる。

$p=0.3$  近傍の fast modulation と slow modulation の中間の領域では、ヘテロダイエンエコーで、ほぼ指數関数の減衰が観測されるのに対して、2パルスエコーでは非指數関数の減衰が顕著となる。ホールバーニングスペクトルはヘテロダイエンエコーのフーリエ変換であることから、この  $p=0.3$  近傍ではローレンツ型のホールスペクトルが観測される。このことから、指數関数からのずれは、使用するフォトンエコーの種類に依存し、2パルスエコーで最も顕著になる。

### 5. 鉄を除いたミオグロビンにおける フォトンエコー

鉄を取り除いたミオグロビンの吸収スペクトルは、色素プロトポルフィリンによるものであり、その長波長吸収帶 ( $Q_x$  帯) の吸収発光スペクトルはきわめて小さなストークスシフトを示しており、この試料の一次の電子格子相互作用は弱いことが予想される<sup>8)</sup>。図 4 は位相調ヘテロダイエンエコーのデータであり、この信号より電子格子相互作用の強さの目安となる Debye-Waller 因子の値がもとまる<sup>7)</sup>。 $H_2$ -ミオグロビンの試料は高温まで Debye-Waller 因子の値が大きいこと、すなわち、吸収スペクトルに占める零フォノン線の寄与が大きい。こ

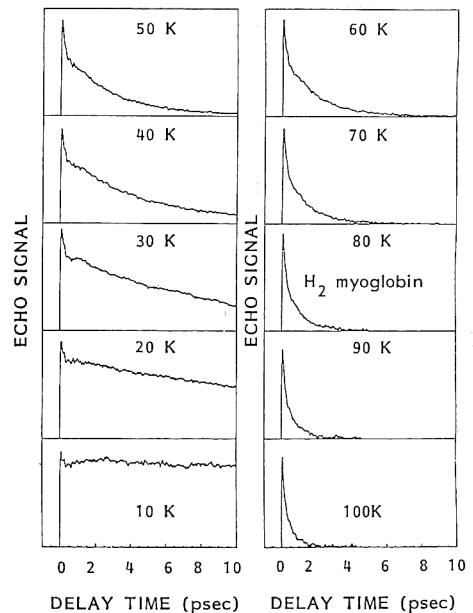


図 4 ミオグロビンにおけるヘテロダイエンフォトンエコーの温度依存性

の Debye-Waller 因子の温度依存性から求めた Huang-Rhys 因子の値は 0.08 であり、色素・ポリマー系の中であれわれの知る限り最も小さな値を示している<sup>8)</sup>。図 4 のエコー信号において、時間原点のスパイクはフォノンサイドバンドによるものであり、10 K 以下においてはこの寄与はきわめて小さい。このことは零フォノン線のエコー信号の時間特性を詳しく解析する上で有利である。

この試料の低温でのエコー信号は長い位相緩和時間を持つため、より長い遅延時間にわたる測定が必要となりインコヒーレント光による 2パルスフォトンエコーの測定を行った (図 5)。高温では、フォノンサイドバンドによるスパイクが顕著であるが、零フォノン線の減衰は指數関数を示す。15 K 近傍で、ほぼスパイクが消滅し、零フォノン線のみの信号となる。10 K になると、エコー信号の指數関数からのずれが現れてくる。図 6 (A) は 10 K 以下の信号を対数表示したもので、横軸の時間は、信号強度が原点の値の半分になる遅延時間に対する値である。低温になるに従い非指數関数の振舞いがより顕著になるのがわかる。この非指數関数の減衰を解釈するため、遷移周波数の揺らぎに対してガウス・マルコフ過程によるストカスティックモデルを適用し、式 (14) を使ってエコー信号を再現することを試みた。図 6 (B) が計算結果であり、ほぼ信号を再現している。得られた  $\Delta$ ,  $\tau_c$  の値が図中に示されており、 $p=\Delta\tau_c$  の値は

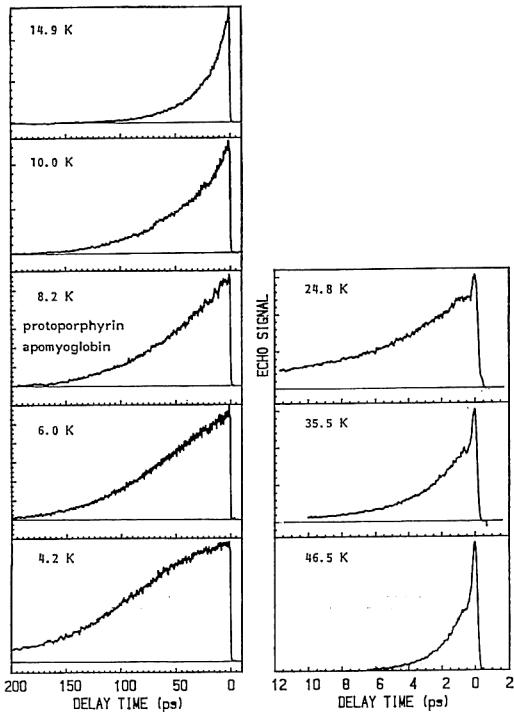


図 5 ミオグロビンにおけるインコヒーレント 2パルスエコーの温度依存性

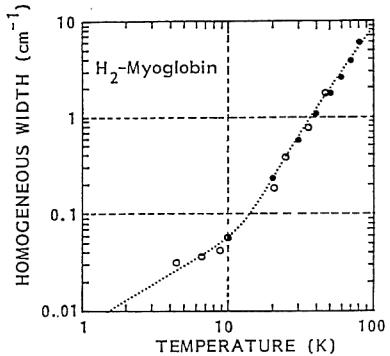


図 7 均一幅の温度変化、破線は理論曲線

10 K 以上では、きわめて小さくなり、fast modulation に近づくことがわかる。同じ  $\Delta$ ,  $\tau_c$  の値を使って、ホールバーニングスペクトルを計算した結果、この試料のエコー信号は非指数関数を示しているが、ホールスペクトルはほぼローレンツであることがわかった。

置換ミオグロビンにおいて観測された非指数関数的減衰の物理的原因を考えてみたい。ヘテロダイインエコーとインコヒーレント 2パルスエコーで決めた均一幅の温度依存性が図 7 に示されている。この温度依存性の特徴は、ほぼ 10 K を境にして、その傾きに折れ曲がりが見られることである。非晶質系における均一幅の理論によれば、高温部では、電子-フォノン相互作用による幅の広がりが主であり、低温部では電子-TLS 相互作用が主であると考えられている。前者に対して two-phonon Raman 過程による  $\sinh^{-2}(h\nu/2kT)$  を仮定し、後者に対する  $T^\alpha$  則を仮定してフィッティングを行った。図 7 の破線は計算値であり、 $h\nu$  として  $48 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha=1$  を使った。この幅の温度変化の折れ曲がりから、10 K 以下ではフォノンの影響が少なく、零フォノン線幅は電子-TLS 相互作用により生じていると推測される。線幅の温度変化に現れた折れ曲がりは、これまで他の色素・ポリマー系でも観測されているが、それではなぜ他の試料では非指数関数的減衰が現れないであろうか。われわれはその違いを TLS の分布、あるいは TLS の密度の差にあると考えている。最近、Zollfrank ら<sup>9)</sup>は、ヘム蛋白におけるホール幅のフィーリングの実験より、ホール幅が 14 K において急激に増加すると報告しており、その温度で蛋白の conformational substate に緩和が起きていると結論づけている。またこの急激な変化を説明するためには、substate の数がきわめて少ないことが必要であるとも述べている。TLS はこの substate に密接に関係しているから、この試料においては、数の少ない

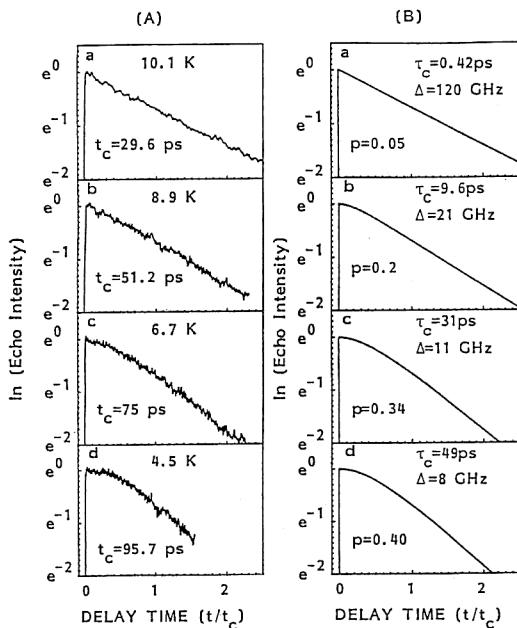


図 6 (A) ミオグロビンのインコヒーレント 2パルスエコー、縦軸は対数  
(B)式(14)によるフィッティング

TLS が零フォノン線に slow な揺らぎを与えていると推測される。10 K 以上に温度が上がると、熱的に励起されたフォノンが substate の緩和を誘起し、さらに高温になると線幅を決めるものは、電子-フォノン相互作用になる。この相互作用は揺らぎの観点に立てば narrowing limit に近く、エコー信号は、指数関数的減衰を示すことになる。

## 6. おわりに

置換ミオグロビンのエコー信号に現れた非指数関数的減衰を、ガウス・マルコフ過程によるストカスティックモデルで説明した。この非マルコフ的緩和の原因是、電子-TLS 相互作用によるものであると考えており、TLS の数がこの試料においてきわめて少ないことが最大の理由であろう。4種類のタイプのフォトンエコーについて、ストカスティックモデルによる計算を行い、いくつか興味ある結果が得られた。周波数揺動が slow modulation limit に近い時、コヒーレント 2 パルスエコーと均一スペクトルの間ではフーリエ変換の関係が破れること、誘導フォトンエコーの待ち時間を変えると、 $\exp(-ct^3)$  から  $\exp(-ct^2)$  の時間特性に変化すること、インコヒーレント光とコヒーレント光では、エコー信号の非マルコフ的振舞いに差のあること、等がわかった。

## 文 献

- 1) V. M. Agranovich and R. M. Hochstrasser, eds.: *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed*

- Molecular Systems* (North-Holland, Amsterdam, 1983).  
 2) S. Saikan, J. W.-I. Lin and H. Nemoto: "Non-Markovian relaxation observed in photon echoes of iron-free myoglobin," *Phys. Rev.*, **B46** (1992) 1125.  
 3) S. Saikan, J. W.-I. Lin and H. Nemoto: "Non-Markovian behavior in stimulated photon echo: Waiting-time dependence," *Phys. Rev.*, **A 46** (1992) 7123.  
 4) R. Kubo: *Fluctuation, Relaxation and Resonance in Magnetic Systems*, ed. D. ter Haar (Oliver and Boyd, Edinburgh, 1962) p. 23.  
 5) E. Hanamura: "Stochastic theory of coherent optical transients," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52** (1983) 2258.  
 6) S. Saikan, T. Nakabayashi, Y. Kanematsu and N. Tato: "Fourier-transform spectroscopy in dye-doped polymers using the femtosecond accumulated photon echo," *Phys. Rev.*, **B 38** (1988) 7777.  
 7) S. Saikan, A. Imaoka, Y. Kanematsu, K. Sakoda, K. Kominami and M. Iwamoto: "Temperature dependence of Debye-Waller factor in dye-doped polymers," *Phys. Rev.*, **B 41** (1990) 3185.  
 8) J. W.-I. Lin, T. Tada, S. Saikan, T. Kushida and T. Tani: "Extremely weak linear electron-phonon coupling in iron-free heme proteins studied by phase-modulated photon echo," *Phys. Rev.*, **B 44** (1991) 7356.  
 9) J. Zollfrank, J. Friedrich, J. M. Vanderkooi and J. Fidy: "Conformational relaxation of a low-temperature protein as probed by photochemical hole burning: horseradish peroxidase," *Biophys. J.*, **59** (1991) 305.  
 10) I. A. Walmsley and J. D. Kafka: "Ultrafast nonlinear optics," *Contemporary Nonlinear Optics*, eds. G. P. Agrawal and R. W. Boyd (Academic Press, Inc., New York, 1992).