

有機強誘電体における非線形光学効果と分極の光制御に関する研究

物質系専攻 47-106017 澤田 亮人

指導教員：岡本 博（教授）

キーワード：有機強誘電体、非線形光学効果、分極の光制御、光誘起相転移

【概要】

本研究では有機強誘電体クロコン酸を対象とし、線形及び非線形光学測定を行った。Maker-fringe法によってクロコン酸の二次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ を評価したところ、 2.5×10^{-6} esuとなった。これは、大きな $\chi^{(2)}$ を持つことで知られる従来の強誘電体や有機非線形光学材料に匹敵する値である。また、 $\chi^{(2)}$ スペクトルを二準位モデルによって解析したところ、二次非線形光学効果が、クロコン酸分子の最低の分子内($\pi-\pi^*$)遷移に関係していることが分かった。更に、この $\pi-\pi^*$ 遷移を励起したポンプ・プローブ測定を行ったところ、1光子の励起で数百分子に渡って分子の分極（各分子の双極子モーメント）が変化する、光誘起相転移と見なすべき現象が見出された。さらに、光励起状態や分子の分極変化が数psで緩和（消失）することが明らかとなった。このような高速の緩和は、 π 電子系と水素結合が連結した系に特有の現象であると考えられる。

【背景】

強誘電体は、巨視的な分極により空間反転対称性が崩れることで、二次の非線形光学効果が活性となる。二次の非線形光学効果は、レーザー光の波長変換に重要であり、実際に β -BaB₂O₄、LiIO₃、LiNbO₃等の強誘電体は、波長変換素子に使われている。しかし、光学素子に使われている強誘電体は全て無機物質であり、有機強誘電体は、殆どが動作温度や分極の値などが不十分で、開発そのものが遅れていた。そのような中、ごく最近、クロコン酸(C₅H₂O₅)が室温で高い強誘電分極を持つことが発見された。[1]

クロコン酸結晶は、図1のように各分子が水素結合で繋がれてジグザグのシートが形成されており、このシートがb軸方向に積層している。また、結晶に電場を印加することで、図1(b)のようにac面の水素結合をプロトンが移動するとともに π 結合の切りかえが生じて、c軸方向に分極の反転が起こる。この自発分極は室温で生じ、分極値は $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ である。この値は、典型的な無機強誘電体であるTiBaO₃に匹敵する値である。

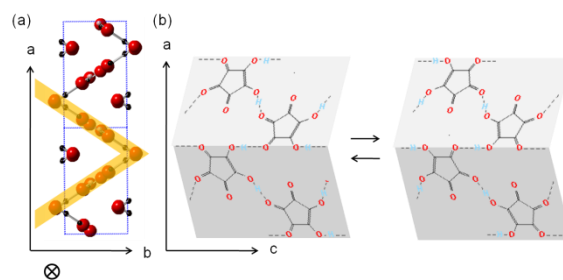


図1：クロコン酸の結晶。(a) ジグザグのシートの構造。大きい玉が酸素、小さい玉は炭素である。(b) ac面の構造。分子が水素結合によってシートを構築している

更に、先行研究[1]では、クロコン酸に800 nmのレーザーパルスを照射することにより、第二高調波発生(SHG)が観測されている。これにより、c軸に平行な偏光でのみSHGが生じること、電場を印加し分極を揃えることでSHGの強度が上昇することが明らかになった。しかし、クロコン酸の線形光学応答は、これまで全く調べられておらず、二次の非線形光学効果についても、二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ やその機構については明らかにされていない。そこで、本研究では、クロコン酸結晶を対象として線形・非線形光学測定を行い、 $\chi^{(2)}$ の精密評価及び二次の光学非線形性の起源の解明を目指した。更に、光による強誘電分極の制御の可能性を吟味した。

【測定手法】

クロコン酸結晶は、共同研究者の堀内氏 (AIST) から提供されたものを用いた。結晶はわずかに黄色いがほぼ透明であり、 $0.8 \times 1.5 \times 0.6$ mm (a × b × c) 程度の大きさを持つ。測定では、ac 面でへき開した厚み 100 μm 程度の結晶を用いた。

偏光反射スペクトルの測定では、可視顕微分光装置とフーリエ変換型赤外分光系を用いた。クロコン酸は、大気中で表面が劣化するため、測定は真空中で行った。また、Kramers-Kronig 変換で反射スペクトルから屈折率や吸収係数を求めるにあたり、狭いエネルギー領域で精度の良い計算を可能とする[2]最大エントロピー法を使った計算手法を独自に開発して用いた。

非線形感受率の測定 (Maker-fringe 法) 及びポンプ・プローブ分光測定では、Ti:Sapphire レーザーを光源とし、Optical Parametric Amplifier (OPA) で波長変換したレーザーパルスを用いた。パルス幅は約 130 fs、スペクトル幅は約 40 meV である。

【反射測定】

図 2 はクロコン酸の偏光反射スペクトルと、Kramers-Kronig により求めた消滅係数である。

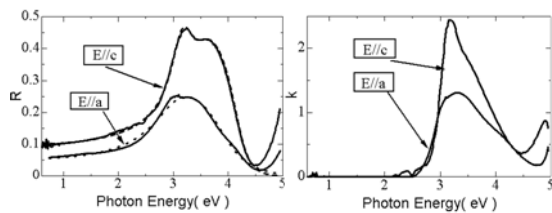


図 2: 偏光反射スペクトル(左)と Kramers-Kronig 変換で得られた消滅係数(右)

図 2 の点線は Lorentz モデルによるフィッティングである。c 軸方向の偏光では、3.1 eV (1.1 Å)、3.4 eV (0.6 Å) 付近に 2 つのピークを、a 軸方向の偏光では、2.85 eV (1 Å) 付近に 1 つのピークを持つことが分かった。括弧は各準位の遷移双極子モーメント $\langle i|x|0 \rangle$ である。他の有機物の励起準位構造との比較から、これらのピークは、いずれも $\pi-\pi^*$ 遷移によるものと

考えられる。

【非線形感受率測定】

図 3 は Maker-fringe 法によって得られたリファレンス (厚さ 0.5 mm の Z-Cut クォーツ) とクロコン酸のフリンジカーブである。

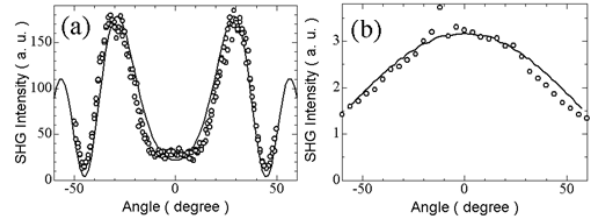


図 3: Maker-fringe 法で得られたフリンジカーブ ($\omega=1000$ nm) (a) Z-Cut クォーツ (リファレンス) のフリンジカーブ (b) クロコン酸のフリンジカーブ 実線はフリンジカーブのシミュレーションであり、ドットは実際の測定結果

クロコン酸においてフリンジが見られないのは、用いているフェムト秒レーザーパルスが有限のスペクトル幅を持つためである。そこで、スペクトル幅を考慮した SHG のシミュレーションを開発し計算を行った。その結果が、図 3 の実線である。こうして求められたクロコン酸の $\chi^{(2)}$ は、1000 nm で 2.5×10^{-6} esu であった。この値は、従来の強誘電体や有機の二次非線形光学材料と比べて大きな値である (表 1)。

物質	非線形感受率 $\chi^{(2)}$	基本波
クロコン酸	2.5×10^{-6} esu	1000 nm
LiTaO ₃ [3]	7.2×10^{-8} esu	852 nm
LiNbO ₃ [3]	1.22×10^{-7} esu	852 nm
有機 DAST[4]	4.8×10^{-6} esu	1318 nm

表 1: クロコン酸と各種強誘電体、二次非線形光学材料の $\chi^{(2)}$ の比較

更に、複数の波長について $\chi^{(2)}$ を測定し、二準位モデルと比較することで、二次の非線形光学効果の機構について考察を行った。図 4 は二準位モデル[5]から計算された $\chi^{(2)}$ スペクトル (点線) と測定された $\chi^{(2)}$ スペクトル (○) の比較である。この解析から、c 軸方向に偏光した $\pi-\pi^*$ 遷移 (3.1 eV) への共鳴によって $\chi^{(2)}$ が増大していることが明らかとなった。また、

基底状態と励起状態の双極子モーメントの差を求めたところ $\langle i|x|i\rangle - \langle 0|x|0\rangle$ は 5Åとなった。これは基底状態と励起状態で、分子の双極子モーメントが反転することに関係している。

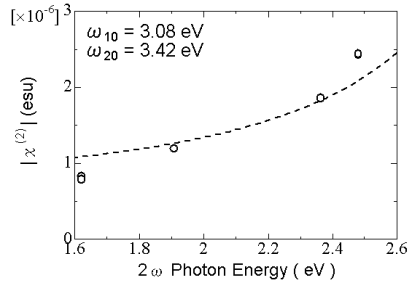


図4: クロコン酸の $\chi^{(2)}$ スペクトルの比較。ドットが測定データで点線は二準位モデルから計算したもの。

【光誘起相転移】

上で述べたように、クロコン酸の非線形光学効果は、c 軸方向に偏光した $\pi-\pi^*$ 遷移に関係している。そこで、 $\pi-\pi^*$ 遷移をフェムト秒レーザー光で励起することにより、強誘電性分極の制御を試みた。図 5(a)、は $\pi-\pi^*$ 遷移の励起(480 nm)、SHG プローブ($2\omega=600$ nm)によるポンププローブ分光測定の結果である。光励起による SHG の減少がみられ、パルス応答成分と指数関数的に減衰する成分の二種類に分けられる。前者は、ポンプ光と SH 光とのコヒーレントな干渉効果によるものと考えられ、後者は、光励起による分極の減少を表している。図 5(b)は、光誘起反射率変化(ポンプ: 400 nm、プローブ: 480 nm)の結果である。SHG の指数関数的成分と比較すると、ほぼ同様な時間変化を示していることがわかる。減衰時間は約 2 ps と、これまで強誘電体で報告されたものに比べ極めて早い[6]。また、光励起による SH 光強度の変化率から、1 光子の励起によって、数百分子にわたる広い領域にわたり、分極が減少していることがわかった。以上の結果から、クロコン酸では、 π 電子系とプロトンの強い結合によって、光励起による大きな分極の減少とプロトンへのエネルギーの散逸による光励起状態の高速緩和が生じているものと考えられる。

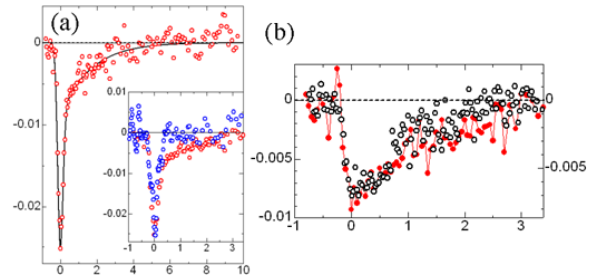


図5: (a) クロコン酸の SHG ポンププローブ分光。励起波長は 480nm と 540 nm である。540 nm の方は長時間成分が消失している。(b) SHG ポンププローブ分光の長時間成分と反射ポンププローブ分光の比較。形状が近いことが解る

【纏めと今後の展望】

本研究では有機強誘電体クロコン酸の線形・非線形光学測定を行った。その結果、クロコン酸が、大きな二次の光学非線形性を有すること、それが $\pi-\pi^*$ 遷移に共鳴して生じることがわかった。さらに、 $\pi-\pi^*$ 遷移を励起することで、分極を高速に制御できることが明らかとなった。今後、水素結合励起による分極の制御や、他の有機強誘電体の光学非線形性の評価及び分極の光制御の可能性の検討、を行う予定である。この一連の研究が、新規非線形光学材料の開発と、光誘起相転移を利用した高速スイッチング素子の開発に繋がることを期待している。

【論文・学会発表】

1. 第 66 回 日本物理学会春季年会「有機分子性強誘電体クロコン酸の非線形光学効果と非線形感受率の評価」
2. 第 65 回 日本物理学会秋季年会「有機分子性強誘電体クロコン酸の光学スペクトルと非線形光学応答」

他 1 件

【リファレンス】

- [1] S.Horiuchi et al., Nature 463, 789 (2010)
- [2] E.Gornov et al., Appl. Optics 45, 6519 (2006)
- [3] I.Shoji et al., J. Opt. Soc. Am. B 14, 9 (1997)
- [4] U. Meier et al., J. Appl. Phys. 83, 3486 (1998)
- [5] J. L. Oudar et al., J. Chem. Phys. 66, 2664 (1976)
- [6] K. Yamamoto, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 77, 074709 (2008)