

超高速ダイナミクスと光物性

— テラヘルツから軟X線まで —

末元徹

東京大学物性研究所

Ultrafast Dynamics and Solid State Spectroscopy

Tohru Suemoto

Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

Developments of ultrafast dynamics study in solid state materials in these two decades and their present status are reviewed, taking examples in time-resolved Raman scattering, luminescence, terahertz spectroscopy, and soft x-ray imaging.

1. はじめに

超短光パルスの発生は、1990年代に入ってから一気にフェムト秒領域を超え、今や数十アト(atto= 10^{-18})秒に達している。超高速現象の観測は、電子や原子、分子のダイナミクス、化学反応、半導体、生体物質などにおける緩和過程の研究になくてはならないものであるが、現在では10fs秒台までの時間分解実験が、一般の研究室で手軽に行うことができるようになってきている。本講演では、1990年頃からの超高速分光の進展を自らの体験に基づいて概観する。ただし、必ずしも世の中のメインストリームに沿ったものではないことを、最初にお断りしておく。

2. 時間分解ラマン散乱

1990年代初頭、不安定で取り扱いの難しかった色素レーザーに代わってモード同期チタンサファイアレーザーが普及し始め、100fs台のパルスが比較的簡単に得られるようになった。これを使って我々が最初に手がけたのが時間分解ラマン散乱であった。Geにおける伝導電子のL谷間散乱は非常に速く、10fs台で起こることが知られていたため、これをプローブにしてL谷での電子温度や分布を知ろうと考えた。

Geにおける結果は図1(a)-(e)に示すと

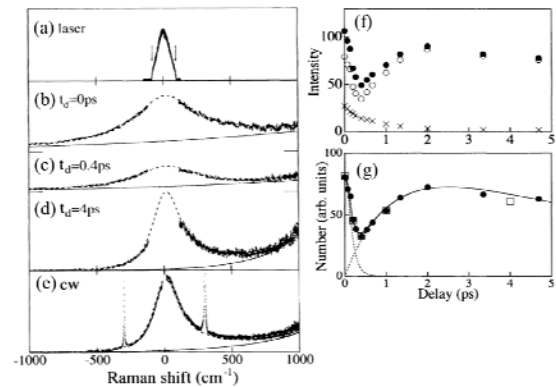


図1 Geにおける谷間散乱ラマンスペクトルの時間変化(a)-(e)と-115 cm⁻¹におけるラマン強度(f)、電子数の時間依存性(g)。

おりである。0 cm⁻¹に見えているのが谷間散乱によるラマン散乱スペクトルで、面積が電子の密度に比例し、その形状(幅と非対称性)から電子温度が求められる。Geは間接ギャップ半導体なので、光励起によって電子はΓ谷に作られ、Γ⇒L散乱を経て、L点に行く。その時間遅れが図1(g)における1.2psの立ち上がりとして見えている(120fsの短寿命成分は別の起源)。この値は予想より遅かったのであるが、その原因は不明であった。最近になって、時間分解光電子分光[2]によって、Γ、X、L各谷の分布を直接観察することが可能になり、Γ谷からX谷を経由してL谷に至っているのではないかということが示唆された。新

しい手法によって 20 年来の疑問が解けつつあるのは感慨深い。

3. フェムト秒発光分光

発光は電子励起状態を知るための最も古典的で単純な方法である。したがって適用範囲も広く、解釈も確立しているので、利用価値が高い。発光を時間分解する方法として、ストリークカメラ、光カーシャッターなどがあるが、発光の時間分解測定で最も高い分解能を達成できるのは上方変換法である。この状況は1990年代から変わっていない[3]。

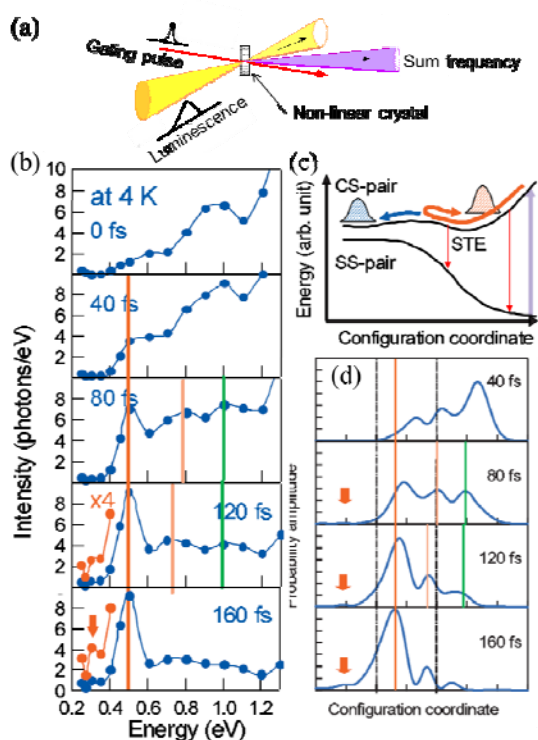


図 2 (a) 上方変換の原理、(b) Pt-Br系錯体における波束の分裂に対応する時間分解発光スペクトル、(c) 断熱ポテンシャル、(d) 計算によるスペクトル。

上方変換法では、図2(a)に示すように発光とゲートのパルス光を非線形結晶で混合して和周波を発生させ、それを分光測定する。ゲート光が存在する時間だけ和周波が発生するので、両者の時間遅延を調整して発光を時間的に切り出すことができるのである。この手法は半導体のキャリアー

ダイナミクスを調べるためにShahらによって考案されたが、我々はこれを局在励起状態における核波束の観測に用いた。図2(c)のような断熱ポテンシャル上で波束が運動すると、そこから基底状態に落ちる発光の光子エネルギーが時々刻々変わるはずである。これを利用すると、波束がどこに居るかが分かるだけでなく、その形状も観測できる。多数のエネルギーにおける時間波形を測定し、ある時刻でのスペクトルを切り出したものを時間順に並べると波束ムービーができる。最近の結果(図2(b))では、波束がポテンシャル障壁を越えて別の状態に移っていく様子や、波動関数の節と腹まで見えている。図2(d)は計算結果で、(b)の特徴をよく再現している[4]。

アルカリハライドのF中心[3]、ヘム蛋白 cytochrome-c などの研究も行ったが、最近ではグラファイト、グラフェン、半金属、トポロジカル絶縁体など、ほとんど光らず、発光の研究もされていないものの発光を追いかけている。たとえば2010年の時点まで、グラファイトがよく光る(ただし赤外でサブピコ秒)ものとは知られていなかった。発光と時間分解光電子分光との連携で電子ホールを含めたダイナミクスの全貌が明らかになった[3]。

4. テラヘルツ磁気共鳴

光物性分野でよく研究されているのは、電気双極子遷移を通して起こる現象である。磁気双極子遷移も存在するが、一般に非常に弱い(原子スペクトルの場合、電気双極子遷移の 10^{-6} 程度と言われている)からである。しかし、磁気共鳴に対しては、磁場成分が重要である。中でも強磁性体や反強磁性体の共鳴周波数は高く、サブテラヘルツ領域に現れるので、THz時間領域分光の手法が有効である。ここに目が向けられるようになったのは比較的最近で、2010年頃から急速に研究が進展している。

強磁性体（ ϵ 酸化鉄）のTHz透過特性の評価を行っている中で、磁化させた試料からスピンの歳差運動に伴って円偏光Free Induction Decayが放射される現象を見つけた[5]のがきっかけで、この分野に入ることになった。図3(a)のMは強磁性体の磁化である。初期状態ではz方向を向いているが、x方向へのパルス磁場を与えると、

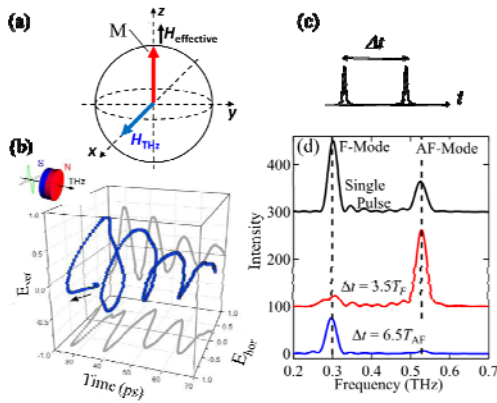


図3 (a)パルス磁場によるスピンの励起、(b)円偏光放射、(c)YFeO₃におけるAとAFモードの選択励起。

磁化はy方向へ傾き、z軸の周りに歳差運動を始める。ポイントは、THzの半サイクルパルスを δ 関数的なパルス磁場と見做してよいということである。図3(b)は、磁化された ϵ 酸化鉄から放射された円偏光である[5]。磁場を反転すると円偏光の回転方向も反転することから、歳差運動に対応していることが確かめられた。また、試料が2つの共鳴モードを持つ場合、図3(c)のように2つのTHzパルスを、一方のモードに対して、正位相、他方に対して逆位相になるように時間間隔 Δt を調整して照射すると、図3(d)のように任意のモードを選択的に励起することが可能である（コヒーレント制御）[6]。

スピン制御の次の目標は、非常に強い磁場を使って、非調和性や非線形効果を観測したり、磁化を反転させるなどの現象を起こすことである。しかし、残念ながら現在実験室で実現できる磁場の大きさはせい

ぜい0.2Tの程度であって、激しい現象を起こさせるには不足である。そこで、考えたのがメタマテリアル的な手法の利用である。

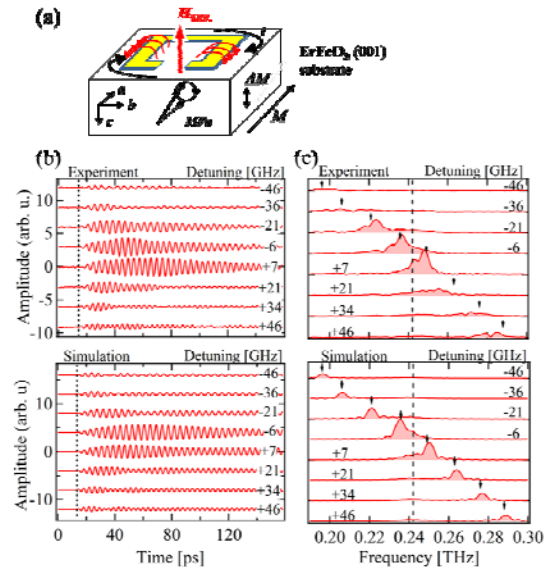


図4 (a)SRRの模式図。(b)(c)波形とスペクトル（上段は実験、下段は計算）。

図4(a)に示すような数十 μ mのC字型の分割リング共振器（SRR）は、サブTHzに共鳴を持つことが知られている。このとき、THz波の電場成分を使ってリングに電流を誘起すると、それを貫く磁束は1桁近く増強される。これを利用して基板中のスピンを駆動することができる。実際の結果は図4(b)に示すとおり、温度を変化させてスピンの共鳴周波数をチューニングすると、リングの固有振動数に一致したときに、振幅が著しく増大することが分かる（ファラデー回転で歳差運動をモニター）。[7]

5. シングルショット軟X線イメージング

この研究を始めた動機は2つある。一つは、光励起にともなう表面の微小な変形、形態のダイナミクスを超高速で調べること、もう一つは不可逆現象を追求することである。超高速現象の研究は、多くの場合繰り返し可能な現象を対象にして、信号を積算することで微小な変化を検出してい

る。一定時間後に系全体が元に戻ると信じられる励起電子の緩和などの研究にはそれで十分であるが、たとえば光誘起相転移などは、本質的に不可逆な変化を含むので、どうしても一回きりの不可逆過程を観測しなければならない。また、レーザーアブレーションなどの破壊的な現象の研究にも同様の手法が必須である。このような計測を行うために、波長 13.9nm パルス幅 7ps の軟 X 線レーザー（原研関西研所有）を光源としてシングルショット軟 X 線干渉計を構築した[8]。図 5 に示すように、試料表面と参照面で反射された光をわずかな角度をもって遠方で重ね合わせることで、図 5(a) のような干渉縞が得られる。反射面の一部が隆起すれば、縞が移動するので、そこから変位の大きさが求められる。

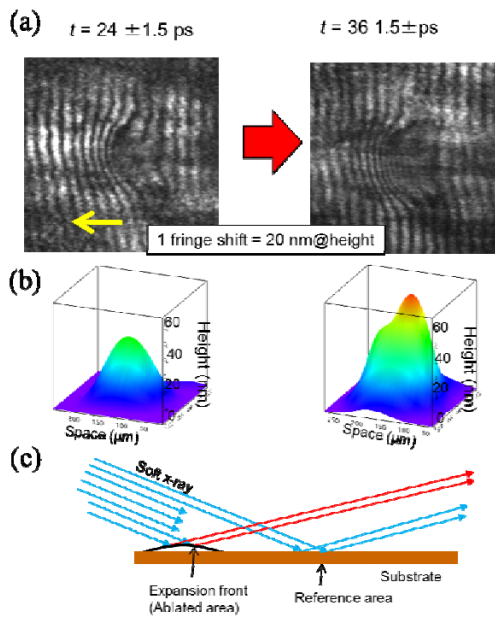


図 5 レーザーアブレーション (Pt) にもなる時間分解干渉像(a)、回復した地形(b)、干渉による表面変位の検出(c)。

図 5(a) は近赤外 (800nm、70fs) レーザーを Au 膜に照射しアブレーションを起こした後の干渉像である。1 フリンジが 20nm に相当し、約 1nm の精度で変位を読み取ることができる。解析の結果 24ps で 35nm ほど

膨張していることが分かる (図 5(b))。

図 5(c) は、expansion front の噴出しの様子を模式的に描いたものである。膨張の先端は固体に近い密度を持ったドームであり、その内側はほとんど真空である。これまでに可視光を使って μm オーダーの膨張を見た例はあるが、nm スケールで膨張の初期過程を見たのはこれが初めてである。

今後の展望

この 20 年の発展はチタンサファイアレーザーの進展に支えられたと言っても過言ではない。ファイバー、セラミック、薄ディスクレーザーなどが登場し、光源はこれからも進化を続けるであろう。単に波長や時間幅だけでなく、CEP (Carrier Envelope Phase) ロックなど高度に制御された光が作られ、測定手法も時間領域分光、光電子分光を始めとして、進展が目覚ましい。パルスの短縮と高強度化で物質制御の可能性も見えてきた。物性光科学が今後どう展開するか楽しみである。

参考文献

- [1] K. Tanaka et al., Phys. Rev. Lett. 71 1935 (1993).
- [2] 金崎順一他、日本物理学会秋季大会 7aAJ (2014).
- [3] T. Koyama et al., Rep. Prog. Phys. 74, 076502 (2011).
- [4] Y. Takahashi et al., Phys. Rev. B 81, 081102 (2010).
- [5] M. Nakajima et al., Opt. Express 18, 18260 (2010).
- [6] K. Yamaguchi et al., PRL Phys. Rev. Lett. 105, 237201 (2010).
- [7] T. Kurihara et al., Phys. Rev. B 90, 144408 (2014).
- [8] T. Suemoto et al., Opt. Express, 18, 14114 (2010).