

# 光を着た電子状態の飛び移りを世界で初めて観測に成功

## —赤外光パルスによる電子状態制御へ—

### 概要

京都大学大学院理学研究科 内田健人 特定助教、草場哲 研究員(当時)、永井恒平 学振特別研究員(当時)、田中耕一郎 教授らの研究グループは、東京大学物性研究所の池田達彦 助教との共同研究によって、2次元半導体<sup>[1]</sup>の一種である単層 WSe<sub>2</sub> に強い赤外パルス光<sup>[2]</sup>を照射することで世界最高レベルの大きなエネルギー構造変化を電子状態におこすことに成功し、そのような状況下では WSe<sub>2</sub> 中で起こる 10 兆分の 1 秒という極短い時間に起こる電子状態の変化を反映した特徴的な光が試料から生じることを明らかにしました。

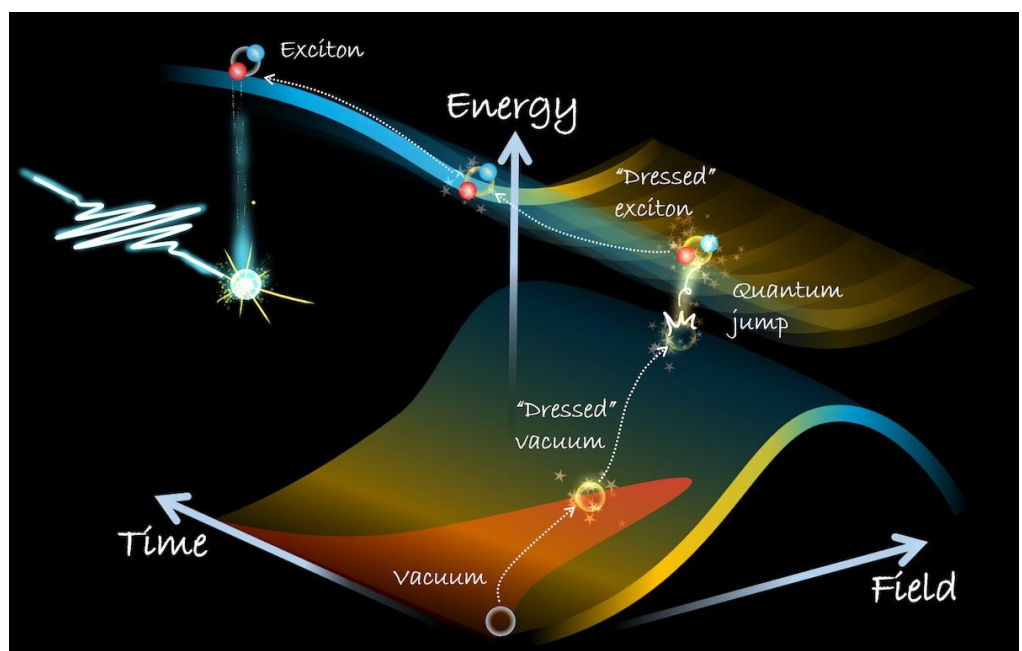
近年、技術の発展に伴って物質内部の電子が感じるクーロン力に相当する電場強度をもった光を物質に当てることが可能になっています。このような極端に強い光電場下では電子が光を当てていない状態とは大きく異なった状態へと変化させることができ、その状態は光のドレスを着た光着衣状態<sup>[4]</sup>として理解されてきました。光着衣状態は光の振幅が時間的に一定と仮定した電子状態ですが、実際の実験ではごく短い時間(約 10 兆分の 1 秒)だけ振幅をもつ超短パルスが多く用いられています。短いパルス光照射の間には光着衣状態が変化していくはずですが、極短い時間スケールでのダイナミクスは明らかになっていませんでした。

本研究グループは、単層 WSe<sub>2</sub> において高強度な超短赤外パルスを照射し試料自体から発生する光に着目しました。結果として、特定の試験条件では単層 WSe<sub>2</sub> の励起子<sup>[4]</sup>と呼ばれる電子状態に対応する周波数から光が生じることが分かりました。数値計算を組み合わせることで、赤外光パルスが当たっている時間の中で光着衣状態のエネルギーがこれまで報告されている中でも世界最高レベルで変化(~0.15 eV)していること、時間上での大きなエネルギー変化が異なる光着衣状態への飛び移りを引き起こし励起子状態から光が放射される起源になっていることを明らかにしました。本成果は、光駆動下の電子のダイナミクスによって生じる新奇な光学現象を発見したものであり、これまで困難であった非常に短い時間の光着衣状態ダイナミクスの観測に成功した世界初の報告です。また、私たちの成果はパルス波形の整形することで光駆動された電子状態の動的な振る舞いを制御可能であることを示しています。

本成果は、2022 年 12 月 21 日にアメリカ科学振興協会が発行する学術誌「Science Advances」にオンライン掲載されました。

### 1. 背景

普段私たちが目にする物は様々な色をしています。これは物にあたった光が特定の周波数の光を反射するため、その特定の周波数は多くの場合それぞれの物質内部の電子の運動が反映されています。この特性を利用し、光を使って物質内部の電子の状態を明らかにする



学問は分光学と呼ばれ古くから研究が行われてきました。一方、1960年代のレーザーの発明以降、私たちが実現できる光強度は飛躍的に上昇しており物質内部の電子がイオンや他の電子から受けるクーロン力に匹敵するような光電場を物質にかけることができるようになってきました。このような強い電場下では、光で電子状態を見るだけでなく光によって電子の状態自体を変えること、例えば物の色を強い光によって変えることができるはずですが。強い光をあてられた電子は、光のドレスを着た光着衣状態となり、光の強度や波長、偏光といったパラメータに依存して元々の電子とは異なるエネルギー構造 (=色) を持つと考えられています。実際に実験でも光着衣状態の特徴的なエネルギー構造や、物の特性の変化を観測することに成功しており、光着衣状態は高速に物の性質を変化させる手段として期待されています。

さて光着衣状態は光強度が時間的に一定の光を仮定した状態ですが、実際の実験で使われるのはパルス光で10兆分の1秒というごく短い時間スケールで光強度が大きく変化します。この場合、もとの電子状態から光着衣状態への変化や、異なる光着衣状態への飛び移りがパルス照射中に起きるはずで電子状態の光による制御性にも重要な影響を与えます。しかし、光照射下での電子状態の時間変化は、観測にかかるほど大きなエネルギー構造を電子状態に引き起こす必要があることや確立した観測手法がないために、直接的にも間接的にも明らかになっていませんでした。

## 2. 研究手法・成果

本研究では、光着衣状態の時間的な変化を捉えるために高強度な赤外光パルスを物質に照射した際に、物質から放射される光に着目しました。物質中で光の強度が十分強い場合にはよく知られた光波の重ね合わせの原理が成り立ちません。このような重ね合わせの原理の成り立たない領域で起こる光学現象を非線形光学現象と呼びます。典型的な例が、赤外光を物質に照射すると物質中で赤外光周波数の整数倍の光が生成される高次高調波発生<sup>[5]</sup>です。高次高調波発生はレーザーポインターなどの身近なものにも応用されていますが、その性質は赤外光をあてられた物質中の電子状態や構造を反映することが知られています。私たちは高次高調波のこの特性を利用して赤外光パルスで駆動されている光着衣状態の時間変化を明らかにすることを目指しました。実際の実験では、透明な基板の上に単層 WSe<sub>2</sub> をのせた試料に波長 4800nm の赤外光パルスを照射して試料から放射される可視光を検出しました。

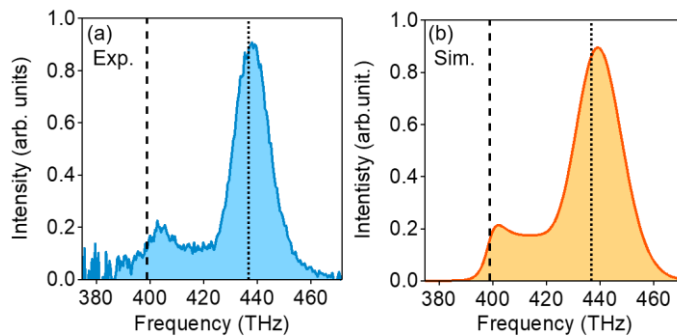


図1 (a)実験で観測された放射光スペクトル、横軸が光の周波数で縦軸が光の強度。点線は7次高調波の放射が期待される周波数。破線は励起子に対応した周波数。(b)数値シミュレーションで得られた高調波スペクトル。実験とよく似たスペクトル形状が再現している。

図 1(a)は実際に実験で測定した試料からの放射がどのような周波数で強く発生しているかを示したものです。赤外光周波数の 7 倍の周波数をもつ光 (7 次高調波) に加えて、その低周波数側からも光が放射されていることが分かりました。この周波数は単層 WSe<sub>2</sub> の励起子とよばれる電子状態に対応した周波数であり、赤外光照射によって励起子状態が生成されていることを示しています。これまでの類似した実験では今回の実験で観測された特徴的な放射は確認されておらず、何らかの実験条件が観測された放射に寄与しているはずでした。そこで放射が生じる機構を調べるため、励起子状態を単純化したモデルの数値シミュレーションを行うとある条件では実験とよく似た放射が生じることが分かりました(図 1(b))。その条件から赤外光照射によって以下のような電子状態の時間変化が起こっていることが分かりました。①パルス光強度が時間的に増えていくにつれて、裸の電子状態が光のドレスを着て光着衣状態へと変化しエネルギー構造が変わる。②パルスのピークに達するところで光着衣状態が励起子の光着衣状態へと飛び移る。③パルス光強度が弱まるにつれて、光のドレスを脱いで裸の励起子状態 (もとの状態とは異なる) になる。このようにしてできた励起子状態から光が放出されているのが観測された光の起源だと分かりました。これまで光着衣状態になることでエネルギー構造が変化することが報告されてきましたが、本研究ではこれまでの報告の中でも最大レベルのエネルギー変化(0.15 eV)が光着衣状態になることでおこっていると考えられます。励起子からの光の放射は光着衣状態の大きなエネルギー変化に伴っておこる特有の現象であり、私たちは短い時間で起こる電子状態の変化を間接的にではありませんが世界で初めて捉えることに成功しました。

### 3. 波及効果、今後の予定

これまでの実験の多くでは、パルス駆動による異なる光着衣状態への変化は無視できると仮定して実験結果の解釈が行われてきましたが、私たちの研究は赤外パルス光や物質パラメータがある特定の条件下では異なる光着衣状態への変化が効率的に起こることを示しています。このことは、パルス形状をうまく整形することで望みの電子状態を実現できる可能性を示しています。今回の研究では、出てきた光がどの波長で強いかというスペクトル特性から電子状態の変化を間接的に明らかにしましたが、光が放射されるタイミングが分かれば、より直接的かつ詳細に電子状態がどのように変化しているかを理解することができます。今後は、光放射の時間を直接観測できる手法を開発しより詳細な電子状態変化を明らかにする予定です。

### 4. 研究プロジェクトについて

本成果は以下のプロジェクトによる支援を受けて行われました。

- ・日本学術振興会科学研究費補助金・基盤研究(S)「固体の高強度場光科学の学理構築と物質科学への展開」(田中耕一郎、21H05017)
- ・日本学術振興会科学研究費補助金・基盤研究(S)「テラヘルツ高強度場物理を基盤とした非線形フォトエレクトロニクスの新展開」(田中耕一郎、17H06124)
- ・科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業 ACCEL「半導体を基軸としたテラヘルツ光科学と応用展開」(RD: 田中耕一郎、PM: 深澤亮一、Grant Number JP17942998)
- ・日本学術振興会科学研究費補助金・若手研究「金属相および相転移点近傍における高次高調波を用いた非平衡電子状態の研究」(内田健人、19K14632)
- ・文部科学省 光・量子飛躍フラッグシッププログラム「量子もつれ光子対を利用した量子計測デバイスの研究」(代表者 竹内繁樹、JPMXS0118067634)
- ・日本学術振興会科学研究費補助金・特別研究員奨励費「磁性体における高強度光を用いたスピン制御法の開

拓」(永井恒平、20J14428)

・日本学術振興会科学研究費補助金・若手研究「散逸と駆動の下にある量子多体系の理論的記述と応用」(池田 達彦、21K13852)

#### <用語解説>

[1] **2次元半導体**：2004年のグラフェンの発見以降、原子数層で分厚い試料(バルク)とは異なる物性を示す様々な物質が見つかった。今回私たちが使用した単層  $\text{WSe}_2$  もその一種で、バルクから単層にすることで間接半導体から直接半導体へと変化して効率的に発光することが知られている。実験的には非常に薄いため、試料を光が通過することで起きる複雑な効果を除外できることが重要な点である。

[2] **赤外パルス光**：人間の目で認識できるもっとも周波数(波長)が低い(長い)光が赤色で、それよりも低周波(長波長)の光を赤外光と呼ぶ。また高強度な光を用いる実験では、光の強度を物質の状態を変化させるほど強くしかつ物質を壊さないために、光のエネルギーをごく短い時間(典型的には10兆分の1秒)に集中させたパルス光がよく用いられる。

[3] **光着衣状態**：光と物質中の電子の相互作用が強い場合、光と電子を一体として取り扱った(電子が光のドレスを着た)状態が実現される。この状態を光着衣状態と呼ぶ。また、光に限らず時間周期的な駆動下の量子状態はフロッケ状態とも呼ばれる。光着衣状態(フロッケ状態)では光の強度や周波数によってエネルギー構造が変化することが特徴であり、物性を高速に制御する手段として注目されている。

[4] **励起子**：半導体は、価電子帯に電子が詰まっていてエネルギー的にはなれたところに電子のいない伝導帯がある電子構造をしている。伝導帯と価電子帯のエネルギー差より高いエネルギーの光を当てると、価電子帯から伝導帯に電子が飛び移って価電子帯には電子の穴(正孔)があく。電子は負の電荷、正孔は正の電荷をもっているため電子と正孔はクーロン力で引き合い水素原子のような状態になる。この電子と正孔が束縛した状態を励起子と呼ぶ。励起子は単層  $\text{WSe}_2$  の発光特性で主要な寄与をもつ状態であり光着衣状態の研究がこれまでもなされてきた。

[5] **高次高調波発生**：高強度なレーザーを物質に照射した際に、物質からレーザー光の光子エネルギーの整数倍の光子エネルギーを持つ光が放射される現象。近年の赤外光発生技術の発展により、固体においても試料を破壊することなく高次高調波の観測が可能になった。

#### <論文タイトルと著者>

タイトル：Diabatic and adiabatic transitions between Floquet states imprinted in coherent exciton emission in monolayer  $\text{WSe}_2$

(単層  $\text{WSe}_2$  からのコヒーレント励起子放射に刻まれたフロッケ状態間の非断熱・断熱遷移)

著者：K. Uchida, S. Kusaba, K. Nagai, T. N. Ikeda, K. Tanaka

掲載誌：Science Advances

DOI：10.1126/sciadv.abq7281