

博士論文

(要約)

位相制御中赤外パルスを用いた
強相関係におけるフロッケ状態の探索

園 直樹

目次

第 1 章 序論	5
1.1 光パルスを利用した固体の超高速現象の観測.....	5
1.2 サブサイクル分光.....	6
1.3 レーザー光の Carrier envelope phase (CEP).....	8
1.4 中赤外パルスを利用したサブサイクル分光.....	9
1.5 強い周期外場下でのフロッケ状態.....	11
1.5.1 フロッケ理論.....	11
1.5.2 フロッケ状態に関する先行研究.....	13
1.6 本研究の目的と論文の構成.....	16
第 2 章 中赤外パルスの電場波形検出	19
2.1 非線形光学効果を利用した周波数変換と CEP 制御技術.....	19
2.1.1 非線形光学効果と位相整合条件.....	19
2.1.2 光パラメトリック増幅(OPA)による周波数変換.....	20
2.1.3 差周波発生(DFG)を利用した Carrier envelope phase (CEP)制御技術.....	22
2.2 極短プローブ光パルス発生とパルス幅測定.....	23
2.2.1 光パルスの時間幅圧縮の条件.....	23
2.2.2 非同軸 OPA(NOPA)による広帯域可視光パルスの発生.....	24
2.2.3 チャープ制御によるパルスの時間幅圧縮.....	26
2.2.4 構築した NOPA の光学系.....	27
2.2.5 周波数分解光ゲート法(FROG)による光パルス幅測定.....	30
2.2.6 構築した FROG の光学系.....	31
2.3 中赤外パルスの受動的な Carrier envelope phase (CEP)制御.....	34
2.3.1 一般的な中赤外パルスの発生方法.....	34
2.3.2 CEP 安定な中赤外パルス発生の先行研究.....	34
2.3.3 2 台 OPA を利用した CEP 安定な中赤外パルスの発生.....	36
2.3.4 構築した CEP 安定な中赤外パルス発生の光学系.....	38
2.3.5 非線形光学結晶 GaSe と位相整合条件.....	40

2.4 Electro optical (EO) sampling による中赤外光電場波形検出.....	43
2.4.1 EO sampling とは.....	43
2.4.2 2 次の非線形光学結晶 LiGaS ₂ を用いた EO sampling.....	44
2.4.3 中赤外光電場波形検出の光学系.....	47
2.5 中赤外パルスの電場波形検出結果.....	49
2.5.1 中赤外パルスの発生・検出エネルギー帯域.....	49
2.5.2 GaSe 結晶の厚みに対する中赤外パルスのスペクトル.....	50
2.6 本章のまとめ.....	50
第3章 中赤外光電場位相のフィードバック制御.....	52
3.1 中赤外光電場位相の安定性評価.....	52
3.2 電場波形の位相変化の要因について.....	56
3.3 フィードバック制御の光学系の構築.....	58
3.3.1 電場波形とサンプルの同時測定.....	58
3.3.2 電場波形測定における SN 比の向上.....	59
3.4 フィードバック制御.....	62
3.4.1 フィードバック制御の概要.....	62
3.4.2 サンプル測定データ取得方法.....	63
3.4.3 波形データの解析方法.....	64
3.5 中赤外光電場位相の長期安定性の評価.....	65
3.6 本章のまとめ.....	66
第4章 有機擬一次元モット絶縁体 K-TCNQ の	
中赤外フォノン励起によるフロッケ状態の観測.....	67
4.1 フォノン励起によるフロッケ状態形成.....	67
4.2 擬一次元モット絶縁体 K-TCNQ.....	69
4.2.1 結晶構造と基礎物性.....	69
4.2.2 電子—分子内振動結合 (Electron-intramolecular-vibration (EMV) coupling).....	71
4.2.3 光学的性質.....	72
4.3 目的.....	74

4.4	分光測定を用いたフォノン励起によるフロッケ状態の観測.....	75
4.5	励起中赤外光エネルギー依存性測定.....	77
4.5.1	測定条件 1.....	77
4.5.2	励起中赤外光エネルギー依存性の測定結果.....	78
4.6	各振動成分の解釈.....	80
4.6.1	中赤外パルスによるラマン活性モード励起.....	81
4.6.2	中赤外パルスによる a_g mode 励起.....	84
4.6.3	高周波振動成分のフィッティング.....	85
4.6.4	低周波振動成分のフィッティング.....	89
4.6.5	励起中赤外光電場強度依存性.....	91
4.7	プローブ光エネルギー依存性測定.....	94
4.7.1	測定条件 2.....	94
4.7.2	プローブ光エネルギー依存性の測定結果.....	94
4.7.3	高周波振動強度スペクトルについての考察.....	98
4.7.4	低周波振動強度と高周波振動強度の違いについて.....	101
4.7.5	中赤外光と振動成分の時間原点のずれについて.....	102
4.7.6	フォノン励起によるフロッケ状態の抽出.....	104
4.8	本章のまとめ.....	107
第 5 章 周期電場印加による二次元モット絶縁体 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の		
	フロッケ状態の観測.....	109
5.1	サブサイクル分光測定によるフロッケ状態の観測.....	109
5.2	二次元モット絶縁体 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ (SCOC).....	111
5.2.1	基礎物性.....	111
5.2.2	SCOC の 3 次の非線形光学効果と励起状態構造の先行研究.....	112
5.3	目的.....	116
5.4	励起中赤外光電場強度依存性測定.....	117
5.4.1	測定条件 1.....	117
5.4.2	電場強度依存性の測定結果と考察.....	118

5.5	プローブ光エネルギー依存性測定.....	121
5.5.1	測定条件 2.....	121
5.5.2	プローブ光エネルギー依存性の測定結果.....	121
5.6	中赤外光電場印加における 3 次の非線形光学応答の表式.....	122
5.6.1	3 次の非線形感受率の導出.....	122
5.6.2	3 次の非線形分極により生じる反射率変化.....	123
5.6.3	3 次の非線形感受率の計算.....	129
5.7	高周波成分スペクトルとバックグラウンド成分スペクトルの考察.....	129
5.7.1	高周波成分の振動強度スペクトルの構造について.....	129
5.7.2	ピーク構造についての考察.....	132
5.7.3	バックグラウンド成分ピークのスペクトル構造について.....	133
5.8	本章のまとめ.....	135
	第 6 章 総括.....	137
	Appendix A ポンププローブ分光測定と測定試料の詳細.....	145
	Appendix B 解析に用いた式の詳細.....	150
	Appendix C K-TCNQ のダイナミクスについての補足.....	156
	参考文献.....	160
	業績リスト.....	167
	謝辞.....	169

第1章 序論

本研究は、レーザー光パルスの電場位相制御技術を駆使して、光電場駆動により固体の電子状態を制御する研究である。本章では、光電場のサイクル内の応答を観測することができる「サブサイクル分光」の概要と、その手法が発展してきた経緯について概説する。次に、本研究で重要となる「中赤外パルスを用いたサブサイクル分光」の特長について述べ、周期的な光電場下で実現できる現象「フロッケ状態」の形成について紹介する。最後に、本研究の目的と論文の構成について説明する。

1.1 光パルスを利用した固体の超高速現象の観測

光と物質の相互作用は、ピコ秒 ($\sim 10^{-12}$ 秒) 以下の超高速の時間スケールで生じるものが数多く存在する。近年のレーザー技術の進展により、これらの「超高速現象」を観測することが可能になってきた。その中でも広く利用されている手法が、フェムト秒 ($\sim 10^{-15}$ 秒) の時間幅を持つ光パルスを用いた「ポンププローブ分光法」である。ポンププローブ分光法では、ポンプ光により試料を励起し、試料の電子状態変化に起因する反射率変化などをプローブ光によって観測する (図 1.1)。さらに、遅延ステージ(Delay stage)によりプローブ光とポンプ光の間に時間遅延 t_d をつけることが可能であり、ポンプ光により生じた試料の電子状態変化について時間分解測定を行うことが出来る。この手法では、時間分解能が遅延ステージの移動速度や光検出器の応答速度によらず、全てパルス幅により決定される。従って、フェムト秒スケールの高い時間分解能を実現することが出来る。

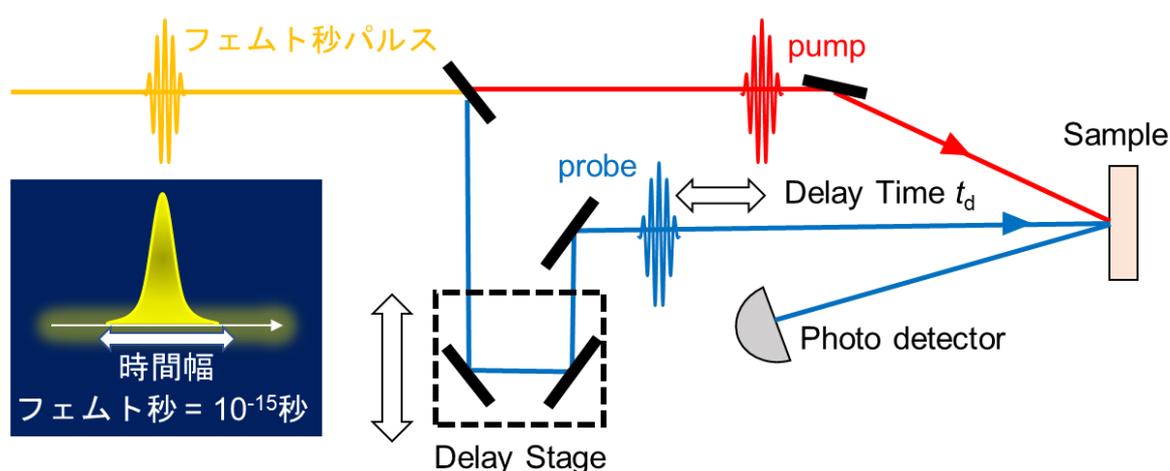


図 1.1 ポンププローブ分光法の概念図

ポンププローブ分光法では、ポンプ光とプローブ光それぞれに自由度があり、光パルスのパルス幅や強度などによっても観測される現象は変わる。中でも、ポンプ光のエネルギーを

変えた時、観測される現象は大きく異なる。ここで、これまでに、この分光法に主に利用されてきたポンプ光をエネルギー毎に並べたものを図 1.2 に示す。フェムト秒レーザーパルスは、多くの場合 Ti:Sapphire 再生増幅器から出力されるが、その光パルスのエネルギー領域は近赤外(～1.55 eV)に対応する。そのため、この光源から波長変換しやすい可視・近赤外領域の光をポンプ光として利用する研究が殆どであった。これらのエネルギー領域には、物質の電子遷移が多数存在し、電子励起により生じる物質の超高速現象について多くの研究が行われてきた。代表的な例としては、光照射による電子励起をきっかけに、物質の性質が劇的に変化する光誘起相転移が挙げられる[1-5]。フェムト秒パルスレーザーによる超高速現象の発見や、物質の電子状態の超高速制御の実現は、次世代の超高速光デバイスの応用へとつながる。それに加えて、パルスレーザーのような非常に高強度な光により引き起こされる現象は、定常分光では説明できないものであり、光物性物理学の重要な分野の一つとなっている。

一方、レーザー光の周波数変換技術も発展し、エネルギーが低い光パルスをポンプ光として利用する研究が注目されるようになった。この研究の利点としては、固体の電子励起を引き起こさず、純粋な強電場によって引き起こされる超高速現象の発見が行えること、および、光電場の位相制御技術を駆使することによって「サブサイクル分光」が行えること、の二つである。その一つに、テラヘルツパルスをポンプ光として用いた研究が挙げられる。

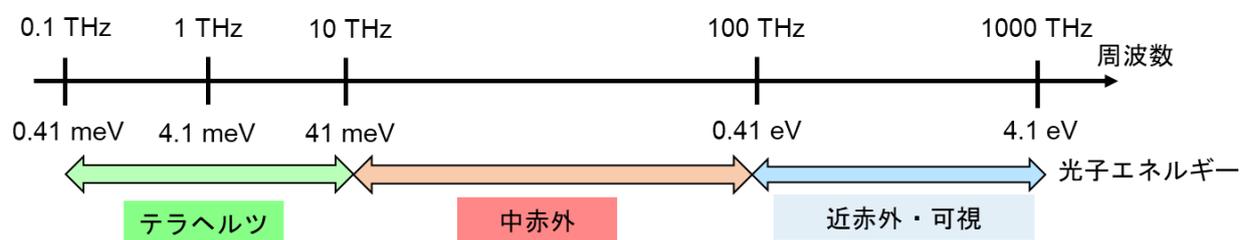


図 1.2 ポンプ光のエネルギー領域

1.2 サブサイクル分光

J. Hebling らは、パルス面傾斜法と呼ばれるテラヘルツパルスの高強度化の方法を開発した[6]。この方法を利用することによって、光子エネルギー4 meV、中心周波数1 THz、周期1 ps、最大電場強度1 MV/cm のシングルサイクルなテラヘルツ光パルスの発生が可能となってきた[7]。最近では、有機結晶 DSTMS(4-N,N-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium 2,4,6-trimethylbenzenesulfonate)を利用して約6 MV/cm の超高強度テラヘルツ光パルス発生も可能となり[8]、励起光として増々注目を集めている。テラヘルツ光パルスをポンプ光とした場合は、「サブサイクル分光」が容易に可能であることが注目すべき点である。以下で、サブサイクル分光について、通常のポンププローブ分光との違いを含めて説明する。

通常のポンププローブ分光では、時間幅100 fs程度の可視・近赤外光パルスを、ポンプ光

およびプローブ光として利用する。ポンプ光の振動電場の周期が数フェムト秒スケールであるため、この手法では振動する光電場に対する応答を、直接観測できるわけではない。一方、周期 1 ps のテラヘルツパルスを用いたサブサイクル分光法では、時間幅 100 fs のプローブ光により、テラヘルツ電場波形に沿った光学応答の観測を行うことが出来る (図 1.3(c))。光の振動電場のサイクル内の応答を観測するという意味で、この手法をサブサイクル分光と呼ぶ。サブサイクル分光は、光電場に対する電子系や格子系のダイナミクスを詳細に観測することが出来るため、固体の電場応答を調査する手法として広く利用されている。

サブサイクル分光の特徴を活かした先行研究としては、テラヘルツパルス励起による電子型強誘電体 TTF-CA の分極制御が挙げられる[9]。TTF-CA は、温度 77 K で中性からイオン性へと転移し強誘電性を示す。この研究では、TTF-CA のイオン性相において、第 2 高調波(SHG)をプローブ光として用いることによって、テラヘルツパルスの電場成分による分極変化を検出している。その結果、テラヘルツ電場波形に沿った 1 ps スケールの超高速分極制御に成功している。その他にも、TTF-CA の中性相におけるテラヘルツパルス励起による中性イオン性ドメイン壁のダイナミクスの実時間観測や[10]、大きな 3 次の非線形光学効果に起因した一次元モット絶縁体の超高速光スイッチなど[11]、サブサイクル分光でしか観測出来ない数多くの超高速現象が報告されている。

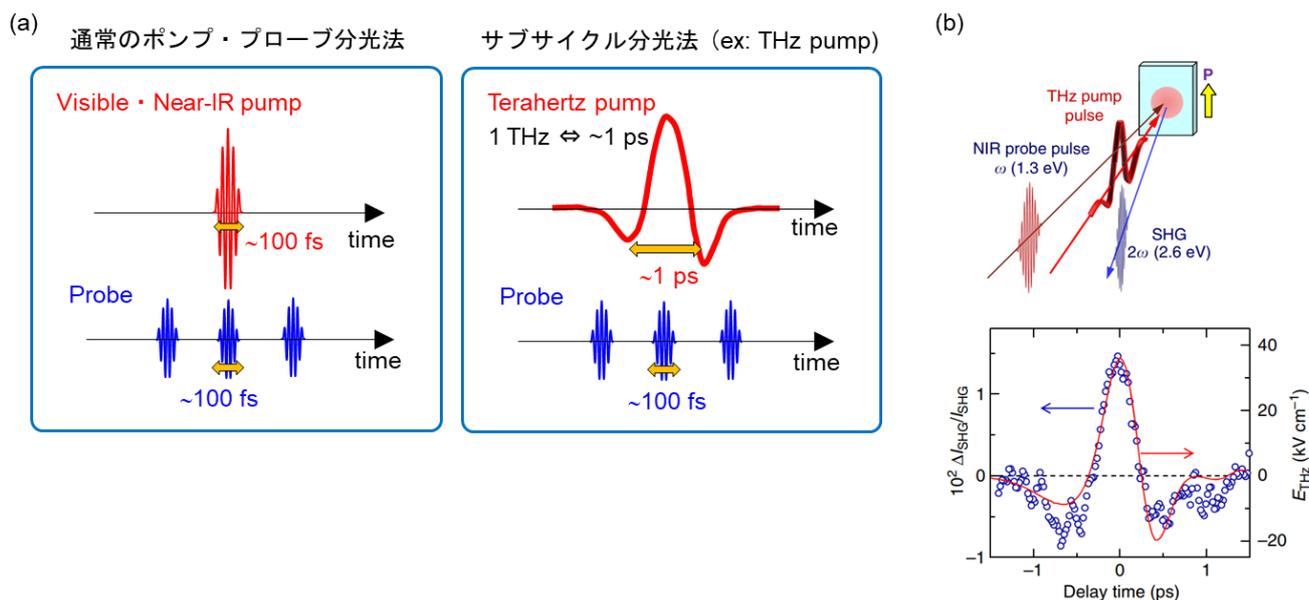


図 1.3 (a)ポンププローブ分光とテラヘルツ光を用いたサブサイクル分光の比較 (b)テラヘルツ光ポンプ SHG プローブサブサイクル分光のセットアップ (上図) とテラヘルツ光電場印加による分極変化に起因した SHG 強度変化 (下図)。

このように強電場効果によって引き起こされる超高速現象は、従来の電子励起により引き起こされるものとは全く異なるものであり、サブサイクル分光はそのような固体の電場応答について詳細に解明出来るという点で、非常に有用な手法であると言える。しかし、サブサイ

クル分光は、長周期のポンプ光とその電場周期よりも短いプローブ光を利用するだけでは実現することが出来ない。この手法において最も重要なのは、ポンプ光の「Carrier envelope phase (CEP)」を制御することである。

1.3 レーザー光の Carrier envelope phase (CEP)

CEP は、光パルスの包絡線(envelope)に対する搬送波(Carrier)の位相を指す。図 1.4(a)に示すように、光電場 $E(t)$ は、包絡線関数を $F(t)$ 、搬送波を $\cos(\omega t)$ としてを以下の式で記述できる。

$$E(t) = F(t) \times \cos(\omega t + \varphi_{\text{CEP}}) \quad (1.1)$$

この φ_{CEP} が CEP に対応する。通常の Ti:Sapphire 再生増幅器は特定の繰り返し周波数で光パルスを出力するが、時間的に出力されるパルス毎に CEP が変化する。これは光学素子に対する光パルスの包絡線の屈折率（群屈折率）と搬送波の屈折率（位相屈折率）の波長依存性が異なることに起因している[12,13]。ポンププローブ分光では、殆どの場合、繰り返し出力される光パルスにより生じる光学応答のデータを積算して信号を取得する方法をとる。ここで、CEP が変化する場合、励起光電場のサイクル内の応答や電場により駆動されたコヒーレント現象の位相も時間毎に変化してしまう（図 1.4(b)）。その結果、サブサイクルの信号は積算の過程で消失する。従って、サブサイクル分光を実施できるかどうかは、ポンプ光の CEP が安定しているかどうかによることになる。

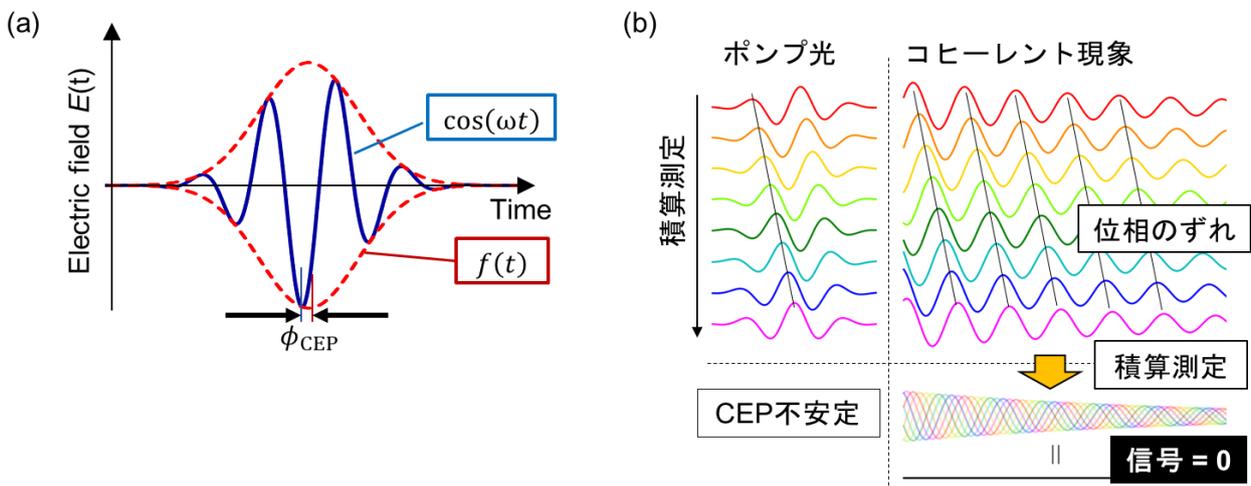


図 1.4 (a)光パルスの CEP。(b)CEP が不安定な場合のサブサイクル測定の信号。

CEP を制御する方法としては大きく分けて以下の 2 つが挙げられる。

1. 非線形光学効果の差周波発生による CEP 制御
2. 遅延ステージなどを用いた外部からの光路長の補正による CEP 制御

1 については、非線形光学結晶と呼ばれる特殊な結晶にレーザー光パルスを入射することによって、レーザー光電場の CEP を制御することが出来る。以降ではこれを受動的な CEP 制御

と呼ぶことにする。それに対し、2は、位相変化（光路長変化）に対し、遅延ステージや分散媒質によって補正を加えることによって、電場の CEP を制御する。外部から補正を加えるという意味で、以降はこれを能動的な CEP 制御と呼ぶことにする。1の受動的な CEP 制御は、光源に含まれる CEP 変化を制御するのに適している。一方、光学系の光路長揺らぎなどによる電場位相の変化には対応できない。そのような変化に対しては、2の手法を利用することによって CEP を制御する必要がある。2の手法では、電場位相の経時変化を観測しながら、位相変化分だけ光路長を制御する手法が一般的に利用されている。1,2の手法については、それぞれ、第2章と第3章で詳細に説明する。

1.4 中赤外パルスを利用したサブサイクル分光

ここまでは、テラヘルツ光をポンプ光として用いたサブサイクル分光の研究について述べてきた。最近になって、エネルギー領域(41 meV~410 meV)に当たる中赤外光をポンプ光としたサブサイクル分光の研究が脚光を浴びている。中赤外光は、可視・近赤外光のエネルギーよりも周期が長いので、サブサイクル分光によってその電場に対する応答の観測を行うことが出来る。この特徴はテラヘルツ光と共通しているが、中赤外光は、ポンプ光として利用されているテラヘルツ光にはない幾つかの利点を有する。

一つは、10 MV/cm 以上の超高強度の電場を試料に印加することが出来る点である。一般的に、光パルスは空間的・時間的に局在するほどその電場強度は大きくなり、光の波長が短いほど局在させやすいという性質を持つ。中赤外光（光子エネルギー0.1 eV）の波長はおよそ 10 μm であり、テラヘルツ光（周波数 1 THz、光子エネルギー4.13 meV）の波長 300 μm よりも一桁以上短い。そのため、非常に高い電場強度を実現することが出来る。このような高強度電場を用いた例としては、酸化バナジウム(VO_2)を対象としたトンネルイオン化による絶縁体-金属転移が挙げられる[14]。 VO_2 の光誘起絶縁体-金属転移は、テラヘルツパルス励起によっても行われている[15]。しかし、この相転移は電場印加によるキャリア生成とその加速による系の温度上昇に起因したものであり、中赤外光励起による相転移とは、物理的なメカニズムは大きく異なる。

2つ目は、有機物質の分子内振動や無機物質の格子振動といった中赤外領域にある多数のフォノンを共鳴励起できる点である。フォノンの共鳴励起によって物性を制御する研究は、ドイツのグループを筆頭に精力的に行われてきた。先行研究としては、無機強誘電体ニオブ酸リチウム(LiNbO_3)の中赤外フォノン共鳴励起することによって、強誘電分極を反転させた研究（図 1.5(a)）[16]や、 LiNbO_3 の TO フォノンモードを共鳴励起することにより高次の非線形格子振動を観測した研究などが挙げられる（図 1.5(b)）[17]。別のグループでは、強誘電体である水素結合型超分子共結晶(Hdppz-Hca)の Hca 分子の C-O伸縮モードを励起することにより、非線形な SHG 強度変化（分極変化）を観測した[18]。さらに、C-O伸縮モードの変化を取り入れた非線形運動方程式を解くことによって、これらの SHG 強度変化は、平衡点か

ら少しずれた準安定相にプロトンが再配置されることが原因であることを示した(図 1.5(c))。

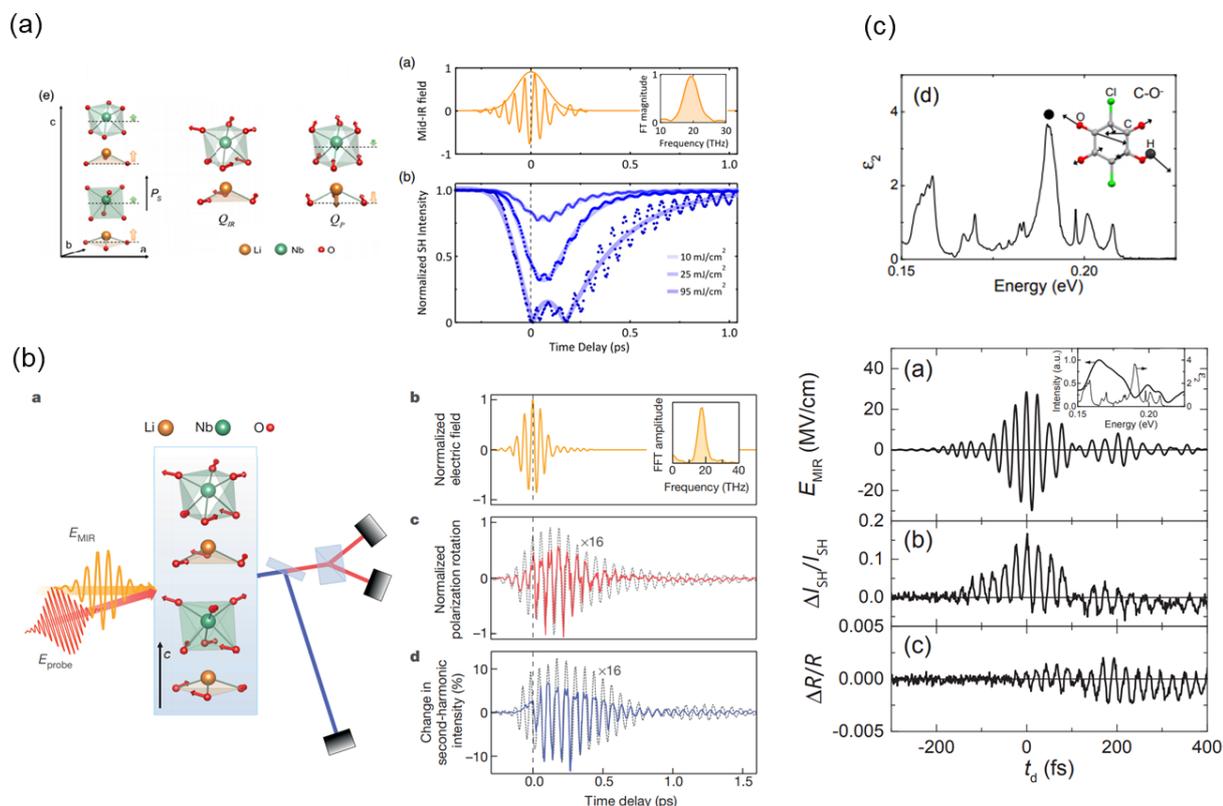


図 1.5 (a) Q_{IR} , Q_P で示されたものは赤外フォノンと強誘電モード。右図は中赤外パルスに対する SHG 強度変化。(b) 赤矢印は格子振動モード。右図は中赤外パルスに対する SHG 強度変化と偏光回転。偏光回転から結晶の誘電率変化 $\Delta \epsilon$ を検出している。(c) Hdppz-Hca の ϵ_2 スペクトルと C-O 伸縮モード。下図は中赤外光電場波形および強度スペクトルと試料の ϵ_2 スペクトルを比較したもの (インセット)。その下の図は SHG 強度変化と反射率変化(2.1 eV probe)を示したもの。

これらの現象は、可視・近赤外光励起はもちろん、テラヘルツ光励起でも観測することが出来ない。特に、中赤外パルスを用いたサブサイクル分光は、新たな機構を用いた固体の電子状態制御を行う上で強力なツールとなりうる。これは、光物性物理学や光科学といった学術的な観点からだけでなく、革新的な光デバイスの開発への応用の観点からも極めて重要なトピックである。

それに加えて、シングルサイクルの電磁波が得やすいテラヘルツパルスと比べて、中赤外パルスは周期的な光電場 (電磁波) になりやすいという点も特徴の一つである。ここで、振動電場がシングルサイクルになる条件について説明しておく。一般的にシングルサイクルの光パルスでは、光パルスの半値全幅が T_w 、中心振動周波数が Ω である場合、 $T_w = 1/\Omega$ の関係が成り立つ。光パルスの時間強度波形とスペクトル形状には不確定性関係が存在し、パルス

幅 T_w とスペクトル幅 $\Delta\nu$ の間で $T_w\Delta\nu \geq k$ という関係が成立する。ここで k とは、スペクトルの分布関数に依存した定数である[19]。光パルスに含まれる各周波数成分が全て同位相なフーリエ限界パルスの場合、スペクトル幅と中心周波数には、 $\Delta\nu = k\Omega$ という関係式が成立する。中心周波数が小さいほどシングルサイクルの光パルスを発生させるのに必要なスペクトル幅も小さいため、テラヘルツパルスの方が必然的にシングルサイクルになりやすい。廣理らのグループにおいて、マルチサイクルなテラヘルツ光電場の発生について報告がされているが[44]、狭帯域にする分、先述した手法に比べて電場強度は一桁程度落ちることになる。一方、中赤外パルスは、時間的、空間的に局在させやすいので、狭帯域であっても電場強度を数 MV/cm 以上にまで引き上げることが可能である。シングルサイクルの中赤外パルスを発生させる場合は、非線形光学結晶の位相整合（第 2 章後述）の制約を受けない、空気中のフィラメンテーションを用いた手法が有効である[79]。しかし、空気中の非線形感受率が小さいことから、結晶を用いた手法よりも波長変換効率が小さく、励起光として利用される中赤外パルスは、結晶を用いて発生したマルチサイクルの中赤外パルスを用いることが一般的である。

中赤外パルスのような周期的な電場に対する応答をサブサイクルで検出することが出来れば、強い周期外場下で実現される「フロッケ状態」の詳細な観測が期待できる。次節ではこのフロッケ状態について説明する。

1.5 強い周期外場下でのフロッケ状態

1.5.1 フロッケ理論

まず、フロッケ状態を記述するフロッケ理論について概説する[20,21]。系の状態を記述するシュレディンガー方程式において、時間に依存しないシュレディンガー方程式は、系のエネルギーが一定である定常状態の系における波動関数を決定する。この場合、系のエネルギー固有状態を決める作用素であるハミルトニアンを使って、固有値問題として解くことが出来る。一方、フロッケ理論では、時間に依存するシュレディンガー方程式について考える。時間依存のシュレディンガー方程式は、次式により記述することが出来る。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle \quad (1.1)$$

ここで、 $\psi(t)$ は量子系の波動関数（状態関数）であり、波動関数の変化はハミルトニアン $H(t)$ により決定される。次に、周期 $T(= 2\pi/\Omega)$ により保存されるハミルトニアンを考える（ Ω は周波数を表す）。

$$H(t) = H(t + T) \quad (1.2)$$

(1.2)を満たすハミルトニアンが、時間依存しない項 H_0 と周期 $T(= 2\pi/\Omega)$ で振動する項 $H_\Omega(t)$ の 2 つのハミルトニアンで構成されているものとする。その場合(1.1)式は次式のように表現することが出来る。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = (H_0 + H_\Omega(t)) |\psi(t)\rangle \quad (1.3)$$

フロッケ理論では、波動関数 $\psi(t)$ も周期 T により保存された次式によって記述する。

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \exp\left(-i \frac{\varepsilon_{\alpha}}{\hbar} t\right) |\Phi_{\alpha}(t)\rangle \quad (\Phi_{\alpha}(t) = \Phi_{\alpha}(t+T)) \quad (1.4)$$

$$|\Phi_{\alpha}(t)\rangle = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \exp(-in\Omega t) |\varphi_{\alpha}, n\rangle \quad (1.5)$$

(1.4)式で示される $|\Phi_{\alpha}(t)\rangle$ が「フロッケ状態」に対応する。 ε_{α} はフロッケ擬エネルギーと呼ばれる各フロッケ状態の固有エネルギーを指し、 c_{α} は時間に依存しない確率振幅を表す。このフロッケ状態をフーリエ級数展開したものが、(1.5)に対応する。

次に、このフロッケ状態で示される波動関数を求めるために、ハミルトニアン $H(t)$ についても以下のようにフーリエ級数展開を行う。

$$H(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp(-in\Omega t) H_n \quad (1.6)$$

この式とフロッケ状態を表す(1.5)式を利用すれば、時間に依存しないシュレディンガー方程式と同様に、固有値問題を解くことが可能となる。この固有値問題は、次式により記述される[22]。

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} (H_{n-m} - m\hbar\Omega\delta_{mn}) |\varphi_{\alpha}, n\rangle = \varepsilon_{\alpha} |\varphi_{\alpha}, n\rangle \quad (1.7)$$

ここで、(1.7)式のハミルトニアンを H_F 、波動関数を $|\Phi_{\alpha}\rangle$ とすると、これらは以下のように書くことが出来る。

$$H_F |\Phi_{\alpha}\rangle = \varepsilon_{\alpha} |\Phi_{\alpha}\rangle \quad (1.8)$$

$$H_F = \begin{bmatrix} \ddots & & & & \\ & H_0 + \hbar\Omega & H_{-1} & H_{-2} & \\ & H_{+1} & H_0 & H_{-1} & \\ & H_{+2} & H_{+1} & H_0 - \hbar\Omega & \\ & & & & \ddots \end{bmatrix} \quad |\Phi_{\alpha}\rangle = \begin{bmatrix} \vdots \\ |\varphi_{\alpha}, -1\rangle \\ |\varphi_{\alpha}, 0\rangle \\ |\varphi_{\alpha}, +1\rangle \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (1.9)$$

フロッケ状態は、時間変動する系における固有状態を表し、光と電子が強結合した状態として光ドレスト状態とも呼ばれる。

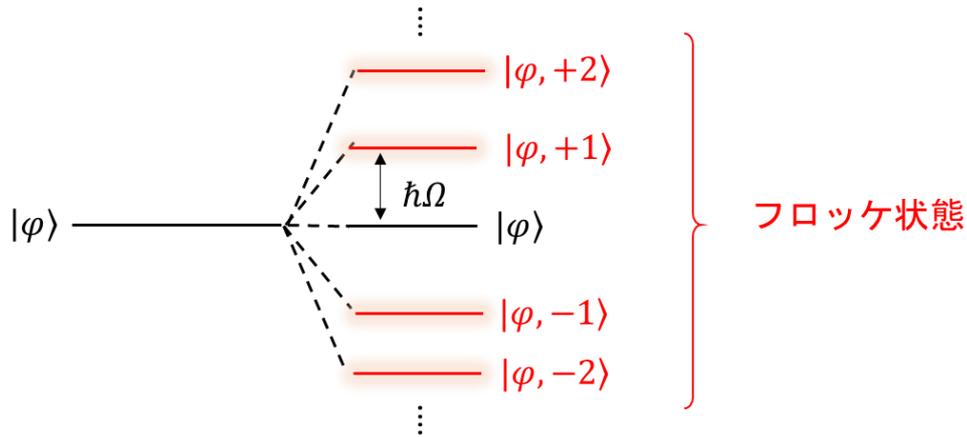


図 1.6 光電場 $E = \cos(\Omega t)$ を照射した時に電子準位 $|\varphi\rangle$ 付近に生じるフロッケ状態。

この式に基づき、光電場のような周期 Ω の外場下で生じるフロッケ状態を準位図で考えると、図 1.6 のように表現できる。光電場 $E = \cos(\Omega t)$ により、電子準位 $|\varphi\rangle$ から $\pm n\hbar\Omega$ ($n = 1, 2, 3 \dots$) の位置に新たな準位が形成される。この全ての準位の重ね合わせがフロッケ状態である。

1.5.2 フロッケ状態に関する先行研究

フロッケ理論によって、周期外場下での固有状態であるフロッケ状態の計算が可能となった。このような一般的な平衡定常状態とは異なる「非平衡定常状態」では、全く新しい物理現象が生じることが理論的に提唱されている。例えば、トポロジカル絶縁体を対象とした光誘起ホール効果[23.24]や強相関絶縁体を対象とした電子間の反発の反転と、それにより生じる超伝導相転移[25]といった現象が挙げられる。

それに対し、フロッケ状態の形成により生じる物理現象を実験的に観測する研究も行われてきた。例えば、フロッケ状態形成による光シュタルク効果[26-32]や、高次サイドバンド放射[33-40]、光誘起ホール効果[41]などが既に観測されている。これらの現象は、学術的な価値だけでなく、次世代の光デバイスにも応用が期待できるとして注目を集めている。例えば、フロッケ状態形成により生じる光シュタルク効果は、超高速光スイッチ素子としての応用が期待される。以下この現象について、[30]を参考にして説明を行う。

まず、基底状態 $|0\rangle$ と励起状態 $|1\rangle$ で構成される 2 準位系を考える。ここにエネルギー $\hbar\omega$ の励起光を入射すると、各状態から $\hbar\omega$ 離れた位置にフロッケ状態由来のサイドバンドが形成される。ここで、形成されたサイドバンドと基底状態 $|0\rangle$ と励起状態 $|1\rangle$ の間で相互作用が生じ、次式で表すエネルギー差 ΔE だけ、元の状態のエネルギーがシフトする。

$$\Delta E = \frac{M_{01}^2 \langle \varepsilon^2 \rangle}{\Delta'} \quad (1.10)$$

$$\Delta' = (E_b - E_a) - \hbar\omega$$

ここで、 M_{01} は $|0\rangle$ から $|1\rangle$ への遷移双極子モーメントの行列要素を示し、 $\langle \varepsilon^2 \rangle$ は、励起光の電場強度の2乗の時間平均を取ったものである。 Δ' は形成されたサイドバンドとのエネルギー差を表す。このように形成されたフロッケ状態との間に働く相互作用により元の準位のエネルギーがシフトする現象を、光シュタルク効果と呼ぶ。ここで、図 1.7 (a)のように $|0\rangle$ から $|1\rangle$ のエネルギーと同程度のプローブ光を入射しておく。ここにポンプ光を入射すると、光シュタルク効果由来のエネルギーシフトが生じ、プローブ光の吸収が減少する。実励起を伴わない光シュタルク効果は、ポンプ光パルスが照射されている時間幅 δ 程度でしか生じないため、超高速の光スイッチが可能となる (図 1.7 (b))。

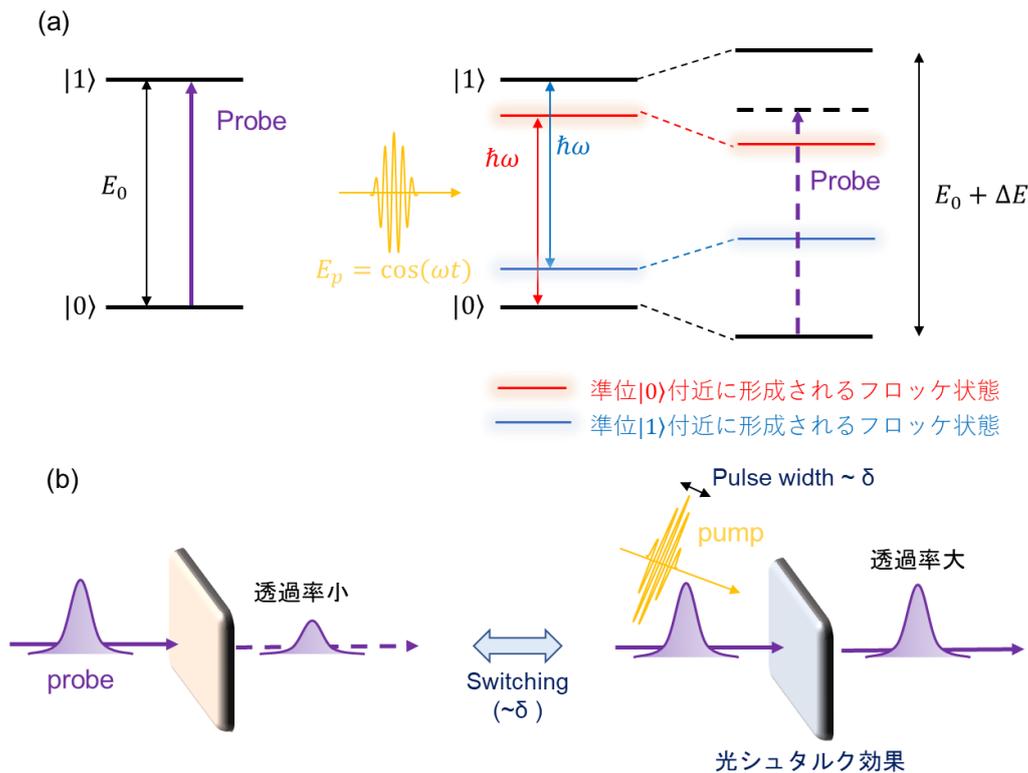


図 1.7 (a) 光シュタルク効果の概要図。左図と右図はそれぞれポンプ光を入射していない場合と入射している場合の準位図を示す。基底状態 $|0\rangle$ から励起状態 $|1\rangle$ への遷移によるプローブ光の吸収は、光シュタルク効果により吸収が減少する。(b)光シュタルク効果を利用した光スイッチング素子の概念図。

一方、レーザー測定技術の発展が著しい近年、実験的なアプローチによってこれらの現象を詳細に解明しようという研究も盛んに行われるようになってきた。その中でもサブサイクル分光は、周期電場下での電子系のダイナミクスを直接観測できるという点で、フロッケ状態形成に伴う物理現象の詳細な解明を行うには極めて有効な手法である。次に、その一例として、中赤外パルスを用いたサブサイクル分光の先行研究を紹介する[42]。

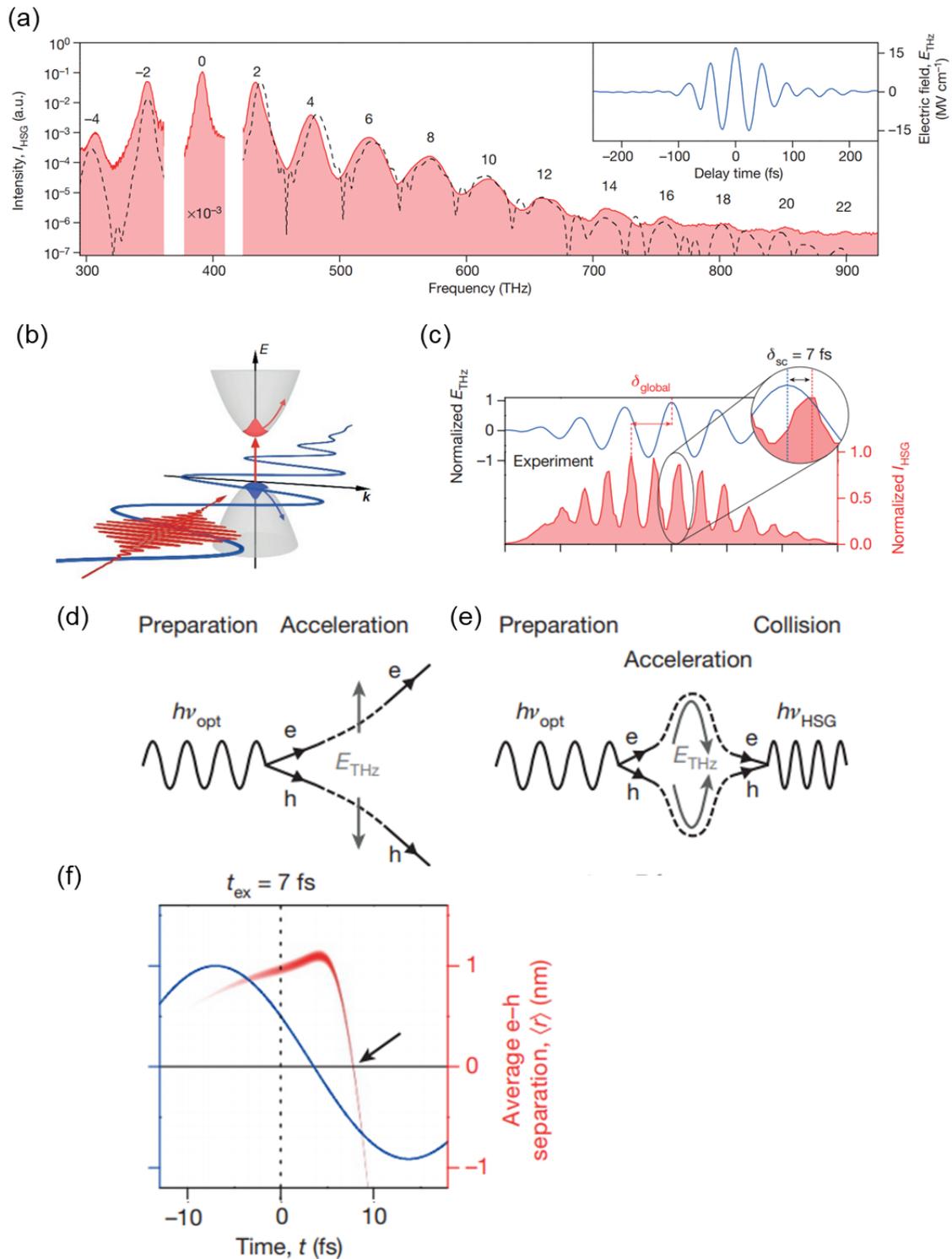


図 1.8 (a) 中赤外パルス (挿入図) 印加による WSe2 の高次サイドバンド光放射の測定結果。(b)実験のセットアップ。プローブ光 (赤線) により励起子を形成し、赤外光電場 (青線) により励起子を駆動する。(c)中赤外光電場と 2 次サイドバンド放射光強度とのダイナミクスの比較。(d),(e)高次サイドバンド放射における電子正孔対のダイナミクスの物理モデル。(f) 励起子加速と、再衝突の過程における電子正孔対の平均距離 $\langle r \rangle$ (赤線) と中赤外光電場 (青線) [42]。

この研究では、半導体 WSe₂ を対象として、CEP 安定な中赤外パルス（周波数 23 THz、電場強度 17 MV/cm）を照射することによって、高次のサイドバンドからの光放射を観測した（図 1.8 (a),(b)）。この高次のサイドバンド放射の光強度の最大値と、中赤外パルスの電場の最大値には、 δ_{global} 程度の時間差が生じている。これは、単純な非線形光学では説明できない非摂動的な応答であることと解釈されている。この測定結果から、電場と光強度のピーク間には、 $\delta_{\text{sc}} = 7 \text{ fs}$ の時間差が生じていることが分かった（図 1.8(c)）。半導体ブロッホ方程式を利用して電子ダイナミクスの理論解析を行った結果、この時間遅延は、プローブ光により生成された励起子の電子と正孔が中赤外光電場により再衝突する過程で生じることが明らかとなった（図 1.8(d)-(f)）。

これらのサイドバンド放射は、励起光電場の周波数よりも高速な光周波数変調素子への応用や、高次サイドバンドから放射された高周波数の光を使ったアト秒パルス発生などへの応用にも繋がると考えられている。

この他にも、半導体 GaAs 量子井戸構造でのフロッケ状態を実時間で観測した研究[43,45]などが報告されており、サブサイクル分光によるフロッケ状態の解明が更に進むものと予想される。

1.6 本研究の目的と論文の構成

以上の背景を踏まえ、本研究の目的は、

1. 位相制御中赤外パルスを用いたサブサイクル分光系の開発
 2. 1.を利用した強相関係におけるフロッケ状態の観測
- の二つとした。

まず、1の目的に関して述べる。先述したように、中赤外パルスは、周期的な電場としてフロッケ状態を形成する励起光として利用できる他、10 MV/cm 程度（あるいはそれ以上）の超高強度の電場印加や、中赤外領域に存在するフォノンを励起できるといった特徴を持つ。従って、フロッケ状態の観測だけでなく、強電場下およびフォノン励起によってフロッケ状態を介した新しい物理現象が生じる可能性が大いにある。そのため、サブサイクル分光によって、中赤外パルスの電場位相敏感な応答を観測することが出来れば、これらの物理現象の詳細な解明に繋がるものと期待される。

しかし、中赤外パルスを用いたサブサイクル分光は、テラヘルツパルスを用いたサブサイクル分光と比べて、実験的なハードルが格段に上がる。実際に、このようなサブサイクル分光系を物質測定に応用しているグループは、世界でも非常に少ない。この手法の難しさの一つは、テラヘルツ光の場合のように、汎用の Ti:Sapphire 再生増幅器と非線形光学結晶を利用して CEP を制御することが困難なことが挙げられる（詳細は第 2 章に記述）。この手法の第二の難しさは、中赤外パルスに対する応答を観測するために、その電場周期よりも時間幅の短いプローブ光が必要である点である。中赤外光の電場周期はおおよそ $\sim 30 \text{ fs}$ であるため、プロ

プローブ光に求められる時間幅は ~ 10 fs となる。汎用の Ti: Sapphire 再生増幅器から得られる光パルスの時間幅は 25 fs \sim 100 fs であるため、プローブ光についても光源開発を行う必要がある。そして、この手法の第三の難しさは、中赤外パルスの電場の位相を安定させることにある。ポンプ光として、電場周期 30 fs の中赤外パルスを利用する場合、サブサイクル分光を行うには、中赤外光の電場位相の変化を 1 fs 程度にまで抑える必要がある。これは光路長に直すと 300 nm 程度であり、光学系の光路長の揺らぎによる位相変化が無視できなくなる。従って、上記の問題を解決するために、本研究では、中赤外パルスを用いたサブサイクル分光系の構築に加えて、外部から位相の補正を加える能動的な CEP 制御（フィードバック制御）を試みた。

次に 2 の目的に関して述べる。1.5 節で紹介した先行研究の他、角度分解光電子分光法 (ARPES) によるトポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 のフロクケーブロッホ状態の観測[46,47]、希ガス Xe のフロクケ状態を観測した研究など[48]、気体から半導体そしてトポロジカル絶縁体に至るまで、様々な物質に対してフロクケ状態の観測が行われてきた。一方、強相関係のフロクケ状態について観測した研究は報告されていない。

強相関係とは、電子間に強い相互作用が働く物質群を指す。このような物質は、光誘起相転移をはじめとして、光照射に対して巨大な応答を示すことが知られている。例えば、強相関係の一種であるモット絶縁体では、励起子準位の縮退に起因した(第 4 章、第 5 章に後述)、大きな 3 次の非線形光学応答を示すことでも知られている[49][50]。従って、中赤外光電場を印加することによって、巨大な電場応答ないしはフロクケ状態の形成が効率的に生じるものと予想される。強相関係においてフロクケ状態が効率的に形成されれば、それらを応用した超高速光スイッチング素子や、光周波数変調素子などにつながることを期待される。

強相関係に関するフロクケ状態の理論研究では、先述した光誘起ホール効果の他、電場の強度を上げることによって、励起子の準位が交差する多体シェリー効果など[51]、新奇の物理現象の観測も予想されている。それに加えて、先述した高次サイドバンド放射が、強相関係でも観測される可能性は大いにある。このような強相関係のフロクケ状態形成により生じる物理現象について研究することは、フロクケ状態の理論・実験研究という枠組みにおいて興味深いテーマの一つである。一方、強相関係の一種である分子性固体では、電子-フォノン相互作用の強い物質が数多く存在する[52-54]。これらの物質に対して、中赤外パルスを用いてフォノンを駆動することが出来れば、電子-フォノン相互作用を介したフロクケ状態の形成が期待できる。本研究では、上記の研究の足掛かりとして、1. の光学系を利用して、モット絶縁体を中心とした強相関係のフロクケ状態の観測を試みた。

最後に、本論文の構成について述べる。第 2 章では、CEP 安定な中赤外パルスの発生と、その電場波形を観測する時間幅 10 fs 程度のプローブ光パルスの発生の原理について述べ、さらに、これら 2 つを組み合わせて実際に構築したサブサイクル分光系について説明する。第 3 章では、電場位相変化に対する能動的な CEP 制御（フィードバック制御）の概要と電場位

相の長時間安定性の評価の結果について述べる。第 4 章では、擬一次元有機モット絶縁体 K-TCNQ を対象として、中赤外フォノン励起によって電子系に周期ポテンシャル変調を加えることによってフロッケ状態を形成および観測した研究について述べる。第 5 章では、二次元モット絶縁体 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ を対象として、中赤外光電場によって電子系に直接変調を加え、フロッケ状態の形成と観測を行った研究について説明する。最後に、第 6 章で、研究全体の総括を行う。

第2章 中赤外パルスの電場波形検出

中赤外パルスを用いたサブサイクル分光を行うためには、以下の3つの課題を解決する必要がある。1. 中赤外光の電場周期よりも短い極短プローブ光パルスの発生。2. Carrier envelope phase (CEP)安定な中赤外光パルスの発生。3. 1,2を用いた中赤外光電場波形検出。特に3.の課題を達成できれば、中赤外光パルスの CEP が安定していることとサブサイクル分光が可能であることを同時に保証することになる。ここで本章の構成について述べる。

2.1節で1-3の全てに使用される非線形光学効果とその応用について説明する。

2.2節では1.について、極短光パルス発生方法と非同軸OPA (NOPA)を用いた可視極短光パルス発生の手法について述べる。その後、構築した光学系と Frequency resolved optical gating(FROG)による時間幅の測定結果を説明する。

2.3節では2.について、一般的な中赤外光パルスの発生手法から始まり、非線形光学効果を用いた中赤外光パルスの CEP 安定化のアイデアについて説明する。その後、本研究で採用した発生手法について紹介し、構築した光学系の詳細について述べる。

2.4節では、3.について、Electro optical sampling (EOS)による電場波形検出の原理と、構築した光学系について説明する。その後、2.5節で電場波形の測定結果について説明し、最後の2.6節でまとめを行う。

2.1 非線形光学効果を利用した周波数変換と CEP 制御技術

2.1.1 非線形光学効果と位相整合条件

非線形光学効果とは、レーザー光などの強い電場を物質に入射することによって、物質内部に電場のべき乗に比例した分極が生じる効果を指し、次式により表現される[19]。

$$P = P_L + P_{NL} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}\mathbf{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \quad (2.1)$$

\mathbf{E} はレーザー光の電場を表す。右辺の第一項は線形分極 P_L で、主に光の反射や透過、屈折といった現象は P_L から生じる。第二項以降が非線形分極 P_{NL} に対応する。 $\chi^{(1)}$ を線形感受率、 $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ を非線形感受率と呼び、電場の偏光方向に対応したテンソルとして表される。

非線形光学効果の応用は多岐にわたるが、特に光の周波数変換を行う方法として広く用いられている。例えば、2次の非線形分極による周波数変換について考えてみる。レーザー光電場を $E_i = \cos(\omega_i t)$ ($i = 1, 2$)とし、2次の非線形分極 $P^{(2)}$ を展開すると、次式が導かれる。

$$P^{(2)} \propto \cos(\omega_2 + \omega_1)t + \cos(\omega_2 - \omega_1)t \quad (2.2)$$

ここでは、電場の偏光方向と同軸に分極が生じるとする。式(2.2)から分かるようにレーザー光

の各周波数の和や差に当たる周波数を持つ分極が生じ、その周波数を持った光が放射されることになる。

ただし、周波数変換された光が効率よく発生するかどうかは、位相整合条件を満たすことが重要となる。簡単のために、中心周波数 ω_1 のポンプ光を入射して 2 次の非線形分極から $2\omega_1$ の周波数を持つ倍波光が発生する過程を考える。周波数 $\omega_1, 2\omega_1$ を持つ光の波数ベクトルをそれぞれ k_1, k_2 とすると波数ベクトル不整合が次式によって表される。

$$\Delta k = k_2 - k_1 \quad (2.3)$$

この時、 $\Delta k = 0$ となる条件を位相整合条件と呼ぶ。この条件が満たされている場合、ポンプ光と倍波の結晶伝搬速度が同等であるため、ポンプ光により結晶の各地点で発生した倍波の位相は結晶を伝搬する過程でずれが生じない。その結果各地点で発生した倍波は結晶伝搬後に強め合って出力される (図 2.1)。しかし光パルスを用いる場合、波束の速度である群速度が一致しているかどうかは位相整合条件に関わる。これについては 2.2.2 と 2.3.3 節で議論する。

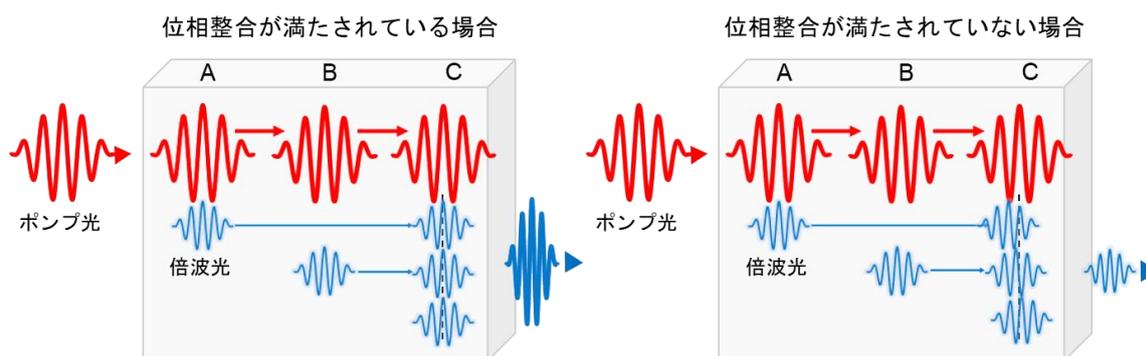


図 2.1 位相整合条件の概念図

2.1.2. 光パラメトリック増幅(OPA)による周波数変換

先述したように一般的なポンププローブ分光測定では、光源として Ti:Sapphire 再生増幅器が用いられる。光源からは波長 800 nm 程度の近赤外光パルスが出力されるが、OPA によって、容易にこの波長 (周波数) を変換することが出来る。さらに、OPA と差周波発生や和周波発生といった非線形光学効果を組み合わせると、中赤外から可視域の光を発生させることが可能である。そのため、超短パルスレーザーを使用した分光測定に広く使用されている。

以下この OPA を用いた波長変換の原理について説明する。図 2.2(a)に OPA の概要を示す。光源から出力された中心波長 800 nm の近赤外光の一部を Sapphire 結晶に入射すると、スペクトル幅が広帯域な白色光が発生する。ここで白色光とポンプ光となる近赤外光を 2 次の非線形光学結晶に入射すると、次式のエネルギー保存則と位相整合条件を満たすように光パラメトリック増幅過程が起きる (図 2.2(b),(c))。

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i \quad (2.4)$$

$$\Delta k := k_p - k_s - k_i = 0 \quad (2.5)$$

この過程で白色光が増幅されたシグナル光と、ポンプ光とシグナル光の差分の周波数に当たるアイドラー光が発生する。 \mathbf{k} は波数ベクトル、 ω は周波数を示し、式(2.4)、式(2.5)の添え字のp,s,iは、それぞれポンプ光、シグナル光とアイドラー光を表している。

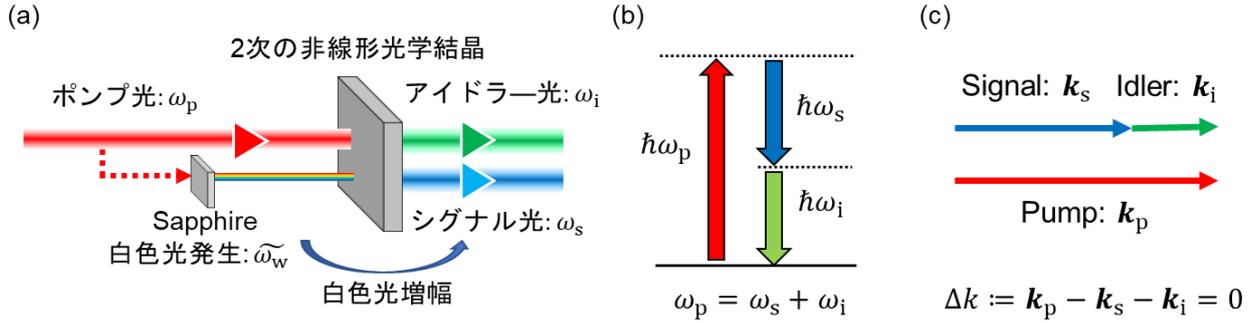


図 2.2 (a) OPA の概要 (b)OPA におけるエネルギー保存則の準位図と(c)位相整合条件

ここで、式(2.5)の位相整合条件と、2次の非線形光学結晶の複屈折を利用することによって、シグナル光(アイドラー光)の周波数を変換することが可能である。それぞれの光の進行方向が全て同じであるとすると、式(2.5)の位相整合条件は以下のようなスカラー量で記述できる。

$$\frac{n_p \omega_p}{c} - \frac{n_s \omega_s}{c} - \frac{n_i \omega_i}{c} = 0 \quad (2.6)$$

式(2.6)の c, n は光速と対応する周波数の光に対する結晶の屈折率(位相屈折率)を示す。ここでは簡単のために、群速度屈折率は考慮しないこととする。

一般的な透明結晶では屈折率は正常分散となるため、光の周波数が大きくなるほどその光に対する結晶の屈折率は大きな値を取る。それに対し複屈折結晶では、光の偏光方向に対して2種類の屈折率が存在する。この時、結晶の光学軸に垂直な偏光に対する屈折率を常光線屈折率、平行な偏光に対する屈折率を異常光線屈折率と呼ぶ。ここで、結晶の光学軸を中心として入射光に対する結晶角を θ だけ回転させると、異常光線屈折率は θ の関数として変化する以下の楕円の式で表現出来る(図 2.3(a))。

$$\frac{1}{n^e(\omega, \theta)^2} = \frac{\sin^2 \theta}{n^e(\omega)^2} + \frac{\cos^2 \theta}{n^o(\omega)^2} \quad (2.7)$$

ここで $n^o(\omega)$ 、 $n^e(\omega)$ は周波数 ω の常光線と異常光線の主屈折率を表す。 $n^o(\omega) > n^e(\omega)$ の結晶を負の一軸性結晶と呼び、 $n^o(\omega) < n^e(\omega)$ の結晶を正の一軸結晶と呼ぶ。

ここで結晶角 θ における光パラメトリック増幅過程を考える。簡単のためにポンプ光の周波数は ω_p で固定されているとすると式(2.6)は以下の2つの位相整合条件を満たすようなシグナル光とアイドラー光の周波数が増幅される。

$$\frac{n_p^e(\theta)\omega_p}{c} - \frac{n_s^o\omega_{s1}}{c} - \frac{n_i^o\omega_{i1}}{c} = 0 \quad (2.8)$$

$$\frac{n_p^e(\theta)\omega_p}{c} - \frac{n_s^o\omega_{s2}}{c} - \frac{n_i^e(\theta)\omega_{i2}}{c} = 0 \text{ or } \frac{n_p^e(\theta)\omega_p}{c} - \frac{n_s^e(\theta)\omega_{s3}}{c} - \frac{n_i^o\omega_{i3}}{c} = 0 \quad (2.9)$$

式(2.6)の ω_s, ω_i と区別するために増幅されるシグナル光とアイドラー光の周波数をそれぞれ $\omega_{s1}, \omega_{p1} (l = 1, 2, 3)$ と置いた。式(2.7)と式(2.8)をそれぞれ、Type I 位相整合条件、Type II 位相整合条件と呼ぶ。これらの位相整合条件や θ の角度を適切に選択して、白色光の特定の周波数成分を増幅すると、シグナル光(アイドラー光)の周波数を変更することが出来る(図 2.3 (b))。

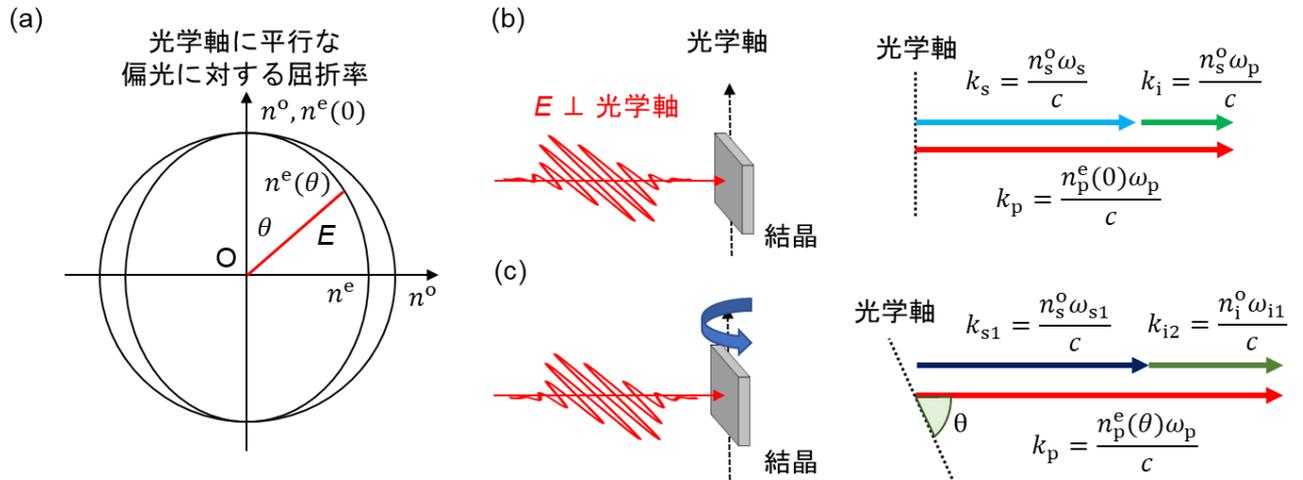


図 2.3 (a)光学軸を含む面で切った負の一軸結晶の屈折率面。(b) Type I 位相整合、負の一軸結晶での結晶角 $\theta = 0$ の時と(c) 角度 θ 回転させた時に発生する光の周波数の変化

2.1.3 差周波発生(DFG)を利用した Carrier envelope phase(CEP)制御技術

非線形光学効果の一つである差周波発生は、レーザー光パルスの CEP を制御する技術としても広く用いられている。本項では、差周波発生を用いたテラヘルツ光パルス発生を例に説明する。Ti:Sapphire 再生増幅器から出力された近赤外光パルスは有限の周波数幅を持つ。ここで、光パルスの各周波数成分 $\omega_1, \omega_2 (\omega_2 \geq \omega_1)$ にはどちらも位相項 φ_{CEP} が残り、それぞれの位相項は、 $\omega_1 t + \varphi_{CEP}, \omega_2 t + \varphi_{CEP}$ となる。ここで光パルスを2次の非線形光学結晶に入射して $\omega_2 - \omega_1$ の中心周波数を持つテラヘルツ光パルスを発生させることを考える(図 2.4 (a))。この時、発生するテラヘルツ光パルスの位相項は次式で表される。

$$(\omega_2 t + \varphi_{\text{CEP}}) - (\omega_1 t + \varphi_{\text{CEP}}) = (\omega_2 - \omega_1)t \quad (2.10)$$

式(2.9)からも分かるように、差周波発生過程で CEP 項がキャンセルされ、発生するテラヘルツ光パルスの CEP は受動的に制御される。光源から出力される光パルスの繰り返し周波数は、1 kHz~数 10 MHz 程度であり、1 秒間に $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ 発のパルスが伝搬することになる。差周波発生によって、この全てのパルスに対して CEP の制御が可能である (図 2.4(b))。

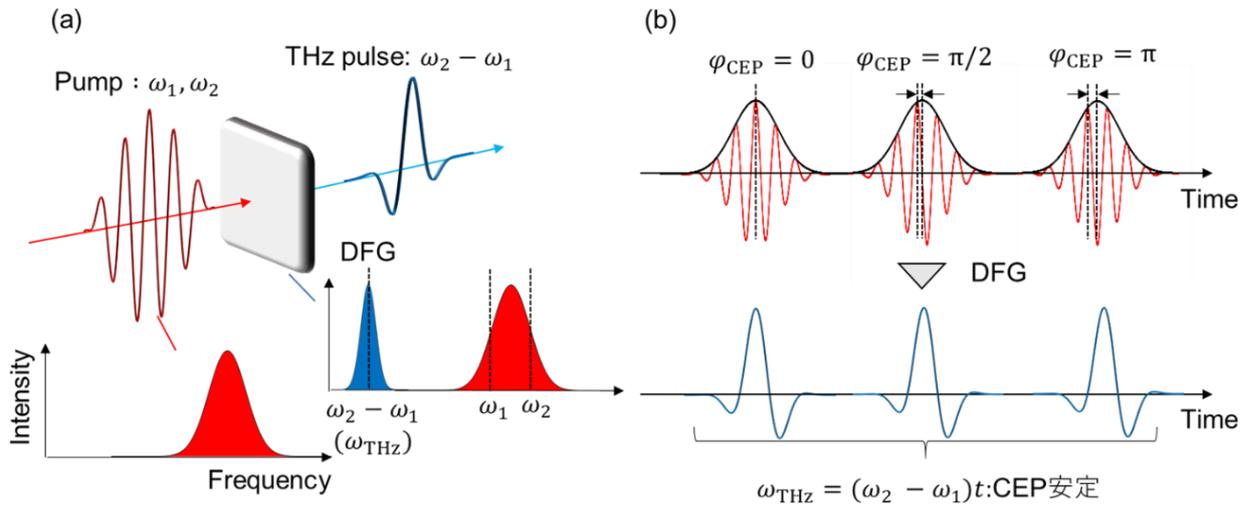


図 2.4 (a) 単一パルス内 DFG を用いたテラヘルツ光パルス発生。(b)DFG による CEP 制御。発生するテラヘルツ光パルスは光源の CEP に依存しない。

2.2 極短プローブ光パルス発生とパルス幅測定

2.2.1 光パルスの時間幅圧縮の条件

光パルスの時間幅の圧縮は、1パルスに含まれる電場の振動回数を減らすことと同義であり、振動回数 1 サイクル以下のパルス幅を実現することは不可能である [55]。シングルサイクルの光パルスは、光パルスの半値全幅 T_w と中心周波数 Ω との間に、 $T_w = 1/\Omega$ の関係式が成り立つ。例えば、中心波長 650 nm (周波数 460 THz) の可視光パルスは、原理上 2.6 fs にまで時間幅を圧縮することが出来る。次に光パルスの時間幅圧縮に必要な条件について説明する。

光パルスは周波数が異なる複数の正弦波が同位相で重なることによって、形成されている。そのため角周波数幅 (スペクトル幅) $\Delta\omega$ は有限量である。時刻 $t = 0$ の場合に正弦波が全て同位相であるとする、時刻 $t = t_0$ の時に正弦波の間に生じる位相差 $\Delta\varphi$ の最大値は $\Delta\varphi_{\text{max}} = \Delta\omega t_0$ となる。ここで $\Delta\varphi_{\text{max}} = 2\pi$ となる場合、位相差が生じた正弦波は干渉して振幅が 0 となる。従って、角周波数幅 (スペクトル幅) と時間幅には、 $\Delta\omega \Delta t \approx 2\pi$ という不確定性関係が成立する。従って、時間幅の短い光パルスを発生させるためにはまず、スペクトル幅の広帯域な光の発生を行う必要がある。しかしながら、固体や空気中には屈折率分散があり、異なる周波数を

持つ正弦波の位相は媒質中を伝搬する過程でずれてしまう。そこでもう一つの条件として、屈折率分散によって生じる各正弦波の位相ずれを補償する必要がある。

2.2.2 非同軸 OPA(NOPA)による広帯域可視光パルスの発生

光パルスのスペクトルの広帯域化には、自己位相変調や 4 光波混合、誘導ラマン散乱などの非線形光学効果を用いることが一般的である[19]。非線形光学効果を効率よく引き起こすには、媒質内で非線形光学効果が起きる範囲（相互作用長）とレーザー光の強度が重要となる。先行研究としては、1. 中空コアファイバーによるスペクトルの広帯域化[56,57]、2. フィラメンテーションによるスペクトルの広帯域化[58-61]、3. 非同軸 OPA(NOPA)による広帯域白色光の増幅といった方法[62-67]が挙げられる。

1. ではレーザー強度がファイバーのコア径で決定するという性質を使用する。これにより数 m 程度の相互作用長を確保して、自己位相変調を強く引き起こすことによって、スペクトルの広帯域化を可能としている。

2. では媒質中でビームが集光した状態を維持するフィラメンテーションと呼ばれる非線形光学現象を応用する。この手法でも同様に数 cm 程度の相互作用長を確保して、自己位相変調を引き起こしている。

3. の手法では Sapphire 結晶によって発生した白色光を用いる方法である。Sapphire 結晶といった固体では、媒質内でビームが自己収束するカーレンズ効果が強く生じる[68]。この効果により集光がより強く生じ、自己位相変調や誘導ラマン、4 光波混合を含めた非線形光学効果が同様に強く生じる。その結果スペクトル幅が広帯域な白色光が発生する。しかし、結晶内での多光子吸収による損傷を防ぐために、励起光の強度は弱くする必要がある。そのため、発生する白色光の強度は非常に弱く、そのままではプローブ光として使用することが出来ない。この白色光は 2.1.1. で述べたように、通常の OPA により、白色光の特定の周波数成分を増幅できる。それに対し NOPA では、増幅前の白色光とポンプ光を非同軸に入射する、言い換えれば位相整合条件に角度のパラメータを導入することによって、白色光の広帯域な増幅を可能とする手法である。本研究では、この発生方法を採用した。以下では[63]を参考にしながら NOPA の原理について説明する。

まず OPA における位相不整合 Δk を計算する。簡単のためにポンプ光は単色光として考える。シグナル光は有限の周波数幅を持つものとし、その周波数を $\omega_s = \omega_{s0} + \delta\omega$ とする。 ω_{s0} はシグナル光の中心周波数である。式(2.4)からアイドラー光の周波数は $\omega_i = \omega_{i0} - \delta\omega$ となる。この時シグナル光とアイドラー光の波数はそれぞれ ω_s, ω_i の関数となるため、 $k_s(\omega_s), k_i(\omega_i)$ と書く。ここで Δk を $\delta\omega$ の一次の項までテイラー展開すると次式で表現できる。

$$\Delta k = k_p - k_s(\omega_s) - k_i(\omega_i) \cong (k_{p0} - k_{s0} - k_{i0}) + \left(\frac{\partial k_i}{\partial \omega_i} - \frac{\partial k_s}{\partial \omega_s} \right) \delta\omega$$

$$= (k_{p0} - k_{s0} - k_{i0}) + \left(\frac{1}{v_{g,i}} - \frac{1}{v_{g,s}} \right) \delta\omega \quad (2.11)$$

2行目の第一項は位相速度に対する位相整合条件で、2.1.2で示した結晶の複屈折性を使って、位相整合を満たすことが可能であるため、広帯域増幅に関係するのは第二項となる。第二項の v は群速度と呼びパルス（波束）の進む速度として定義される。通常、群速度にも屈折率分散があり $v_{g,s} \neq v_{g,i}$ であるので、シグナル光とアイドラー光が同軸上にある OPA の場合、第二項は非ゼロとなり一次の項まで含めた位相整合条件を満たすことが出来ない。

次に NOPA における位相不整合 Δk を計算する。図 2.5 (a)のようにシグナル光とポンプ光のなす角を α 、アイドラー光とシグナル光のなす角を β とおくと Δk は2つの式に分解できる。

$$\Delta k_{\parallel} = k_p \cos \alpha - k_s - k_i \cos \beta = 0 \quad (2.12)$$

$$\Delta k_{\perp} = k_p \sin \alpha - k_i \sin \beta = 0 \quad (2.13)$$

ここで $\Delta k_{\parallel}, \Delta k_{\perp}$ はそれぞれシグナル光に平行方向と垂直方向の位相不整合を表す。(2.13)から角度 β はアイドラー光の波数 k_i （アイドラー光の周波数 ω_s ）と角度 α に依存する関数であることに注意する。式(2.12)、式(2.13)において同様にテイラー展開を行うと次式で表現できる。

$$\Delta k_{\parallel} \cong k_{p0} \cos \alpha - k_{s0} - k_{i0} \cos \beta_0 + \left(-\frac{1}{v_{g,s}} + \frac{1}{v_{g,i}} \cos \beta - \frac{\partial \beta}{\partial \omega_i} \sin \beta k_i \right) \delta\omega \quad (2.14)$$

$$\Delta k_{\perp} \cong k_{p0} \sin \alpha - k_{i0} \sin \beta_0 - \left(\frac{1}{v_{g,i}} \sin \beta + \frac{\partial \beta}{\partial \omega_i} \cos \beta k_i \right) \delta\omega \quad (2.15)$$

β_0 は k_{i0} のアイドラーが発生する際の角度を表す。式(2.14)と式(2.15)の $\delta\omega$ が0となる時、位相整合条件を満たす。 $\delta\omega$ 内の項が0になるとして $k_i \times \partial \beta / (\partial \omega_i)$ の項を消去すると次式になる。

$$v_{g,s} = v_{g,i} \cos \beta \quad (2.16)$$

式(2.16)から $v_{g,s} \neq v_{g,i}$ である場合でも、適切な角度 β を決定することによって、位相整合条件を満たすことが可能となる（図 2.5(b)）。先行研究では NOPA の一般的な条件である波長 400 nm 励起、非線形光学結晶 $\beta - \text{BaB}_2\text{O}_4$ 、通称 BBO(Type I 位相整合)を利用した場合のシグナル光のゲインの計算を行っている。その結果、 $\alpha = 3.82^\circ, \theta \approx 32^\circ$ の時 $0.55 \mu\text{m} \sim 0.75 \mu\text{m}$ までのシグナル光の増幅が可能であることを示している（図 2.5 (c)）。

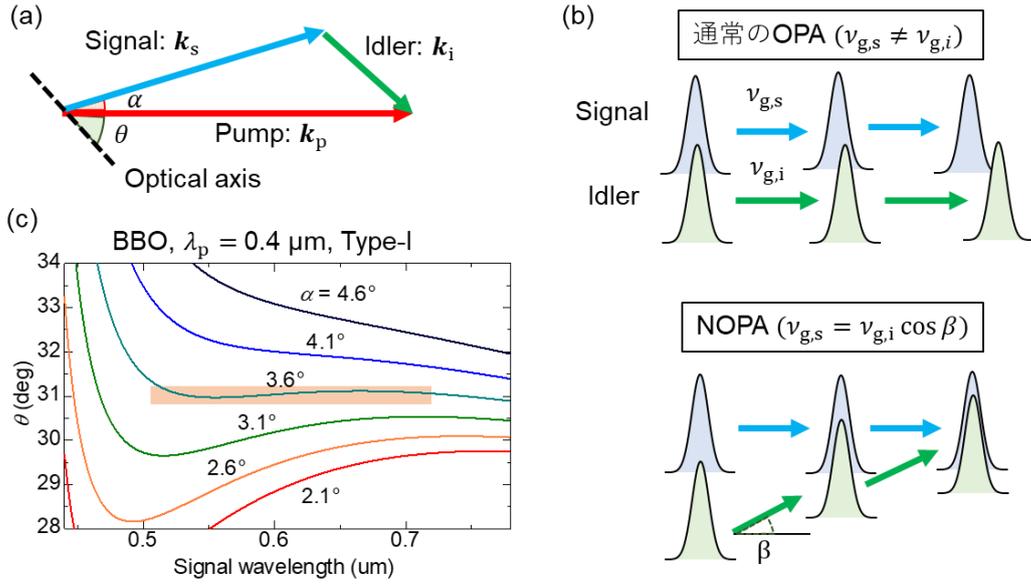


図 2.5 (a) NOPA における各光の伝搬方向の関係。(b) OPA と NOPA の群速度整合。
(c) Type I 型 BBO 結晶におけるシグナル光のゲイン[63]

2.2.3 チャープ制御によるパルスの時間幅圧縮

まず、チャープを考える際に重要になる群屈折率と群速度分散について考える。群速度がパルス(波束)の進む速度であることは 2.2.2 でも述べたが、ここで群速度を決める群屈折率 n_g を以下のように導入する[19]。

$$\frac{1}{v_g} = \frac{dk}{d\omega} = \frac{1}{c} \times \frac{d(n\omega)}{d\omega} = \frac{1}{c} \left(n + \omega \frac{dn}{d\omega} \right) = \frac{n_g}{c} \quad (2.17)$$

ここで n は位相屈折率であり、正常分散を持つ媒質では高周波の光に対して、 n の値は大きくなる。そのため、群屈折率 n_g も周波数分散を持つことになる。この周波数分散を群速度分散と呼び、次式により表現される。

$$K = \frac{d^2k}{d\omega^2} = \left(\frac{1}{v_g} \right) \frac{d}{d\omega} = \frac{1}{c} \left(\frac{dn_g}{d\omega} \right) = \frac{\lambda^3}{2\pi c} \frac{d^2n}{d\lambda^2} \quad (2.18)$$

従って、正の分散媒質中では群速度分散に起因して、周波数の低い成分の群速度が大きくなり、高周波の成分の群速度が小さくなる。その結果図 2.6 (a) のように周波数が時間に対して変化する信号となる。これをチャープ信号と呼ぶ。時間の経過に伴い周波数が増大するチャープを正チャープと言ひ、逆のものを負チャープと呼ぶ。これらの正チャープと負チャープが同等の大きくなるように調整することをチャープ制御と呼ぶ。

チャープ量を概算する際には群速度分散を求める必要があるが、式(2.18)の波長を変数とした式にセルマイヤーの式から求めた位相屈折率を代入すれば、 K を計算することが可能である。

分散媒質による正チャープはプリズムペアやチャープミラーペアで負のチャープをつける

ことによって、補正することが出来る。本研究ではチャープミラーペアを用いた方法を採用した。

ただし、チャープミラーは往復回数によって離散的な負のチャープしかつけることが出来ないため、あらかじめ過剰の負チャープをつけておき、厚さの異なる石英を随時挿入することによって、正チャープと負チャープのバランスを調整すると良い (図 2.6 (b))。また、チャープの付き方は実験的にも確認することが可能である。これについては次項で説明する。

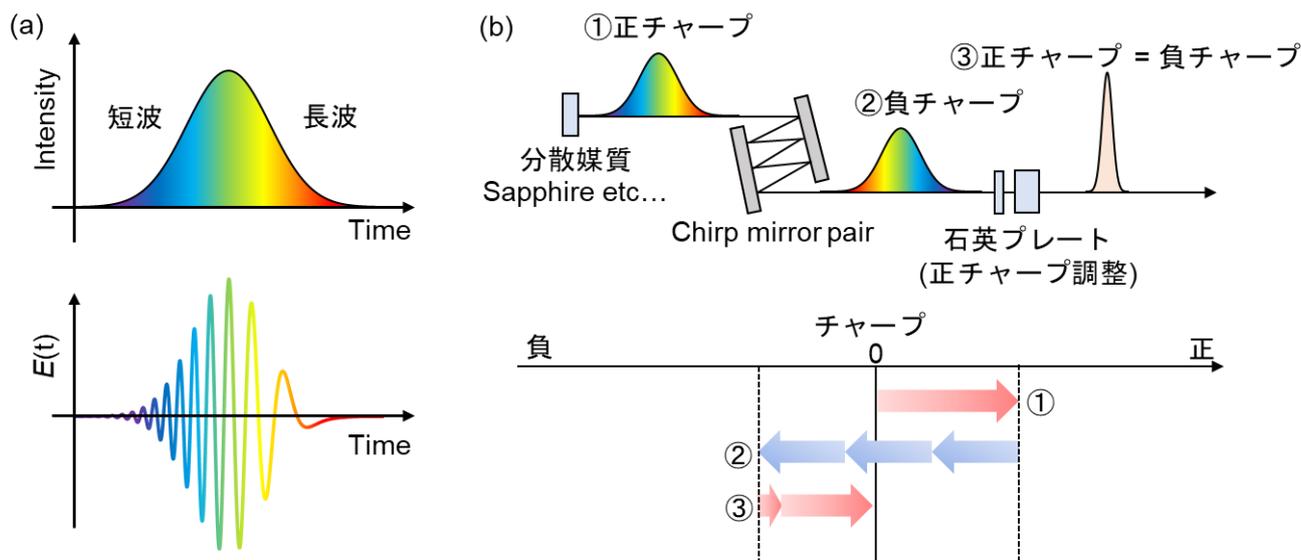


図 2.6 (a)正チャープパルスの強度分布と電場波形 (チャープ信号) (b)チャープ制御の概念図。

2.2.4 構築した NOPA の光学系

本研究で実際に構築した光学系を図 2.8 に示す。光学系については[64,65]の先行研究を参照としている。励起光源は Coherent 社製の Ti:Sapphire 再生増幅器 Astrella を使用した (中心波長 800 nm、パルスエネルギー 7.5 mJ、パルス幅 35 fs、繰り返し周波数 1 kHz)。出力の偏光は横偏光である。Beam splitter (BS)によってビームを 2 分割し、4.5 mJ を CEP 安定な中赤外光パルス発生に使用し、残り 3 mJ の内、1 mJ を NOPA の光学系に使用した。

まず光学系の安定性の向上と横偏光を縦偏光に変えるという目的で、Periscope(PS)によりビームの高さを下げた。その後、BS2 により反射光($\sim 50 \mu\text{J}$)と透過光($\sim 950 \mu\text{J}$)に分割し、それぞれ白色光発生と倍波光 (NOPA におけるポンプ光) 発生に使用した。

反射光は Variable ND filter1 (VND1)と AP1 により励起光の強度の微調整を行いつつ、平凸レンズ(L1: $f=300 \text{ mm}$)により Sapphire 結晶 (厚さ $t=3 \text{ mm}$) に集光した。発生した白色光は凹面鏡 1(CM1: $f=60 \text{ mm}$)により平行光にして Short pass filter (カットオフ波長 750 nm) で波長 800 nm の励起光をカットした。次に、AP2 により白色光の強度が安定したビームの中心部分のみを切り出した。その後 Chirp mirror 1,2 (CHM1,2)により 5 回往復して負のチャープを付けた。

最後に Ag mirror 4,5 (M4,5)により白色光の入射角度を調整して、白色光増幅用の BBO 結晶 (BBO1:厚さ $t=1$ mm, $\theta = 31.5^\circ$, $\varphi = 90^\circ$) に集光した。この際 BBO 地点での集光を最適化するために、一軸ステージに乗せて黒矢印で示す方向に CM1 の位置を微調整した。

透過光は BBO 結晶 (BBO2: 厚さ $t=0.5$ mm, $\theta = 29.2^\circ$, $\varphi = 0^\circ$) に入射し Type I 位相整合により波長 400 nm の横偏光の倍波光を発生した。BBO に入射する光の強度は VND2 により調整できる。次に長さ 3 cm の石英ブロック(QB)を透過することによって、倍波光のパルス幅を拡大した。これは BBO1 の結晶の損失を防ぐ他、白色光と倍波の時間的重なりを合わせやすくするためである (図 2.7(a))。L2($f=1500$ mm)で緩やかに集光しながら波長 400 nm の倍波光のみ反射する Dielectric Mirror (DM1-6)を使って、BBO1 に入射した。白色光と倍波光の時間的な重なりを Delay stage (DS)で調整して、白色光が縦偏光、ポンプ光が横偏光の状態、BBO の Type I 位相整合によって、白色光の増幅を行った。次に、白色光のチャープとポンプ光との重なり調整方法について説明する。

白色光にチャープがついている場合、DS を動かすことによって、特定の周波数成分が順番に増幅されるのが分かり、正と負のチャープどちらがついているか判断することが出来る。チャープミラーについては群速度分散を概算後、実際に DS を動かしてチャープの大きさを見ながら、往復回数を決定した。

白色光と倍波光の空間的な重なりについては、倍波光入射により生じる Superfluorescence Cone (SC)を見ながら調整するとよい (図 2.7 (b))。これは真空の揺らぎが倍波光により増幅されたものであり可視領域の光がリング状に見える[69]。これは、倍波と可視光の位相整合条件が一致する方向に出力された光であるため、この光に重ねるように白色光の入射角度を調整すれば、広帯域な増幅を行うことが出来る[70]。ただし BBO の結晶角度が不適切な場合、SC には空間分散が生じて分光する。調整ではまず BBO の結晶角度を微調整して、SC の空間分散を無くした後、SC の出力されている方向に白色光を重ねるようにする。

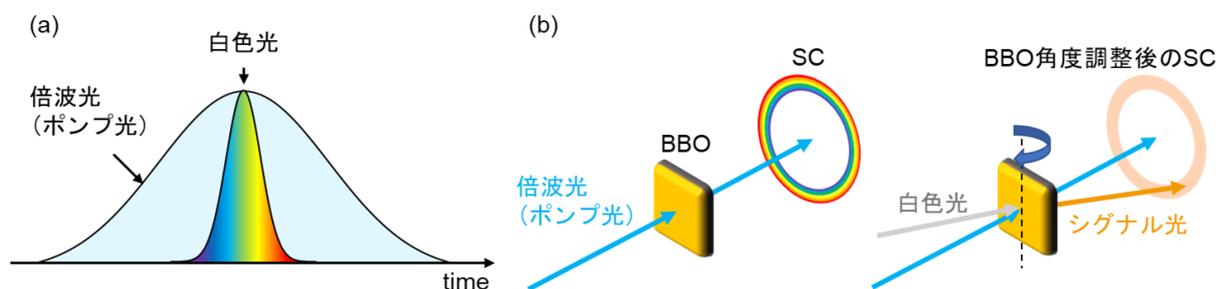


図 2.7 (a) 倍波光と白色光の時間幅。(b) Superfluorescence Cone (SC)の様子 (左図)。BBO の結晶角度 (青矢印) を調整すると空間分散がなくなる (右図)。

出力されたシグナル光 (プローブ光) は、パルス幅測定と中赤外光の電場波形測定やサンプル測定に使用する。その際 Beam splitter の透過や空気中の伝搬により正のチャープがつくことが予測されるため、CHM3-4 により 3 回往復して負のチャープをつけておいた。

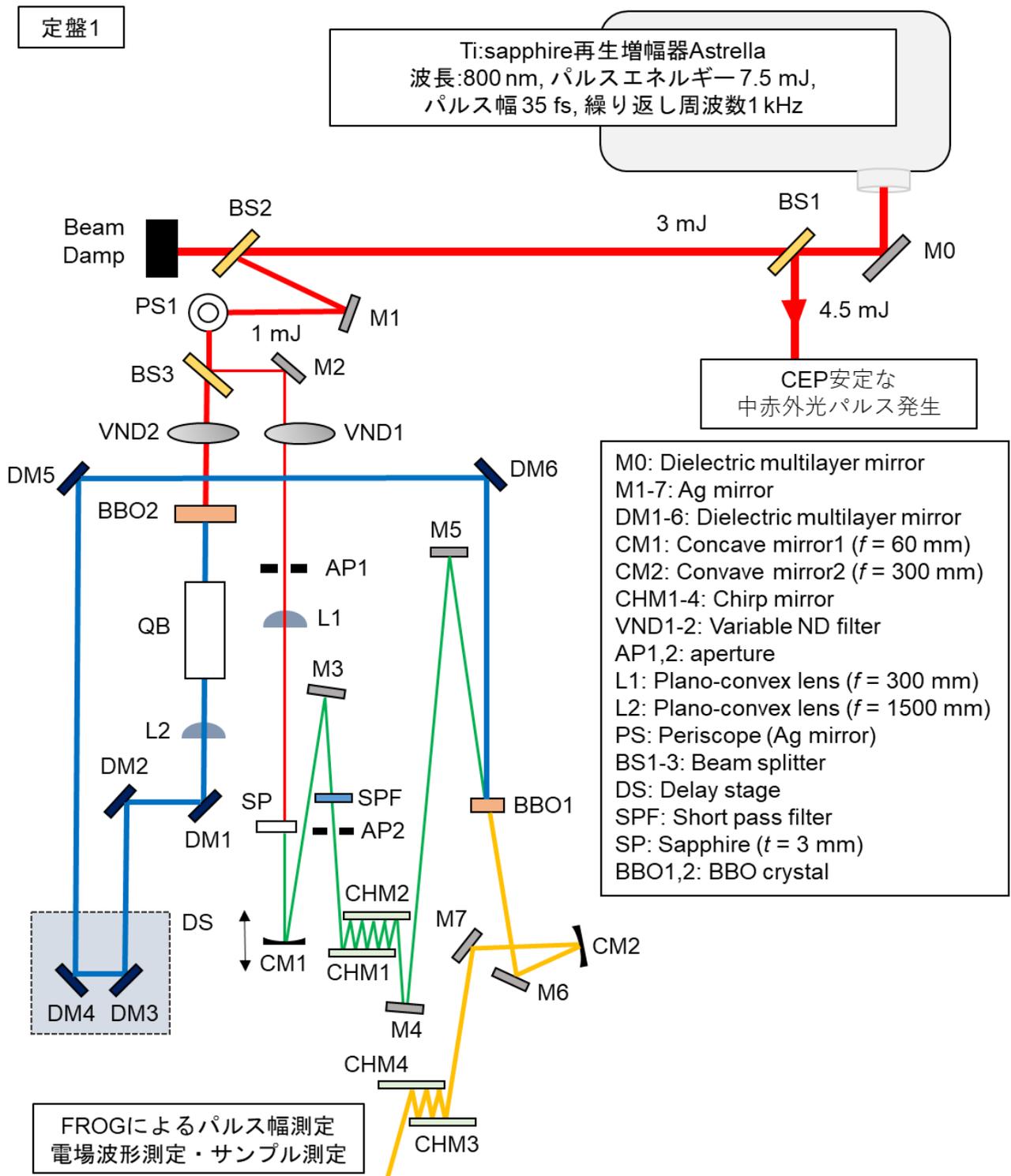


図 2.8 NOPA による可視極短パルス発生の光学系

2.2.5 周波数分解光ゲート法(FROG)による光パルス幅測定

NOPA により発生した光パルスの時間幅を評価するために、周波数分解光ゲート法(FROG: Frequency resolved optical gating)を用いた[71-73]。以下この手法について説明する。

測定系の概要を図 2.9 に示す。時間幅を測定する光パルスを Beam Splitter などで Pulse1, Pulse2 の 2 つに分ける。Pulse2 に Delay Stage で時間遅延 τ をつけ、2 つのパルスを BBO などの倍波(SHG)発生用の 2 次の非線形光学結晶に集光する。この時発生する SHG 信号の包絡線 E_{sig} は次式で表現される。

$$E_{\text{sig}}(t, \tau) = E(t)E(t - \tau) \quad (2.19)$$

$E(t)$ は Pulse1 の搬送波の周波数を取り除いたパルスの複素包絡線、 $E(t - \tau)$ は Pulse2 の複素包絡線を表す。次に分光器などを用いて SHG 信号の強度を検出する。検出される周波数 ω の SHG 強度の信号 I_{FROG} は次式により記述できる。

$$I_{\text{FROG}}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt E_{\text{sig}}(t, \tau) \exp(i\omega t) \right|^2 = |E_{\text{sig}}(\omega, \tau)|^2 \quad (2.20)$$

ここで Delay Stage を動かすことによって、光パルスの包絡線の自己相関に対応する $I_{\text{FROG}}(\omega, \tau)$ を測定することが出来、そこからパルス幅を見積もることが出来る。さらに、FROG retrieval algorithm を用いて、この SHG 強度の情報から絶対位相を除いた光パルスの電場波形やスペクトル位相などを再現することが可能である。

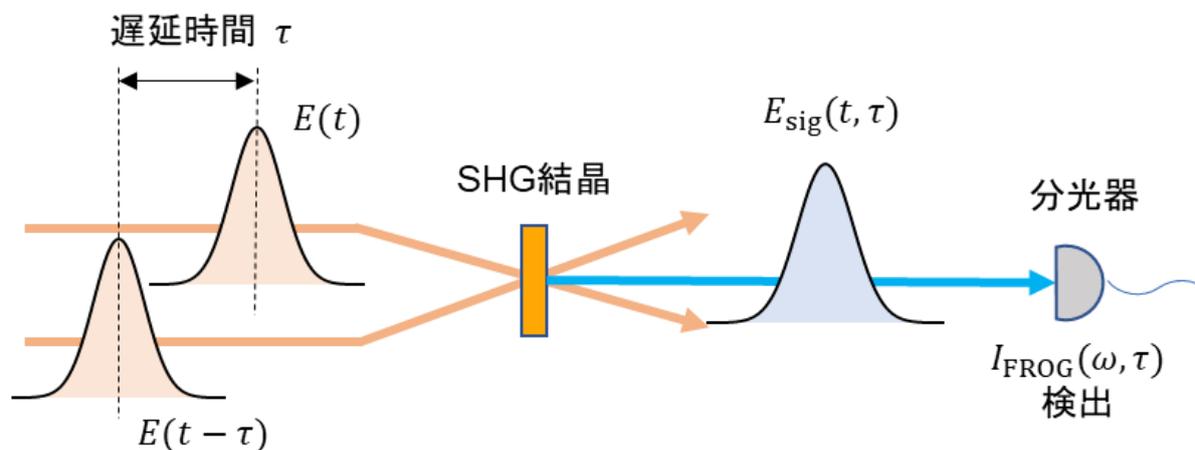


図 2.9 SHG-FROG の概要図

2.2.6 構築した FROG の光学系

構築した FROG の光学系について図 2.10 に示す。NOPA により発生した光は、Mirror1-3 (M1-3)で引き回し Periscope(PS)を用いてビームの高さを上げた。M1-M3 では PS への入射方向を変えて偏光方向を変えるためと、中赤外パルスとの時間原点を調整するために置いた。

Aperture1-3 (AP1-3)は光路の保存の他、ビームの強度が安定している部分を取り出すために設置した。Beam Splitter1(BS1)で2つの光路に分けて SHG-FROG 測定に使用する。BS2 はサンプル測定に使用するリファレンス光を取り出すために置いた。BS は正のチャープを抑制するため、厚み 1 mm の薄いものを使用している。また、BS の透過によるチャープを揃えるために、二つの光路で同じ BS を透過するように配置している。

Ag Mirror1-8(M1-8)でビームを引き回し、Concave Mirror1 (CM1: $f=100$ mm)で集光している。もう一つの光路では、Delay stage (DS)を導入し、M11-M13 で引き回した後、CM2 ($f=200$ mm)で集光を行っている。各光路の Flipper Mirror1-2 (FM1,2)は中赤外光電場波形測定とサンプル測定の際に使用する。

正チャープを考慮した厚さ $t = 1$ mm の Variable ND filter で強度の調整を行い、集光した2つのビームを BBO 結晶 (厚さ $t = 10$ μm , $\theta = 29.2^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ Type I 位相整合) の上で重ね合わせて SHG の発生を行った。BBO 結晶はチャープの低減と広い位相整合条件を満たすために薄いものを使用している。空間的な重なり調整には主に CM2 を使って行った。

SHG は平凸レンズ (L)で集光して AP4 で元のビームをカットしつつ分光器に入射して SHG 強度の信号 (FROG の信号) を検出している。

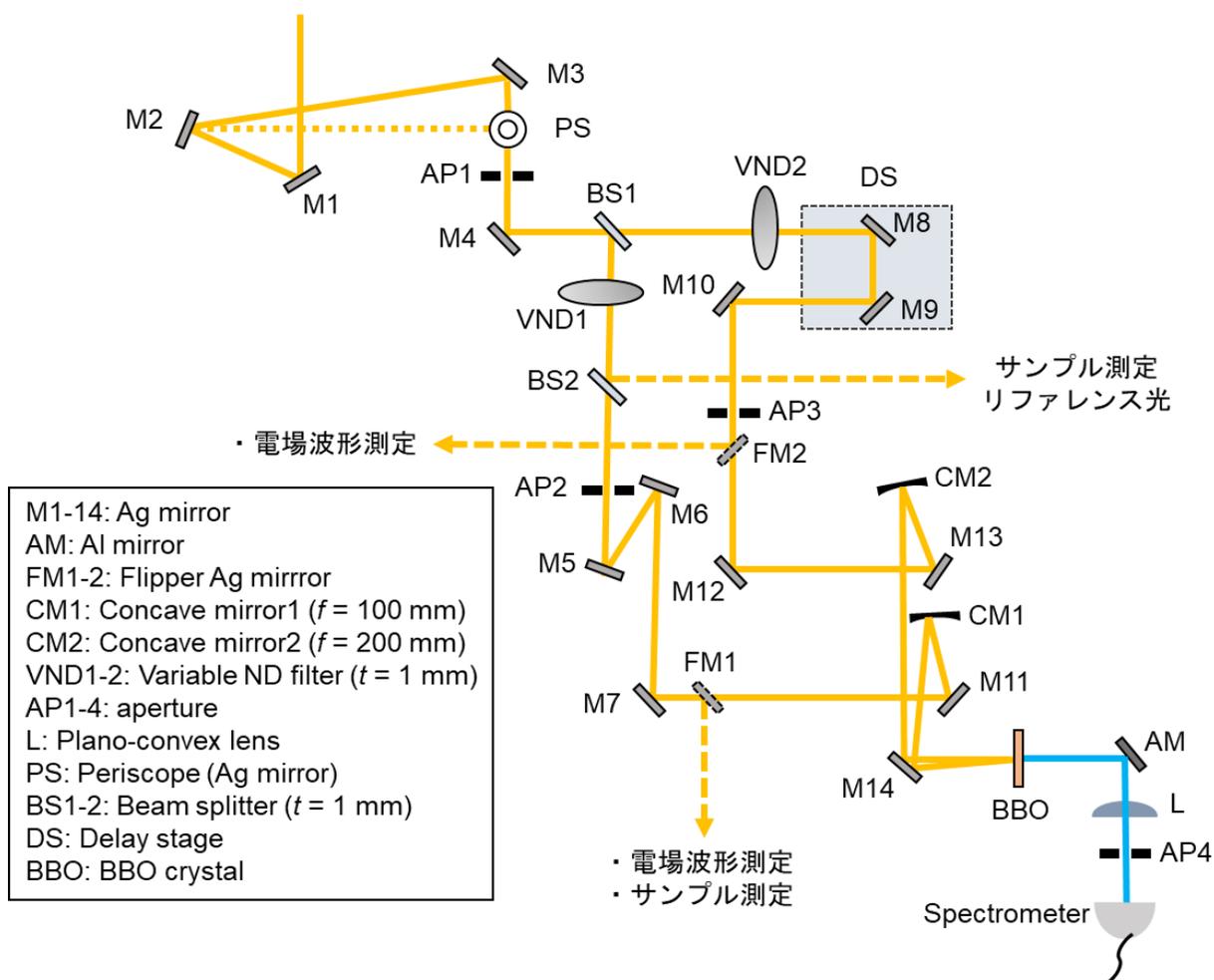


図 2.10 SHG-FROG の光学系

ここで、パルス幅の圧縮では FROG の信号を見ながら発生系の調整を行うのはもちろんのこと、FROG による検出系についても注意する点がある。

一つはチャープの制御である。チャープについては、光路を 2 つに分ける前に石英を挿入してパルスの伸縮について確認し、それに応じてチャープミラーの往復回数を調整する。

もう一つ注意すべき点は BBO 結晶への 2 つのビームの入射角度である。2 つのパルス間の入射角度を γ とすると、 γ と入射角度によりパルスの時間遅延のぼやけ(blurring)が生じる[74]。pulse1 に対して pulse2 が角度 γ で入射した時の blurring $\Delta\tau$ は次式で表現される。

$$\Delta\tau = \frac{nd}{c}(1 - \cos\theta) \approx \frac{nd\theta^2}{c} (\theta \ll 1) \quad (2.21)$$

この時間遅延の分だけ pulse2 のパルス幅が拡大し、FROG trace から得られるパルス幅も過大評価されてしまう。そのため測定の際には、M14 位置でビームの入射角度を最小限に抑えて BBO 結晶に入射する。

FROG retrieval algorithm を用いた電場波形やスペクトル位相の計算では、時間原点を中心に FROG trace が左右対称である必要がある。これは、式(2.20)において遅延時間 $\tau \rightarrow -\tau$ に対して SHG 信号の包絡線と、FROG の信号の強度が不変であることを前提に再計算を行うためである。

次に実際に測定した FROG trace について図 2.11 に示す。グラフは波長と遅延時間をそれぞれ横軸、縦軸とした SHG 強度の信号 I_{FROG} の 2 次元プロットを表している。図 2.12(a),(b)に、 I_{FROG} から求めたパルスの自己相関と、別途測定した強度スペクトルを示す。自己相関の半値全幅の値 14.9 fs であることから、パルス半値全幅はおおよそ $14.9/\sqrt{2} = 10.5$ fs と見積もることが出来る。スペクトルは、1.7 eV ~ 2.3 eV という結果が得られた。この時間幅は中赤外パルスの周期(~30 fs)よりも十分短いため、中赤外パルスを用いたサブサイクル分光に適用することが可能である。

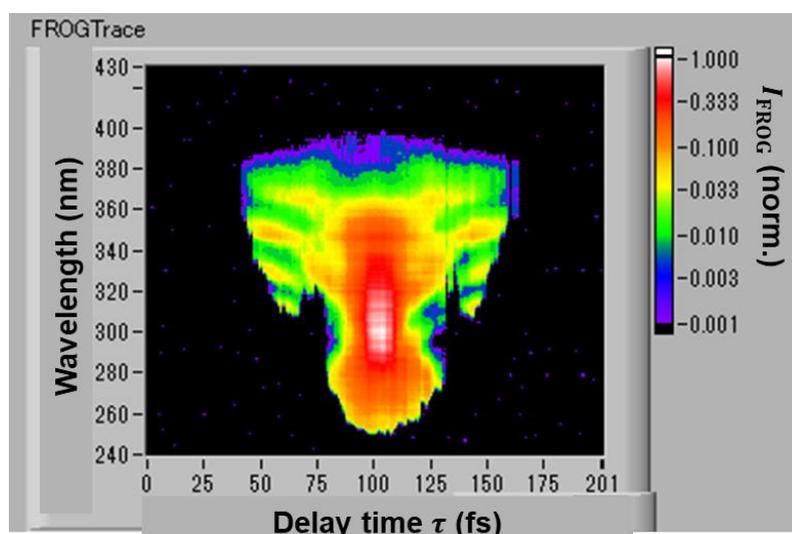


図 2.11 測定で得られた SHG-FROG の 2 次元プロット。

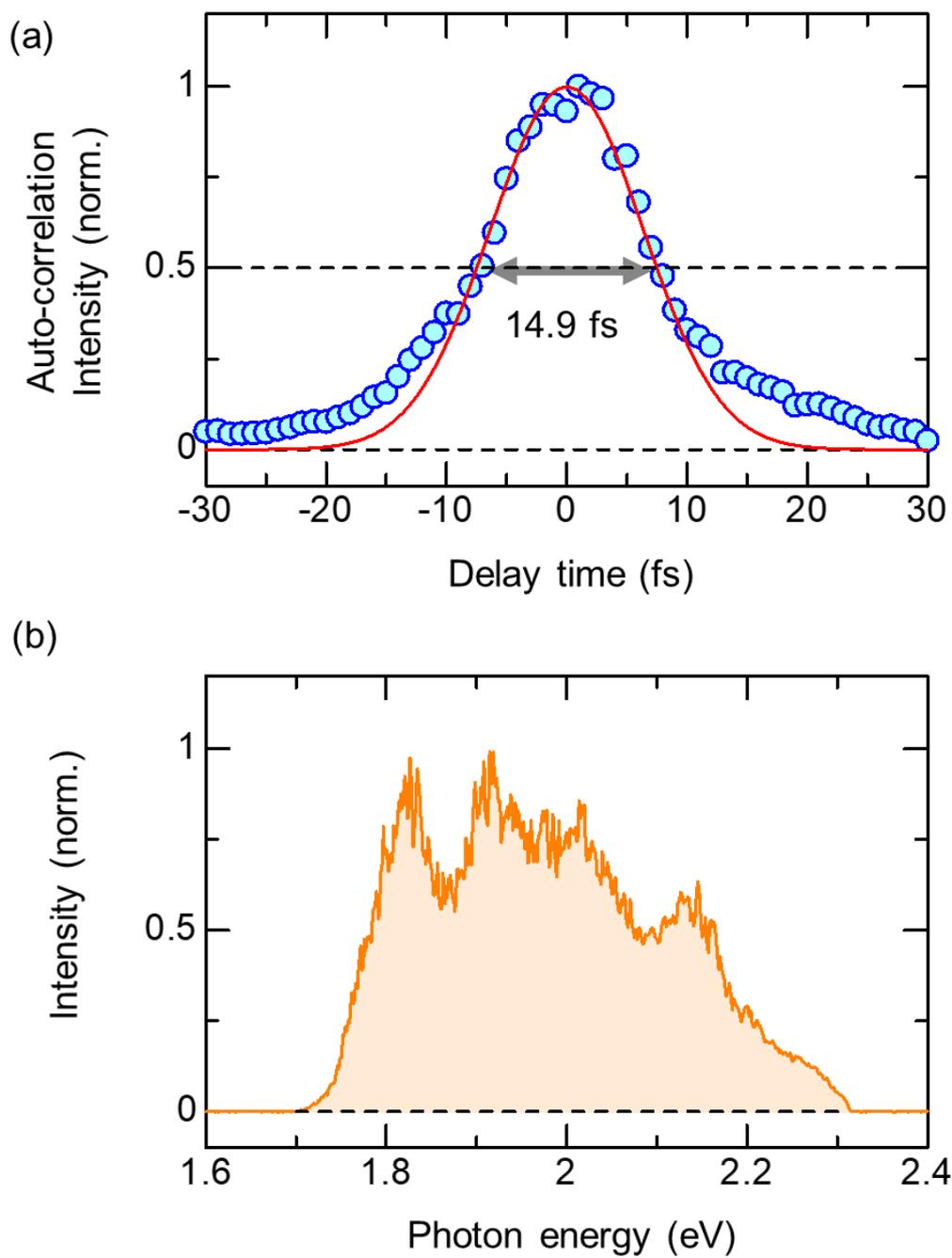


図 2.12 (a) 測定で得られた光パルスの自己相関の強度 (b)強度スペクトル

2.3 中赤外パルスの受動的な Carrier envelope phase (CEP)制御

2.3.1 一般的な中赤外パルスの発生方法

近年の波長変換技術の進展により、光パラメトリック増幅(OPA)と差周波発生(DFG)を組み合わせることによって、容易に中赤外パルスを発生することが出来るようになった(図2.13)。しかしこの手法では中赤外パルスの CEP は安定化せず、サブサイクル分光に適用することは出来ない。CEP が安定しない理由については以下に述べる。

まず各光の位相項に注目する。光源から出力されたポンプ光には φ_{CEP} 項が残る。白色光はポンプ光のスペクトルが広帯域化したものであるため、白色光にも φ_{CEP} が残ることになる。増幅されたシグナル光には、白色光の φ_{CEP} がそのまま引き継がれ、アイドラー光はポンプ光とシグナル光の差周波発生過程と置き換えることが出来るため、 φ_{CEP} は残らない。その結果、シグナル光とアイドラー光の差周波発生過程を通して発生する中赤外パルスにも φ_{CEP} が引き継がれることになる。

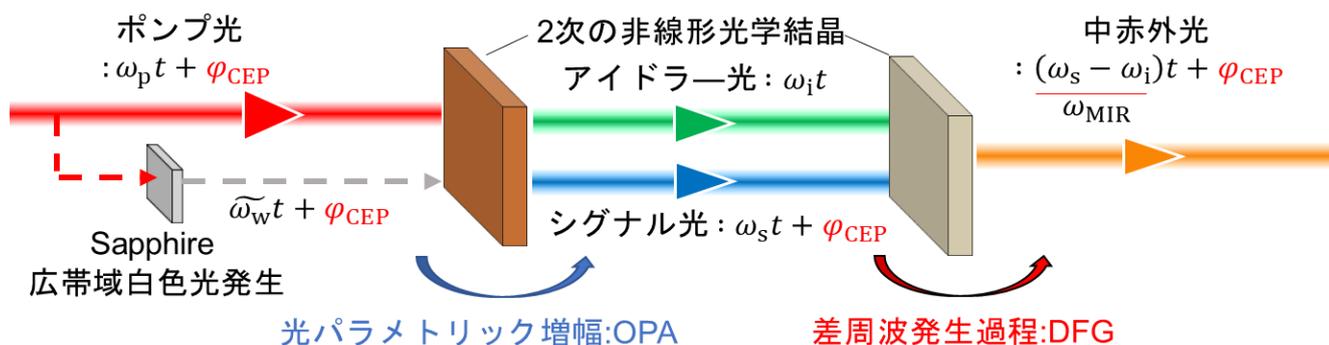


図 2.13 光パラメトリック増幅(OPA)と差周波発生過程(DFG)による中赤外パルスの発生方法。発生する中赤外パルスには、光源由来の CEP 項が残る。

中赤外パルスのエネルギー領域には、金属のドルーデ応答の出現や、物質固有のフォノンが多数含まれていることから、プローブ光として用いるのが一般的であった。そのため従来の研究では、中赤外パルスの CEP を安定化する必要がなかった。しかし近年になって、中赤外パルスをポンプ光として用いた固体の物性制御が注目を集めつつあり、中赤外パルスの CEP 制御はレーザー科学や、光物性物理学の重要なテーマの一つとなっている。

2.3.2 CEP 安定な中赤外パルス発生 の 先行研究

CEP 安定な光パルスを発生するには、同じ CEP 項を有する光パルス間で差周波発生を行うことに加えて、光パルス間の差分の周波数と発生する光パルスの中心周波数が対応している必要がある。しかし、Ti:Sapphire 再生増幅器から出力される光パルスのスペクトル幅が 5~20 THz であるのに対し、中赤外パルスの中心周波数は 30 THz 程度である。そのため、テラヘル

ツ光パルス発生のように市販の励起光源をそのまま使用するだけでは、CEP 安定な中赤外パルスを発生させることは難しい。差周波発生を用いて CEP 安定な中赤外パルスを発生させる方法としては、以下の2つが挙げられる。(図 2.14) には、その概要を示す。

1. 広帯域スペクトル($\cong 30$ THz)を持つ励起光を使用したパルス内差周波発生
2. 同じ CEP 項を有する 2 つの励起光源を使用したパルス間差周波発生

1.の先行研究としては、自作した YAG thin DISC oscillator を励起光源として用いた研究[75] や、OPCPA を励起光源として使用した研究[76]、Ti:Sapphire 再生増幅器の oscillator を励起光として用いた研究などが挙げられる[77]。その他にも、Ti:Sapphire 再生増幅器を光源としてファイラメンテーションによって光パルスの広帯域化を行い、それを励起光として用いた研究なども報告されている[78]。その他にも、空気中における 2 色ファイラメンテーションによる発生方法なども報告されている[79]。しかし、これらの手法で発生した中赤外パルスは、ポンプ光のスペクトル幅による制約を受けるため、中赤外パルスの周波数を変更することが出来ないという欠点がある。

2 の方法では、主に OPA といった周波数可変なポンプ光を使用することが一般的である。そのため、一方のポンプ光の周波数を変更することによって、中赤外パルスの周波数を変更することが可能である。そのため、中赤外領域の特定のフォノンを共鳴励起することにより物性を制御する研究では一般的に 2 の手法が採用されている。本研究でも、この発生方法を採用した。先行研究としては dual wavelength OPA を用いた方法[80]と 2 台 OPA を使用した方法[81, 82]が報告されている。しかし前者の方法は、複雑な光学系を構築する必要があるため、本研究では後者の方法による CEP 安定な中赤外パルスの発生を行った。

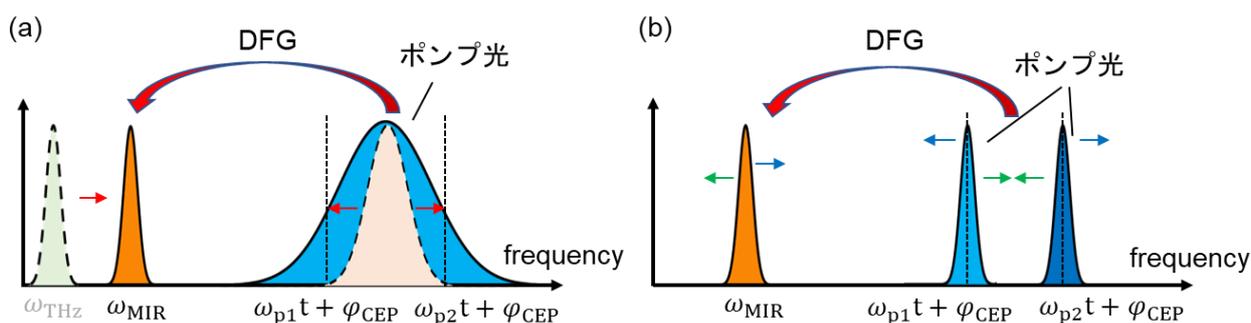


図 2.14 (a)パルス内 DFG による CEP 安定な中赤外パルス発生。ポンプ光スペクトルの広帯域化 (赤矢印) および広帯域光源を利用することによって、中赤外パルス発生が可能。(b)パルス間 DFG による CEP 安定な中赤外パルスの発生。ポンプ光の周波数の変更 (緑、青矢印) により発生する中赤外パルスの周波数を変更可能。

2.3.3 2台 OPA を利用した CEP 安定な中赤外パルスの発生

2台 OPA による CEP 安定な中赤外パルスの発生方法の概要を図 2.15(a),(b)に示す。2.3.1 節で述べたように、2台の OPA から出力されたシグナル光は同じ CEP 項を有する。ここで、各シグナル光同士で差周波発生を行うと、その過程で CEP 項がキャンセルされる。その結果、発生する中赤外パルスの CEP は安定化する。それに加えて、シグナル光の周波数を変更することによって、中赤外パルスの周波数を変更することが可能である。Huber らはこの手法を用いて、中心周波数 10 THz~72 THz の中赤外パルスの発生に成功している[81] (図 2.15 (c))。

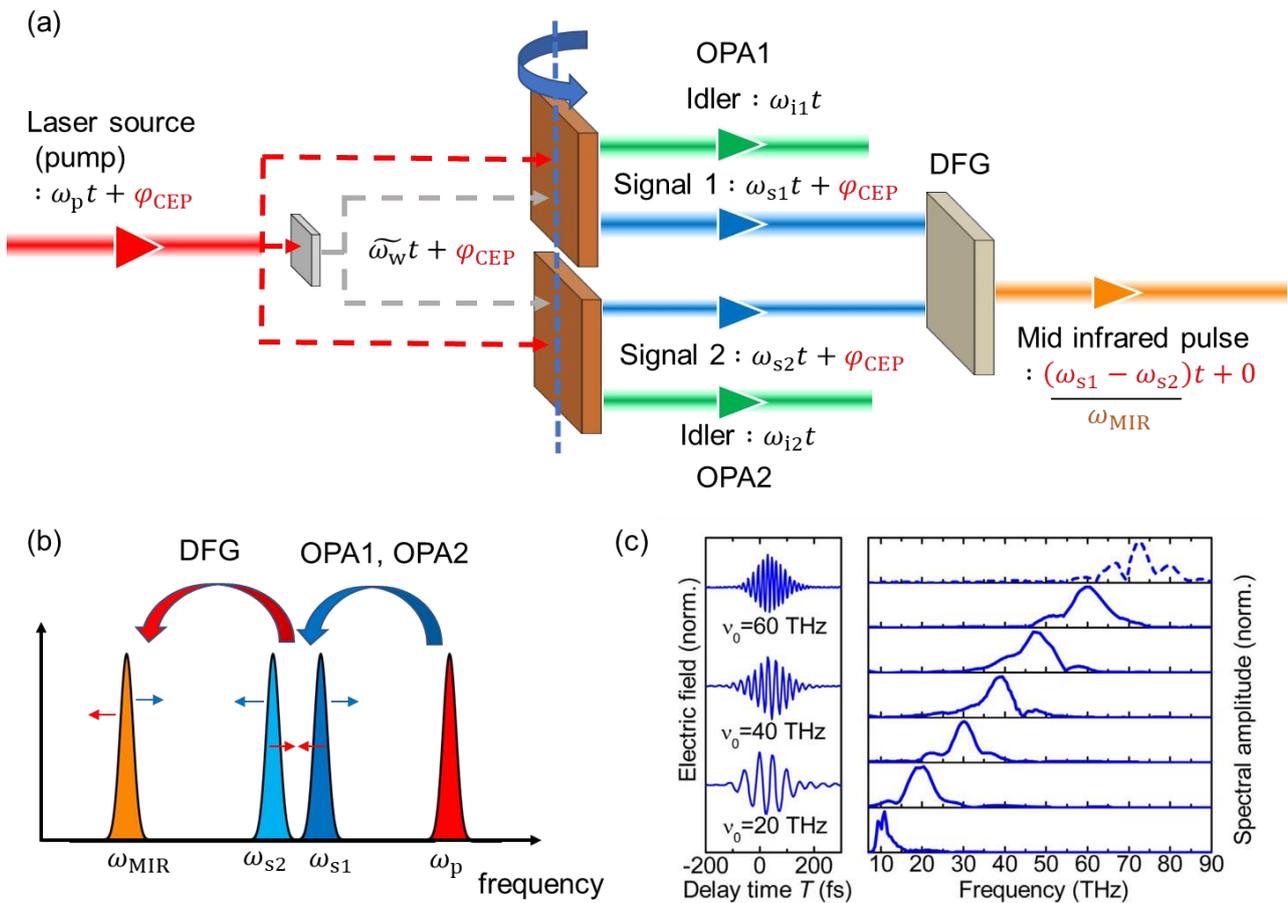


図 2.15 (a)2 台 OPA と DFG による CEP 安定な中赤外パルスの発生。(b)周波数軸上で見た図。(c)シグナル光の周波数、および DFG 結晶の角度を変更した時の中赤外光電場波形 (左図) とパワースペクトル (右図)。左図の実線と破線はそれぞれ DFG 結晶として GaSe と AgGaS₂ を使用。電場波形は EO sampling により検出している[81]。

また、シグナル光の代わりにアイドラー光を使って、CEP 安定な中赤外パルスを発生することもできる。最近では Y. Bai らにより、アイドラー光をポンプ光として使用した方が中赤外パルスへの変換効率が低いことが報告されている[83]。

群速度不整合が位相整合条件に大きく影響していることは 2.2.2 節で述べたが、DFG を利用

した中赤外パルスへの変換効率もポンプ光と中赤外パルスの群速度不整合 Δ に影響を受ける。DFG の過程での位相不整合 Δk の 1 次の近似式は次のように表現できる。

$$\Delta k \cong \left(\frac{\partial k_{\text{MIR}}}{\partial \omega_{\text{MIR}}} - \frac{\partial k_{\text{p}}}{\partial \omega_{\text{p}}} \right) \Delta \omega = \left(\frac{1}{v_{\text{g,MIR}}} - \frac{1}{v_{\text{g,p}}} \right) \Delta \omega \quad (2.22)$$

添え字の p は高周波のポンプ光を示していることに注意する。 $\Delta \omega$ はポンプ光と中赤外光の中心周波数からのずれである。 $v_{\text{g,MIR}}, v_{\text{g,p}}$ はそれぞれ中赤外光とポンプ光の群速度を表す。中赤外パルス発生に使われる非線形光学結晶は、一般的には正常分散媒質である。そのため、式 (2.17) で先述したように、周波数が小さく (波長が長く) なるにつれて群屈折率が小さくなり、群速度は大きくなる。ここでシグナル光の波長はアイドラー光の波長よりも長く、中赤外光の波長により近づくため、中赤外光とアイドラー光の群速度不整合 $\delta_{\text{MIR,i}}$ は、中赤外光とシグナル光の群速度不整合 $\delta_{\text{MIR,s}}$ より小さくなると考えられる (図 2.16 (a))。

同グループでは実際に、以下の式で記述できるポンプ光パルスと中赤外パルスの包絡線が時間的に分離する結晶の厚さ l (pulse splitting length) を計算している。

$$l_{\text{pi}} = \frac{\tau_{\text{p}}}{\delta_{\text{p,i}}} \quad (i = \text{DFG}, \text{s}) \quad (2.23)$$

τ_{p} はポンプ光のパルス幅、DFG は中赤外光、s は低周波のポンプ光を表す。計算の結果、 l_{pDFG} の値がアイドラー光励起の条件の方が約 2 倍程度大きいことを示している (図 2.16(b))。従って本研究でも、アイドラー光励起による中赤外パルス発生の手法を採用した。

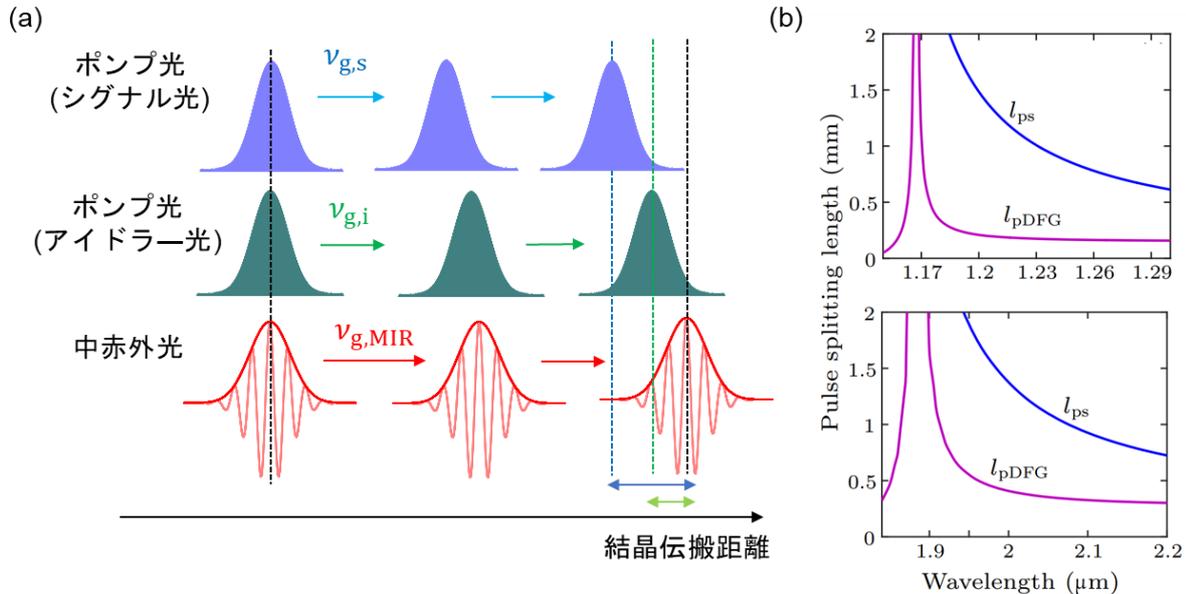


図 2.16 (a)群速度不整合による結晶伝搬後のパルス間のずれ。(b)pulse splitting length の計算結果。横軸は低周波のポンプ光の波長。上図は Type II 位相整合の GaSe でポンプ光の波長 $\lambda_{\text{p}} = 1.1 \mu\text{m}$ 、下図は Type I 位相整合の GaSe で $\lambda_{\text{p}} = 1.6 \mu\text{m}$ の条件で計算[82]。

2.3.4 構築した CEP 安定な中赤外パルス発生光学系

本研究で構築した光学系を図 2.17 に示す。励起光源は Coherent 社製の Ti:Sapphire 再生増幅器 Astrella を使用した（中心波長 800 nm、パルスエネルギー 7.5 mJ、パルス幅 35 fs、繰り返し周波数 1 kHz）。出力の偏光は横偏光である。Beamsplitter (BS)によってビームを 2 分割し、4.5 mJ のパワーを使って 2 台 OPA (Coherent 社製 TOPAS twins) を励起した。OPA1, OPA2 から出力したアイドラー光のパルスエネルギーはそれぞれ 390 μ J、120 μ J でありどちらも横偏光である。

DFG により中赤外パルス(ω_{MIR})を発生させる過程は高周波（短波長）の励起光(ω_{i1}^H)から低周波（長波長）の励起光(ω_{i2}^L)へのエネルギーの受け渡し($\omega_{i1}^H = \omega_{i2}^L + \omega_{MIR}$)であるため ω_{i1}^H の励起光の出力が大きい方が良い。従って OPA1 から出力した Idler1 の波長を短波長の 1642 nm に固定して、OPA2 から出力した Idler2 の波長を 1900 nm~2080 nm に設定した。

まずシステムの安定性の向上と中赤外パルス発生素子である GaSe の位相整合に合わせて偏光を変えるという目的のもと、Periscope (PS)によってアイドラー光の高さを光学定盤高さにまで下げた。Idler1 の偏光はそのまま、Idler2 は縦偏光に変更した。各励起光の時間的な重なりは、Idler2 の光路に導入した Delay stage (DS)により調整している。ここで、GaSe の損傷を避けるために Idler1 の光路には凸一凹面鏡ペアを導入し、ビーム径を広げている。焦点距離はそれぞれ $f = 400$ mm、 $f = 500$ mm に設定している。Idler 光発生の際に混同した可視光は Long pass filter 1 を用いてカットした。

Idler1, Idler2 は、電場波形測定を行う隣の定盤まで引き回し、GaSe 結晶上での Idler1,2 のなす角度を 0.3° とした。この理由としては、結晶内での各励起光の空間的な重なりを大きくするためと、中赤外光周波数の空間分散を防ぐためである。更に空調の変化によるビームの揺らぎを防ぐため、定盤間に光路を覆う筒を導入した。定盤 2 では、GaSe で中赤外パルスが発生した後 Idler1,2 をカットするために Long pass filter 2 (Ge 基板, 4.5 μ m cut on : Edmund 社製)を導入している。Mirror 1(M1)と DS でそれぞれ空間的、時間的な重なりを合わせて GaSe の結晶角を微調整することによって中赤外パルス発生強度を最大化した。

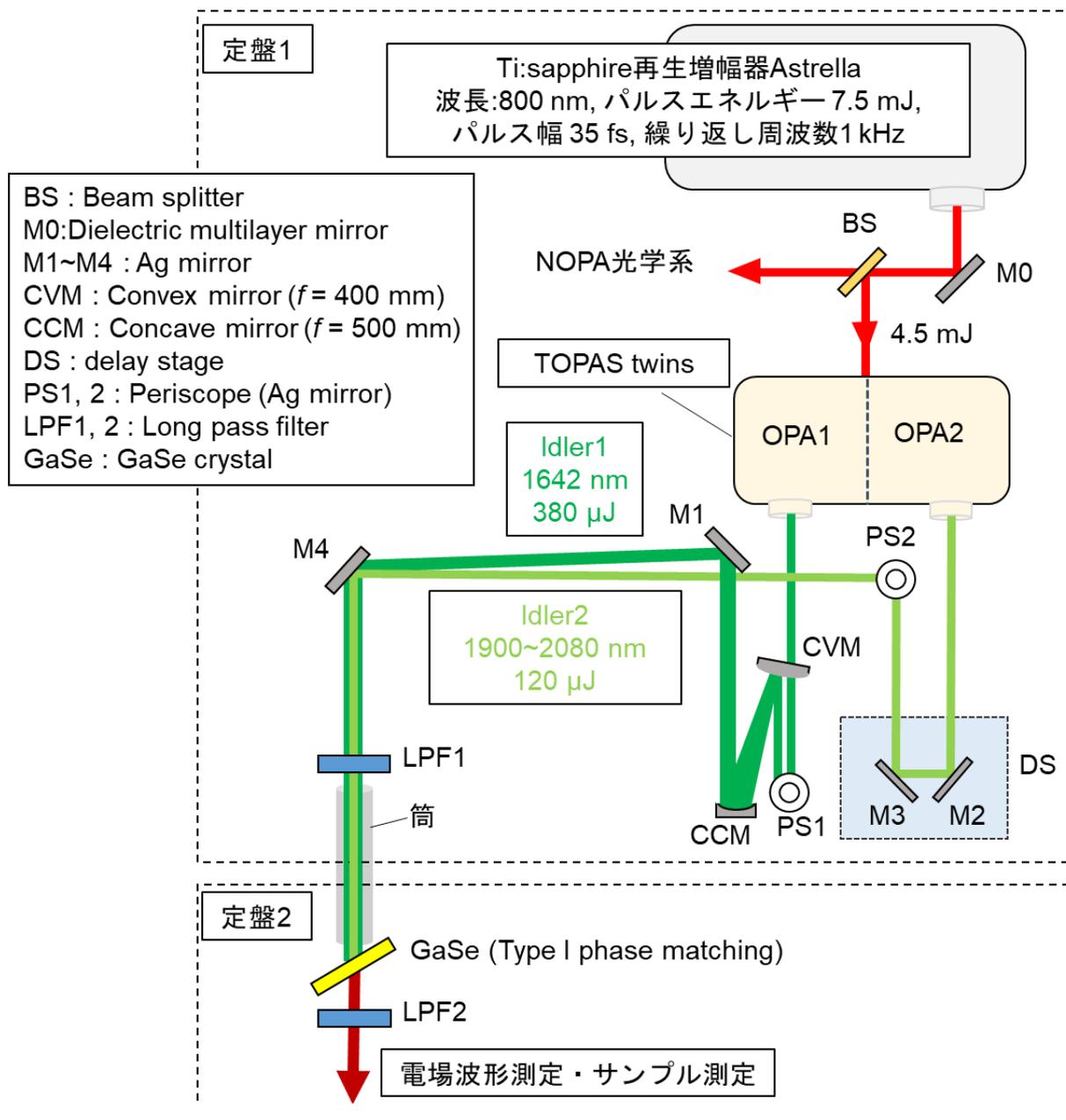


図 2.17 CEP 安定な中赤外パルスの発生光学系

2.3.5 非線形光学結晶 GaSe と位相整合条件

DFG により高強度中赤外パルスを発生させるという点で、非線形光学結晶には位相整合条件の他、以下の3つが求められる。1. 損傷閾値が高く、高強度な励起光の入射が可能。2. 2次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ が大きい。3. 励起光と中赤外パルスのエネルギー領域で透明である。励起光による結晶の損傷は様々な理由があるが、主に光吸収、および2光子吸収による損傷が考えられる。従って、1.については結晶の光学ギャップが重要となる。

3の性質を満たし、DFG過程による中赤外パルス発生に利用される結晶としては GaSe, AgGaS₂, LiGaS₂ の3つが挙げられる。各結晶の性質について下の表にまとめた[84]。

	GaSe	AgGaS ₂	LiGaS ₂
光学ギャップ (eV)	2.0 eV	2.7	3.76
TypeI d_{eff} (pm/V)	57	12	-4.4

表 2.1 各種非線結晶の性質。 d_{eff} は TypeI 位相整合での2次の非線形光学効果の大きさを示す非線形光学係数。以下[84]を参照。

本研究で使用した励起光のエネルギー範囲は約 0.60 eV~0.76 eV で、2光子吸収のエネルギーは 1.2 eV~1.52 eV であるため、全ての結晶で高強度の励起光の入射が可能である。従って、これらの結晶の中で非線形光学係数が最も大きい GaSe を選択した。

非線形光学結晶 GaSe は図 2.18 に示すように、六方晶の結晶構造を形成する負の一軸性結晶である。GaSe 結晶は Graphene などと同様に多層膜の構造をしており、単層膜同士がファンデルワールス力により弱く結合している[85]。

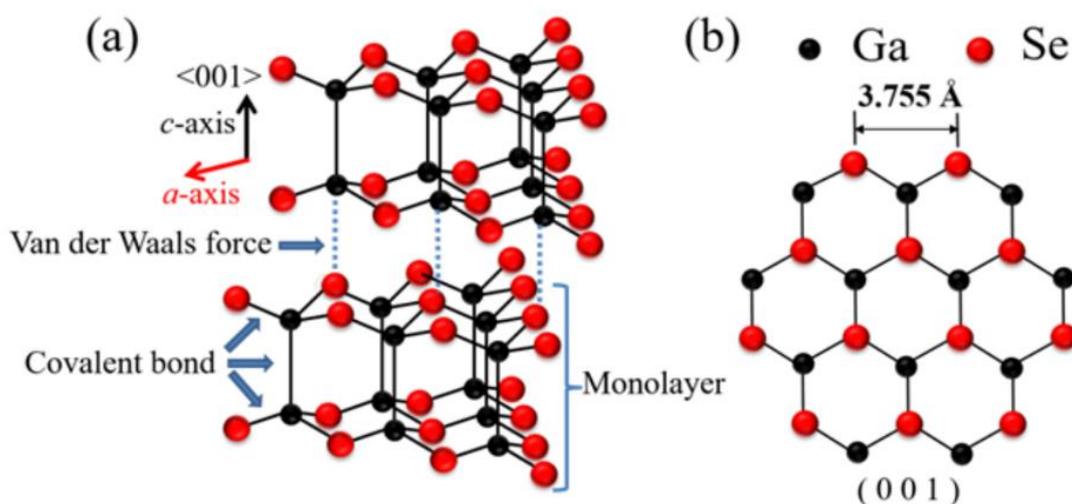


図 2.18 (a) GaSe の結晶構造。(b) (001)方向から見た構造[85]。

そのため波長変換素子として用いる際には、位相整合を満たすように結晶のカット角を決定することは出来ず、(001)軸に垂直方向にカットされたものを使用することが殆どである。従って励起光に対する結晶角 θ と、各励起光と発生する中赤外光の偏光により決まる Type I か Type II の位相整合条件、結晶の厚みにより GaSe の位相整合条件の計算を行うことが出来る。本研究では[82,83]の文献を参考に GaSe 結晶の Type I 位相整合条件を選択し、pulse splitting length を考慮してそれぞれ厚さ 500 μm と厚さ 250 μm の結晶を使用した。次に結晶の厚さ毎に中赤外光の発生効率について計算を行った。

中赤外光の発生効率は主にコヒーレンス長により決定される。コヒーレンス長とは非線形光学効果により発生した光が、結晶を伝搬する過程で干渉して打ち消し合わない距離のことを指す。結晶を伝搬する間に位相差が π となるところまでの距離と考えられるため、コヒーレンス長を L_c として位相不整合を Δk とすると $\Delta k L_c \leq \pi$ という関係式が成立する。このコヒーレンス長を考慮に入れた発生効率は、しばしば以下のようなsinc関数により記述される[86,87]。

$$\left| \text{sinc}\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) \right| = \left| \frac{\sin\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\frac{\Delta k L}{2}} \right| \quad (2.24)$$

L は結晶の厚みを表す。sinc関数は $\Delta k L \leq \pi$ の範囲で大きな値を取り、 $\Delta k L = 2\pi$ で0となる関数である。次に GaSe の Type I 位相整合条件で DFG により中赤外パルスが発生させる場合の位相不整合について考える。

各励起光と中赤外光が同軸上にあると仮定し、位相不整合 Δk を求めると次式で表現される。

$$\Delta k = \Delta k_{\text{MIR}} - (\Delta k_{\text{pump}} - \Delta k_{\text{idler}}) = \frac{n_{\text{MIR}}^o}{\lambda_{\text{MIR}}} - \left(\frac{n_{\text{pump}}^e}{\lambda_{\text{pump}}} - \frac{n_{\text{idler}}^o}{\lambda_{\text{idler}}} \right) \quad (2.25)$$

ここでは励起光であるアイドラー光の高周波成分を pump とし、低周波成分を idler とする。GaSe は Type I 位相整合を取るため、pump の屈折率だけ結晶角 θ に依存して式(2.7)のように変化する。また、GaSe は、アイドラー光と中赤外光のエネルギー領域で透明であるため、常光線と異常光線の主屈折率はセルマイヤーの公式により記述できる。以下に GaSe のセルマイヤーの公式とそのパラメータを表す。

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \frac{D}{\lambda^6} + \frac{E}{\left(1 - \frac{F}{\lambda^2}\right)} \quad (2.26)$$

	A	B	C	D	E	F
n^o	7.443	0.405	0.0186	0.0061	3.1485	2194
n^e	5.76	0.3879	-0.2288	0.1223	1.855	1780

表 2.2 (a) GaSe のセルマイヤーの公式のパラメータ

この式から求めた屈折率から式(2.7)の異常光線屈折率を求めることが出来、それらを式(2.25)式に代入することによって、位相不整合 Δk を計算することが出来る。実験条件に沿って、ポンプ光（高周波のアイドラー光）の中心波長を 1642 nm に固定して、アイドラー光（低周波のアイドラー光）の波長と結晶角 θ をパラメータとして、式(2.24)のsinc関数で表される発生効率の計算を行った。（図 2.19 (a),(b)）に結晶の厚み $L = 250 \mu\text{m}, 500 \mu\text{m}$ を代入した時の発生効率を示す。 θ_{in} は結晶内部でのビームと結晶面のなす角度であり、実際の結晶角 θ はスネルの法則から導出することが可能である。計算では共同研究者の北尾氏にもご協力いただいた。

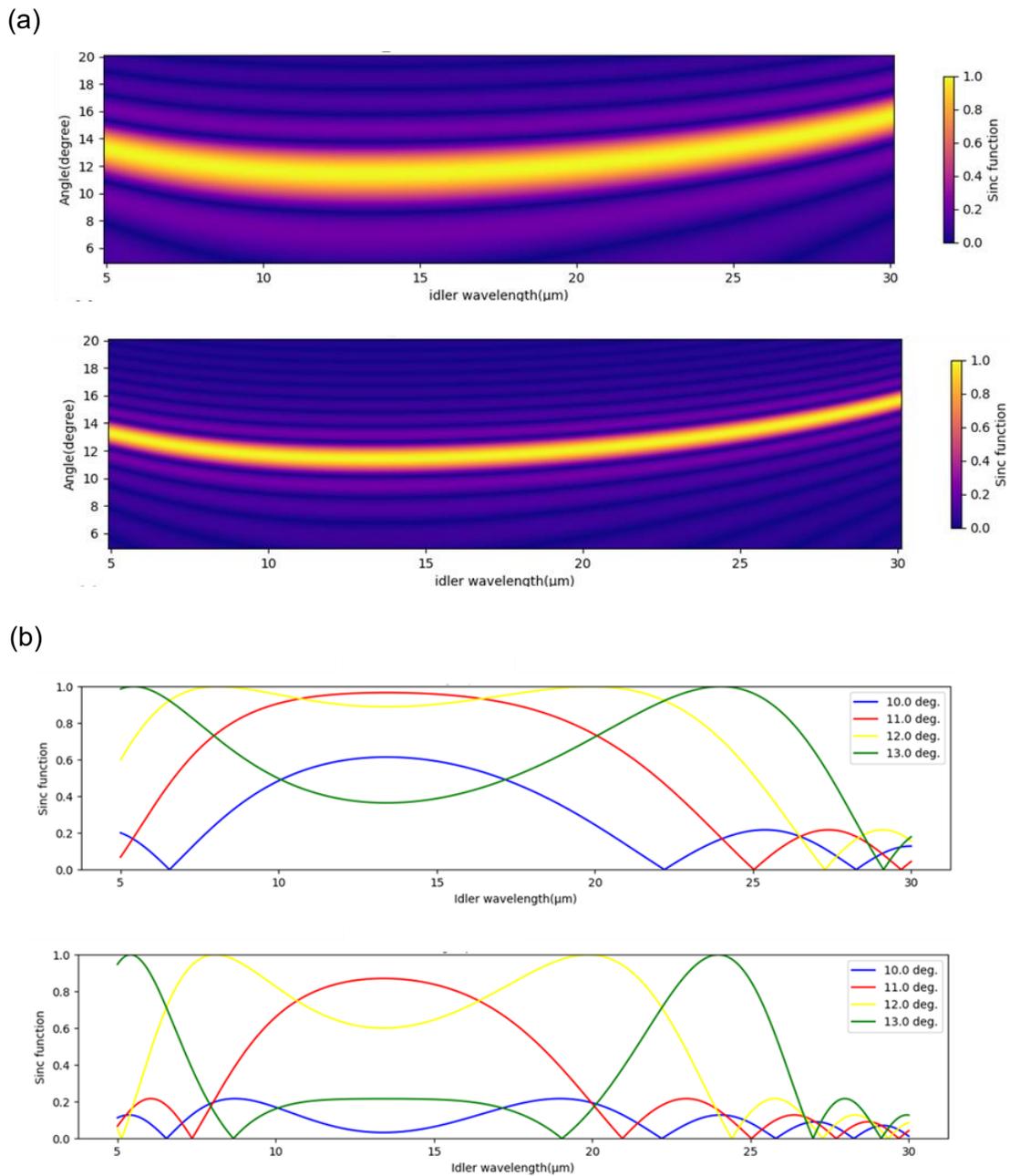


図 2.19 (a) ポンプ光波長 1642 nm に固定した場合の発生効率（sinc 関数）。(b) θ を定数とした場合の sinc 関数。

計算の結果から、 $\theta_{in} = 12^\circ$ ($\theta \approx 34^\circ$) または $\theta_{in} = 11^\circ$ ($\theta \approx 31^\circ$) の時に発生効率が大きく、同様の条件 (ポンプ光波長 1650 nm) での結晶角を計算した先行研究の値 ($\theta = 34^\circ$) ともよく一致している。この計算結果から、今回の結晶の厚みとポンプ光の波長の条件でも中赤外パルスの発生が期待できる。また、結晶の厚みにより発生効率の帯域が大きく変化していることが分かる。そこで本研究では結晶の厚み毎に EO sampling を行って中赤外光周波数の確認を行った。

2.4 Electro optical (EO) sampling による中赤外光電場波形検出

2.4.1 EO sampling とは

本研究では、中赤外パルスの電場波形を検出する方法として Electro optical sampling (EOS) を用いた。EO sampling は、光電場に比例して結晶の屈折率が変化するポッケルス効果を応用することによって、CEP 安定な光パルスを検出する手法である。

ここではテラヘルツ光電場波形の測定を例に、その検出方法について説明する。図 2.20 に EO sampling の概要を示す。まず ZnTe や GaP といった 2 次の非線形光学結晶 (EO 結晶) に、電場波形を検出するためのプローブ光パルスを入射しておく。次に $\lambda/4$ 板で、結晶を透過したプローブ光パルスを円偏光にする。これを偏光子により各偏光成分に分けて、バランス検出器で各偏光強度の差分を検出しておく。この時の強度の差分は 0 である。

ここに電場振幅 E_{THz} のテラヘルツ光電場を入射すると、ポッケルス効果により屈折率変化 $\Delta n(\propto E_{THz})$ が生じる。この時結晶を透過したプローブ光パルスは、 Δn に比例して各偏光成分に位相差 $\Delta\Gamma$ が生じ、プローブ光は楕円偏光へと変化する。ここで $\Delta\Gamma$ に比例する偏光の強度差 ΔI を検出することによって、電場波形を検出することが出来る。

EO sampling では電場波形の測定だけではなく、電場振幅の見積もりも行うことが出来る。テラヘルツ光パルスの電場振幅は以下の式で記述できる [88]。

$$E_{THz} = \frac{\lambda_0}{2\pi n_0^3 r} \arcsin\left(\frac{I_{||} - I_{\perp}}{I_{||} + I_{\perp}}\right) \quad (2.27)$$

ここで λ_0 はプローブ光パルスの中心波長、 l は非線形光学結晶の厚み、 n_0 は λ_0 に対する結晶の屈折率、 r はポッケルス係数である。 $I_{||}$ 、 I_{\perp} はバランス検出器で検出した各偏光の光強度を表す。ここまで、テラヘルツ光パルスの電場波形検出を例に EO sampling の方法について紹介したが、テラヘルツ光パルスを検出する場合と中赤外パルスを検出する場合ではいくつか異なる点が存在する。

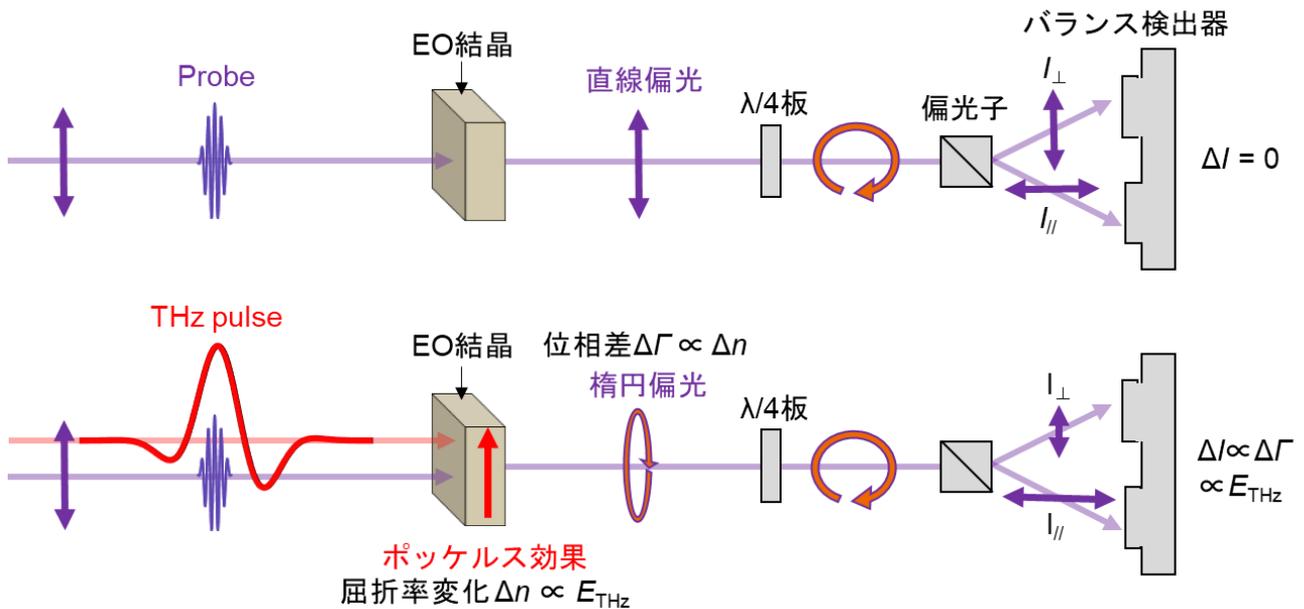


図 2.20 EO sampling によるテラヘルツ光電場波形検出系

2.4.2 2 次 の 非 線 形 光 学 結 晶 LiGaS_2 を 用 いた EO sampling

EO sampling を行うために使用される 2 次 の非線形光学結晶は、ポンプ光とプローブ光のエネルギー領域で透明である必要がある。ここで、EO sampling にも他の非線形光学効果と同様、ポンプ光とプローブ光の位相整合条件を考える必要がある。

本研究では、ポンプ光である中赤外パルスの電場波形を観測するために、NOPA により発生したエネルギー $1.7 \text{ eV} \sim 2.4 \text{ eV}$ の可視極短パルスをプローブ光として用いている。テラヘルツ光パルス電場波形検出に用いている結晶は GaP、ZnTe などが挙げられるが、これらの結晶の光学ギャップはそれぞれ約 2.3 eV であり、プローブ光による吸収が生じるため適切ではない。また、他の研究グループで EO sampling 結晶として用いられている GaSe も光学ギャップが 2.2 eV であり、同じ理由で使用することが出来ない。

そこで本研究では、EO sampling を行うための非線形光学結晶として、可視領域と中赤外領域でともに透過率の高い LiGaS_2 結晶を採用した[89]。本研究で使用した LiGaS_2 結晶の透過率については可視顕微分光装置と FT-IR 顕微分光装置により測定した(図 2.21)。測定結果から、 LiGaS_2 はプローブ光のエネルギー領域と $0.12 \text{ eV} (\sim 30 \text{ THz})$ 以上の中赤外エネルギー領域でも透明であることも確認した。

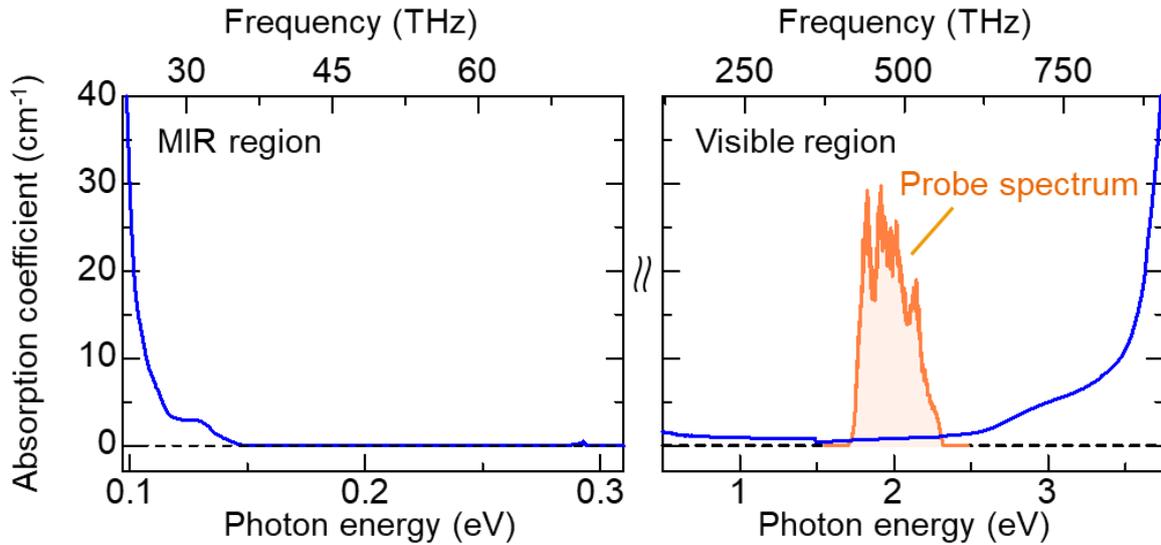


図 2.21 LiGaS₂の吸収係数（青線）とプローブ光スペクトル（橙線）の比較。偏光は光学軸に平行である。

位相整合条件とコヒーレンス長（中赤外パルスの検出可能な帯域）については、同研究室の森本によって計算されている。計算では、単純なポッケルス効果ではなく、プローブ光パルスとポンプ光パルスの和周波と、元のサンプリングパルスとの干渉する現象であり、検出効率は、和周波の発生効率に比例するとして考えている。和周波の発生効率は、以下の式で記述できる位相不整合 Δk から計算している[90]。

$$\Delta k = \frac{n_{\text{Vis-H}}^e}{\lambda_{\text{Vis-H}}} - \left(\frac{n_{\text{MIR}}^o}{\lambda_{\text{MIR}}} + \frac{n_{\text{Vis-L}}^o}{\lambda_{\text{Vis-L}}} \right) \quad (2.28)$$

添え字の Vis-L は波長 650 nm のプローブ光、Vis-H は中赤外光とプローブ光の和周波を表す。計算の結果、厚さ 20 μm の LiGaS₂ 結晶(Type I, $\theta = 40^\circ$, $\varphi = 0^\circ$)を使用し、中心波長 650 nm ($\sim 1.9 \text{ eV}$)のプローブ光パルスを使用する場合、4-13 μm (23 THz \sim 75 THz)までの中赤外パルスを検出が可能であるとされている(図 2.22)。この考え方は中赤外光電場波形の検出感度向上において非常に重要である。詳細については第 3 章で述べる。

本研究でも同様に、Type I 位相整合を取る厚さ約 20 μm の LiGaS₂ 結晶を EO sampling に利用した。厚さ 1 mm の CaF₂ 基板に同じカット角の 1 mm の LiGaS₂ 結晶を貼り付け、20 μm にまで研磨したものを使用した。研磨については光学技研にご協力いただいた。

次に中赤外パルスの電場振幅の見積もり方法について説明する。先述したように EO sampling による電場振幅の見積もりは(2.27)の式で記述できる。しかし、この式は結晶の厚み l 、ポッケルス係数 r が正確に見積もられている場合に限る。使用した LiGaS₂ は結晶の厚みを正確に見積もることは難しい上、一般的に利用されている非線形光学結晶 ZnTe, GaP と比べてポッケルス係数の値を正確に見積もった先行研究が少ない。

そのため中赤外パルスの電場振幅は、その電場波形とパルスエネルギー、集光面積から、第1章でも説明した以下の電磁気学のエネルギー保存則を利用して、最大電場振幅 E_{\max} を計算する方法が一般的に用いられている。本研究でもこの方法を利用した。

$$E_{\max} = \sqrt{\frac{\eta_0 U_{\text{pulse}}}{\pi w^2 \int E_{\text{normalized}}(t)^2 dt}} \quad (2.29)$$

中赤外パルスの空間分布はガウシアンであると仮定した。ここで w は中赤外パルスのビーム径(1/e半径)、 η_0 は真空のインピーダンス、 U_{pulse} はパルスエネルギー、 $E_{\text{normalized}}(t)$ は規格化した電場波形である。 w はナイフエッジ法(Appendix A 記載)で測定し、 U_{pulse} はパワーメータで測定した。電場波形については、EO samplingにより測定した。

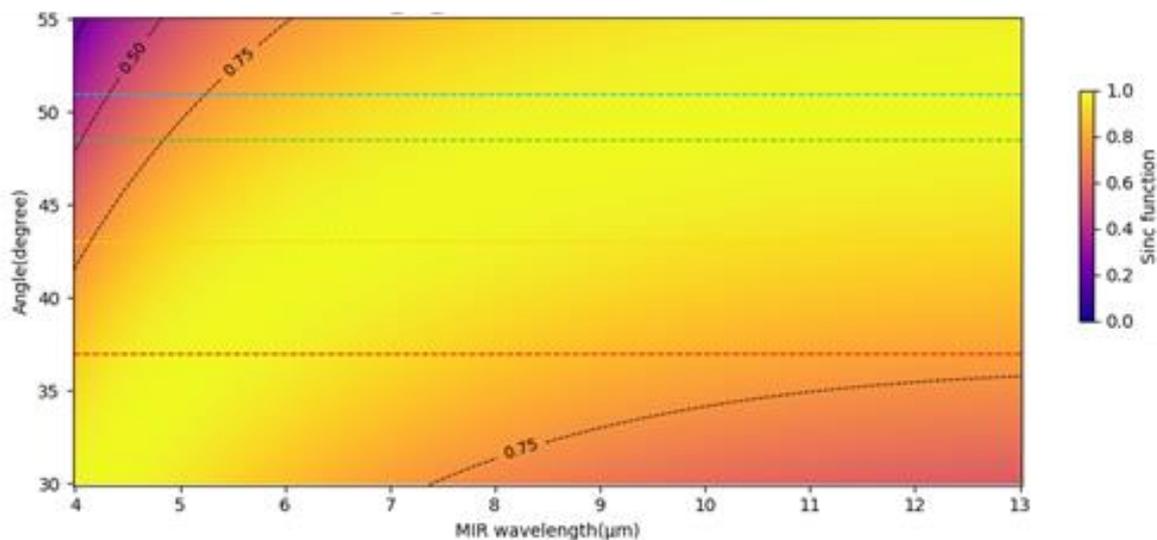


図 2.22 和周波の発生効率 (EO sampling の検出効率) を表す sinc 関数。LiGaS₂ の結晶の厚みが 20 μm として計算している。縦軸は結晶角 θ 、横軸は中赤外パルスの周波数である。以上[89]の文献を参照。

2.4.3 中赤外光電場波形検出の光学系

EO sampling による中赤外光電場波形検出系について図 2.23 に示す。FM1 と Si で引き回したビームは第 3 章のフィードバック制御の部分で使用する。なお Si では反射光：透過光を 6:4 の比率で分割している。

2.3.4 で発生した中赤外パルスは Al mirror (AM1-2) と Al mirror を使った Periscope (PS-AM) によりビームの高さを上げた。その後 Wire-Grid 偏光子(WG: KRS-5 基板 thorlab 社製)を透過した。WG を入れた理由は、GaSe 結晶の Type II 位相整合により発生した横偏光の中赤外パルスを除去し、Type I 位相整合から生じる縦偏光の中赤外パルスのみを取り出すためである。WG 透過後、AM3 により垂直に軸外し放物面鏡 PM2 (有効焦点距離 EFL = 50.8 mm) により一度集光し、PM3 (有効焦点距離 EFL = 152.4 mm) で受けることによって、ビームの大きさを 3 倍にまで拡大した。拡大したビームは最後に穴あきの PM3 (有効焦点距離 EFL = 50.8 mm) で集光しながら LiGaS₂ 結晶(LGS)に入射した。

中赤外パルスの光路は、ビームを目で見て調整することが出来ない。これは励起光である 2 つのアイドラー光を非同軸に GaSe に入射しているため、アイドラー光と同軸に中赤外パルスが生じるとは限らないためである。そこで図に示すように M13 と Flipper mirror 3(FM3)により He-Ne laser のビームを導入した。調整方法としては Aperture3-4(AP3-4)の後ろに中赤外光の出力を測定するためのパワーメータを入れて、中赤外光が AP を一番通過する位置を探し、中赤外光の光路を保存する。次に AP3-4 を通るように M13-FM3 により He-Ne laser の光路を調整する。AP を通過したことを確認したら、He-Ne laser のビームを見ながら光路の調整を行う。AM3 以降の光路については AP4 と LGS の位置にピンホールを置き、同様の調整を行った。これにより中赤外光の光路を決定できる。ただし、中赤外光と He-Ne laser のビームの広がり (divergence) は異なるため、光路を決定した後に一軸ステージに乗せた PM3 を黒矢印の方向に微調整し、PM3-PM4 の間でナイフエッジを行うことによって、ビーム径が平行光になっているかどうかを確認した。EO sampling 測定とサンプル測定に必要な Chopper は、中赤外光が切れるのを防ぐために PM2-PM3 の集光されている所に設置した。

プローブ光の光学系は 2.2.5 で説明した通りで、FM2 により電場波形検出用のプローブ光を引き回す。プローブ光は、PM1 (有効焦点距離 EFL = 152.4 mm) で PM4 の穴を通過させて LGS 結晶に集光した。LGS を透過したプローブ光は一度平凸レンズ 1 (L1: $f = 120$ mm) で平行光に直し、再び L2 ($f = 400$ mm) で集光しながら、 $\lambda/4$ (QWP) と Glan Laser Prism (GLP) と Balance detector(BD)を利用することによってバランス検出を行った。

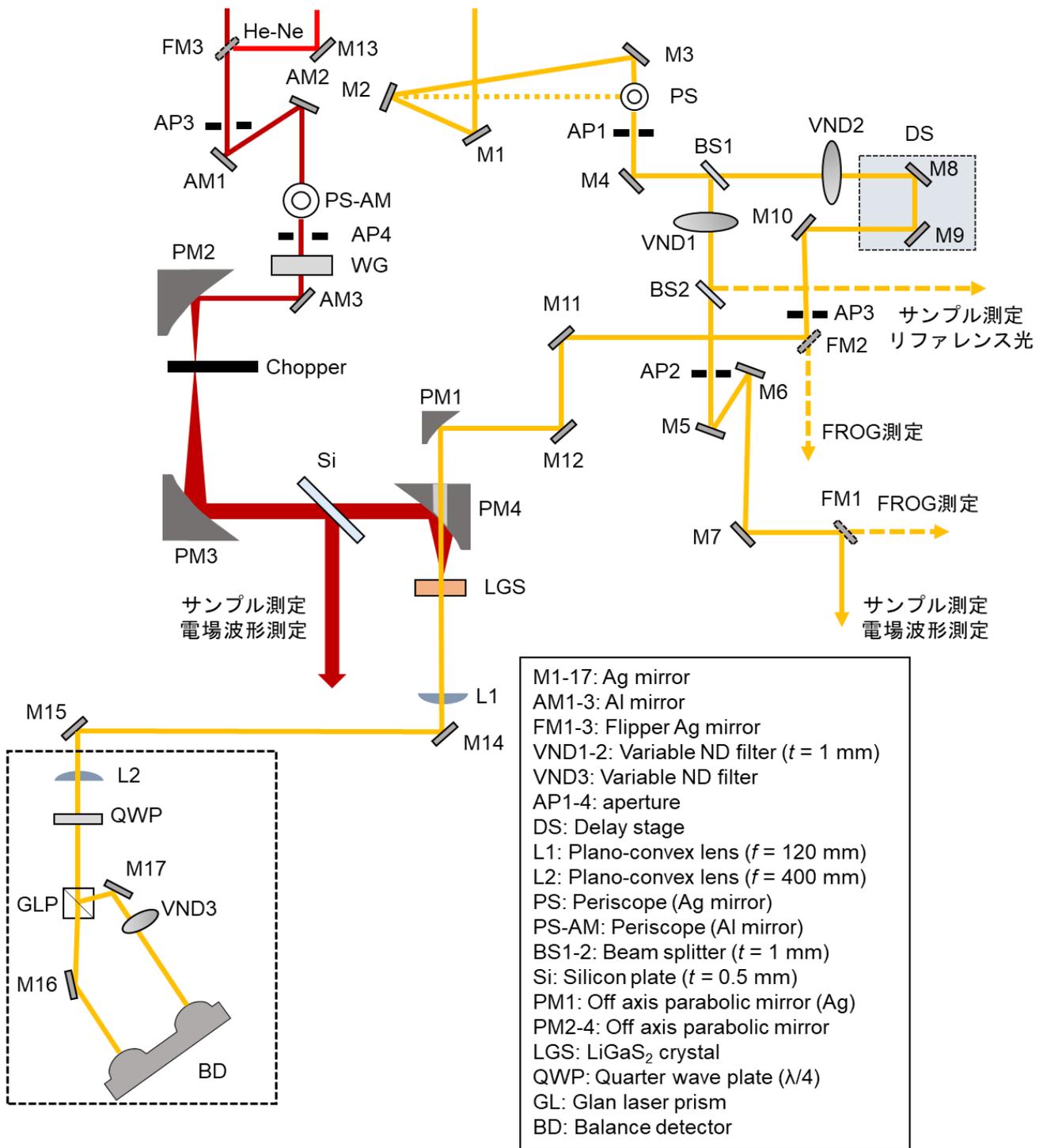


図 2.23 中赤外光電場波形検出の光学系

2.5 中赤外パルスの電場波形検出結果

2.5.1 中赤外パルスの発生・検出エネルギー領域

まず、発生と検出が可能な中赤外パルスのエネルギー領域を調査するために、励起光のアイドラー光の波長と結晶角を変更して EO sampling を行った。結果、中心エネルギーが 0.12 eV~0.17 eV (28 THz~42 THz)の中赤外光電場波形を観測することに成功した (図 2.24 (a), (b))。

中心エネルギーの範囲が制限されているのは、主に EO sampling に用いている LiGaS₂ 結晶の吸収と、空気中の水の吸収によるものである (図 2.24 (c))。より低エネルギーの中赤外パルスを使う場合、プローブ光のエネルギーをより低エネルギーに変更する必要がある。この場合は、NOPA により発生したアイドラー光を用いる方法[91]や中空コアファイバーを利用した方法で、可視光よりエネルギーの低い近赤外領域のプローブ光を発生して GaSe を EO 結晶として利用することが望ましい[80]。

より高エネルギーの中赤外パルスを利用する場合、中赤外パルス発生後の光学系全体を乾燥空気中でパージして系全体の湿度を下げる必要がある。ただし、本研究で利用するエネルギー領域は 29 THz~40 THz までであるのと、光学系全体を覆うこと自体が困難であったことと、次章で示すフィードバック制御への影響を考えて導入は行わなかった。

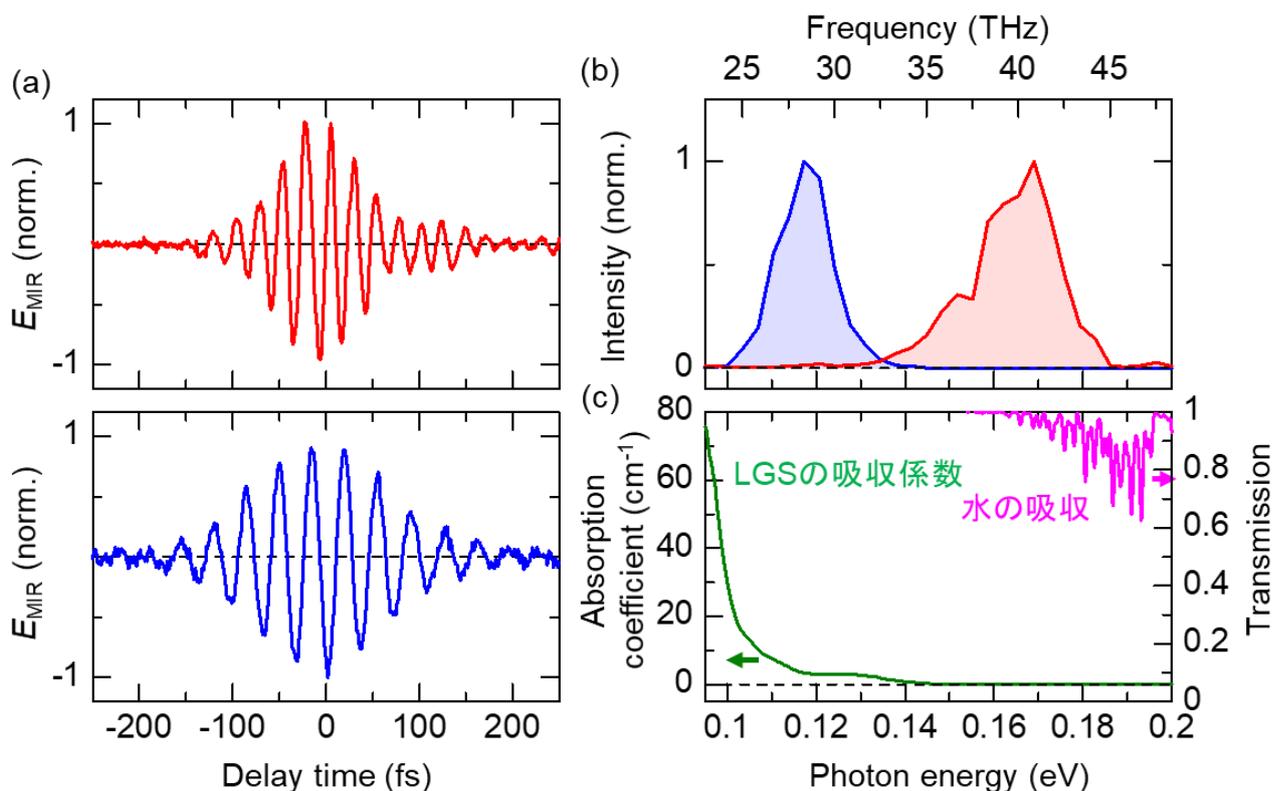


図 2.24 (a)EO sampling により得られた電場波形。A が高エネルギー上限の中赤外パルスで、B が低エネルギー下限の中赤外パルスを表す。(b) 電場波形のフーリエワースペクトル。(c) LiGaS₂(LGS)の吸収係数と水の吸収のエネルギー。

2.5.2 GaSe 結晶の厚みに対する中赤外パルススペクトル

次に GaSe 結晶の厚みを変えて、中赤外パルススペクトル帯域について確認を行った。先述したように中赤外パルスを発生する結晶には厚さ $500\ \mu\text{m}$ と $250\ \mu\text{m}$ の GaSe を使用して、中赤外パルスの発生強度が最大になるように GaSe の結晶角を調整した。アイドラー光の波長は固定している。本測定の結果について図 2.25 に示す。中赤外パルススペクトル半値全幅については、GaSe の厚さが $500\ \mu\text{m}$ の場合 $17\ \text{meV}$ 、厚さが $250\ \mu\text{m}$ の場合 $34\ \text{meV}$ となった。また、それぞれのサイクル数は、およそ 6 サイクルと 8 サイクルとなった。第 4 章と第 5 章の研究のようにフロッケ状態を観測する場合、ポンプ光となる中赤外パルスは狭帯域でマルチサイクルの電場となる方がよい。このように中赤外パルススペクトル幅が狭帯域であれば、特定の赤外フォノン共鳴励起しやすい。従って、第 4 章、5 章の物質測定では全て厚さ $500\ \mu\text{m}$ の GaSe を使用した。

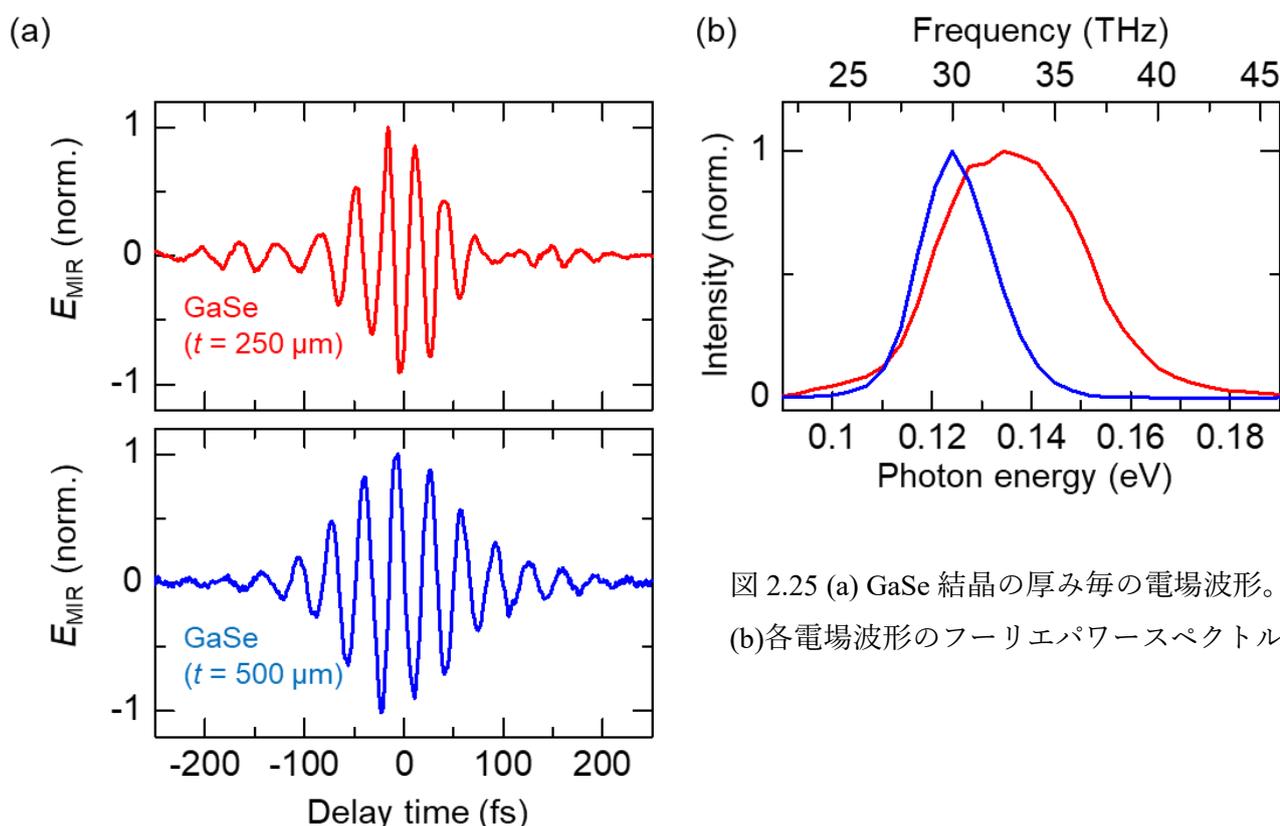


図 2.25 (a) GaSe 結晶の厚み毎の電場波形。
(b) 各電場波形のフーリエパワースペクトル

2.6 本章のまとめ

中赤外パルスを用いたサブサイクル分光を行うため、非同軸 OPA を用いた可視極短プローブ光パルスの発生と 2 台の OPA を用いた CEP 安定かつエネルギー可変な中赤外ポンプ光パルスの発生を行う光学系を構築した。プローブ光パルスのエネルギー範囲は $1.7\ \text{eV} \sim 2.3\ \text{eV}$ であり、FROG によって、パルス半値全幅 (FWHM) が約 $10\ \text{fs}$ であることを見積もった。これは、一般的な中赤外パルスの電場周期 $30\ \text{fs}$ よりも十分に短く、サブサイクル分光のプローブ光として使用することが可能である。次に、現時点でサブサイクル分光に利用可能なポンプ光のエ

エネルギー範囲について確認するために、EO sampling による電場波形検出を行った。その結果、中心エネルギー0.12 eV~0.17 eV の中赤外パルスの検出に成功した。EO sampling の結果から、中赤外パルスを用いたサブサイクル分光が可能であることも実証した。最後に GaSe の結晶の厚み毎の中赤外光電場波形のサイクル数およびエネルギー帯域に関して測定を行い、厚さ 500 μm と 250 μm の場合での帯域の半値全幅はそれぞれ 34 meV と 17 meV となった。また、厚さ 500 μm の GaSe によって発生した中赤外パルスは、約 8 サイクルのマルチサイクルな電場であることを確認することができた。この結晶を利用すれば、フロック状態の観測や特定の赤外フォノンの励起が行いやすいと考えられる。

第3章 中赤外光電場位相のフィードバック制御

第2章において、中赤外パルスを用いたサブサイクル分光系の構築を行った。しかし、フロッケ状態のような電場位相敏感な応答を観測するためには、長時間における電場位相の安定性が不可欠である。本章の研究では、第2章で示したサブサイクル分光系に、能動的な CEP 制御を施す「フィードバック制御システム」を導入することによって、長時間の中赤外電場波形の位相安定性を実現した研究について述べる。3.1節では、第2章で構築したサブサイクル分光系を用いて、長時間の電場波形の位相安定性について評価した結果を示す。3.2節では、3.1節で得られた結果をもとに、電場位相の揺らぐ原因について説明する。3.3節では、実際に構築したフィードバック制御システムの光学系について述べる。3.4節では、行ったフィードバック制御の方法について説明する。そして、3.5節で、フィードバック制御を行った場合の電場位相の安定性を評価した結果について述べる。最後に、3.6節でまとめを行う。

3.1 中赤外光電場位相の安定性評価

サブサイクル分光では、言わずもがな、電場の位相安定性が非常に重要である。特に、周期が数 10 fs スケールの中赤外電場をサブサイクル分光に用いる場合、位相の安定性を約 1 fs 以下にまで抑える必要がある。しかし、実際の光学系では、室温や機械の振動に起因した光路長揺らぎによって、電場位相が不安定になることが先行研究でも報告されている。このような外部に起因した位相揺らぎは、第1章と第2章で説明したように、非線形光学結晶の差周波発生を用いるだけでは、制御することは不可能である。

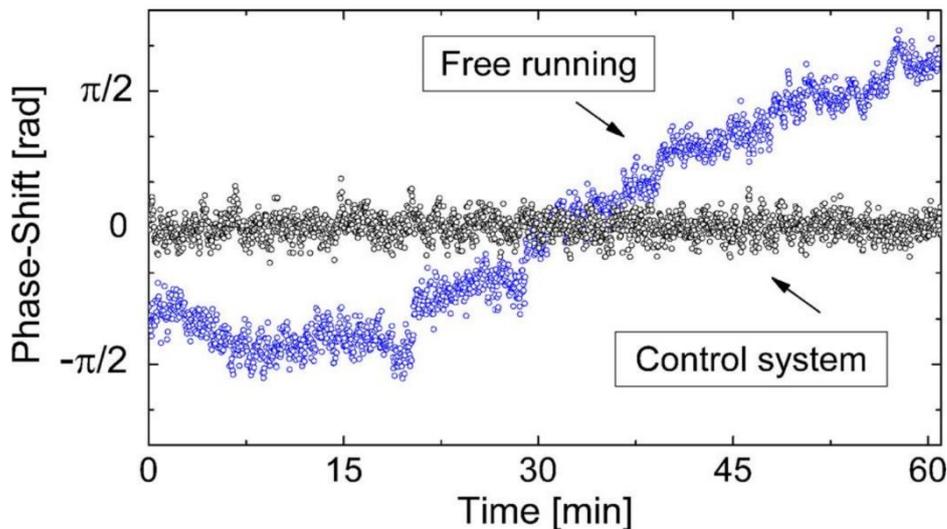


図 3.1 フィードバック制御がある場合（黒丸）とない場合（青丸）の中赤外電場位相の変化。中赤外光の周波数は 17.7 THz である [92]。

このような位相揺らぎは、外部から位相の変化量に相当する光路長を補正することによって制御することが出来る。例えば、Manzoni らは、ゲートパルスと中赤外パルスとの間の差周波を、ゲートパルスと再び干渉させて算出した位相変化を用いて、中赤外パルスの CEP のフィードバック制御を行っている[92]。フィードバックがある場合とない場合での CEP 変化を示した結果を図 3.1 に示す。フィードバック制御がない場合、中赤外パルスの CEP は、1 時間当たり π (rad) シフトしていることが分かる。実験環境にも依存するが、第 2 章で構築したサブサイクル分光系でも、同様に位相シフトが生じることが予想される。

そこで、まず初めに、第 2 章で構築したサブサイクル分光系において、観測される電場波形の位相安定性について評価した。その結果を図 3.2 に示す。(a)は電場波形を時間軸上で並べた 2 次元プロットを示す。青色部分が電場振幅の最小値、赤色部分が電場振幅の最大値を示す。(b)は(a)の青印で示す部分の電場波形を取り出した図である。2 次元プロット上の 42 min 付近で見られる信号の消失は、電場波形を観測するプローブ光の強度が不安定になったことが原因である。図 3.2(b)の破線で示すように、中赤外電場波形の振動する電場が時間によって変化していることが分かる。さらに、電場位相は、振動の変化の他、緩やかに電場波形の包絡線が変化していく様子も見られた。2 次元プロットから、中赤外電場の振動位相の変化 $\Delta\Phi$ について計算した結果、 $\Delta\Phi = 3.3\pi$ (rad/hour) という結果が得られた。位相が π だけ変化するという事は、電場によって引き起こされる応答も π ずれることに対応する。このままでは、電場位相敏感な応答について検出することは不可能である。

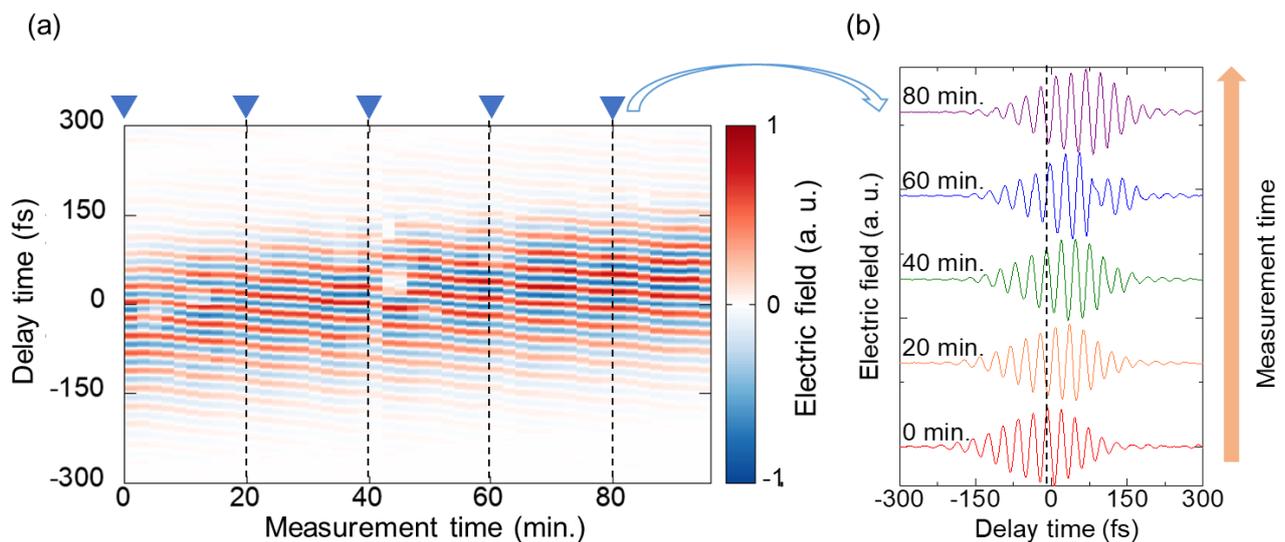


図 3.2 (a)中赤外電場波形を時間軸上に並べた図。詳細については本文に記載。
 (b) (a)の青印部分の電場波形を測定時間毎に並べた図。

これらの振動位相の変化については、先行研究でも示されていたように、外部環境に起因した光路長の揺らぎが考えられる。そこで、最も光学系の光路長に影響を及ぼすことが予想される、室温の変化と、電場位相変化との相関について調査を行うことにした。

図 3.3(a),(b)にそれぞれ測定した室温変化と、中赤外電場位相の変化について比較した図を示す。実際の測定では、電場波形測定の開始時間と、光学系付近の温度変化測定の開始時間を揃えて行った。測定の結果、電場位相の変化と室温変化には、強い相関があることが判明した。また、光学系付近の温度変化は約 ± 0.4 °Cという非常に高い温度の安定性を示していたにも関わらず、室温変化に同期して、1分あたりに約 1.7 fs のスケールで振動していることが分かった。

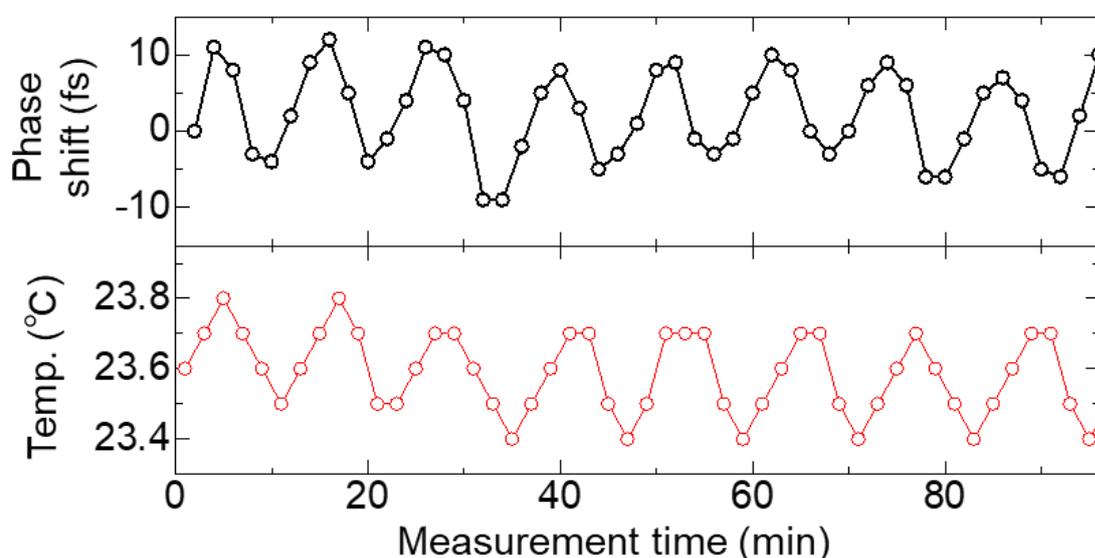


図 3.3 中赤外電場波形の位相の経時変化（上図）と光学系付近の温度の経時変化を比較した図。

一方、先述したような能動的な電場位相制御は、全ての位相変化に対して制御できるわけではない。これは、非線形光学結晶を利用した受動的な電場位相制御と比べて、位相変化の情報を取得してから、その変化に対して補正を行うだけの時間が必要となるからである。この補正を行う時間の範囲で、位相が大きく変化してしまう場合、外部から電場位相を制御することは不可能となる。

そこで、温度変化をさらに抑制するために、光学系全体を覆う囲いを設計した（図 3.4）。光学系の囲いには、レーザーと光学系を囲うビニールカーテン（青矢印）と、光学系全体を囲うアクリル板を設計した（赤矢印）。その結果、温度の変化を ± 0.3 °Cから ± 0.05 °Cにまで抑制することが出来た（図 3.5 下図）。しかし、囲いを設計した後でも、温度の変化はわずかに残っており、その温度変化によっても位相が約 ± 2 fs 変化していた。また、緩やかに位相が変化する成分は同様に生じていた。



図 3.4 光学系全体を覆うために設計した囲い。詳細は本文に記載。

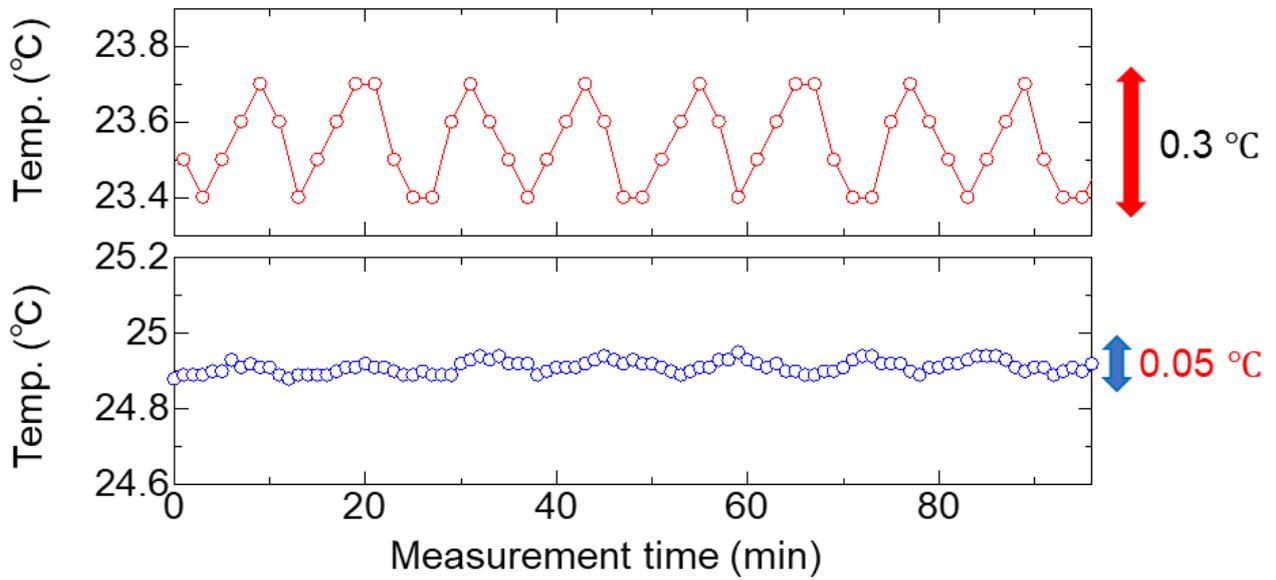


図 3.5 囲いがない場合（上図）とある場合（下図）の光学系付近の温度変化の比較。

3.2 電場波形の位相変化の要因について

前節では、室温の変化に同期して位相変化が生じていることが判明し、外部からの温度変化の抑制を行った。電場位相の変化は、温度変化に伴う光路長の揺らぎに起因していると考えられる。この節では、フィードバック制御を行う前に、位相の変化の要因について詳細に説明する。

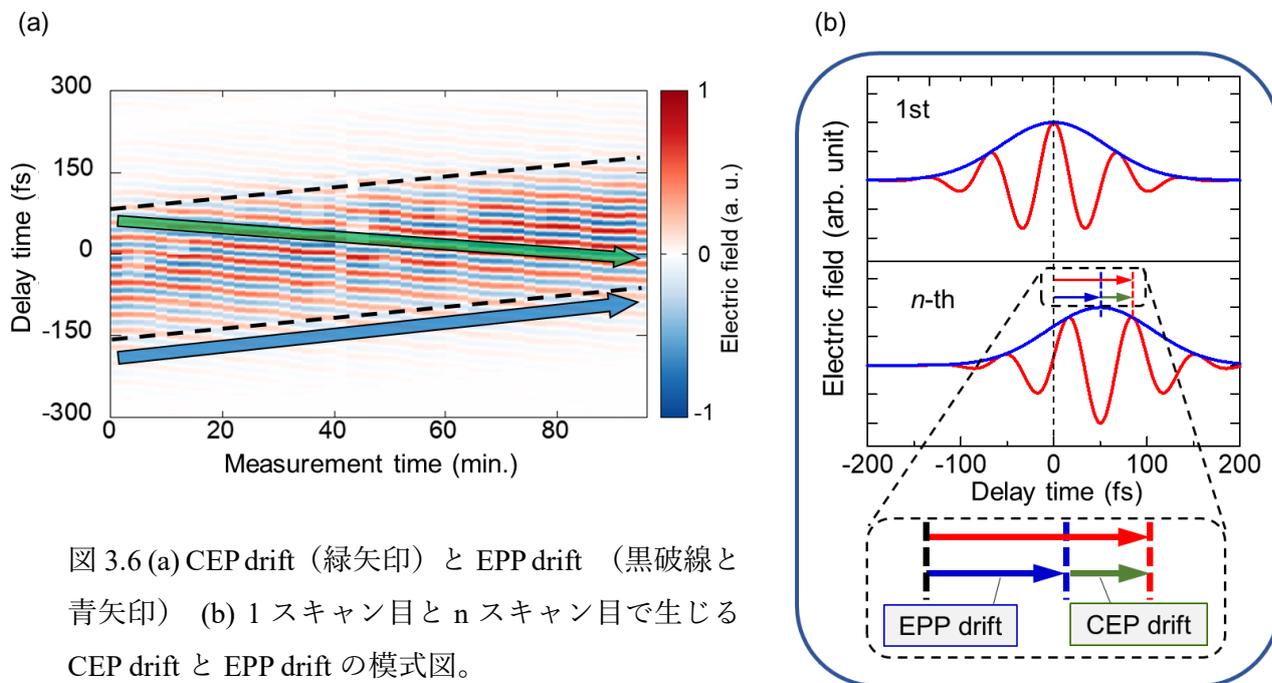


図 3.6 (a) CEP drift (緑矢印) と EPP drift (黒破線と青矢印) (b) 1 スキャン目と n スキャン目で生じる CEP drift と EPP drift の模式図。

図 3.2 で示した 2 次元プロットについて再度注目する。緑矢印で示すように、中赤外電場の CEP が時間によって変化していることが分かる (図 3.6(a))。一方、図の青破線と青矢印で示すように、電場波形の包絡線全体がシフトすることによって、電場波形の位相が変化していることが分かる。以下、2 つの位相の変化を、CEP drift、および EPP drift (EPP: Envelope peak position) と呼ぶことにする (図 3.6(b))。

CEP drift の原因については、先行研究でも報告されており、2 台の OPA から出力されるアイドラー光間の光路長差に起因している [92]。EPP drift については、ポンプ光とプローブ光の光路長差に起因していると考えられる。中赤外電場位相を完全に制御するためには、この CEP drift と EPP drift の両者を補正する必要がある。

最後に、EPP drift と CEP drift による電場位相の変化を ± 1 fs にまで抑制する場合、抑制すべき光路長の変化量を求める。まず、EPP drift については、ポンプ光とプローブ光の光路長差が直接位相に関係する。従って、 ± 1 fs に EPP drift を抑制するためには、光路長の変化を 300 nm にまで抑制する必要がある。これは、全体の光路長 (~ 8 m) の約 3.8×10^{-6} % の揺らぎに相当する。一方、CEP drift については、OPA の光路長差がアイドラー光の波長によって増幅される。以下この理由について簡単に説明する。

励起光に利用したアイドラー光の電場 (idler 1, idler 2) を次式によって表す。

$$E^{\text{idler1}} = E_0^{\text{idler1}} \cos(k_1 z - \omega_1 t) \quad (3.1)$$

$$E^{\text{idler1}} = E_0^{\text{idler1}} \cos(k_2 z - \omega_2 t) \quad (3.2)$$

ここで idler 1 の光路長が Δl 変化した場合、差周波発生過程(DFG)により発生する中赤外パルスの電場は、以下ようになる。

$$E^{\text{MIR}}(z, t) = E_0^{\text{MIR}} \cos[(k_2 - k_1)z - (\omega_2 - \omega_1)t + k_1 \Delta l] \quad (3.3)$$

この時の位相差は $k_1 \Delta l (= 2\pi \Delta l / \lambda_1)$ となり、idler 1 の波長 λ_1 によって増幅される。中赤外パルス発生に利用しているアイドラー光の波長が約 $2 \mu\text{m}$ であることを考慮すると、 $\Delta l = 1 \mu\text{m}$ の時、位相が π ずれることになる。(3.3)式を考慮に入れると、電場周期 30 fs の中赤外パルスに対し、CEP の変化量を 1 fs に抑える場合、OPA 間の光路長の揺らぎは約 40 nm にまで抑える必要がある。これは、2 台の OPA 間の光路長差($\sim 2 \text{ m}$)の約 $2 \times 10^{-6} \%$ の揺らぎに対応する。

このような非常に小さい光路長揺らぎを、囲いなどの外部からの補正によって完全に制御することは不可能に近い。また位相変化の原因は、温度変化以外にも存在する可能性は大いにある。しかし、それら全ての要因を除去するのは現実的ではないと言える。

そこで、これらの位相を完全に制御するために、図 3.7 の緑破線部分と青破線部分に、それぞれ光路長を補正する光学系を組み込み、フィードバック制御を行うことを試みた。光路長の補正方法の詳細は、3.3 節で説明する。

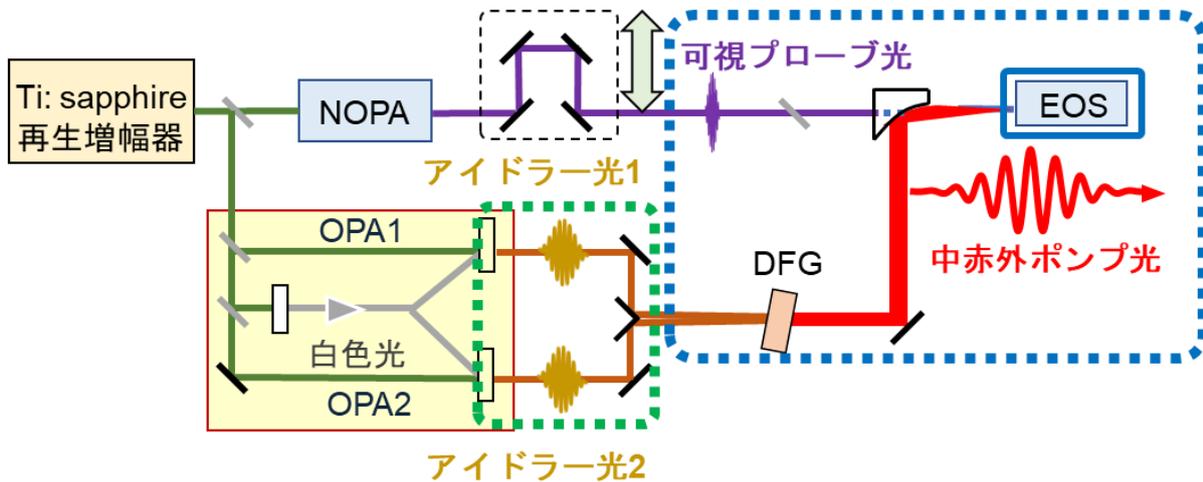


図 3.7 実際の光学系と位相変化が生じる部分を示したもの。光学系の詳細は、第 2 章に記述。CEP drift はアイドラー光 1 とアイドラー光 2 の光路長差の揺らぎに起因して引き起こされる (緑破線部分)。EPP drift は中赤外ポンプ光と、可視プローブ光の光路長差に起因して引き起こされる。

3.3 節 フィードバック制御の光学系の構築

3.3.1 電場波形とサンプルの同時測定

フィードバック制御を行うためには、当然、電場波形をモニターする光学系の構築が必要となる。そこで、第 2 章で構築した測定系に加えて、サンプル測定を行うための光学系を構築した。

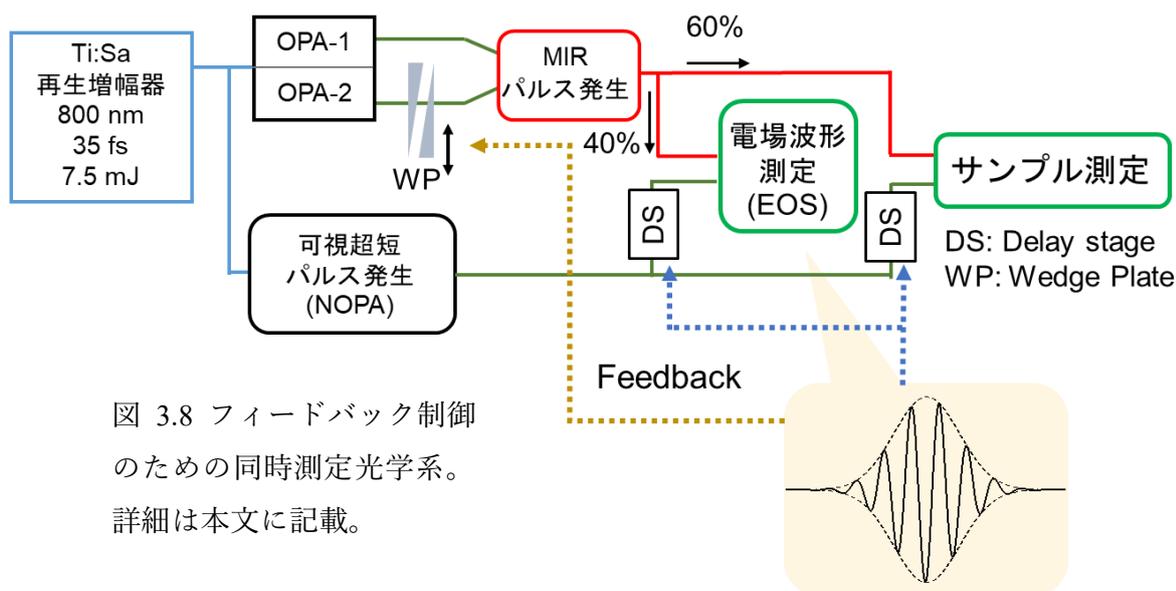


図 3.8 フィードバック制御のための同時測定光学系。
詳細は本文に記載。

図 3.8 にサンプルと電場波形の同時測定の光学系の概要図を示す。中赤外パルスを厚さ 500 μm の Si を用いて中赤外パルスを分割し、プローブ光パルスは第 2 章で説明した Beam splitter により分割する。これらのパルスをそれぞれ、電場波形をモニターするための EO sampling (EOS) の光学系と、サンプル測定および EO sampling を行う光学系に使用した。EOS で取得した電場波形の情報から、位相の変化を計算し、黄色破線の矢印と青矢印で示す部分で光路長の補正を行う。ここで、それぞれの光路長の補正方法について説明する。

先述したように、CEP drift に起因する OPA 間の光路長差は、idler 光の波長によって増幅される。そのため、数 10 nm オーダーの光路長を補正する必要がある。そこで、OPA 間の光路長差は、 CaF_2 製の楔形の Wedge Plate (WP) ペアを使用することによって補正した。ここで WP の寸法について図 3.9 に示す。WP 全体の長さを 3.5 mm、中心における厚みは 1.4 mm、楔の角度は 4° であり、OPA の出力波長に対応する近赤外領域の屈折率は 1.43 となっている。この WP ペアのうち、片方の WP を自動遅延ステージ (シグマテック製、分解能 50 nm) に乗せて、図の矢印の方向に移動することによって、光路長の制御を行った。例えば、WP を 50 nm 挿入することによって、光路長が 1.5 nm だけ増加する。

EPP drift の補正には、シグマテック製自動遅延ステージ (シグマテック製、分解能 5 nm) によって補正した。遅延ステージは光路を往復しているため、時間分解能は 0.03 fs である。

補正方法と位相変化量の計算方法の詳細は、3.4節で説明する。

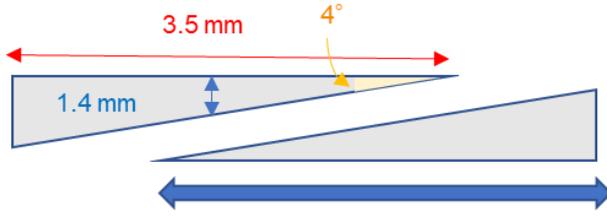


図 3.9 使用した WP の外形図

3.3.2 電場波形測定における SN 比の向上

より正確に、電場波形の位相変化を観測するためには、SN 比の高い測定が必要不可欠である。本節では、バランス検出器前に、プローブ光のスペクトルの一部をカットするフィルターを挿入することによって、SN 比の向上を行った先行研究について紹介する。

EO sampling では、プローブ光の位相変調（各偏光の位相差）を検出することによって、位相差に比例した電場波形を検出できることを 2.4.1 で述べた。以下 EO sampling について 2 次の非線形光学効果の表式を利用して議論する。この議論は文献[93]を参照にして行った。

中赤外光とプローブ光を同軸に入射する場合を考える（図 3.10(a)）。EO sampling の信号はプローブ光の各偏光成分 a, b の強度 I_a, I_b の差分である。この時 EO sampling の信号 S は次式で記述することが出来る。

$$S = I_a - I_b = \varepsilon_0 c \text{Re} \int_0^{+\infty} |a(\omega)|^2 \varphi(\omega) d\omega \quad (3.4)$$

ω はプローブ光の中心周波数、 $a(\omega)$ は振幅を表す。またプローブ光の中心周波数は、そのバンド幅に対して十分大きいものと仮定している。 $\varphi(\omega)$ は各偏光成分の位相変化の差 $\varphi_a - \varphi_b$ である。ここで中心周波数 Ω の中赤外光を入射したとする。その場合次式で表すように、各偏光方向に中赤外光とプローブ光の和周波(SFG)と差周波(DFG)が発生する。

$$E_a = E_{a0}(\omega) + E_{a,\text{SFG}}(\omega + \Omega) + E_{a,\text{DFG}}(\omega - \Omega) \quad (3.5)$$

$$E_b = E_{b0}(\omega) + E_{b,\text{SFG}}(\omega + \Omega) + E_{b,\text{DFG}}(\omega - \Omega) \quad (3.6)$$

$$E_{\text{probe}}(\omega) = E_0 \exp(-i\omega t) \quad (3.7)$$

$E_{a0}(\omega), E_{b0}(\omega)$ は元のプローブ光の電場 E_{probe} における a, b の偏光成分を表す。SFG と DFG により生じる位相変化は次式により表される。

$$\varphi_a(\omega, \tau) = \frac{E_{a,\text{SFG}}(\omega + \Omega) + E_{a,\text{DFG}}(\omega - \Omega)}{iE_{a0}(\omega)} \quad (3.8)$$

$$\varphi_b(\omega, \tau) = \frac{E_{b,\text{SFG}}(\omega + \Omega) + E_{b,\text{DFG}}(\omega - \Omega)}{iE_{b0}(\omega)} \quad (3.9)$$

τ はプローブ光に対する中赤外光の遅延時間である。また $E_{a0}(\omega) = E_{b0}(\omega) = 1/\sqrt{2}E_0$ である。ここでSFGとDFGの足し合わせは中赤外光と中心周波数 $+\Omega$ だけ変化したプローブ光の電場の積に比例した以下の式で表される。

$$(E_{\text{SFG}} + E_{\text{DFG}}) \propto i \int_{-\infty}^{+\infty} \{ \text{Re} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega; \Omega, \omega - \Omega) \times E_{\text{MIR}}(\Omega) E_{\text{probe}}(\omega - \Omega) \times \exp(-i\Omega\tau - i\omega t) \} d\Omega \quad (3.10)$$

$E_{\text{MIR}}(\Omega), E_{\text{probe}}(\omega - \Omega)$ はそれぞれ中赤外光と中心周波数 $+\Omega$ だけ変化したプローブ光の複素振幅を表す。最後に各偏光成分の非線形感受率を $\chi_{\text{eff}}^a, \chi_{\text{eff}}^b$ と置き直して、 $\varphi(\omega)$ を計算すると次式のようになる。

$$\varphi(\omega) = \varphi_a(\omega, \tau) - \varphi_b(\omega, \tau) \quad (3.11)$$

$$\propto \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Re} \left\{ \chi_{\text{eff}}^{(2)} A_{\text{MIR}}(\Omega) A_{\text{probe}}(\omega - \Omega) A_{\text{probe}}(\omega) \exp(-i\Omega\tau) \right\} d\Omega \quad (3.12)$$

$\chi_{\text{eff}}^{(2)} = \chi_{\text{eff}}^a - \chi_{\text{eff}}^b$ であり、 $A_{\text{MIR}}(\Omega), A_{\text{probe}}(\omega - \Omega), A_{\text{probe}}(\omega)$ はそれぞれ中赤外光、中心周波数 $+\Omega$ だけシフトしたプローブ光の電場、プローブ光の電場の振幅を表す。 $\exp(-i\Omega\tau)$ はEO samplingによる信号が中赤外光の振動数を持つことを示している。またこの式から、EO samplingの信号はシフトしたプローブ光と元のプローブ光に依存し、それぞれの光がスペクトル上で重なる部分でEO samplingの信号が最も大きくなるのが分かる。

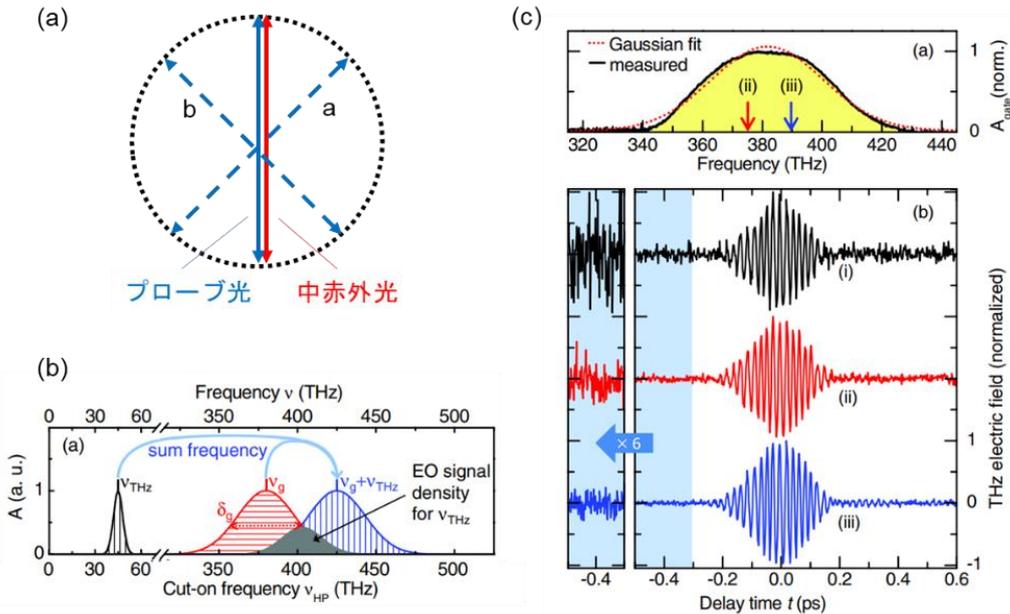


図 3.10 (a)バランス検出される偏光成分 a, b (b) 中心周波数 $\nu_{\text{THz}} = 45$ THzの中赤外光を入射した場合のEO信号の領域(灰色部分)と(c)(ii)と(iii)のカットオン周波数を持つフィルターを検出器前に挿入した場合の電場振幅とノイズの関係。左図はノイズ領域[94]。

Huberらは、中赤外パルスをもEO samplingで取得する際に、プローブ光と元のプローブ光においてスペクトル上で重なっている部分をフィルターによって取り出すことによって、信号のSN比の向上に成功している[94] (図3.10 (b),(c))。

本測定でも同様に、中心エネルギー2.0 eVのプローブ光に対しバランス検出器前にバンドパスフィルターを挿入して中赤外光電場波形の検出を行った。EO samplingの信号は中赤外光パルスの中心周波数や、プローブ光のスペクトルに依存するため、実験条件に応じて、中心エネルギー2.07 eV \pm 0.035 eVと1.91 eV \pm 0.03 eVのフィルター1,2を使い分けた(図3.11(a),(b))。

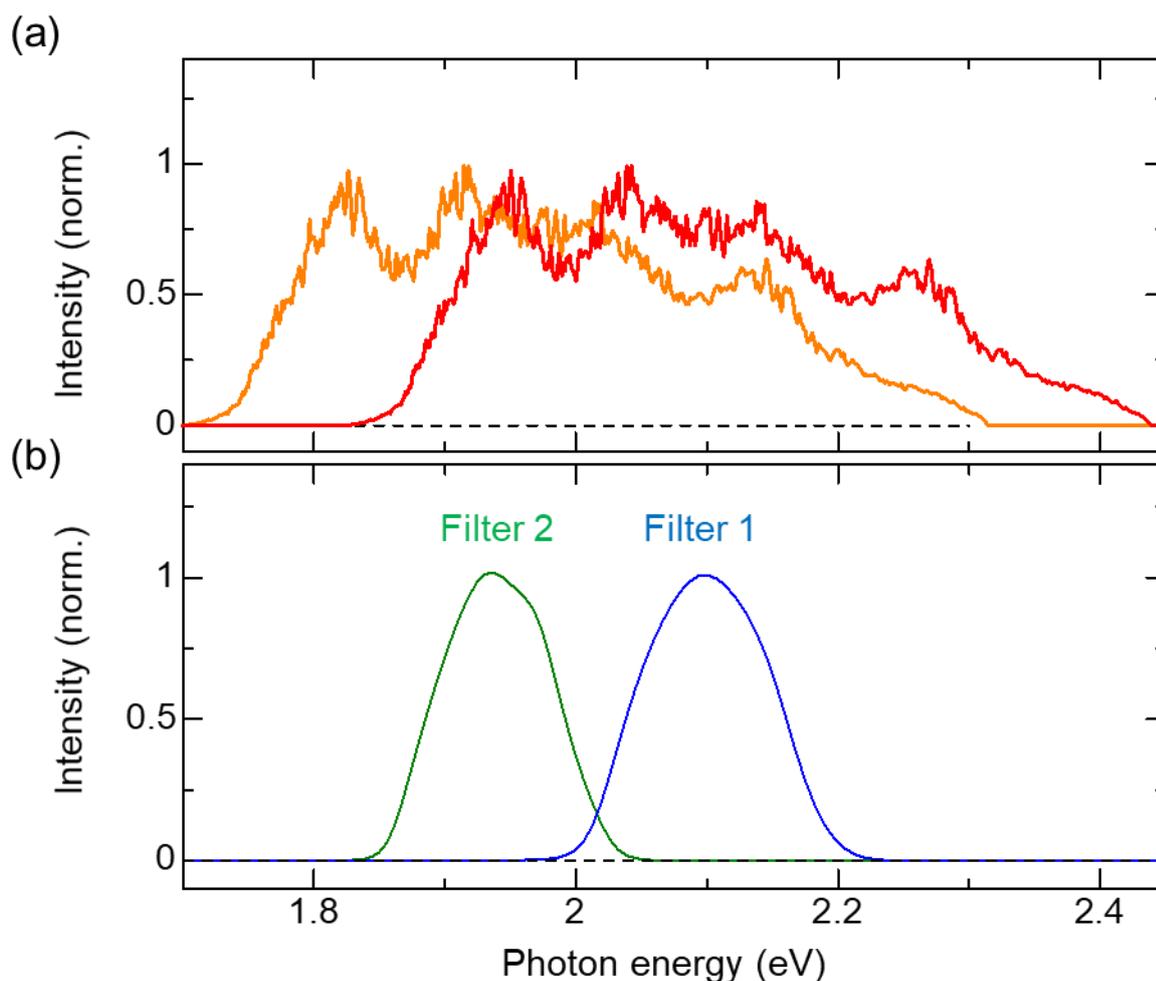


図3.11 (a) 図2.11のプローブ光スペクトル(橙線)と周波数30 THz(光子エネルギー124 meV)だけシフトしたプローブ光スペクトル(赤線)の比較。2つのスペクトルの重なり部分でEO samplingの信号が最も大きくなる。(b)バランス検出器前に挿入したバンドパスフィルターの透過スペクトル。詳細は本文に記載。

3.4 フィードバック制御

3.3 節で、フィードバック制御を行うための光学系について説明した。本節では、実際に行ったフィードバック制御について詳細に説明する。

3.4.1 フィードバック制御の概要

フィードバック制御のダイアグラムを図 3.12 に示す。最初のステップで、リファレンス用の電場波形を測定する。次のステップで、EOS による電場波形測定と、ポンププローブ分光測定を同時に開始する。ポンププローブ測定データは、そのまま信号積算を行い、データを保存する。EOS 測定の波形データは、リファレンスの電場波形のデータと比較することによって、EPP drift と CEP drift による位相変化量を計算する。計算後、EPP drift については Delay Stage (DS) によって補正し、CEP drift については、WP ペアによって補正する。この補正を、中赤外電場波形を取得可能な 30 秒の時間で繰り返し行うことによって、フィードバック制御を行った。

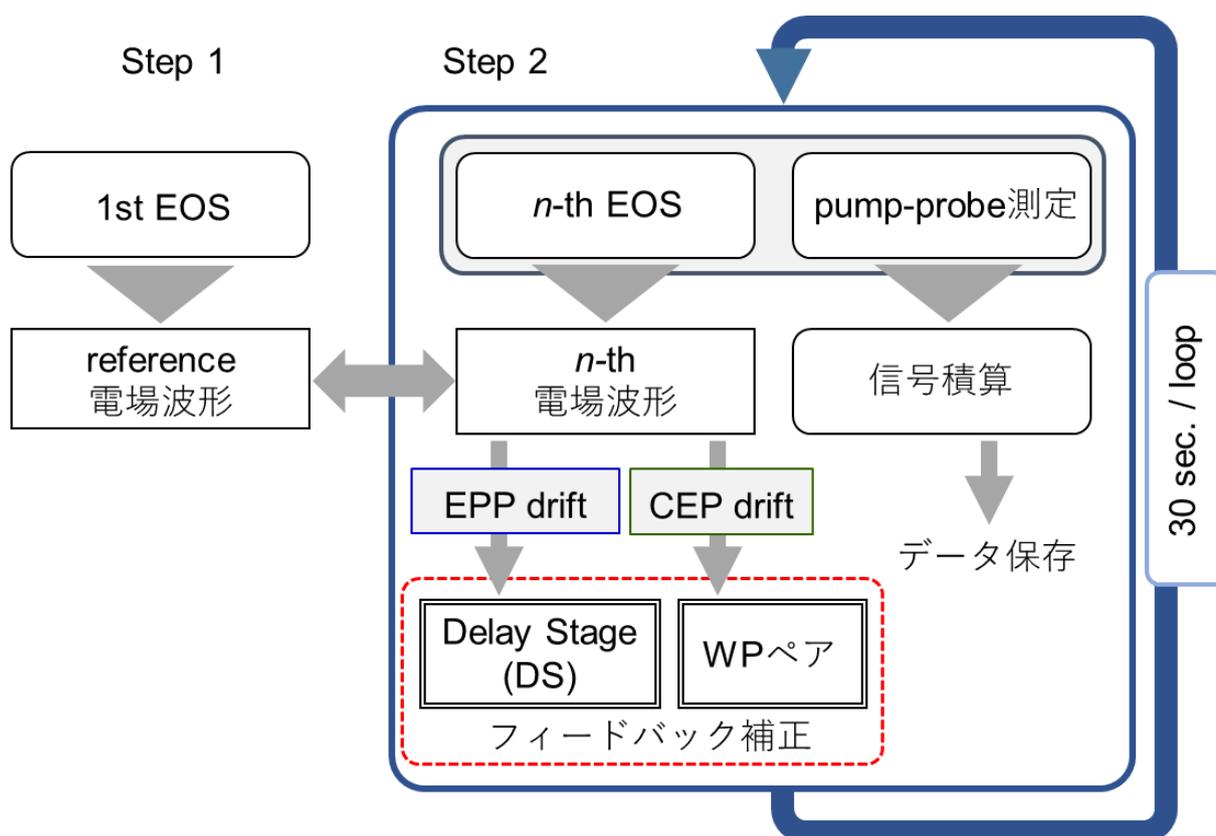


図 3.12 フィードバック制御のダイアグラム。詳細は本文に記載。

3.4.2 サンプル測定データ取得方法

3.4.1 のフィードバック制御を行う時間範囲である 30 秒では、-150 fs~150 fs の時間範囲のデータしか取得することが出来ない。本項では、-150 fs~150 fs 以上の時間領域のダイナミクスを取得する場合について説明する、

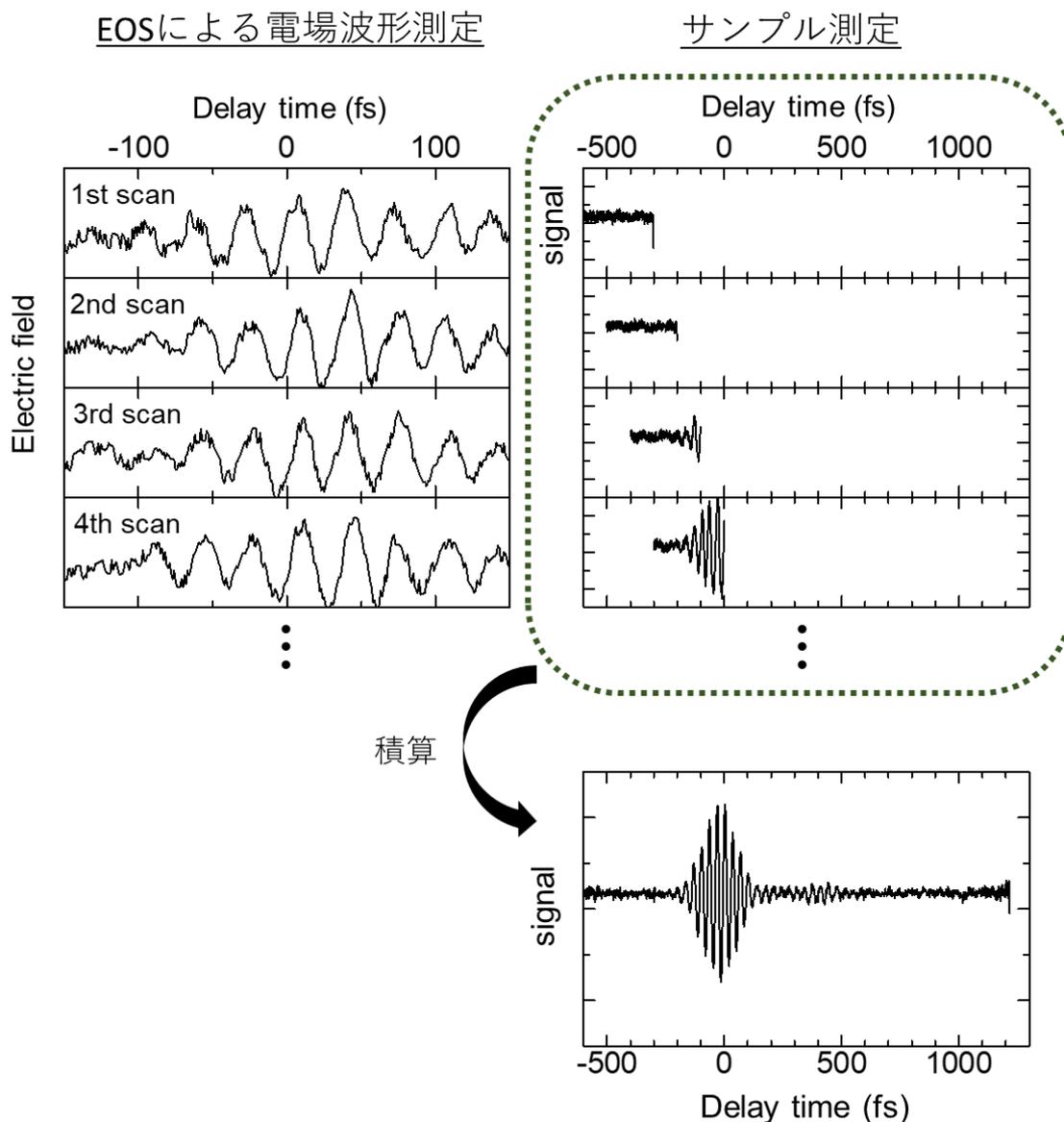


図 3.13 フィードバック制御とサンプル測定の過程。

サンプル測定とフィードバック制御の過程について図 3.13 に示す。波形をモニターするための EOS 測定は、-150 fs~150 fs の時間範囲で測定を続ける。一方、サンプル測定の方では、1 scan 毎に測定する時間範囲を 100 fs ずらして測定を行い、各スキンのデータを積算することによって、長い時間領域のダイナミクスを測定することが出来る。

3.4.3 波形データの解析方法

この項では、波形データから EPP drift と CEP drift を計算する方法について述べる。CEP を決定するためには、搬送波とパルスの中心位置の情報の両方を知る必要がある。その場合、CEP drift と EPP drift の 2 つの位相を足し合わせた絶対位相を求めると良い。以下、絶対位相の求め方について説明する。

絶対位相の計算には、相互相関関数を用いた。リファレンス波形と n 番目に取得した波形との相互相関関数は、搬送波の位相が揃う時間シフト τ に対して極大を取る、フリッジパターンとなる (図 3.14(c))。相互相関関数の極大点における τ の値から、リファレンス波形と n 番目に取得した波形との絶対位相の差を計算することが出来る。また、極大点は中赤外パルスの振動周期と等しい周期で生じるため、 n 番目の波形の包絡線の中心位置に最も近いものを絶対位相の変化 ($\tau = \tau_n^{\text{abs.}}$) とした。

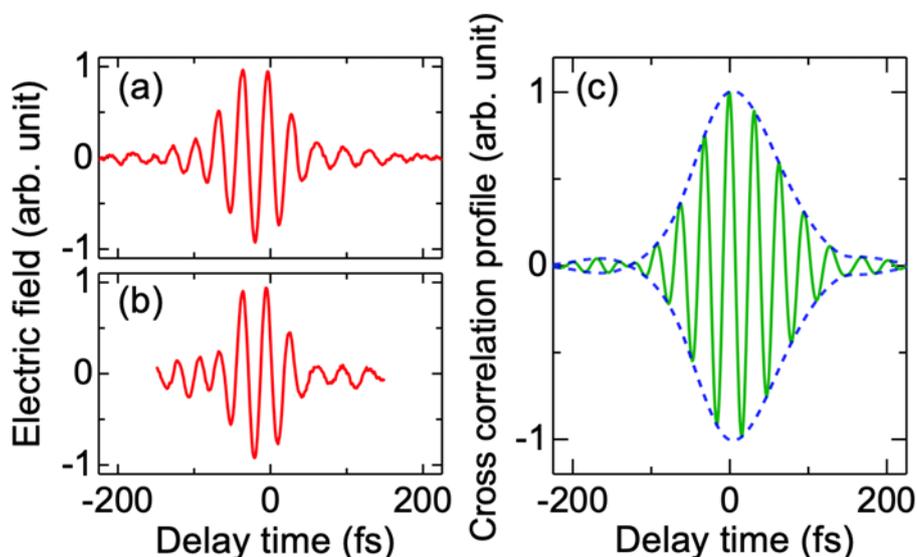


図 3.14 (a)リファレンス電場波形 (b) n 番目に取得した電場波形。(c) (a)と(b)の相互相関関数

次に、EPP drift の計算方法について述べる。EPP drift を求めるために、ヒルベルト変換からパルスの包絡線の形状を計算した。パルスの中心位置は、リファレンス波形と第 n 番目に取得した波形の相互相関関数を計算し、計算した相互相関関数の包絡線を求めた。この相互相関関数から、包絡線の揃う時間シフト $\tau_n^{\text{env.}}$ を求められる。

最後に、絶対位相のシフト量から包絡線のシフト量を差し引くことによって、CEP の変化量 τ_n^{CEP} を求めることが出来る。以上の解析方法で求めた $\tau_n^{\text{env.}}$ と τ_n^{CEP} をもとに、Delay Stage (DS) と WP ペアを用いて、位相ドリフトに起因する光路長ドリフトの補正を行った。

3.5 中赤外光電場位相の長期安定性の評価

本章の研究で構築したフィードバック制御システムの性能について評価するため、フィードバック制御がある場合とない場合でEOSを行い、長時間の電場位相誤差について調査した。フィードバック制御がある場合の電場波形の2次元プロットを図3.15に示す。図3.15(a)は、(b)の破線の位置で示した中赤外電場波形を示す。電場波形の周期は30.3 fsである。図3.15(b)は、電場波形の経時変化の2次元プロットであり、振幅の最大値を赤で表し、最小値を青で表している。全時間領域の波形の振幅は規格化している。5時間付近に見られる位相の乱れは、空調の温度の切り替わることが原因であり、除去することは出来ない。ただし、その他の時間領域では、位相が安定していることが確認出来る。

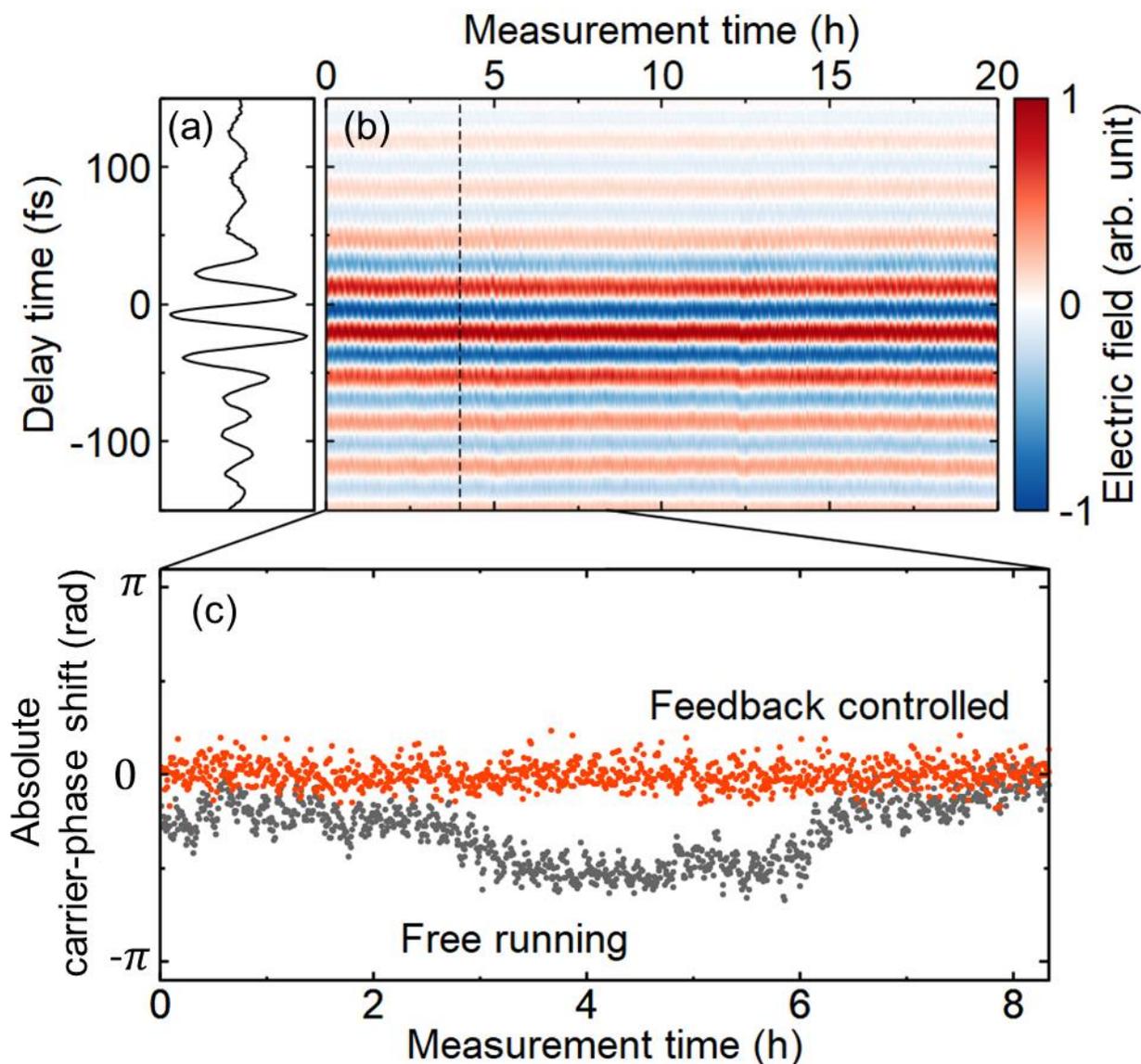


図 3.15 (a) (b)の破線部での中赤外パルス電場波形。(b)電場波形の経時変化の2次元プロット。(c)フィードバック制御がある場合とない場合の絶対位相変化の比較。

フィードバック制御がある場合とない場合の絶対位相の変化を、図 3.13(c)に示す。フィードバック制御がない場合(Free running)、20 時間のスケールで、絶対位相が π 反転していることが分かる。一方、フィードバック制御(Feedback controlled)がある場合、絶対位相の変化は比較的安定している。この絶対位相の標準偏差は 200 mrad であった。中赤外電場波形の周期 30.3 fs から、位相変化を時間に直すと、1 fs に対応する。

以上の結果から、EPP drift と CEP drift の両方について、フィードバック制御を行うことによって、20 時間で電場位相の誤差を 1 fs にまで抑えた高精度なサブサイクル分光系の構築に成功したと結論される。

3.6 本章のまとめ

本章では、中赤外電場位相を外部の光路長補正によって制御する、フィードバック制御システムの構築について説明した。

まず、初めに、長時間にわたり EO sampling を行うことによって、中赤外電場波形の位相安定性について評価した。その結果、室温の温度変化に完全に同期した電場波形の位相揺らぎが存在することが分かった。この位相揺らぎには、中赤外パルスの包絡線のずれ(EPP drift: Envelope Peak Position drift)と、搬送波の位相のずれ(CEP drift: Carrier Envelope Phase drift)の二種類が存在することが判明した。室温変化を軽減するために、光学系全体を覆う囲いを設計したが、それでも、約 0.05°Cのスケールで温度揺らぎが生じており、温度揺らぎに起因した位相変化を制御することが困難であった。

そこで、中赤外電場位相を外部から補正する、フィードバック制御システムを開発した。前段階として、サンプル測定と電場波形の測定を同時に行う光学系の構築と、バンドパスフィルターを用いた電場波形の SN 比の向上を行い、EPP drift と CEP drift の 2 種類の位相揺らぎの補正を試みた。2 台の OPA 間の光路長差の変化に起因した CEP drift と、中赤外パルスとプローブ光パルスの光路長差に起因した EPP drift について、楔形の分散媒質である Wedge plate と、Delay Stage を用いて、それぞれ補正を行った。

実際の測定では、位相が極力揺らがない 30 秒という時間で、電場波形測定とサンプル測定を同時に行い、最初に得られた電場波形と n 番目に取得した電場波形の相互相関関数を取ることによって、CEP drift と EPP drift の和に対応する絶対位相の計算を行った。また、同様の手法を用いて、EPP drift の量を計算し、最後に絶対位相と EPP drift から CEP drift の量を計算した。最後に計算結果をもとに、Wedge plate と Delay Stage を使って補正を行い、これらの過程を繰り返し行うことによって、電場位相のフィードバック制御を行った。

その結果、中赤外電場位相の誤差が、標準偏差で $\pm 1 \text{ fs}/20 \text{ h}$ という、長時間における高い電場位相安定性の実現に成功した。

以下の部分は学術雑誌に掲載予定であるため、規則に則り学位授与日から5年間、インターネットでの公開を制限しています。

第4章 (p.67-108)、第5章 (p.109-136)

第6章 総括

本章では、これまで述べた各章の内容やと本研究の結果、明らかになったことまとめる。最後に、本研究を基盤とした今後の展望と課題を述べる。

第1章 序論

レーザー技術の進展は、ピコ秒 (10^{-12} 秒) 以下の光と物質の相互作用を観測することを可能とした。その中でも、パルス光電場の位相制御技術が発展してから、光電場のサイクル内の応答を観測する「サブサイクル分光」が登場し、光によって引き起こされる物質の超高速現象の理解がますます深まりつつある。サブサイクル分光は、テラヘルツパルスの強電場を用いて、物質の電子状態を制御する研究に広く利用されていた。しかし、ここ最近になって、テラヘルツ光と可視・近赤外光の中間のエネルギーに当たる「中赤外パルス」を用いたサブサイクル分光が注目を集めている。中赤外光には、約 10 MV/cm に匹敵する超高強度電場の印加や、物質の赤外領域特有のフォノンの共鳴励起が可能な他、周期的（マルチサイクル）な電場として取り扱うことが可能である。中赤外パルスを用いてサブサイクル分光を行うことが出来れば、「フロッケ状態」の詳細な観測が期待できる。フロッケ状態とは、光電場などの周期的な外場下で実現される状態である。電子系に周期 Ω の外場を加えると、電子系のエネルギーから、光電場の光子エネルギーの整数倍離れた位置に新たな準位が形成される。この形成された準位全てを含めたものが、フロッケ状態である。このようなフロッケ状態が形成されると、高次サイドバンド放射、光誘起ホール効果、電子間反発の反転に伴う超伝導転移など、興味深い物理現象が発現されるとして、理論研究の分野を中心に注目を集めている。しかし、フロッケ状態を実験によって観測した先行研究の数は少ない。特に、強相関係のような電子相関の強い物質のフロッケ状態を観測した例は殆ど報告されていない。

以上の背景を踏まえ、本研究の目的を以下のように設定した。第一の目的は、位相制御中赤外パルスを用いたサブサイクル分光系の開発である。中赤外パルスを用いたサブサイクル分光の研究は、ドイツの2つグループ（より正確には、そこから独立した2グループを含めた4つのグループ）でしか報告されていない。これらの研究があまり行われていないのは、実験的な難しさによる。中赤外パルスの位相に敏感な応答を精密に観測するには、中赤外パルスの電場の位相の揺らぎを $\pm 1 \text{ fs}$ 程度まで抑制する必要がある。本研究では、この課題を解決するために、サブサイクル分光系の構築に加え、物質測定の際の電場位相の揺らぎを長時間にわたり抑えることを目指した。第二の目的は、構築したサブサイクル分光系を用いて、これまで観測が行われていなかった強相関係のフロッケ状態の観測を行うことである。具体的には、以下の二つの課題を設定し、サブサイクル分光測定を行った。

1. 中赤外フォノン励起によるフロッケ状態の形成、およびその観測
2. 中赤外周期電場印加によるフロッケ状態の形成、およびその観測

1については、中赤外パルスを用いてフォノンを励起することによって、電子フォノン相互作用を介したフロッケ状態の観測を行った。フォノン励起によるフロッケ状態については理論研究が数多く報告されているが、それを実験的に観測した例はない。そこで、強相関係の中でも特に電子フォノン相互作用の強い擬一次元モット絶縁体 K-TCNQ を対象に、中赤外フォノン励起によるフロッケ状態の形成と、その観測を試みることにした。2については、有限の光子エネルギーを持ち、周期電場であるという中赤外パルスの特徴を利用して、二次元モット絶縁体である銅酸化物 SCOC を対象としたフロッケ状態の観測を試みることにした。強相関係に分類される低次元モット絶縁体系では、odd-parity と even-parity の励起子準位に関係した大きな 3 次の非線形光学応答を示すが、これは、効率的にフロッケ状態が形成されることを期待させる。したがって、モット絶縁体のフロッケ状態に関しては、高次サイドバンド放射の他、励起子準位が交差する多体シェリー効果などモット絶縁体系に特有の物理現象が発見される可能性もある。二次元モット絶縁体系において、フロッケ状態を観測することは、これらの研究の足掛かりとなるはずである。

第 2 章 中赤外パルスの電場波形検出

本研究の基盤となるのは、中赤外パルスを用いたサブサイクル分光系の構築である。中赤外パルスを用いてサブサイクル分光を行うには、パルスの包絡線と搬送波の間の位相を示す Carrier envelope phase (CEP) を制御した中赤外パルスの発生と、中赤外パルスの電場周期 (~30 fs) よりも時間幅の短いプローブパルスの発生が必要である。

中赤外パルスの発生には、2 台の波長変換器(OPA)の出力を二次非線形光学結晶に入射することによるパルス間差周波発生過程を用いた。この手法では、CEP が一定の中赤外パルスの発生が可能な他、OPA の波長を変化させることにより、中赤外パルスの周波数を変化させることが出来る。本章の研究では、OPA のアイドラー光を励起光源として使用することによって、高強度の中赤外パルスの発生に成功した。

プローブ光パルスには可視極短パルスを用いるが、これは、非同軸 OPA(NOPA)の光学系を自作することにより得る必要がある。NOPA の光学系から、光子エネルギー 1.7 eV~2.3 eV という広帯域のスペクトルを持つ可視光パルスを発生し、石英とチャープミラーによって、パルスの群速度分散を補正するチャープ制御を行った。SHG-FROG を用いて可視光パルスのパルス幅を評価した結果、パルスの自己相関関数の半値全幅約 15 fs、パルス幅に直すと約 10 fs という値が得られた。また、調整によって、最短で 8 fs の時間幅の可視極短パルスを得ることに成功した。NOPA によって発生した可視極短パルスの時間幅は、中赤外パルスの電場周期 (約 30 fs) よりも十分に短い。従って、この可視極短パルスをプローブ光として用いることによって、CEP 制御された中赤外パルスに対する応答の観測が可能となる。

次に、これらの光パルスを組み合わせて、Electro optics sampling (EO sampling)を用いた中赤外光電場波形の測定を行った。EO sampling に必要な 2 次の非線形光学結晶には、可視プローブ

ブ光と中赤外光の両方のエネルギー領域において透明である LiGaS₂ を採用した。

上記の CEP 制御中赤外パルスの発生において、OPA の周波数を変化させ、発生および検出することができる中赤外パルスの周波数帯域について評価した。その結果、検出された中赤外パルスの周波数は、28 THz~40 THz であった。発生・検出帯域が制限される原因として、低周波領域(≤20 THz)については、検出 (EO sampling) に用いる LiGaS₂ 結晶の吸収が挙げられる。また、高周波領域については、中赤外パルスが空気中の水により、45 THz 以上の周波数を持つ中赤外パルスが吸収されることが原因である。GaSe で発生と検出が報告されている中赤外パルスの周波数は 10 THz~62 THz であるため、上記の原因を解決すれば、これらのエネルギー領域の中赤外パルスの発生を行うことが可能となる。

フロッケ状態を観測するには、比較的狭帯域でマルチサイクルとなる中赤外パルスが必要となる。サイクル数を変えるには、中赤外パルス発生に使用している 2 次の非線形光学結晶 GaSe の結晶の厚みを変えるのが有効である。そこで、厚みを変更した場合に得られる中赤外電場波形を測定した。厚さ 250 μm と 500 μm の GaSe 結晶を用いて、中赤外パルスを発生し、EO sampling を行った結果、厚さ 500 μm の GaSe 結晶において、エネルギー半値全幅 17 meV の狭帯域な中赤外光電場波形の観測に成功した。また、厚さ 250 μm の GaSe で発生した中赤外パルスのサイクル数が、6 サイクルであったのに対し、厚さ 500 μm の GaSe で発生した中赤外パルスのサイクル数は、8 サイクルであった。

第 3 章 中赤外電場位相のフィードバック制御

第 2 章で示した手法は、光源由来の CEP を制御する場合に利用される。しかし、実際の光学系では、実験室の温度や装置の振動などの実験環境の変化に起因して光学系の光路長が揺らぎ、中赤外パルスの電場の位相が変化する。そこで、中赤外パルスの電場の位相を安定化するために、中赤外パルスの電場波形を観測しながら光路長を補正するフィードバック制御システムを構築した。

まず初めに、EO sampling によって取得される中赤外電場波形の位相安定性について評価を行った。その結果、室温の変化に完全に同期した電場波形の位相の揺らぎが生じており、この位相の揺らぎには、中赤外パルスの包絡線ピークのずれ(EPP drift: Envelope peak drift)と搬送波の位相のずれ(CEP drift: Carrier envelope phase drift)の 2 種類が存在することが判明した。室温の変化による位相の変化を抑制するために、光学系全体を覆う囲いを設計したが、それでもなお約 0.05°C の温度揺らぎが生じており、この温度揺らぎに起因して中赤外電場波形の位相も変化していた。そこで、これらの位相変化を外部から補正するフィードバック制御システムを構築した。前段階として、試料の応答を測定する光学系に加えて、EO sampling によって電場波形をモニターするための光学系を構築した。次に、電場波形の位相変化を正確に評価するために、バンドパスフィルターをバランス検出器前に挿入することによって量子ノイズの軽減を行い、電場波形の SN 比を向上した。これらの光学系を用いて、EPP drift と CEP

drift の 2 つの位相の揺らぎを補正するフィードバック制御システムを構築した。CEP drift の原因としては、2 台の OPA 間の光路長差の変化が考えられる。そこで、楔形の分散媒質(wedge plate)ペアを導入し、一方の wedge plate を可変ステージで移動させることによって、CEP の制御を行った。EPP drift の原因としては、中赤外パルスとプローブ光パルスの光路長差の変化が考えられる。そこで、EPP drift の補正は、試料測定用の光路と、EO sampling を用いた電場波形測定用の光路の両方に可変遅延ステージを導入することによって行うこととした。

実際の測定では、電場波形の位相の揺らぎを無視することができる 30 秒の時間で、電場波形の測定と試料の応答の測定を同時に行った。その後、最初に得られた電場波形と、その後得られた電場波形の相互相関関数を取ることによって、EPP drift および CEP drift と CEP drift の和に対応する絶対位相の計算を行った。そして、2 つの計算結果から CEP drift の大きさを見積もった。最後に、位相のシフト量の計算結果にもとづいて、それぞれ wedge plate と可変遅延ステージによって、CEP drift と EPP drift の補正を行った。その結果、中赤外電場位相の誤差が、2 乗平均平方根で $\pm 1 \text{ fs}/20 \text{ h}$ という高い電場位相安定性の実現に成功した。

第 4 章 有機擬一次元モット絶縁体 K-TCNQ の中赤外フォノン励起によるフロッケ状態の観測

K-TCNQ のスピンパイエルズ相において、中赤外パルス励起によるサブサイクル反射分光測定を行った。目的は、2 量体化した TCNQ 分子の全対称分子内振動モード(a_g mode)を中赤外パルスにより励起し、電子フォノン相互作用の一種である EMV coupling を介して電子系のポテンシャル変調を引き起こすことによって、フロッケ状態を形成するとともにその観測を行うことである。

まず、中赤外パルスによって、2 つの a_g mode を励起した時に生じる、分子内遷移付近の電子状態変化をサブサイクルで検出することを試みた。測定の結果、 a_g mode を共鳴励起した場合、分子内遷移付近の反射光強度変化に、周期約 200 fs の遅い振動成分と周期約 14 fs の速い振動成分が重畳することを見出した。フーリエ変換を行った結果、振動成分は、2 つの a_g mode の倍波、和周波、差周波に対応した 4 種類の振動 (Oscillation A,B,C,D) によって構成されていることが分かった。各振動成分は、 a_g mode 励起により EMV coupling を介して生じる半占有軌道 SOMO のエネルギー準位変化の 2 乗に比例すると解釈される。この解釈にもとづいて振動成分のフィッティング解析を行った結果、振動成分の時間特性と強度スペクトルを再現することに成功した。また、振動成分の電場強度依存性の測定を行ったところ、各振動成分の振幅が電場強度の 2 乗に比例するという結果が得られた。以上の結果から、中赤外パルスを用いて、 a_g mode を共鳴励起することによって、EMV coupling を介した SOMO の準位のポテンシャル変調を実時間で観測することが出来たと結論される。

次に、実験によって観測された高周波振動成分が、 a_g mode 励起により生じたフロッケ状態からの光放射に起因していると考え、プローブ光エネルギー依存性の測定によりその実証を

試みた。測定の結果、各エネルギーにおいて高周波振動成分が観測されたが、その振幅は、高エネルギー側(~2.15 eV)と低エネルギー側(~1.80 eV)で極大を示した。高周波振動成分についてより詳細に議論するために、得られた測定結果全てに対してフィッティング解析を行い、2つの a_g modeの倍波と和周波に対応する Oscillation A (周波数 Ω_A)、B (周波数 Ω_B)、C (周波数 Ω_C) の振動強度スペクトルを抽出した。その結果、各スペクトルは、それぞれ $\pm\Omega_A, \pm\Omega_B, \pm\Omega_C$ だけエネルギーシフトさせたプローブ光の強度スペクトルと強い相関を持つことが判明した。3 次の非線形光学効果を用いて大瀧氏により定式化された反射率変化の表式は、これらの振動成分の強度が、もとのプローブ光電場のスペクトルと各高周波振動の周波数だけシフトしたプローブ光電場のスペクトルの積に比例していることを示唆している。実験結果は、この理論的な予測と合致することが分かった。定式化した結果には、プローブ光スペクトルの因子の他、フロッケ状態の形成に由来する非線形分極を決定する非線形感受率と、線形感受率に由来する因子も含まれている。そこで、この式からフロッケ状態の形成に関係している非線形感受率を取り出すために、高周波成分の振動強度スペクトルに対してプローブ光スペクトルと線形感受率に由来する因子を取り除く補正を行った。補正の結果、高周波成分(振動)の強度スペクトルには、1.8 eVと2.1 eV付近にピーク構造が見られることが明らかとなった。さらに、ピーク構造のエネルギー差は、 a_g modeの周波数の2倍(あるいは足し合わせ)の周波数と概ね一致していることが分かった。一光子許容と一光子禁制の分子内遷移がほぼ同じエネルギー位置に存在することを仮定すると、これらのピーク構造は、一光子禁制の分子内遷移 ± 1 フォノンの応答であると解釈することが出来る。また、それらは、大瀧氏によって行われた3準位モデルにもとづいた非線形感受率の計算結果とも非常に良い一致を示していた。以上から、一光子禁制の分子内遷移の ± 1 フォノンに対応するフロッケ状態の観測に成功したと結論された。

第5章 周期中赤外電場印加による二次元モット絶縁体 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ のフロッケ状態の観測

大きな3次の非線形光学効果を示すSCOCを対象に、周期中赤外電場を用いたサブサイクル分光測定を行った。目的は、周期中赤外電場印加によって、SCOCの励起子準位付近にフロッケ状態を形成するとともにその観測を行うことである。

まず、中赤外電場を印加した時のCT遷移の反射率変化を、サブサイクル分光で検出することを試みた。測定の結果、反射率変化には、中赤外電場の2乗の包絡線に沿ったバックグラウンド成分と、中赤外電場の2倍の周波数を持つ高周波成分(振動)の2種類の応答が観測された。さらに、これらの応答の中赤外パルス電場強度依存性を測定したところ、低電場領域(≤ 4 MV/cm)において、バックグラウンド成分のピークと高周波成分の振動振幅が電場強度の2乗に比例することが分かった。このことは、2種類の応答が何れも三次の非線形光学応答に起因することを示している。

バックグラウンド成分と高周波成分についてより詳細な議論を行うために、電場強度 3

MV/cmの中赤外電場を用いて、プローブ光エネルギー依存性を測定した。その結果、バックグラウンド成分ピークのスペクトル構造は、2 eV 付近を境にプラスーマイナスの構造を示すことが分かった。一方、高周波成分の強度スペクトルは 1.8 eV と 2.1 eV 付近にピーク構造が生じていることがわかった。次に、これらの応答が、3 次の非線形光学効果に起因していると仮定して、有限の周波数を持つ中赤外電場を印加した場合に生じる 3 次の非線形分極について考察した。この場合、考えられる非線形分極は、プローブ光の周波数に中赤外電場の周波数の 2 倍を足した周波数を持つ非線形分極と、プローブ光の周波数から中赤外電場の周波数の 2 倍を引いた周波数を持つ非線形分極、および、プローブ光と同じ周波数を持つ非線形分極の 3 種類に分類される。

そこで、これらの 3 つの過程の非線形感受率を、それぞれ $\chi_{pp}^{(3)}$, $\chi_{mm}^{(3)}$ および $\chi_{pm}^{(3)}$ として、非線形分極から生じる反射光の電場の変化の解析を試みた。反射光の電場の変化の表式は、大瀧氏が導出したものである。定式化の結果は、高周波成分の振動強度に、プローブ光電場のスペクトルの項、および、中赤外パルスの周波数分だけシフトしたプローブ光電場のスペクトルの項が含まれる。この定式化の結果をもとに、実験結果に対して、プローブ光の強度スペクトルの項を除去する補正を行い、線形感受率由来の因子と 3 次の非線形感受率の積で表される物質由来の構造を取り出した。補正した結果と、物質由来の構造の計算結果を比較したところ、両者は大まかに一致していることが分かった。補正したスペクトルと計算（定式化された表式）から得られる結果の両方に、1.8 eV と 2 eV 付近にピーク構造が見られた。これらのピーク構造のうち、2 eV 付近のピークは SCOC の even-parity の励起状態から $\hbar\omega_{\text{MIR}}$ だけ高いエネルギーを持つフロッケ状態、および、odd-parity の励起状態から $2\hbar\omega_{\text{MIR}}$ だけ高いエネルギーを持つフロッケ状態に関係していると考えられることができる。一方、1.8 eV 付近のピークは odd-parity の励起状態から $2\hbar\omega_{\text{MIR}}$ だけ低いエネルギーを持つフロッケ状態、および、even-parity の励起状態から $\hbar\omega_{\text{MIR}}$ だけ低いエネルギーを持つフロッケ状態に関係していると考えられることができる。これらの 3 つの準位が一光子許容であることを考慮に入れると、実験データを補正した結果と計算結果の両方に見られたピーク構造は、各フロッケ状態からの光放射に起因した応答であると解釈することが出来る。

バックグラウンド成分に対応する $\chi_{pm}^{(3)}$ の非線形光学過程についても、大瀧氏により定式化が行われている。定式化された表式から得られる計算結果とバックグラウンド成分のスペクトルとの比較を行った結果、両者は良く一致することがわかった。さらに、odd-parity の励起状態と even-parity の励起状態から $\hbar\omega_{\text{MIR}}$ だけ高エネルギーにあるフロッケ状態のエネルギー位置が近いことを考慮すると、実験で観測されたプラスーマイナスの構造は、odd-parity の励起状態と even-parity の励起状態に関係したフロッケ状態の混成によって生じていると解釈することが出来る。

以上の結果から、中赤外電場印加によって生じる SCOC における CT 遷移付近の過渡反射率変化は、odd-parity と even-parity の励起状態が関与する 3 次の非線形光学応答として解釈さ

れること、また、同時に、中赤外電場印加によって生じるフロッケ状態からの光放射として説明出来ることが実証された。

今後の展望と課題

まず、サブサイクル分光系の開発について述べる。本研究で構築したサブサイクル分光系では、中赤外電場の位相の揺らぎをほぼ完全に抑制することに成功した。電場の位相の安定化によって、第4章と第5章で示したフロッケ状態由来の高周波振動成分の検出が出来るようになり、電場位相に敏感な応答を観測するという目標については達成できたと言える。装置開発の今後の課題としては、大きく分けて2つある。一つめの課題は、中赤外パルスを利用できる周波数範囲の拡大である。構築した光学系の周波数幅は、EO結晶の赤外領域の吸収と、水の吸収に制約を受けることについては先述した。EO結晶の赤外領域の吸収を回避するためには、LiGaS₂以外の2次の非線形光学結晶を用いてEO samplingを行う必要がある。例えば、先行研究では、EO sampling結晶として2次の非線形光学結晶のGaSeを採用することによって、10~20 THzの中赤外パルスを励起光として用いることを可能にしている。しかし、GaSeは、可視領域で吸収を持つため、開発したサブサイクル分光系にそのまま利用することは不可能である。この問題を解決するには、プローブ光のエネルギー領域を変更する必要がある。超短パルス発生については、可視領域以外にも、中空コアファイバーを利用して近赤外領域の時間幅約6 fsの超短パルスを発生した先行研究や、非同軸OPAのアイドラー光を利用して近赤外領域の超短パルスを発生した研究などが報告されている。先行研究のような近赤外超短パルスの発生が実現出来れば、GaSe結晶によるEO samplingが可能になり、その結果として低周波領域(≤ 20 THz)の中赤外パルスをサブサイクル分光に使用することが出来るようになる。また、高周波領域(≥ 42 THz)の中赤外パルスを励起光として利用するには、光学系全体を覆うパージボックスの構築が必要となる。パージボックスの構築を行うには、開発した光学系をよりコンパクトにすることが課題となる。

二つ目の課題は、プローブ光のスペクトル位相の制御である。構築した光学系では、石英とチャープミラーを用いてチャープ制御を行うことによって、プローブ光のスペクトル位相を制御している。しかし、この手法ではプローブ光の2次の群速度分散しか補正することが出来ない。光パルスのチャープ制御をより厳密に行うには、2次の群速度分散よりも高次の群速度分散を制御することが必要不可欠である。具体的には、プリズムペアや形状可変鏡を利用して、3次または4次の群速度分散を補正する方法などが挙げられる。第4章、第5章で述べたように、サブサイクル分光によって得られた高周波振動成分については、強度スペクトルに関してのみ議論し、位相については議論していない。これは、スペクトル位相の誤差(揺らぎ)のために、振動成分の位相についての正確な議論が出来なかったためである。スペクトル位相の安定化は、中赤外光の電場の位相とサブサイクル分光の測定によって得られたダイナミクスの位相との関係を議論するために、解決しなければならない課題である。

次に、K-TCNQを対象とした中赤外光励起の研究に関して述べる。本研究では、K-TCNQの

中赤外フォノンを励起することによるフロッケ状態の形成とその観測に成功した。フォノン励起によるフロッケ状態を実験によって観測した実験研究は報告されておらず、フォノン励起による物質の電子状態制御の研究に大きく貢献する結果である。この研究の次の課題としては、フォノン励起によって引き起こされる新奇な物理現象を観測し、フォノンフロッケ状態の観点から解明する手法を確立することである。特に、本論文の対象物質である強相関係系では、フォノンと電子状態が強く相互作用する物質が数多く存在しており、フォノン励起による相転移が生じる可能性がある。そのような研究対象として、中性-イオン性転移を示す TTF-CA があげられる。TTF-CA では、中赤外パルスを用いたフォノン励起によって、イオン性-中性転移の観測が行われている[90]。また、O-H 伸縮振動と電子遷移の一つである $\pi-\pi^*$ 遷移が強く結合した、有機強誘電体の一つであるクロコン酸も格好の対象である。クロコン酸では、 $\pi-\pi^*$ 遷移を光励起することによって、プロトン(H^+)が集団で移動し、分極反転が生じることが報告されている。この逆過程として、 $\pi-\pi^*$ 遷移と強く相互作用した O-H 伸縮振動を中赤外光によって励起することが出来れば、フォノン励起による分極反転といった、新しい物理的機構を用いた相転移現象の観測が期待できる。これらの相転移現象について、フロッケ状態を介した応答という観点で検討することは、強相関係系の相転移現象の詳細な解明の他、フォノン励起による物性制御の新たな指針となることが期待される。

最後に、SCOC を対象とした中赤外光励起に関して述べる。本研究では、周期中赤外光電場の印加によって、大きな 3 次の非線形感受率を示す二次元モット絶縁体 SCOC のフロッケ状態の観測に成功した。SCOC は励起子準位のダンピングが非常に大きい物質であるが、このような物質のフロッケ状態の観測は、今後のモット絶縁体系のフロッケ状態の観測の基盤となるものである。この研究の次の課題としては、SCOC よりもさらに大きな 3 次の非線形感受率を持つ一次元モット絶縁体系において、フロッケ状態に起因した高次サイドバンド放射の観測や多体シェリー効果といった新たな物理現象を解明することである。3 次の非線形感受率が大きな物質ほど、フロッケ状態が効率的に形成されるはずであり、一次元モット絶縁体は、高次サイドバンド放射や多体シェリー効果を調べる良い対象である。高次サイドバンド放射は、アト秒パルスの発生への利用など、応用の観点からも興味深い。一方、多体シェリー効果は、摂動論から外れた強電場領域で生じることが理論的に提唱されている。しかし、本論文で報告した SCOC の研究では、3 次の非線形光学効果が成り立つ電場領域でのみ詳細な議論を行った。3 次の非線形光学効果の範囲から外れた強電場領域においてフロッケ状態を観測し、その応答を解明することも重要な課題であると考えられる。

サブサイクル分光を通じて、周期電場下で実現されるフロッケ状態を詳細に解明する研究は、光物性の新たな潮流となりつつある。本論文で開発したサブサイクル分光測定技術と、それを強相関係系に適用することにより得られた非線形光学応答やフロッケ状態に関する知見が、フロッケ状態を介したさらに興味深い物理現象の探索に繋がることが期待される。

Appendix A ポンププローブ分光測定と測定試料の詳細

この付録では、本論文で使用されたポンププローブ分光法の詳細と、測定に用いた試料の詳細について説明する。

ポンププローブ分光における信号処理

図 A1. にポンププローブ分光測定の光学系図を示す。ポンププローブ分光測定では、レーザーパルスの揺らぎの影響を大きく受けることになるため、高い精度で測定するためにはいくつかの注意点がある。以下これらの注意点について説明する。

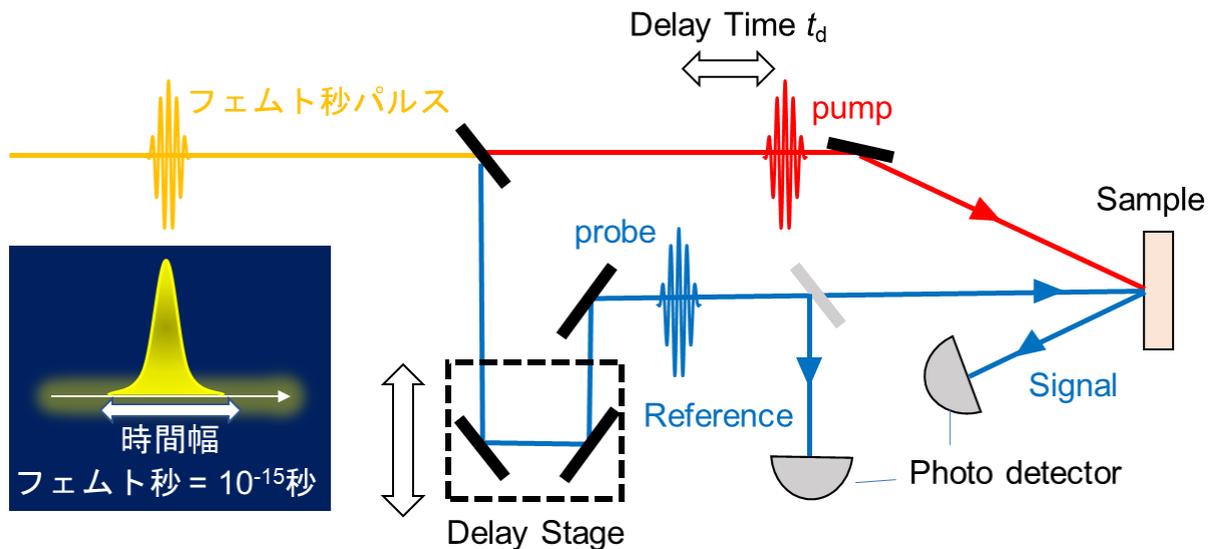


図 A1. ポンププローブ分光測定の概要図

プローブ光は、Delay stage を通過する前にビームスプリッタによってリファレンス光を取り出す。検出器で得られたシグナル光の信号を、リファレンス光の信号で割り算することによって、パルス毎の強度の揺らぎを軽減してシグナル/ノイズ比 (S/N 比) を向上する。

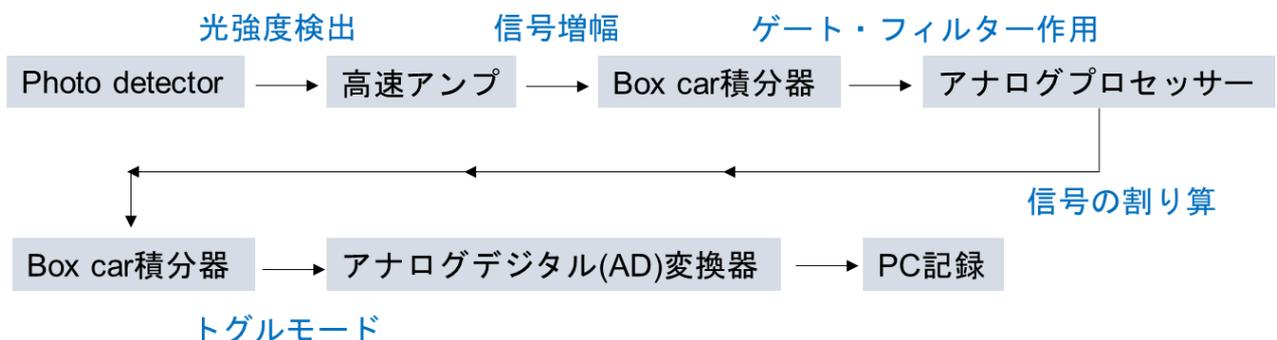


図 A2. ポンププローブ分光測定における信号処理の手順

次に信号処理について説明する。信号処理の手順を図 A2.に示す。ディテクターからのシグナルは、高速アンプで増幅された後、ボックスカー積分器に入る。ボックスカー積分器では、ハイパスフィルターをかける役割とシグナルにゲートをかけて積分を行う役割を担う。

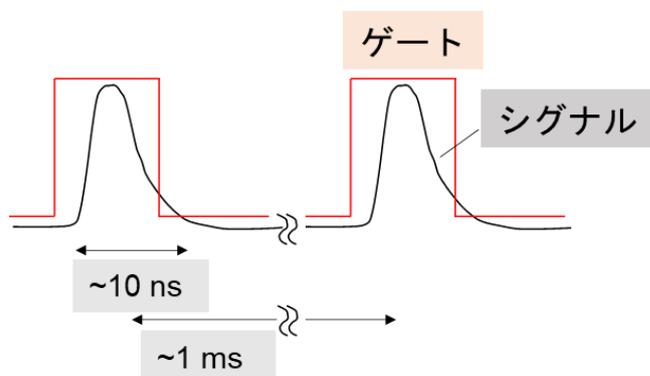


図 A3. Box car におけるゲート積分

ディテクターからのシグナルが今回用いたレーザーの繰り返し周波数と同様に 1 kHz であることから、ハイパスフィルターによって余分なノイズを除去できる。シグナルにゲートをかけて積分を行う処理については図 A3.に示す。測定に用いるディテクターの立ち上がり時間は ~ 10 ns であるため、パルス毎の信号は図黒線のような形になる。ボックスカーでは、このシグナルに、赤線で書いたゲート関数をかけて積分を行う。これによって、1 ms の大部分を占める、シグナルのない領域の寄与を差し引き、S/N 比を向上させることができる。その後、信号はアナログプロセッサに入り、リファレンス信号での割り算が実行される。

それを終えた信号は、再びボックスカーに入力されトグルモードで和をとられる(図 A4)。プローブ光は図の 3 つ目に示すように 1 kHz 周期で試料に入射する一方で、ポンプ光は 1 つ目のオプティカルチョッパーで間引かれて、500 Hz 周期(2 ms に 1 パルス)になる。これを図の 2 つ目に示す。こうすれば、サンプル光の反射光は 4 つ目のように 500 Hz で変調を受けた形になる。ボックスカー積分器のトグルモードでは、このような信号に対し+、-を交互にかけて和を取ることで、隣り合った信号の差を取ることができる。このようにして差分検出が可能になり、S/N 比が向上する。トグルモードによって和を取られた信号はアナログデジタル(AD)変換器によってデジタル信号に変換されて PC に記録される。

ここで注意すべきことは、測定された信号はポンプ光による反射率変化 ΔR が電気信号として出力されているだけだということである。この値に意味を持たせるためには、ポンプ光を入射していない状態で、トグルモードではなくノーマルモードで和を取り、定常状態における反射率 R を測定すれば、それぞれの電気信号の比を取ること、 $\Delta R/R$ という物理的に意味のある絶対値を取ることができる。詳しくは、ノーマルモードでポンプ光が入射していない状態でシグナル光の光を入れた状態(R_{ON})と入れない状態(R_{OFF})の 2 つの電気信号を取り、 $2 \times R / (R_{\text{ON}} - R_{\text{OFF}})$ を計算すればよい。2 倍しているのは、トグルモードとノーマルモード

で2倍の差が生じているためである。

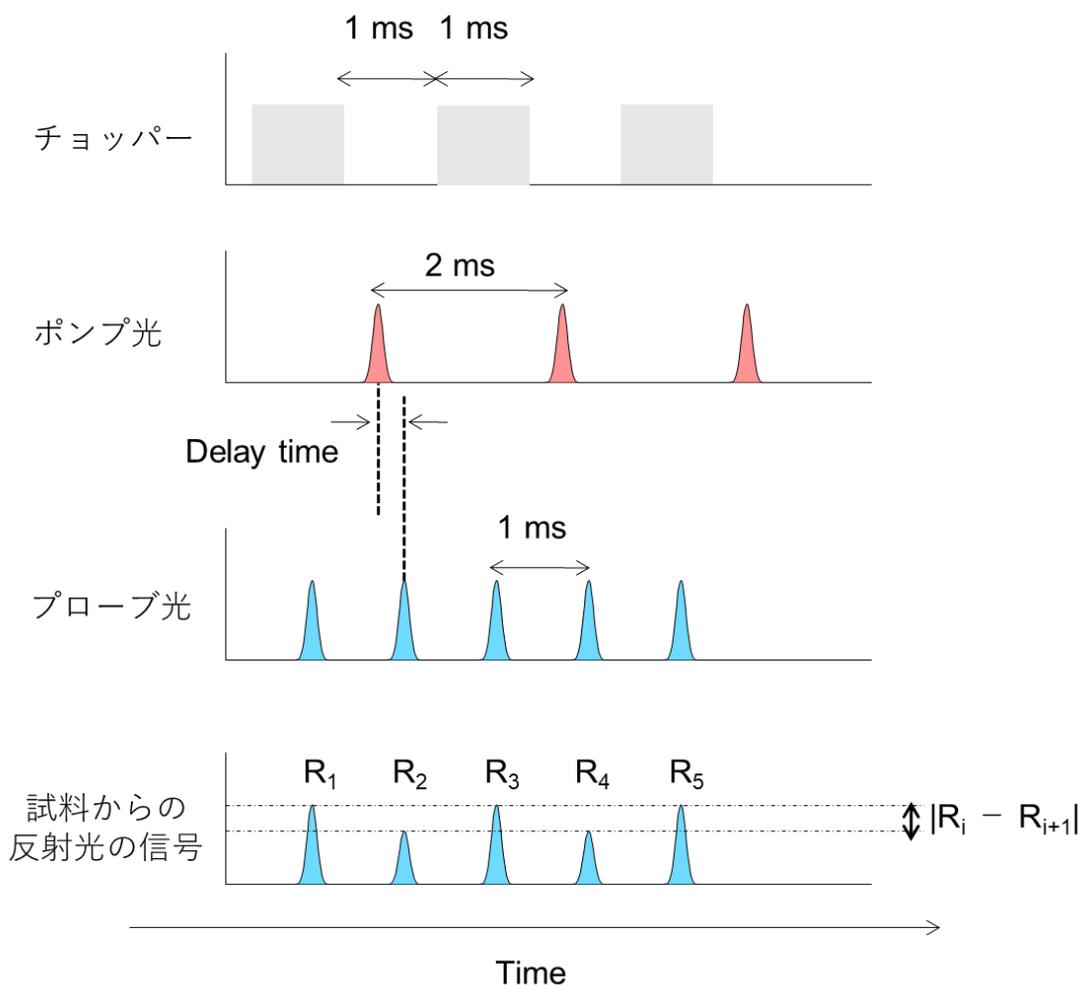


図 A4 チヨッパーとトグルモードによる差分検出

ビーム径

今回、ポンプ光、プローブ光は放物面鏡を用いてサンプルに集光しているが、焦点においても有限のビームサイズを持つ。しかし、プローブ光が中赤外パルスのビーム径より大きい場合、ポンプ光の励起密度が小さい部分から情報を拾ってしまうため、強度依存性の情報が不確かになる。これを防ぐためには、プローブ光のビーム径をポンプ光のそれに対して十分小さくする必要がある。こうすることで励起密度が均一な領域からの情報のみを得ることができる。ビーム径を測定する方法は2つあり、一つはピンホールを用いた測定、もう一つはナイフエッジ法を用いた測定である。測定では、ピンホールでおおよそ中赤外パルス及び可視光パルスが集光されている位置に焦点を決定し、ナイフエッジ法によってビーム径を測定した。ピンホールを用いた測定では、ピンホールを透過する光の割合をフォトディテクターで検出し、そこからビーム径を評価した。ビームの空間分布がガウシアンであり、直径 σ の中に全強度の $1/e$ の光が存在すると仮定する。この時、直径 d のピンホールを通過するエネルギーの割合 I_p/I_{all} は以下の式で求めることができる。

$$\frac{I_p}{I_{\text{all}}} = 1 - \exp\left(-\frac{d^2}{\sigma^2}\right) \quad (\text{A1})$$

ナイフエッジ法では、試料の位置にナイフを配置し、光路に対して垂直にナイフを動かしていく。ナイフで光を遮りながら、ナイフの位置と光強度を記録していく。光強度の変化量（記録した強度の位置による微分）を計算することで、強度の空間分布を知ることが可能である。次に、以下のガウス分布でフィッティングすることによって、スポット径を見積もることができる。

$$I(x) = I_0 \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{r^2}\right) \quad (\text{A2})$$

I, x, r はそれぞれ光の強度、ビームの中心位置、ビームのスポット半径を表す。

ワイヤーグリッド偏光子を用いた電場強度調整

2枚のワイヤーグリッド偏光子を用いた中赤外電場強度を調整する方法について述べる。ワイヤーグリッド偏光子は、金属上のワイヤーが一方方向に貼られており、その方向の偏光を持つ光電場を吸収するが、ワイヤーと垂直方向の偏光を持つ光電場は通過する。

実際に電場強度を調整する場合、2つのワイヤーグリッドを用いる。図A5.にその概要を示す。まず、一枚目のワイヤーグリッド(WG1)の角度を θ 傾けておき、二枚目のワイヤーグリッド(WG2)を、縦偏光を通す角度に固定しておく。ここに、縦偏光の中赤外パルスを入射すると、WG1を通過した中赤外パルスの電場振幅が $\cos\theta$ 倍され、偏光も θ だけ傾く。この中赤外パルスがWG2を通過すると、通過する前の $\cos^2\theta$ になる。その一方で偏光は縦偏光に戻る。このようにワイヤーグリッドの角度を変えることによって、偏光方向は変えずに電場振幅だけを連続的に調整することが可能となる。

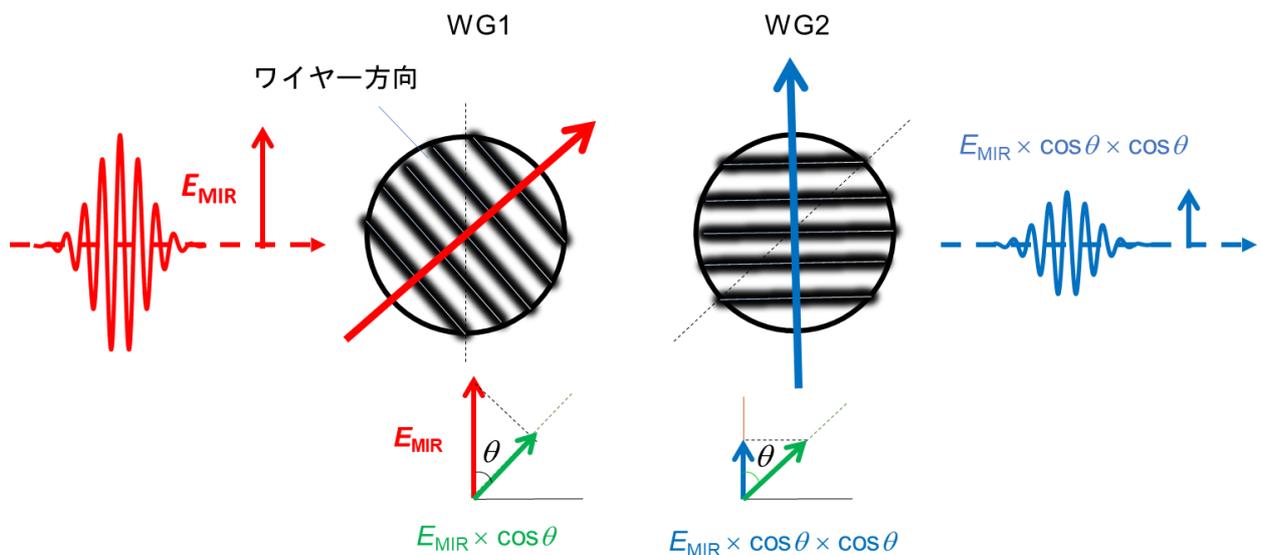


図 A5. ワイヤーグリッドを用いた電場強度調整の概要図

測定試料 K-TCNQ

K-TCNQ の単結晶試料は、アセトン内で溶液拡散法を用いることによって、KI と TCNQ から成長させた。結晶の大きさは縦×横×厚みが 1 mm×0.5 mm×0.5 mm となっている。結晶の成長方法は、参考文献[121]に準ずる。

測定試料 Sr₂CuO₂Cl₂

Sr₂CuO₂Cl₂ の試料は、東京工業大学の笹川崇男准教授に提供していただいた。作成方法は文献[122]に準ずる。

以下の部分は学術雑誌に掲載予定であるため、規則に則り学位授与日から5年間、インターネットでの公開を制限しています。

Appendix B (p.150-155)、Appendix C (p.156-159)

参考文献

- [1] “Photoinduced phase transitions” K. Nasu ed. World Scientific (2004).
- [2] S. Iwai, M. Ono, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Kisida, H. Okamoto and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **91**, 057401 (2003).
- [3] M. Matsubara, Y. Okimoto, T. Ogasawara, Y. Tomioka, H. Okamoto and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **99**, 207401 (2007).
- [4] S. Koshihara, Y. Tokura, T. Mitani, G. Saito and T. Koda, Phys. Rev. B **42**, 6853 (1990)
- [5] K. Ikegami, K. Ono, J. Togo, T. Wakabayashi, Y. Ishige, H. Matsuzaki, H. Kishida and H. Okamoto, Phys. Rev. B **76**, 085106 (2007).
- [6] J. Hebling, G. Almási, I. Z. Kozma and Jürgen, Opt. Express **10**, 1161 (2002).
- [7] H. Hirori, A. Doi, F. Blanchard and K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **98**, 091106 (2011).
- [8] C. Vicario, B. Monozslai and C. P. Hauri, Phys. Rev. Lett. **112**, 213901 (2014)
- [9] T. Miyamoto, H. Yada, H. Yamakawa and H. Okamoto, Nat. Commun. **4**, 2586;1-9 (2013)
- [10] T. Morimoto, T. Miyamoto, H. Yamakawa, T. Terashige, T. Ono, N. Kida and H. Okamoto, Phys. Rev. Lett. **118**, 107602 (2017).
- [11] H. Yada, T. Miyamoto and H. Okamoto, Appl. Phys. Lett. **102**, 091104 (2013).
- [12] S. T. Cundiff, J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, R43 (2002).
- [13] S. T. Cundiff and J. Ye, Rev. Mod. Phys. **75**, 325 (2003).
- [14] B. Mayer, C. Schmidt, A. Grupp, J. Buhler, J. Oelmann, R. E. Marve, R. F. Haglund, Jr., T. Oka, D. Brida, A. Leitenstorfer and A. Pashkin, Phys. Rev. B, **91**, 235113 (2015)
- [15] M. Liu, H. Y. Hwang, H. Tao, A. C. Strikwerda, K. Fan, G. R. Keiser, A. J. Strenbach, K. G. West, S. Kittiwatanakul, J. Lu, S. A. Wolf, F. G. Omenetto, X. Zhang, K. A. Nelson and R. D. Averitt, Nature **487**, 345 (2012)
- [16] R. Mankowsky, A. von Hoegen, M. Först and A. Cavalleri, Phys. Rev. Lett. **118**, 197601 (2017).
- [17] A. von Hoegen, R. Mankowsky, M. Fechner, M. Först and A. Cavalleri, Nature **555**, 79 (2018).
- [18] Tsugumi Umanodan, Keisuke Kaneshima, Kengo Takeuchi, Nobuhisa Ishii, Jiro Itatani, Hideki Hirori, Yasuyuki Sanari, Koichiro Tanaka, Yoshihiko Kanemitsu, Tadahiko Ishikawa, Shin-ya Koshihara, Sachio Horiuchi and Yoichi Okimoto, J. Phys. Soc. Japan **88**, 013705 (2019).
- [19] 黒田和男, 非線形光学, コロナ社 (2008).

- [20] T. Oka and S. Kitamura, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **10**, 387-408 (2019)
- [21] Giovannini, U. D. Hübener, H. Floquet analysis of excitations in materials. *J. Phys. Mater.* **3**, 012001 (2020).
- [22] J. H. Shirley, *Phys. Rev.* **138**, B979-B987 (1965).
- [23] T. Oka and H. Aoki, *Phys. Rev. B* **79**, 081406(R) (2009)
- [24] S. A. Sato, J. W. McIver, M. Nuske, P. Tang, G. Jotzu, B. Schulte, H. Hübener, U. De Giovannini, L. Mathey, M. A. Sentef, A. Cavalleri and A. Rubio, *Phys. Rev. B* **99**, 214302 (2019)
- [25] N. Tsuji, T. Oka and H. Aoki, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 236401 (2011)
- [26] S. H. Autler and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **100**, 703-722 (1955).
- [27] W. H. Knox, D.S. Chemla, D. A. B. Miller, J. B. Stark nad S. Shmitt-Rink, *Phys. Re. Lett.* **62**, 1189-1192 (1989)
- [28] A. Maeda, S. Matsumoto, H. Kishida, T. Takenobu, Y. Iwasa, M. Shiraishi, M. Ata and H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 047404 (2005).
- [29] E. J. Sie, C. H. Lui, Y. H. Lee, J. Kong, N. Gedik, *Nano Lett.* **16**, 7421-7426 (2016).
- [30] E. J. Sie, J. W. McIver, Y. H. Lee, J. Kong and N. Gedik, *Nature Mater.* **14**, 290-294 (2015).
- [31] B. Fluegel, N. Peyghambarian, G. Olbright, M. Lindberg, S. W. Koch, M. Joffre, D. Hulin, A. Migus and A. Antonetti, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2588 (1987).
- [32] A. Mysyrowicz, D. Hulin, A. Antonetti, A. Migus and W. T. Masselink and H. Morkoc, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2745 (1986).
- [33] K. Nagai, K. Uchida, N. Yoshikawa, T. Endo, Y. Miyata and K. Tanaka, *Commun. Phys.* **3**, 137 (2020)
- [34] J. Kono, M. Y. Su, T. Inoshita, T. Noda, M. S. Sherwin, S. J. Allen, Jr., H. Sakaki, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1758 (1997)
- [35] K. Johnsen, Jauho and A.-P., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1207-1210 (1999).
- [36] M. Wagner, H. Shneider, S. Winnerl, M. Helm, T. Roch, A. M. Andrews, S. Schartner and G. Strasser, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 241105 (2009)
- [37] B. Zaks, R. B. Liu and M. S. Sherwin *Nature* **483**, 580-583 (2012).
- [38] B. Zaks, H. Banks and M. S. Sherwin, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 012104 (2013)
- [39] H. B. Banks, Q. Wu, D. C. Valovcin, S. Mack, A. C. Gossard, L. Pfeiffer, R. B. Liu and M. S.

Sherwin, Phys. Rev. X **7**, 041042 (2017)

[40] F. Langer, C. P. Schmid, S. Schlauderer, M. Gmitra, J. Fabian, P. Nagler, C. Scüller, T. Korn, P.G. Hawkins, J. T. Steiner, U. Huttner, S. W. Koch, M. Kira and R. Huber, Nature **557**, 76-80 (2018)

[41] J. W. McIver, B. Schulte, F.-U. Stein, T. Matsuyama, G. Jotzu, G. Meier and A. Cavalleri, Nat. Phys. **16**, 38-41 (2020).

[42] F. Langer, M. Hohenleutner, C. P. Schmid, C. Poellmann, P. Nagler, T. Korn, C. Schüller, M. S. Sherwin, U. Huttner, J. T. Steiner, S. W. Koch, M. Kira and R. Huber, Nature **533**, 225 (2016).

[43] K. Uchida, T. Otake, T. Mochizuki, C. Kim, M. Yoshita, H. Akiyama, L. N. Pfeiffer, K. W. West, K. Tanaka and H. Hirori, Phys. Rev. Lett. **117**, 277402 (2016).

[44] K. Uchida, H. Hirori, T. Aoki, C. Wolpert, T. Tamaya, K. Tanaka, T. Mochizuki, C. Kim, M. Yoshita, H. Akiyama, L. N. Pfeiffer and K. W. West, Appl. Phys. Lett. **107**, 221106 (2015).

[45] K. Uchida, T. Otake, T. Mochizuki, C. Kim, M. Yoshita, K. Tanaka, H. Akiyama, L. N. Pfeiffer, K. W. West and H. Hirori, Phys. Rev. B **97**, 165122 (2018).

[46] Y. H. Wang, H. Steinberg, P. Jarillo-Terrero, N. Gedik, Science **342**, 453-457 (2013).

[47] F. Mahmood, C. K. Chan, Z. Alpichshev, D. Gardner, Y. Lee, P. A. Lee, N. Gedik, Nature physics **12**, 306 (2016).

[48] Y. Morimoto, R. Kanya and K. Yamanouchi, Phys. Rev. Lett. **115**, 123201 (2015).

[49] M. Ono, K. Miura, A. Maeda and H. Matsuzaki, Phys. Rev. B **70**, 085101 (2004).

[50] K. Kishida, H. Matsuzaki, H. Okamoto, T. Manabe, M. Yamashita, Y. Taguchi and Y. Tokura, Nature **405**, 929-932 (2000).

[51] T. Oka private communication

[52] H. Uemura and H. Okamoto, Phys. Rev. Lett. **105**, 258302 (2010).

[53] Y. Kawakami, T. Fukatsu, Y. Sakurai, H. Unno, H. Itoh, S. Iwai, T. Sasaki, K. Yamamoto, K. Yakushi and K. Yonemitsu Phys. Rev. Lett. **105**, 246402 (2010).

[54] K. Iwano, Y. Shimoi, T. Miyamoto, D. Hata, M. Sotome, N. Kida, S. Horiuchi and H. Okamoto, Phys. Rev. Lett. **118**, 107404 (2017).

[55] "Femtosecond Laser Pulses" Claude Rullière ed., Springer (2005).

[56] M. Nisoli, S. De Silvestri and O. Svelto, Appl. Phys. Lett. **68**, 2793 (1996)

- [57] Y. Y. Wang, Xiang Peng, M. Alharbi, C. Fourcade Dutin, T. D. Bradley, F. Gérôme, Michael Mielke, Timothy Booth and F. Benabid, *Opt. Lett.* **37**, 3111 (2012).
- [58] A. Couarion and A. Mysyrowicz, *Phys. Rep.* **441**, 47 (2007).
- [59] A. Guandalini, P. Eckle, M. Anscombe, P. Schlup, J. Biegert and Y. Keller, *J. Phys. B* **39**, S257 (2006).
- [60] S. A. Trushin, K. Kosma, W. Fuß and W. E. Schmid, *Opt. Lett.* **32**, 2432 (2007).
- [61] C. P. Hauri, A. Guandalini, P. Eckle, W. Kornelis, J. Biegert and U. Keller, *Opt. Express* **13**, 7541 (2005).
- [62] Giulio Cerullo and Sandro De Silvestria, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 1 (2003).
- [63] D. Brida, C. Manzoni, G. Cirimi, M. Marangoni, S. Bonora, P. Villoresi, S. De Silvestri and G. Cerullo, *J. Opt.* **12**, 013001 (2009).
- [64] A. Shirakawa, I. Sakane and T. Kobayashi, *Opt. Lett.* **23**, 1292 (1998).
- [65] S. Adachi, Y. Watanabe, Y. Sudo, T. Suzuki, *Chem. Phys. Lett.* **683**, 7-11 (2017).
- [66] T. Kobayashi, A. Shirakawa, T. Fuji, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **7**, 525-538 (2001).
- [67] T. Kobayashi and A. Baltuska, *Meas. Sci. Technol.* **13**, 1671-1682 (2002).
- [68] A. Brodeur and S. L. Chin, *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 637 (1999).
- [69] D. Polder, M. F. H. Schuurmans and Q. H. F. Vreken, *Phys. Rev. A* **19**, 1192 (1979).
- [70] 白川晃 博士論文 東京大学大学院理学研究科 (1994).
- [71] Andrius Baltuška, Maxim S. Pshenichnikov and Douwe A. Wiersma, *IEEE J. Quantum Electron.* **35**, 459 (1999).
- [72] G. Taft, A. Rundquist, M. M. Murnane, I. P. Christov, H. C. Kapteyn, K. W. DeLong, D. N. Fittinghoff, M. A. Krumbugel, J. N. Sweetser and R. Trebino, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2**, 575 (1996).
- [73] K. W. DeLong, R. Trebino, J. Hunter and W. E. White, *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 2206 (1994).
- [74] K. W. DeLong, D. N. Fittinghoff, R. Trebino. *IEEE J. Quantum Electron.* **32**, 12535 (1996).
- [75] I. Pupeza, D. Sánchez, J. Zhang, N. Lilienfein, M. Seidel, N. Karpowicz, T. Paasch-Colberg, I. Znakovskaya, M. Pescher, W. Schweinberger, V. Pervak, E. Fill, O. Pronin, Z. Wei, F. Krausz, A. Apolonski and J. Biegert, *Nat. Photonics.* **9**, 721 (2015)

- [76] K. Yoshioka, I. Igarashi, S. Yoshida, Y. Arashida, I. Katayama, J. Takeda, H. Shigekawa, *Opt. Lett.* **44**, 5350 (2019).
- [77] K. Reimann, R. P. Smith, A. M. Weiner, T. Elsaesser and M. Woerner, *Opt. Lett.* **28**, 471 (2003).
- [78] T. Morimoto, N. Sono, T. Miyamoto, N. Kida and H. Okamoto, *Appl. Phys. Express* **10**, 122701 (2017).
- [79] T. Fuji and Y. Nomura, *Appl. Sci.* **3**, 122 (2013).
- [80] K. Kaneshima, N. Ishii, K. Takeuchi and J. Itatani, *Opt. Express* **24**, 8660-8665 (2016).
- [81] A. Sell, A. Leitenstorfer and R. Huber, *Opt. Lett.* **33**, 2767 (2008).
- [82] Y. Bai, C. Cheng, X. Li, P. Liu, R. X. Li and Z. Xu, *Opt. Lett.* **43**, 667 (2018).
- [83] Y. Bai, L. W. Song, P. Liu, R. X. Li, *Chin. Phys. Lett.* **34**, 014201 (2017).
- [84] S. B. Penwell, L. Whaley-Mayda and A. Tokmakoff, *Opt. Lett.* **43**, 1363 (2018).
- [85] Y. Sato, C. Tang, K. Watanabe, T. Tanabe and Y. Oyama *J. Nanosci.* **3**, 1000128 (2018).
- [86] F. Junginger, A. Sell, O. Schubert, B. Mayer, D. Brida, M. Marangoni, G. Cerullo, A. Leitenstorfer, and R. Huber, *Opt. Lett.* **35**, 2645 (2010).
- [87] M. Knorr, J. Raab, M. Tauer, P. Merkl, D. Peller, E. Wittmann, E. Riedle, C. Lange, and R. Huber, *Opt. Lett.* **42**, 4367 (2017)
- [88] P. C. M. Planken, Han-Kwang Nienhuys, H. J. Bakker and T. Wenzelbach, *J. Opt. Soc. Am. B* **18**, 313 (2001).
- [89] A. P. Yelissev, M. K. Starikova, V. V. Korolev, L. I. Isaenko, and S. I. Lobanov, *J. Opt. Soc. Am. B* **29**, 1003 (2012).
- [90] 森本剛史 博士論文 東京大学大学院新領域創成科学研究科 (2019)
- [91] C. Li, D. Wang, L. Song, J. Liu, P. Liu, C. Xu, Y. Leng, R. Li, Z. Xu, *Opt. Express* **19**, 6783 (2011).
- [92] C. Manzoni, M. Först, H. Ehrke and A. Cavaisrelli, *Opt. Lett.* **35**, 757 (2010).
- [93] G. Gallot and D. Grischkowsky, *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 1204 (1999).
- [94] M. Porer, J.-M. Ménard, and R. Huber, *Opt. Lett.* **39**, 2435 (2014).
- [95] H. Hübener, U. D. Giovannini, A. Rubio, *Nano Lett.* **18**, 1535-1542 (2018).
- [96] D. Shin, H. Hübener, U. D. Giovannini, H. Jin, A. Rubio and N. Park, *Nat. Commun.* **9**, 638:1-8 (2018).
- [97] Z. Song and L. W. Wang, *npj. Quantum Materials* **5**, 77:1-7 (2020)

- [98] M. Konno, T. Ishii and Y. Saito, *Acta Cryst. B* **33**, 763-770 (1977).
- [99] Y. Lépine, A. Caillé, and V. Laroche, *Phys. Rev. B* **18**, 3585-3592 (1978).
- [100] 鹿兒島誠一、編著、低次元導体、裳華房 (1982).
- [101] A. Panielli and A. Girlando, *J. Chem. Phys.* **84**, 5655-5671 (1986).
- [102] A. Painelli, A. Girlando, and C. Pecile, *Solid State Commun.* **52**, 801-806 (1984).
- [103] D. B. Tanner, C. S. Jacobsen, A. A. Bright, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **16**, 3283-3290 (1977).
- [104] K. Yakushi, T. Kusaka and H. Kuroda, *Chem. Phys. Lett.* **68**, 139-142 (1979).
- [105] O. G. Khvostenko, R. R. Kinzyabulatov, L. Z. Khatymova and E. E. Tseplin, *J. Phys. Chem. A* **121**, 7349-7355 (2017).
- [106] T. Miyamoto, T. Kakizaki, T. Terashige, D. Hata, H. Yamakawa, T. Morimoto, N. Takamura, H. Yada, Y. Takahashi, T. Hasegawa, H. Matsuzaki, T. Tohyama and H. Okamoto, *Commun. Phys.* **2**, 131:1-9 (2019).
- [107] M. Ono, H. Kishida and H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087401 (2004).
- [108] M. Först, C. Manzoni, S. Kaiser, Y. Tomioka, Y. Tokura, R. Merlin and A. Cavalleri, *Nat. Phys.* **7**, 854 (2011).
- [109] M. Mitrano, A. Cantaluppi, D. Nicoletti, S. Kaiser, A. Perucchi, S. Lupi, P. Di Pietro, D. Pontiroli, M. Riccò, S. R. Clark, D. Jaksch and A. Cavalleri, *Nature* **530**, 461 (2016).
- [110] W. Hu, S. Kaiser, D. Nicoletti, C. R. Hunt, I. Gierz, M. C. Hoffmann, M. Le Tacon, T. Loew, B. Keimer and A. Cavalleri, *Nat. Mater.* **13**, 705 (2014).
- [111] N. O. Lipari, M. J. Rice and C. B. Duke, R. Bozio, A. Girlando and C. Pecile, *Int. J. Quant. Chem.* **11**, 584-594 (1977).
- [112] 櫛田孝司、光物性物理学、朝倉書店 (2009)
- [113] S. Maehrlein, A. Paarmann, M. Wolf, and T. Kampfrath, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 127402 (2017).
- [114] 濱口宏夫、平川暁子、ラマン分光法、学会出版センター (1988).
- [115] K. Uchida, H. Hirori, T. Aoki, C. Wolpert, T. Tamaya, K. Tanaka, T. Mochizuki, C. Kim, M. Yoshita, H. Akiyama, L. N. Pfeiffer and K. W. West, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 221106 (2015).
- [116] L. L. Miller, X. L. Wang, S. X. Wang, C. Stassis, D. C. Johnston, J. Faber, Jr., and C.-K. Loong *Phys. Rev. B* **41**, 1921 (1990).

- [117] H. Okamoto, T. Miyagoe, K. Kobayashi, H. Uemura, H. Nishioka, H. Matsuzaki, A. Sawa and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **83**, 125102 (2011).
- [118] T. Terashige, T. Ono, T. Miyamoto, T. Morimoto, H. Yamakawa, N. Kida, T. Ito, T. Sasagawa, T. Tohyama, H. Okamoto, *Sci. Adv.* **5**, eaav2187 (2019).
- [119] H. Kishida, H. Matsuzaki, H. Okamoto, T. Manabe, M. Yamashita, Y. Taguchi and Y. Tokura, *Nature* **495**, 929-932 (2000).
- [120] P. N. Butcher and D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge University Press (1990).
- [121] Y. Singh, D. P. Goswami, M. Bala, M. L. Kalra, *J. Crst. Growth* **123**, 601-604 (1992).

業績リスト

第一著者、および **equally contributed** としての論文

1. T. Yamakawa*, N. Sono*, T. Kitao, T. Morimoto, N. Kida, T. Miyamoto, and H. Okamoto, “Long-term stabilization of carrier envelope phases of mid-infrared pulses for the precise detection of phase-sensitive responses to electromagnetic waves”, AIP Advances **10**, 025311 (2020). *These authors equally contributed.
2. N. Sono, T. Otaki, T. Kitao, T. Yamakawa, D. Sakai, T. Morimoto, T. Miyamoto, and H. Okamoto, “Phonon dressed states in an organic Mott insulator”, in preparation.
3. N. Sono, Y. Kinoshita, N. Kida, T. Ito, H. Okamoto, and T. Miyamoto, “Terahertz-Field-Induced Changes of Electronic States Associated with a Polarization Modulation in BiFeO₃”, under review.

共著論文

1. T. Morimoto, N. Sono, T. Miyamoto, N. Kida, and H. Okamoto, “Generation of a carrier-envelope-phase-stable femtosecond pulse at 10 μm by direct down-conversion from a Ti:Sapphire laser pulse”, Applied Physics Express **10**, 122701 (2017).
2. T. Miyamoto, Y. Matsui, T. Terashige, T. Morimoto, N. Sono, H. Yada, S. Ishihara, Y. Watanabe, S. Adachi, T. Ito, K. Oka, A. Sawa, and H. Okamoto, “Probing ultrafast spin-relaxation and precession dynamics in a cuprate Mott insulator with seven-femtosecond optical pulses”, Nature communication **9**, 3948 (2018).
3. T. Morimoto, H. Suzuki, T. Otaki, N. Sono, T. Miyamoto, N. Kida, and H. Okamoto, “Ionic to neutral transition induced by a resonant excitation of molecular vibrations coupled to intermolecular charge transfers”, under review.

国内学会発表

1. 園直樹、森本剛史、宮本辰也、平田純也、貴田徳明、堀内佐智雄、岡本博
「水素結合型強誘電体の赤外テラヘルツ分光」
日本物理学会第 72 回年次大会、19pC-PS-28、大阪大学、2017 年 3 月

2. 園直樹、森本剛史、宮本辰也、寺重翼、貴田徳明、岡本博
「CEP 安定な中赤外パルスによる一次元モット絶縁体の強電場応答の観測」
日本物理学会第 74 回年次大会、23aK501-12、東京理科大学、2018 年 3 月
3. 園直樹、北尾貴之、山川貴士、森本剛史、宮本辰也、寺重翼、伊藤利充、岡邦彦、笹川宗男、貴田徳明、岡本博
「位相安定中赤外パルス光による二次元モット絶縁体銅酸化物の強電場応答の観測」
日本物理学会第 76 回年次大会、14pK207-8、九州大学、2019 年 3 月
4. 園直樹、北尾貴之、山川貴士、森本剛史、宮本辰也、寺重翼、伊藤利充、岡邦彦、笹川宗男、貴田徳明、岡本博
「位相安定中赤外パルス光による二次元モット絶縁体銅酸化物の強電場応答の観測 II」
日本物理学会第 77 回年次大会、13aK37-9、岐阜大学、2019 年 9 月
5. 園直樹、大瀧貴史、清水祐樹、北尾貴之、山川貴士、森本剛史、宮本辰也、伊藤利充、岡邦彦、笹川宗男、貴田徳明、岡本博
「位相安定中赤外パルス光による二次元モット絶縁体銅酸化物のサブサイクル分光
：実験」
日本物理学会第 78 回年次大会、19aE25、名古屋大学、2020 年 3 月
6. 園直樹、大瀧貴史、北尾貴之、山川貴士、森本剛史、宮本辰也、貴田徳明、岡本博
「位相制御中赤外パルスによる分子内振動励起で誘起される有機モット絶縁体の非線形光学応答とサブサイクル分光」
日本物理学会第 79 回年次大会、9aE1-9、熊本大学（オンライン開催）、2020 年 9 月

受賞

1. 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻修士論文優秀賞 2018 年 3 月
2. 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻田中昭二賞 2018 年 3 月

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方々にご支援をいただきました。この場を借りて深くお礼申し上げます。岡本博教授、貴田徳明准教授、石坂香子教授、島野亮教授、高橋聡教授、御手洗容子教授には、お忙しいところ、本論文を審査していただきました。心より感謝の意を申し上げます。

指導教官の岡本博教授には、修士一年から「中赤外パルスを用いたサブサイクル分光」という、非常に興味深いテーマを与えていただきました。また、研究の方針や実験データの解釈の方法のみならず、論文の執筆方法、図面の構成、研究内容の構成など、ありとあらゆる面でご指導いただきました。正直、博士課程でやっていけるか不安だった私が、ここまでの成果を出せたのは、岡本博教授のお力添えがあってこそだと思います。貴田徳明准教授には、レーザーシステムのメンテナンスに何度もご協力いただきました。研究を円滑に進められたのも、貴田准教授のおかげだと実感しています。岡本貴田研究室の懇切丁寧な御指導には、心から感謝を申し上げたいと思います。誠にありがとうございました。

東京工業大学の笹川崇男准教授には、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の良質な単結晶試料を提供していただきました。非常に良質な試料で、不自由なく研究を進められました。

岡本貴田研究室の方々にも、研究の面で多大なサポートを頂きました。宮本辰也助教には、非同軸 OPA の構築を中心に、実験装置の扱い方や光学系の構築方法に至るまで、実験技術の全てを教えてくださいました。感謝申し上げます。共同研究者の森本剛史博士（現 日立製作所）には、最初に、中赤外パルスを用いたサブサイクル分光の構築にご協力いただきました。装置開発において注意すべきこと、測定データの解釈など、ありとあらゆる面でサポートして頂きました。同じく共同研究者の大瀧貴史さん、山川貴士さん、北尾貴之さんには、理論解釈と装置開発の面でご協力を頂きました。共同研究者の方々のご協力なくしては、本論文の完成は実現しませんでした。ここに、深謝いたします。そして、実験を共に行った酒井大輝さん、清水祐樹さん、井上真之さんにも、特別の感謝を申し上げます。秘書の海老原珠枝様、豊井弘美様には、研究生活の面で大変お世話になりました。また、ここに名前を挙げる事が出来なかった研究室の方々にも、様々な面でお世話になりました。重ねて深くお礼申し上げます。最後に、金銭面、生活面において多大なサポートをしていただいた両親と、兄、姉に感謝の意を表します。

2020 2 月 16 日 園 直樹