

博士論文

半導体カーボンナノチューブの  
コヒーレントフォノン分光

志村 明彦

東北大学大学院 理学研究科  
物理学専攻

平成29年



# 目次

<b>1</b>	<b>序論</b>	<b>1</b>
1.1	カーボンナノチューブ	1
1.1.1	はじめに	1
1.1.2	構造	1
1.1.3	電子構造	2
1.1.4	光吸収と励起子	3
1.1.5	振動モード	6
1.1.6	合成と分離精製	7
1.2	背景	8
1.2.1	コヒーレントフォノン分光	8
1.2.2	光パルスによる振動波束の生成過程	10
1.2.3	Pump-Probe 分光の測定スキーム	13
1.3	先行研究の問題点と本研究の論点	16
1.3.1	論点 1 : RBM 波束の初期位相と生成過程	17
1.3.2	論点 2 : RBM 波束の検出過程	17
1.3.3	論点 3 : $E_{22}$ 励起子の緩和の影響	17
1.3.4	論点 4 : 検出過程における分子描像の妥当性	18
1.3.5	論点 5 : RBM 振動信号の初期位相と電子格子相互作用の符号	18
1.4	目的	19
<b>2</b>	<b>試料</b>	<b>21</b>
2.1	高純度試料の作製	21
2.2	定常吸収スペクトル	21
2.3	定常発光スペクトル	22
2.4	不均一広がりとスペクトル比重の解析	22
<b>3</b>	<b>フェムト秒分光装置</b>	<b>25</b>
3.1	開発目標	25
3.2	波長可変光パルスの発生	25

3.2.1	光パラメトリック増幅 (OPA) の原理 . . . . .	26
3.2.2	波長可変範囲 . . . . .	26
3.2.3	位相整合条件 . . . . .	27
3.2.4	光学配置 . . . . .	30
3.3	波長可変光パルスの分散補正 . . . . .	33
3.3.1	光学配置 . . . . .	33
3.3.2	装置パラメータの選定 . . . . .	35
3.3.3	PG FROG 測定による較正と特性評価 . . . . .	39
3.3.4	SHG FROG 測定によるパルス幅評価 . . . . .	41
3.4	白色光 Probe パルス . . . . .	43
3.5	Pump-Probe 遅延時間原点の較正 . . . . .	44
3.5.1	Pump-Probe スペクトル干渉相関法 . . . . .	44
3.5.2	広帯域 Probe 光の群遅延分散のデータ補正 . . . . .	46
3.6	実験装置のまとめと実験条件 . . . . .	48
<b>4</b>	<b>RBM 波束の検出過程 — 広帯域 Probe 周波数依存性</b>	<b>51</b>
4.1	実験結果 . . . . .	51
4.1.1	時間分解 $\Delta T/T$ スペクトルと励起子の緩和ダイナミクス . . . . .	51
4.1.2	コヒーレント RBM 振動信号の検出プロファイル . . . . .	55
4.2	Pump-Probe 信号のモデル計算 . . . . .	60
4.2.1	振動モードと結合した局在 2 電子準位モデル . . . . .	60
4.2.2	コヒーレント振動成分の計算 — 有効線形応答アプローチ . . . . .	60
4.2.3	吸収相関関数のモデル化 . . . . .	62
4.3	実験結果とモデル計算の比較 . . . . .	63
4.3.1	時間分解 $\Delta T/T$ スペクトル . . . . .	63
4.3.2	コヒーレント RBM 振動信号の検出プロファイル . . . . .	64
4.4	考察 . . . . .	66
4.4.1	誘導放出過程の変調の寄与 . . . . .	66
4.4.2	検出プロファイルにおける励起子多体効果 . . . . .	68
4.4.3	先行研究の問題点と $\pi/2$ 位相遅れの成分の物理的意味 . . . . .	72
4.5	結論 . . . . .	74
<b>5</b>	<b>RBM 波束の生成過程 — 初期位相の Pump 中心周波数依存性</b>	<b>77</b>
5.1	導入とシミュレーション . . . . .	77
5.1.1	古典論による定性的議論 . . . . .	77



目次	iii
5.1.2 量子力学的計算 . . . . .	81
5.1.3 シミュレーション . . . . .	82
5.2 実験結果とモデル計算の比較 . . . . .	85
5.2.1 実験条件および実験と計算の比較方法 . . . . .	85
5.2.2 実験結果 . . . . .	86
5.2.3 実験とモデル計算の比較 . . . . .	89
5.3 考察 . . . . .	90
5.3.1 RBM 波束の生成・検出過程の描像 . . . . .	90
5.3.2 RBM 波束の位相に対する $E_{22}$ 励起子の緩和の影響 . . . . .	91
5.3.3 RBM 振動信号の初期位相と電子格子相互作用の符号 . . . . .	91
5.4 結論 . . . . .	93
<b>6 まとめ</b>	<b>95</b>
付録	<b>97</b>
<b>A 線形応答とスペクトル形状の計算方法</b>	<b>99</b>
A.1 線形応答理論 . . . . .	99
A.2 時間相関関数 . . . . .	101
A.3 スペクトル形状関数 . . . . .	102
A.4 実験的に測定される線形スペクトルとの関係 . . . . .	104
<b>B コヒーレント振動信号の計算方法</b>	<b>107</b>
B.1 Pump-Probe 信号 . . . . .	107
B.2 3次の非線形応答 . . . . .	109
B.3 有効線形応答アプローチ . . . . .	110
<b>7 謝辞</b>	<b>131</b>



# 1

## 序論

### 1.1 カーボンナノチューブ

#### 1.1.1 はじめに

カーボンナノチューブ (carbon nanotubes, CNT) [1] は, 炭素原子 1 層からできた円筒状の分子性ナノ構造である (図 1.1)。典型的な CNT の直径は 1 ナノメートル (nm) 程度 (0.7 nm から 2 nm くらい) で原理的な長さの上限はない [2]。CNT は 1991 年に飯島澄男ら [1] によって報告されて以来, その特異な物理的性質から世界中の科学者の注目を集め, ここ四半世紀で盛んに研究されてきた。CNT は 2 次元グラフェン・シート [3] の巻き方によって金属にも絶縁体にもなる [4, 5]。特に絶縁体 (半導体) CNT は, 次世代の CNT ベースのトランジスタのようなエレクトロニクス [6], 発光素子や (太陽) 光電池 [7], 超高速ファイバーレーザー [8] の過飽和吸収体などのフォトニクス [9], さらにはスピントロニクス [10] の材料としても期待されている。なかでも, 超短パルスレーザーに対する CNT の格子応答は, CNT の構造に依存した電子格子相互作用 [11, 12] を調べるという基礎的な興味や, コヒーレントな格子振動によって CNT 端のキャップ開放を誘起する [13, 14] ような応用も理論的に提案されている。

#### 1.1.2 構造

カーボンナノチューブには多重の筒状構造もの (multi-wall carbon nanotube, MWNT) と単層のもの (single-wall carbon nanotube, SWNT) がある。本研究では単層カーボンナノチューブ (SWNT) だけを扱う。SWNT の母体であるグラフェンは, C 原子が  $sp^2$  混成軌道による  $\sigma$  結合でつながった蜂の巣格子を持つ。SWNT の構造は, 図 1.2(a) に示すように円周を決めるらせんベクトル  $\mathbf{C}_h$ ,

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \quad (1.1)$$

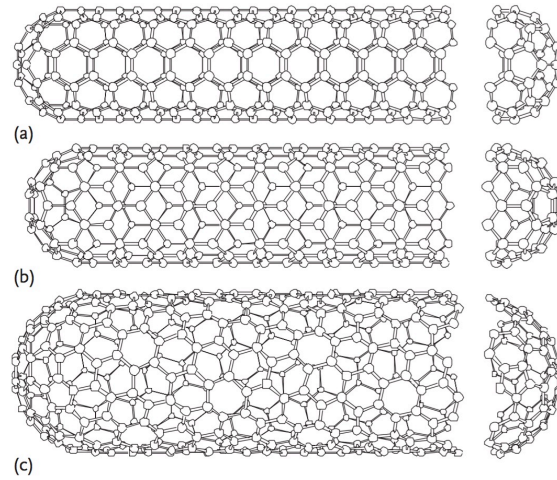


図 1.1: 単層カーボンナノチューブ (SWNT) の構造 [5, 15]。 (a) アームチェア  $(n, m) = (5, 5)$ , (b) ジグザグ  $(n, m) = (5, 0)$ , (c) カイラル  $(n, m) = (10, 5)$  SWNT。

によって特徴づけられ、整数の組  $(n, m)$  ( $m \leq n$ ) で指定される [5]。  $(n, m)$  は SWNT のカイラル指数 (chiral index) あるいはカイラリティ (chirality) と呼ばれる。ここで、  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  はグラフェンの基本格子ベクトルである。図 1.1 に示すように、SWNT の構造はチューブの切り口の形状からアームチェア、ジグザグ、カイラルのタイプに分類される。SWNT の直径は  $d_t = |\mathbf{C}_h|/\pi = (a/\pi)\sqrt{n^2 + nm + m^2}$  となる。ここで、  $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a_{C-C} = 2.461 \text{ \AA}$  である。また、SWNT の単位胞は、並進ベクトル  $\mathbf{T}$  を原点から  $\mathbf{C}_h$  に垂直に伸ばして最初に当たる格子点を結ぶベクトルとすると、  $\mathbf{C}_h$  と  $\mathbf{T}$  が張る面である。

### 1.1.3 電子構造

グラフェンの  $sp^2$  結合で  $\sigma$  結合に使われない残りの  $2p_z$  軌道が構造中に非局在化する。この共役  $\pi$  電子が主要な電子的性質を担う。このような系を  $\pi$  共役系という [17]。単純な強束縛近似による計算から [18]、グラフェンのバンド構造は  $\pi$  電子が占有された価電子 ( $\pi$ ) バンドと空の伝導 ( $\pi^*$ ) バンドを形成し、両者がブリルアン・ゾーンの K 点と K' 点において接触したものとなるのがわかる。図 1.2(c) に示すように、K, K' 点近傍ではグラフェンのバンド構造は円錐形で近似できる (Dirac コーン)。Zone-folding scheme [16] において、SWNT の電子構造はグラフェンの Bloch 状態を円周  $\mathbf{C}_h$  で量子化することで得られる。許される波数ベクトルは、円周まわりの角運動量の量子数  $\mu$  でラベル付けされる”cutting

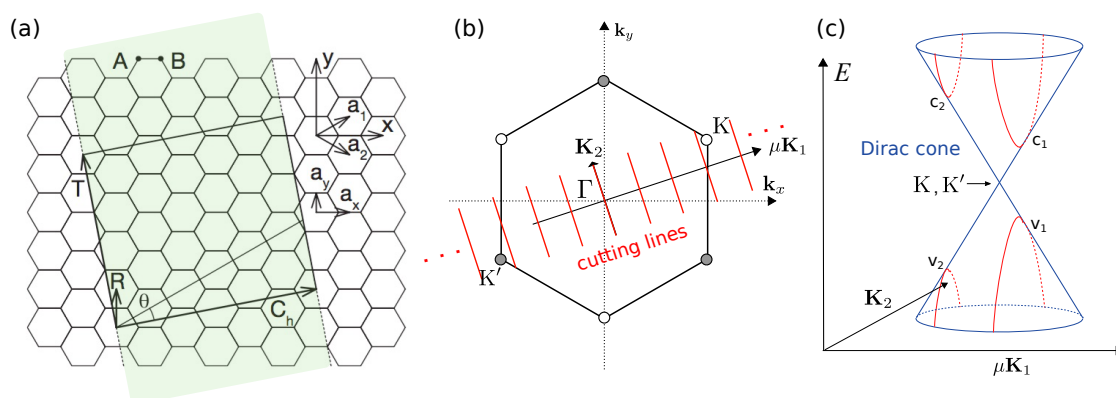


図 1.2: (a) グラフェン上に展開した半導体 (4,2)-SWNT の構造 [16]。 (b) グラフェンのブリルアン・ゾーンと cutting lines。 (c) デイラック点近傍のバンド構造と半導体 SWNT の価電子バンド ( $v_1, v_2, \dots$ ) と伝導バンド ( $c_1, c_2, \dots$ )。

lines” ,

$$\mathbf{k}_\mu = k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu\mathbf{K}_1 \quad (1.2)$$

$$\mu = 0, 1, \dots, N-1 ; -\pi/|\mathbf{T}| < k < \pi/|\mathbf{T}|$$

で与えられる。ここで、 $\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2$  は  $\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_1 = 2\pi$ ,  $\mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_1 = 0$ ,  $\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_2 = 0$ ,  $\mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 = 2\pi$  を満たす逆格子ベクトルであり、 $N$  は SWNT の単位胞中の六角形の数 (C 原子数/2) である。図 1.2(b) のブリルアン・ゾーンに示した cutting lines  $\{\mathbf{k}_\mu\}$  が  $K, K'$  点を通る場合、SWNT は線形分散のバンドを持つ金属になる。 $K, K'$  点を通らない場合、SWNT は Dirac コーンを垂直に切った双曲線型の分散をもち、バンドギャップが生じて絶縁体となる。典型的な絶縁体 SWNT のバンドギャップは 1 eV くらいであり、半導体 SWNT と呼ばれる。 $\text{mod}(2n+m, 3)=0$  のとき金属 (M)-SWNT,  $\text{mod}(2n+m, 3)=1$  のときタイプ I 半導体 (S1)-SWNT,  $\text{mod}(2n+m, 3)=2$  のときタイプ II 半導体 (S2)-SWNT と分類される [19]。

#### 1.1.4 光吸収と励起子

半導体における光吸収は、光子による電子正孔対の生成とクーロン相互作用によって 관련된 (束縛または非束縛) 電子正孔対 (励起子) の形成によって起こる。擬 1 次元系では量子閉じ込めにより励起子効果が非常に重要になり、振動子強度は 1s 束縛励起子状態に

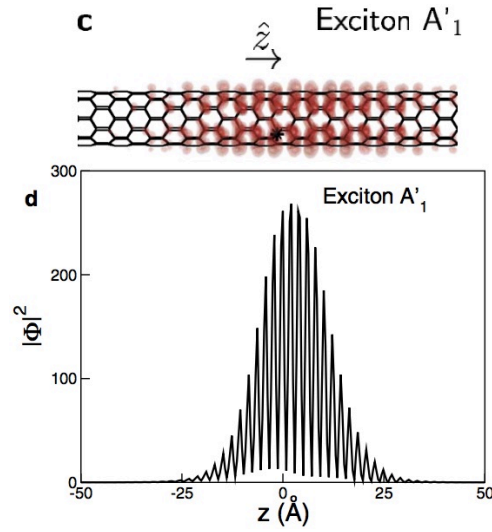


図 1.3: 半導体 (8,0)-SWNT の励起子波動関数の計算結果。確率密度  $|\Phi(z)|^2$  を円周方向を積分して軸方向の電子正孔対の相対座標  $z = z_e - z_h$  の関数として表している。 [25]

集中する [20, 21]。SWNT でも同様に、光吸収は強く束縛された励起子の形成によって起こることが多くの理論 [22, 23, 24, 25] と実験 [26, 27, 28, 29] から確立されている。励起子の波動関数のイメージとして、図 1.3 に Louie ら [25, 30] による、準粒子に対する GW 近似を用いた Bethe-Salpeter 方程式による線形誘電応答の計算結果を示す。初期の研究では、光学遷移は 1 電子近似の範囲内で 1 次元系の状態密度における van Hove 特異点のあいだで起こると解釈されていた [5]。価電子・伝導バンドの van Hove 特異点をそれぞれエネルギーが低い方から  $i, j = 1, 2, \dots$  とラベル付けして、バンド間遷移は  $E_{ij}$  と表記される。それを引き継いで、対応する励起子も  $E_{ij}$  と表記されることが多いため、本論文でもその表記に従う。また、SWNT の光吸収は強い偏光依存性を持つ。偏光が SWNT 軸に垂直な場合の光吸収 ( $E_{12}, E_{21}$  など) は depolarization effect [31] によって大きく抑制されるため、軸に平行な偏光の場合に許される  $E_{ii}$  遷移が支配的となる [32, 33]。

半導体 SWNT の励起子は、軸方向に動くことのできる 1 次元的な Wannier 励起子とみなすことができる。電子正孔対の相対運動は、励起子の束縛エネルギー  $E_b$  と Bohr 半径  $a_{\text{ex}}$  (励起子サイズ) によって現象論的に特徴付けられる。有効質量近似において、Wannier 励起子はクーロン相互作用する電子と正孔の水素原子様 (ポジトロニウム) の 2 体問題として考えることができる [34]。SWNT ではグラフェンのバンド構造に由来して電子と正孔の有効質量は等しい。3 次元のバルク半導体の場合、クーロン・ポテンシャルを

$V(\mathbf{r}) = -e^2/\epsilon|\mathbf{r}|$  ( $\epsilon$ : 誘電定数) としたとき, 束縛励起子のエネルギー分散は,

$$E_n(\mathbf{k}_{\text{ex}}) = E_{\text{gap}} - \frac{E_b}{n^2} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{\text{ex}}^2}{2(m_e + m_h)} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (1.3)$$

と書ける。ここで,

$$E_b = -\frac{\mu_{\text{ex}} e^2}{2\hbar^2 \epsilon^2} = Ry \frac{\mu_{\text{ex}}}{m_e} \epsilon^{-2} \quad (1.4)$$

は励起子の束縛エネルギーである。 $m_e, m_h$  は電子と正孔の有効質量,  $\mu_{\text{ex}} = (1/m_e + 1/m_h)^{-1}$  は励起子の換算質量,  $Ry$  は水素原子の Rydberg エネルギー (13.60 eV),  $\mathbf{k}_{\text{ex}}$  は電子正孔対の重心運動量である。Perebeinos ら [35] によると, SWNT の場合, チューブ直径  $d_t$  と誘電定数  $\epsilon$  に対して,

$$E_b \propto d_t^{\alpha-2} \mu_{\text{ex}}^{\alpha-1} \epsilon^{-\alpha} \quad (\alpha = 1.4) \quad (1.5)$$

というスケーリングに近似的に従う。これは強束縛モデルにおける 1 電子基底を用いた Bethe-Salpeter 方程式を解いた結果である。3次元のバルク半導体の場合,  $\alpha = 2$  である。実験的には, SWNT の  $E_b$  は 2 光子吸収励起フォトルミネッセンス (PL) 分光によ, 2 光子吸収エネルギーと発光エネルギーの差から推定され,  $E_b = 250\text{-}400$  meV 程度である [29, 36]。この値は, 本実験で用いるような, 界面活性剤で水溶液中に分散された  $d_t = 0.7\text{-}0.9$  nm の半導体 SWNT の場合である。SWNT の  $E_b$  は  $E_b \sim 1\text{-}10$  meV 程度の典型的なバルク半導体に比べて非常に大きく, 室温で安定に存在する。また, バンドギャップに対する比は  $E_b/E_{\text{gap}} \sim 0.3$  くらいである。

励起子 Bohr 半径  $a_{\text{ex}}$  は, 3次元系の場合,

$$a_{\text{ex}} = a_{\text{H}} \frac{m_e}{m_r} \epsilon \quad (1.6)$$

と書ける [37]。ここで  $a_{\text{H}} = 0.0529$  nm は水素原子の Bohr 半径である。上述の Perebeinos らの計算 [35] によれば, SWNT の場合,

$$a_{\text{ex}} = Ad_t + B \frac{\epsilon}{m} \quad (1.7)$$

に近似的に従う。ここで  $A, B$  はある定数である。3次元励起子の場合に成り立つ関係  $E_b = \hbar^2/2\mu_{\text{ex}}a_{\text{ex}}^2$  (運動エネルギー) から  $a_{\text{ex}}$  を推定すると,  $E_b = 350$  meV のとき  $a_{\text{ex}} \approx 1.5$  nm であり,  $d_t$  より少し大きいくらいである [29]。この値は励起子サイズ (包絡線波動関数をガウス関数でフィットした幅  $\sigma$ ) の理論的計算 [38] とほぼ一致している。また, 励

起子サイズ  $\sigma$  は、フェムト秒過渡吸収分光において Phase-space filling [39] による振動子強度の減少からも実験的に推定されている [40, 41]。

以上で記述したような (SWNT 軸に平行な直線偏光で) 光励起され、発光可能な励起子は、1つの光学許容 ("bright") 励起子である。その他に、SWNT にはひとつの  $E_{ii}$  に対して3つの光学禁制 ("dark") 励起子も存在する [42, 43]。ここでスピン1重項 (singlet) 励起子のみを考えている。グラフェンの K と K' バレーの対称性により SWNT の価電子・伝導バンドは2重に縮退しているため、電子正孔対には4つの組み合わせがある。励起子を形成したとき、角運動量の選択則 ( $\Delta m = 0$ ) を満たす2つの電子正孔対は、クーロン交換相互作用により偶パリティのものが最低準位の dark 励起子と奇パリティのものが bright 励起子に分裂する [44, 36, 45]。本実験で調べる (6,5)-SWNT の場合、このゼロ角運動量の偶パリティ dark  $E_{11}$  励起子準位は bright  $E_{11}$  準位よりおよそ 5 meV 下にある [42, 43]。そのため、互いに熱的に (音響フォノンを介して) 遷移し、bright 励起子の無輻射緩和にある程度影響を与える [46, 47, 48, 49]。残り2つの励起子は、大きな角運動量 ( $\Delta m = \pm 2m$ ) を持つため光学禁制 (dark) であり、(6,5)-SWNT では bright  $E_{11}$  励起子準位より 20-30 meV 程度上にあり互いに縮退している [50, 51, 52]。それでも、 $\Delta m$  は K, K' 点付近に来るため [36]、これらの有限角運動量の dark 励起子は K 点付近のフォノン (エネルギー  $\sim 170$  meV) と強く結合することで励起可能であり [44, 36]、吸収および発光スペクトルの主要なフォノン・サイドバンドとして観測される [53, 50, 51, 52]。

### 1.1.5 振動モード

SWNT の振動構造もグラフェンをもとにしている。グラフェンのフォノン分散関係は、非弾性 X 線散乱実験 [54] などによって調べられ、DFT 計算との照合が行われている [55]。光の非弾性散乱 (ラマン散乱) は通常  $\Gamma$  点におけるフォノンしか調べられないが、共鳴ラマン (励起) 分光は  $sp^2$  カーボンの最も一般的な評価手法として確立している [15]。グラフェンの通常の (1重共鳴1フォノン) ラマン活性モードは  $E_{2g}$  対称性をもつ TO・LO モード (通称 G モード) のみである。G モードは  $1585 \text{ cm}^{-1}$  の周波数を持ち、比較的強い電子格子相互作用 (Haug-Rhys 因子にしておよそ  $S \sim 0.1$  [56]) を持つ。その他、グラフェン系に顕著な特徴として、K 点フォノンとの強い結合を介した K-K' バレー間散乱による G' バンド ( $2500\text{-}2700 \text{ cm}^{-1}$ ) と欠陥の存在で活性になる D バンド ( $1350 \text{ cm}^{-1}$ ) のような2重共鳴ラマン信号も起こる。SWNT に巻くことで、半導体 SWNT ではグラフェンの G バンドは  $G^+$  バンドと  $G^-$  バンドに分裂し、それぞれ軸に平行の LO モードと軸に垂直の TO モードに対応する。アームチェア型に近い (6,5)-SWNT では、LO モードに対応する  $G^+$  バンドのほうがずっと強くなる。

SWNT の固有のモードであり本研究で焦点を当てるのが、半径が伸縮する全対称 ( $A_1$ )



モード (radial-breathing mode, RBM) である。RBM の周波数は直径  $d_t$  に反比例し、およそ

$$\omega_{\text{RBM}} \propto 227/d_t + C \quad (1.8)$$

である [15]。オフセット  $C$  は SWNT のまわりの環境 (バンドルや界面活性剤, 基板など) によって変化する。RBM フォノンの電子格子相互作用は  $(n, m)$  に強く依存する [53, 57, 58, 59, 12]。電子格子相互作用の強さは Haug-Rhys 因子にして  $S \sim 0.01-0.03$  くらい [56, 60, 61] でありかなり弱いと言える。

### 1.1.6 合成と分離精製

SWNT の合成方法には、アーク放電やレーザーアブレーション、化学気相成長 (chemical vapor deposition, CVD) などがある。しかし、合成されたままの SWNT 集団は様々な  $(n, m)$  の分布をもっている。そのため、デバイスへの応用や分光研究のためには  $(n, m)$  ごとにソート (sort) すること、特に金属と半導体を分離すること (半金分離) ことが重要になる。合成後の高純度化のプロセスとして、2006 年に密度勾配遠心 (density gradient ultracentrifugation, DGU) 法 [62] が応用されて以来、高純度 SWNT が得られるようになった。DUG 法とは、生化学において広く用いられる、DNA やタンパク質などのマクロ分子を浮遊密度 (質量/体積) の違いによって分離する方法である。DUG は水溶液中で行われるため、疎水性の SWNT を界面活性剤 (co-surfactant) でカプセル化して分散させる。その際に用いる界面活性剤の種類や量を探索することで、分離能を高めることができる。また、CVD 合成法には、HiPCO (High-Pressure carbon monoxide) や CoMoCAT (Cobalt Molybdenum Catalyst) [63] などのプロセスがある。そのうち、CoMoCAT 法で合成された SWNT 集団は、もともと直径  $d_t = 0.8$  nm 付近を中心に比較的狭い  $(n, m)$  分布をもち、(6,5) と (7,5)-SWNT を合わせた存在比が 50 % を超え、金属の存在比が非常に小さいという特徴をもつ [64]。そのため、単一カイラリティ  $(n, m)$  の高純度試料は、CoMoCAT 合成 SWNT から精製されることが多い。図 1.4 は、異なる合成法による SWNT 集団から分離された金属 SWNT 分散液の写真と金属・半導体 SWNT ごとの定常吸収スペクトルである。広い  $(n, m)$  分布をもつ SWNT 集団は黒色だが、 $(n, m)$  ごとにをソートした高純度 SWNT は吸収ピーク波長によって変わる鮮やかな色を呈し、吸収および発光スペクトルは分解された特定のピークを示すようになる [65]。

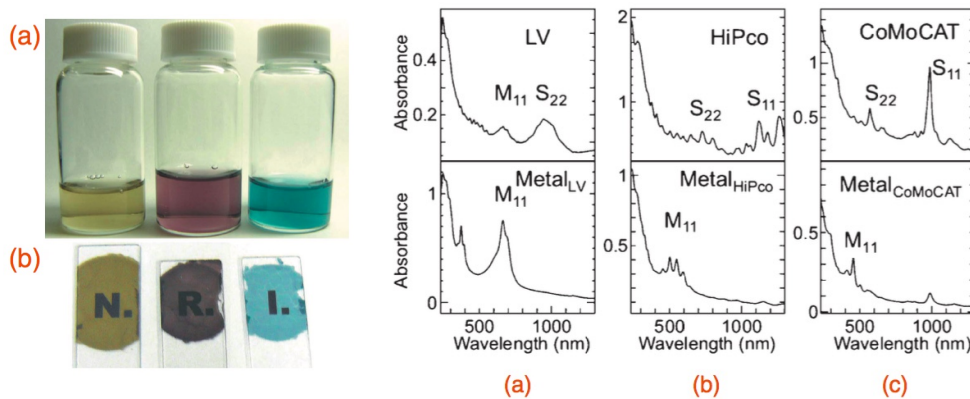


図 1.4: (左) 密度勾配遠心分離 (DUG) によって分離された Yellow, Magenta, Cyan 色の金属 SWNT 分散液の写真。(右) CoMoCAT, HiPco, Laser-vaporization(LV) で合成された SWNT 分散液の定常吸収スペクトル。 [65]

## 1.2 背景

### 1.2.1 コヒーレントフォノン分光

これまで、定常ラマン分光 — 特に連続波 (CW) レーザー周波数を電子共鳴の周りでチューニングしながらラマン強度を測定する「共鳴ラマン分光」 — が SWNT の電子・振動構造と電子格子相互作用を研究するツールとして確立している [15]。こうした周波数領域の分光法に対して、近年、超高速 Pump-Probe 法 [66, 67] により振動ダイナミクスを時間領域で観測する「コヒーレントフォノン分光 (実時間振動分光)」が注目を集めた。コヒーレントフォノン分光では、通常、振動モードの周期より十分短い 2 つのフェムト秒光パルスを使い、第 1 の強い Pump 光パルスによって物質に位相のそろった格子振動を誘起した後、遅れて入射する第 2 の比較的弱い Probe 光パルスで非定常的な系の光学応答を調べる。(実験配置の模式図は図 1.8, 理論的記述は付録 B を参照せよ。) Pump と Probe パルスのあいだの遅延時間を変えながら Probe 光の透過率変化  $\Delta T/T$  あるいは反射率変化  $\Delta R/R$  を測定するところで、振動ダイナミクスを時間分解して観測する。1980 年代中頃から、フェムト秒レーザー技術の発展に伴い、分子やバルク半導体・半金属などにおいてコヒーレント振動が報告されてきた [67]。半導体 SWNT では 2005 年に Cerullo ら [68] が最初にコヒーレント RBM 振動の観測を報告した。図 1.5(a) に、可視域の sub-10-fs パルスを使って半導体 SWNT 薄膜で観測された  $\Delta T/T$  信号の時間変化を示す [69]。  $\Delta T/T$  信号の上に見られる周期的振動がコヒーレントフォノン (振動波束) による変調を表す。図 1.5(b) は、(a) の振動成分をフーリエ変換した強度スペクトルである。低周波のピーク ( $252 \text{ cm}^{-1}$ , 周期 132

fs) は (10,3)-SWNT の RBM 波束, 高周波のピーク ( $1588 \text{ cm}^{-1}$ , 周期 21 fs) は G-mode 波束による信号である。一般に, 周波数領域の振動分光法に対するこの利点としては, (1) 励起状態における振動ダイナミクスの情報を含むこと [69], (2) 電子格子相互作用の符号の情報を反映した初期位相が得られる (可能性がある) こと [70, 11], (3) 振動の位相緩和ダイナミクスの情報が得られること [71], (4) 定常ラマン分光で問題になる Rayleigh 散乱や発光信号の混入がないために低周波モードの観測に有利であること [72], などが言われている。ただし, (3) は十分な検証が行われていない。これに関しては本研究で議論する。

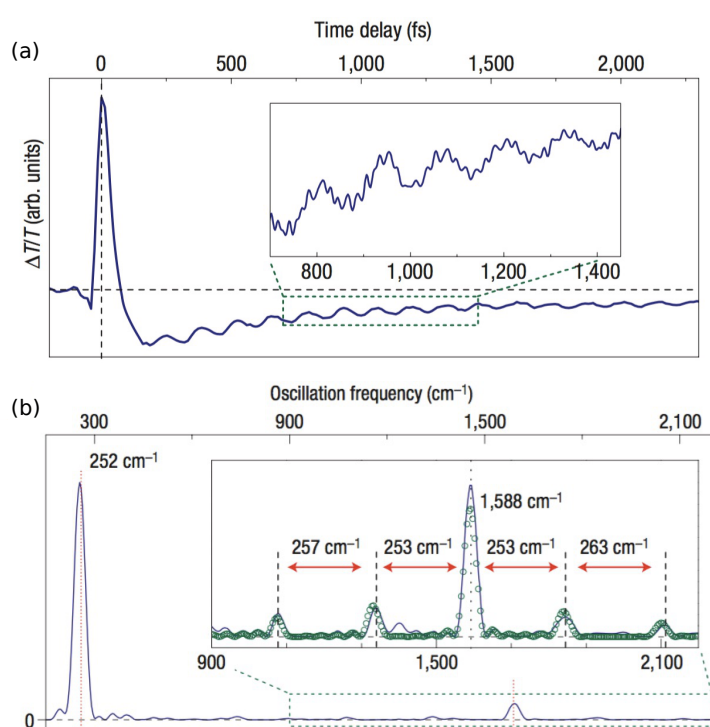


図 1.5: (a) 半導体 SWNT 薄膜の透過率変化  $\Delta T/T$  ダイナミクスと (b) コヒーレント振動成分のフーリエ強度スペクトル [69]

以下でコヒーレントフォノンの基本概念を説明する。コヒーレントに励起された固体結晶中の多数のフォノン [73] や集団的な分子振動 [74, 75] は, 理想的にはフォノン調和振動子の固有状態  $|n\rangle = (1/\sqrt{n!})(\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle$  を共通の位相で重ね合わせた状態, つまり, フォノンのコヒーレント状態 [76],

$$|\alpha\rangle = \hat{D}(\alpha) |0\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (1.9)$$

として記述できる。これをコヒーレントフォノン (coherent phonon) あるいは振動波束 (vibrational wavepacket) と呼ぶ。コヒーレント状態  $|\alpha\rangle$  は、位置変位と運動量の相空間  $(Q, P)$  上のウィグナー分布関数で表示することで、局在したガウス波束として半古典的な描像が与えられる。図 1.6(a) は、 $|\alpha\rangle$  は  $(Q, P)$  座標原点に局在したフォノンの基底状態  $|0\rangle$  をユニタリ演算子  $\hat{D}(\alpha) = \exp(\alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a})$  により並進移動させた状態として表せることを示す。ここで波束の変位と運動量の平均値  $\bar{Q}$ ,  $\bar{P}$  を使って、 $\alpha = (\bar{Q} + i\bar{P})/\sqrt{2}$  と書ける。波束の位相  $\varphi_0 = -\arctan(\bar{P}, \bar{Q})$  は本研究において重要な概念である。波束  $|\alpha\rangle$  はエネルギー固有状態 (定常状態) でない非定常状態であり、 $\alpha(t) = \alpha e^{-i\omega_0 t}$  ( $\omega_0$ : モード周波数) に従い、相空間上で時計回りに円運動する。図 1.6(b) のようにポテンシャルエネルギー上の確率密度分布  $|\chi(Q)|^2 = |\langle Q|\alpha\rangle|^2$  で表せば、波束  $|\alpha\rangle$  はモード周波数  $\omega_0$  で振動する古典的振動子として描ける。ここで波束上の矢印は運動量の平均  $\bar{P}$  の向きを表す。純粋な位相緩和が起こった場合、波束は振幅  $|\alpha|$  を保って位相空間上で同心円上に広がる。また、フォノンの分布緩和は振幅  $|\alpha|$  の減衰につながる。

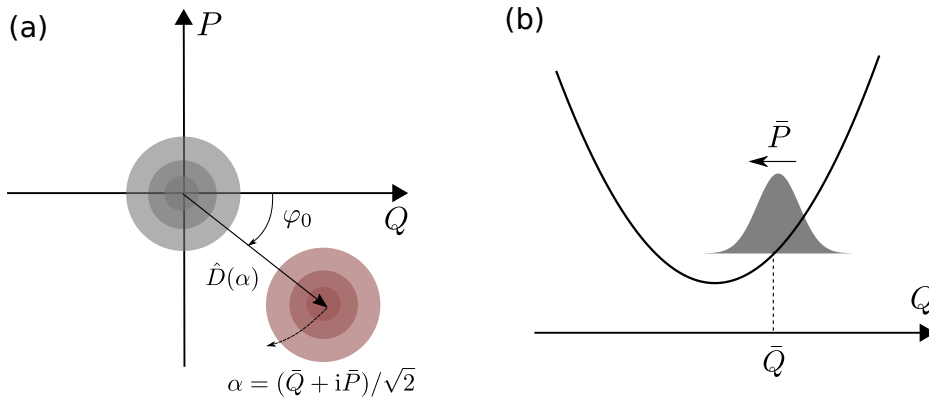


図 1.6: (a) Wigner 表示した相空間  $(Q, P)$  上の振動波束と (b) ポテンシャルエネルギー上の振動波束 (確率密度分布  $|\chi(Q)|^2$ ) の模式図。

### 1.2.2 光パルスによる振動波束の生成過程

分子振動や固体中の光学フォノンの生成は、通常、局在した電子状態の光パルス電場との 2 次の相互作用で記述される [77]。光パルスによる励起は、基底状態と電子励起状態の両方に振動波束を作る [67, 78, 79, 80]。電子遷移に対して非共鳴励起の場合、基底状態の波束のみが生成され、この過程は、「衝撃的 (瞬間的) 誘導ラマン散乱」 (Impulsive stimulated Raman scattering, ISRS [81, 82]) という名前で知られている。一方、共鳴励起の場合、電子励起状態にも波束が作られ、この過程は「コヒーレントフォノンの変位励起」 (Displacive

excitation of coherent phonon, DECP [83, 73]) という名前で知られている。その他、光化学反応（内部転換）によって駆動される分子振動 [75] や極性半導体表面における Impulsive screening of the surface electric field (ISSEF) [67] も知られるが、半導体 SWNT では後者は妥当でない。本論文では一般的な 2 次の相互作用で作られるラマン活性モードのみを考える。

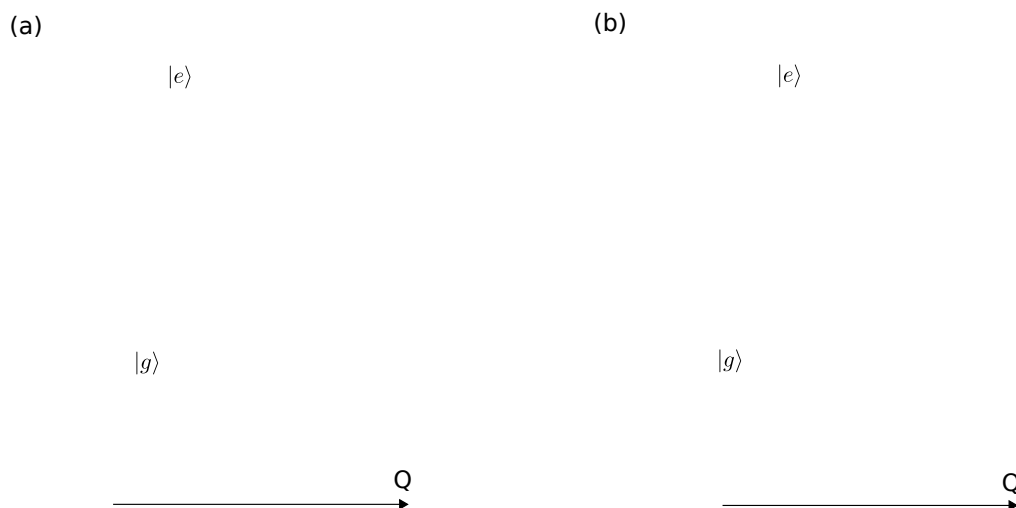


図 1.7: (a) 電子励起状態と (b) 基底状態の振動波束の生成過程の模式図。文献 [67] より。

図 1.7(a) は変位励起過程を示す。短いパルスは広いスペクトル幅を持つため、Franck-Condon 原理に従い、電子励起状態の複数の異なる振動準位を同時に励起することで励起状態の振動波束が形成される [74, 67]。基底状態  $|g\rangle$  と励起状態の  $|e\rangle$  の波動関数の重なり (Franck-Condon 因子) の 2 乗の分布  $c_n$  は、温度ゼロで 2 つの調和ポテンシャルの曲率が等しい場合、ポアソン分布に従う [84]。同じ過程は、時間領域から見れば、基底状態の波束を垂直に励起状態のポテンシャル上に移すことに相当する。その後、励起状態において非平衡になった核配置は、新しいポテンシャルエネルギー面の平衡点のまわりで振動を開始する。このように、ポテンシャルの平衡点の突然の変位により波束が作られるため、変位励起と呼ばれる。

衝撃的（瞬間的）誘導ラマン散乱は、振動モード周期より十分短い時間内に起こる誘導ラマン散乱過程 [77] である。ラマン散乱過程は、光子  $\omega_1(\mathbf{k}_1)$  が吸収（消滅）され、光子  $\omega_2(\mathbf{k}_2)$  が放出（生成）され、物質が始状態  $|i\rangle$  から終状態  $|f\rangle$  へ遷移する量子力学的過程であり [85, 86]、そのさい物質中に素励起（光学フォノン、マグノンなど）が生じる。エネルギー差  $\hbar(\omega_1 - \omega_2) = \epsilon_1 - \epsilon_2 = \hbar\omega_{fi}$  が正または負の場合、それぞれ Stokes または

anti-Stokes 散乱と呼ばれる。自発または誘導ラマン散乱過程は、光子 2 の数が  $n_2 = 0$  または  $n_2 \neq 0$  の場合である。(強いレーザー光は、多数の光子 (平均値  $\bar{n} \gg 1$ ) のコヒーレント状態であり、決まった位相をもった古典的な電磁波として扱ってよい。) コヒーレントフォノン分光では、通常 1 つの Pump 光パルスが光子  $\omega_1(\mathbf{k}_{\text{pu}})$  と光子  $\omega_2(\mathbf{k}_{\text{pu}})$  を供給する。

光パルスによる誘導ラマン散乱は、最初、光周波数が電子共鳴から離れた非共鳴の場合で報告され、古典論で議論されたが [81, 82], 共鳴に近い場合には量子力学的に扱う必要がある。非共鳴と共鳴ラマン過程の区別は、ダイナミクスの観点から以下のように説明できる。非共鳴の場合、電子の実励起を伴わない仮想励起になるため、その過程は光子エネルギーと時間の不確定性関係が許す短い時間に瞬間的に起こる。一方、共鳴励起に近づくと、実励起を伴うため瞬間的でない誘導ラマン過程となる。図 1.7(b) に描くように、共鳴誘導ラマン過程は、第 1 の相互作用 (光子 1 の吸収) により物質が電子励起状態に励起され、電子格子相互作用によって核が変位した後、第 2 の相互作用 (光子 2 の誘導放出) により脱励起される過程であると説明できる [87, 88, 67]。この過程は 1 パルスによる "pump-dump" 過程 [87] と呼ばれることもあるが、共鳴誘導ラマン過程はコヒーレントな 2 光子過程であり、1 つの遷移振幅で記述され、2 つの相互作用のあいだでコヒーレントな電子分極は位相緩和を受けることに注意する。したがって、この過程は変位励起の後に誘導放出する過程とは区別される。以上の説明は、チャープした Pump 光パルスによる遷移確率の増大と減少を調べることで実験的に検証されている [88]。非共鳴と共鳴にかかわらず、この過程は密度行列の 2 次の摂動展開によって統一的に記述できるため [89], 本論文ではまとめて誘導ラマン過程と呼ぶことにする。

以上の変位励起と誘導ラマン過程の区別は、光パルスが核に与える変位と運動量の観点から以下のように区別できる (詳しくは第 5 章を参照)。変位励起は、定義より波束に変位のみを与える。一方、非共鳴の誘導ラマン過程は、波束に瞬間的なキックを与え、運動量のみを与える。瞬間的でない共鳴誘導ラマン過程は、上述のように一般に波束に変位と運動量を両方与える。"impulsive" (衝撃的) という言葉は、運動量を与えることとも解釈できる。したがって、変位と運動量を両方与える共鳴誘導ラマン過程の場合は、"impulsive" という形容は適切でないと言える。波束の変位と運動量は波束の位相に関係するため、以上のような統一的視点は波束の初期位相の Pump 中心周波数依存性を議論する上で重要である。

生成過程の概念に関する注意点や補足を述べる。(1) 広義には、ラマン効果とは電子格子相互作用を媒介した光と光学フォノンの相互作用であると言える [90, 91]。したがって、変位励起も広義のラマン過程と言える。しかし、光学過程としては光吸収であり光散乱 [92] ではない点でラマン散乱過程とは区別される。本論文では、誘導ラマン (散乱) 過程という用語を使うとき通常「散乱」を省略することに注意する。(2) 非線形媒質中の光波の結

合の観点からは、誘導ラマン過程は、光波 1 と光波 2 のあいだの 3 次の非線形分極を介した結合波方程式として記述される [77]。物質中の励起波（フォノンなど）は光波 1（または光波 2）と結合して、光波 2（または光波 1）の波源項となり、光波 1（または光波 2）の信号の利得や損失をもたらす。励起波は光波 1,2 の混合  $E_1^* E_2$  によって駆動される。つまり、誘導ラマン散乱の信号は 3 次の非線形過程に関係するが、励起波の生成過程は 2 次の相互作用である。時間分解 Pump-Probe 分光では、Pump 光によってコヒーレントに駆動された励起波が Probe スペクトル中の光波 1,2 と結合して信号に寄与する。

以上のように、共鳴励起の場合、光パルスは基底状態と電子励起状態の両方に振動波束を作るため、一般に透過率変化  $\Delta T/T$  信号には両方の波束の寄与が重なる。そのため、観測される振動波束が属する電子状態の帰属がしばしば争点となる。非共鳴実験では、分子や分子性結晶、結晶固体において基底状態の振動コヒーレンスの観測が報告されている (cf. [78] の参考文献)。一方、長い寿命の励起状態を持つ気相・液相中の有機分子、共役ポリマー、色素タンパク複合体などの特定のモードでは、励起状態の振動コヒーレンスが報告されている (cf. [78] の参考文献, [75, 93, 94, 95])。しかし、網膜タンパク質の一種であるバクテリオロドプシンでは最近まで 20 年近く振動コヒーレンスの帰属に関する議論が続いていた [96]。また、半導体や半金属においても誘導ラマン過程か変位励起かという問題が長く議論されている (cf. [97] の参考文献)。

### 1.2.3 Pump-Probe 分光の測定スキーム

Pump-Probe 実験において振動コヒーレンスの起源を同定する方法を以下で概説する。その中でおそらく最も一般的なものは、広帯域 Probe 光をスペクトル分解して検出する方法 [75, 98, 95] である。図 1.8(b) のように、この測定スキームでは、広帯域のパルスを用いて Probe 透過信号をスペクトル分散し、光検出器配列によって同時平行検出する。したがって、Probe 分散検出 (Probe-dispersed detection) スキームと呼ばれる。振動信号の振幅と位相の Probe 周波数依存性 (検出プロファイル) は、振動波束が属する電子状態や波束が変調する光遷移、モードと遷移の結合などに関する豊富な情報を含む [75, 93, 99, 95]。さらに、この方法では短いパルスを使うことで高い時間分解能と広帯域検出が両立できる。

一方、図 1.8(a) に示すようなより単純な積分検出 (integrated detection, open-band detection) スキームの実験 [100, 78] では、透過 Probe 信号を分光せずにそのまま、あるいはバンドパスフィルタでスペクトルを選択してから、検出する。積分検出スキームの信号は、Probe 分散検出スキームのスペクトル分解した信号を用いたスペクトル帯域で積分した信号になる (cf. 付録 B.3.4)。積分信号は広いスペクトル域で積分すると異なる位相の信号が相殺しあって信号が小さくなってしまう。そのため、ふつう比較的狭帯域のパルスが使われる。そのため、積分検出スキームでは時間分解能や信号の位相情報に関して制約

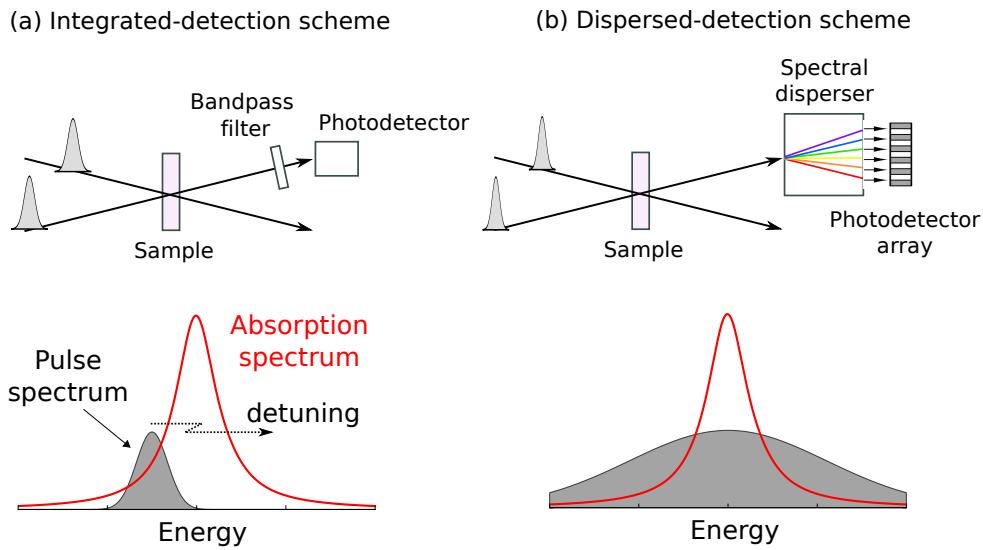


図 1.8: 2 種類の Pump-Probe 分光の測定スキーム。(a) 積分検出スキームと (b) Probe 分散検出スキーム。

はあるが、パルス中心周波数を変えながら実験し、コヒーレント振動信号の初期位相のパルス中心周波数依存性からの振動波束の生成過程を同定することも可能である [100, 78]。

他の手法としては、チャープした Pump パルス励起による振動振幅の増幅・減少を調べる方法がある [88, 99]。また、時間領域の手法ではないが、励起状態の振動ダイナミクスを同定する手法として、励起状態において誘導ラマン分光を行うフェムト秒誘導ラマン分光がある [101, 102]。この手法は、励起状態における振動周波数が基底状態から大きく変化する場合に特に有効である。

以上の測定スキームの観点から、これまでの半導体 SWNT のコヒーレントフォノン分光実験は大きく 2 つに分類できる。第 1 に、積分検出スキーム (図 1.8(a)) において、パルス中心周波数を電子共鳴に対して detuning しながらコヒーレント振動を測定する実験 [72, 11, 103] がある。この実験は、共鳴ラマン分光の時間領域版とみなせるため、共鳴コヒーレントフォノン (CP) 分光と呼ばれている [11]。図 1.9(a) は、異なるパルス中心波長に対してコヒーレント振動信号のフーリエ強度スペクトルを 3 次元プロットした図である。図 1.9(a) の振動周波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 軸では、異なる  $(n, m)$ -SWNT の RBM 周波数のピークが分解されている。これらのピーク位置は共鳴ラマン分光の結果と対応している [72]。図 1.9(b) (赤点) は、図 1.9(a) の (12,1)-SWNT の RBM 周波数  $237 \text{ cm}^{-1}$  におけるフーリエ強度の励起プロファイルである。共鳴ラマン励起プロファイルとは異なり、コヒーレント RBM 振動強度の励起プロファイルは励起子共鳴においてピークでなくディップを示す。



図 1.9(b) (青線) は, (12,1)-SWNT の  $E_{22}$  吸収ピークの 1 階微分形状に用いた Probe スペクトル (バンド幅 25 nm) をたたみこみし, その絶対値をとったプロファイルであり, 実験結果をよく再現している。ここで Probe スペクトルをたたみこむべき理由は, 上述したように積分検出信号は Probe スペクトル領域で積分した信号になるためである。励起プロファイルの 1 階微分型の形状は, SWNT に特別なものではなく, 振動モードと結合した 2 準位系でも見られる [78]。SWNT の共鳴コヒーレントフォノン分光実験では, RBM 振動強度のカイラリティ ( $n, m$ ) 依存性が調べられ, 電子格子相互作用の大きさと相関するラマン励起スペクトルとは異なるファミリー指数 ( $2n + m$ ) 依存性が見出された [72]。

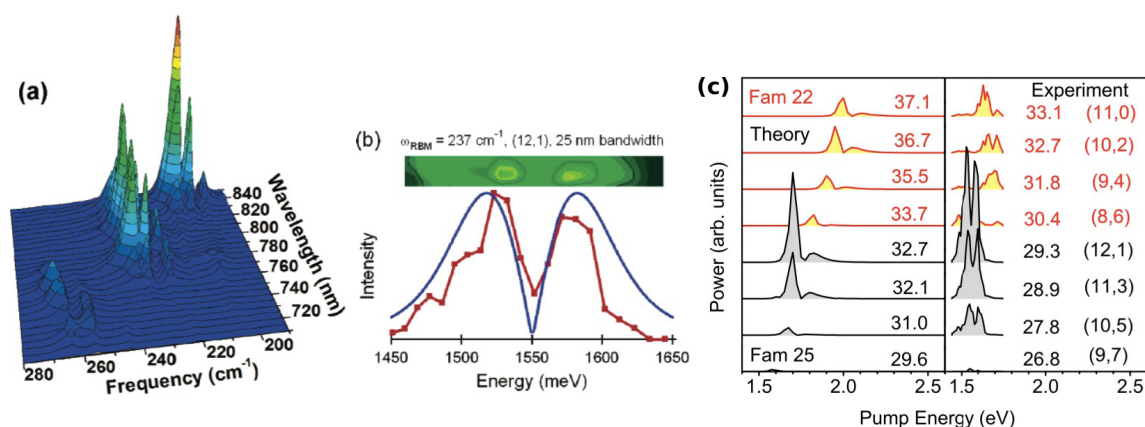


図 1.9: SWNT の共鳴コヒーレントフォノン分光実験。(a) 異なるパルス中心波長に対するコヒーレント振動成分の強度スペクトルの 3D プロット。(b) (12,1)-RBM 周波数  $237 \text{ cm}^{-1}$  における振動強度の励起プロファイル [72] (c) 複数の ( $n, m$ )-SWNT の RBM 振動強度の励起プロファイルと Sanders ら [11] の理論計算の比較。

第 2 に, 広帯域 Probe 分散検出スキームによる実験 [61, 104, 105] がある。図 1.10 に, Lüer らによる (6,5)-SWNT の  $E_{22}$  共鳴周辺の共鳴 Pump-Probe 実験の報告を示す。図 1.10(1) の (a) と (b) は,  $\Delta T/T(\lambda, \tau)$  ダイナミクスとその上に乗っている小さいコヒーレント振動成分を抽出したものである。図 1.10(2) の (a) と (c) はそれぞれ RBM ( $307 \text{ cm}^{-1}$ ) と G-mode ( $1596 \text{ cm}^{-1}$ ) のコヒーレント振動信号の Probe 周波数依存性を示す。このようなプロファイルを, 共鳴コヒーレントフォノン分光における励起プロファイルに対して, 本研究では検出プロファイルと呼ぶことにする (詳細は第 4 章で議論する)。この研究で彼らは, 変調振幅の検出プロファイルをコヒーレント振動信号のモデル計算 [78] の結果 (図 1.10(2-b,d)) と比較することで, RBM と G-mode の電子格子相互作用の強さを定量的に

求めた。

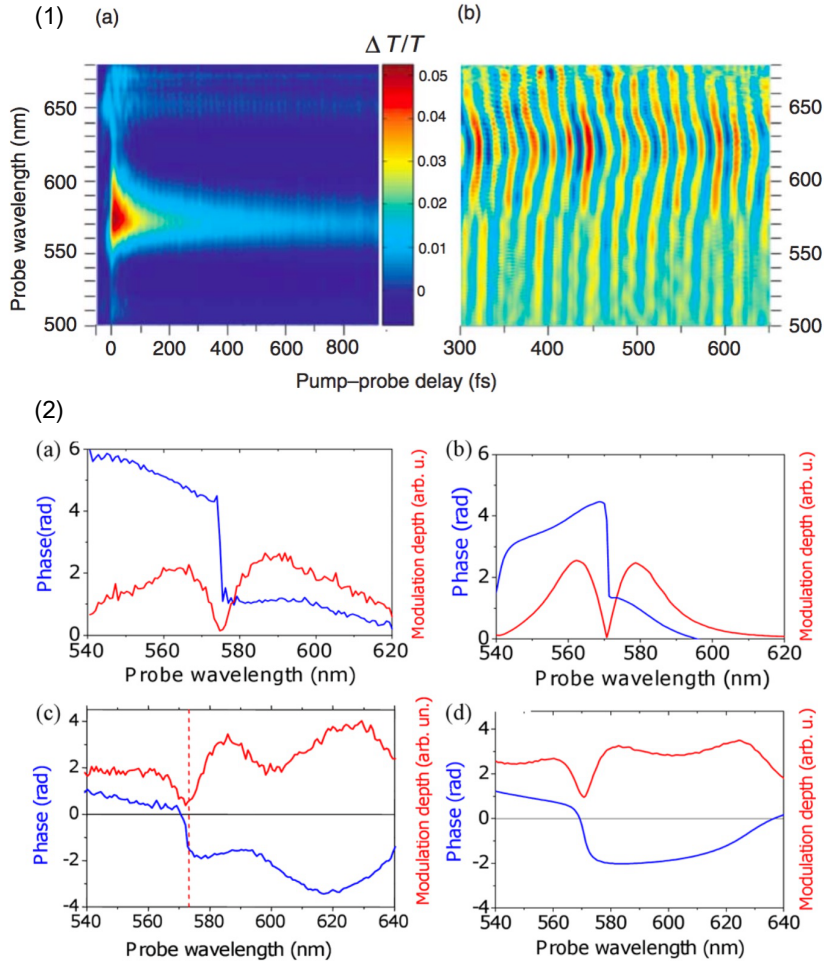


図 1.10: 広帯域 Probe (分散検出スキーム) によるコヒーレントフォノン分光実験。(1-a)  $\Delta T/T(\lambda, \tau)$  ダイナミクスと (1-b) そのコヒーレント振動成分。RBM と G-mode の検出プロファイルの (2-a,c) 実験結果と (2-b,d) モデル計算結果。 [61]

### 1.3 先行研究の問題点と本研究の論点

先行研究では、主に  $E_{2g}$  励起子遷移に対する共鳴 Pump-Probe 実験が行われている。しかし、RBM 波束の生成過程に関して、変位励起と考える報告 [69, 11] と誘導ラマン散乱過程と考える報告 [61, 104] がある。変位励起の報告では、微視的な理論計算にもとづく次のような証拠が示されている。Gambetta ら [69] は RBM と G-mode の非調和結合が観

測し、それが光励起状態の構造を調べる量子化学計算 [106, 107, 56, 59] によって励起子による Peierls 歪みの局所的な緩和による効果であることが示されたことである [69]。また、Sanders ら [11] は共鳴コヒーレントフォノン分光における複数のカイラリティ ( $n, m$ ) の相対的な RBM 振動強度の傾向が半導体の変位励起 [73] にもとづく微視的計算から概ね再現されることを示した。一方で、誘導ラマン過程の報告もあり、議論が起こっている [104]。

### 1.3.1 論点 1 : RBM 波束の初期位相と生成過程

変位励起の報告では、位相情報を含まないコヒーレント振動信号の強度のみが議論されている。また、誘導ラマン過程と報告した Lüer ら [61] も、位相情報を含んだ振幅の検出プロフィールを解析しているが、初期位相に関しては議論しておらず、計算と実験との一致に関して疑問が残る。ここで、観測されるコヒーレント振動信号の初期位相は、Pump-Probe 遅延時間ゼロにおける振動信号の位相と定義する。信号の初期位相は、生成過程を反映する振動波束の初期位相の情報を含んでいる（詳しくは第 5 章の導入で説明される）。生成過程の問題を解決するためには、初期位相を明らかにするのが有効な手段である。

### 1.3.2 論点 2 : RBM 波束の検出過程

ここで、振動波束の位相と観測される振動信号 (oscillation) の位相を区別したことに注意する。振動波束は透過率変化  $\Delta T/T$  の変調として検出される。したがって、振動波束と  $\Delta T/T$  信号の関係 (検出過程) を確立しなければ、波束の位相について精密に議論することはできない。しかし、RBM 波束の検出過程に関して、2つの異なる取扱いがある。1つ目は、「直径に依存するバンドギャップによる吸収スペクトルの変調」 [72] にもとづく扱い [11, 108] である。もうひとつは、3次の非線形光学応答にもとづく扱い [61, 104, 69] である。両者の扱いの物理的な違いは、 $\Delta T/T$  変調信号に吸収スペクトル  $\text{Im} \chi(\omega)$  だけでなく分散スペクトル  $\text{Re} \chi(\omega)$  の変調が寄与するか否か、検出過程において電子格子相互作用がはたらくか否か、の2点である。詳しくは本論で説明される。

波束の検出過程は、コヒーレント振動信号の Probe 周波数依存性 (検出プロフィール) に反映される。しかし、先行研究 [61] では位相プロフィールに関して実験と計算の一致は確認されていない (cf. 図 1.10)。RBM 波束の検出過程を確立し、精密に初期位相を議論するためには、検出プロフィールを明らかし理論計算から再現する必要がある。

### 1.3.3 論点 3 : $E_{22}$ 励起子の緩和の影響

変位励起の報告は短寿命の  $E_{22}$  励起子遷移に対する Pump-Probe 実験であるが、 $E_{22}$  励起子の緩和の影響について議論されていない。Sanders らは、光生成されたキャリアの緩和は RBM 振動周期 (100 fs 程度) より十分長いと無視できると仮定した [11]。一方

で、誘導ラマン過程の報告では、 $E_{22}$  励起子が短寿命 ( $<100$  fs) であるため、そもそも  $E_{22}$  励起子状態には RBM 波束は生成されず、基底状態の波束のみが観測されると考えた。しかし、比較的長寿命の  $E_{11}$  励起子遷移に対する詳しい実験や  $E_{11}$  励起と  $E_{22}$  励起の場合の比較は行われていない。RBM 波束の位相緩和に対する  $E_{22}$  励起子の緩和の影響を調べることは、生成・検出過程の理解のために重要である。

#### 1.3.4 論点 4 : 検出過程における分子描像の妥当性

誘導ラマン過程の報告では、(1)  $E_{22}$  励起子が短寿命であること、(2) RBM の振幅 (検出) プロファイルが吸収スペクトルの変調として概ね再現されること、の 2 つの理由から、観測される信号は基底状態の波束の寄与であり、したがって誘導ラマン過程によって生成されると考えた。この判断は、 $\pi$  共役ポリマーや色素分子、光合成色素タンパク複合体などの分子において認められている [75, 94, 93, 74, 95]。そこで、本論文では便宜的に上記の判断を「分子描像」による解釈と呼ぶことにする。たとえば文献 [95] ではっきりと観測されているように、分子描像が妥当である分子系においては、電子励起状態の波束はその状態からの誘導放出過程を変調するため、検出プロファイルは発光スペクトルの変調した構造を示す。加えて、励起状態の波束によるコヒーレント振動信号は励起状態の寿命に制限される。

しかし、SWNT のようなかなり大きな分子性ナノ結晶において、以上のような分子描像の妥当性は疑問であり、検証する必要がある。量子井戸構造などの半導体ナノ構造の非線形光学応答は、分子系とは本質的に異なる励起子の多体描像で考える必要がある [109, 39]。したがって、検出過程において分子描像にもとづく解釈には問題があると予想される。

#### 1.3.5 論点 5 : RBM 振動信号の初期位相と電子格子相互作用の符号

以上の論点 1 と 2 に関係した問題が、 $\Delta T/T$  振動の初期位相から SWNT 半径が最初に拡大するかまたは収縮するかを判断できるかどうかである。拡大・収縮の違いは、RBM の電子格子相互作用の符号に関係する。理論的研究から、SWNT の RBM の電子格子相互作用の符号は、 $(n, m)$  や  $E_{ii}$  によって変わることを予測されている [53, 57, 59, 11, 12]。特に、同一  $(n, m)$  においては  $E_{11}$  遷移と  $E_{22}$  遷移では符号が反対になると予測されている。電子格子相互作用の符号は、基底状態のポテンシャルに対する電子励起状態のポテンシャルの基準座標軸における変位の方向を意味する。Kim と Sanders ら [70] は、「直径に依存するバンドギャップによる吸収スペクトルの変調」 [72] の検出過程の扱いにもとづいて、 $\Delta T/T$  振動の初期位相から拡大・収縮を判断した。しかし、先述の 2 つ目の検出過程の扱いでは、Pump-Probe 信号はポテンシャルの変位の符号には依存しないことが知られている [78, 100]。これまで、RBM 振動信号の初期位相の報告は少ないため [70, 11, 105], Kim

と Sanders らの解釈を検証でききるデータがない。このように、検出過程を確立し、初期位相を明らかにすることは、RBM 振動信号の初期位相と電子格子相互作用の符号の関係を明らかにする上でも重要である。

## 1.4 目的

以上のように、半導体 SWNT の RBM 波束の生成・検出過程に関して、多くの疑問が残されている。これらの問題の背景には、SWNT という分子と半導体ナノ構造の中間に位置する特異な物質であるという事情がある。そこで、本研究では波長可変 Pump/広帯域 Probe によるコヒーレントフォノン分光において、

- 広帯域 Probe による振幅と位相の検出プロファイルを詳細に明らかにすることで、RBM 波束の検出過程を確立する。
- 波長可変 Pump に対する RBM 波束の初期位相の振る舞いを明らかにすることで、生成過程の決定的証拠を得る。
- 以上を単一カイラリティ ( $n, m$ ) の  $E_{11}$  と  $E_{22}$  遷移両方に対して明らかにし、比較することで、論点 3-5 について議論する。

そのために本研究では、現在、高純度試料が得られる (6,5)-SWNT の RBM に絞る。装置開発において、(6,5)-SWNT の

- 近赤外域の  $E_{11}$  共鳴と可視域の  $E_{22}$  共鳴のまわりで中心波長をチューニング可能で、パルス幅が 20 fs 程度で一定の Pump 光パルスを開発する。

また、測定において、広帯域 Probe スペクトル領域で初期位相を精密に決定する工夫を行う。さらに、Probe スペクトル分解したコヒーレント振動信号の量子力学的計算を行い、実験結果と比較して議論する。



## 2

# 試料

### 2.1 高純度試料の作製

用いた試料は、CoMoCAT 法 [63] により合成された SWNT 集団から密度勾配遠心 (DUG) 法 [62] によって精製した高純度 (6,5)-SWNT コロイド分散液である。特に、分離過程において適量の界面活性剤 deoxycholate sodium salts (DOC) を添加することにより半金分離の能力を向上させている [65]。主な手順は以下のとおりである [65]。CoMoCAT SWNT は SouthWest Nanotechnologies 社 (S-P95-03, ASE-A002) から購入したものである。DUG の前に、CoMoCAT SWNT を DOC 1% 溶液に分散させ、長時間の超音波振動と遠心分離をかけ、主にアモルファス・カーボンを含んだ上澄みを除去する。遠心分離管の底に凝縮した SWNT を再び分散させ、DUG に用いる。試料作製は首都大学東京の柳和宏准教授と河合秀樹氏により行われた。

### 2.2 定常吸収スペクトル

試料の定常吸収スペクトル (optical density, absorbance)

$$\text{OD}(\omega) \equiv \log_{10} \frac{I^{\text{ref}}(\omega, z=l)}{I(\omega, z=l)} \quad (2.1)$$

は光路長  $l=10$  mm の石英ガラスセル中に入れて測定した。 $I^{\text{ref}}(\omega, z=l)$  は同等のセルに入れた蒸留水の透過光強度スペクトルである。スペクトルの可視域は分光光度計 (島津製作所, UVPC2500) によって測定し、近赤外域は白熱電球を光源として Pump-Probe 測定で用いた分光器および光検出器 (InGaAs MCPD) で測定した (cf. 3.6 節)。

図 2.1 に試料の定常吸収スペクトルを示す。1.255 eV (987.8 nm) と 2.172 eV (571.0 nm) の顕著な 2 つのピークはそれぞれ (6,5)-SWNT の  $E_{11}$  と  $E_{22}$  励起子共鳴である。(6,5)- $E_{11}$  ピークから 0.2 eV 上のバンドは主に有限角運動量の dark  $E_{11}$  励起子のフォノンサイドバンドである [53, 50]。その他のピークは他の  $(n, m)$ -SWNT の吸収ピークであり、広い

バックグラウンドは界面活性剤やその他の不純物を含んだ試料による Mie 散乱によるものと考えられる [110, 111]。なお、この試料の  $E_{11}$  ピークにおける絶対値は吸収係数にして  $\alpha = 0.39 \text{ mm}^{-1}$  である。

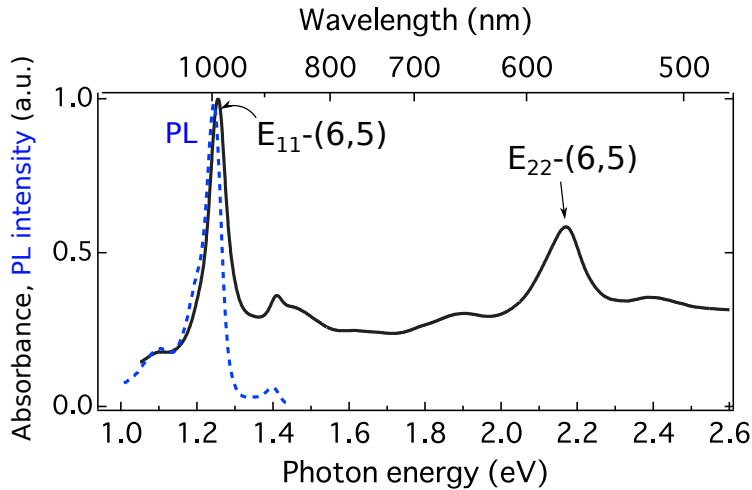


図 2.1: 高純度 (6,5)-SWNT 分散溶液の定常吸収スペクトル (実線) と発光スペクトル (破線)。

### 2.3 定常発光スペクトル

定常発光スペクトルの測定には、励起光源として 532-nm (2.33 eV) 連続波 (CW) グリーンレーザー (パワー 40 mW) を用いた。石英ガラスセル (光路長 1 mm) 中の分散液試料からの自発発光をレンズで集光し、シャープカットフィルタ (HOYA O58) で励起光をカットし、Pump-Probe 測定で用いた分光器および電子冷却の光検出器 (InGaAs MCPD) で測定した (cf. 3.6 節)。図 2.1 (破線) に試料の発光スペクトルを示す。Stokes シフト ((6,5)- $E_{11}$  吸収ピークと発光ピークのエネルギー差) は 10 meV である。

### 2.4 不均一広がりとスペクトル比重の解析

試料の不均一広がりとは  $(n, m)$  ほどのスペクトル比重 (spectral weight) を評価をするために、多重 Voigt プロファイルによる最小 2 乗フィッティングを行った<sup>1</sup>。スペクトル比重とは、含まれる全  $(n, m)$  によるピーク面積に対する個別の  $(n, m)$  のピーク面積の割合で定

<sup>1</sup>Python の LMFIT [112] パッケージを用いた。



義される。励起子吸収の振動子強度は  $(n, m)$  によって異なるため、 $(n, m)$  のスペクトル比重は  $(n, m)$ -SWNT の存在比を意味するものではないことに注意する。フィッティング結果を図 2.2 に示す。ここで、Voigt プロファイル

$$V(\omega; \sigma, \gamma) = \int G(\omega'; \sigma) L(\omega - \omega'; \gamma) d\omega' \quad (2.2)$$

は Lorentz 関数  $L(\omega; \gamma)$  と Gauss 関数  $G(\omega; \sigma)$  のたたみこみであり、静的な不均一広がり（標準偏差  $\sigma$ ）をもった均一幅（半値半幅） $\gamma$  の Lorentz 型の励起子スペクトル形状を仮定している。PLE マップ [64] から、CoMoCAT 試料にある程度含まれる可能性がある  $(n, m)$  種、 $(8,4)$ ,  $(7,5)$ ,  $(7,3)$ ,  $(6,5)$ ,  $(8,3)$ ,  $(6,4)$ 、に加えて支配的な  $(6,5)$  のみのフォノンサイドバンド (PSB) の合計 7 つのピークの存在を仮定した。それらのピーク位置は、環境による変化を考慮して文献値 [113] のまわり  $\pm 10$  meV に固定した。また、散乱によるバックグラウンド (BG) は 1 次関数を仮定した。フィットされた各プロファイルの線幅を表 2.1 に示す。 $E_{11}$  ピークの均一線幅  $\gamma$  は、フェムト秒四光波混合分光で得られた室温における  $(6,5)$ -SWNT の均一線幅  $\gamma = 4.05$  meV [114, 115] に固定した。均一線幅、あるいは励起子の位相緩和時間  $T_2 = \hbar/\gamma$  は  $(n, m)$  に依存し直径  $d_t$  が小さいほど電子格子相互作用による位相緩和が速くなる [116]。ここでは 6 種の  $(n, m)$ -SWNT の  $d_t$  のばらつきは小さい（標準偏差 0.061 nm）ため、 $\gamma = 4.05$  meV ( $T_2 = 162$  fs) で共通とした。また、低周波モード (oTO-mode, RBM, Twisting-mode など [116, 114]) との電子格子相互作用による均一スペクトル形状の非対称性は小さいため無視した。以上の条件で、 $E_{11}$  ピークのフィッティングで得られたこの試料の不均一線幅は  $\sigma = 19.5$  meV である。 $E_{22}$  ピークに関しては、 $E_{11}$  ピークと同じ不均一線幅 ( $\sigma = 19.5$  meV) を仮定し、 $\gamma$  を可変にしたフィッティングにより  $\gamma = 40.4$  meV ( $T_2 = 16.3$  fs) を得た。 $(n, m)$  ピークのスペクトル比重を表 2.2 に示す。 $(6,5)$ -SWNT のスペクトル比重は  $E_{11}$  で 73 %、 $E_{22}$  で 59 % である。図 2.2 から、 $(6,5)$  ピークの裾では他の  $(n, m)$  ピークとの重なりがある可能性があり、特に  $(6,5)$ - $E_{22}$  ピークの低エネルギー側の裾においては  $(8,4)$  と  $(6,4)$ -SWNT の 2 つが重なっている可能性がある。それでも、 $(6,5)$  ピーク近傍はほとんど  $(6,5)$ -SWNT で占められていると言える。

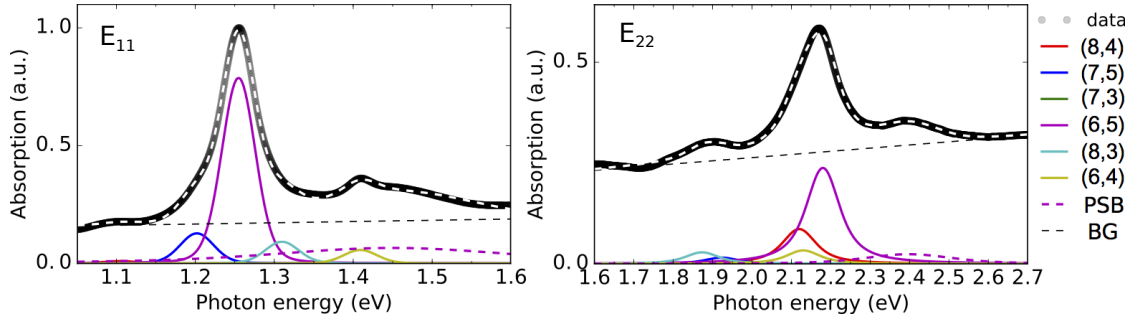


図 2.2: 多重 Voigt プロファイル・フィッティングによる  $(n, m)$ -SWNT のスペクトル比重の解析。PSB: (6,5)-SWNT のフォノンサイドバンド, BG: 光散乱によるバックグラウンド。

表 2.1: フィットされた Voigt プロファイル線幅 (FWHM)  $f_V$  と均一線幅 (FWHM)  $f_L = 2\gamma$  と不均一線幅 (FWHM)  $f_G = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma$  と励起子の位相緩和時間  $T_2 = \hbar/\gamma$

$E_{ii}$	均一線幅 $f_L$ (meV)	不均一線幅 $f_G$ (meV)	Voigt 線幅 $f_V^a$ (meV)	位相緩和時間 $T_2$ (fs)
$E_{11}$	8.1 <sup>b</sup>	46	50	162 <sup>b</sup>
$E_{22}$	81	46 <sup>c</sup>	103	16

$$a \ f_V = f_G(1 - c_0c_1 + \sqrt{\phi^2 + 2c_1\phi + c_0^2c_1^2})$$

$$c_0 = 2.0056; \ c_1 = 1.0593; \ \phi = f_L/f_G.$$

b フェムト秒四光波混合分光 [114] による値 ( $T=292$  K) に固定した。

c  $E_{11}$  の  $f_G$  と同じと仮定した。

表 2.2: フィットされた  $(n, n)$ -SWNT のスペクトル比重 (%) の分布

$E_{ii}$	(8,4)	(7,5)	(7,3)	(6,5)	(8,3)	(6,4)
$E_{11}$	1	12	0	73	9	5
$E_{22}$	22	4	0	59	7	8

## 3

# フェムト秒分光装置

### 3.1 開発目標

我々の研究グループのフェムト秒分光装置では、これまでに高感度・広帯域光検出系 [117] により、可視から近赤外域 (450-1500 nm) までをカバーする Probe 分散検出スキームによる実時間振動分光実験が可能になっている。本研究で行った新たな装置開発は、可視域と近赤外域で波長可変の 20-fs 励起光 (Pump) パルスの発生である。(6,5)-SWNT の Radial breathing mode (RBM) (周期 108 fs) のコヒーレント振動をただ観測するだけならば、 $E_{ii}$  吸収ピークとパルスのスペクトル帯域が重なっていて、パルス幅が 50 fs 以下であれば十分であろう。しかし、本実験の目的のためには、Pump パルスの条件として (6,5)-SWNT の  $E_{11}$ (570 nm) と  $E_{22}$ (990 nm) 周辺で中心波長を自由に調整でき、スペクトル選択的であることが要求される。加えて、振動波束の振幅はパルス幅に依存するため、最適なパルス幅が存在する。また、初期位相の比較のためにはパルス幅は一定である方が望ましい。5.1.3 節で Pump 誘起波束のシミュレーションを行い、具体的な Pump パルス光の開発目標を以下のように定めた。

1. 中心周波数  $\omega_{pu}$  が  $E_{11}$ (1.255 eV) と  $E_{22}$ (2.17 eV) 共鳴から少なくとも  $\pm 0.07$  eV の範囲で調整可能であること。
2. スペクトル幅 (FWHM) を 0.1 eV (25 THz) くらいに抑えること。
3. 1., 2. と同時に、パルス幅を 20 fs 近くまで圧縮すること。

### 3.2 波長可変光パルスの発生

以上の開発目標 1. と 2. を達成するために、非同軸光パラメトリック増幅器 (Noncollinear Optical Parametric Amplifier, NOPA) [118, 119, 120, 121] を開発して、波長変換および増幅利得帯域の調整を実現する。

### 3.2.1 光パラメトリック増幅 (OPA) の原理

光パラメトリック増幅 (OPA) [77, 122, 121] とは, 非線形媒質中における 3 光波混合によって, 強い "pump" 光 (周波数  $\omega_3$ , 波数ベクトル  $\mathbf{k}_3$ ) から "signal" 光 ( $\omega_1, \mathbf{k}_1$ ) へとエネルギーを移動させる 2 次の非線形光学過程である。同時に, 図 3.1 に示すようにエネルギー保存則  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  と運動量保存則  $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$  を満たすような 3 番目の "idler" 光 ( $\omega_2, \mathbf{k}_2$ ) が発生する。通常, "signal" 光として広帯域のパルス光 (seed 光) が用いられ, seed 光のスペクトル帯域の中で 3 光波混合の位相整合条件  $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_3 - (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) = 0$  を満たす "signal" 周波数  $\omega_1$  の帯域が増幅される。したがって, この後詳しく議論するように, OPA の位相整合条件をうまく実現させることで波長変換と増幅利得帯域の制御が可能になる。

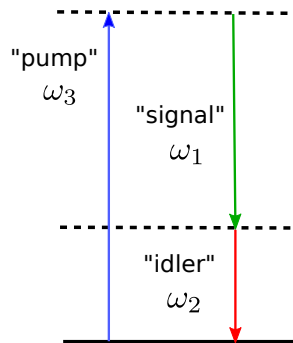


図 3.1: 光パラメトリック増幅 (OPA) 過程の模式図。

### 3.2.2 波長可変範囲

"signal" 光周波数  $\omega_1$  の可変範囲は,  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  の関係と用いる非線形光学結晶の吸収帯域によって制限を受ける。本研究では, "pump" 光を変えずに可視側 (<800 nm) と近赤外側 (>800 nm) の増幅を切り替えることができるように, Ti:sapphire 増幅レーザーの第 2 高調波 (second-harmonics, SH) を OPA の "pump" 光に用いる。"pump" 光波長が  $\lambda_3 = 400$  nm の場合, "signal" 光波長  $\lambda_1$  の可変範囲は縮退波長  $\lambda_1 = \lambda_2 = 800$  nm を境に可視側と近赤外側が同時に増幅可能になる。基本波を "pump" 光とした場合 ( $\lambda_3 = 800$  nm) では, "signal" 光波長が目的の近赤外域  $800$  nm <  $\lambda_1$  <  $1100$  nm に来るときに "idler" 光波長が用いた非線形光学結晶 ( $\beta$ -barium borate (BBO) 結晶) の吸収帯域 (>  $3$   $\mu$ m) に入るため増幅することができないことに注意する。

## 3.2.3 位相整合条件

本実験では, "pump" ビームと "signal" ビームが非同軸配置をとる非同軸 OPA (NOPA) を用いる。図 3.2 のように, 異方性のある非線形光学結晶中で "pump" ビームと "signal" ビームのあいだの非同軸角  $\alpha$  に自由度を加えることで, 柔軟な位相整合が可能になる。通常, NOPA は可視域における広帯域増幅のために使われるが [118, 119], ここでは中心波長の調整と, 敢えて増幅帯域を抑えて利得帯域を調整することに利用する。

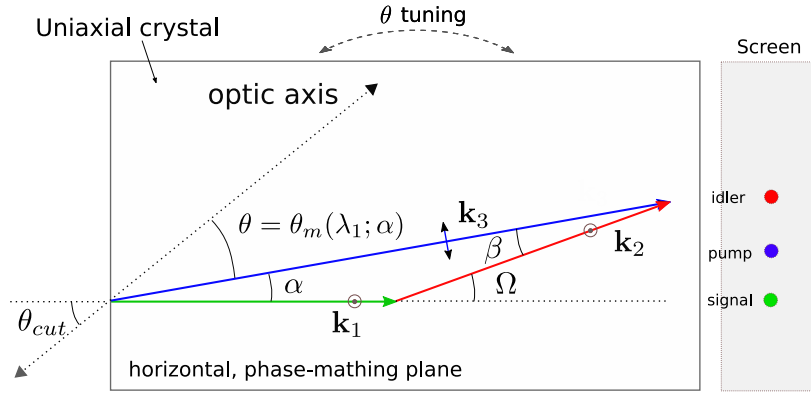


図 3.2: NOPA における Type-I 3 光波混合 ( $o_1 + o_2 \rightarrow e_3$ ) の幾何学配置。"signal" 光ビーム  $\mathbf{k}_1$  が結晶に垂直入射する場合。右図は BBO 結晶後方のスクリーン上のビームスポットの位置関係を表す。

増幅波長の調整のための指針として, "signal" 波長  $\lambda_1$  依存の位相整合条件を計算する。図 3.2 に, NOPA の位相整合条件  $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 = 0$  の幾何学配置を示す。波数ベクトルの大きさは, 屈折率を通して,

$$k_i \equiv k(\lambda_i) = \frac{2\pi}{\lambda_i} n(\lambda_i) \quad (3.1)$$

という波長依存性をもつ。OPA の 3 つのビームのうち, "pump" ビームの波数ベクトル  $k_3$  が最大である。pump-signal ビームのなす角 (非同軸角) を  $\alpha$ , signal-idler ビームのなす角を  $\Omega$  とし,  $\alpha + \beta = \Omega$  を満たす三角形の残りの角度を  $\beta$  とする。このとき, "signal" ビームに対する平行成分と垂直成分の位相整合条件は, それぞれ,

$$k_3 \cos \alpha = k_1 + k_2 \cos \Omega \quad (3.2)$$

$$k_3 \sin \alpha = k_2 \sin \Omega \quad (3.3)$$

と書ける。いま, 1 軸性結晶における Type-I 3 光波混合 ( $o_1 + o_2 \rightarrow e_3$ ) を考える。この配

置では, "pump" ビーム  $\mathbf{k}_3$  は結晶軸方向の偏光成分を持ち (異常光線, e-ray), 結晶軸となす角度を  $\theta$  とする。したがって, "pump" ビームは  $\theta$  に依存した屈折率  $n_e(\lambda, \theta)$ ,

$$\frac{1}{n_e(\lambda, \theta)} = \frac{\sin^2 \theta}{n_e(\lambda)} + \frac{\cos^2 \theta}{n_o(\lambda)} \quad (3.4)$$

をもつ (屈折率楕円, 図 3.3)。他の 2 つのビームは偏光の結晶軸成分を持たない (常光線, o-ray) ため, 屈折率は  $\theta$  によらず一定  $n_o(\lambda)$  である。位相整合条件 (式 3.2 と式 3.3) から

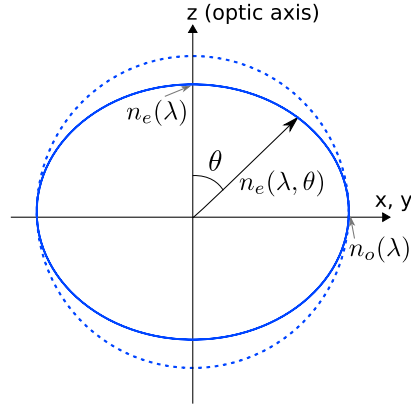


図 3.3: 負の 1 軸性結晶の屈折率楕円 ( $n_o(\lambda) > n_e(\lambda)$ , 差は強調されている)。

$n_e(\lambda_3, \theta)$  を  $\alpha$  でを使って表すと,

$$\frac{n_e(\lambda_3, \theta)}{\lambda_3} = \frac{n_o(\lambda_1)}{\lambda_1} \cos \alpha + \frac{n_o(\lambda_2)}{\lambda_2} \left[ 1 - \left( \frac{n_o(\lambda_1)/\lambda_1}{n_o(\lambda_2)/\lambda_2} \sin \alpha \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

となる。これを満たすような  $\theta$  を位相整合角  $\theta_m$  と呼ぶ。いま, 実験で用いた BBO 結晶の屈折率分散公式

$$n(\lambda) = \left( -B_2 \lambda^2 + B_3 + \frac{B_1}{\lambda^2 - C_1} \right)^{1/2} \quad (3.6)$$

$$\text{o-ray} : B_1 = 0.01878, B_2 = 0.01354, B_3 = 2.7359, C_1 = 0.01822 \quad (3.7)$$

$$\text{e-ray} : B_1 = 0.01224, B_2 = 0.01516, B_3 = 2.3753, C_1 = 0.01667 \quad (3.8)$$

によって  $n_o(\lambda)$  と  $n_e(\lambda)$  を計算する (図 3.4)。そして, 屈折率楕円 (式 3.4) を  $\theta$  について解いた表式,

$$\theta = \arccos \left( \left[ n_e(\lambda_3, \theta)^{-2} - \frac{n_e(\lambda_3)^{-2}}{n_o(\lambda_3)^{-2} - n_e(\lambda_3)^{-2}} \right]^{1/2} \right) \quad (3.9)$$

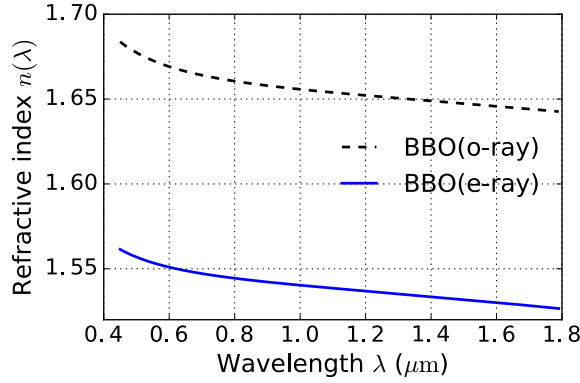


図 3.4: BBO 結晶の o-ray と e-ray に対する屈折率  $n$  の波長依存性。

に式 3.5 を代入した式が  $\theta_m$  の波長依存性を表す。いま, 3 波長のあいだの関係式で屈折率の違いを無視したとき,

$$\lambda_2^{-1} \approx (\lambda_3^{-1} - \lambda_1^{-1}), \quad (3.10)$$

$\lambda_3 = 400 \text{ nm}$  を固定して,  $(\lambda_1, \alpha)$  の関数として  $\theta_m(\lambda_1; \alpha)$  を計算すると位相整合曲線 (図 3.5) が得られる。

以上で計算した位相整合角  $\theta_m(\lambda_1; \alpha)$  の曲線 (図 3.5) は, ある”signal”波長  $\lambda_1$  を増幅したいとき, ”pump”ビーム  $\mathbf{k}_3$  と光軸 (optic axis) がなす角  $\theta$  を何度にとればよいかを示す。1 軸性結晶の光軸に対する結晶表面法線のなす角をカット角  $\theta_{cut}$  と呼ぶ (cf. 図 3.2)。図 3.2 のように, ”signal”ビーム  $\mathbf{k}_1$  を垂直入射した配置を基本配置と呼ぶことにする。基本配置では幾何学的関係から  $\theta_{cut} = \theta + \alpha$  が成り立つので,  $\theta = \theta_{cut} - \alpha = \theta_m(\lambda_1; \alpha)$  を満たす  $\lambda_1$  が増幅される。たとえば, いま  $\theta_{cut}$  は本実験で実際に用いた値  $\theta_{cut} = 31.5^\circ$  とする。この場合, 非同軸角を  $\alpha = 2.5^\circ$  としたとき, 図 3.5 の  $\theta_m(\lambda_1; \alpha = 2.5^\circ)$  の曲線と  $\theta_{cut} - \alpha = 29^\circ$  の点線の交点は,  $\lambda_1 = 1020 \text{ nm}$  と  $580 \text{ nm}$  あたりに来ることが見て取れる。つまり, 基本配置ではこれらの  $\lambda_1$  の周辺帯域が増幅されることを示す。さらに,  $\alpha$  をある値に固定して, 基本配置から BBO 結晶を  $\xi$  だけ回転させると,  $\theta = \theta_{cut} - \alpha \rightarrow \theta_{cut} - \alpha + \xi$  だけ変化する。その結果, 別の位相整合条件  $\theta_m(\lambda_1, \alpha) = \theta = \theta_{cut} - \alpha + \xi$  を満たす  $\lambda_1$  の周辺が増幅される。たとえば,  $\theta$  を小さくする  $\xi < 0$  の方向に回転させると, 図 3.5 の  $\theta_m(\lambda_1; \alpha = 2.5^\circ)$  曲線と  $\theta = \theta_{cut} - \alpha + \xi$  の近赤外側 ( $\lambda_1 > 800 \text{ nm}$ ) の交点は長波長側に移動し, 可視側 ( $\lambda_1 < 800 \text{ nm}$ ) の交点は短波長側に移動する。このように, BBO 結晶を回転させると増幅波長が変化することになる。以上が単純化した NOPA の増幅波長の調整原理である。

利得帯域幅はどれだけ広い”signal”波長  $\lambda_1$  の範囲で位相整合条件が満たされるかで決

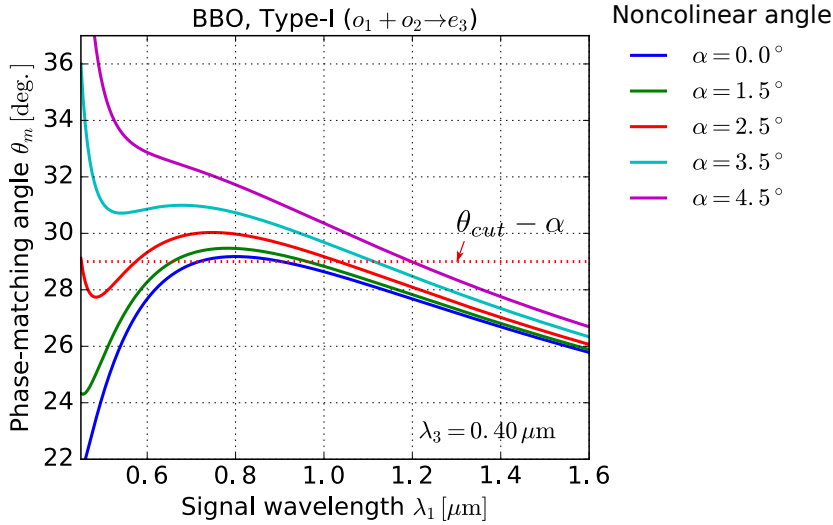


図 3.5: 異なる非同軸角  $\alpha$  に対する位相整合角  $\theta_m$  の signal 波長  $\lambda_1$  依存性の計算結果。BBO 結晶における”pump”波長  $\lambda_3 = 400$  nm のときの Type-I 位相整合の場合。水平点線は  $\alpha = 2.5^\circ$ ,  $\theta_{cut} = 31.5^\circ$  の場合の  $\theta_{cut} - \alpha$  の値を示す (本文参照)。

まる。したがって、基本的に位相整合曲線  $\theta_m(\lambda_1; \alpha)$  の傾きが小さい波長域ほど帯域幅は広がる。図 3.5 に示すように、非同軸角  $\alpha$  を変えると、 $\theta_m(\lambda_1; \alpha)$  曲線の傾きが変化する。つまり、 $\alpha$  の調整によって増幅帯域幅をある程度調整することが可能である。近赤外側 ( $\lambda_1 > 800$  nm) では、 $\theta_m(\lambda_1; \alpha)$  曲線の傾きの  $\alpha$  依存性は小さいが、 $\alpha = 0^\circ$  (同軸配置) のときもっとも平坦になる。一方、可視側 ( $\lambda_1 < 800$  nm) では  $\theta_m(\lambda_1; \alpha)$  曲線の傾きは  $\alpha$  に強く依存し、 $\alpha \approx 3.7^\circ$  でほぼ平坦になる。このとき、非常に広帯域の増幅が可能になる(”magic”位相整合条件)。逆に、選択的な増幅をしたい場合、 $\alpha \approx 3.7^\circ$  から適度に離す必要がある。

### 3.2.4 光学配置

図 3.6 に NOPA の光学配置を示す。光源は、再生増幅した Ti:Sapphire レーザーパルス (中心波長 800 nm, パルス幅 150 fs, パワー 1 mJ/pulse) であり、そのビームを 2 つに分割して、一方 (0.75 mJ/pulse) で NOPA を駆動する。まず、ビームサンプラーからの 5% 反射ビームから OPA の ”seed” 光を作る。ビームをアイリス (絞り) で細く切り取ってビーム整形し、結晶長 2 mm のサファイアプレートに集光させ、安定した単一フィラメントの白色光を発生させる (cf. 3.4 節)。白色 ”seed” 光は、球面鏡で平行ビームにされ、強い基本波 800 nm の残りをカットするためと余計な波長域での増幅を避けるために、それぞれショートパ



スフィルタ（可視増幅の場合）またはロングパスフィルタ（近赤外増幅の場合）に通す。一方、95%透過ビームは、BBO結晶（結晶長1 mm, 29.2 degree）に集光し、SHG（Type-I 3光波混合）により中心波長400-nmの強い”pump”ビームを作る。この”pump”ビームをレンズによって平行ビームにする。”pump”ビームと”seed”ビームはBBO結晶（結晶長1 mm, カット角31.5°）に非同軸角 $\alpha$ で集光され、そこでOPA過程により”seed”光中の”特定のバンドを増幅させる。このとき”idler”ビームも発生する（cf. 図3.2）。ここで、 $\alpha$ を調整するために、”pump”ビームの最後のミラーは可動式にする必要がある。出力した”signal”ビームは適切な距離に設置した球面鏡により、再び平行ビームにされ、分散補正系（cf. 3.3節）を通してパルス圧縮され、Pump-Probe測定で用いるPumpパルスとなる。ここでのPumpビームを可能なかぎり平行ビームにして、下流でビーム径が広がらないように十分注意する必要がある。

最適な増幅を実現するためには丁寧なアラインメントが必要である。以下にその手順を示す。(1) ”pump”ビームと”seed”ビームをできるだけ同一平面上にする。これにより、BBO結晶中での相互作用長が長くなり、増幅率が格段に上がる。(2) ”pump”ビームを丁寧に平行にして、最適な非同軸角 $\alpha$ を測って最適値に設定する。その結果、(3) ”pump”ビームだけでBBO結晶中ではっきりとしたsuperfluorescence coneが生じる。これは”signal”と”idler”の群速度 $v_g$ が整合した方向に生じる[120]ため、そこで(4) ”seed”ビームを入射させ、BBO結晶後方のスクリーン上でsuperfluorescenceリング上に”seed”ビームスポットが重なるように、BBO結晶の水平面（optic axisを含む位相整合面）内の回転角を調整する。(5) ”pump”パルスと”seed”パルスの遅延時間を調整し、可視域（緑色）の”signal”光の増幅を最大化する。最後に、(6) 増幅される”signal”光のパワー、スペクトル、ビームスポットを最適化するために、それぞれパワーメータ、分光器、ビームプロファイラでモニターしながら各調整パラメータの丁寧な最適化を行う。ここで、”pump”光を作るBBO結晶の水平回転角の調整も重要である。また、最初に増幅を見つけるためには、まず肉眼で見える可視域の増幅を確認するのが簡単である。

SH-pump NOPAにより1000 nmあたりの近赤外域の増幅を得るためには、3.2.3節で説明したように、 $\alpha$ を丁寧に測って2-2.5°に設定する。初めて増幅を出す場合、まず上で説明した方法で可視域を増幅させてから、遅延ステージを調整して”pump”パルスを先行させ、正の群遅延分散を持った”seed”光の近赤外成分と結合させる。この際、図3.2の位置関係に $(1/400 \text{ nm} - 1/1000 \text{ nm})^{-1} = 667 \text{ nm}$ の赤色の”idler”ビームが現れるのが目印になる。近赤外光は肉眼では見えないため、近赤外用の蛍光カードを使ってビームを確認する。とくに、近赤外増幅の最適化では、NOPAのBBO結晶の鉛直面内の回転角の調整も重要であることが経験的にわかっている。その理由は、この角度の調整により、垂直偏光のo-rayである”signal”と”idler”ビームの屈折率も最適化されるからだと考えられる。

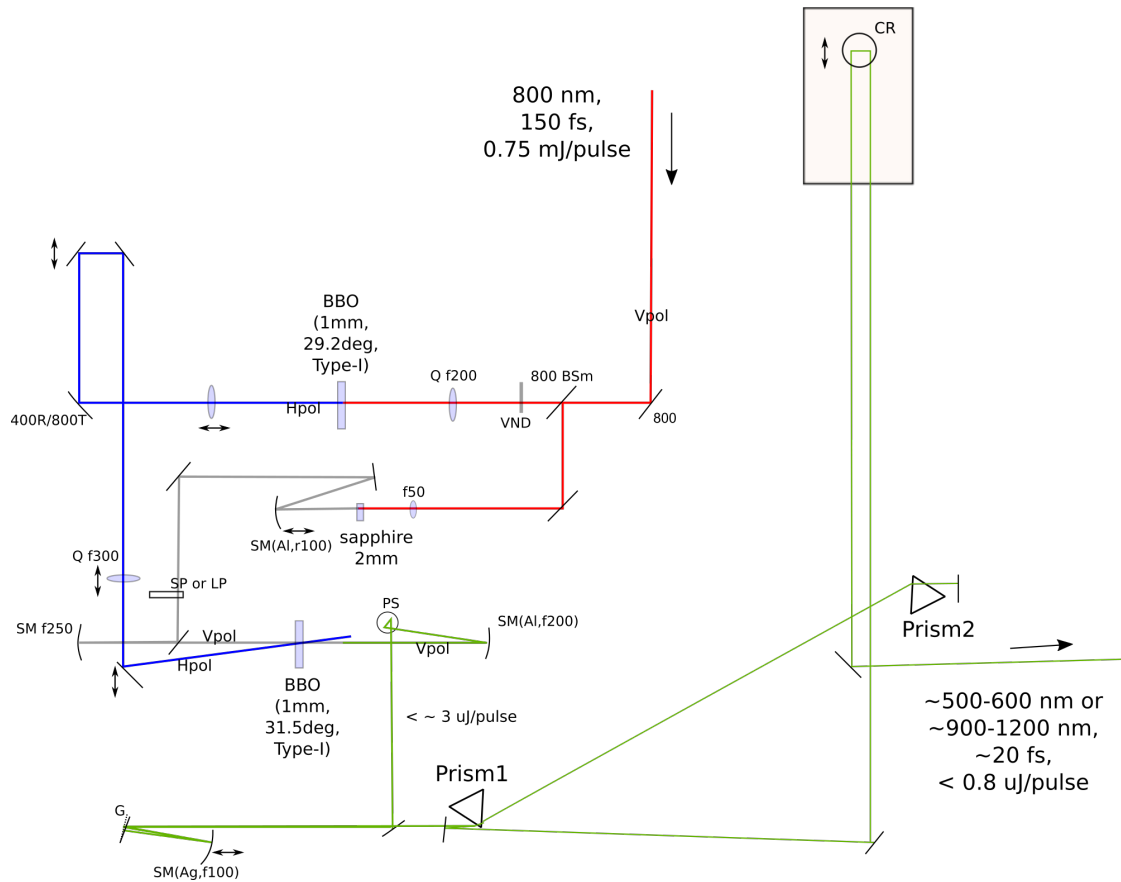


図 3.6: 可視・近赤外 NOPA と分散補正系の光学配置。Vpol: 垂直偏光, Hpol: 水平偏光, BSm: ビームサンプラー (5% 反射), VND: 可変 ND フィルタ, Q: 石英ガラスレンズ ( $f$ : 焦点距離), SM: 球面鏡 ( $f$ : 焦点距離), SP/LP: ショートパス/ロングパスフィルタ (干渉タイプ), Sapphire: サファイアプレート, PS: ペリスコープ, CR: コーナーリフレクター, BBO: BBO 結晶, G: 回折格子, Prism: プリズム (材質: 合成石英または F2 ガラス), ほか各種ミラー。

以上のように発生させた NOPA パルスの出力エネルギーは、およそ  $1\text{-}3 \mu\text{J}/\text{pulse}$  である。典型的なスペクトルを図 3.7 に示す。波長可変範囲は可視  $500\text{-}650 \text{ nm}$  と近赤外  $900\text{-}1600 \text{ nm}$  である。本実験で用いたバンド幅  $\Delta\nu$  (FWHM) は  $20\text{-}40 \text{ THz}$  の範囲であり、スペクトル形状はよくガウス関数で近似でき、対応するフーリエ変換限界パルス幅  $\Delta t = 0.441/\Delta\nu$  (FWHM) は  $22\text{-}10 \text{ fs}$  である。図 3.7 では波長表示しているため短波長域ほど狭く見えていることに注意する。

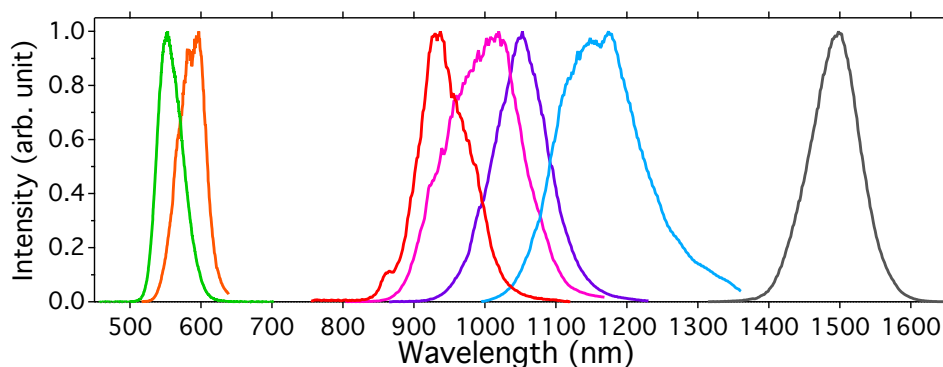


図 3.7: 可視から近赤外までの波長可変 NOPA スペクトル。

### 3.3 波長可変光パルスの分散補正

続いて開発目標 3. を達成するために、波長可変パルス光に対応できるプリズム対と 4 重折り返し 4f 回折格子対 [123] を組み合わせた光学系を開発した。通常、どちらか一方またはプリズム対と Treacy 回折格子対の組み合わせ [124]、チャープ（誘電体多層膜）ミラーは、ひとつの中心波長に最適化された設計がなされる。それに対して、ここで開発する分散補正系の特徴は、回折格子対に 4 重折り返し 4f 配置を導入することで 2 つの異なる装置パラメータの微調整を可能にしている点である。それにより、波長可変パルスに対応した分散補正が可能になる。この装置は、形状可変ミラー [119] や空間位相変調器 [125] などの適応的な制御が可能な装置に比べて、3 次の分散までしか原理的に対応できないという限界はあるが、はるかに低予算で構築できるという利点がある。

#### 3.3.1 光学配置

図 3.8 に分散補正装置の光学配置図を示す。図 3.8(a) のプリズム対配置は、Fork の配置 [126] を基本とし、対称面にミラーを置くことで折り返し配置にしたものである。入力ビームは、反射損失を抑えるために正三角形プリズム 1 に P 偏光の Brewster 角に近い角

度で入射し、最小偏角で出た後、 $180^\circ$  反転した正三角形プリズム 2 に入射し、ミラーで折り返して往路と同じ光路を戻す。ここで、入射ビームをわずかに水平から上向きにずらすことで戻ってきた際にビームを取り出す。この配置が出力ビームに与える分散は、プリズム 1-2 の頂点間距離  $l_p$  に比例する。同時に、図 3.8 の矢印が示すようにプリズム 2 を対称性を保ちながら並進移動させることでプリズム 2 中を通る光路長を増大させ、プリズムの光学ガラスによる分散を加えることができる。このときのプリズム 2 中の光路長の増分を  $l_m$  とする<sup>1</sup>。

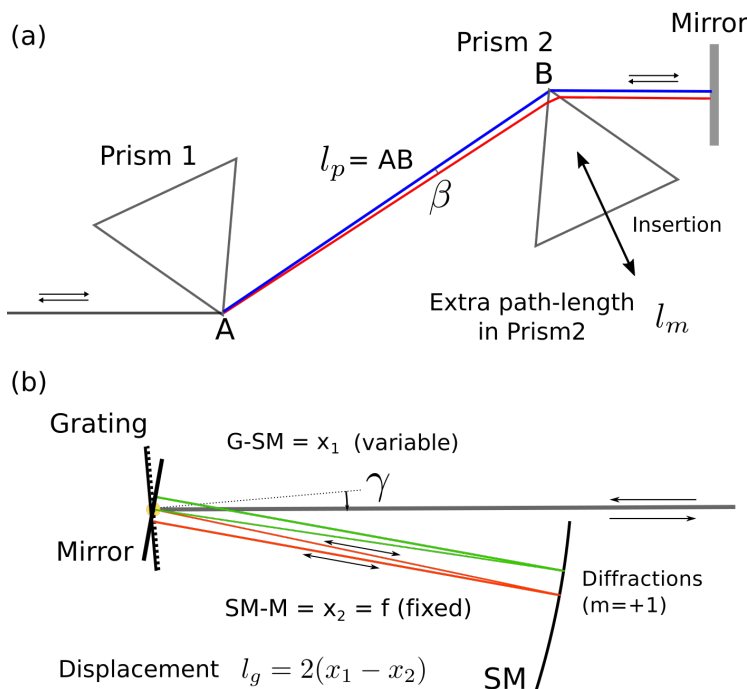


図 3.8: (a) プリズム対と (b) 4 重折り返し  $4f$  回折格子対の光学配置図。  $l_p$ : プリズム頂点間距離,  $\beta$ : ビームの角度分散,  $\gamma$ : 回折格子への入射角, G: 回折格子 ( $N$ : 溝本数  $600 \text{ mm}^{-1}$ ),  $m$ : 回折次数 ( $m = +1$  次), SM: 球面鏡 ( $f$ : 焦点距離  $100 \text{ mm}$ ), M: 銀ミラー,  $x_1$ : SM-M 間距離 ( $x_2 = f$ , 固定),  $x_2$ : G-SM 間距離 (可変)。M は G の上にあり, SM の反射を上方向にそらしている。

図 3.8(b) の回折格子対は、ゼロ分散 ( $4f$ ) 配置 [127, 128] の 4 重折り返し配置にしたものである。入射ビームは、図 3.8 のように回折格子でスペクトル分散したあとに平行ビームにするレンズを球面鏡で置き換え、焦点位置の対称面にミラーを置くことで同じ光路を戻す。ここでビーム光路をわずかに垂直にずらすことで戻ってきたときにビームを取り出す。球面鏡とミラーのあいだの距離  $x_1$  は  $f$  に固定され、球面鏡と回折格子のあいだの距離

<sup>1</sup> $l_m$  は material を表す。

$x_2$  は  $f$  をベースとして離れる方向と近づく方向ともに動かすことができる。 $x_1 = x_2 = f$  (ゼロ分散配置) のときの配置がパルス光に与える分散はゼロであり, ゼロ分散配置から光路長変位  $2(x_1 - x_2) \equiv l_g$  を与えたときの分散は  $l_g$  比例する。このような4重折り返し配置を取ることで,  $x_1$  を動かしても出射ビームがずれることなく正負の分散を調整することが可能になる。

### 3.3.2 装置パラメータの選定

開発した分散補正系 (図 3.8) がパルス光電場に与える分散 (周波数に依存した位相シフト) を理論的に計算することで, 装置のパラメータや光学素子の選定を行う。

#### パルスの分散

まず, パルスの分散を特徴付ける各種の量を導入しておく。時間領域のパルス電場は, 瞬間的位相  $\varphi(t)$  を使った極座標表示で,

$$E(t) = \text{Re} \{ |E(t)| e^{i\varphi(t)} \} \quad (3.11)$$

と書ける。これをフーリエ変換したスペクトルを,

$$\tilde{E}(\omega) = |\tilde{E}(\omega)| e^{-i\phi(\omega)} \quad (3.12)$$

と書く。この位相スペクトル  $\phi(\omega)$  がパルスの分散を特徴付ける。さらに, パルスの群遅延スペクトルは,

$$T_g(\omega) = \frac{\partial \phi(\omega)}{\partial \omega} \quad (3.13)$$

で定義される。分散補正とは, パルス電場  $\tilde{E}_{\text{in}}(\omega)$  を何らかの線形光学素子に通すことで位相スペクトル  $\phi_{\text{in}}(\omega)$  に適切なシフト  $\phi_{\text{device}}(\omega)$  を与え, 出力パルス電場

$$\tilde{E}_{\text{out}}(\omega) = \tilde{E}_{\text{in}}(\omega) e^{-i\phi_{\text{device}}(\omega)} \quad (3.14)$$

の  $\phi_{\text{out}}(\omega)$  を  $\omega$  の 1 次関数にすること, あるいは  $T_g(\omega)$  を一定値にすることである。それによりパルスはフーリエ変換限界まで圧縮される。パルスの分散は  $T_g(\omega)$  をパルスの中心周波数  $\omega_c$  の周りで Taylor 展開したときの係数で特徴付けられる:

$$T_g(\omega) = \left( \frac{\partial \phi}{\partial \omega} \right)_{\omega_c} + \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial \omega^2} \right)_{\omega_c} (\omega - \omega_c) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^3 \phi}{\partial \omega^3} \right)_{\omega_c} (\omega - \omega_c)^2 + \dots \quad (3.15)$$

この0次項  $T_g(\omega_c) \equiv \phi_1(\omega_c)$  はパルス全体の遅延を与える。1次の係数  $\partial\phi(\omega)/\partial\omega|_{\omega_c} \equiv \phi_2(\omega_c)$  は線形の相対的時間差を与え、群遅延分散 (group delay dispersion, GDD) と呼ばれる。図 3.9(a) は、中心波長 1000 nm、パルス幅 10 fs のフーリエ変換限界パルスに (a) GDD = 60 fs<sup>2</sup> を与えた場合のパルス波形のシミュレーションである。このように正の GDD を与えると、パルス電場は時間領域で低周波成分が先進し、高周波成分が遅延する（アップチャープ）。そのため GDD はパルス幅の広がりにも最も強く影響する。次に、2次の係数  $\partial^3\phi(\omega)/\partial\omega^3|_{\omega_c} \equiv \phi_3(\omega_c)$  は2次曲線的な相対的時間差を与え、( $\phi(\omega)$  の) 3次の分散 (third-order dispersion, TOD) と呼ばれる。図 3.9(b) は、先の例と同じパルスに TOD = 200 fs<sup>3</sup> を与えた場合である。このように正の TOD を与えると、中心周波数から離れた周波数成分が遅延し、パルス後方で干渉する結果、パルス波形が歪む。また、4次以上の高次の分散も同様に定義される。

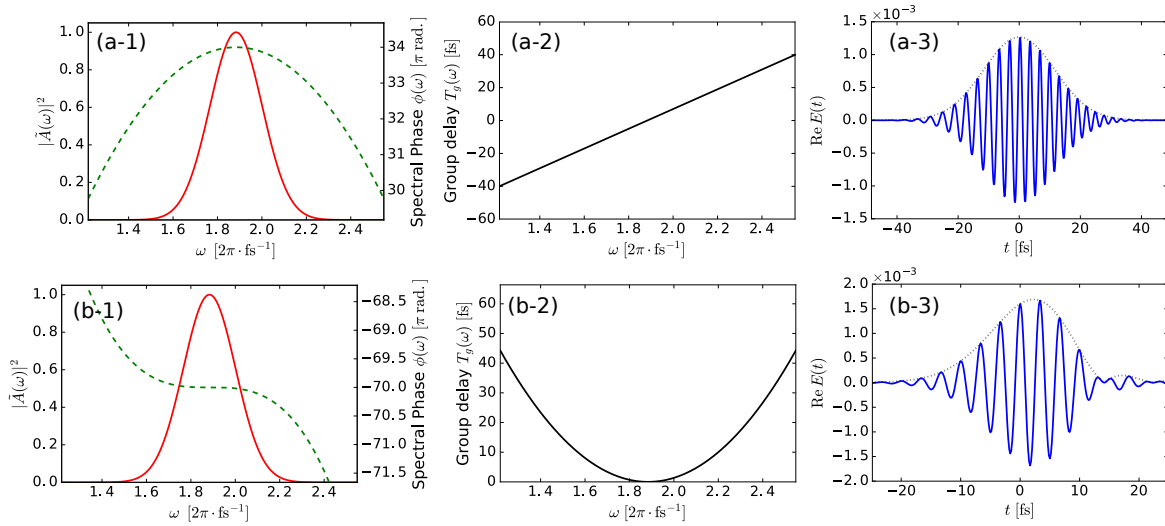


図 3.9: パルスの分散のシミュレーション。(1) パルスの強度スペクトル  $|\tilde{A}(\omega)|^2$  と位相スペクトル  $\phi(\omega)$ , (2) 群遅延スペクトル  $T_g(\omega)$ , (3) パルス電場  $\text{Re } E(t)$  と包絡線  $|\mathcal{E}(t)|$  (点線)。中心波長 1000 nm, フーリエ変換限界パルス幅 10 fs のパルスに (a) GDD=60 fs<sup>2</sup>, (b) TOD=200 fs<sup>3</sup> を与えた場合。

### プリズム材質

媒質が与える周波数依存の位相シフトは、伝播距離  $l_m$  に対して、

$$\phi^{(m)}(\omega) = k(\omega)l_m = \frac{\omega}{c}n(\omega)l_m \quad (3.16)$$

と書ける。光学素子の材質による分散係数 GDD, TOD は、引数を  $\omega$  を  $\lambda$  に変換することで順番に、

$$\phi_2^{(m)}(\omega) = \frac{l_m}{c} \left[ 2 \frac{dn}{d\omega} + \omega \frac{d^2n}{d\omega^2} \right] = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} n'' l_m \quad (3.17)$$

$$\phi_3^{(m)}(\omega) = \frac{l_m}{c} \left[ 3 \frac{d^2n}{d\omega^2} + \omega \frac{d^3n}{d\omega^3} \right] = -\frac{\lambda^4}{4\pi^2 c^3} \left[ 3n'' + \lambda n''' \right] l_m \quad (3.18)$$

と書ける。ここで  $n = n(\lambda)$  は波長の関数であり、 $n'$ ,  $n''$ ,  $n'''$  はそれぞれ波長に関する 1 階, 2 階, 3 階導関数である。各種の光学ガラスの分散公式  $n(\lambda)$  は光学ガラスメーカーによるデータシートから知ることができる。

プリズム対コンプレッサーの設計とプリズム材質の選択のために、種々の光学ガラスの  $n(\lambda)$  の  $n$  階導関数と分散係数を計算した。例として、プリズム材質として使われる代表的な光学ガラス (合成石英 Fused silica, SF11, F2) による単位長さあたりの GDD ( $\text{fs}^2/\text{mm}$ ) (つまり群速度分散 GVD) と TOD ( $\text{fs}^3/\text{mm}$ ) のスペクトルを図 3.10 に示す。Fused Silica の場合、近赤外域 ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) ではガラスの GVD はゼロに近く、材質分散  $\phi^{(m)}(\omega)$  ではわずかな量しか調整できないことがわかる。逆に、SF11 はかなり大きく、F2 がこの波長域では適当な材質であることがわかる。したがって、近赤外域ではプリズム材質に F2 を用いる。

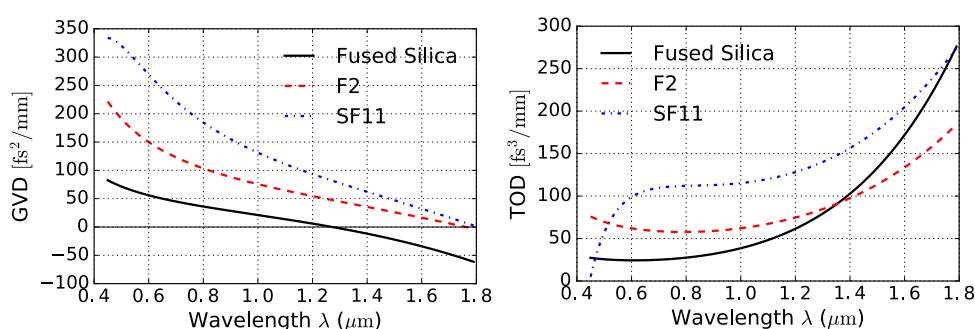


図 3.10: 分散公式から計算した 3 種の光学ガラス (Fused Silica, F2, SF11) の単位長さあたりの GDD  $\phi_2(\omega)$  ( $\text{fs}^2/\text{mm}$ ) と TOD  $\phi_3(\omega)$  ( $\text{fs}^3/\text{mm}$ )。

## プリズム対配置

プリズム対配置 (図 3.8(a)) を往復するときパルスが受ける GDD と TOD は [126],

$$\phi_2^{(p)}(\omega) \equiv \frac{\partial^2 \phi^{(p)}}{\partial \omega^2} = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \frac{\partial^2 P}{\partial \lambda^2} \quad (3.19)$$

$$\phi_3^{(p)}(\omega) \equiv \frac{\partial^3 \phi^{(p)}}{\partial \omega^3} = -\frac{\lambda^4}{4\pi^2 c^3} \left( 3 \frac{\partial^2 P}{\partial \lambda^2} + \lambda \frac{\partial^3 P}{\partial \lambda^3} \right) \quad (3.20)$$

ここで,  $P(\lambda) = 2l_p \cos \beta(\lambda)$  は分散に寄与する往復光路長であり,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 P}{\partial \lambda^2} &= 4l_p \sin \beta \left[ n'' + (2n - n^{-3}) (n')^2 \right] - 8l_p \cos \beta (n')^2 \\ \frac{\partial^3 P}{\partial \lambda^3} &= l_p \cos \beta \left[ (24n^{-3} - 48n) (n')^3 - 24n'n'' \right] \\ &\quad + l_p \sin \beta \left[ (n')^3 (12n^{-6} + 12n^{-4} + 8n^{-3} - 16n^{-2} + 32n) \right. \\ &\quad \left. + (24n - 12n^{-3})n'n'' + 4n''' \right] \end{aligned} \quad (3.21)$$

である [129]。  $\beta \approx |n'| \Delta \lambda$  はパルス・スペクトルの角度分散である。  $\Delta \lambda$  は波長バンド幅である。

## 4f 回折格子対

回折格子対 (図 3.8(b)) によって与えられる GDD と TOD は,

$$\phi_2^{(g)}(\omega) = l_g \frac{N^2 \lambda^3}{2\pi c^2} [1 - \sin^2 \theta]^{-3/2} \quad (3.22)$$

$$\phi_3^{(g)}(\omega) = \phi_2^{(g)}(\omega) \left( \frac{-3\lambda}{2\pi c} \right) \frac{1 - \sin \gamma \sin \theta}{1 - \sin^2 \theta} \quad (3.23)$$

と書ける [130, 123]。ここで  $l_g = 2(x_1 - x_2)$  は光路長変位,  $\gamma$  は回折格子への入射角,  $\theta$  は回折角であり, 面法線に対して入射ビームと同じ方向を正にとる。反射型の場合,

$$\sin \theta = \sin \gamma + mN\lambda \quad (3.24)$$

である。  $N$  は回折格子の溝本数 (grooves/mm),  $m$  は回折次数である。



表 3.1: プリズム対 ( $p$ ), 材質 ( $m$ ), 回折格子対 ( $g$ ) が単位可変長パラメータ ( $l_p, l_m, l_g$ ) あたりに与える分散係数, GDD  $\phi_2$  (fs<sup>2</sup>/mm) と TOD  $\phi_3$  (fs<sup>3</sup>/mm) の理論値。  $\Delta\lambda = 67$  nm(近赤外), 30 nm(可視),  $N = 600$  (grooves/mm),  $\gamma = 15^\circ$ ,  $m = -1$ (近赤外),  $+1$ (可視) の場合。

Device	1045 nm		930 nm		590 nm		550 nm	
	$\phi_2$	$\phi_3$	$\phi_2$	$\phi_3$	$\phi_2$	$\phi_3$	$\phi_2$	$\phi_3$
$\phi^{(p)}/l_p$	-4.9	-8.9	-5.5	-12.4	-3.2	-5.5	-3.7	-6.6
$\phi^{(m)}/l_m$	70.5	64.2	84.3	59.7	57.2	24.4	62.9	24.7
$\phi^{(g)}/l_g$	-905	1909	-590	1035	-265	336	-201	228

### 複合系

以上より, プリズム対, プリズム媒質, 回折格子対を併せた光学系が与える分散は,

$$\phi_{\text{out}}(\omega) = \phi_{\text{in}}(\omega) + \phi^{(p)}(\omega) + \phi^{(m)}(\omega) + \phi^{(g)}(\omega) \quad (3.25)$$

である。中心波長を変えたとき分散係数がどれだけ変わるかを, 実験条件に近い場合 (近赤外域: 1045 nm と 930 nm; 可視域: 590 nm と 550 nm) を例として表 3.1 に示す。このように, 各光学系が単位可変長パラメータ ( $l_p, l_m, l_g$ ) あたりに与える GDD  $\phi_2$  (fs<sup>2</sup>/mm) と TOD  $\phi_3$  (fs<sup>3</sup>/mm) は, 中心波長によって変わる。プリズム対間距離  $l_p$  は数 100 mm 程度で固定されるため, たとえば  $l_p = 400$  mm との場合, 2つの中心波長で GDD は 200-250 fs<sup>2</sup> くらい変化し, TOD は 400-1200 fs<sup>3</sup> くらい変化することがわかる。そのため, 可変の装置パラメータ  $l_m, l_g$  を調整することでうまく保証する。3つの光学系の GDD と TOD の符号組み合わせが異なるため, 原理的には  $l_p$  を固定し  $l_m$  と  $l_g$  を可変にしたとき, GDD と TOD を同時にゼロにする解 ( $l_m, l_g$ ) が存在する。実際, 分散補正系に入る前の初期値  $\phi_{\text{in}}(\omega)$  は未知であり, 目測で行う各装置のゼロ配置 ( $l_m, l_g$ ) = (0, 0) の決定に不確定性があり, 分散係数の理論値とのずれもある。そこで, 次に説明する PG-FROG 測定により, パルスの群遅延スペクトル  $T_g(\omega)$  を評価することで, 分散補正装置の較正を行う。

### 3.3.3 PG FROG 測定による較正と特性評価

Polarization-gate frequency-resolved optical gating (PG FROG) [131, 132] とは, 光 Kerr シャッター法 [133] によるパルス強度スペクトルの時間分解測定のことを指す。PG FROG 測定の光学系配置を図 3.11 に示す。図 3.11 のように, 直線偏光した調べたいパルス信号 (今の場合, NOPA パルス) が, Kerr 媒質 (石英ガラス) を通過した後に直交した偏光子 (グラントムソン プリズム) で遮断された状態を用意する。そこに, 信号に対して 45° 偏光が傾いた超短光パルス (ゲート・パルス) を入射することで, 光 Kerr 効果 [77]

により媒質にパルス強度に依存した屈折率の異方性を生じさせる。その間だけパルス信号の偏光が回転し、信号が直交した偏光子を通過することで時間分解される（光 Kerr シャッター）。さらに、信号パルスとゲート・パルスのあいだの遅延時間を変えながら時間分解した信号を分光器でスペクトル分解し検出する。本実験では、ゲート・パルスに Ti:Sapphire 増幅レーザーから分岐した中心波長 800 nm, パルス幅 150 fs のパルスを用いた。Kerr 媒質には、信号パルスになるべく余計な分散を与えないために、薄く分散の小さい石英ガラス板（厚さ 0.5 mm）を用いた。

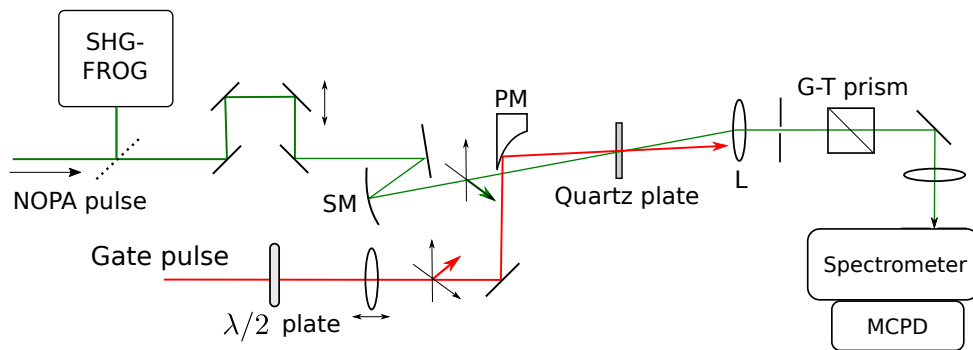


図 3.11: PG FROG 測定の光学配置。λ/2 plate: 1/2 波長板, SM: 球面鏡, PM: 放物面鏡, L: レンズ, G-T prism: グラン-トムソン偏光子, Quartz plate: 石英ガラス板 (厚さ 0.5 mm), MCPD: マルチ・チャンネル・フォトダイオード。SHG FROG: パルス幅評価のため (cf. 3.3.4 節)。

図 3.12(a),(b) に、PG FROG 測定で得られる時間分解したパルス強度スペクトル (PG-FROG トレース) を示す。図 3.12(a) はフーリエ変換限界に近いパルスを表し、図 3.12(b) は負の GDD を持つ (ダウンチャープした) パルスを表す。PG FROG トレースの各波長 (または周波数  $\omega$ ) ごとの時間プロファイルから、ピーク遅延時間をガウス関数によるフィッティングにより決めることで、パルスの群遅延スペクトル  $T_g(\omega)$  を評価することができる。そして、 $T_g(\omega)$  スペクトルを中心周波数  $\omega_c$  のまわりでテイラー展開した式 3.15 でフィッティングすれば、各分散係数 GDD  $\phi_2(\omega_c)$ , TOD  $\phi_3(\omega_c)$  など評価することが可能である<sup>2</sup>。

PG FROG 測定により分散補正装置を調整する手順を以下に記す。最初に、プリズム間距離  $l_p$  を適当な値に固定し、PG-FROG 測定により NOVA パルスの群遅延スペクトル  $T_g(\omega)$  を測定して上述の方法で GDD と TOD の値を評価する。次に、 $l_m$  (または  $l_g$ ) を固定して  $l_g$  (または  $l_m$ ) 少しずつ動かしながら、PG FROG 測定を適当な回数繰り返す、GDD と TOD の値を評価する。次に、 $l_m$  と  $l_g$  に対して GDD と TOD をプロットし、プロットを直線でフィッティングする。直線の切片によりゼロ配置における出力パルスの初期分散値を

<sup>2</sup>ただし、この方法で GDD はほぼ完璧に決定できるが、TOD 以上を精度良く評価することは難しい。

決定し、傾きにより GDD と TOD を実験的に決定できる。これにより、3.3.2 節の理論計算の修正を行う。こうして、図 3.12 のような装置の配置パラメータ ( $l_g, l_m$ ) に対する GDD と TOD 値のマップが得られる。これを見ると、GDD と TOD を同時にゼロにする最適な配置 ( $l_p, l_m, l_g$ ) を知ることができる。もし ( $l_m, l_g$ ) の可動範囲に最適配置がなければ、 $l_p$  の値を適切な値に選び直す必要がある。また、このマップから望みの分散にするための装置パラメータがわかるため、分散を制御することも可能になる。実際、GDD はほぼ完璧に制御することができることが確認できた。TOD はこの方法で精密に評価することが難しいため、制御が難しい。この後、パルス幅評価によりわかるようにフーリエ変換限界 ( $\Delta\nu = 25$  THz のとき  $\Delta t = 18$  fs, ガウス型  $\Delta\nu\Delta t = 0.441$  の場合) までの数 fs の広がり、補正しきれない  $< 2000$  fs<sup>3</sup> 程度の TOD の寄与の可能性がある。ここで分散補正において、4 次以上の高次の分散はパルス広がりへの影響は、このスペクトル幅では通常無視できるため考慮しなかった。いずれにせよ、以上の方法で本実験の目的は十分達成することが以下の SHG-FROG によるパルス幅評価からわかる。

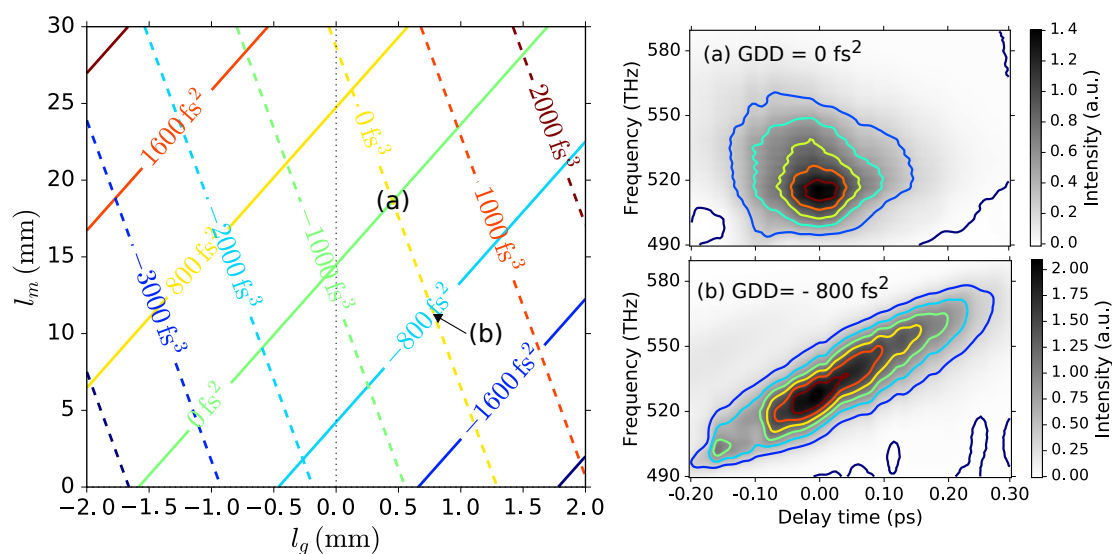


図 3.12: 分散補正装置の配置パラメータ ( $l_m, l_g$ ) に対する分散係数のマップの一例 (実線 : GDD(fs<sup>3</sup>), 破線 : TOD(fs<sup>3</sup>)).  $l_p$  は固定している。左のマップ上の位置 (a) と (b) に対応する PG-FROG トレース。

### 3.3.4 SHG FROG 測定によるパルス幅評価

Second-harmonic-generation (SHG) FROG [132, 134] の光学配置を図 3.13 に示す。SHG FROG では、調べたいパルスを 2 分割し、BBO 結晶上で混合させて生成した第 2 高

調波 (SH) を両者の遅延時間を変えながらスペクトル分解して検出する。こうした得られた SH 周波数-遅延時間の 2 次元 SHG-FROG トレースから、位相回復アルゴリズム [132] を用いて解析することでもとのパルスの時間-周波数に対する強度および位相を復元する。本実験では、ビームスプリッタには、可視域 NOPA パルスの場合、極薄のペリクルビームスプリッタ (Thorlabs BP145B1) のみを用いた。近赤外域 NOPA パルスの場合、低 GDD のビームスプリッタ (Thorlabs UFBS5050) を使い、反射と透過ビームの分散を平衡化するために反射ビームを同一材質・厚さの窓に通した。用いた BBO 結晶の厚さは  $20 \mu\text{m}$  であり、このときの BBO 結晶の分散公式をもとに計算した SHG 位相整合帯域 [135] は可視・近赤外域ともにパルスのスペクトルよりも広がっていることに注意した。また、図 3.13 には示していないが、最終的な最適化のために、光学遅延を高速スキャンして SHG 自己相関プロフィールをリアルタイムで観察しながら装置パラメータの微調整を行った。

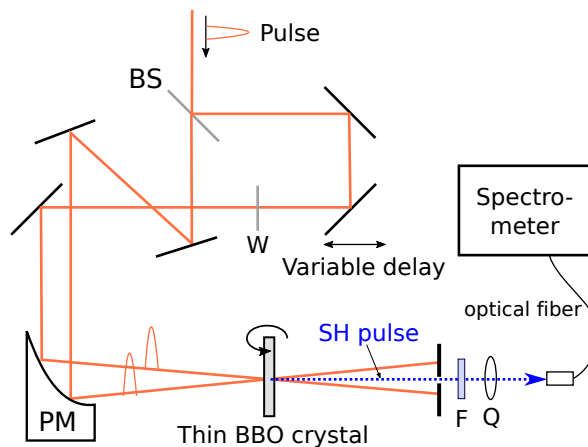


図 3.13: SHG FROG の光学配置。BS: ビームスプリッタ, W: 分散補償窓, PM: 放物面鏡, BBO 結晶 (厚さ  $20 \mu\text{m}$ ), F: フィルタ, Q: 石英ガラスレンズ。その他は銀ミラー。

SHG-FROG アルゴリズムにより解析された NOPA のパルス強度・位相波形を図 3.14 に示す。解析には、Femtotech Technologies 社の FROG3 を用いた。このように、可視・近赤外ともにパルス幅 (FWHM) は  $20 \text{ fs}$  台前半が得られていることが確認された。パルス波形のすそに現れる小さいウィングは TOD が残っていることを示唆しているが (cf. 図 3.9(b)), フーリエ変換限界に近い非常に整ったパルス波形が得られている。こうして、任意の中心波長で目的の RBM フォノン (周期  $108 \text{ fs}$ ) をコヒーレントに励起するのに十分なパルス圧縮が達成された。

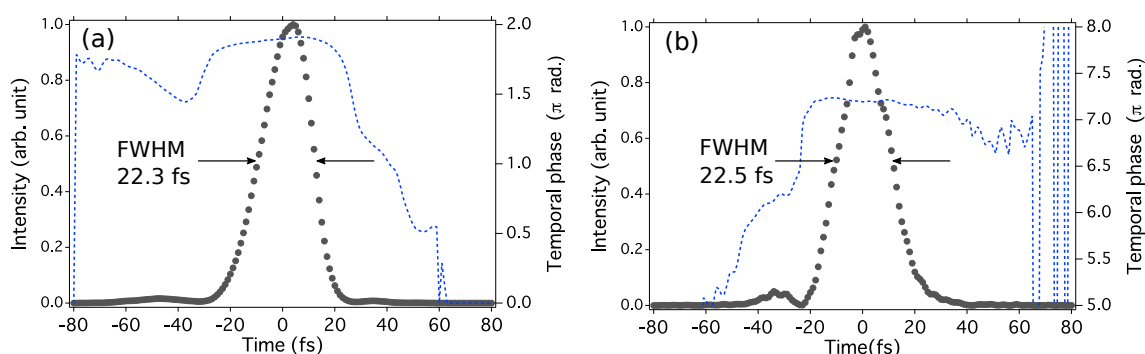


図 3.14: SHG-FROG アルゴリズムにより復元された (a) 近赤外 NOPA パルスと (b) 可視 NOPA パルスの強度波形と瞬間的位相  $\varphi(t)$  (右軸)。それぞれのパルスのスペクトルは (a) 図 3.7, 1030 nm 中心, (b) 556 nm 中心である。

### 3.4 白色光 Probe パルス

Probe パルスには, Ti:sapphire 増幅レーザー (中心波長 800 nm) を分岐したもう一方のビームから, サファイア結晶中で発生させた広帯域の白色光パルスを用いる。白色光発生 (white-light or supercontinuum generation [136]) の原理は, 基本的には非線形媒質中における自己位相変調 (self-phase modulation, SPM [77]) である。SPM とは, 非線形媒質中を伝搬するパルスが自身の光強度  $I(t)$  に比例した屈折率変化 (光 Kerr 効果) による位相シフト  $\varphi(t) = -kn_2I(t)l$  であり, その結果, パルスの瞬間的周波数  $\omega(t) = d\varphi(t)/dt \propto dI(t)/dt$  がパルス波形に依存して変化することでパルスのスペクトルが広がる。ただし, 実際観測される (特に可視域の) 超広帯域のスペクトルを説明するためには, 時空間収束 (space-time focusing) と光衝撃 (optical shock) による自己急峻 (self-steeping) の寄与を取り入れ, 非線形媒質中での SVE 近似を超えたパルス伝播を考慮しなければならない [137, 138]。

白色光パルスを Probe に用いることで, 広い検出スペクトル帯域と高い時間分解能, 低い信号のノイズレベルを同時に実現すること可能になる。時間分解能は, 比較的狭帯域 (>100-fs) のフーリエ変換限界パルスに対しては, Pump と Probe の強度波形の交差相関幅として定義される [67, 139]。白色光 Probe パルスは, 生成された媒質中における自己位相変調と群速度分散により, 大きくチャープし, パルス幅は広がっている。そのため, 名目的な時間分解能は数 100fs 程度になる。しかし, 広帯域 Probe パルスを用いる場合, 上記の時間分解能の定義は妥当でない [140, 141, 142]。コヒーレント振動測定では, 積分検出スキームではなく十分なスペクトル分解能をもつ Probe 分散検出スキームをとる場合, あるいはスペクトル分解しなくても狭帯域フィルタを用いて検出する場合, Probe 光がチャープして

いてもほぼフーリエ変換限界 ( $\sim 3\text{-fs}$ ) の Probe 時間分解能を得ることができる [142, 143]<sup>3</sup>。したがって、白色光 Probe による Pump-Probe 測定における「時間分解能」を与えるならば、実質的に Pump パルスの時間幅と考えてよい。ただし、Pump 後の初期の超高速の応答を時間分解する必要はなく、Pump と Probe パルスが時間的に十分離れた時間領域のデータで十分である。つまり、白色光 Probe を用いるコヒーレント振動測定では、Pump パルスが問題の振動モードの周期より十分短くコヒーレントにフォノンを励起できていれば、Probe におけるコヒーレント振動の時間分解能は特に問題とならない。

それでも、白色光 Probe のチャープ (GDD) を補正することは、チャープによる時間ゼロ付近の交差位相変調信号を抑制したり、限界まで時間分解能を向上させることが期待できる。本実験では、4重折り返し 4f 回折格子対にもとづく自動分散補正装置 [123] によって、測定波長中心付近において Probe パルスの GDD を  $0\text{ fs}^2$  としている。このとき、通常、TOD の絶対値は  $900\text{ fs}^3$  未満である。さらに、中心波長  $800\text{ nm}$  付近の強い光は、この装置における空間的マスクによりカットされる。

### 3.5 Pump-Probe 遅延時間原点の較正

コヒーレント振動信号の絶対位相を決定するためには、Pump と Probe パルスのあいだの遅延時間の原点 (時間ゼロ) を高精度で決定することが重要である。そのため、コンピュータで制御され、データに記録される可変遅延路の遅延時間パラメータの原点を、物理的な遅延時間の原点と合わせる必要がある。ここでは便宜的に、後者の (真の、物理的な) 遅延時間に対して、前者の制御パラメータを「ステージ遅延時間」と呼んで区別することに注意する。本実験では、ステージ遅延時間と真の遅延時間の原点を高精度で合わせるために、フェムト秒パルスの周波数領域干渉法 [140] を利用した。さらに、広帯域 Probe 光の相対的群遅延を補正するために、PG FROG 測定 (cf. 3.3.3 節) によるデータ補正を行った。

#### 3.5.1 Pump-Probe スペクトル干渉相関法

通常、Pump-Probe 実験において時間ゼロを決定するためには、非線形結晶中での両者の和周波信号の交差相関プロファイルを測定することが多い。しかし、白色光 Probe を用いる場合、和周波信号は非常に弱くなるため都合が良くない。そこで本実験では、超短パルス光の周波数領域 (スペクトル) 干渉法 [140] を応用した手法を用いた。超短パルス

<sup>3</sup>Probe 分散検出がコヒーレント振動信号の時間分解に有利である理由は、積分検出する場合、異なる Probe 周波数の信号重ね合わせると、異なる位相を持つ振動信号が平均化されてしまうこともある (cf. 付録 B)。同じ理由で、Probe チャープの Probe 時間分解能への影響は、重要でないと言ったが、振動周期と周波数分解能の兼ね合いで決まる。

光のスペクトル干渉法の原理を簡単に説明すると以下のとおりである。時間的に離れた2つのフェムト秒パルスを混合させたとき、両者が互いに時間領域で重なっていない場合でも、分光器における線形分散によりパルス幅が広がるため、スペクトル領域で干渉が起こる [140]。2つの単色波の重ね合わせにより時間領域における差周波のビートを生じさせるように、2つの時間差のパルス波の重ね合わせにより周波数領域で時間差に逆比例した周期の干渉縞が生じる。したがって、干渉縞の周期から2つのパルスの遅延時間の情報を得ることができる。Pump-Probe 実験においてスペクトル干渉を測定するためには、図 3.15(a)のように試料位置で散乱した Pump 光の一部を Probe ビームの方向に導けばよい [144]。このような配置で Pump-Probe の遅延時間を変えながら干渉縞を測定する方法を、ここでは「Pump-Probe スペクトル干渉相関法」と呼ぶことにする。

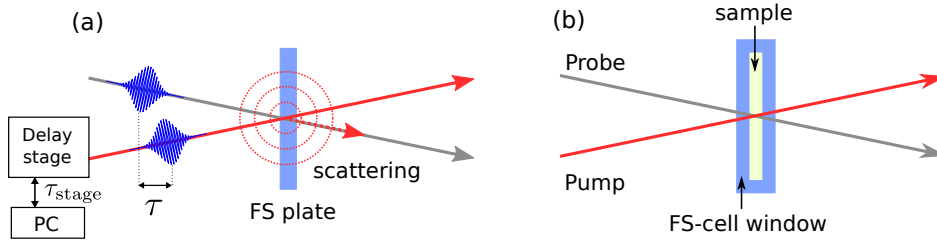


図 3.15: (a) 石英ガラス板による Pump-Probe 干渉相関測定と (b) 試料の Pump-Probe 測定の様式図。

データ解析のために、以下にスペクトル干渉法の理論を記述する。SVE 近似において、Pump, Probe のパルス電場をそれぞれ

$$E_{\text{pu}}(t) = \mathcal{E}_{\text{pu}}(t) e^{-i\omega_{\text{pu}}t}, \quad (3.26)$$

$$E_{\text{pr}}(t) = \mathcal{E}_{\text{pr}}(t - \tau) e^{-i\omega_{\text{pr}}t} \quad (3.27)$$

と書く。ここで  $\mathcal{E}_{\text{pu,pr}}(t)$  は電場包絡線、 $\omega_{\text{pu,pr}}$  はキャリア中心周波数、 $\tau$  は（真の）遅延時間であり、Pump パルスのピーク時刻を真の遅延時間原点  $\tau = 0$  とする。このとき、 $E_{\text{pu}}(t)$  のフーリエ変換は  $\tilde{E}_{\text{pu}}(\omega) = \mathcal{F}[E_{\text{pu}}(t)] = \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pu}}(\omega - \omega_{\text{pu}})$ 、 $E_{\text{pr}}(t)$  のフーリエ変換は  $\tilde{E}_{\text{pr}}(\omega) = \mathcal{F}[E_{\text{pr}}(t)] = \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}(\omega - \omega_{\text{pr}}) e^{i\omega_{\text{pr}}\tau}$  と書ける。ここで  $\tilde{\mathcal{E}}(\omega) = \mathcal{F}[\mathcal{E}(t)]$  である。したがって、Pump 散乱光の一部 ( $a$  倍) と Probe 光を周波数領域でコヒーレントに重ね合わせた強度スペクトルは、

$$I(\omega) \propto |a \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pu}}(\omega - \omega_{\text{pu}}) + \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}(\omega - \omega_{\text{pr}}) e^{i\omega_{\text{pr}}\tau}|^2 \quad (3.28)$$

$$\approx I_{\text{pr}}(\omega) + 2a \text{Re} \{ \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pu}}^*(\omega - \omega_{\text{pu}}) \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}(\omega - \omega_{\text{pr}}) \} \cos(\omega\tau) \quad (3.29)$$



と書ける。ここで最後に、 $I_{\text{pr}}(\omega) = |\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}(\omega - \omega_{\text{pr}})|^2$  とし、混入する Pump 散乱光の割合は小さい ( $a \ll 1$ ) として近似した。このように、重ね合わされた強度スペクトル  $I(\omega)$  は、Probe スペクトル  $I_{\text{pr}}(\omega)$  と干渉項の和であり、この干渉項は  $\tau^{-1}$  (Hz) の周期で振動し、Pump と Probe スペクトルが重なるスペクトル領域でのみ生じることがわかる。したがって、周波数領域の  $I(\omega)$  をフーリエ変換することで遅延時間  $\tau$  を得られる。

図 3.16 に、以上の原理に基づいて Pump-Probe スペクトル干渉法により時間ゼロを較正した結果を示す。本実験では、図 3.15(a) のように、干渉測定を測定試料の代わりに傷ついた石英ガラス板を置いて行った。その理由は、本実験で用いた分散液試料の場合、Pump 光の散乱断面積は試料の状態（試料ごとの凝集度の違いや測定中のゆっくりとした密度・配向ゆらぎなど）により変動して不安定であるためである。分散が小さく、固体の石英ガラスを使うことで、安定した明瞭な干渉縞が得られ、解析の精度が改善する。試料測定のために石英ガラスセルに置き換える際の遅延時間のずれをなくすためには、図 3.15 のように Pump と Probe を対称的な配置にし、セル窓中の光路長を平衡化すればよい。図 3.16(a) は、Pump 強度スペクトル  $I_{\text{pu}}(\omega) \propto |\mathcal{E}_{\text{pu}}(\omega - \omega_{\text{pu}})|^2$  (赤破線) と干渉した Probe 強度スペクトル  $I(\omega)$  (青線) を示している。上述したように、干渉縞は  $I_{\text{pu}}(\omega)$  と重なるスペクトル領域で現れ、ステージ遅延時間  $\tau_{\text{stage}}$  が 0.3 ps の場合と 0.6 ps の場合では、0 に近い方が干渉縞の周波数周期が長くなっていることが見て取れる。この干渉縞をフーリエ変換した強度スペクトルが図 3.16(b) である。ピーク時間は干渉縞の周期の逆数  $\tau$  を表す。このピーク時間  $\tau$  をフィティングにより決め、 $\tau_{\text{stage}}$  に対してプロットすると、図 3.16(c) のように直線に乗ることがわかる<sup>4</sup>。このプロットを直線  $\tau = A\tau_{\text{stage}} + B$  でフィットすることで、切片の値  $B$  から真の時間ゼロ  $\tau = 0$  における  $\tau_{\text{stage}}$  が評価できる。図 3.16(c) の結果は、 $B = 0.3$  fs であり、ステージの遅延時間  $\tau_{\text{stage}}$  の原点は非常によく較正されていることを示している。

### 3.5.2 広帯域 Probe 光の群遅延分散のデータ補正

以上の方法により、Pump 光の  $\omega_{\text{pu}}$  成分と Probe 光の  $\omega = \omega_{\text{pu}}$  成分のあいだの時間ゼロは一致しているとみなせる。しかし、広帯域の Probe パルスは、3.4 節で述べた方法で測定中心波長において GDD をゼロにしているが、TOD 以上の群遅延分散が残っている。そこで、本実験では広い Probe 帯域でコヒーレント振動の相対位相を決めるために、PG FROG 測定 (cf. 3.3.3 節) により Probe 光の群遅延スペクトル  $T_g(\omega)$  を実験的に評価し、その  $T_g(\omega)$  を使って試料の Pump-Probe 測定後にデータ補正を行った。以下でその手順を記す。まず、図 3.15(a) の配置において、Probe 光の PG FROG 測定を行い  $T_g(\omega)$  を評価する (図 3.17, data)。図 3.15(b) の配置において石英ガラスセル中の試料の Pump-Probe

<sup>4</sup>図 3.16(c) のピーク時間の誤差棒は小さくて見えにくいだが、フィティング誤差 (標準偏差) は通常 2 fs 程度である。



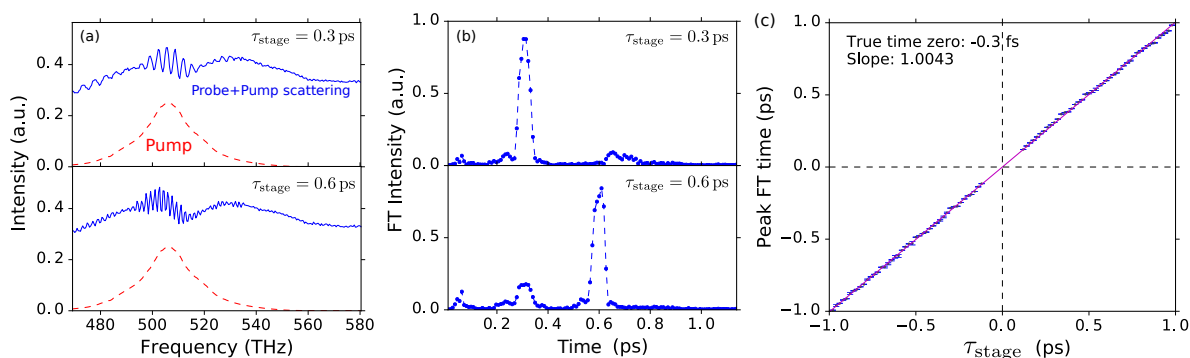


図 3.16: Pump-Probe スペクトル干渉相関法による遅延時間の較正。(a) 「ステージの遅延時間」 $\tau_{\text{stage}}$  が 0.3 ps と 0.6 ps のときのスペクトル干渉縞と (b) そのフーリエ変換 (FT)。(c)  $\tau_{\text{stage}}$  に対する (b) のピーク時間 (真の遅延時間  $\tau$ )。  $\tau_{\text{stage}}$  切片が  $\tau = 0$  となる  $\tau_{\text{stage}}$  の値を表す。

測定を行った場合、試料に入射する Probe 光はセルの窓を通過するとき分散を受けている。そのため、セルの材質と厚さから窓を通過する際に加わる群遅延を計算し (cf. 3.3.2 節)、測定した  $T_g(\omega)$  を修正する (図 3.17, corrected)。この際、Pump 中心波長  $\lambda_{\text{pu}}$  において時間ゼロは一致しているとみなせるため、 $T_g(\lambda_{\text{pu}}) = 0$  と設定することに注意する。ここで、Pump 光と Probe 光の  $\lambda_{\text{pu}}$  成分の群遅延のずれは、窓中の等しい光路長を伝播する場合には無視できる。

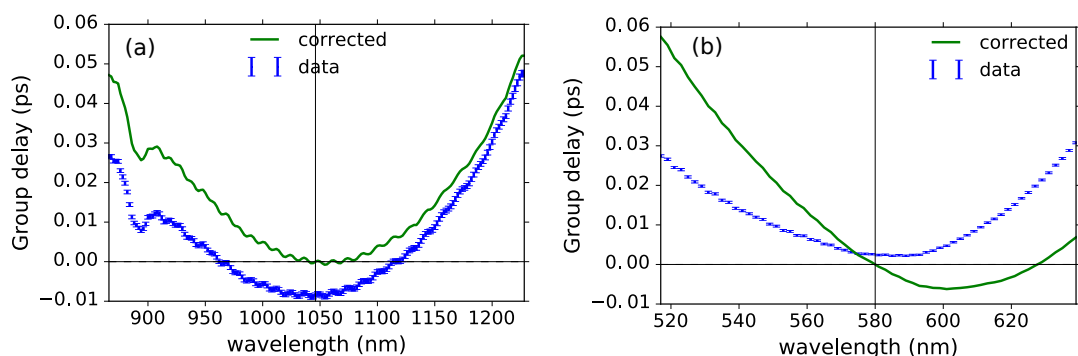


図 3.17: PG FROG 測定で評価した Probe 群遅延スペクトル  $T_g(\lambda)$  と石英ガラスセル窓 (厚さ 1.3 mm) の分散補正をした  $T_g(\lambda)$  (実線)。Pump 中心波長  $\lambda_{\text{pu}} = 1046$  nm と 580 nm の場合。

### 3.6 実験装置のまとめと実験条件

以上をまとめて、図 3.18 に実験装置全体の模式図を示す。光源の Kerr レンズモード同期 (KLM) Ti:sapphire オシレータ (*Tsunami*, Spectra-Physics 社製; 中心波長 800 nm, エネルギー  $\sim 1$  nJ/pulse) からチャープパルス増幅 (CPA) 再生増幅器 (*Spitfire*, Spectra-Physics 社製) によって増幅した中心波長 800 nm, パルス幅 150 fs, 繰り返し周波数 1 kHz, 1 パルスあたりのエネルギー 1 mJ のレーザーパルスであり, そこから 3 つのビームに分割して Pump パルス (cf. 3.2 節) と光 Kerr ゲート・パルス, Probe パルス (cf. 3.4 節) にした。本研究で新たに開発した波長可変 Pump パルス (NOPA) とそのパルス圧縮器 (compressor) の装置性能を以下にまとめる:

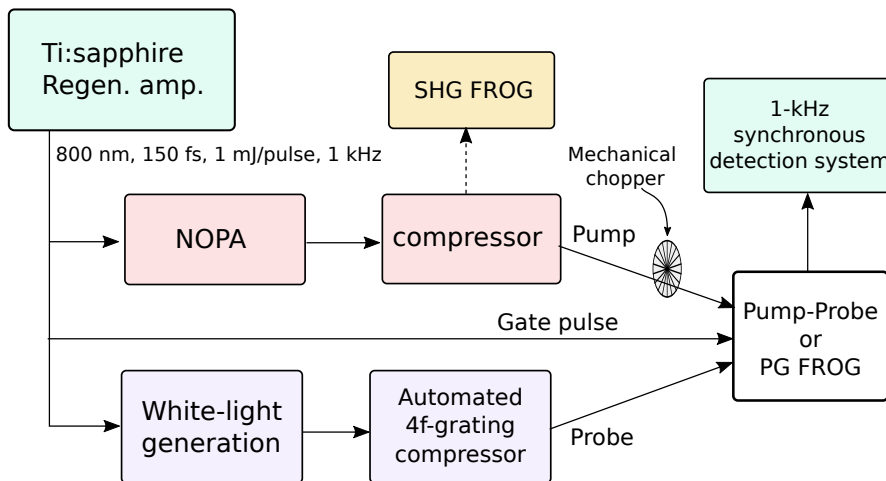


図 3.18: フェムト秒分光実験装置の概略図。

#### 新たに開発した Pump パルス

- 波長可変範囲: 可視域 (500-650 nm), 近赤外域 (900-1200 nm)
- バンド幅: 20-40 THz (スペクトルはほぼガウス型)
- パルス幅:  $> 20$  fs
- エネルギー:  $< 0.8$   $\mu$ J/pulse

実験は, 石英ガラスセル (光路長 0.5 mm) に入れた高純度 (6,5)-SWNT 分散液に対するフェムト秒 Pump-Probe 過渡吸収分光である。光検出系は, われわれのグループで開発した 1-kHz 同期検出系 [117] である。1-kHz 同期検出系は主に分光器 (Hamamatsu

Photonics 社製) と電子冷却のマルチ・チャンネル InGaAs フォトダイオード (Hamamatsu Photonics 社製, MCPD) と高速 A/D 変換ボード (National Instruments 社製, NI-6251) と Ti:sapphire 再生増幅と信号を同期するための同期回路から構成される。1-kHz の繰り返し周波数の Pump パルスは、機械的シャッターを 500 Hz (または 250 Hz) で開閉することで励起 (on) 非励起 (off) の場合を交互に測定する。Pump-ON, OFF の場合の透過 Probe 強度スペクトル  $T^{\text{on}}(\omega, \tau)$ ,  $T^{\text{off}}(\omega)$  を使って、透過率変化スペクトルは、

$$\frac{\Delta T}{T}(\omega, \tau) \equiv \frac{T^{\text{on}}(\omega, \tau) - T^{\text{off}}(\omega)}{T^{\text{off}}(\omega)} \quad (3.30)$$

で定義される。ここで、 $\tau$  は Pump-Probe 遅延時間であり、可変遅延路を通して高精度自動ステージ (シグマ光機社製, TSDM(GS)) を使ってコンピュータ制御する。詳しい測定条件は以下のとおりである。

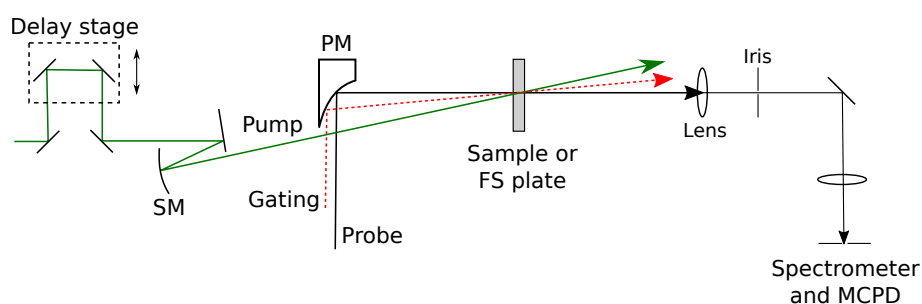


図 3.19: フェムト秒 Pump-Probe 過渡吸収分光測定と PG FROG 測定と Pump-Probe スペクトル干渉相関測定の配置図。FS plate: 石英ガラス板, SM: 球面鏡, PM: 放物面鏡, MCPD: マルチ・チャンネル・フォトダイオード。

### Pump-Probe 過渡吸収分光の測定条件

- Pump 光子密度:  $2-4 \times 10^{15}$  photons/cm<sup>2</sup>/pulse (可視, 近赤外ともに)
- Pump-Probe の偏光方向: 互いに平行
- 波長分解能: 0.47 nm (可視域), 1.4 nm (近赤外域)
- Probe 波長域: 517 - 639 nm (可視域), 866 - 1230 nm (近赤外域)
- 信号積算: 1 遅延時間あたり Pump-Probe イベント 5000 回以上
- 遅延時間ステップ: 10 fs

- Probe 光ノイズレベル :  $\Delta OD \sim 10^{-5}$ - $10^{-4}$
- 温度 : 室温 ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ )

ここで, 吸光度変化  $\Delta OD$  は, 透過率変化  $\Delta T/T$  と,

$$\Delta OD = -\log_{10} \left( 1 + \frac{\Delta T}{T} \right) \quad (3.31)$$

という関係にある。また, 吸収係数変化  $\Delta\alpha = \alpha^{\text{on}} - \alpha^{\text{off}}$  は,

$$\Delta\alpha \cdot l = \ln 10 \cdot \Delta OD \approx -\Delta T/T \quad (\Delta T/T \ll 1) \quad (3.32)$$

である。ここで  $l$  は試料中の光路長である。線形感受率  $\chi(\omega)$  および時間相関関数との関係は付録 A を参照。

## 4

# RBM 波束の検出過程 — 広帯域 Probe 周波数依存性

本章では、次章で波長可変 Pump に対する RBM 波束の初期位相の振る舞いを調べるために、RBM 波束の検出過程（振動波束と  $\Delta T/T$  信号の関係）を確立する。そのために、Pump 光パルスの条件によらない、コヒーレント RBM 振動信号の広帯域 Probe 周波数依存性（検出プロファイル）に焦点を当てる。3 次の非線形光学応答にもとづく Pump-Probe 信号のモデル計算を行い、検出プロファイルに関して実験結果と比較する。その際、検出過程を半導体における励起子多体描像で扱う上で、 $E_{11}$  励起子状態からの誘導放出過程の変調の寄与や励起子の多体効果について議論する。

## 4.1 実験結果

### 4.1.1 時間分解 $\Delta T/T$ スペクトルと励起子の緩和ダイナミクス

最初に、コヒーレントフォノンによる信号を議論する前に、すでに多数の研究がある励起子の緩和ダイナミクスを確認する。図 4.1(a), 4.2(a) は、それぞれ  $E_{11}$ ,  $E_{22}$  遷移を光励起後の 4 つの異なる遅延時間  $\tau$  における透過率変化  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  スペクトルである。 $E_{11}$ ,  $E_{22}$  励起ともに、各励起子共鳴エネルギーにおいて透過率の増大 ( $\Delta T > 0$ ) を示す。この光退色 (Photo-bleaching, PB) バンドに対して 0.1 eV ほど低エネルギー側にシフトして、透過率の減少 ( $\Delta T < 0$ ) を示す広い光誘起吸収 (Photo-induced absorption, PA) バンドが現れる。PB バンドは、平衡状態から励起子遷移の振動子強度が減少していることを表す。この現象は Phase-space filling [39] によって説明される [40, 145, 41]。Phase-space filling とは、励起子を構成する電子と正孔にはたらくパウリの排他原理により、光遷移がブロックされることによる効果である。一方、PA バンドは、励起子の多体描像において、励起子遷移の線幅広がりや共鳴エネルギーのシフトなどのスペクトル変化によると考えられる [145]。その他、この PA バンドには励起子分子 (Biexciton) (束縛エネルギー 100-130 meV) [146, 147] の形成による PA 信号も重なっている可能性がある。加えて、1.07 eV あ

たりにはトリオン（電子-電子-正孔または電子-正孔-正孔の3体束縛状態，束縛エネルギー 190 meV） [148, 147] の形成による PA 信号も確認される。<sup>1</sup>。

図 4.1(b), 4.2(b) に， $E_{11}$ ,  $E_{22}$  共鳴周辺の3点の Probe 周波数  $\omega$  における  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  の時間変化を示す。時間ゼロ付近の時間領域では，共鳴 Pump-Probe 信号における励起子コヒーレンスと溶媒における交差位相変調の寄与が現れている。この信号はコヒーレントフォノンのダイナミクスを示すものではない。Pump 光励起後の  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  の時間変化は，励起子の緩和ダイナミクスを表し，1つの指数関数ではフィットできない複雑な kinetics を示す。励起子の緩和ダイナミックに関してはすでに多数の研究があり，本実験の結果も先行研究と定性的に一致している。基本的に， $E_{11}$ -Pump/ $E_{11}$ -Probe の場合の励起子の緩和は，大きく2つの段階に分けられる。(1) 初期の高速 (時定数 0.5-3 ps) の緩和は，励起子-励起子対消滅 (Exciton-Exciton annihilation, EEA) [149, 150, 151, 152, 153, 154] に帰属される。EEA は2つの励起子が関与する Auger 型の衝突過程であり，1つの電子正孔対 (励起子) が再結合してエネルギーをもう一方の電子正孔対に与えて高いエネルギーの電子正孔対状態に励起させる。このような Auger 過程により自由キャリアが生成される [148]。自由キャリアの存在はトリオンの PA 信号から確認され [147]，この実験でも確認されている。(2) 時定数 30-50 ps 程度の緩和は，1励起子緩和の段階に当たり，時間分解フォトルミネッセンス (PL) 実験 [46, 47] で観測される緩和ダイナミクスに対応する。この段階では，光生成された双極子許容の”bright”  $E_{11}$  励起子と 5 meV 下に存在する双極子禁制の”dark” 励起子とのあいだで分布の熱平衡化が起こる [46, 47, 48, 49]。最終的な bright/dark  $E_{11}$  励起子の緩和は，遅延時間  $\tau$  に対して  $\tau^{-0.45}$  に従い，1次元系における拡散に制限された再結合の振る舞いを示す [48]。この段階では，構造欠陥などの外的要因による無輻射緩和が支配的である [47, 155]。

一方， $E_{22}$ -Pump/ $E_{22}$ -Probe の場合，上述の  $E_{11}$  励起の場合とは異なり，初期の超高速の緩和 (時定数  $< 300$  fs) が見られる。この kinetics は  $E_{22}$  励起子から下の  $E_{11}$  励起子へのサブバンド間緩和を反映している [68]。その緩和メカニズムは，K 点のフォノンを介した有限運動量の Dark  $E_{11}$  励起子への無輻射緩和であると考えられている [156, 157]。 $E_{11}$  励起子へ緩和した後，音響フォノンとの相互作用によりバンド端へと緩和し熱平衡化する。その結果， $E_{11}$  励起子の緩和ダイナミクスは， $E_{11}$  励起の場合と定性的には変わらない。

<sup>1</sup> 図 4.1(a) のデータでは，(6,5)- $E_{11}$  共鳴のすぐ下 1.23 eV において (7,3)- $E_{11}$  励起子による信号も重なっていることが，この後のコヒーレント振動信号の解析からわかる。この実験では，第2章で示した試料と同じ方法で作製したもののデータだが，都合によりそれより少し純度が劣るものを使用したためである。

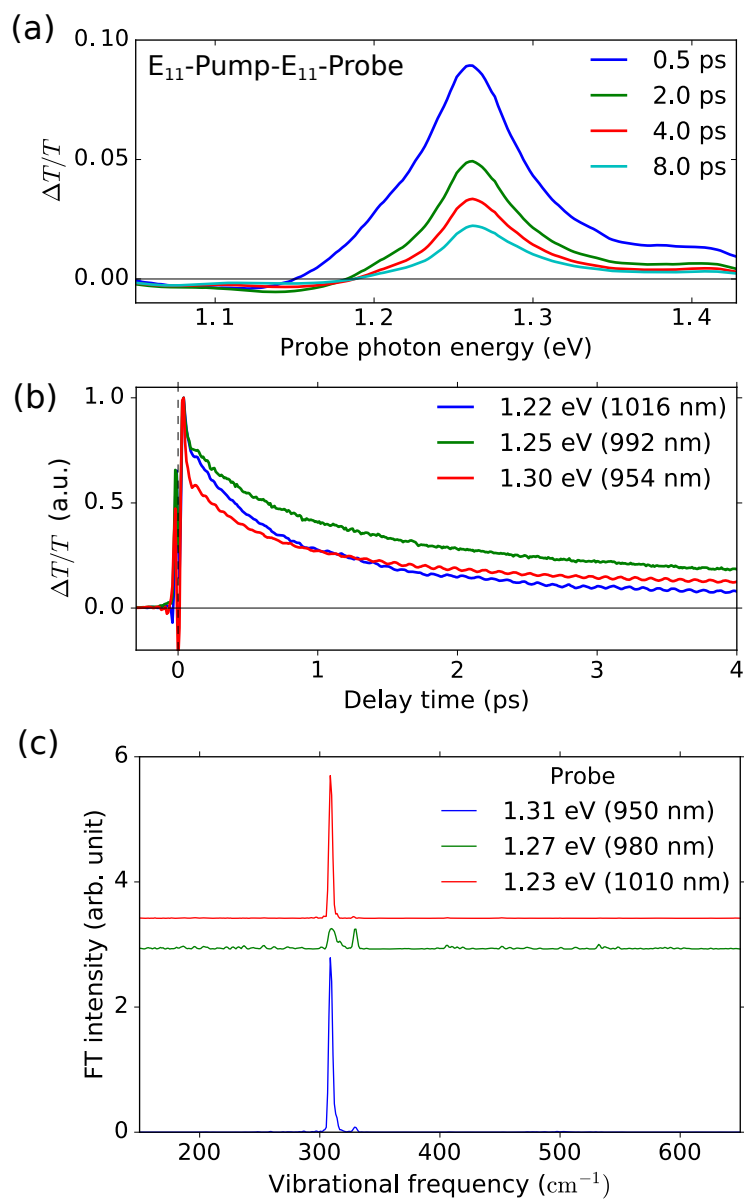


図 4.1: 高純度 (6,5)-SWNT 分散液の  $E_{11}$  共鳴周辺で Pump-Probe した  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  信号。(a) 異なる遅延時間  $\tau$  ごとのスペクトルと (b) 異なる Probe 波長  $\omega$  ごとのダイナミクス, および (c) 振動成分のフーリエ強度スペクトル。励起条件は以下のとおり: Pump 中心波長 1033 nm (1.20 eV), スペクトル幅 28 THz (0.12 eV), パルス幅 23 fs, 光子密度  $\approx 2 \times 10^{15}$  photons/cm<sup>2</sup>/pulse (0.27  $\mu$ J/pulse)。

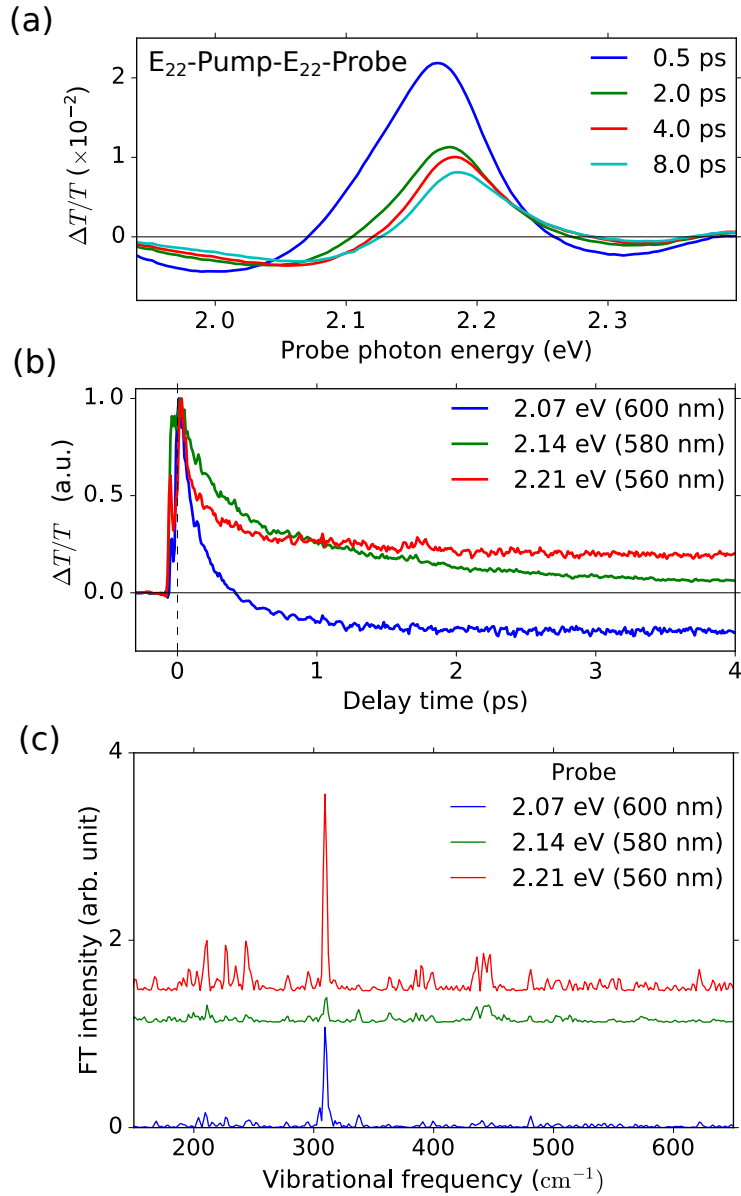


図 4.2: 高純度 (6,5)-SWNT 分散液の  $E_{22}$  共鳴周辺で Pump-Probe した  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  信号。(a) 異なる遅延時間  $\tau$  ごとのスペクトルと (b) 異なる Probe 波長  $\omega$  ごとのダイナミクス, および (c) 振動成分のフーリエ強度スペクトル。励起条件は以下のとおり: Pump 中心波長 556 nm (2.23 eV), スペクトル幅 39 THz (0.16 eV), パルス幅 23 fs, 光子密度  $\approx 2 \times 10^{15}$  photons/ $\text{cm}^2$ /pulse (0.4  $\mu\text{J}$ /pulse)。



### 4.1.2 コヒーレント RBM 振動信号の検出プロファイル

上述の  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  の緩和ダイナミクスの上に観測される微小な振動成分が、コヒーレント RBM フォノンによる変調信号である。図 4.1(c), 4.2(c) に  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  の振動成分のフーリエ強度スペクトルを示す。ここで、振動成分を抽出するために Savitzky-Golay フィルタ [158] を用いた。これにより複雑な緩和をモデル化せずに微小な振動成分を高い S/N で効率よく抽出することができる。振動強度スペクトルのピーク中心の位置は、 $E_{11}$  と  $E_{22}$  ともに  $309 \text{ cm}^{-1}$  であり、(6,5)-SWNT のコヒーレント RBM 振動が観測されていることが確認できる。RBM 振動数の値は周囲の環境との van der Waals 相互作用によって数  $\text{cm}^{-1}$  程度変化するため [159], 他の報告 [61, 104] との  $1 \text{ cm}^{-1}$  くらいの違いは環境の違いに起因すると考えられる。先に述べたように  $E_{11}$  励起子と  $E_{22}$  励起子の初期の緩和ダイナミクスは大きくことなるが、ローレンツ関数でフィッティングしたピーク線幅 (FWHM) は、 $E_{11}$  と  $E_{22}$  ともに  $2\gamma = 3 \text{ cm}^{-1}$  で同じであり、位相緩和時間にして  $T_2 = 3.6 \text{ ps}$  である。この線幅の値は、他のカイラリティの  $E_{22}$  に対する先行研究 [72] と一致している。

本章では、RBM 波束の検出過程を反映する  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  の振動成分の Probe 周波数  $\omega$  依存性<sup>2</sup> に焦点を当てる。以下で、以降で議論の対象とする測定遅延時間範囲で平均化した RBM 波束の検出プロファイルの解析手順を  $E_{11}$ -Pump/ $E_{11}$ -Probe の場合で示す。図 4.3(a) は、Probe スペクトル分解した  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  振動成分の遅延時間範囲  $\tau = 0.3\text{-}3.0 \text{ ps}$  を 2 次元プロットしたものである。図 4.3(b) は、時間ゼロ付近を除いた測定遅延時間範囲  $\tau = 0.3\text{-}10 \text{ ps}$  の  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  振動成分を各 Probe 周波数  $\omega$  ごとにフーリエ変換した振幅スペクトルである。この図から明らかに、 $309 \text{ cm}^{-1}$  におけるフーリエ振幅に Probe 周波数依存性があることがわかる。図 4.3(d) は、 $309 \text{ cm}^{-1}$  におけるフーリエ振幅および位相を Probe 周波数  $\omega$  に対してプロットしたものである<sup>3</sup>。これを RBM 振動信号の振幅と位相の「検出プロファイル」と呼ぶ。振幅プロファイルは  $E_{11}$  共鳴付近でディップを持ち、位相プロファイルはそこで  $\pi$  radian 反転している。これらの特徴は、振動成分の遅延時間範囲  $3.0\text{-}3.3 \text{ ps}$  の範囲を拡大した図 4.3(c) において、 $E_{11}$  共鳴付近を境に上下で変調信号の符号が反転していることに対応している。こうした特徴は、先行研究 [61] において  $E_{22}$ -Pump/ $E_{22}$ -Probe の場合ですで見出されているものと定性的に同じである。次節で理論的に議論するが、こうした特徴は RBM 波束が励起子共鳴エネルギーを周期的に変調していることを表す。その結果、定性的には振幅プロファイルは吸収スペクトルの 1 階微分の絶対値に近い形状になると理解してよい。ところで、図 4.3(b) において  $330 \text{ cm}^{-1}$  にも小さい同様の構造があり、その変調振幅のディップは  $1.23 \text{ eV}$  に位置することがわかる。 $E_{11}$  共鳴エネルギー ( $1.23$

<sup>2</sup>以降、周波数で統一して記すが、数値は波長、周波数、光子エネルギーのあいだで適宜換算する。

<sup>3</sup>ここで、位相は  $\phi(\omega, \nu) = \arctan 2(\text{Im } \mathcal{F}_\tau\{\Delta T/T(\omega, \tau)\}, \text{Re } \mathcal{F}_\tau\{\Delta T/T(\omega, \tau)\})$  と定義している。 $\mathcal{F}_\tau$  は遅延時間  $\tau$  に関するフーリエ変換を表し、 $\nu$  はそれに対応する振動数を表す。 $\tau = 0.3 \text{ ps}$  以降のデータに対してフーリエ変換を行っているため、時間ゼロにおける位相 (初期位相) へと補正するために、 $0.3 \text{ ps}$  分の位相オフセット  $2\pi \times \nu_{\text{RBM}} \times 0.3 \text{ ps}$  を補正している。初期位相については第 5 章で詳しく議論する。

eV) と RBM 振動数 ( $330 \text{ cm}^{-1}$ ) の組み合わせにもとづき、文献値 [113] から、この信号の起源は (7,3)-SWNT の RBM 波束と同定される。図 4.3(e) に (7,3)-RBM の検出プロファイルをプロットした。 $E_{22}$ -Pump/ $E_{22}$ -Probe の場合でも同様の解析により、(6,5)-RBM の検出プロファイルが図 4.4 のように得られる。

以上のように得られる広帯域 Probe 光による検出プロファイルは、序論で述べたように、共鳴コヒーレントフォノン分光 [72, 11] における励起プロファイルとは別ものであることに注意しておく。励起プロファイルも吸収スペクトルの 1 階微分の形状を示す [72, 11, 108]。しかし、同一の Pump-Probe パルスの中心周波数の依存性がともに含まれるのに対し、検出プロファイルは一定の励起条件で作られた振動波束が異なる Probe 光の周波数成分を変調するようすを表す。そのため、検出プロファイルは純粹に振動波束の検出過程を反映している。

図 4.5 に、(6,5)-RBM の振幅 (検出) プロファイルと定常吸収スペクトルを 1 階微分して絶対値をとった形状を比較する。ここで両者のプロファイルの最大値を 1 に規格化している。両者の形状は近いが、以下の 2 点に関して明確なずれが見られる。(1) 観測される振幅プロファイルは、定常吸収スペクトルの 1 階微分形状よりブロードである。特に  $E_{11}$ -Probe の場合で広がりが見られる。また、 $E_{22}$ -Probe の場合でも、低エネルギー側の広がりが見られる。また、 $E_{22}$ -Probe の場合でも、低エネルギー側の広がりが見られる。また、 $E_{22}$ -Probe の場合でも、低エネルギー側の広がりが見られる。また、 $E_{22}$ -Probe の場合でも、低エネルギー側の広がりが見られる。(2) 観測される振幅プロファイルのディップ位置は、定常吸収スペクトルの微分形状のそれ (=定常吸収スペクトルのピーク位置) から 1-10 meV 程度シフトしている。特に  $E_{11}$ -Probe の場合、明確な (高エネルギー側への) ブルーシフトが見られ、 $E_{22}$ -Probe の場合、若干の (低エネルギー側への) レッドシフトが見られる。以上の一般的な傾向は、異なる Pump 中心波長による実験でも確認された。

位相 (検出) プロファイル (図 4.3(d,e), 図 4.4(b)) は、共鳴 Probe において  $\pi$  変化することはすでに述べたが、共鳴から離れると  $\pi/2$  減少する特徴が見出された。この特徴は、図 4.3(a) の 2 次元プロットにおいて  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  変調パターンが斜めに傾いていることに対応している。つまり、Probe 光スペクトルの非共鳴成分が振動波束から受ける変調は、共鳴成分に対して  $\pi/2$  の位相だけ遅れていることを意味する。この特徴は、吸収スペクトルの変調だけでは説明することはできない。なぜなら、もしそうであれば、 $\Delta T/T(\omega, \tau)$  信号は Probe 周波数にかかわらず一斉に変調されるため、位相プロファイルは、共鳴における  $\pi$  反転を除き、フラットな形状になるはずだからである<sup>4</sup>。先行研究 [61] では、上述のような特徴は明らかでなかった。このような位相 (検出) プロファイルにおける  $\pi/2$  位相遅れの特徴は、広帯域 Probe パルスの時間ゼロを補正する手続き (cf. 3.5 節) を行うことで初めて明らかになった。

以上の実験結果は Pump 中心周波数  $\omega_{\text{pu}} = 1.20 \text{ eV}$  (1033 nm) の場合であった。図 4.6

<sup>4</sup>たとえば [160] の Fig.9(b) を参照。この理論的研究では Pump-Probe 信号を吸収スペクトルの変調のみで扱っている。

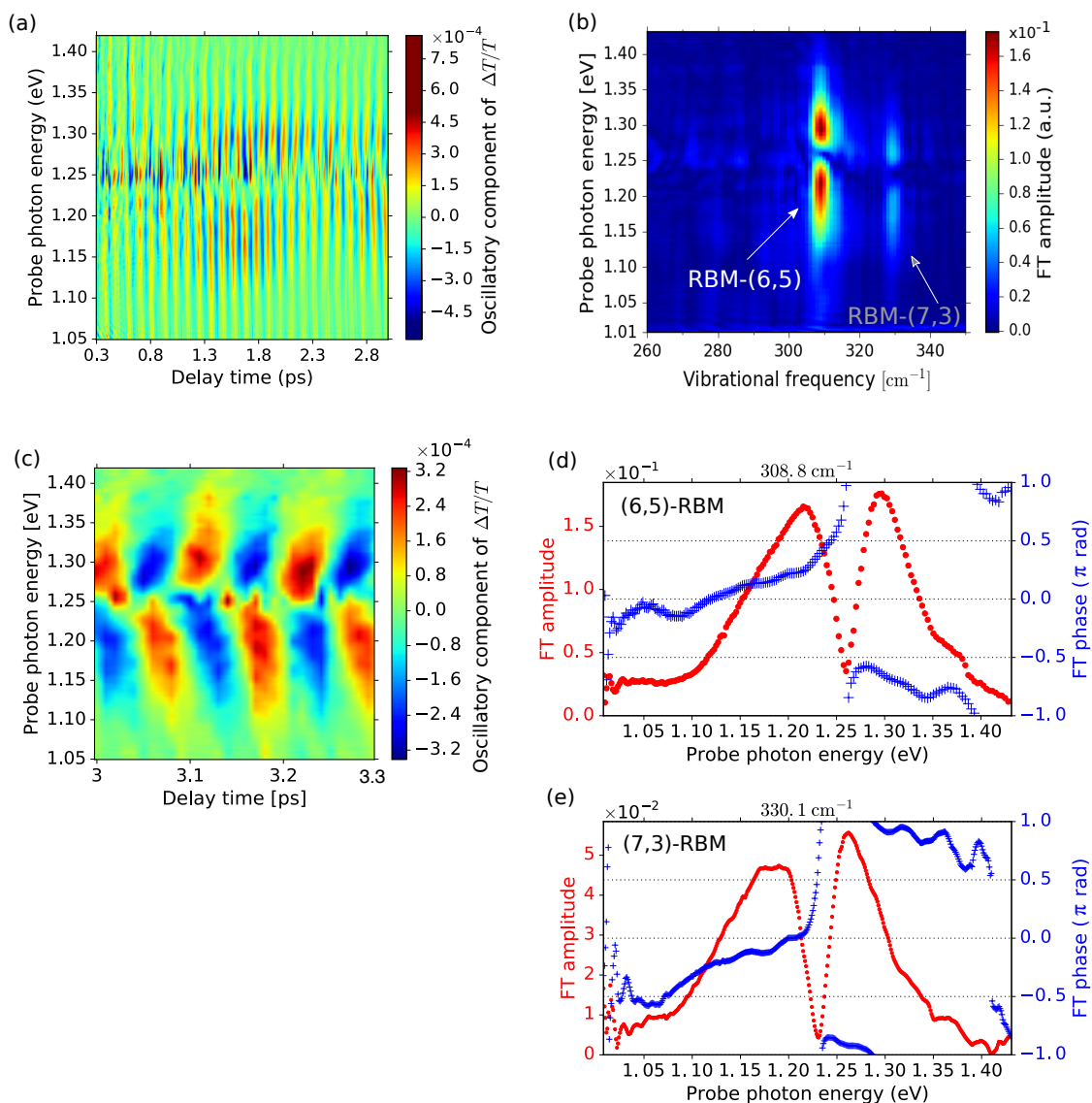


図 4.3:  $E_{11}$ -Pump/ $E_{11}$ -Probe の場合の  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  振動成分の Probe 周波数依存性。(a) 遅延時間  $\tau = 0.3\text{-}3.0$  ps の範囲の Probe スペクトル分解した  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  振動成分の 2次元マップ。(b) Probe 周波数ごとの  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  振動成分のフーリエ振幅スペクトルの 2次元マップ。(c)  $\tau = 0.3\text{-}3.0$  ps の範囲の  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  振動成分の 2次元マップ。(d) (6,5)-RBM 振動 ( $309 \text{ cm}^{-1}$ ) と (e) (7,3)-RBM 振動 ( $330 \text{ cm}^{-1}$ ) におけるフーリエ振幅 (赤  $\circ$ ) および位相 (青  $+$ ) の Probe 周波数依存性 (検出プロファイル)。

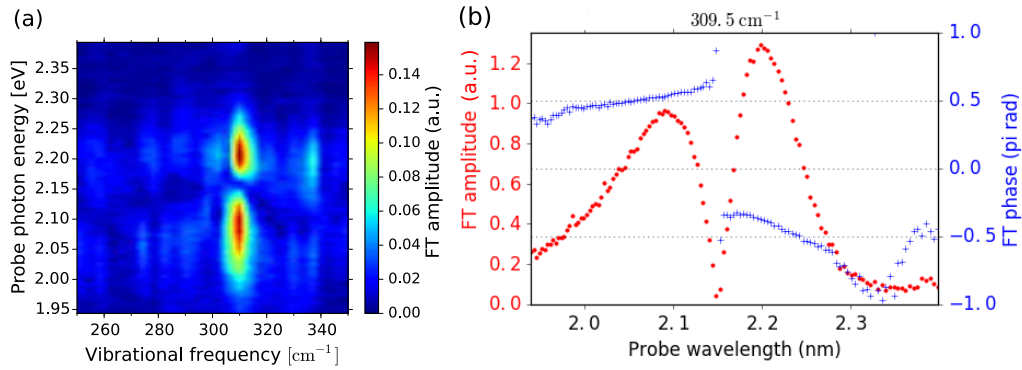


図 4.4:  $E_{22}$ -Pump/ $E_{22}$ -Probe の場合の  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  振動成分の Probe 周波数依存性。(a) Probe 周波数ごとの  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  振動成分のフーリエ振幅スペクトル。(b) (6,5)-RBM 振動数  $309 \text{ cm}^{-1}$  における (赤  $\circ$ ) および位相 (青  $+$ ) の Probe 周波数依存性 (検出プロファイル)。

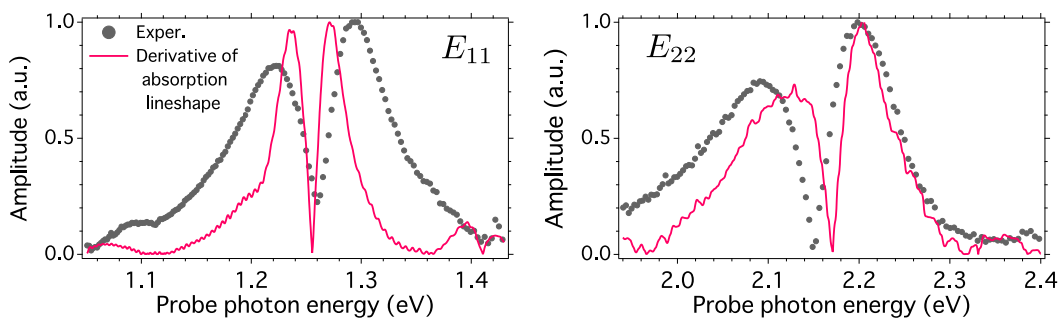


図 4.5:  $E_{11}$ -Pump/ $E_{11}$ -Probe,  $E_{22}$ -Pump/ $E_{22}$ -Probe による RBM( $309 \text{ cm}^{-1}$ ) の振幅 (検出) プロファイル (黒  $\circ$ ) と定常吸収スペクトルの 1 階微分の絶対値 (赤実線) との比較。

に, (6,5)- $E_{11}$  共鳴の高エネルギー側 ( $\omega_{\text{pu}} = 1.33$  eV) と共鳴 (1.25 eV), 低エネルギー側 ( $\omega_{\text{pu}} = 1.20$  eV) を偏って励起した場合の実験結果を示す。ここで3つの場合の振幅プロファイル  $A(\omega)$  は高エネルギー側のピークにおいて規格化して比較している。3つの Pump パルスは, スペクトル幅 (FWHM) がおよそ 0.1 eV で, 光子密度も同程度である (対応するスペクトルは図 5.5 を参照)。 $A(\omega)$  は,  $\omega_{\text{pu}} = 1.33$  eV から  $\omega_{\text{pu}} = 1.20$  eV へ下がると低エネルギー側の増大が見られるが, 形状やエネルギー的位置には影響がない。このことから,  $A(\omega)$  プロファイルの解釈において鳴周波数  $\omega_{eg}$  の不均一広がりの影響は重要でないこと [61] が確認できる。

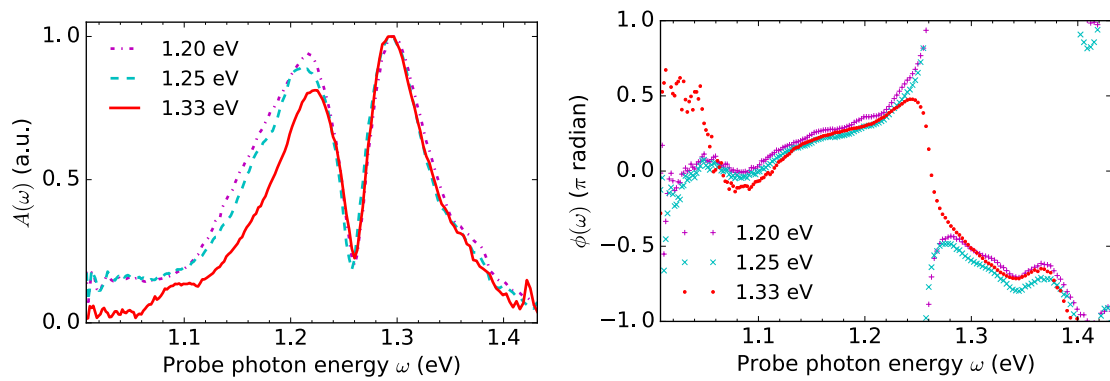


図 4.6: Pump 中心周波数  $\omega_{\text{pu}} = 1.33$  eV, 1.25 eV, 1.20 eV の場合の (6,5)-RBM の振幅  $A(\omega)$  および位相  $\phi(\omega)$  の検出プロファイルの比較。 $A(\omega)$  は高エネルギー側のピークで規格化し,  $\phi(\omega)$  のオフセットは任意に設定している。

図 4.6 の位相プロファイル  $\phi(\omega)$  の共鳴における  $\pi$  位相反転の方向は, Pump 中心周波数が 1.20 eV と 1.25 eV の場合, 計算結果と逆だが, 1.33 eV の場合には一致している。しかし,  $\phi(\omega)$  の主要な形状は Pump 中心に依存しないことが確認できる。Pump 中心によって  $\pi$  位相フリップの反転が変わる振る舞いは, 理想的な計算からは再現されないが, 式 4.15 において直交位相振幅  $C(\omega)$ ,  $S(\omega)$  の共鳴付近における交差点において両者の相対的符号が変化すれば生じると説明できる。共鳴周波数においては  $C(\omega)$  と  $S(\omega)$  がほぼゼロであるため, そのような相対的符号の反転は実験における信号のゆらぎによって生じる可能性がある。いずれにせよ, 位相フリップの方向は波束の位相には関係がないため重要ではない。

## 4.2 Pump-Probe 信号のモデル計算

### 4.2.1 振動モードと結合した局在 2 電子準位モデル

以上のように得られた検出プロファイルにもとづいて、RBM 波束の検出過程（RBM 波束と  $\Delta T/T$  信号の関係）を確立する。そのために、3 次の非線形光学応答 [80] にもとづく Pump-Probe 信号をモデル計算し、検出プロファイルに関して実験結果と比較する。

モデルとして、SWNT 中の局在した 1 励起子状態を考え、2 電子準位と 1 つの振動モードが結合した単純な系を仮定する。系のハミルトニアンを以下のように与える。

$$\hat{H} = |g\rangle (\epsilon_g + \hat{h}_g) \langle g| + |e\rangle (\epsilon_e + \hat{h}_e) \langle e| \quad (4.1)$$

$$\hat{h}_g = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 (\hat{Q}_0^2 + \hat{P}_0^2) \quad (4.2)$$

$$\hat{h}_e = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 ((\hat{Q}_0 - \Delta_0)^2 + \hat{P}_0^2) = \hat{h}_g + g_{\text{e-ph}} \hat{Q}_0 + S_0 \hbar \omega_0$$

ここで、図 4.7 に描くように、 $|g\rangle, |e\rangle$  は基底状態と電子励起状態、 $\epsilon_g, \epsilon_e$  はそれぞれの断熱ポテンシャルエネルギー面の平衡点におけるエネルギーである。 $|e\rangle$  は Bright  $E_{11}$  または  $E_{22}$  励起子状態とする。 $\hat{h}_g, \hat{h}_e$  は RBM の調和振動子ハミルトニアン、 $\hat{Q}_0$  と  $\hat{P}_0$  は RBM 振動の無次元変位と運動量、 $\omega_0$  は RBM 振動数とする。SWNT の RBM の場合、振動数  $\omega_0$  は基底状態と励起状態で振動数がほぼ同じであるとみなせる [69]。 $\Delta_0$  は  $|g\rangle$  と  $|e\rangle$  のポテンシャルの平衡点のずれであり、線形の電子格子相互作用を表す。つまり、エネルギーギャップ演算子  $\hat{V} = \langle e | \hat{H} | e \rangle - \langle g | \hat{H} | g \rangle$  は変位  $\hat{Q}_0$  に対して線形に依存し、その係数は  $g_{\text{e-ph}} = -\hbar \omega_0 \Delta_0$  である。また、 $S_0 = \Delta_0^2/2$  は Huang-Rhys 因子である。G-mode などの他の振動モードは熱浴を構成すると考え、ここではあからさまに取り扱わない。

系は外場との相互作用は双極子近似で扱い、全体のハミルトニアンを、

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{H} - \hat{P}E(t) \quad (4.3)$$

と与える。ここで  $\hat{P}$  は分極演算子、 $E(t)$  は Pump, Probe パルス電場である (cf. 付録 B)。

### 4.2.2 コヒーレント振動成分の計算 — 有効線形応答アプローチ

付録 B で議論しているように、Probe スペクトル分解した Pump-Probe 信号は、式 B.15,

$$\Delta T(\omega, \tau)/T(\omega) \propto -\omega \text{Im} \left\{ \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}^*(\omega) \tilde{\mathcal{P}}^{(3)}(\omega) \right\} / |\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}(\omega)|^2 \quad (4.4)$$

で与えられる。ここで  $\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}(\omega)$  と  $\tilde{\mathcal{P}}^{(3)}(\omega)$  はそれぞれ Probe パルス電場  $E_{\text{pr}}(t) = \mathcal{E}_{\text{pr}}(t - \tau) e^{-i\omega_{\text{pr}} t} + c.c.$  と 3 次の非線形分極  $P^{(3)}(t)$  (式 B.18) のフーリエ変換スペクトルの (複

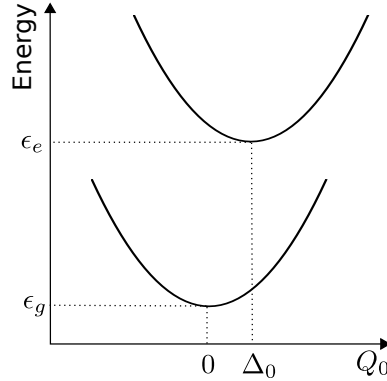


図 4.7: 1つの振動モードと結合した2電子準位系のポテンシャルエネルギー図。

素) 包絡線関数である。 $E_{\text{pu}}(t)$  は Pump パルス電場であり,  $\tau$  は Pump と Probe パルスのあいだの遅延時間である。

$\tilde{P}^{(3)}(\omega)$  におけるコヒーレント振動成分を計算するために, 「有効線形応答アプローチ」[78] を用いる。より詳しい説明は付録 B を参照せよ。ただし, このアプローチは分子系に対して開発された手法であるため, 後述するように半導体に対して適用する上で取扱いに ad hoc な修正を加える。このアプローチでは, Pump-Probe 分光を Pump パルスが誘起した非定常状態  $\hat{\rho}(t)$  における線形応答として扱うことで, 3 次の非線形分極  $P^{(3)}(t)$  を次のように与える。

$$P^{(3)}(t) = \int_{-\infty}^t dt_3 \chi^{\text{eff}}(t, t_3) E_{\text{pr}}(t_3) \quad (4.5)$$

ここで,

$$\chi^{\text{eff}}(t, t_3) = \frac{i}{\hbar} \theta(t - t_3) \text{Tr} \left\{ [\hat{P}(t), \hat{P}(t_3)] \delta \hat{\rho}(t_3) \right\} \quad (4.6)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \theta(t - t_3) \left\{ C^{\text{eff}}(t, t_3) - \left( C^{\text{eff}}(t, t_3) \right)^* \right\} \quad (4.7)$$

は Pump パルスが誘起した密度行列変化  $\delta \hat{\rho}(t) = \hat{\rho}(t) - \hat{\rho}_{\text{eq}}$  における線形応答関数である。 $\theta(t)$  は階段関数であり,

$$C^{\text{eff}}(t, t_3) = \langle \hat{P}(t) \hat{P}(t_3) \rangle_{\text{eq}} \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_3}^t ds g_{\text{e-ph}} \bar{Q}(s) \right] \quad (4.8)$$

は対応する時間相関関数である。ここで  $\langle \hat{P}(t) \hat{P}(t_3) \rangle_{\text{eq}}$  は分極演算子の時間相関関数であり, eq は熱平衡状態  $\hat{\rho}_{\text{eq}}$  において評価することを表す。 $\langle \hat{P}(t) \hat{P}(t_3) \rangle_{\text{eq}}$  だけであれば, Probe

光に対する線形吸収過程を表す。その後の  $\exp[\cdot]$  が振動波束による動的変調を表す。ここで  $\bar{Q}$  は Pump 光パルスによって生成された振動波束の変位の平均値であり,  $g_{e-ph}$  は電子格子相互作用の定数である。つまり, 共鳴遷移エネルギーは変位  $\bar{Q}$  に比例して  $\delta V = g_{e-ph}\bar{Q}$  の摂動を受けることを表す。

観測される RBM 振動信号の位相緩和時間は十分長いため,  $\bar{Q}(t)$  の運動は減衰しない調和振動

$$\bar{Q}(t) = \sqrt{2}\text{Re}\{\alpha_0 e^{-i\omega_0 t}\} = Q_0 \cos(\omega_0 t + \varphi_0) \quad (4.9)$$

と仮定する。ここで  $\alpha_u = (Q_u + iP_u)/\sqrt{2}$  は相空間  $(Q_0, P_0)$  上の波束の変位であり,  $Q_0 = \sqrt{2}|\alpha_0|$  は波束の振幅,

$$\varphi_0 = -\arctan(\bar{P}_0, \bar{Q}_0) \quad (4.10)$$

は波束の初期位相である。初期位相  $\varphi_0$  に関しては第 5 章で詳しく解析するため, 本章では特に指定しない。

以上の記述で, 半導体の非線形光学応答を扱うさいの修正点は以下の 2 点である。第 1 に, Pump 光が作る振動波束が基底状態  $|g\rangle$  か電子励起状態  $|e\rangle$  にかかわらず, Probe 光の吸収過程を変調するとする。分子系では, 基底状態の波束は Probe 光の吸収過程の変調する一方, 電子励起状態の波束は Probe 光の誘導放出過程を変調する。この扱いの正当性に関しては, 4.4.1 節で議論する。第 2 に, 励起子の多体相互作用によるスペクトルの変化は, このあと記述するように, 時間相関関数  $\langle \hat{P}(t)\hat{P}(t_3) \rangle_{\text{eq}}$  のパラメータの変化により現象論的に扱う。この正当性については, 4.4.2 節で議論する。

### 4.2.3 吸収相関関数のモデル化

以上の計算のためには, 式 4.8 における線形吸収過程の時間相関関数  $\langle \hat{P}(t)\hat{P}(t_3) \rangle_{\text{eq}}$  を与える必要がある。そのために, 付録 A で記述するように, 4.2.1 節のモデルにおける 2 次のキュムラント展開による

$$\langle \hat{P}(t)\hat{P}(0) \rangle_{\text{eq}} = |P_{eg}|^2 \exp\left(-i\omega_{eg}t - g(t) - \gamma|t| - \frac{1}{2}\sigma^2 t^2\right) \quad (4.11)$$

という形を仮定する。ここで  $\hbar\omega_{eg}$  は遷移エネルギーの熱平衡状態における期待値,  $g(t)$  (式 A.50) は散逸揺動定理から導かれる振動モードのスペクトル形状への寄与,  $\beta = (k_B T)^{-1}$  は逆温度,  $P_{eg} = \langle e|\hat{P}|g\rangle$  は双極子モーメントであり, いま振動モードの座標に依存しない定数としている (Condon 近似)。また,  $\gamma$  と  $\sigma$  は現象論的に導入した均一線幅 (励起子



の位相緩和レート) と不均一線幅である。以上のパラメータのうち、上述の理由から  $\omega_{eg}$  と  $\gamma$  を調整パラメータとして、実験結果をモデル化する。他のパラメータは実験的に得られている値、 $\omega_0 = 309 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta_0 = 0.2$  ( $S_0 = \Delta_0^2/2 = 0.02$ ) [56, 60, 61],  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\sigma = 19.5 \text{ meV}$  (cf. 3 章) に設定する。

## 4.3 実験結果とモデル計算の比較

### 4.3.1 時間分解 $\Delta T/T$ スペクトル

前節の方法で  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  のコヒーレント振動成分をモデル計算し、実験結果と比較する。最初に、時間分解した  $\Delta T/T$  変調信号の計算結果を示し、定性的な特徴を見るときに、検出プロファイルの理論的記述方法を確認する。図 4.8(a) に、異なる遅延時間  $\tau$  ごとの  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  スペクトルを 2 次元プロットした。横軸は RBM 振動周期  $T_0$  の単位で示した遅延時間  $\tau$ 、縦軸が Probe 周波数  $\omega - \omega_{eg}$  である。いま、振動波束の初期位相は仮に  $\varphi_0 = \pi$  とし、波束振幅は  $Q_0 < 1$  としている。図 4.8(a) において、図 4.3 で観察されたパターンが再現されていることが見て取れる。 $\Delta T/T(\omega, \tau)$  は  $\omega = \omega_{eg}$  の高周波および低周波側で符号が反転し、RBM 周期で振動している。特に、Probe 周波数  $\omega$  が共鳴から離れると変調振幅の位相が  $\pi/2$  (1/4 周期) 遅れる特徴が再現されている。図 4.8(b) は、 $\Delta T/T(\omega, \tau)$  スペクトルを異なる  $\tau$  で切り取ったものである。ここで  $\tau/T_0 = 0$  から  $\tau/T_0 = 1/4$  ( $\pi/2$  位相) までのスペクトルの時間発展に注目する。スペクトルは正負でほぼ反対称であるため負の  $\omega - \omega_{eg}$  の領域だけに注目すると、 $\tau/T_0 = 0$  から  $1/8, 1/4$  の順番に時間発展するさい、 $\omega - \omega_{eg} = 0$  に近い共鳴 Probe 近傍では  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  が減少していく一方、非共鳴 Probe 領域 ( $|\omega - \omega_{eg}| \gtrsim 0.08 \text{ eV}$ ) では逆に  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  が増大していくことが見て取れる。

以上で観察した非共鳴 Probe 領域の位相遅れを持った信号は、振動波束による分散スペクトル  $\text{Re } \chi(\omega)$  の変調に関係している。 $\Delta T/T(\omega, \tau)$  信号の表式 (式 4.5) に  $\mathcal{P}^{(3)}(t; \tau)$  のフーリエ変換を代入することで、信号を周波数領域において以下のように直交位相表示することができる。

$$\begin{aligned} \Delta T/T(\omega, \tau) &= -\omega \text{Im} \left\{ \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}^*(\omega) \mathcal{F} \left[ \mathcal{P}^{(3)}(t; \tau) \right] \right\} \\ &= \mathcal{C}(\omega) \cos(\omega_0 \tau + \varphi_0) + \mathcal{S}(\omega) \sin(\omega_0 \tau + \varphi_0). \end{aligned} \quad (4.12)$$

ここで、 $\cos$  振幅  $\mathcal{C}(\omega)$  と  $\sin$  振幅  $\mathcal{S}(\omega)$  は、それぞれ吸収スペクトル  $\text{Im } \chi(\omega)$  と分散スペクトル  $\text{Re } \chi(\omega)$  と Probe 電場スペクトル  $\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}(\omega)$  を含んだ関数である。完全な表式は付録 B.3.2 を参照せよ。図 4.8 の  $\varphi_0 = \pi$  の場合、 $\tau/T_0 = 0$  における  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  変調スペクトルは  $\text{Im } \chi(\omega)$  の変調に関係した  $\cos$  振幅のみの寄与であり、 $\tau/T_0 = 1/4$  における  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  変

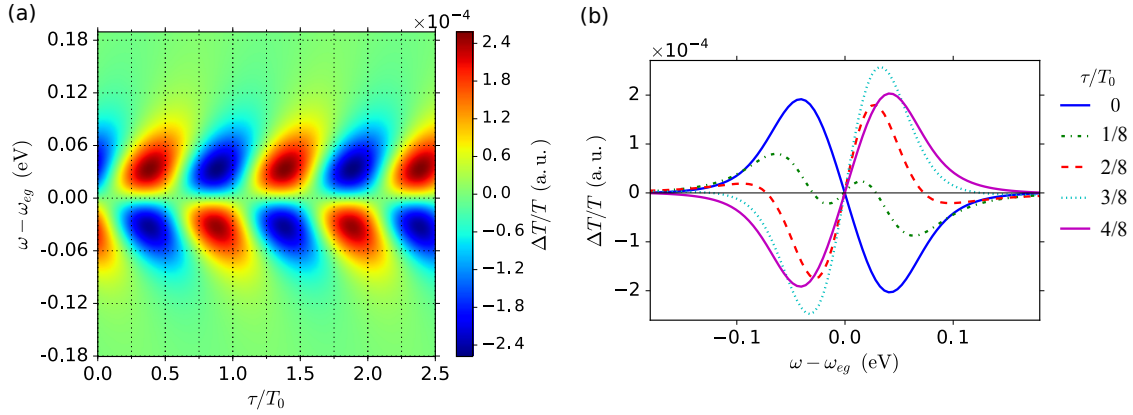


図 4.8: RBM 波束が誘起する  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  のモデル計算の結果。(a) 遅延時間  $\tau$  と Probe 周波数  $\omega$  に対する  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  スペクトルの 2 次元プロット。(b)  $\tau/T_0 = 0$  から  $\tau/T_0 = 1/2$  まで 1/8 周期ごとの瞬間における  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  スペクトル。

調スペクトルは  $\text{Re } \chi(\omega)$  の変調に関係した  $\sin$  振幅のみの寄与である。したがって、 $\text{Im } \chi(\omega)$  の変調の後  $\pi/2$  位相遅れて  $\text{Re } \chi(\omega)$  の変調が現れる。その中間の位相では、 $\mathcal{C}(\omega)$  と  $\mathcal{S}(\omega)$  の重ね合わせとなる。それぞれ変調成分の物理的解釈については、4.4.3 節で議論する。

### 4.3.2 コヒーレント RBM 振動信号の検出プロファイル

次に、検出プロファイルに関して実験と計算結果を詳細に比較するために、式 4.12 を以下のように振幅と位相で表す。

$$\Delta T/T(\omega, \tau) = A(\omega) \cos(\omega_0 \tau + \phi(\omega)), \quad (4.13)$$

ここで、

$$A(\omega) = \sqrt{\mathcal{C}(\omega)^2 + \mathcal{S}(\omega)^2} \quad (4.14)$$

$$\phi(\omega) = \varphi_0 - \arctan(\mathcal{S}(\omega), \mathcal{C}(\omega)) \quad (4.15)$$

がそれぞれ 4.1.2 節で定義した振幅および位相の検出プロファイルの表式を与える。

図 4.9(a,b) に、 $A(\omega)$  および  $\phi(\omega)$  プロファイルの実験と計算結果の比較を示す。破線は、吸収相関関数 (式 4.11) における  $\omega_{eg}$  と  $\gamma$  を、定常吸収スペクトルの (6,5)- $E_{11}$  ピークのスペクトル解析から決めた場合 ( $\omega_{eg} = 1.255$  eV,  $\gamma = 4.05$  meV, cf. 2.4 節) の計算結果である。ここではプロファイルの形状に焦点を絞るために、 $A(\omega)$  の最大値で規格化し、

$\phi(\omega)$  のオフセット  $\varphi_0$  (波束の初期位相) を任意に設定している。また、波束振幅  $Q_0$  は 1 より小さいとしている。破線のプロファイルは、図 4.5 における定常吸収スペクトルの単純な微分形状よりは実験結果に近いが、依然として実験結果より幅が狭く、スペクトル位置がシフトしている。 $\phi(\omega)$  の破線は、 $A(\omega)$  の幅に対応して  $\pi/2$  位相変化が急であることがわかる。つまり、観測される検出プロファイルは、定常吸収過程の (小振幅の RBM 波束による) 変調で単純に説明することはできない。

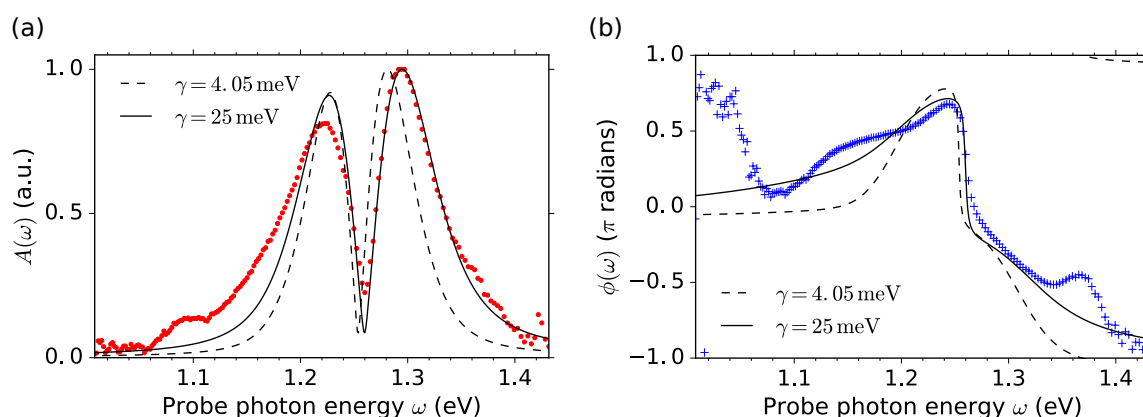


図 4.9: RBM の振幅  $A(\omega)$ ・位相  $\phi(\omega)$  検出プロファイルの実験結果 (点: Pump 中心周波数 1.33 eV のデータ) とモデル計算結果 (破線: 測定された定常吸収スペクトルから  $\omega_{eg}$  と  $\gamma$  を決めた場合, 実線:  $A(\omega)$  の実験結果をフィットするよう  $\omega_{eg}$  と  $\gamma$  を調整した場合) の比較。ここで、波束振幅  $Q_0 < 1$  としている。

検出プロファイルの広がりをもたらす原因として第 1 に考えられるのは、大振幅の振動波束による効果である。付録 B.3.2 の図 B.2 のシミュレーションで示すように、ポテンシャルの変位と波束振幅の積  $\Delta_0 Q_0$  が 1 に比べて大きくなると、高次の変調成分に重心が移る結果、振幅  $A(\omega)$  プロファイルの広がりにつながる。実際、RBM の典型的な値  $\Delta_0 = 0.2(0.3)$  の場合 [60, 56, 61], 波束振幅は  $Q_0 = 7(5)$  であれば、計算結果は実験結果をよく再現することがわかる (計算結果は、次に示す図 4.9 の実線とほとんど同じである)。ただし、この計算では減衰しない振動波束を仮定しているため、 $\tau = 0.3-10$  ps の平均値が  $Q_0 = 7(5)$  である必要がある。 $Q_0 = 7(5)$  という値は非常に大きい。半導体における変位励起の場合、駆動される波束の振幅は Pump 光パルスによって生成される電子密度に比例して増大する。SWNT における変位励起の微視的計算によれば、典型的な励起密度の場合、SWNT の長さあたりの  $Q_0$  は 3-4 程度まで大きくなると予想されている [108]。誘導ラマン過程の場合では一般に変位励起の場合より波束振幅がずっと小さい [89] ことを考えると、変位励起の場合にはこの可能性は十分考えられる。

しかし、上述の効果では、検出プロファイルのエネルギーシフトを説明することはできない。振幅（検出）プロファイル  $A(\omega)$  の広がりとしフトの両方をもたらす要因として考えられるのは、励起子の多体相互作用によるスペクトルの変化である。4.4.2 節で詳しく議論するように、励起子多体効果は、現象論的に励起子スペクトルの共鳴周波数  $\omega_{eg}$  と均一線幅  $\gamma$  の変化として現象論的に特徴付けることができる。そこで、吸収相関関数（式 4.11）における  $\omega_{eg}$  と  $\gamma$  を定常吸収スペクトルの場合から変化させ、図 4.9 の実線のように実験結果をフィットするように決めた。その結果、 $\omega_{eg} = 1.260$  eV と  $\gamma = 25$  meV のとき、先程の  $Q_0$  の効果とまったく同じように、実験結果を再現することがわかる。

いずれの原因にせよ、以上で議論した効果を考慮して振幅（検出）プロファイル  $A(\omega)$  をフィットしたとき、同時に特徴的な位相（検出）プロファイル  $\phi(\omega)$  も再現されることがわかる。特に、高エネルギー側のプロファイルはほぼ完璧に再現される。ただし、観測される低エネルギー側のプロファイルの形状は、モデル計算より広がる傾向が見られる。このことは、いま単純に吸収相関関数（または線形吸収スペクトル）のモデルとして平衡状態で評価した表式を仮定しているが、非平衡状態において励起子の緩和ダイナミクス（またはスペクトル形状）に何らかの変化が生じている可能性を示唆する。加えて、共鳴から離れたところのプロファイルには、特に  $\phi(\omega)$  プロファイルで明らかであるように、モデル計算からの再現性のあるずれが見られる。以上のような細かいずれがあるにせよ、相関した振幅と位相の検出プロファイルが再現されることは、前節の検出過程の記述が正しいことを強く示す。また、 $\phi(\omega)$  の  $\pi/2$  位相遅れの形状も定量的に再現されたことは、広帯域 Probe にわたる時間ゼロ補正の精度が非常に高いことを示す。

## 4.4 考察

### 4.4.1 誘導放出過程の変調の寄与

4.2.2 節で述べたように、以上の計算では Probe 光の吸収過程の変調のみを考え、誘導放出過程を変調する信号を考えなかった。その理由は、実際、そのような信号の寄与は確認されないからである。この節では、それを検証するために、RBM 波束が  $E_{11}$  励起子状態からの誘導放出を変調する場合に観測されると予想される検出プロファイルを計算し、実験結果と比較する。

電子励起状態の振動波束  $\bar{Q}_e(t)$  によって誘起される誘導放出過程は、式 4.8 を基底状態の波束  $\bar{Q}_g(t)$  によって変調される  $C_g^{\text{eff}}(t, t_3)$  と区別して、

$$C_e^{\text{eff}}(t, t_3) = \langle \hat{P}(t) \hat{P}(t_3) \rangle_{\text{eq}'} \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_3}^t ds g_{\text{e-ph}} \bar{Q}_e(s) \right] \quad (4.16)$$

と与えられる。ここで、 $\langle \hat{P}(t)\hat{P}(t_3) \rangle_{\text{eq}}$  は電子励起状態  $|e\rangle$  上で格子緩和した状態において評価した分極の時間相関関数とする。格子緩和は十分速く、コヒーレント振動信号を観測する時間スケールでは、自発発光する直前と同じ状態になっていると仮定する。式 4.16 は、式 4.11 と同様にスペクトル形状関数  $g(t)$  を使って評価することができる（付録 A 参照）。ただし、正確なスペクトル形状の再現のためには、あらゆる振動モードや環境との結合を取り入れる必要がある。そこで、現実的な吸収 (abs) および誘導放出 (SE, stimulated emission) のスペクトル形状、

$$\text{Im } \chi_{\text{abs}}(\omega) \propto \text{Re} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \hat{P}(t)\hat{P}(0) \rangle_{\text{eq}}, \quad (4.17)$$

$$\text{Im } \chi_{\text{SE}}(\omega) \propto \text{Re} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \hat{P}(t)\hat{P}(0) \rangle_{\text{eq}'}, \quad (4.18)$$

を考慮するために、ここでは実験的に測定された定常吸収スペクトル形状  $\sigma_{\text{abs}}(\omega)$  および定常発光スペクトル形状  $\sigma_{\text{SE}}(\omega)$  (cf. 図 2.1) から  $\text{Im } \chi_{\text{abs}}(\omega)$  および  $\text{Im } \chi_{\text{SE}}(\omega)$  を作る。 $\text{Im } \chi_{\text{abs,SE}}(\omega)$  と  $\sigma_{\text{abs,SE}}(\omega)$  の関係は付録 A を参照せよ。ここで、図 2.1 で測定されたスペクトルには (6,5)-SWNT のみが含まれることを前提としている。第 2 章で解析したように、この仮定は (6,5)- $E_{11}$  ピークの近傍では十分妥当である。それぞれの複素感受率  $\chi_{\text{abs,SE}}(\omega)$  の実部は、 $\text{Im } \chi_{\text{abs,SE}}(\omega)$  の Kramers-Kronig 変換

$$\text{Re } \chi(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\text{Im } \chi(\omega')}{\omega' - \omega} \quad (4.19)$$

により作る。こうして、 $\chi(\omega) = \text{Re } \chi(\omega) + i \text{Im } \chi(\omega)$  を得て、それを信号の周波数領域の表式 (式 4.12) に入力する。一般に、吸収と誘導放出過程の変調の寄与は観測される信号に重なり、それぞれの共鳴項のみをとれば、トータルの応答関数は、

$$\chi^{\text{eff}}(t, t_3) = \frac{i}{\hbar} \theta(t - t_3) \left\{ C_g^{\text{eff}}(t, t_3) - \left( C_e^{\text{eff}}(t, t_3) \right)^* \right\} \quad (4.20)$$

と書ける。

図 4.10 に、振幅プロファイル  $A(\omega)$  の計算結果と実験結果との比較を示す。最初に、 $E_{22}$ -Pump/ $E_{22}$ -Probe の場合、 $E_{22}$  励起子からの発光は観測されないため、吸収過程の変調  $C_g^{\text{eff}}(t, t_3)$  の寄与だけが想定される。実際、その計算結果 (図 4.10,  $E_{22}$ : 実線) は実験結果の形状をかなりよく再現している。ただし、この計算結果は 4.1.2 節で行った単純な定常吸収スペクトルの 1 階微分の絶対値の形状とほとんど変わらないことがわかり、実験結果とのずれの傾向は 4.1.2 節で記述した特徴と同じである。

ここでより興味があるのは、吸収の変調  $C_g^{\text{eff}}(t, t_3)$  と誘導放出の変調  $C_e^{\text{eff}}(t, t_3)$  両方の

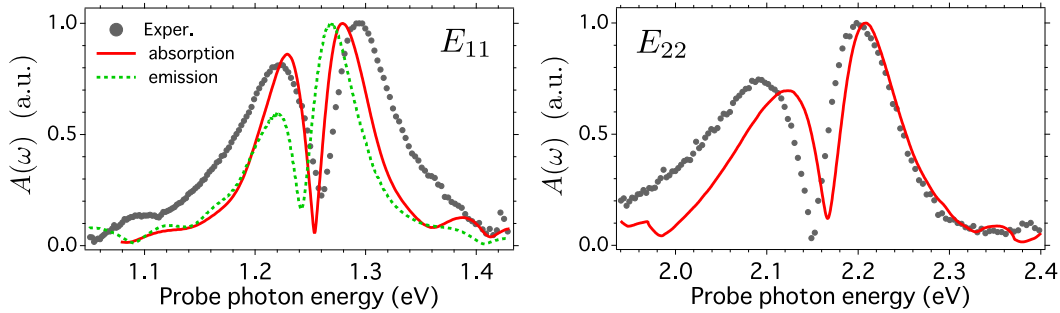


図 4.10: RBM の振幅 (検出) プロファイルの実験結果 (点) と吸収過程の変調  $C_g^{\text{eff}}(t, t_3)$  の寄与 (実線) と誘導放出過程の変調  $C_e^{\text{eff}}(t, t_3)$  の寄与 (破線) の計算結果の比較。

寄与が想定される  $E_{11}$ -Pump/ $E_{11}$ -Probe の場合である。計算された  $C_g^{\text{eff}}(t, t_3)$  の寄与 (図 4.10,  $E_{11}$ : 実線) の特徴は, 図 4.9 (破線) のモデル計算の場合と基本的に同じである。一方,  $C_e^{\text{eff}}(t, t_3)$  の寄与 (図 4.10,  $E_{11}$ : 破線) は, 発光スペクトルの Stokes シフトのために 10 meV だけ低エネルギー側にシフトしている。加えて, プロファイル形状は高エネルギー側が急峻になる発光スペクトル形状を反映し, 高エネルギー側のほうが大きく非対称になっている。したがって, もし  $C_e^{\text{eff}}(t, t_3)$  の寄与が信号に重なっている場合, 観測される  $A(\omega)$  プロファイルは高エネルギー側のピークがより高く, ディップがより高くなるはずである。したがって,  $E_{11}$  の場合でも  $C_e^{\text{eff}}(t, t_3)$  の寄与はほとんどなく,  $C_g^{\text{eff}}(t, t_3)$  の寄与が支配的であると言える。

#### 4.4.2 検出プロファイルにおける励起子多体効果

4.3 節では, 観測される検出プロファイルの広がりやエネルギーシフトの原因が励起子の多体効果であるという解釈を提案した。この扱いは, 分子系で開発された Kumar らの有効線形応答アプローチ [78] からの飛躍であり, ad hoc に導入したこの取扱いを正当化する必要がある。そこで, この節では検出プロファイルから評価される励起子スペクトルの変化を, 半経験的な摂動的平均場 (Hartree-Fock) 理論による見積もりと比較し, 励起子多体効果の可能性を議論する。

光励起後の吸収スペクトルが平衡状態から変化する現象は, 半導体ナノ構造に対する非線形分光においてよく知られている (たとえば, [161, 153])。図 4.11 に, 時間分解 Pump-Probe 実験の状況を模式的に描いた。半導体の光吸収スペクトルの非線形性は, 原子・分子系のようにポピュレーションの基底状態と電子励起状態のあいだの再配分によって起こるのでなく, Pump 光パルスによって生成されている (束縛あるいは非束縛) 励起子との多体相互作用によって生じる [161, 109]。このような励起子の多体効果は, 励起子の振動子強度

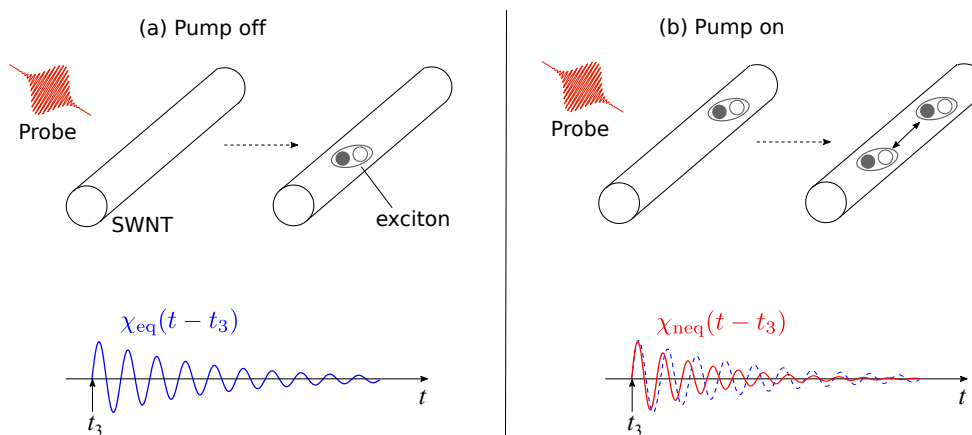


図 4.11: 半導体 SWNT の時間分解 Pump-Probe 実験の模式図。(a) Pump 光がない場合の弱い Probe 光応答。(b) Pump 光によって励起子が生成されている非平衡系の Probe 光応答は、励起子の多体相互作用によってスペクトルが変化する。下図はそれぞれの場合の応答関数  $\chi(t - t_3)$  のイメージを表す。

の減少や共鳴エネルギーのシフト，均一線幅（位相緩和レート）の変化として，非平衡状態のスペクトル的性質にくりこんで扱われる [39, 162]。振動子強度の減少は，4.1.1 節ですすでに言及したが，パウリの排他原理による Phase-space filling [39] で記述される。励起子共鳴エネルギーのシフトは，電子（または正孔）間の交換相互作用による準粒子の自己エネルギー補正と排他原理による電子正孔間の直接相互作用の補正によって記述される [39]。また，他の電子正孔対による動的な遮蔽もエネルギーシフトに寄与する。励起子の多体相互作用による均一線幅広がり，しばしば衝突広がり (collisional broadening) と呼ばれ，弾性的な励起子-励起子散乱による純位相緩和と Auger 型の励起子-励起子対消滅による寿命減少に分けられる [163, 153]。最近，Langlois ら [145] は，以上のような励起子多体効果の観点から，半導体 SWNT の時間分解  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  スペクトルを解析し，Schmitt-Rink らの摂動的平均場アプローチ [39] を 1 次元モデルの場合に適用して議論した。

表 4.1 に，Langlois らが行った摂動的平均場アプローチによる励起子共鳴エネルギーシフト  $\Delta\epsilon$  と均一線幅広がり  $\Delta\gamma$  の見積もりと，RBM 検出プロファイルから評価した値と， $\Delta T/T$  スペクトルのモーメント解析による評価値を示す。平均場アプローチによる理論値の計算条件は，以下のとおりである。有効質量近似において，点接触型クーロンポテンシャルを仮定した 1 次元励起子モデルに対して，Schmitt-Rink らの平均場アプローチを適用して計算している。衝突広がり  $\Delta\gamma$  は，弾性的励起子-励起子散乱が支配的であり [153]，励起子間の電子（または正孔）交換相互作用による励起子密度依存の線幅を Born 近似の枠組みで計算している [163]。以上の計算結果は，励起子密度  $n_{\text{ex}}$  に比例して， $\Delta\epsilon = E_{ba_{\text{ex}}} n_{\text{ex}}$ ,



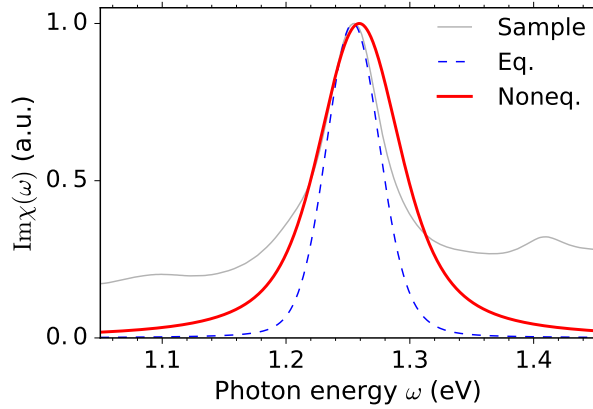


図 4.12: (破線) (6,5)- $E_{11}$  の吸収スペクトル  $\text{Im}\chi_{\text{eq}}(\omega)$  と (実線) 観測された検出プロファイルを再現する吸収スペクトル  $\text{Im}\chi_{\text{neq}}(\omega)$ 。グレーの線は試料の定常吸収スペクトル。

$\Delta\gamma = 1.4E_b a_{\text{ex}} n_{\text{ex}}$ ,  $\Delta f/f_{\text{ex}} = -(5/2)a_{\text{ex}} n_{\text{ex}}$  となる [145]。ここで、 $\Delta\gamma$  の係数の計算には、点接触型クーロンポテンシャルを仮定し、(6,5)-SWNT の  $E_{11}$  励起子の励起子束縛エネルギー  $E_b = 350$  meV と励起子ボーア半径  $a_{\text{ex}} = 1.5$  nm, (不均一広がりを含めた正味の) 線幅  $\Gamma = 25$  meV (HWHM) [164] のパラメータを使っている [145, 153]。この  $\Gamma = 25$  meV という値は、本研究で用いた試料の (6,5)- $E_{11}$  ピークの Voigt 線幅  $f_V/2$  とほぼ同じである。この表では、実験的評価が難しい  $n_{\text{ex}}$  を消去するために、振動子強度の変化率  $|\Delta f/f_{\text{eq}}|$  で規格化し、 $\Delta\epsilon/|\Delta f/f_{\text{eq}}| = 0.56E_b|\Delta f/f_{\text{eq}}|$ ,  $\Delta\gamma/|\Delta f/f_{\text{eq}}| = 0.4E_b|\Delta f/f_{\text{eq}}|$ , (6,5)-SWNT の  $E_{11}$  励起子束縛エネルギー  $E_b \approx 350$  meV [29, 36] を使って評価した値である。この見積り誤差は、このモデルにおいて上記のすべてのパラメータの誤差で決まり、この後で議論する。

表 4.1 の 2 行目は、図 4.9 における RBM 検出プロファイルから評価した値である。図 4.12 (赤の実線) に、RBM 検出プロファイルをフィットする (非平衡状態の) 吸収スペクトル  $\text{Im}\chi_{\text{neq}}(\omega)$  を示した。図 4.9 から、 $\text{Im}\chi_{\text{neq}}(\omega)$  の定常吸収スペクトル (図 4.12, 破線)  $\text{Im}\chi_{\text{eq}}(\omega)$  からのエネルギーシフトは、 $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_{\text{neq}} - \Delta\epsilon_{\text{eq}} = +5\text{-}10$  meV, 均一線幅広がり  $\Delta\gamma = \gamma_{\text{neq}} - \gamma_{\text{eq}} = 25 \pm 1$  meV である。表 4.1 では、上述の理由から  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  スペクトルから評価した振動子強度の変化率  $|\Delta f/f_{\text{eq}}| = 0.14$  により規格化して示している。モーメント解析の方法については、文献 [145] を参照せよ。ここで、検出プロファイルは遅延時間  $\tau = 0.3$  ps 以降のデータの平均であるため、この  $|\Delta f/f_{\text{eq}}|$  の値も同じ  $\tau$  範囲の  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  スペクトルから評価した平均値をとっている。表 4.1 の 3 行目は、高純度 (6,5)-SWNT 分散液の  $\Delta T/T$  スペクトルのモーメント解析 [145] による評価値である。ここで、上述の検出プロファイルによる評価値と比較するために、同じ  $|\Delta f/f_{\text{eq}}| = 0.14$  により規格化して



表 4.1: 励起子多体効果の理論的見積もりと 2 種類の実験的評価値の比較。

評価方法	$\Delta\epsilon/ \Delta f/f_{\text{eq}} $ (meV)	$\Delta\gamma/ \Delta f/f_{\text{eq}} $ (meV)
平均場アプローチ [145]	140	196
RBM 検出プロファイル (図 4.9, 実線)	36-71	$179 \pm 7$
$\Delta T/T$ スペクトルのモーメント解析 [145]	$39 \pm 5$	$19 \pm 5$

示している。

$\Delta\epsilon/|\Delta f/f_{\text{eq}}|$  は, 3つの場合いずれも (高エネルギーへの) ブルーシフトである点で整合しており, オーダーとしても十分満足できる。理論的見積もりは, 2種類の実験的評価値より 2-3 倍過大評価する傾向にある。過大評価の原因としては, (1) 点接触型の相互作用を仮定していること [145] と, (2) この計算で考慮していない遮蔽によるレッドシフトの寄与が考えられる。1次元励起子の場合, 幾何学的に遮蔽による寄与はないと考えられるが, 励起子から分裂した自由キャリアによりある程度の遮蔽が起こる可能性が考えられる [145]。実際, 4.1.1 節で述べたように, この実験では自由キャリアの存在を示すトリオンの PA 信号が観測されている。また,  $\Delta\gamma/|\Delta f/f_{\text{eq}}|$  も理論的見積もりは過大評価する傾向にある。Langlois ら [145] は, 点接触型相互作用の近似により励起子ボア半径  $a_{\text{ex}}$  を過小評価している可能性を挙げた。それでも,  $a_{\text{ex}} = 2.5$  nm の場合でも, 理論的見積もりはモーメント解析の結果を 4 倍過大評価する結果であった [145]。一方, RBM 検出プロファイルによる評価は, モーメント解析の結果より理論的見積もりに近いことがわかる。上述のように  $a_{\text{ex}}$  を過小評価している場合, 検出プロファイルの結果は理論的見積もりを逆に上回るかもしれない。それでも, 4.3 節で議論したように, 大振幅の RBM 波束による検出プロファイルの広がりへの寄与も考えれば, 理論的見積もりと一致する可能性がある。

以上より, RBM 検出プロファイルの広がりとしフトは, 励起子多体効果により定量的にも十分説明できる範囲内にあると言える。検出プロファイルの広がりとしフトのダイナミクスが, 励起子密度のダイナミクスと一致することを確認することで, この仮説をさらに検証することができるだろう。もしこの仮説が正しいとすれば, RBM 検出プロファイルによる励起子多体効果の評価法には,  $\Delta T/T$  スペクトルのモーメント解析による評価に対して利点がある。 $\Delta T/T$  スペクトルのモーメント解析では, 現実的に純度 100%の試料は現在得られないため, 他の  $(n, m)$ -SWNT の信号の重なりの影響を受ける。一方で, RBM 検出プロファイルでは, フーリエ変換により (6,5)-RBM 波束による寄与だけを取り出すことで他の  $(n, m)$ -SWNT のスペクトルの重なりの影響を排除できる。また,  $\Delta T/T$  スペクトルには, PA 信号の起源に関して問題が残っている。Langlois らも指摘したように, PA バンドのシフトは, 報告によりレッドシフト [165, 166] とブルーシフト [48, 145, 41] が観測されおり, 一貫性が確認されていない。本実験でも, PA バンドはレッドシフトしてお

り、 $\Delta\epsilon$  のブルーシフトという結果と矛盾している。したがって、 $\Delta T/T$  スペクトルのモーメント解析の評価方法に関しては、PA バンドの起源をはっきりさせる必要がある。

#### 4.4.3 先行研究の問題点と $\pi/2$ 位相遅れの成分の物理的意味

最後に、先行研究における RBM 検出プロファイルの計算方法の問題点を指摘する。それに関連して、本研究で明らかになった位相の検出プロファイル  $\pi/2$  位相遅れの成分の物理的意味について議論する。

先行研究で Kobayashi ら [104] は、可視域の 7-fs パルスを使い  $E_{22}$  励起子遷移に対する Pump-Probe 実験を行った。彼らは (6,4), (6,5), (8,3)-SWNT の振幅 (検出) プロファイルを解析したが、位相 (検出) プロファイルまでは解析しなかった。彼らは 3 次の非線形感受率  $\chi^{(3)}(\omega)$  を以下のような経験的な方法で計算することで振幅プロファイルを再現した。第 1 に、虚部  $\text{Im}\chi^{(3)}(\omega)$  として、(Pump 光スペクトルと重なりを考慮した) 吸収スペクトル  $\text{Im}\chi(\omega)$  を  $\pm\omega_0$  だけシフトさせた差分スペクトルの成分 ( $+\omega_0$ : Stokes 成分,  $-\omega_0$ : anti-Stokes 成分) から構成されると仮定した (cf. 文献 [104] の式 (16))。この式は、本研究で用いた有効線形応答アプローチにおける  $\text{Im}\chi^{\text{eff}}(\omega)$  に対応する (cf. 付録 B.3.2 の式 B.36)。 $\text{Im}\chi^{\text{eff}}(\omega)$  は、線形感受率の虚部 (吸収スペクトル)  $\text{Im}\chi(\omega)$  の変調に関係し、 $\Delta T/T(\omega, \tau)$  信号 (式 4.12) における  $\cos$  振幅  $\mathcal{C}(\omega)$  の寄与し、図 4.13(a) の実線のような形状になる。ただし、Kobayashi らが用いた経験的表式は  $\chi^{\text{eff}}(\omega)$  の  $Q_0\Delta_0$  の 1 次までの近似式 (式 B.40 と式 B.41) に対応する ( $Q_0\Delta_0$  が大きい場合の効果については、4.3 節と付録 B.3.2 で議論した)。彼らは以上の信号への寄与を、スペクトルの差分 (difference) で与えられるため、"DIF" タイプの寄与 [104] と呼んだ。

第 2 に、Kobayashi らは、線形吸収スペクトルの 1 階微分 (derivative) のスペクトルに従う "DER" 寄与 [104] を経験的に導入した。コヒーレント振動に伴う Probe 光パルスの位相変調についての議論から、彼らはこの寄与は  $\text{Re}\chi^{(3)}(\omega)$  に対応するものと考えた [104]。有効線形応答アプローチにおいて、 $\text{Re}\chi^{(3)}(\omega)$  の寄与は  $\text{Re}\chi^{\text{eff}}(\omega)$  に対応する。 $\text{Re}\chi^{\text{eff}}(\omega)$  は、線形感受率の実部 (分散スペクトル)  $\text{Re}\chi(\omega)$  の変調に関係し、式 4.12 における  $\sin$  振幅  $\mathcal{S}(\omega)$  の寄与する。 $\mathcal{S}(\omega)$  は  $\text{Re}\chi(\omega)$  の変調による成分である。したがって、 $\text{Re}\chi(\omega)$  は媒質の屈折率に寄与し、波束運動による  $\text{Re}\chi(\omega)$  の変調は Probe 光電場の位相変調を引き起こす、という物理的解釈は同じである。

しかし、 $\mathcal{S}(\omega)$  スペクトルは、彼らが仮定したような  $\text{Im}\chi(\omega)$  の 1 階微分とは異なる。式 B.39 が示すように、 $\text{Re}\chi^{\text{eff}}(\omega)$  は  $\text{Re}\chi(\omega)$  の差分スペクトルから構成され、その結果、図 4.13(a) の破線のように、確かに共鳴周波数近傍では  $\text{Im}\chi(\omega)$  の 1 階微分形状に近くなるが、( $\text{Re}\chi(\omega)$  の差分がメキシカンハット型のような形状になることに由来して) 共鳴から離れた領域で  $\mathcal{S}(\omega)$  の符号が変化する。図 4.13(a,b,c) の線上の黄色とマゼンダ色の目印

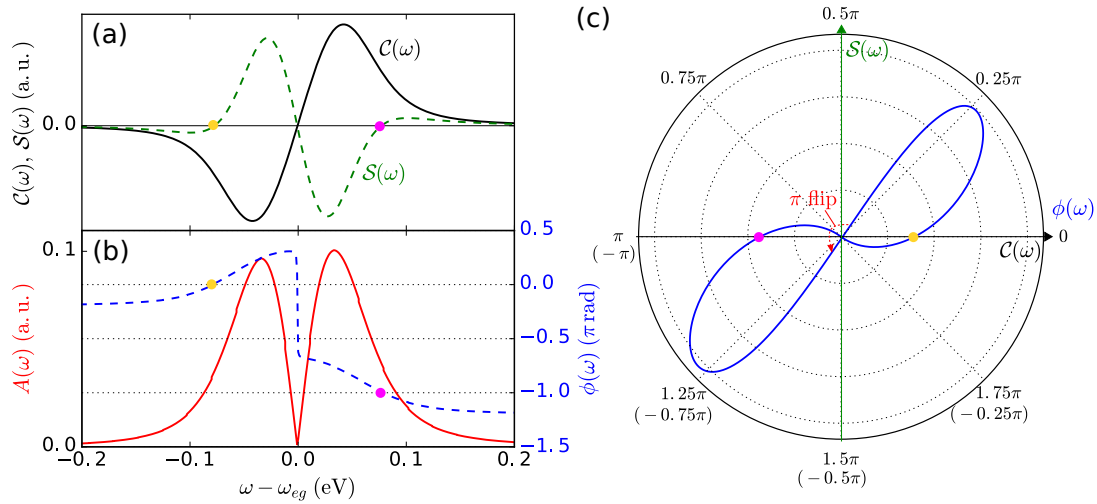


図 4.13: 位相の検出プロファイル  $\phi(\omega)$  における  $\pi/2$  位相遅れの由来。(a)  $\Delta T/T$  変調信号の直交位相振幅  $C(\omega)$ ,  $S(\omega)$ , (b) 振幅  $A(\omega)$  と位相  $\phi(\omega)$  の検出プロファイル ( $\varphi_0 = \pi$  の場合), (c) (b) を極座標表示したもの。

は,  $S(\omega) = 0$  となる 2 点である。そこから離れると  $S(\omega)$  の符号が変化し, 非共鳴極限で  $C(\omega)$  と  $S(\omega)$  は同符号でゼロに収束していく。

以上のような  $\sin$  振幅成分  $S(\omega)$  があるからこそ, 位相プロファイル  $\phi(\omega)$  は共鳴から非共鳴にかけて  $\pi/2$  変化することが説明できる。 $\phi(\omega)$  の変化を見やすくするために, 図 4.13(c) に振幅  $A(\omega)$  と位相  $\phi(\omega)$  を極座標表示した。 $x$  軸と  $y$  軸は  $C(\omega)$  と  $S(\omega)$  の値である。 $\phi(\omega)$  が共鳴  $\omega = \omega_{eg}$  において  $\pi$  反転 (flip) することは, 線が原点を通過するところに対応する。その後, 黄色とマゼンダ色の目印まで位相はおよそ  $\pi/4$  変化する。波束の初期位相が  $\varphi_0 = \pi$  の場合, この 2 点で  $\phi(\omega) = 0$  または  $\pi$  となる。さらに共鳴から離れ, 非共鳴極限で  $\pi/4$  ( $45^\circ$ ) 変化する。その結果, 極座標表示において位相は共鳴から非共鳴の極限までで合計  $\pi/2$  ( $90^\circ$ ) 変化する。この極座標表示から明らかのように, 上述の位相変化は,  $y$  軸の  $S(\omega)$  の符号変化に関係しており, 共鳴と非共鳴の極限において  $C(\omega)$  と  $S(\omega)$  が異なる相対符号をもって原点に収束することによる。言い換えれば,  $\pi/2$  位相遅れの特徴は, (a) の  $S(\omega)$  のような特徴的な  $\sin$  振幅成分の寄与があること示す証拠である。

また, Kobayashi らは上述の "DIF" 寄与と "DER" 寄与の割合を調整することで, 振幅プロファイルをフィットした。しかし, 両者の割合を調整することは物理的に正当化できないと言える。その理由は,  $C(\omega)$  と  $S(\omega)$  が関係する  $\text{Im} \chi(\omega)$  と  $\text{Re} \chi(\omega)$  は, 線形応答における因果律により Kramers-Kronig 関係式で結ばれるために互いに独立でないからである。この性質は, 時間領域における 3 次の非線形応答関数を線形応答関数に対する動的変調で表すという有効線形応答アプローチに基づいている。この仮定の妥当性は, Kumar ら [78]

により有効線形応答アプローチが完全な3次の非線形応答の計算を再現することから確認されている。

最後に、 $\pi/2$  位相遅れの成分の物理的意味について考察する。そのために、表 4.2 のように、 $C(\omega)$  と  $S(\omega)$  変調成分を振動波束の変位と運動量に対応付けてみる。 $\cos$  成分  $C(\omega)$  は、吸収スペクトル  $\text{Im} \chi(\omega)$  の変調に関係している。4.3.1 節のモデル計算から明らかなように、 $C(\omega)$  は振動波束の変位  $\bar{Q}(t)$  と同期している。一方、 $\sin$  成分  $S(\omega)$  は、分散スペクトル  $\text{Re} \chi(\omega)$  の変調に関係している。運動量  $\bar{P}(t)$  は変位  $\bar{Q}(t)$  の時間微分であり  $\pi/2$  の位相遅れがあることから、 $S(\omega)$  は  $\bar{P}(t)$  と同期していることがわかる。Probe 光電場とフォノンの相互作用により生じる Probe 光電場の位相変化（分散）は、周波数領域で Probe 光パルスのスペクトル広がりをもたらす。その位相変化が振動波束の変位に対して  $\pi/2$  位相遅れている運動量によって変調を受ける。これが  $\pi/2$  位相遅れの成分  $S(\omega)$  の起源であると言える。

表 4.2: 振動波束による  $\Delta T/T$  信号の変調成分の古典的対応

$\Delta T/T$ 信号	変調される線形感受率	波束運動
$\cos$ 振幅 $C(\omega)$	虚部 $\text{Im} \chi(\omega)$	変位 $\bar{Q}(t)$
$\sin$ 振幅 $S(\omega)$	実部 $\text{Re} \chi(\omega)$	運動量 $\bar{P}(t)$

## 4.5 結論

この章では、広帯域 Probe による RBM 波束の検出プロファイルに関して、実験と Pump-Probe 信号のモデル計算を比較することで、RBM 波束の検出過程（波束と  $\Delta T/T$  信号の関係）を確立した。Probe 光パルスの群遅延を補正することにより、広帯域にわたる位相（検出）プロファイルにおける  $\pi/2$  位相遅れの特徴を明らかにした。有効線形応答アプローチによるコヒーレント振動成分の計算から、相関した振幅と位相の検出プロファイルを再現されることを示した。 $\pi/2$  位相遅れの特徴は、振動波束による吸収スペクトル  $\text{Im} \chi(\omega)$  の変調に関係する  $\cos$  振幅成分  $C(\omega)$  だけでなく、分散スペクトル  $\text{Re} \chi(\omega)$  の変調に関係する  $\sin$  振幅成分  $S(\omega)$  の寄与があることを示す証拠である。この結果により、RBM 波束の検出過程を確立した。

また、検出プロファイルの詳しい解析により、分子描像からの逸脱を示唆する結果を見出した。第 1 に、吸収過程の変調の寄与が支配的であり、比較的長寿命である  $E_{11}$  励起子状態からの誘導放出過程を変調する寄与はほとんど観測されないことを確認した。第 2 に、検出プロファイルには、定常吸収スペクトルの変調に対して、明らかなエネルギーシフトと広がりがあることを見出した。このスペクトル変化が励起子の多体効果によって起こる

可能性を提案した。摂動的平均アプローチによる理論的見積もりから、励起子共鳴エネルギーのくりこみ効果と衝突広がり効果として十分説明できる範囲にあることを確認した。



## 5

# RBM 波束の生成過程 — 初期位相の Pump 中心周波数依存性

本章では、第 4 章で確立した検出過程にもとづいて、RBM 波束の波長可変 Pump 光パルスに対する振る舞いを調べることで、いよいよその生成過程（誘導ラマン過程か変位励起か）を決定する。最初に、導入として振動波束の初期位相が Pump 中心周波数に依存して変化するメカニズムについて説明し、任意の Pump 光パルスが生成する波束の量子力学的計算方法を示す。それにもとづいて波束の初期位相の Pump 中心周波数依存性を RBM の場合でシミュレーションし、それを検証するための実験条件を決める。Pump および Probe 周波数依存性を考慮したモデル計算と実験結果を比較し、生成過程を明らかにする。考察では、第 4 章と本章の結果を総合して、RBM 波束の生成と検出過程の描像と  $E_{22}$  励起子の緩和の影響について議論する。最後に、観測される RBM 振動信号の初期位相から電子格子相互作用の符号を知ることができるかという問題について議論する。

## 5.1 導入とシミュレーション

### 5.1.1 古典論による定性的議論

序論で述べたように、光パルスによる振動波束の生成過程には、誘導ラマン過程によって基底状態に作られる場合と変位励起によって電子励起状態に作られる場合がある。誘導ラマン過程の場合、振動波束の初期位相は Pump 中心周波数  $\omega_{\text{pu}}$  に依存することが知られているが [167, 100, 78, 89]、変位励起の場合は依存しないと考えられている。この節では、導入として振動波束の Pump 光パルス依存性のメカニズムを古典論から定性的に説明する。

#### 振動波束の運動量 $P$

振動波束の初期位相は、式 4.10,  $\varphi_0 = -\arctan(\bar{P}_0, \bar{Q}_0)$  で定義され、波束の変位と運動量の平均、 $\bar{Q}_0$  と  $\bar{P}_0$  で決まる。核の運動量は外部電場が核に与える駆動力によって決ま

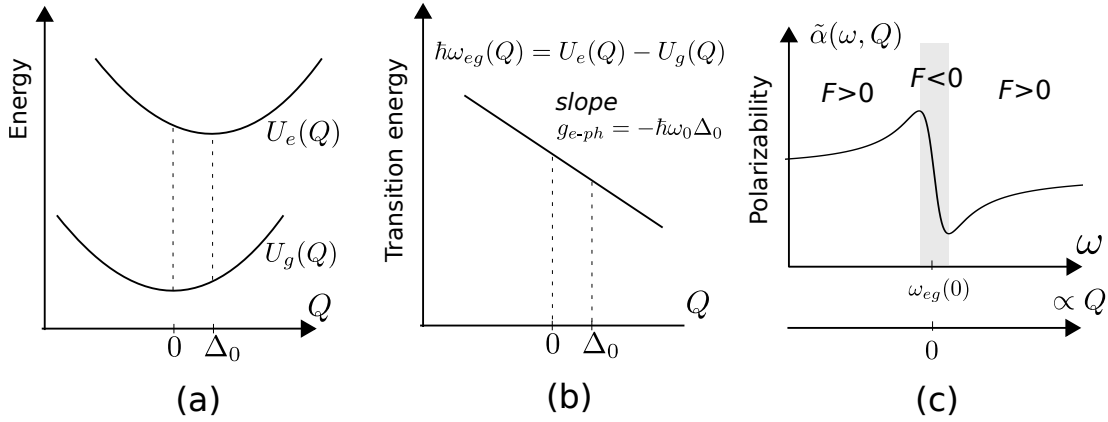


図 5.1: (a) 古典的 Franck 近似における光遷移。(b) 変位  $Q$  の関数としての光遷移エネルギー。(c) 分極率の実部  $\text{Re } \tilde{\alpha}(\omega, Q)$  と駆動量  $F \propto \partial(\text{Re } \tilde{\alpha}(Q))/\partial Q$  の光周波数依存性。

り，駆動力はラマン散乱の古典論 [168] で記述できる [169, 170]。そして，駆動する外場のキャリア周波数依存性は，古典的 Franck 原理（Franck-Condon 原理の古典極限）に基づいて直観的に理解できる [169, 79]。モデル系として，1つのラマン活性モードが双極子モーメント  $p$  と線形に結合している分子系を考える。古典的 Franck 原理においては，光遷移の過程で核の変位  $Q$  と運動量  $P$  は変わらない。したがって，光遷移エネルギーは，図 5.1(a) に描いた基底状態と電子励起状態の断熱ポテンシャル  $U_e(Q)$ ,  $U_g(Q)$  の差，

$$\hbar\omega_{eg}(Q) = U_e(Q) - U_g(Q) = \hbar\omega_{eg}(0) - \hbar\omega_0\Delta_0 Q \quad (5.1)$$

として書けるため， $Q$  の関数である。図 5.1(b) に描くように，遷移エネルギーは線形の電子格子相互作用の結果として  $Q$  に比例し，傾き  $-\hbar\omega_0\Delta_0$  を持つ。つまり，式 5.1 は光の周波数に対して励起される分子のもつ変位  $Q$  を決める。

局所電場  $E(t)$  に対する双極子モーメント  $p(t) = \int dt' \alpha(t-t')E(t')$  の線形応答を考える。 $\alpha(t)$  は分極率 (polarizability) のフーリエ変換  $\tilde{\alpha}(\omega) = \mathcal{F}\{\alpha(t)\}$  は，

$$\tilde{\alpha}(\omega) = -\frac{e^2}{m} \frac{\omega^2 - \omega_{eg}(Q)^2 - 2i\Gamma\omega}{(\omega^2 - \omega_{eg}(Q)^2)^2 + (2\Gamma\omega)^2} \quad (5.2)$$

と書け， $\omega_{eg}(Q)$  を通して  $Q$  に依存する。ここで  $\Gamma$  は分極の位相緩和レート， $m$  はモードの換算質量， $e$  は電荷である。よって，単色波  $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$  に対する分極は，

$$p(t) = \text{Re} \{ \tilde{\alpha}(\omega) E_0 e^{-i\omega t} \} = 2E_0 (\text{Re } \tilde{\alpha} \cos \omega t - \text{Im } \tilde{\alpha} \sin \omega t) \quad (5.3)$$



となる。駆動力は分極によって発生するポテンシャルエネルギー  $V(t) = -p(t)E(t)$  の変位  $Q$  に対する勾配で与えられる。したがって、駆動力は、

$$F = -\frac{\partial \langle V(t) \rangle}{\partial Q} = \frac{1}{2} \frac{\partial (\text{Re } \tilde{\alpha})}{\partial Q} E_0^2 \quad (5.4)$$

である。ここで  $\langle \dots \rangle$  は光電場のサイクル平均をとることを表す。このとき、分極率の実部  $\text{Re } \tilde{\alpha}$  の寄与は  $\langle \cos^2 \omega t \rangle = 1/2$  倍になり、虚部  $\text{Im } \tilde{\alpha}$  の寄与は  $\langle \cos \omega t \sin \omega t \rangle = \langle \sin(2\omega t) \rangle / 2 = 0$  であるため消え、実部  $\text{Re } \tilde{\alpha}$  だけが寄与する。ところで、 $\omega$  の関数としての  $\text{Re } \tilde{\alpha}(\omega)$  は図 5.1(c) のような分散型になる。一方、 $Q$  の関数としての  $\text{Re } \tilde{\alpha}(Q)$  は、古典的 Franck 原理 (式 5.1) により、 $\Delta_0 > 0$  の場合、 $\omega$  の関数と同じ形状だが横軸スケールが (b) の傾き  $g_{e-ph}/\hbar = \omega_0 \Delta_0$  だけ異なる (図 5.1(c) の下軸)。したがって、図 5.1(c) において、分散スペクトルの極大点と極小点の外側 (非共鳴領域) の光周波数に対しては、駆動力  $F \propto \partial(\text{Re } \tilde{\alpha})/\partial Q > 0$  であり、内側 (共鳴領域) の光周波数に対しては、駆動力  $F \propto \partial(\text{Re } \tilde{\alpha})/\partial Q < 0$  である。したがって、非共鳴励起では核に与えられる運動量は  $P > 0$ 、共鳴励起では  $P < 0$  である。 $\Delta_0 < 0$  の場合、符号は逆になる。以上の議論は、単色光で振動モード周波数が小さい極限の場合であるが、光パルス  $E(t) = \int d\omega \tilde{E}(\omega) e^{-i\omega t}$  の場合にも一般化できる。その場合、線形応答が各々のフーリエ成分  $\tilde{E}(\omega) e^{-i\omega t}$  で成り立つため、結果は電場スペクトル  $\tilde{E}(\omega)$  をたたみこんだものとなる。一方、古典的 Franck 原理に従えば、光吸収で分子の運動量は変化しないため、変位励起で分子に与えられる運動量はゼロである。

### 振動波束の変位 $Q$

振動波束に与えられる変位が Pump 光パルスのスペクトルによってどう変化するのかを直観的に理解するには、光吸収による相空間上の確率密度分布  $\rho(Q, P)$  の変化をイメージするのが便利である [79]。  $\rho(Q, P)$  は密度演算子  $\hat{\rho}$  を Wigner 表示したものの古典極限として与えられる [171, 80]。いま、図 5.2(b) のように熱平衡状態における基底状態 (GS) の密度分布  $\rho_T(Q, P) = Z^{-1} \exp(-h_g(Q, P)/k_B T)$  があるとすると、Pump 光パルスで平衡状態の分子集団を励起すると、古典的 Franck 原理に従って Pump スペクトルに対応する  $\rho_T(Q, P)$  の部分が光励起される (cf. 図 5.2(a,b))。このとき、平衡状態では ES の分布はないため、ES の分布は増えるしかない。つまり、ES の分布変化  $\delta\rho_e = \langle e | \rho | e \rangle - \rho_T$  は正值の分布である (図 5.2(b)-ES)。一方、GS の分布変化  $\delta\rho_g = \langle g | \rho | g \rangle - \rho_T$  は、光励起された  $\delta\rho_e$  の部分が抜けた穴であるため負値の分布であり、hole または bleach と呼ばれる [79]。Pump パルス幅が十分短く光励起のあいだ分布は運動しないとみなせる場合、 $\delta\rho_e$  と  $\delta\rho_g$  は相空間上に局在した分布 (振動波束) となる。

以上の描像により、局在波束  $\delta\rho_e$ 、 $\delta\rho_g$  の相空間上の位置が Pump スペクトルによってどのように変化するかを定性的に判断することができる。図 5.2(a) において Pump ス

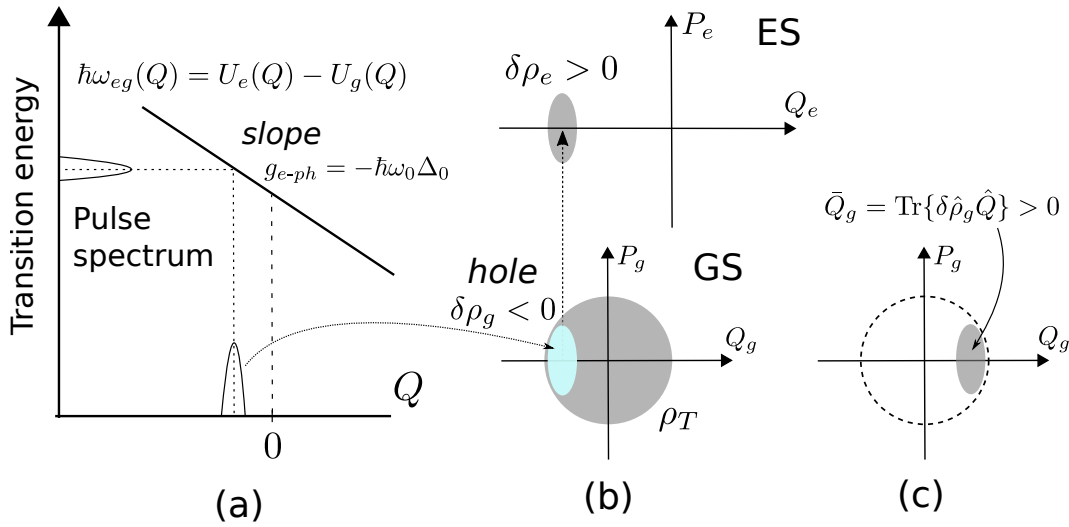


図 5.2: (a) パルス・スペクトルと対応する  $Q$  の窓関数。(b) 平衡状態における相空間中の密度分布  $\rho_T$  と光パルスで励起後の平衡状態からの密度分布の変化  $\delta\rho = \rho - \rho_T = |g\rangle\delta\rho_g\langle g| + |e\rangle\delta\rho_e\langle e|$ 。励起状態 (ES) の変位の原点は基底状態 (GS) の原点から  $\Delta_0$  だけシフトしている。(c) 負値の分布 (hole または bleach) である  $\delta\rho_g$  は原点に関して反転させた正值の分布とみなせる。

ペクトル中心を共鳴  $\omega_{eg}(0)$  を横切って上から下に動かしたとき、対応する GS の  $\delta\rho_g$  (図 5.2(b)-GS) は  $Q_g = 0$  を横切って負から正の方向へ動く。つまり、 $\delta\rho_g$  の変位は Pump 中心を共鳴から detuning する方向によって符号が反転する。一方、ES の  $\delta\rho_e$  は、ES に関する座標  $Q_e$  で負からゼロの方向へと動くが、決してゼロを超えない。このことは厳密な量子力学的計算 [89] によりわかっている<sup>1</sup>。波束の平均位置は、 $\delta\rho_u$  ( $u = e, g$ ) に対する物理量  $\hat{X}$  (変位, 運動量) の期待値,  $\bar{X}_u = \text{Tr}\{\delta\hat{\rho}_u\hat{X}\}$ , あるいは古典的分布関数で表現すれば  $\bar{X}_u = \int \delta\rho_u(Q, P)X dQdP$  (平均, 1 次モーメント) で評価される。以上のように、振動波束の変位  $\bar{Q}_g, \bar{Q}_e$  は Pump 光パルスが誘起する密度分布  $\rho(Q, P)$  の  $Q$  に関する偏りで決まる。そして、 $\bar{Q}_g$  は Pump スペクトルを detuning すると符号が変わるのに対して、 $\bar{Q}_e$  の符号は一定である。

振動波束の Pump パルス幅依存性も分布変化  $\delta\rho$  の偏りにもとづいて定性的に理解できる (cf. 図 5.4)。Pump スペクトルが平衡状態の分布  $\rho_T$  を一様にカバーするほど広い場合、GS の分布変化  $\delta\rho_g$  には  $Q$  に関する非対称が生じないため、正味の GS 波束の変位  $\bar{Q}_g$  が生

<sup>1</sup>その理由は、 $Q_g$  と  $Q_e$  の原点のずれ  $\Delta_0$  が大きくなるほど、図 5.2(a) の傾きが (負に) 大きくなり、 $Q_e = 0$  (または  $Q_g = \Delta_0$ ) に近づくために必要な detuning が大きくなることから直観的に納得できるかもしれない。一方、 $\Delta_0$  が小さくなる極限では、図 5.2(a) の傾き  $g_{e-ph}$  が小さくなり、したがって Pump スペクトルは GS 分布を  $Q$  に関して一様に励起することになり、局在した分布は生じず、 $Q$  の平均はゼロになる。これは電子格子相互作用  $g_{e-ph}$  がゼロのとき電子励起で振動が励起されないことこの描像での説明である。

しない。したがって、Pump パルス幅は、局在した波束を用意するために振動周期に対して十分短い必要があるが、短すぎるとかえって GS の振動波束の励起は抑制される。一方、ES に作られる振動波束は、GS の  $\rho_T$  をそのまま ES に転写したものとなるため、短パルスの極限では GS の波束は抑制され、ES の波束だけが励起される。

基底状態 (GS) の波束  $\delta\rho_g$  が hole であることにまつわる注意点を述べておく。 $\delta\rho_g$  は負値の分布であることから、相空間上における hole の位置と期待値  $\bar{X}_g = \text{Tr}\{\delta\hat{\rho}_g\hat{X}\}$  ( $\hat{X} = \hat{Q}, \hat{P}$ ) は、符号が反転することに注意する。つまり、図 5.2(c) に描くように、相空間の原点に関して反転した位置ある通常の (正值の) 波束とみなせる。そのため、本論文では GS の波束を扱うときは常に、hole の座標でなく期待値を評価したあとでの正值の波束を指すこととする。そうすれば、4.2.2 節で示した Pump-Probe 信号の計算は、GS か ES の寄与にかかわらず評価された波束の変位の期待値  $\bar{Q}_u$  を用いればよい。また、先に説明したラマン過程によって与えられる運動量は、負の分布 (hole) に対しては逆方向に与えられると解釈する [79]。以上の注意は位相計算の符号の確認のために重要である。

### 5.1.2 量子力学的計算

量子力学的には、Pump 光パルスが生成する振動波束は、2 次の相互作用による密度行列の変化  $\delta\rho(t) = \hat{\rho}(t) - \hat{\rho}(-\infty)$ ,

$$\delta\hat{\rho}(t) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^t dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 [\hat{P}(t_2), [\hat{P}(t_1), \hat{\rho}(-\infty)]] E_{\text{pu}}(t_2) E_{\text{pu}}(t_1) \quad (5.5)$$

で記述される [89]。ここで、 $\hat{P}$  は分極演算子であり、演算子は相互作用表示している。 $E_{\text{pu}}(t)$  は Pump パルス電場であり、相互作用の時間順序は  $t_1 < t_2$  である。式 5.5 の計算を任意の Pump 光パルスを使った現実的な実験条件で実行するために、Kumar らにが開発した超短光パルスが生成する振動波束の量子力学的モーメント解析 [89] を利用した。モデルとして第 4 章と同じ系を考える。本章の目的は波束の位相の計算であるため、必要なのは波束の変位と運動量の 1 次モーメント (平均) のみである。誘導ラマン過程により基底状態に生成される波束  $\delta\rho_g = \langle g | \delta\hat{\rho} | g \rangle$  の変位と運動量の 1 次モーメントは、結果として、

$$\bar{Q}_g = -\frac{\Delta_0 \coth(\beta\hbar\omega_0/2)}{2\hbar\mathcal{N}_g} \int_0^\infty d\omega [\text{Im } \chi(\omega) - \text{Im } \chi(\omega - \omega_0)] \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pu}}(\bar{\omega}) \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pu}}(\bar{\omega} - \omega_0) \quad (5.6)$$

$$\bar{P}_g = \frac{\Delta_0}{2\hbar\mathcal{N}_g} \int_0^\infty d\omega [\text{Re } \chi(\omega) - \text{Re } \chi(\omega - \omega_0)] \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pu}}(\bar{\omega}) \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pu}}(\bar{\omega} - \omega_0) \quad (5.7)$$

と書ける [89]。ここで、 $\mathcal{N}_g = \text{Tr} \{ \rho_g \}$  は基底状態のポピュレーションであり、

$$\mathcal{N}_g = 1 + \text{Tr} \{ \delta \rho_g \} = 1 - \frac{1}{\hbar} \int_0^\infty d\omega \text{Im} \chi(\omega) \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pu}}^2(\bar{\omega}) \quad (5.8)$$

である。パラメータの記号は 4.2.1 節と同じである； $\omega_0$  は振動モード周波数、 $\Delta_0$  はポテンシャルの無次元変位、 $\beta = (k_B T)^{-1}$  は逆温度である。また、 $\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pu}}(\omega) = \mathcal{F}\{\mathcal{E}_{\text{pu}}(t)\}$  は Pump パルス電場の時間包絡線関数のフーリエ変換、 $\omega_{\text{pu}}$  はキャリア周波数（スペクトル  $\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pu}}(\omega)$  の中心周波数）、 $\bar{\omega} \equiv \omega - \omega_{\text{pu}}$  である。

以上の量子力学的表式は、5.1.1 節の古典論と整合していることが確認できる。第 1 に、式 5.6 と式 5.7 が示すように、振動波束の変位の平均  $\bar{Q}$  は線形感受率の虚部（吸収スペクトル） $\text{Im} \chi(\omega)$  に関係し、運動量の平均は実部（分散スペクトル） $\text{Re} \chi(\omega)$  に関係している。第 2 に、積分中の第 1 因子は、 $\text{Im} \chi(\omega)$  または  $\text{Re} \chi(\omega)$  の差分に Pump 強度スペクトルの重なり積分をとったものである。モード周波数  $\omega_0$  が十分小さいとき、 $\text{Im} \chi(\omega)$  または  $\text{Re} \chi(\omega)$  の 1 階微分と近似的にみなせる。加えて、 $\bar{Q}_g$  は係数  $\coth(\beta \hbar \omega_0 / 2) / 2$  を通して温度依存性を持つ。これは無次元変位  $Q$  の分散 (variance)  $\langle \hat{Q}_g^2 \rangle$  であり、 $T$  に関して増大する関数である。つまり、 $Q$  の分布の広がり大きいほど誘起される波束の変位の平均値は大きくなる。

### 5.1.3 シミュレーション

5.1.2 節の理論に基いて、振動波束の初期位相  $\varphi_0$  の Pump 中心周波数  $\omega_{\text{pu}}$  依存性をシミュレーションし、実験条件を決定する。ここでは (6,5)-SWNT の  $E_{11}$  励起子遷移と結合する Radial breathing mode (RBM) の場合の計算結果を示す。図 5.3(a) は、計算に用いた  $E_{11}$  励起子遷移の吸収  $\text{Re} \chi(\omega)$  および分散  $\text{Im} \chi(\omega)$  スペクトルである。この計算において共鳴遷移周波数  $\omega_{eg}$  の不均一分布の効果は、均一的  $\chi(\omega)$  に対する計算結果を  $\omega_{eg}$  のガウス型の不均一分布  $G(\omega; \sigma)$  (cf. 第 2 章) をたたみこみすること [78] で取り入れている。また、Pump 光パルスの群遅延分散は小さいため無視している。

最初に、この実験に最適な Pump 光パルスのパルス幅を調べる。局在した振動波束を形成するためには、Pump 光パルスの持続時間  $\Delta t_{\text{pu}}$  は振動周期  $T_0 = 2\pi/\omega_0$  に対して十分短い必要がある。ただし、5.1.1 節で定性的に説明したように、基底状態にされる波束の変位の平均は、 $\Delta t_{\text{pu}}$  が短く（あるいはスペクトル・バンド幅  $\Delta \nu_{\text{pu}}$  が広く）なる極限でゼロになる。したがって、その中間に最適な  $\Delta t_{\text{pu}}$  の値が存在する。図 5.4 に、上述のモデルにおける Pump 誘起波束の振幅  $\mathcal{A} = \sqrt{Q^2 + P^2}$  の  $\Delta t_{\text{pu}}$  依存性、および Pump detuning ( $\omega_{\text{pu}} - \omega_{eg}$ ) 依存性の計算結果を示す。 $\mathcal{A}$  が最大値をとる  $\Delta t_{\text{pu}}$  は、 $T_0 = 108$  fs の RBM の場合、detuning  $\omega_{\text{pu}} - \omega_{eg} = 0$  において sub-20 fs (0.18 周期未満) である。 $\omega_{\text{pu}}$  を共鳴

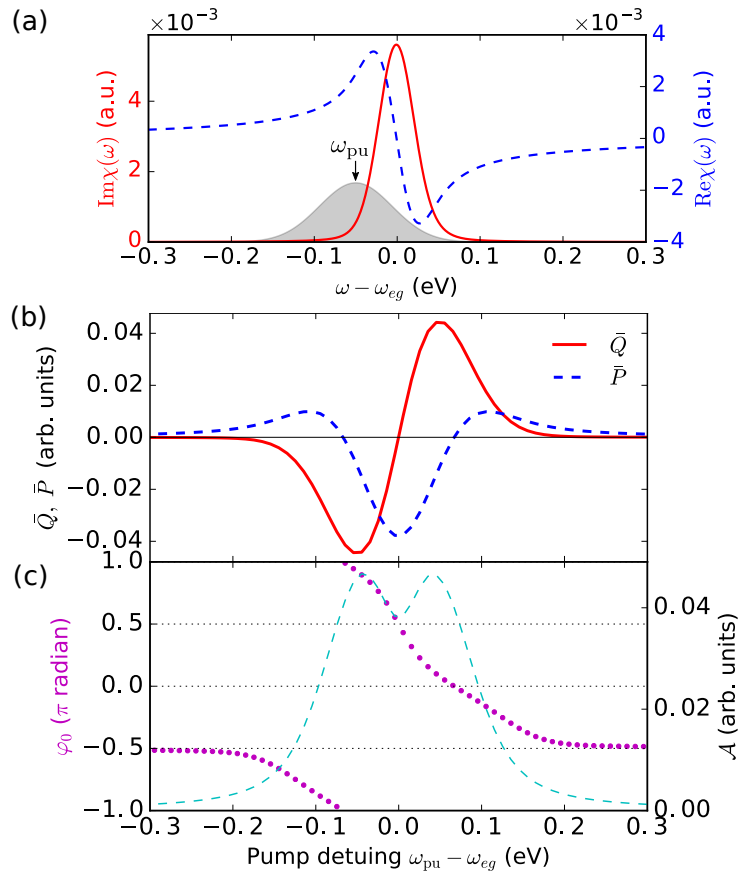


図 5.3: Pump 光パルスが基底状態に生成する RBM 波束の Pump detuning ( $\omega_{pu} - \omega_{eg}$ ) 依存性の計算結果。(a) (6,5)-SWNT  $E_{11}$  励起子遷移の線形吸収  $\text{Im}\chi(\omega)$ ・分散  $\text{Re}\chi(\omega)$  スペクトルと (グレー領域) Pump 光パルスの強度スペクトルの一例 (バンド幅: 0.1 eV (FWHM),  $\omega_{pu}$ : キャリア中心周波数), (b) 振動波束の変位  $\bar{Q}$  と運動量  $\bar{P}$  の平均 (1 次モーメント), (c) 振幅  $\mathcal{A} = \sqrt{\bar{Q}^2 + \bar{P}^2}$  と位相  $\varphi_0 = -\arctan(\bar{P}, \bar{Q})$ 。

から detuning すると最適な  $\Delta t_{\text{pu}}$  はさらに短くなる。また、パルス幅が長くなると大きく detuning した際の振幅が急激に小さくなり、したがって信号が弱くなり、位相決定が困難になることが予想される。以上より、最適パルス幅はおよそ sub-20 fs と判断できる。対応するスペクトル・バンド幅は、およそ  $\Delta\nu_{\text{pu}} = 25 \text{ THz} = 0.1 \text{ eV}$  (FWHM) である。そのときの Pump 光パルスの強度スペクトル  $|\tilde{\mathcal{E}}(\bar{\omega})|^2$  を図 5.3(a) のグレーの領域に示した。

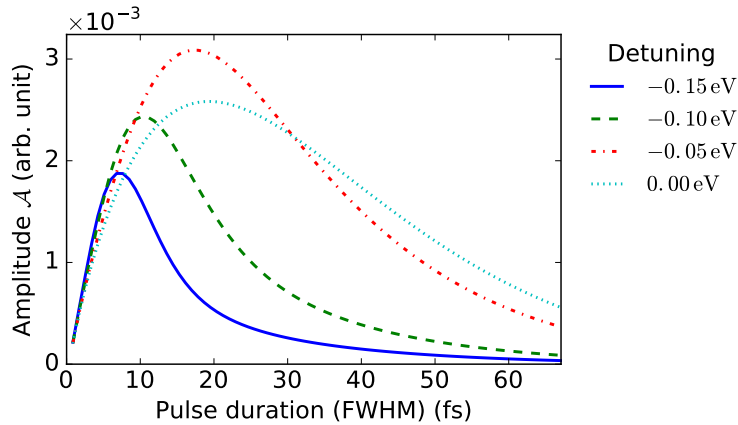


図 5.4: 基底状態に生成される RBM 波束 (周期  $T_0 = 108 \text{ fs}$ ) の振幅  $\mathcal{A} = \sqrt{\bar{Q}^2 + \bar{P}^2}$  の Pump パルス幅  $\Delta t_{\text{pu}}$  (FWHM) 依存性, およびその Pump detuning ( $\omega_{\text{pu}} - \omega_{\text{eg}}$ ) 依存性。パラメータは図 5.3 と同じである。

$\Delta\nu_{\text{pu}} = 0.1 \text{ eV}$  の場合に必要な Pump 中心周波数  $\omega_{\text{pu}}$  の detuning 範囲を調べる。図 5.3(b, c) に、この条件での基底状態の RBM 波束の 1 次モーメント (平均) の  $\omega_{\text{pu}}$  依存性の計算結果を示す。式 5.6 と式 5.7 から予想されるように、波束の変位と運動量の平均値  $\bar{Q}_g, \bar{P}_g$  の  $\omega_{\text{pu}}$  依存性 (図 5.3(b)) は、それぞれ  $\text{Im } \chi(\omega)$  と  $\text{Re } \chi(\omega)$  のおおよそ 1 階微分を Pump 光パルス強度でたたみこんだものとなる。図 5.3(c) は波束の振幅  $\mathcal{A} = \sqrt{\bar{Q}^2 + \bar{P}^2}$  と初期位相  $\varphi_0 = -\arctan(\bar{P}, \bar{Q})$  の  $\omega_{\text{pu}}$  依存性である。 $\varphi_0$  は  $\omega_{\text{pu}} = \omega_{\text{eg}}$  を境に  $\bar{Q}_g$  の符号が反転することにより、 $\pi$  radian 変化する。Pump バンド幅が広い場合、 $\text{Im } \chi(\omega)$  の 1 階微分形状と Pump スペクトルをたたみこむことで正負の寄与がキャンセルし合う。その結果、あまり Pump バンド幅が広すぎる場合、 $\omega_{\text{pu}} - \omega_{\text{eg}}$  に対する  $\varphi_0$  の変化は緩やかになり、 $\varphi_0$  の変化を観測するために必要な  $\omega_{\text{pu}}$  の範囲が広がると予想される。したがって、もし基底状態に生成される振動波束であれば、 $\omega_{\text{pu}} - \omega_{\text{eg}} = \pm 0.7 \text{ eV}$  程度の detuning で  $\pi$  の位相反転が期待できる。一方、励起状態に生成される振動波束であれば、detuning しても  $\varphi_0 = \pi$  ( $\Delta_0 > 0$  のとき) または  $\varphi_0 = 0$  ( $\Delta_0 < 0$  のとき) で一定であると予想される。

## 5.2 実験結果とモデル計算の比較

### 5.2.1 実験条件および実験と計算の比較方法

5.1.3節の実験条件を再現するために、第3章で非同軸光パラメトリック増幅器(NOPA)により波長可変 Pump 光パルスを開発した。図5.5に  $E_{11}$  と  $E_{22}$  励起子共鳴周辺で detuning した Pump 光パルスの強度スペクトルを示す。Pump スペクトルのバンド幅は  $E_{11}$  周辺で 0.1 eV (FWHM),  $E_{22}$  周辺で 0.14 eV (FWHM) である。ただし 580-nm 中心だけ 0.3 eV (FWHM) である。パルス幅はすべての中心波長で 22-28 fs の範囲である。Pump 光パルスだけを変えながら第4章と同じ広帯域 Probe による過渡吸収分光を行う。

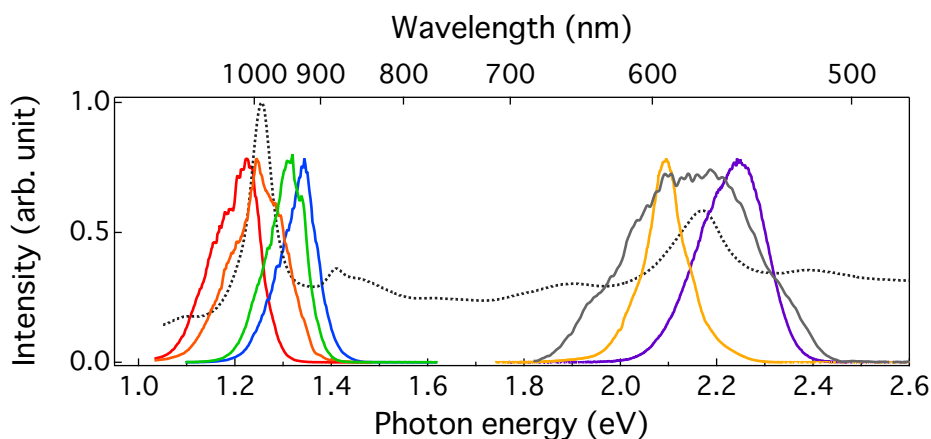


図 5.5: (6,5)-SWNT の  $E_{11}$  と  $E_{22}$  励起子共鳴にわたって detuning した Pump 光パルスの強度スペクトル。点線は試料の定常吸収スペクトル。

本章では、振動波束の初期位相  $\varphi_0$  の変化を実験とモデル計算で比較するために、 $\Delta T/T(\omega, \tau)$  変調信号の位相（検出）プロファイル  $\phi(\omega)$  (式 4.15)

$$\phi(\omega) = \varphi_0 - \arctan(S(\omega), C(\omega)) \quad (5.9)$$

のオフセットの変化を調べる。この Probe 周波数 ( $\omega$ ) 依存性を担う  $\arctan(S(\omega), C(\omega))$  部分については第4章で詳しく解析したが、そこでは  $\varphi_0$  については議論していなかった。4.3節で確認したように、 $\arctan(S(\omega), C(\omega))$  の部分は Pump 光パルスに依存しないため、 $\phi(\omega)$  のオフセットの変化として  $\varphi_0$  の Pump 依存性を調べるのが可能である。その際、 $\phi(\omega)$  の  $\omega$  依存性を排除するために、広帯域白色光 Probe を用いることで、Pump 中心周波数  $\omega_{\text{pu}}$  を変えながらも常に一定の Probe 周波数  $\omega$  における  $\phi(\omega)$  を調べる。比較する Probe 周波数  $\omega$  としては、共鳴より低エネルギー側の振幅プロファイル  $A(\omega)$  の最大点に

おける周波数,  $E_{11}$  では  $\omega = 1.22$  eV (1020 nm),  $E_{22}$  では  $\omega = 2.07$  eV (600 nm) を選ぶ。その理由は, 振動の振幅が大きいほうが振動の絶対位相を実験的に決定しやすいためと, 5.3.3 節における先行研究との比較の便宜のためである。そして, コヒーレント振動  $\Delta T/T(\omega, \tau) = A(\omega) \cos(\omega_0 \tau + \phi(\omega))$  の遅延時間ゼロ  $\tau = 0$  における絶対位相 (初期位相)  $\phi(\omega)$  の値を決定する。一方, モデル計算においては, 5.1.2 節の方法で振動波束の初期位相  $\varphi_0$  を計算し, その初期条件のもとで第 4 章で行った方法で  $\tau = 0$  における  $\phi(\omega)$  を計算する。その際, より正確な比較のために, 振動波束の生成段階においては系の線形感受率に  $\chi_{\text{eq}}(\omega)$  を用いるが, 信号の検出段階では  $\chi_{\text{neq}}(\omega)$  を用いる。

### 5.2.2 実験結果

実験結果の全体像は 4.1.1 節で記述したものと同じであるが, 本章では時間ゼロ付近の時間的  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  信号に焦点を当てる。図 5.6 と図 5.7 に, それぞれ  $E_{11}$  と  $E_{22}$  励起子遷移周辺の異なる Pump 中心周波数  $\omega_{\text{pu}}$  ごとの Probe  $\omega = 1.22$  eV と  $\omega = 2.07$  eV における  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  信号を示す。4.1.1 節でも述べたが, 時間ゼロ付近の信号 (図: 下にオフセットを付けて示した青線; 後述) は励起子コヒーレンスおよび溶媒における交差位相変調の寄与であり振動コヒーレンスを表すものではない。コヒーレント RBM 振動信号の初期位相  $\phi(\omega)$  を決定するために, 時間ゼロ付近の信号を除いた遅延時間 0.3 ps 以降の振動成分 (図: 下にオフセットを付けて拡大表示した青点) を cosine 関数でフィティングし,  $\tau = 0$  に振動を外挿した (図: マゼンダ色の線)。図の右列に示した 4 ps までの振動成分は何周期にもわたってよくフィットされていることがわかる。この際の初期位相  $\phi(\omega)$  の決定精度は, 遅延時間ゼロ  $\tau = 0$  の決定精度によって決まり, 3.5 節の方法によって RBM 振動信号の絶対位相の決定に十分な精度が保証されている。さらに, 異なる Pump 中心周波数ごとに相対的な時間ゼロの重大なずれがないことは, 時間ゼロ付近の電子コヒーレンス信号からも確認できる。図の太い黒線は,  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  信号を装置応答関数と減衰指数関数のたたみこみでフィティングしたものであり, フィティングの残差 (電子コヒーレンス信号) を下にオフセットを付け示した。これらの信号の構造の時間的位置は Pump 中心周波数により変化がないことがわかる。



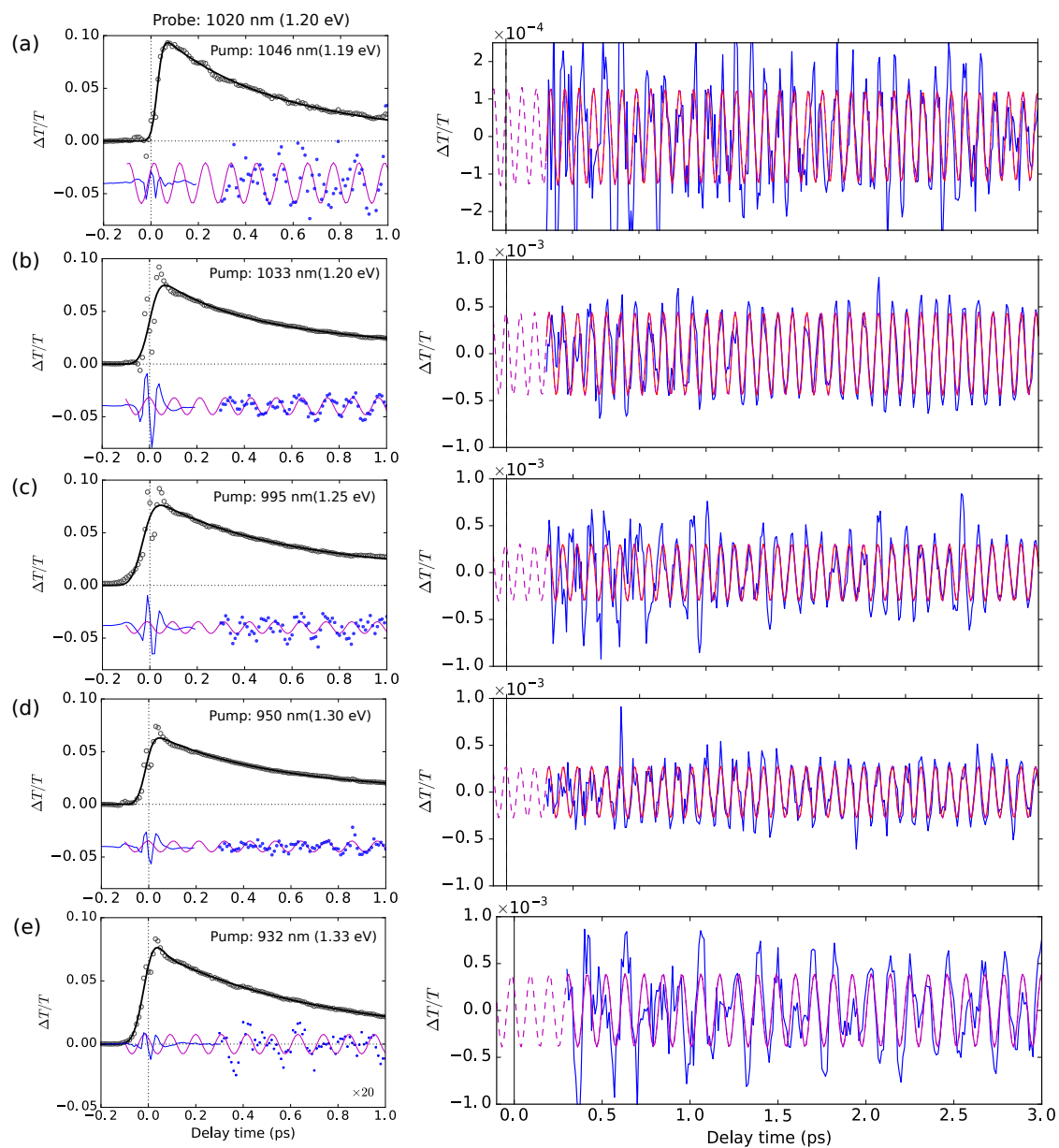


図 5.6:  $E_{11}$  共鳴周辺の異なる Pump 中心周波数  $\omega_{pu}$  ごとの Probe 波長  $\omega = 1.20$  eV (1020 nm) における  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  信号とその振動成分を cosine 関数でフィティングして初期位相  $\phi(\omega) = \phi_0$  を決定した様子。その他の詳細は本文参照。

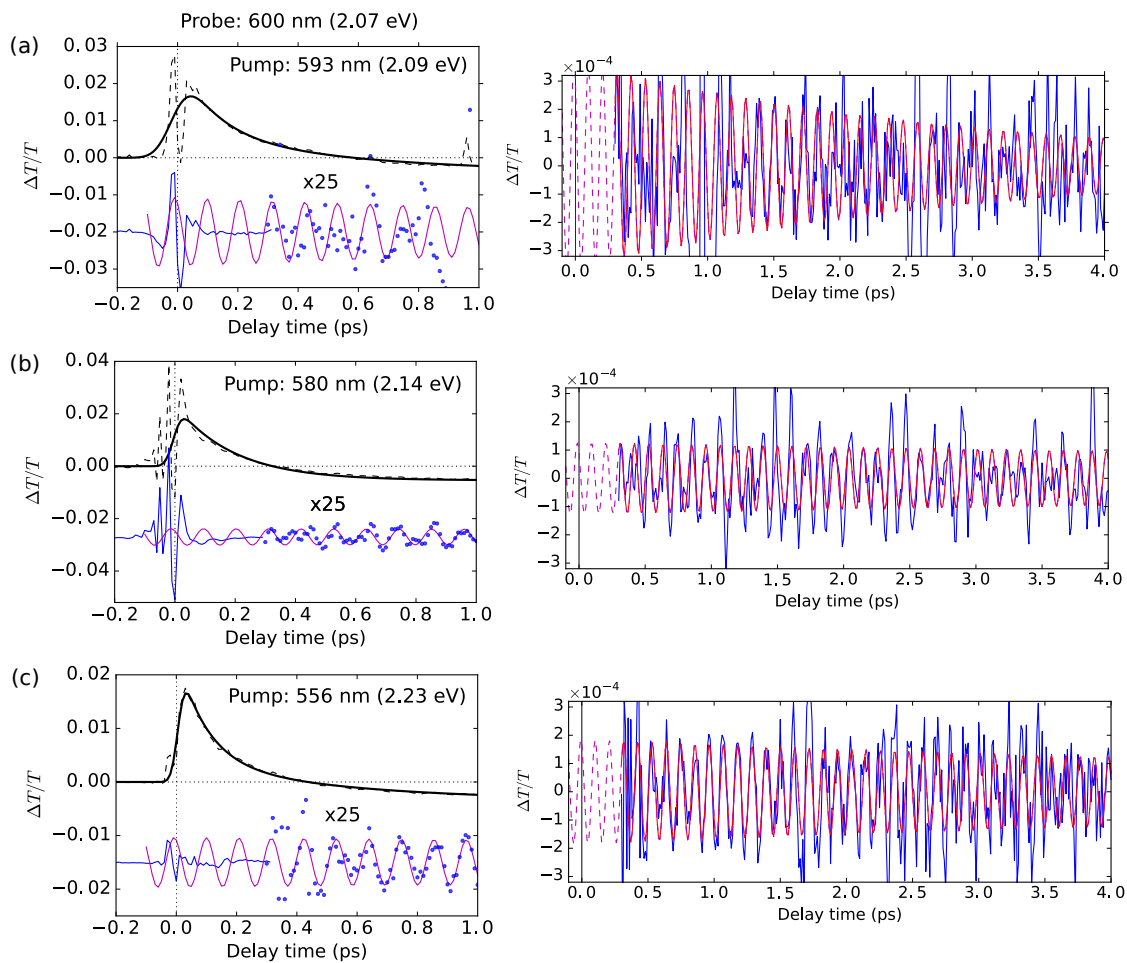


図 5.7:  $E_{22}$  共鳴周辺の異なる Pump 中心周波数  $\omega_{\text{pu}}$  ごとの Probe 波長  $\omega = 2.07$  eV (600 nm) における  $\Delta T/T(\omega, \tau)$  信号とその振動成分を cosine 関数でフィテイングして初期位相  $\phi(\omega) = \phi_0$  を決定した様子。その他の詳細は本文参照。

## 5.2.3 実験とモデル計算の比較

図 5.8 に、以上のように得た初期位相  $\phi_0 = \phi(\omega)$  ( $E_{11} : \omega = 1.22$  eV,  $E_{22} : \omega = 2.07$  eV) を Pump 中心周波数  $\omega_{\text{pu}}$  に対してプロットした (図, 赤丸)。参考のために (6,5)-SWNT の  $E_{11}$  と  $E_{22}$  励起子吸収スペクトルを色つき領域で示した。実験的な  $\phi_0$  は,  $E_{11}$  と  $E_{22}$  周辺ともに  $\omega_{\text{pu}}$  に対してほぼ一定となることを見出した。この結果は, 変位励起による生成を示唆する。さらに確かめるために,  $\omega_{\text{pu}}$  ごとの  $\phi_0$  の計算結果を重ねてプロットした。青線は, 誘導ラマン過程により RBM 波束が基底状態に生成される場合の  $\phi_0$  である。この場合,  $\phi_0$  は実験を行った  $\omega_{\text{pu}}$  の範囲で  $\pi$  radian 近い変化が予想され, 実験結果とは明らかに異なる。ここで, この計算において Pump スペクトル幅や吸収スペクトルの不均一広がり効果も計算に含まれている (cf. 5.1.3 節)。破線は, 変位励起により励起状態に生成される場合の  $\phi_0$  である。ここで, 第 4 章の結果から, 振動波束の検出段階では誘導放出過程の変調ではなく吸収過程の変調として扱っている。その場合,  $\phi_0 \approx 0.1\pi$  となり, 定量的にも実験結果と重なることがわかる。計算された  $\phi_0$  がゼロからずれている理由は, 位相 (検出) プロファイル  $\phi(\omega)$  の Probe 周波数  $\omega$  依存性  $\arctan(\mathcal{S}(\omega), \mathcal{C}(\omega))$  (形状) の寄与である。 $E_{22}$  の場合, 計算結果が実験より小さい理由は, モデル計算した  $\phi(\omega)$  の形状が  $\omega = 2.07$  eV 付近で実験結果から下にずれているからであることから説明できる。つまり,  $E_{22}$  の場合でも,  $\phi(\omega)$  の形状を正確に再現すれば, あるいは再現度の良い Probe 周波数  $\omega$  を選べば, 実験結果と定量的にも一致する。したがって,  $E_{11}$  励起と  $E_{22}$  励起の場合ともに,  $\phi_0$  の  $\omega_{\text{pu}}$  依存性は RBM 波束は誘導ラマン過程ではなく変位励起により生成されていることを示す。

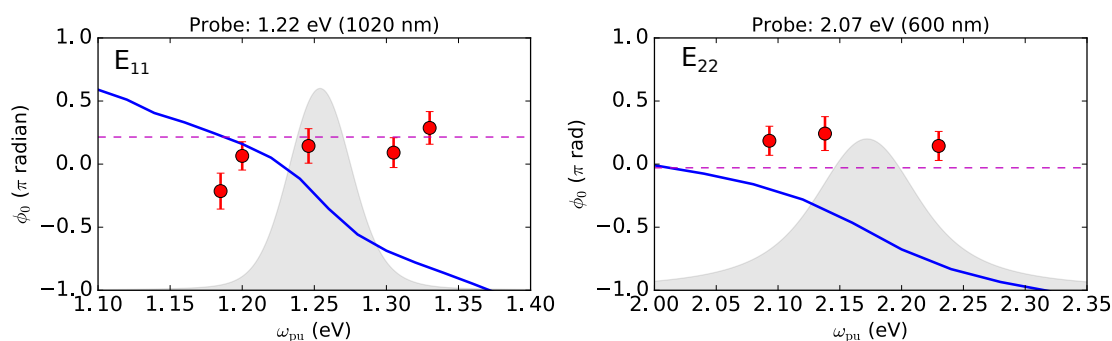


図 5.8: Pump 中心周波数  $\omega_{\text{pu}}$  に対する RBM 振動信号の初期位相  $\phi_0 = \phi(\omega)$  ( $E_{11} : \omega = 1.22$  eV,  $E_{22} : \omega = 2.07$  eV) の実験結果 (丸点) と計算結果 (実線: 誘導ラマン過程による基底状態の振動波束が吸収過程を変調する場合, 破線: 変位励起による励起状態の振動波束が吸収遷移を変調する場合)。灰色の領域は (6,5)-SWNT の  $E_{11}$ ,  $E_{22}$  吸収スペクトル  $\text{Im } \chi(\omega)$ 。

## 5.3 考察

### 5.3.1 RBM 波束の生成・検出過程の描像

以上の結果は、RBM 波束が変位励起によって生成され、吸収過程の変調を通して検出されることを示す。したがって、半導体 SWNT においては「変位励起により電子励起状態に生成された振動波束であっても、吸収過程を変調することで検出される」と解釈できる。序論で述べたように、分子系においては、電子励起状態に生成された振動波束は、基底状態への誘導放出過程（あるいはより高い励起状態への非線形吸収過程）を変調することでしか検出されない。したがって、この結果は定義により、SWNT の非線形光学応答においては分子描像は妥当でないことを意味する。その代わり、第 4 章でも示唆されたように、励起子の多体描像のほうが妥当であり、その場合、本実験のすべての結果は矛盾なく説明できるはずである。厳密には量子多体理論 [172, 162] により式 4.8 の時間相関関数（Green 関数）を記述すべきだが、上述の解釈は概念的には次のように説明できるだろう。SWNT において光生成された励起子は空間的に数 nm 程度のサイズで局在していると考えられるため、電子格子相互作用によって駆動される RBM 波束も同じサイトに局在していると考えられている [108]。励起子は重心運動の自由度があるが、コヒーレント振動が観測される数 ps の時間スケールでは、励起子の多体相互作用を無視すれば、励起子と RBM 波束は空間的に離れずに、SWNT 上を移動しないとす。その場合、微視的な観点からは、上述の解釈は、空間的にある程度離れて局在した励起子とコヒーレントフォノンが互いの影響を受けることを意味する。このことは、励起子とフォノンは SWNT 全体に属する準粒子（素励起） [172, 173] であり、ともに系全体の性質に影響を与えることから説明できる。別の言い方をすれば、Wannier 励起子の形成は、まず自由な電子とホールの平面波として現れた後、両者がクーロン相互作用により局在化するという過程である [174]。そのため、励起子が空間的にどこに局在しようとして、最初の平面波の段階において結晶中のフォノンによる変調を受けると説明することもできる。ただし、実際、4.1.1 節で述べたように本実験では励起子どうしの衝突が起こっており、その場合の励起子とフォノンの時空間ダイナミクスは上述のような励起子が動かないような単純な状況ではないと想像できる。以上の解釈を検証するためには、フェムト秒の時間分解能とナノメートル空間分解能をもった 1 分子実時間振動分光を行う必要がある。いずれにせよ、複雑な励起子の多体相互作用が起こっていたとしても、観測されるコヒーレント RBM 振動信号はその相互作用の時間スケールより長い位相緩和時間を持っていることは、RBM 波束のコヒーレンスは非常に安定であり、電子状態の緩和によってほとんど影響を受けないことを示す。そのことは、以下の  $E_{22}$  励起子の緩和の議論からも示唆される。

### 5.3.2 RBM 波束の位相に対する $E_{22}$ 励起子の緩和の影響

次に、RBM 波束の位相に対する  $E_{22}$  励起子の緩和の影響を議論する。図 5.8 は、短寿命の  $E_{22}$  励起子を光励起した場合であっても、観測される振動コヒーレンスは変位励起で生成されることを示唆している。この結果から、 $E_{22}$  励起子から (dark)  $E_{11}$  励起子への無輻射緩和の過程で、RBM の振動コヒーレンスが保持されるか、あるいは新たに駆動される、という 2 つのシナリオが考えられる。このような可能性は自明ではないが、Redfield 緩和理論によるシミュレーション [175] によれば、振動モードが調和的で、電子状態により振動周波数が変わらなければかなり一般的に実現することがわかっている。SWNT の RBM の場合、量子化学シミュレーション [69, 56] から基底状態と励起子状態のあいだの周波数の変化はたかだか  $1,2 \text{ cm}^{-1}$  くらいと推定されているため、 $E_{22}$  と  $E_{11}$  励起子状態のあいだの RBM 周波数の変化も同程度に小さいと考えられる。したがって、 $E_{22}$  励起子の緩和で RBM の振動コヒーレンスが保持されていると結論付けられる。ただし、その場合、直観的に考えて、緩和過程で RBM 波束の位相にずれが生じる可能性があるだろう。それでも、観測される初期位相  $\phi_0$  の値は  $E_{22}$  励起子を直接励起した場合の計算結果と一致していることから、そのような RBM 波束の位相ずれは起こっていないと言える。以上のような振動コヒーレンスの安定性は、全対称モードで電子格子相互作用がかなり弱い [56] という RBM の特殊性を反映していると推測される。

### 5.3.3 RBM 振動信号の初期位相と電子格子相互作用の符号

最後に、RBM 振動信号の初期位相  $\phi_0$  と RBM の電子格子相互作用の符号の関係を議論する。表 5.1 に、 $\phi_0 = \phi(\omega)$  ( $E_{11} : \omega = 1.22 \text{ eV}$ ,  $E_{22} : \omega = 2.07 \text{ eV}$ ) の実験値で、文献で報告されている値と本章で得られた値をまとめた。同じ表の一番右の列に、理論的研究 [12] から調べられている各条件における RBM の電子格子相互作用の符号をポテンシャルの変位  $\Delta_0$  の符号で示した。最初に半径が拡大する場合は  $\Delta_0 > 0$ 、収縮する場合は  $\Delta_0 < 0$  に対応する。 $\Delta_0$  の符号が異なれば、変位励起（または誘導ラマン過程）で生成される振動波束の初期位相  $\phi_0$  は  $\pi$  radian する (cf. 5.1 節)。表 5.1 で  $\Delta_0$  の符号が異なる条件のあいだの  $\phi_0$  を比較すると、以下の 2 点が明らかになる。第 1 に、(8,3) と (6,5) に対する  $E_{22}$ -Pump/ $E_{22}$ -Probe の場合、 $\phi_0 = 0.3\text{-}0.4\pi$  であり誤差の範囲内で一致している。第 2 に、本研究で得られた (6,5) に対する  $E_{11}$ -Pump/ $E_{11}$ -Probe と  $E_{22}$ -Pump/ $E_{22}$ -Probe の場合では、 $0.1\pi$  くらいの差があるが、第 4 章で述べたようにこの差は  $\phi(\omega)$  の Probe 周波数  $\omega$  依存性により説明できる。以上のように、 $\phi_0$  には明らかに  $\pi$  の差は見られないことから、 $\phi_0$  は  $\Delta_0$  の符号に依存しないことが確認できる。

以上のように、 $\Delta T/T$  変調信号の初期位相が  $\Delta_0$  の符号に依存しない理由は、第 4 章で確認した検出過程にもとづいて次のように説明できる。信号の時間相関関数は、Pump 光

表 5.1: 単一パルスによる共鳴 Pump/共鳴下 Probe で観測された  $\Delta T/T$  信号における RBM 振動の初期位相  $\phi_0 = \phi(\omega)$  ( $E_{11} : \omega = 1.22$  eV,  $E_{22} : \omega = 2.07$  eV) の比較。

文献	$(n, m)$	Type	Pump/Probe	Pump パルス幅	$\phi_0$ (radian)	$\Delta_0$ の 符号 [12] <sup>c</sup>
[105] <sup>a</sup>	(8, 3)	S1	$E_{22}/E_{22}$	5 fs	$(0.38 \pm 0.04)\pi$	+
[61]	(6, 5)	S2	$E_{22}/E_{22}$	<10 fs	$\approx 0.3\pi$ <sup>b</sup>	-
本研究	(6, 5)	S2	$E_{22}/E_{22}$	23 fs	$(0.24 \pm 0.1)\pi$	-
本研究	(6, 5)	S2	$E_{11}/E_{11}$	23 fs	$(0.10 \pm 0.1)\pi$	+

<sup>a</sup> Pump 帯域 540-740 nm.  $\omega=1.82$  eV (680 nm) ( $E_{22}$  共鳴下)

<sup>b</sup> Fig.4(a) の位相プロファイルから読み取った。

<sup>c</sup> 拡大・収縮はそれぞれ  $\Delta_0$  の正 (+)・負 (-) に対応する。

パルスが生成した振動波束の変位の平均値  $\bar{Q}(s) = Q_0 \cos(\omega_0 s + \varphi_0)$  を用いてあからさまに書けば,

$$C^{\text{eff}}(t, t_3) = \langle \hat{P}(t) \hat{P}(t_3) \rangle_{\text{eq}} \exp \left[ i\omega_0 \Delta_0 \int_{t_3}^t ds Q_0 \cos(\omega_0 s + \varphi_0) \right] \quad (5.10)$$

と表せる。この表式において、 $\Delta_0$  の符号が変われば、確かに波束の初期位相  $\varphi_0$  が  $\pi$  変化するため、 $\cos(\omega_0 s + \varphi_0)$  の符号は反転する (cf. 5.1 節)。しかし、 $\bar{Q}(s) = Q_0 \cos(\omega_0 s + \varphi_0)$  は電子格子相互作用  $g_{\text{e-ph}} = -\Delta_0 \hbar \omega_0$  を介して寄与するため、 $\exp[\dots]$  中の  $\bar{Q}(s)$  による符号変化は係数の  $\Delta_0$  の符号変化によりキャンセルされる。つまり、物理的に表現すれば、電子格子相互作用  $\Delta_0$  は Pump 光パルスによる振動波束の生成段階だけでなく、Probe 光パルスによる検出段階でも作用するからである。

以上のように、同一の  $E_{ii}$  に対する Pump-Probe の場合では、 $\Delta T/T$  振動の初期位相から振動モードの電子格子相互作用の符号を知ることは (特別な状況を除き [100]) 原理的に不可能であることが確認できる。それでも、以上の説明に従えば、SWNT に対する交差 Pump-Probe (つまり  $E_{11}$ -Pump/ $E_{22}$ -Probe や  $E_{22}$ -Pump/ $E_{11}$ -Probe) の場合では、 $\phi_0$  は同一の  $E_{ii}$  に対する Pump-Probe の場合に対して逆位相になることが予測される。それを調べることで、 $E_{11}$  と  $E_{22}$  のあいだで RBM の電子格子相互作用の符号が異なることは実験的に検証できると考えられる。ただし、個別の  $E_{ii}$  励起子についての電子格子相互作用の符号を決定するためには、通常の光 Pump/光 Probe ではなく、光 Pump/X 線 Probe のような実験 [176] を行う必要があるだろう。

## 5.4 結論

コヒーレント RBM 振動信号の初期位相  $\phi_0$  の Pump 中心周波数  $\omega_{\text{pu}}$  依存性を調べることで、RBM 波束の生成過程を決定した。 $E_{11}$  励起と  $E_{22}$  励起の場合ともに、 $\phi_0$  は  $\omega_{\text{pu}}$  に依存しないことを明らかにし、変位励起で生成され吸収過程を変調することで検出される場合の信号のモデル計算から説明できることを示した。したがって、半導体 SWNT においては変位励起により電子励起状態に生成された振動波束であっても、吸収過程を変調することで検出される。このことは、SWNT の非線形光学応答において分子描像が妥当でないことを示す。また、RBM 波束の位相に対する  $E_{22}$  励起子の緩和の影響はなんら認められないことから、無輻射緩和の過程で振動コヒーレンスが保持されていると結論される。

(6,5)-SWNT の  $E_{11}$  励起と  $E_{22}$  励起の場合の比較と (6,5)-SWNT と (8,3)-SWNT の  $E_{22}$  励起 [105] の比較から、観測される初期位相  $\phi_0$  は対応する電子格子相互作用の符号に依存しないことを確認した。その物理的理由は、第 4 章で議論した検出過程にもとづいて以下のように説明できる：同一の  $E_{ii}$  遷移に対する Pump-Probe 実験では、電子格子相互作用は Pump 光パルスによる振動波束の生成段階だけでなく、Probe 光パルスによる検出段階でも作用するからである。





# 6

## まとめ

本研究では、波長可変 Pump/広帯域 Probe によるコヒーレントフォノン分光において、コヒーレント RBM 振動信号の初期位相を詳細に明らかにし、実験と量子力学的モデル計算を比較することで、半導体 SWNT の RBM 波束の生成・検出過程を研究した。以下で主要な結果をまとめる。

### 1. 波長可変 Pump 光パルスの開発 (第 3 章)

非同軸光パラメトリック増幅器 (NOPA) と独自の組み合わせ (プリズム対と 4 重折り返し 4f 回折格子対) による分散補正系を開発することで、可視と近赤外域で波長可変で、ほぼガウス型スペクトルを持つ、パルス幅 20-fs 程度の Pump 光パルスを作り出すことに成功した。これにより、 $E_{11}$  と  $E_{22}$  共鳴のまわりでコヒーレント RBM 振動信号の Pump 中心波長依存性を調べることが可能になった。

### 2. RBM 波束の検出過程の確立 (第 4 章)

広帯域で遅延時間時間ゼロを補正することにより、RBM の検出プロファイルにおける  $\pi/2$  位相遅れの特徴を初めて明らかにした。この特徴をもつ関連した振幅と位相の検出プロファイルが、RBM 波束による動的変調を加えた線形応答 (有効線形応答アプローチ) から再現されることを示した。 ( $\pi/2$  位相遅れの特徴の起源は、RBM 波束の運動量による分散スペクトル  $\text{Im} \chi(\omega)$  の変調の寄与である。) この結果により、RBM 波束の検出過程 (波束と信号の関係) を確立し、RBM 波束の初期位相を実験的に議論することが可能になった。

### 3. RBM 波束の変位励起を示す証拠 (第 5 章)

$E_{11}$  励起、 $E_{22}$  励起ともに、コヒーレント RBM 振動信号の初期位相は Pump 中心周波数に依存しないことを初めて明らかにした。Pump 誘起波束の初期位相と検出プロファイルのモデル計算により、この結果は、誘導ラマン過程で予想される振る舞いとは異なり、変位励起によって生成され吸収過程を変調する場合で説明できることを示した。この結果に

より, RBM 波束の変位励起を示す証拠が得られた。

#### 4. 検出過程における分子描像の妥当性 (第 4,5 章)

3. の結果は, 変位励起により電子励起状態に生成された振動波束であっても, 吸収過程を変調することで検出されると解釈される。したがって, 定義より, 分子描像が妥当でない。その代わり, SWNT の非線形光学応答は, 半導体における励起子の多体描像で考えるのが妥当であると考えられる。また, 検出プロファイルにおいて定常吸収スペクトルの変調からのエネルギーシフトと広がりが見られることは, 励起子多体描像によるという仮説を提案した。励起子の共鳴エネルギーシフトと線幅広がり,  $E_{11}$ -Pump/ $E_{22}$ -Probe の場合で摂動的な平均場アプローチによる理論的見積もりで説明できる範囲であることを確認した。

#### 5. $E_{22}$ 励起子の緩和の影響 (第 5 章)

3. の結果は, 短寿命の  $E_{22}$  励起子遷移に対する Pump-Probe の場合でも同じであることを明らかにした。信号の初期位相はモデル計算と一致しており, この結果からは  $E_{22}$  励起子の緩和のさい RBM 波束の位相緩和や位相ずれなどの影響はないと言える。

#### 6. RBM 振動信号の初期位相と電子格子相互作用の符号の関係 (第 5 章)

信号の初期位相は, 異なる電子格子相互作用の符号を持つと予想される (6,5)-SWNT の  $E_{11}$  遷移と  $E_{22}$  遷移, および (6,5) と (8,3)-SWNT の  $E_{22}$  遷移の場合で変わらないことを確認した。この結果は, 2. で確立した検出過程にもとづいて説明できることを指摘した。その物理的意味は, 同じ電子格子相互作用が Pump 光による振動波束の生成段階だけでなく, Probe 光による検出段階でも作用するからであると説明できる。

# 付録



## 付録 A

# 線形応答とスペクトル形状の計算方法

この付録では、第4章と第5章で用いた線形吸収ベクトルのモデル計算の方法を記述する。なお、本論文では cgs 単位系を用いる。

### A.1 線形応答理論

外部からの動的な摂動に対する系の誘電応答を考える。

$$H_{tot} = H + H_{int} \quad (\text{A.1})$$

$$H_{int} = -\hat{P}E(t) \quad (\text{A.2})$$

ここで  $\hat{P}$  は電気分極演算子、 $E(t)$  はレーザー光の電場とする。

系の密度演算子  $\hat{\rho}$  の運動方程式は、相互作用表示で、

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [H_{int}(t), \rho(t)] \quad (\text{A.3})$$

と書ける (Liouville-von Neumann 方程式)。この節におけるすべての演算子  $A$  の時間依存性は相互作用表示

$$A(t) = e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar} \quad (\text{A.4})$$

で定義される。この微分方程式の解は逐次的に代入することで、

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \rho(t_0) + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 [H_{int}(t_1), \rho(t_0)] + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_1 [[H_{int}(t_2), [H_{int}(t_1), \rho(t_0)]] + \dots \\ &\equiv \rho(t_0) + \rho^{(1)}(t) + \rho^{(2)}(t) + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

$$\equiv \rho(t_0) + \hat{T} \exp\left(\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' [H_{int}(t'), \rho(-\infty)]\right) \quad (\text{A.6})$$

と書ける。ただし相互作用の時間は  $t > \dots > t_2 > t_1 > t_0$  であり、 $\hat{T}$  は演算子を時間の早い順に右から左に並べる時間順序演算子である。以降、 $t_0 \rightarrow -\infty$  においては系は熱平衡状態  $\rho(t_0) \rightarrow \rho_{\text{eq}} = e^{-\beta H} / \text{Tr} e^{-\beta H}$  にあるとする。

時刻  $t$  の非平衡状態における分極の期待値は、

$$P(t) = \langle \hat{P}(t) \rangle = \text{Tr}\{\hat{P}(t)\hat{\rho}(t)\} \quad (\text{A.7})$$

である。系に自発的な分極がなければ、 $P^{(0)}(t) = \text{Tr}\{P\rho_{\text{eq}}\} = 0$  である。電場  $E(t)$  の 1 次に比例する線形分極は、

$$P^{(1)}(t) = \text{Tr}\{P(t)\rho^{(1)}(t)\} \quad (\text{A.8})$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 \text{Tr}\{\hat{P}(t), [H_{\text{int}}(t_1), \rho_{\text{eq}}]\} \quad (\text{A.9})$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 \text{Tr}\{[\hat{P}(t), H_{\text{int}}(t_1)]\rho_{\text{eq}}\} \quad (\text{A.10})$$

$$= \frac{-1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 \text{Tr}\{[\hat{P}(t), \hat{P}(t_1)]\rho_{\text{eq}}\} E(t_1) \quad (\text{A.11})$$

と書ける。一方、分極を動的感受率  $\chi(t)$  を使って、

$$P^{(1)}(t) = \int_{-\infty}^t dt_1 \chi(t-t_1) E(t_1) \quad (\text{A.12})$$

と表す。上の 2 式から、

$$\chi(t-t_1) = \frac{i}{\hbar} \text{Tr}\{[\hat{P}(t), \hat{P}(t_1)]\rho_{\text{eq}}\} \equiv \frac{i}{\hbar} \theta(t-t_1) \langle [\hat{P}(t), \hat{P}(t_1)] \rangle_{\text{eq}} \quad (\text{A.13})$$

を得る。ここで  $\text{Tr}\{A\rho_{\text{eq}}\} \equiv \langle A \rangle_{\text{eq}}$  と書き、時間順序  $t > t_1$  の制限のために階段関数  $\theta(t)$  を付けた。したがって、動的感受率は、

$$\chi(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \chi(t) = \frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle [\hat{P}(t), \hat{P}(0)] \rangle_{\text{eq}} \quad (\text{A.14})$$

のように Fourier-Laplace 変換により表される（一般に久保公式 [177] である）。

式 A.14 から、動的感受率  $\chi(\omega)$  の虚部は、

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2i} (\chi(\omega) - \chi^*(\omega)) \quad (\text{A.15})$$

$$= \frac{1}{2\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle [\hat{P}(t), \hat{P}(0)] \rangle_{\text{eq}} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \chi''_{PP}(t) \quad (\text{A.16})$$

のように通常のフーリエ変換により得られる。ただし、ここで定義した応答関数,

$$\chi''_{PP}(t-t') \equiv \frac{1}{2\hbar} \langle [\hat{P}(t), \hat{P}(t')] \rangle_{\text{eq}} = \frac{1}{2\hbar} \langle \hat{P}(t)\hat{P}(t') - \hat{P}(t')\hat{P}(t) \rangle_{\text{eq}} \quad (\text{A.17})$$

の以下の性質を使っていることに注意する：

$$\chi''_{PP}(t-t') = -(\chi''_{PP}(t-t'))^* \quad (\text{A.18})$$

$$\chi''_{PP}(t-t') = -\chi''_{PP}(t'-t) \quad (\text{A.19})$$

式 A.18 は  $\hat{P}$  が自己共役（エルミート）演算子であることによる。式 A.19 は時間反転操作に関する対称性による<sup>1</sup>。また、式 A.18 から  $\chi''_{PP}(t-t')$  は純虚数であり、したがって  $\chi(t-t')$ （式 A.13）は実数である。

$\chi(\omega)$  の実部は、線形応答における因果律  $\theta(t-t')$  のために、 $\chi''(\omega)$  の Kramers-Kronig 変換,

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} \quad (\text{A.20})$$

により得られる。ここで  $\mathcal{P}$  は Cauchy の主値を表す。

## A.2 時間相関関数

平衡状態における分極  $\hat{P}$  の時間相関関数を以下のように定義する。

$$C_{PP}(t-t') = \langle \hat{P}(t)\hat{P}(t') \rangle_{\text{eq}} \quad (\text{A.21})$$

単純な場合として、系の状態が電子の固有状態  $\{\phi_n\}$  で展開できる場合を考える。

$$\hat{H} |\phi_n\rangle = \epsilon_n |\phi_n\rangle \quad (\text{A.22})$$

$$\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \delta_{mn} \quad ; \quad \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = \hat{1} \quad (\text{A.23})$$

系は平衡状態において電子基底状態  $|\phi_g\rangle$  にあるとする。このとき、時間相関関数は、

$$C_{PP}(t) = \langle \phi_g | e^{iHt/\hbar} \hat{P} e^{-iHt/\hbar} \hat{P} | \phi_g \rangle \quad (\text{A.24})$$

$$= \sum_n |\langle \phi_n | \hat{P} | \phi_g \rangle|^2 e^{-i(\epsilon_n - \epsilon_g)t/\hbar} \quad (\text{A.25})$$

となる。

<sup>1</sup>詳しくは Mazenko [178] を参照せよ。

次に、電子と振動自由度が結合する場合を考える。断熱近似において、電子の固有状態を核の座標  $R = \{\mathbf{R}_i\}$  の関数  $|\phi_n(R)\rangle$  と表す。このとき、 $H_n(R) = \langle \phi_n(R) | H | \phi_n(R) \rangle$  と書き、分極の行列要素を  $P_{ng}(R) = \langle \phi_n(R) | \hat{P} | \phi_g(R) \rangle$  と書いたとき、吸収過程の時間相関関数は、

$$C_{PP}(t) = \sum_n \langle g | e^{iH_g(R)t/\hbar} P_{gn}(R) e^{-iH_n(R)t/\hbar} P_{ng}(R) e^{-\beta H_g(R)} | g \rangle / \text{Tr} e^{-\beta H_g(R)} \quad (\text{A.26})$$

と書ける。いま、 $P_{ng}(R)$  が核の座標  $R$  に依存しない、 $P_{ng}(R) \approx P_{ng}$  (定数) とする (Condon 近似)。このとき、

$$C_{PP}(t) = \sum_n |P_{ng}|^2 \langle e^{iH_g(R)t/\hbar} e^{-iH_n(R)t/\hbar} \rangle_{\text{eq}} \quad (\text{A.27})$$

と書ける。この吸収過程の時間発展演算子は、

$$\hat{S}_{ng}(t, 0) \equiv e^{iH_g(R)t/\hbar} e^{-iH_n(R)t/\hbar} \quad (\text{A.28})$$

$$= T \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' V_{ng}(R; t') \right) \quad (\text{A.29})$$

と時間順序指数関数を使って表せる。ここで、演算子  $V_{gn}(R; t')$  は、

$$V_{ng}(R) \equiv H_n(R) - H_g(R) \quad (\text{A.30})$$

$$V_{ng}(R; t) = e^{iH_g(R)t/\hbar} V_{eg}(R) e^{-iH_g(R)t/\hbar} = V_{ng}(R^H(t)) \quad (\text{A.31})$$

であり、時間に依存した電子状態  $n, g$  のあいだのエネルギーギャップを表す。証明は Lax(1952) [179] とその参考文献を見よ。 $V_{ng}(R; t)$  の時間依存性は座標  $R$  の Heisenberg 表示に書き換えられることがわかる。最終的に、吸収過程の時間相関関数は、

$$C_{PP}(t) = \sum_n |P_{ng}|^2 \left\langle \hat{T} \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}_{ng}(R^H(t')) \right) \right\rangle_{\text{eq}} \quad (\text{A.32})$$

と書ける。

### A.3 スペクトル形状関数

スペクトル形状の数値計算のために、時間順指数関数 (式 A.32) の期待値を 2 次まで cumulant 展開することで次のように書く [80] :

$$\ln \left\langle \hat{T} \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}_{eg}(R^H(t')) \right) \right\rangle_{\text{eq}} = -i\omega_{eg}t - g(t) \quad (\text{A.33})$$



ここで,

$$\omega_{eg} \equiv \langle \hat{V}_{eg}(Q) \rangle_{\text{eq}} / \hbar \quad (\text{A.34})$$

$$g(t) \equiv \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \langle \delta \hat{V}_{eg}(Q(t_2)) \delta \hat{V}_{eg}(Q(t_1)) \rangle_{\text{eq}} \quad (\text{A.35})$$

$$\delta \hat{V}_{eg}(Q(t)) \equiv \hat{V}_{eg}(Q(t)) - \langle \hat{V}_{eg}(Q(t)) \rangle_{\text{eq}} \quad (\text{A.36})$$

である。 $g(t)$  はスペクトル形状関数 (lineshape function) と呼ばれる。4.2.1 節の 2 電子準位系と 1 つの調和振動モードが線形に結合する系の場合、 $\langle Q \rangle_{\text{eq}} = 0$  なので,

$$\langle \hat{V}_{eg}(Q) \rangle_{\text{eq}} = \epsilon_e - \epsilon_g + \hbar \omega_0 \Delta_0^2 / 2 \quad (\text{A.37})$$

となり,

$$\delta \hat{V}_{eg}(Q(t)) = -\hbar \omega_0 \Delta_0 \hat{Q}(t) = g_{e-ph} \hat{Q}(t) \quad (\text{A.38})$$

となる。これはハミルトニアン of 電子格子相互作用の部分である。したがって、評価すべきは振動モードの無次元変位  $Q$  の時間相関関数

$$C_{QQ}(t) = \langle \hat{Q}(t) \hat{Q}(0) \rangle_{\text{eq}} \quad (\text{A.39})$$

である。いまの場合、 $\hat{Q}$  をフォノンの生成・消滅演算子  $\hat{a}^\dagger, \hat{a}$  に分解することで,

$$C_{QQ}(t) = (1 + n(\omega_0)) e^{-i\omega_0 t} + n(\omega_0) e^{i\omega_0 t} \quad (\text{A.40})$$

と表せる。ここで、 $n(\omega) = \langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle_{\text{eq}} = (e^{\beta \hbar \omega} + 1)^{-1}$  はフォノンの Bose-Einstein 分布である。ここで、揺動関数  $F_{QQ}(t)$  と応答関数  $\chi''_{QQ}(t)$  (cf. 式 A.17)

$$F_{QQ}(t) = \frac{1}{2} \langle \{ \hat{Q}(t_1), \hat{Q}(0) \} \rangle_{\text{eq}} = \frac{1}{2} (C_{QQ}(t) + C_{QQ}(-t)) \quad (\text{A.41})$$

$$\chi''_{QQ}(t) = \frac{1}{2\hbar} \langle [ \hat{Q}(t_1), \hat{Q}(0) ] \rangle_{\text{eq}} = \frac{1}{2\hbar} (C_{QQ}(t) - C_{QQ}(-t)) \quad (\text{A.42})$$

を導入する。ここで  $\{A, B\} = AB + BA$  である。定義から、 $C_{QQ}(t)$  のフーリエ変換

$$C_{QQ}(\omega) = F_{QQ}(\omega) + \hbar \chi''_{QQ}(\omega) \quad (\text{A.43})$$

の対称と反対称の部分がそれぞれ  $F_{QQ}(t)$  と  $\hbar\chi''_{QQ}(t)$  のフーリエ変換  $F_{QQ}(\omega)$  と  $\hbar\chi''_{QQ}(\omega)$  になる。したがって、

$$C_{QQ}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\omega t} C_{QQ}(\omega) \quad (\text{A.44})$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} [\cos \omega t F_{QQ}(\omega) + i \sin \omega t \chi''_{QQ}(\omega)] \quad (\text{A.45})$$

となる。ところで、揺動散逸定理 [180, 178] より、 $F_{QQ}(t)$  と  $\chi''_{QQ}(t)$  の強度スペクトルのあいだには、

$$F_{QQ}(\omega) = \hbar \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \chi''_{QQ}(\omega) \quad (\text{A.46})$$

が成り立つので、 $\chi''_{QQ}(\omega)$  だけを用いて、

$$C_{QQ}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \left[ \cos \omega t \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + i \sin \omega t \right] \hbar\chi''_{QQ}(\omega) \quad (\text{A.47})$$

と書ける。式 A.40 の場合、 $\hat{Q}$  の応答関数は

$$\chi''_{QQ}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sin \omega_0 t = \frac{1}{2\hbar} [e^{-i\omega_0 t} - e^{i\omega_0 t}] \quad (\text{A.48})$$

であるから、

$$\chi''_{QQ}(\omega) = \frac{\pi}{2\hbar} [\delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0)] \quad (\text{A.49})$$

である。このとき、式 A.35 の 2 重積分を実行すると最終的に、

$$g(t) = \frac{\Delta_0^2}{2} \left[ (1 - \cos \omega_0 t) \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_0}{2}\right) + i(\sin \omega_0 t - \omega_0 t) \right] \quad (\text{A.50})$$

となる。 $C_{PP}(-t) = \langle \hat{P}(0)\hat{P}(t) \rangle = \langle \hat{P}(t)\hat{P}(0) \rangle^* = C_{PP}^*(t)$  より、 $g(-t) = g^*(t)$  でなければならない。式 A.50 は確かにこの要請を満たしている。

## A.4 実験的に測定される線形スペクトルとの関係

吸収断面積 ( $\text{cm}^2$ ) は、

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \chi''(\omega) \quad (\text{A.51})$$

$$= \frac{2\pi\omega}{\hbar c} \sum_n |P_{ng}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} [e^{-i\omega_{eg}t - g(t)} - e^{i\omega_{eg}t - g^*(t)}]. \quad (\text{A.52})$$

また,  $g \rightarrow e$  遷移の規格化された  $\chi''(\omega)$  スペクトル形状は,

$$\frac{1}{\pi} \text{Re} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} e^{-i\omega_{eg}t - g(t)}. \quad (\text{A.53})$$

振動子強度  $f_{ng}$  との関係は, 吸収断面積の総和則 [92] より,

$$\int_0^{\infty} d\omega \sigma_{\text{abs}}(\omega) = \sum_n \frac{4\pi^2 \omega_{ng}}{\hbar c} |P_{ng}|^2 = \frac{2\pi^2 e^2 n}{mc} \quad (\text{A.54})$$

であるから,

$$f_{ng} = \frac{2m\omega_{ng}}{\hbar e^2 n} |P_{ng}|^2. \quad (\text{A.55})$$

ここで  $n$  と  $m$ ,  $e$  は単位体積あたりの振動子の密度と質量と電荷であり,  $\sum_n f_{ng} = n_0$ .

吸収係数 (1/cm) は,

$$\alpha_{\text{abs}}(\omega) = n \sigma_{\text{abs}}(\omega). \quad (\text{A.56})$$

光学密度 (OD) は,

$$\alpha_{\text{abs}}(\omega) = \frac{\ln 10}{l} \text{OD}(\omega). \quad (\text{A.57})$$

ここで  $l$  は試料中の光路長である。

自発発光スペクトルは,

$$\sigma_{\text{emi}}(\omega) \propto \omega^3 \text{Re} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} e^{-i(\omega_{eg} - 2\lambda)t - g^*(t)} \quad (\text{A.58})$$

と書ける [80]。ここで  $\omega^3$  は Einstein の A 係数と B 係数の関係による。 $\lambda$  は電子励起状態における格子あるいは溶媒の緩和であり,

$$\lambda = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega J(\omega) \quad (\text{A.59})$$

である。ここで,  $J(\omega)$  は振動モードのスペクトル密度であり,  $\chi''_{QQ}(\omega)$  (式 A.49) を規格化した分布を使えば,

$$J(\omega) = \frac{\Delta^2(\omega) \hbar}{2} \frac{1}{\pi} \chi''_{QQ}(\omega) \quad (\text{A.60})$$

今のモデルの場合,  $\lambda = \omega_0 \Delta_0^2 / 2 = \omega_0 S_0$  ( $\Delta_0 = \Delta(\omega_0)$ ) である。 $S_0 = \Delta_0^2 / 2$  は Haug-Rhys 因子である。 $2\lambda$  は Stokes シフト (吸収と発光のピークの周波数差) である。



## 付録 B

# コヒーレント振動信号の計算方法

この付録では、第 4 章と第 5 章で用いた Pump-Probe 信号におけるコヒーレント振動成分の計算方法の詳細を記述する。この付録の議論は付録 A に基づいている。

### B.1 Pump-Probe 信号

外場に対する系の応答という観点から、Pump-Probe 分光ではコントロールされた Pump および Probe パルス光電場  $E(t)$  が摂動  $H_{\text{int}}$  (式 A.2) を与える。 $E(t)$  を Slowly-varying envelope (SVE) 近似 [77] と平面波近似において、

$$\begin{aligned} E(t) &= E_{\text{pu}}(t) + E_{\text{pr}}(t) \\ &= \mathcal{E}_{\text{pu}}(t) e^{i\mathbf{k}_{\text{pu}} \cdot \mathbf{r} - i\omega_{\text{pu}} t} + c.c. + \mathcal{E}_{\text{pr}}(t - \tau) e^{i\mathbf{k}_{\text{pr}} \cdot \mathbf{r} - i\omega_{\text{pr}} t} + c.c. \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

する。ここで  $c.c.$  は直前の項の複素共役を表す。Pump, Probe パルス電場の複素包絡線関数  $\mathcal{E}_{\text{pu}}(t)$ ,  $\mathcal{E}_{\text{pr}}(t - \tau)$  はそれぞれ  $t = 0$ ,  $\tau$  にピークを持つとし、 $\tau$  を遅延時間と定義する (図 B.1)。

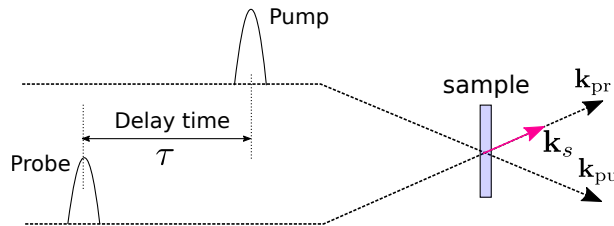


図 B.1: Pump-Probe 分光の模式図。

Pump パルスによる励起後の時刻  $t$  における系のエネルギーは、

$$U(t) \equiv \langle \hat{H} \rangle = \text{Tr}[H(t)\rho(t)] \quad (\text{B.2})$$

と与えられ、 $U(t)$  と書く。その後の Probe パルス電場  $E_{\text{pr}}(t)$  の応答に対する系のエネルギー

ギー  $U(t)$  の変化率は,

$$\frac{dU(t)}{dt} = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} \right\rangle = -P(t) \frac{dE_{\text{pr}}(t)}{dt} \quad (\text{B.3})$$

と書ける (cf. [181])。ここで  $P(t) = \langle \hat{P} \rangle = \text{Tr}[\hat{P}(t)\rho(t)]$  は時刻  $t$  における非線形分極である。系のエネルギー変化は、透過 Probe 光をパルス幅よりはるかに遅い応答速度を光検出器で時間積算することで、Probe 光のエネルギー変化として測定される。

$$\Delta U \equiv \int dt \frac{dU(t)}{dt} = - \int dt P(t) \frac{dE_{\text{pr}}(t)}{dt} \quad (\text{B.4})$$

この際、非線形分極  $P(t)$  を SVE 近似と平面波近似において

$$P(t) = \mathcal{P}(t) e^{i\mathbf{k}_s z - i\omega_s t} + c.c. \quad (\text{B.5})$$

と書くと,

$$-P(t) \frac{dE_{\text{pr}}(t)}{dt} = -[\mathcal{P}(t) e^{i\mathbf{k}_s z - i\omega_s t} + c.c.] (-i\omega_{\text{pr}}) [\mathcal{E}_{\text{pr}}(t) e^{i\mathbf{k}_{\text{pr}} z - i\omega_{\text{pr}} t} - c.c.] \quad (\text{B.6})$$

$$= -i\omega_{\text{pr}} [\mathcal{P}(t) \mathcal{E}_{\text{pr}}^*(t) e^{i(\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_{\text{pr}})z - i(\omega_s - \omega_{\text{pr}})t} - c.c. + (...)] \quad (\text{B.7})$$

ここで (...) は  $e^{\pm 2i\omega_{\text{pr}} t}$  か  $e^{\pm 2i\omega_s t}$  で振動する項である。したがって、時間積算で生き残る項は、 $\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_{\text{pr}}$  と  $\omega_s = \omega_{\text{pr}}$  をもつ非線形分極  $P(t)$  による

$$\Delta U = 2\omega_{\text{pr}} \int dt \text{Im} [\mathcal{P}(t) \mathcal{E}_{\text{pr}}^*(t)] \quad (\text{B.8})$$

である<sup>1</sup>。そのような分極は低い次数から,

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_{\text{pr}}, \quad \omega_s = \omega_{\text{pr}} \quad (\text{B.9})$$

を持つ線形分極  $P^{(1)}(t)$  と

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_{\text{pr}} + \mathbf{k}_{\text{pu}} - \mathbf{k}_{\text{pu}}, \quad \omega_s = \omega_{\text{pr}} + \omega_{\text{pu}} - \omega_{\text{pu}} \quad (\text{B.10})$$

を持つ 3 次の非線形分極  $P^{(3)}(t)$  などである。Pump パルスがない場合の  $\Delta U$  は Probe パルスが十分弱ければ  $P^{(1)}(t)$  による寄与  $\Delta U^{(1)}$  だけである。したがって、Pump がある場合とない場合の  $\Delta U$  の差で定義される Pump-Probe 信号への最低次の寄与は、 $P^{(3)}(t)$  に

<sup>1</sup>この手続きは回転波近似 (Rotating-wave approximation) と呼ばれる [80, 182]。

よる寄与

$$\Delta U - \Delta U^{(1)} = 2\omega_{\text{pr}} \int dt \text{Im} [\mathcal{P}^{(3)}(t) \mathcal{E}_{\text{pr}}^*(t)] \equiv -\Delta T \quad (\text{B.11})$$

である。 $\Delta U$  は系との相互作用による Probe 光のエネルギーの損失であり、Pump によって誘起される Probe 透過エネルギーの変化を  $\Delta T$  と定義する。 $\Delta T$  は積分 (integrated) 信号 [183] あるいは Open-band 信号 [78] と呼ばれる。また、Pump がいない場合の Probe 透過エネルギーは、

$$T = \frac{cn(\omega)}{4\pi} \int dt E_{\text{pr}}^*(t) E_{\text{pr}}(t) \quad (\text{B.12})$$

である。ここで  $n(\omega)$  は屈折率である。本実験では透過 Probe 光を分光器でスペクトル分解することで、

$$\Delta T = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \Delta T(\omega), \quad T = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} T(\omega), \quad (\text{B.13})$$

$\Delta T(\omega)$ ,  $T(\omega)$  を測定し、Probe 分散 (Probe-dispersed) 信号  $\Delta T(\omega)/T(\omega)$  を測定する。ところで、内積 ( $f, g$ ) はフーリエ変換で保存される：

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt f^*(t)g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} (\tilde{f}(\omega))^* \tilde{g}(\omega). \quad (\text{B.14})$$

したがって、以上の式より、

$$\frac{\Delta T(\omega, \tau)}{T(\omega)} = -\frac{8\pi\omega}{cn(\omega)} \text{Im} \left[ \tilde{\mathcal{P}}^{(3)}(\omega) \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}^*(\omega) \right] / |\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}(\omega)|^2 \quad (\text{B.15})$$

を得る<sup>2</sup>。最後に SVE 近似を部分的に緩めて係数を  $\omega_{\text{pr}} \rightarrow \omega$  とし、 $\Delta T$  の遅延時間  $\tau$  依存性を明示した。このように、Pump-Probe 信号を計算するためには、特定のパルス電場 (式 B.16) に対する 3 次の非線形分極  $\mathcal{P}^{(3)}(t)$  あるいはそのフーリエ変換  $\tilde{\mathcal{P}}^{(3)}(\omega)$  を計算すればよい。

## B.2 3次の非線形応答

以上より、Pump-Probe 信号に寄与する最低次の項は、密度演算子の摂動展開 (式 A.5) の 3 次の項

$$\rho^{(3)}(t) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \left[ H_{\text{int}}(t_3), [H_{\text{int}}(t_2), [H_{\text{int}}(t_1), \rho_{\text{eq}}]] \right] \quad (\text{B.16})$$

<sup>2</sup>別の、電場の観点からの導出方法は [183, 184] を参照。

による。ここで時間順序は  $t > t_3 > t_2 > t_1$  であり,  $t_1, t_2$  は Pump 電場,  $t_3$  は Probe 電場との相互作用する時刻である。Pump 後の時刻  $t$  における 3 次の非線形分極の期待値は,

$$P^{(3)}(t) = \text{Tr}\{\hat{P}(t)\hat{\rho}^{(3)}(t)\} \quad (\text{B.17})$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \chi^{(3)}(t, t_3, t_2, t_1) E(t_3) E(t_2) E(t_1), \quad (\text{B.18})$$

ここで, 3 次の非線形応答関数  $\chi^{(3)}(t, t_3, t_2, t_1)$  は, 線形応答の場合と同様に,

$$\chi^{(3)}(t, t_3, t_2, t_1) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \theta(t - t_3) \theta(t_3 - t_2) \theta(t_2 - t_1) \left\langle [[\hat{P}(t), \hat{P}(t_3)], \hat{P}(t_2)], \hat{P}(t_1)] \right\rangle_{\text{eq}} \quad (\text{B.19})$$

となる。

### B.3 有効線形応答アプローチ

第 4 章で用いる有効線形応答 (effective linear response) アプローチ [78] では, 3 次の非線形応答を Pump パルスが誘起した非定常状態における Probe パルスに対する線形応答 [184] として扱う。つまり,  $\chi^{(3)}(t, t_3, t_2, t_1)$  を, Pump 電場の 2 次の相互作用による密度行列変化 (doorway state [171] あるいは density-matrix jump [184])  $\delta\rho(t) = \rho(t) - \rho_{\text{eq}}$  (式 5.5) における線形応答関数として,

$$\chi^{\text{eff}}(t, t_3) = \frac{i}{\hbar} \theta(t - t_3) \text{Tr} \left\{ [\hat{P}(t), \hat{P}(t_3)] \delta\hat{\rho}(t_3) \right\}. \quad (\text{B.20})$$

と表す。このように, 線形応答において平衡状態  $\rho_{\text{eq}}$  における期待値をとる代わりに, 密度行列変化  $\delta\rho(t)$  における期待値をとるため, その意味で非定常状態における「有効線形応答」と呼ばれる。したがって, 有効線形応答における時間相関関数は, 線形応答の時間相関関数 (式 A.32) において平衡状態  $\rho_{\text{eq}}$  における S 行列の期待値をとる代わりに, Pump パルスが誘起した密度行列変化  $\delta\rho(t) = \rho(t) - \rho_{\text{eq}}$  (式 5.5) における期待値をとったものとなる。A.3 節と同じく 2 準位系と 1 つの調和振動モードが線形に結合する系の場合 (cf. 4.2.1 節) で表せば,

$$C^{\text{eff}}(t, t_3) = |P_{eg}|^2 e^{-i\omega_{eg}(t-t_3)} \text{Tr} \left[ \hat{T} \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_{t_3}^t dt' \delta\hat{V}_{eg}(\hat{Q}(t')) \right) \delta\hat{\rho}(t_3) \right] \quad (\text{B.21})$$

と書ける。Pump パルスが十分短ければ,  $\delta\rho$  は振動モードの変位と運動量の相空間上の局在した波束 (振動波束) とみなせることから [79], このアプローチでは  $\delta\rho$  を熱平衡状態



(coherent-thermal state)  $\rho_{\text{eq}}$  を相空間上で変位させた状態

$$\delta\hat{\rho}_u \equiv \langle \phi_u | \delta\hat{\rho} | \phi_u \rangle = \hat{D}(\alpha_u) \hat{\rho}_{\text{eq}} \hat{D}^\dagger(\alpha_u) \quad (u = e, g) \quad (\text{B.22})$$

と仮定する。いまの場合、エネルギーギャップの摂動は  $\delta\hat{V}_{eg} = g_{\text{e-ph}} \hat{Q}$  であるため、式 B.21 に代入して  $\hat{D}(\alpha_u)$  を変位座標  $\hat{Q}$  に作用させると、

$$C_u^{\text{eff}}(t, t_3) = |P_{eg}|^2 e^{-i\omega_{eg}t} \text{Tr} \left[ \hat{T} \exp \left( -\frac{i}{\hbar} g_{\text{e-ph}} \int_{t_3}^t dt' \hat{D}^\dagger(\alpha_u) \hat{Q}(t') \hat{D}(\alpha_u) \right) \hat{\rho}_{\text{eq}} \right] \quad (\text{B.23})$$

と書ける。ここで、変位演算子  $\hat{D}(\alpha_u)$  は  $\hat{Q}$  の平均を

$$\hat{D}^\dagger(\alpha_u) \hat{Q}(t) \hat{D}(\alpha_u) = \hat{Q}(t) + \bar{Q}_u(t) \quad (\text{B.24})$$

だけ変位させる。このとき、振動波束の平均だけをとる近似をすることになる。これを式 B.23 に代入したとき、c 数である  $\bar{Q}(t)$  は時間順序の外に位相因子として出て、 $\hat{Q}(t)$  の部分は熱平衡状態  $\rho_{\text{eq}}$  における時間相関関数  $C_{PP}(t - t_3)$  に戻り、

$$C_u^{\text{eff}}(t, t_3) = C_{PP}(t - t_3) \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_{t_3}^t dt' g_{\text{e-ph}} \bar{Q}_u(t') \right) \quad (\text{B.25})$$

と表せる [78]。つまり、振動モードのコヒーレントな部分は熱平衡で平均化されずに平衡時間相関関数  $C_{PP}(t - t_3)$  に動的摂動を与える。なお、完全な 3 次の非線形応答の計算はすべてのモーメントを含むが、このアプローチでは、コヒーレント振動信号の支配的な寄与は 1 次モーメントであるため [78, 89]、振動波束  $\delta\hat{\rho}_g, \delta\hat{\rho}_e$  の平均（1 次モーメント）だけを取り、2 次以上のモーメント（波束のスケーリングなど）の効果は無視している。

### B.3.1 時間領域のたたみこみ積分表示

有効線形応答の時間相関関数  $C_u^{\text{eff}}(t, t_3)$  (式) の時間引数は、線形応答のように 2 時間の差  $(t - t_3)$  として単純には表せないことに注意する。しかし、以下で示すように  $(t - t_3)$  を引数にもつある応答関数と電場のたたみこみ積分として分極信号を表すことができる。振動波束が減衰しない調和振動である場合、

$$\bar{Q}(t) = Q_0 \cos(\omega_0 t + \varphi_0) \quad (\text{B.26})$$

を式 B.3.1 に代入して積分を実行すると、

$$C^{\text{eff}}(t, t_3) = C_{PP}(t - t_3) \exp [iQ_0\Delta_0 \sin(\omega_0 t + \varphi_0) - iQ_0\Delta_0 \sin(\omega_0 t_3 + \varphi_0)]. \quad (\text{B.27})$$

この指数関数を Jacobi-Anger 展開する：

$$C^{\text{eff}}(t, t_3) = C_{PP}(t - t_3) \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(Q_0 \Delta_0) e^{in(\omega_0 t + \varphi_0)} \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m(Q_0 \Delta_0) e^{-im(\omega_0 t_3 + \varphi_0)} \quad (\text{B.28})$$

$$= C_{PP}(t - t_3) \sum_{k=-\infty}^{\infty} e^{ik(\omega_0 t_3 + \varphi_0)} \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(Q_0 \Delta_0) J_{n-k}(Q_0 \Delta_0) e^{in\omega_0(t-t_3)}. \quad (\text{B.29})$$

ここで  $J_n(x)$  は第 1 種 Bessel 関数であり、最後で添字を  $m \rightarrow k = n - m$  に変換した。この  $C_g(t, t_3)$  を  $P^{(3)}(t)$  (式 4.5) の応答関数

$$\chi^{\text{eff}}(t, t_3) = \frac{i}{\hbar} \theta(t - t_3) C_g(t, t_3) \quad (\text{B.30})$$

に代入して整理すると、包絡線関数の関係として、

$$\mathcal{P}^{(3)}(t; \tau) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^t dt_3 \chi_k^{\text{eff}}(t - t_3; \tau) \mathcal{E}_{\text{pr},k}(t_3; \tau) \equiv \sum_{k=-\infty}^{\infty} \mathcal{P}_k^{(3)}(t; \tau) \quad (\text{B.31})$$

を得る。ここで  $k$  成分

$$\mathcal{E}_{\text{pr},k}(t_3; \tau) \equiv \mathcal{E}_{\text{pr}}(t_3 - \tau) e^{ik\omega_0(t_3 - \tau)} \quad (\text{B.32})$$

$$\chi_k^{\text{eff}}(t - t_3; \tau) \equiv e^{ik(\omega_0 \tau + \varphi_0)} \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(Q_0 \Delta_0) J_{n-k}(Q_0 \Delta_0) e^{in\omega_0(t-t_3)} \chi(t - t_3) \quad (\text{B.33})$$

$$\equiv e^{ik(\omega_0 \tau + \varphi_0)} \chi_k^{\text{eff}}(t - t_3) \quad (\text{B.34})$$

を新たに導入した。 $\chi(t - t_3)$  は線形応答関数 (式 A.13) である。その係数がモードの基本振動 ( $k = 1$ ) あるいは倍音振動 (overtone,  $|k| > 1$ ) による変調を表す。 $k > 0$  は Stokes 過程,  $k < 0$  は anti-Stokes 過程と解釈でき、両者が干渉する。位相因子  $e^{ik(\omega_0 \tau + \varphi_0)}$  が表すように、媒質は遅延時間  $\tau$  に依存した位相 ( $\omega_0 \tau + \varphi_0$ ) の振動コヒーレンスを持つ。式 B.31 により数値的たたみこみ計算を容易に実行することができる。この表式は 4.3 節の  $\Delta T/T$  変調信号の 2 次元プロットの計算に用いた。

### B.3.2 周波数領域の解析的表式

第 4 章で参照するために、信号の周波数領域の解析的表式を示す。同じ表式は Kumar ら [78] が示しているが、ここでは物理的意味をわかりやすくするためにスペクトル形状ではなく線形感受率  $\chi(\omega)$  を使って表示する。また、本研究で用いる Probe 分散検出スキーム

による信号  $\Delta T(\omega, \tau)/T(\omega)$  の表式で表す。  $\mathcal{P}^{(3)}(t; \tau)$  (式 B.31) のフーリエ変換  $\mathcal{P}^{(3)}(\omega; \tau)$  を Probe 分散信号の表式 (式 B.15) に代入すると,

$$\frac{\Delta T(\omega, \tau)}{T(\omega)} = -\frac{\omega}{\pi} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \text{Im} \left\{ \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}^*(\bar{\omega}) \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}(\bar{\omega} + k\omega_0) e^{ik(\omega_0\tau + \varphi_0)} \chi_k^{\text{eff}}(\omega) \right\} / |\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}(\bar{\omega})|^2. \quad (\text{B.35})$$

ここで,

$$\chi_k^{\text{eff}}(\omega) \equiv \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(Q_0\Delta_0) J_{n-k}(Q_0\Delta_0) \chi(\omega + n\omega_0) \quad (\text{B.36})$$

は  $\chi_k^{\text{eff}}(t)$  (式 B.34) のフーリエ変換であり, 「有効線形感受率」と呼ぶべきものである。  
 $\chi_k^{\text{eff}}(\omega) = \mathcal{F}\{\chi_k^{\text{eff}}(t-t_3)\}$ ,  $\mathcal{F}\{\mathcal{E}(t)\} = \tilde{\mathcal{E}}(\omega)$  と書き,  $\tilde{E}(\omega) = \tilde{\mathcal{E}}(\omega - \omega_{\text{pr}}) = \tilde{\mathcal{E}}(\bar{\omega})$ ,  $\tilde{E}^{(k)}(\omega) = \tilde{\mathcal{E}}(\omega - \omega_{\text{pr}} + k\omega_0) = \tilde{\mathcal{E}}(\bar{\omega} + k\omega_0)$  であり,  $\bar{\omega} \equiv \omega - \omega_{\text{pr}}$  とした。さらに, Probe パルスの位相分散を無視し,  $\tilde{\mathcal{E}}^*(\bar{\omega})\tilde{\mathcal{E}}(\bar{\omega} + k\omega_0) \approx |\tilde{\mathcal{E}}(\bar{\omega})||\tilde{\mathcal{E}}(\bar{\omega} + k\omega_0)|$ ,  $k$  の正負の項を統合すると,

$$\Delta T(\omega, \tau)/T(\omega) = \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \mathcal{C}_k(\omega) \cos(k(\omega_0\tau + \varphi_0)) + \mathcal{S}_k(\omega) \sin(k(\omega_0\tau + \varphi_0)) \right\} \quad (\text{B.37})$$

ここで,

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_k(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} & \left[ |\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}(\bar{\omega})||\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}(\bar{\omega} + k\omega_0)| \text{Im} \chi_k^{\text{eff}}(\omega) \right. \\ & \left. + |\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}(\bar{\omega})||\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}(\bar{\omega} - k\omega_0)| \text{Im} \chi_{-k}^{\text{eff}}(\omega) \right] / |\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}(\bar{\omega})|^2 \end{aligned} \quad (\text{B.38})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_k(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} & \left[ |\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}(\bar{\omega})||\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}(\bar{\omega} + k\omega_0)| \text{Re} \chi_k^{\text{eff}}(\omega) \right. \\ & \left. - |\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}(\bar{\omega})||\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}(\bar{\omega} - k\omega_0)| \text{Re} \chi_{-k}^{\text{eff}}(\omega) \right] / |\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}(\bar{\omega})|^2 \end{aligned} \quad (\text{B.39})$$

はそれぞれ直交位相振幅の  $\cos$ ,  $\sin$  成分のスペクトルである。

### B.3.3 変調強度 $Q_0\Delta_0$ による検出プロファイルの変化

振動波束による変調の強さを決める指標は,  $J_n(Q_0\Delta_0)$  の引数に入る波束振幅  $Q_0$  とポテンシャルの変位  $\Delta_0$  の積  $Q_0\Delta_0$  である<sup>3</sup>。弱変調 ( $Q_0\Delta_0 \ll 1$ ) の場合,  $\chi_k^{\text{eff}}(\omega)$  (式 B.36) は近似してかなり簡略化できる。いま, 基本振動 ( $k = 1$ ) のコヒーレンスだけを考える。 $Q_0\Delta_0$  の 1 次までとるとき,  $(n, n-k) = (0, \pm 1), (\pm 1, 0)$  の項だけが残る。 $J_0(Q_0\Delta_0) \approx 1$ ,

<sup>3</sup>ともに無次元で変位  $Q_0$  のスケールは  $\sqrt{\hbar/M_0\omega_0}$  である。ここで  $M_0$  は振動モードの換算質量である。

$J_1(Q_0\Delta_0) = -J_{-1}(Q_0\Delta_0) \approx Q_0\Delta_0/2$  と近似できるので,

$$\chi_{k=1}^{\text{eff}}(\omega) \approx \frac{1}{2}Q_0\Delta_0[\chi(\omega + \omega_0) - \chi(\omega)], \quad (\text{B.40})$$

$$\chi_{k=-1}^{\text{eff}}(\omega) \approx \frac{1}{2}Q_0\Delta_0[\chi(\omega) - \chi(\omega - \omega_0)]. \quad (\text{B.41})$$

つまり,  $\chi_{k=\pm 1}^{\text{eff}}(\omega)$  は単に振動周波数  $\pm\omega_0$  だけシフトした線形感受率  $\chi(\omega)$  の差分スペクトルである。

$Q_0\Delta_0$  が大きくなるにつれ,  $J_0$  の寄与が小さくなり,  $J_1, J_2, \dots$  と高次の寄与の割合が高くなっていく。例として, 図 B.2 にモード周波数  $\omega_0 = 309 \text{ cm}^{-1} = 38.3 \text{ meV}$ ,  $\Delta_0 = 1$  の場合で, 変調振幅  $A(\omega) = \sqrt{\mathcal{C}_1(\omega)^2 + \mathcal{S}_1(\omega)^2}$  の検出プロファイルが  $Q_0$  や吸収スペクトル  $\text{Im}\chi(\omega)$  の線幅  $\gamma$  によってどのように変化するかを計算した結果を示す。検出プロファイルは,  $Q_0$  や  $\gamma$  の値によって定性的にもかなり異なった形状になることがわかる。たとえば,  $\omega_0$  に対して  $\gamma$  が狭い場合, 破線で示すように  $A(\omega)$  プロファイルには共鳴遷移周波数  $e_{eg} = 1 \text{ eV}$  から  $\omega_0$  の整数倍だけ離れたピークが分解して見えるようになる。通常, 低周波モードの場合, このようなピークは見えないが, 高周波モードの場合には見えるようになる。実際, SWNT の G-mode ( $\omega_0 = 200 \text{ meV}$ ) の検出プロファイルでは 1 次のピークが分解されて観測されている (cf. 図 1.10)。RBM ( $\omega_0 \sim 38 \text{ meV}$ ) のような低周波モードでは, 通常, 図の  $\gamma = 20 \text{ meV}$  のような検出プロファイルになる。また,  $Q_0\Delta_0$  が 1 近くになると, 2 次のピークが現れてくる。さらに  $Q_0\Delta_0 = 2, 3$  となると, 重心が高次のピークに移っていく。この効果は線幅  $\gamma$  が狭い場合に顕著である。一方, 線幅が広い場合は, このような重心移動の効果はプロファイルの広がりにつながることをわかる。ただし, 分子モデルにおける計算からは, 誘導ラマン過程で作られる  $Q_0$  は通常 1 より非常に小さく, 変位励起の場合でさえ,  $Q_0$  は  $\Delta_0$  を超えない [89, 167]。したがって,  $Q_0\Delta_0$  が 1 より大きくなる状況は,  $\Delta_0$  が 1 より大きいような電子格子相互作用がかなり強いモードの場合のみ期待できるだろう。あるいは, 半導体における変位励起の場合, Pump 光で生成される電子密度に比例して  $Q_0$  が 1 より大きくなる可能性がある。それでも,  $Q_0\Delta_0$  が 1 程度になるためには,  $\Delta_0$  が十分大きい必要がある。

### B.3.4 積算検出信号の解析的表式

前節の結果から, 積分検出スキームにおける信号の解析的表式は以下のように与えられる。

$$\Delta T/T(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \Delta T/T(\omega, \tau) \equiv \sum_{k=0}^{\infty} A_k \cos(k\omega_0\tau + \phi_k) \quad (\text{B.42})$$

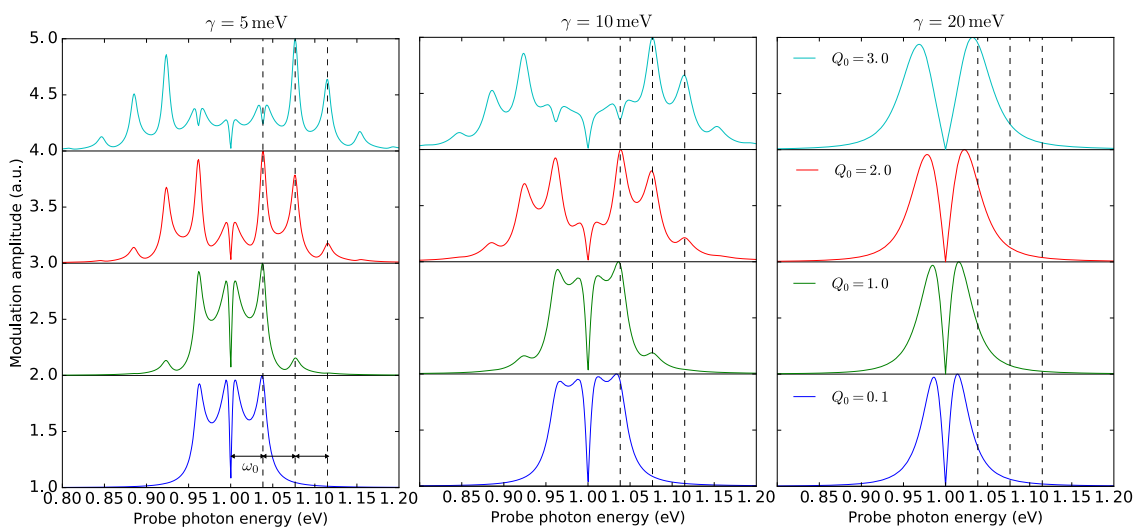


図 B.2: Probe 分散信号の振幅 (検出) プロファイル  $A(\omega)$  の波束振幅  $Q_0 = 0.1, 1, 2, 3$  と線幅  $\gamma = 5, 10, 20$  meV による変化。Im  $\chi(\omega)$  の線幅  $\gamma$  のローレンツ型の場合。パラメータは、 $\omega_{eg} = 1$  eV, 振動モード周波数  $\omega_0 = 38.3$  meV, ポテンシャルの無次元変位  $\Delta_0 = 1$ , 温度  $T = 300$  K, Probe パルスのスペクトルは表示範囲全体をカバーしている。

ここで,

$$A_k = \sqrt{C_k^2 + S_k^2} \quad ; \quad \phi_k = k\phi_0 - \arctan(S_k, C_k) \quad (\text{B.43})$$

$$C_k = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} C_k(\omega) \quad ; \quad S_k = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} S_k(\omega). \quad (\text{B.44})$$



## 参考文献

- [1] S. Iijima *et al.*, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, 1991.
- [2] L. Zheng, M. O’connell, S. Doorn, X. Liao, Y. Zhao, E. Akhadov, M. Hoffbauer, B. Roop, Q. Jia, R. Dye, *et al.*, “Ultralong single-wall carbon nanotubes,” *Nature materials*, vol. 3, no. 10, pp. 673–676, 2004.
- [3] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nature materials*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007.
- [4] T. Ando and S. Uryu, “Theory of excitons in carbon nanotubes,” *physica status solidi (c)*, vol. 6, no. 1, pp. 173–180, 2009.
- [5] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*. World scientific, 1998.
- [6] A. D. Franklin, “Electronics: The road to carbon nanotube transistors,” *Nature*, vol. 498, no. 7455, pp. 443–444, 2013.
- [7] F. Wang, D. Kozawa, Y. Miyauchi, K. Hiraoka, S. Mouri, Y. Ohno, and K. Matsuda, “Considerably improved photovoltaic performance of carbon nanotube-based solar cells using metal oxide layers,” *Nature communications*, vol. 6, 2015.
- [8] A. Martinez and Z. Sun, “Nanotube and graphene saturable absorbers for fibre lasers,” *Nature Photonics*, vol. 7, no. 11, pp. 842–845, 2013.
- [9] P. Avouris, M. Freitag, and V. Perebeinos, “Carbon-nanotube photonics and optoelectronics,” *Nature photonics*, vol. 2, no. 6, pp. 341–350, 2008.
- [10] F. Kuemmeth, H. O. H. Churchill, P. K. Herring, and C. M. Marcus, “Carbon nanotubes for coherent spintronics,” *Materials Today*, vol. 13, no. 3, pp. 18–26, 2010.
- [11] G. Sanders, C. Stanton, J.-H. Kim, K.-J. Yee, Y.-S. Lim, E. H aroz, L. Booshehri, J. Kono, and R. Saito, “Resonant coherent phonon spectroscopy of single-walled carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 79, no. 20, p. 205434, 2009.
- [12] A. Nugraha, G. Sanders, K. Sato, C. Stanton, M. Dresselhaus, and R. Saito, “Chirality dependence of coherent phonon amplitudes in single-wall carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 17, p. 174302, 2011.
- [13] T. Dumitric a, M. E. Garcia, H. O. Jeschke, and B. I. Yakobson, “Selective cap opening in carbon nanotubes driven by laser-induced coherent phonons,” *Physical review letters*, vol. 92, no. 11, p. 117401, 2004.
- [14] T. Dumitric a, M. E. Garcia, H. O. Jeschke, and B. I. Yakobson, “Breathing coherent phonons and caps fragmentation in carbon nanotubes following ultrafast laser pulses,” *Physical review B*, vol. 74, no. 19, p. 193406, 2006.

- [15] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *The  $sp^2$  Nanocarbons: Prototypes for Nanoscience and Nanotechnology*, pp. 1–15. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [16] G. G. Samsonidze, A. R. Saito, D. A. Jorio, E. Pimenta, F. Souza, F. A. Grüneis, D. G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, *et al.*, “The concept of cutting lines in carbon nanotube science,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 3, no. 6, pp. 431–458, 2003.
- [17] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. Schrieffer, and W.-P. Su, “Solitons in conducting polymers,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 60, no. 3, p. 781, 1988.
- [18] 斯波弘行, *基礎の固体物理学*. 培風館, 2007.
- [19] A. R. T. Nugraha, “Coherent phonon spectroscopy of carbon nanotubes and graphene,” 2013.
- [20] R. Loudon, “One-dimensional hydrogen atom,” *American journal of physics*, vol. 27, no. 9, pp. 649–655, 1959.
- [21] T. Ogawa and T. Takagahara, “Optical absorption and sommerfeld factors of one-dimensional semiconductors: An exact treatment of excitonic effects,” *Physical Review B*, vol. 44, no. 15, p. 8138, 1991.
- [22] T. Ando, “Excitons in carbon nanotubes,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 66, no. 4, pp. 1066–1073, 1997.
- [23] T. G. Pedersen, “Variational approach to excitons in carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 67, no. 7, p. 073401, 2003.
- [24] H. Zhao and S. Mazumdar, “Electron-electron interaction effects on the optical excitations of semiconducting single-walled carbon nanotubes,” *Physical review letters*, vol. 93, no. 15, p. 157402, 2004.
- [25] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict, and S. G. Louie, “Excitonic effects and optical spectra of single-walled carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 92, no. 7, p. 077402, 2004.
- [26] O. Korovyanko, C.-X. Sheng, Z. V. Vardeny, A. Dalton, and R. Baughman, “Ultrafast spectroscopy of excitons in single-walled carbon nanotubes,” *Physical review letters*, vol. 92, no. 1, p. 017403, 2004.
- [27] X. Qiu, M. Freitag, V. Perebeinos, and P. Avouris, “Photoconductivity spectra of single-carbon nanotubes: Implications on the nature of their excited states,” *Nano letters*, vol. 5, no. 4, pp. 749–752, 2005.
- [28] Y.-Z. Ma, L. Valkunas, S. M. Bachilo, and G. R. Fleming, “Exciton binding energy in semiconducting single-walled carbon nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 33, pp. 15671–15674, 2005.
- [29] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, and T. F. Heinz, “The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons,” *Science*, vol. 308, no. 5723, pp. 838–841, 2005.



- [30] M. Rohlfing and S. G. Louie, “Electron-hole excitations and optical spectra from first principles,” *Physical Review B*, vol. 62, no. 8, p. 4927, 2000.
- [31] H. Ajiki and T. Ando, “Aharonov-bohm effect in carbon nanotubes,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 201, pp. 349–352, 1994.
- [32] S. Uryu and T. Ando, “Exciton absorption of perpendicularly polarized light in carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 15, p. 155411, 2006.
- [33] J. Lefebvre and P. Finnie, “Polarized photoluminescence excitation spectroscopy of single-walled carbon nanotubes,” *Physical review letters*, vol. 98, no. 16, p. 167406, 2007.
- [34] R. Elliott, “Intensity of optical absorption by excitons,” *Physical Review*, vol. 108, no. 6, p. 1384, 1957.
- [35] V. Perebeinos, J. Tersoff, and P. Avouris, “Scaling of excitons in carbon nanotubes,” *Physical review letters*, vol. 92, no. 25, p. 257402, 2004.
- [36] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. Strano, C. Thomsen, and C. Lienau, “Excitons in carbon nanotubes,” *physica status solidi (b)*, vol. 243, no. 13, pp. 3204–3208, 2006.
- [37] Y. Toyozawa, *Optical processes in solids*. Cambridge University Press, 2003.
- [38] R. B. Capaz, C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, and S. G. Louie, “Diameter and chirality dependence of exciton properties in carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 12, p. 121401, 2006.
- [39] S. Schmitt-Rink, D. Chemla, and D. Miller, “Theory of transient excitonic optical nonlinearities in semiconductor quantum-well structures,” *Physical Review B*, vol. 32, no. 10, p. 6601, 1985.
- [40] L. Lüer, S. Hoseinkhani, D. Polli, J. Crochet, T. Hertel, and G. Lanzani, “Size and mobility of excitons in (6, 5) carbon nanotubes,” *Nature physics*, vol. 5, no. 1, pp. 54–58, 2009.
- [41] C. Mann and T. Hertel, “13 nm exciton size in (6, 5) single-wall carbon nanotubes,” *The journal of physical chemistry letters*, 2016.
- [42] J. Shaver, J. Kono, O. Portugall, V. Krstić, G. L. Rikken, Y. Miyauchi, S. Maruyama, and V. Perebeinos, “Magnetic brightening of carbon nanotube photoluminescence through symmetry breaking,” *Nano letters*, vol. 7, no. 7, pp. 1851–1855, 2007.
- [43] I. Mortimer and R. Nicholas, “Role of bright and dark excitons in the temperature-dependent photoluminescence of carbon nanotubes,” *Physical review letters*, vol. 98, no. 2, p. 027404, 2007.
- [44] V. Perebeinos, J. Tersoff, and P. Avouris, “Radiative lifetime of excitons in carbon nanotubes,” *Nano letters*, vol. 5, no. 12, pp. 2495–2499, 2005.

- [45] J. Shaver, S. Crooker, J. Fagan, E. Hobbie, N. Ubrig, O. Portugall, V. Perebeinos, P. Avouris, and J. Kono, “Magneto-optical spectroscopy of highly aligned carbon nanotubes: Identifying the role of threading magnetic flux,” *Physical Review B*, vol. 78, no. 8, p. 081402, 2008.
- [46] S. Berciaud, L. Cognet, and B. Lounis, “Luminescence decay and the absorption cross section of individual single-walled carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 7, p. 077402, 2008.
- [47] T. Gokus, L. Cognet, J. G. Duque, M. Pasquali, A. Hartschuh, and B. Lounis, “Mono- and biexponential luminescence decays of individual single-walled carbon nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 33, pp. 14025–14028, 2010.
- [48] Z. Zhu, J. Crochet, M. S. Arnold, M. C. Hersam, H. Ulbricht, D. Resasco, and T. Hertel, “Pump-probe spectroscopy of exciton dynamics in (6, 5) carbon nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 10, pp. 3831–3835, 2007.
- [49] T. Nishihara, Y. Yamada, M. Okano, and Y. Kanemitsu, “Dynamics of the lowest-energy excitons in single-walled carbon nanotubes under resonant and nonresonant optical excitation,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 51, pp. 28654–28659, 2015.
- [50] O. N. Torrens, M. Zheng, and J. M. Kikkawa, “Energy of k-momentum dark excitons in carbon nanotubes by optical spectroscopy,” *Physical review letters*, vol. 101, no. 15, p. 157401, 2008.
- [51] Y. Murakami, B. Lu, S. Kazaoui, N. Minami, T. Okubo, and S. Maruyama, “Photoluminescence sidebands of carbon nanotubes below the bright singlet excitonic levels,” *Physical Review B*, vol. 79, no. 19, p. 195407, 2009.
- [52] W. Zhou, T. Sasaki, D. Nakamura, H. Saito, H. Liu, H. Kataura, and S. Takeyama, “Survey of exciton-phonon sidebands by magneto-optical spectroscopy using highly specified (6, 5) single-walled carbon nanotubes,” *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 2, p. 021117, 2013.
- [53] V. Perebeinos, J. Tersoff, and P. Avouris, “Effect of exciton-phonon coupling in the calculated optical absorption of carbon nanotubes,” *Physical review letters*, vol. 94, no. 2, p. 027402, 2005.
- [54] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, and P. Ordejón, “Phonon dispersion in graphite,” *Physical review letters*, vol. 92, no. 7, p. 075501, 2004.
- [55] M. Lazzeri, C. Attaccalite, L. Wirtz, and F. Mauri, “Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: Failure of lda and gga dft functionals in graphene and graphite,” *Physical Review B*, vol. 78, no. 8, p. 081406, 2008.
- [56] S. Tretiak, S. Kilina, A. Piryatinski, A. Saxena, R. L. Martin, and A. R. Bishop, “Excitons and peierls distortion in conjugated carbon nanotubes,” *Nano letters*, vol. 7, no. 1, pp. 86–92, 2007.

- [57] M. Machón, S. Reich, H. Telg, J. Maultzsch, P. Ordejón, and C. Thomsen, “Strength of radial breathing mode in single-walled carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 71, no. 3, p. 035416, 2005.
- [58] J. Jiang, R. Saito, K. Sato, J. Park, G. G. Samsonidze, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, “Exciton-photon, exciton-phonon matrix elements, and resonant raman intensity of single-wall carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 75, no. 3, p. 035405, 2007.
- [59] S. Kilina and S. Tretiak, “Excitonic and vibrational properties of single-walled semiconducting carbon nanotubes,” *Advanced Functional Materials*, vol. 17, no. 17, pp. 3405–3420, 2007.
- [60] A. P. Shreve, E. H. Haroz, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, S. Tretiak, S. Kilina, and S. K. Doorn, “Determination of exciton-phonon coupling elements in single-walled carbon nanotubes by raman overtone analysis,” *Physical review letters*, vol. 98, no. 3, p. 037405, 2007.
- [61] L. Lüer, C. Gadermaier, J. Crochet, T. Hertel, D. Brida, and G. Lanzani, “Coherent phonon dynamics in semiconducting carbon nanotubes: A quantitative study of electron-phonon coupling,” *Physical review letters*, vol. 102, no. 12, p. 127401, 2009.
- [62] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, and M. C. Hersam, “Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation,” *Nature nanotechnology*, vol. 1, no. 1, pp. 60–65, 2006.
- [63] B. Kitiyanan, W. Alvarez, J. Harwell, and D. Resasco, “Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of co on bimetallic co–mo catalysts,” *Chemical Physics Letters*, vol. 317, no. 3, pp. 497–503, 2000.
- [64] S. M. Bachilo, L. Balzano, J. E. Herrera, F. Pompeo, D. E. Resasco, and R. B. Weisman, “Narrow (n, m)-distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported catalyst,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 37, pp. 11186–11187, 2003.
- [65] K. Yanagi, Y. Miyata, and H. Kataura, “Optical and conductive characteristics of metallic single-wall carbon nanotubes with three basic colors; cyan, magenta, and yellow,” *Applied physics express*, vol. 1, no. 3, p. 034003, 2008.
- [66] A. Weiner, *Ultrafast optics*. John Wiley & Sons, 2009.
- [67] S. De Silvestri, G. Cerullo, and G. Lanzani, *Coherent vibrational dynamics*. CRC Press, 2008.
- [68] C. Manzoni, A. Gambetta, E. Menna, M. Meneghetti, G. Lanzani, and G. Cerullo, “Intersubband exciton relaxation dynamics in single-walled carbon nanotubes,” *Physical review letters*, vol. 94, no. 20, p. 207401, 2005.
- [69] A. Gambetta, C. Manzoni, E. Menna, M. Meneghetti, G. Cerullo, G. Lanzani, S. Tretiak, A. Piryatinski, A. Saxena, R. Martin, *et al.*, “Real-time observation of nonlinear coherent phonon dynamics in single-walled carbon nanotubes,” *Nature Physics*, vol. 2, no. 8, pp. 515–520, 2006.

- [70] J.-H. Kim, K.-J. Han, N.-J. Kim, K.-J. Yee, Y.-S. Lim, G. Sanders, C. Stanton, L. Booshehri, E. Háróz, and J. Kono, “Chirality-selective excitation of coherent phonons in carbon nanotubes by femtosecond optical pulses,” *Physical review letters*, vol. 102, no. 3, p. 037402, 2009.
- [71] J.-H. Kim, K.-J. Yee, Y.-S. Lim, L. Booshehri, E. Háróz, and J. Kono, “Dephasing of g-band phonons in single-wall carbon nanotubes probed via impulsive stimulated raman scattering,” *Physical Review B*, vol. 86, no. 16, p. 161415, 2012.
- [72] Y.-S. Lim, K.-J. Yee, J.-H. Kim, E. H. Háróz, J. Shaver, J. Kono, S. K. Doorn, R. H. Hauge, and R. E. Smalley, “Coherent lattice vibrations in single-walled carbon nanotubes,” *Nano letters*, vol. 6, no. 12, pp. 2696–2700, 2006.
- [73] A. V. Kuznetsov and C. J. Stanton, “Theory of coherent phonon oscillations in semiconductors,” *Physical review letters*, vol. 73, no. 24, p. 3243, 1994.
- [74] H. Fragnito, J.-Y. Bigot, P. Becker, and C. Shank, “Evolution of the vibronic absorption spectrum in a molecule following impulsive excitation with a 6 fs optical pulse,” *Chemical Physics Letters*, vol. 160, no. 2, pp. 101–104, 1989.
- [75] Q. Wang, R. W. Schoenlein, L. A. Peteanu, R. A. Mathies, C. V. Shank, *et al.*, “Vibrationally coherent photochemistry in the femtosecond primary event of vision,” *Science*, pp. 422–422, 1994.
- [76] 中嶋貞雄, 豊沢豊, 阿部龍蔵, 物性 II - 現代物理学の基礎 : 第 8 卷. 岩波書店, 1972.
- [77] Y.-R. Shen, *Principles of Nonlinear Optics*. Wiley-Interscience, 1984.
- [78] A. T. Kumar, F. Rosca, A. Widom, and P. M. Champion, “Investigations of amplitude and phase excitation profiles in femtosecond coherence spectroscopy,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 2, pp. 701–724, 2001.
- [79] D. M. Jonas, S. E. Bradforth, S. A. Passino, and G. R. Fleming, “Femtosecond wavepacket spectroscopy: influence of temperature, wavelength, and pulse duration,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 9, pp. 2594–2608, 1995.
- [80] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford University Press, 1995.
- [81] Y.-X. Yan, E. B. Gamble Jr, and K. A. Nelson, “Impulsive stimulated scattering: General importance in femtosecond laser pulse interactions with matter, and spectroscopic applications,” *The Journal of chemical physics*, vol. 83, no. 11, pp. 5391–5399, 1985.
- [82] Y.-X. Yan and K. A. Nelson, “Impulsive stimulated light scattering. i. general theory,” *The Journal of chemical physics*, vol. 87, no. 11, pp. 6240–6256, 1987.
- [83] H. Zeiger, J. Vidal, T. Cheng, E. Ippen, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, “Theory for dispersive excitation of coherent phonons,” *Physical Review B*, vol. 45, no. 2, p. 768, 1992.
- [84] V. May and O. Kühn, *Charge and energy transfer dynamics in molecular systems*. John Wiley & Sons, 2008.

- [85] R. W. Hellwarth, "Theory of stimulated raman scattering," *Physical Review*, vol. 130, no. 5, p. 1850, 1963.
- [86] W. Jones and B. Stoicheff, "Inverse raman spectra: induced absorption at optical frequencies," *Physical Review Letters*, vol. 13, no. 22, p. 657, 1964.
- [87] D. J. Tannor and S. A. Rice, "Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution," *The Journal of chemical physics*, vol. 83, no. 10, pp. 5013–5018, 1985.
- [88] C. Bardeen, Q. Wang, and C. Shank, "Femtosecond chirped pulse excitation of vibrational wave packets in Icd690 and bacteriorhodopsin," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, no. 17, pp. 2759–2766, 1998.
- [89] A. T. Kumar, F. Rosca, A. Widom, and P. M. Champion, "Investigations of ultrafast nuclear response induced by resonant and nonresonant laser pulses," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 15, pp. 6795–6815, 2001.
- [90] R. Loudon, "Theory of stimulated raman scattering from lattice vibrations," *Proceedings of the Physical Society*, vol. 82, no. 3, p. 393, 1963.
- [91] Y. R. Shen and N. Bloembergen, "Theory of stimulated brillouin and raman scattering," *Physical Review*, vol. 137, no. 6A, p. A1787, 1965.
- [92] G. Baym, *Lectures on quantum mechanics*. W.A. Benjamin, Inc., 1974.
- [93] M. Ikuta, Y. Yuasa, T. Kimura, H. Matsuda, and T. Kobayashi, "Phase analysis of vibrational wave packets in the ground and excited states in polydiacetylene," *Physical Review B*, vol. 70, no. 21, p. 214301, 2004.
- [94] G. Lanzani, G. Cerullo, C. Brabec, and N. Sariciftci, "Time domain investigation of the intrachain vibrational dynamics of a prototypical light-emitting conjugated polymer," *Physical review letters*, vol. 90, no. 4, p. 047402, 2003.
- [95] S. D. McClure, D. B. Turner, P. C. Arpin, T. Mirkovic, and G. D. Scholes, "Coherent oscillations in the pc577 cryptophyte antenna occur in the excited electronic state," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 118, no. 5, pp. 1296–1308, 2014.
- [96] J. P. Kraack, T. Buckup, N. Hampp, and M. Motzkus, "Ground-and excited-state vibrational coherence dynamics in bacteriorhodopsin probed with degenerate four-wave-mixing experiments," *ChemPhysChem*, vol. 12, no. 10, pp. 1851–1859, 2011.
- [97] K. Mizoguchi, R. Morishita, and G. Oohata, "Generation of coherent phonons in a CdTe single crystal using an ultrafast two-phonon laser-excitation process," *Physical review letters*, vol. 110, no. 7, p. 077402, 2013.
- [98] J. Du, T. Teramoto, K. Nakata, E. Tokunaga, and T. Kobayashi, "Real-time vibrational dynamics in chlorophyll a studied with a few-cycle pulse laser," *Biophysical journal*, vol. 101, no. 4, pp. 995–1003, 2011.
- [99] G. Lanzani, M. Zavelani-Rossi, G. Cerullo, D. Comoretto, and G. Dellepiane, "Real-time observation of coherent nuclear motion in polydiacetylene isolated chains," *Physical Review B*, vol. 69, no. 13, p. 134302, 2004.

- [100] F. Rosca, A. T. Kumar, X. Ye, T. Sjodin, A. A. Demidov, and P. M. Champion, “Investigations of coherent vibrational oscillations in myoglobin,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104, no. 18, pp. 4280–4290, 2000.
- [101] M. Yoshizawa and M. Kurosawa, “Femtosecond time-resolved raman spectroscopy using stimulated raman scattering,” *Physical Review A*, vol. 61, no. 1, p. 013808, 1999.
- [102] M. Yoshizawa, H. Aoki, and H. Hashimoto, “Vibrational relaxation of the 2 a<sub>g</sub>-excited state in all-trans- $\beta$ -carotene obtained by femtosecond time-resolved raman spectroscopy,” *Physical Review B*, vol. 63, no. 18, p. 180301, 2001.
- [103] Y.-S. Lim, J.-G. Ahn, J.-H. Kim, K.-J. Yee, T. Joo, S.-H. Baik, E. H. Háróz, L. G. Booshehri, and J. Kono, “Resonant coherent phonon generation in single-walled carbon nanotubes through near-band-edge excitation,” *ACS nano*, vol. 4, no. 6, pp. 3222–3226, 2010.
- [104] T. Kobayashi, Z. Nie, J. Du, K. Okamura, H. Kataura, Y. Sakakibara, and Y. Miyata, “Electronic relaxation and coherent phonon dynamics in semiconducting single-walled carbon nanotubes with several chiralities,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 3, p. 035424, 2013.
- [105] Z. Nie, R. Long, J. Li, Y. Y. Zheng, O. V. Prezhdo, and Z.-H. Loh, “Selective excitation of atomic-scale dynamics by coherent exciton motion in the non-born–oppenheimer regime,” *The journal of physical chemistry letters*, vol. 4, no. 24, pp. 4260–4266, 2013.
- [106] S. Mukamel, S. Tretiak, T. Wagersreiter, and V. Chernyak, “Electronic coherence and collective optical excitations of conjugated molecules,” *Science*, vol. 277, no. 5327, pp. 781–787, 1997.
- [107] S. Tretiak, A. Saxena, R. Martin, and A. Bishop, “Conformational dynamics of photoexcited conjugated molecules,” *Physical review letters*, vol. 89, no. 9, p. 097402, 2002.
- [108] A. R. Nugraha, E. Rosenthal, E. H. Hasdeo, G. D. Sanders, C. J. Stanton, M. S. Dresselhaus, and R. Saito, “Excitonic effects on coherent phonon dynamics in single-wall carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 7, p. 075440, 2013.
- [109] D. S. Chemla and D. A. Miller, “Room-temperature excitonic nonlinear-optical effects in semiconductor quantum-well structures,” *JOSA B*, vol. 2, no. 7, pp. 1155–1173, 1985.
- [110] A. V. Naumov, S. Ghosh, D. A. Tsybouski, S. M. Bachilo, and R. B. Weisman, “Analyzing absorption backgrounds in single-walled carbon nanotube spectra,” *ACS nano*, vol. 5, no. 3, pp. 1639–1648, 2011.
- [111] J. Schneck, A. Walsh, A. Green, M. C. Hersam, L. Ziegler, and A. Swan, “Electron correlation effects on the femtosecond dephasing dynamics of e 22 excitons in (6, 5) carbon nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, no. 16, pp. 3917–3923, 2011.
- [112] M. Newville, T. Stensitzki, D. B. Allen, and A. Ingargiola, “Lmfit: Non-linear least-square minimization and curve-fitting for python ¶,” 2014.

- [113] R. B. Weisman and S. M. Bachilo, “Dependence of optical transition energies on structure for single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension: an empirical kataura plot,” *Nano Letters*, vol. 3, no. 9, pp. 1235–1238, 2003.
- [114] Y.-Z. Ma, M. W. Graham, G. R. Fleming, A. A. Green, and M. C. Hersam, “Ultrafast exciton dephasing in semiconducting single-walled carbon nanotubes,” *Physical review letters*, vol. 101, no. 21, p. 217402, 2008.
- [115] M. W. Graham, Y.-Z. Ma, and G. R. Fleming, “Femtosecond photon echo spectroscopy of semiconducting single-walled carbon nanotubes,” *Nano letters*, vol. 8, no. 11, pp. 3936–3941, 2008.
- [116] T. Inoue, K. Matsuda, Y. Murakami, S. Maruyama, and Y. Kanemitsu, “Diameter dependence of exciton-phonon interaction in individual single-walled carbon nanotubes studied by microphotoluminescence spectroscopy,” *Physical Review B*, vol. 73, no. 23, p. 233401, 2006.
- [117] 阿部健太, 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. PhD thesis, 東北大学, 2012. 博士論文.
- [118] G. Cerullo and S. De Silvestri, “Ultrafast optical parametric amplifiers,” *Review of scientific instruments*, vol. 74, no. 1, pp. 1–18, 2003.
- [119] A. Baltuška and T. Kobayashi, “Parametric amplification and phase control of few-cycle light pulses,”
- [120] C. Manzoni, D. Polli, and G. Cerullo, “Two-color pump-probe system broadly tunable over the visible and the near infrared with sub-30 fs temporal resolution,” *Review of scientific instruments*, vol. 77, no. 2, p. 3103, 2006.
- [121] G. Cerullo and N. Brida, “Ultra-broadband optical parametric amplifier,” in *Ultrafast nonlinear optics* (R. Thomson, C. Leburn, and D. Reid, eds.), ch. 2, pp. 23–43, Springer, 2013.
- [122] S. Akhmanov, A. Chirkin, K. Drabovich, A. Kovrigin, R. Khokhlov, and A. Sukhorukov, “Nonstationary nonlinear optical effects and ultrashort light pulse formation,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 4, no. 10, pp. 598–605, 1968.
- [123] 森田航平, “広帯域フェムト秒白色光最適化のための群速度分散補正装置の開発,” Master’s thesis, 東北大学, 2012. 修士論文.
- [124] R. L. Fork, C. B. Cruz, P. Becker, and C. V. Shank, “Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation,” *Optics letters*, vol. 12, no. 7, pp. 483–485, 1987.
- [125] N. Karasawa, L. Li, A. Suguro, H. Shigekawa, R. Morita, and M. Yamashita, “Optical pulse compression to 5.0 fs by use of only a spatial light modulator for phase compensation,” *JOSA B*, vol. 18, no. 11, pp. 1742–1746, 2001.
- [126] R. Fork, O. Martinez, and J. Gordon, “Negative dispersion using pairs of prisms,” *Optics letters*, vol. 9, no. 5, pp. 150–152, 1984.
- [127] O. Martinez, “3000 times grating compressor with positive group velocity dispersion: Application to fiber compensation in 1.3-1.6  $\mu\text{m}$  region,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 23, no. 1, pp. 59–64, 1987.

- [128] A. M. Weiner, J. P. Heritage, and E. Kirschner, “High-resolution femtosecond pulse shaping,” *JOSA B*, vol. 5, no. 8, pp. 1563–1572, 1988.
- [129] C. G. Leburn and D. T. Reid, “Advances in solid-state ultrafast laser oscillators,” in *Ultrafast nonlinear optics* (R. Thomson, C. Leburn, and D. Reid, eds.), ch. 2, pp. 73–103, Springer, 2013.
- [130] S. D. Brorson and H. A. Haus, “Geometrical limitations in grating pair pulse compression,” *Applied optics*, vol. 27, no. 1, pp. 23–25, 1988.
- [131] R. Trebino and D. J. Kane, “Using phase retrieval to measure the intensity and phase of ultrashort pulses: frequency-resolved optical gating,” *JOSA A*, vol. 10, no. 5, pp. 1101–1111, 1993.
- [132] R. Trebino, K. W. DeLong, D. N. Fittinghoff, J. N. Sweetser, M. A. Krumbügel, B. A. Richman, and D. J. Kane, “Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 68, no. 9, pp. 3277–3295, 1997.
- [133] M. A. Duguay, “Iv the ultrafast optical kerr shutter,” *Progress in optics*, vol. 14, pp. 161–193, 1977.
- [134] R. Trebino, A. Baltuška, M. S. Pshenichnikov, and D. A. Wiersma, “Measuring ultrashort pulses in the single-cycle regime: Frequency-resolved optical gating,”
- [135] A. Baltuska, M. S. Pshenichnikov, and D. A. Wiersma, “Second-harmonic generation frequency-resolved optical gating in the single-cycle regime,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 35, no. 4, pp. 459–478, 1999.
- [136] R. R. Alfano, ed., *The Supercontinuum Laser Source*. Springer, second edition ed., 1989.
- [137] J. K. Ranka and A. L. Gaeta, “Breakdown of the slowly varying envelope approximation in the self-focusing of ultrashort pulses,” *Optics Letters*, vol. 23, no. 7, pp. 534–536, 1998.
- [138] A. L. Gaeta, “Catastrophic collapse of ultrashort pulses,” *Physical Review Letters*, vol. 84, no. 16, p. 3582, 2000.
- [139] Z. Vardeny and J. Tauc, “Picosecond coherence coupling in the pump and probe technique,” *Optics Communications*, vol. 39, no. 6, pp. 396–400, 1981.
- [140] E. Tokunaga, A. Terasaki, and T. Kobayashi, “Femtosecond phase spectroscopy by use of frequency-domain interference,” *JOSA B*, vol. 12, no. 5, pp. 753–771, 1995.
- [141] S. Kovalenko, A. Dobryakov, J. Ruthmann, and N. Ernsting, “Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing,” *Physical review A*, vol. 59, no. 3, p. 2369, 1999.
- [142] D. Polli, D. Brida, S. Mukamel, G. Lanzani, and G. Cerullo, “Effective temporal resolution in pump-probe spectroscopy with strongly chirped pulses,” *Physical Review A*, vol. 82, no. 5, p. 053809, 2010.



- [143] M. Liebel and P. Kukura, “Broad-band impulsive vibrational spectroscopy of excited electronic states in the time domain,” *The journal of physical chemistry letters*, vol. 4, no. 8, pp. 1358–1364, 2013.
- [144] D. Polli, L. Lüer, and G. Cerullo, “High-time-resolution pump-probe system with broadband detection for the study of time-domain vibrational dynamics.,” *The Review of scientific instruments*, vol. 78, no. 10, pp. 103108–103108, 2007.
- [145] B. Langlois, R. Parret, F. Vialla, Y. Chassagneux, P. Roussignol, C. Diederichs, G. Cassabois, J.-S. Lauret, and C. Voisin, “Intraband and intersubband many-body effects in the nonlinear optical response of single-wall carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 92, no. 15, p. 155423, 2015.
- [146] L. Colombier, J. Selles, E. Rousseau, J.-S. Lauret, F. Vialla, C. Voisin, and G. Cassabois, “Detection of a biexciton in semiconducting carbon nanotubes using nonlinear optical spectroscopy,” *Physical review letters*, vol. 109, no. 19, p. 197402, 2012.
- [147] B. Yuma, S. Berciaud, J. Besbas, J. Shaver, S. Santos, S. Ghosh, R. B. Weisman, L. Cagnet, M. Gallart, M. Ziegler, *et al.*, “Biexciton, single carrier, and trion generation dynamics in single-walled carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 87, no. 20, p. 205412, 2013.
- [148] S. M. Santos, B. Yuma, S. Berciaud, J. Shaver, M. Gallart, P. Gilliot, L. Cagnet, and B. Lounis, “All-optical trion generation in single-walled carbon nanotubes,” *Physical review letters*, vol. 107, no. 18, p. 187401, 2011.
- [149] F. Wang, G. Dukovic, E. Knoesel, L. E. Brus, and T. F. Heinz, “Observation of rapid auger recombination in optically excited semiconducting carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 70, no. 24, p. 241403, 2004.
- [150] Y.-Z. Ma, L. Valkunas, S. L. Dexheimer, S. M. Bachilo, and G. R. Fleming, “Femtosecond spectroscopy of optical excitations in single-walled carbon nanotubes: Evidence for exciton-exciton annihilation,” *Physical review letters*, vol. 94, no. 15, p. 157402, 2005.
- [151] L. Huang and T. D. Krauss, “Quantized bimolecular auger recombination of excitons in single-walled carbon nanotubes,” *Physical review letters*, vol. 96, no. 5, p. 057407, 2006.
- [152] F. Wang, Y. Wu, M. S. Hybertsen, and T. F. Heinz, “Auger recombination of excitons in one-dimensional systems,” *Physical Review B*, vol. 73, no. 24, p. 245424, 2006.
- [153] D. Nguyen, C. Voisin, P. Roussignol, C. Roquelet, J.-S. Lauret, and G. Cassabois, “Elastic exciton-exciton scattering in photoexcited carbon nanotubes,” *Physical review letters*, vol. 107, no. 12, p. 127401, 2011.
- [154] S. Wang, M. Khafizov, X. Tu, M. Zheng, and T. D. Krauss, “Multiple exciton generation in single-walled carbon nanotubes,” *Nano letters*, vol. 10, no. 7, pp. 2381–2386, 2010.

- [155] V. Perebeinos and P. Avouris, “Phonon and electronic nonradiative decay mechanisms of excitons in carbon nanotubes,” *Physical review letters*, vol. 101, no. 5, p. 057401, 2008.
- [156] T. Hertel, V. Perebeinos, J. Crochet, K. Arnold, M. Kappes, and P. Avouris, “Intersubband decay of 1-d exciton resonances in carbon nanotubes,” *Nano letters*, vol. 8, no. 1, pp. 87–91, 2008.
- [157] O. A. Dyatlova, C. Koehler, P. Vogel, E. Malic, R. M. Jain, K. C. Tvrđy, M. S. Strano, A. Knorr, and U. Woggon, “Relaxation dynamics of carbon nanotubes of enriched chiralities,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 15, p. 155402, 2014.
- [158] A. Savitzky and M. J. Golay, “Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures,” *Analytical chemistry*, vol. 36, no. 8, pp. 1627–1639, 1964.
- [159] P. T. Araujo, I. Maciel, P. Pesce, M. Pimenta, S. Doorn, H. Qian, A. Hartschuh, M. Steiner, L. Grigorian, K. Hata, *et al.*, “Nature of the constant factor in the relation between radial breathing mode frequency and tube diameter for single-wall carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 24, p. 241403, 2008.
- [160] G. Sanders, A. Nugraha, R. Saito, and C. Stanton, “Coherent radial-breathing-like phonons in graphene nanoribbons,” *Physical Review B*, vol. 85, no. 20, p. 205401, 2012.
- [161] K. Litvinenko, D. Birkedal, V. Lyssenko, and J. M. Hvam, “Exciton dynamics in GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As quantum wells,” *Physical Review B*, vol. 59, no. 15, p. 10255, 1999.
- [162] H. Haug and S. W. Koch, *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*. World Scientific, forth edition ed., 2004.
- [163] C. Ciuti, V. Savona, C. Piermarocchi, A. Quattropani, and P. Schwendimann, “Role of the exchange of carriers in elastic exciton-exciton scattering in quantum wells,” *Physical Review B*, vol. 58, no. 12, p. 7926, 1998.
- [164] D.-T. Nguyen, C. Voisin, P. Roussignol, C. Roquelet, J.-S. Lauret, and G. Cassabois, “Excitonic nonlinearities in single-wall carbon nanotubes,” *physica status solidi (b)*, vol. 249, no. 5, pp. 907–913, 2012.
- [165] G. Soavi, F. Scotognella, D. Brida, T. Hefner, F. Spath, M. R. Antognazza, T. Hertel, G. Lanzani, and G. Cerullo, “Ultrafast charge photogeneration in semiconducting carbon nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 20, pp. 10849–10855, 2013.
- [166] T. Koyama, S. Yoshimitsu, Y. Miyata, H. Shinohara, H. Kishida, and A. Nakamura, “Transient absorption kinetics associated with higher exciton states in semiconducting single-walled carbon nanotubes: Relaxation of excitons and phonons,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 39, pp. 20289–20299, 2013.
- [167] T. Smith and J. Cina, “Toward preresonant impulsive raman preparation of large amplitude vibrational motion,” *The Journal of chemical physics*, vol. 104, no. 4, pp. 1272–1292, 1996.

- [168] P. N. Butcher and D. Cotter, *The elements of nonlinear optics*, vol. 9. Cambridge university press, 1991.
- [169] D. Jonas, G. Fleming, M. El-Sayed, I. Tanaka, and Y. Molin, “Ultrafast processes in ultrafast processes in chemistry and photobiology,” *Vibrationally Abrupt Pulses in Pump-Probe Spectroscopy*, p. 225, 1995.
- [170] R. Merlin, “Generating coherent thz phonons with light pulses,” *Solid State Communications*, vol. 102, no. 2-3, pp. 207–220, 1997.
- [171] Y. J. Yan, L. E. Fried, and S. Mukamel, “Ultrafast pump-probe spectroscopy: femtosecond dynamics in liouville space,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 93, no. 25, pp. 8149–8162, 1989.
- [172] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, and I. E. Dzyaloshinski, *Methods of quantum field theory in statistical physics*. Dover, 1975.
- [173] D. Chemla and J. Shah, “Many-body and correlation effects in semiconductors,” *Nature*, vol. 411, no. 6837, pp. 549–557, 2001.
- [174] M. Combescot and S.-Y. Shiau, *Excitons and Cooper pairs*. Oxford University Press, 2015.
- [175] J. M. Jean and G. R. Fleming, “Competition between energy and phase relaxation in electronic curve crossing processes,” *The Journal of chemical physics*, vol. 103, no. 6, pp. 2092–2101, 1995.
- [176] D. M. Fritz, D. Reis, B. Adams, R. Akre, J. Arthur, C. Blome, P. Bucksbaum, A. L. Cavalieri, S. Engemann, S. Fahy, *et al.*, “Ultrafast bond softening in bismuth: Mapping a solid’s interatomic potential with x-rays,” *Science*, vol. 315, no. 5812, pp. 633–636, 2007.
- [177] 戸田盛和, 齋藤信彦, 久保亮五, 橋爪夏樹, 統計物理学- 現代物理学の基礎 : 第 5 卷. 岩波書店, 1972.
- [178] G. F. Mazenko, *Nonequilibrium statistical mechanics*. John Wiley & Sons, 2008.
- [179] M. Lax, “The franck-condon principle and its application to crystals,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 20, no. 11, pp. 1752–1760, 1952.
- [180] R. Kubo, “The fluctuation-dissipation theorem,” *Reports on progress in physics*, vol. 29, no. 1, p. 255, 1966.
- [181] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics Part 1*. Course of Theoretical Physics, Volume 5, 3rd ed., 1980.
- [182] L. Valkunas, D. Abramavicius, and T. Mancal, *Molecular excitation dynamics and relaxation: quantum theory and spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2013.
- [183] G. Stock and W. Domcke, “Detection of ultrafast molecular-excited-state dynamics with time-and frequency-resolved pump-probe spectroscopy,” *Physical Review A*, vol. 45, no. 5, p. 3032, 1992.
- [184] B. Fain, S.-H. Lin, and V. Khidekel, “Limitations of pump-probe femtosecond time-resolved experiments: Time-dependent absorption and dispersion line shapes,” *Physical Review A*, vol. 47, no. 4, p. 3222, 1993.



## 7

# 謝辞

本論文の完成までに、多くの人たちにご支援、ご協力を頂きました。この場を借りてお礼申し上げます。

指導教官である吉澤雅幸教授は、学部4年から6年間にわたり指導していただきました。特に、論文には書かれない実験のノウハウを教授していただいたり、日頃の議論において気づきを与えていただいたり、論文や発表の改善に協力していただき心より感謝いたします。須藤彰三教授、岩井伸一郎教授、河原純一教授、斎藤理一郎教授には、本論文を審査していただき、多くの有意義な助言をいただきいたことを深く感謝いたします。

光物性物質研究室の石原照也教授、松原正和准教授、大野誠吾助教授には、雑誌会や発表練習などで多くの助言をいただいたことを深く感謝いたします。首都大学東京の柳和宏准教授、河合英樹氏には、私の注文に応じて貴重な試料を作成し、提供していただいたことを深く感謝いたします。小林孝嘉教授（電気通信大学先端レーザー研究センター）には、学会や研究会で深い経験から議論やコメントをいただき深く感謝いたします。他にも、学会で質問やコメントをいただいたすべての人に感謝いたします。

斎藤誠氏には実験室の整備に関して技術的サポートをしていただきました。渡辺由紀子氏には様々な事務処理でお手伝いいただきました。吉澤グループの後輩である篠田尚輝氏、菊池肖子氏には発表練習で質問や様々な手伝いなどに協力していただきました。その他、名前を挙げきれませんが光物性研究室の人たち、OB/OG 含め、こころより感謝いたします。

本研究では実験データ解析や数値計算、グラフプロットなどでオープンソースのプログラミング言語 Python とその各種パッケージ、Continuum Analytics 社のディストリビューションパッケージ Anaconda を無償で利用しました。関係する開発コミュニティの人たちに感謝いたします。

最後に、これまで経済的に精神的に支えてくださった両親、家族に心より感謝いたします。