

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K13476

研究課題名（和文）高強度テラヘルツパルスによる水素結合型誘電体の高速・高効率分極制御

研究課題名（英文）Fast and Efficient Control of Polarization in Hydrogen-Bonded Dielectrics by Intense Terahertz Pulses

研究代表者

宮本 辰也 (Miyamoto, Tatsuya)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：40755724

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、有機非線形光学結晶を用いて2.6 MV/cmの電場振幅を持つ超高強度テラヘルツパルスを発生させることに成功した。クロコニック酸などの水素結合型有機分子性誘電体に高強度のテラヘルツパルスを照射することによって、サブピコ秒の巨視的分極生成・分極変調が可能であることを実証した。テラヘルツパルス照射時の光学スペクトル変化を解析することによって、水素結合を形成するプロトンの変位よりも、電子系の空間分布の変化の方が分極の変化に重要な役割を果たしていることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ある光に対する物質の応答を、他の光によって制御する全光型スイッチングデバイスは、現状の電子デバイスにおける処理速度を超えるピコ秒オーダーの動作が可能であることから、将来の情報通信を担う技術として期待されている。強誘電体を利用すれば、光の偏光回転や波長変換をすることが可能である。そのため、テラヘルツパルスによって高速に（強）誘電体の分極を制御することは、全光型スイッチングデバイスの動作原理として有望である。また、本研究で明らかにした水素結合型誘電体における電子系の重要性は、今後の物質開発を行う重要な指針となる成果である。

研究成果の概要（英文）：In this work, we have successfully generated ultra-intense terahertz pulses with an electric field amplitude of 2.6 MV/cm using an organic nonlinear optical crystal. We have demonstrated that macroscopic polarization generation and polarization modulation in sub-picoseconds are possible by using intense terahertz pulses on hydrogen-bonded organic molecular dielectrics, such as croconic acid. By analyzing the optical spectral changes under terahertz electric field, it is found that the change in the spatial distribution of the π -electron system plays a more important role in the polarization change than the proton displacements that form hydrogen bonds.

研究分野：光物性

キーワード：超高速現象 水素結合型強誘電体 テラヘルツパルス

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

強誘電体は、ランダムアクセスメモリ、キャパシタ、圧電アクチュエータ等の電氣的デバイスに利用されている他、電気光学効果や非線形光学効果を発現する光学材料としても重要である。代表的な電気光学効果であるポッケルス効果を使うと、電場による屈折率の変化を利用して光の偏光を回転させることが可能であるし、二次の非線形光学効果は、第二高調波発生 (Second Harmonic Generation : SHG) や波長変換全般に欠かせない機能である。大きな光非線形性を有する強誘電体の巨視的分極を高速に制御することができれば、光スイッチや高周波の光変調など、他の材料では実現できない高度な光の制御が可能になると期待される。

上記の観点から研究代表者が注目してきたのが、有機分子性強誘電体である。例えば、交互積層型電荷移動錯体である TTF-CA は、低温にすると、81 K でドナーである TTF からアクセプターである CA へ集団的な電子移動が起こり、大きな自発分極を有する強誘電体となる[小林他, PRL **108**, 237601 (2012)]。また、水素結合型分子性結晶であるクロコン酸 (図 1) では、水素結合を形成するプロトンの移動に加えて分子骨格の π 結合の切り替えに伴う分子内電子移動が起こることにより、代表的な無機強誘電体である BaTiO₃ を超える強誘電分極 (30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) が生じる[堀内他, Nature **463**, 789(2010),堀内他, Nat. Commun. **8**, 14426 (2017)]。このような有機強誘電体において分極を支配するのは、量子力学的に振舞う電子やプロトンであり、それらの集団運動は高速に生じる得ることから、強誘電分極をサブピコ秒の時間スケールで制御できるのではないかと期待される。

通常強誘電体 (バルク結晶) において、電場の印加による分極反転に要する時間はドメイン壁の運動に律速され、ミリ秒からマイクロ秒のオーダーである。研究代表者は、より高速の分極制御のために、フェムト秒パルス光を使うことを着想した。実際に光ポンプ-SHG プローブ分光を用い、可視光照射によってクロコン酸の強誘電分極をサブピコ秒で減少させることができること、その分極減少の効率が1光子あたり約30分子と非常に大きいことを明らかにした[岩野, 宮本他 PRL **118**, 107404 (2017)]。また、岩野らと協力して行なった密度汎関数法に基づく理論解析から、この高速かつ高効率の分極減少が以下の過程によるものであることを示した。光照射によってクロコン酸分子の π 電子が励起されると、同じ分子のプロトンが隣の分子へ移動するが、そのプロトン移動が連鎖的に生じ、それと同時に分子骨格の π 結合が入れ替わることによって約15分子に渡り微視的な分極反転が生じる。これが、約30分子分の分極の減少を引き起こす。しかし、この可視光照射による方法では、物質にeVオーダーの大きなエネルギーを与えるため、必然的に電子格子系の温度上昇が生じる。そのため、分極減少の回復には数十ピコ秒の時間を要することがわかった。また、光照射による方法では、分極の向きを整理させることは困難であり、巨視的なスケールで強誘電分極の反転や常誘電相での分極生成を行なうことは容易でないと考えられる。熱的な効果を排除して、巨視的な分極を高速かつ高効率で制御するには、可視光照射とは異なる新しい手法が求められている。

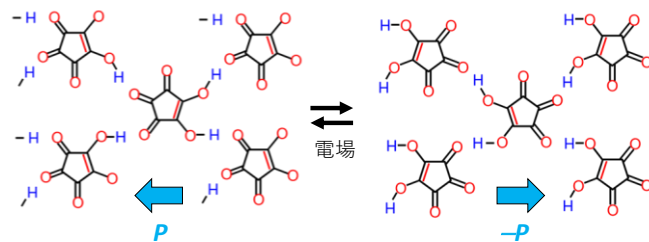


図 1 クロコン酸の結晶構造

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では、巨視的な強誘電分極を高速かつ高効率で制御するための励起源としてテラヘルツパルスに注目する。ここで言うテラヘルツパルスとは、周波数が 0.1~10 THz の単一サイクル電磁波パルスのことを指す (周波数 1 THz ~ 波長 300 μm ~ 光子エネルギー約 4 meV)。最近のレーザー技術の進歩によって、電場強度が 100 kV/cm を遥かに越えるテラヘルツパルスを発生させることが可能となった。このパルスを使うと、1 ps という短い時間の間だけ数百 kV/cm の強電場を印加することができるため、分極を高速に制御できる可能性がある。また、テラヘルツ光は可視光よりも約三桁光子エネルギーが小さいことから、温度上昇の効果は無視できる。研究代表者は、最近、上述の TTF-CA の強誘電相 (低温イオン性相) にテラヘルツポンプ-SHG プローブ分光を適用し、テラヘルツ電場によって、強誘電分極をサブピコ秒で変調できることを実証した[宮本他, Nat. Commun. **4**, 2586 (2013)]。SHG 強度は分極の大きさの指標となるため、その変化量を調べることで、分極の時間変化を評価することができる。この系の強誘電分極はもっぱら電荷移動が担っているが、強誘電相自体は分子変位によっても安定化されている。そのため、この系では分極を更に大きく変調したり反転させることは難しいと予想される。

以上を踏まえ、本研究では、高速の分極制御を実現する系として水素結合型有機分子性誘電体を取り上げ、高強度テラヘルツパルスによってその分極を高速に変調するとともに、電場による分極変化の物理的機構を明らかにする。さらに、有機非線形結晶を用いた新しいテラヘルツパルス発生法を導入し、電場振幅を格段に増強することによって、強誘電相における高速分極反転、および、常誘電相における巨視的分極生成 (常誘電—強誘電転移) の実現を目指す。

3. 研究の方法

(1) 水素結合型分子性強誘電体の典型物質であるクロコン酸を対象として研究を行う。研究代表

者は、最近、LiNbO₃ 結晶を用いたパルス面傾斜法により、電場振幅が 500 kV/cm のテラヘルツパルスを発生させることに成功した。このパルスによる分極変化のダイナミクスを調べるために、テラヘルツポンプ-SHG プローブ測定を行う。テラヘルツ電場による分極変化の機構を明らかにするには、分子内電子移動とプロトン位置の両者の変化を切り分けて測定することが重要である。電子状態変化については、テラヘルツポンプ-光反射率プローブ分光により π - π^* 遷移や σ - π^* 遷移に対応する吸収スペクトルの変化を測定し、その分極変化への寄与を明らかにする。プロトン位置の変化については、中赤外のフェムト秒パルスをプローブ光にした同様な手法によって、プロトン(O-H)振動に対応する赤外領域の吸収スペクトルの変化を精密に測定する。O-H 間の距離と O-H の伸縮振動モードの周波数の相関関係を利用して、振動周波数の変化量からプロトン位置の変化量及びそれによる分極の変化量を評価する。

(2) 分子内電子移動とプロトンのトンネル効果を介した巨視的な分極反転を実証するため、テラヘルツ波の電場強度を増強させる。そのため、有機二次非線形結晶である DSTMS を利用したテラヘルツパルス発生系と、それを利用したポンプ-プローブ分光系を新規に構築する。波長 1500 nm のフェムト秒パルス (時間幅 100 fs、パルスエネルギー 1 mJ) を DSTMS 結晶に照射し、発生したテラヘルツ光を放物面鏡で試料に集光する。このとき、短焦点の放物面鏡で一度ビーム径を広げることにより、試料位置でのビーム径を最適化する。DSTMS 結晶の直後には励起パルスを遮断しテラヘルツ光を透過させるロングパスフィルタを挿入する。得られた高強度テラヘルツパルスを用い、クロコン酸の高速分極反転や巨視的分極生成を実現する。

(3) 常誘電相において電場による巨視的分極生成を実現するには、強誘電転移点近傍で電場を印加することが有効である。クロコン酸では、その転移点が試料の分解温度より高いため、常誘電相を得ることができない。そこで、本研究では、室温近傍で強誘電転移を起こすジメチルピリジンヨードニル酸塩[H-55DMBP][Hia] (55DMBP=5,5-dimethyl-2,2-bipyridine, Hia=iodanilic acid) を対象とする。この物質は、ジメチルピリジン分子とヨードニル酸分子が水素結合を介して交互に配列した構造を持つ。室温では、プロトンの位置が左右で定まっていなかった無秩序状態 (常誘電相) をとるが、温度を低下させると、プロトンの配置に偏りが生じ、強誘電相に転移する (秩序-無秩序転移)。テラヘルツ域から赤外域の定常分光測定の結果からは、転移点直上では、水素結合中のプロトンが π 電子系や分子骨格と相互作用しながら集団的に揺らいでいると考えられている [藤岡他, PRL **102**, 197601 (2009)]。そこで、DSTMS 結晶を用いて発生させた超高強度テラヘルツパルスを励起源として、瞬時強電場による巨視的分極生成 (常誘電-強誘電転移) を実現する。

4. 研究成果

(1) クロコン酸に対して、テラヘルツポンプ-SHG プローブ測定を行うことによって、実際に、強誘電分極がテラヘルツ電場パルスによって高速に制御できることを明らかにした。その大きさは、電場強度 150 kV/cm で約 10% である。この分極変化は、 π 電子系の分極変化に対応させることができる。また、テラヘルツポンプ-光反射率プローブ分光により、スペクトルの変化を測定した。その結果、テラヘルツ電場を分極と逆向きに印加した場合、 π - π^* 遷移のエネルギーが低エネルギーシフトすることが分かった。DFT 計算の結果と比較することによって、電場印加によって実際に π 電子の偏りが変化することが明らかになった。中赤外のフェムト秒パルスを用いて、プロトン振動のスペクトル形状の詳細な変化を測定することを予定していた。しかし、周波数分解能が悪いため、それを測定することができなかった。そのため、フーリエ変換赤外分光計 (FTIR) を用いて、抗電場以下の静電場のオンオフを繰り返すこと (電場変調分光) によりプロトン振動のスペクトル変化を高精度で測定し、電場によるプロトン位置の変化量を評価した。その結果、電子系が大きく変化したこととは対照的に、同じ電場強度ではプロトンの変化は無視できるほど小さいことが分かった。

この結果は、水素結合型強誘電体における分極において、 π 電子分極が重要であることを実証するものである。この研究成果は、学術論文として発表した [宮本他, Sci. Rep. **8**, 15014 (2018)]。さらに、学術雑誌「固体物理」に解説記事も執筆した [宮本, 高橋, 固体物理 **54**, 649-671 (2019)]。

(2) 有機二次非線形結晶である DSTMS を利用することによって、最大 2.6 MV/cm の電場振幅のテラヘルツパルスの発生に成功した。得られたテラヘルツパルスをクロコン酸に照射することによって、約 60% SHG 強度を増加させることに成功した。これは、約 30% の分極増加に対応する。しかし、強誘電ドメインが反転するような挙動は見られなかった。ドメイン壁近傍にテラヘルツパルスを繰り返し照射し続けた場合、徐々に SHG 強度が増加した。これは、テラヘルツパルスによって、強誘電ドメインが移動していることを意味する。このテラヘルツパルスによるドメイン壁移動の機構について明らかにすることが、今後の課題である。

(3) [H-55DMBP][Hia] の常誘電相に 340 kV/cm のテラヘルツパルスを照射することにより、強誘電相 (10 K) の場合の約 5% 程度の分極を生成させることに成功した。テラヘルツパルス照射後の SHG 強度の時間発展を解析した結果、この分極生成の由来が、 π 電子系の応答だけではなく、 21.9 cm^{-1} と 40.2 cm^{-1} の周波数を持つ 2 種類の集団モードの励起によるものであることが明らか

になった。また、温度が転移点に近づくにつれて、テラヘルツパルスで誘起される SHG の強度が大きくなった。これは、転移点に近いほど集団モードの揺らぎが大きくなることに起因すると考えられる。

また、[H-55DMBP][Hia]の低温相においても、テラヘルツポンプ-SHG プロブ測定を行った。テラヘルツパルス照射後の SHG 強度変化には顕著な振動成分が観測された。265 K においては、420 kV/cm のテラヘルツ電場強度で、約 8% の SHG の強度変化が観測された。これは、約 4% の分極変化に対応する。テラヘルツ電場パルスは試料表面で減衰するため、この値は、過小評価した値である。また、温度依存性を測定することによって、テラヘルツ電場パルスによる分極変調が集団モードの共鳴励起によるものであることを明らかにした。さらに、集団モードの周波数が転移点に向けてソフト化することが分かった。これは、本研究によって初めて明らかにしたことである。秩序・無秩序型の強誘電体であると考えられている[H-55DMBP][Hia]において、変位型強誘電体の特徴であるソフトモード現れるという、非常に興味深い結果が得られた。このように、ポンプ-プローブ測定に基づいた本研究手法は、定常分光では測定できないような情報を取得する手段として有用であり、他の物質のソフトモードの研究にも応用することができると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 宮本辰也, 高橋聡	4. 巻 54
2. 論文標題 テラヘルツパルスによる電子型誘電体の超高速分極制御とその機構の解明	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 固体物理	6. 最初と最後の頁 649-671
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山川大路, 宮本辰也, 岡本博	4. 巻 88
2. 論文標題 テラヘルツパルス光による超高速絶縁体-金属転移	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 応用物理学会誌	6. 最初と最後の頁 105-109
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Miyamoto, D. Hata, T. Morimoto, H. Yamakawa, N. Kida, T. Terashige, K. Iwano, H. Kishida, S. Horiuchi, and H. Okamoto	4. 巻 8
2. 論文標題 Ultrafast polarization control by terahertz fields via π -electron wavefunction changes in hydrogen-bonded molecular ferroelectrics	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 15014:1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-33076-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 宮本辰也, 山川大路, 森本剛史, 貴田徳明, 宮川和也, 鹿野田一司, 森初果, 須田理行, 山本浩史, 岡本博
2. 発表標題 テラヘルツパルス励起による有機モット絶縁体 型BEDT-TTF塩の常誘電 - 強誘電転移の研究III
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高村直幹, 梁生平, 宮本辰也, 水井誠, 貴田徳明, 中埜彰俊, 澤博, 岡本博
2. 発表標題 励起子絶縁体Ta ₂ NiSe ₅ の高強度テラヘルツ電場応答
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 梁生平, 高村直幹, 富岡泰秀, 宮本辰也, 岡本博
2. 発表標題 ペロブスカイト型マンガン酸化物Gd _{0.55} Sr _{0.45} MnO ₃ における高強度テラヘルツ電場応答
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Miyamoto, H. Yamakawa, T. Morimoto, T. Terashige, N. Kida, M. Suda, H. M. Yamamoto, H. Mori, K. Miyagawa, K. Kanoda and H. Okamoto
2. 発表標題 Terahertz electric-field-induced polar charge order stabilized by magnetic interactions in dimer Mott insulators
3. 学会等名 The 13th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 梁生平, 高村直幹, 吉持遥人, 須田理行, 山本浩史, 宮川和也, 鹿野田一司, 森初果, 宮本辰也, 岡本博
2. 発表標題 テラヘルツパルスによる 型ET塩のモット絶縁体 - 電荷秩序転移と金属化
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高村直幹, 西澤葉, 鈴木博貴, 梁生平, 近藤秋洋, 大瀧貴史, 宮本辰也, 水井誠, 貴田徳明, 中埜彰俊, 澤博, 岡本博
2. 発表標題 励起子絶縁体Ta ₂ NiSe ₅ における高強度テラヘルツ電場応答II
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮本辰也, 平田純也, 森本剛史, 山川大路, 寺重翼, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博
2. 発表標題 テラヘルツ電場パルスによる水素結合型強誘電体[H-55DMBP][Hia]の超高速分極制御II
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高村直幹, 寺重翼, 浅田和規, 宮本辰也, 貴田徳明, 高橋幸裕, 長谷川達生, 岡本博
2. 発表標題 一次元モット絶縁体(BEDT-TTF)-(F ₂ TCNQ)における高強度THz電場効果II
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高村直幹, 寺重翼, 浅田和規, 宮本辰也, 貴田徳明, 高橋幸裕, 長谷川達生, 岡本博
2. 発表標題 一次元モット絶縁体ET-F ₂ TCNQにおけるテラヘルツ電場誘起相転移の探索
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 岡本・貴田研究室ホームページ
<http://pete.k.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----