

共鳴フェムト秒誘導ラマン分光法の開発と励起状態振動の研究

著者	阿部 健太
学位授与機関	Tohoku University
URL	http://hdl.handle.net/10097/54043

博士論文

共鳴フェムト秒誘導ラマン分光法の開発と
励起状態振動の研究

阿部健太

平成 23 年

目次

1. はじめに	1
2. 研究背景	3
2.1. 光合成初期過程と振動励起状態	3
2.1.1. 光合成初期過程	3
2.1.2. 励起エネルギー移動	6
2.1.3. カロテノイド	7
2.1.4. 光合成色素蛋白複合体 (LH1) 中のエネルギー移動	11
2.1.5. Hot S ₁ に関する疑問点	14
2.2. フェムト秒誘導ラマン分光	15
2.2.1. 時間分解自発ラマン分光とその限界	15
2.2.2. フェムト秒誘導ラマン分光 (FSRS)	18
2.2.3. 既存のフェムト秒誘導ラマン分光装置の問題点	22
2.2.4. FSRS に関連する研究動向	23
2.2.5. FSRS 以外の時間分解振動分光	27
2.3. 研究目的	30
3. 実験装置開発	31
3.1. 開発目標	31
3.2. フェムト秒吸収・誘導ラマン分光装置の高感度化	32
3.2.1. 原理	32
3.2.2. 1 kHz 同期検出による高感度分光装置開発	34
3.2.3. 装置性能	40
3.3. 波長可変ラマン励起光	43
3.3.1. 基本原理	43
3.3.2. 狭帯域 IR-OPA と SHG	46
3.3.3. 狭帯域可視 OPA と 0 分散フィルター	48
3.3.4. 出力特性	51
3.4. 共鳴フェムト秒誘導ラマン分光装置	53
4. 結果と考察	55
4.1. 試料と実験条件	55
4.2. Offset の除去	57

4.3. S_2 励起後の遅延時間依存性	62
4.4. 共鳴効果	65
4.4.1. 実験結果	65
4.4.2. 信号の反転	68
4.4.3. Hot S_1 信号のスペクトル	70
4.4.4. Anti-Stokes 側の共鳴信号	72
4.5. エネルギー移動における hot S_1 の役割	74
5. まとめ	77
付録 A. 数値シミュレーション	79
A.1. はじめに	79
A.2. 計算方法	79
A.2.1. 密度行列による誘導ラマン散乱の計算	79
A.2.2. 計算モデル	85
A.2.3. プログラム (Visual C++)	87
A.2.4. 計算精度	88
A.2.5. 信号とファイマンダイアグラム	90
A.3. 3 準位モデルのシミュレーション結果	92
A.3.1. 共鳴効果	92
A.3.2. ラマン励起光遅延時間依存性	94
A.3.3. 時間分解能	97
A.3.4. Offset の除去	100
A.3.5. コヒーレント振動の観測	104
A.4. β -カロテンの計算モデル	105
A.5. 高次効果	106
参考文献	108

1. はじめに

光合成は、地球上に降り注ぐ太陽光エネルギーの実に 50 % を有効利用する自然が創造した最高の光エネルギー変換機関である。光合成過程は何段階かに分類されるが、その初期過程を担うのは、光合成膜中に存在する直径 5–10 nm の色素蛋白複合体という、まさに天然のナノデバイスである。光合成を行う植物や細菌類は、種によりその組織構造はさまざまであるが、すべての種において太陽光を吸収するための光アンテナ系を持つ。光アンテナ系は集光性色素蛋白複合体 (Light Harvesting complex) と呼ばれ、(バクテリア) クロロフィル (図 1.1 における紫色と黄色の分子) とカロテノイド (図 1.1 における赤色の分子) といった色素を持ち、それを取り囲むように蛋白が配列している。図 1.1 は、X 線回折により解析された紅色光合成細菌における集光性色素蛋白複合体 LH2 である。LH2 は高いエネルギー伝達効率を実現するため、光合成色素が 9 回回転対称 (種によっては 8 回回転対称) といった規則正しい配列をしたリング状の超分子構造を持つ。光合成初期過程におけるエネルギー移動はエネルギーロスを最小限にするため、その組織的な構造は最適化されている。同様に、色素蛋白複合体に結合されるカロテノイドも特定の構造と共役 2 重結合数を持ったカロテノイドが選択されている。また、エネルギー移動過程においてはアンテナ色素分子がもつ振動が重要であることが、最近の研究で明らかにされてきている。しかし、光合成初期過程の複雑なエネルギー移動過程の中の振動ダイナミクスを調べることは容易ではない。本研究では、光合成初期過程を担う色素であるカロテノイドの中でも最も代表的な β -カロテンに着目し、その超高速緩和過程の中の振動ダイナミクスを解明することを目的とした。

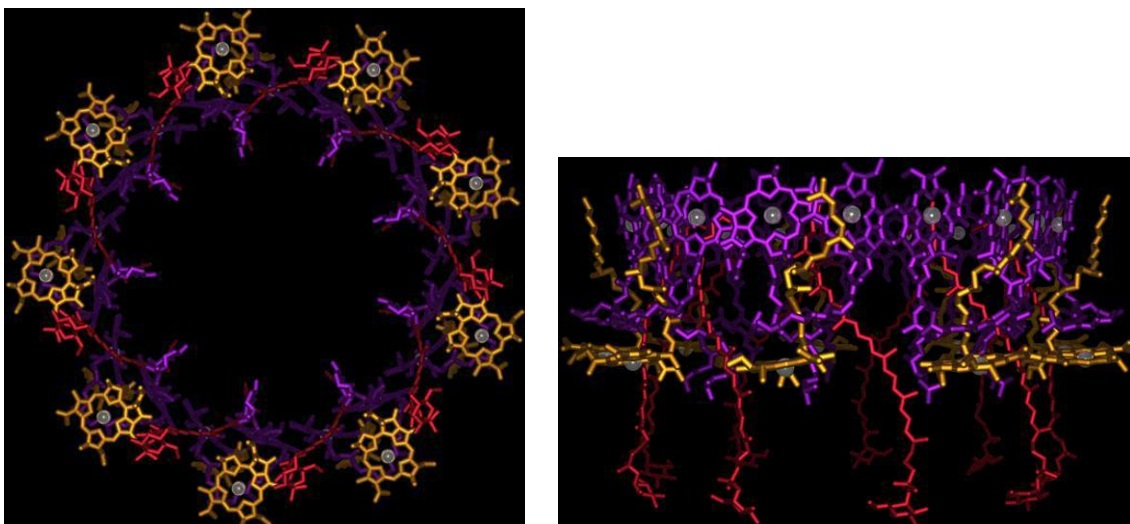


図 1.1: X 線回折により決定された、LH2 *Rhodospirillum rubrum* の構造 (Prof. R. J. Cogdell のホームページより。URL; <http://www.gla.ac.uk/researchinstitutes/biology/staff/richardcogdell/researchinterests/lh2complex/lh2imagegalleries/>)

振動分光法は自然を原子、分子レベルで観察する最も基本的な手段の一つである。分子の振動分光では、振動スペクトルの特徴から分子構造を明らかにできることから‘分子の指紋’とまで呼ばれることもある。生体物質の構造決定のための有力な手法として、赤外吸収スペクトル分光やラマン散乱スペクトル分光がある。これらの手法は、近年のレーザー技術・光エレクトロニクス技術の進歩による高速時間分解能の獲得で、現在の自然観察の時間分解研究の最先端をリードするようになっている。本研究では、我々の研究グループで開発されたフェムト秒誘導ラマン分光法をさらに発展させ、光合成初期過程の研究に必要な性能を得ることにした。

本論文の構成を以下に述べる。第 2 章では研究背景として、光合成初期過程における振動励起状態およびフェムト秒誘導ラマン分光法についてのこれまでの研究を概観し、その問題点および研究目的を述べる。第 3 章では、研究遂行に必要となる共鳴フェムト秒誘導ラマン分光装置の開発についてまとめる。第 4 章では、 β -カロテンの実験結果とその考察を述べる。第 5 章は研究全体のまとめである。付録には、考察の際に実験結果との比較を行うために行った数値シミュレーションについて述べ、本論では取り上げなかったシミュレーション結果についても紹介する。

2. 研究背景

2.1. 光合成初期過程と振動励起状態

2.1.1. 光合成初期過程

生命が活動するためのエネルギーは、光合成によって光エネルギーから作られた化学エネルギーである。光合成反応のエネルギー変換は効率よく行われており、光を捕集する初期過程においてはエネルギー移動の量子収率がほぼ 1 となる高効率な系も報告されている。そのためエネルギー問題やグリーンエネルギーに注目が集まる昨今において、光合成反応の過程を解明することは非常に有用である。

光合成は、高等植物、藻類、光合成細菌によって行われ、光エネルギーを用いて糖を作り出す。光合成の初期過程では、光捕集複合体 (light-harvesting complexes; LH complexes) が光子を吸収し、励起エネルギーを反応中心 (reaction centers; RCs) へ送る (図 2.1)。その後、以下のような過程を経て、光合成は行われる。LH 複合体から受け取った励起エネルギーを用いて RCs で電荷分離が行われ、ユビキノロン (Q) を酸化させる ($Q \rightarrow Q^{\cdot-}$)。 $Q^{\cdot-}$ は細胞質 (cytoplasm) 側からプロトンを取り込み、 QH_2 になった後、クロマトフォア膜中にあるキノンプールに送り出される。その後、 QH_2 は、ユビキノロンシトクロム bc_1 複合体でペリプラズマ側にプロトンを放出し、電子をシトクロム c_2 複合体に渡す。シトクロム c_2 複合体は電子を RCs へ戻す。このようにして、細胞質側とペリプラズマ側でプロトンの濃度勾配を作り、この勾配を利用して ATP 合成酵素 (ATPase) で ATP を合成する。デヒドロキナーゼでは同様に QH_2 によって作られたプロトンの濃度勾配を用いて、水素供与体である基質 AH_2 が $NADP^+$ を還元して NADPH を作る。そして、カルビン・サイクルで二酸化炭素、ATP、NADPH から糖の合成を行う。

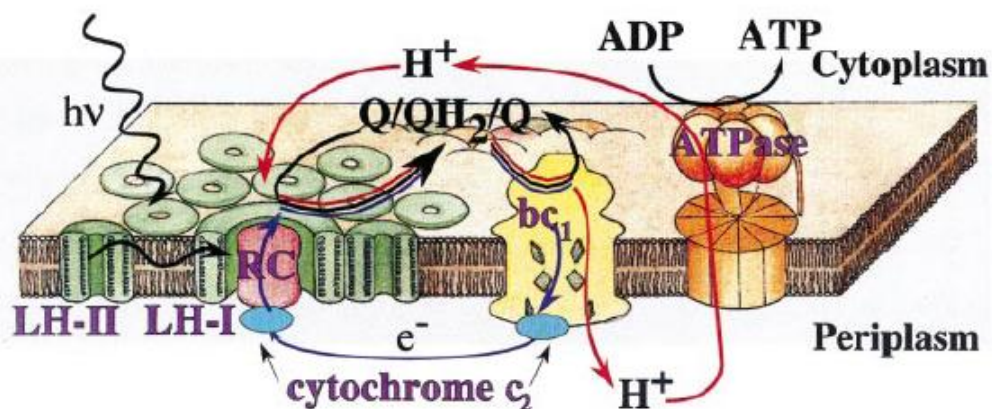


図 2.1: 紅色細菌のクロマトフォア膜の模式図[1]。LH1 複合体 (light-harvesting 1 complexes) のリング内に RC があり、その LH1 複合体を複数のリング状をした LH2 複合体 (light-harvesting 2 complexes) が囲んでいる。

光合成細菌の LH 複合体には、一般的に LH2 複合体 (LH2) と LH1 複合体 (LH1) という 2 種類があり、共に RC の光吸収断面積を広げる役目をしている。特に LH2 の合成される量は光の強度によって変化し、光吸収断面積を調整する役割を持っている[2]。LH2 複合体は、生体内のクロマトフォア膜で図 2.2 のように LH1 複合体を囲むように配置している。LH1 は LH2 より大きなリング構造をしており、LH1 のリング内に励起エネルギーを渡す RC が入っている。

LH2 複合体の構造は、図 1.1 のように 1 個の B800 (BChl Q_y 準位の吸収が 800 nm の BChl a)、2 個の B850 (BChl Q_y 準位の吸収が 850 nm の BChl a)、1 個のカロテノイドがサブユニットを作り、このサブユニットが 9 回回転対称となるようにリング状に並んでいる。B800 と B850 の吸収ピークの違いは BChl a の環構造の向きと蛋白質との相互作用、BChl 間の相互作用によって生まれている。

LH1 と RC は図 2.3 のような構造をしている。LH1 は、2 個の B875 (BChl Q_y 準位の吸収が 875 nm の BChl a) がサブユニットを作り、このサブユニットが RC を囲んで 16 回回転対称の 1 つが欠けた形でリング状に並んでいる。LH1 中のカロテノイドの位置はまだ決定されていないが、バクテリオクロロフィル (BChl) とカロテノイドの存在比が 2:1 であるため、2 つの B875 に対して 1 つのカロテノイドが LH2 と同様に配列されていると考えられている。RC にある Special pair と呼ばれる 1 組の BChl a が励起されると RC で電荷分離のプロセスが始まる。図 2.1 に示した Q, Q_H の移動は LH1 のリングが欠けているところを通して行われる[3]。

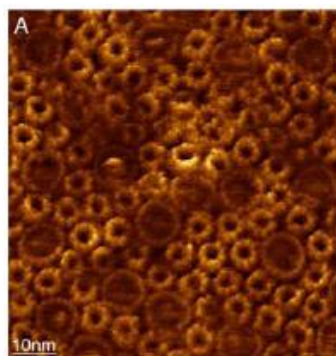


図 2.2: 光合成細菌 *Rsp. photometricum* のクロマトフォア膜の AFM 像[4]。小さいリングが LH2 複合体。大きいリングが LH1 複合体。LH1 複合体リングの中に RC が存在している。

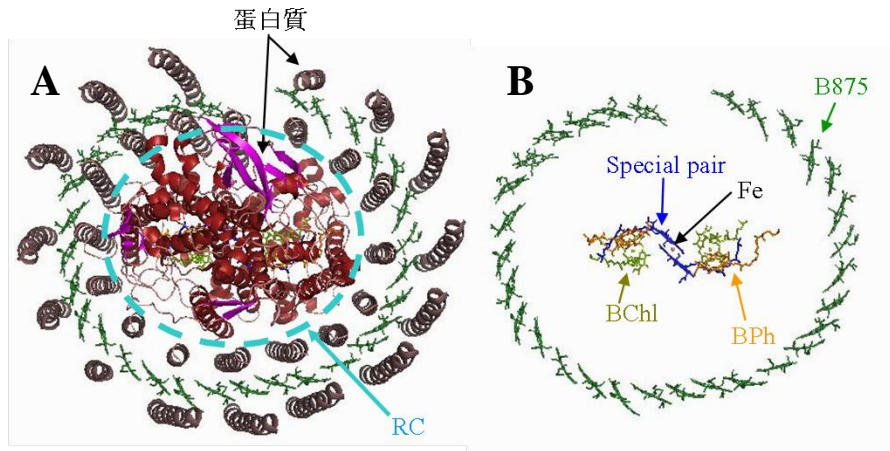


図 2.3: X線構造解析によって決定された *Rhodospseudomonas. Palustris* 由来の RC-LH1 複合体の構造 (Protein Data Bank より)。A、B は、ペリプラズマ側から見た図。B は、蛋白質を除いて表示。Special pair: RC にある 1 組の BChl a 。Special pair が励起されると RC で電荷分離のプロセスが始まる。BPh: バクテリオフェオフィチン。B875: LH1 中の BChl a (Q_y の吸収ピークが 875 nm)。

図 2.4、図 2.5 に光合成初期過程におけるエネルギー移動のモデル図とエネルギー準位図を示す。LH2、LH1 のカロテノイドは、光学許容な S_2 で緑色の光を吸収し、同じ複合体中の BChl に吸収した励起エネルギーを渡す。このときの経路として $Car S_2 \rightarrow BChl Q_x$ 、 $Car S_1 \rightarrow BChl Q_y$ がある。BChl Q_y まで励起エネルギーが来ると BChl 間のエネルギー移動が始まる。BChl Q_y 準位は、複合体中で BChl 間相互作用、蛋白質との水素結合、B850 と B800 のように複体内での BChl の面の向きの違いにより、RC へ向かうにつれてエネルギー準位が下がるようになっている。また Q_y の遷移双極子の向きは、LH1 中の B875 と LH2 中の B850、B800 のすべてでクロマトフォア膜の面に対して平行になっており、エネルギー移動が起こりやすくなっている。これらの工夫により、エネルギーの伝達効率の低下を抑えている。ただし、最後の LH1 から RC へのエネルギー移動はエネルギーが上がる方向に起きる。これは RC でスペシャルペアから電子伝達が行われた後にスペシャルペアに残る正孔が LH1 に逆戻りし、不必要な障害になるのを防ぐ役割をしている。それぞれの励起エネルギー移動速度は $S_2 \rightarrow Q_x$ は ~ 50 fs、 $S_1 \rightarrow Q_y$ は ~ 3 ps、LH2 内の B800 \rightarrow B850 は ~ 0.7 ps、LH2 リング間 (B850 \rightarrow B850) は $\sim 3-10$ ps、LH2 \rightarrow LH1 (B850 \rightarrow B875) は $\sim 2-8$ ps、LH1 \rightarrow RC (B875 \rightarrow スペシャルペア) は $\sim 30-70$ ps である[5][6]。光合成反応を阻害する移動である RC \rightarrow LH1 は ~ 8 ps であるが RC 内でスペシャルペアから電子が移動するのが ~ 3 ps であるため、RC は効率良く励起エネルギーをトラップしている[1]。

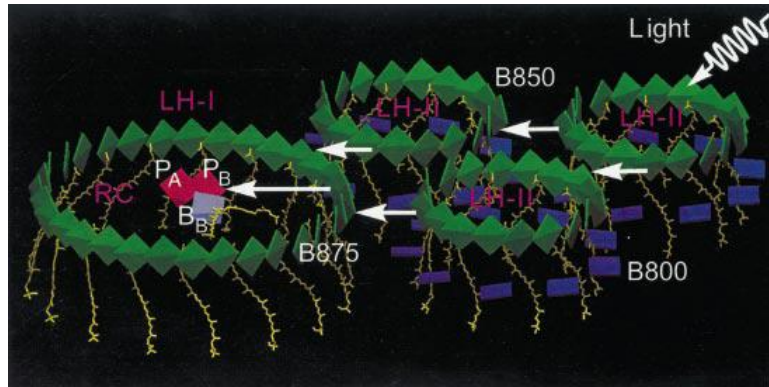


図 2.4: エネルギー移動のモデル図[1]。四角形は BChl *a* を表す。LH2 中の緑:B850、青:B800。LH1 中の緑:B875。P_A、P_B、B_B: RC の BChl *a*。P_A、P_B はスペシャルペアと呼ばれる。黄色はカロテノイドを表す。

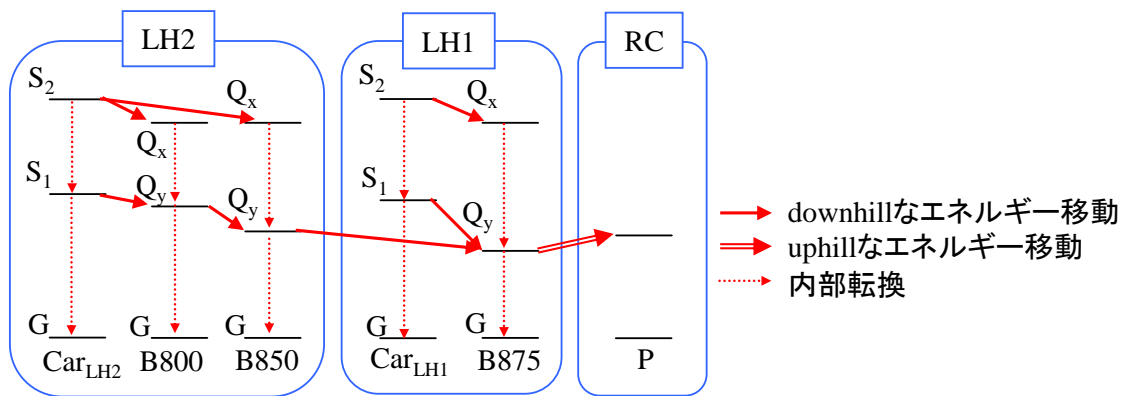


図 2.5: LH 複合体と RC のエネルギー準位図と励起エネルギー移動経路。P はスペシャルペアと呼ばれる BChl を表す。

2.1.2. 励起エネルギー移動

励起エネルギー移動は、励起エネルギーのドナー分子 D とアクセプター分子 A の相互作用の強さに応じて、いくつかの励起移動機構に分けられる。相互作用が非常に強い (強結合) ときは電子励起過程が分子振動等に乱されることなく、コヒーレンスを保ったまま 2 分子間を励起子のように移動する。相互作用が非常に弱い (弱結合) ときは電子励起状態が分子振動等で大きく乱され、ごく短い時間内だけ続く、断続したコヒーレンスを用いて励起移動する。この場合の励起移動は分子間力の種類によってフェルスター機構とデクスター機構に分類される (図 2.6)。分子間力が遷移双極子間相互作用の場合をフェルスター機構と呼び、励起移動速度は分子 D の蛍光スペクトルと分子 A の吸収スペクトルの重なりが大きいほど速くなる。分子 D と分子 A の分子間力を遷移双極子間相互作用の代わりに拡張した遷

移多重極子間相互作用の和を用いた機構をクーロン機構と呼ぶ。2分子間距離が非常に小さくなり分子間で電子雲の重なりができるとき、デクスター機構または交換機構と呼ばれる機構が有効に働くようになる。デクスター機構では分子Dと分子Aの波動関数の重なりを必要とし、A-B分子間距離に関して指数関数形で減少する。これに対してクーロン機構はA-B分子間距離の2乗に反比例する。そのため、デクスター機構は短距離励起移動で有効に働き、クーロン機構は長距離励起移動で有効に働く。強結合と弱結合という2分子間の相互作用の極限について述べたが、その間の相互作用の大きさがある程度大きく、分子振動等によって少ししか乱されない励起移動は中間結合励起移動と呼ばれる。光合成の集光系では多くが中間結合移動に属している[7]。

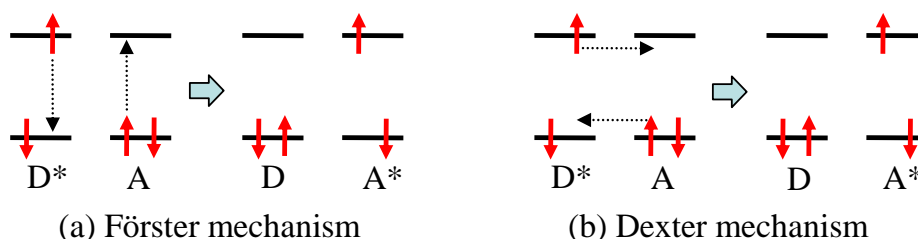


図 2.6: (a) フェルスター機構と (b) デクスター機構のモデル図。*は励起状態を表す。

2.1.3. カロテノイド

β -カロテンを代表とするカロテノイドは、図 2.7 のように炭素の二重結合と一重結合を交互に繰り返すポリエン骨格を持っている。 β -カロテンはにんじんなどの野菜に多く含まれているカロテノイドであり、人間の目に必要なビタミン A の元になっているが、栄養素として重要なだけでなく、野菜の色にも関わっている色素である。 β -カロテンが含まれている野菜は赤や黄色の色をしているが、これは β -カロテンが π 電子による $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移により 400–600 nm に強い吸収体を持つため、その補色が人間の目に見えるわけである。

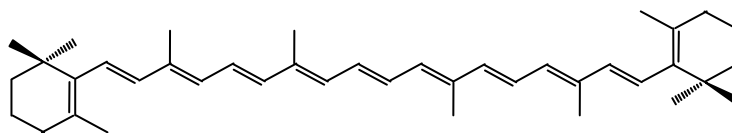


図 2.7: β -カロテンの構造 (all-trans 体)。

カロテノイドは LH 複合体において 2 つの重要な役割を担っている。1 つ目の役割は BChl が吸収できない可視光を吸収し BChl へ励起エネルギーを渡す光捕集作用である。図 2.8 の LH 複合体の吸収スペクトルのように、カロテノイドは BChl の吸収できない緑色の光を吸収している。

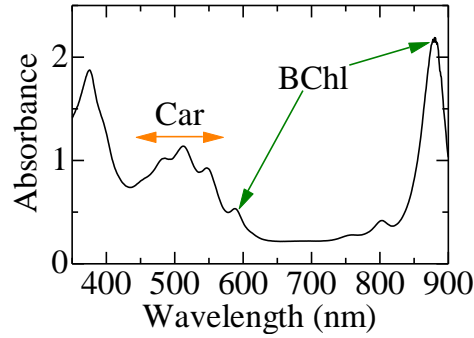


図 2.8: *Rhodospirillum rubrum* S1 由来の LH1 複合体の吸収スペクトル。450~550 nm にカロテノイドの吸収がある。

2 つ目は過剰な光によってもたらされる障害を防ぐ光障害防御作用である。BChl に強すぎる光が当たった場合、BChl が三重項状態 ($^3\text{BChl } a^*$) になることが知られている[8]。この状態は反応性に富み、細胞成分を破壊する一重項酸素 ($^1\text{O}_2$) などを作る。カロテノイドは $^3\text{BChl } a^*$ をすばやく消去し $^1\text{O}_2$ などの生成を防ぐ、または作られた $^1\text{O}_2$ をすばやく消去する役割を担っている。

光合成の初期過程 (光捕集と励起エネルギー移動) に関与する主なカロテノイドの励起エネルギー準位は第二励起一重項状態 S_2 、第一励起一重項状態 S_1 である。all-*trans* 体のカロテノイドのポリエン骨格が C_{2n} の点群対称に属していると仮定すると、 S_2 は 1^1B_u^+ 、 S_1 は 2^1A_g^- である。基底状態は 1^1A_g^- であるため、基底状態から S_1 への遷移は光学的禁制遷移である。よって、 S_2 が光学的許容な最低励起一重項状態となる。この S_2 (1^1B_u^+)、 S_1 (2^1A_g^-) はポリエン骨格の長さに依存することが示されている (図 2.9) [9][10]。カロテノイドのポリエン骨格の 2 重結合の数を n とするとエネルギー準位は

$$E(S_2) = \frac{17.74}{2n+1} + 1.67 \text{ (eV)} \quad (2.1)$$

$$E(S_1) = \frac{27.17}{2n+1} + 0.47 \text{ (eV)} \quad (2.2)$$

と表される。そして、カロテノイドには、 S_2 と S_1 以外に S_2 と S_1 の中間に光学的禁制な励起一重項状態 1^1B_u^- 、 3^1A_g^- が存在するという結果も示されている。

$$E(3^1\text{A}_g^-) = \frac{59.63}{2n+1} - 0.37 \text{ (eV)} \quad (2.3)$$

$$E(1^1\text{B}_u^-) = \frac{48.95}{2n+1} - 0.13 \text{ (eV)} \quad (2.4)$$

これらの準位以外に LH 複合体中では、カロテノイド単体ではほとんど観測されない S^* と呼ばれる励起状態が観測されている。LH1 中では S^* の生成過程に BChl が影響しており、新たな光障害保護作用に関連しているとの報告がある[11]。しかし、本研究で用いる β -カロ

テンでは S^* はほとんど観測されないので、ここでは詳しい説明は省略する。

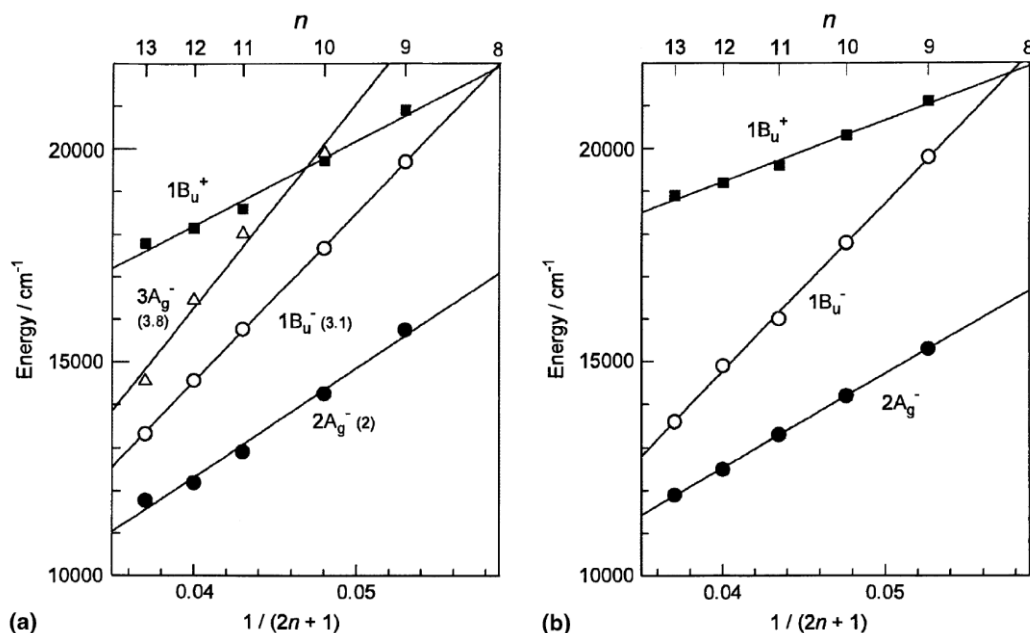


図 2.9: (a) 結晶化したカロテノイド類において、共鳴ラマン励起分光により得られた励起状態エネルギーの共役長依存性、(b) n -ヘキサン中のカロテノイド類において、高感度発光分光により得られた励起状態エネルギーの共役長依存性。

β -カロテンは一次元的なポリエン構造に非局在化した π 電子により、超高速光学応答、高い非線形光学応答を示す物質である[12][13][14]。 β -カロテンは単体の場合、図 2.10 に示すように光を吸収して S_2 状態に励起された後、およそ 150 フェムト秒で S_1 状態に緩和する。また、 S_1 状態から基底状態へおよそ 10 ピコ秒の時間をかけて緩和する[12]。理論計算及び定常分光の結果からは S_2 状態から S_1 状態への緩和過程に $1^1B_u^-$ の中間状態が存在することが提案されている[9][10][15][16][17]。しかし中間状態の寿命は非常に短いため、時間分解分光による直接的な観測はできていない。

S_0 や S_1 が持つ振動モードとして、 β -カロテンのポリエン骨格を構成する炭素の二重結合 (C=C) による伸縮振動モード (ν_1 モード) や、単結合 (C-C) による伸縮振動モード (ν_2 モード) が代表的である。これらは β -カロテンのラマン分光測定において、強い信号を持つモードである。そのほかにはポリエン骨格の炭素に結合した水素との間の変角振動モードを持つ。 β -カロテンのフェムト秒吸収分光では、図 2.11 に示すように振動基底準位とは異なる時間依存性やピーク位置を持つ信号が現れる[18]。光励起後 0.5 ps に観測される 2.16 eV にピークをもつ過渡吸収は、2.0 ps 後の S_1 の過渡吸収にくらべてブロードであり低エネルギーまで伸びているため、hot S_1 によるものと説明されている。近年、このような緩和過程に現れる振動準位は hot S_0 、hot S_1 などと呼んで区別され注目されるようになっている。

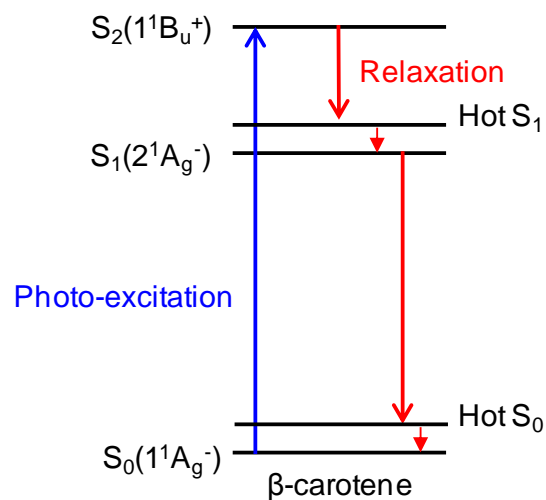


図 2.10: β -カロテンのエネルギー準位図。

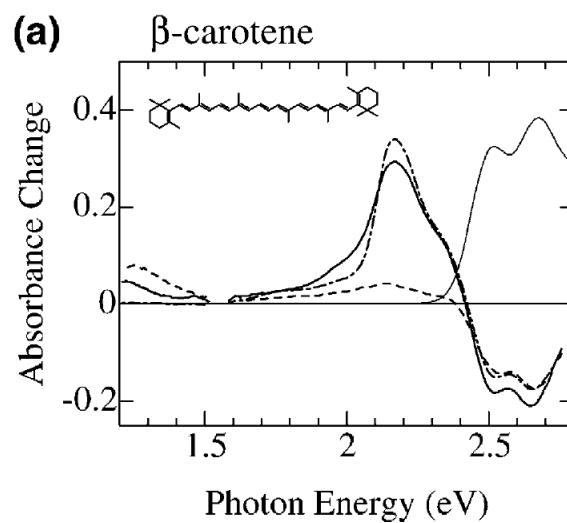


図 2.11: 励起波長 400 nm で光励起後 0.0 ps (破線)、0.5 ps (太実線)、2.0 ps (1 点鎖線) における β -カロテンの過渡吸収スペクトル[18]。細実線は定常吸収スペクトルである。0.5 ps の S_1 はブロードであり、hot S_1 によるものと説明されている。

2.1.4. 光合成色素蛋白複合体 (LH1) 中のエネルギー移動

本研究グループによる過去の報告から、LH1 内でのエネルギー移動機構は単純な 6 準位系 (Car S_2 、 S_1 、 S_0 、BChl Q_x 、 Q_y 、Ground) だけでは説明できず、カロテノイド (Car) の振動状態やバクテリオクロロフィル (BChl) の中心金属の影響を考慮する必要性が明らかにされている[19]。この研究では LH1 を構成している Car や BChl を換えることでエネルギー準位を変化させ、エネルギー移動効率との関係性を評価している。このため、試料に *Rs. rubrum* 由来の再会合 LH1 を用いている。図 2.12 に各試料の定常吸収スペクトルとエネルギー準位図を示す。LH1(Spx)と LH1(Sph)はそれぞれ Car に spirilloxanthin ($n = 13$) と spheroidene ($n = 10$) を用いて再会合したものである。 n はポリエン骨格の共役 2 重結合の数であり、 n が大きくなるほど Car の励起準位のエネルギーが小さくなる[9][10]。さらに、BChl の中心金属を Mg^{2+} から Zn^{2+} に換えた Zn-BChl を再会合した LH1(SphZn)を用いている。図 2.12 の定常吸収スペクトルから spirilloxanthin と spheroidene の違いにより LH1(Spx)と LH1(Sph)では Car S_2 状態のエネルギーが異なり、LH1(Sph)と LH1(SphZn)では BChl Q_y 状態のエネルギーが異なることが分かる。

Car と BChl 間のエネルギー移動を遷移双極子間相互作用によって起こるフェルスター機構で考えると、励起移動速度はドナーの蛍光スペクトルとアクセプターの吸収スペクトルの重なりが大きいくほど速くなる。そのため、2 準位間のエネルギー差が小さいほど移動効率が良くなる。よって、LH1(Spx)と LH1(Sph)を比較すると $S_2 \rightarrow Q_x$ 、 $S_1 \rightarrow Q_y$ では LH1(Spx)の方が、 $Q_x \rightarrow S_1$ では LH1(Sph)の方が移動効率が良くなると予想される。

図 2.13 は波長可変励起光を用いて LH1(Spx)の Car S_2 状態を光励起した後の時間分解吸収変化スペクトルである。図 2.13 (a) の過渡吸収スペクトルは大きく次の 4 つに分けられる。①1000–1200 nm の Car S_2 の励起状態吸収、②620 nm の Car S_1 の励起状態吸収と 575 nm の Car S^* の励起状態吸収、③450–560 nm の Car の退色、④890 nm 付近の BChl の退色と誘導放出である。これらの信号の遅延時間依存性から得た寿命をもとにグローバル解析[20][21]を行い、それによって得られた各寿命成分のスペクトルを図 2.13 (b) に示す。可視域で得られた 5 つの成分はそれぞれ、0.02 ps は Car S_2 、0.2 ps は Car hot S_1 、1.6 ps は Car S_1 、8.5 ps は Car S^* 、 > 400 ps は Car T に同定される。同様の解析を近赤外領域のスペクトルと BChl Q_x 状態を励起した後の過渡吸収スペクトルにも行う。こうして得られた各準位の信号強度はその分布数に比例するので、これらを S_2 励起と Q_x 励起で比較することでエネルギー移動効率が求められる。

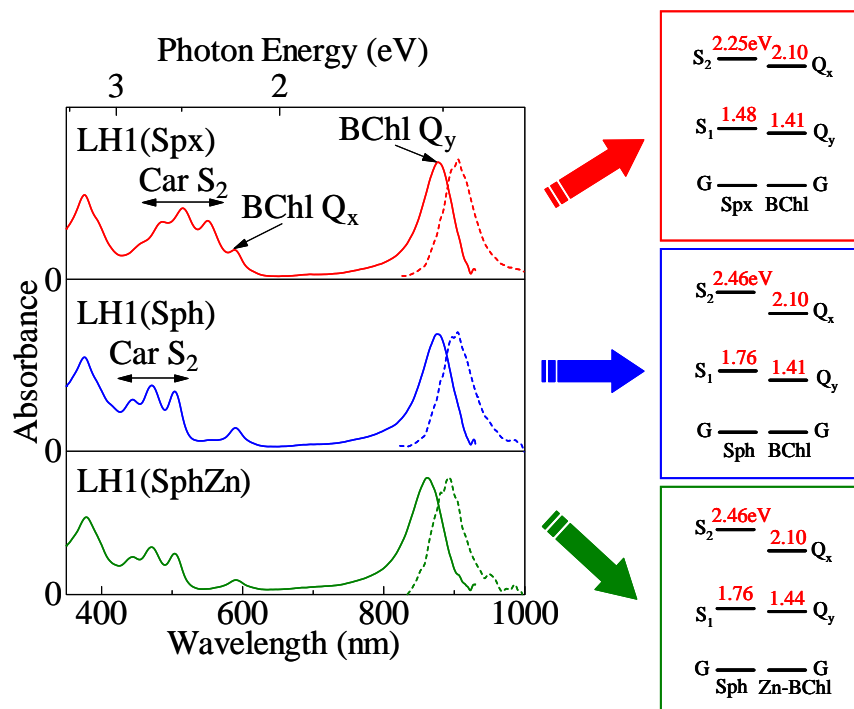


図 2.12: *Rs.rubrum* 由来の再会合 LH1 の定常吸収スペクトル (実線) と発光スペクトル (破線)。右は定常吸収スペクトルと理論計算から求めたエネルギー準位図[19]。

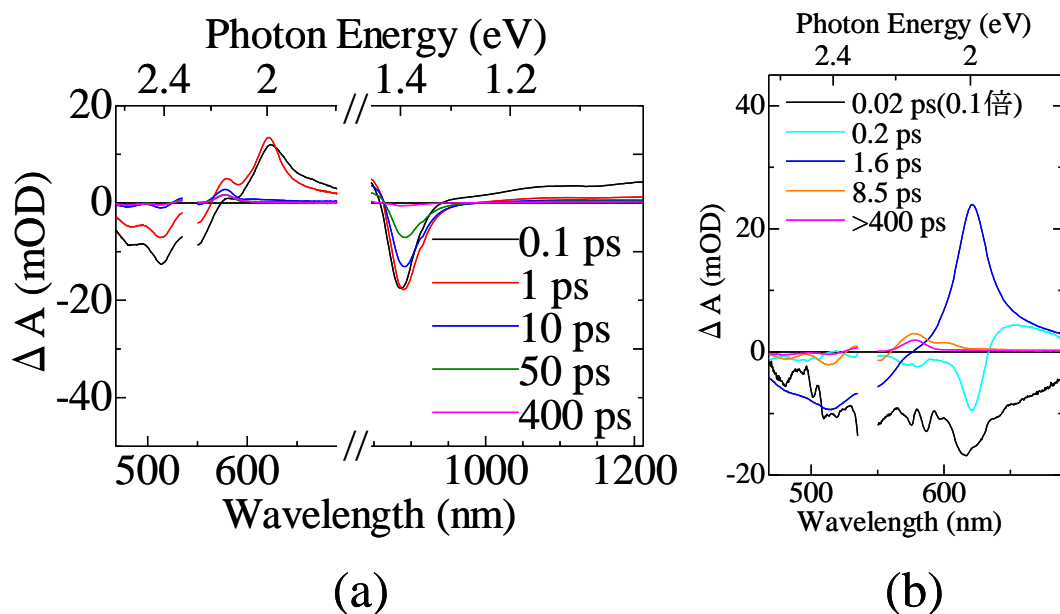


図 2.13: (a) LH1(Spx)の Car S_2 励起後の過渡吸収スペクトル、(b) Car S_2 励起後の LH1(Spx) の可視域のグローバル解析後の各寿命成分のスペクトル[19]。

図 2.14 に解析から求められたエネルギー移動効率を示す。LH1(Spx)と LH1(Sph)を比較すると $Q_x \rightarrow S_1$ で LH1(Spx)の方が、 $S_2 \rightarrow Q_x$ と $S_1 \rightarrow Q_y$ で LH1(Sph)の方が効率が良く、予想とは反対の結果である。ここで、 $Q_x \rightarrow S_1$ について Car の S_2 と S_1 の間に存在が予測されている中間状態を考えてみる。電子準位としては光学的禁制準位 $3^1A_g^-$ と $1^1B_u^-$ が提案されており、振動準位としては hot S_1 が提案されている。例えば、LH1(Sph)では $3^1A_g^-$ と $1^1B_u^-$ が Q_x より高エネルギーになっているが、LH1(Spx)では Q_x より低エネルギーである。このことから LH1(Spx)は $Q_x \rightarrow S_1$ のエネルギー移動の際、 $3^1A_g^-$ か $1^1B_u^-$ を介しているため LH1(Sph)よりも移動効率が良くなっている可能性がある。 $S_2 \rightarrow Q_x$ や $S_1 \rightarrow Q_y$ でも同様に考えられ、少なくとも S_2 、 S_1 の振動基底準位だけでは説明することはできない。 Q_x 、 Q_y へのエネルギー移動では、そのバンド構造を考えるとバンドの高いエネルギー準位への効率が高い可能性が考えられる。これは、ドナー側のカロテノイドのエネルギー準位が Q_x 、 Q_y バンドの最低準位に一致するよりも、わずかに高い方が有利であることを示唆している。LH1(Sph)と LH1(SphZn)の比較では $S_2 \rightarrow Q_x$ で予想に無い移動効率の向上が観測され、これは中心金属の違いによる BChl 間の相互作用の大きさの違いが影響していると考えられている。

この節では、LH1 中の Car から BChl への励起エネルギー移動を含めて Car の励起緩和過程を考える際には、 S_1 、 S_2 の振動基底準位以外にも光学的禁制な励起状態が関わっていることを考慮しなければならないことを示した。図 2.13 (b) で観測された 0.2 ps 成分の信号は、hot S_1 状態に同定されており、励起エネルギー移動における役割が注目されている。構造が異なる別の色素蛋白複合体では、hot S_1 から Q_y へのエネルギー移動効率が S_1 から Q_y への効率よりも高いことが報告されている[22]。しかし、 S_1 の振動状態がエネルギー移動効率に与える影響はいまだ不明であり、振動ダイナミクスの詳細な測定が待ち望まれている。

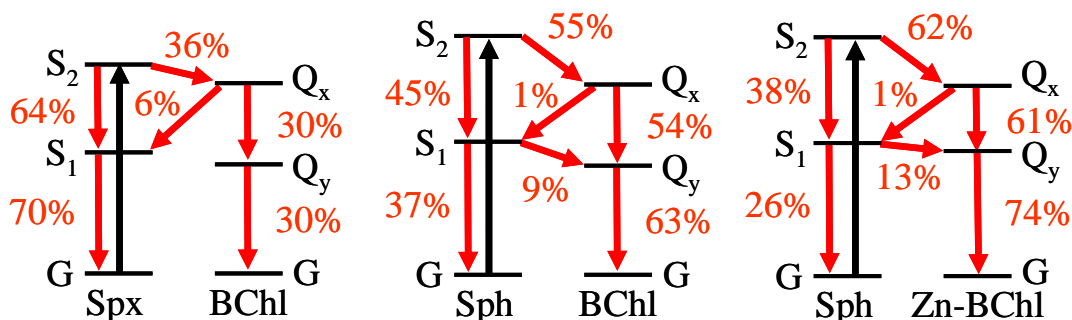


図 2.14: Car S_2 励起後のエネルギー移動効率[19]。左から LH1(Spx)、LH1(Sph)、LH1(SphZn)。

2.1.5. Hot S₁に関する疑問点

現在は、光誘起吸収分光でカロテノイド中に観測されている寿命 0.3–0.4 ps の過渡吸収信号は hot S₁ と推定されている。しかし、この信号が本当に hot S₁ によるものであるかには疑問が残されている。

Hot S₁ と推定された主な根拠は以下の 2 点である。

- (1) S₁ とほぼ同じエネルギーに過渡吸収ピークをもつが、S₁ よりもブロードであり低エネルギーに裾をひいている。
- (2) S₂ の減衰と同時に現れ S₁ よりも短い 0.3–0.4 ps の寿命を持っている。

(1)については、過渡吸収の遷移の終状態がはっきりしていない問題がある。終状態は S₂ よりも高い電子励起状態 S_n とされているだけで、詳細ははっきりしていない。このため、³A_g⁻や ¹B_u⁻などの他の電子準位が同じような過渡吸収スペクトルを持っている可能性を否定できない。実際に、振動励起状態ではなく ¹B_u⁻であると主張する研究グループもある [23]。

観測された過渡吸収が仮に hot S₁ であったとしても、どの振動準位の hot 状態であるかの疑問が残る。カロテノイドがもつ振動モードで電子準位と強く相互作用するものとしては、炭素原子 2 重結合の伸縮振動モードである ν₁ モードと、炭素原子 1 重結合の伸縮振動モードである ν₂ モードがある。これ以外にも、側鎖である CH₃ の変角振動モード (ν₃) などがある。これらのモードはラマン分光などの振動分光では、はっきりと区別して観測することができる。しかし、吸収スペクトル、特にフェムト秒吸収分光で観測される過渡吸収スペクトルから判別することは困難である。

このような問題点を解決するためには、hot S₁ と推定されている状態を振動分光により解明することが必要不可欠である。そのためには、高い時間分解能と周波数分解能により hot S₁ がもつ振動モードを明らかにするだけでなく、その状態が hot であるのかどうか、つまり振動基底状態なのか振動励起状態なのかを見極める必要がある。

2.2. フェムト秒誘導ラマン分光

2.2.1. 時間分解自発ラマン分光とその限界

ラマン分光

ラマン散乱の名前はインドの物理学者 Raman の名に因んだものである。Raman と Krishnan は 1928 年に液体によって散乱される一部の光の波長が変化することを観測した[24]。波長の変化した散乱光をラマン散乱光と呼ぶ。ラマン散乱とは、物質の分極率 (感受率) に周波数 ω_v をもつ成分があるとき、周波数 ω_1 の入射光を入射すると $\omega_1 \pm \omega_v$ の光が散乱されて出てくる光子の非弾性散乱現象である。 $\omega_1 - \omega_v$ の散乱過程をストークス (Stokes) ラマン散乱、 $\omega_1 + \omega_v$ の散乱過程をアンチストークス (Anti-Stokes) ラマン散乱と呼ぶ (図 2.15)。従って散乱光の周波数を測定することによって、散乱過程で分子に生じたエネルギー変化を調べることが出来る。ラマン分光学は主に分子の振動エネルギー準位の遷移に関係している。言い換えれば非弾性的に散乱される光子を観測することによって、分子振動を研究することが出来る。このときラマンスペクトルは分子の振動スペクトルである。

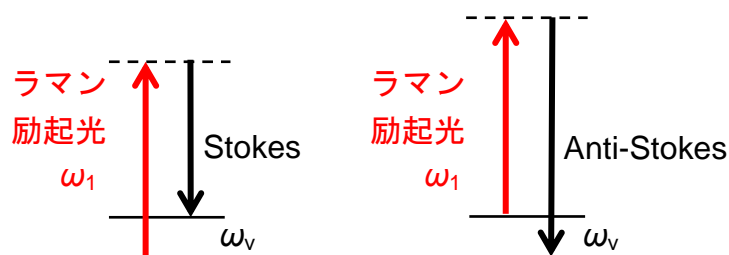


図 2.15: 自発ラマン散乱過程。左: Stokes 散乱、右: Anti-Stokes 散乱。

一般的なラマン分光では、図 2.15 に示すようにラマン励起光に共鳴するような電子状態は存在しない。このような状況は非共鳴状態と呼ばれる。しかし、ラマン励起光のエネルギーに近接したエネルギー準位が存在するときは、共鳴効果によりラマン散乱の強度が増大することが知られている。共鳴ラマン散乱分光は、微弱なラマン信号を感度よく観測するだけでなく、未知の電子励起状態のエネルギー準位の決定にも用いられる。

自発ラマン散乱の過程では Stokes 散乱と Anti-Stokes 散乱の初期状態が異なることが図 2.15 よりわかる。熱平衡状態では、振動の下準位の方が分布が多いので Stokes 散乱が強くおこる。逆に、上準位の分布が多い場合には、Anti-Stokes 散乱が強くなる。したがって、Stokes 散乱と Anti-Stokes 散乱の強度を調べることで、振動状態の分布を知ることができる。

時間分解自発ラマン分光

時間分解振動分光法の歴史は、1970年代後半のマイクロ秒時間分解ラマン分光実験の成功からスタートした[25]。1980年代に入り、安定なナノ秒 Q-スイッチ Nd:YAG レーザーが市販されるようになると、これを用いたナノ秒領域のラマンスペクトルが盛んに測定されるようになり、1980年代の後半にはナノ秒時間分解ラマン分光の測定手法が確立された[26]。1990年代に入ると、モード同期ピコ秒レーザーの増幅技術が進歩し、ピコ秒領域での時間分解ラマン分光の試みが本格化する。1993年には Nd:YAG 再生増幅器を励起光源とする色素レーザーを用いたフーリエ変換限界のピコ秒時間分解ラマン分光装置が報告された[27]。

なお、本研究で時間分解振動分光と呼ぶ分光法は、光励起によって作られた励起状態などの過渡的状态における振動を測定するための手法である。時間分解能をもつラマン分光法としてはコヒーレント・アンチストークス・ラマン分光 (CARS) がある。しかし、基底状態における振動ダイナミクスを測定するものであり、本研究で目的とする励起状態の振動分光法とは異なる。

最初に開発された時間分解ラマン分光は、第一の励起光で試料を励起状態とし、第二のラマン励起光により励起状態の自発ラマン散乱を発生して検出するものであった (図 2.16)。この手法では、時間分解能は励起光およびラマン励起光パルスの時間幅で決まるため (図 2.17)、より短い光パルスをもちいた時間分解ラマン分光法の開発が続けられてきた。

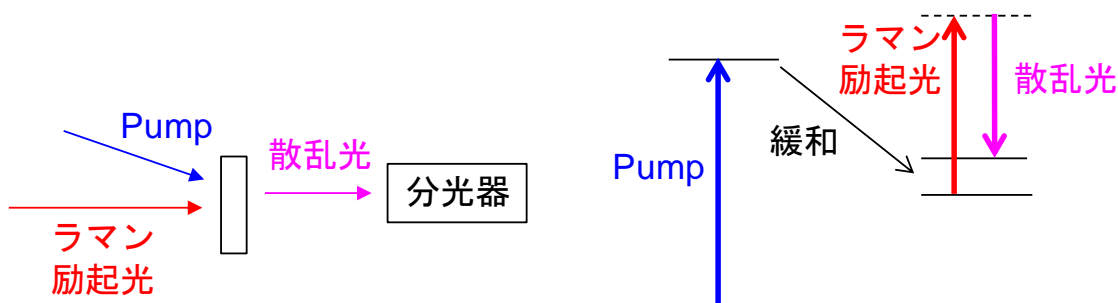


図 2.16: 時間分解ラマン分光。左: 装置の概略、右: エネルギーダイアグラム。

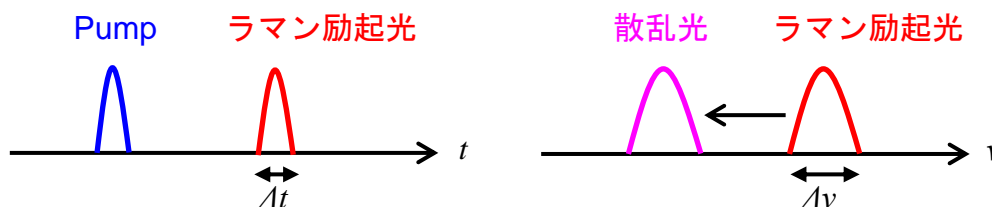


図 2.17: 時間分解自発ラマン分光における光パルスと時間分解能 Δt 、周波数分解能 $\Delta \nu$ の関係。

光パルスにはスペクトル幅とパルスの時間幅との間に、フーリエ変換限界の関係がある。これは、光電場 E の周波数を ω 、時刻を t とした場合に、 $E(\omega)$ は $E(t)$ のフーリエ変換で表されるためである。光パルスの周波数幅を $\Delta\nu$ 、パルス幅を Δt とすると、 $\Delta\nu\Delta t \geq K$ の関係で、 $\Delta\nu$ と Δt の値が制限される。このとき、 K はパルスのスペクトル形状、時間プロファイル(時間的なパルス形状)によって決まる値である。濱口らは1993年にピコ秒時間分解ラマン分光装置を開発した[27]。図2.18は、*trans*-スチルベンの測定結果である。励起光はピコ秒色素レーザーの第二高調波(294 nm)、ラマン励起光は588 nmであり、光励起により*trans*-スチルベン S_1 励起状態が作られるため、その過渡吸収にラマン励起光が共鳴してラマン信号が現れる。光励起直後に現れた信号が、7.5 psの時定数で減衰する様子がよくとらえられている。また、それぞれのラマン信号ピークも十分に分離されて観測されている。彼らの装置におけるラマン励起光の波数幅は 3.5 cm^{-1} 、パルス幅は3.2 psであり、その積は $\Delta\nu\Delta t = 0.336$ であった。これは、パルス形状を sech^2 と仮定した場合のフーリエ変換限界 $\Delta\nu\Delta t = 0.315$ までほとんど到達していることがわかる。つまり、時間分解能をさらに良くするためにパルス圧縮などを行えば、フーリエ変換限界の制約を受けてスペクトル幅が広がってしまい、波数分解能が悪くなってしまうことになる。この時点で自発ラマン分光の時間分解能は波数分解能とのトレードオフの関係になったと言える。

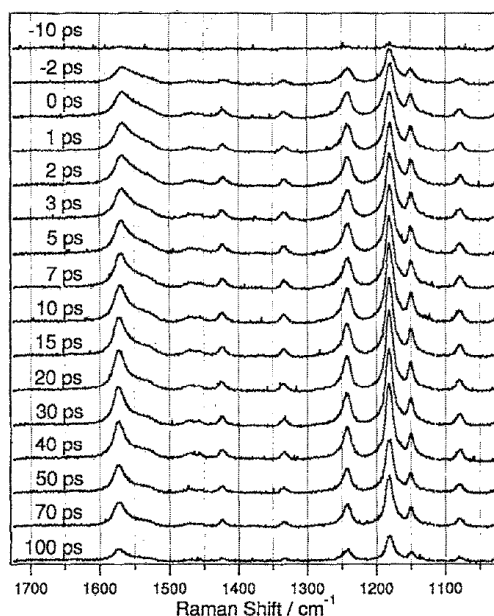


図 2.18: *trans*-スチルベンのピコ秒ラマン信号[27]。

光合成初期過程における振動ダイナミクスの測定を考えた場合、必要となる時間分解能はダイナミクスの時間スケールであるサブピコ秒以下となる。例えば、100 fsの時間分解能を得ようとした場合には、周波数分解能はフーリエ変換限界により約 100 cm^{-1} となる。光合成系の光アンテナ分子がもつ特徴的な振動周波数は $1000\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$ である。しかし、異

なる種の分子の異なる振動モードが同時に観測されるため、それらを区別するには 30 cm^{-1} 以下の周波数分解能が必要となる。このため、時間分解自発ラマン分光では光合成初期過程の振動ダイナミクスを観測することはできない。

2.2.2. フェムト秒誘導ラマン分光 (FSRS)

誘導ラマン分光

ラマン散乱は、自発ラマン散乱と誘導ラマン散乱に大別される。自発ラマン散乱においては、光は一般に周波数と共にその進行方向も変え、全立体角に散乱される。その為、自発ラマン散乱の散乱強度は極めて弱いものである。そこで、2つの強い光 ω_1 と ω_2 を入射し、強い信号を得ようとしたものが誘導ラマン散乱である。 ω_1 と $\omega_2 = \omega_1 - \omega_v$ の2波長のレーザーを使って、 ω_v の固有振動をコヒーレントに強く励起することで強いラマン散乱光を観測することができる。

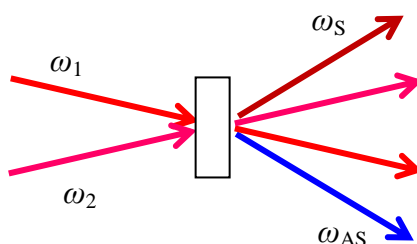


図 2.19: CARS (ω_{AS}) と CSRS (ω_S) の様子。

誘導ラマン散乱の代表的なものが CSRS (Coherent Stokes Raman Spectroscopy) と CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy) である (図 2.19)。CARS は、 ω_1 と ω_2 ($\omega_1 > \omega_2$) の差周波で ω_v の振動をコヒーレントに励起し、 ω_v と ω_1 による和周波発生 $\omega_{AS} = \omega_1 + \omega_v$ (自発ラマンの Anti-Stokes ラマン散乱に相当) によって基底状態に戻る過程である。CSRS は、 ω_1 と ω_2 の差周波でできた ω_v のコヒーレント振動により ω_2 と ω_v の差周波 $\omega_S = \omega_2 - \omega_v$ を発生させる過程である。

CARS と CSRS では位相整合の必要性はあるが、図 2.19 のように散乱光が決まった方向に放出され、空間的に ω_1 や ω_2 と分離できる。しかも、振動をコヒーレントに励起しているため、ラマン光の強度は格段に強くなる。更に、 ω_1 と ω_2 をパルス光として、時間間隔を変えることで、振動のコヒーレンスに関する情報が得られる。CARS においては、信号が励起光よりも短波長に現れるため、発光を避けて分光することでラマン信号と分離して観測できる利点がある。

ラマン増幅 (Raman gain)、ラマン損失 (Raman loss) は、CARS や CSRS と違い、位相整合を必要が無い為、光学設計上、簡易に検索 Probe 光の周波数を掃引することができる誘導ラマン過程である。これらの過程を図 2.20 に示す。両者とも、ラマン励起光と検索 Probe 光 (ω_S または ω_{AS}) で ω_V の振動をコヒーレントに作り出し、そこで出来た状態に再びラマン励起光を入射する。信号は、検索 Probe 光の透過率変化として図 2.21 のように観測される。

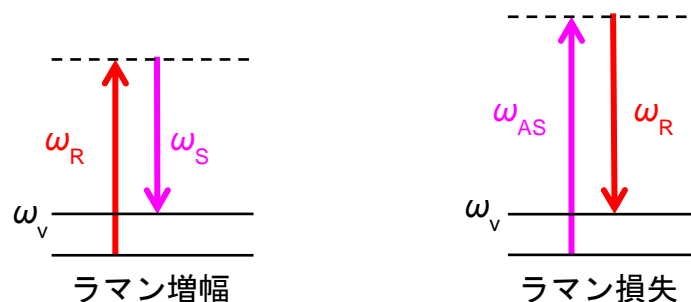


図 2.20: ラマン増幅 (左) とラマン損失 (右) のラマン過程。赤矢印がラマン励起光、紫矢印が Probe 光。

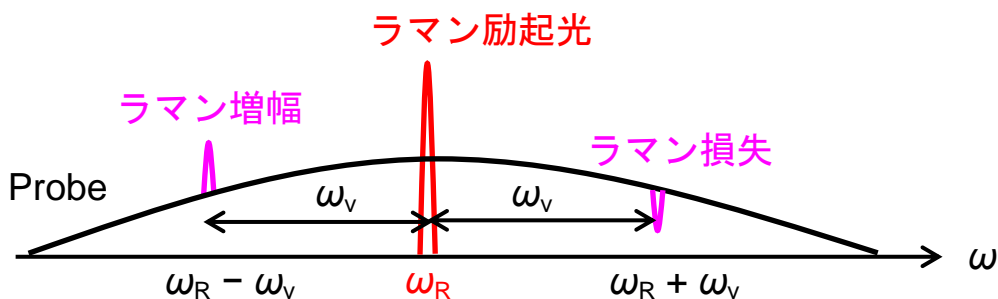


図 2.21: 広帯域 Probe 光を用いた場合の誘導ラマン分光の信号の様子。

ラマン増幅、ラマン損失のいずれの場合も自発ラマン散乱と同様に共鳴効果による信号の増大が起こる。ただし、Anti-Stokes 側のラマン損失過程は共鳴条件では、試料透過率の増加として観測されることが示されており、逆ラマン過程とも呼ばれている[28]。

本論文では、ラマン増幅やラマン損失のようにラマン励起光による Probe 光の透過率変化を観測する手法を誘導ラマン分光と呼ぶ。

フェムト秒誘導ラマン分光

従来の自発ラマン散乱を用いた時間分解ラマン分光に代わる手法として、吉澤らは 1994 年に誘導ラマン散乱の一種であるラマン増幅を検出に用いる新しい手法を開発した[29]。この手法は、まず試料に対して励起光を入射して電子励起状態を作り出し、次にラマン励起光と検索光を同時に入射して誘導ラマン分光を行う、という手法である。この手法により、初めてフェムト秒領域のラマン分光が可能となったが、この時点ではラマン励起光にフェムト秒パルスが用いられていたため、周波数分解能は約 100 cm^{-1} にとどまっていた。

しかし、2000 年に図 2.22 のようにラマン励起光を干渉フィルターにより狭帯域化することで、時間分解能と周波数分解能を両立した誘導ラマン分光が可能であることが示された[30]。この方法では、図 2.23 に概略を示すように、時間分解能 Δt は励起光と検索光のパルス幅で決まり、周波数分解能 $\Delta \nu$ はラマン励起光のスペクトル幅によって決まる。このため、分解能を決定する光パルスが異なり、フーリエ変換限界の制約を受けない。この方法により、フェムト秒の高い時間分解能 ($< 200 \text{ fs}$) と同時に高い周波数分解能 ($< 25 \text{ cm}^{-1}$) を得ることが可能となった[30]。

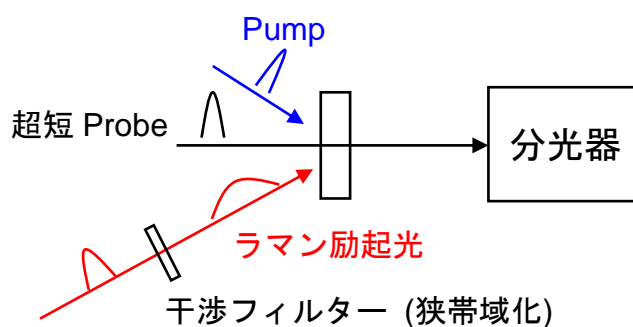


図 2.22: フェムト秒誘導ラマン分光装置の概略。

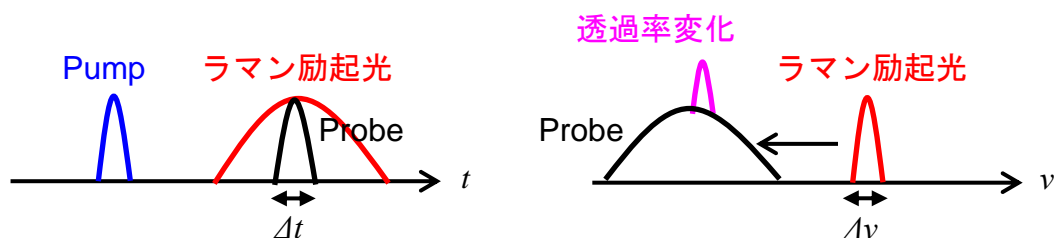


図 2.23: フェムト秒誘導ラマン分光における光パルスと時間分解能 Δt 、周波数分解能 $\Delta \nu$ の関係。

図 2.24 は、色素分子 DCM のフェムト秒誘導ラマン分光の結果である[30]。第一の励起光はチタンサファイアレーザーの第二高調波 (398 nm, 150 fs) であり、ラマン励起光はチタンサファイアレーザーの出力を干渉フィルターにより狭帯域化したもの (795 nm, 23 cm^{-1}) である。色素分子の信号が溶媒のラマン信号 (*印) とよく分離されており、励起状態の信号 (矢印) がはっきりと観測されている。しかも、光励起後 0.3 ps に最大となっており、高い時間分解能が得られていることがわかる。

開発された装置の時間分解能は第一の励起光と検索光の交差相関時間として 250 fs、周波数分解能はラマン励起光を分光器で測定した結果として 25 cm^{-1} が達成された。このときの $\Delta\nu\Delta t$ は 0.19 であり、フーリエ変換限界 (ガウス波形では 0.441) を超えている。ただし、試料で起こる物理現象が不確定性原理を超えることはできないので、測定された信号の $\Delta\nu\Delta t$ がフーリエ変換限界を超えることはないことをコメントしておく。超高速現象の信号のスペクトル幅は必ず広くなるし、帯域幅が狭い信号の時間応答はゆっくりとしている。

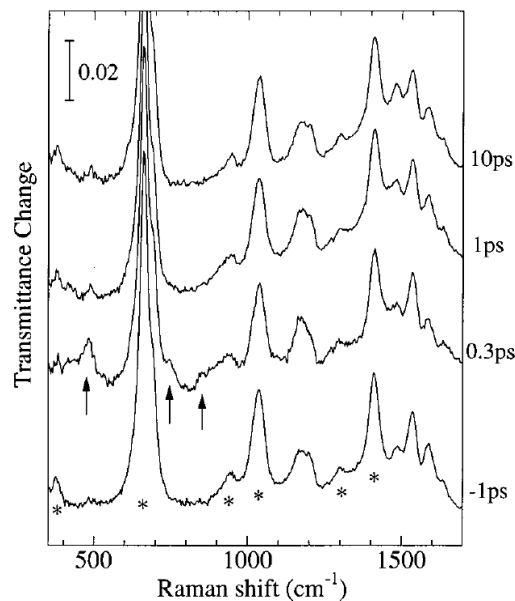


図 2.24: 色素分子 DCM のフェムト秒誘導ラマン分光の結果[30]。*は溶媒の信号。矢印は励起状態による信号であり、DCM が励起状態において電荷分離した CT 状態による信号と考えられている。

式 (2.5) は、FSRS 信号を密度行列から近似的に計算したものである[30][31]。

$$\Delta T(\omega, t) \propto \frac{N_{Lower}(t) - N_{Upper}(t)}{[\omega - (\omega_R - \omega_v)]^2 + (\gamma_v + \gamma_R)^2} \quad (2.5)$$

$N_{Lower}(t), N_{Upper}(t)$ は、それぞれ観測対象である励起状態の振動基底準位と振動励起準位の時刻 t における分布数である。 ω_v, γ_v は振動の周波数と半値幅であり、 ω_R, γ_R はラマン励起光の周波数と半値幅である。この計算では、Probe 光は瞬時的 $\delta(t)$ 、ラマン励起光は指数関数の時間特性をもち、同時に時刻 t に試料に入射すると仮定されている。

得られる信号はラマン励起光の周波数から振動の周波数だけ低い周波数にピークをもち、幅はラマン励起光の周波数幅だけ振動のもつ本来の幅から広がる。信号強度の時間変化は振動基底準位と振動励起準位の分布数の差に比例している。したがって、誘導ラマン分光では振動状態が信号の符号の違いとして観測されることを意味している。

フェムト秒誘導ラマン分光は超高速の振動ダイナミクスを観測する有力な手段ではあるが、共鳴効果や緩和ダイナミクスがどのように信号として現れるかなどの詳細な研究が課題となっていた。

2.2.3. 既存のフェムト秒誘導ラマン分光装置の問題点

図 2.25 に本研究開始前に我々のグループが保有していた FSRS 装置の概略図を示す。その主な装置性能は、以下の通りである。

励起光	中心波長:	400、500–650 nm
	パルス幅:	100 fs
	エネルギー:	> 1 $\mu\text{J}/\text{pulse}$
ラマン励起光	中心波長:	800 nm
	スペクトル幅:	25 cm^{-1}
	エネルギー:	25 $\mu\text{J}/\text{pulse}$
検出光学系	波長領域:	450–1050 nm
	感度:	透過率変化 $\Delta T/T: 2 \times 10^{-3}$ (吸光度変化 $\Delta A: 10^{-3}$)

この装置を光合成初期過程の振動ダイナミクス測定に応用しようとした場合に、大きく二つの問題点があることが判明した。

一つは、測定感度である。図 2.24 に示した DCM の FSRS 信号では、励起状態の信号強度が 0.01 に達している。これは、25 μJ (約 200 mJ/cm^2) という非常に強いラマン励起光を用いることが可能だったためである。しかし、光合成系の物質では光捕集作用が強いため、光による損傷が起きやすい。自然界の光保護作用は、太陽光という定常光に対しては十分にその機能を発揮する。しかし、保護作用のエネルギー移動は 3 重項状態を通して行われるため時間オーダーはマイクロ秒であり、フェムト秒レーザーの照射下ではその応答は間に合わない。このため、励起光パルス強度は 1 μJ 以下にする必要がある。この条件で期待される信号 (透過率変化) の大きさは 10^{-4} 程度である。したがって、分光装置の検出感度を

高めることが必要不可欠である。

もう一つは、ラマン励起光の波長が固定されていることである。光合成初期過程のように多準位の複雑な緩和過程を測定しようとした場合には、目的とする励起状態の信号を選択的に測定することが求められる。ラマン分光では、ラマン励起光の共鳴効果を用いることでこの選択性を得ることができる。また、振動ダイナミクスの解明には、共鳴ラマン過程と非共鳴ラマン過程による信号を比較することで有用な情報を得ることが期待される。このため、ラマン励起光を狭帯域のスペクトル幅を維持しながら波長可変とすることが必要である。

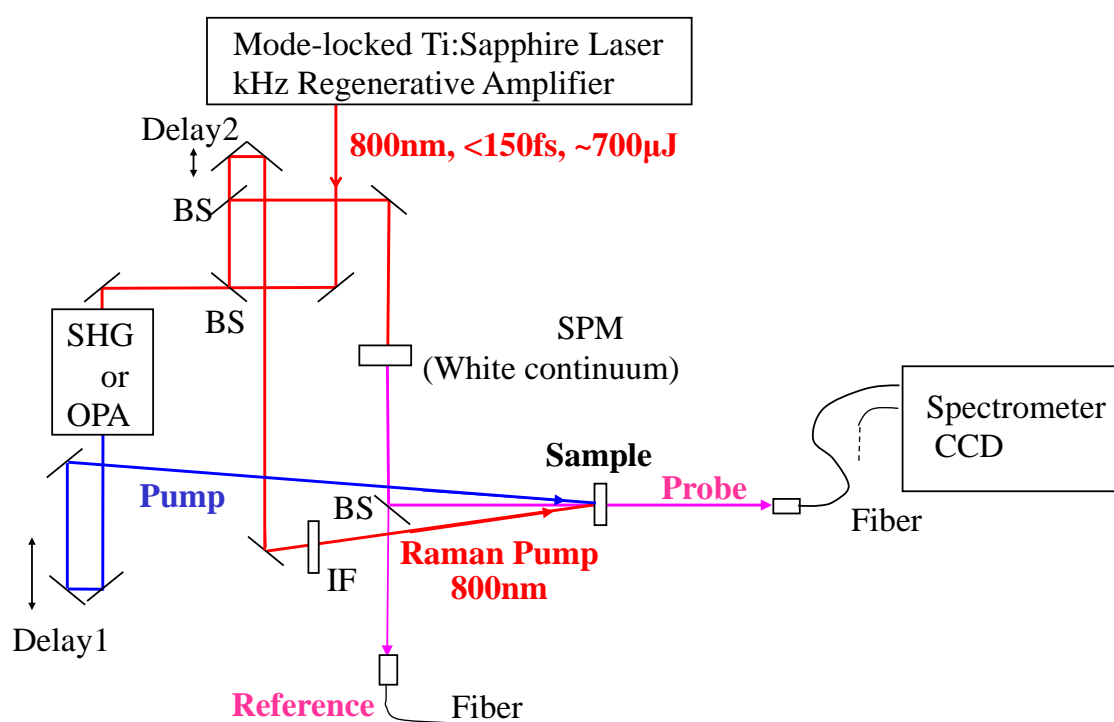


図 2.25: 既存のフェムト秒誘導ラマン分光装置。励起光: OPA、ラマン励起光: 800 nm。Probe 光の検出には CCD を用いている。

2.2.4. FSRS に関連する研究動向

透過率 (吸光度) 変化の高感度測定

励起光による試料の透過率 (吸光度) 変化の測定は、励起と非励起状態の検索光強度の差を取ることが基本である。ここでは、透過率変化を高感度に測定する方法についてまとめる。励起と非励起状態の切り替えは機械的シャッターによる方法が最も一般的な方法であ

り、本研究室でもこれまで機械式のシャッターで励起光を遮ることで、試料の励起、非励起の状態を変えて、試料の吸光度変化を測定していた。機械式シャッターによる制御では、試料の励起、非励起の切り替えの速さはシャッターの開閉速度で決まる。本研究室における CCD 検出器による検出の場合は、信号の 1 回の測定が高速ではないので、高速な機械式シャッターを用いる必要はなかった。しかし、以下に紹介する高感度測定の手法では、励起と非励起の切り替えを高速で行うことで測定感度を向上させている。

1. ロックイン検出法

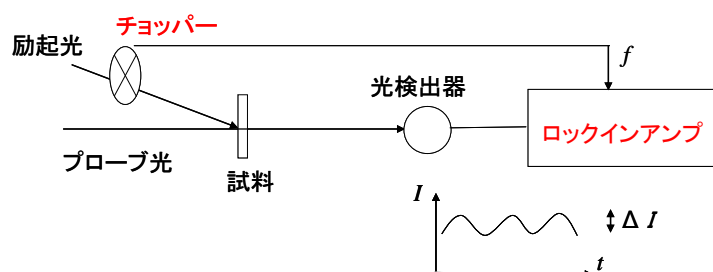


図 2.26: ロックイン検出法による吸光度変化の測定。

ロックイン検出法とは、検出したい信号に何らかの方法である周波数の変調を与え、ヘテロダイン検出することで、ノイズを低減して必要な信号だけを得る方法である。検出値は一般に、信号 S とノイズ N の和 $S + N$ であるが、 S に対して周波数 ω_0 の変調を与えた場合、検出値は $S \cos \omega_0 t + N$ と書ける。周波数 ω_0 を持つ参照信号でこれをヘテロダイン検出するため、 $\cos(\omega_0 t + \phi)$ との積を取ると

$$\begin{aligned} (S \cos \omega_0 t + N) \times \cos(\omega_0 t + \phi) &= S \cos(\omega_0 t + \phi) + N \cos(\omega_0 t + \phi) \\ &= \frac{1}{2} S \{ \cos(2\omega_0 t + \phi) + \cos \phi \} + N \cos(\omega_0 t + \phi) \end{aligned} \quad (2.6)$$

となる。ただし、 ϕ は検出の位相である。これを時間平均 (ローパスフィルタにあたる) すると、 $S \cos \phi$ の項のみが残るため、ノイズ N の影響を小さくし、必要な信号 S のみを得られる。

ロックインアンプの利点は、微小信号の検出に向いていることである。これは、バックグラウンドフリーの検出が行えるため、検出器の感度に対して微弱な信号でも検出器の側で増幅をかけた後に検出することで、十分な感度の測定が可能のためである。一般に、検出器で増幅を行う際にはノイズも増幅されるが、ロックインアンプではバックグラウンドフリーであるために検出信号への影響が少ない。時間分解分光にロックイン検出法を用いる場合は、励起光をチョッパーで高速に ON/OFF し、フォトダイオードなどを用いて検索

光を検出する。多くの場合は、シングルチャンネルの検出について行われるため、一度に測定できる波長は 1 点である。多数の波長点を測定するために、ロックイン検出を用いてマルチチャンネル化した応用的な例としては石井らの報告がある[32]。彼らは、128 チャンネルのフォトダイオードの出力を別々のロックインアンプに入力することで、マルチチャンネル測定を行っている。

2. ラピッドスキャン

試料の励起状態を切り替える方法として、一般的には励起光の ON/OFF を行うが、ラピッドスキャン法では遅延時間をスキャンして変化を検出する。これにより、励起光の有無による散乱光の揺らぎや試料の温度変化などを抑えることができる。また、比較的高速でスキャンすることで、レーザー出力の揺らぎの影響を受けにくくすることができる。従来の Pump-Probe 分光法では遅延時間のスキャンを段階的にゆっくりと行っている。そのため低周波ノイズを拾ってしまい、しかも遅延時間に依存した低周波ノイズが発生することが問題である。

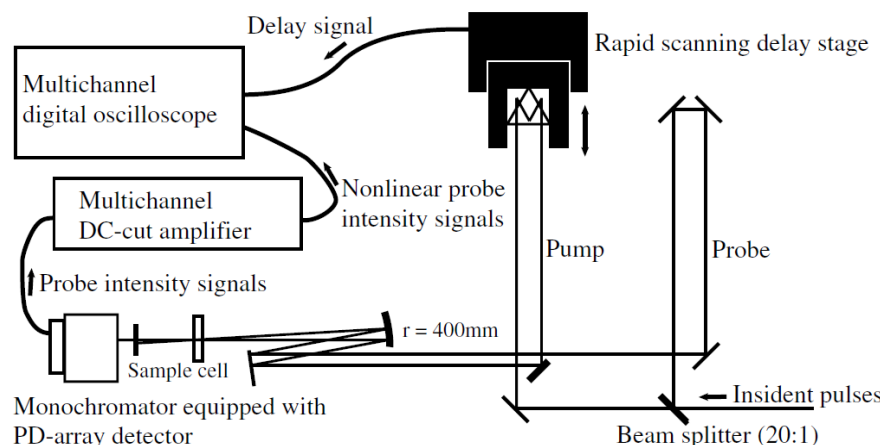


図 2.27: 堀越らによるラピッドスキャン検出法の概略図[33]

堀越らにより行われているラピッドスキャン検出法 (図 2.27) では、 piezo素子を用いて 20 Hz で遅延時間を素早く連続的に掃引している。この掃引によって変化する信号を、マルチチャンネル DC カットアンプを用いて低周波ノイズをカットして検出している。これにより、吸光度変化でロックインアンプ並みの 10^{-5} 以下のノイズレベルを実現している[33]。この方法では信号の検出にロックインアンプを必要としないため、検出系を簡略化できるという特長がある。この方法の欠点として、遅延時間をあまり大きく変えられないということがある。これは piezo素子のヒステリシス (元の位置に戻らない) 及び線形性のためであり、狭い遅延時間範囲を感度よく測定する場合において有効な方法であると言える。

ここで紹介した 2 つの手法は高感度測定に非常に有効である。しかし、シングルチャンネルの検出器による測定を基本としている。ラマン分光のように周波数分解能を高める必要がある場合には、CCD などのようにマルチチャンネルの検出装置を用いることが望ましいため、これらの方法を採用する場合にはチャンネル数をどのようにするかが大きな問題となる。

波長可変ラマン励起光

Mathies らのグループは、ラマン励起光を波長可変かつ狭帯域の OPA で発生した[34]。その模式図が図 2.28 である。まず基本波である 800 nm、150 fs のパルスを Stretcher で 0.6 ps まで延伸してから、BBO 1 で SHG を発生させ、これを OPA の励起光とした。また NOPA の出力光を図 2.29 のように回折格子、シリンダリカルレンズ、スリット、ミラーで構成された 0 分散 Grating Filter を用いて狭帯域化した光を Seed 光とした。これらを BBO 2 上に集光して Seed 光を増幅し、狭帯域波長可変励起光とした。この手法により、470–670 nm の範囲に渡って平均してスペクトル幅 36 cm^{-1} 、パルス幅 0.60 ps、光強度は 0.1–2.5 μJ の出力が得られている。

従来のバンドパス干渉フィルターによるラマン励起光と比較した場合の利点は、共鳴効果を利用して信号の増強および励起状態の選択的観測が可能となったことである。問題点としては OPA を 2 段階に分離しており、装置が複雑化していること、2 段目の増幅によるブロード化の恐れがあり、これらによる波長可変の調整が困難であることが上げられる。

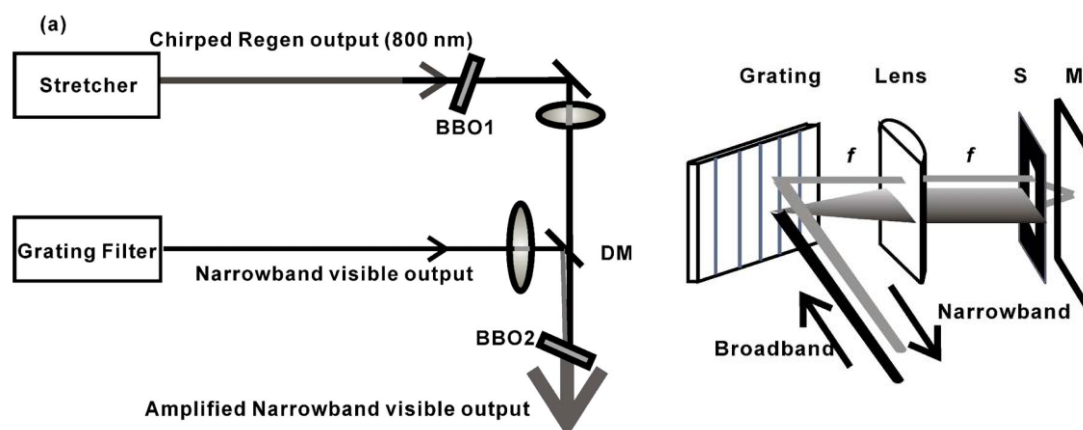


図 2.29: Grating Filter による NOPA の狭帯域化[34]。

図 2.28: Mathies らによる狭帯域 OPA (NB-OPA)[34]。

Gilch らのグループは、紫外領域の狭帯域ラマン励起光源を構築した[35]。彼らは、チタンサファイアレーザーの基本波である 800 nm の光パルスを 2 つに分け、これらを BBO 結晶上で非同軸に重ね合わせて和周波発生 (SFG: Sum Frequency Generation) による紫外の光パルスを発生させた。その際、2 つのパルス的一方は Stretcher を通して正のチャープを与え、

もう一方は Compressor を通して負のチャープを与えている。符号が反対で大きさが等しいチャープを持った 2 つのパルスで周波数混合を行う手法は、それ以前にすでに行われていた[36]。Gilch らはこのような方法で図 2.30 に示すような、0.17 nm (およそ 10 cm^{-1}) の狭帯域光パルスを得た。

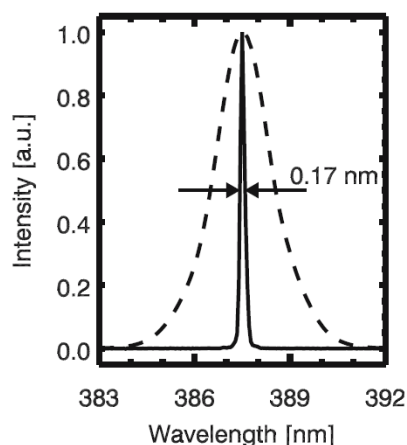


図 2.30: 紫外領域の狭帯域ラマン励起光[35]。

このほか FSRS を初期から行っているグループとしては、国内では小山らのグループが挙げられる[37]。また韓国の Kim らのグループも早い段階で研究を行っている[38]。また、最近になって新たに FSRS の研究が増えてきており、インド[39]やドイツ[40]などのグループが例として挙げられる。また Sun らによって、FSRS における共鳴項や非共鳴項などのラマン信号への寄与について理論的な計算が行われている[41]。

2.2.5. FSRS 以外の時間分解振動分光

時間分解赤外分光法

ラマン分光と相補的な時間分解分光法として赤外分光がある。一般に、ラマン活性な振動モードは赤外分光では不活性であり、逆にラマン分光で不活性なモードが赤外分光では活性となる。このため、ラマン分光では捉えることができない振動モードを赤外分光では観測することができる。しかし、赤外領域の光パルスの発生と検出が困難であるため、その開発は時間分解ラマン分光に比べると遅れていた。

1990 年代に入り開発された方法は、一つは日本の濱口らが中心となり開発してきた分散型の分光器を用いる方式であり[42]、もう一つはドイツの Siebert らが開発してきたステップスキャン FT-IR 分光計を用いる方式である[43]。いずれの方式とも赤外白色光源を用い、

検出器に AC 結合した広帯域増幅器により、光・電場などの外部摂動により誘起された透過赤外光強度の変化分のみを検出している。両方式の特徴として FT-IR 法は、広い波数範囲で時間分解赤外スペクトルを観測する必要があるときに、分散法は、狭い波数範囲のキープに注目してそのダイナミクスを詳しく調べたいときに有利である[44]。

前述の FSRS と同様にチタンサファイアレーザーと波長変換技術の進歩により、赤外光も OPA をベースとした光源が開発された。Hamm らは、増幅されたチタンサファイアレーザー光を励起光とした OPA のシグナル光とアイドラー光の差周波発生により $1580\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ の赤外光を発生して検索光としている[45]。なお、赤外分光は吸収分光であり周波数分解能は分光器の性能で決定される。近年では、フェムト秒レーザーを用いた THz 波の発生および検出技術が確立し[46]、より低周波領域における超高速時間分解分光が可能となっている。しかし、測定可能な波長範囲が狭いこと、可視・近赤外分光とは異なる特殊な光学素子を用いる必要があるなどの実験的な困難さがある。

実時間振動分光法

ここまでに紹介した時間分解振動分光法に対して、実時間振動分光法は分子が振動する様子をリアルタイムに見ることができる点で特筆すべき方法である。Mokhtari らは 1990 年に NaI の光解離における振動現象を実時間分光で観測しており[47]、Zewail はこれら一連のフェムト秒分光の業績により、1999 年のノーベル化学賞を受賞している。しかし、有機分子がもつ特徴的な振動は 1000 cm^{-1} 付近にあり、その周期は約 30 fs である。このため、これらの振動の実時間分光には 10 fs 以下の超短光パルスが必要であり技術的には非常に困難であった。実時間分光は、2000 年に小林らにより sub 5 fs の光パルス発生[48]が達成されて以来盛んに行われてきている。その利点としては、励起光に対する振動の位相を知ることができ、振動の起源を明確にできることがある。一般に、基底状態の振動は sin 的に、励起状態の振動は cos 的となる。また、非常に高い時間分解能をもっているため、光励起直後の振動ダイナミクスを測定することができる。

図 2.31 は小林らによるバクテリオロドプシンの実時間振動分光の測定例である[49]。検索光の波長を変えたときの、バクテリオロドプシンの透過率変化の遅延時間依存性をプロットしている。実時間振動による信号の変動が検索光の波長によって異なっており、630 nm の場合に最も大きな信号が得られている。この振動パターンのスペクトログラム解析を行ったものが図 2.32 であり、 1500 cm^{-1} 付近の C=C 伸縮振動が 200 fs の周期で変調を受けていることがわかる。また、 $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ の振動も大きく変化している。これらは、バクテリオロドプシンの *trans-cis* 異性化に伴う C-C 結合部分の回転によるものであると説明された。

Sub 10 fs の光パルスによる実時間振動分光が可能な波長領域は当初 500–600 nm だけであったが、近年では近赤外領域における実時間振動分光も可能となっている[50]。しかし、実時間振動分光では振動スペクトルを得るためにはフーリエ変換を行うことになるが、振動

のコヒーレンスが失われると信号が減衰するため、場合によっては振動数周期分の信号しか得られないこともある。そのため、振動解析の精度を上げるためにはやや困難な面がある。時間分解誘導ラマン分光の場合は、励起光により生じる振動がインコヒーレントであっても、振動コヒーレンスがラマン励起光と検索光の 2 本の光で作られるため、信号を観測できる。この点で実時間振動分光とは異なっている。

励起状態の振動コヒーレンスの寿命が一般には 1 ps 以下であることを考慮すると、数 100 fs までの超高速振動現象の観測には実時間振動分光が有効であり、200–300 fs 以後のコヒーレンスを失った振動の観測にはフェムト秒誘導ラマン分光が適しているといえる。従来の自発ラマン散乱を利用した時間分解ラマン分光は、数 ps 以後の現象の観測に用いることができる。

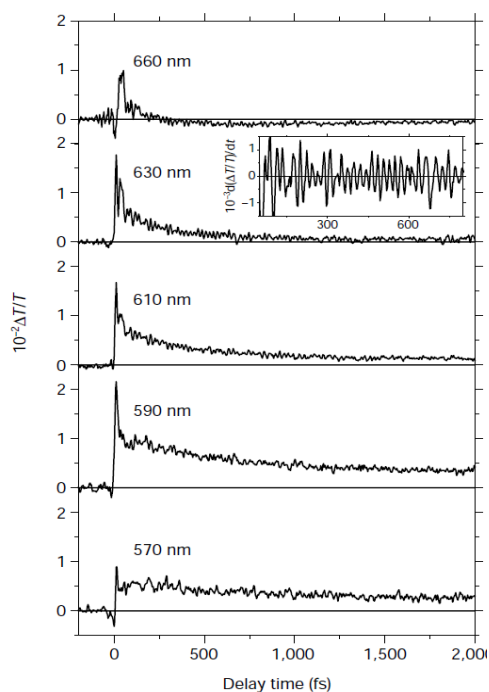


図 2.31: バクテリオロドプシンの実時間振動信号[49]。

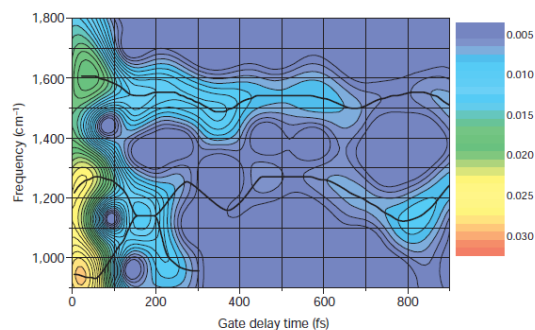


図 2.32: 実時間振動信号のスペクトログラム解析[49]。

2.3. 研究目的

前節までに述べたように、光合成系初期過程では励起状態の振動ダイナミクスが近年大きな注目を集めている。その研究に必要となるフェムト秒領域の時間分解振動分光は Ti:サファイアレーザーをベースとする超高速時間分解分光技術の進歩により大きく発展してきた。特に、フェムト秒領域で時間分解能と周波数分解能を両立できるフェムト秒誘導ラマン分光 (FSRS) の登場により、超高速現象における振動ダイナミクスを測定する有力な手段が確立した。しかし、FSRS を光合成初期過程に応用する場合には、ラマン励起光の波長や測定感度の問題が残されていた。また、振動励起状態を含む系の FSRS 信号がどのような形状で観測されるのかといった問題も完全には解決されていなかった。

そこで本研究では、フェムト秒誘導ラマン分光法をさらに発展させ光合成初期過程の研究に応用するために、

- 共鳴フェムト秒誘導ラマン分光装置の開発
 - 透過率変化の検出感度の向上
 - 波長可変狭帯域ラマン励起光の開発

- β -カロテンの励起状態の時間分解振動分光
 - Hot S_1 のフェムト秒誘導ラマン分光
 - FSRS 信号特性の数値シミュレーションとの比較

を目的として挙げる。

本研究で用いる試料としては、光合成色素蛋白複合体ではなく代表的カロテノイドである β -カロテンを選択した。これは、hot S_1 を含む先行研究が豊富であることと、大量供給が可能であり実験に必要な試料の確保が容易であるからである。

3. 実験装置開発

3.1. 開発目標

研究背景で述べた既存の FSRS 装置の問題点を克服するために、本研究で開発する装置の性能目標を以下のように設定する。

分光検出系

- 測定感度 (透過率変化 $\Delta T/T$): 10^{-4} 以下
従来の CCD 検出器を用いて測定した誘導ラマン信号は、図 2.24 に示すようにラマン励起光強度が $25 \mu\text{J}$ (約 $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) で最大で透過率変化 0.1 程度である。ただし、これは強いラマン励起光を用いた場合の基底状態の信号である。光合成系の試料に損傷を与えないためには、励起光を $1 \mu\text{J}$ 以下にする必要がある。さらに、励起状態信号は基底状態信号よりも小さいため、得られる信号の大きさは透過率変化 10^{-3} 以下と予想される。従って、開発する検出系の測定感度としては透過率変化 10^{-4} 以下が必要となる。
- 周波数分解能: 10 cm^{-1} 以下 (可視域で約 0.4 nm)
本装置の周波数分解能はラマン励起光のスペクトル幅で決まり、 $20\text{--}30 \text{ cm}^{-1}$ である。このため、分光器に高い周波数分解能は必要ではない。
- 測定可能波長域: $450\text{--}1500 \text{ nm}$
既存の装置では、近赤外領域は CCD 検出器の感度の問題で 1050 nm までであった。しかし、カロテノイドの S_2 信号の検出や近赤外域での誘導ラマン分光への拡張を考慮して、近赤外域の測定波長域を広げることにした。

ラマン励起光

- 可変波長域: $550\text{--}650 \text{ nm}$
カロテノイド S_1 の共鳴および非共鳴のラマン信号を効率よく得るため、 S_1 過渡吸収のピークおよびその長波長側に可変とする必要がある。
- 周波数幅: 30 cm^{-1} 以下
カロテノイドなどの分子がもつ振動モードは、数 10 から 200 cm^{-1} 程度の間隔で分布している。これらを分離して観測する必要がある。また、これまでに報告があった波長可変ラマン励起光の帯域幅が 36 cm^{-1} なので[34]、それを上回る 30 cm^{-1} を開発目標とした。
- パルスエネルギー: $1 \mu\text{J}$ 以上
誘導ラマン信号を検出可能とするために必要な励起強度である。

3.2. フェムト秒吸収・誘導ラマン分光装置の高感度化

フェムト秒誘導分光法では、ラマン信号を試料の透過率変化 (吸収変化) として測定する。したがって、測定の原理はフェムト秒吸収分光法と同じである。本節では、フェムト秒吸収分光装置の観点から高感度化について述べる。

3.2.1. 原理

定常吸収

吸収分光とは、試料を透過する光の強度が吸収により変化する様子を測定し、その試料の持つ電子準位や振動準位、構造等を明らかにする手法である。吸収分光の実験として本研究では定常吸収及び時間分解吸収分光の二つを行っているが、それぞれ試料の定常状態の吸収、光励起後の過渡的な状態の吸収による入射光の強度変化を測定している。

試料に単位面積あたりの光強度 I_0 の光が入射したとき、透過光の光強度を I とする。試料の濃度 c (mol/L)が薄いときには、光が微小距離 dx 進む間にエネルギー強度が $-dI$ 変化し、

$$-dI = \log_{10} \epsilon(\omega) I(\omega) c dx \quad (3.1)$$

と表される。ここで、 $\epsilon(\omega)$ はモル吸光係数または分子吸光係数と呼ばれ、光の周波数 ω に依存する係数である。試料が厚さ l (cm)のセルに入れられているとすると、両辺を積分して、

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon(\omega)cl} \quad (3.2)$$

が得られる。この式は Lambert-Beer の法則と呼ばれる。ここで、 $A = \epsilon(\omega)cl$ とすると、式 (3.2) から、

$$\log_{10} \frac{I}{I_0} = -A \quad (3.3)$$

となる。 A は試料の基底状態における吸光度を表す。

時間分解吸収分光

時間分解分光は、物質の過渡的な状態を調べる分光法である。物質の励起状態を作るための励起光 (Pump 光) と、物質に透過させて吸光度変化を検出する検索光 (Probe 光) の 2 つの光パルスを用いる Pump-Probe 法が一般的な方法である。励起光を物質に入射した場合と入射しない場合には、次のような信号が検索光の強度変化として検出される。まず、励起光の吸収で物質の基底状態が減少することによる、基底状態の退色信号がある。また、励起光により作られた励起状態からの過渡吸収信号がある。さらに励起状態から基底状態

への誘導放出信号がある (図 3.1)。光励起された状態からの緩和により光学的禁制状態が作られた場合でも、発光分光の場合とは違い励起状態よりもさらに上の準位への吸収があるため過渡吸収として観測することが可能である。しかし、様々な電子準位による信号に加えて非線形光学効果による信号も同時に観測されるので、スペクトルが複雑となり、信号の同定が難しくなるという欠点がある。時間依存性の測定は、励起光パルスに対して検索光パルスに制御された遅延時間を持たせることで行う。

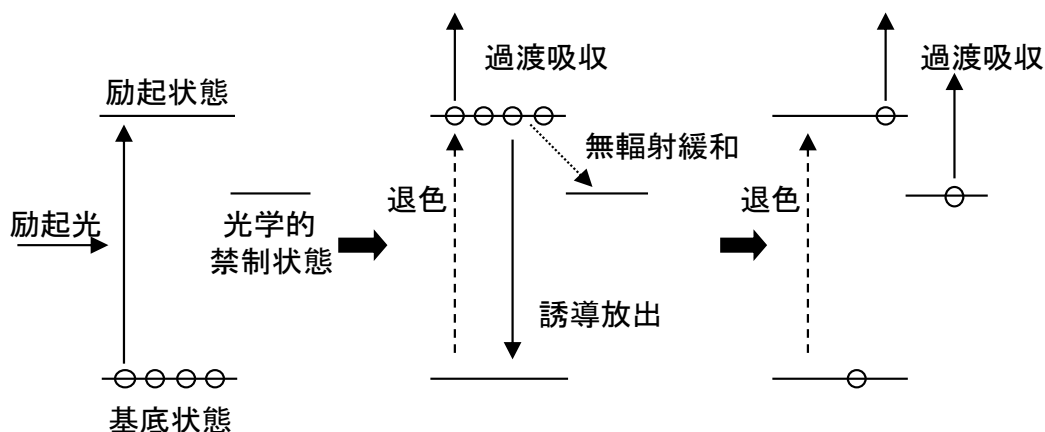


図 3.1: 時間分解吸収分光で観測される信号の概略図

吸光度変化

光励起より生じた試料の吸光度変化について考える。基底状態の試料を透過したときの光強度を I_{nonexc} 、励起状態の試料を透過したときの光強度を I_{exc} とすると I_{nonexc} 、 I_{exc} は式 (3.3) より次のように表される。

$$I_{\text{nonexc}} = I_0 \cdot 10^{-A} \quad (3.4)$$

$$I_{\text{exc}} = I_0 \cdot 10^{-(A+\Delta A)} \quad (3.5)$$

ここで、 ΔA は吸光度変化を表す。吸光度変化は式 (3.4) と (3.5) から

$$\Delta A = \log_{10} \frac{I_{\text{nonexc}}}{I_{\text{exc}}} \quad (3.6)$$

となる。透過率変化として求める場合には、

$$\Delta T/T = \frac{I_{\text{exc}} - I_{\text{nonexc}}}{I_{\text{nonexc}}} \quad (3.7)$$

となる。

従って励起状態、基底状態の透過光強度を測定すれば、式 (3.6)、(3.7) より吸光度変化 (透過率変化) を求めることができる。励起状態の分布は時間的に変化し、試料の吸光度は Probe

する光の周波数 (波長) に依存する。従って、吸光度変化は波長 λ と時間 t に依存するので、実際に得られる光誘起吸収変化スペクトルは式で表される各電子状態の分布数 $n_0(t)$ 、 $n_1(t)$ 、 $n_2(t)$ を用いて

$$\begin{aligned}\Delta A(\lambda, t) &= a_0(\lambda)(n_0(t) - N) + a_1(\lambda)n_1(t) + a_2(\lambda)n_2(t) + \dots \\ &= \sum_i (a_i(\lambda) - a_0(\lambda))n_i(t)\end{aligned}\quad (3.8)$$

と表すことができる。ここで $a_0(\lambda)$ 、 $a_1(\lambda)$ 、 $a_2(\lambda)$ はそれぞれの電子状態による吸収スペクトルを、 N は全分子数を表す。なお、第1項の $a_0(\lambda)(n_0(t) - N)$ は基底状態の退色を表している。

3.2.2. 1 kHz 同期検出による高感度分光装置開発

励起光による試料の吸光度変化の測定は、励起と非励起状態の検索光強度の比を取ることが基本である。したがって、検索光強度の揺らぎが高感度測定では問題となる。これを除去するためには、繰り返し測定により検索光強度の平均値を精度よくもとめることが必要となる。しかし、揺らぎがもつ時間的特性はレーザー装置により異なるので、どのような平均操作を行うことがもっと適しているかは自明ではない。

従来の検出系の問題点

励起と非励起状態の切り替えは機械式シャッターによる方法が最も一般的な方法である。本研究室における CCD 検出器による検出の場合は、信号の1回の測定が高速ではないので、高速な機械式シャッターを用いる必要はなかった。実際の測定では、励起あるいは非励起の状態でも100回の積算測定をした後、シャッターを切り替えて次の測定に移り、吸光度変化を求めていた。

CCD による測定においてノイズレベルを上げる原因になっていたのが、レーザーの長周期の強度揺らぎである。CCD は液体窒素冷却をしているために非常に感度が良いものの、一回の測定における電荷の転送に時間がかかるため、レーザーの強度揺らぎを無視できるような短時間で試料の励起、非励起の測定を行うことができない。以下で現有のレーザーの強度揺らぎに関する具体的な評価を行った。

図 3.2 は、1 kHz 繰り返しの Probe 光パルスをもフォトダイオードで測定し、規格化した強度の揺らぎをアラン分散で表したものである。アラン分散は

$$\sigma_A^2 = \frac{1}{2} \langle (\bar{y}_{k+1} - \bar{y}_k)^2 \rangle \quad (3.9)$$

で表される平均値の揺らぎである。これは、ある時間 T をかけて平均をとる測定を繰り返して

たときに、その k 回目の信号の平均値 \bar{y}_k

$$\bar{y}_k = \frac{1}{T} \int_{kT}^{(k+1)T} y(t) dt \quad (3.10)$$

と次の $k + 1$ 回目の平均値との分散を取ったものである。このアラン分散によって、長周期の揺らぎが測定精度に与える影響を評価できる。図 3.2 の赤破線は 1 kHz 繰り返しパルスをすべて測定して積算していったときに期待される SN 比の向上を示している。現有のレーザーは 200 ms 付近に揺らぎのピークがあり、CCD による検出の精度を悪化させていることがわかる。従って、1 kHz 繰り返しパルスを個別に測定して積算することが有利であることがわかる。図 3.2 からは約 100 ms の積算で 10^{-3} の精度が得られ、その 100 倍の約 10 秒の積算で 10^{-4} の精度が得られることが読み取れる。

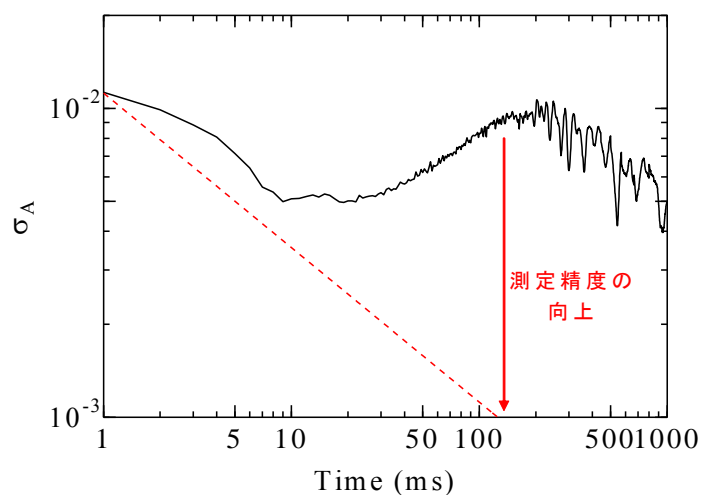


図 3.2: 現有 1 kHz フェムト秒光源の光パルス強度のアラン分散 (実線) と、積算により期待される分散の向上 (破線)

kHz 同期検出システム

kHz 同期検出システムは試料の励起、非励起状態をフェムト秒パルスの 1 kHz 繰り返しの 1 パルスごとに切り替えて、高速な信号測定を可能にするものである。従来の CCD を用いた測定では 1 kHz という高速な検出ができなかったが、高速応答性に優れる MCPD を用いることでこのような測定が可能となった。最近では MCPD を用いた高感度測定が超高速分光でも適用され、いくつかのグループの報告例がある。[35][51][52]

検出システムでは、図 3.3 のように、フェムト秒パルスの 1 kHz 繰り返しに対して、チョッパー及び MCPD を同期させる。500 Hz のチョッパー1 で励起光を 1 パルスごとに ON/OFF し、これを試料が励起されているかどうかの情報として PC に送る。そして 1 パルスごとの MCPD からの信号を AD 変換し、吸光度変化の計算を行う。

このシステムにより、以下のようなことが期待される。

- レーザーの強度揺らぎの影響を減らすことによるノイズレベルの減少。
- ノイズの減少によって、積算数を減らせることによる測定時間の短縮。
- 250 Hz のチョッパー2 を用いることで、3 パルスの実験 (例: マルチパルス励起分光法[35]、フェムト秒吸収・誘導ラマン信号の同時測定) が可能。

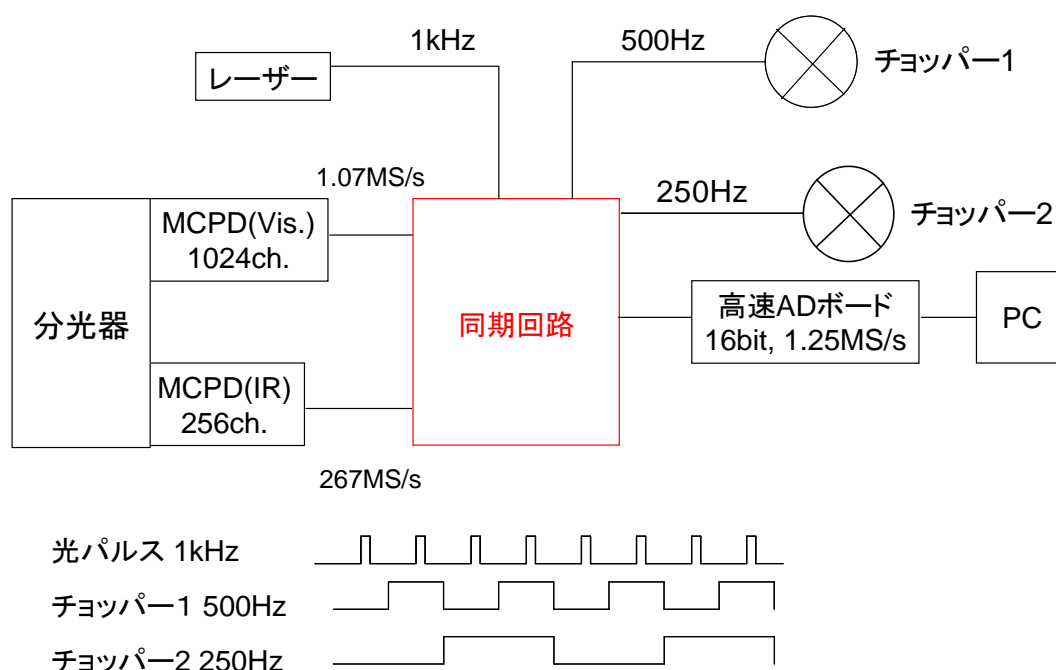


図 3.3: kHz 同期システムとチョッパータイミング

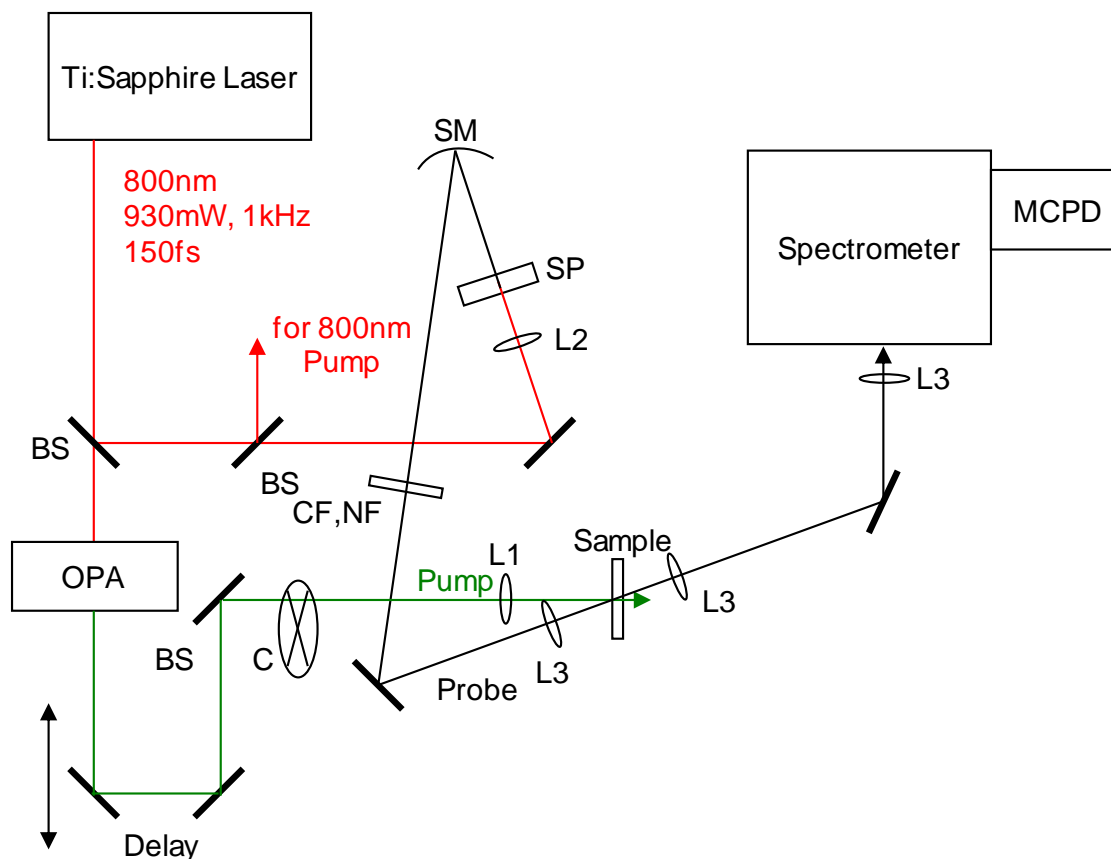


図 3.4: kHz 同期検出システムの光学配置図。BS: ビームスプリッター、SM: 球面鏡、CF: 赤外カットフィルター、NF: 基本波カット用ノッチフィルター、SP: サファイアプレート、C: チョッパー、L: レンズ、L1: $f = 200$ mm、L2: $f = 50$ mm、L3: $f = 100$ mm、L4: $f = 70$ mm。

図 3.4 は新たに構築した kHz 同期検出システムの光学配置である。CCD を用いた測定系との違いは、以下の点である。

- 新しい分光器と検出器を用いた (後述)。
- 参照光がない。
- 光ファイバーを通さずに分光器のスリットに直接入射している。
- 励起光をチョッパーで ON/OFF し、励起、非励起状態を制御している。

検出器には 1 kHz 繰り返しパルスに同期したデータの読み出しが可能な、可視領域測定用の MCPD(Si) (NMOS リニアイメージセンサ S3903-1024Q、NMOS リニアイメージセンサ用駆動回路 C7883、浜松ホトニクス社製) と、赤外領域測定用の MCPD(InGaAs) (InGaAs リニアイメージセンサ C8061-01、InGaAs マルチチャンネル検出器ヘッド C8061、浜松ホトニクス社製) を組み込んだ。レーザーは 1 kHz のマスタークロックに同期し、励起光の ON/OFF

を制御するためのチョッパーと MCPD との間の同期を取る回路を製作してシステムを構築した。検出した信号を高速に PC に読み込ませるため、高速 AD ボード (NI-6251、National Instruments 社製) を用いた。性能は 16 bit、1.25 MS/s (1 秒間に 1.25×10^6 回サンプリングできる) である。なお、検索光には基本波が強く残っているので、これをカットするためにフィルターを用いている。可視領域を測定する場合は赤外カットフィルター (C5000、HOYA 社製) を、近赤外～中赤外領域を測定する場合はノッチフィルター (785–830 nm カット、RNF-808.0、CVI LASEROPTICS 社製) を使った。

分光器には 4 種類の回折格子を切り替えられる MS3504I MONOCHROMATOR / SPECTROGRAPH IMAGING (SOLAR TII, Ltd. 製) を用いた。表 3.1 に、回折格子の特性と 2 つの MCPD による波長分解能と一度の測定で検出可能な波長域をまとめる。これらは、測定する波長とその波長域によって適切なものに切り替えて使用できる。波長 600 nm における分解能 0.12 nm は波数に直すと 3.3 cm^{-1} であり、十分な周波数分解能を備えている。

表 3.1: MCPD を用いた分光検出系の基本性能

回折格子		MCPD(Si)		MCPD(InGaAs)	
ブレイズ波長 (nm)	溝本数	分解能 (nm)	波長域 (nm)	分解能 (nm)	波長域 (nm)
500	300	0.23	240	0.47	120
600	600	0.12	120	0.23	60
1000	100			1.4	180
1000	300			0.47	120

チョッパー

チョッパーは当初 THORLABS 社製 MC1000A を用いたが、マスタークロックに対する同期安定性に問題があり、時折同期が外れてしまう場合があった。同期が外れた時に記録した信号は、励起光の ON/OFF の条件が違うものになってしまうことになるので好ましくない。長時間の積算を行うためには同期安定性が保たれていなければならないが、この問題はチョッパーを Newport 社製モデル 3501 に交換することで解決された。交換する以前は、チョッパーのクロックをマスタークロックとして使用するなどの応急的な対策を取るなどしていた。

同期回路

作成した同期回路のブロック図を図 3.5 に示す。マスタークロックで発生された 1 kHz 信号にすべてのシステムが同期されている。MCPD(Si)信号は、1.067 MHz で取り込むため、サンプル/ホールド回路 (S/H) で AD 変換を行う約 $0.5 \mu\text{s}$ の間、信号電圧を一定に保った。

MCPD(InGaAs)信号は、0.267 MHz での取り込みであり、検出器が電圧をホールドしている間に AD 変換が行えるため、サンプル/ホールド回路は用いなかった。1 kHz 信号は分周して 500 Hz, 250 Hz とし、チョッパーの制御に用いた。チョッパーとレーザー光のタイミングを調整するために、位相シフト回路を用いている。1 kHz 信号および分周された 250 Hz 信号はコンピュータにも送られ、非励起・励起などの信号測定を制御している。

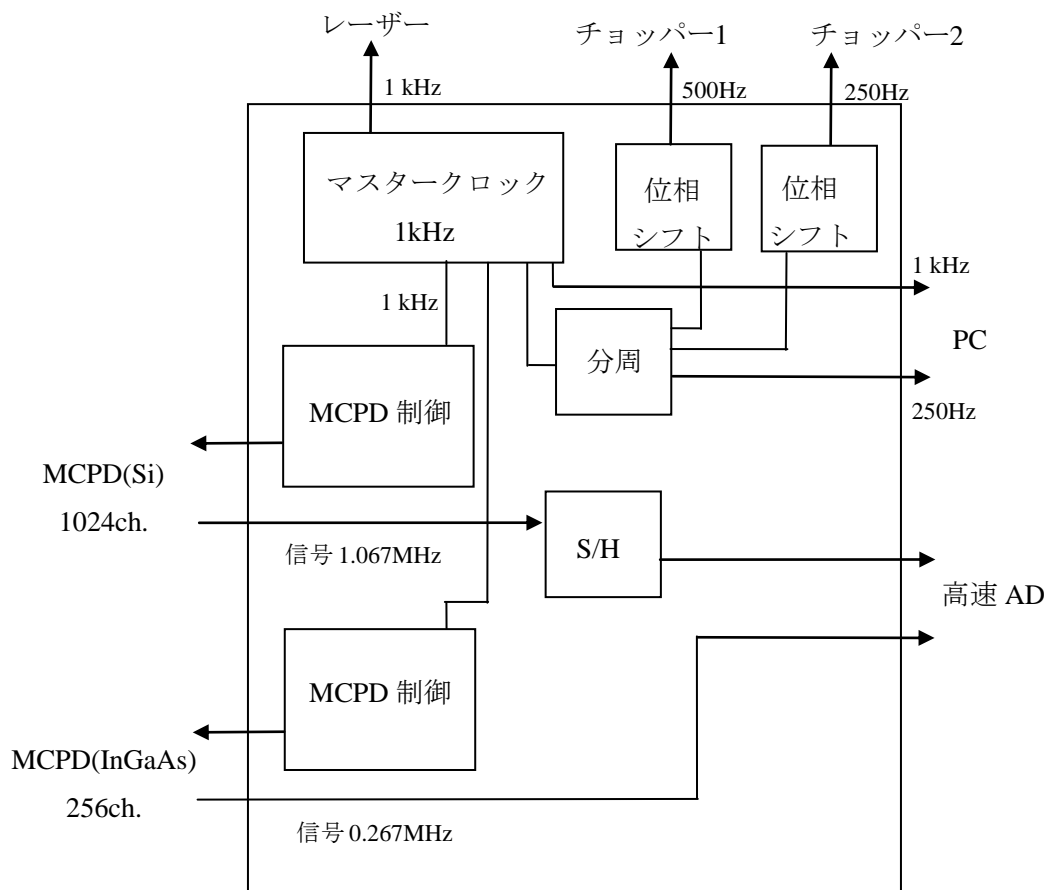


図 3.5: 作成した同期回路のブロック図。

3.2.3. 装置性能

新システムの装置性能を従来の CCD の装置と比較するため、装置のノイズレベルとシクロヘキサンの時間分解誘導ラマン分光の測定を行った。

ノイズレベル

図 3.6 は、MCPD(Si)と MCPD(InGaAs)のノイズレベルを同じ条件で比較したものである。可視領域の測定は MCPD(Si)を用いて行う予定であったが、MCPD(InGaAs)の方が可視領域においてもノイズレベルが小さかったため、本研究では可視領域の測定においても MCPD(InGaAs)を用いることとし、この MCPD の測定系と CCD の測定系との比較を行った。

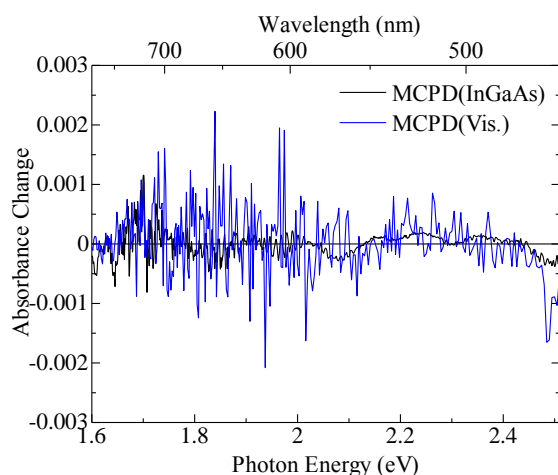


図 3.6: 可視領域における MCPD (Si, InGaAs) のノイズレベルの比較 (測定時間 10 秒)。
(縦軸は吸光度変化 ΔA)。

図 3.7 は可視領域における CCD と MCPD のノイズレベルの比較である。CCD のノイズレベルが $\sim 10^{-3}$ であるのに対し、MCPD は $\sim 10^{-4}$ 程度である。但し、700 nm 付近においては検索光に用いている白色光の強度が、基本波をカットするフィルターにより弱められているため、ノイズレベルがやや大きくなっている。

図 3.8 は赤外領域におけるノイズレベルの比較である。CCD は 1050 nm より長波長には検出感度がないため、途中までのデータである。CCD のノイズレベルが 10^{-3} オーダーであるのに対し、MCPD のノイズレベルは 10^{-4} 以下である。

図 3.7、図 3.8 に示した MCPD の測定ではノイズレベルよりも大きな Offset が乗っている。これは、本研究で用いているレーザー出力にチョッパーによる励起、非励起の制御に同期した 500 Hz の揺らぎがあるためであり、チタンサファイア増幅装置が何らかの原因で 500

Hz の揺らぎをもっているためと推測している。この Offset はレーザーの安定化および Probe 光学系の調整により図 3.9 に示すようにほぼ取り除くことができた。表 3.2 に CCD と MCPD(InGaAs)のノイズレベルの比較を示す。

表 3.2: CCD と MCPD(InGaAs)のノイズレベル

	CCD	MCPD(InGaAs)
測定波長域 (nm)	450–1040	450–1550
分光器のスリット幅 (mm)	0.1	0.1
ブレード波長 (nm)	500	500, 1000
溝本数	300, 1200	300, 100
波長分解能 (nm)	0.2, 0.05	0.47, 1.4
積算数*	150	5000
測定時間	6 分	10 秒
ノイズレベル ($\Delta T/T$)	$\sim 10^{-3}$	$10^{-5} \sim 10^{-4}$

*励起、非励起それぞれの積算数。CCD では 1 回の測定で約 100 パルスの検索光を検出している。

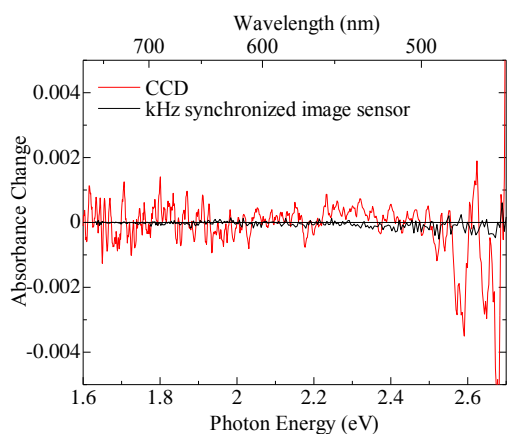


図 3.7: 可視領域における CCD (測定時間 6 分) と MCPD (測定時間 10 秒) のノイズレベルの比較 (縦軸は吸光度変化 ΔA)。

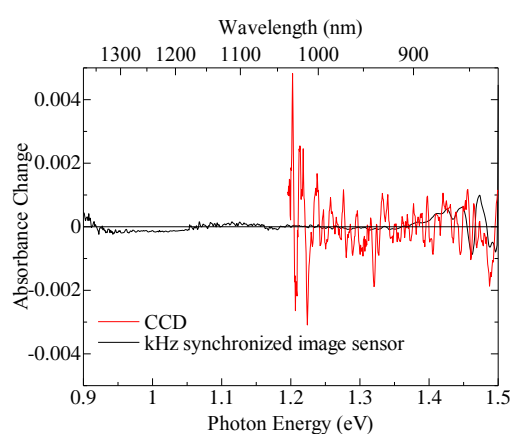


図 3.8: 近赤外～中赤外領域における CCD (測定時間 6 分) と MCPD (測定時間 10 秒) のノイズレベルの比較。

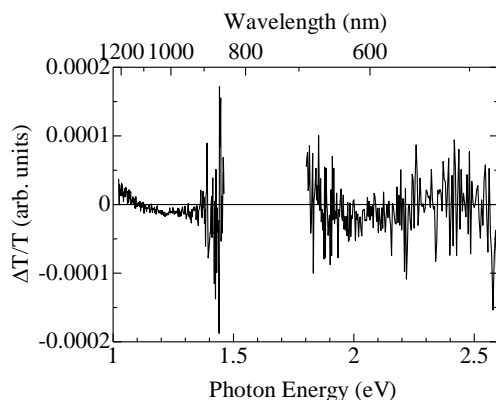


図 3.9: 十分に調整した場合の MCPD(InGaAs)の透過率変化のノイズレベル。

装置性能の評価のために、CCD と MCPD によるシクロヘキサンの誘導ラマン分光の測定を同一条件で行い比較した。ラマン励起光は 800 nm の基本波を回折格子対とスリットを用いて、半値全幅を約 20 cm^{-1} に狭帯域化したものである[53]。

図 3.10 は Anti-Stokes 側に現われるラマン損失信号、図 3.11 は Stokes 側のラマン増幅信号である。測定時間は CCD が 4 分、MCPD が 10 秒である。ラマン信号は狭帯域であるため、MCPD による測定では、溝本数の多い回折格子を用いて波長分解能を上げている。

図 3.10 と図 3.11 の弱いラマン信号の強度は $\sim 10^{-3}$ 程度であるが、はっきりと測定感度が上がっていることがわかる。MCPD では、CCD で 4-6 分かけて測定したデータのノイズレベルよりも 10 倍以上 SN 比がよいデータを約 10 秒という短時間で測定可能である。特に赤外領域である Stokes 側の SN 比が大きく向上していることがわかる。

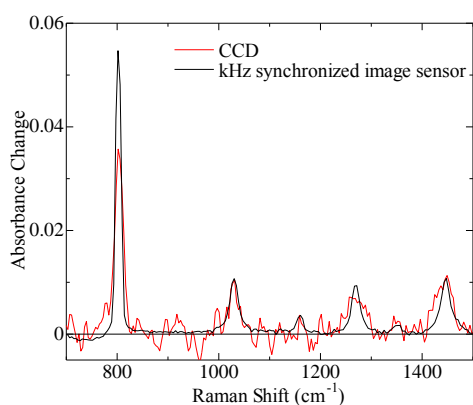


図 3.10: シクロヘキサンの Anti-Stokes 誘導ラマン信号。測定時間は CCD: 4 分、MCPD: 10 秒。(縦軸は吸光度変化 ΔA)

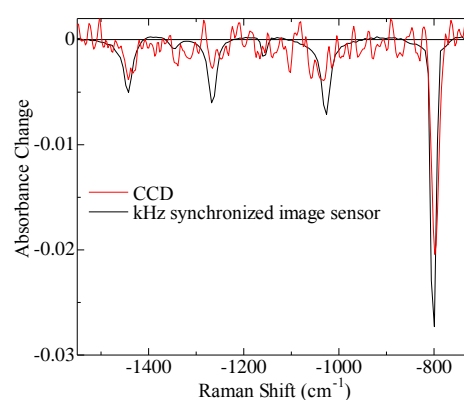


図 3.11: シクロヘキサンの Stokes 誘導ラマン信号。測定時間は CCD: 4 分、MCPD: 10 秒。

3.3. 波長可変ラマン励起光

3.3.1. 基本原理

FSRS 測定において、スペクトル分解能はラマン励起光で決まる。そのため狭帯域かつ波長可変なパルス光源を開発することは、共鳴 FSRS 測定を様々な物質に行うために重要である。ラマン励起光の狭帯域化の例としては、Gilch らの近紫外領域における FSRS 装置が挙げられる。彼らは、チャープの絶対値が等しく符号の異なる 2 つのパルスの SFG を生成することによって、波長 387.5 nm、スペクトル幅およそ 10 cm^{-1} の狭帯域パルスを得ることに成功している[35]。この狭帯域パルスを OPA の励起光とすることで波長可変な狭帯域光を得ている報告もある[54]。しかし、本研究では装置を簡略化して調整を容易とするために、OPA の励起光を狭帯域化するのではなく、狭帯域 Signal 光を発生可能な OPA を開発することとした。

OPA (光パラメトリック増幅)

OPA は、2 次の非線形光学効果を利用して Seed 光として入射する光を増幅するものである。OPA の過程では図 3.12 に示すように、Pump 光 (ω_p) の入射に対して、Signal 光 (ω_s) および Idler 光 (ω_I) が出力される。それぞれの周波数の間には $\omega_p = \omega_s + \omega_I$ の関係式が成り立てばよく、 ω_s 、 ω_I の組み合わせは任意となる。このため、波長可変なレーザーあるいは増幅器として用いることができる。効率よく増幅を起こすための位相整合条件については後述する。

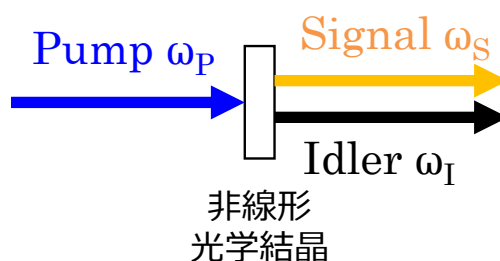


図 3.12: 光パラメトリック過程。

パルス幅の延伸

光パルスの時間幅と周波数幅の間にはフーリエ変換限界があるので、狭帯域化のためにはパルス幅を広げる必要がある。Pump 光は約 100 fs であり、そのまま励起光とすると Signal 光のパルス幅も 100 fs となり、フーリエ変換限界により約 100 cm^{-1} の周波数幅となってしまう。 20 cm^{-1} 程度のスペクトル幅を得るには、パルス幅を 1-2 ps にする必要がある。そこ

で、励起光のパルス幅を広げる **Stretcher** として、回折格子対を用いることとした。図 3.13 に回折格子対の模式図を示す。二次の群速度分散 (GVD) は

$$\frac{d^2\phi_g}{d\omega^2} = \frac{\lambda^3 L}{\pi c^2 d^2} \left[1 - \left(\frac{\lambda}{d} - \sin \gamma \right)^2 \right]^{-3/2} \quad (3.11)$$

である[55]。ここで λ は波長、 L は回折格子対の間隔、 c は光速、 d は回折格子の溝本数、 γ は図 3.13 のように入射光と回折格子対の垂線のなす角である。 $d = 1200$ 本の回折格子であれば、 $\lambda = 800$ nmの波長で、間隔 L (cm)に対して、

$$\frac{d^2\phi_g}{d\omega^2} \text{ (fsec}^2\text{)} = 2.6 \times 10^4 L \quad (3.12)$$

となる。 L を 1 cm とすることで、100 fs (スペクトル幅 10 nm) の光パルスが 2 ps となる。

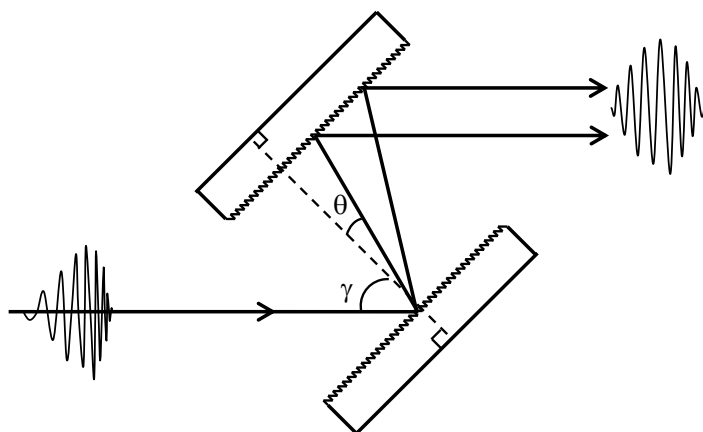


図 3.13: 回折格子対を用いたパルス **Stretcher**。

0 分散フィルター

OPA のシード光としては自己位相変調により作られたフェムト秒白色光が用いられる。そのままでは増幅された出力もブロードになってしまうので、何らかの方法でスペクトルの狭帯域化が必要である。そこで、ラマン励起光の狭帯域化を確実にを行うための装置として、干渉フィルターの代わりに回折格子対による光学系を組んだ (図 3.14)。回折格子対は、プリズム対、チャープミラー対と同様に負の分散を与えることができる為、通常パルス圧縮に用いられる。また、光学系の組み方により正の分散も与えることができる[56]。

光学遅延路を通ったレーザー出力光は、1 つ目の回折格子 (格子定数: d , $d^{-1} = 1200$ grooves/mm) で回折を受ける。その後 1 つ目のレンズ (焦点距離 f) で集光される。空間的にスペクトル広がりを持った光はスリットを通ることで波長選択され、スペクトル幅が狭帯域化される。光は 2 つ目のレンズ (焦点距離 f) で集光され、2 つ目の回折格子 (格子定数: d , $d^{-1} = 1200$ grooves/mm) で平行光に戻る。こうして狭帯域のラマン励起光が作られる。

尚、この光学系のスリットの幅でラマン励起光のスペクトル幅を、スリットの平行移動である程度を中心波長を制御することができる。

この光学配置は 0 分散の光学配置をとっており 4f 配置と呼ばれている[57]。このため、スリットを広げた場合には、レーザー出力光が本来の分散位相特性を変えずに出力される。スリットによる波長選択を行った場合でも、理論的にはチャープのない理想的なパルス波形のラマン励起光が作られることになる。

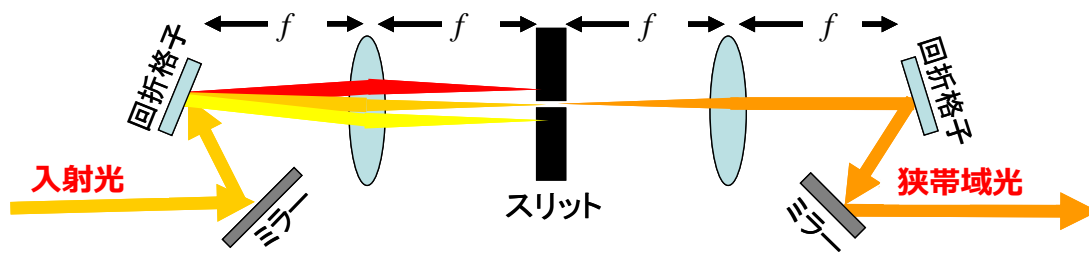


図 3.14: 0 分散フィルターの概略図。

OPA の位相整合

フェムト秒領域の OPA では、従来はより短い光パルスを作成するために、Pump 光のスペクトル幅よりも Signal 光のスペクトル幅が広がるような位相整合条件が調べられてきた。本研究では逆に狭帯域のスペクトル幅の光源を得たいため、広いスペクトル幅の光源から狭いスペクトル幅の光源を効率よく OPA により得られる条件を探らなければならない。

目標とする波長域 550–650 nm を Ti:サファイアレーザー (800 nm) から得るには

1. 800 nm → (SHG) 400 nm → (OPA) 550–650 nm
2. 800 nm → (OPA) 1100–1300 nm → (SHG) 550–650 nm

というパターンが考えられる。そこで、それぞれについて位相整合条件 Δk を計算した[58]。

図 3.15 は、位相不整合 Δk を Pump 光と Signal 光に対する波長依存性としてプロットしたものである。結晶角は、Pump 光と Signal 光が同軸の場合において Pump 400 nm と Signal 600 nm が位相整合するように定めている。図中の実線は $\Delta k = 0$ の線である。明らかに、Pump 波長により $\Delta k = 0$ となる Signal 波長が異なっており、フェムト秒白色光をシード光として OPA を行った場合には、スペクトル幅が広い Signal 光が得られてしまう。このため、シード光のスペクトル幅を狭める工夫が必要である。

図 3.16 は励起光を 800 nm とした場合である。Pump と Signal は同軸としてある。明らかに、 $\Delta k = 0$ の Pump 波長への依存性が 400 nm Pump よりも小さい。そこで、まず 800 nm Pump

の IR-OPA を狭帯域化して、その SHG 信号をラマン励起光とする方法を試みた。IR-OPA を出発点とした場合には、赤外域のラマン励起光も得ることができ、前節で開発した近赤外域の分光装置と組み合わせることで、共鳴誘導ラマン分光の波長域を広げられることも大きな利点となる。

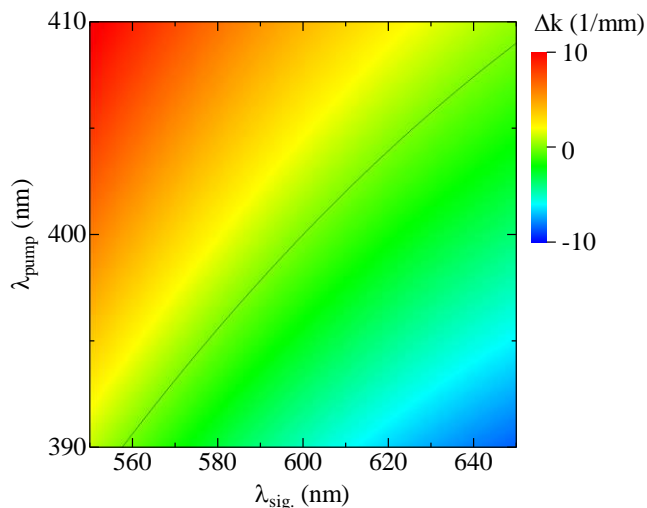


図 3.15: 同軸の場合の位相不整合 Δk の Pump 400 nm と Signal 光に対する波長依存性。

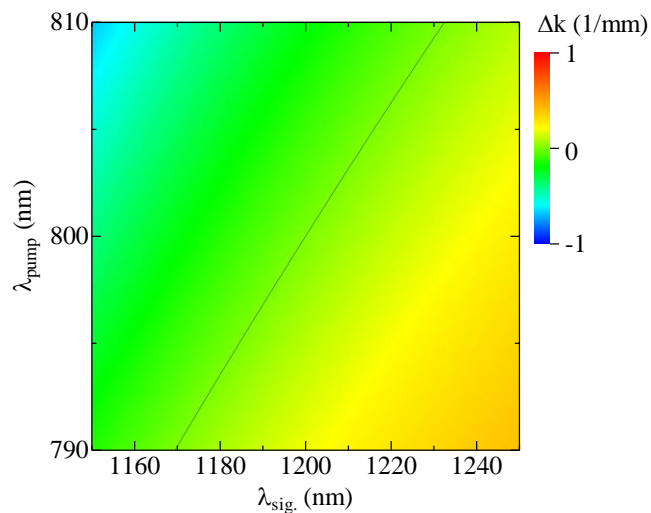


図 3.16: 位相不整合 Δk の Pump 800nm と Signal 光に対する波長依存性。

3.3.2. 狭帯域 IR-OPA と SHG

図 3.17 は狭帯域 IR-OPA とその SHG を出力するための光学配置図である。まずはチタンサファイアレーザーの基本波をビームスプリッターで Pump 光とシード光作成用に分ける。基本波の入力は中心波長 805 nm、パルス幅 150 fs、パルス強度 200 μJ である。IR-OPA にお

けるシード光は2mmのサファイアで発生した白色光を0分散フィルターに通すことで得る[53]。Pump光は、回折格子 (Au, 1200/mm 800 nm ブレーズ、3 cm 間隔) で約 2 ps に延伸する。光強度は 120 μJ である。OPA 結晶は Type I 29° で厚さ 2 mm の BBO を同軸に用いる。

得られた Signal 光は図 3.18 のように 1160 nm 幅 9.3 cm^{-1} である。この Signal 光を 1 段増幅すると、波長が 1160 nm の場合に光強度は > 100 nJ となるがスペクトル幅は 40 cm^{-1} (2–5 nm) となり、増幅前よりもスペクトル幅が広がってしまった。また Type I 29°、厚さ 1 mm の BBO を用いて Signal 光の SHG を取った場合は、波長が約 580 nm、光強度が約 100 nJ となるが、スペクトル幅は 150 cm^{-1} (5 nm) と大幅に広がってしまう。

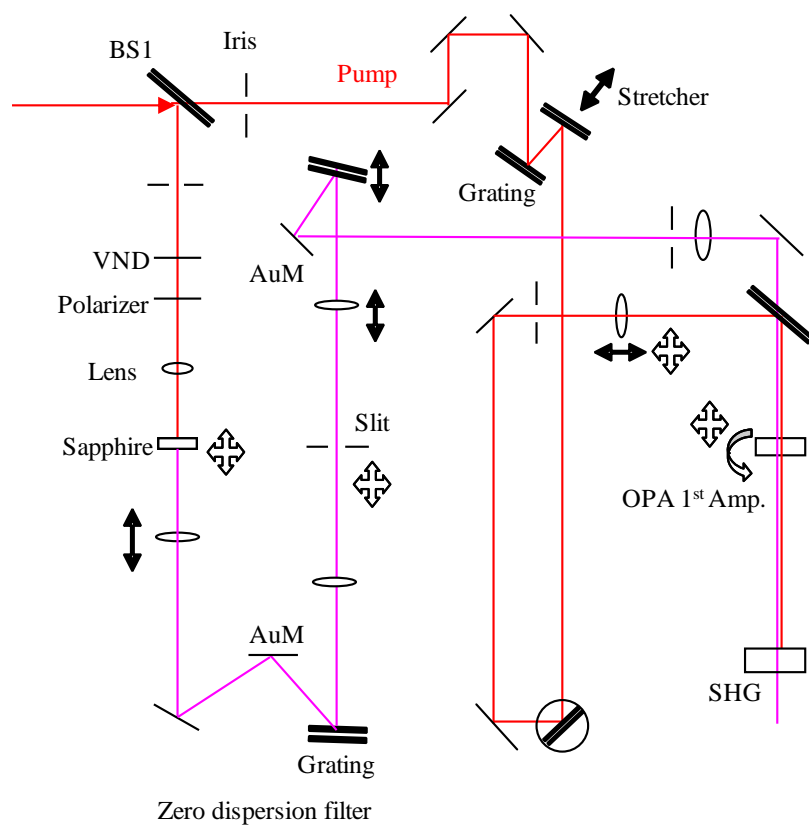


図 3.17: 狭帯域 IR-OPA とその SHG を取る光学配置図。BS: ビームサンプラー、Iris: アイリス、VND: 可変 ND フィルター、Polarizer: 偏光子、AuM: 金ミラー、Sapphire: 2 mm 厚サファイアプレート。

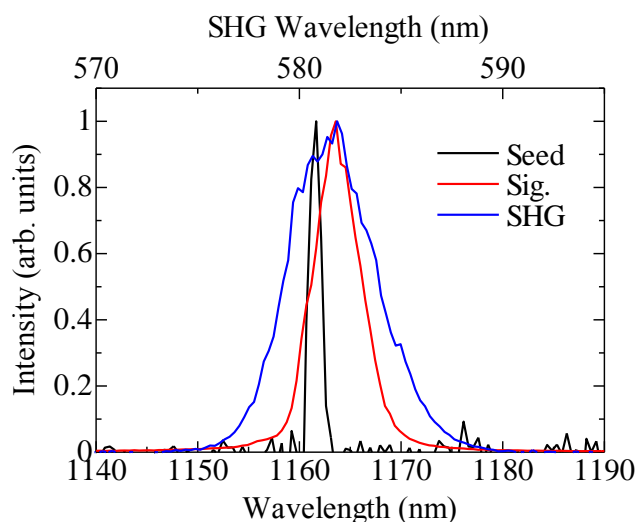


図 3.18: 狭帯域 IR-OPA の Seed 光および得られた Signal 光、SHG、Pump 光のパルス幅を 3 ps まで延伸した場合の Signal 光スペクトル。

以上の結果をまとめると、まず高い出力光強度を得ることに関しては、2 段増幅とすることで改善が期待できると言える。しかしスペクトル広がり問題となる。OPA によって広がってしまうだけでなく、SHG によってさらに広がってしまう。これは、OPA によりシード光に時間変調が与えられるためと考えられる。このことは Pump 幅を 3 ps と伸ばした時に広がり小さくなることで確かめられた。しかし、この場合は増幅率が下がっている。また、SHG での広がり、BBO 結晶長を長くしてもあまり変化はなかった。従って、IR-OPA と SHG では、パルス幅の広がりを抑えた状態で出力光強度を十分に得ることは困難と判断した。

3.3.3. 狭帯域可視 OPA と 0 分散フィルター

狭帯域 IR-OPA ではスペクトルの狭帯域化と出力光強度の両立ができなかったため、白色光だけでなく OPA 出力光に対しても 0 分散フィルターを適用することによって両立を図った。図 3.19 はその光学配置図である。Pump 光は Stretcher により 800 nm の段階で 1.5 ps に広げている。SHG には 0.5 mm 厚の BBO 結晶を用いた。これは 1 mm 厚のものよりも効率が良かったためである。Pump 光の入力強度は 200 μJ 、回折格子対の後では 140 μJ 、SHG では 36 μJ となっている。SHG を得る際には結晶が傷つく恐れがあるので、焦点位置を結晶から少しずらしている。OPA に関しては当初は同軸配置としたものの、非同軸の方が効率が良かったため、NOPA を用いることとした。この際に位相整合角を $\alpha = 3^\circ$ ぐらいにしているが、これは経験的な値である。

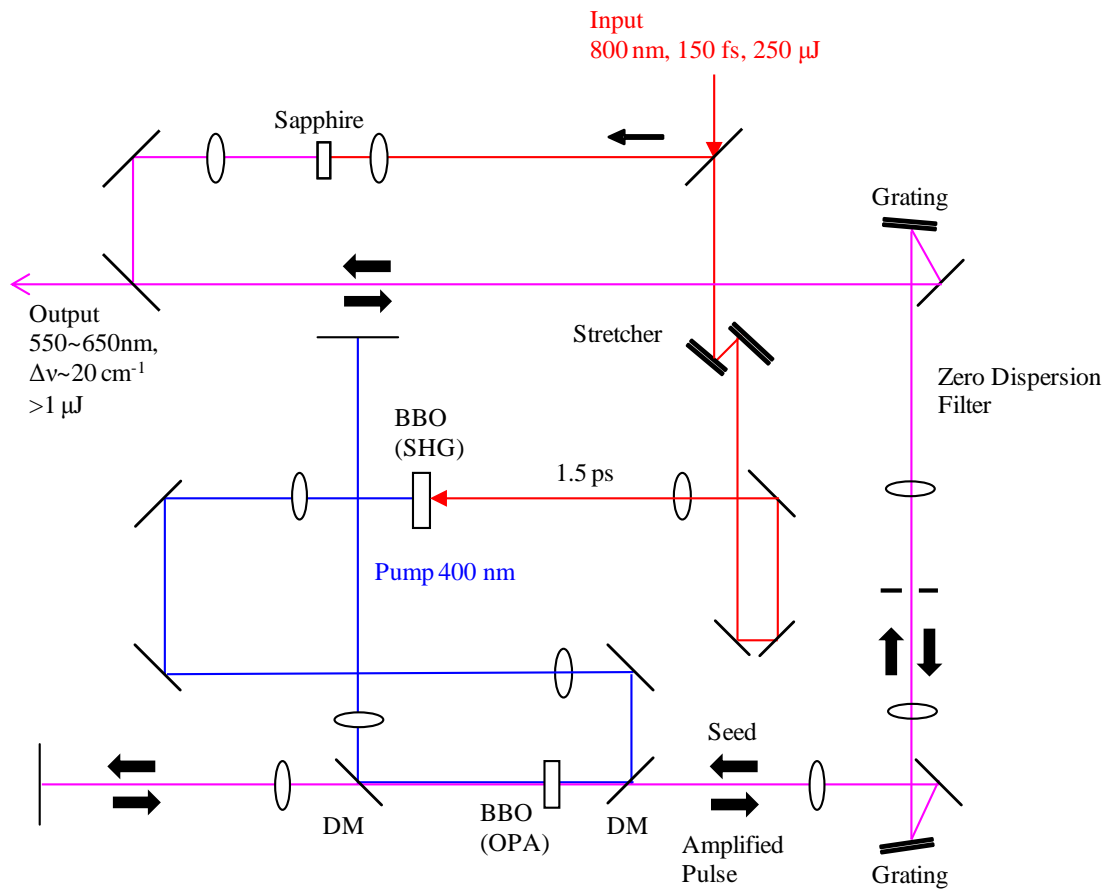


図 3.19: 0 分散フィルターを用いて OPA 出力を狭帯域化する場合の光学配置図。DM はダイクロイックミラーを表す。

同軸配置での増幅率が小さい理由

図 3.20 は、 $\alpha = 3^\circ$ で非同軸の場合の位相不整合 Δk を 400 nm Pump 光と Signal 光に対する波長依存性としてプロットしたものである。同軸では、 $\Delta k = 0$ の Pump 光波長依存性が小さいので有利かと考えたが、Signal 光の波長を固定した時の Δk の変化が大きい。図 3.21 では同軸 ($\alpha = 0^\circ$) の場合と非同軸 ($\alpha = 3.7^\circ$) の場合の、 Δk の Pump 光波長依存性を比較している。Signal 光は 600 nm とし、400 nm Pump 光で位相整合する結晶角に対する計算である。 Δk の Pump 光波長依存性は非同軸の方が小さいことがわかる。従って、非同軸配置の方が効率がよかったと考えられる。

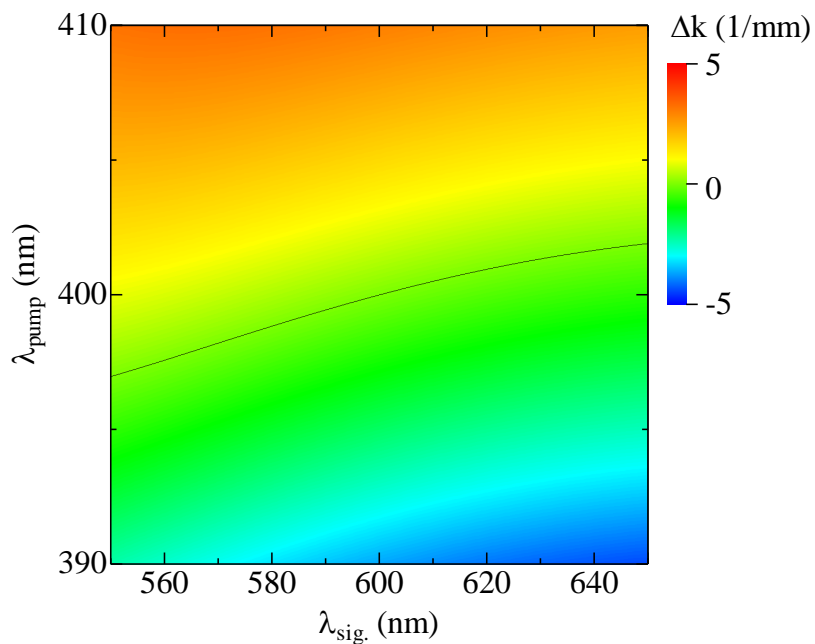


図 3.20: 非同軸 $\alpha = 3^\circ$ の位相不整合 Δk の Pump 400 nm と Signal 光に対する波長依存性。

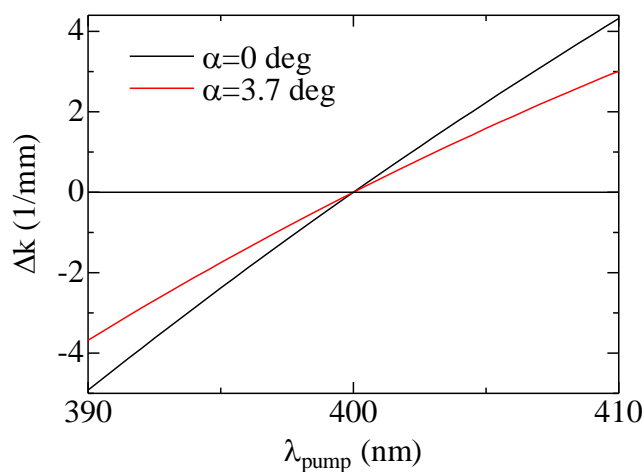


図 3.21: Signal 波長 600 nm に対する $\alpha = 0^\circ$ 、 $\alpha = 3.7^\circ$ の場合の Δk の Pump 波長依存性。

部品について

最終的に用いた光学部品について述べる。Seed 光と Pump 光を分ける際には反射率 10% のビームサンプラーを用いた。Seed 光発生には $f = 50$ mm のレンズ対と厚さ 2 mm のサファイアを用いた。0 分散フィルターについては、ブレード回折格子 (アルミ、1200 本、ブレード波長 500 nm、 25×25 mm、エドモンド 43005-J) と、 $f = 100$ mm のレンズ対と 1 軸可動

のスリットを用いた。Pump 光発生については、パルス幅を広げる Stretcher として近赤外用回折格子 1200 本/mm を 2 つと、SHG に BBO TYPE I $6 \times 6 \times 0.5$ mm 29° を用いた。NOPA については、ダイクロイックミラー (DM) (反射 S 偏光 400 nm、透過 P 偏光 500–600 nm)、BBO TYPE I 1mm 厚 29° を用いた。最終的に非同軸配置としたため DM は使わなくても良いが、非同軸からの変更が容易だったこともありそのまま使用している。また 2 段目の増幅では高さ方向をずらしている。反射鏡を f200 のレンズから 200 mm の位置に置くことで、BBO 部分では光軸が水平となる。そのまま 0 分散フィルターを通して、Seed 光の上側に取り出している。作成した装置の写真を図 3.22 に示す。



図 3.22: 狭帯域 OPA と 0 分散フィルター。図 3.19 の配置を上側から撮影しており、手前に 0 分散フィルターがある。

3.3.4. 出力特性

図 3.23 の左図に 0 分散フィルターのスリットを狭めた場合のスペクトル幅の変化を示す。このように、スリット幅を狭めることで 20 cm^{-1} 以下の波数分解能が達成できる。これは Mathies らの装置[34]を上回っている。ただし、スリット幅を狭めると光強度は弱くなる。波長可変範囲は 520–650 nm であり、光強度は約 $1 \mu\text{J}$ であるが、これは波長によって異なる。パルス幅は、800 nm の基本波との Kerr シャッター測定による交差相関信号から求めた。パルス幅の値は、スペクトル幅が 23 cm^{-1} の場合で 1.1 ps である (図 3.24)。この場合、 $\Delta\nu\Delta t = 0.76$ であり、フーリエ変換限界のガウシアンパルスの場合の値 0.44 よりは少し大きい。

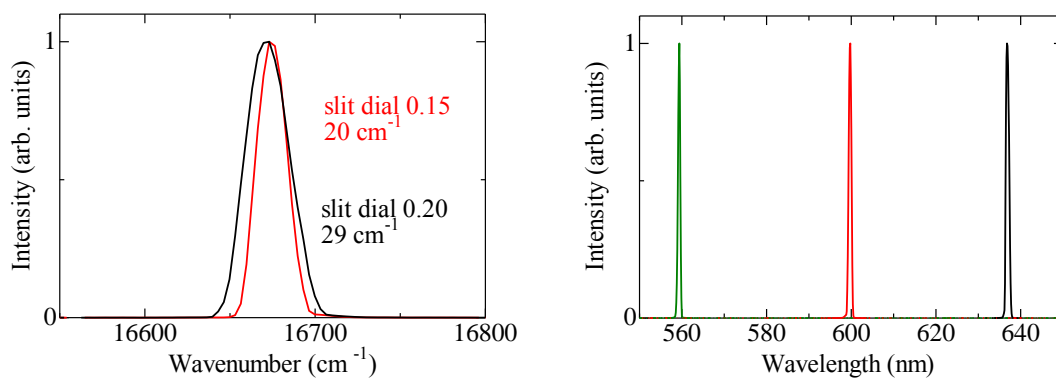


図 3.23: 0 分散フィルターのスリットを狭めた場合のスペクトル幅 (左図)、中心波長を変えた場合のスペクトル (右図)。

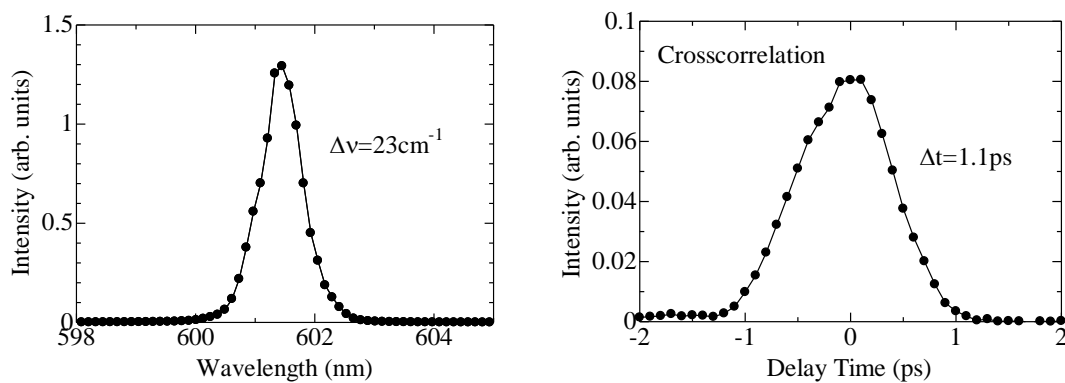


図 3.24: 得られた狭帯域ラマン励起光のスペクトル幅 (左図) と、800 nm の基本波との交差相関の時間依存性 (右図)。

3.4. 共鳴フェムト秒誘導ラマン分光装置

本研究で開発した狭帯域可視 OPA も含めた実験装置全体 (図 3.25) について述べる。図 3.26 は装置の全体写真である。また、本研究の期間中に研究グループの他のメンバーにより新たな OPA が開発されフェムト秒分光装置の第一励起光の波長可変領域が広がった[19] ことをコメントしておく。

全システムのベースとなるのは 3.2.2 節で述べた kHz 同期検出システムで同期したチタンサファイア再生増幅器である。励起光は 3 種類の OPA から出力できる。それぞれの特徴についてまとめると以下のようなになる。

- 第一励起光 広い波長可変領域
- 第二励起光 超短パルス、波形整形が可能 (図 3.25 には示していない)
- ラマン励起光 狭帯域

検索光としては、高精度である白色光または超短パルス NOPA を用いる。これらの励起光を組み合わせることによって FSRS や PrePump-Pump-Probe、Pump-RePump(Dump)-Probe が可能である。

検出器性能のまとめ

新たに構築した kHz 同期検出システムの装置性能を以下にまとめる。これにより、フェムト秒誘導ラマン分光を効率的に行うことが可能となった。

表 3.3 MCPD(InGaAs)を用いた分光検出系の基本性能

	MCPD
測定可能波長領域 (nm)	450–1550
波長分解能 (nm)	0.23~1.4
測定時間	積算数× 2 ms
ノイズレベル (積算 10 秒)	$10^{-5} \sim 10^{-4}$

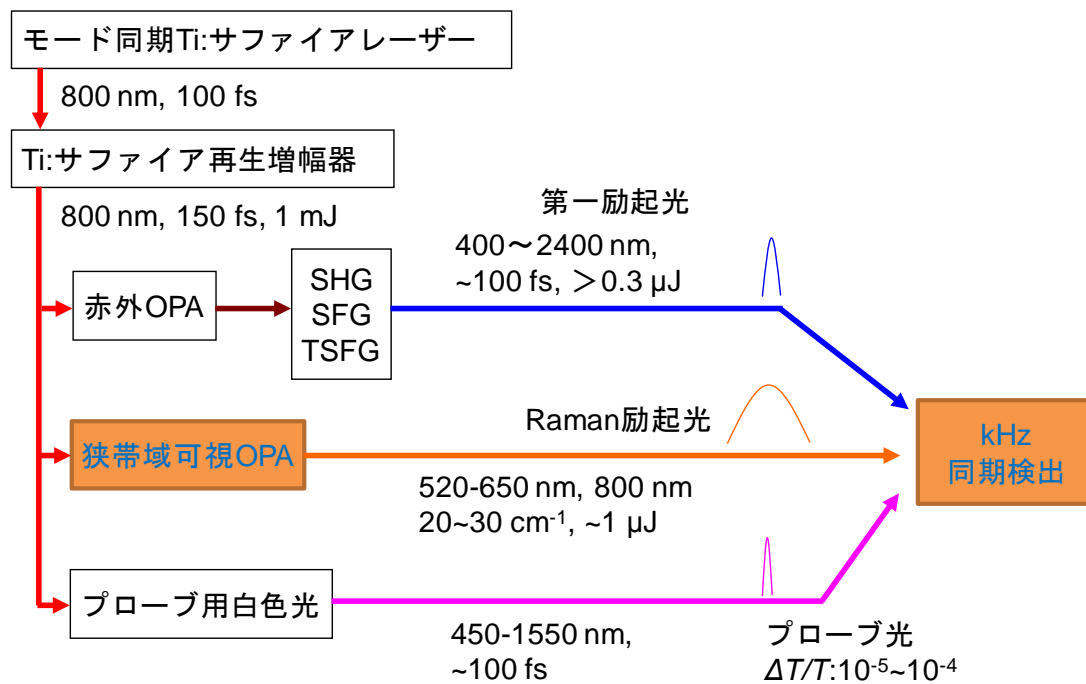


図 3.25: フェムト秒誘導ラマン分光装置の概略図。

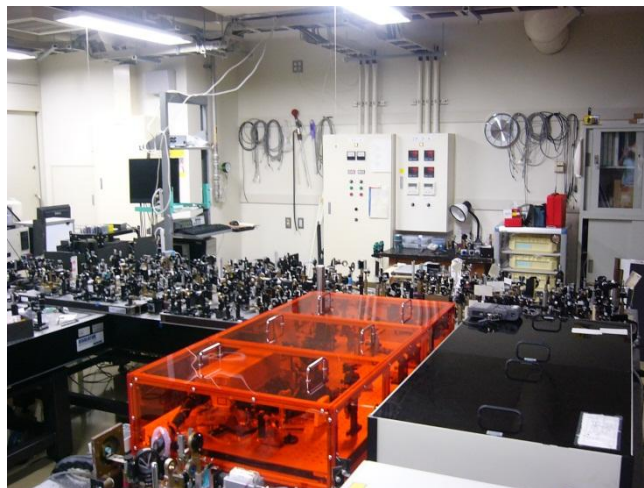


図 3.26: 分光装置の全景。

4. 結果と考察

4.1. 試料と実験条件

本研究で用いたサンプルは、代表的なカロテノイドである β -カロテンである。構造式を図 4.1 に示す。 β -カロテンは市販品が存在するが、市販品では *all-trans* 体に *cis* 体が混在しているため、和光純薬工業株式会社から購入したものを benzene 溶液から再結晶化を繰り返すことにより *all-trans* 体に純化した。試料作成は、大阪市立大学の橋本教授らに行って頂いた。

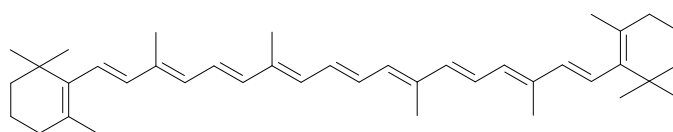


図 4.1: All-trans- β -カロテンの構造

定常吸収スペクトルは分光光度計 (島津製作所社製 UVPC2500) を用いて、光路長 1 mm の石英ガラスセルで測定した。時間分解測定では、サンプル濃度を光路長 1 mm の石英ガラスフローセルで励起光波長 500 nm の吸光度 (光学濃度) がほぼ 1 になるように 1×10^{-4} M/L に設定した。また、長時間の測定を行うと励起光により試料がダメージを受けてしまうため、測定中はカートリッジチューブポンプ (井内盛栄堂社製 CTP-100) を使ってサンプルを循環させている。フローセルは光路幅が 0.5 mm と細く、流速が早くなるように工夫されており、これにより励起光によるダメージを軽減し、常に新鮮なサンプルでの実験ができるようになっている。なお、溶媒にはシクロヘキサンを使用しており、実験はすべて室温で行った。

図 4.2 は、 β -カロテンの定常吸収スペクトルと光励起 (500 nm) 後 5 ps の吸収変化である。この遅延時間では、光励起された S_2 状態は S_1 の振動基底状態にまで緩和していると考えられている。560 nm にピークをもつ過渡吸収は、 S_1 の振動基底状態から高い電子励起状態への遷移によるものである。遷移の終状態の電子準位が特定されておらず、一般には S_n 状態と呼ばれている。

本研究では、まず 500 nm の励起光に対する誘導ラマン信号の遅延時間依存性を調べた。この測定は、600 nm のラマン励起光を用いて Stokes 側で行っているため、近共鳴条件に相当する。

次に、 β -カロテンの S_1 に対して共鳴条件の異なる 4 つのラマン励起光を用いて、ラマン励起光の遅延時間依存性に対するラマン信号の変化を測定した。図 4.2 に 4 つのラマン励起光のスペクトルを示す。ラマン励起光の波長は 560 nm、580 nm、633 nm、806 nm であり、

それぞれ S_1 に対する共鳴の度合いが異なっている。まとめると以下ようになる。

- 560 nm
 - S_1 の吸収ピークに完全に共鳴しており、共鳴効果が最も強くなると期待される。
- 580 nm
 - S_1 共鳴であるが、560 nm の場合と比べて共鳴の度合いは弱い。
- 633 nm
 - S_1 近共鳴であり、検索光が Anti-Stokes 側で完全に共鳴している (S_1 の ν_1 モードのラマン信号が現れる波長が S_1 の過渡吸収ピークに一致)。
- 806 nm
 - S_1 に非共鳴である。

すなわち、ラマン励起光の共鳴条件の違いと、検索光の方がより強く共鳴している条件の場合に、ラマン信号がどのような特徴を持つか、どのようなラマン励起光遅延時間依存性を持つかといった点に関して結果を示し、シミュレーション結果とも比較して議論を行う。

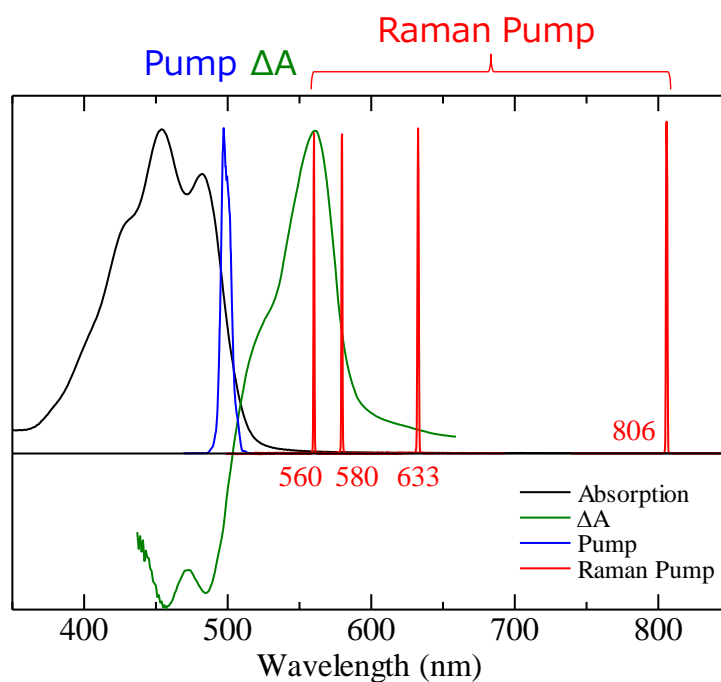


図 4.2: β -カロテンの定常吸収スペクトル (黒線)、 S_2 励起光 (青線)、 S_2 励起後 5 ps 経過後の過渡吸収 (ΔA) スペクトル (緑線)、 S_1 共鳴条件の異なるラマン励起光 (赤線)。

4.2. Offset の除去

誘導ラマン分光では信号を Probe 光の透過率変化として検出している。このため、ラマン過程以外に Probe 光の透過率が変化する要因があると、その信号も一緒に検出されてしまう。しかし、それらはラマン過程の信号とはスペクトルや遅延時間特性が異なるため、データ解析により除去することができる。

ラマン過程以外の信号とは、振動準位との共鳴に関係なく電子状態の上準位と下準位の 2 準位だけでも現れてしまうものである。したがって、2 準位系を考慮すればよいことがわかる。現れる信号は以下の 3 種類となる[59]。

- ・分極自由減衰の励起光による摂動 (PFD: Perturbed Free Induction Decay)

Probe 光により作られた分極が減衰している間に励起光による摂動を受けるものである。励起光が Probe 光よりも後から試料に入射する負の遅延時間に、特徴的な振動構造を作る。本研究では、ラマン励起光のパルス幅が長いので、振動構造ではなくいわゆる AC Stark 効果 (光 Stark 効果) として吸収ピークのシフトが現れると予想される。

- ・励起光と Probe 光のコヒーレント相互作用 (PPC: Pump Polarization Coupling)

文字どおり励起光と Probe 光の相互作用であり、試料の吸収波長だけでなく励起光波長にも 2 つのパルスの交差相関の時間特性をもつ信号を作る。

- ・励起状態の分布生成 (LV: Level Population)

共鳴した励起光により励起状態に分布が作られ、退色および過渡吸収が生じる。時間分解吸収分光が観測するのは一般にこの信号であり、時間特性は励起状態の寿命で決まる。

これらの信号の共鳴条件は電子準位間の遷移で決まるため、スペクトル幅は一般にブロードとなり、ラマン信号のシャープなスペクトルとの判別は容易である。また、ラマン信号はラマン励起光と信号の周波数差が一定であるので、ラマン励起光を波長可変とすることで識別ができる。

以下では、これらラマン過程以外の信号による Offset を効率よく除去する方法について議論する。

ブロード Offset の Fitting による除去

図 4.3 は励起光 (500 nm) と Probe 光の遅延時間を 5 ps に固定して、633 nm のラマン励起光のタイミングを変えたものである。0.0 ps では、ちょうどラマン励起光のピークと Probe 光のピークが重なっている。負の遅延時間は、Probe 光がラマン励起光よりも先に到着して

いることを意味している。

ラマン増幅による透過率の増加がシャープなピークとして、 $800, 1020, 1150 \text{ cm}^{-1}$ などに現れている。これらの信号の同定は次節で行う。この条件ではラマン信号以外に、ブロードな負の信号が現れている。遅延時間に対する依存性は、ラマン信号もブロードな信号も同じであり、 0.0 ps で大きく、 $-1.0, 1.0 \text{ ps}$ では小さくなっている。これは、観測されたブロードな信号が、PFD, PPC といったコヒーレントな過程による信号であるためである。

このような非共鳴のラマン励起条件で観測された信号は、ブロードな Offset 成分を適切な関数で Fitting して差し引くことで除去できる。図 4.4 は、5 次の多項式を用いた Fitting により除去した場合である。Offset がよく除去されていることがわかる。

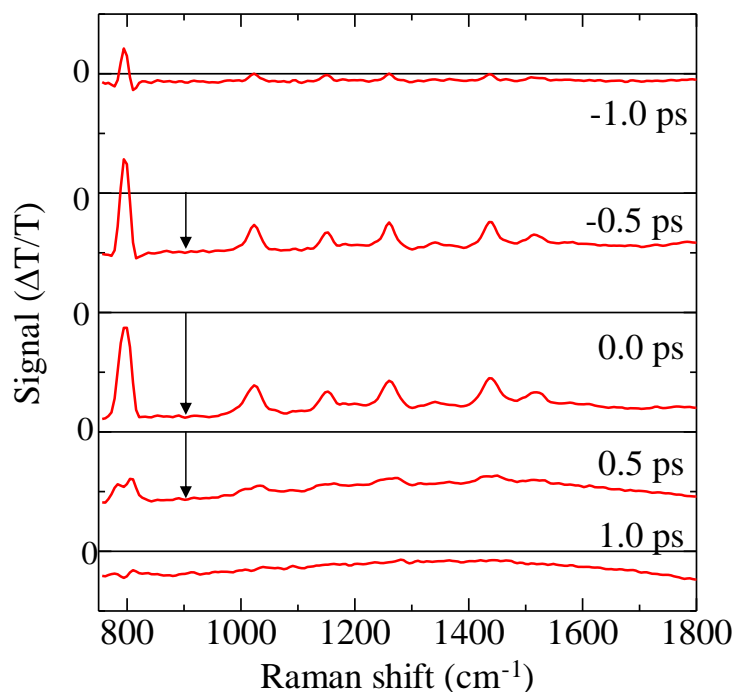


図 4.3: S_2 励起後 5 ps において、ラマン励起光 633 nm での Stokes 側の透過率変化スペクトル。時間はラマン励起光と Probe 光の間の遅延時間である。

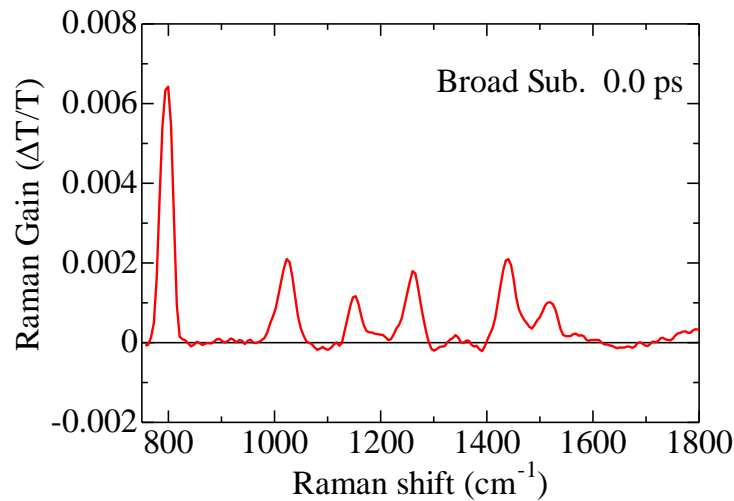


図 4.4: 図 4.3 の 0.0 ps 信号の Offset を 5 次多項式による Fitting で除去したスペクトル。

Global Fitting とブロード Offset 除去の併用

ラマン励起光の遅延時間特性では、 -0.2 ps 程度の負の遅延時間において信号のピーク強度が最大となることが実験的に知られている[53]。この特性は、本研究で行った数値シミュレーションでも示されているが(付録 A.3.2)、振動ダイナミクスに関する情報は遅延時間特性にはあまり現れてこない。ここでは、遅延時間依存性を Offset 除去に利用する方法について議論する。

ラマン励起光が電子準位と共鳴している条件では、励起状態の分布変化による寿命をもつ成分 (Level population) が透過率変化に現れてくる。図 4.5 は、ラマン励起光を 560 nm として Anti-Stokes 側を測定したものである。図 4.3 と違い 2.0 ps においても大きな透過率変化が観測されている。また、過渡吸収には構造が見られる、これは、この信号が励起状態の分布を反映しているため、吸収スペクトルがもつ構造が観測されていると考えられる。

この信号から前述した Fitting によるブロード成分の除去を行った結果が図 4.6 の赤線である。全体的には Offset を除去できているが、構造が残っており、 800 cm^{-1} と 1700 cm^{-1} 付近では負の信号、 1300 cm^{-1} 付近では正の信号となっている。この構造は寿命をもつ成分に現れていることを利用して、Offset を除去することを試みる。

Global Fitting と呼ばれる手法では、信号の時間依存性を時定数の異なるいくつかの成分に分けて Fitting を行う[20][21]。この Fitting を観測波長すべてで行い、各成分のスペクトルを抜き出す。本研究では、以下の時間依存性を Fitting に用いた。

$$\Delta T / T(\omega, t) = a_0(\omega)F(t) + \sum_{i=1,2} a_i(\omega)e^{-t/\tau_i} \otimes F(t) \quad (4.1)$$

ここで $F(t)$ は時間分解能を表す装置関数でここでは Gauss 関数としている。 \otimes はコンボリューションを表す。求めるラマン信号スペクトルは $a_0(\omega)$ であり、 $a_1(\omega), a_2(\omega)$ が寿命をもつ成分となる。本研究では、装置関数の時間幅として 150 fs、寿命 τ_1, τ_2 としてそれぞれ 0.3 ps、9 ps を用いた。

Global Fitting を行うと構造をもつ成分がなくなるが、全体にブロードな Offset は残る。これは、PFD, PPC 成分はラマン過程と同じ時間特性をもつためである。しかし、そのスペクトルは構造を持たないため、前述のブロード成分の Fitting で除去できる。図 4.6 の青線は、Global Fitting 後にブロード成分の Fitting による除去を行ったものである。ほぼ完全に Offset が除去できていることがわかる。

一般的に非共鳴条件の実験ではブロード成分の Fitting による除去で十分である。しかし、共鳴条件の場合には、ラマン励起光の遅延時間特性を測定して Global Fitting を併せたデータ解析を行うことが必要となる。

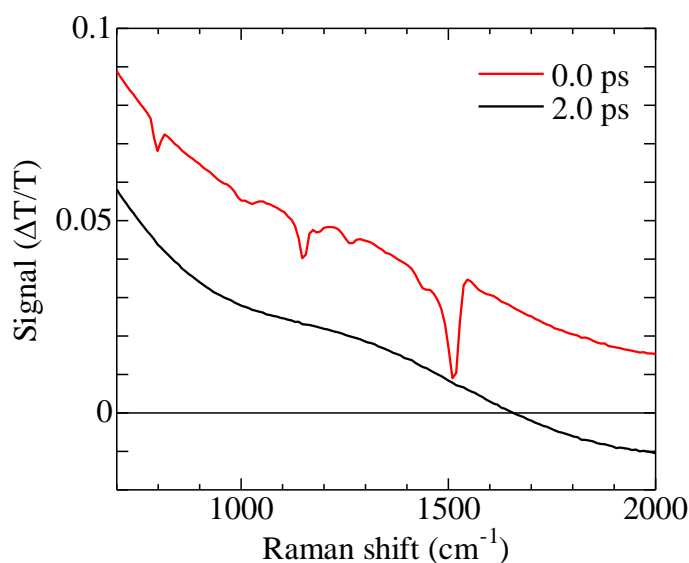


図 4.5: S_2 励起後 5 ps において、ラマン励起光 560 nm での Anti-Stokes 側の透過率変化スペクトル。時間はラマン励起光と Probe 光の間の遅延時間である。

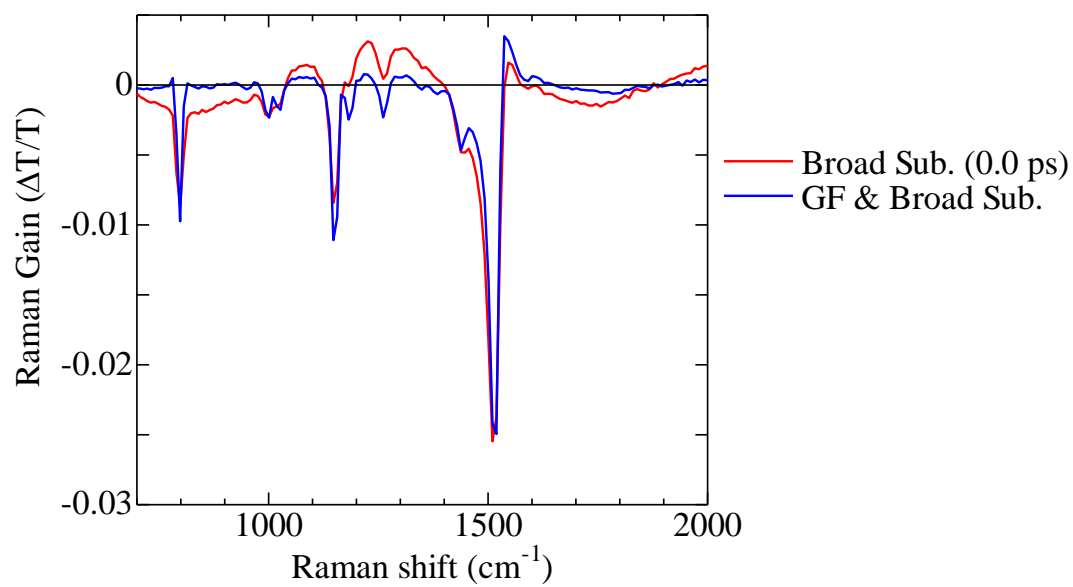


図 4.6: 赤線 : 図 4.5 に示した遅延時間 0.0 ps のデータからブロード成分の Fitting で Offset を除去。青線 : 図 4.5 の実験条件の信号に Global Fitting を行った後に、ブロード成分の Fitting で Offset を除去。

4.3. S_2 励起後の遅延時間依存性

ラマン励起光波長を 600 nm とした FSRS の結果を図 4.7 に示す。励起光は 500 nm であり、 β -カロテンの S_2 状態を励起している。ここでは、500 nm の励起光に対する遅延時間依存性を詳細に測定するために、ラマン励起光の遅延時間は -0.2 ps に固定して Offset の除去はブロード成分の Fitting で行っている。

図 4.7 の一番上 (Noex) は、励起光をカットした非励起条件の信号であり、 β -カロテンの基底状態 S_0 のラマン信号である。ただし、溶媒であるシクロヘキサンのラマン信号 (*印) も同時に観測されている。カロテノイドの特徴的振動である ν_1 モード (C=C 伸縮) と ν_2 モード (C-C 伸縮) が、それぞれ $1520, 1170$ cm^{-1} に観測されている。下側の二つのスペクトルは、それぞれ光励起後 0.5, 5.0 ps のラマン信号である。 1800 cm^{-1} 付近と 1200 cm^{-1} 付近に新しい信号が観測されており、それぞれ S_1 状態の ν_1 モードと ν_2 モードに同定されている。励起状態の振動が基底状態の振動よりも高い周波数をもつのは、カロテノイドの大きな特徴であり、振動を通じた励起状態の結合で説明されている[14][60]。カロテノイドの S_0 と S_1 状態は同じ A_g の対称性をもっており、ラマン信号で観測される振動も A_g の対称性をもつ。このため、 S_0 と S_1 の振動状態が結合をもち、 S_0 の振動準位を下げ、 S_1 の振動準位を持ち上げている。この結果、 S_0 の振動が低周波となり、 S_1 の振動が高周波となる。

S_1 の ν_1 モードと ν_2 モードの信号強度の遅延時間依存性を示したものが図 4.8 である。 S_1 は S_2 からの緩和で生成するため、約 150 fs の立ち上がり時間で信号が増加している。実線は 4 ps 以後のデータに対して指数関数による Fitting を行ったものである。減衰の時定数は 10.2 ps であり、 S_1 の寿命 9 ps とほぼ一致している。しかし、時定数にわずかな違いがあり、励起後 1–2 ps では、指数関数からのずれが見られる。これらは振動緩和の影響によるものと考えられる。

図 4.9 は、 S_1 の ν_1 モードのピーク周波数と周波数幅の時間依存性である。図 4.7 から読み取れるように、 $\nu_1(S_1)$ は初めに 1740 cm^{-1} にピークをもつが、次第に高周波にシフトしていく。また、同時にスペクトル幅が狭くなっていく。指数関数的な変化を仮定して時定数を求めると、早い変化の時定数が 0.4 ps であり遅い変化が 9 ps である。早い変化は hot S_1 から S_1 への振動緩和に伴ってスペクトルが変化したとして説明することができる。遅い変化は、その時定数が S_1 の寿命に一致しているため、 S_1 から S_0 への内部転換と関連がある可能性が高い。実際に、励起光波長依存性の実験で β -カロテンの緩和過程では光励起された時の余分な振動エネルギーの影響が S_1 の緩和にも影響しているとの報告がある[18]。したがって、 S_1 の緩和過程に振動状態への依存性があるために、残された S_1 の振動状態の分布に違いが出て 9 ps の時定数でラマン信号が変化している可能性がある。

ここまでは、 1740 cm^{-1} の振動モードが hot S_1 であり、それが S_1 へと振動緩和することで変化するとの過程で議論している。しかし、 S_1 以外の電子準位から S_1 への内部転換による緩和が起きていると仮定しても、スペクトル変化の説明は可能である。次節では、この変

化が本当に振動緩和によるものであるかを共鳴効果の比較により検証する。

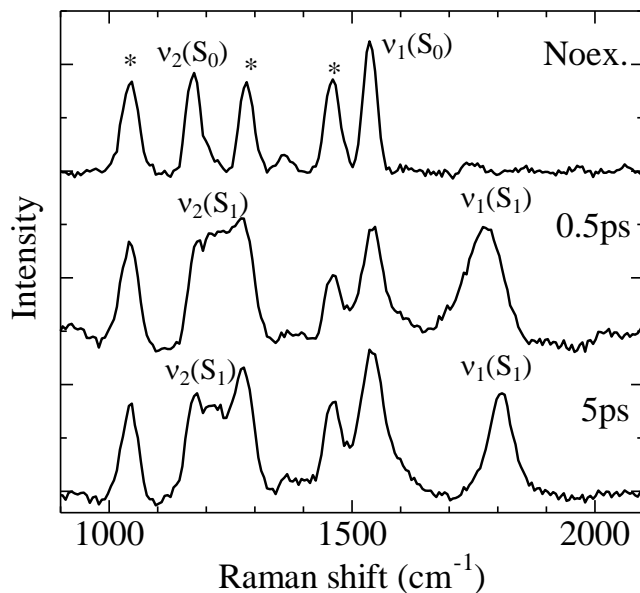


図 4.7: β -カロテンの基底状態のラマン信号 (Noex) と S_2 励起後 0.5 ps 及び 5 ps 後のラマン信号。*印は、溶媒 (シクロヘキサン) のラマン信号

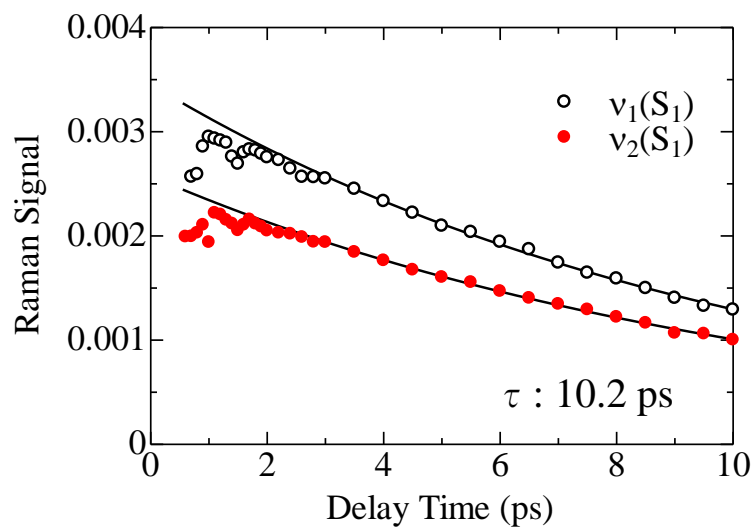


図 4.8: $v_1(S_1)$ および $v_2(S_1)$ 信号のピーク強度の遅延時間依存性。

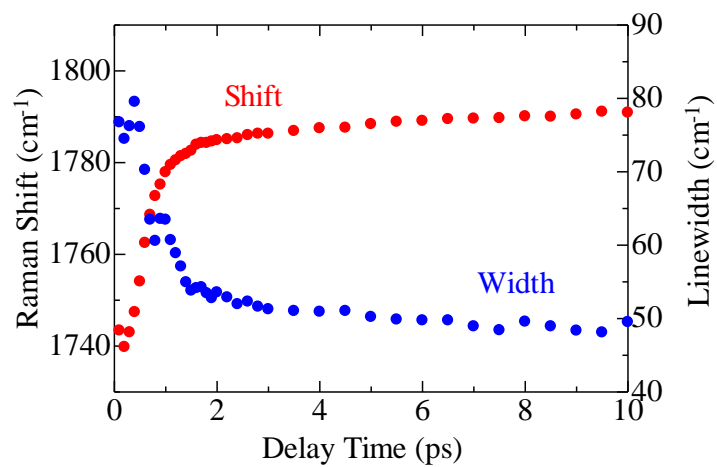


図 4.9: $\nu_1(S_1)$ の周波数シフト (赤点) とスペクトル幅 (青点) の遅延時間依存性。 $\nu_1(S_1)$ モードのピークと幅は 0.4 ps で変化する。 hot S_1 から S_1 への緩和であると説明されている。

4.4. 共鳴効果

4.4.1. 実験結果

β -カロテンの S_1 状態へのラマン励起光の共鳴効果を調べるために、560 nm、580 nm、633 nm、806 nm のラマン励起光を用いた誘導ラマン分光を行った。励起光は 500 nm であり、遅延時間は hot S_1 状態にあると考えられる 0.5 ps と S_1 の振動基底状態に十分に緩和している 5.0 ps とした。図 4.10 は Stokes 側の信号、図 4.11 は Anti-Stokes 側の信号である。ラマン信号は、Global Fitting とブロード成分の Fitting による除去で得ている。また、ラマン励起光の強度の違いを補正するために、溶媒 (シクロヘキサン) の 800 cm^{-1} の信号を用いて信号強度を規格化している。

図 4.7 と同様に、 ν_1 と ν_2 モードが観測されている。 S_0 の ν_2 モードは、 S_1 の ν_2 モードと重なってしまい見えていない。まず、共鳴による信号強度の増大について考察する。図中の*印の溶媒信号は、シクロヘキサンの共鳴波長を 200 nm として規格化しているため、ラマン励起光が 560 nm から 806 nm まで変化してもあまり減少しない。それに対して β -カロテンの信号は共鳴効果を大きく受けるため、ラマン励起光が長波長となると大きく減少する。このため、ラマン励起波長が 633, 806 nm では*印をつけた溶媒信号が β -カロテンの信号よりも大きくなっている。

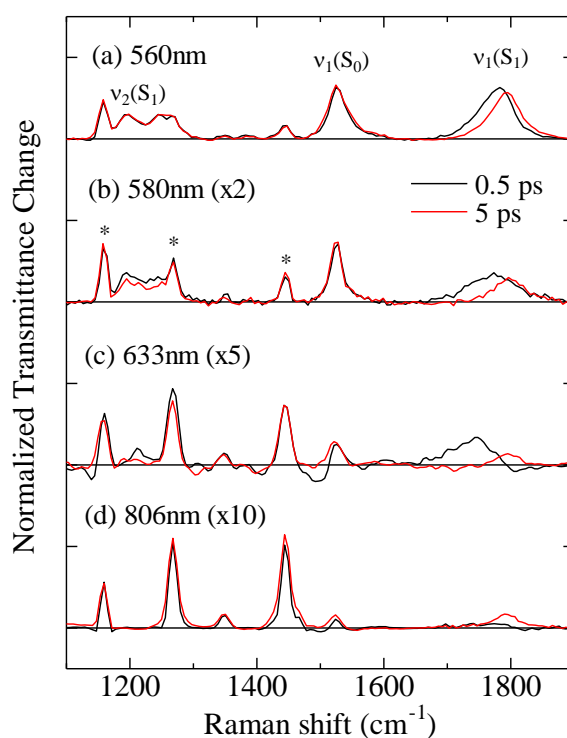


図 4.10: β -カロテン S_1 状態の Stokes 側のラマンスペクトル。*印は溶媒のラマン信号。

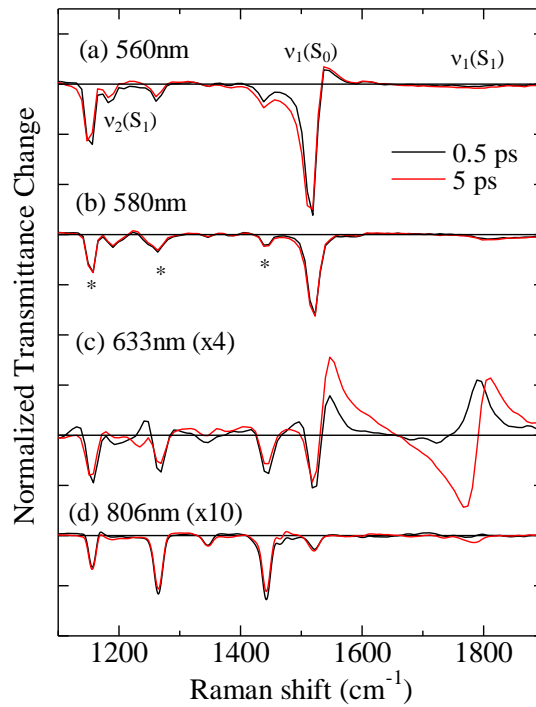


図 4.11: β -カロテン S_1 状態の Anti-Stokes 側のラマンスペクトル。*印は溶媒のラマン信号。

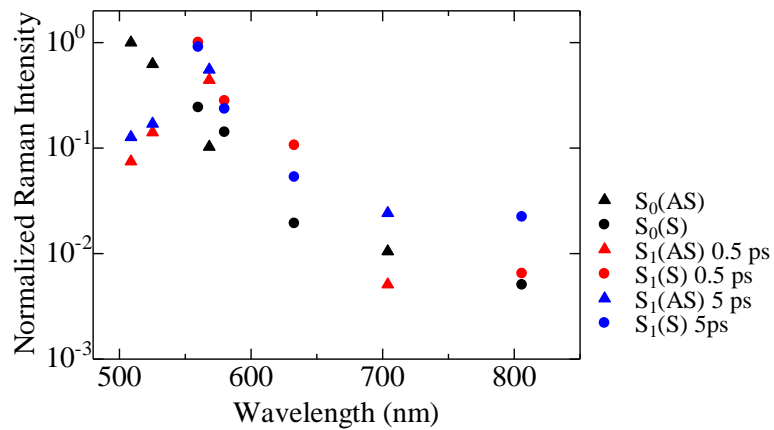


図 4.12: v_1 モードの信号強度の共鳴効果。負の透過率変化の場合には絶対値を示している。Anti-Stokes 側 (三角)は Probe 波長、Stokes 側 (丸)はラマン励起波長を用いている。

図 4.12 はラマン励起波長による v_1 モードの信号強度の変化を示したものである。規格化は、 S_0 については 560 nm 励起の Anti-Stokes 信号、 S_1 については 0.5 ps と 5 ps のいずれも

560 nm の Stokes 信号を用いている。横軸は、Stokes 信号 (丸) ではラマン励起光波長、Anti-Stokes 側 (三角) では信号が現れる Probe 波長としている。これは、Stokes 側と Anti-Stokes 側では共鳴条件が異なるためである。黒丸、黒三角は S_0 信号であり、 S_0 から S_2 への吸収が 480 nm にピークを持つため、ラマン励起光が長波長になるにつれて共鳴効果が減少し、右下がりのグラフとなっている。赤丸、赤三角および青丸、青三角は、光励起後 0.5 ps および 5 ps の S_1 信号である。いずれも 560 nm にピークをもっており、過渡吸収として観測されている S_1 から S_n への遷移に共鳴していることがわかる。赤色 0.5 ps は hot S_1 、青色 5 ps は S_1 と考えられているが、共鳴スペクトルではその差ははっきりしない。

励起状態生成により変化が観測された誘導ラマン信号には、 $\nu_1(S_1)$ モードだけでなく $\nu_2(S_1)$ モードや $\nu_1(S_0)$ モードがある。しかし、 $\nu_2(S_1)$ モードには複数のピークがある。また、光励起後 0.5 ps と 5 ps でほとんどスペクトル形状が変化しない。 $\nu_1(S_0)$ モードでは光励起されなかった基底状態の信号が重なっており、励起状態による信号変化の解析が難しい。そこで、本研究では $\nu_1(S_1)$ モードに焦点を絞って解析を進めることにした。

図 4.13 は共鳴条件のラマンスペクトルである。光励起後 0.5 ps では ν_1 モードのピークが 1770 cm^{-1} にあるが、5 ps では 1790 cm^{-1} と高周波数側にシフトしている。これは図 4.7 に示した 600 nm のラマン励起光 (近共鳴) の場合と同じ傾向である。ただし、光励起直後 0.5 ps におけるピークが共鳴励起の方が高周波数にある。この過渡的周波数変化は、hot S_1 から S_1 への振動緩和により説明されている。

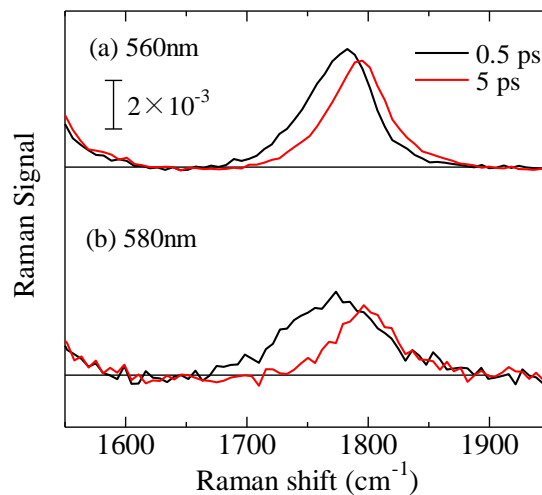


図 4.13: 共鳴条件で測定した Stokes 側の ν_1 モード信号。

図 4.14 は非共鳴条件のラマンスペクトルである。光励起後 0.5 ps では ν_1 モードのピークが 1740 cm^{-1} にあり、 1800 cm^{-1} 付近の信号が反転して負 (損失) となっている。5 ps の信号は共鳴条件の場合と同じ 1790 cm^{-1} にピークをもつ。過渡的に高周波数側にシフトする傾向

は共鳴条件と同じであるが、0.5 ps において反転した信号をもつことが大きな違いである。

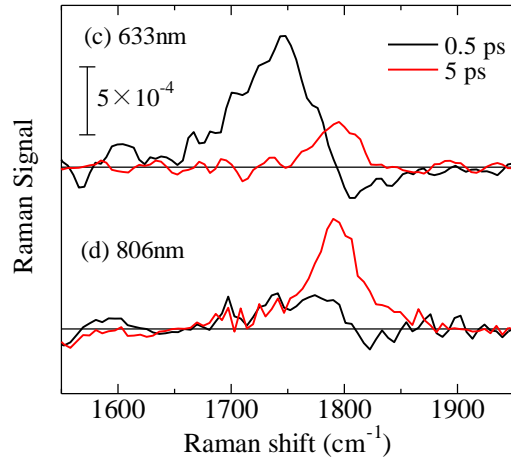


図 4.14: 非共鳴条件で測定した Stokes 側の ν_1 モード信号。

4.4.2. 信号の反転

誘導ラマン分光の Stokes 側では通常は透過率の増加 (ラマン増幅) が観測される。しかし、初期状態が振動励起状態にあるときは反転した信号が観測されることが指摘されている [31][61]。FSRS に関する理論的研究はこれまでにいくつか行われているが、そのほとんどは Probe 光を δ 関数とし、励起光は CW もしくは解析的計算が容易となる指数関数としていた。そこで、実際の実験条件に近い形で FSRS 信号の計算を行うために、密度行列の時間発展を数値計算で解く手法でシミュレーションを行った。計算の詳細については、付録の章に示した。この手法の利点として計算に用いる準位数を容易に増やせることと、緩和を現象論的ではあるが取り入れやすいことがある。

シミュレーションでは、図 4.15 に示す単純な 3 準位系について FSRS 信号を計算した。図 4.16 はその結果である。ラマン励起光のエネルギーを共鳴の場合と非共鳴の場合を示してある。ラマン励起光のスペクトル幅は 20 cm^{-1} としており、Probe 光はスペクトル幅を 2000 cm^{-1} と十分大きくとってある。図 4.16 の左図は、初期状態が振動基底状態 (図 4.15 の g_0) の場合である。共鳴・非共鳴のいずれの場合でも、シャープな透過率の増加が見られており、ラマン増幅が起きていることがわかる。しかし、共鳴励起では e_0 準位の分布生成に伴うブロードな信号が現れている。

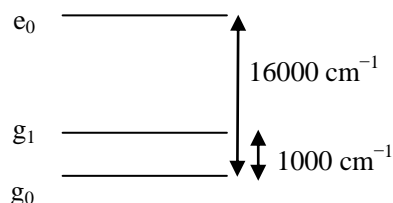


図 4.15: シミュレーションに用いた 3 準位系。位相緩和速度は eg 間を 100 cm^{-1} 、振動準位間は 0 としている。

初期状態を振動励起状態 (図 4.15 の g_1) とした図 4.16 の右図では、スペクトル形状が大きく異なっている。非共鳴条件では透過率の減少が見られている。これは、ラマン損失過程が Stokes 側に検出されていることを示している。一般のラマン損失過程は、ラマン過程の始状態が下の振動準位で終状態が上の振動準位であるため、信号が高周波側である Anti-Stokes 側に現れる。しかし、初期状態が振動励起状態の場合には、始状態が上準位で終状態が下準位であるため、周波数差の関係が逆となり、低周波側つまり Stokes 側に損失信号が現れる。しかし、共鳴条件ではラマン損失 (逆ラマン散乱とも呼ばれる) の信号が反転するため、透過率の増加となって現れる。

Anti-Stokes 側の計算結果からも同じよう状況が見られる。Anti-Stokes 側で初期状態が振動励起状態の場合には、ラマン増幅過程において周波数差が逆転した状態となる。これらのシミュレーション結果をまとめると表 4.1 のようになる。したがって、非共鳴条件の Stokes 側で透過率の減少 (損失信号) が見えたことは、光励起後 0.5 ps の β -カロテンが振動励起状態にあったことを示している。

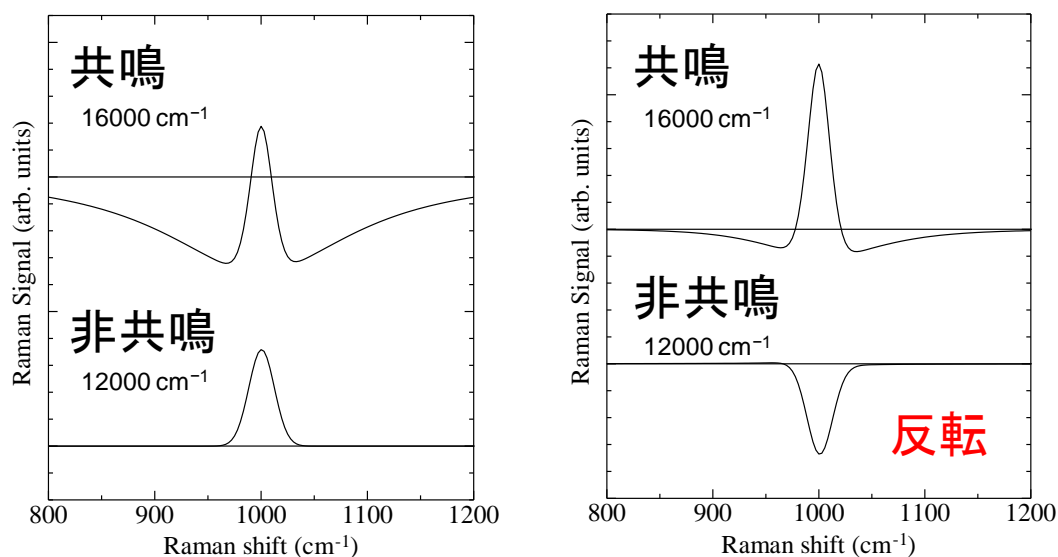


図 4.16: FSRS 信号の Stokes 側のシミュレーション結果。左: 初期状態が振動基底状態、右: 初期状態が振動励起状態。ラマン励起光と Probe 光の間の遅延時間は 0 ps 。

表 4.1: 誘導ラマン分光における Probe 光の透過率変化

初期状態		振動基底	振動励起
共鳴	Stokes	増幅	増幅
	Anti-Stokes	増幅	増幅
非共鳴	Stokes	増幅	損失
	Anti-Stokes	損失	増幅

4.4.3. Hot S_1 信号のスペクトル

観測された光励起後 0.5 ps から 5 ps にかけてのスペクトル形状の変化について議論するために、 β -カロテンの S_1 状態に近いモデルでの数値シミュレーションを行ってみた。図 4.17 がそのモデル準位である。振動励起状態からのラマン過程は下準位にむけてだけでなく、上準位に向けても起こるため、下側の電子準位の振動準位を 3 つとした。振動数は、図 4.17 の g_0 - g_1 間を 1800 cm^{-1} 、 g_1 - g_2 間を 1740 cm^{-1} としている。振動に差があるのは、hot S_1 から S_1 への緩和で大きく振動数が変化しているためであり、 S_1 の振動が大きな非調和性をもつことを意味している。これは 4.3 節で述べたように電子準位間に振動を介した結合があるためと考えられる。上側の電子準位までのエネルギー差は、 S_1 の過渡吸収とほぼ同じ 18000 cm^{-1} (555 nm) としている。また、共鳴効果の周波数依存性を実際の条件に近づけるために、上側の電子状態にも 3 つの振動準位を取り入れた。その振動数は基底状態と同じ 1520 cm^{-1} を用いている。その他のパラメーターについては、付録 A.4 に示した。

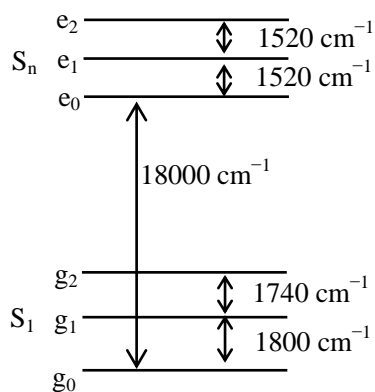
図 4.17: β -カロテン S_1 状態の誘導ラマン信号を計算するモデル

図 4.18 は hot S_1 (図 4.17 の g_1) が時間 0 に作られたものと仮定して、その後 0.5 ps および 5.0 ps に観測される Stokes 側の誘導ラマン信号を計算したものである。hot S_1 から S_1 への緩和

和時間は 1.0 ps と観測されている時間よりも長くして、hot S_1 の効果を見やすくしている。ラマン励起光の振動数は 18000 cm^{-1} としており、共鳴条件を満たしている。

共鳴条件では、 g_0-g_1 間の信号 1800 cm^{-1} と g_1-g_2 間の信号 1740 cm^{-1} の両方が常に増幅信号を与えるため、信号には透過率の増加のみが現れる。hot S_1 では両方の振動の信号が寄与するためスペクトルはブロードになる。 S_1 への振動緩和により、 g_0-g_1 間の信号だけとなるため、ピークが高周波にシフトし、スペクトル幅も狭くなる。この傾向は、図 4.13 に示した共鳴条件での測定結果とよく一致している。

図 4.19 は、図 4.18 と同じ条件でラマン励起光を 12500 cm^{-1} の非共鳴にした場合である。非共鳴の場合には、hot S_1 からの g_0-g_1 間の信号は損失（透過率の減少）となる。同時に g_1-g_2 間の信号が増幅となる。このため、0.5 ps の信号には正と負の二つのピークが現れる。緩和が進んで S_1 となると信号は g_0-g_1 間の増幅信号だけとなり、共鳴条件の場合と同じになる。この傾向は、図 4.14 に示した非共鳴条件での測定結果とよく一致している。

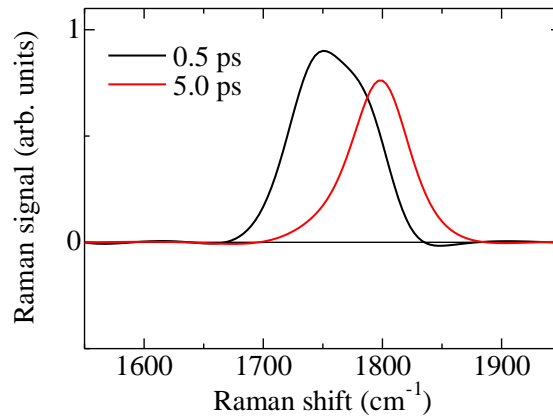


図 4.18: 共鳴の場合のシミュレーション結果 (Stokes 側)。ラマン励起光 18000 cm^{-1} 。

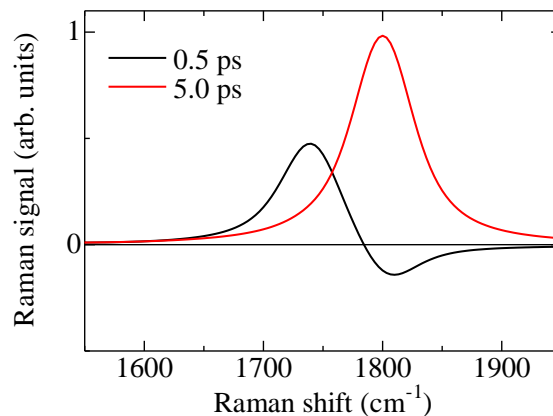


図 4.19: 非共鳴の場合のシミュレーション結果 (Stokes 側)。ラマン励起光 12500 cm^{-1} 。

数値シミュレーションの結果は、定性的な傾向は実験結果とよく一致した。観測されたスペクトルを再現する精度がよくないことには様々な要因が考えられるが、今後の改善の可能性として以下の3点を挙げておく。

- 不均一広がりを考慮していない。
- 他の振動モードを考慮しておらず、変位 Δ の値が適切ではない。
- S_2 からの緩和で作られる hot S_1 を g_1 のみとしている。

本研究で行った数値シミュレーションは、Stokes 側の非共鳴条件で誘導ラマン信号が反転するのは、ラマン過程の初期状態が振動励起状態の場合だけであることを示している。したがって、カロテノイドで観測されている hot S_1 状態は、 ν_1 モード (C=C 伸縮) の振動励起状態であると結論される。

4.4.4. Anti-Stokes 側の共鳴信号

最後に Anti-Stokes 側に現れた共鳴信号について議論する。Anti-Stokes 側の共鳴条件は Probe 光のエネルギーで決まるため、図 4.11 に示した Anti-Stokes 側の ν_1 モード信号を見ると、633 nm 励起以外では非共鳴条件となっており、 S_1 の ν_1 モードはラマン損失信号となっている。そこで、共鳴条件を満たす 633 nm のラマン励起光の場合を考える。

図 4.20 をみると光励起後 0.5 ps では、 1780 cm^{-1} に増幅信号が現れている。これは、この信号が hot S_1 によるものであることで理解できる。表 4.1 からわかるように振動励起状態を初期条件とした場合には、Anti-Stokes 側で増幅信号が観測されるからである。興味深いのは 5 ps の信号である。この信号は、 S_1 の ν_1 モードの振動周波数 1790 cm^{-1} を中心とした微分波形的になっており、その変化は振動準位のスペクトル幅が 0 cm^{-1} 、ラマン励起光の幅が 20 cm^{-1} であるにも関わらず、非常に幅広く続いている。

前節と同じ β -カロテンをモデルとした 6 準位系のシミュレーションを行った結果が図 4.21 である。ラマン励起光を 16000 cm^{-1} として、振動励起準位 (g_1) を初期条件として計算している。まず、5 ps の信号から見てみると、スペクトルは微分的な振る舞いをしている。これは、Anti-Stokes 側の共鳴信号は逆ラマン散乱と呼ばれ、微分形の信号を与えるためである[28]。スペクトルがブロードなのは電子準位に共鳴した信号だからである。一方、0.5 ps では hot S_1 が共鳴条件を満たすため、 1800 cm^{-1} の信号は増幅信号となる。ただし、hot S_1 から上の振動準位への遷移による 1740 cm^{-1} の信号は、逆ラマン散乱の条件となるため微分形となる。実験結果では 0.5 ps の信号には微分形は見られないのは、シミュレーションでは hot S_1 から上準位への共鳴が十分に再現されていないための現れてしまっているのだと考えられる。

Anti-Stokes 側の共鳴誘導ラマン信号が励起後 0.5 ps と 5 ps 後で大きく異なるのは、hot S_1 から S_1 への緩和によるものであり、Stokes 側の信号から得られた hot S_1 が ν_1 モードの励起

状態であるという結論は、Anti-Stokes 側の結果からも確かめられた。

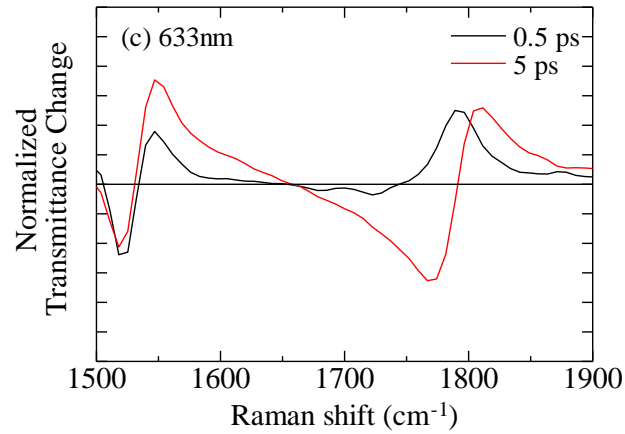


図 4.20: ラマン励起光 633 nm の場合の Anti-Stokes 側のラマン信号。1520 cm^{-1} の信号は S_0 の ν_1 モード。

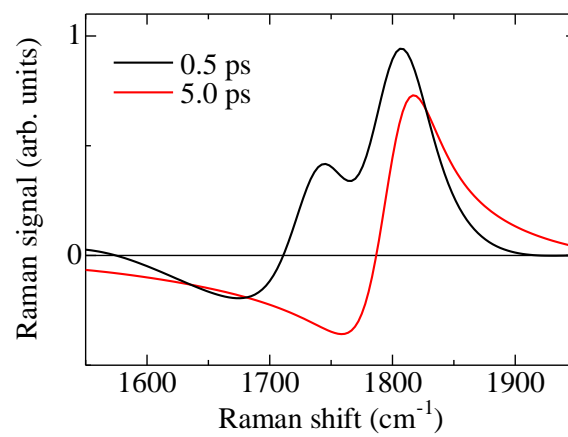


図 4.21: 共鳴の場合のシミュレーション結果 (Anti-Stokes 側)。ラマン励起光 16000 cm^{-1} 。

4.5. エネルギー移動における hot S_1 の役割

前節までの議論により、カロテノイドの緩和過程において hot S_1 と呼ばれていた準位が、実際に S_1 の振動励起状態であり、その振動モードが ν_1 モード (C=C 伸縮振動) であることが明らかとなった。そこで、本節では光合成初期過程のエネルギー移動において hot S_1 がどのような役割を果たしているかを考察してみる。

2.1.4 節で紹介したように、カロテノイド (Car) からバクテリオクロロフィル (BChl) へのエネルギー移動は $S_2 \rightarrow Q_x$ が主体であり、 $S_1 \rightarrow Q_y$ の移動量は少なく補助的な役割となっている。しかし、 S_1 よりも hot S_1 からの方がエネルギー移動効率がよいことは[22]、エネルギー移動機構の解明に大きなヒントを与える。ここでは、振動による電子状態の空間的変化とエネルギー変化の2つの観点から考えてみる。

図 4.22 は、X 線回折により決定された LH2 中の Car と BChl の位置関係である[1]。分子の中心間の距離は最も近いものでは 11.6 Å であり、分子の大きさとほぼ同じである。フェルスター機構によるエネルギー移動の議論では、分子は大きさを持たない双極子モーメントとして取り扱われている。光合成初期過程では、この近似が成り立たないのは明らかである。 S_1 と hot S_1 の違いについて考えてみると、hot S_1 は振動励起状態であるため電子分布に振動が生じ双極子モーメントが空間的に変動していることが予想される。この場合、振動の位相によっては BChl との距離が縮まる効果を与えることができる。その結果として、hot S_1 からのエネルギー移動効率が高まっている可能性がある。

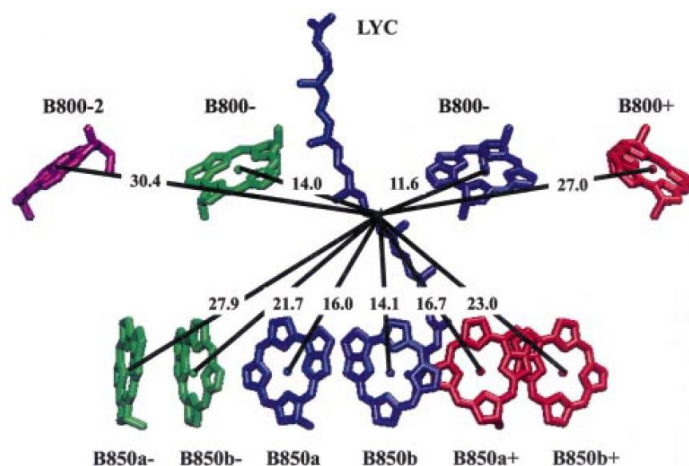


図 4.22: LH2 中のカロテノイド (LYC) と近接するバクテリオクロロフィル (B800、B850) の距離[1]。単位は Å。

エネルギーの観点から hot S_1 について考えた場合には、hot S_1 が S_1 よりも高いエネルギーをもつことが重要となる。2.1.4 節で述べたように再会合により LH1 中の Car を換えた場合

には、spirilloxanthin よりも spheroidene からの方がエネルギー移動効率がよい[19]。S₁ のエネルギーは spheroidene の方が大きく、BChl の Q_y 準位との間にある程度のエネルギー差がある方が効率がよいようである。これは、エネルギーのアクセプターである BChl のエネルギー準位の問題と考えられる。LH 中の BChl は近接しているため、相互作用により Q_y 準位は励起子的振る舞いを示している[2]。吸収スペクトルのピークは Q_y バンドの下から 2 番目の準位によるものであり、LH のリング全体に非局在化した状態である。Car からのエネルギー移動を考えると、非局在化した状態よりもドナーとなる Car 分子の近くに局在化した状態の方が効率がよいと考えられる。したがって、Car から BChl へのエネルギー移動においては、BChl の吸収スペクトルのピークエネルギーより Car が高いエネルギーを持つ場合に効率がよくなると予想される。この場合は、hot S₁ の役割は振動よりもエネルギー差を最適化していることになる。

ここでは 2 種類の可能性について簡単な考察をしたが、光合成初期過程の機構にはまだまだ不明な点が残されている。本節で議論したことを確かめるためには、理論的にはエネルギー移動において電子状態の空間的広がりを取り入れること、実験的にはエネルギーのアクセプターである BChl がどの電子準位でエネルギーを受け取っているかを明らかにすることが必要となる。いずれも困難な研究ではあるが、本研究でドナーである Car の準位が確定したことで、これから進展することを期待したい。

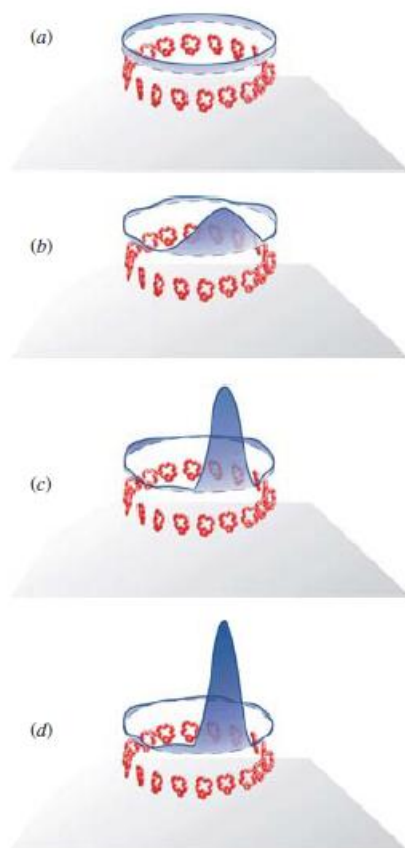


図 4.23: LH2 の B850 バンドの電子状態のイメージ[2]。(a)から(d)に向けて非局在から局在状態となり、エネルギーは高くなる。

5. まとめ

本研究ではフェムト秒誘導ラマン分光法を発展させ光合成初期過程の振動状態を研究することを目的としてきた。以下に、本研究で得られた成果をまとめる。

- 共鳴フェムト秒誘導ラマン分光装置開発
 - ▶ 1 kHz 同期回路を用いた検出システムを構築し、Pump-Probe 分光測定の高感度化に成功した。達成された検出感度 (透過率変化) は、約 10 秒間の測定で 10^{-5} – 10^{-4} であり、光合成系試料のように光による損傷を受けやすい試料においても、励起状態のラマン信号測定が可能となった。
 - ▶ 狭帯域可視 OPA と 0 分散フィルターにより、カロテノイドの S_1 励起状態の共鳴・非共鳴フェムト秒誘導ラマン分光に用いることが可能な、狭帯域波長可変ラマン励起光を開発した。波長可変範囲は 520–650 nm であり、光強度は 1 μJ 以上、スペクトル幅は 20–30 cm^{-1} である。
- β -カロテンの励起状態の時間分解振動分光
 - ▶ Hot S_1 および S_1 状態の誘導ラマン信号を共鳴および非共鳴条件で測定することに成功した。FSRS 信号の数値シミュレーションとの比較により、hot S_1 と推定されていた準位が確かに振動励起状態であり、その振動モードが ν_1 (C=C 伸縮) であることを明らかにした。
 - ▶ FSRS 信号を密度行列の時間発展を数値計算することでシミュレーションし、振動励起状態による信号の、共鳴・非共鳴条件による変化を示した。さらに、 β -カロテンの S_1 準位をモデル化した 6 準位系の計算により、実験結果として得られた FSRS 信号の再現に成功した。これにより、FSRS 信号から振動ダイナミクスを評価する方法を確立した。

本研究により、光合成初期過程の光捕集作用において疑問とされたきたカロテノイドの振動状態を明らかにすることができた。この成果により、エネルギー移動過程における準位が確定することができ、今後の光合成系研究に大きく貢献することができた。フェムト秒誘導ラマン分光装置の高感度化およびシミュレーションによる信号解析法の確立は、光合成初期過程だけでなく、光による損傷を受けやすい他の物質系にも FSRS の応用を可能とした。これにより、光異性化や光相転移、光化学反応、光生物学などの広い分野で FSRS を用いた研究が進展すると期待される。

今後の展望

まとめに述べたように、本研究で発展させたフェムト秒誘導ラマン分光法は、広い範囲に応用が可能であるが、ここでは今後の展望として以下の2点を挙げておく。

- 光合成色素蛋白複合体への応用
微弱な励起光による短時間での FSRS 測定が可能となったことで、光合成色素蛋白複合体への応用が可能となった。色素蛋白複合体中のカロテノイドは、溶液中とは異なる緩和過程をもつ場合もあるため、本研究で測定した β -カロテンの結果と比較をすることで、光合成初期過程における振動状態の詳細が明らかになると期待される。

- シミュレーションからの提案による新測定法・新解析法の実証
 - ラマン励起光の変調による Offset 除去法
付録 A.3.4 に述べているように、ラマン励起光の周波数を 1kHz で変調することで、FSRS で問題となる Offset を効率的に除去できる。変調装置の実現には実験的な困難さはあるが、従来はデータ解析で行っていた除去を測定段階で行える利点がある。
 - コヒーレント振動測定への応用
付録 A.3.5 に述べているように、時間分解能を 10 fs 以下とすることで、第 1 励起光で誘起されたコヒーレント振動を高い周波数分解能で測定することが可能である。これは、コヒーレント振動の動的な周波数変化を測定する有力な手法となることが期待される。

付録A. 数値シミュレーション

A.1. はじめに

本研究では、フェムト秒誘導ラマン分光の信号をより深く理解し、振動ダイナミクスの解析を容易なものとするために、共鳴誘導ラマン分光で観測される信号のモデル計算を行った。誘導ラマン散乱などの非線形光学効果を計算するには、密度行列を用いる手法が一般的である。本研究でも密度行列を用いているが、計算は密度行列の運動方程式をルンゲ・クッタ法で計算し時間発展を求める手法を用いた。一般には、フーリエ変換を用いて密度行列の記述を周波数領域にしてから計算が行われる。しかし、本研究では緩和ダイナミクスをできるだけ取り入れたいこと、複雑な多準位系への発展を容易にしたいこと、光電場として実測値を使えるようにすることなどを考慮して、時間領域の積分計算とした。

本章では、まず計算手法の概略を述べ、次に FSRs 信号の特徴を単純なモデル計算によって紹介する。最後に、 β -カロテンの信号を定性的に再現するために用いたモデルと高次効果について述べる。

A.2. 計算方法

A.2.1. 密度行列による誘導ラマン散乱の計算

量子力学系の集団の振る舞いを考える場合に密度行列を考えると便利である[62]。その集団の中で状態 $|\varphi_m\rangle$ を発見する確率 P_m をとすると、密度行列は

$$\rho = \sum_m P_m |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m| \quad (\text{A.1})$$

となる。この対角要素は系がそれぞれの基本状態に見出される確率を表し、非対角要素はその成分の重ねあわされた状態に特有のコヒーレンスを表す。

系の観測可能な物理量はこの密度行列をもちいて計算でき、演算子 A の期待値は

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A) \quad (\text{A.2})$$

である。密度行列に対する運動方程式は Liouville の式と呼ばれ、Schrödinger 方程式を変形して

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho = [H, \rho] = H\rho - \rho H \quad (\text{A.3})$$

となる。ここで H は系のハミルトニアンであり、 $[]$ は交換子を表す記号である。

光が照射された分子に誘起される双極子モーメントは、多数の分子の統計的平均の密度行列を用いて表現することができる。ここでは 2 準位系の分子を例に考えてみる。単位体

積に 2 準位系の分子 N 個を含む媒質では、下準位 1 の分子数は $N_1 = N\rho_{11}$ 、上準位 2 の分子数は $N_2 = N\rho_{22}$ である。そして、分極 P は非対角要素を用いて

$$P = N(\rho_{12}\vec{\mu}_{21} + \rho_{21}\vec{\mu}_{12}) \quad (\text{A.4})$$

と表される。ただし 2 準位系の固有エネルギーを W_1, W_2 とし、波動関数をそれぞれ Ψ_1, Ψ_2 で表すとき、双極子演算子 er の行列要素が

$$\int \Psi_2^* er \Psi_1 dr = \vec{\mu}_{21} e^{i\omega_0 t} \quad (\text{A.5})$$

$$\omega_0 = \frac{W_2 - W_1}{\hbar} \quad (\text{A.6})$$

である。上式から明らかなように

$$\vec{\mu}_{12} = \vec{\mu}_{21}^* \quad (\text{A.7})$$

である。

摂動がなくて固有状態にある 2 準位系の分子のハミルトニアンを H_0 とし、摂動のハミルトニアンを H' とすれば、

$$H = H_0 + H' \quad (\text{A.8})$$

を式(A.3) に代入して ρ_{12} の式を求めると、

$$\frac{d\rho_{12}}{dt} = i\omega_0\rho_{12} - \frac{i}{\hbar}(\rho_{22} - \rho_{11})H'_{12} \quad (\text{A.9})$$

が得られる。

今、摂動として光電場 $\mathbf{E} \cos \omega t$ と 2 準位系の分子の間の双極子相互作用を考えると、

$$H' = -\vec{\mu} \cdot \mathbf{E} \cos \omega t \quad (\text{A.10})$$

である。光電場を複素数成分に分けて考えると、周波数が高く、スペクトル線幅が狭い (ω と ω_0 の差が小さい) ときには、 H' の中に現れる $e^{-i\omega t}$ の成分の項を無視することができる。これを回転波近似といい、電場 \mathbf{E} の方向の $\vec{\mu}_{12}$ の成分を μ_{12} とすると、

$$\frac{d\rho_{12}}{dt} = i\omega_0\rho_{12} - \frac{i}{2\hbar}(\rho_{22} - \rho_{11})\mu_{12}Ee^{i\omega t} \quad (\text{A.11})$$

を得ることができる。

これまでは分子の緩和を考えていないが、実際の 2 準位系の分子の集団では、緩和を無視することができないので、現象論的に緩和定数 γ を入れて上式を書き直すと

$$\frac{d\rho_{12}}{dt} = (i\omega_0 - \gamma)\rho_{12} - \frac{i}{2\hbar}(\rho_{22} - \rho_{11})\mu_{12}Ee^{i\omega t} \quad (\text{A.12})$$

となる。 $\rho_{21} = \rho_{12}^*$ であるから、 ρ_{21} の式は省略する。

初期条件を $\rho_{11} = 1, \rho_{22} = 0$ とし、光電場 E が十分に弱く ρ_{11}, ρ_{22} の変化が無視できるとすると、式 (A.12) から

$$\rho_{12}(t) = \frac{i}{2\hbar} \frac{\mu_{12} E e^{i\omega t}}{i(\omega - \omega_0) + \gamma} \quad (\text{A.13})$$

が得られる。このとき分極 P は式 (A.4) より

$$P(t) = \frac{i}{\hbar} \frac{N |\mu_{12}|^2 E e^{i\omega t}}{i(\omega - \omega_0) + \gamma} \quad (\text{A.14})$$

となる。このとき感受率は以下のように定義される。

$$\chi(\omega) = \frac{P(\omega)}{E(\omega)} = \frac{\mathbf{F}[P(t)]}{\mathbf{F}[E(t)]} = \frac{i}{\hbar} \frac{N |\mu_{12}|^2}{i(\omega - \omega_0) + \gamma} \quad (\text{A.15})$$

ここで、 \mathbf{F} はフーリエ変換を表す。したがって、この2準位系の光学濃度 (吸光度) は、

$$O.D.(\omega) \propto \text{Im } \chi(\omega) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{N \gamma |\mu_{12}|^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} \quad (\text{A.16})$$

となる。したがって、中心周波数 ω_0 で幅 γ のローレンツ型のスペクトルをもつ。

次に、多準位系への拡張を考えてみる。電子状態として基底状態 g と励起状態 e を考え、それぞれが振動準位をもつとする。ハミルトニアンは

$$H_0 = \sum_i E_{gi} |g_i\rangle\langle g_i| + \sum_i E_{ei} |e_i\rangle\langle e_i| \quad (\text{A.17})$$

と表せる。ここで、 E_{gi} と E_{ei} はそれぞれの準位のエネルギーである。

この系と光電場 $E(t)$ との相互作用のハミルトニアンは

$$H' = -\sum_{i,j} \mu_{ei,gj} E(t) |e_i\rangle\langle g_j| - \sum_{i,j} \mu_{gi,ej}^* E(t) |g_i\rangle\langle e_j| \quad (\text{A.18})$$

となる。ここで μ は双極子モーメントである。観測量である光の透過率変化に関わる量は分極

$$P = N \text{Tr} \left(\sum_{i,j} \mu_{ei,gj} |e_i\rangle\langle g_j| + \sum_{i,j} \mu_{gi,ej}^* |g_i\rangle\langle e_j| \right) \quad (\text{A.19})$$

を計算すればよい。

ここで相互作用ハミルトニアンについて考える。光としてはラマン励起光

$$E_R(t) = \frac{1}{2} (E_{R0}(t) e^{-i\omega_R t} + E_{R0}^*(t) e^{i\omega_R t}) \quad (\text{A.20})$$

と、Probe 光

$$E_p(t) = \frac{1}{2} (E_{p0}(t) e^{-i\omega t} + E_{p0}^*(t) e^{i\omega t}) \quad (\text{A.21})$$

を考える。回転波近似を用いると、相互作用は以下の4つを考えればよいことがわかる。

$$H'_R = -\sum_{i,j} \frac{1}{2} \mu_{ei,gj} E_{R0}(t) e^{-i\omega_R t} |e_i \rangle \langle g_j| \quad (\text{A.22})$$

$$H'_{R^*} = -\sum_{i,j} \frac{1}{2} \mu_{gi,ej}^* E_{R0}^*(t) e^{i\omega_R t} |g_i \rangle \langle e_j| \quad (\text{A.23})$$

$$H'_p = -\sum_{i,j} \frac{1}{2} \mu_{ei,gj} E_{p0}(t) e^{-i\omega t} |e_i \rangle \langle g_j| \quad (\text{A.24})$$

$$H'_{p^*} = -\sum_{i,j} \frac{1}{2} \mu_{gi,ej}^* E_{p0}^*(t) e^{i\omega t} |g_i \rangle \langle e_j| \quad (\text{A.25})$$

一般的な非線形光学効果の計算では光による相互作用を摂動として、初期状態からの密度行列の時間発展を考えていく。ここで密度行列を相互作用表示

$$\rho_I(t) = \exp\left[\frac{i}{\hbar} H_0 t\right] \rho(t) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right] \quad (\text{A.26})$$

$$H_I(t) = \exp\left[\frac{i}{\hbar} H_0 t\right] H'(t) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right] \quad (\text{A.27})$$

で書き直すと、Liouville 運動方程式は

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_I = [H_I(t), \rho_I(t)] \quad (\text{A.28})$$

となる。したがって、一次の摂動を考慮すると

$$\rho_I(t) = \rho_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 [H_I(t_1), \rho_I(t_0)] \quad (\text{A.29})$$

という式を得る。これを繰り返すと

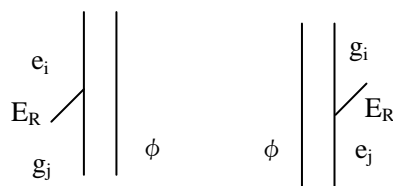
$$\rho_I(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n [H_I(t_1), [H_I(t_2), \dots [H_I(t_n), \rho_I(t_0)] \dots]] \quad (\text{A.30})$$

が得られる。ここで H_I が n 次で現れる項を n 次の摂動項という。

ここでは誘導ラマン過程について議論したいので3次の項について考えていく。上述した、4つ相互作用すべてについて3次の摂動を計算することは容易ではない。そこで、摂動を用いる場合には、最終的に Probe 光に影響を与える分極のみの計算を行うのが一般的である。例えば、ラマン励起光による摂動は

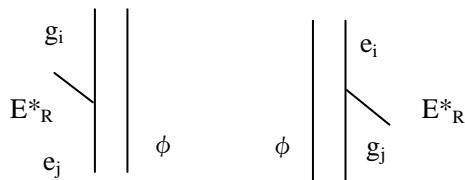
$$\begin{aligned}
[H'_R, \rho(t)] &= H'_R \rho(t) - \rho(t) H'_R \\
&= -\sum_{i,j} \frac{1}{2} \mu_{ei,gj} E_{R0}(t) e^{-i\omega_R t} |e_i\rangle\langle g_j| g_j\rangle\langle \phi| + \sum_{i,j} |\phi\rangle\langle e_i| \frac{1}{2} \mu_{ei,gj} E_{R0}(t) e^{-i\omega_R t} |e_i\rangle\langle g_j| \\
&= -\sum_{i,j} \frac{1}{2} \mu_{ei,gj} E_{R0}(t) e^{-i\omega_R t} |e_i\rangle\langle \phi| + \sum_{i,j} |\phi\rangle\langle g_i| \frac{1}{2} \mu_{ei,gj} E_{R0}(t) e^{-i\omega_R t}
\end{aligned}
\tag{A.31}$$

となる。少しわかりにくいですが、第1項はケット側を g_j から e_j に変化させ、第2項はブラ側を e_j から g_i に変化させている。これをダイアグラムに表すと



となる。左が第1項、右が第2項を表している。左側がケットの項、右側がブラの項である。

ラマン励起光の共役成分による相互作用 $[H'_{R^*}, \rho(t)]$ を表すダイアグラムは、



となる。ここで光電場の向きは、上向きの場合が電子系にエネルギーを与える (吸収) 場合、下向きが電子系からエネルギーを受け取る (放出) 場合を表している。ダイアグラム法を用いると、相互作用を直感的に把握できて運動方程式を容易に書き下すことができる。ただし、右の様にブラ側に作用する場合は相互作用が右側からかかるので、交換子 $[\]$ の効果を考慮して方程式に -1 をかけることに注意する必要がある。また、各準位の緩和の効果は、式 (A.12) と同様に現象論的に位相緩和速度および分布緩和速度として与える。

最終的に Probe に影響を与える分極のダイアグラムは

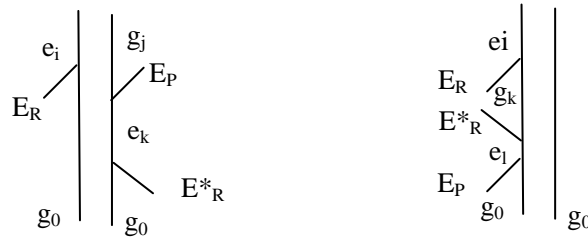


であるが、それぞれが **Probe** 光の異なる共役成分に作用しており、信号はその和として与えられるので、一方を計算すれば十分である。この相互作用による光学濃度は

$$O.D.(\omega) \propto \text{Im} \left\{ \frac{\mathbf{F}[\sum \mu_{jk} \rho_{jk}(t)]}{\mathbf{F}[E_p(t)]} \right\} \quad (\text{A.32})$$

として求められる。

例えば、初期状態が基底状態 $|g_0\rangle \langle g_0|$ のときに、誘導ラマン分光を計算するのに必要なダイアグラムは、以下の2つである。



左がラマン増幅過程である。 $|g_0\rangle \langle g_0|$ のブラ側にラマン励起光が作用し、次に再びブラ側に **Probe** 光が作用して、コヒーレント振動 $|g_0\rangle \langle g_j|$ を作っている。最後にケット側にラマン励起光が作用して、**Probe** 光に影響を及ぼす分極 $|e_i\rangle \langle g_j|$ が作られる。信号は Stokes 側に透過率の増加として観測される。右はラマン損失 (**Inverse Raman**) であり、**Anti-Stokes** 側に透過率の減少が観測される。

得られた積分式は式 (A.30) のように繰り込みの形となっているため、フーリエ変換により繰り込み積分を積の形にして計算する方法が一般的である。これまでに行われている計算では、フーリエ変換が解析的に行える条件が選ばれており、光電場としては **CW** 光が用いられることが多い。時間分解能を考慮した **FSTRS** の計算では、**Probe** 光を δ 関数、ラマン励起光を指数関数とした例がある。この場合、ラマン増幅信号として

$$\text{Gain}(\omega, t) \propto \frac{1}{\hbar^2} \frac{N_{lower}(t) - N_{upper}(t)}{[\omega - (\omega_R - \omega_v)]^2 + (\gamma_v + \gamma_R)^2} \quad (\text{A.33})$$

が報告されている[30][31]。ここで、時刻 t は **Probe** 光による観測時間であり、信号強度はその時刻の下準位の分布数 N_{lower} と上準位の分布数 N_{upper} の差に比例する。またスペクトルは、ラマン励起光の周波数 ω_R から物質の振動数 ω_v だけ **Stokes** シフトして現れる。スペクトル幅は、振動がもつ幅 γ_v とラマン励起光のスペクトル幅 γ_R の和となっている。

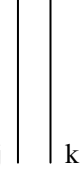
本研究では、できるだけ実験条件を再現した計算を行うために摂動展開による計算ではなく、個々の運動方程式を数値積分して時間発展を計算する手法を用いた。従来の方法は、それぞれの始状態を仮定して計算を行いその和を求めるので、緩和により測定中に状態が変化することを取り入れることができない。例えば、最近では電子準位間の緩和がおきて

も振動コヒーレンスが残っているという実験結果が報告されているが[46]、従来の方法ではこの効果を考慮することはできない。また、ラマン励起光と Probe 光のスペクトルや波形を実験条件に合わせることも容易ではない。ラマン過程以外の信号を別に計算しなければならない点や、高次効果が含まれる可能性を無視している点も問題である。

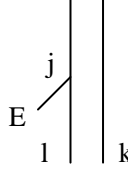
A.2.2. 計算モデル

ダイアグラムと微分方程式の基本的関係

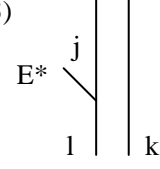
分極の密度行列の成分はファインマンダイアグラムを用いることで見通しよく計算できる。以下のダイアグラムと式は、密度行列に与えられる摂動とダイアグラムの対応を示したものである。(1)は光電場による摂動がない場合で、緩和速度 γ_{jk} および周波数 ω_{jk} 用いて表される。(2)から(5)は光電場による摂動であり、摂動がどちら側から与えられか、複素数表現された電場の違いにより 4 種類に分かれている。摂動の符号の違いは交換子の関係で生じている。

(1) 

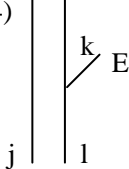
$$(1) \dot{\rho}_{jk} = -\gamma_{jk} \rho_{jk} - i\omega_{jk} \rho_{jk} \quad (\text{A.34})$$

(2) 

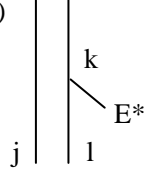
$$(2) \dot{\rho}_{jk} = -\frac{i}{2\hbar} \mu_{ij} \rho_{lk} E \quad (\text{A.35})$$

(3) 

$$(3) \dot{\rho}_{jk} = -\frac{i}{2\hbar} \mu_{ij} \rho_{lk} E^* \quad (\text{A.36})$$

(4) 

$$(4) \dot{\rho}_{jk} = -(-1) \frac{i}{2\hbar} \mu_{lk} \rho_{jl} E \quad (\text{A.37})$$

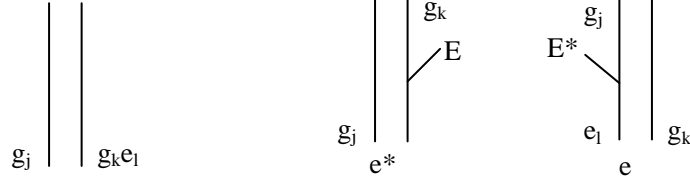
(5) 

$$(5) \dot{\rho}_{jk} = -(-1) \frac{i}{2\hbar} \mu_{lk} \rho_{jl} E^* \quad (\text{A.38})$$

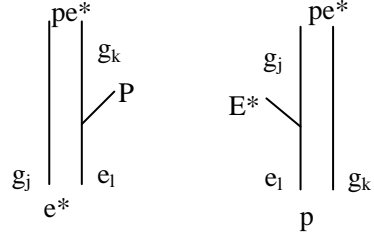
本研究の計算モデルでは、電子基底状態を g_j ($j = 0, 1, 2, \dots$)、電子励起状態を e_j ($j = 0, 1, 2, \dots$) と表す。ここで j は基底状態の振動準位を表し、 $j = 0$ が振動基底準位である。また、ラマン励起光と検索光では \mathbf{k} ベクトルが違うために、計算では区別が必要である。

計算では、すべて準位についてその準位を作り出す摂動を運動方程式として書き出す。初期条件を与えて、その後の入射光 (ラマン励起光と Probe 光) による時間発展をルンゲ・クッタ法で計算する。本研究では、Probe 光の透過率が信号となるので、Probe 光の透過率に変化を与える密度行列成分をとりだして計算する。誘導ラマン分光の透過率計算に必要なダイアグラムと式を以下に示す。添え字の p, e, e^*, pe^* は、 \mathbf{k} ベクトルによる区別である。

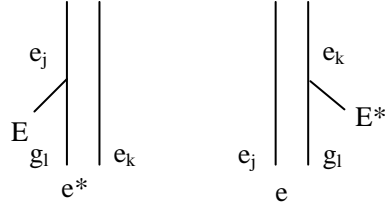
$$(1) \dot{\rho}_{g_j, g_k} = \underline{(-\gamma_{g_j, g_k} - i\omega_{g_j, g_k})\rho_{g_j, g_k}} + \frac{i}{2\hbar} \sum_l (\underline{\mu_{e_l, g_k} \rho_{g_j, e_l, e^*} E_{ex}} - \underline{\mu_{e_l, g_j} \rho_{e_l, g_k, e} E_{ex}^*}) \quad (\text{A.39})$$



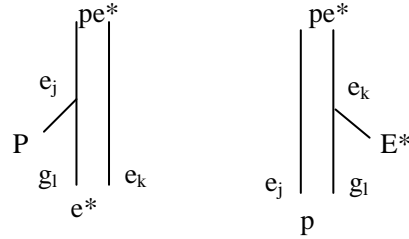
$$(2) \dot{\rho}_{g_j, g_k, p e^*} = \underline{(-\gamma_{g_j, g_k} - i\omega_{g_j, g_k})\rho_{g_j, g_k, p e^*}} + \frac{i}{2\hbar} \sum_l (\underline{\mu_{e_l, g_k} \rho_{g_j, e_l, e^*} E_{pr}} - \underline{\mu_{e_l, g_j} \rho_{e_l, g_k, p} E_{ex}^*}) \quad (\text{A.40})$$



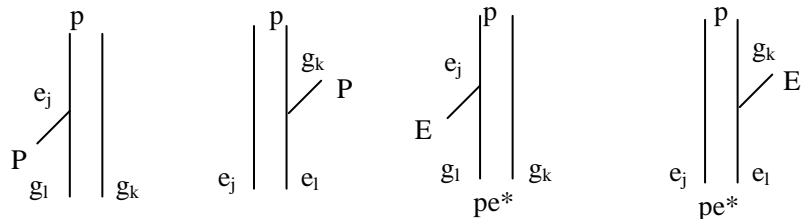
$$(3) \dot{\rho}_{e_j, e_k} = \underline{(-\gamma_{e_j, e_k} - i\omega_{e_j, e_k})\rho_{e_j, e_k}} + \frac{i}{2\hbar} \sum_l (\underline{-\mu_{g_l, e_j} \rho_{g_l, e_k, e^*} E_{ex}} + \underline{\mu_{g_l, e_k} \rho_{e_j, g_l, e} E_{ex}^*}) \quad (\text{A.41})$$



$$(4) \dot{\rho}_{e_j, e_k, p e^*} = \underline{(-\gamma_{e_j, e_k} - i\omega_{e_j, e_k})\rho_{e_j, e_k, p e^*}} + \frac{i}{2\hbar} \sum_l (\underline{-\mu_{g_l, e_j} \rho_{g_l, e_k, e^*} E_{pr}} + \underline{\mu_{g_l, e_k} \rho_{e_j, g_l, p} E_{ex}^*}) \quad (\text{A.42})$$



$$(5) \dot{\rho}_{e_j, g_k, p} = \underline{(-\gamma_{e_j, g_k} - i\omega_{e_j, g_k})\rho_{e_j, g_k, p}} + \frac{i}{2\hbar} \sum_l (\underline{-\mu_{g_l, e_j} \rho_{g_j, g_k} E_{pr}} + \underline{\mu_{e_l, g_k} \rho_{e_j, e_l} E_{pr}} - \underline{\mu_{g_l, g_k} \rho_{g_j, g_k, p e^*} E_{ex}} + \underline{\mu_{e_l, g_k} \rho_{e_j, e_l, p e^*} E_{ex}^*}) \quad (\text{A.43})$$



$$(6) \quad \dot{\rho}_{ej, gk, e} = (-\gamma_{ej, gk} - i\omega_{ej, gk})\rho_{ej, gk, e} + \frac{i}{2\hbar} \sum_l (-\mu_{gl, ej} \rho_{gj, gk} E_{ex} + \mu_{el, gk} \rho_{ej, el} E_{ex})$$

(A.44)

分布緩和の考慮

上の (1)–(6) のダイアグラムでは、位相緩和は取り入れられているが、分布緩和については対角行列成分の減少は表現されているが、それに対応する下準位の対角成分の増加が表現されていない。これらは、対角成分間で起こる振動緩和と内部転換である。内部転換に関しては、上電子準位の最も低い振動準位 (振動基底準位) から下電子準位の最も高い振動準位に緩和するモデルとした。これらは以下のような項で計算に入れる。

$$\dot{\rho}_{gj, gj} = \gamma_{g(j+1), g(j+1)} \rho_{g(j+1), g(j+1)} \quad (j = 0, 1) \quad \text{電子基底準位の振動緩和} \quad (\text{A.45})$$

$$\dot{\rho}_{ej, ej} = \gamma_{e(j+1), e(j+1)} \rho_{e(j+1), e(j+1)} \quad (j = 0, 1) \quad \text{電子励起状態の振動緩和} \quad (\text{A.46})$$

$$\dot{\rho}_{gj, gj} = \gamma_{e0, ej} \rho_{e0, e0} \quad \text{内部転換} \quad e0 \rightarrow gj \quad (\text{A.47})$$

また、基底状態の枯渇については対角項の和

$$\rho_0 = \sum_j (\rho_{gj, gj} + \rho_{ej, ej}) \quad (\text{A.48})$$

が一定であることを利用して評価する。

A.2.3. プログラム (Visual C++)

前節で述べた計算モデルを実際に計算するプログラムを開発した。取り扱うモデルは 3 準位 (電子励起状態 1、電子基底状態 2) および 6 準位 (電子励起状態 3、電子基底状態 3) とした。3 準位では電子基底状態の振動準位について考慮することができ、6 準位では電子励起状態、電子基底状態についてそれぞれ 3 つの振動準位を考慮することができるようになっている。エネルギーは波数 (cm^{-1}) 単位、時間はピコ秒 (ps) 単位とした。

初期 (Pump) 条件は任意に入力が可能である。振動励起状態、電子励起状態の分布を初期条件として、Probe 光とラマン励起光による透過率変化 (吸収変化) を計算可能である。Pump 光を考慮に入れると、計算開始時の分布を 0 として、指定した励起時間に Pump 光で初期条件が生成されるようになる。また、不均一幅を考慮に入れた計算も可能である。計

算を行う時間範囲はステップ数を含めて任意に設定可能である。ラマン励起光、Probe 光のパラメーターについては以下のように設定が可能である。

- ラマン励起光

- 強度 (通常 1)、中心周波数、バンド幅(時間幅)、時間中心の設定可能。

$$E_R(t) = E_{R0}(t - t_{R0})e^{-i\omega_R t} = E_{R0}e^{-\alpha(t-t_{R0})^2}e^{-i\omega_R t} \quad (\text{A.49})$$

- Probe 光

- 強度 (通常 0.01)、中心周波数、バンド幅 (時間幅)、時間中心の設定可能。

$$E_{pr}(t) = E_{pr0}(t - t_{pr0})e^{-i\omega_{pr} t} = E_{pr0}e^{-\alpha(t-t_{pr0})^2}e^{-i\omega_{pr} t} \quad (\text{A.50})$$

以上のモデルと設定したパラメーターを用いて透過率変化を計算する。これは、非励起の吸収と励起の差を計算することによって行う。計算の際には遅延時間依存性の自動計算とデータ保存が可能である。

A.2.4. 計算精度

計算時間範囲の設定

スペクトル (周波数特性) は、計算した時間依存性の高速フーリエ変換 (FFT) で求める。FFT で求めたスペクトルにおいて高い周波数分解能を得るためには、長い時間範囲の計算が必要となる。時間範囲 T を 2 ps の範囲とした場合では

$$\Delta\nu = \frac{1}{cT} = \frac{1}{3^{10} \cdot 2^{-12}} = 16.6 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{A.51})$$

12 ps の範囲では

$$\Delta\nu = \frac{1}{cT} = \frac{1}{3^{10} \cdot 12^{-12}} = 2.77 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{A.52})$$

となる。本研究では、12 ps の範囲とした。

計算精度

ルンゲクッタ法による計算では、精度を高めるには時間ステップを小さくする必要がある。必要なステップ数を以下の 3 準位系のモデル計算で決定した。3 準位系のパラメーターとラマン励起光および Probe 光のパラメーターは以下の通りである。この計算は、ラマン励起光が非共鳴である場合の 3 準位モデルにおける透過率変化 ($\Delta T/T$) を求めるものである。

E_{eg} :	16000 cm^{-1}	g_0 - e_0 間のエネルギー	e_0 _____
E_{g01} :	1000 cm^{-1}	g_0 - g_1 間のエネルギー	_____
γ_{eg} :	100 cm^{-1}	位相緩和	g_1 _____
γ_{g01} :	0 cm^{-1}	位相緩和は考えない	g_0 _____

寿命: e_0 0.1 ps

g_1 1000 ps (十分長い)

ラマン励起光 中心: 12000 cm^{-1} 幅: 20 cm^{-1} 時間幅: 1.06 ps 遅延時間: 0 ps

Probe 光 中心: 16000 cm^{-1} 幅: 2000 cm^{-1} 時間幅: 10.6 fs 遅延時間: 0 ps

計算時間: -2-10 ps ステップ数 N : $2^{17}, 2^{18}, 2^{19}, 2^{20}$

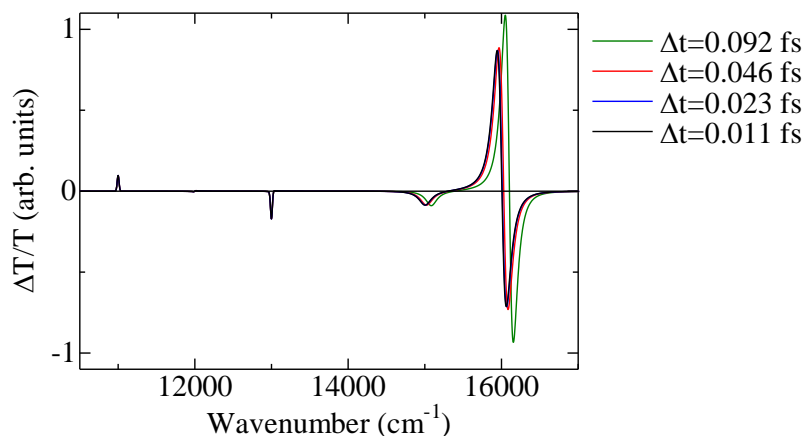


図 A.1: 計算のステップ数を変えた場合の $\Delta T/T$ スペクトルの変化。 Δt は時間ステップの幅であり、 $N = 2^{17}, 2^{18}, 2^{19}, 2^{20}$ がそれぞれ $\Delta t = 0.092, 0.046, 0.023, 0.011$ fs に対応する。

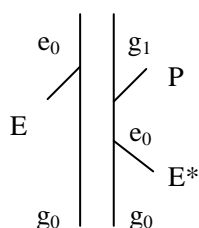
結果を図 A.1 に示す。ラマン過程の初期状態はここでは振動基底状態 g_0 とし、分布がすべて g_0 に作られているという条件でラマン過程の計算を行った。11000、13000 cm^{-1} のラマン信号には、時間ステップの違いによる差は見られなかった。15000、16000 cm^{-1} の信号は電子準位間の信号であるが、 Δt が大きいと高周波数側に出るものの、 Δt が 0.023 fs 以下では一致している。このように信号によって差が生じた理由は次のように説明できる。すなわち、ラマン信号は振動周波数で決まるために Δt の影響が小さいが、電子準位間の信号は振動周波数よりも高周波数なので、 Δt による影響が大きい。この結果を踏まえて、これ以降の計算ではステップ数を細かく取って $\Delta t = 0.0011$ fs (2^{20}) で行うことにした。

A.2.5. 信号とファイマンダイアグラム

次節以降における、3 準位モデルでの共鳴効果やラマン遅延時間依存性などの計算の前に、本節で行った計算結果を例に 3 準位モデルにおいて現れる信号の説明を行う。信号として現れるのは、Raman Gain、Inverse Raman (Raman Loss)、Pump Polarization Coupling、Perturbed Free Induction Decay (AC Stark)、Level Population である。図 A.1 で信号が現れている波数、計算で使われる運動方程式、およびダブルファイマン表記は次のようになる。

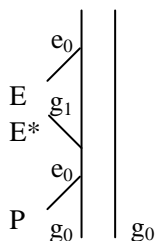
Raman Gain 11000 cm^{-1}

運動方程式 (6)第 1 項*-(2)第 1 項-(5)第 3 項 E^*-P-E



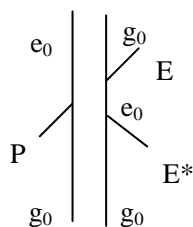
Inverse Raman (Raman Loss) 13000 cm^{-1}

運動方程式 (5)第 1 項-(2)第 2 項-(5)第 3 項 $P-E^*-E$



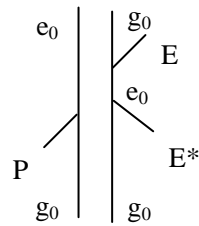
Pump Polarization Coupling $13000, 16000 \text{ cm}^{-1}$ (この条件では、ほとんど見えない。)

運動方程式 (6)第 1 項*-(4)第 1 項-(5)第 4 項 E^*-P-E



Perturbed Free Induction Decay 16000 cm^{-1} (AC Stark).

運動方程式 (5)第1項-(4)第2項-(5)第4項 P-E*-E



Level Population $15000, 16000\text{ cm}^{-1}$ (e_0 の寿命が 0.1 ps なのでほとんど見えない。)

運動方程式 (6)第1項-(3)第2項-(5)第2項

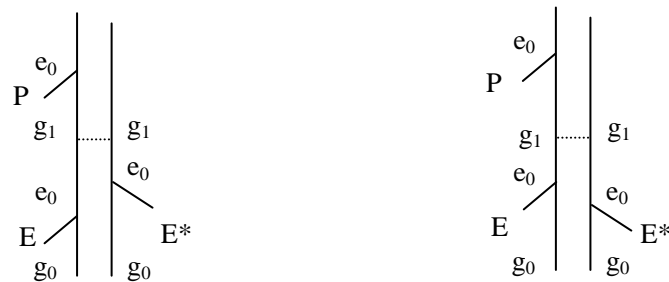
(6)第1項*-(3)第1項-(5)第2項



Level Population+緩和 15000 cm^{-1} 振動準位の生成による過渡吸収信号

運動方程式 (6)第1項-(3)第2項-緩和-(5)第1項

(6)第1項*-(3)第1項-緩和-(5)第1項



計算したスペクトルにおいては、 11000 cm^{-1} の Raman Gain、 13000 cm^{-1} の Raman Loss、 15000 cm^{-1} の Level Population+緩和、 16000 cm^{-1} の Perturbed Free Induction Decay (AC Stark) の信号が現れている。 e_0 の寿命を 0.1 ps と短くしているため、Level Population の信号は緩和によって生成される g_1 による過渡吸収信号 (15000 cm^{-1} の吸収ピーク) として現れている。

A.3.3 準位モデルのシミュレーション結果

A.3.1. 共鳴効果

本節では、3 準位モデルの計算条件を前節と同じにして、ラマン励起光のエネルギー E_R だけを変えることにより共鳴効果の計算を行った。4.3 節で示したシミュレーション結果は、本節で行った計算結果の一部分を拡大したものである。計算を行った E_R の値は (a) 16000 cm^{-1} (共鳴)、(b) 15000 cm^{-1} 、(c) 12000 cm^{-1} (非共鳴) の3つである。また、初期状態が振動基底状態 g_0 の場合と振動励起状態 g_1 の場合の計算を行う。これにより、分布が振動基底状態にある場合と振動励起状態にある場合とで現れる信号がどのように変わるかを評価する。

分布が g_0 にある場合の計算結果が図 A.2 である。(b)、(c) の信号はそれぞれ 40 倍、4000 倍に拡大したものをプロットしている。まず (c) の非共鳴の場合は、Stokes (図 A.2 中の S) 側に Raman Gain の信号が現れ、Anti-Stokes (図 A.2 中の AS) 側に Raman Loss の信号が現れている。次に (b) の場合は、Anti-Stokes 側の信号強度が共鳴による増幅で (c) の 100 倍以上強くなり、しかも信号の符号が反転して Gain となっていることがわかる。また Raman Gain の信号とともに、共鳴によるブロードな成分が現れていることもわかる。逆に、Stokes 側では信号強度や符号の大きな変化は起きていない。最後に (a) の場合は共鳴により Stokes 側の信号強度が強くなっている。Raman Gain の信号に加えて、共鳴によるブロードな成分も現れている。一方、Anti-Stokes 側の信号は小さいことがわかる。また、 16000 cm^{-1} 付近には共鳴によるブロードな成分が現れている。

分布が g_1 にある場合の計算結果が図 A.3 である。(a)、(c)の信号はそれぞれ 4 倍、400 倍に拡大したものをプロットしている。(c) の非共鳴の場合は、Stokes 側が Loss、Anti-Stokes 側が Gain となり、振動基底とは反転している。(b) の場合は、Anti-Stokes 側の信号が共鳴により (c) の 400 倍以上強い Gain となっている。また、共鳴によるブロードな成分が 15000 cm^{-1} と 16000 cm^{-1} の Anti-Stokes 側に現れている。一方、Stokes 側の信号は小さいことがわかる。(a) の場合は、共鳴により Stokes 側の信号が強くなっている。Stokes 側は Gain であり、非共鳴の場合に対して符号が反転したことがわかる。共鳴によるブロードな成分も現れている。一方、Anti-Stokes 側には信号がほとんどないことがわかる。

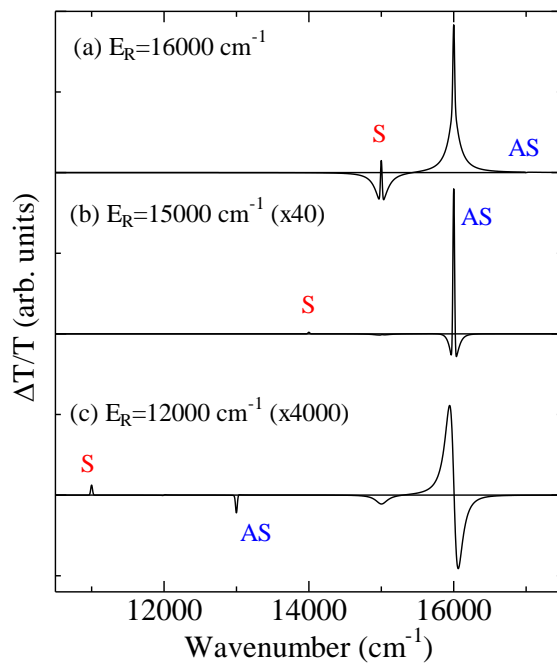


図 A.2: 初期状態: 振動基底状態 g_0 、ラマン遅延時間: 0 ps の場合の共鳴効果による信号の変化。図中のラマン信号の表記は、AS: Anti-Stokes 信号、S: Stokes 信号である。

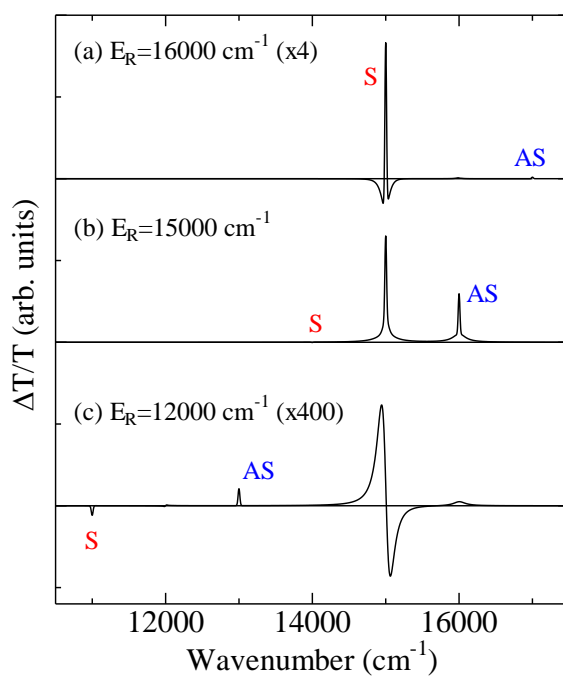


図 A.3: 初期状態: 振動励起状態 g_1 、ラマン遅延時間: 0 ps の場合共鳴効果による信号の変化。図中のラマン信号の表記は、AS: Anti-Stokes、S: Stokes である。

まとめ

以上の結果から、共鳴効果についてまとめると以下のようになる。

- 共鳴により、ラマン信号の強度は数 100 倍以上強くなる。
- 振動励起状態からの信号は、非共鳴の場合には反転する。
- 共鳴状態の信号は Gain 信号となる。
- 共鳴の場合には、Pump Polarization Coupling などによるブロードな成分が同時に現れる。

A.3.2. ラマン励起光遅延時間依存性

前節では 3 準位モデルにおける共鳴効果について計算を行い、どのような信号変化が起きるかを調べた。本節ではラマン励起光の遅延時間 t_d を変化させたときに、3 準位モデルにおけるラマン信号にどのような変化が現れるかを計算する。ラマン遅延時間 t_d に対する遅延時間依存性の計算は、非共鳴 (ラマン励起光 12000 cm^{-1}) の場合と共鳴 (ラマン励起光 16000 cm^{-1}) の場合について行う。3 準位モデルのパラメーターは前節の計算と同じ条件 (分布の初期条件も同じく振動基底状態 g_0) とし、その他のパラメーターは以下のようにして、信号のラマン遅延時間依存性を計算する。

ラマン励起光 中心: $12000\text{ or }16000\text{ cm}^{-1}$ 幅: 20 cm^{-1} 時間幅: 1.06 ps 遅延時間: 0 ps
 Probe 光 中心: 16000 cm^{-1} 幅: 2000 cm^{-1} 時間幅: 10.6 fs
 計算時間: $-3\text{--}9\text{ ps}$ ステップ数 N: 2^{20}

非共鳴の場合

図 A.4 左図はラマン励起光の周波数が 12000 cm^{-1} の場合の Stokes 側の計算結果である。右図には $t_d = -0.2\text{ ps}$ におけるスペクトルを抜き出して示した。左図の 2 次元マップにおいて、赤色は Gain、青色は Loss を表す。また、図には Anti-Stokes 側の計算結果を示す。この結果からわかるラマン遅延時間依存性の特徴は、まず負の時間では、両サイドに逆符号の信号があることである。また線幅はラマン遅延時間 t_d に対してだんだんと広がる。Raman Gain 信号のピークは時間原点ではなく負の時間 (-0.2 ps) にあることがわかる。

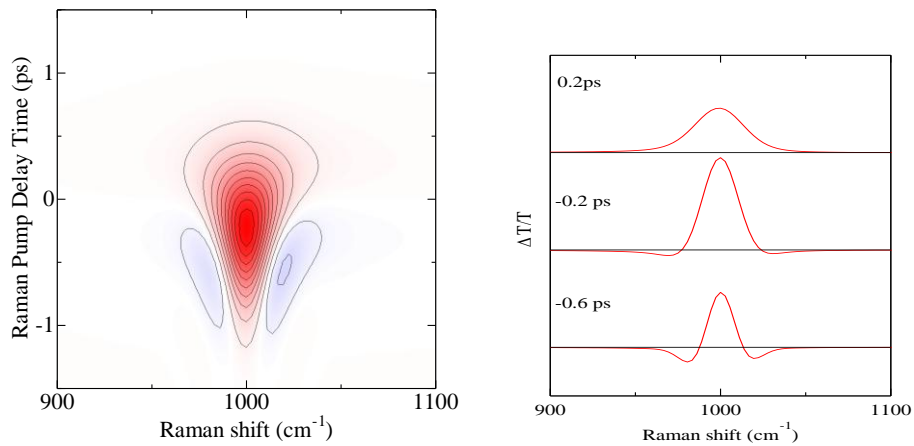


図 A.4: 非共鳴条件における Stokes 側の信号について、横軸を周波数、縦軸をラマン遅延時間 t_d として $\Delta T/T$ をプロットしたもの (左図) と、ラマン遅延時間 $t_d = -0.6, -0.2, 0.2$ ps におけるスペクトルを抜き出したもの (右図)。

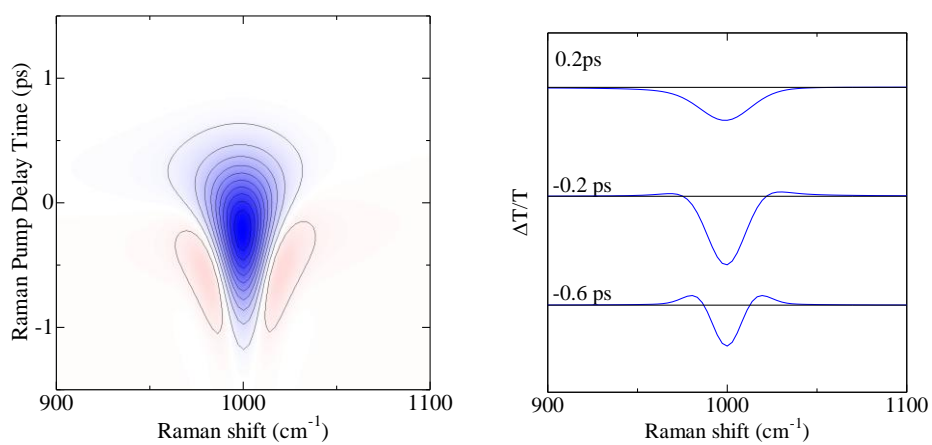


図 A.5: 非共鳴条件における Anti-Stokes 側の信号について、横軸を周波数、縦軸をラマン遅延時間 t_d として $\Delta T/T$ をプロットしたもの (左図) と、ラマン遅延時間 $t_d = -0.6, -0.2, 0.2$ ps におけるスペクトルを抜き出したもの (右図)。

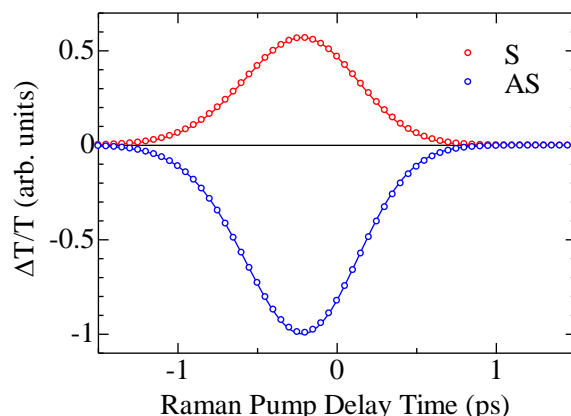


図 A.6: Stokes (S) 側と Anti-Stokes (AS) 側の信号ピーク(それぞれ 11000 cm^{-1} 、 13000 cm^{-1}) におけるラマン遅延時間依存性の比較。

図 A.6 は Stokes 側及び Anti-Stokes 側の信号ピークにおけるラマン遅延時間 t_d 依存性を示したグラフである。明らかに負の遅延時間にピークをもつ。そこで、この遅延時間依存性を確かめるために簡単なモデル計算をした。Probe 光のパルス幅はラマン励起光のパルス幅よりもはるかに短いので、タイミングを t_d とし、強度 E_{pr} の δ 関数と見なす。このとき、振動の生成量は $E_{pr}R_{pr} * E_{Raman}(t_d)$ と $E_{Raman}(t_d)$ (ラマン励起光電場の包絡関数) の積となる。その後の信号は $E_{Raman}(t)$ で積分して読みだされるので、信号強度は $E_{pr}R_{pr} * E_{Raman}(t_d)$ で割った値の

$$E_{Raman}(t_d) \int_{t_d}^{+\infty} E_{Raman}(t) dt \quad (\text{A.52})$$

となる。図 A.6 の実線は、(A.52)式を用いて計算結果に Fitting を行った結果である (励起光半値幅 1.02 ps、時間中心は 0 ps)。Fitting はよく合っており、Probe 到達時に振動が作られ、その後ラマン励起光で読みだされるモデルで説明できることを示している。また、ラマン遅延時間依存性は、Stokes 側と Anti-Stokes 側で差はない。これは、eg 遷移の位相緩和がラマン励起光に比べて短いため、振動の生成はラマン励起光と Probe 光が同時である必要があり、入射タイミングの順番の差がなくなるためである。

共鳴の場合

図 A.7 はラマン励起光の周波数が 16000 cm^{-1} で共鳴している場合について、Stokes 側及び Anti-Stokes 側の信号のラマン遅延時間依存性を計算してプロットしたものである。非共鳴の時の信号に加えて、ブロードな成分が乗っている。また、そのブロード成分は長い寿命を持っており、主に Level Population による信号であることがわかる。

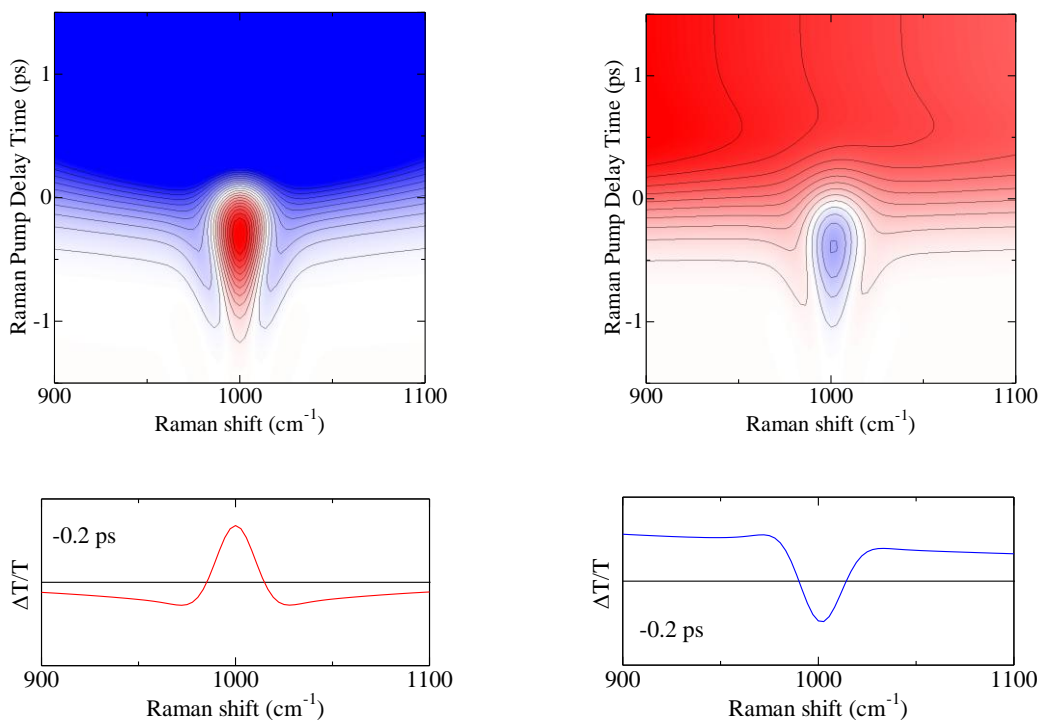


図 A.7: 共鳴条件における Stokes 側 (左) 及び Anti-Stokes 側 (右) の信号について、横軸を周波数、縦軸をラマン遅延時間 t_d として $\Delta T/T$ をプロットしたもの (上段) と、ラマン遅延時間 $t_d = -0.2$ ps におけるスペクトルを抜き出したもの (下段)。

A.3.3. 時間分解能

本節では FSRS 測定における時間分解能についてシミュレーションを行う。FSRS においては、狭帯域化されたラマン励起光の幅はピコ秒まで広がっているが、そのようなラマン励起光を用いたラマン信号測定においても高い時間分解能が得られることをシミュレーションにより確認する。このため、Pump 光に対する遅延時間依存性の計算を行った。前節までは初期状態が振動基底状態 g_0 または振動励起状態 g_1 であるとして計算を行ってきたが、時間分解能の評価に当たっては Pump 光による分布の生成を取り入れる。すなわち、初期状態 g_0 または g_1 の分布は Pump 光のパルス幅 0.1 ps で立ち上がるとする。 g_1 は寿命 0.5 ps で g_0 にフェムト秒のオーダーで緩和するとする。ラマン遅延時間 t_d は信号強度がピークとなる -0.2 ps に固定し、励起遅延時間 τ を -5 ps から 7 ps まで変えてシミュレーションを行う。3 準位モデルのパラメーターは前節までと同じである。計算条件を以下にまとめる。

寿命: e_0 0.1 ps

g_1 0.5 ps

g_0 5.0 ps

分布の立ち上がり (Pump 光パルス幅) 0.1 ps

ラマン励起光 中心: 12000 cm^{-1} 幅: 20 cm^{-1} 時間幅: 1.06 ps 遅延時間: 0.2 ps

計算時間: $-5 \sim 7 \text{ ps}$ ステップ数 $N: 2^{20}$

このような条件でまず、初期状態として振動基底状態 g_0 が Pump 光によって時定数 0.1 ps で立ち上がる場合のシミュレーションを行ったのが図 A.8 である。励起遅延時間 0 ps で g_0 の分布が立ち上がることにより、ラマン信号が励起光のパルス幅 0.1 ps で立ち上がっていることがわかる。従って、時間分解能はラマン励起光のパルス幅とは無関係に決まることがわかる。また、特徴的なこととして時間 0 付近において信号幅が広がっていることが挙げられる。これは g_0 分布が時定数 0.1 ps という速い変調を受けることによるスペクトル広がりである。最後に、信号ピーク波長について時間依存性を抜き出して比較したものが図 A.9 であるが、Stokes 側と Anti-Stokes 側の励起遅延時間依存性は等しいことがわかる。ラマン信号は Pump 光によって分布が生成されることによって生じているので、励起遅延時間依存性は等しくなる。

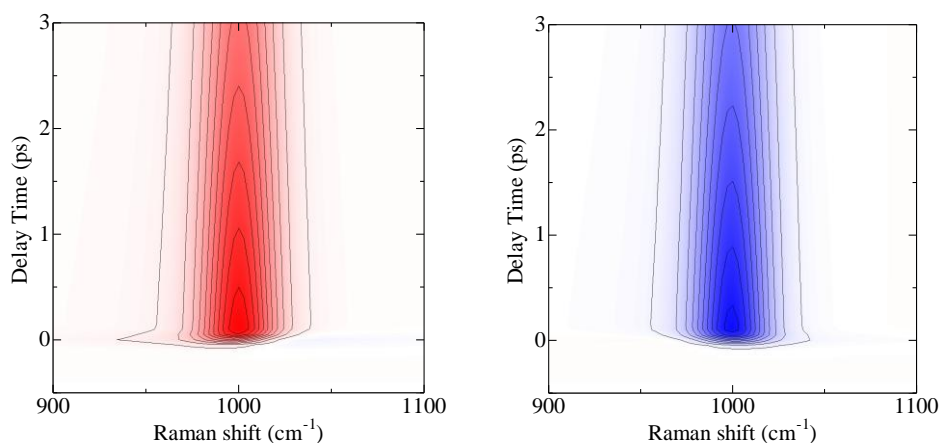


図 A.8: 振動基底状態 g_0 の分布が時定数 0.1 ps で立ち上がる場合の Stokes 側 (左図) 及び Anti-Stokes 側 (右図) における励起遅延時間依存性。

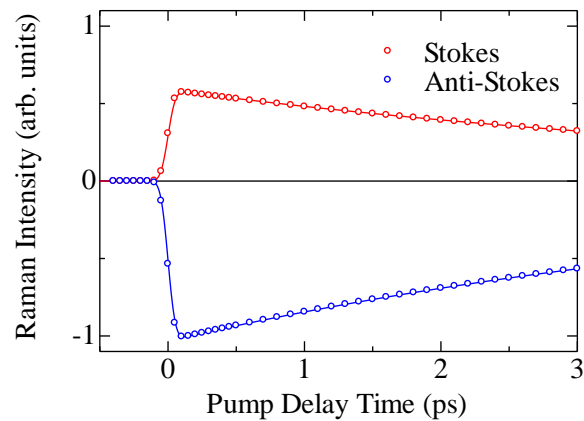


図 A.9: Stokes 側 (赤線、Raman Gain) 及び Anti-Stokes 側 (青線、Raman Loss) の信号ピーク波長の励起遅延時間依存性。図 A.8 から抜き出したもの。

次に、初期状態として振動励起状態 g_1 が Pump 光によって作られる場合のシミュレーションを行ったのが図 A.10 である。特徴として、励起直後に振動励起状態 g_1 による反転信号が現れていることがわかる。そして、この反転信号は g_1 の寿命 0.5 ps で緩和により消失し、振動基底状態 g_0 による Gain 信号 (Stokes 側)、Loss 信号 (Anti-Stokes 側) に変わっている。従ってこのシミュレーションにより、振動励起状態から振動基底状態への振動緩和過程の測定を正しく行うことが可能であることが示された。なお、実際の測定では g_1 から上準位へのラマン過程があるため、信号はより複雑になることが予測される。

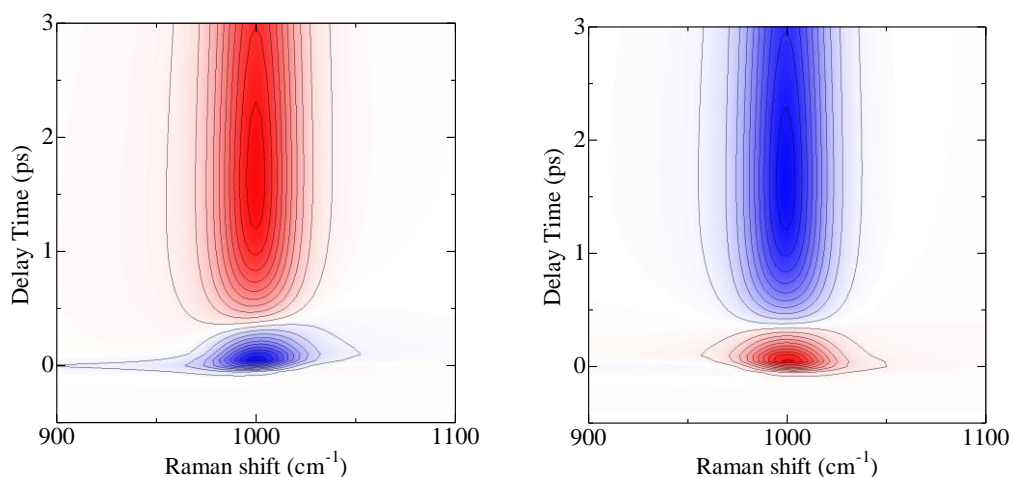


図 A.10: 振動励起状態 g_1 の分布が時定数 0.1 ps で立ち上がる場合の Stokes 側 (左図) 及び Anti-Stokes 側 (右図) における励起遅延時間依存性。

A.3.4. Offset の除去

共鳴励起で生じる Offset を除去する方法についての数値シミュレーションをまとめる。実験結果については4.2節に示した。本研究では従来からの方法である、ブロード成分の Fitting による除去に加えて、Global Fitting による除去の方法を導入した。Global Fitting とは周波数領域と時間領域の両方で Fitting を行うことを意味する。具体的に行っていることは、ラマン信号が瞬時応答成分であるのに対し、ブロード成分は寿命を持っているので、時定数の違う成分を分離し瞬時応答成分のみを抜き出す処理である。これにより、ブロード成分の除去を行う。

また本研究では実現していない方法であるが、ラマン励起光の周波数変調による Offset の除去が行えることについても触れる。

ブロード成分の Fitting による除去 (従来からの方法)

シミュレーションは共鳴条件、すなわちラマン励起光 16000 cm^{-1} とし、遅延時間 0 ps での Stokes 側のスペクトルを得た。その結果が図 A.11 である。黒線が計算結果であるが、 15000 cm^{-1} の Raman Gain の信号にブロードな Offset が乗っていることがわかる。この Offset をローレンツ関数を用いて Fitting を行い、引き算を行って青線のようなラマン信号を得た。この除去方法では実際の測定結果に合わせて、5 次以上の関数などを用いて Fitting を行い、ブロードな成分のみを差し引く。しかし、4.2 節で述べたようにラマン信号が複数ある場合や、Offset の構造が複雑な場合には、うまく除去できない場合がある。そこで、ラマン遅延時間依存性の情報を生かして Global Fitting による解析を考えた。

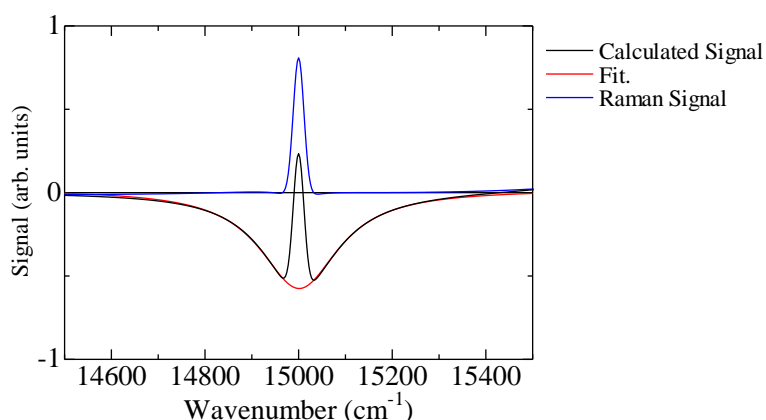


図 A.11: 計算した信号の Stokes 側のスペクトル (黒線) とブロード成分のローレンツ関数による Fitting 結果 (赤線)、ブロード成分を差し引いた結果 (青線) をプロットしたグラフ。ローレンツ関数はピーク 15000 cm^{-1} 、幅 103 cm^{-1} である。

Global Fitting による除去

ブロード成分はラマン励起光によって分布が生成されることによって生じるものが含まれており、それらの成分はラマン遅延時間依存性がラマン信号とは異なる（ラマン信号はラマン過程によって生じるため即時応答する成分である）。従って、即時応答成分（時定数 0 の成分）以外の成分を抽出して元の信号から差し引けば、寿命がある成分によるブロードな Offset を除去することができる。このように時定数の異なる成分毎にスペクトルを抽出する方法として、Global Fitting という方法がある。Global Fitting は複数の時定数を持った成分を仮定して、信号の時間依存性まで含めた Fitting を行うことにより、各時定数成分のスペクトル形状を決定する解析方法である。

Global Fitting を用いて、ラマン信号を持たない時定数のスペクトル成分を抽出し、元の信号から差し引いたものが図 A.13 の青線のスペクトルである。黒線は図 A.12 と同条件の $t=0$ ps における Anti-Stokes 信号であり大きな Offset がのっている。Global Fitting により Offset を消すことができたことがわかる。従って、ラマン遅延時間依存性を測定して、Global Fitting による解析を行うこともブロードな Offset の除去に有効である。

しかし、PFD (Perturbed Free Induction Decay) や PPC (Pump Polarization Coupling) の信号は同じ時間依存性になるので、完全に Offset を除去できるというわけではない。また、ラマン信号の遅延時間による幅の変化は無視される。ただし、PFD や PPC については Level Population 信号に比べてよりブロードな信号となるはずであるので、さらにブロード成分の Fitting による手法を用いることで除去を行えると期待される。

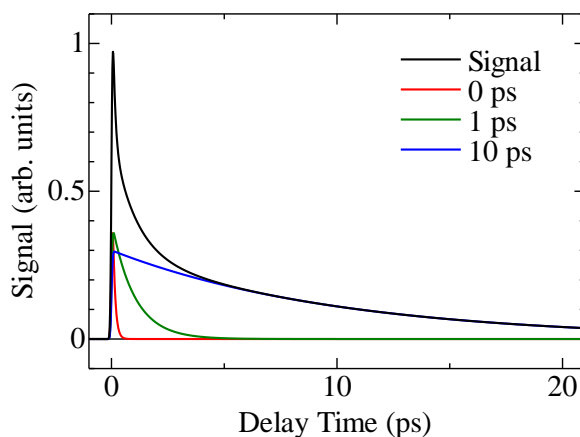


図 A.12: Global Fitting に用いる遅延時間依存性の Fitting 例。時間分解測定で得られる信号の遅延時間依存性は、寿命の異なる成分の総和であり、黒線の信号は 3 つの時定数 0 ps (赤線)、1 ps (緑線)、10 ps (青線) の信号を足したものである。ラマン信号の時定数は 0 ps であり、これを抽出すれば寿命のある成分と分離できる。

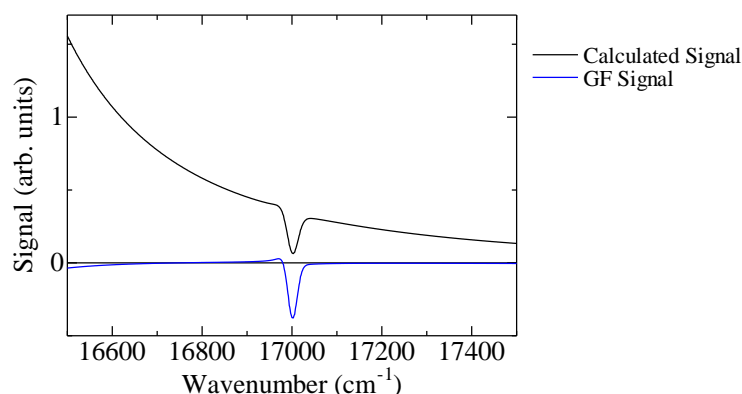


図 A.13: 図 A.12 と同条件の Anti-Stokes 側のスペクトル (黒線) と Global Fitting により即時応答成分 (時定数0の成分) のみを抽出した Anti-Stokes 側の信号 (青線) をプロットしたグラフ。

ここで示した数値計算では単純なモデルを使用しているため、Global Fitting とブロード成分の Fitting による除去を併用する必要はなかった。しかし、実験データの解析では 4.2 節で示したように、2つの方法を併用することによりラマン信号のみを精度よく抽出することに成功している。

ラマン励起光の周波数変調による方法

ここでは第3の Offset 除去の方法について触れる。この方法はラマン励起光に周波数変調をかけるものであるが、kHz 同期検出系に組み込むためことができる光学系が実現できなかったため、本研究では実験は行っていない。

FSRS 測定において、わずかに周波数が異なるラマン励起光による信号変化を測定してその差をとるとラマン信号は微分形となり、ブロードな成分の変化は 0 となることが予想される。測定結果を積分することで、ラマン信号を得ることができる。ピークから $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ のシフトをラマン励起光に与えた場合のスペクトルと再構成信号を計算したのが図 A.14 である。ブロードな Offset が消え、ラマン信号のみが取り出されていることがわかる。また、シフト量を変えた例を図 A.15 に示す (片側シフトの中心周波数が変わるので、Raman shift で表示)。

シフト量が大きいと信号は大きくなるが、幅も広がる。最適なシフト量としては、ラマン励起の幅程度 (ここでは 20 cm^{-1}) がよいと思われる。ただし、Offset が共鳴によるピーク形状を持つ場合には、対称的でないシフト (赤線) の場合に、Offset が残ってしまう。したがって、この方法は不均一幅による広がり大きい系に有効となると考えられる。

本節で用いた手法は Offset 除去に非常に有望である。実現のためには、ラマン励起光波長

を強度を変えることなく 1 kHz のレーザーに同期して変調する必要がある。これは容易ではないが、0 分散フィルターのスリットを機械的に振動させることで実現できる可能性がある。

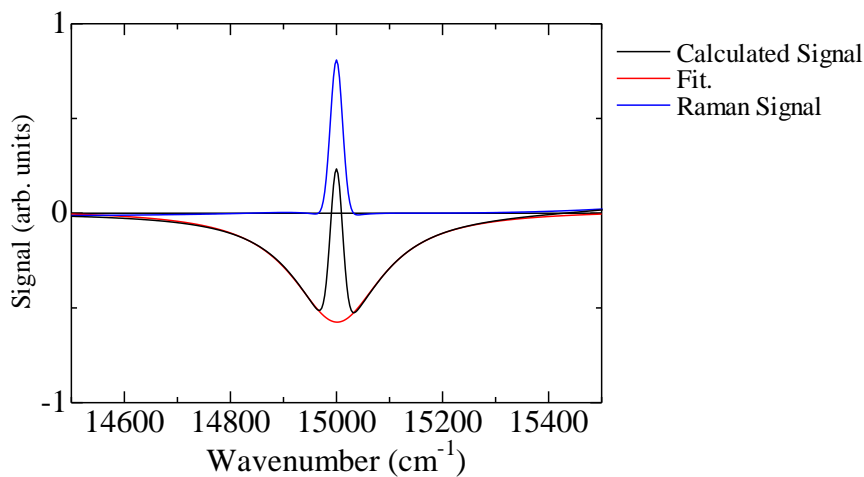


図 A.14: ラマン励起光に $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ の周波数シフトを与えた場合のシミュレーション結果及び再構成信号。黒線が -10 cm^{-1} のシフト、青線が $+10 \text{ cm}^{-1}$ のシフト、赤線が積分による再構成ラマン信号。ブロード成分を除去することができている。

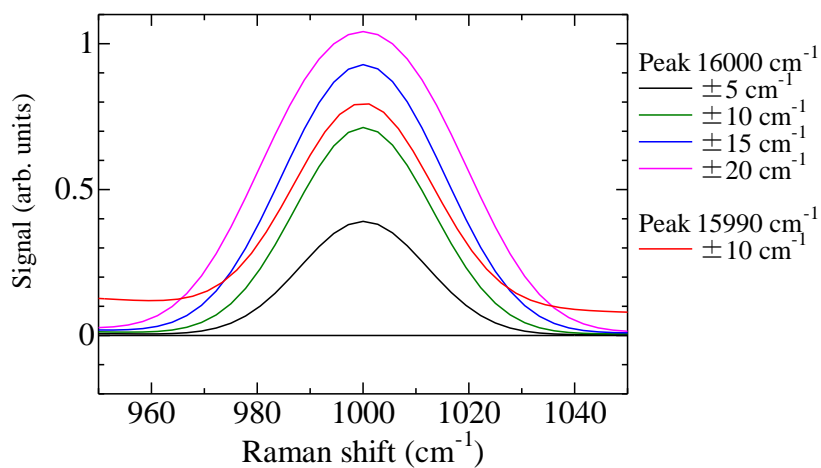


図 A.15: シフト量を変えた場合のシミュレーション計算結果。

A.3.5. コヒーレント振動の観測

実時間分解振動分光では、20 fs 以下という高い時間分解能でコヒーレントに振動する信号を直接とらえている。FSRS において時間分解能を上げてコヒーレント振動を観測した場合にどのような信号が得られるかをシミュレーションしてみた。

計算条件は図 A.1 と同じであるが、初期条件を $\rho_{g_0g_1} = \rho_{g_1g_0} = 1$ としてコヒーレント振動が誘起されたものとしている。図 A.16 は、初期条件を与えた時間と Probe 光の間の遅延時間を変えてプロットしたものである。Probe 光はスペクトル幅を 2000 cm^{-1} としているので 5 fs 程度の時間分解能をもつ。ラマン励起光は 12000 cm^{-1} の非共鳴条件としている。

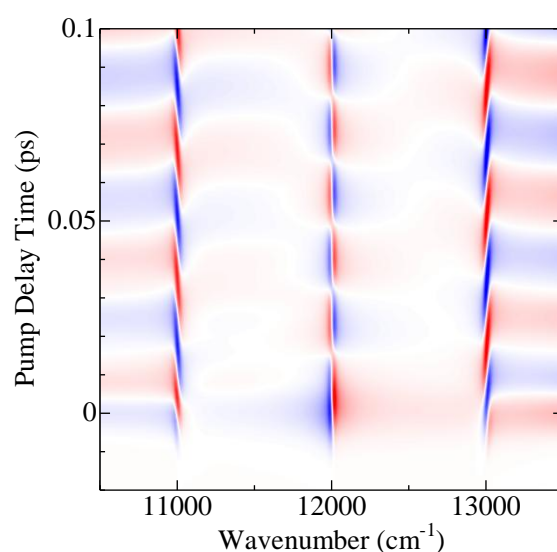


図 A.16: コヒーレント振動がある場合の誘導ラマン信号。

図 A.16 をみると、Stokes 信号 (11000 cm^{-1})、Anti-Stokes 信号 (13000 cm^{-1}) のいずれにも振動が現れていることがわかる。振動周期は 33 fs であり、モデルの振動周波数 1000 cm^{-1} に対応している。観測されるスペクトル幅は振動周期ではなく振動の位相緩和速度で決まっているため、非常にシャープとなっている。したがって、FSRS でコヒーレント振動を観測した場合、スペクトルから振動周波数を正確に求めることができる利点がある。また、コヒーレント振動をするモードが複数ある場合に、それらが分離して観測されることを意味しており、コヒーレント振動の周波数が変化していく場合などを捉える有力な手段となる。

A.4. β -カロテンの計算モデル

ここでは第4章で用いた β -カロテンのシミュレーションに用いたモデルについて述べる。本論文では、hot S_1 の振動ダイナミクスについて議論するため振動緩和の影響を考慮する。このため、前節までのモデルの電子基底準位に g_2 の振動モードを加えて下側を3準位とする。また、 g_1 から上の電子準位への共鳴効果をできるだけ正しく取り入れるために、上側の電子準位も3つの振動準位 (e_0, e_1, e_2) をもつものとし、合計6準位 (図 A.17) とした。

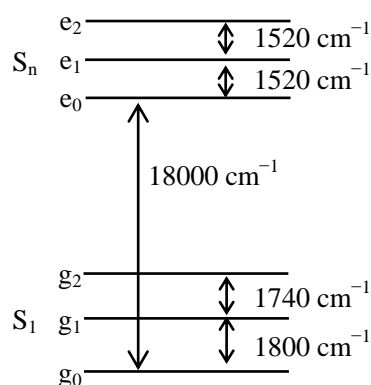


図 A.17: β -カロテン S_1 状態の誘導ラマン信号を計算するモデル

以下に各パラメーターを示す。

電子準位間	ω_{eg} : 18000 cm^{-1}	γ_{eg} : 500 cm^{-1}	τ_{eg} : 0.1 ps
振動準位	ω_{g1} : 1800 cm^{-1}	γ_{g1} : 25 cm^{-1}	τ_{g1} : 1.5 ps
	ω_{g2} : 3540 (1740) cm^{-1}	γ_{g2} : 25 cm^{-1}	τ_{g2} : 0.1 ps
	ω_{e1} : 1520 cm^{-1}	γ_{e1} : 100 cm^{-1}	τ_{e1} : 0.1 ps
	ω_{e2} : 3040(1520) cm^{-1}	γ_{e2} : 100 cm^{-1}	τ_{e2} : 0.1 ps

フランク・コンドン因子 $\Delta=0.7$ (S_1 - S_m 吸収をできるだけ再現する値)

ここで、電子遷移のエネルギーは S_1 の過渡吸収 (S_1 - S_n 遷移) である 560 nm に近い値とした。 S_1 の振動準位としては、 g_0 - g_1 間を 1800 cm^{-1} 、 g_1 - g_2 間を 1740 cm^{-1} とした。これは、FSRS 実験で観測された ν_1 モードの過渡的シフトから定めた。大きさ差があることは ν_1 モードが大きな非調和性をもつことを意味している。カロテノイドでは、 S_1 と S_0 の ν_1 モードが振動結合により相互作用して、振動数が大きく変化していることが知られている。これが、大きな非調和性の原因と考えられる。 ν_1 モードは S_0 では 1520 cm^{-1} 、 S_1 で 1800 cm^{-1} である。上準位 (S_n) の振動には S_0 の振動を用いている。このモデルでは、各準位間の双極子モーメント μ は、フランク・コンドン因子を計算して用いている。そのパラメーターである電子準位間の平衡位置の変位 Δ としては、観測された S_1 - S_n 過渡吸収をできるだけ再現する値を

用いた。

第 4 章に記した計算結果を見ると実験データを定性的に再現しているものの、波形にはかなりの違いがある。4.3 節でも述べたが、今後の改善の可能性として以下の 3 つの問題点を挙げておく。

- ・ 不均一広がりを考慮していない。
- ・ 他の振動モードを考慮しておらず、変位 Δ の値が適切ではない。
- ・ S_2 からの緩和で作られる hot S_1 を g_1 のみとしている。

A.5. 高次効果

高次効果の影響と考えられる信号が観測されていたので、その数値シミュレーションを含めて紹介する。

実験結果を図 A.18 に示す。500 nm の光励起後 5 ps に Probe 光を固定し、ラマン励起光の遅延時間を Probe 光に対して -0.8 ps から 0.8 ps まで変化させた Stokes 側の信号である。1800 cm^{-1} 付近の $\nu_1(S_1)$ 信号を見るとラマン遅延時間 -0.8 ps (ラマン励起光が遅れてくる) で最大となっている。また、ラマン遅延時間が正になる (ラマン励起光が先に到達する) とスペクトルが低周波数側に現れている。これは、ラマン励起光のタイミングによって誘導ラマン信号が大きく影響を受けていることを意味しており、誘導ラマン過程を表す 3 次の非線形光学効果では説明できない。

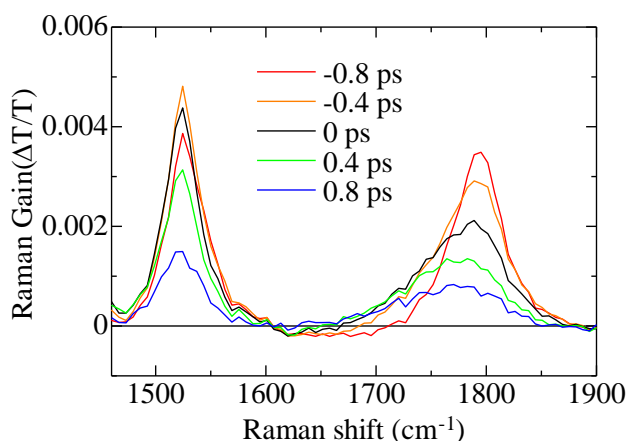


図 A.18: 560 nm $\nu_1(S_1)$ Stokes 側の光励起後 5 ps におけるラマン遅延時間 t_d 依存性。 $\nu_1(S_1)$ の $t_d = -0.8$ ps において信号強度最大であり正の遅延時間で、低周波側にピークがシフトするという特徴を持つ。

観測された実験条件がラマン励起光が S_1 - S_n 遷移に共鳴している場合であったので、高次効果の可能性を考えてラマン励起光の強度を強めて計算を行った。図 A.19, A.20 がその結果である。ラマン励起光が強いと負のラマン遅延時間の強度が大きくなり、正の遅延時間の方が低エネルギー側にピークがある。これは、ラマン励起光により S_1 (g_0) が共鳴励起されて S_n (e_0) となり、さらに内部転換によって hot S_1 (g_1) ができたと考えることで説明できる。正の遅延時間では、共鳴 Raman Pump により高い励起状態を通して hot S_1 が Probe 光到達時までに作られる。このため、Raman Gain では hot S_1 (図中は g_1) の信号が見られる。負の遅延時間では、hot S_1 の蓄積はなく、 S_1 (図中 g_0) の信号が見られる。ただし、このような高次効果が実験結果として見られたのは、図 A.18 に示した場合だけであった。

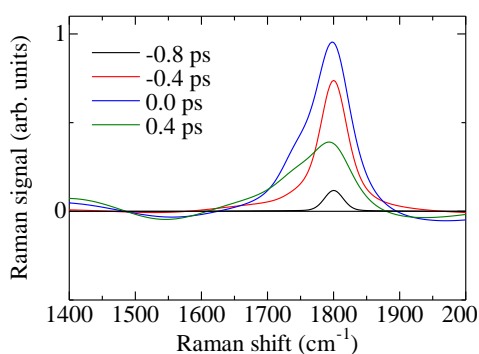


図 A.19: 初期条件: 振動基底状態 g_0 、ラマン励起光 18000 cm^{-1} 、幅 20 cm^{-1} 、ラマン励起光強度 10。

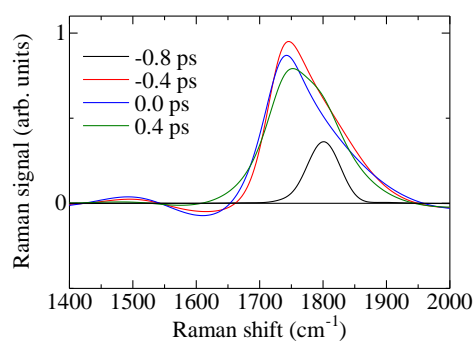


図 A.20: 初期条件: 振動基底状態 g_0 、ラマン励起光 18000 cm^{-1} 、幅 20 cm^{-1} 、ラマン励起光強度 50。

参考文献

- [1] X. Hu, T. Ritz, A. Damjanović, F. Autenrieth, and K. Schulten, *Q. Rev. Biophys.* **35**, 1 (2002).
- [2] R. J. Cogdell, A. Gall, and J. Köhler, *Q. Rev. Biophys.* **39**, 227 (2006).
- [3] P. S. Parkes-Loach, C. J. Law, P. A. Recchia, J. Kehoe, S. Nehrlich, J. Chen, and P. A. Loach, *Biochemistry* **40** (2001).
- [4] S. Scheuring, J. N. Sturgis, *Photosynth. Res.* **102**, 197 (2009).
- [5] D. Polli, G. Cerullo, G. Lanzani, S. de Silvestri, H. Hashimoto, and R. J. Cogdell, *Biophys. J.* **90**, 2486 (2006).
- [6] J. M. Linnanto, J. E. I. Korppi-Tommola, *Chem. Phys.* **357**, 171 (2009).
- [7] C. Musewald, G. Hartwich, F. Pöllinger-Dammer, H. Lossau, H. Scheer, and M. E. Michel-Beyerle, *J. Phys. Chem. B* **102**, 8336 (1998).
- [8] 高市真一, 三室守, 富田純史, “カロテノイド—その多様性と生理活性—”, 裳華房 (2006).
- [9] K. Furuichi, T. Sashima, and Y. Koyama, *Chem. Phys. Lett.* **356**, 547 (2002).
- [10] P. Tavan, and K. Schulten, *J. Chem. Phys.* **85**, 6602 (1986).
- [11] R. Nakamura, K. Nakagawa, M. Nango, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. B*, **115** (2011) 3233
- [12] T. Polívka, and V. Sundström, *Chem. Rev.* **104**, 2021 (2004).
- [13] B. S. Hudson, B. E. Kohler, K. Schulten, and E. C. Lim, “Excited States”, Academic Press, New York, 1982).
- [14] G. Orlandi, and F. Zerbetto, *Chem. Phys.* **108**, 187 (1986).
- [15] P. Tavan, and K. Schulten, *Phys. Rev. B* **36**, 4337 (1986).
- [16] T. Sashima, H. Nagae, M. Kuki, and Y. Koyama, *Chem. Phys. Lett.* **299**, 187 (1999).
- [17] T. Sashima, Y. Koyama, H. Hashimoto, and T. Yamada, *J. Phys. Chem. B* **104**, 5011 (2000).
- [18] D. Kosumi, K. Yanagi, T. Nishio, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, *Chem. Phys. Lett.* **408**, 89 (2005).
- [19] 吉岡拓也, “波長可変励起光による光合成初期過程のエネルギー移動の解明”, 平成 22 年度修士論文, 東北大学大学院理学研究科.
- [20] I. H. M. van Stokkum, T. Scherer, A. M. Brouwer, and J. W. Verhoeven, *J. Phys. Chem.* **98**, 852 (1994).
- [21] S. Yamaguchi and H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.* **109**, 1397 (1998).
- [22] P. J. Walla, P. A. Linden, K. Ohta, and G. R. Fleming, *J. Phys. Chem. A* **106**, 1909-1916 (2002).
- [23] K. Nishimura, F. S. Rondonuwu, R. Fujii, J. Akahane, Y. Koyama, T. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 68 (2004).
- [24] C. V. Raman and K. S. Krishnan, *Nature* **121**, 501 (1928).

- [25] P. Pagsberg, R. Wilbrandt, K. B. Hansen, and K. V. Weisberg, *Chem. Phys. Lett.* **39**, 538 (1976).
- [26] J. Herrmann and B. Wilhelmi著, 小林孝嘉訳, “超短光パルスレーザー”, 共立出版 (1991).
- [27] K. Iwata, S. Yamaguchi, and H. Hamaguchi, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2140 (1993).
- [28] S. Saikan, N. Hashimoto, T. Kushida, and K. Namba, *J. Chem. Phys.* **82**, 5409 (1985).
- [29] M. Yoshizawa, Y. Hattori, and T. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **49**, 13259 (1994).
- [30] M. Yoshizawa and M. Kurosawa, *Phys. Rev. A* **61**, 013808 (2000).
- [31] M. Yoshizawa, H. Aoki, and H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 949 (2002).
- [32] N. Ishii, E. Tokunaga, S. Adachi, T. Kimura, H. Matsuda, and T. Kobayashi, *Phys. Rev. A* **70**, 023811 (2004).
- [33] K. Horikoshi, K. Misawa, R. Lang, and K. Ishida, *Opt. Commun.* **259**, 723 (2006).
- [34] S. Shim and R. A. Mathies, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 121124 (2006).
- [35] S. Laimgruber, H. Schachenmayr, B. Schmidt, W. Zinth, and P. Gilch, *Appl. Phys. B* **85**, 557 (2006).
- [36] F. Raoult, A. C. L. Boscheron, D. Husson, C. Sauteret, A. Modena, V. Malka, F. Dorchies, and A. Migus, *Opt. Lett.* **23**, 1117 (1998).
- [37] F. S. Rondonuwu, Y. Watanabe, J.-P. Zhang, K. Furuichi, Y. Koyama, *Chem. Phys. Lett.* **357**, 376 (2002).
- [38] S. M. Jin, Y. J. Lee, J. Yu, and S. K. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **25**, 1829 (2004).
- [39] S. Umapathy, B. Mallick, and A. Lakshmana, *J. Chem. Phys.* **133**, 024505 (2010).
- [40] A. Weigel and N. P. Ernsting, *J. Phys. Chem. B* **114**, 7879 (2010).
- [41] Z. Sun, J. Lu, D. H. Zhang, and S.-Y. Lee, *J. Chem. Phys.* **128**, 144114 (2008).
- [42] T. Yuzawa, C. Kato, M. W. George, and H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.* **48**, 684 (1994).
- [43] O. Weidlich and F. Siebert, *Appl. Spectrosc.* **47**, 1394 (1993).
- [44] 瀨口宏夫, *生物物理* **214**, 259 (1997).
- [45] P. Hamm, M. Lim, and R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6123 (1998).
- [46] 中屋秀喜, “有機伝導体における電荷秩序の超高速融解の研究”, 平成22年度博士論文, 東北大学大学院理学研究科.
- [47] A. Mokhtari, P. Cong, J. L. Herek and A. H. Zewail, *Nature* **348**, 225 (1990).
- [48] T. Kobayashi, A. Shirakawa, H. Matsuzawa, H. Nakanishi, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 385 (2000).
- [49] T. Kobayashi, T. Saito, and H. Ohtani, *Nature*, **414**, 531 (2001).
- [50] C. Manzoni, D. Polli, and G. Cerullo, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 023103 (2006).
- [51] M. L. Groot, J. Breton, L. J. G. W. van Wilderen, J. P. Dekker, and R. van Grondelle, *J. Phys. Chem. B* **108**, 8001 (2004).
- [52] D. Polli, L. Lüer, and G. Cerullo, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 103108 (2007).
- [53] 湊茂治, “誘導ラマンスペクトルの遅延時間依存性と共鳴効果”, 平成18年度修士論文, 東北大学大学院理学研究科.

- [54] T. Ishibashi and H. Onishi, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1338 (2002).
- [55] R. L. Fork, C. H. B. Cruz, P. C. Becker, and C. V. Shank, *Opt. Lett.* **12**, 483 (1987).
- [56] P. F. Liao, P. L. Kelley, and I. Kaminow 編, “Ultrashort Laser Pulse Phenomena”, Academic Press (1996).
- [57] A. M. Weiner, J. P. Heritage, and E. M. Kirschner, *J. Opt. Soc. Am. B* **8**, 1563 (1988).
- [58] H. J. Liu, G. F. Chen, W. Zhao, Y. S. Wang, and S. H. Zhao, *Opt. Comm.* **197**, 507 (2001).
- [59] C. H. Brito Cruz, J. P. Gordon, P. C. Becker, R. L. Fork, and C. V. Shank, *IEEE J. Quantum Electron.* **24**, 261 (1988).
- [60] A. Kasama, M. Taya, T. Kamisuki, Y. Adachi, and S. Maeda, in: *Time-resolved vibrational spectroscopy*, eds. A. Laubereau and M. Stockburger (Springer, Berlin, 1985) p.166.
- [61] M. Yoshizawa, H. Aoki, and H. Hashimoto, *Phys. Rev. B* **63**, 180301 (2001).
- [62] S. Mukamel “*Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*”, Oxford University Press (1995).

謝辞

本論文の作成にあたり、多くの方々のご支援、ご協力を頂きました。ここに厚くお礼申し上げます。吉澤雅幸教授には学部4年生の頃から長きにわたってお世話になりました。先生の親身なご指導なくして本論文が完成することはありませんでした。至らぬ点多々あったかと存じますが、無事区切りをつけることが出来たことを感謝申し上げます。石原照也教授にはゼミの際などに有益なアドバイスを頂きました。また、芋煮会の際など研究室のメンバーをたびたびご自宅に招いて頂き、手料理などを振る舞って頂きました。感謝申し上げます。岩井伸一郎教授、齋藤理一郎教授、須藤彰三教授には大変お忙しい中、本論文の審査をして頂きましたこと、感謝申し上げます。また、審査の際に私の準備不足による不手際がありましたことを、ここにお詫び申し上げます。その後、貴重なお時間を割いて頂き、二度目の審査の機会を与えて下さりましてありがとうございました。審査の折に頂いたコメントは、今後の教訓となるものでした。

本研究では、大阪市立大学生体・構造物性物理学研究室の橋本秀樹教授らのグループに提供して頂いた試料を用いています。ここに感謝申し上げます。また、小澄大輔特任准教授には、修士課程までの3年間をはじめとして大変お世話になりました。感謝いたします。

中村亮介助教(現大阪大学先端科学イノベーションセンター特任講師)にはフェムト秒実験の技術を教えて頂き、また、私の研究課題に対するアドバイスを頂きました。本研究における実験結果は、中村先生の教えなくして得ることは出来ませんでした。ありがとうございました。大野誠吾助教にはレーザー分光物理研究室の学部4年生の時と光物性物理研究室での3年間とで同じ研究室でお世話になりました。様々なアドバイスやおいしいお酒などを頂きました。ありがとうございました。中山和之助教には非常に広範囲にわたるご興味からのアドバイスを頂き、大変参考になりました。また、本論文の発表練習において何度も参加、ご指導頂きましてありがとうございました。齋藤誠技官にはレーザーのカバーやチラーの囲いなどの実験環境整備に関して、渡辺由紀子様には学会出張時の書類や事務処理などで大変お世話になりました。深く感謝申し上げます。

学生部屋の皆様にも大変お世話になりました。ここ2年ほどは、私の方にあまり余裕がなく、アドバイスやサポートが十分に出来ませんでした。特に私たちのグループでは、岩淵泰徳氏や、吉岡拓也氏、吉松織優氏、森田弘平氏、志村明彦氏、祖父江和樹氏には、もう少し実験のサポートをしたかったと思っています。ただ、皆よく修士論文をまとめていると思いますので、森田氏をはじめとして皆様もがんばって下さい。なお、私のように執筆中に何度も風邪を引かないように、体調には気をつけて下さい。

本研究は、グローバルCOEプログラム「物質階層を紡ぐ科学フロンティアの新展開」による支援を受けたものであることをここに申し添えます。

最後に、このような人生を歩む私をここまで支えてくれた両親に感謝いたします。