

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 3 月 31 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：22654034

研究課題名（和文） 低次元・強相関電子系における非線形光応答の広帯域シングルショット実時間計測

研究課題名（英文） Broadband Single-Shot Real-Time Imaging of Nonlinear Optical Responses in Low-Dimensional and Strongly-Correlated Electrons

研究代表者

武田 淳（TAKEDA JUN）

横浜国立大学・工学研究院・教授

研究者番号：60202165

研究成果の概要（和文）：ミクロンオーダーの精密なステップ構造を持つ反射型エシェロン（階段状）光学ミラーを加工・作製し、それを用いてプローブ白色光に空間的な時間差を付け、高時間分解、スポット集光、広帯域シングルショット検出を満たすフェムト秒広帯域シングルショット実時間イメージング分光法を構築した。この分光手法による第2高調波発生相関法および偏光ゲート相関法により、フェムト秒パルスの正負のチャープ量、スペクトル波形や位相をシングルショットベースで測定することに成功した。また非線形結晶を強誘電体サンプルに置き換えるだけで、フォノンポラリトンの伝播の様子をイメージング計測できることがわかった。

研究成果の概要（英文）：We demonstrate single-shot time-frequency imaging spectroscopy with an echelon mirror, for measuring ultrashort laser pulses as well as ultrafast responses of materials using the same optical setup. Using the second harmonic generation or optical Kerr gate apparatus, we successfully mapped the time-frequency images of ultrashort laser pulses, and subsequently evaluated the chirp characteristics with the phase-retrieval procedure on a single-shot basis. By simply replacing a nonlinear crystal/Kerr medium with samples, we could also visualize the phonon-polariton oscillations in ferroelectric LiNbO_3 .

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	0	2,100,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	210,000	3,010,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：光物性、光計測

1. 研究開始当初の背景

低次元電子系・強相関電子系は、電荷・格子・スピンなどの物理量が絡み合い、協同現象の結果として多彩な電子相や光誘起相転移現象などが観測される興味深い系である。しかしながら、生成される電子相が安定であったり観測される現象が不可逆であったり

する場合、ポンプ・プローブ光間の遅延時間を順次変えながら測定を繰り返す従来のポンプ・プローブ分光法ではその動的過程を捉えることはできない。そこで、たった1ショットのポンプ・プローブ光対で不可逆な光誘起現象の時間・周波数特性を実時間計測できる**シングルショット分光法**の開発が強く望

まれている。しかしながら、これまでのシングルショット分光法は、白色光のような広帯域のプロブ光には適用できず、ある特定波長の光パルスを探光として用いているにすぎなかったり、微小結晶への適用が困難であったりした。

2. 研究の目的

これらの研究背景のもと、本研究では、ミクロンオーダーのステップ構造を持つ反射型エシェロン光学ミラーを作製し、これと分光器・2次元検出器・光学素子を巧みに組み合わせることにより、広帯域で動作する1ショットベースの実時間ポンプ・プローブイメージング分光法を開発することを目的とした。またこれを駆使して、低次元物質の光誘起相転移や強誘電体のフォノンポラリトン伝播の実時間計測を目指した。

3. 研究の方法

ダイヤモンドバイトによりニッケルをミクロンオーダーで精密加工し、可視・紫外域の広帯域の光を十分高い反射率で回折する反射型エシェロン光学素子を作製する。これをポンプ・プローブ分光法に組み込み、広帯域で動作する1ショットベースの実時間ポンプ・プローブイメージング分光法を構築する。構築したイメージング分光法は、第2高調波発生相関法および偏光ゲート相関法により、フェムト秒レーザーから射出される光パルス自身のパルス幅、位相を検出することにより評価する。また、非線形結晶やカー媒質を実際のサンプル（低次元物質や強誘電体）に置き換えることにより、光誘起相転移やフォノンポラリトン伝播の実時間計測を行う。

4. 研究成果

ここでは、まず、反射型エシェロンを用いたシングルショット時間・周波数2次元イメージング分光手法の概念を説明する。図1に切削加工した反射型エシェロン、そのマイクロステップ構造のレーザー顕微鏡画像及び光学系の概念図を示す。反射型エシェロンは、Niブロック（10x10x10 mm³）を精密研磨することにより、段幅20ミクロン、段差5ミクロン、全段500段となるように作製した（写真左の円内）。これは、各段差による時間遅延~37 fs、全段で~17 psの時間に対応する。また、レーザー顕微鏡画像（写真中、右）からも分かるように、各段の表面粗さは0.2ミクロン以下程度であり、加工したエシェロンは極めて平坦な表面を持つ。このため、100 fs程度のフェムト秒パルスの使用を想定している本研究では十分な加工精度である。

さて、反射型エシェロン全面に入射（入射角 α ）したプローブ光はエシェロン表面で回

折し、段差に応じた遅延時間を付与された後、サンプル（あるいは光パルス計測用の非線形結晶やカー媒質）に擬似的に集光される。ここでエシェロンは空間的に遅延時間を付与する”光学素子”として働くわけだが、同時に反射型の回折格子として波長分解もしてしまう。波長分解により生じるサンプル上でのスポット径 Δx は、回折の次数（ m ）、集光レンズの焦点距離（ f_1 ）、プローブ光の波長幅（ $\Delta\lambda$ ）、回折格子の周期（ d ）、回折角（ β ）を用いて、

$$\Delta x \approx \frac{mf_1}{d \cos \beta} \Delta \lambda \quad (1)$$

と書ける。ここでは、スポット径がなるべく小さくなるように、エシェロン表面と分光器の入射スリットを正対するように配置した（ $\beta \approx 0^\circ$ ）。今回作製したエシェロンの場合、回折の次数として12次を用いるとこの条件をほぼ満たすことができ、100~150 fs程度のパルス幅の光パルス（ $\Delta\lambda \sim 12$ nm）を想定すると、(1)式の計算から、サンプル位置でのスポット径 Δx は0.8ミクロン程度となる。サンプルを透過した遅延時間の情報を含むプローブ光（あるいは非線形結晶により発生した第2高調波（SHG））のイメージは、焦点距離 f_2 のレンズにより分光器の入射スリット上に正確に転送される。図1からもわかるように、4焦点系の光学系を用いることにより、反射型エシェロンは波長分解のための回折格子としては働かず、空間的に遅延時間を付与する光学素子としてのみ働く。

Echelon mirror (Ni block)

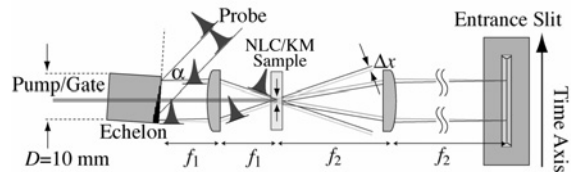
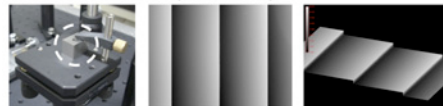


図1 切削加工した反射型エシェロンの写真（左）とエシェロン表面の段差構造のレーザー顕微鏡による画像（中、右）。また、プローブ光に空間的に時間遅延をつける概念図を下に示す。ここで、NLCは非線形結晶を、KMはカー媒質を表す。

反射型エシェロンを用いた実時間イメージング計測の最初の測定として、フェムト秒レーザーパルス自身のFROG（frequency-resolved optical gating）計測を行った。レーザーパルスとしては、パルス幅~100 fs程度のチタンサファイア再生増幅レー

ザーを用いた。また、レーザーシステムに組み込まれているコンプレッサーを操作することにより、レーザーパルスの正負のチャープ量を制御した。

図 2(a)に再生増幅レーザーパルスの SHG 発生法による FROG 計測の結果を示す。ここで、NC は負チャープパルス、TL はフーリエ限界パルス、PC は正チャープパルスを指す。計測は 1 ショット積算で行っており、再生増幅レーザーパルスのような強度の強いものは実際シングルショット計測ができることが分かる。図 2(b)は市販の FROG ソフトウェア (Femtosoft) により再構築した FROG トレースである。1%の誤差内で測定結果を十分良く再現している。

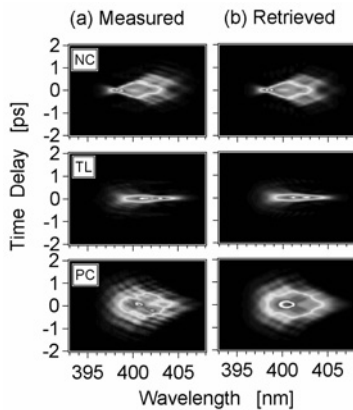


図 2 (a) 測定および (b) 再現した SHG-FROG トレース。NC、TL、PC は、各々、負チャープ、フーリエ限界、正チャープパルスを示す。

ところで、上記のエシェロンを用いた SHG-FROG 法は、ポンプ光とプローブ光の 2 次の相関を観測している性質上、取得したイメージから光パルスが正チャープなのか負チャープなのかを一義的に決めることはできない。再生増幅レーザーに組み込まれたコンプレッサーの移動方向を考慮することにより正負を決定している。

一方、非線形結晶の代わりにカー媒質を配置し、3 次の非線形光学過程を用いてプローブ光の偏光回転から光パルスの位相やスペクトルを評価する PG-FROG (polarization gating FROG) 法は、取得した FROG イメージから直接チャープの正負を決定できる。そこで、配向緩和のない石英ガラスをカー媒質として使い、反射型エシェロンを用いた PG-FROG 法により、再生増幅レーザーパルスのシングルショット FROG 計測を行った。

図 3(a)に測定した PG-FROG イメージ画像を、図 3(b)に FROG ソフトウェアにより再構築したトレース画像を示す。FROG イメージの傾きから正負のチャープを一義的に決定できる (我々の光学配置ではプローブ光側に時間遅延をつけているため、FROG イメージの傾きが通常とは逆となっていることに注

意; すなわち、正チャープでは短波長側が超波長側比べて早く到達しているように見え、負チャープではその逆に見える)。PG-FROG 法においても、テラー展開の 3 次の項までを考慮した位相回復アルゴリズムを実行することにより、正負チャープのチャープ量を定量的に評価した。再現した FROG トレースから見積もった光パルスのスペクトルと位相を図 3(c)の点線と破線で示す。再現したスペクトルは実際に分光器で計測した光パルスのスペクトル形状 (実線) と良く一致していることがわかる。

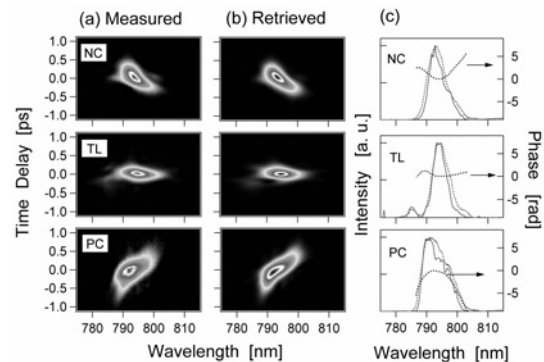


図 3 (a) 測定および (b) 再現した PG-FROG トレース。NC、TL、PC は、各々、負チャープ、フーリエ限界、正チャープパルスを示す。(c) 各々のレーザーパルスに対するスペクトル波形と位相シフト。

これらの実験結果は、我々の構築した反射型エシェロンを用いたシングルショット時間・周波数 2 次元イメージング分光手法が、光パルスのシングルショット FROG 計測に対して十分有用であることを示している。

さて、この分光手法の物性応用として、強誘電体のフォノンポラリトン伝搬の実時間イメージング計測を行った。サンプルとして厚さ 0.5 mm の *x*-cut の LiNbO₃ 結晶を用いた。ここで強調したいのは、この測定の光学配置は PG-FROG 法のそれと同じであり、カー媒質の代わりに単に LiNbO₃ 結晶をサンプル位置に置き換えた点である。すなわち、物性測定と光パルス計測を同じ光学系で実行可能である。

図 4 に LiNbO₃ 結晶と光学系の関係の模式図を示す。LiNbO₃ 結晶の *c* 軸に対し 45°の偏光で強いポンプ光を入射すると、誘導ラマン過程により非対称 E モードフォノンが励振される。このときプローブ光は *c* 軸に平行 (異常光線) あるいは垂直 (常光線) の偏光配置にしておき、サンプル直後の偏光板はプローブ光の偏光に対しクロスにしておく。このようにして計測した実時間イメージング画像を図 5 に示す。偏光板をプローブ光の偏光に対し完全にクロスにした場合、時間原点付近には瞬間的な電子応答のみが現れる。一方、

ほんの僅かに偏光板を傾けると（光ヘテロダイン検波）、電子応答に引き続き E モードフォノンポラリトンの振動（振動周期 3~4 THz、減衰時間~1 ps）を明確に観測することができる。

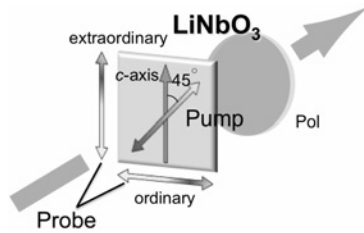


図4 強誘電体 LiNbO₃ 結晶のフォノンポラリトン伝播の時間・周波数実時間イメージングの概念図。

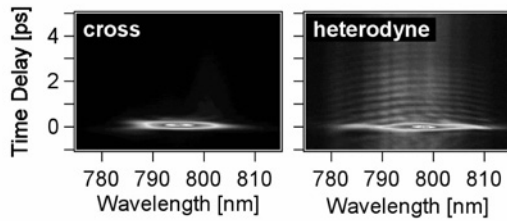


図5 誘導ラマン過程により誘起された E モードフォノンポラリトンの実時間イメージング画像。偏光板をプローブ光の偏光に対し完全にクロスにすると電子応答しか観測できないが（左）、若干傾けると光ヘテロダイン検出により明確な振動が観測される。

観測した E モードフォノンポラリトンの詳細を見るために、図 5（右）のイメージの振動成分をフーリエ変換した。その結果を図 6 に示す。誘導ラマン過程により励振された E モードフォノンポラリトンの振動数は、プローブ光の中心波長（~795 nm）を挟んで~3 THz と~4 THz であることがわかる。このようにプローブ波長に依存して異なる振動数のフォノンポラリトンが観測される理由は、位相整合条件を考えると理解できる。

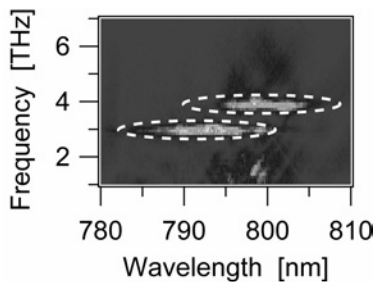


図6 誘導ラマン過程により誘起された E モードフォノンポラリトンのプローブ波長依存性。

図 7 に LiNbO₃ 結晶の E モードフォノンポラリトン分散の模式図を示す。図 4 の光学配置からも明らかなように、非対称 E モードフォノンポラリトンは、常光線（o）と異常光

線（e）の 2 つのポンプ光を用いて誘導ラマン過程により励振されている。このため、常光線・異常光線（o→e）の組み合わせの励起では”進行する” E モードフォノンポラリトンが、異常光線・常光線（e→o）の組み合わせの励起では”後退する” E モードフォノンポラリトンが励振されることになる。すなわち、次式（2）のように 2 つの位相整合条件を満たす E モードフォノンポラリトンが存在する。

$$k_+ = \frac{n_o}{c} \omega_1 - \frac{n_e}{c} (\omega_1 - \Omega_+) \quad (2)$$

$$k_- = \frac{n_e}{c} \omega_1 - \frac{n_o}{c} (\omega_1 - \Omega_-)$$

ここで、 ω_1 はポンプ光の周波数、 k_+ 、 k_- は進行及び後退する E モードフォノンポラリトンの波数、 Ω_+ 、 Ω_- は各々のフォノン周波数である。また、 c は光速を、 n_o 、 n_e は常光線、異常光線の屈折率を示す。

さて、常光線に平行な偏光のプローブ光によりフォノンポラリトンの観測を行う場合、誘導ラマン過程により生成した Ω_+ （~4 THz）の振動数を持つ E モードフォノンポラリトンとプローブ光の差周波信号が長波長側に観測される。一方、誘導ラマン過程により生成した Ω_- （~3 THz）の振動数を持つ E モードフォノンポラリトンとプローブ光の和周波信号が短波長側に観測されることになる。すなわち、中心波長を挟んで異なる振動数を持つ E モードフォノンポラリトンが観測される。

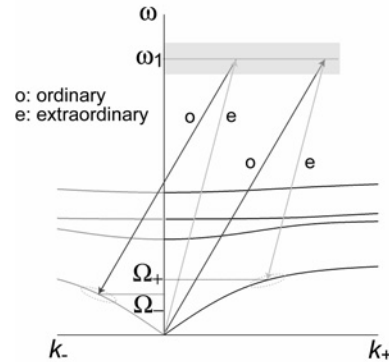


図7 E モードフォノンポラリトン分散の概略図。2 つの位相整合条件を満たすフォノンポラリトンが励起される。すなわち、常光線・異常光線（o→e）の組み合わせの励起では”進行する” E モードフォノンポラリトンが、異常光線・常光線（e→o）の組み合わせの励起では”後退する” E モードフォノンポラリトンが励振される。

尚、ここで強調したいのは、ポンプ光のパルス幅（~100 fs）で決まる帯域のフォノンが誘導ラマン過程で誘起されているので、図 6 のイメージング画像は、ある波数範囲のフォノンポラリトン分散を一気にイメージ

グしているという点である。このため、例えば更に短い超短パルス光を用いたイメージング計測を行えば、今後、より広範な波数領域のフォノンポラリトン分散を、更にはより上枝に存在するフォノンポラリトンの分散をシングルショットベースで決定できるものと期待される。

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 6 件)

- 1) H. Sakaibara, Y. Ikegaya, I. Katayama and J. Takeda, "Single-Shot Time-Frequency Imaging Spectroscopy Using an Echelon Mirror", *Opt. Lett.*, **37**, pp. 1118-1120 (2012). (査読有)
DOI: 10.1364/OL.37.001118
- 2) I. Katayama, H. Aoki, J. Takeda, H. Shimosato, M. Ashida, R. Kinjo, I. Kawayama, M. Tonouchi, M. Nagai and K. Tanaka, "Ferroelectric Soft Mode in a SrTiO₃ Thin-Film Impulsively Driven to the Anharmonic Regime Using Intense Picosecond Terahertz Pulses", *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 097401: pp.1-5 (2012). (査読有)
DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.097401
- 3) T. Kawano, I. Katayama, T. Shin, J. Wolfson, K. A. Nelson and J. Takeda, "Ultrafast Photoinduced Phase Conversion to a Metallic State in Quasi-One-dimensional Platinum Complexes under Extremely High-Density Excitation", *Ultrafast Phenomena XVII* (Oxford University Press, New York, 2010), pp. 311-313 (2011). (査読有)
<http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=UP-2010-ThE40>
- 4) I. Katayama, H. Sakaibara, Y. Kanematsu, H. Ichida and J. Takeda, "Single-Shot Time-Frequency Imaging of Phonon-Polariton Dispersion in Ferroelectric LiNbO₃", *CLEO/QELS 2011* (May 1-6, Baltimore), CFO5: pp.1-2. (査読有)
<http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=CLEO: S and I-2011-CFO5>
- 5) I. Katayama, H. Sakaibara, and J. Takeda, "Real-Time Time-Frequency Imaging of Ultrashort Laser Pulses Using an Echelon Mirror", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 102701: pp. 1-5 (2011). (査読有)
DOI: 10.1143/JJAP.50.102701

- 6) H. Sakaibara, I. Katayama and J. Takeda, "Time-Frequency Real-Time Imaging of Ultrashort Laser Pulses with a Single Echelon Mirror", *Technical Digest of CLEO/QELS 2010* (May 16-21, San Jose) JTh_E83: pp. 1-2 (2010). (査読有)
<http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=CLEO-2010-JThE83>

[学会発表] (計 16 件)

- 1) 八巻専元、片山郁文、武田 淳、『反射型エシロンを用いた広帯域シングルショットポンプ・プローブイメージング分光法の開発』、17p-E18、2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会 (早稲田大学、2012 年 3 月 17 日) .
- 2) 八巻専元、堺原弘行、片山郁文、武田 淳、『反射型エシロンを用いた広帯域ポンプ・プローブイメージング分光』、22pPSA-57、日本物理学会 2011 年秋季大会 (富山大学、2011 年 9 月 21 日) .
- 3) 堺原弘行、片山郁文、市田秀樹、兼松泰男、武田 淳、『LiNbO₃におけるテラヘルツフォノンポラリトンの検出波長依存性』、24aTL-8、日本物理学会 2011 年秋季大会 (富山大学、2011 年 9 月 24 日) .
- 4) K. Satake, I. Akai, M. Kimura, I. Katayama and J. Takeda (**Best Paper Awards**), "Energy conversion efficiency in light-harvesting π -conjugated small dendrimers studied by photoluminescence spectroscopy", *International Conference on Luminescence (ICL'11)*, WP102 (Ann Arbor, USA, June 26-July 1, 2011).
- 5) J. Takeda, H. Sakaibara and I. Katayama (**招待講演**) , "Real-Time Mapping of The Phonon-Polariton Dispersion in Ferroelectric LiNbO₃ Using Femtosecond Single-Shot Imaging Spectroscopy", *5th International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics*, 22pHsI02 (Yokohama, Japan, June 22-24, 2011).
- 6) I. Katayama, J. Takeda, M. Ashida, R. Kinjo, I. Kawayama, M. Tonouchi, M. Nagai and K. Tanaka, "Ferroelectric Polarization in SrTiO₃ Thin Film Driven by Intense Terahertz Pulses", *5th International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics*, 22aFjO05 (Yokohama, Japan, June 22-24, 2011).
- 7) I. Katayama, H. Sakaibara, Y. Kanematsu, H.

- Ichida and J. Takeda, "Single-Shot Time-Frequency Imaging of Phonon-Polariton Dispersion in Ferroelectric LiNbO₃", *The Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO/QELS2011)*, CF05 (Baltimore, USA, May 1-6, 2011).
- 8) 堀原弘行、片山郁文、市田秀樹、兼松泰男、武田 淳、『LiNbO₃におけるフォノンポラリトン分散のシングルショット時間周波数イメージング計測』、26aHA-4、日本物理学会第 66 回年次大会（新潟大学五十嵐キャンパス、2011 年 3 月 26 日）。
- 9) 武田 淳（招待講演）、『シングルショット分光による超高速過渡現象の時間・周波数実時間イメージング』、レーザー学会第 31 回年次大会（電気通信大学、1/9-1/10、2011）。
- 10) 武田 淳（招待講演）、『マイクロステップ構造を持つ光学素子を用いたイメージング分光技術の開発と応用』、横浜キートテクノロジー創生フォーラム 2010（横浜情報文化センター、横浜、11/2、2010）。
- 11) J. Takeda, H. Sakaibara and I. Katayama, "Single-Shot Time-Frequency Two-Dimensional Imaging for Irreversible Photoinduced Processes", *3rd Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism* (Yokohama, Japan, October 21-22, 2010).
- 12) 堀原 弘行、片山 郁文、武田 淳、『反射型エシエロンを用いた光 Kerr 効果による超短光パルスの実時間 FROG イメージング計測』、17a-D-9、第 71 回応用物理学会学術講演会（長崎大学、9/14-9/17、2010）。
- 13) T. Kawano, I. Katayama, T. Shin, J. Wolfson, K. A. Nelson and J. Takeda, "Ultrafast Photoinduced Phase Conversion to a Metallic State in Quasi-One-dimensional Platinum Complexes under Extremely High-Density Excitation", *17th International Conference on Ultrafast Phenomena*, (Snowmass Village, USA, July 18-23, 2010).
- 14) I. Katayama, H. Aoki, J. Takeda, H. Shimosato, M. Ashida, R. Kinjo, I. Kawayama, M. Tonouchi, M. Nagai and K. Tanaka（招待講演）, "Nonlinear THz Spectroscopy on the Dielectric Thin Films", *The Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO/QELS2010)*, (San Jose, USA, May 16-21, 2010).
- 15) H. Sakaibara, I. Katayama and J. Takeda, "Time-Frequency Real-Time Imaging of Ultrashort Laser Pulses with a Single Echelon Mirror", *The Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO/QELS2010)*, (San Jose, USA, May 16-21, 2010).
- 16) J. Takeda, A. Ishida, and I. Katayama（招待講演）, "Real-Time Time-Frequency Two-Dimensional Imaging of Ultrafast Excited-State Dynamics in Light-Harvesting Nano- and Biomaterials", *International Conference on Nanomaterials: Synthesis Characterization and Applications (ICN2010)*, (India, April 27-29), 2010.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ultrafast.ynu.ac.jp/>

<http://www.laser-nanoscience.ynu.ac.jp/ja>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武田 淳 (TAKEDA JUN)

横浜国立大学・工学研究院・教授

研究者番号：60202165

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：