

平成 29 年 6 月 10 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13273

研究課題名(和文) サブ10フェムト秒パルス波形整形技術による自己組織化単分子膜の振動状態制御

研究課題名(英文) Coherent control of molecular vibrations in carbon nanomaterials and monolayers with sub-10 fs pulse shaping technique

研究代表者

武田 淳 (Takeda, Jun)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：60202165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、広帯域空間位相変調器、分散補償チャープミラー、凹面鏡を巧みに組み合わせることにより、光学系の分散特性を精緻に制御し、サブ10フェムト秒パルス波形整形技術を構築した。この手法をSiC、金属型カーボンナノチューブ、グラフェン単層膜、ベンゼンチオール単分子膜など様々な炭素系材料におけるコヒーレントフォノン分光に適用し、高周波振動モードのコヒーレント制御を行った。SiCでは、観測される2つの振動モードの相対強度を3つのパルス列の時間間隔を変調することにより自在に制御した。ベンゼンチオール単層膜では、下地との相互作用により周波数シフトしたコヒーレントフォノン信号を検出することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this research, we have developed sub-10 fs pulse-shaping technique with a programmable spatial light modulator, negative chirp mirrors and a pair of glass wedges. Using three shaped pulses with optimized temporal modulations, we could successfully demonstrate the coherent control of multiple high-frequency phonons in 4H-SiC. In case of benzenethiol self-assembled monolayer samples adsorbed on Au film, we sensitively measured the frequency-shift of high frequency molecular vibrations, which originates from the interaction with its substrate.

研究分野：光物性、レーザー分光

キーワード：フェムト秒分光 波形整形 コヒーレント制御

1. 研究開始当初の背景

位相ロックダブルパルスや空間位相変調器を用いたパルス波形整形技術により、分子や固体の振動状態を制御する研究が盛んに行われている (*Nat. Commun.* **4**, 2801, 2013; *Science* **247**, 1317, 1990)。励起パルスの数・振幅・位相すべてを自在に制御できる点では変調器を用いたパルス波形整形技術は有用であるが、変調器を含む光学系の高い分散特性のため、 ~ 10 フェムト秒のパルス波形整形は達成されていない。このため、高周波フォノンの振動に関してはカーボンナノチューブの RBM モード (~ 7 THz) のコヒーレント制御がせいぜいであり (*PRL* **102**, 037402, 2009)、ナノカーボン物質で重要な 30 THz を越える高周波振動のコヒーレント制御は全く行われていない。

一方、金属ナノ構造を利用した表面増強ラマン散乱 (SERS: surface-enhanced Raman scattering) は、表面や単一分子の構造を分析する強力なツールとして確立しつつある (*Science* **275**, 1102, 1997; *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1667, 1997; *Nature Photon.* **7**, 550, 2013)。最近、我々は、グラファイト (HOPG) 表面に金ナノ微粒子をプラズマスパッタすると、金ナノ微粒子間の電場増強効果のため、表面敏感な高周波 D モードフォノン (~ 40 THz) の振幅が飛躍的 ($10^2 \sim 10^3$ 倍) に増強することを見出した (*I. Katayama, J. Takeda et al., Nano Lett.* **11**, 2648, 2011)。これは、SERS を利用したフォノンダイナミクス計測の世界初の例である。更に、金蒸着膜上に自己組織化させたベンゼンチオール単層膜においても高周波振動モードを高感度に検出できること、ベンゼン環の ~ 30 THz の伸縮モード間に非線形カップリングによる変調が現れることを見出した (*J. Takeda et al., J. Limin.* **152**, 23, 2014)。これらの成果から、10 フェムト秒を切るパルス波形整形技術が実現すれば、SERS 効果と組み合わせることで単層膜・単一分子の高周波振動ダイナミクスの制御が可能になると期待できる。

2. 研究の目的

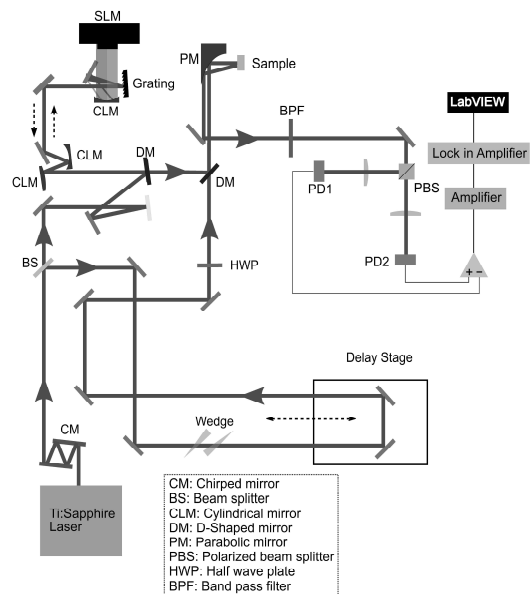
本研究課題では、(1) 半導体・ガラス基板上に数 10 ナノメートル程度の凹凸を持つ金ナノ構造体を作製し、その上に自己組織化ベンゼンチオール単層膜を配向させる。SERS を組み合わせたサブ 10 フェムト秒コヒーレントラマン分光を行い、自己組織化単層膜の非調和カップリングを詳細に調べる。また、(2) 光学系の分散特性を精緻に制御してサブ 10 フェムト秒の波形整形パルス列を発生させ、高周波振動の非調和カップリングのコヒーレント制御を行う。これらを通して、単層膜・単分子の振動ダイナミクスの高感度検出及び振動モード間の結合ダイナミクスの制御技術を確立する。

ナノカーボン物質のコヒーレントラマン分光や定常 SERS 分光、分子振動のコヒーレント制御は、各々、数多くの研究例がある。

一方、これらを有機的に組み合わせ、単層膜・単分子の高周波振動モード間のコヒーレント制御を行った例は皆無である。本研究の成果により、SERS ダイナミクスや振動モード間の結合ダイナミクスを高感度に検出し制御する方法論が確立するものと期待される。

3. 研究の方法

(1) サブ 10 フェムト秒波形整形技術の構築
ポンプ・プローブ分光光学系に空間位相変調器、分散補償チャープミラー、ウェッジ、凹面鏡を組み込み、サブ 10 フェムト秒パルス波形整形ポンプ・プローブコヒーレントラマン分光手法を構築する。極短時間の時間幅を持つ様々な波形整形パルスを作り出すためには、単にサブ 10 フェムト秒レーザー光源を使用すれば良いというわけではなく、パルス整形の度ごとに、光学系の分散を精密に補償する必要がある。10 フェムト秒を切る波形整形技術を用いてコヒーレント制御を行った報告例が無いのはこのためである。



サブ10フェムト秒パルス波形整形コヒーレントフォノン分光光学系

図1 サブ 10 フェムト秒波形整形技術

そこで、ポンプ光・プローブ光の分散補償を独立で行える新たな光学系を構築する。図1にあるように、サブ 10 フェムト秒レーザーからの出力を2つに分ける。一方はプログラマブル位相変調器 (SLM) に通すことにより、様々な波形整形したポンプ光としてサンプル (Sample) に照射する。その際、分割前に挿入したチャープミラー (CM) やシリンドリカルミラー (CLM)・凹面鏡 (PM) の使用により、できるかぎり光学系に正の分散がつかないようにする。また光学的に補償しきれない分散は、パルス波形をモニタしながら SLM 自身の位相・強度変調により行う。もう一方をプローブ光として使い、ウェッジ (Wedge) ペアを通した後にサンプルに照射

する。その反射（あるいは透過）プローブ光を2台のフォトダイオード（PD）でEO検出する。ウェッジペアの挿入量とSLMの調整により、サブ10フェムト秒パルス波形整形付き超短パルスコヒーレントフォノン分光法を構築する。

(2) コヒーレントフォノン分光

炭素系材料であるSiC、金属型カーボンナノチューブ、グラフェン単層膜、ベンゼンチオール単分子膜など様々な物質におけるコヒーレントフォノン分光を行う。

(3) 波形整形パルスによる振動制御

(1)で構築したサブ10フェムト秒波形整形技術を用いて、(2)で測定した炭素材料に対する高周波フォノンモードのコヒーレント制御を行う。

4. 研究成果

プログラム上で2次及び3次関数の位相変調をSLMに付加することにより、 ~ 12 fsのパルス列を自在に作り出すことができる波形整形技術を開発した。

一例として、強度比が1:2:1の3パルスをポンプ光として用いて時間間隔 Δt を変えた場合の4H-SiC結晶のコヒーレントフォノン振動のフーリエ（FT）スペクトルを図2に示す。また、用いた3パルスを交差相関波形として測定した結果を挿入図に示した。4H-SiCのTAフォノン（6.1 THz）及びTOフォノン（23.3 THz）が明瞭に観測されており、 Δt がこれらの振動周期及び半周期に一致したとき、強度がそれぞれ増強・抑制されており、フォノンの振幅が Δt に依存していることを意味している。このように3パルスの時間間隔を変調することで高周波フォノンを含む複数のフォノンの強度を自在に制御することができることがわかった。

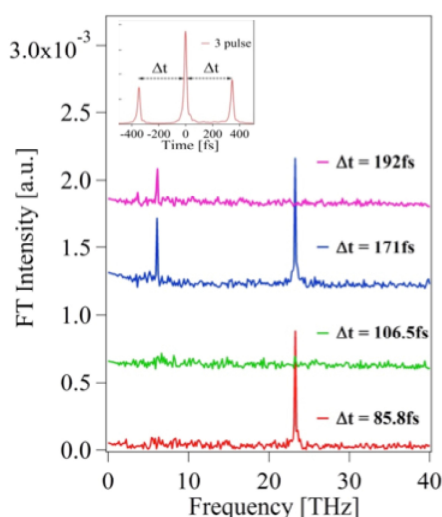


図2 4H-SiCのコヒーレントフォノン振動のFTスペクトル

グラフェン単層膜では、プリユースター角でコヒーレントフォノン分光を実行することにより、単層膜の成分を下地の振動成分と切り分けて計測できることを見出した。この手法は、基板上的単層膜や単分子の振動ダイナミクス計測に有効な手法となり得る。ベンゼンチオール単分子膜では、溶液との比較により、下地との相互作用により周波数シフトしたコヒーレントフォノン信号を検出することができた。

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 3 件)

- 1) I. Katayama, K. Maekawa, Y. Minami, M. Kitajima, K. Yanagi, and J. Takeda, "Femtosecond Carrier Dynamics of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes under Applied Bias-Voltage", *International Conference on Ultrafast Phenomena 2016*, UW4A.16 (DOI: 0.1364/UP.2016.UW4A.16). (査読有り)
- 2) Y. Ikegaya, H. Sakaibara, Y. Minami, I. Katayama and J. Takeda, "Real-Time Observation of Phonon-Polariton Dynamics in Ferroelectric LiNbO₃ in Time-Frequency Space", *Appl. Phys. Lett.* **107**, 062901: pp. 1-4 (2015). (IF=3.302) (査読有り)
- 3) K. Yoshioka, Y. Minami, K. Shudo, T. D. Dao, T. Nagao, M. Kitajima, J. Takeda, and I. Katayama, "Terahertz-field-induced Nonlinear Electron Delocalization in Au Nanostructures", *Nano Letters* **15**, pp. 1036-1040 (2015). (IF=12.94) (査読有り)

[学会発表](計 7 件)

- 1) 井上慶一、片山郁文、南 康夫、首藤健一、北島正弘、武田 淳、『表面敏感コヒーレントフォノン分光』、15a-P2-3、応用物理学会秋季学術講演会(2016年9月15日、朱鷺メッセ、新潟)。
- 2) 村上恭介、片山郁文、南 康夫、武田 淳、『広帯域パルス整形技術によるSiCの高周波フォノンのレント制御』、14a-C32-3、応用物理学会秋季学術講演会(2016年9月14日、朱鷺メッセ、新潟)。
- 3) 吉岡克将、片山郁文、南 康夫、北島正弘、吉田昭二、重川秀実、武田 淳、『STM探針におけるモノサイクルTHz電場誘起電子トンネリングの実空間制御』、19pBH-11、日本物理学会第71回年次大会(2016年3月19日、東北学院大学)。
- 4) 栗林知憲、片山郁文、南 康夫、武田 淳、『強誘電体LiNbO₃における高周波フォノンポラリトン波束の量子制御』、18pPSA-41、日本物理学会2015年秋季大会(2015年9月18日、関西大学)。

- 5) K. Shudo, N. Sugiyama, I. Katayama, M. Kitajima, and J. Takeda, "Ultrafast Expansion of Vibronic Modes in Alkanthiol Chain Adsorbed on Silver Nano-particles", *The 9th International Symposium on Ultrafast Surface Dynamics*, (May 25-29, 2015, Lake Biwa, Japan).
- 6) Y. Minami, T. D. Dao, T. Nagao, J. Takeda, M. Kitajima, and I. Katayama, "Electron Dynamics in a Gold Thin Film Accelerated via an Intense Terahertz Field", *The Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO 2015)*, STu4H.2 (May 10-15, 2015, San Jose, USA).
- 7) J. Takeda, Y. Minami and I. Katayama (**Invited Talk**), "Broadband Single-Shot Spectroscopy Applicable to Photoinduced Nonlinear Dynamics", *Korea-Japan Joint Symposium on Semiconductor Physics and Nanophotonics*, (22 April 2015, Daejeon, Korea).

〔その他〕

ホームページ等

- 1) <http://www.ultrafast.ynu.ac.jp/>
- 2) <http://www.laser-nanoscience.ynu.ac.jp/ja/>
- 3) <http://oqt.ynu.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

武田 淳 (TAKEDA JUN)
横浜国立大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：60202165