

フェムト秒光カー効果と高分解能光散乱法 による低振動数モードの測定



研究ノート

木下 修一*

Low Frequency Modes measured by Femtosecond Optical Kerr Effect and High-Resolution Light Scattering Experiments

Key Words : low frequency modes, optical Kerr effect, ultrafast relaxation, liquid, polymer

1. はじめに

物質中の数 THz 以下の振動や揺らぎは光散乱や中性子散乱の世界では「低振動数モード」と呼ばれている。通常、この振動数領域にはブロードで構造のないスペクトルを示す物質が多いため、高い振動数領域での「内部振動」に比べ注目されることはあまり多くはない。しかし、振動数が低い分、物質を構成する原子や分子の協動的な動きに関する情報が含まれており、特に、物質が大きくその性質や構造を変化する相転移現象やガラス転移、また、液体や高分子中の化学反応などのように周囲の媒質から揺動を受ける系では低振動数領域は重要な役割を果たしている。

こうした低振動数領域を測定する手段としては、上述の散乱実験のほか、誘電測定、熱測定、NMR などの多くの方法があるが、光を用いた方法は、物質に非接触でしかも局所的な測定ができ、また、扱える振動数範囲も非常に広いので、物質の構造が関与した様々な現象の解明に

は大いに役立つのではないかと考えている。ここでは、われわれの研究室で行っているフェムト秒光パルスを用いた時間領域での測定と干渉分光計を用いた周波数領域での測定について述べることにする¹⁾。

2. 実験方法

時間領域での測定は、光パルスの周波数幅の範囲内で任意の周波数対のつくりだす「うなり」により物質中に揺らぎや振動を励起し、これによる誘電率変化をもう一つの光パルスで読み出すというポンププローブ法を用いている。こうした光による誘電率変化や屈折率変化のうち光の強度に比例するものを光カー効果といっている。このための光源としては時間幅が狭けれ

*Shuichi KINOSHITA
1949年7月11日生
1972年東京大学・理学部・化学科卒業
現在、大阪大学大学院理学研究科物理学専攻、教授、理学博士、レーザー分光
TEL 06-850-5366
FAX 06-850-5366
E-Mail skino@phys.sci.osaka-u.ac.jp

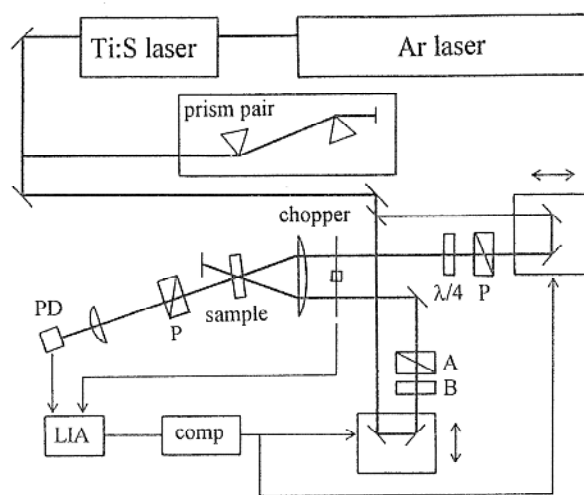


図1 フェムト秒光カー効果の測定装置のブロック図

ば狭いほど高い振動数領域の振動まで励起できるので有利である。図1は時間領域での測定のブロック図であるが、この場合、光源にはフェムト秒の時間幅を持つ高繰り返しチタンサファイアレーザーを用いている。チタンサファイアレーザーは自作でも10 fs程度の幅を持つものが手軽に作れるようになったので²⁾、超高速の緩和現象の測定も簡単にできるようになった。また、再生増幅器により増幅されたパルスを光源に用いると、光パルスが高いエネルギーを持つ

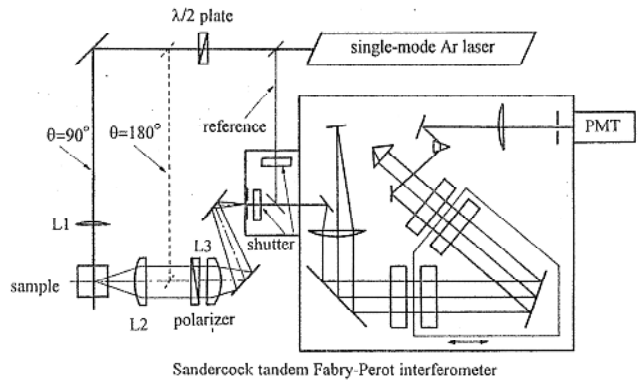


図2 サンダーコック型干渉分光計のブロック図

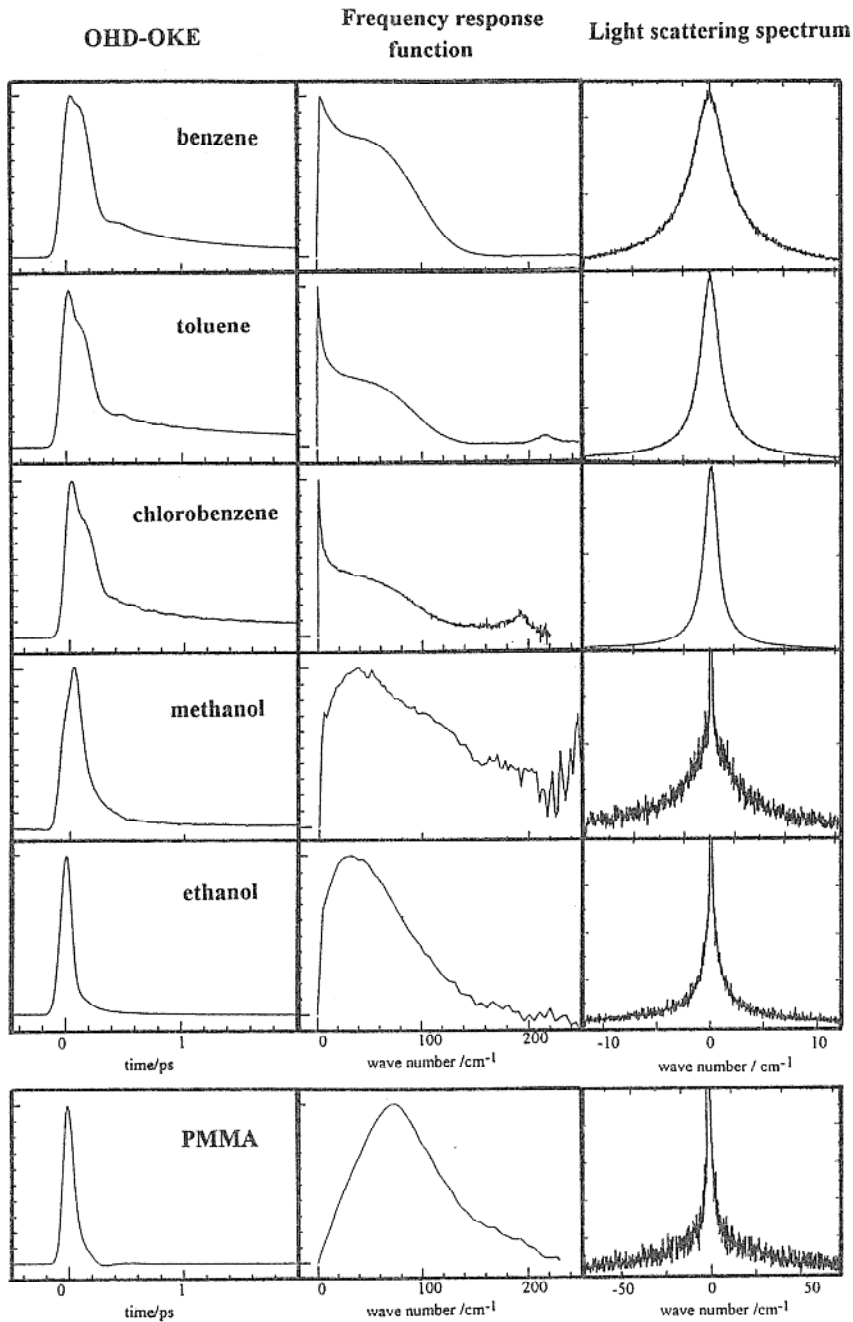


図3 さまざまな液体や高分子の低振動数モード(左欄：フェムト秒光カー効果による時間応答，中欄：時間応答をフーリエ変換して虚数部をとった周波数応答関数，右欄：サンダーコック型干渉分光計による光散乱スペクトル)

ているのでより容易に測定することができる。

いずれにしても、ポンプ光とプローブ光に分けて一方に光学遅延を与えた後、試料のところで二つのビームを重ねて、ポンプ光によりつくられた屈折率変化を直交した二つの偏光子の透過率の変化としてとらえている。このとき、プローブ光に円偏光板を入れ、光学軸をわずかだけ偏光子の偏光方向からずらすことでプローブ光を少し透過させ信号と同時に検出器で検出することで、光ヘテロダイン検出になる。こうすると、信号強度を増すことができるほか、信号強度に比例した物質の応答関数を得ることができる。

周波数領域での測定では、物質中の揺らぎや振動により、入射された単色光が周波数変調を受けて散乱された光を分光して検出する。低振動数領域の測定では、散乱される光の周波数は励起光とわずかしかずれていないので、高分解能の測定が必須である。図2はファブリペロー干渉計を用いた測定のブロック図であるが、この場合は間隔の異なる二つの干渉計をタンデムに配置し、異なる次数のスペクトルの重畳を防いだサンダーcock型の干渉計である。この分光器は、広い振動数領域を自由スペクトル領域を越えてしかも高分解能に測定することができる利点を持っている。時間と周波数領域の二つの測定結果は互いに揺動散逸定理により結びつけられているが、実験的にも最近われわれの研究室で確かめることができた³⁾。

3. 測定結果の例

室温での測定の1例を図3に示す。左欄は時間領域での光カー効果の測定結果で、液体の時間応答は時間原点付近のピークとそれに引き続く速い緩和成分と長く裾を引く遅い緩和成分の存在によって特徴づけることができる。一方、高分子のPMMAによるものは、遅い緩和成分は見られず、そのかわり時間応答に凹みが見られる。

時間原点付近のピークは電子による即時応答成分で、光パルスの強度相関関数と同じ形をしている。一方、速い緩和成分や高分子に見られる凹みは、時間応答をフーリエ変換し有限のパルス幅の効果を取り除き、その虚数部である周

波数応答関数を見ることにより、 $30\text{-}80\text{ cm}^{-1}$ にピークを持つ低振動数モードに基づくものであることがわかる(図の中欄)。これら不規則な系では分子あるいは側鎖が回りの分子でつくられるポテンシャルの中でいろいろな振動数をもってランダムにライブラクションを行うので、このようなフォノン構造をとると考えられ、これは不規則系の共通した特徴であるといえる。

遅い緩和成分は液体に特徴的で、分子の協同的な運動に基づく「緩和モード」といわれる揺らぎ成分で、光散乱スペクトルでは準弾性散乱として測定される。その測定例を図の右欄に載せるが、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼンと緩和が遅くなるにつれ、緩和モードのピークも狭くなっていく様子がわかる。メタノール、エタノールのように時間応答にやっと思えるような弱い緩和モードの存在も、高分解能の光散乱スペクトルでははっきりとピークとして見ることができる。注目されるのは、高分子についても幅の広い緩和モードの存在が見られることで、固体における協同的な運動の存在として興味を持たれる。

4. おわりに

時間と周波数の両方の領域での低振動数モードの測定方法を例にあげて説明した。さらにゆっくりした緩和過程であっても、時間領域ではより簡単に測定できるので、特にガラス転移に関係するようなスローダイナミクス of 解明には光による測定方法が大いに役立つのではないかと考えている。なお、本研究は、島田幸洋氏、大学院生の甲斐康伸氏、寺本豊美氏との共同研究である。

参考文献

- 1) S. Kinoshita, Y. Kai, T. Ariyoshi and Y. Shimada, *Int. J. Mod. Phys. B*10, 1229 (1996).
- 2) 有吉哲夫, 木下修一: 分光研究, 46, 101 (1997).
- 3) S. Kinoshita, Y. Kai, M. Yamaguchi and T. Yagi, *Phys. Rev. Lett.* 75, 148 (1995).