# チャープされた高強度テラヘルツパルス電磁波による

# ショ糖単結晶における Ladder Climbing の観測にむけて

# 足立 安比古<sup>A</sup>,永井 正也 <sup>B,C</sup>,田中 耕一郎<sup>A,D,E</sup> 京大院理<sup>A</sup>、阪大基礎工<sup>B</sup>、PRESTO<sup>c</sup>、京大 iCeMS<sup>D</sup>、CREST<sup>E</sup> Trying to observe Ladder Climbing in single sucrose crystal by chirped intense terahertz pulse

Yasuhiko Adachi<sup>A</sup>, Masaya Nagai <sup>B, C</sup>, Koichiro Tanaka<sup>A, D, E</sup>

#### <sup>A</sup>Dept. Physics, Kyoto Univ., <sup>B</sup>Eng. Science, Osaka Univ., <sup>C</sup>PRESTO, <sup>D</sup>iCeMS, <sup>E</sup>CREST

To observe the ladder climbing, we observed temperature-dependence of the complex dielectric function of sucrose. Oscillator strength and anharmonicity of the sucrose potential was calculated f=0.001,  $\chi$ =0.0092, respectively. We found the potential shape fits to the anharmonic potential future, which expects that the ladder climbing cause by high intensity chirped THz pulse in 2MV/cm electric field.

# <u>1. はじめに</u>

40年ほど前から光による分子運動や化学反応の 制御が試みられてきた。一般に原子や分子エネル ギーは図 1のモースポテンシャルに代表される非 調和な形状をしており、非等間隔な準位が存在す る。熱や光によって上の準位にあげることが出来 る。熱の場合ボルツマン分布しているので、原子・ 分子間の様々な非調和な振動子を励起する。一方 で単色光を用いる場合 $\Delta v = \pm 1$ の選択即を満た す特定の準位間の遷移を起こすことができる。こ こで、多くの周波数を含むパルス光を用いれば多 くの準位に共鳴可能である。基底状態から次々と 励起してたたき上げることができるようになる。 このように量子準位を登らせる非線形な現象を "ラダークライミング"という。最終的に図1での解 離エネルギーの準位まで上がれば、原子・分子間 の平均距離が無限に大きくなり解離することにな る。



すでに中赤外域のチャープパルス光を用いて、 NO やW(CO)<sub>6</sub> などの多くの物質で6ステップ程 度までのラダークライミングは確認されてきた [1,2]。しかし、多くの場合中赤外域のパルス光が 共鳴しているのは低い準位のみで、上の準位に対 しては共鳴できていない。中赤外域で共鳴に必要 とされる周波数帯が広く、それをカバーするだけ の周波数帯域をもったパルス光が作れないからで ある。 遠赤外領域で高強度で非常に低い周波数から数 THzまでをカバーできる高強度テラヘルツ電磁パ ルスが開発されるようになり、これらの問題を解 決してアルギニンのペレットでおよそ20ステップ を登る大きなラダークライミングが達成された[3]。 量子準位を20ステップも上がるためには非常に大 きな振動子強度がなければならない。しかし、細 かい結晶を押し固めて作ったペレットでは正確な 振動子強度の大きさを見積もることはできず、実 験を完全には説明できていない。

本研究ではサンプルとしてショ糖単結晶を使用 した。過去の研究では結晶軸依存性とペレットで の温度依存性のテラヘルツ領域スペクトルが測定 されている[4,5,6]。しかし、ショ糖単結晶のテラ ヘルツパルス電磁波による分光は300µm以上の厚 いサンプルでのみ行われており、吸収が大きすぎ るためS/N比の良い実験はあまり行われていなか った。本研究では低温下においてショ糖単結晶の 複素誘電関数の温度変化を測定した。これより分 子間ポテンシャルの非調和パラメータと振動子強 度を計算した。

#### <u>2.試料と実験方法</u>

本研究では電場強度と位相を同時に検出できる テラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)を用いて複 素誘電関数を測定した。実験配置図は図 2 に示し た。GaAs 基板にプリントされたアンテナに 800nmのパルスレーザを照射して電子・ホールを 生成し、アンテナにかけられた電場によって双極 子放射を起こし、テラヘルツパルス電磁波が発生 する。検出には ZnTe 非線形結晶で二次の非線形 光学過程を利用する。テラヘルツ電場で光学屈折 率に異方性を生じさせ、偏光回転の変化量からテ ラヘルツ電場を測定する。サンプルの厚さは 100 m以下で直径が 3mm 以上になるようにショ糖結 晶を作製した。

### <u>3.結果と考察</u>

図 5はショ糖単結晶のb軸とテラヘルツパルス 電磁波の偏光が平行な場合の光学濃度の温度依存 性である。横軸は周波数をTHzの単位で示してい る。図から1.9THzの吸収ピークが温度の上昇とと もにレッドシフトしていることがわかる。以降、 1.9THzのピークに注目する。1.9THzのピークをロ ーレンチアンでフィッティングしてピークシフト を示した結果が図 3である。縦軸はピーク周波数、 横軸は温度であり、エラーバーは半値全幅を表し ている。温度の上昇とともにレッドシフトをして いる。また多重反射を考慮に入れて誘電率を計算 したものが図 4である。縦軸は誘電率、横軸は周 波数であり、左は実部、右は虚部である。

ショ糖がラダークライミングに適しているかど うかを考察するために各振動モードについて非調 和ポテンシャル、振動子強度、及びラビ周波数を 計算した。非調和ポテンシャルはモースポテンシ ャルを仮定した。

最初に、一つの振動子について式を導出する。 ローレンツ局所場を考えた場合、振動子強度と吸 収係数との関係式(スマクラの式)、



$$\int \alpha(\omega) \, d\omega = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{2\pi^2 e^2}{m_0 c} \frac{(\varepsilon_\infty + 1)^2}{9} \frac{N_0 f}{\sqrt{\varepsilon_\infty}}$$

$$N_0: 振動子の密度$$

$$\alpha(\omega): 吸収係数$$

$$m_0: 振動子の質量$$

$$\varepsilon_\infty: \omega \to \infty \mathbb{C} \mathcal{O} 誘電率$$

$$f: 振動子強度$$

が導かれる。振動子強度と双極子モーメント及び 周波数の関係式は

$$f_{i,j} = \frac{2m_0\omega_{ij}}{\hbar} |\langle n+1|\hat{x}|n\rangle|^2$$

 $\mu_{i,j}: i \to j$ への遷移双極子モーメント となる。これから実験と比較して振動子強度を求 めることができる。10Kのではポピュレーショ ンがほとんど基底状態だけにある。ポテンシャ ルの形が調和振動子と仮定すると、振動子強度 が $f_{0,1} = 0.001$ と求まる。

次に非調和性パラメータを求める。Korterら がフィッティングに成功した式[8]から本実験 のフィッティングを行うことにする。非調和ポ テンシャルの準位 n でのエネルギーは

$$v_n = (n + \frac{1}{2})v_0 \left[1 - \chi(n + \frac{1}{2})\right]$$

と表せるので、そこから各準位 n と n + 1 の共 鳴周波数は

$$v_{n,n+1} = v_0(1 - 2\chi(n+1))$$

となる。

また、振動子強度は非調和ポテンシャルの場合、  $f_{n,n+1} = f_{n+1,n}$ 

$$= (1 - 2\chi(n+1)) |\langle n+1|\hat{a}^{\dagger} + \hat{a}|n\rangle|^{2}$$
  
= (n+1)(1 - 2\chi(n+1))

となる。ポピュレーションはボルツマン分布にな るので有限温度では励起と脱励起が起きる。この 結果、吸収係数と温度の関係は

$$\int \alpha(\omega) \, d\omega = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{2\pi^2 e^2}{m_0 c} \frac{(\varepsilon_{\infty}+1)^2}{9} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{\infty}}}$$



図 5 ショ糖のb軸偏光のスペクトルの温度変化



点線はシミュレーションによるフィッティング



× $(f_{n,n+1}N_i(T,\chi) - f_{n+1,n}N_{i+1}(T,\chi))$ となり、図 5の1.91THzの振動子では $\chi = 0.0092$ と求まり、図 **3**で点線で表しているようにレッド シフトを説明できている。

このことからショ糖の非調和ポテンシャルがモ ースポテンシャルでよく表されることが分かる。 また、ラビ周波数の式

$$\omega_R = \sqrt{\frac{f_{0,1}e^2}{2m\omega\hbar}}E$$

からラビ周波数が1.9THzに共鳴するときの電場 強度は2MV/cmと求められた。ポピュレーション はπ/ω。で励起状態にそろって遷移し、パルスの時 間内に繰り返し励起することで、高強度のテラへ ルツパルス電磁場でラダークライミングが起きる ことが計算より予想された。しかし、多準位をよ り多く一度にあげることにはより工夫が必要とな ることも分かる。モースポテンシャルのような非 調和な形状のポテンシャルの場合、低い準位間で はエネルギー間隔が広いが、より高い準位間では エネルギー間隔が狭くなる。このことから、一般 的に用いられる各周波数成分の位相が時間的に同 じテラヘルツパルス電磁波は実験にはあまり適さ ないことが分かる。パルスの時間内にラダークラ イミングを起こすならば各準位の遷移確率を高く する必要があり、それぞれの準位にあった共鳴周 波数を各準位にポピュレーションがそろった各時 間に照射しなければならない。このためには時間 的に高周波から低周波な成分が現れるような時間 的にレッドシフトをするようなチャープしたテラ ヘルツパルス電磁波を作る必要がある。

今後、テラヘルツをチャープする光学素子を開 発し、高強度テラヘルツパルス電磁波でラダーク ライミングを確認する。 本研究では厚さ100μm以下のショ糖単結晶を作 製した。温度依存性からポテンシャルの非調和性 を観測し、非調和ポテンシャルパラメータχ、振 動子強度fをそれぞれχ=0.0092、f=0.001と求め た。非調和ポテンシャルがモースポテンシャルで よく表されることが分かった。これからショ糖の 非調和ポテンシャルがまた2MV/cmの高強度テラ ヘルツパルス電磁波をチャープして照射しすると、 効率よく、ラダークライミングが起きると予想さ れた。

### <u>参考文献</u>

 D.J. Maas, D.I. Duncan, R.B. Vrijen, and et al, Chemical Physics Letters 290, 75 (1998).
 T. Witte, J.S. Yeston, M. Motzkus, and et al, Chemical Physics Letters 392, 156 (2004).
 M. Jewariya, M. Nagai, and K. Tanaka, Physical Review Letters 105, 203003 (2010).
 Y. Ueno and K. Ajito, The Japan Society for Analytical Chemistry, VOL 24 (2008).
 J. Kröll, J. Darmo and K. Unterrainer, Vibrational Spectroscopy 43, 324 (2007).
 M. Walther, B. M. Fischer and P. U. Jepsen, Chemical Physics 288, 261 (2003).

# <u>4.まとめ</u>