

サイクル時間域光波制御と単一原子分子現象への応用

研究代表 北海道大学 大学院工学研究科 量子物理工学専攻 山下幹雄

Optical-Wave Technology in the Cycle-Time Region and its Application to Single-Atomic and Single-Molecular Dynamic Phenomena

Mikio Yamashita, *Research Director of CREST*

Department of Applied Physics, Hokkaido University

1. 目標

本研究の目標は、光サイクル時間域での極限的な光波機能（**光パルスのモノサイクル化、多波長整形ビーム同時発生**）を開拓し、その新光波機能と STM とを融合させた時空間域極限技術（**整形極限光波 STM 融合技術**）を開発すること、およびそれらを用いて時間的疎視化・空間的平均化・集団的統計化のために隠れている量子現象（**時空間極限量子現象**）を明らかにしかつ制御することである。

2. 現状と成果

(1) 光パルスのモノサイクル化

時間域の極限である光パルスのモノサイクル化実現のために解決すべき主要素研究課題は、①近赤外・可視・近紫外に渡る（位相乱れの少ない）超広帯域コヒーレント光波発生、②超広帯域非線形チャープ補償、③モノサイクル光波計測である。①に関する本プロジェクト採択時の第1目標・帯域幅 $\Delta \nu = 550$ THz 以上の光波発生については、独自の誘起位相変調 (IPM) 法による $\Delta \nu = 700$ THz のコヒーレント光波発生を、昨年度既に報告した。今年度は、採択時の第2の目標・モノサイクル台光パルス発生に関し、**4.1 fs・1.78 サイクル光パルス発生に成功した**ことを報告する。これは、最近発表された 4.0 fs の**世界最短パルスと同レベル**のものであり、ここで**開発した我々独自のチャープ補償法**を上述の IPM 法に応用することによって、今後さらなる短パルス化が期待できる。以下最初に、このモノサイクル台光パルス発生について述べる。

- 1) モード同期チタンサファイアレーザーパルスをチャープパルス増幅して得られた 30 fs・790 nm・140 μ J・1 KHz 繰り返しパルスを、Ar (2 atom) が充填されたシングルモードキャピラリーファイバー (34 cm 長・0.1 mm 直径) に伝播させた。このファイバー内で生じる自己位相変調 (SPM) により超広帯域化した白色光パルス (500-950 nm) を、4-f 光学系 (150 本/mm 回折格子・200 mm 焦点距離) のフーリエ面に置かれた1次元空間位相変調器 (SLM: 648 ピクセル・97 μ m ピクセル幅・192 階調) により、チャープ補償を行い、その出力パルスを干渉型自己相関器で測定した。その結果、補償のために与えた群遅延分散特性 $tg. c(\omega)$ は、ファイバー中の非線形伝播・空気および測定系光学素子を含む全分散素子から計算した群遅延分散延特性 $tg(\omega)$ と全帯域に渡ってよく一致し(符号は逆)、**4.1 fs・1.78 サイクル (683 nm 中心波長・500-950 nm スペクトル幅・2.5 μ J パルスエネルギー) のフーリエ限界パルス発生に成功した**。この方法は、これまで必ず用いられてきた複雑な多層膜チャープミラー法の問題点を克服する次の利点を有する。①モノサイクルパルス発生を可能とする超広帯域性、②各次数の位相分散が独立に微調可能、③光学素子の物理的移動を伴わないで分散制御可能なため、そのつどパルス測定光学系を再微調することなく、位相分散の関数として *in-situ* 測定や最適化が可能、④計算機プログラム位相制御が可能、⑤フィードバック自動制御が可能である。

2) さらなる短パルス化の基礎実験として、3 mm 長シングルモード石英ファイバー (2.7 μm コア直径) 中の IPM による超広帯域光波のチャープ補償実験を進めた。この場合、低周波数帯域と高周波数帯域で2つの異なった線形チャープ係数の和に近い位相分散特性を有することが理論的に示唆されるため、このような多項式展開できない複雑な分散特性の補償法を開拓することが重要な課題となる。そこで、同じフェムト秒光源 (1 KHz 繰り返し) から非線形波長変換などを利用して得られる、50 fs \cdot 800 nm \cdot 15 nJ パルスと 50 fs \cdot 1100 nm \cdot 60 nJ パルスの IPM+SPM 超広帯域パルス (実効的には 770-1250 nm) の石英プリズム対 (61 cm 間隔) によるチャープ補償実験を行った。この結果2つに割れたパルスとなり、プリズム対では補償は不可能であった。一方、このスペクトルを5等分の周波数帯域に分割し、各帯域毎に同様なチャープ補償を行うと、910 nm より長波長の3帯域では補償は充分に行え、短波長側の2帯域では2パルスおよび広がったパルスとなる不完全補償が確認された。これらの結果から IPM 超広帯域パルスに対しても SLM+4f 光学系によるチャープ補償が可能である見通しを得た。

3) 100 MHz 高繰り返しモノサイクル光パルス列発生をめざして、3つの実験を行った。第1に、100 MHz 繰り返し 3 mm 長石英ファイバー-SPM 出力パルスの石英プリズム対+SLM ハイブリッドチャープ補償を行い、7.1 fs \cdot 2.7 サイクルフーリエ限界パルス発生に成功した。さらに、フォトニッククリスタルファイバー (100 MHz 繰り返し) とテーパファイバー (75 MHz 繰り返し) とに対して、それぞれ 460-1020 nm および 420-980 nm の SPM 超広帯域コヒーレントパルスの高効率発生を確認した。現在 SLM+4f 光学系によるチャープ補償実験を進めている。

4) 光パルス波形 $I(t)$ および位相変化 $\phi(t)$ が測定できる SH-FROG 装置を試作し、5 fs のパルス波形と $\psi(t)$ の測定に成功した。さらに、一層の短パルス化にとって現時点で解決すべき最優先課題であるオクターブを越える超広帯域光波パルス計測を可能にするため、SPIDER 装置を試作した。加えてその動作特性を把握し、6 fs の光パルス波形と $\psi(t)$ の測定が可能であることを確認した。

(2) 多波長整形ビーム同時発生とその応用

異なった中心波長 λ_{0i} を持ち (独立に波長可変) さらにそれぞれが独立に任意の波形整形 (繰り返し周波数 (ν_{0i}) 可変 THz パルス列を含む) 可能なフェムト秒 3 (および2) ビーム同時発生の基礎実験に成功した。この新光波機能は、電子状態・振動状態選択的多重共鳴、量子状態ダイナミクス選択制御、多次元磁気共鳴法の光領域への拡張、多次元光情報伝送処理など新しい学際的応用分野を拓く可能性を秘めていると考えている。

1) 前述の Ar 充填シングルモードキャピラリーファイバーからの超広帯域光波 (450-950 nm \cdot 1 KHz 繰り返しパルス) に対し、4-f 光学系内の 2次元空間フィルター+2次元空間位相変調器 (648 \times 2 ピクセルおよび 648 \times 3 ピクセル) により、各行異なった振幅変調スペクトル毎に独立に位相変調を行った。その結果、2ピクセルの場合には $\lambda_{01}=669\text{ nm} \cdot \nu_{01}=1.7\text{ THz}$ と $\lambda_{02}=744\text{ nm} \cdot \nu_{02}=10.4\text{ THz}$ との2波長整形 THz パルス列 (λ_{01} 、 λ_{02} は 665-820 nm まで可変可: ν_{01} 、 ν_{02} は 10.5 THz まで可変可: 各ビームのパルスエネルギー \sim 10 μJ) の光ビーム同時発生を確認した。3ピクセルの場合には、 $\lambda_{01}=619\text{ nm} \cdot \nu_{01}=3.3\text{ THz}$ と $\lambda_{02}=692\text{ nm} \cdot \nu_{02}=2.5\text{ THz}$ と $\lambda_{03}=765\text{ nm} \cdot \nu_{03}=1.0\text{ THz}$ との3波長整形 THz パルス列 (λ_{01} 、 λ_{02} 、 λ_{03} は 615-800 nm まで可変可: ν_{01} 、 ν_{02} 、 ν_{03} は 3.5 THz まで可変可: 各ビームのパルスエネルギー \sim 10 μJ) の光ビーム同時発生を確認した。

2) フェムト秒光パルス多波長波形整形技術を応用すると、高エネルギー領域の分子振動・格子振動の高効率選択励起が可能である。現在まで、分子振動・格子振動の選択励起は、ある波長のパルス

列のパルス繰り返し周波数を分子振動・格子振動周波数に一致させることにより実現されているが、個々のパルスのパルス幅が有限であることから、高エネルギー領域の分子振動・格子振動を選択励起する場合は、その効率がきわめて低くなる。この高エネルギー領域での低効率性を回避するため、我々は以下のフェムト秒多波長波形整形技術を応用した手法を定量提案した。すなわち、中心周波数差を分子振動・格子振動周波数に一致させ、かつそれぞれのパルス繰り返し周波数を分子振動・格子振動周波数に一致させた2波長同期整形パルス列を用いる。これにより、実効的な周波数シフト効果を生じさせ、高効率での特定分子振動・格子振動選択的励起が可能となることを理論的に明らかにした。

(3) 整形極限光波STM融合技術の開拓

走査プローブ顕微鏡 (SPM) 及びその関連技術は、実空間で原子レベルの空間分解能を持つ非常に有用な手法であるが、外部回路の典型的な測定バンド幅は数10kHz程度で、時間分解能は充分とは言えない。一方、光を用いた測定法は、広領域に渡る分光を可能にするだけでなく、本研究で開発中のフェムト秒領域レーザー技術の展開に見られるように、時間的にも極限領域の測定を可能とする。しかし、一般には、波長による空間的な分解能の制約を受けている。そこで、SPMの空間的な分解能と光励起によるエネルギー及び時間領域での選択性・分解能を組み合わせることにより、これら極限領域での物性実験の可能性を追求する試みを展開している。電子励起に加え、波形制御を行いフォノン励起を制御すると、量子過程の超高速な過渡応答を解析するだけでなく、各モードの影響や素過程を原子スケールで直接解析し制御する可能性も開けるものと期待される。光励起のシステムをSPMに組み込み、光SPM装置を開発した。熱の影響など、基礎データを測定・解析後、Si(111)-7x7表面を対象として、光照射下でのトンネルスペクトルの測定を行い、表面近傍の障壁の光誘起による変調をトンネル電流を用いて直接観察可能であることを確認した。

(4) 時空間極限量子現象の解明・制御

本テーマでは、新しく開発した光SPMを、時間・空間的に極限領域での量子現象の解明・制御に適用することを目的としている。対象としては、上記半導体試料、単一分子レベルの反応素過程や、低次元有機伝導体の構造相転移等の解析・制御を念頭に置いて研究を進めている。以下に、成果と現状をまとめる。

1) Si(111)-7x7表面での光誘起トンネル電流

極低温超高真空SPMとフェムト秒レーザーを組み合わせ、2光子過程に起因するシグナルの測定を目指している。実現すれば、時間空間両領域において現在の科学技術で到達できる極限分解能を有する究極の実験手法のデモンストレーションとなる。かかる実験を実現するにはフェムト秒レーザー照射に起因する測定対象の電子状態変調をSPMにより測定することがまず第一目標となる。本研究では、シリコン表面を対象として、光誘起による変調構造をトンネルスペクトルスコピー(STS)により評価することに成功した。

シリコン清浄表面を極低温(10K)に冷却すると、表面近傍の空房層が変化し、結果として、トンネル接合の伝導性に著しい整流作用が現れる。特にn型シリコン表面においてこの効果は顕著で、真空→表面方向に電流はほとんど流れない。この整流作用はSTS(探針を使用した局所的な電流-電圧特性計測)を用いて定量的な計測が可能である。極低温n型シリコン表面のSTSは正バイアス領域(空準位)においてほぼフラットとなる。レーザー光照射下では、スペクトル正バイアスにおいてトンネル電流の立ち上がりが観測され、整流作用が緩和もしくは解消される。表面、及び下層の打ち出し領域に光誘起キャリアーが発生し、結果として絶縁性が解消されたと考えられる。温度変化とは異なるスペクトルが観察された。暗電流がほとんどないことは、高いS/N

比での実験を可能とし、非常に微弱な光効果も測定可能となる。正バイアスのトンネル電流はほぼレーザーパワーに比例して増大することより、1光子過程により生成した光キャリアーに起因した絶縁破壊を計測していると考えられる。シリコンバンドギャップより低エネルギー赤外光を照射すれば、目的とする2光子過程に起因する光誘起変調を検出・解析することが可能となる。

2) 転移の解析と制御

低次元有機伝導物質におけるコヒーレントフォノン生成は CDW 相転移と密接な関係にある。光 STM を適用する準備段階として、(BEDT-TTF)₂PF₆ の CDW 相転移に注目し、これを超短光パルス列の照射により解析・制御することを目的とした。CDW 状態にある低次元有機伝導物質では、結晶格子の変形を伴った電荷密度の超周期構造が、フェルミエネルギー位置にバンドギャップを生み絶縁体となっている。ここに超短パルス光を入射すると、表面に光誘起キャリアが高密度に生成され、電荷密度の偏りが突然破壊される。しかし、この時格子は引き続き歪んだ状態にあるため、格子系の自由エネルギーは正常状態より高いままである。格子には平衡位置へ向かう力が働くことになり、これを始動力としてコヒーレントフォノンが生成される。まず予備実験として (BEDT-TTF)₂PF₆ において実際に上記のような光誘起相転移が存在することを確認した。CDW 相にある試料にパルス光 (10ns) を当てた際の抵抗率変化を四端子法により測定し、CDW 相にある試料に光を照射すると抵抗率の低下が確認され、低下量は光強度の弱い領域で光強度に比例するが、ある点を境に飽和することが分かった。また、入射光の電場が c 軸 (伝導軸) に垂直な場合に抵抗率の低下が最大で、c 軸に平行な場合に最小になることも明らかになった。これらは、ポンプ光により生成されるキャリアが光強度に対して飽和すること、また、偏光によってキャリアの生成効率に差異があることに対応すると考えられる。続いて、超短パルスによるポンプ・プローブ手法により、約 2.5ps の周期を持つ減衰振動 (コヒーレントフォノンに対応) 及び、ps オーダの時定数を持ち指数関数的に遷移する反射率変化 (光キャリア密度の変化に対応) の測定に初めて成功した。

3) 単一分子レベルでの光励起 STM

次世代の新規デバイスの開発を目的とし、単一分子を対象とした研究が盛んに行われている。よく知られているように、複雑な高次構造を持つ分子が形成されることにより、個々の分子には存在しなかった新しい物性 (機能) が発現する。これら物性発現の機構を理解し、新たな機能を有する物質相を創製することが今日の最も重要な課題の一つといえる。なかでも、光と分子との相互作用の理解は、動的な過程の解析も含め、非常に重要であるが、光誘起物性の分子レベルでの機構については未だ残された多くの問題が存在する。それは、これまでの物性研究では多くの場合、得られる情報は空間的に平均化したもので、個々の原子や分子の持つ個性は埋もれてしまっていたといえる。特に、生体材料を始めとする高分子は、その構造が柔軟かつ多様であり非常に複雑で、分子レベルでの構造と機能の相関関係を明確に議論することが難しい。しかし、簡単な分子に分解して解析することでは、先に述べたように、組織化した上で発現する機能の理解は不可能であり、複雑な分子の構造や物性を複雑な場の中での局所的な構造として評価・制御することが必要不可欠である。本研究では、立体規則性主鎖を有する新規キラル π 共役ポリマー ((-)-Poly(MtOCAPA)) と、両端に色素が結合している 2 本鎖 DNA を例として、STM による構造解析と、光照射により誘起される STM 像の変化を検討した。 π 共役ポリマーでは、詳細な構造を新しく確認するとともに、光誘起による構造変化を直接観察することに成功した。また、DNA でも、光照射により 2 本鎖の構造変化が観察された。