

キャリアエンベロープ位相制御下での有機分子の光ポーリング

足立 俊輔*・小林 孝嘉**

Carrier-Envelope Phase-Controlled Optical Poling of Organic Molecules

Shunsuke ADACHI and Takayoshi KOBAYASHI

We have demonstrated the efficiency of optical poling process depends on carrier-envelope phase-controlled quantum interference. For the experiment we employed our noncollinear optical parametric amplifier system for the self-stabilization of the carrier-envelope phase.

Key words: carrier-envelope phase, optical parametric amplifier, optical poling

キャリアエンベロープ位相 (carrier-envelope phase, 以下 CEP) とは、「レーザー電場の包絡線 (エンベロープ) のピークに対する、搬送波 (キャリア) の相対的な位相」として定義される。近年 CEP は軟 X 線まで達する高次高調波発生¹⁾や超閾イオン化²⁾などの過程におけるその重要性が認識され、注目を集めている。さらに、光周波数計測をはじめとした精密計測学においても非常に重要な役割を果たすことが示された³⁻⁵⁾。このような流れの中で、フィードバック機構を備えたレーザー発振器および再生増幅した高強度パルスの CEP 制御技術、またそれらを光源とした CEP に依存した現象の解明が、非常に興味ある一分野として成長しつつある。本稿では、再生増幅器出力パルスの CEP を受動的に制御し、CEP 制御パルスにより有機分子のコヒーレント制御実験を行った結果を報告する。

1. 光パラメトリック増幅を用いた CEP 自己安定化

光パラメトリック増幅 (optical parametric amplification, OPA; 以下ではシステムとしての optical parametric amplifier の意でもこの略語を用いる場合があるので注意) 過程をポンプ光・シグナル光の非平行配置で行うことにより、4 fs 以下の超短パルスを発生させ^{6,7)}、またその出力パルスを分子の時間分解分光に応用する^{8,9)}といったことが

現在行われるようになってきている。また OPA 過程は、チャープパルス増幅技術と組み合わせることにより、これまでの増幅器では実現不可能だった水準での高強度・超短パルスの発生を可能にすることが期待されている¹⁰⁾。さらに、OPA の興味深い特徴のひとつとして、特定のビーム配置を採った場合に、出力パルスの CEP が自己安定化されるという点が挙げられる^{11,12)}。

図 1 に、CEP 自己安定化 OPA システムの略図、およびこのシステムに参与する非線形光学過程を示す。このシステムに、任意の CEP ϕ_{CEP} をもつ基本波パルス (この段階では、 ϕ_{CEP} の値はパルスごとに異なる) が入射してくる状況を考える。パルスのショットごとの CEP の変化 $\Delta\phi_{\text{CEP}}$ がゼロであれば、CEP が安定化されているといえるが、モード同期共振器からの出力は一般にはそうならない。さて、OPA に入射した基本波パルスは第一に、非線形結晶により第二高調波 (SH) を発生させるが、このとき CEP の値は ϕ_{CEP} から $2\phi_{\text{CEP}} + \pi/2$ に変化する (図 1 (b))。発生した SH のうち、一部はビームサンプラー (BS) で反射され、残りの大部分は OPA のポンプ光として使われる。BS で反射された SH をフッ化カルシウム基板に集光することで、自己位相変調 (SPM) 過程により広帯域白色光 (300~800 nm) が発生する。この過程はパ

東京大学理学系研究科 (〒133-0033 東京都文京区本郷 7-3-1) E-mail: adachi@issp.u-tokyo.ac.jp

* 現所属: 東京大学物性研究所 (〒277-8581 柏市柏の葉 5-1-5)

** 現所属: 電気通信大学レーザー新世代研究センター (〒182-8585 調布市調布ヶ丘 1-5-1)

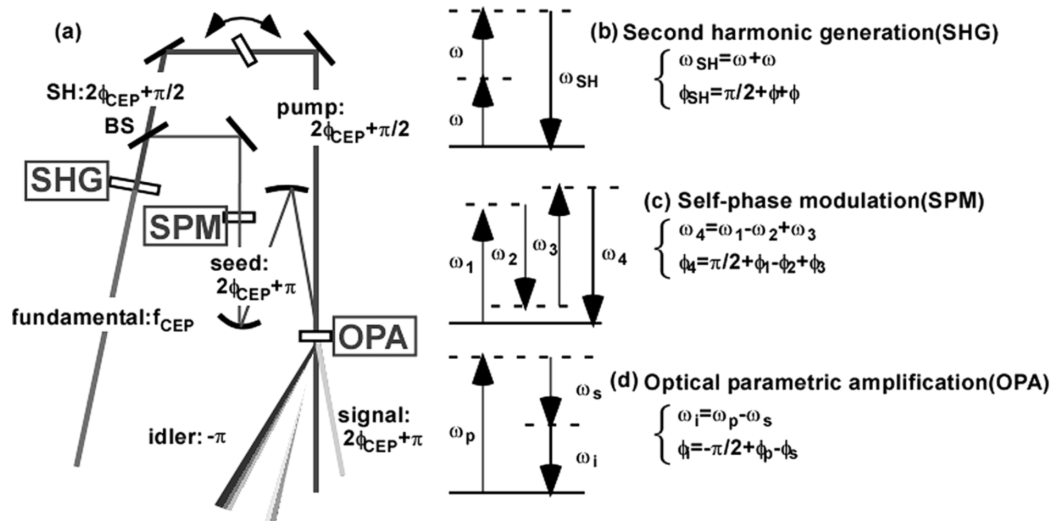


図1 (a) CEP 自己安定化のための OPA システム, (b) (c) (d) OPA に関する各種非線形光学効果におけるエネルギー・位相のダイアグラム.

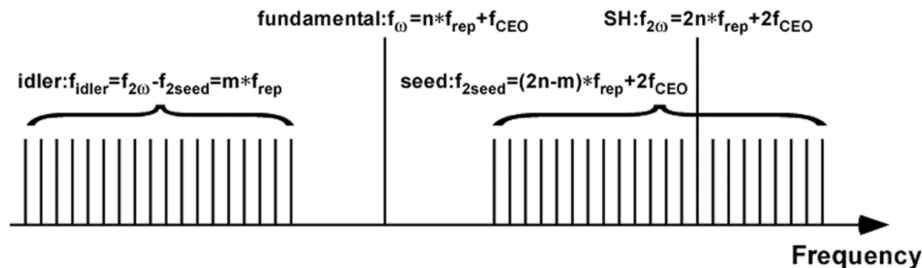


図2 CEP 自己安定化機構の周波数領域での描像.

ラメトリック四波混合の一種であるので、その位相関係は図1(c)のようになる。その結果、発生する白色光の CEP は $2\phi_{\text{CEP}} + \pi$ となる。最終的に、SH (CEP: $2\phi_{\text{CEP}} + \pi/2$) をポンプ光、広帯域白色光 (CEP: $2\phi_{\text{CEP}} + \pi$) を種光として OPA を構成しているわけだが、この OPA で発生するアイドラー光の CEP の値は、OPA 過程の位相関係 (図1(d)) を援用することで、 $(2\phi_{\text{CEP}} + \pi/2) - (2\phi_{\text{CEP}} + \pi) - \pi/2 = -\pi$ と、うまく ϕ_{CEP} 依存する部分が打ち消されて、定数となる。つまり、如何な CEP の値をもつパルスがこの OPA システムに入射しようとも、そのアイドラー光出力の CEP の値は定数となるわけで、CEP の自己安定化が実現されているのがわかる。さらにこのシステムでは、ポンプ光の経路に挿入されたガラス板の角度を変化させることでポンプ光の分散値を制御し、結果としてアイドラー光の CEP の値を任意に制御できる¹³⁾。

上の議論は、周波数領域でも取り扱うことができる (図2)。まず、基本波の n 番目のコム周波数を、 $f_{\omega} = n * f_{\text{rep}} + f_{\text{CEO}}$ と代表させて表す。ここで f_{rep} , f_{CEO} はそれぞれ、コムの間隔 (モード同期共振器の繰り返し周波数に起因)、

キャリアエンベロープ周波数 (CEP との対応は、 $f_{\text{CEO}}/f_{\text{rep}} = \Delta\phi_{\text{CEP}}/2\pi$, これはすなわち、 $f_{\text{CEO}} = 0$ のとき CEP が安定化される ($\Delta\phi_{\text{CEP}} = 0$) ことを意味している) である。SH 発生の結果、周波数は $f_{2\omega} = 2n * f_{\text{rep}} + 2f_{\text{CEO}}$ になり、これがポンプ光の周波数 f_{pump} となる。また、種光の周波数は、SPM の過程を四波混合的に捉えることにより、 m を整数として $f_{\text{seed}} = (2n - m) * f_{\text{rep}} + 2f_{\text{CEO}}$ と表される。すると最終的に OPA のアイドラー光の周波数は、 $f_{\text{idler}} = f_{\text{pump}} - f_{\text{seed}} = (2n * f_{\text{rep}} + 2f_{\text{CEO}}) - [(2n - m) * f_{\text{rep}} + 2f_{\text{CEO}}] = m * f_{\text{rep}}$ となり、 f_{CEO} の部分が打ち消されて 0 となっているので CEP は安定化することになる。

上で述べたような広義のパラメトリック三波混合 (OPA もその中に含まれる) による CEP 安定化機構は、基本波励起の OPA¹⁴⁾ や差周波発生¹⁵⁾ などにも適用され、安定化のためのフィードバックループを必要としない CEP 制御光源として広く用いられている。また、電気光学効果の一種である光整流効果を用いたテラヘルツ波発生も、縮退三波混合とみなすことができ、実際に、発生するテラヘルツ波の電場位相は、発生に用いる光パルス電場の

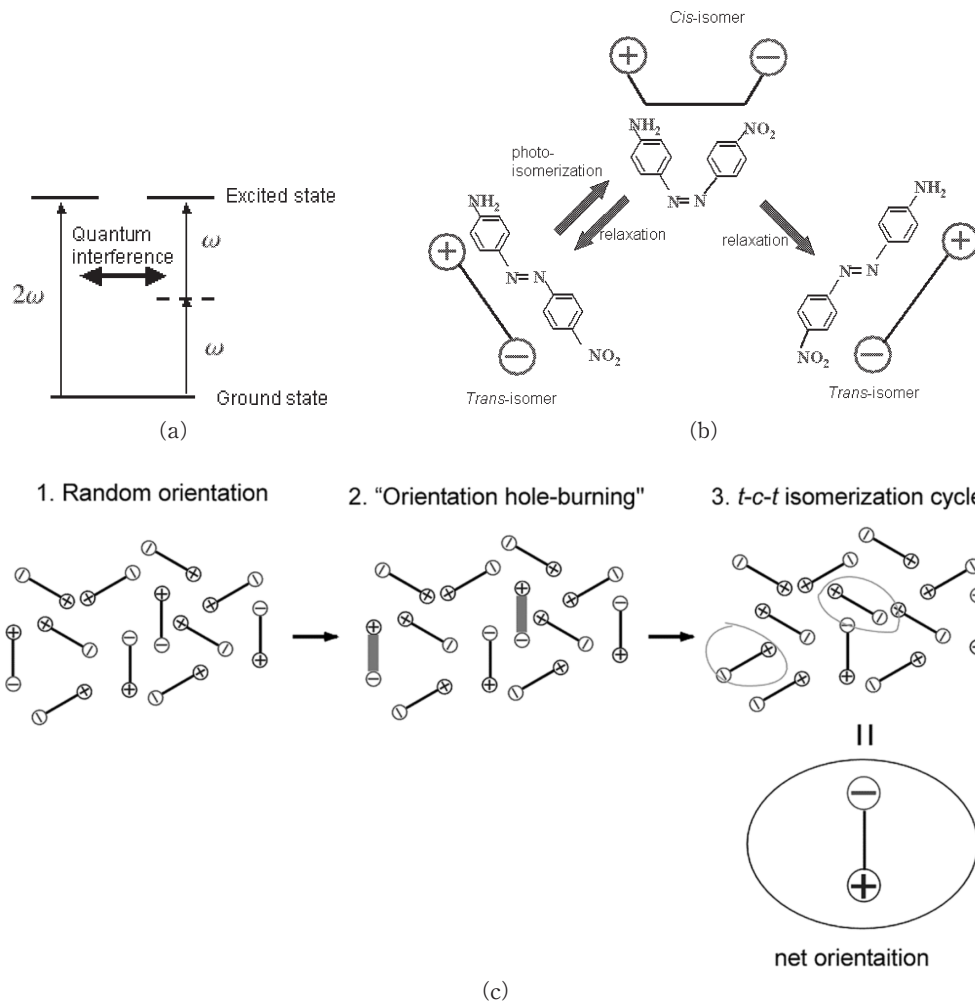


図3 (a) 2種の吸収遷移経路間の量子干渉, (b) 色素分子のトランス・シス異性化反応, (c) 光ポーリングの一連の過程。

位相によらないということがよく知られている。

本筋から多少離れるが、このOPAで発生するアイトラー光は800~1600 nmという1オクターブにわたる非常に広帯域なスペクトルをもっている。可変鏡を用いた適応型位相制御により、そのパルスを4.3 fsまで圧縮した報告がある¹³⁾。アイトラー光の中心波長970 nmに対する搬送波の周期に換算すると、4.3 fsは1.3周期に相当しており、可視・近赤外光領域における光サイクル数としては世界最短のレーザーパルスである。

2. 光ポーリング過程

光ポーリング過程では、基本波(ω)およびそのSH(2ω)のパルスを試料(今回は有機色素分子)に同時に入射させる¹⁶⁻¹⁸⁾。このとき、その励起確率は(上向き・下向きも区別して)配向依存性を示すが、これは、 ω パルスの二光子吸収遷移および 2ω パルスの一光子吸収遷移の経路が、量子力学的に干渉する結果である(図3(a))。この“orienta-

tional hole burning”と呼称される、分子配向に依存した励起過程に引き続いて、色素分子は、熱的に安定なトランス異性体から、不安定なシス異性体へと異性化を起し、その後、室温で100 ms程度の緩和時定数で再度トランス異性体へと熱緩和する(図3(b))。この際、緩和の経路が2通りあり、一方の経路をたどった場合には分子は元の配向を取り戻すが、もう一方の経路を辿った場合は、その配向が変化する。つまりこの一連のトランス-シス-トランスの異性化過程を通して、分子はある一定の確率でその配向を変化させることになる。ここまでをまとめると、図3(c)のようになる。(1) 分子は等方的に分布しており、その集団としての巨視的分極はゼロである。(2) ω パルス、 2ω パルスの同時照射により、ある特定の配向をもった分子のみが励起される(もちろん正確には、2つのレーザーパルスの作る分極と、分子配向との射影成分に応じた励起確率をもつのだが、図ではわかりやすいように描いてある)。(3) 励起された分子はトランス-シス-トランスの異性化過

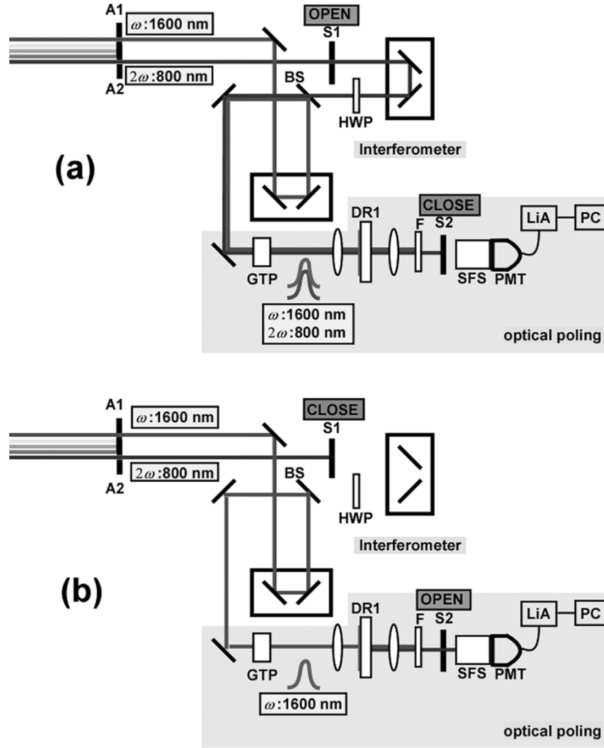


図4 光ポーリングの実験配置図。(a) 書き込み, (b) 読み出し。

程を通して, 元の配向を (ある一定の確率で) 失う。この分子集団を巨視的にみると, 励起が起きた配向とは逆向きの配向をもっていることになる。このようにして誘起された分子配向は, ω パルスを試料に単独で入射させることで発生する SH 信号 (分子配向の存在により反転対称性が破られているため, 実効的に 2 次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ をもつ) を測定することで, 観測することができる。

引き続いて, 光ポーリング過程の CEP 依存性について考察する。光ポーリング過程において, 光誘起される分子配向, すなわち 2 次の非線形感受率 $\chi_{\text{ind}}^{(2)}$ は, ω パルス, 2ω パルスのコヒーレントな重ね合わせ電場の 3 乗の時間平均 $\langle \rangle_t$ に比例する:

$$\begin{aligned} \chi_{\text{ind}}^{(2)} &\propto \langle \{ E_{\omega} \exp[-i(\omega t - k_{\omega} z) + i\phi_{\omega}^{\text{CEP}}] \\ &\quad + E_{2\omega} \exp[-i(2\omega t - k_{2\omega} z) + i\Delta\phi + i\phi_{2\omega}^{\text{CEP}}] \}^3 \rangle_t \\ &\propto \chi_{\text{ind}}^{(2)} \cos[\Delta k \cdot z + \Delta\phi + (\phi_{2\omega}^{\text{CEP}} - 2\phi_{\omega}^{\text{CEP}})] \end{aligned} \quad (1)$$

ここで $\phi_{\omega}^{\text{CEP}}$, $\phi_{2\omega}^{\text{CEP}}$ はそれぞれ, ω パルス, 2ω パルスの CEP を表す。 $\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega}$ は波数ベクトル不整合, $\Delta\phi$ は 2 つのパルスの相対位相差であり, また, $\chi_{\text{ind}}^{(2)} \propto \|E_{\omega} E_{2\omega}^*\|$ である。われわれの実験においては, 1 オクターブ以上に広がった超広帯域周波数コムを発生させ, その低周波数・高周波数成分をそれぞれ ω パルス, 2ω パルスとした。こ

の場合, ω パルス, 2ω パルスは同じ CEP の値を共有する, すなわち $\phi_{2\omega}^{\text{CEP}} = \phi_{\omega}^{\text{CEP}}$ である。これをもとの式 (1) に代入し, この条件下で古典的な波動方程式を解くことにより, ω パルスを試料に入射させたときの SH 信号強度 $I_{2\omega}^{\text{SHG}}$ は,

$$I_{2\omega}^{\text{SHG}} \propto \chi_{\text{eff}}^{(2)2} l^2 \{1 + \cos[2(\Delta\phi - \phi_{\omega}^{\text{CEP}})]\} \quad (2)$$

と表される。ここで, 試料の厚さ l は, 試料のコヒーレンス長 $l_c = 2\pi/\Delta k$ よりも十分に短いとしている。以下の実験では, $\Delta\phi$ を固定し $\phi_{\omega}^{\text{CEP}}$ のみを変化させることにより, 光ポーリング過程の効率が CEP に依存していることを確認する。

3. CEP 依存光ポーリング実験

実験には, 有機色素 Disperse Red 1 [化学式は 4-(N-(2-hydroxyethyl)-N-ethyl)-amino-4'-nitroazobenzene] を, poly-methylmethacrylate (PMMA) とともに tetrahydrofuran (THF) に溶解させた上で, ガラス基板上に作製したスピコート膜を試料として用いた。試料の厚さは $1.0 \mu\text{m}$ であり, コヒーレンス長 $3.9 \mu\text{m}$ に比べて十分に小さく, 式 (2) の導出の際に用いた条件を満たしている。実際の測定は, 以下のような「書き込み」「読み出し」の過程を繰り返すことで行った (図 4 (a) (b))。まず「書き込み」過程では, ω パルス, 2ω パルスを試料に同時に照射し, 前章で述べたような一連の過程により分子配向を誘起させる (図 4 (a))。その後, いったん 2ω パルスを機械的シャッター (S1) により遮り, ω パルスのみを試料に入射させる (図 4 (b))。分子配向が実効的に 2 次の非線形感受率として作用する結果発生する SH 信号により, 書き込み過程で誘起された分子配向の度合いが「読み出し」れる。この「書き込み」「読み出し」過程を交互に繰り返すことによって, 試料に誘起された分子配向の度合いを時々刻々測定することができる。発生した SH 信号は, 空間フィルターシステム (SFS) の後に置かれた光電子増倍管 (PMT) により検出され, レーザーの繰り返し周波数と同期させたロックイン増幅器 (LiA) により測定した。また, PMT の前に置かれた機械的シャッター (S2) は, 2ω パルスが試料に入射している際には閉じていて, PMT が 2ω パルスの直接入射により損傷を受けるのを防いでいる。

図 5 は, CEP をある一定値 ϕ_0 に固定した場合の, SH 信号強度の実時間変化である。まず (1) ω パルスのみを試料に入射させた。これは, 分子配向形成には ω パルス, 2ω パルスの同時照射が必須であることを確認するために

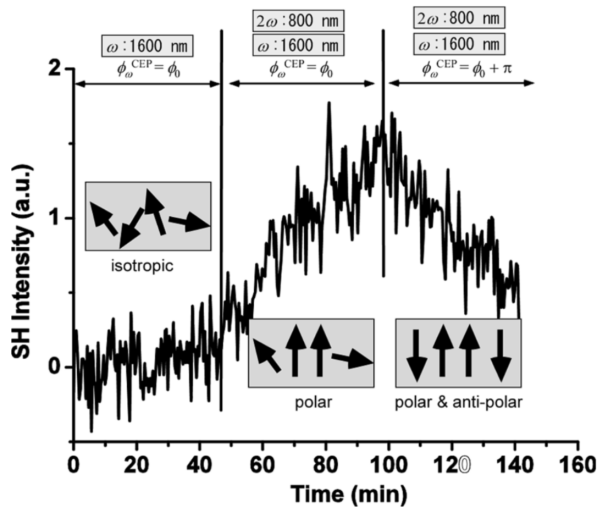


図5 光ポーリングの実験結果その1.

行ったもので、確かにSH信号強度はゼロのままであった。次に、(2) ω パルス、 2ω パルスを同時に試料に照射した。これにより試料に分子配向が形成されるわけだが、試料中では有機色素分子がPMMA支持材上にドーブされた格好になっており、いったん誘起された配向は（少なくとも実験時間内では）失われることはない（ $\tau_{\text{disorientation}} > 10$ 時間¹⁹⁾）。そのため、分子配向は蓄積され、実験結果が示すように線形に増加する。引き続いて、(3) CEPの値を ϕ_0 から $\phi_0 + \pi$ に変化させた。式(1)よりわかるとおり、CEPを π だけ変化させることは、誘起される2次の非線形感受率 $\chi_{\text{dis}}^{(2)}$ の符号、すなわち分子配向の上下を反転させることにほかならない。その結果、それまでとは逆向きの分子配向が誘起されることになるが、互いに逆向きの分子配向の重ね合わせは、むしろ反転対称性を解消するため、SH信号強度はそれまでの増加と同じレートで減少（単位時間あたりに誘起される分子配向の個数自体はこれまでと変わらないため）することになる。

次の実験例（図6）では、CEPを徐々に変化させたときのSH信号強度を、同様に逐次測定した。この測定では、単位時間あたりの配向の度合いは信号曲線（図6(a))を微分することで得られるが、それを図6(b)に示し、さらにそのときのCEPの値を重ねて示した。（この実験ではCEPの絶対値（原点）は原理的に定まらない。図では、CEPの原点のみをフリーパラメーターとしてフィッティングした。）この図では、分子配向の度合いがCEPの値に同期して変化しており、換言すれば、CEPにより分子配向を制御できたことを明確に示している²⁰⁾。

今回のように、量子干渉をCEPによって直接制御する

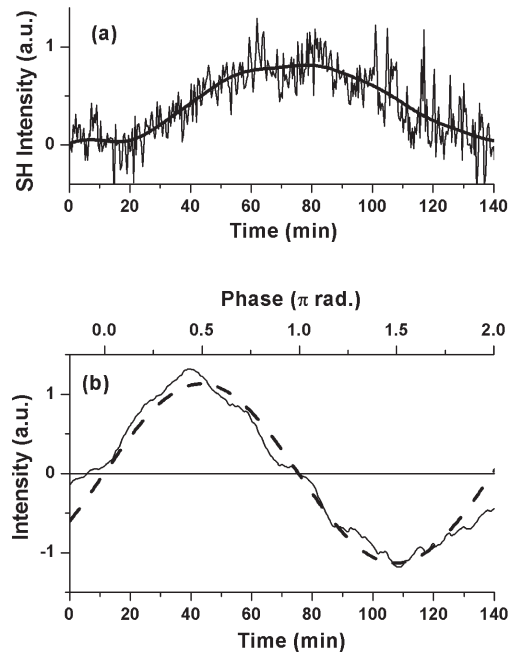


図6 光ポーリングの実験結果その2. (a) SH信号, (b) その微分（実線）とCEPの値（点線）.

ことは、これまで行われていたような相対位相制御とは区別されるべき、新たな制御法である。換言すると、CEPは、さまざまな分野に跨って研究が行われているコヒーレント制御における新たな制御パラメーターとしての地歩を占める可能性を秘めているわけであり、それに加えて、分子の配向制御といった分子運動、ひいては化学反応を制御し、反応生成物を高効率で得ることにもつながる新しい制御法を開発したことにより、CEP制御の有用性がさらに高まったともいえる。

文 献

- 1) A. Baltuska, Th. Udem, M. Uiberacker, M. Hentschel, E. Goulielmakis, Ch. Gohle, R. Holzwarth, V. S. Yakovlev, A. Scrinzi, T. W. Hänsch and F. Krausz: "Erratum: Attosecond control of electronic processes by intense light fields," *Nature*, **422** (2003) 189.
- 2) G. G. Paulus, F. Grasbon, H. Walther, P. Villorosi, M. Nisoli, S. Stagira, E. Priori and S. De Silvestri: "Absolute-phase phenomena in photoionization with few-cycle laser pulses," *Nature*, **414** (2001) 182-184.
- 3) D. J. Jones, S. A. Diddams, J. K. Ranka, A. Stentz, R. S. Windeler, J. L. Hall and S. T. Cundiff: "Carrier-envelope phase control of femtosecond mode-locked lasers and direct optical frequency synthesis," *Science*, **288** (2000) 635-639.
- 4) F. W. Helbing, G. Steinmeyer, U. Keller, R. S. Windeler, J. Stenger and H. R. Telle: "Carrier-envelope offset dynamics of mode-locked lasers," *Opt. Lett.*, **27** (2002) 194-196.
- 5) Y. Kobayashi, H. Takada, M. Kakehata, K. Torizuka: "Optical phase locking among femtosecond subharmonic pulses," *Opt. Lett.*, **28** (2003) 1377-1379.
- 6) A. Baltuska, T. Fuji and T. Kobayashi: "Visible pulse

- compression to 4 fs by optical parametric amplification and programmable dispersion control,” *Opt. Lett.*, **27** (2002) 306-308.
- 7) A. Baltuška and T. Kobayashi: “Adaptive shaping of two-cycle visible pulses using a flexible mirror,” *Appl. Phys. B.*, **75** (2002) 427-443.
 - 8) T. Kobayashi, T. Saito and H. Ohtani: “Real-time spectroscopy of transition states in bacteriorhodopsin during retinal isomerization,” *Nature*, **414** (2001) 531-534.
 - 9) S. Adachi, V. Kobryanskii and T. Kobayashi: “Excitation of a breather mode of bound soliton pairs in trans-polyacetylene by sub-five-femtosecond optical pulses,” *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002) 027401.
 - 10) A. Dubietis, G. Jonusauskas and A. Piskarskas: “Powerful femtosecond pulse generation by chirped and stretched pulse parametric amplification in BBO crystal,” *Opt. Commun.*, **88** (1992) 437-440.
 - 11) A. Baltuska, T. Fuji and T. Kobayashi: “Controlling the carrier-envelope phase of ultrashort light pulses with optical parametric amplifiers,” *Phys. Rev. Lett.*, **88** (2002) 133901.
 - 12) A. Baltuska, T. Fuji and T. Kobayashi: “Self-referencing of the carrier-envelope slip in a 6-fs visible parametric amplifier,” *Opt. Lett.*, **27** (2002) 1241-1243.
 - 13) S. Adachi, P. Kumbhakar and T. Kobayashi: “Quasi-monocyclic near-infrared pulses with a stabilized carrier-envelope phase characterized by noncollinear cross-correlation frequency-resolved optical gating,” *Opt. Lett.*, **29** (2004) 1150-1152.
 - 14) X. Fang and T. Kobayashi: “Self-stabilization of the carrier-envelope phase of an optical parametric amplifier verified with a photonic crystal fiber,” *Opt. Lett.*, **29** (2004) 1282-1284.
 - 15) T. Fuji, A. Apolonski and F. Krausz: “Self-stabilization of carrier-envelope offset phase by use of difference-frequency generation,” *Opt. Lett.*, **29** (2004) 632-634.
 - 16) F. Charra, F. Devaux, J. Nunzi and P. Raimond: “Picosecond light-induced noncentrosymmetry in a dye solution,” *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992) 2440-2443.
 - 17) C. Fiorini, F. Charra, J. M. Nunzi, P. Raimond: “Photoinduced non centrosymmetry in azo-dye polymers,” *Nonlinear Opt.*, **9** (1995) 339-347.
 - 18) N. B. Baranova and B. Y. Zeldvich: “Extension of holography to multifrequency fields,” *JETP Lett.*, **45** (1987) 717-720.
 - 19) C. Fiorini, F. Charra and J. Nunzi: “Six-wave mixing probe of light-induced second-harmonic generation: Example of dye solutions,” *J. Opt. Soc. Am. B.*, **11** (1994) 2347-2358.
 - 20) S. Adachi and T. Kobayashi: “Carrier-envelope phase-controlled quantum interference in optical poling,” *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2005) 153903.

(2006年10月11日受理)