

高強度中赤外光照射による有機強誘電体の超高速誘電制御

結晶内のプロトン運動を起源とする有機強誘電体において、中赤外域に周波数ピークを持つ 100 fs パルス光を用いて結晶中のプロトン振動を励起させ、そのときに生じる強誘電性の変化を時間分解第二次高調波発生 (SHG) 測定により調べた。その結果、試料から放射される SHG 強度が、励起に用いた中赤外パルスの時間幅 (約 100fs) 内で最大で 18%程度増強する現象が観測された。これは、照射した励起パルスの時間幅の間だけプロトン振動の中心位置が平衡状態からシフトし、それが結果として系の強誘電性の平均的な増大を引き起こしたためと考えられる。

自発分極や高誘電率、光学非線形性といった多くの興味深い性質を示す強誘電体は多種多様なデバイスに应用されている。非線形光学特性の中でもとりわけ重要なのは第二次高調波発生 (SHG) と呼ばれる現象で、大きな SHG 強度を示す非線形光学材料の開発は重要な研究テーマの一つである。

近年、鉛やレアメタルなど環境負荷の大きな元素を含まない有機材料をベースとした強誘電体の開発が進んでおり、柔軟性や印刷性の観点においても優れていることから注目されている。例えば、産総研の堀内らによって、プロトンアクセプターである塩基分子とプロトンドナーである酸分子の2成分から成る室温強誘電体が開発されている[1]。この系は、交互に配列した塩基・酸分子の間で水素結合を形成するプロトンが、分子間のポテンシャル内に存在する2つの極小位置の片方に局在化し、かつ系全体で長距離秩序を示すことにより、系の反転対称性が破れ強誘電性を発現する新しい有機強誘電物質である。

このような有機強誘電体の開発に加え、高強度レーザー光を照射することで光機能材料の性質を高速に制御する研究が盛んに行われている。近年では遠赤外～近赤外光領域に周波数帯を持つ高強度なレーザー光が実現されており、これを固体結晶に照射することで、強電場物理現象を観測したり物質の電子状態を制御するといった研究が近年重要な研究テーマの1つとなっている。

最近、東京工業大学理学院、東京大学物性研究所、京都大学化学研究所、および産業技術総合研究所のグループは、プロトンアクセプターの2,3-ジピリジルピラジン (dppz) とドナーのクロラニル酸 (H_2ca) 分子から成る有機強誘電体 Hdppz-Hca において、最大で 30 MV/cm に達する電場振幅をもつ周波数 40 THz の中赤外光を照射することにより SHG 強度がフェムト秒の時間スケールで最大で 18%程度増大することを明らかにした (図1)。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の2019年1月号に掲載された。

この研究で励起に用いた中赤外パルスは、30 MV/cm という強い電場振幅を持つことに加え、電場の振動波形がパルス毎に一定であるという特長を持つ[2]。また、プロトンの大きな変位をとまなう Hca 分子の振動モードに相当する周波数を有しているため、これを Hdppz-Hca 単結晶に照射することによって、強誘電性の起源であるプロトンの振動を共鳴的に励起させたときに、系の SHG 強度変化がどうなるかを実時間で追跡することが可能となる。この論文で観測された SHG 強度の増強の起源は、中赤外パルス光照射によりプロトン振動の中心位置が (パルスの照射されている時間内だけ) 平衡位置からシフトした結果、SHG 強度が一時的に増大するような新しい非平衡状態が生じたためと考えられる。

本研究成果は、分子振動励起によるプロトンの動的シフトによって SHG 強度が増大する現象を初めて観測したものであり、フェムト秒の時間スケールで非線形光学応答を制御するための新しい手法となることを示すものである。室温かつ非接触での新しい非線形光学材料の機能性向上や中赤外光で制御される超高速応答強誘電デバイスの開発につながるものが今後期待される。

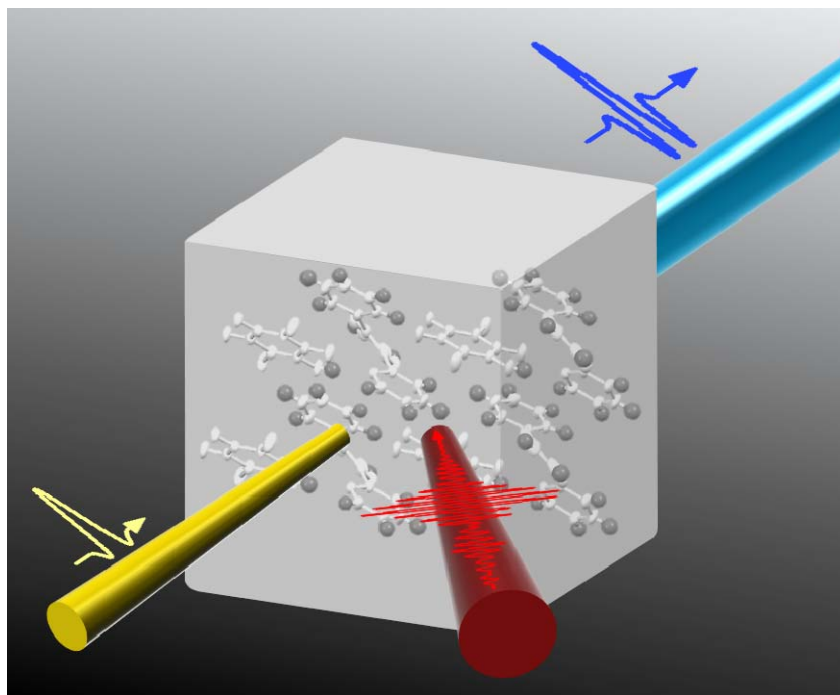


図1 Hdppz-Hca 結晶から発生する第二次高調波(SHG)光の強度が中赤外光照射により増強するイメージ図。黄色(およそ 600nm)の可視光パルスを結晶に入射すると SHG 光として波長が半分になった青色(およそ 300nm)の紫外パルスが結晶から発生するが、中赤外パルス(赤色)の照射がともなうと、青色の SHG パルスの強度が増強される。

参考文献

- [1] S. Horiuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 4492 (2013).
- [2] K. Kaneshima et al., *Opt. Express.* **24**, 8660 (2016).

原論文

[Ultrafast Control of Ferroelectricity with Dynamical Repositioning Protons in a Supramolecular Cocrystal Studied by Femtosecond Nonlinear Spectroscopy](#)

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. Jpn.* **88** (2019) 013705

問合せ先：沖本洋一（東京工業大学理学院）