

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620020

研究課題名(和文) ナノ秒チャープパルスによる非線形ラマン分光の高感度・高機能化

研究課題名(英文) New non-linear Raman spectroscopy with nanosecond chirped pulses

研究代表者

大島 康裕 (Ohshima, Yasuhiro)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：60213708

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、チャープパルスによる断熱透過というコヒーレント制御を導入することにより、高い量子状態選択性を有するナノ秒CARS分光の更なる高機能化を図ることを目的としたものであった。当該研究グループが独自に製作した周波数変調コヒーレントナノ秒パルス光源について、動作の安定性と操作性の向上を目指して改良を行った。実験的研究と並行して理論的な考察も進め、複数のチャープパルスによる多段階励起による高エネルギー状態への選択的状態分布移動や、マイクロ波とチャープパルスの併用による光学異性体の完全選別について、実現可能性を検証した。

研究成果の概要(英文)：This research project aims to realize highly advanced coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy with capability of quantum-state selection by implementing coherent control methodology, such as chirped pulse adiabatic passage. In this project, we have succeeded in up-grading the frequency-modulated coherent nanosecond pulsed light source that has been developed in our research group, to achieve higher stability and controllability. We have also conducted theoretical consideration on the application of this novel pulsed light source to the complete population transfer to highly lying quantum state via rudder-climbing Raman excitation by multiple chirped pulses and quantum-state specified enantio-selection via combined use of microwave radiation and chirped pulses.

研究分野：物理化学

キーワード：分子分光 CARS コヒーレント分布移動 量子状態制御 チャープパルス 光パラメトリック増幅

1. 研究開始当初の背景

複数の光電場と分子系との相互作用に由来する非線形分光は、近年のレーザー光源の急速な発展とともに多様な方法論が開発されてきている。特にコヒーレントアンチストークスラマン散乱(CARS)は、分子の特定に有力な振動・回転に関する分光学的情報が直接得られること、励起光より短波長かつ指向性を持った信号光が放出されるためノイズが軽減されること、光非発光性の試料に適用できること等の多くのメリットを有するために、微量成分検出による大気環境計測や中間体の直接観測による反応機構解明などに威力を発揮してきている。一方、非線形分光は高次光学過程を利用するために数々のデメリットがあり、CARSもその例外ではなかった。

本研究グループは、コヒーレント非線形効果による量子状態分布制御を目指して、発振周波数を能動的に変調可能なコヒーレントナノ秒パルス光源を開発した [Miyake & Ohshima, *Opt. Express* **21**, 5269–5274 (2013)]。本光源を利用すれば、高い量子状態選択性を保持したままで、状態分布制御ばかりでなく固有状態のコヒーレント結合が生成可能である。分子系のコヒーレンスを活用すれば、CARS信号の増大や安定性の飛躍的向上が実現できることに思い至った。

2. 研究の目的

本研究課題では、ナノ秒時間領域でのコヒーレント状態生成と制御という新規なアイデアを導入することにより、従来のCARS分光における様々なデメリットを克服してより高感度化を進めるとともに、極短パルスによるCARS分光において利用されている多彩なコヒーレント過程をナノ秒の時間領域においても実現し、本質的に高い量子状態選択性を有するナノ秒CARS分光の更なる高機能化を図ることを目的とする。ここでは、本研究グループが独自に開発した周波数変調コヒーレントナノ秒パルス光源を用いることにより、励起光パルス強度の空間的・時間的揺らぎに対してロバストな、断熱透過によるコヒーレント状態生成を実現する点に、最大の特長がある。

3. 研究の方法

本研究課題では、光と物質間のコヒーレントな相互作用のパラメータを断熱的に変化させることにより、量子状態間の分布移動を行う断熱透過法を利用することとした。断熱透過法の一形態であるチャープ断熱ラマン透過(CARP)を実現するために、新規狭帯域ナノ秒光源の開発を行った。研究対象とす

る気相中の分子では、振動や回転のエネルギーは数~数千 cm^{-1} 程度であり、さらに簡単な分子であっても回転構造を分解するためには1 GHz以下の分解能を持った光が必要とされる。パルス幅としてはフーリエ変換の関係から数 ns以上となる。またラマン過程を起こすためにはMV/cm以上の電界強度が必要となる。これらの要請全てを満足するために、単一縦モードのシード光を位相変調し、時間的に切り出すことでチャープパルスとして、さらに、光パラメトリック増幅(OPA)を用いて必要なレベルまで出力を増幅するというシステム構成を採用した。ここでは、チャープを歪ませることなくパルス増幅するために、高い利得を実現しやすい光パラメトリック発振器(OPO)ではなく、共振器を持たないOPAを用いることとした。ナノ秒OPAの利得は、励起パルスの尖頭値の低さ、パルス幅の長さによる損傷閾値の低下により、超短パルスレーザーに比べ相対的に低い値に限定されてしまう。さらにシードとしてcw光を使うことは初期値が小さいことを意味する。これらの問題を克服するために、外部共振器半導体レーザー(ECDL)の出力に対して位相変調を応用して周波数チャープをほどこした後、Yb添加ファイバー(YDFA)によって前置増幅することで、最終増幅器であるOPAの光学系と結晶の負担を軽減することとした。

図1に、製作したレーザーシステムの概略を示す。このOPAではNd:YAG第二高調波を励起光源としており、ECDLからの単一縦モードの出力を縮退近辺でシグナルもしくはアイドラーにシード光として注入することで、目的とする分子のラマン遷移の周波数差を持った2色のパルスが同時に得られる。シード光には、パルスのRFを印加した音響光学変調器(AOM)の一次回折光を用いる。得られたパルス状のシード光は、電気光学変調器(EOM)に入射して位相変調することで、周波数チャープを加える。AOMおよびEOMへのRF信号は励起レーザーの発振繰り返しと同期されている。位相変調により周波数 ω_0 の光は $[\omega_0 + m \sin(\omega_m t + \phi_m)]$ と周波数変調を受ける。ここで m は変調深さ、 ω_m は変調波の周波数、 ϕ_m は変調波の相対位相である。変調波は、光パルスの中心と原点を同じくする正弦波を用い、 ω_m は光パルスの半値全幅の逆数より幾分大きな値にする。位相変調された光は、975 nm半導体レーザー(LD)励起の

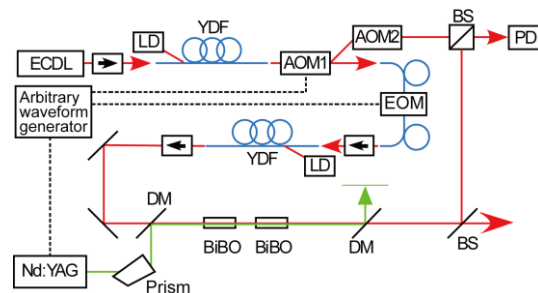


図1：ナノ秒チャープパルス光源の概略図

Yb 添加ファイバーによって増幅される。最終的に OPA により増幅された光の変調の程度の測定は、光ヘテロダイン(OH)検出により行う。すなわち OPA 出力をビームスプリッターに導いて変調前のシード光を AOM2 により周波数シフトさせた一次回折光と合流させ、高速フォトダイオード(PD)によりこれら二つの光のビート信号を測定する。シングルショットで変調を測定するためには、1パルス中に2回以上のビートを観測する必要がある。本光源のパルス幅は8 ns 程度のため、周波数シフトは800 MHzと設定した。

開発した新規コヒーレント光源において位相変調を加えない場合(図2中央)は、周波数の半値全幅として69 MHzが得られた。この値は、7.4 nsパルスのFT限界である60 MHzとほぼ等しく、歪の少ない増幅が行われていることが確認できた。変調周波数45 MHz、 $m = \pi$ の変調では、300 MHzの周波数チャープを確認でき、また、位相変調とパルス切り出しのタイミングによりdown/upチャープを作り分けることができた(図2左および右)。チャープの最大値としては、現在のOHの周波数シフトから制限される周波数帯域である10 nsあたり600 MHzまで確認できている。

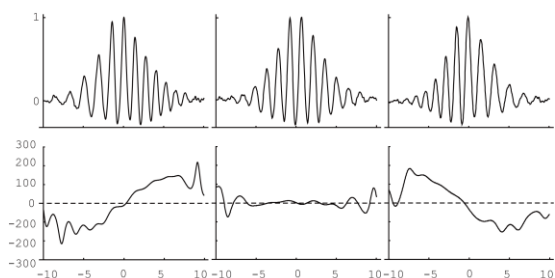


図2：OPA出力のOH信号(上)と瞬時周波数変化

本光源制作当初は、最終増幅段であるOPAにおいてBiBOを非線形結晶として用いてきたが、光損傷閾値が比較的低く、容易に結晶破損を引き起こされることが判明した。そこで、より光損傷閾値が高いLBOを非線形光学素子として利用するように変更した。LBOはBiBOと比較してOPA増幅率が低いので、前置増幅用のYDFAを全部で3段利用するようにシステムの変更を行った。

4. 研究成果

この新規光源を利用したコヒーレント量子状態操作について、理論的な検討を加えた。本OPA光源では、エネルギー差が0-400 cm^{-1} の範囲となるシグナル光とアイドラー光を出射することができる。この両者に図2のような適切な周波数チャープを施して誘導ラマン散乱過程を誘起すれば、始状態から終状態へ完全に分布を移動することができることを、光学Bloch方程式を数値的に解くことによって確認した。特に、パルス光強度が10倍程度変動しても分布移動の効率は影響を

受けないことが示され、CARP法が極めてロバストな手法であることを定量的に明らかにすることができた。

また、当OPAの増幅バンド幅は20 cm^{-1} であり、この範囲にある複数のシード光を同時に増幅可能であることを活用した、高度な分布操作についても理論的に考察を加えた。つまり、多段階の誘導ラマン散乱を単一のナノ秒パルス内で実現することが可能であり、実際に、 $J = 0 \rightarrow 2 \rightarrow 4 \rightarrow 6 \rightarrow 8$ というプロセスでは初期分布の90%を最終状態へ移動できることが示された(図3)。

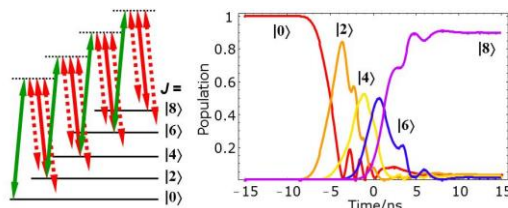


図3：CARPによる回転多段階励起

さらに、当OPAにおいては40 GHzまでの位相変調が実現でき、変調サイドバンドとキャリアの相対位相を変調用のマイクロ波に精密に同調することが可能である。そこで、図4左に示すように、誘導ラマン散乱過程とマイクロ波による電気双極子遷移の量子干渉を引き起こすことができると期待される。数値計算によれば、図4右で示すように、2つの光学異性体間で全く反対の干渉効果が表れ、ほぼ完全な光学分割が実現できることが明らかになった。

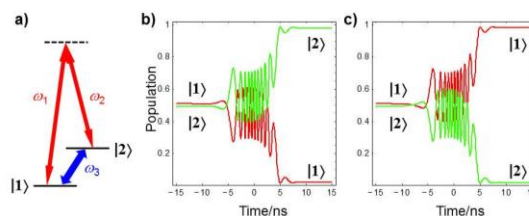


図4：量子干渉による光学異性体分割

5. 主な発表論文等 (研究代表者に下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① S. Kunishige, T. Katori, M. Baba, M. Hayashi, H. Hasegawa, and Y. Ohshima, "Spectroscopic study on deuterated benzenes. II. High-resolution laser spectroscopy and rotational structure in the S_1 state," J. Chem. Phys. **143**, 244303-1-8 (2015). 査読あり、DOI: 10.1063/1.4937950
- ② K. Mizuse, K. Kitano, H. Hasegawa, and Y. Ohshima, "Quantum unidirectional rotation directly imaged with molecules," Sci. Adv. **1**, e1400185-1-8 (2015). 査読あり、DOI: 10.1126/sciadv.1400185

- ③ H. Akagi, T. Kasajima, T. Kumada, R. Itakura, A. Yokoyama, H. Hasegawa, and Y. Ohshima, “Isotope-selective ionization utilizing field-free alignment of isotopologues with a train of femtosecond laser pulses,” *Phys. Rev. A* **91**, 063416-1-7 (2015). 査読あり、DOI: 10.1103/PhysRevA.91.063416

[学会発表] (計 26 件)

- ① K. Mizuse and Y. Ohshima, “High-resolution spatiotemporal imaging of molecular rotational wave packets,” *Computational Chemistry Symposium-The main symposium of ICCMSE 2016-*, Metropolitan Hotel, Athens, Greece, 2016.3.17-20. (Invited)
- ② Y. Ohshima, “Frequency- and time-domain investigation on intermolecular vibrations of molecular clusters,” *PACIFICHEM 2015*, Honolulu, Hawaii, USA, 2015.12.15-20. (Invited)
- ③ 大島康裕、レーザー光で分子の運動を操作する、日本女子大学平成 27 年度第 10 回理学セミナー、日本女子大学大学、東京都文京区、2015.11.20。(招待講演)
- ④ Y. Ohshima, “Coherent nonlinear optical manipulation of molecular vibration and rotation,” *5th Asian Spectroscopy Conference*, Univ. Sydney, Sydney, Australia, 2015.9.29-10.2. (Invited)
- ⑤ Y. Ohshima, “High-resolution laser spectroscopy of van der Waals complexes to probe intermolecular interaction,” *2nd Symposium on Weak Molecular Interactions*, Gakushuin University, Tokyo, Japan, 2015.3.5-6. (Invited)
- ⑥ 大島康裕、レーザー光で分子の運動を操作する、北里大学平成 26 年度第 10 回理学部セミナー、北里大学、神奈川県相模原市、2015.2.20。(招待講演)
- ⑦ 大島康裕、キラル分子に関する気相分光の新展開、東日本分光学会中国四国支部平成 26 年度年次講演会「分光とキラル～その現状と未来～」、広島大学、広島県東広島市、2015.1.8。(招待講演)
- ⑧ K. Mizuse and Y. Ohshima, “Taking a movie of rotating molecules,” *International Workshop on “Coherence and Control in the Quantum World: Current and Future Trends”*, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel, 2014.12.15-18. (Invited)
- ⑨ 大島康裕、分子運動を光によって操作する、東京工業大学化学科セミナー、東京工業大学、東京都目黒区、2014.12.3。(招待講演)
- ⑩ Y. Ohshima, “Coherent nonlinear optical manipulation of molecular vibration and rotation,” *Indo-Japan Workshop on “Frontiers in Molecular Spectroscopy: Fundamentals and Applications to Material and Biology”*, Todaiji Cultural Center, Nara, Japan, 2014.11.26-27. (Invited)
- ⑪ K. Mizuse and Y. Ohshima, “Taking a movie of rotating free radicals,” *The 33rd International symposium on free radicals*, Olympic Valley, USA, 2015.8.2-7.
- ⑫ S. Kunishige, M. Baba, Y. Ohshima, M. Nakajima, and Y. Endo, “Microwave and high-resolution laser spectroscopy of deuterated benzenes,” *Symposium on Advanced Molecular Spectroscopy*, Meguro-ku, Tokyo, Japan, 2015.7.18-19.
- ⑬ M. Hayashi, S. Miyake, and Y. Ohshima, “High-resolution excitation spectra of benzene-containing van der Waals complexes,” *Symposium on Advanced Molecular Spectroscopy*, Meguro-ku, Tokyo, Japan, 2015.7.18-19.
- ⑭ A. Mizoguchi, Y. Ohshima, and Y. Endo, “Fourier-transform microwave spectroscopy of the Rg-NaCl (Rg = Ne, Ar, and Kr) complexes,” *Symposium on Advanced Molecular Spectroscopy*, Meguro-ku, Tokyo, Japan, 2015.7.18-19.
- ⑮ K. Mizuse and Y. Ohshima, “Control and real-time imaging of molecular rotational wave-packet dynamics,” *Symposium on Advanced Molecular Spectroscopy*, Meguro-ku, Tokyo, Japan, 2015.7.18-19.
- ⑯ M. Hayashi and Y. Ohshima, “Sub-Doppler electronic spectrum of the benzene-D₂ complex,” *The 69th International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Champaign-Urbana, USA, 2014.6.16-20.
- ⑰ Y. Ohshima, “High-resolution laser spectroscopy of benzene clusters with atoms and small molecules,” *The Gordon Research Conference on Molecular and Ionic Clusters*, Lucca, Italy, 2014.4.27-5.2.
- ⑱ 藤本路夢、水瀬賢太、今城尚志、大島康裕、分子回転波束ダイナミクスのマルチパルス制御と実時間イメージング、第 9 回分子科学討論会、東京工業大学、東京都目黒区、2015.9.16-19。
- ⑲ 赤木浩、笠嶋辰也、熊田高之、板倉隆二、横山淳、長谷川宗良、大島康裕、フェムト秒パルス列による分子整列を利用した N₂ 同位体選択的イオン化、第 9 回分子科学討論会、東京工業大学、東京都目黒区、2015.9.16-19。
- ⑳ 富宅喜代一、大島康裕、気相イオンの極低温冷却法の開発と気相 NMR 分光法への応用、第 9 回分子科学討論会、東京工業大学、東京都目黒区、2015.9.16-19。
- ㉑ 水瀬賢太、大島康裕、¹Σ および ²Π 分子における回転波束ダイナミクスの直接イメージング、日本分光学会年次講演会、東京工業大学、東京都目黒区、2015.6.1-3。
- ㉒ 富宅喜代一、大島康裕、気相イオンの極低温冷却法と気相 NMR 分光法の研究、第 8 回分子科学討論会、広島大学、東広島、

2014.9.21-24。

- ②③ 水瀬賢太、大島康裕、新規画像観測法を用いた分子回転波束ダイナミクスの実時間イメージング、第8回 分子科学討論会、広島大学、東広島、2014.9.21-24。
- ②④ K. Mizuse and Y. Ohshima, “Unidirectional molecular rotation dynamics probed with a newly developed ion imaging apparatus,” 第30回 化学反応討論会、イグーレ姫路、姫路市、2014.6.4-6。
- ②⑤ H. Akagi, T. Kasajima, T. Kumada, R. Itakura, A. Yokoyama, H. Hasegawa, and Y. Ohshima, “Improvement in selectivity of isotope-selective ionization utilizing molecular alignment and angular dependent ionization,” 第30回 化学反応討論会、イグーレ姫路、姫路市、2014.6.4-6。
- ②⑥ 水瀬賢太、大島康裕, “Control and real-time imaging of unidirectional molecular rotation,” 日本分光学会年次講演会、理化学研究所、和光市、2014.5.26-28。

[その他]

- (1) 東京工業大学理学院化学系 研究室と研究テーマ
http://educ.titech.ac.jp/chem/faculty/research_lab/
- (2) 東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻 大島研究室
http://www.chemistry.titech.ac.jp/s_ohshima.html
- (3) 大島研究室 ホームページ
<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~ohshima/>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
大島 康裕 (OHSHIMA, Yasuhiro)
東京工業大学・大学院理工学研究科
教授
研究者番号：60213708