

# 論文の内容の要旨

## 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

氏名 園 直樹

### 1. 序論

レーザー技術の進展は、光パルス電場のサイクル内の応答を観測するサブサイクル分光を可能とした。特に近年、中赤外光( $\sim 100$  meV)を用いたサブサイクル分光の研究が注目されている。中赤外光は、10 MV/cm 以上の強電場印加や赤外フォノン励起による新奇な電子状態制御の他、周期電場という特徴を利用してフロッケ状態の観測が期待できる。本研究では、光や電場に対し巨大な応答を示す強相関係を対象に、中赤外光を用いたサブサイクル分光によるフロッケ状態の観測を目指した。

### 2. 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

サブサイクル分光には、CEP 安定な中赤外光とその電場周期より時間幅の短いプローブ光が必要である(図 1)。CEP とは中心周波数 $\omega$ の搬送波とパルスの包絡線 $f(t)$ との相対位相である。中赤外光の CEP 制御技術としては、同じ光源を使って 2 台の波長変換器(OPA)から出力させたパルス(例えばシグナル光)同士で差周波発生を行う方法がある[1]。本研究ではこの方法を採用した。光源には、エネルギー1.55 eV、周波数1 kHz、時間幅 35 fs、パルスエネルギー7.5 mJ のチタンサファイア再生増幅器(RGA)を使用した。光源の光を 2 つに分け、一つは CEP 安定な中赤外光発生、もう一つは非同軸 OPA(NOPA)[2]による時間幅約 9 fs のプローブ光発生に利用した。更に、本研究では、電気光学サンプリングで電場位相の変化を常に観測し、位相を一定にするフィードバック制御を行った。その結果、20 時間で電場位相誤差を 200 mrad ( $\pm 1$  fs)にまで抑えることに成功した(図 2)。

### 3. 中赤外フォノン励起によるフロッケ状態の観測

周期 $\Omega$ の摂動を電子系に加えると、電子準位から $\hbar\Omega$ の整数倍の位置に新たな準位(フロッケ状態)が形成されると予想される。このフロッケ状態は、フォノン $\Omega_{\text{phonon}}$ を駆動し、電子格子相互作用を介して電子系に摂動を加えても生成できる可能性がある[3]。そこで、本研究では、中赤外フォノン励起によるフロッケ状態の観測を目指した。対象は、擬一次元有機モット絶縁体 K-TCNQ である。この物質は、TCNQ 分子が一次的に積層し、half-filled の擬一次元電子系がその物性を支配するモット絶縁体である。TCNQ 積層は、395 K 以下でスピンパイエルス機構により 2 量体化する(図 3(a))。二量体において、各分子の全対称分子内振動  $a_g$  mode が逆位相に振動すると、分子間電荷移動が生じ、 $a$  軸方向に双極子モーメントが生成する(図 3(b))。このような電子-フォノン結合を、EMV 結合と呼ぶ。このモードを励起すれば、EMV 結合を介して電子系に周期的なポテンシャル変調を誘起できるはずであり、フロッケ状態の形成が期待できる。

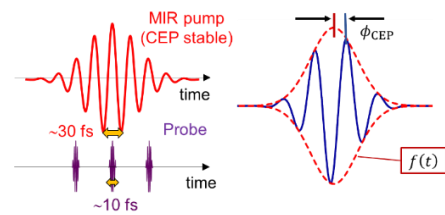


図 1(a)サブサイクル分光の概要(b)CEP の模式図

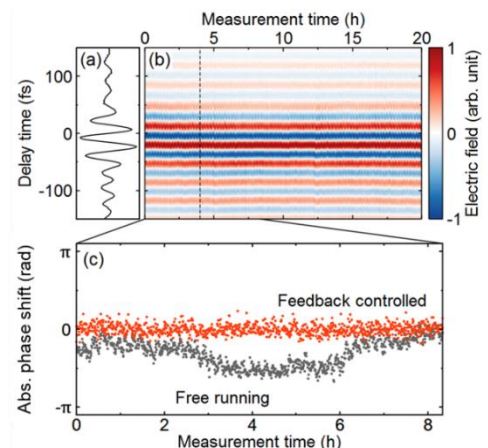


図 2(a)(b)の破線での電場波形 (b)規格化波形の時間変化 (c)絶対位相(CEP+EPP)の時間変化

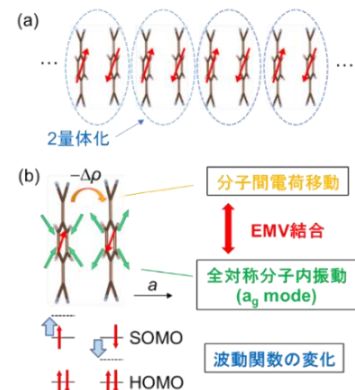


図 3(a)2 量体化した TCNQ 鎖 (b)EMV 結合の概念図

**[実験方法]** ポンプ光には、 $a_g$  mode(mode 1, mode2)を励起しない pump I と励起する Pump II を用いた。偏光は  $a$  軸に平行である。プローブ光は、時間幅 9 fs、エネルギー 1.7 eV ~ 2.3 eV の極短パルス光であり、偏光は  $a$  軸に垂直である。これによって、最高非占軌道 HOMO から SOMO への分子内遷移(~2 eV) 近傍の電子状態変化を検出する。プローブ光が反射した後の分光には、バンド幅 30 meV のバンドパスフィルターを用いた。

**[結果と考察]** 図 4(a)に、電場強度~ 6.6 MV/cm のポンプ光の電場波形、エネルギー2.07 eVでの過渡反射光強度変化( $\Delta I_R/I_R$ )、及び、その高周波成分( $\Delta I_{HF}/I_R$ )を示す。Pump I の条件と比較して、Pump II の条件では長寿命の低周波及び高周波成分が観測された。フーリエ変換の結果、mode 1 と mode 2 の周波数  $\Omega_1, \Omega_2$  の倍波、和周波及び差周波に対応する 4 つの振動成分 A,B,C,D が現れていることがわかった(図 5)。  $\Delta I_R/I_R$  は、EMV 結合を介して変調された SOMO の準位の変化量  $\Delta E(t) = g_1 Q_1(t) + g_2 Q_2(t)$  の 2 乗に比例すると予想される。 $g_1, g_2$  は各  $a_g$  mode の EMV 結合定数で、 $Q_1(t), Q_2(t)$  は各  $a_g$  mode 1 と 2 の基準座標である。これによって、 $\Omega_1, \Omega_2$  の倍波、和周波及び差周波に対応する振動が観測されたと考えられる。この考察に基づき fitting 解析を行った結果、実験のダイナミクス及びスペクトル(図 4(a),(d))を良く再現することができた。

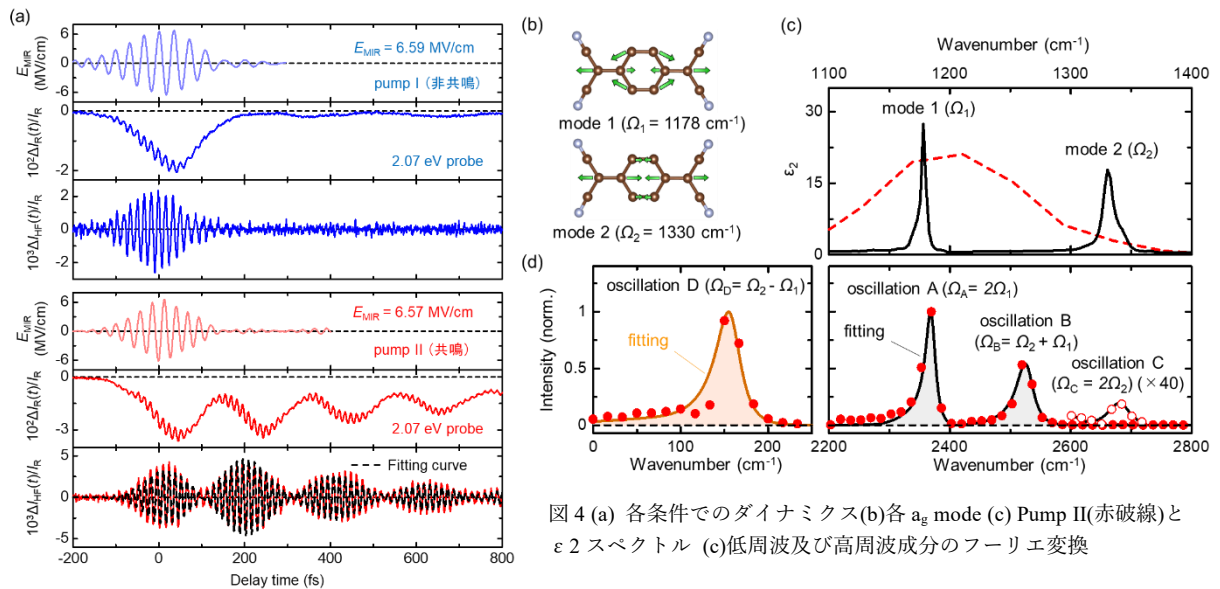


図 4 (a) 各条件でのダイナミクス (b) 各  $a_g$  mode (c) Pump II (赤破線) と  $\epsilon_2$  スペクトル (c) 低周波及び高周波成分のフーリエ変換

$a_g$  mode の周波数を  $\Omega$  とすると、高周波成分は、EMV 結合を介して電子準位付近  $\pm n\hbar\Omega$  ( $n$ : 整数) の位置に形成されたフロッケ状態によるものと考えられる。これを実証するために、高周波振動成分のプローブ光子エネルギー依存性を測定した。ここで、3 次の非線形光学効果の表式で反射光強度変化  $\Delta I_R(\omega)$  を表すと、以下ようになる。

$$\Delta I_R(\omega) \propto \xi_{\Omega_a, \Omega_b}^{(3)}(\omega) \mathcal{E}_{\Omega_a, \Omega_b}^{(3)}(\omega) E_{vis}(\omega - \Omega_a - \Omega_b) E_{vis}^*(\omega) + \left[ \xi_{-\Omega_a, -\Omega_b}(\omega) \mathcal{E}_{-\Omega_a, -\Omega_b}^{(3)}(\omega) E_{vis}(\omega + \Omega_a + \Omega_b) E_{vis}^*(\omega) \right]^*$$

$\xi_{\Omega_a, \Omega_b}(\omega)$ 、 $\mathcal{E}_{\Omega_a, \Omega_b}^{(3)}(\omega)$ 、および、 $E_{vis}(\omega)$  は、K-TCNQ の線形感受率、フロッケ状態形成に由来する非線形分極の非線形感受率、及び、プローブ光電場を表す。ここから線形感受率とプローブ光のスペクトルに依存する項を除去して、フロッケ状態由来の構造  $\mathcal{E}_{-\Omega_a, -\Omega_b}^{(3)}(\omega)$  を取り出した。図 6(a) は、この解析により得た振動成分 A, B, C の強度スペクトルであるが、1.8 eV 付近と 2.1 eV に二つの構造が見られる。2 eV 付近に一光子許容 ( $|IM_a\rangle$ ) 及び禁制 ( $|IM_f\rangle$ ) の分子内遷移があること、二つのピークのエネルギー差が  $a_g$  mode の周波数  $\Omega$  の 2 倍に概ね等しいことから、二つのピークは一光子禁制の分子内遷移の  $\pm 1$  フォノンに対応するフロッケ状態によるものと結論される。

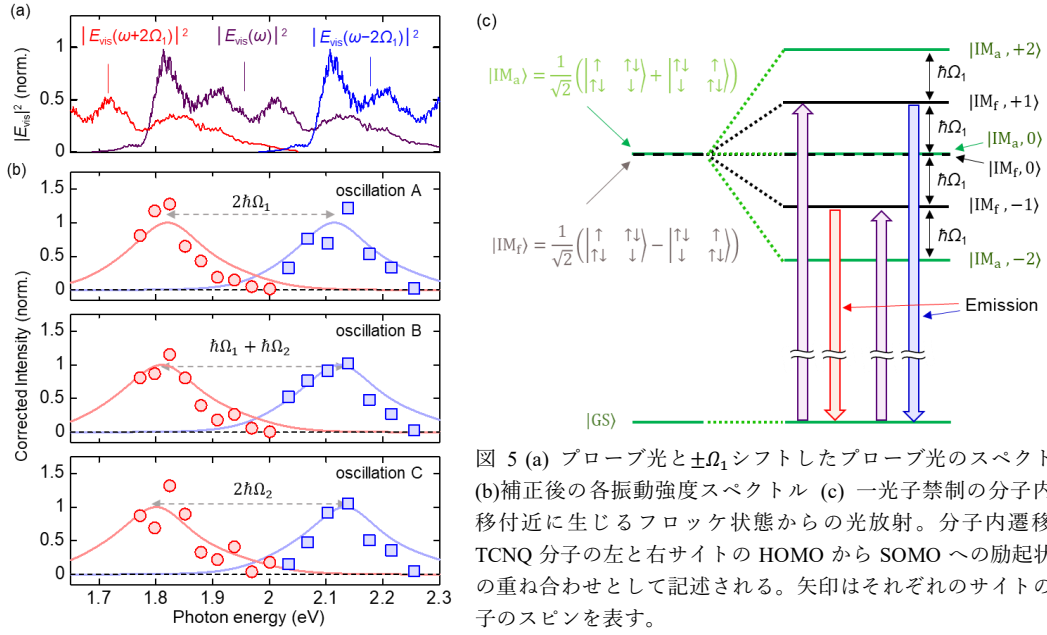


図 5 (a) プロブ光と $\pm\Omega_1$ シフトしたプロブ光のスペクトル (b)補正後の各振動強度スペクトル (c) 一光子禁制の分子内遷移付近に生じるフロッケ状態からの光放射。分子内遷移は TCNQ 分子の左と右サイトの HOMO から SOMO への励起状態の重ね合わせとして記述される。矢印はそれぞれのサイトの電子のスピンを表す。

#### 4. 周期光電場印加による二次元モット絶縁体のフロッケ状態の観測

二次元モット絶縁体 Sr<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (SCOC)は、大きな 3 次の非線形光学効果を示すことが知られている [4]。この系に、中赤外光の周期電場( $\hbar\Omega \sim 100$  meV)を印加すると、励起子準位から整数倍の $\hbar\Omega$ の位置にフロッケ状態が形成されることが予想される。本研究では、SCOC を対象に、中赤外光電場印加によるフロッケ状態の観測を目的とした。

**[実験方法]** ポンプ光には、エネルギー 120 meV の中赤外光を利用した。プロブ光は、時間幅 9 fs、エネルギー幅 1.7 eV ~ 2.3 eV で、酸素の 2p 軌道から Upper Hubbard band への電荷移動遷移をプロブした。各偏光は Cu<sub>2</sub>O 面に平行である。また、3.の実験と同様な方法で分光測定を行った。

**[結果と考察]** 図 6(a)に、電場強度 3.0 MV/cm の中赤外光に対する 1.91 eV での過渡反射率変化  $\Delta R/R$  を示す。低周波及び中赤外光電場の 2 乗  $E_{\text{MIR}}^2$  に比例した高周波の反射率変化が観測されていることがわかる。中赤外光電場印加時の三次の非線形分極は、以下のように表される。

$$P^{(3)}(\omega) = 3\varepsilon_0\chi_{\text{pp}}^{(3)}(\omega)E_{\text{MIR}}E_{\text{MIR}}E_{\text{vis}}(\omega - 2\omega_{\text{MIR}}) + 3\varepsilon_0\chi_{\text{mm}}^{(3)}(\omega)E_{\text{MIR}}^*E_{\text{MIR}}^*E_{\text{vis}}(\omega + 2\omega_{\text{MIR}}) + 3\varepsilon_0\chi_{\text{pm}}^{(3)}(\omega)E_{\text{MIR}}E_{\text{MIR}}^*E_{\text{vis}}(\omega) + 3\varepsilon_0\chi_{\text{pm}}^{(3)}(\omega)E_{\text{MIR}}^*E_{\text{MIR}}E_{\text{vis}}(\omega)$$

$E_{\text{vis}}(\omega)$ は、中心周波数  $\omega$  のプロブ光電場を表す。第一項と第二項は、プロブ光の周波数に中赤外光の 2 倍の周波数を足した、或いは、引いた非線形分極を示す項である。第三項と第四項からは、プロブ光と同じ周波数の非線形分極が現れる(図 6(b))。これらの非線形分極によって生じる反射率変化は、次式のように表される。

$$\frac{\Delta R(\omega, \tau)}{R(\omega, \tau)} \equiv \left[ A(\omega)\tilde{\chi}_{\text{pm}}^{(3)}(\omega) + \left[ B(\omega)\tilde{\chi}_{\text{pp}}^{(3)}(\omega) \frac{E_{\text{in}}(\omega - 2\omega_{\text{MIR}})}{E_{\text{in}}(\omega)} \left\{ C(\omega)\tilde{\chi}_{\text{mm}}^{(3)}(\omega) \frac{E_{\text{in}}(\omega + 2\omega_{\text{MIR}})}{E_{\text{in}}(\omega)} \right\}^* \right] e^{-i2(\omega_{\text{MIR}}\tau + \phi)} + c.c. \right] [E_0 f(\tau)]^2$$

$A - C$ はそれぞれ線形感受率由来の因子、 $[E_0 f(\tau)]^2$ 及び $\phi$ は中赤外光の包絡線と CEP、 $\tau$ はポンププロブパルス間の時間遅延である。また、第一項が低周波成分、第二、三項が高周波成分を表す。3.の実験と同様、プロブ光依存の項を取り除く補正を行った。図 6(c)に、補正後のスペクトルを示す SCOC には odd-parity ( $\hbar\omega_{\text{odd}} = 1.91$  eV), even-parity( $\hbar\omega_{\text{even}} = 1.87$  eV)の励起子準位があることを考慮すると、高エネルギーの構造は、主に $\hbar\omega_{\text{even}} + \hbar\omega_{\text{MIR}}$ のフロッケ状態由来で、低エネルギーの構造は $\hbar\omega_{\text{even}} - \hbar\omega_{\text{MIR}}$  と  $\hbar\omega_{\text{odd}} - 2\hbar\omega_{\text{MIR}}$  のフロッケ状態由来のものと推測される。テラヘルツ電場を使った過去の非線形分光[4]で得られたパラメータを利用して、フロッケ状態由来の $B(\omega)\tilde{\chi}_{\text{pp}}^{(3)}(\omega)$ 、および、 $C(\omega)\tilde{\chi}_{\text{mm}}^{(3)}(\omega)$ の計算を行った結果を下図(c)の実線で示す。これらは、実験で得られた二つの構造を概ね再現している。

低周波成分は、odd-parity の励起状態の遷移強度の減少と even+ $\hbar\Omega$  のフロッケ状態の誘導吸収によるものと考えられる。こちらの計算結果(中図(c))も実験のスペクトルを良く再現した。以上から、観測された応答は、中赤外パルスの周期電場によって生成したフロッケ状態に由来すると結論される。

## 5. まとめ

本研究では、位相制御中赤外光を用いたサブサイクル分光測定系を用いて、モット絶縁体 SCOC と K-TCNQ を対象として、周期光電場励起およびフォノン励起によるフロッケ状態の観測に成功した。これらの結果は、周期光電場に対する強相関系の非線形光学現象の解明の足掛かりとなるものである。同時に、位相誤差を極限まで抑えたサブサイクル分光測定系の有用性を実証する結果である。

## 参考文献

- [1] A. Sell *et al.*, Opt. Lett. **33**, 2767 (2008). [2] S. Adachi *et al.*, Chem. Phys. Lett. **683**, 7 (2017).  
 [3] H. Hannes, *et al.*, Nano Lett. **18**, 1535-1542 (2018). [4] T. Terashige *et al.*, Sci. Adv. **4**, eaav2187 (2019).

## 6. 発表状況

### 本博士論文に関係した論文

- [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.

### その他の論文

- [3] T. Morimoto, N. Sono, T. Miyamoto, N. Kida, and H. Okamoto, “Generation of a carrier-envelope-phase-stable femtosecond pulse at 10  $\mu\text{m}$  by direct down-conversion from a Ti:Sapphire laser pulse”, Applied Physics Express **10**, 122701 (2017).  
 [4] 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).  
 [5] 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.  
 [6] 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 BiFeO<sub>3</sub>”, under review.

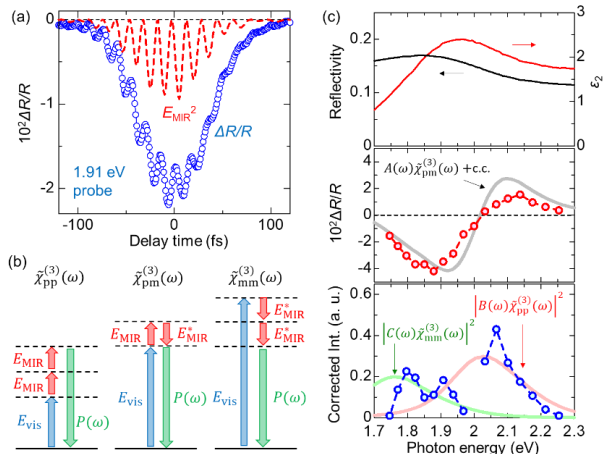


図 6(a)ダイナミクスの測定結果 (b) 3 次の非線形光学過程 (c)反射率、 $\epsilon_2$  スペクトル及び低周波成分と補正した高周波成分のスペクトル