

多チャンネルダブルロックインアンプによる微弱光分光システム

徳永英司

東京理科大学 理学部第一部物理学科 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

Nonlinear optical spectroscopy with a multichannel double lock-in amplifier

Eiji Tokunaga

Department of Physics, Faculty of Science, Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan Email: eiji@rs.kagu.tus.ac.jp

Abstract

Nonlinear optical spectroscopy with a multichannel double lock-in amplifier is introduced. For photoluminescence (PL) spectroscopy, multichannel detection of PL spectra without wavelength scanning is widely applied with a low-noise multichannel photodetector such as a cooled CCD (charge-coupled device) detector because PL measurement is a background-free measurement. For absorption spectroscopy, on the other hand, such a detector is not suitable because a very small light-intensity change buried in high-intensity background light must be detected. We developed multichannel modulation spectroscopy based on a 128channel lock-in amplifier in order to measure a small change in the absorption spectrum in a sample induced by external perturbation. The performance of the system and its applications to various fields (electroabsorption spectroscopy of molecular complex and water, single quantum-dot absorption spectroscopy, nonlinear absorption spectroscopy of optically forbidden transitions in rare earth ions, femtosecond time-resolved two-dimensional spectroscopy) are described.

1. 背景

ロックイン検出(同期検波)は背景ノイズに埋もれた微弱な信号を検出するために最も高感度な検出手段であることが知られている。この原理によるロックインアンプは、変調分光法 - 試料に外部から周期的な摂動を加えて、加えた摂動に相関を持つ分光スペクトル変化を測定する - のために必須である。変調による分光スペクトル変化を測定するためには、通常、分光器を用いて光源の波長を掃引し、各波長ごとにロックイン検出する。しかしこの場合、信号が微弱な場合はロックイン検出の時定数を長くとる必要があり、少なくとも時定数の3倍×測定波長の数、だけの時間がかかる。例えば電場変調分光では、透過率変化の大きさ $\Delta T/T$ は 10^{-4} から 10^{-5} と微小なため、時定数は少なくとも2-3秒とる必要があり、1回の波長掃引に10分以上、しばしば30分以上かかるのが普通である。

そこで、変調分光の経験がある人なら誰でも、ロックインアンプを多チャンネル化できれば、と一度は思ったことがあるのではないと思う。筆者自身も大学院学生時代(1990年前後)から思い描いていた夢の一つだった。実際、多チャンネルロックインという発想は古くから(1970年代)あり、デモ的な実験で多チャンネル(10—20チャンネル)化した例は文献で散見されるが、本格的な分光応用で使われ、成果を出している例はなかった。分光スペクトルが測定できるためには100チャンネル以上は必要で、このような多数のロックインの集積はアナログロックインの時代には困難であったことが理由の一つとして考えられる。

夢を実現するチャンスは筆者が科学技術振興事業団(現 科学技術振興機構 JST)のERATO 舩本単一量子点プロジェクト(プロジェクトリーダー 筑波大舩本泰章教授)に在籍していたときに訪れた。具体的には単一量子点の吸収分光を実現するための手段として、世界で初の本格的な分光用多チャンネルロックインアンプとそれによる変調分光システムを提案し、作製した(2000)[1]。ただこの1号機は、技術的に不十分(性能に制限がある、集光効率が低い)で、かつプロジェクト終了間際に完成したことから目に見える成果を上げることはできなかった。しかしこの経験を生かし、その後東大小林孝嘉研究室と共同で、日本学術振興会未来開拓事業、文部科学省科学研究費の援助で、フェムト秒分光への応用手段として2号機、3号機を作製し、分光応用として初めて成果を出すことができた。現在はさらに性能を強

2. 128 チャンネルダブルロックイン変調分光システム

現在製作中の最新の仕様のものを紹介する。

chopper/AOM

sample

probe

pump

fiber bundle

monochromator

fiber bundle array

APD

pre amp

DSP LIA

PC

X1,Y1

X2,Y2

128ch

128ch

TC1=3ms-1000s

TC2=3ms-1000s

current input
 $1\mu\text{A}-1\text{pA}$
 $< 15\text{fA/Hz}^{1/2}$ (100M)
 TC 30ms-1ks

$f_1=20-50000\text{Hz}$

$f_2=0.015-100\text{Hz}$

fiber bundle array

16x128 fibers

16 (1.8mm)

128 (16.5mm)

monochromator side

detector side

1

圖 1

ここで、ダブルロックインについて簡単に説明する。たとえば光変調分光では、試料を透過させるプローブ光以外に、周波数 f_1 で強度変調を加えた励起光を試料に照射し、励起光で誘起された透過プローブ光強度の変化を測定するが、 f_1 に同期した信号（コヒーレントピックアップ）には励起光の散乱と発光があり、透過率変化の信号に重なる。これを避けるため、プローブ光をより低い周波数 f_2 で変調し、第 1 ロックインの X_1 出力（位相を調整して $Y_1 = 0$ とする）の f_2 による変調成分を第 2 ロックインで検出すれば、これが透過率変化となっている。このとき、第 1 ロックインの時定数を T_1 とすると、 $f_2 = (2\pi \cdot T_1)^{-1}$ とするのが最適である[2]。ダブルロックインでは発光の情報も同時に得られる利点があり、第 1 ロックインの信号を見ながら適切な位相を設定して格段にコヒーレントピックアップを減少させる自由度も（可能性として）あるが、和周波法では通常 f_1 と f_2 の相対位相を設定する自由度がなく、 $f_1 + f_2$ の位

相の意味もわかりにくいことが欠点である。ダブルロックインにより、コヒーレントピックアップの大きさが信号強度の10倍から100倍の範囲にあっても、信号を完全に分離できている。

3. 単一量子点の弱励起極限非線形吸収分光

吸収スペクトル測定は、マクロの試料の分光学的性質を知るための最も簡便な方法だが、これがミクロなレベル、特に単一・ナノスケールの試料（便宜上、単一分子と呼ぶ）では事情が一変し、最も困難な測定の一つとなる。その理由は、単一分子の光学遷移はたった1個の光子の吸収による励起で飽和し、励起された電子が緩和して基底状態に戻るまで、同じエネルギーの光子の吸収は禁止されるからである。吸収測定、すなわち透過率測定では、たくさんの背景光子を照射して、吸収によって失われた光子の割合だけ透過率が減少することを利用する。マクロの試料、いいかえれば分子が巨視的な数ある場合は、一部の分子のみが励起されるので、吸収飽和は起こらず、照射光強度を増やす（照射光子数 N を増やす）ことにより S/N はいくらでも上げられる（ $\sqrt{N}$ に比例して改善）。一方単一分子では、光子数を増やしても吸収される光子は1個なので、逆に S/N を悪化させることになる。基底状態の回復時間が長いほど、単位時間あたりに照射できる光子数を減らさなければならない。仮に理想の場合で光源（背景光）のノイズが量子ノイズだけだとしても、光子数を制限すれば光子数 N として $1/\sqrt{N}$ でゆらぎが増えるので、これに打ち克つためには測定時間を長くして実効的に N を増やすしかない。

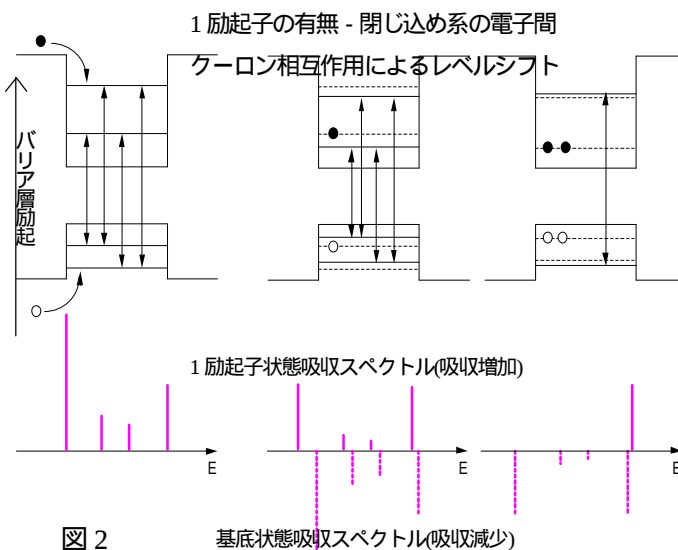


図 2

以上の理由により、近年の顕微・近接場分光の発達で、単一ナノ粒子の分光観測は普通のものとなってきたが、ほとんどの計測は発光に基づくもので、単一分子・単一量子点分光と言えばほぼ発光分光と考えてよい。これは、発光の観測は背景光がないので冷却 CCD のようなノイズの少ない検出器さえあれば比較的容易に S/N を上げられるからである。しかし発光スペクトルで得られるのは最低励起状態の情報のみである。一方、単一分子・単一量子点の（非線形）吸収分光は、周波数安定化波長可変レーザーを用いた複雑な方法で行なわれた例が数例ある[3]のみで、単一ナノ粒子の吸収分光法は未だに確立していない。この状況を克服するために、我々はマルチチャンネルロックインによる以下のような方法を提案した。図2に示すように、単一量子点では、1個の励起子が励起されると、閉じ込められた空間での電子間クーロン相互作用ですべての光学遷移がシフトすると予想される。そこで、量子点中の1個の励起子の有無による吸収変化スペクトルが検出できれば、基底状態の吸収スペクトルと1励起子状態の吸収スペクトルが同時に得られ、量子点の物性解明に決定的に重要な情報をもたらす。これは弱励起極限の非線形分光で、本システムを用いてもなお挑戦的な課題だが、他の方法では困難である。これにより、発光で現れる多励起子基底状態だけでなく、多励起子励起状態の情報が得られる。

量子点の最低励起状態は1励起子基底状態であるが、閉じ込めによる電子間クーロン相

互作用により、量子点に2個めの励起子を作るエネルギーは、1個の励起子を作るエネルギーと比べて低エネルギーシフトし、このエネルギーシフトを励起子分子の束縛エネルギー

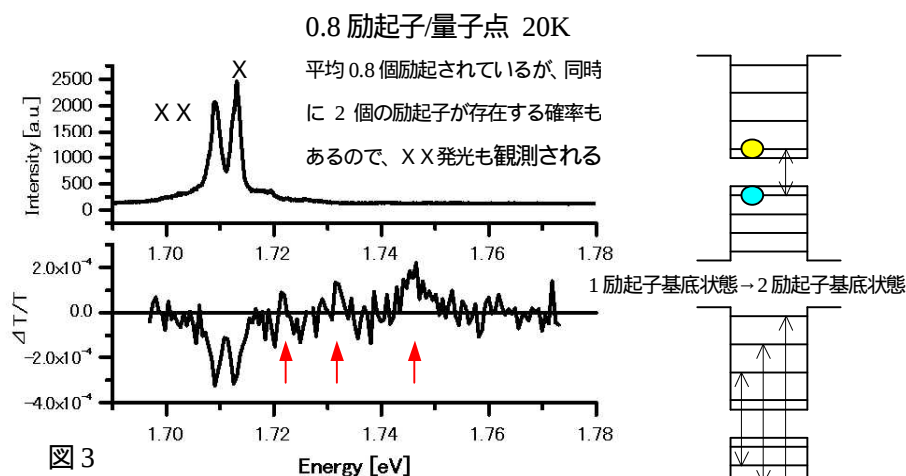


図 3

ともいう。量子点では閉じ込め効果によりバルクと比べて励起子分子の束縛エネルギーが数倍に増大することが知られている。量子点のバルクと異なる特徴は、さらに3個以上の励起子が同時に励起された多励起子状態も存在できることであるが、一般に多励起子励起状態のエネルギーシフトについては実験報告がない。

低密度 ($\sim 1 \text{ dots}/10 \mu\text{m}^2$) で分布した直径50nm、高さ10nmの自己形成型InP量子点試料の基板をエッチングで除去して、共焦点顕微鏡による透過配置でポンプ・プローブ分光を行った[4]。ポンプ光はHeNeレーザー、プローブ光はXeランプを用い、クライオスタット内でsolid immersion lensを使って単一量子点を観測した。図3上は第1ロックインによる20Kでの単一量子点の発光スペクトルで、1励起子基底状態X (1.713eV)と2励起子基底状態(励起子分子)XX (1.709eV)の発光が見える。さらに第2ロックインで発光信号を除去して透過率変化のみを検出している(図3下)。TC2 = 1000秒で、測定時間は50分である。単一量子点中に約0.8個の励起子が励起されることで、予想通りXXのエネルギーで吸収の増加が観測された。注目すべきは発光が観測されていない高エネルギー領域で、3つの矢印で示した上向き(透過率増加、吸収減少)の信号が見られることで、基底状態から1励起子励起状態への遷移の可能性が高い。

4. 分子会合体励起子の巨大な電気光学効果

J会合体は、シアニンやポルフィリンなどのイオン性色素分子が高濃度溶解状態において自己組織的に会合したものであり、フレンケル励起子の励起に対応してJ吸収帯(J band)とよばれる単量体と比べて低エネルギー側にシフトし先鋭化した強い吸収帯を持つ。J会合体は銀塩写真フィルムの増感剤として古くから研究、応用されてきたが、現在はその大きな非線形光学効果やナノサイズ構造から、従来より小さなスケールの分子素子や次世代光デバイスの候補として注目が集まっている。実際、このナノスケールの分子素子は生体で既に応用されている。植物は光合成蛋白質の中でクロロフィルやカロテノイドなどが秩序正しく配列した色素分子会合体を作り、効率的な励起エネルギー移動や電荷分離を実現している。生体内の分子は局所的な電場の影響を受けており、分子会合体の電場効果を解明することは生体系の機構解明、さらには電子デバイスとしての応用という観点からも重要である。

そこで、J会合体の電場効果を解明するために、ポリマー(PVA: Polyvinylalcohol)中に分散させたポルフィリン(TPPS: Tetraphenyl porphyrin tetrasulfonic acid) J会合体、単量体に対してマルチチャンネルロックインアンプを用いた詳細な電場変調吸収分光を行った。図5のように、2f信号で印加電場の2乗に比例した吸収スペクトルのレッドシフトが得られ、こ

こから単量体と会合体の(基底状態と励起状態)の差分極率を評価し、励起子がコヒーレンスを保って広がっている会合数を60-70分子であると見積もった[5]。これは過去に主に水溶液中のJ会合体で別の手法で評価されたコヒーレントな会合数とくらべて数倍大きい。一方、現実の多準位を考慮すると会合によって差分極率は増大しないという報告もあり、これをコヒーレントな会合数の反映としていまいかどうかは検討する余地がある。もしも会合数でないとなれば、なぜこれほど大きな増大が起こるのか、その原因を解明しなければならない。現在、増大のメカニズムを明らかにするために、さらに詳細な測定を進めている。

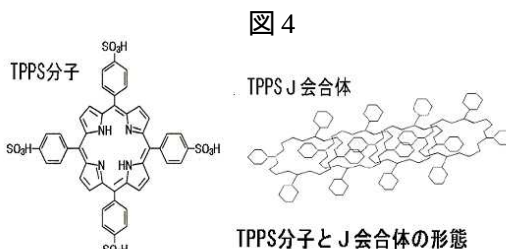


図4

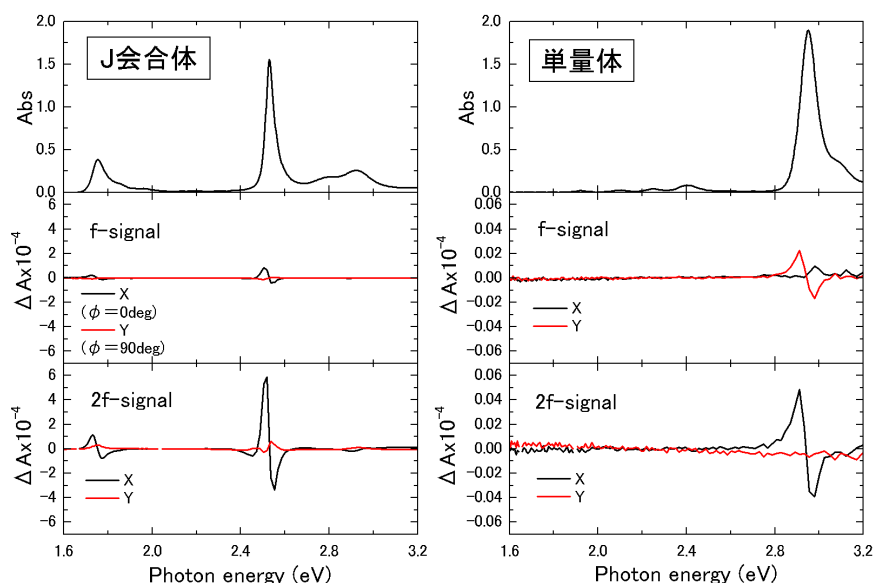


図5 印加電場 $3.1 \times 10^6 \text{ V/m}$ 通常のS/Nでよければ測定時間は30秒で十分だが、S/Nを10倍にするため50分間測定している。同時に生成しているH会合体でのシフトも確認できる。会合体での吸収のレッドシフトの信号が単量体よりも100倍近く大きいことがわかる。

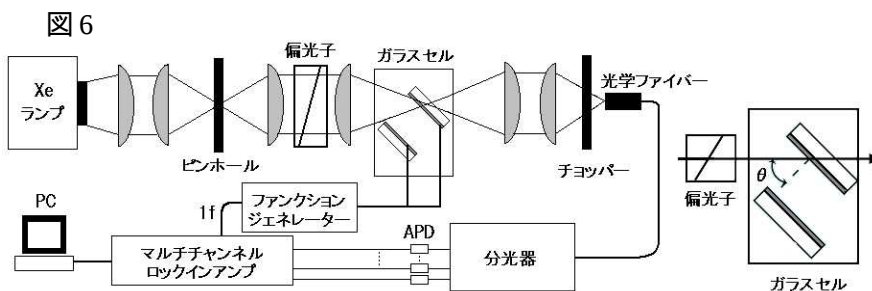
5. 水のポッケルス効果

固-液界面の水の構造については昔から実験的・理論的に数多くの研究がされてきた。そこで、固-液界面の水はバルク水と異なる秩序構造をとることが解明され、電極界面では、電位によって水が双極子モーメントを反転するという報告がされている。バルク電解質水溶液と(電極を含めた)固体との界面には電場がナノスケールの空間に集中した電気二重層ができるが、電気二重層はほとんどあらゆる電気化学反応の舞台であり、そこでの水の構造・性質(電解質・電極表面との相互作用も含めて)の理解は電気化学反応のミクロなレベルでの理解に重要である。電気二重層内の水は秩序構造により配向の自由度や格子振動の自由度が制限(凍結)され、静的誘電率がバルク水の80から10以下になると報告されている。すなわち、主に電子分極の自由度のみが残り、その値はバルク水の光学的誘電率に近づく。しかし、電気二重層内での水の光学的誘電率が、バルクの値と等しいかどうかは自明ではない。界面で秩序構造をとった水の電子状態を反映する水の光学的性質については、特に実験的研究の少なさから、あまり理解が進んでいない。

電気二重層内の水の電子状態を反映する電子応答は電子分極率で表され、可視光領域での屈折率の測定によって調べることができる。実際には屈折率の絶対値の測定は困難なので、電極への電場印加による電気二重層内の水の屈折率変化を測定することになる。これは電場に比例する屈折率変化 - ポッケルス効果 - であるが、水のポッケルス効果についてはこれまで報告がなかった。というのも、水の導電性から屈折率変化を誘起するほどの高い電場を印加することが困難であることと、バルク水は巨視的な中心対称性があるため、一次の電気光学効果を示さないことからである。

そこで我々はマルチチャンネルロックインアンプによる電場変調分光で、電気二重層内に水を置いて巨視的な中心対称性を破ることにより、初めて水のポッケルス効果を測定することに成功した[6]。その値は少なくとも $r_{33}=510\text{pm/V}$, $r_{13}=170\text{pm/V}$ と見積もられ、代表的な電気光学結晶 LiNbO_3 のポッケルス係数の20倍近い値になっている。この見積もりでは電極として使用したITOやバルク電解質溶液による電位降下を無視しているため、実際はもっと大きい可能性がある。1nmの厚さの電気二重層内では水の屈折率は大きな異方性(屈折率変化の異方性1:3)を持ち、外部電場なしでも電極表面電荷により $n_o=1.53$, $n_e=1.93$ とバルク水の1.33から大きく変化し、1VのAC電圧の印加で $n_o=1.43\text{--}1.63$, $n_e=1.63\text{--}2.23$ の範囲で変化していることがわかった。観測された屈折率の大きな異方性は、水が界面で配向した結果とすると、第1近似で水の分子分極率の異方性を反映していると予想されるが、分子分極率の異方性はごく小さく、実験結果は説明できない。大きな異方性を説明するには、水分子水素結合ネットワークの協同的な相互作用、電極界面との相互作用、水分子の構造の変形など、多様な効果を考慮しなければならないと考えられる。

水のポッケルス効果を測定した方法を紹介する。溶液中にある電極に電圧を印加すると、電極表面の電気二重層内電場が変化し、層内の水に屈折率変化が生じる。ここを通過するプローブ光は、屈折率の変化に伴い透過率の変化が生じる。詳しくは、透明電極薄膜の透過スペクトルに干渉縞が現れるが、電極界面の電気二重層内の屈折率変化で干渉縞がシフトすることから、屈折率変化が見積もれる。図6は、実際の光学系である。ガラス基板上に厚さ300nmのIndium-Tin-Oxide(以下ITO)薄膜電極が製膜された透明電極を、0.1MのNaCl(電解質)水溶液で満たされたガラスセル内に没入させる。そこに2.0V、40Hzの交流電圧を印加し、ITO基板表面に電気二重層を作り出す。このとき発生した電気二重層は1nm程度の厚さで、層内電場は $\sim 10^9(\text{V/m})$ であると見積もれる。Xeランプの白色光をプローブ光として、水溶液中の電圧印加側ITO基板を透過させ、分光器で分光する。分光された光は一定波長単位毎に128個のAPDに送られ、その電場に同期した強度変化がマルチチャンネルロックインアンプで検出される。なお、基板面に入射させる角度(θ)は任意で取れ、プローブ光は偏光子を用いてS、Pいずれの偏光にもできる。マルチロックインを使う



ことによって300-700nmの広範囲にわたる信号を10秒のオーダーで測定でき、実験パラメータ依存性を容易に測定できたことがポッケルス効果発見のために重要だった。

測定結果については、マトリックス法による光学シミュレーションによって透過率変化スペクトルを再現し、そこから実際にどれだけの屈折率変化が起こっていたかを評価した。

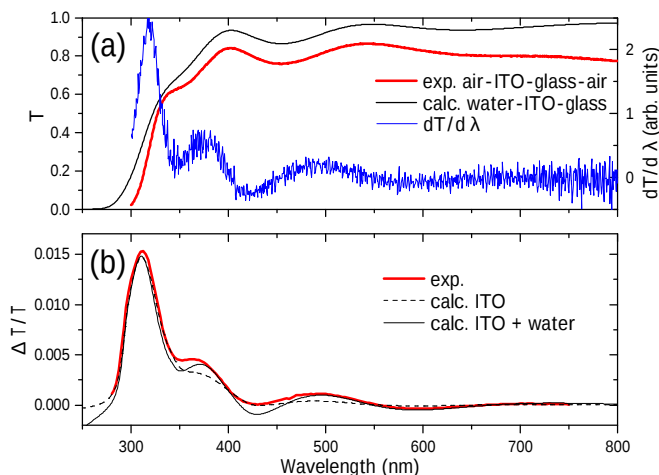


図 7 (a): ITO の透過スペクトル (赤) とその 1 次微分 (青) とシミュレーション (黒) 300nm 膜厚に対応する干渉縞が現れている。

(b): 電場による透過率変化スペクトル (赤) TC1 = 10 秒、測定時間 30 秒。透過スペクトルの微分形と一致し、計算(実線)から電気二重層内の水の屈折率変化によるシフトであることがわかる。ITO の吸収スペクトル変化による屈折率変化はほとんどシフトに寄与していない(破線)。

6 . 希土類イオン禁制遷移の非線形吸収分光

希土類ドーパ固体は蛍光材料、レーザー媒質として広く使われている。また電子励起状態の位相緩和時間が長いことから、光メモリや量子情報処理への応用も注目されている。これらで主に利用されるのは最も寿命が長い最低励起状態だが、以下の理由でより高い励起状態の情報が有用である。前者の応用では効率的に励起するためにより高い励起状態を利用している。後者の応用では最低励起状態への共鳴励起が使われるが、励起状態間の光学遷移を利用すれば、準備した量子状態を光で効果的に操作できる可能性がある。励起状態間遷移はレーザー応用において誘導吸収による損失として現れる場合もある。これら高い励起状態の情報は、単に吸収スペクトルを測定するだけでは得られない場合が多い(ホストの吸収に隠れたり、基底状態から光学禁制)ので、ポンプ・プローブ分光により希土類イオンの励起状態間遷移を測定するのが望ましいが、 $f-f$ 遷移のため測定が困難で、これまで実測例がなかった。もう一つの困難は希土類イオンは発光の量子効率が高く、スペクトル上で多数の発光線を示し、波長領域が重なって吸収変化が発光信号に隠れてしまうことである。

多チャンネルダブルロックイン検出法による光変調分光法により、希土類イオンの励起状態間の $f-f$ 遷移による吸収スペクトルを測定することが初めて可能になった[7]。具体的な実験方法を、 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 結晶の測定例をもとに説明する。試料の紫外の電荷移動吸収帯を HgXe ランプで励起し、速やかに最低励起状態 $^5\text{D}_0$ に緩和してそこから主に発光でゆっくり基底状態に戻るまでに、 $^5\text{D}_0$ からの光学遷移を励起と非励起の白色光 (Xe ランプ) の透過スペクトル変化として測定した。この時、測定波長領域では $^5\text{D}_0$ から ^7F 状態への多数の強い発光線 (吸収変化の 10 倍 -100 倍) が現れ、発光

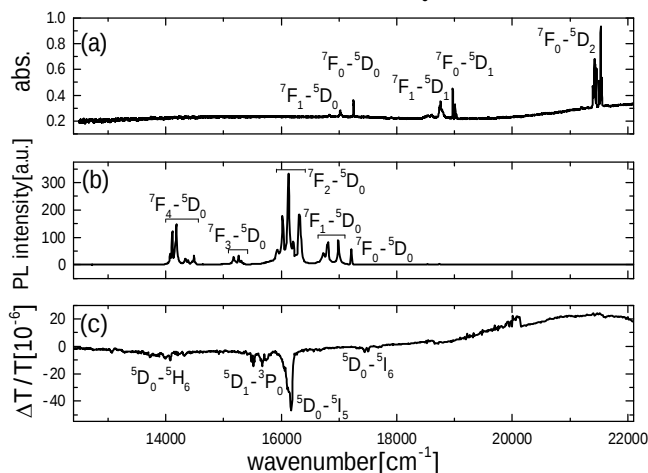


図 8 (a): 吸収スペクトル (b): 発光スペクトル (c): 励起状態間遷移スペクトル (測定時間 50 分)

と透過率変化はどちらも励起光によって誘起されるのでシングルロックインでは分離することが困難だが、ダブルロックイン検出により透過率変化スペクトルを 100% 発光スペクトルから分離できている。

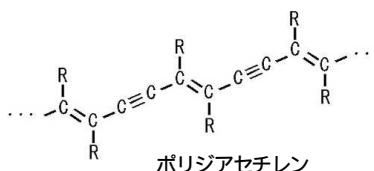
特徴として、最低励起状態の励起イオン数と同じだけ基底状態イオン数が枯渇し、基底状態の吸収減少が見えるはずだが、図 8 (c) のスケールでは励起状態からの吸収増加しか見えない。観測領域で誘導吸収しか現れない理由は、図 8 (a) の基底状態からの吸収は ^7F からの ^5D へのスピン禁制遷移で弱いのにに対し、励起状態 ^5D からの吸収はスピン許容ではあるかに強いいためと考えられる。しかし、 $f-f$ 遷移を説明する標準理論である Judd-Ofelt 理論では遷移強度が説明できない遷移もある。 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 結晶では $^7\text{F}-^5\text{D}$ 遷移でホールバーニングメ

リ（時間領域ホログラフィ、ホログラフィック動画記録）量子ビット操作が実証されているが、この結果は励起⁵D状態からの強いスピン許容遷移を利用した量子ビットのコヒーレント操作への応用の可能性を示し興味深い。励起状態からの吸収スペクトル測定は他にも以下のような応用面での意義がある。1）最低励起状態からの遷移エネルギーでどこが遷移強度が強いかわかるので、高いアップコンバージョン蛍光効率を有する物質の設計指針が得られる。2）レーザーや光増幅への応用で損失となる励起状態吸収を系統的に調べられる。3）プラズマディスプレイで使用する希土類イオンの真空紫外吸収の測定が励起状態からの近紫外光測定で可能。

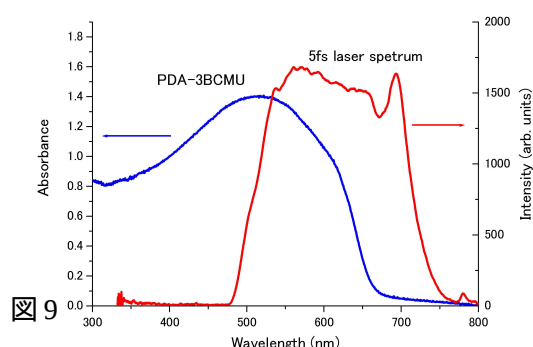
7. フェムト秒時間分解2次元分光

マルチロックインのもう一つの重要な応用分野は時間分解分光である。時間分解分光では広帯域光を試料に照射することが帯域幅の逆数に比例する時間分解能を得るために本質的なので、試料通過後の光を分光して各波長ごとに測定するのに比べその優位性は明らかである。

固体レーザー技術を基礎にした超短パルス技術が発達し、10fs 秒（帯域幅 3000cm⁻¹）以下の超短パルスレーザーによる分光測定が可能になった。NMRが

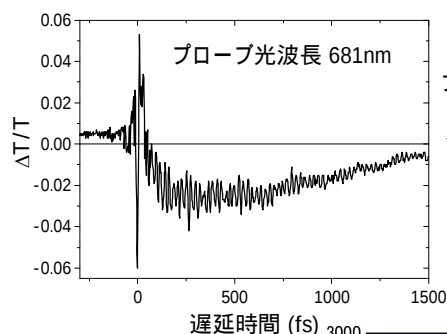


cwからパルスNMRになってその威力を増したように、フェムト秒白色光パルスのパワースペクトルを分光器で測定する方法から、超広帯域・超短パルスレーザーにより分極の振幅応答を直接実時間で観測しフーリエ変換する方法が、電子遷移の周波数でも現実味を帯びてきている。後者では位相の情報を含み、測定帯域での分極応答関数の完全情報が得られる。これを格子振動の周波数で実現させたのが実時間振動分光法である[8]。実時間振動分光では電子状態変化に伴うならかな吸収変化に乗っている格子振動による変調成分を感度よく測定する必要があるため、ロックイン検出が不可欠である。ここに多チャネルロックインを応用する

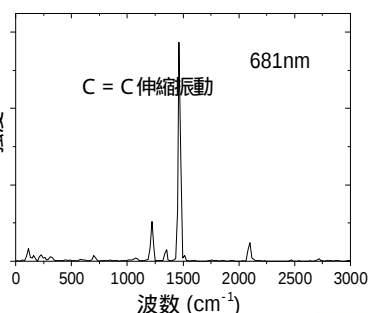


ことで電子遷移-格子振動周波数の2次元分光を実現した。

非同軸パラメトリック増幅（NOPA）による波長可変の可視光 4~5fs パルスの励起光により、励起光の帯域幅にあるラマン活性なすべての分子振動



フーリエ変換
→
観測



モードが分子系で巨視的なコヒーレンスを保って同時に励起され、格子振動にカップルした透過率変化を同じ帯域のプローブ光で測定する。このとき振動は励起パルスとプローブパルスの時間差の関数として時間領域の信号として現れる。周波数領域で測定する定常ラマン散乱との違いは、電子励起状態の振動モードの情報も含むことと、振動の位相の情報を含むことである。各プローブ波長での時間領域信号をフーリエ変換するとその波長でのラマンスペクトルが得られ、横軸波長(nm)、縦軸ラマン波数(cm⁻¹)として2次元プロットすることで、電子遷移の周波数の関数として格子振動スペクトルを展開できる[9]。

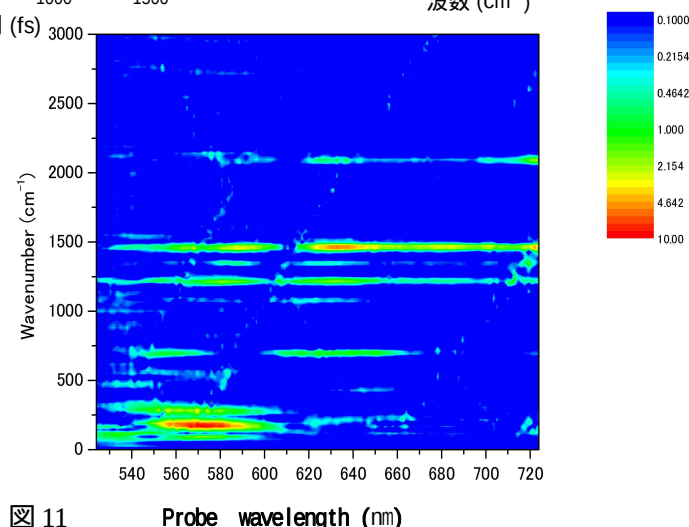


図 11

最近、超短パルスレーザーによる3パルス光子エコーを利用した2次元光共鳴分光が報告されている[10]。実時間振動分光では異なる振動準位間の量子干渉を測定しているが、異なる電子準位間の量子干渉を観測すれば2次元光共鳴分光になり、多チャネルロックインを使えば実時間振動分光を修正した簡単な光学配置で可能になる[1]。

8. 課題と展望

多チャンネル検出法の掃引法に対する利点を本文で挙げたが、課題もある。掃引法では分光器で単色化した光を試料に当てるので試料の透過光を100%検出できるが、多チャンネル法では試料に広帯域光を当ててから分光するので、回折格子分光器の検出効率から、試料に照射した光の一部しか検出できない。検出しない過剰な光を試料に照射することになり、褪色性の試料や単一分子分光で問題となる場合がある(ただし、時間分解分光では掃引法でも広帯域光を試料に照射することが時間分解能を得るために必要なので不利になる点はない)。また、バンドルファイバーアレイのコア径が $100\text{ }\mu\text{m}$ なので、波長分解能に制限がある(例えばCCD検出器の標準ピクセルサイズ $25\text{ }\mu\text{m}$ と比べて)。一度に測定できる波長幅にも制限がある(標準的なイメージ分光器の分散幅 25mm に対して、現在128チャンネル- 17mm)。当面可能な改善点としては、これまで可視光領域が中心だった測定範囲($300\text{--}800\text{nm}$)を赤外と紫外に拡張する予定である。

多チャンネル非線形分光法の開発時に想定していた応用のうちのいくつかは既に実現しつつある。重要なのは、多チャンネル化で研究が量的に改善するだけでなく、質的にも変化することである。単一量子点や禁制遷移の非線形吸収分光のように従来測定不可能だった信号が測定できたり、水のポツケルス効果のように従来の遅い測定では誰も試してみることがなかった実験により、新しい発見の可能性が拓かれる。今後もさらに応用範囲を広げていきたいと考えている。

謝辞

本研究は東大小林研究室との共同研究で行われた。さらに、量子点実験は筑波大舩本研、希土類実験はブラゲノム(株)田中正規博士と共同で行われている。多チャンネルロックイン分光システムの開発はJST(創造科学技術推進事業)の援助により実現し、日本学術振興会(未来開拓学術研究推進事業)文部科学省(科研費)の援助により発展させることができた。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] 特許 マルチチャンネル2次元分光方法 徳永英司 特許第3568847号(特願平11-328918号)
- [2] Double lock-in detection for recovering weak coherent radio frequency signals, J. Goree, Rev. Sci. Instrum. 56, 1662 (1985).
- [3] Optical detection and probing of single dopant molecules of pentacene in a p-terphenyl host crystal by means of absorption spectroscopy, L. Kador, D.E. Horne, W.E. Moerner, J. Phys. Chem. 94, 1237 (1990); Single quantum dot nonlinear optical spectroscopy, N.H. Bonadeo, G. Chen, D. Gammon, D.G. Steel, Phys. Stat. Sol.(b) 221, 5 (2000).
- [4] マルチチャンネルロックインによる単一量子点の非線形吸収分光II, 奥村恒雄, 徳永英司, 小林孝嘉, 李定植, 西研一、舩本泰章, 2006 春物理学会 概要集4, p716, 27aWA-9, 投稿準備中
- [5] Giant electrooptic response of excitons in porphyrin J-aggregates, T. Ogawa, E. Tokunaga, and T. Kobayashi, Chem. Phys. Lett, 408, 186-191, (2005).
- [6] Pockels effect of water in the electric double layer at the interface between water and transparent electrode, E. Tokunaga, Y. Nosaka, M. Hirabayashi, T. Kobayashi, Surf. Sci. (2006), in press.
- [7] 希土類イオン Eu^{3+} ドープ結晶の非線形吸収分光, 岩井滋人, 徳永英司, 田中正規, 光永正治, 小林孝嘉, 2006 秋物理学会 概要集4, p608, 25aPS-48, 投稿準備中
- [8] フェムト秒実時間分光法 超高速ダイナミクスへの応用 - 小林孝嘉 日本物理学会誌 55, 332 (2000).
- [9] Optical frequency and vibrational time-resolved two-dimensional spectroscopy by real-time impulsive resonant coherent Raman scattering in polydiacetylene, N. Ishii, E. Tokunaga, S. Adachi, T. Kimura, H. Matsuda, T. Kobayashi, Phys. Rev. A, 70, 023811 (2004); Sub-5-fs two-dimensional spectroscopy of pseudoisocyanine J-aggregates, K. Nishimura, E. Tokunaga, T. Kobayashi, Chem. Phys. Lett., 395, 1-3, 114-119 (2004).
- [10] Femtosecond phase-coherent two-dimensional spectroscopy, P. Tian, D. Keusters, Y. Suzaki, W.S. Warren, Science 300, 1553 (2003); Two-dimensional spectroscopy of electronic coupling in photosynthesis, T. Brixner, J. Stenger, H.M. Vaswani, M. Cho, R.E. Blankenship, G.R. Fleming, Nature 434, 625 (2005).