

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13659

研究課題名（和文）テラヘルツパルス励起光検出磁気共鳴法の開発と励起スピン系機能物質の解明

研究課題名（英文）Study of dynamic spin systems using the terahertz-pump optical-probe spectroscopy

研究代表者

河本 敏郎 (KOHMOTO, Toshiro)

神戸大学・理学研究科・教授

研究者番号：70192573

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）：テラヘルツパルス光源とナノ秒紫外光パルスレーザーを用いた光ポンプ-テラヘルツプローブ分光装置およびテラヘルツポンプ-光検出分光装置を開発・製作し、光照射下で現れるスピンダイナミクスの観測を試みた。半導体のシリコンにおいて、高密度に光励起された状態のスペクトルがドルーデモデルでは説明できないこと、また電子間の散乱の影響を考慮したドルーデ-スミスモデルを導入することによって定性的に説明できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We developed an optical-pump terahertz-probe spectroscopy system and a terahertz-pump optical-probe spectroscopy system using a terahertz pulse source and a nanosecond UV laser to study the excited spin dynamics under light irradiation. The propagation of the terahertz pulse was observed in photo-excited silicon. It was found that the observed peak-shift behavior of the transmitted terahertz pulse in high-density photo-excitation cannot be explained by the Drude model, and that the Drude-Smith model, in which carrier scattering is included, can explain the behavior qualitatively in both the low and high-density photo-excitation.

研究分野：レーザー分光学，磁気共鳴

キーワード：励起状態 テラヘルツ

1. 研究開始当初の背景

(1) 本研究の位置づけ：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。光機能物質や生命機能物質の発現機構には励起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が重要であるが、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) 関連する国内・国外の研究動向：本研究で開発するテラヘルツパルス励起光検出分光法は、寿命や緩和時間が極めて短い励起スピン系においても ESR 測定を可能にする。テラヘルツパルス励起と和周波光発生による超高速 ESR 測定システムの構築は我々独自の着想であり、国内・国外を通じて報告された例がない。

(3) これまでの研究・着想への経緯：研究代表者は、これまで磁気共鳴分光学的視点及びレーザー分光学的視点の2つの視点からスピンドYNAMIKSの研究を行ってきており、磁気共鳴分光技術と超高速レーザー分光技術の両方に精通している。本研究は、物理学的視点から培ってきた経験と実績を生かして超広帯域の光学的磁気共鳴法を開発し、化学と物理学の境界領域である光スピン科学の分野に融合させ、励起スピン系における機能性発現機構の解明への新たな展開に取り組むものである。

2. 研究の目的

ナノ秒紫外光照射、高強度テラヘルツパルスの発生と励起、およびフェムト秒和周波光の発生と検出を用いた超高速・超広帯域の磁気共鳴法を開発する。この方法を励起スピン系機能物質に適用して、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超高速ダイナミクスを明らかにし、電子スピンが操る種々の機能性発現メカニズムの解明を試みる。本研究で開発する「テラヘルツパルス励起光検出磁気共鳴 (THz-ODMR) 法」は、非常に短寿命のスピン状態や大きなゼロ磁場分裂にも対応でき、緩和時間の極めて短い常温物質中でも ESR 測定を可能にする。また、光学的方法は高感度であり、少数スピンの検出、微小領域での検出を実現する可能性を持っている。

3. 研究の方法

(1) チェレンコフ型の光整流法を用いた高強度テラヘルツパルス光源を製作する。ナノ秒紫外光パルスレーザー (267nm) あるいはフェムト秒レーザー再生増幅システム (800nm) の出力の一部をポンプ光、テラヘルツパルス光源からの出力をプローブとする光ポンプ-

テラヘルツプローブ分光システムを製作し、励起スピン系や高密度励起系に適用する。ポンプ光に対するテラヘルツパルスを遅延させてテラヘルツ時間領域分光を行うことによって、光励起状態のスピンやキャリアの超高速ダイナミクスを明らかにする。

(2) 光照射下で現れるスピンドYNAMIKSを観測する温度可変テラヘルツパルス励起光検出分光装置を製作し、励起スピン系に適用する。テラヘルツパルス励起後の発光時間波形のフーリエ解析から、光励起状態の超高速スピンドYNAMIKSの観測を試みる。

4. 研究成果

(1) 光励起系における光ポンプ-テラヘルツプローブ分光

光ポンプ-テラヘルツプローブ分光システムの製作

チェレンコフ型の光整流法を用いたテラヘルツパルス光源を製作した。回折格子の反射を利用して生成光の波面を傾斜させることにより、非線形性の高い LiNbO₃ 結晶において位相整合が実現可能となり、高強度のモノサイクル THz パルス電磁波を発生させることができる。THz 生成光には現有のフェムト秒レーザー再生増幅システムの出力 (800nm, 150fs, 1mJ) を利用している。

ナノ秒紫外光パルスレーザー (267nm) あるいはフェムト秒レーザー再生増幅システム (800nm) の出力の一部をポンプ光とし、上記テラヘルツパルス光源からの出力をプローブとする光ポンプ-テラヘルツプローブ分光システムを製作した。

励起スピン系における超高速スピンドYNAMIKS

有機 EL 材料としても知られる遷移金属錯体において光ポンプ-テラヘルツプローブ分光を試みたが、励起三重項状態のスピン系による信号は確認できなかった。

高密度励起系における超高速キャリアダイナミクス

半導体のシリコンにおいて光ポンプ-テラヘルツプローブ分光の実験を行い、高密度に光励起された状態のダイナミクスを調べた。透過テラヘルツ電場のピークシフトは光励起によって負の遅延をもち、弱励起の場合は励起光強度とともに遅延が増加するが、強励起の場合は逆に遅延が減少していく振る舞いが観測された。弱励起の屈折率スペクトルは基本的なドルーデモデルで説明できるが、強励起のスペクトルはドルーデモデルでは説明できないことが分かった。電子間の散乱の影響を考慮したドルーデ-スミスモデルを導入することによって、強励起スペクトルも定性的には説明できることを明らかにした。

(2) 光励起系におけるテラヘルツパルス励

起光検出分光

テラヘルツパルス励起光検出分光システムの製作

高強度テラヘルツパルス光源とフェムト秒和周波光発生検出器, およびナノ秒紫外光パルスレーザー, 冷凍機, 電磁石を組み合わせ, 光照射下で現れるスピンドYNAMICSを観測する温度可変テラヘルツパルス励起光検出分光装置を製作した。同期させた光チョッパーで THz 生成光をショット毎にオンオフし, ロックインアンプを用いた高感度検出を行う。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。発光の時間波形のフーリエ解析から, 光励起状態の超広帯域テラヘルツスペクトルが得られる。

励起スピン系における超高速スピンドYNAMICS

遷移金属錯体においてテラヘルツパルス励起光検出分光を試みたが, 現時点では励起三重項状態のスピン系による信号は確認できていない。今後さらに測定系の改良を行い, 励起三重項状態の超高速スピンドYNAMICSの観測を目指したい。

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5件)

T. Moriyasu and T. Kohmoto, “The Observation of Ultrafast Magnon Dynamics in Antiferromagnets NiO and MnO by Pump-Probe and Terahertz Time-Domain Spectroscopies”, in *Advances in Materials Science Research* 28, edited by M. C. Wythers (Nova Science, 2017) 査読無, pp.69-92.
https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=61038

守安毅, 河本敏郎, 「テラヘルツ時間領域分光による反強磁性体の磁気秩序と内部エネルギーの温度依存性の測定」, 光アイアンズ, 査読無, 27, 49-53 (2016).

http://www.nikko-pb.co.jp/products/detail.php?product_id=3941

南部正裕, 守安毅, 河本敏郎, 「テラヘルツ時間領域分光法を用いたSiの光励起キャリアダイナミクス」, 光物性研究会論文集, 査読無, 26, 239-242 (2015).

<http://phys.ipps.kumamoto-u.ac.jp/HIKARI/2015/index.html>

立松雅大, 守安毅, 岸本秀隆, 河本敏郎, 「テラヘルツ時間領域分光法によるCoOの内部エネルギー温度依存性の測定」, 光物性研究会論文集, 査読無, 26, 235-238 (2015).

<http://phys.ipps.kumamoto-u.ac.jp/HIKARI/2015/index.html>

T. Moriyasu, S. Wakabayashi, and T.

Kohmoto, “Ultrafast spin dynamics in an antiferromagnet NiO observed in pump-probe and terahertz experiments”, *Ultrafast Phenomena XIX*, edited by K. Yamanouchi et al. (Springer, Berlin, 2015), 査読有, pp.653-657.

DOI: 10.1007/978-3-319-13242-6_161

[学会発表](計15件)

守安毅, 笹島秀樹, 河本敏郎, 北原英明, 谷正彦, 熊倉光孝, 「光励起したシリコンにおけるテラヘルツパルスの伝播」, レーザー学会第505回研究会, 2017.5.26, 山代温泉葉渡莉(石川県)

T. Kohmoto and T. Moriyasu, “Observation of ultrafast spin dynamics in antiferromagnetic transition metal oxides by pump-probe and terahertz spectroscopies”, Molecular Photoscience Research Center Int. Symp. on Recent Advances in Terahertz Molecular Science, 2017.3.10, 神戸大学(兵庫県)(invited).

M. Tatematsu, T. Moriyasu, and T. Kohmoto, “Internal Energy in Cobalt Oxide Observed by THz-TDS”, 9th International Conference on Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Solids, 2016.8.8. 神戸国際会議場(兵庫県).

T. Moriyasu, M. Nambu, and T. Kohmoto, “Observation of Negative Pulse Delay in Photo-Excited Silicon by THz-TDS”, Int. Conf. on Low-Energy Electrodynamics in Solids, 2016.5.30, ラフォーレ琵琶湖(滋賀県).

M. Tatematsu, T. Moriyasu, H. Kishimoto, and T. Kohmoto, “Lattice and Magnetostrictive Contributions to the Internal Energy in Cobalt Oxide Observed by THz-TDS”, Int. Conf. on Low-Energy Electrodynamics in Solids, 2016.5.30, ラフォーレ琵琶湖(滋賀県).

立松雅大, 守安毅, 岸本秀隆, 河本敏郎, 「テラヘルツ時間領域分光によるCoOの内部エネルギー温度依存性の測定」, 日本物理学会第71回年次大会, 2016.3.21, 東北学院大学(宮城県)

南部正裕, 守安毅, 河本敏郎, 「光励起したシリコンにおけるテラヘルツパルスの伝播」, 日本物理学会第71回年次大会, 2016.3.21, 東北学院大学(宮城県)

守安毅, 河本敏郎, 「テラヘルツ波を用いたCaF₂とSiにおける内部エネルギーの温度依存性の測定」, 日本物理学会第71回年次大会, 2016.3.21, 東北学院大学(宮城県)

南部正裕, 守安毅, 河本敏郎, 「THz-TDSを用いたSiの光励起キャリアダイナミクス」, 若手フロンティア研究会, 2015.12.25, 神戸大学(兵庫県)

立松雅大, 守安毅, 岸本秀隆, 河本敏郎, 「テラヘルツ時間領域分光法によるCoOの内部エネルギー温度依存性の測定」, 若手フロンティア研究会, 2015.12.25, 神戸大学(兵庫県)

南部正裕, 守安毅, 河本敏郎, 「テラヘルツ時間領域分光法を用いたSiの光励起キャリアダイナミクス」, 第26回光物性研究会, 2015.12.12, 神戸大学(兵庫県)

立松雅大, 守安毅, 岸本秀隆, 河本敏郎, 「テラヘルツ時間領域分光法によるCoOの内部エネルギー温度依存性の測定」, 第26回光物性研究会, 2015.12.12, 神戸大学(兵庫県)

河本敏郎, 「光パルスで探るスピンと格子の超高速ダイナミクス」, 物理学専攻物性セミナー, 2015.11.6, 神戸大学(兵庫県)

T. Kohmoto, "Spin dynamics in transition metal oxides observed by pump-probe and terahertz spectroscopies", Mini-Symp. on Application of THz Spectroscopy on Condensed Phases, 2015.9.29, 神戸大学(兵庫県) (invited).

立松雅大, 澤田幸宏, 守安毅, 河本敏郎, 「THz-TDSを用いた結晶における内部エネルギーの温度依存性測定」, 日本分光学会年次講演会, 2015.6.3, 東京工業大学(東京都)

〔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・教授

研究者番号: 70192573

(4) 研究協力者

守安 毅 (MORIYASU, Takeshi)

神戸大学・理学研究科・学術研究員