

## 単一分子分光による固体中の単一スピンの観測 Optical detection of single spins in solid

松下道雄

Michio Matsushita

東京工業大学大学院理工学研究科

Tokyo Institute of Technology

**概要:** 核スピンは取り得る量子状態の数が少なく、外部自由度との結合も弱いため理想的な量子情報の担い手である。本研究は、通常アンサンブルを用いて実験が行われる核スピンについて、固体中の一つの量子状態を観測しようとするものである。固体中の単一分子分光の手法を用いて固体中の発光性イオン一つの発光を観測し、励起波長が核スピン状態に依存する状況をつくと、イオンが発光する励起波長から核スピンの量子状態が分かる。核スピンの緩和を抑えるため液体ヘリウム温度での測定となる。技術的に最大の障害となっていた低温で単一分子の発光が検出できる対物レンズとして一体成型反射対物レンズを開発し、単一イオンの発光検出に挑む準備が整った。

**【研究のねらい】** 核スピンはたかだか数個の量子状態しか取り得ないので量子情報の担い手として理想的である。核スピンがつくりだす磁気的エネルギーは熱エネルギーに比べて桁違いに小さく、核スピンの状態の観測は通常アボガドロ数程度のスピンの集団に対して行われる。実際、室温の溶液の NMR による量子論理演算は 7 量子ビットまで行われている[1]。しかし量子論理演算の信号はビット数の増加とともに指数関数的に減少し、室温の平衡磁化の熱揺らぎに埋もれてしまうという指摘もあり[2]、真の多ビット化にはアンサンブルを離れて個々のスピンを観測しなければならない。そこで本研究は光を用いた究極の高感度観測として固体中の一つの核スピンの量子状態の観測を目指す。

光による低温固体中の一つの分子の観測は 1989 年にはじまり、最初二重変調を施した吸収測定[3]、次いで蛍光検出[4]が行われた。程なく芳香族分子である pentacene 分子一個に

ついて、励起三重項に生じる電子スピン  $S=1$  の副準位間の磁気遷移が観測された[5,6]。用いられた電子遷移の励起波長は 592 nm である。一個のスピンといっても、励起状態でしか存在しないスピンを扱ったものであり、また量子状態そのものではなく状態間の遷移を検出するものであった。発展として、天然同位体比で観測対象の分子に含まれる  $^{13}\text{C}$  スピンが、相互作用による電子スピンの遷移周波数のシフトとして観測された[7]。

基底状態に存在する単一電子スピンの磁気遷移の光による観測は、ダイヤモンド中の  $\text{N-V}^-$  中心において行われた[8]。 $\text{N-V}^-$  中心は窒素の不純物欠陥と空孔欠陥が隣り合って形成する、いわば二原子分子様の欠陥であり、使われた光による電子遷移の励起波長は 637 nm である。 $\text{N-V}^-$  中心についても、ナノ微結晶を使った実験[9]、電子スピンとの相互作用を介した複数の  $^{13}\text{C}$  核スピン間のコヒーレンスの生成[10]などが行われている。

このように固体中、一個の電子スピンの磁気遷移の光による検出は二つの系において確立し、ともに電子スピンと相互作用する周辺の核スピンを含む複数スピン系の実験に発展している。これに対して本研究は低温固体中の一個の核スピンに対して、その量子状態が変わらないうちに光でその状態を同定しようとするものである。

**【研究方法】** 核スピン状態の光による観測のために選んだ系は LaF<sub>3</sub> 結晶中の Pr<sup>3+</sup> で、電子状態に依って核スピンの実効的な磁気回転比  $\gamma$  が異なり、核ゼーマン効果が異なることを利用する。Pr<sup>3+</sup> の荷電子は 4f 電子二個なので、全電子スピン  $S$  は一重項  $S=0$  か三重項  $S=1$ 、全電子軌道角運動量  $L$  は  $L=0$  から 6 まで、分光学的項では S, P, D, F, G, H, I に対応する。スピンと軌道部分を合わせた電子の全角運動量  $J$  は  $J=0$  から 7 となる。これらをまとめると、Pr<sup>3+</sup> の電子状態は一重項  $S=0, L=0, J=0, ^1S_0$  から三重項  $S=1, L=6, J=7, ^3I_7$  まで数多くあり、これらが中赤外から紫外域に散らばっている[11]。電子基底状態は  $^3H_4$  で全角運動量は  $J=4$  である。古典的には磁気回転比は角運動量に比例するため、ここでも全角運動量

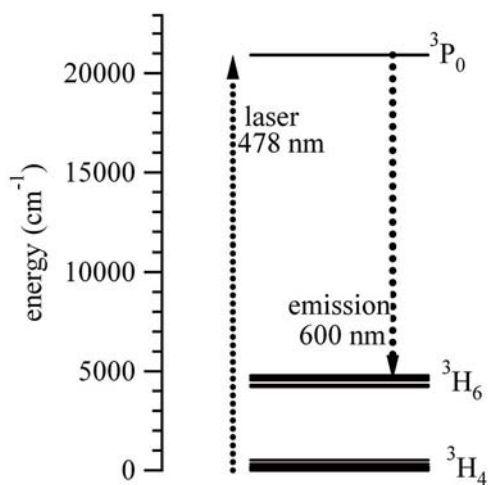


図1 単一 Pr<sup>3+</sup> の検出に用いる電子状態と遷移

の大きさが磁気回転比の目安となる。LaF<sub>3</sub> 結晶中の Pr<sup>3+</sup> で可視域にある発光性の状態は  $^1D_2$  と  $^3P_0$  であるが[12]、基底状態と磁気回転比の大きさの違いが大きい  $^3P_0$  を励起状態に選んだ。厳密には全角運動量が良い量子数になるのはイオンが自由空間にある場合であり、二回軸 C<sub>2</sub> の対称性を持つ Pr<sup>3+</sup> の結晶場に囲まれて球対称性を失うと全角運動量の  $2J+1$  の縮重が解け、数十～数百 cm<sup>-1</sup> の分裂を起こす。LaF<sub>3</sub> 結晶中の Pr<sup>3+</sup> の基底状態は  $^3H_4$  が結晶場で 9 個に分裂した中のエネルギーが一番低い状態である。単一イオンの光検出は基底状態から  $^3P_0$  へ波長 478 nm のレーザーで励起されたときにイオンが放つ  $^3H_6$  への波長 600 nm の発光を用いて検出する(図1 参照)。

LaF<sub>3</sub> 結晶中の Pr<sup>3+</sup> の電子基底状態では結晶場の二回軸の方向に大きな磁気回転比  $\gamma/2\pi = 10.2$  kHz/Gauss を持つ。一方、励起状態  $^3P_0$  の磁気回転比は  $\gamma/2\pi = 1.3$  kHz/Gauss である。基底状態と励起状態で核スピンによるゼーマンシフトの大きさが異なるので、同一のイオン

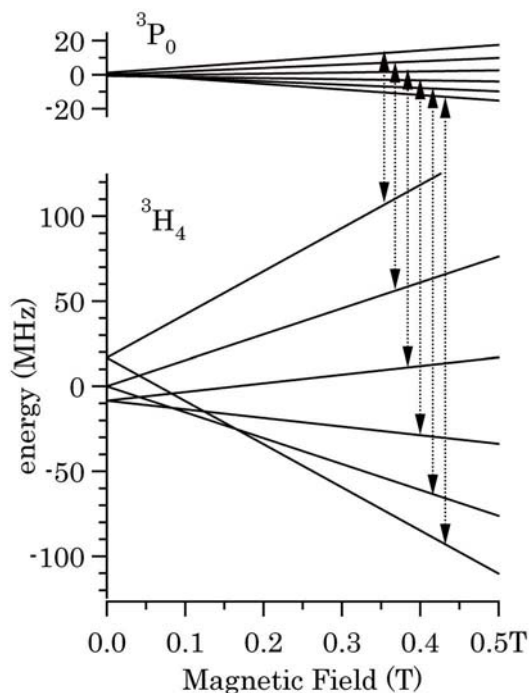


図2 光遷移エネルギーの違いによる核スピン状態の同定

であっても核スピンの量子状態に応じて電子遷移のエネルギーが異なる。したがって、励起レーザーがどのエネルギーのときにイオンが発光するかを調べれば、そのイオンの核スピンの量子状態が分かる(図2参照)。

またゼーマン磁場は、各電子状態における核四極子相互作用よりゼーマン効果はるかに大きいようにかけることで、電子状態が変わっても核スピン状態が変わらないことを保証する役目を果たしている。

### 【研究成果】

**1. 対物レンズの開発** 液体ヘリウム温度でイオン一個からの発光を検出することを目指して低音の顕微分光を始めるに当たり、先ず直面したのが対物レンズの問題である。試料に対する対物レンズの位置をしっかりと固定して試料からの微弱な発光をできるだけ大きな立体角で逃さず捉えるには、対物レンズを試料の直近に配置して液体ヘリウム中で使うことになる。市販の組みレンズは材料の熱収縮によってレンズの相対配置が崩れてしまうなどのため液体ヘリウム温度では使うことができない。このため、球面収差を補正した単レンズを用いてきたが、本研究で励起に用いる波長 478 nm と検出する発光の波長 600 nm で

はガラスの屈折率分散に起因する色収差が大き過ぎて一枚のレンズでは両方を同時に扱うことができない(図3参照)。図3にこれまで対物レンズとして用いてきた非球面単レンズの焦点距離の波長依存性を示す。短波長になるほど波長依存性が強く、僅かな波長範囲でしか集光しない。図中の曲線の幅はそれぞれの波長における回折限界のスポットの奥行き、被写界深度をあらわす。回折スポットの中に入っていれば焦点を結ぶとみなせるが、スポットの大きさも波長に比例して短波長で小さくなる。改めて単一電子スピン遷移が成功している二つの系を見てみると、励起波長が橙から赤と長波長で、励起波長と発光波長の差もおよそ 50 nm と小さく、対物レンズの色収差は問題にならなかったことが分かる(図3)。色収差なく液体ヘリウム温度で使用できる対物レンズとして一体成型反射対物レンズを開発した[13]。国内の光学素子メーカーで試作を引き受けてくれる会社を探したところ4社見つかри、そのうち2社に依頼してこのうちの1社で優れた技術者とスタッフのチームに出会えた幸運もあって最終的に完成にこぎつけることができた。製作した対物レンズを図4に示す。基本はCassegrainと俗称される、 $O_M$ を共通の中心に持つ2枚の球面鏡で構成され

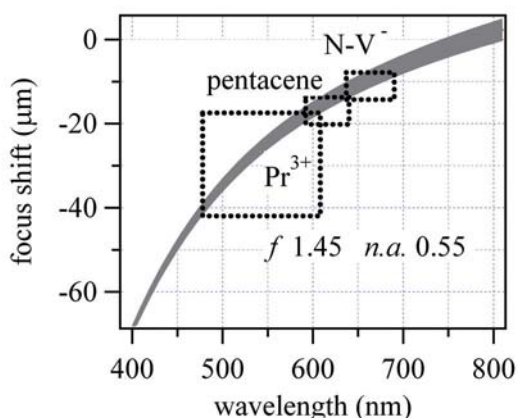


図3 単レンズ ( $f=1.45$  mm,  $n.a.=0.55$ , 材質: CO550 glass) の焦点の色収差と被写界深度

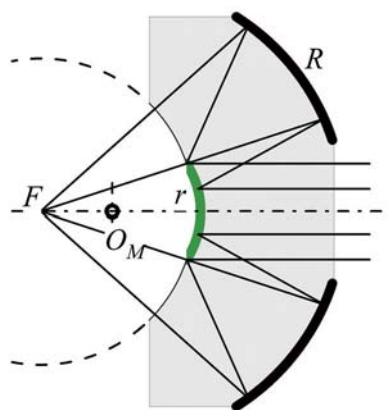


図4 一体成型反射対物レンズ

る、反射光学系である。冷却によってアライメントが崩れるのを防ぐため、2枚の鏡は一塊の石英の内側に向けて作りこんである。光線が石英から出入りする界面は、屈折の影響を最小限にするために光線に垂直になっている。焦点 $F$ は2枚の球面鏡の中心 $O_M$ からちょうど焦点距離 $f$ だけ離れている。焦点距離 $f$ と2枚の球面鏡の曲率半径、 $r$ と $R$ の間には、

$$f:r:R = 1:\sqrt{5}-1:\sqrt{5}+1$$

という関係があり、最低次の球面収差がなくなるようになっている。

図4の対物レンズは基本的に反射光学系なので色収差は解決されている。最低次は消えているがまだ残っている高次の球面収差がレンズの開口数を制限している。収差は、回折限界のスポットサイズを超えなければ許容できる。回折スポットの大きさは波長に比例し、球面収差の大きさは幾何学的な光路のずれなのでレンズの大きさに比例する。このことから、より短波長で、より大きな開口数で使うにはレンズの大きさを小さくすればよいことが分かる[14]。レンズの工作技術も確立してきたため、当初の半分の大きさの $f=2\text{ mm}$ のレンズを作ることができた。図5はこのレンズを用いて液体ヘリウム温度で撮影した直径 $100\text{ nm}$ のビーズの散乱像である。レンズを全く動かさずに波長 $360\text{ nm}$ から $960\text{ nm}$ まで使

えることが分かる。レンズの特徴を活かして我々は最近緑色の蛍光を発するタンパク質GFPの液体ヘリウム温度における二光子蛍光スペクトルの測定に成功した[15]。

**2. 周波数安定化光源の製作** 今回核スピン状態の同定に使おうとしているのは $\text{Pr}^{3+}$ の $^3\text{H}_4$ から $^3\text{P}_0$ への遷移エネルギー $20925\text{ cm}^{-1}$ の遷移である。この波長を作り出す光源システムを図6に示す。まずcw-TiSaリングレーザーで波長 $955\text{ nm}$ の単一縦モードのレーザー光をつくる。周期分極反転したMgO添加LiNbO<sub>3</sub>(PPMgLN)を使ってこの倍波をとることで波長 $478\text{ nm}(20925\text{ cm}^{-1})$ の光を得た。レーザー周波数の安定化は基本波の一部を使ってPound-Drever法で行った。

励起状態 $^3\text{P}_0$ の寿命はおよそ $50\text{ }\mu\text{s}$ で、遷移の自然幅は数kHzまで細くなる可能性がある。実験に使おうとしている近赤外のcwレーザーは本質的に $1\text{ MHz}$ 程度の線幅を持ち、倍波を取って実際に励起に用いる波長では $2\text{ MHz}$ ほどの線幅になる。一個のイオンと共鳴条件を保ち続けるにはイオンの遷移がレーザーの線幅の中に入っていれば良いので、近赤外のレーザーの絶対周波数を $1\text{ MHz}$ 以内に安定化すればよい。これはレーザー周波数に求められる安定度 $1\text{ MHz}/10463\text{ cm}^{-1} = 1\text{ MHz}/314\text{ THz} = 3.2 \times 10^{-9}$ と同じ安定度で基準に用いる光共振器の長さを安定化させればよいことを

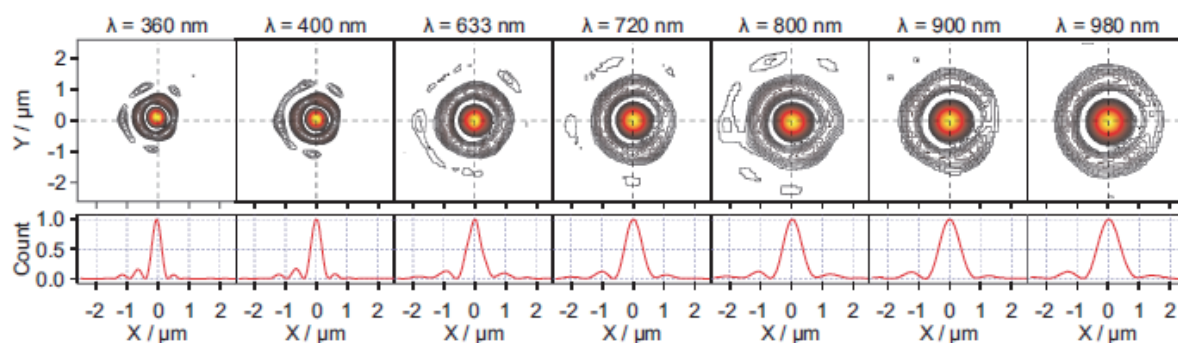


図5  $f=2\text{ mm}$ の一体成型反射対物レンズで撮った直径 $100\text{ nm}$ のビーズの散乱像。レンズは液体ヘリウム中にあり、波長を変える間にレンズは全く動かしていない。

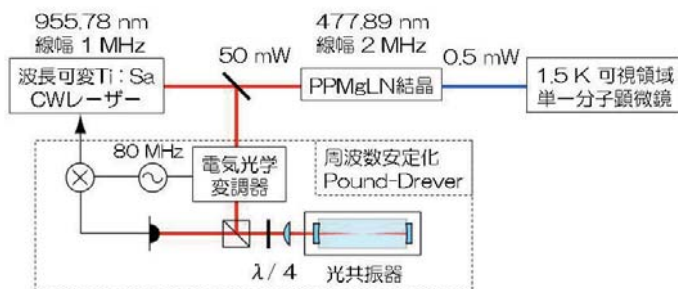


図6 周波数を安定化した波長 478 nm のレーザー

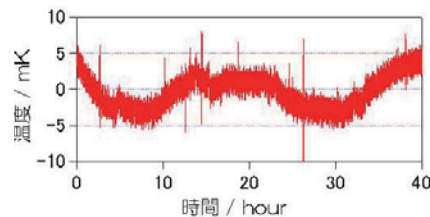


図7 基準共振器の温度安定化

意味する。基準の共振器は超低膨張性硝子で作くり、真空槽に入れて断熱した上で、ヒーターを使って能動的に温度安定化させた。図7に示すとおり最終的に 5 mK/day の温度安定性を達成した。これを基本波のレーザーの周波数安定度に換算すると 0.2 MHz/day となり、必要な安定度を確保している。

**【今後の展開】** 先ず単一イオンの光検出を目指す。アンサンブルの実験で optical pumping が確認されたので、レーザー光の強度は単一イオン観測に十分と考えられる。ラジオ波が試料に届いていないが、黄銅製の試料ホルダーをセラミック製に変更すれば解決するはずである。従って、単一イオンの光検出に関する障害は残っていないと考えられる。

仮に単一イオンの光検出に成功したとして、次のステップである、磁場中での量子状態の観測のためには、試料結晶に対して正しい方向へ磁場をかけなければならない。試料を回転させることも考えられるが、回転の自由度を加えた上で測定中に対象のイオンが対物レンズの焦点から外れないようにするのは難しい。このため、液体ヘリウム中試料の周りにつくる超伝導線を使った電磁石を3組互いに直交するように巻き、3次元空間で任意の方向を向いた磁場を作り出せるようにしようと考えている。

**【結言】** 低温固体中で単一核スピンの量子状態を光検出するという挑戦を掲げてききかけ研究をスタートしたが、全く自由にさせていただいたため、最も重要な要素技術である対物レンズの開発に落ち着いて取り組むことができた。満足いく対物レンズを手に入れ、光源をつくり、単一イオンの光検出の準備が整ったところで3年が終わった。急がば回れ、で最善の準備ができたように思う。このような機会と環境を与えていただいた細谷暁夫研究領域総括をはじめ、領域関係者の皆様に感謝します。

#### 謝辞

京都大学・高橋義朗教授と熊本大学・光永正治教授には  $\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$  の試料を快くお貸しいただいた。東京工業大学・上妻幹男准教授と福井大学・熊倉光孝准教授にはレーザーの周波数安定化についていろいろとご教示いただいた。ここに感謝申し上げます。

#### 参考文献

- [1] L.M.K. Vandersypen, M. Steffen, G. Breyta, G. S. Yannoni, M.H. Sherwood, I.L. Chuang, *Nature* **414** (2001) 883.
- [2] W.S. Warren, *Science* **277** (1997) 1688.
- [3] W.E. Moerner, L. Kador, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 2535.

- [4] M. Orrit, J. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 2716.
- [5] J. Köhler, J.A.J.M. Disselhorst, M.C.J.M. Donckers, E.J.J. Groenen, J. Schmidt, W.E. Moerner, *Nature* **363** (1993) 242.
- [6] J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski, J. Bernard, M. Orrit, R. Brown, *Nature* **363** (1993) 244.
- [7] J. Köhler, *Phys. Reports* **310** (1999) 261.
- [8] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski, *Science*, **276** (1997) 2012.
- [9] F. Jelezko, I. Popa, A. Gruber, C. Tietz, J. Wrachtrup, A. Nizovtsev, S. Kilin, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 2160.
- [10] P. Neumann, N. Mizuochi, F. Rempp, P. Hemmer, H. Watanabe, S. Yamasaki, V. Jacques, T. Gaebel, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Science* **320** (2008) 1326.
- [11] E.Y. Wong, O.M. Stafsudd, D.R. Johnston, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 786.
- [12] M.J. Weber, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 4774.
- [13] S. Fujiyoshi, M. Fujiwara, C. Kim, M. Matsushita, A.M. van Oijen, J. Schmidt, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 051125.
- [14] M. Fujiwara, S. Fujiyoshi, M. Matsushita, A.M. van Oijen, *Appl. Phys. Lett.* in preparation.
- [15] S. Fujiyoshi, M. Fujiwara, M. Matsushita, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 168101.