

機関番号：14501

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20350010

研究課題名（和文） フェムト秒パルス励起 FT-ESR 法によるダイナミックスピン系の解明

研究課題名（英文） Study of dynamic spin systems using the FT-ESR excited by femtosecond pulses

研究代表者

河本 敏郎 (KOHMOTO TOSHIRO)

神戸大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：70192573

研究成果の概要（和文）：フェムト秒光パルスを利用したマイクロ波等を使わない純光学的な超高速磁気共鳴法を開発して高時間分解能・広帯域を達成し、これまで観測されていなかった有機分子励起三重項状態や反強磁性体の超高速磁気現象を明らかにした。また、磁気光学効果による磁化の生成と検出、および仮想パルス磁場の発生による任意軸周りの磁化回転の周波数・位相制御を実現し、スピン(原子のもつミクロな磁石)を光で自由に操るスピンの超高速光制御が可能であることを示した。

研究成果の概要（英文）：We developed an all-optical ultrafast magnetic-resonance method with using femtosecond optical pulses but without using microwave, achieved high time resolution and broad-band response, and applied it to the study of ultrafast magnetic phenomena in the excited triplet states of organic molecules and antiferromagnetic materials. We demonstrated optical manipulation of spin coherence such as phase control of spin precession and pure spin rotation about an arbitrary axis, and showed that it is possible to carry out all-optical ultrafast manipulation of spins.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,400,000	2,520,000	10,920,000
2009年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2010年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：レーザー分光学，磁気共鳴

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：光物性，磁気共鳴，レーザー

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年における光磁性科学の発展や有機ELの実用化は、新たな光スピン科学の躍進を期待させる。光で電子スピンを操作する光磁性分野は、金属錯体を用いて“光で磁石を操る”という画期的概念が日本から発信され、最も注目されている科学分野の1つである。有機EL材料では金属錯体の励起三重項状態

が関係し、電子スピンの選択性が光を操作する。これらは、基底状態とは異なる励起状態や光誘起中間体における電子スピン状態の変化が鍵となる現象であり、このような系はダイナミックスピン系と呼ばれる。

(2) 電子スピン共鳴(ESR)法は、物質中の電子状態や構造などを調べる有力な手段であ

り、様々な分野でその有用性を発揮してきた。新しい機能性の発現、光誘起物性のダイナミクス、非平衡状態生成消滅、生命現象の発現、等の興味ある現象の中にはダイナミックスピンスピン系が重要な役割をもつものが多い。それらの解明のためには過渡的な超高速 ESR 測定が望まれる。多くの場合常温での測定も重要であるが、一般にスピンスピンの緩和時間が極めて短いため、従来の ESR 法では時間分解能の点で限界があり、極めて興味深いにもかかわらず未開拓のままになっている。

2. 研究の目的

(1) フェムト秒光パルス励起によるスピニコヒーレンスの誘起と量子ビート(自由誘導減衰)のフーリエ解析という、マイクロ波等を使わない純光学的な超高速磁気共鳴法を開発して高時間分解能・広帯域を達成し、光機能物質、光誘起磁性物質、有機 EL 材料、等のダイナミックスピンスピン系に適用する。従来の方法では観測できなかった励起状態や光反応中間体のダイナミクスを電子スピンスピンの高速過渡現象の視点から明らかにし、電子スピンスピンが操る種々の機能性の発現メカニズムを解明する。

(2) ライトシフト効果の新たな側面に着目し、超短パルス光を用いた超高速かつ純粋なスピンスピン回転や位相シフトの制御を実現し、光誘起スピンスピンエコー法によるスピニコヒーレンスの回復や幾何学位相制御による非断熱的量子位相の検証に応用する。

気体原子あるいは固体中のスピンスピン系に着目し、磁気光学効果による磁化の生成と検出、およびライトシフト効果を利用した”仮想パルス磁場の発生”による任意軸周りのスピンスピン回転とスピンスピン歳差の周波数・位相制御を実現し、超高速かつ幾何学的に光でスピンスピンを自由に操ることが可能であることを示す。

3. 研究の方法

2 波長同時発振フェムト秒レーザーとポンプ-プローブ偏光分光法を用いた「フェムト秒パルス励起 FT-ESR 法」を開発し、従来の方法では測定が困難であった種々の興味あるスピンスピン系に応用した。

(1) 電子スピンスピン分極を偏光の変化として光学的に検出する高感度な検出器ポラリメーターを製作した。プローブ光を偏光ビームスプリッターで2つに分けて2つのフォトダ

イオードで受け、それらの光電流の差をとることにより、 $1 \mu\text{rad}$ 以下のファラデー回転角を検出できるようにした。磁気円偏光二色性を利用する場合は、 $1/4$ 波長板を通し偏光面の回転に変換してファラデー回転と同様に検出できる。ポラリメーターにより電子スピンスピン分極の大きさと向きに関する情報が得られる。

(2) 現有のフェムト秒レーザー再生増幅システムに LD 励起 Nd:YLF レーザーを増設して、パルス幅 100fsec, 2 波長可変ポンプ-プローブ光源を構築し、ポンプ光の偏光を光弾性変調器でスイッチし、ロックインアンプを用いた高感度検出を行うフェムト秒パルス励起 FT-ESR 分光システムを製作した。光弾性変調器 (50kHz) の位相に同期させてレーザー光を発振 (1kHz) させるための分周回路、およびプローブ光の入出力をサンプルホールドして除算規格化する回路を製作し、検出感度の向上を実現した。また、光遅延制御と FFT 変換処理を行う自動制御処理システムを製作した。

4. 研究成果

(1) ダイナミックスピンスピン系における高速スピンスピンダイナミクス

ダイナミックスピンスピン系において、パルス光励起して励起三重項状態を生成し、その後の発光強度の時間発展を測定することによって励起三重項状態の高速スピンスピンダイナミクスを観測した。

① 有機分子ベンジルの励起三重項状態に対してピコ秒・ナノ秒領域の過渡吸収測定と時間分解発光測定を行った。吸収測定では項間交差によるナノ秒領域の緩和成分を観測した。時間分解発光測定では蛍光とりん光の検出を行った。発光測定において 170K 以下の温度で項間交差後のスピンスピン・格子緩和時間を測定し、その温度変化は Orbach process で説明することができた。室温付近でのスピンスピン・格子緩和時間は 100 ナノ秒程度であることがわかった。

② 有機 EL 材料としても知られる遷移金属錯体 Ru(bpy)₃ において、励起後のりん光に対してフェムト秒パルスレーザーと和周波発生法を用いたピコ秒領域の超高速時間分解発光測定を行い、励起三重項状態における超高速スピンスピンダイナミクスを明らかにした。この物質は応用上の観点から活発な研究がなさ

れているが、常温における観測が多く、またスピンという概念に着目した研究は少ない。振動緩和に伴う 10 ピコ秒程度の寿命をもつ減衰成分が観測された。また、100 ピコ秒領域においてスピン格子緩和による減衰成分が観測された。スピン格子緩和はこれまで緩和時間が長い 8K以下の低温領域でしか観測されていなかったが、本研究では数 10~100Kに及ぶ高温側の温度領域においてピコ秒領域のスピン格子緩和を観測することができた。

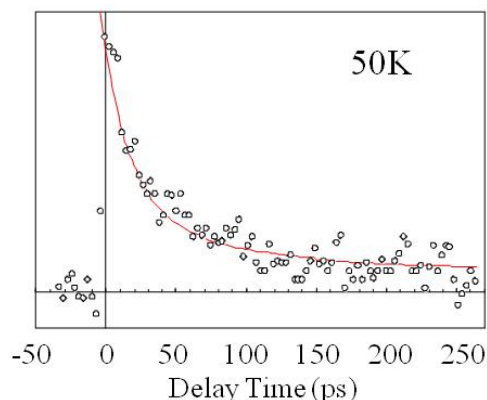


図 1. 遷移金属錯体Ru(bpy)₃における和周波発生を用いた発光測定 (50K)。実線は振動緩和 ($\tau=18\text{ps}$) とスピン格子緩和 ($\tau=75\text{ps}$) の 2 成分としてフィッティングしたもの。

③ 量子ビート信号を観測してフーリエ変換し、ESR スペクトルを得ることを試みたが、量子ビート信号を観測することはできなかった。今後は、光励起下におけるテラヘルツ時間領域分光法を適用して超高速 ESR 信号を得ることを考えている。

(2) 反強磁性マグノンの励起とスピン運動の観測

反強磁性体酸化ニッケル(NiO)単結晶において、スピン波の振動(マグノン振動)の生成と検出の実験を行った。円偏光のポンプ光で生成した磁化の運動をプローブの透過光で検出することにより、コヒーレントマグノン信号を観測した。低温において 1.1THz 付近と 1.3THz 付近の高振動数側の 2 本のモードと 0.15THz 付近の低振動数側のモードが観測された。この 3 本のピークを 6K~500K の温度領域において測定し、ネール温度に向けたソフト化の振る舞いを確認した。

本研究では、高感度で高精度のデータが得られ、他グループの実験では見えてないモードも観測することができた。

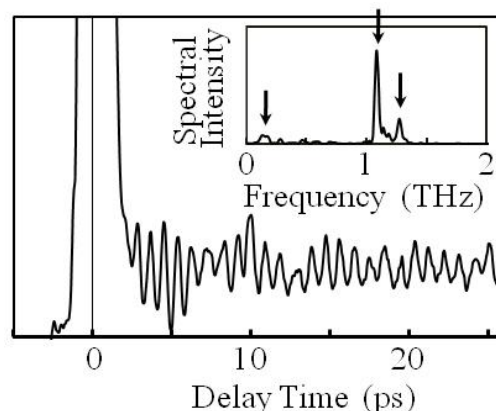


図 2. 反強磁性体 NiO におけるコヒーレントマグノン信号 (50K)。挿入図はフーリエ変換で得られたマグノンスペクトル。QELS2010 (San Jose, May 2010)。

(3) テラヘルツ時間領域分光法による反強磁性共鳴の観測

フェムト秒レーザーと非線形光学結晶 (ZnTe) 中の光整流によって THz 電磁波を発生させ、E0 サンプリング法によって THz 電場を検出するテラヘルツ時間領域分光 (terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS) システムを組み、測定系の立ち上げを行った。

① テラヘルツ時間領域分光システムの製作
帯域 0.1~2.5THz のテラヘルツ時間領域分光システムを製作した。フェムト秒チタンサファイア再生増幅器の出力を 2 つに分けてポンプ光とプローブ光とした。ポンプ光を半導体結晶 ZnTe の(110)面に照射し、テラヘルツ波を発生させ、軸外し放物面鏡とシリコン板を使った光学系と光学ディレイラインを組んだ。テラヘルツ波の検出には、遅延させたプローブ光をもう 1 つの ZnTe 結晶に照射して、結晶中の光整流を利用した。ポンプ光を光チョッパーでオンオフし、ロックインアンプを用いた高感度な検出を行った。また、プローブ光の入出力をサンプルホールドして除算規格化する回路を製作し、検出感度の向上をはかった。時間領域の波形をフーリエ変換することによって周波数領域のスペクトルが得られる。

② 反強磁性体のテラヘルツ時間領域分光
反強磁性体酸化マンガン(MnO)において、テラヘルツ時間領域分光法を用いた反強磁性マグノンの観測を行った。低温では 0.8THz 付近に反強磁性共鳴周波数が存在することが確認できた。共鳴周波数の温度依存性の測定から、共鳴周波数が温度上昇とともにネール温度(118K)に向かってソフト化していくことが確認できた。また、 $J = 5/2$ に対する分子場近

似を用いた理論によって観測された共鳴周波数の温度変化を説明できることがわかった。

(4) スピンのコヒーレント光制御

ライトシフト効果を用いて仮想磁場を発生させ、純光学的にスピンをコヒーレントに制御する研究を行った。スピンの光制御の研究には、磁化の(i)光学的生成、(ii)光学的検出、(iii)位相制御、(iv)任意軸周りの回転、の実現が必要である。ルビジウム原子において、これらの実現を目的として、 D_1 線の磁気円偏光二色性・複屈折を利用した共鳴励起による自由誘導減衰および光誘起スピンエコーの観測を行った。これにより、磁化の光学的生成と検出、及び位相制御の実現が確認できた。また、ライトシフトを利用した非共鳴励起による自由誘導減衰および光誘起スピンエコーの観測を行った。スピンオ差周波数の増減とスピン回転の実現を確認し、オ差位相の制御と任意軸周りのスピン回転の実現の可能性を示した。また、結晶中の希土類イオンにおいて光誘起スピンエコーの観測を行った。

本研究の成果は、Phys. Rev. A と Phys. Rev. Lett. に掲載された。応用上は固体試料で実現することが重要であり、その実現は今後の課題で。

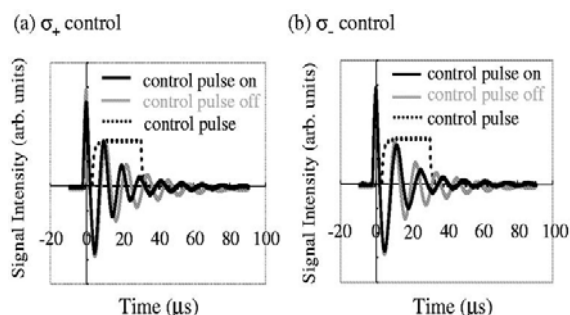


図 3. スピン歳差の周波数と位相の光制御 (Rb)。 σ_+ (σ_-)円偏光の制御光を加えると歳差周波数が増加(減少)し、その後の位相が進む(遅れる)。Phys. Rev. Lett. 103, 213602 (2009).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

① 秦豪均, 高原真幸, 若林傑, 山内崇弘, 守安毅, 河本敏郎, 反強磁性体NiOにおけるスピンと格子の超高速ダイナミクス, 光物性研究会論文集, 査読無, 21 (2010) 118-121.

② 若林傑, 垣田賢一, 守安毅, 河本敏郎, THz-TDSを用いたMnOにおける反強磁性共鳴の観測, 光物性研究会論文集, 査読無, 21 (2010) 22-25.

③ T. Kohmoto, H. Jinn, S. Wakabayashi, T. Yamauchi, and T. Moriyasu, Observation of coherent magnons in an antiferromagnet nickel oxide, Proc. Int. Conf. on Quantum Electronics and Laser Science, 査読有 (San Jose, May 2010) JThE107.

④ T. Moriyasu, D. Nomoto, Y. Koyama, Y. Fukuda, and T. Kohmoto, Spin manipulation using the light-shift effect in rubidium atoms, Phys. Rev. Lett., 査読有, 103, 213602-1-4 (2009).

⑤ 野元大輔, 兒山友香, 守安毅, 河本敏郎, 有機金属錯体における時間分解発光測定, 光物性研究会論文集, 査読無, 20 (2009) 161-164.

⑥ 秦豪均, 若林傑, 山内崇弘, 守安毅, 兒山友香, 河本敏郎, 反強磁性体NiOにおける光誘起磁化とコヒーレントマグノン, 光物性研究会論文集, 査読無, 20 (2009) 113-116.

⑦ 守安毅, 山内崇弘, 兒山友香, 河本敏郎, 結晶中 Tm^{2+} イオンにおける光誘起スピンエコー, 光物性研究会論文集, 査読無, 20 (2009) 109-112.

⑧ T. Kohmoto, H. Sakaguchi, M. Takahashi, K. Kakita, Y. Koyama, and T. Moriyasu, Optically induced magnetization and ultrafast spin relaxation in manganese oxide, Phys. Rev. B, 査読有, 78, 144420-1-6 (2008).

⑨ T. Moriyasu, Y. Koyama, Y. Fukuda, and T. Kohmoto, Optically induced spin echoes in rubidium atoms: On- and off-resonant manipulations of spins, Phys. Rev. A, 査読有, 78, 013402-1-10 (2008).

⑩ 守安毅, 野元大輔, 兒山友香, 河本敏郎, ルビジウム原子における光誘起磁化のライトシフト効果を用いた光学的制御, 光物性研究会論文集, 査読無, 19 (2008) 438-441.

⑪ 野元大輔, 兒山友香, 守安毅, 河本敏郎, 有機発光物質における時間分解吸収・発光測定, 光物性研究会論文集, 査読無, 19 (2008) 342-345.

⑫ 垣田賢一, 守安毅, 兒山友香, 河本敏郎, 酸化マンガンにおける光誘起磁化と超高

速スピンドイナミクス, 光物性研究会論文集, 査読無, 19 (2008) 50-53.

- ⑬ T. Moriyasu, Y. Koyama, T. Kohmoto, and Y. Fukuda, Optically induced spin echoes in rubidium atoms: On- and off-resonant manipulations of spins, Proc. Int. Conf. on Quantum Electronics and Laser Science, 査読有 (San Jose, May 2008) JWA115.

[学会発表] (計 25 件)

- ① 秦豪均, 高原真幸, 若林傑, 山内崇弘, 守安毅, 河本敏郎, 反強磁性体NiOにおけるスピンと格子の超高速ダイナミクス, 日本物理学会第 66 回年次大会, 2011 年 3 月, 新潟大学
- ② 若林傑, 垣田賢一, 守安毅, 河本敏郎, THz-TDSを用いたMnOにおける反強磁性共鳴の観測, 日本物理学会第 66 回年次大会, 2011 年 3 月, 新潟大学
- ③ 秦豪均, 高原真幸, 若林傑, 山内崇弘, 守安毅, 河本敏郎, 反強磁性体NiOにおけるスピンと格子の超高速ダイナミクス, 第 21 回光物性研究会, 2010 年 12 月, 大阪市立大学
- ④ 若林傑, 垣田賢一, 守安毅, 河本敏郎, THz-TDSを用いたMnOにおける反強磁性共鳴の観測, 第 21 回光物性研究会, 2010 年 12 月, 大阪市立大学
- ⑤ 守安毅, 河本敏郎, ルビジウム原子におけるスピンの光制御と光誘起スピンエコー, 物性研短期研究会「外部場の時間操作と実時間物理現象」, 2010年6月, 東京大学
- ⑥ 秦豪均, 河本敏郎, 反強磁性体酸化ニッケルにおけるコヒーレントマグノンの観測, 物性研短期研究会「外部場の時間操作と実時間物理現象」, 2010年6月, 東京大学
- ⑦ T. Kohmoto, H. Jinn, S. Wakabayashi, T. Yamauchi, and T. Moriyasu, Observation of coherent magnons in an antiferromagnet nickel oxide, Int. Conf. on Quantum Electronics and Laser Science, May 2010, San Jose
- ⑧ 野元大輔, 兒山友香, 守安毅, 河本敏郎, 有機発光物質における励起三重項状態の高速スピン緩和, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月, 岡山大学
- ⑨ 秦豪均, 若林傑, 山内崇弘, 守安毅, 兒山友香, 河本敏郎, 反強磁性体NiOにおけるコヒーレントマグノンの観測, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月, 岡山大学
- ⑩ 守安毅, 山内崇弘, 野元大輔, 兒山友香, 河本敏郎, スピンの光制御と光誘起スピンエコー, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月, 岡山大学
- ⑪ 野元大輔, 兒山友香, 守安毅, 河本敏郎, 有機金属錯体における時間分解発光測定, 第 20 回光物性研究会, 2009 年 12 月, 大阪市立大学
- ⑫ 秦豪均, 若林傑, 山内崇弘, 守安毅, 兒山友香, 河本敏郎, 反強磁性体NiOにおける光誘起磁化とコヒーレントマグノン, 第 20 回光物性研究会, 2009 年 12 月, 大阪市立大学
- ⑬ 守安毅, 山内崇弘, 兒山友香, 河本敏郎, 結晶中Tm²⁺イオンにおける光誘起スピンエコー, 第 20 回光物性研究会, 2009 年 12 月, 大阪市立大学
- ⑭ T. Moriyasu, T. Yamauchi, Y. Koyama and T. Kohmoto, Optical manipulation of spins and optically induced spin echoes, Annual Meeting of Spectroscopical Society of Japan, November 2009, Tokyo
- ⑮ T. Kohmoto, H. Jinn, T. Yamauchi, Y. Koyama, T. Moriyasu, Optically induced magnetization and fast spin dynamics in nickel oxide, Annual Meeting of Spectroscopical Society of Japan, November 2009, Tokyo
- ⑯ 秦豪均, 山内崇弘, 守安毅, 兒山友香, 河本敏郎, 酸化ニッケルにおける高速スピンドイナミクス, 日本物理学会秋季大会, 2009 年 9 月, 熊本大学
- ⑰ 守安毅, 山内崇弘, 兒山友香, 河本敏郎, 結晶中Tm²⁺イオンにおける光誘起スピンエコー, 日本物理学会秋季大会, 2009 年 9 月, 熊本大学
- ⑱ 守安毅, 野元大輔, 兒山友香, 河本敏郎, ルビジウム原子における光誘起磁化のライトシフト効果を用いた光学的制御, 第 19 回光物性研究会, 2008 年 12 月, 大阪市立大学
- ⑲ 野元大輔, 兒山友香, 守安毅, 河本敏郎, 有機発光物質における時間分解吸収・発光測定, 第 19 回光物性研究会, 2008 年 12 月, 大阪市立大学
- ⑳ 垣田賢一, 守安毅, 兒山友香, 河本敏郎, 酸化マンガンにおける光誘起磁化と超高速スピンドイナミクス, 第 19 回光物性研究会, 2008 年 12 月, 大阪市立大学
- ㉑ T. Kohmoto, K. Kakita, Y. Koyama, T. Moriyasu, Optically induced

- magnetization and ultrafast spin relaxation in manganese oxide, Annual Meeting of Spectroscopical Society of Japan, November 2008, Sendai
- 22 T. Moriyasu, D. Nomoto, Y. Koyama, T. Kohmoto, Manipulation of the optically induced magnetization in rubidium atoms by using the light shift effect, Annual Meeting of Spectroscopical Society of Japan, November 2008, Sendai
- 23 守安毅, 野元大輔, 兒山友香, 河本敏郎, ライトシフトを用いたルビジウム原子における光誘起磁化の制御, 物理学会, 2008年9月, 岩手大学
- 24 守安毅, 野元大輔, 兒山友香, 河本敏郎, ライトシフトを用いたルビジウム原子における光誘起磁化の制御, 原子・分子・光科学(AMO)討論会, 2008年6月, 首都大学東京
- 25 T. Moriyasu, Y. Koyama, T. Kohmoto, and Y. Fukuda, Optically induced spin echoes in rubidium atoms: On- and off-resonant manipulations of spins, Proc. Int. Conf. on Quantum Electronics and Laser Science, May 2008, San Jose

[その他]

ホームページ等

<http://www.phys.sci.kobe-u.ac.jp/faculty/kohmoto.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河本 敏郎 (KOHMOTO TOSHIRO)
神戸大学・理学研究科・准教授
研究者番号：70192573

(2) 研究協力者

守安 毅 (MORIYASU TAKESHI)
神戸大学・理学研究科・学術研究員