

波長 3-4 ミクロンのアイドラ光を発生するための擬似位相整合条件を満たす分極反転周期が、ほぼ一定となる(図1)。つまり、単一の周期をもつ分極反転素子を利用して、広帯域な擬似位相整合条件を達成できるようになる。

研究提案者は図2に示す光パラメトリック増幅器を開発した。励起光源はチタン・サファイアレーザーの再生増幅パルス(時間幅 120 fs)である。サファイア板によって白色光を発生し、それに続けて周期分極反転MgO: LiNbO₃素子(分極反転周期 22.2 ミクロン、素子厚 1 mm、相互作用長 2 mm)を利用して二段階の光パラメトリック増幅を行った。

発生したスペクトルを図 3(a)に示す。波長 3-4 ミクロン帯でスペクトル半値全幅 600 nm (振動数幅 > 500 cm⁻¹)をもつコヒーレント中赤外パルスの発生に成功した。次に、厚み 1 mm のシリコン窓を透過させることで二次分散補償を行った。このときのSHG-FROGによる波形評価の結果を図 3(a) (b)に示す。このように、時間幅 45 fs のパルス発生(パルス中の電場振動が 4 サイクル)を実現した [Jpn. J. Appl. Phys. Vol.48, No. 4, 042501 (2009)]。

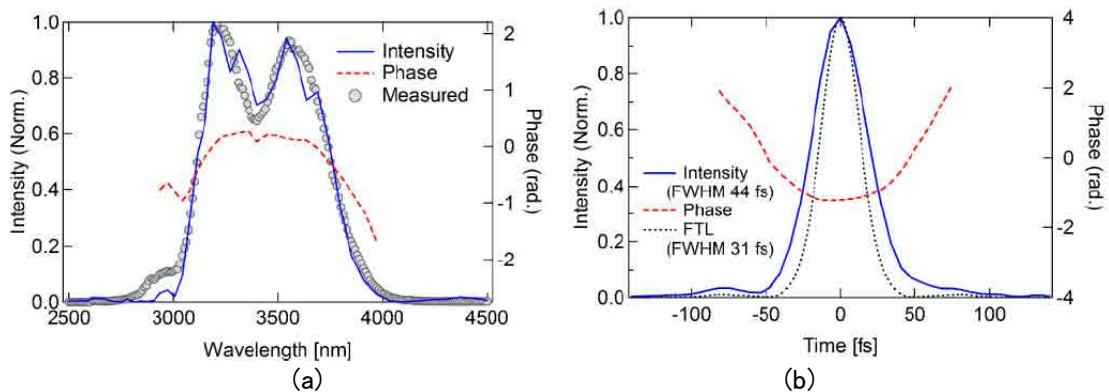


図3 (a) 測定された広帯域中赤外パルスのスペクトル(マーカー)および SHG-FROG 法によって再構築されたスペクトル強度と位相 (b) 再構築された時間領域での振幅と位相

4-2. 波長 5 ミクロン帯での 3 サイクルパルスの発生

先述の広帯域擬似位相整合法を利用して発生できる中赤外光は、波長 4.5 ミクロン以下に制限される。5 ミクロン以上の長波長域で、広帯域中赤外パルスを発生する手法として、われわれは半導体結晶中の自己位相変調の利用を考案し、その有効性を実証した(Ashihara et al., Opt. Lett. 34, 3839, 2010)。自己位相変調とは、3次の非線形光学効果により、光パルスのスペクトルが広帯域化する現象であり、可視~近赤外で広く利用されている。本研究では、波長域 1-20 ミクロンでの十分な透明性と、極めて大きな非線形性(非線形屈折率 $n_2 = 10^{-3}$ cm²/W)を併せ持つGaAs結晶に着目した。

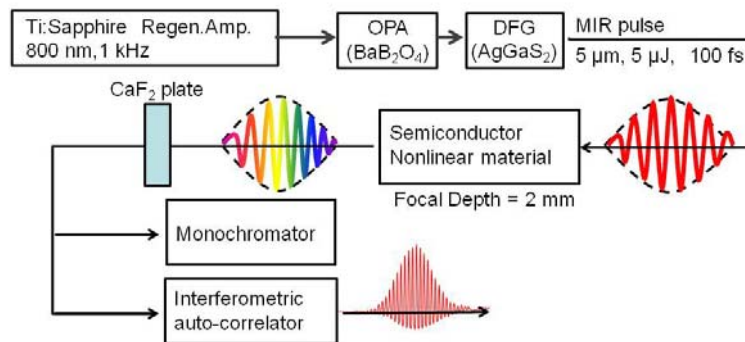


図 4 中赤外自己位相変調の実験装置図

図4に実験概略図を示す。光パラメトリック増幅と差周波発生により、中心波長 5ミクロン、時間幅100 fs、の中赤外光パルスが発生させ、その光パルスをGaAs結晶に集光して自己位相変調を起こした。集光条件などを最適化することにより、図5(a)に示す通り、オリジナルパルスのスペクトル幅540 nm (振動数幅 220cm^{-1})を、2060 nm (910cm^{-1})へ広帯域化することに成功した。このスペクトルから計算されるフーリエ限界パルスの時間幅は、28 fs(光電場振動に換算すると1.7サイクル)であった。

GaAs結晶中の分散性伝播と自己位相変調の結果、広帯域化したパルスは正チャープを伴って200 fsに伸張する。負の二次分散をもつCaF₂窓を利用して2次分散補償を行った結果、時間幅50 fsまで短パルス化することに成功した。図5(b)はこのときの干渉性強度自己相関信号である。ここで、スペクトル測定データを利用し、自己相関信号によくフィッティングするようにスペクトル位相を決定することで、波形評価を行った。得られた時間幅は、波長5μmの光電場振動に換算すると、3サイクルに相当する。

本手法は、非共鳴な非線形性を利用するため、動作波長を選ばない。そのため、二光子吸収が起こらず、材料が透明な波長域 2-20 ミクロンで一般的に有効な手法であるといえる。

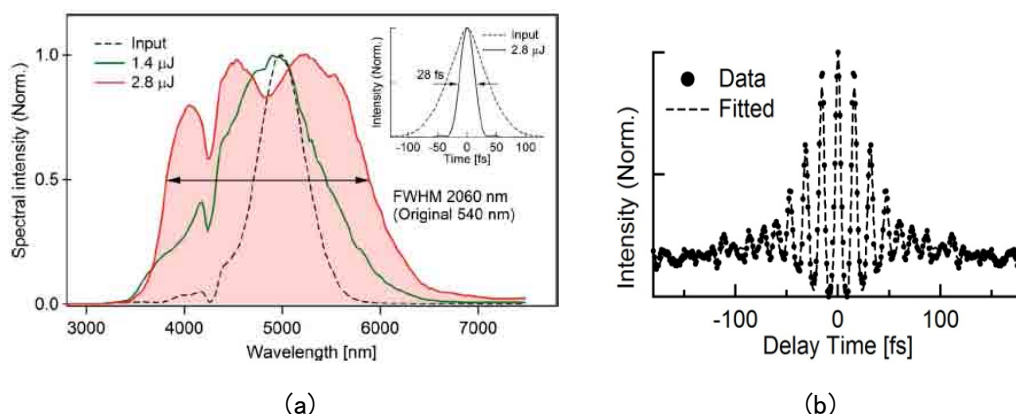


図 5 (a) 中赤外スペクトル広帯域化の実験結果(挿入図は計算されたフーリエ限界パルス)
(b) 分散補償を施した広帯域化パルスの干渉性強度自己相関信号とフィッティング結果

4-3. 中赤外ポンプ・プローブ分光装置の開発による水の振動エネルギー緩和の観測

分子ダイナミクスを観測へ向け、中赤外フェムト秒パルスを利用したポンプ・プローブ分光計測システムを立ち上げた(図6)。ポンプ光が試料を励起したのち、時間遅延をもって入射したプローブ光が分子の過渡吸収変化、ひいては分子の振動状態を観測する。マルチチャンネルHgCdTe検出器を利用して測定精度の向上を図り、ノイズレベルを 0.1 mOD以下に抑えた。相互相関測定を用い、装置の時間分解能を120 fsと評価した。

純水のOH変角振動モードのエネルギー緩和ダイナミクスの測定を行った(17th International Conference on Ultrafast Phenomena, submitted.)。変角振動モードは、分子内振動の中で最低の振動数をもつため、その励起寿命は、一分子から水素結合ネットワークへエネルギーを移行する速度を決定している。

温度制御水薄膜セルを作製し、液相水のOH変角振動エネルギー緩和の温度依存性を測定した。測定された室温および摂氏80度での過渡吸収スペクト

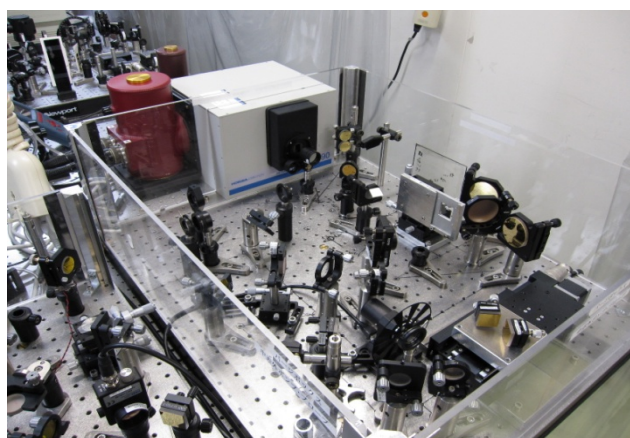


図 6 中赤外ポンプ・プローブ分光システム

ルをそれぞれ図7 (a) (b) に示す。誘導放出および吸収飽和による吸収の減少(1650 cm^{-1} 付近)と、励起状態吸収による吸収の増加(1560 cm^{-1} 付近)が瞬時的に立ち上がり、200–300 fs程度で減衰する様子が観測された。ピコ秒オーダーの吸収変化は、エネルギーの熱平衡化、すなわち温度上昇に伴う信号と解釈できる。

まず、温度上昇にともなうスペクトル変化は、高温で小さくなることがわかった。水には水素結合状態の異なる二成分が存在するといわれ、温度上昇に伴う吸収変化は、この二成分の比が変化することによって生じる、と考えられる。実験結果は、二成分比の温度による変化が、高温へ近づくと飽和する傾向を示唆している。数値解析の結果、エネルギーの緩和時間は21度で約200 fs、80度では約280 fsとなり、温度上昇とともに励起寿命が延びることがわかった。これは、水素結合が弱くなるにつれ、変角振動モードと分子間振動モードの非調和カップリングが弱くなることを示唆する。以上の通り、水の一分子に局在化したエネルギーが、水素結合ネットワークへ放出されるダイナミクスが、水素結合によって加速されていることを明らかにした。

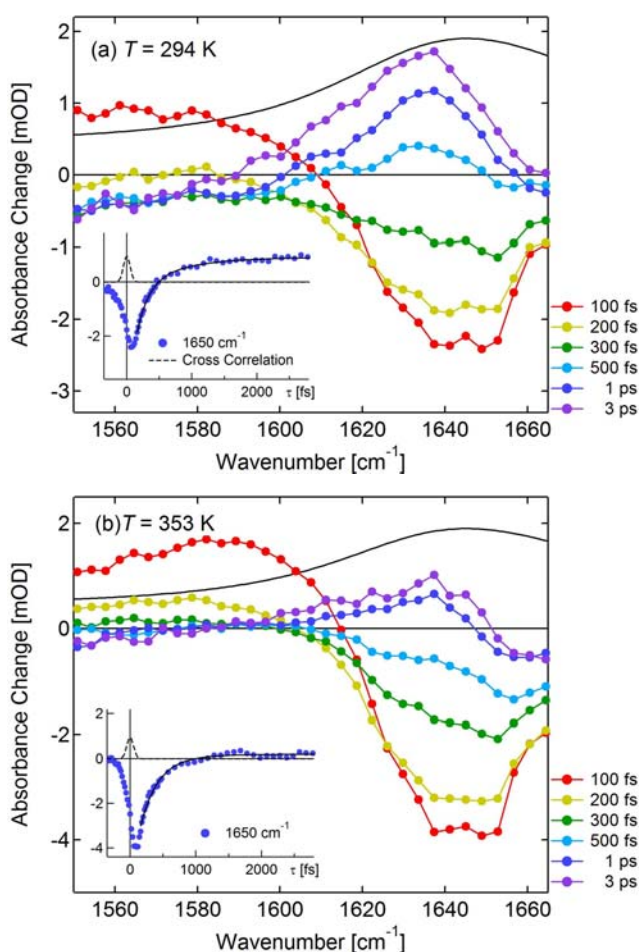


図7 中赤外ポンプ・プローブ分光システム

5. 自己評価

OH基やNH基の伸縮振動モードが存在する波長3ミクロン帯において、スペクトル幅 500 cm^{-1} を超す広帯域中赤外パルスの発生に成功し、パルス内の電場振動が4サイクルの短パルス化に成功した。次に、長波長領域でも有効な中赤外パルスのスペクトル広帯域化の手法を開発し、波長5ミクロンにおいて、900 cm^{-1} を超すスペクトル広帯域化と電場振動4サイクルへの短パルス化に成功した。これら二項目は、オリジナルなアイデアに基づいて行われ、従来法を凌ぐバンド幅の中赤外パルスの発生を実現したという点で、十分評価できる。研究期間中に波形整形器を開発したが、時間の制約から、これを広帯域パルスの分散補償に適用することはできず、3サイクルを切る極短パルス化に至らなかった点が残念である。

研究期間の後半から、中赤外時間分解分光測定装置を立ち上げた。この装置は、凝縮相で起こる分子振動のエネルギー緩和ダイナミクスを調べる上で、十分な時間分解能と測定精度を有する。この装置を利用して、純水のOH変角振動モードのエネルギー緩和現象に関して、その温度依存性を初めて観測した。そして、水素結合が、一分子から水素結合ネットワークへとエネルギーを放出するダイナミクスに与える影響を明らかにした点には一定の評価ができる。

6. 研究総括の見解

中赤外超短パルスによる分子および格子のダイナミクス制御というフィールドに先駆的に取り

組み、オリジナルなアイデアで、従来法を凌ぐバンド幅の中赤外パルスの発生を実現し、水分子の水素結合が、一分子から水素結合ネットワークへとエネルギーを放出するダイナミクスに与える影響を明らかにした。

主たる成果は次の3点である。

- 1) 周期分極反転ニオブ酸リチウムを非線形光学媒質とする光パラメトリック増幅器を開発し、中赤外波長域 3-4 ミクロンにおいて広帯域なスペクトルをもつ中赤外パルスの発生に成功した。
- 2) 半導体結晶中の自己位相変調の利用し波長5ミクロン帯での3サイクルパルスの発生に成功しているが、本手法は、非共鳴な非線形性を利用するため、動作波長を選ばない。そのため、二光子吸収が起こらず、材料が透明な波長域 2-20 ミクロンで使える有用な手法である。
- 3) 中赤外ポンプ・プローブ分光装置の開発による水の振動エネルギー緩和の観測を行い、水素結合が、一分子から水素結合ネットワークへとエネルギーを放出するダイナミクスに与える影響を始めて明らかにした。

研究成果は主に 5 編の原著論文に纏められているが、その高い評価は、「文部科学大臣表彰若手科学者賞」受賞、多数の招待講演に結びついている。

今後、開発した高度に制御された中赤外光を、電子的基底状態でのコヒーレント制御ツールへと展開し、分子の解離や異性化、分子性結晶の相転移などを誘導する新手法を確立する等、中赤外超短パルスによる分子および格子のダイナミクス制御というフィールドを切り拓くことを期待する。

7. 主な論文等

(A) ささきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

(1) 論文(原著論文)発表

- S. Ashihara, S. Fujioka, K. Shibuya, “Temperature Dependence of Vibrational Energy Relaxation of H₂O Bending Excitation in Neat Water”, 17 th International Conference on Ultrafast Phenomena (submitted).
- S. Ashihara and Y. Kawahara, “Spectral broadening of mid-infrared femtosecond pulses in GaAs,” Opt. Lett., Vol. 34, No.24, 3839-3841 (2009).
- S. Ashihara and Y. Kawahara, “Spectral broadening of mid-infrared femtosecond pulses in semiconductor materials,” Nonlinear Optics, JWA21 (2009).
- S. Ashihara, T. Mochizuki, S. Yamamoto, T. Shimura, and K. Kuroda, “Generation of Sub 50-fs Mid-Infrared Pulses by Optical Parametric Amplifier Based on Periodically-Poled MgO:LiNbO₃”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.48, No.4, 042501 (2009).
- S. Ashihara, N. Huse, A. Espagne, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, “Ultrafast Structural Dynamics of Water Induced by Dissipation of Vibrational Energy” J. Phys. Chem. A. Vol.111, No. 5, pp.743-746 (2007).

(2) 受賞

- 2009年4月 平成21年度 文部科学大臣表彰若手科学者賞
表彰業績名;「中赤外超短パルスを利用した分子振動ダイナミクスの研究」
表彰主催団体名;文部科学省

(3) 解説記事

- 芦原聡, “中赤外フェムト秒パルスによる水分子ダイナミクスの追跡,” レーザー研究 「時間分解レーザー計測の最近の進展」38-2, pp.101-105 (2009).

- ・ 芦原聡, “中赤外高速分光法で観る水の分子振動緩和現象” 分光研究 57-6, p.288 (2008).

(4) 招待講演

- ・ S. Ashihara, “Ultrafast vibrational relaxation and structural dynamics in liquid water,” The 6th Asian Conference on Ultrafast Phenomena (Taipei, 2010.01.10-13).
- ・ 芦原聡, “振動遷移による分子振動のコヒーレント制御へ向けて,” 「超高速過程における量子コヒーレンスの観測と制御」～量子情報処理から固体・生体分子ダイナミクス～ (東北大学, 2009.12.03-04).
- ・ 芦原聡, “広帯域赤外パルス発生と波形整形技術” 先端光量子科学アライアンスセミナー「フェムト秒レーザーパルス波形整形技術の基礎と新しい応用展開」(慶応義塾大学, 2009.03.29).
- ・ S. Ashihara, “Broadband pulse generation and pulse shaping in the mid-infrared,” Advanced Lasers and Their Applications 2009, pp.52-53 (Jeju, 2009.05.07-09).
- ・ 芦原聡, “中赤外高速分光法でみる水の分子振動緩和,” 日本レーザー学会年次大会 (名古屋, 2008.1.31-2.01).