

## 3-1 山下チーム Yamashita Team

### サイクル時間域光波制御と 単一原子分子現象への応用

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

As for the study on the optical-wave technology in the cycle-time region, the following results have been achieved experimentally : ① the first characterization of the temporal profile and phase using the SPIDER technique for the 5.0-fs optical pulse, ② the proposal and development of a modified SPIDER apparatus that its sensitivity is hundred times higher than that of the conventional one, ③ the first femtosecond-pulse compression of the tapered fiber output using a novel chirp compensation technique based on a spatial light modulator, ④ the experimental and theoretical elucidation of nonlinear propagation of the 4.5-optical-cycle pulse in a photonic crystal fiber by beyond the slowly-varying-envelope approximation and ⑤ the practical proposal of the 510-as optical-pulse generation based on the calculation of the fundamental nonlinear-wave Maxwell equation for 5.0-fs optical pulse propagation using a computer analysis by our novel Fourier-direct method.

Furthermore, for the application study of those ultrashort optical-pulse technologies to single-atomic and single-molecular phenomena, we combined the laser system with the technique of scanning probe microscopy. By introducing a new way to eliminate the thermal effect, we have succeeded in developing a femtosecond time-resolved scanning tunneling microscopy for the first time.

# 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. はじめに

本プロジェクト研究のねらいは、I. 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、II. 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。

I に関しては、採択時第1目標であった帯域 $\Delta\nu=550$  THz 以上のコヒーレント超広帯域光波発生に対して、既に1昨年、独自の誘起位相変調（IPM）法による $\Delta\nu=700$  THz の位相の確定した超広帯域光波発生に成功している。さらに昨年は、第2目標のモノサイクル光パルス発生に対して、空間位相変調器（SLM）を用いた独自のチャープ補償法（SLM法）により、 $4.1$  fs $\cdot 1.78$  サイクル光パルス発生に成功した。また、第3目標の波長多重整形光波ビーム発生に対しても、昨年、中心波長および繰り返し周波数が任意に独立に可変できる、3異波長 THz 光パルス列同時発生に成功した。本年度は、さらなる短パルス化にとって解決すべき重要な未踏課題である、オクターブを越えるスペクトル帯域を有する光パルスの極限光波計測技術の開発と IPM 超広帯域光波のチャープ補償技術の開発とを中心に、研究を進めた。

また、II に関しては、本年度は、2光子励起フェムト秒時間分解 STM（トンネル電流測定）の試作開発と波形整形 THz 光パルス列周波数の振動周波数同調による表面原子分子脱離過程制御 STM の試作開発とを中心に研究を進めた。

## 2. 本年度の進捗状況と主な成果

### 1. さらなる短パルス化をめざして

#### (1) 極限光波計測

1 オクターブを越える周波数帯域を有する光パルスの瞬時波形  $I(t)$  と時間依存位相  $\phi(t)$  とを測定できる SPIDER 計測装置を、時間分解能・分散フリー・超広帯域性・波長分解能・感度・その場計測の点に最大の注意を払って試作した。その結果、SPIDER 法によりこれまで報告された測定可能時間分解能としては世界最高を示す、半値全幅  $5.0$  fs の光パルス波形  $I(t)$  と時間依存位相  $\phi(t)$  が測定できた（図1）。ついで、この手法の欠点である低感度性の問題点を解決するため、高感度変形 SPIDER 法を提

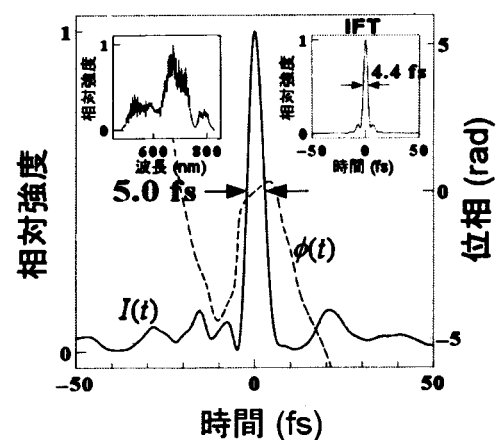


図1. SPIDER 計測による  $5.0$  fs 瞬時波形  $I(t)$  と時間依存位相  $\phi(t)$ 。左と右の挿入図はスペクトルと TL パルス。

案し、これに沿って装置を大幅に改善した(図2)。すなわち SPIDER 信号和周波用参照チャープパルスとして、被測定パルスエネルギーを全く利用せず、もと光源の高出力増幅パルスエネルギーの一部を利用することを試みた。その結果、従来の SPIDER 法では測定できなかった、低ピークパワーの石英ファイバー自己位相変調 (SPM) 出力パルスの瞬時波形  $I(t)$  と時間依存位相  $\phi(t)$  を直接再現性よく高 S/N で測定できた。さらに、従来法と本提案法との両者に対して、SPIDER 信号の被測定法パルスエネルギー依存性を測定した結果、従来法より 100 倍以上の感度向上が確認された。これにより、単一パルス (single-shot) 計測が現在の実験条件でも充分可能であることが明らかとなった。従って、この高感度変形 SPIDER 装置と昨年度成功した SLM チャープ補償装置とをコンピューターで連動させると、実時間フィードバック制御モノサイクル光発生が可能となり、素人でも利用できる夢の汎用自動制御モノサイクル光発生装置の開発が大いに期待できる状況となってきた。

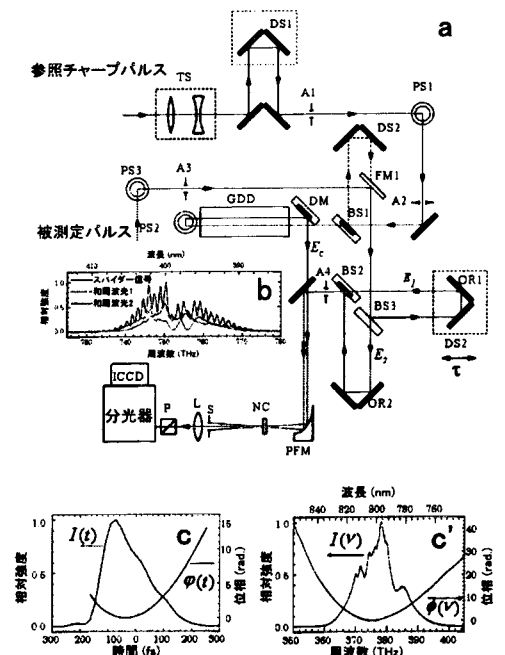


図2. a: 高感度変形 SPIDER 装置 (GDD: チャープパルス用高分散ガラス、NC: 和周波用  $10 \mu\text{m}$ BBO 結晶)。b: SPIDER 信号 (実線) と2つのレプリカ和周波スペクトル (点線)。c と c': それぞれ測定された瞬時波形  $I(t)$ ・時間依存位相  $\phi(t)$  とスペクトル  $I(\nu)$ ・スペクトル位相  $\phi(\nu)$ 。

## (2) 光パルス圧縮

複雑な位相分散特性を示すが、一般に SPM 光より超広帯域な光波発生が可能な IPM 光の初の SLM チャープ補償実験を、3.0 mm 長シングルモード石英ファイバー出力光に対して行った。その結果、通常の2次以上の位相分散補償に加えて、IPM 光の場合、群遅延補償を行うことによって初めて実効的なチャープ補償が可能となることを示すことができた。現在、上述の高感度変形 SPIDER 計測装置と組み合わせて、より高精度なチャープ補償実験を進めている。

また、より複雑な位相分散特性を示すため従来法ではチャープ補償が不可能である、テーパーファイバー SPM 光に対しても初の SLM チャープ補償実験を行った。その結果、このファイバーにとって世界初の光パルス圧縮に成功した。さらに、4.5 サイクル光パルスの初のフォトニック結晶ファイバー非線形伝播実験を行い、その伝播特性が通常のスローリエンベロープ近似 (slowly-evolving-envelope approximation: SVEA) を越えた ( $\partial_t^2$  項を考慮した) スローリエンベロープ近似 (slowly-evolving-wave approximation: SEWA) に全次数位相分散項・有限ラマン応答効果を含めることによって、説明できることが明らかとなった。これらについては、デジタル光情報技術 (IT) の究極のフロントランナーとなる高繰り返し (~100 MHz 以上) 低パワーモノサイクル光発生が期待できる。

5.0 fs 光パルスの石英ファイバー非線形伝播現象の詳細を、SVEA や SEWA など近似を全く用いなくて、独自に開発したフーリエ直接法計算機解析により、基本式であるマックスウェル非線形波動方程式 (全次数位相分散項・有限ラマン応答効果・コア断面積分散効果を含む) を解くことによって明らかにした。この結果を利用して、実験可能な現実に即した 510 as 光パルス発生法を定量提案した。

## II. フェムト秒時間分解および光波束形整形 STM 装置の試作開発

ナノスケールで構造を制御して、新しい機能を有する次世代デバイスを開発する試みが進められている。しかし、局所的な物理現象を過渡応答まで含めて評価するためには、新しい技術の開発・導入が必要不可欠である。走査トンネル顕微鏡 (STM) 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、本プロジェクトで見られるように、時間的にも極限領域の測定を可能としている。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る。そこで、我々は、STM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、これら両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きた。整形パルス光励起を用い、電子状態に加えてフォノンを制御すると、電子系の量子過程の超高速な過渡応答を解析するだけでなく、各振動モードの影響や素過程を含めて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。

以下に、装置開発の結果とあわせて、対象とする現象の解析結果をいくつかまとめて紹介する。

### (1) 2光子励起フェムト秒時間分解 STM

フェムト秒領域のパルス光励起下でトンネル電流を測定することにより、時空両極限領域での物性実験の可能性を追求する試みを進めてきたが、新手法・装置の開発に成功した。基礎的な性能を測定した結果、

(1) トンネル電流を検出することで STM の空間分解能 ( $\sim 0.01\text{nm}$ ) を継承し、(2) 励起パルス光の間隔を 1fs 程度の精度で制御することで実効的なパルス幅 (現状 25fs) と同程度の時間分解能を実現、(3) 更に、励起パルス光間隔を変調することで探針の熱膨張によるトンネル電流変化を極限まで除去し、時間分解信号を精度良く検出することが可能なシステムであることを確認した。

既存の方法は、励起光パルスをチョッパーにより on/off する周波数、あるいはレーザーパルスの繰り返し周波数、のいずれかに同期して位相敏感検出を行うことで 2パルス光 (時間差  $t_d$ ) 照射時の電流値  $I_1(t_d)$  と励起光 off 時の電流値  $I_d$  の差  $I_{\text{diff}}=I_1(t_d)-I_d$  を求め、この  $I_{\text{diff}}$  の  $t_d$  依存性  $I_{\text{diff}}(t_d)$  を求めるものであった。ところが、光の強度に変調を加える手法では、光強度が増加する際に探針が熱膨張し、トンネルギャップを越えて、試料と接触する可能性があるため高輝度のレーザーを用いることができない。今回我々の考案した装置は、光の強度でなく、2パルス間の時間間隔に周期的な微小変調  $\Delta t_d$  を加え、これに同期した信号を位相敏感検出することで、光強度が非常に大きいときでも安定にトンネル電流が測定できるよう工夫されている。

本手法を  $4.1 \text{ fs} \cdot 1.78 \text{ サイクル}$  光パルスを発生可能な光源と組み合わせることにより、時空両極限領域での物性測定、構造制御が可能なシステムの構築が実現する。

### (2) 半導体表面局所バンド構造・光変調空間マッピング

光励起 STM を応用可能な重要な分野として、半導体表面に形成されたナノ構造における局所的なキャリア密度分布の測定が挙げられる。通常、STM におけるトンネル電流は表面電子状態密度を反映するとされるが、半導体上の STM 測定においては、探針・真空ギャップ・半導体試料が局所的な金属・絶縁体・半導体接合 (MIS 接合) を形成し、実効的なバイアス電圧が半導体中のキャリア密度や局所的な接触電位差に依存する。そこで、光照射により、半導体表面近傍にフォトキャリアを生成してバンド構造を変調し、例えば、バンドベンディングの緩和量の空間分布を測定すること等が可能になる。フェムト秒パルス励起光 STM を用いれば、時間的な応答を追うことも可能である。今回我々は、局所的なバンドベンディングの緩和量を測定する手法を開発し、Ag/Si(100) 表面において、バンドベンディングの緩和の空間分布をマッピングすることに成功した。こうした解析法は、量子ドットや分子機能素子などの人工ナノ構造を利用した次世代デバイス素子開発への展開において、電子構造を重要な役割を担うことが期待され、今後、基礎、応用両面を念頭に置いて実験を進めていく予定である。

### (3) 非弾性トンネル分光法

通常の弾性トンネルの過程では、始状態及び終状態で電子のエネルギーは保存される。しかし、トンネル障壁内に分子のように振動モードをもつ構造が存在する場合、トンネル障壁間に印加する電圧  $V_0$  が振動モードに対応するエネルギー  $\hbar\omega$  に達すると、弾性トンネル過程に加えて、振動モードにエネルギー  $\hbar\omega$  を与えてトンネルする過程が現れる。この過程による電流を非弾性トンネル電流と呼び、電流・電圧特性を測定すると、トンネル電流は対応する電圧の場所で“不連続”的に増加する。走査トンネル顕微鏡 (STM) を用い、単一分子・原子レベルでのこのような振動エネルギーを測定 (分光) する手法が STM-IETS (STM-Inelastic Tunneling Spectroscopy) である。

非弾性トンネル分光は、原子の種類や分子構造を詳細に調べることが可能な、非常に有力な手法であり、振動モードが測定対象であることから、光誘起による変調が期待される。単一分子内の特定な結合を選択的に励起し、化学反応速度や経路を制御する可能性を念頭に置き、理化学研究所 表面化学研究室の協力のもと、実験を試みた。実験は、Pd(110)上に、極低温下 (< 50K) で共吸着させた孤立 trans-2-butene 及び幾何異性体である cis-2-butene ( $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$ ) 分子を対象とし、観測は全て極低温下 (~4.7K) で行った。結果、cis-2-butene 分子の C-C-C deformation モードの励起による flip-flop 運動、C-H rocking もしくは C-C stretch による hopping 運動、ならびに化学反応を観察することに成功した。

### (4) 表面構造相転移の解析

Si 表面は、今後展開が期待される分子デバイスの基板としても重要であり、表面の原子・電子構造の詳細な理解が必要とされる。しかし、近年、極低温における Si(100)表面構造として、対称ダイマー相、 $c(4\times 2)$ 相、 $c(4\times 2)/p(2\times 2)$ 混在相の存在が、走査トンネル顕微鏡、非接触原子間力顕微鏡により確認され、同表面の基底状態をめぐる議論が今も盛んに行われている。

今回、我々は、ドーパントの種類や濃度を調整することにより、同表面の構造相転移の詳細を検討することを試みた。まず、極低温 (~10K) において、 $p(2\times 2)$ 単一相の STM 観察に初めて成功するとともに、対称ダイマー相、 $(2\times 2)/c(4\times 2)$ 混在相、 $c(4\times 2)$ 相を含めて、各相の出現条件の詳細を解析し、同表面構造相転移におけるドーパントや欠陥の影響の重要性が初めて明らかになった。n型試料では、40 K近辺で、これまで最安定相とされた  $c(4\times 2)$ 構造 (高温側) から、 $p(2\times 2)$ 構造 (低温側) に更に構造変化を起こすことを初めて、直接観察することに成功した。あわせて、(2) 同表面において、ドーパ原子、欠陥構造の周辺で、一次元的なフリーデル振動が生じることが初めて確認された。

### (5) 核酸の電気伝導と光励起効果

核酸の電気伝導に関しては、これまで多くの実験が行われてきたが、値が大きくばらつくなど、未だ、結論に至っていない。一つの要因は、周囲の環境による影響が大きいものと思われる。我々は、櫛形電極間に官能基を有する自己組織化膜を形成して核酸を固定することにより、洗浄して溶媒の影響を取り除き、核酸固有の特性の測定を試みた (産総研水谷氏との共同研究)。まず、洗浄により、核酸周囲の不純物が取り除かれることを原子間力顕微鏡で確認した。同試料に対して、電氣的測定を行った結果、トンネル電流は pA のオーダーになり、これまでに見られた nA 領域の結果は、溶媒の影響であることが強く示唆される。続けて、He-Ca レーザーを照射すると、25%と非常に大きな光誘起電流が確認された。