

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	時間分解非線形光学分光から見た水素結合型有機強誘電体の光励起ダイナミクスの研究
Title(English)	
著者(和文)	馬ノ段月果
Author(English)	Tsugumi Umanodan
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11073号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:沖本 洋一,腰原 伸也,大島 康裕,八島 正知,植草 秀裕
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11073号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士論文

時間分解非線形光学分光から見た
水素結合型有機強誘電体の
光励起ダイナミクスの研究

東京工業大学

理学院 化学系 エネルギーコース

馬ノ段 月果

指導教員：沖本洋一准教授、腰原伸也教授

Chapter 4 is reproduced from

“Different Time-Scale Relaxation Dynamics in Organic Supramolecular Ferroelectrics Studied by Linear and Nonlinear Spectroscopy” Tsugumi Umanodan, Sei’ichi Tanaka, Suguru Naruse, Tadahiko Ishikawa, Ken Onda, Shin-ya Koshihara, Sachio Horiuchi, and Yoichi Okimoto *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 073707 (2015). © 2015 The Physical Society of Japan.

and

“Ultrafast Photo Control of Proton-Mediated Organic Ferroelectric Systems” Tsugumi Umanodan, Tadahiko Ishikawa, Shin-ya Koshihara, Sachio Horiuchi, and Yoichi Okimoto *Journal of Physics: Conference Series* (2019) in press. Published under a CC BY licence.

Chapter 5 is reproduced from

“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**, 013705 (2019). © 2019 The Physical Society of Japan.

目次

第 1 章	序論	1
1.1	強誘電体	1
1.1.1	強誘電体材料の開発	2
1.1.2	強誘電デバイス	5
1.2	超短パルスレーザー光	8
1.3	第二次高調波発生 Second Harmonic Generation (SHG)	9
1.4	本論文の研究目的と各章の概要	12
第 2 章	実験手法	16
2.1	定常反射率スペクトル測定	16
2.2	ポンプ・プローブ型時間分解 SHG 分光	17
2.2.1	ポンプ・プローブ型時間分解分光の概略	17
2.2.2	ポンプ・プローブ型時間分解 SHG 分光測定	19
2.3	多チャンネル MCT 検出器を用いた時間分解赤外振動分光測定	24
2.4	高強度赤外パルスレーザー光を用いた時間分解 SHG 分光測定	28
2.4.1	高強度赤外パルス発生とキャリアエンベロープ位相制御	28
2.4.2	パルス面傾斜法による高強度テラヘルツ光発生と THz ポンプ・SHG プローブ時間分解分光測定	30
2.4.3	二波長同時光パラメトリック増幅による高強度中赤外光発生と MIR ポンプ・SHG プローブ時間分解分光測定	33
2.4.4	電気光学サンプリング法による光電場波形の計測	36
第 3 章	分子内励起による強誘電分極ドメイン構造の光制御	38
3.1	秩序無秩序型の水素結合型有機強誘電体	38
3.2	対象試料：Hdppz-Hca・H66dmbp-Hca	41
3.3	先行研究	43
3.3.1	分極ドメイン構造のイメージング	43
3.3.2	類似の水素結合型有機強誘電体における時間分解 SHG 分光	46
3.4	第 3 章の研究目的	48
3.5	実験結果	49
3.5.1	可視光照射による SH 光の相対強度変化	49
3.5.2	SH 光の相対強度変化における直流電圧印加効果	53
3.6	考察	55

3.6.1	光励起による SH 光強度変化の起源.....	55
3.6.2	光励起による SH 光強度変化と分極ドメイン構造変化の相関.....	56
3.7	第 3 章のまとめ.....	59
第 4 章	秩序無秩序型 Hdppz-Hca のサブピコ秒～マイクロ秒に渡る光励起ダイナミクス	60
4.1	第 4 章の研究目的.....	60
4.2	観測した分子振動モード.....	61
4.3	実験結果：サブピコ秒～サブナノ秒時間領域の光励起ダイナミクス.....	65
4.3.1	分子内励起による SH 光および反射率の相対強度変化.....	65
4.3.2	分子内励起による赤外反射スペクトルの相対強度変化.....	68
4.3.3	過渡反射スペクトルの時間発展.....	71
4.3.4	考察：サブピコ秒～サブナノ秒時間領域の光励起ダイナミクス.....	73
4.4	実験結果：ナノ秒～マイクロ秒時間領域の光励起ダイナミクス.....	75
4.4.1	ナノ秒～マイクロ秒の時間領域での SH 光相対強度変化.....	75
4.4.2	ナノ秒～マイクロ秒の時間領域での赤外反射スペクトルの相対強度変化 ...	77
4.4.3	ナノ秒～マイクロ秒スケールにおける過渡反射スペクトルの時間発展.....	78
4.4.4	考察：ナノ秒～マイクロ秒時間領域の光励起ダイナミクス.....	80
4.5	第 4 章のまとめ.....	81
第 5 章	高強度光電場パルス照射による超高速分極変調と非平衡状態の実時間観測 ...	82
5.1	CEP 安定なパルスレーザ光を用いた強誘電性制御.....	82
5.2	第 5 章の研究目的.....	83
5.3	実験結果.....	84
5.3.1	テラヘルツ光照射による SH 光および反射率の相対強度変化.....	84
5.3.2	中赤外光照射による SH 光および反射率の相対強度変化.....	87
5.3.3	非線形性を考慮した分子振動に関する運動方程式を用いた SH 光強度変化の 解析	90
5.4	考察：プロトンダイナミクスから見た SH 光強度変化の起源.....	93
5.5	第 5 章のまとめ.....	94
第 6 章	変位型 Phz-H ₂ ca の光励起ダイナミクスの解明.....	95
6.1	変位型の水素結合型有機強誘電体 Phz-H ₂ ca.....	95
6.2	Phz-H ₂ ca の物性.....	98
6.3	第 6 章の研究目的.....	100
6.4	実験結果.....	100

6.4.1	SH 光相対強度変化の温度依存性	102
6.4.2	SH 光相対強度変化の励起強度依存性	105
6.4.3	相対反射率変化.....	107
6.5	考察	109
6.5.1	反射率・SH 光強度の変化から見た分極ドメイン変化.....	109
6.5.2	温度変化から見た光誘起分極ドメインダイナミクス	110
6.6	第 6 章のまとめ.....	111
第 7 章 総括		112
参考文献		115
研究発表リスト		120
謝辞.....		124

第1章 序論

本研究で研究対象とした強誘電体は、材料開発面と機能面の2つの観点から様々な研究がなされている物質である。また、強誘電体における分極方向のスイッチング（分極ドメイン制御）や強誘電秩序そのものの制御を高速化するべく、超短パルスレーザ光を用いた強誘電性の光制御に関する研究がなされている。本論文では、最近開発が進められている、最も軽い原子である「プロトン」が強誘電性を担う水素結合型有機強誘電体に焦点を当て、その強誘電性の光制御と光励起ダイナミクスの解明を試みた。本章では、まず強誘電体に関する材料開発やデバイス例についてみていく。さらに本論文の時間分解非線形光学分光において重要な、超短パルスレーザ光と第二次高調波発生について紹介する。そして最後に、本論文の研究目的と各章の概要について述べる。

1.1 強誘電体

強誘電体は固体物性の重要な研究課題の1つであるとともに、多様な性質を示すことから電子機能材料としても注目されている。主な特徴として、外部電場を加えなくてもマクロな電気分極（自発分極）をもつこと、そしてその分極の向きを外部電場の印加に応じて反転可能であること、の2つが挙げられる（図1.1）。この2つの特徴（自発分極・分極反転）を応用し、電源を落としても情報が消えない不揮発性の強誘電体メモリの開発が進められている [1-5]。加えて上記の特徴以外にも、強誘電体は、高誘電性や焦電性、圧電性、光変調や波長変換などの光学非線形性、といった多様な性質を示すことから、キャパシタやアクチュエータ、熱・圧力センサ、光変調器や波長変換素子などデバイス応用は多岐にわたる [2,3,6,7]。このように強誘電体は、今日の情報通信社会には不可欠なデバイス群に应用されており、更なる高機能デバイス実現のため、より優れた強誘電材料の開発や機能向上が進められている。

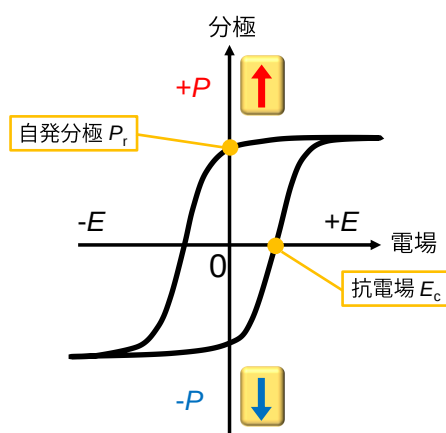


図 1.1 強誘電体の電気特性

1.1.1 強誘電体材料の開発

強誘電物質が初めて発見されたのは1920年代のことで、それはロッシェル塩という有機無機複合化合物であった [8,9]。その後、強誘電体物質の探索が始まり、1940年代に転移温度 $T_c \approx 400$ Kと室温で強誘電性を示すペロブスカイト型化合物 BaTiO_3 が報告された [10]。この系は Ti^{4+} を囲む酸素八面体の c 軸方向にある 2 つの酸素が $-z$ 方向に、 Ti^{4+} が $+z$ 方向に変位することで強誘電性を発現する系である (図1.2 (a))。 BaTiO_3 は室温で1000程の大きな誘電率を示し、電気測定や熱測定、結晶構造解析など多くの物性研究がなされた [11–14]。その後、サイトの原子置換により多くのペロブスカイト型無機化合物 ($\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)、 LiNbO_3 (LN) など) が報告され、現在でも新規強誘電無機化合物が開発され続けている [15–18]。これら無機強誘電体は、自発分極が数十 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ という非常に大きな値を示し、転移温度が室温よりもはるかに高いことから、現在の強誘電体デバイスは無機材料から構成されているものがほとんどである。しかし、メモリや圧電素子に使われるようなPZTに代表される系は環境的に負荷の大きい鉛を、その代替で光学応用されている非鉛系のSBTやLNはビスマスやリチウムといったレアメタルを含んでいることが欠点である。

そこで近年、炭素・水素・窒素を主成分とする有機材料の強誘電体の開発が進められている。一般に有機材料は「軽量・フレキシブル・ウェアラブル・安価・薄膜化可能・可溶性」といった無機材料には見られない利点を持つことから、薄膜太陽電池やトランジスタ、照明、極薄ディスプレイといった有機エレクトロ・フォトデバイス分野では、既に製品化が進められている。強誘電体分野においても、このような利点をもつ有機材料の開発は重要であり、従来の無機強誘電体にはない新機能を示す強誘電デバイス実現に向け、開発が盛んに進められている [19–23]。

有機材料で強誘電性を示すものとして、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) といった高分子系がよく知られている [22]。PVDFは、主鎖周りで非対称に結合した置換基によって主鎖垂直方向に分極が形成された系であり、外部電場に応じて置換基が主鎖を軸とし回転することで分極反転が達成される (図1.2 (b))。そのため、大きな機械的エネルギーを必要とし、分極反転に要する印加電場 (抗電場) が非常に大きくなってしまう。このような事情から低分子系の有機強誘電体の開発が重要となる。従来の低分子系の有機強誘電体は、単一分子からなる系と二種類以上の分子からなる分子性結晶の 2 つに分類することができる [24]。単一分子系ではチオ尿素やタナヌが知られており、分子自体が永久双極子モーメントを有し強誘電性を発現するが、室温の誘電率は10–30程度である (図1.2 (c)) [25,26]。分子性結晶としては、電子ドナー分子と電子アクセプター分子からなる電荷移動錯体が知られている [23,27–31]。これは、結晶内でドナー分子とアクセプター分子が交互に積層した構造をとり、電子ドナーから電子アクセプターへの電荷移動に伴う二量体化により自発分極が生じ、強誘電性を示す。中でも代表的なのが、テ

トラチアフルバレン (TTF: 電子ドナー分子) とp-クロラニル酸 (CA: 電子アクセプター分子) を組み合わせた電荷移動錯体TTF-CAである (図1.2(d)) [23,28,30,31]。TTF-CAは最大2000もの巨大な誘電率を示すことに加え、電子-格子相互作用に基づく強誘電性や磁気電気効果といった興味深い現象を示すことから、その物性について多くの研究がなされてきた [32,33]。しかし、これら電荷移動錯体のほとんどが、転移温度が室温よりもかなり低温であることが知られており、また誘電損失が大きいと、室温下で絶縁性を必要とする強誘電体材料の応用という観点にはそぐわなかった。

そこで、TTF-CAのような π 分子系であり、かつ優れた絶縁性を示すような2種類の分子から成る「水素結合型」の有機強誘電体が開発されている [24]。水素結合型は四角酸のような単分子系が古くから報告されていたが、反強誘電的な3次元構造をとるため、これまで水素結合型の有機物で強誘電性を示すものは存在しなかった [34,35]。しかし、産総研の堀内佐智雄博士の研究グループによって、プロトンドナーの酸分子とアクセプターの塩基分子から成る水素結合型有機強誘電体がこの最近で数多く報告されている [24,36-41]。水素結合型では、プロトンドナー分子とアクセプター分子が交互に配列し、ドナーの酸素原子とアクセプターの窒素原子の間でプロトンを介して水素結合を形成している。これら分子間のプロトンダイナミクスが強誘電性発現に重要であり、強誘電性の発現機構は2種類存在することが知られている (図1.2(e))。図1.2(e)の左に示したものは、「秩序無秩序型」のプロトンダイナミクスを示す水素結合型有機強誘電体であり、転移温度以下でプロトンがドナー分子から秩序立ってアクセプター分子へ供与されることで、電荷秩序が形成され自発分極が生じる。一方、図1.2(e)の右に示した「変位型」のプロトンダイナミクスを示す水素結合型有機強誘電体では、転移温度以下で水素原子の変位と水素結合の変調に伴う分子変位により自発分極が発生する。このような2成分系の水素結合型有機強誘電体では、室温よりも高い転移温度と有機材料の中では比較的大きな自発分極、そして高分子系に比べて2-3桁程度小さい抗電場 (数kV/cm程度) を示す。これは分極を反転させるために分子を大きく移動・変形させる必要がなく、かつ最も軽い原子である「プロトン」が強誘電性を担う本系だからこそ、達成されたものと言える。このようなプロトンダイナミクスを示すことから、水素結合型有機強誘電体は超高速・高感度な外場応答を示す強誘電体として注目されている物質である。

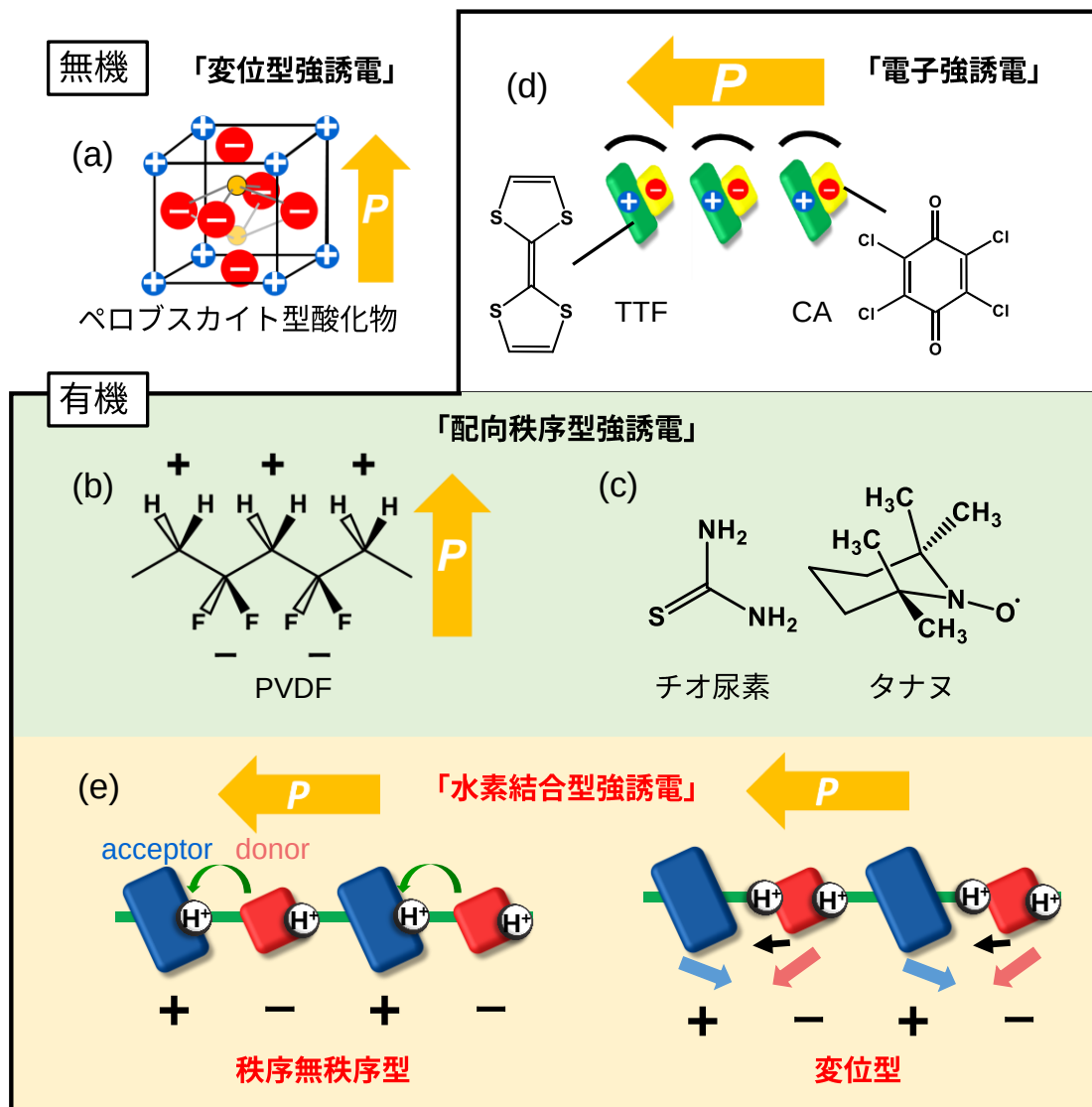


図 1.2 強誘電体の主な種類

1.1.2 強誘電デバイス

強誘電体のデバイス応用については先ほどいくつか触れたが、ここでは本論文において議論の対象となる「強誘電分極」と「非線形光学効果」に密接に関連するものである、強誘電メモリ FeRAM と光変調器について例を挙げる。

(1) 強誘電メモリ Ferroelectric Random Access Memory (FeRAM)

現在使用されているメモリは半導体メモリが代表的であり、中でも DRAM (Dynamic Random Access Memory) は大容量で安価であるという利点から、コンピュータの主記憶装置やデジタルカメラなどの電子機器で広く使われている。しかし、DRAM は揮発性のメモリであるため、電源を切ってしまうと記憶情報が失われてしまうという欠点がある。これに対し、強誘電メモリ FeRAM は電源を切っても記憶情報が保持される不揮発性メモリである。また、低消費電力で作動し、データの書き換えにもほぼ制限がない(10^{14} 回可能という報告がある [1]) ことから注目されている。

強誘電体は電場に対して特徴的な応答をすることが知られており、図 1.3 に示すようなヒステリシス (履歴) 曲線を示す。このヒステリシスを利用し、上向きの分極および下向きの分極をそれぞれデータ“1”、“0”に対応させることで、データの記憶が可能となる。また、電場が存在しない状態でも分極が保持されることから、不揮発性であるということが分かる。FeRAM におけるデータの書き換えは、分極の向きを反転させることで達成され、この分極反転の速度は通常ナノ秒の時間スケールである。この分極反転の速度をより高速化できれば、超高速な書き換えが可能となる。

また、メモリについて述べるうえで重要なのが「強誘電分極ドメイン」である (以下、分極ドメインと呼ぶ) [42–45]。一般に、強誘電体は自発分極という双極子の偏りを持つが故、自身の安定性を得るために分極の向きが異なる領域をマクロに形成することが知られている。これが分極ドメインと呼ばれるもので、図 1.3 a のように結晶成長の過程で形成される。分極ドメインの境界は分極ドメイン壁とよばれるが、これは強磁性体で見られる磁壁 (厚さは格子定数の約 300 倍) とは異なり、1–2 格子分の厚さしかない [46]。このため、分極ドメインをナノメートルのオーダーで制御することができれば、高密度なメモリが実現可能となる。

(2) 光変調器

電子機器から発信される電気信号 (“0”と“1”) のやり取り (通信) を、光ファイバを介して行う光通信が現在広く普及している。電気信号のまま通信を行うのに比べ、光通信の方が 1 度にたくさんの情報を送ることができるが、この大容量通信を可能にしたのが光変調器である。光変調器は、光の強度や位相、周波数などを変調し、電気信号を光信号に変換するデバイスである。

例えば、光の強度を変調する方式では、図 1.4 のように光変調器に入力される電気信号に応じて、これとは別に光変調器に入射する光の出力をオン・オフすることで、入力した電気信号の情報を持った光信号が光変調器から出力される [47]。また、光の出力をオン・オフするだけではなく、光強度を様々変調させ、振幅の変調具合をそれぞれデータに割り当てることで、さらに多くの情報を通信するといったことも可能である。変調を実際に生み出す方法としては、電気光学結晶に電場を印加すると屈折率を変調される、という電気光学効果 (ポッケルス効果) を利用したものがある。このポッケルス効果は、後述の 2 次の非線形光学効果の一種である。強誘電体 LiNbO_3 はこの効果を顕著に示し、入力電気信号に対してナノ秒程度の時間で応答することが可能なことから、既にデバイス化されている。このように、光通信では光変調器を用いて、入力光に対して何かしらの変調を与えて光信号をつくるが、振幅変調を大きくすることができる程 (電気光学効果をより顕著に示す物質であるほど)、データ通信の高密度化が可能となる。

今後の情報通信社会の更なる発展において、強誘電体デバイスでは、例えば強誘電メモリの分極反転の高速化や分極ドメインの可視化・制御、そして光変調器の振幅変調の巨大化が重要な課題である。そこで、近年では強誘電性を含む物性制御に、電圧印加ではなく、超短パルスレーザ光を用いた研究が盛んに行われている [48–52]。もし光による分極ドメイン制御や光変調が達成できれば、現状よりもさらに優れた、超高速・大容量の強誘電デバイスの実現に一步近づくものとなる。次節では、本論文の時間分解非線形光学分光を語る上で重要な、超短パルスレーザ光と非線形光学効果の一種である第二次高調波発生について述べる。

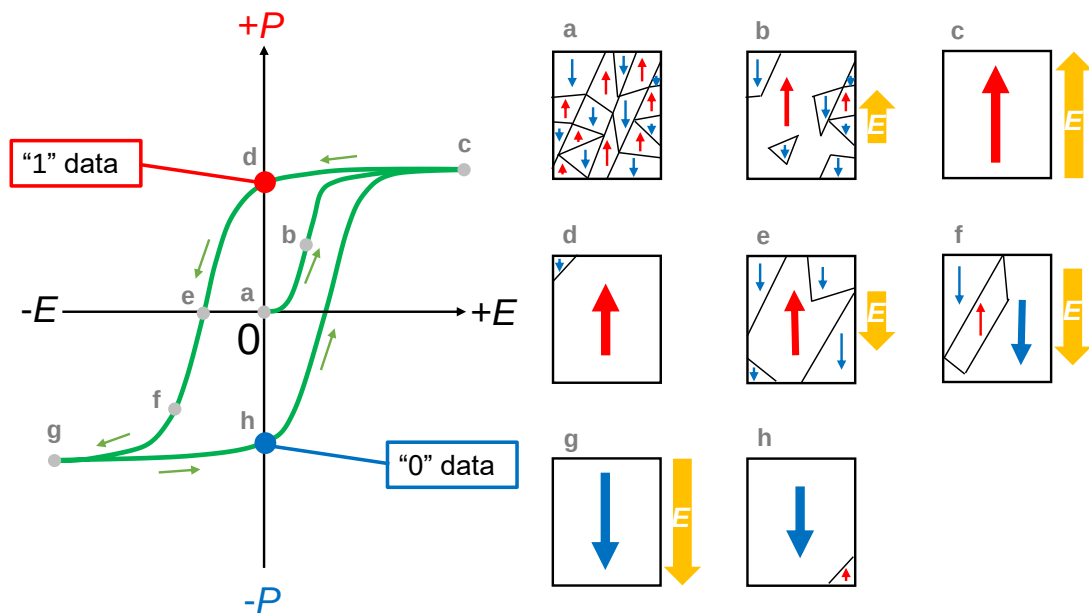


図 1.3 電場印加による分極ドメイン構造の変化と P - E カーブ

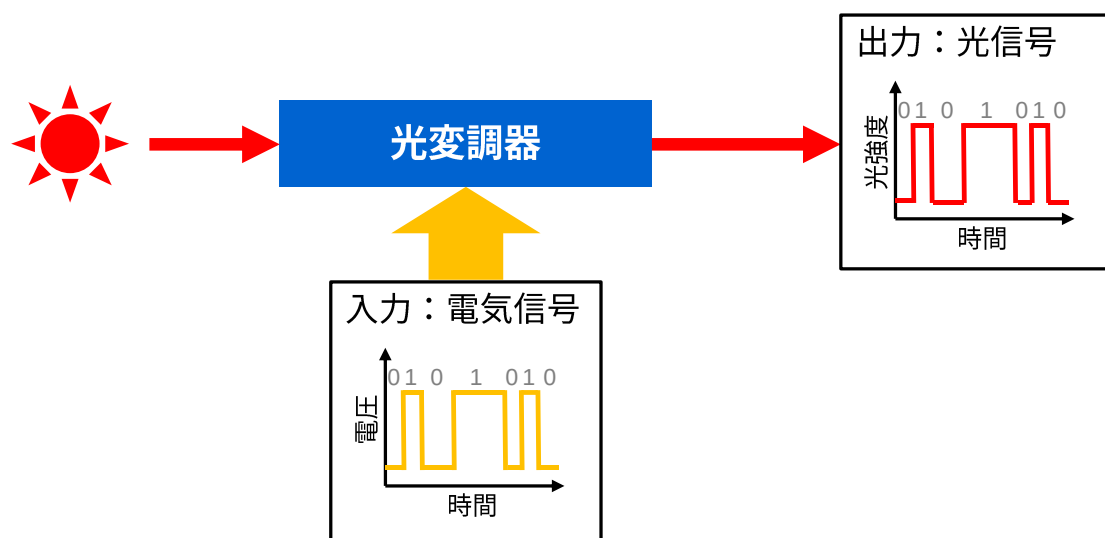


図 1.4 光通信の仕組み[47]

1.2 超短パルスレーザー光

レーザー光は従来の自然放出による光とは異なり、単色性や指向性、集光性がよいことから、高強度かつ、フェムト秒 ($10^{-15}\text{s}=1\text{fs}$) の時間幅をもつ超短パルス光の生成が可能となった。これにより非線形光学をはじめ、レーザー分光学、超強パワー現象研究、量子光学、光誘起相転移の観測といった、光科学の広い範囲にわたる研究が創出された。これら基礎研究以外にも、光通信やレーザー加工、超精密距離計測、レーザーメスなど日常生活や産業への応用研究も行われている。つい最近では、超短パルスレーザー光の発生方法を確立し革新的な光技術を世にもたらした功績として、レーザー物理分野の研究者にノーベル物理学賞が授与されたことは記憶に新しい。レーザー技術は今なお発展し続けており、最近では物質のポテンシャルを光電場で揺さぶることで生じる非摂動現象を扱う研究領域や、フェムト秒よりも更に速いアト秒の時間スケールにおける現象を探るアト秒科学という分野が登場するまでに至る [53,54]。

超短パルスレーザー光の大きな特徴として、「時間幅が短い（フラッシュ時間が非常に短い）」、「高強度である」という2点が挙げられる。

超短パルスレーザー光の短い時間幅は、時間分解分光測定 of 要である。光の利用を考える上で、物質と光との相互作用を理解することは重要であり、特に光照射によって生じる光励起状態のダイナミクスを時々刻々と捉えることは不可欠である。例えば電子遷移はフェムト秒の時間スケールで、電子状態の緩和や格子変化はサブピコ秒程度の時間スケールで起こる。これらのダイナミクスを知るためには、現象が起きる時間と同程度の時間幅をもつパルス光源が必要となる。時間分解分光では、測定対象とする現象の時間スケールに合わせて、適切な時間幅をもつパルスレーザー光源を用いることで、様々な光励起ダイナミクスを捉えることが可能である。

また時間幅が短いがゆえに、時間平均のレーザー強度は微弱でも、時間幅内の瞬間的なレーザー強度（エネルギー密度）は非常に高いものとなる。一般に光に対する物質の応答は、分極 P として現れる [55]。ここでいう分極とは、光電場が物質に入射し電子が揺さぶられることにより物質中に生じる、電気双極子モーメントの単位体積あたりの密度のことである。この発生した分極により、通常は入射光電場と同じ周波数の光電場が放射される（双極子放射）。屈折や反射といった線形光学現象は、この双極子放射に基づくものであり、物質に入射した光電場に比例して生じる現象である。しかし、これは入射光電場が小さいときに近似的に成り立つ関係であり、一般には分極は電場に比例しない。特に超短パルスレーザー光のように強度の強い光が物質に入射するとその効果が顕著に現れ、誘起される分極は電場に比例せず非線形な応答を示すようになる。このような非線形光学現象は、高調波発生や非線形屈折率変化など線形光学現象では見られない興味深い性質を示すことから、多くの研究がなされてきた。加えて、高強度であるがゆえに、

物性を大きく変えることも可能で、絶縁体を瞬間的に金属化するなど、光誘起相転移現象が広く研究されるようになった [49,56]。

本論文で取り上げる時間分解非線形光学分光は、時間幅が短く、かつ高強度であるという超短パルスレーザー光の特性を最大限に利用した分光手法であり、中でも本研究では2次の非線形光学現象である第二次高調波発生を扱った。次節では、本論文の分光測定の要である、この第二次高調波発生について簡単に述べる。

1.3 第二次高調波発生 Second Harmonic Generation (SHG)

超短パルスレーザー光のような高強度な光電場が物質に誘起する非線形分極は、光電場の冪級数展開で次のように表すことができる（摂動展開） [55]。

$$\mathbf{P}_j = \varepsilon_0 \left[\sum_k \chi_{jk}^{(1)} E_k + \sum_{k,l} \chi_{jkl}^{(2)} E_k E_l + \sum_{k,l,m} \chi_{jklm}^{(3)} E_k E_l E_m + \dots \right] \quad (1.1)$$

ここで、 ε_0 は真空の誘電率であり、分極 $\mathbf{P}$ と光電場 $\mathbf{E}$ はベクトルである。 $\chi^{(n)}$ は n 次の感受率で、 $(n+1)$ 階のテンソルで表される物質固有の値である。特に、 $n=1$ のとき $\chi^{(1)}$ を線形感受率、 $n \geq 2$ のとき $\chi^{(n)}$ を n 次の非線形感受率と呼び、この非線形感受率を介して様々な非線形光学現象が誘起される [57]。中でも(1.1)式中の第2項が2次の非線形分極に対応する項である。 j, k, l はそれぞれ空間座標 x, y, z に対応するとして差し支えない。また、2次の非線形感受率 $\chi_{jkl}^{(2)}$ は、 $3 \times 3 \times 3$ の行列（3階のテンソル）で表され、各テンソル成分については物質の対称性などから現象論的に議論することができる。

ではここで、2次の非線形光学現象について考えてみる。例えば、非線形媒質に光電場 $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t)$ が入射するとき、(1.1)式の右辺第二項の2次の非線形分極は、

$$\mathbf{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \chi_{jkl}^{(2)} \mathbf{E}(t)^2 = \varepsilon_0 \mathbf{E}_0^2 \cos^2(\omega t) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \mathbf{E}_0^2 [\cos(2\omega t) + 1] \quad (1.2)$$

となる。(1.2)式の右辺第一項は入射光電場の2倍の周波数で振動する分極を表している。つまり、この分極成分から入射光電場の2倍の周波数をもつ光電場が放射され、これが第二次高調波発生（Second Harmonic Generation、以下 SHG と呼ぶ）である（図 1.5）。SHG を生じるような物質では最終的には物質側と光子場との間でのエネルギー授受がなく、これが2次の非線形光学効果に基づく波長変換の特徴である。

SHGはどのような物質でも観測される現象ではなく、物質の反転対称性が破れている（結晶構造に対称心を持たない）場合にのみ観測される。例えば、強誘電体においてSHGは観測可能である。強誘電体の物性評価では、 $\mathbf{P}$ - $\mathbf{E}$ カーブのヒステリシスや誘電率の転移温度近傍での異常ピークの観測などが一般的であるが、物質固有の2次の非線形感受率 $\chi_{jkl}^{(2)}$ を介して誘起されるSHGも、強誘電性観測に有効なツールとなる。実際に、X線結晶構造解析だけでは結晶構造を一意に決めることができないような状況において、

SHGが観測されるか否か、またSHG強度の空間依存性¹⁾がどのようなものかを調べることで結晶構造を絞る、といった従来の構造決定に相補的な情報を与えることも可能である。

そして、超短パルスレーザー光を用いてSHGを観測することは、時間分解分光と組み合わせることが可能であることを示しており、光照射によるSHG強度の時間変化を観測することができる（時間分解SHG分光）。これにより、光照射によって生じた2次の非線形感受率 $\chi_{jkl}^{(2)}$ （強誘電性）の変化を追跡することができ、光励起状態の強誘電ダイナミクスを時々刻々と捉えることが可能となる。実際に強誘電体試料において、無機物・有機物の両方で時間分解SHG分光が行われている。例えば一連のペロブスカイト型無機化合物 [50,58,59]や有機強誘電体TTF-CA [51,60,61]、一成分の水素結合型有機強誘電体 [62]では、光照射による強誘電性制御やその光励起ダイナミクスが報告されている。

また、SHGは分極ドメインの観測にも有効な手段である。SHGはコヒーレントな現象であり、SH光の位相は強誘電分極の向きを反映したものとなる。そのため、分極ドメイン壁近傍では干渉効果でSHGは弱く、逆にサイズの大きな分極ドメインではSHGが強く観測される（図 1.6） [63]。SHG強度の強弱でイメージングを行うSHG顕微鏡は、強誘電体に限らず、生体組織など様々な物質のイメージングに用いられている [64,65]。

¹⁾ 2次の非線形感受率はテンソルなので、観測されるSHGは入射光の偏光と同じ空間依存性を持つとは限らない。どんな空間依存性を示すかは、物質の対称性を反映する。

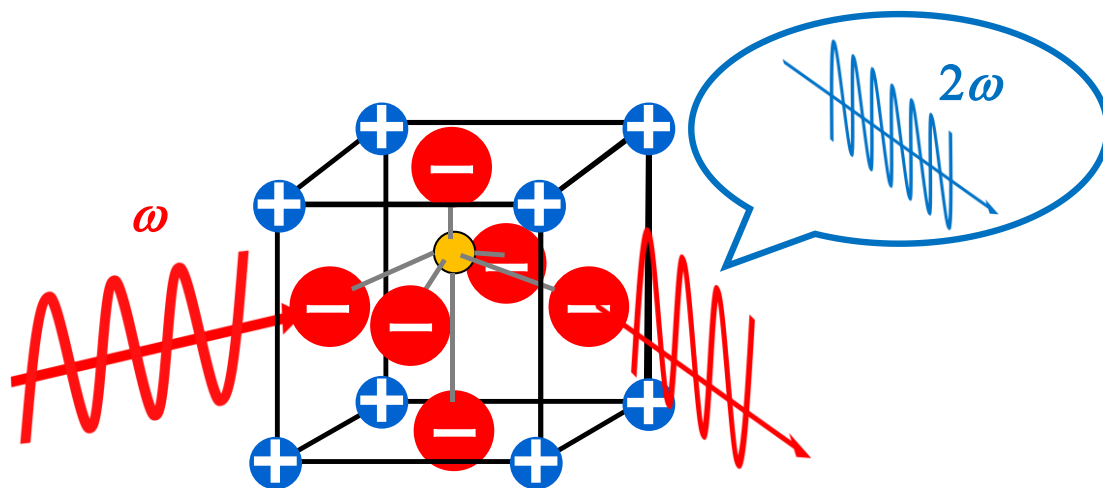


图 1.5 第二次高調波発生 SHG

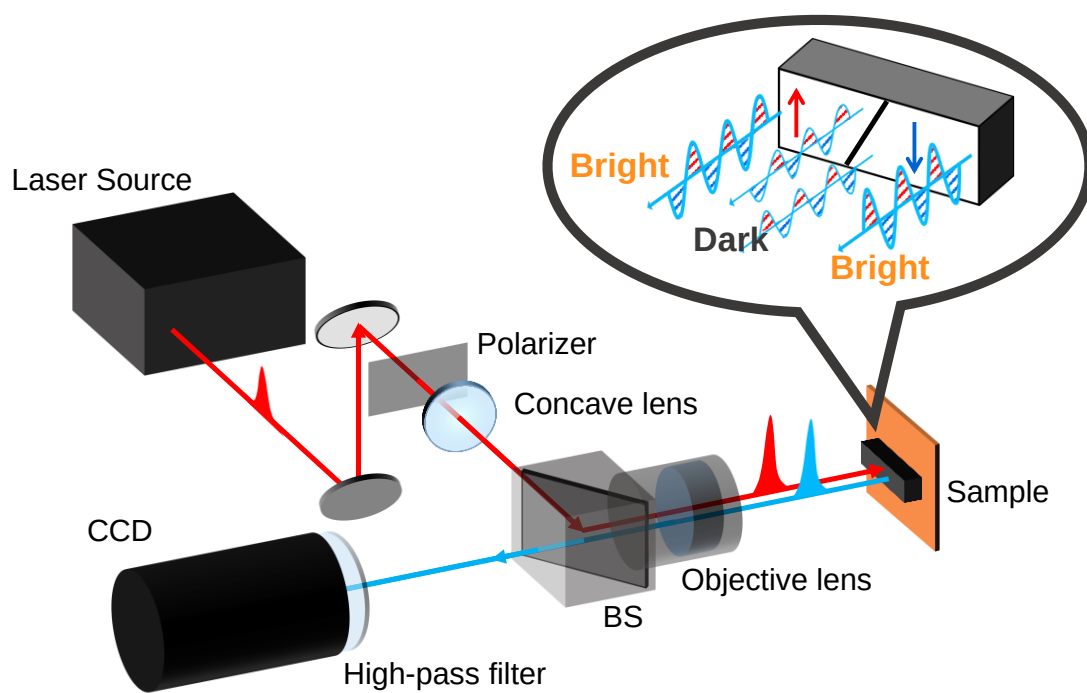


图 1.6 SHG 顕微鏡[63]

1.4 本論文の研究目的と各章の概要

1.3 節までに、強誘電体を取りまく材料開発やデバイス応用、そして超短パルスレーザー光を用いた SHG 観測の有用性についてみてきた。今後ますます発展していくであろう現代の情報通信社会では、強誘電体デバイスの需要は更に高まるとみられ、その高速応答・大容量化が求められる。こうした状況の中、時間幅が短く、固体の物性を変えるほどの強い光強度をもつ超短パルスレーザー光を用いた、新しい強誘電性制御の試みが行われている。本研究で研究対象とした、プロトンドナーとアクセプターから成る水素結合型有機強誘電体は、実空間でのプロトンダイナミクスが強誘電性を担っている系であることから、強誘電材料の中でも、とりわけ超高速・高感度な外場応答を示す強誘電体として注目されている。

そこで本研究では、水素結合型有機強誘電体に超短パルスレーザー光を照射することで、瞬間的に分極反転や強誘電秩序の変調を起こせるのではないかと考えた (図 1.7)。これらが達成できれば、今までに類を見ない高機能な有機材料の強誘電デバイスの実現につながると言える。しかしこの系は開発されてからあまり時間が経っていないため、光励起ダイナミクスやこれに伴う強誘電性の変化、強誘電性の光制御について、ほとんど研究がなされていないのが実情である。そこで本研究では、光照射で生じる強誘電ダイナミクスを明らかにするため、強誘電性や分極ドメインを観測するのに有用である第二次高調波発生 SHG の観測を元に、フェムト秒スケールの時間幅をもつ超短パルスレーザーを用いた時間分解非線形光学分光を行った。これにより、水素結合型有機強誘電体の光励起状態での強誘電性や分極ドメインの変化を実時間で捉え、本系の光励起ダイナミクスの解明を様々な角度 (励起波長・時間スケール・線形光学分光との併用) から探った。

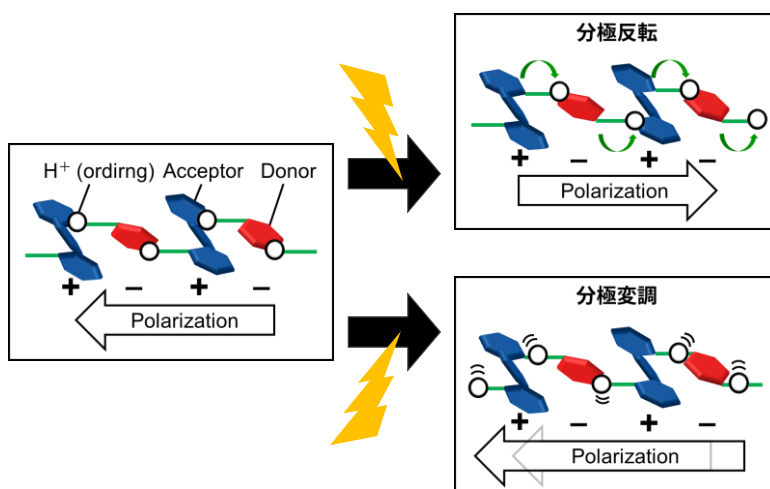


図 1.7 本研究の目標：水素結合型有機強誘電体の光励起強誘電ダイナミクスの解明と強誘電性の超高速光制御

本論文の構成は以下の通りである（表 1.1）。

第 2 章：実験手法

本研究で用いた時間分解非線形光学分光の動作原理と装置構成について述べる。また共同研究で行った時間分解分光の測定手法と装置概要についても述べる。

第 3 章：分子内励起による強誘電分極ドメイン構造の光制御

秩序無秩序型に属する Hdppz-Hca および H66dmbp-Hca の分子内励起（可視光 530 nm）で誘起される強誘電ダイナミクスを時間分解 SHG 分光で捉えた研究について報告する。まず、プロトンの長距離秩序の形成が強誘電性の起源となる、秩序無秩序型の強誘電-常誘電相転移の詳細に触れた後、各試料の物性について詳述する。そして、それぞれの試料におけるフェムト秒パルスレーザー光を用いた時間分解 SHG 分光の結果を述べる。Hdppz-Hca では光励起直後に瞬間的な SH 光強度の減少が観測された一方、H66dmbp-Hca では光励起直後の SH 光強度変化の符号が試料表面の位置によって異なることが分かった。そこで SH 光強度変化の起源を明らかにするため、H66dmbp-Hca において電圧印加による分極ドメイン制御を行い、電圧印加前後で SH 光強度変化がどのように変わるか調査した。その結果、光励起による SH 光強度変化は、可視光照射で誘起される分子内励起による分極ドメイン構造の変化に起因することが示唆された。

第 4 章：秩序-無秩序型 Hdppz-Hca のピコ秒～マイクロ秒にわたる光励起ダイナミクスの解明

第 4 章では、引き続き Hdppz-Hca の可視光照射後の光励起ダイナミクスを探った。時間分解 SHG 分光に加え、分子振動変化を捉えることができる時間分解赤外振動分光をあわせて行い、2つの観点から光励起ダイナミクスの解明を試みた。その結果、SHG 強度変化と分子振動変化は異なるダイナミクスを示すことが明らかとなった。また、フェムト秒パルスレーザー光に加え、時間幅 0.6 ns のナノ秒パルスレーザー光を用いることで、マイクロ秒という遅い時間スケールでの光励起状態の緩和過程を捉えることができた。

第 5 章：高強度光電場パルス照射による超高速分極変調と非平衡状態の実時間観測

最近のフェムト秒パルスレーザー光源の発展により実現された、遠赤外 1 THz および中赤外 40 THz の光電場位相が制御されたフェムト秒パルスレーザー光を用いて、可視光励起とは異なる、Hdppz-Hca の光励起状態の観測を試みた。その結果、1 THz の光電場パルス（最大電場強度 ≈ 1 MV/cm）の照射では、入射光電場に追従した SH 光強度変化を観測した。一方、Hca 分子の分子振動領域にスペクトルをもつ 40 THz の光電場パルス（最大電場強度 ≈ 30 MV/cm）の照射では、入射光電場と同周期で変化するも正に偏った SH 光強度変化を観測した。この非線形な SH 光強度変化の起源を解明するため、非調和性を考慮した運動方程式を立て解析を行った。その結果、分子振動を強励起したことによ

り、強誘電性の起源であるプロトンの平衡点位置がパルスの時間幅の間だけシフトした非平衡状態が生まれたため、SH 光強度が増大したことが明らかとなった。

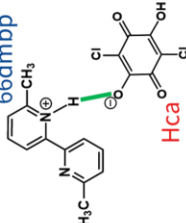
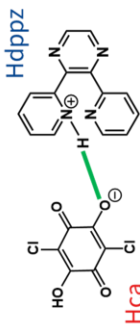
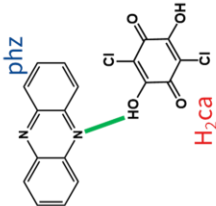
第 6 章：変位型 Phz-H₂ca の光励起ダイナミクスの解明

本章では、秩序無秩序型とは異なり、水素原子の変位と水素結合の変調に伴う分子変位が強誘電性の起源となる変位型に属する Phz-H₂ca について、その強誘電常誘電相転移と物性について詳述する。そして、ドナー分子の分子内励起（可視光 480 nm）で誘起される強誘電ダイナミクスを時間分解 SHG 分光で捉えることを試みた。その結果、Phz-H₂ca の SH 光強度は、光励起直後の減少とその後の更なる減少を示し、遅い成分について緩和を示した秩序無秩序型とは異なるダイナミクスが観測された。また温度や励起強度を変化させることで、遅い成分は温度に依存しないが励起強度に依存することが明らかとなった。併せて反射率変化の測定を行ったところ、SH 光強度変化とは異なり、反射率変化は光励起後すぐに緩和することが分かった。この反射率と SH 光強度の変化の違いにより、分子内励起による分極ドメイン核の生成とその後成長していく様を捉えたことが明らかとなった。

第 7 章：総括

本論文全体の総括を述べる。

表 1.1 本論文の概要

章番号	第3章	第4章	第5章	第6章
水素結合型有機強誘電体	秩序無秩序型			変位型
物質	6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridinium chloranilate (H66dmbp-Hca) 	2,3-di(2-pyridinyl)pyrazinium chloranilate (Hdppz-Hca) 		phenazine chloranilate (Phz-H ₂ ca) 
主な観測手法	SHG	SHG	分子振動	SHG / 反射率
光励起波長	530 nm (可視)	≈530 nm (可視)	40 THz (中赤外)	480 nm (可視)
時間スケール	サブピコ秒	サブピコ秒～マイクロ秒	フェムト秒	サブピコ秒
主な結果	分極ドメイン制御	励起分子状態の観測	分極変調・非平衡状態の観測	分極ドメイン成長
・水素結合型有機強誘電体の光励起ダイナミクスの解明 ・強誘電性、分極ドメインの超高速光制御に成功				

第2章 実験手法

本章では、本研究で行った定常分光および時間分解分光の実験手法について述べる。本研究で用いた試料は全て、産業技術総合研究所・フレキシブルエレクトロニクス研究センターの堀内佐智雄博士より提供して頂いた。試料の詳細については第3章以降で述べることとする。

2.1 定常反射率スペクトル測定

後述のポンプ・プローブ型時間分解分光法において、試料の状態変化を観測する際にどの波長域のパルスレーザー光を用いるが重要となるため、試料の定常状態の光学特性を知ることは不可欠である。また、本研究で対象とした有機強誘電体試料は、固体でありかつ異方性有するため、光学特性はその異方性が反映されたものとなる。そこで、各種分光装置を用いて定常状態における光学スペクトルの測定を行った。

対象試料はバルク結晶のため、反射率スペクトルを測定し、これをクラマース・クローニッヒ (KK) 変換することにより、試料の屈折率や減衰係数などの光学定数を得た。KK 変換では、全ての振動数領域にわたる反射率スペクトルが厳密には必要となるが、実際には全領域を測定することはできない。しかし、測定可能領域よりも十分離れている振動数の反射率は、適当に補完することで実用上十分な光学定数を得ることが可能である。本研究では、0.08–5.0 eV 程度の振動数領域における反射率スペクトルを測定し、光学定数を求めた。詳細な測定波長領域と用いた分光装置は、それぞれ表 2.1 に示した。

表 2.1 定常反射率スペクトル測定における測定波長領域と用いた分光装置

測定領域 (eV)	分光装置	光源	検出器
0.081 – 0.50	顕微FT-IR 分光器	IR	MCT array
0.37 – 1.24		White light	MCT array
0.62 – 1.38	回折格子型 モノクロメータ	ハロゲンランプ	InGaAs
1.24 – 3.10		ハロゲンランプ	Si
2.48 – 4.96		キセノンランプ	Si

2.2 ポンプ・プローブ型時間分解 SHG 分光

レーザ技術の開拓や装置の分解能の向上に伴い、時間分解分光の手法もこれまで様々に開発されてきた。本節では、超短パルスレーザ光を用いる「ポンプ・プローブ型」時間分解分光の概略と、実際に使用した本研究の装置系について述べる。さらに本研究では、赤外振動スペクトルの変化を実時間で捉えることができる時間分解赤外振動分光や、近年開発が著しく進んでいる遠赤外～中赤外領域の高強度パルスレーザ光を用いた実験を行ったので、測定手法の概略に触れるとともに、測定装置系をそれぞれ紹介する。

2.2.1 ポンプ・プローブ型時間分解分光の概略

ポンプ・プローブ型時間分解分光は、光照射前後の任意時間における反射率や第二次高調波 (SH) 光強度などの変化量を測定することで、光励起状態にある分子の電子状態や分子・結晶構造、強誘電性、およびそれらが時々刻々と変化する過程を明らかにすることができる、時間分解分光手法のひとつである。ポンプ・プローブ型時間分解分光では、図 2.1 に示すように、試料を光励起するためのポンプ光 (励起光、Pump 光) と、反射率や SH 光強度などを測定するために用いるプローブ光 (検出光、Probe 光) の 2 種類の光パルスを用いる。これら 2 種類の光パルス間で、ある一定の時間差 (遅延時間、Delay time) をつけ、光パルスを試料に照射することで、ある遅延時間での試料の反射率・SH 光強度を観測することができる。この遅延時間を少しずつ変化させながら測定を繰り返すことで、光照射による反射率・SH 光強度の時間変化を得ることができ、物質の過渡的な状態変化を捉えることが可能となる。

遅延時間の制御は、一般には図 2.2 に示すような一対のミラーを載せた可動ステージをステッピングモーターで制御しミラー対の位置を動かすことで、ポンプ光とプローブ光間の光路長差を調整して行う。例えば、1 ps の遅延時間を生み出す場合、0.3 mm (300 μm) だけ光路長を変えれば良いので、上記の方法であれば容易に制御できる。また遅延時間は一般に、ポンプ光照射直後を時間原点 (0) とし、時間原点よりも後の時間 (光励起後) を正の時間で、前の時間 (光励起前) を負の時間で表す (図 2.1)。

ポンプ・プローブ型時間分解分光の大きな利点は、2 種類の光パルスを用いることで、時間分解能が検出器の応答速度に依存せずに、光パルスの時間幅で得ることができる点である。現在ではフェムト秒パルスレーザ技術の進歩により、フェムト秒・サブピコ秒スケールの測定が容易となり、さらに最近ではアト秒 (10^{-18} s) レーザ光源を用いた測定も始まっている [53]。

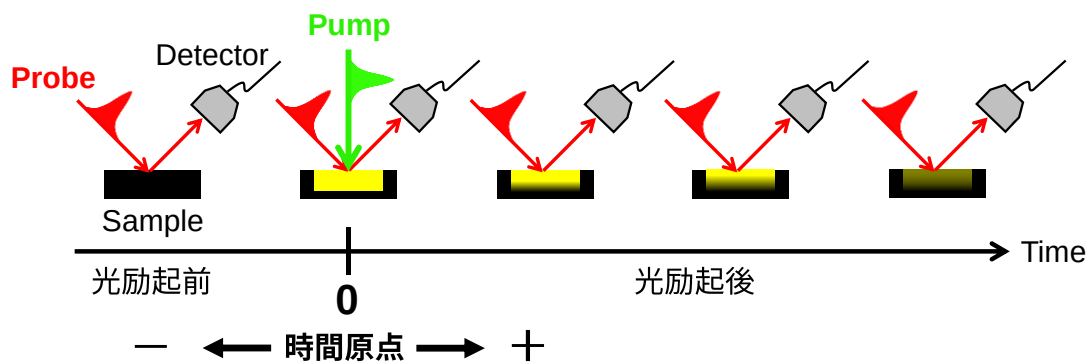


図 2.1 ポンプ・プローブ法による時間分解測定 of 概略図

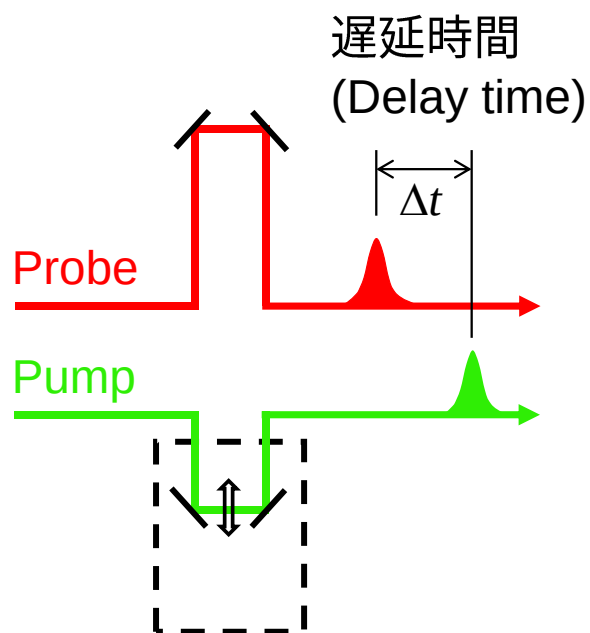


図 2.2 可動ステージを用いた遅延時間の制御

2.2.2 ポンプ・プローブ型時間分解 SHG 分光測定

ここでは、第3章、第4章および第6章で用いた本研究室の時間分解第二次高調波発生 (SHG) 分光装置の構成と測定の概要について述べる。装置系の光路図は図 2.3 に示した。

(1) フェムト秒パルスレーザ光源

光源には、再生増幅 Ti:Sapphire レーザ光源（中心波長：800 nm (1.55 eV)、時間幅： ≈ 120 fs、繰り返し周波数：1 kHz）を用いた。光源からの出射光（基本波）をハーフミラーで分け、それぞれをポンプ光およびプローブ光として使用した。基本波の偏光は S 偏光（光電場成分が入射面に垂直）の直線偏光である。

(2) ポンプ光

対象試料の吸収帯を効率よく励起するためには、基本波を波長変換する必要がある。まずハーフミラーで分けられた片方のパルス光を、光パラメトリック増幅器（Optical Parametric Amplifier, OPA）に入射し、シグナル光とアイドラー光の2種類の異なる波長のパルス光に変換した。そして、さらに発生したシグナル光と OPA 内に入射させた基本波を非線形光学結晶に入射させることで、和周波発生（Sum Frequency Generation, SFG）を行い、中心波長 530 nm のパルス光を得た。この光を可動ステージに通過させた後、レンズで集光し試料へと照射した²⁾。試料に照射したポンプ光のビーム径は直径 300 μm 程度とした。偏光は試料の結晶軸に合わせ、半波長板を用いて適宜回転させた。

(3) プローブ光

プローブ光には、基本波である 800 nm のパルス光をそのまま用いた。プローブ光は試料に入射する前にハーフミラーでさらに分け、片方は検出器へ（参照光、Reference として使用）、もう片方は試料に照射した²⁾。試料からの反射光は別の検出器へ導き、反射光強度や SH 光強度を検出した（詳細は後述）。Reference に対する反射・SH 光強度の比率を取ることで、光パルスの揺らぎを補正しノイズを抑制することが可能となり、データの S/N 比を上げることができる。偏光はポンプ光と同様に、試料の結晶軸に合わせ、半波長板を用いて適宜回転させた。

²⁾ 試料に 530 nm のポンプ光または 800 nm のプローブ光のみを照射するため、光学フィルターを用いることで、基本波や OPA で発生する光、レーザ発振時に非線形光学過程で生じる光をカットした。

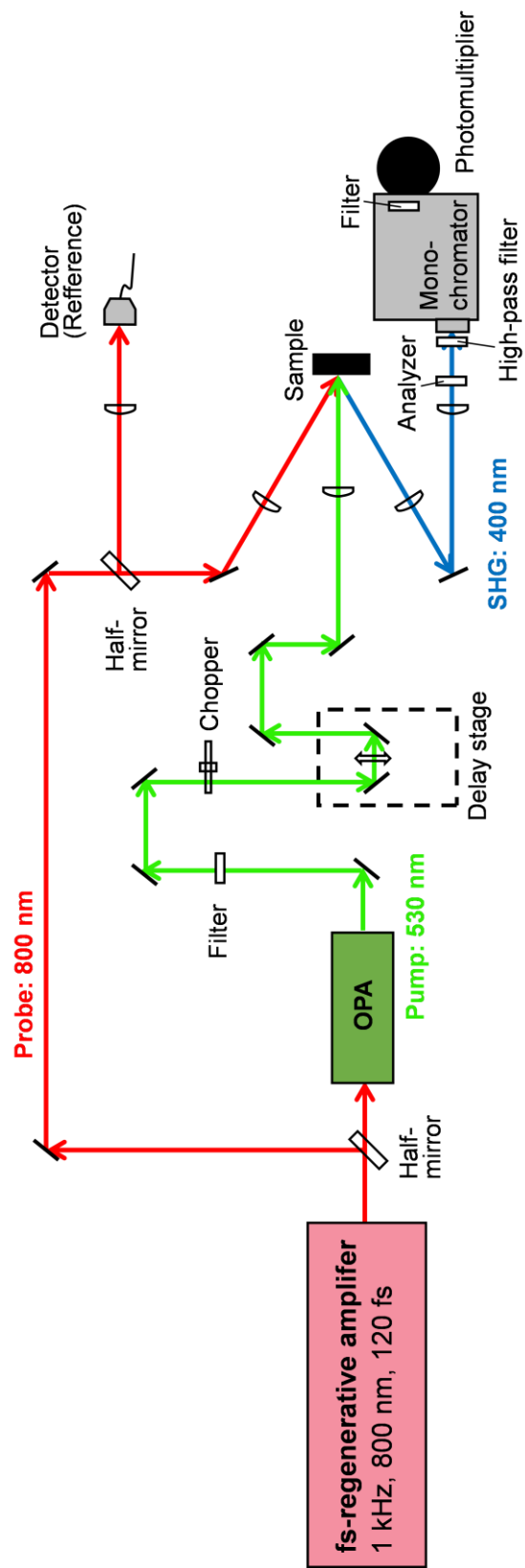


図 2.3 本研究室で行った時間分解 SHG 分光測定装置系の概略

(4) SH 光強度および反射光強度の検出法

SH 光強度の検出方法を図 2.4 に示した。瞬間的な強度が非常に強いフェムト秒光パルス空間反転対称性が破れている強誘電体試料に入射すると、反射光 (800 nm) に加えて、第二次高調波発生 (SHG) で生じる入射光の半波長 (400 nm) の光パルスが出現する³⁾。この SH 光は反射光と同軸光路で放射されるため、ハイパスフィルターで反射光を除去し、さらにモノクロメータで分光することで、SH 光のみを選択的に検出することができる。検出には光電子増倍管 (電圧印加: 700 V) を用いた。プローブ光の偏光は、光励起による強誘電性の変化を観測するために、試料の分極軸方向に平行な直線偏光とした。またバルク試料からの SH 光を検出するため、S 偏光のプローブ光を試料に入射し、アナライザーを通して得た S 偏光の SH 光⁴⁾を検出することで、表面 SHG の寄与を除去した。

また光励起で生じる屈折率 (電子状態) 変化を捉えるため、反射率の時間変化の観測も行った。この測定では図 2.5 に示すように、光路の途中にフリップパーミラーを入れ、反射光をローパスフィルターに通した後、Si ディテクターへ導いた。これにより、SH 光検出の光路を保ったまま、反射光検出を行うことができる。

ここでプローブ光の項で記述した Reference による揺らぎ補正に関して、補足しておく。反射光強度測定では Reference および反射光の検出に同一の Si ディテクターを使用することができるため、補正は有効である。しかし SH 光強度の測定では、光電子増倍管が高価であることなどの理由から、Reference 側に同じ検出系を用意することができないため、Reference を用いた揺らぎ補正は行わなかった。

³⁾ さらに高次の非線形光学効果による光発生 (第三次高調波光など) も考えられるが、これらの発生効率は光強度の冪乗で減少する。本研究で用いたプローブ光の強度は、0.3–0.5 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ 程度であること、反射配置での測定であることを踏まえると、本研究では 3 次以上の非線形光学過程はほぼ起きていないと考えられる。また、SHG 以外の 2 次の非線形光学過程で生じる和周波・差周波光は、光学フィルターの透過波長領域または光電子増倍管の感度により、検出系で観測されない。

⁴⁾ SHG は物質の対称性を反映する 2 次の非線形感受率 (3 階のテンソル) に起因した現象なので、SH 光の偏光状態は必ずしも入射光と同じとは限らず、物質の対称性を反映した空間依存性をもつ。本研究では検出器前にアナライザーを置き、S 偏光成分の SH 光のみを検出した。

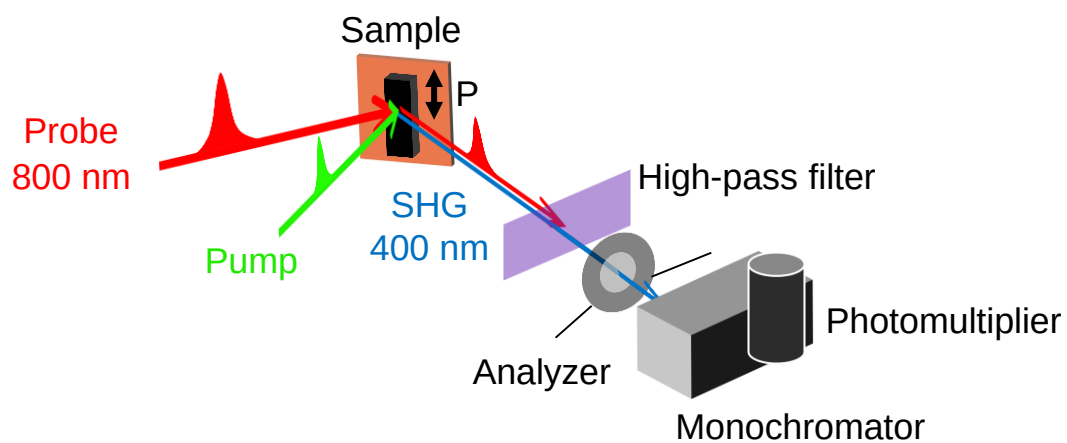


図 2.4 時間分解 SHG 分光の概略図

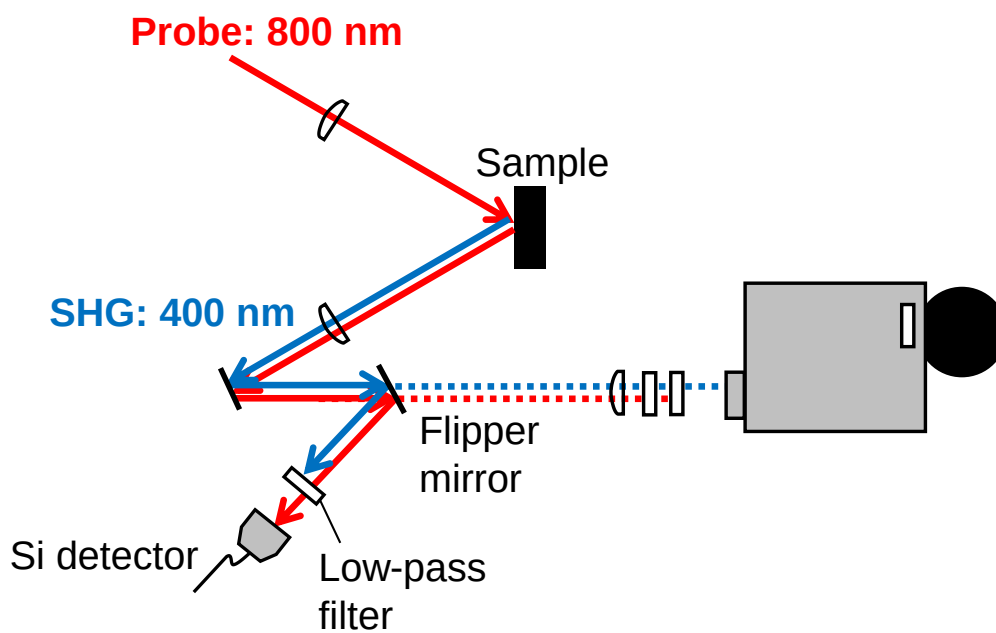


図 2.5 反射光強度測定での試料周りの光路図

(5) 光励起による SH 光強度および反射率の相対変化の導出

ポンプ光の光路に導入した光学チョッパー（図 2.3, Chopper）を基本波の発振と同期して回転させることで、ポンプ光の繰り返し周波数を 1 kHz から半分の 500 Hz に間引いた。さらに、光学チョッパーと検出器の検出タイミングを同期することで、ポンプ光が試料に入射した際のプローブ光強度(I_{on})と、ポンプ光がチョッパーで遮断された際のプローブ光強度 (I_{off}) をそれぞれパルスごとに得ることができる（図 2.6）。これらの差分を検出することで、光励起による SH 光強度の相対変化 ($\Delta I_{SH}/I_{SH}$) および反射率の相対変化 ($\Delta R/R$) は、次のように求めることができる。

$$\frac{\Delta I_{SH}}{I_{SH}} = \frac{I_{on} - I_{off}}{I_{off}} \quad (2.1)$$

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\left(\frac{I_{on}}{Ref_{on}}\right) - \left(\frac{I_{off}}{Ref_{off}}\right)}{\left(\frac{I_{off}}{Ref_{off}}\right)}, \quad (2.2)$$

Ref_{on} , Ref_{off} はそれぞれ、ポンプ光が入射した際の Reference 強度、ポンプ光が遮断された際の Reference 強度を表している。

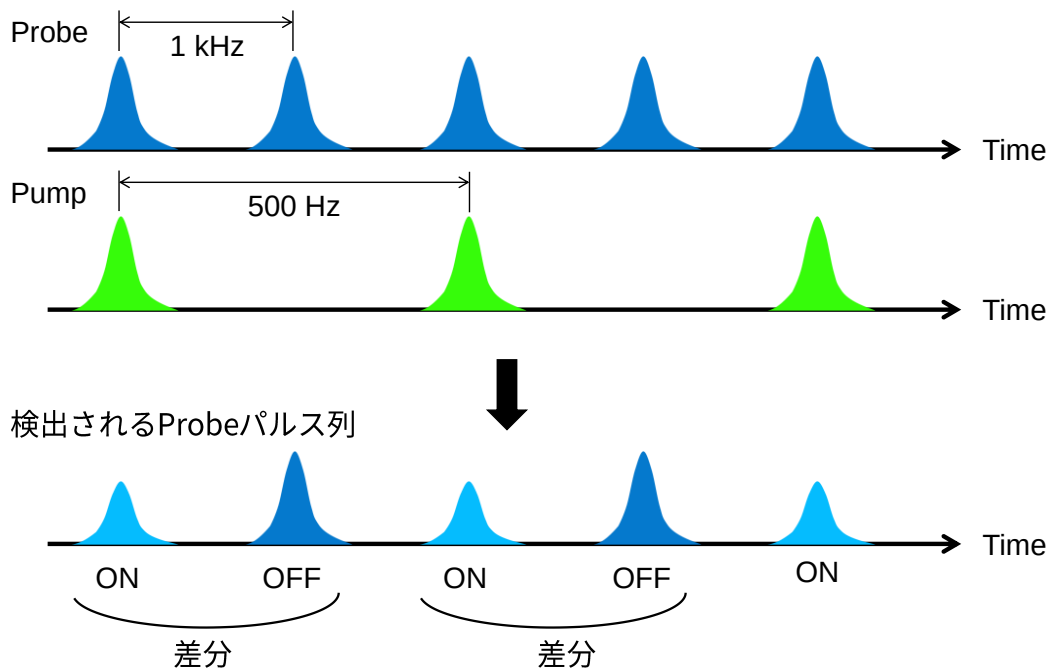


図 2.6 光学チョッパーを用いた時に検出されるプローブ光パルス列

2.3 多チャンネル MCT 検出器を用いた時間分解赤外振動分光測

定

ここでは、第4章で用いた時間分解赤外振動分光装置の測定概要と用いた装置の構成について述べる。本測定は恩田健教授（現九州大学）の研究室にて行った。

(1) 時間分解赤外振動分光測定の概略

2.2 節で述べた時間分解 SHG 分光測定は、フェムト秒パルスレーザ光の 120 fs という短いパルス幅によって得られる「高強度な光」という特徴を生かし、非線形光学現象を観測する手法である。一方、本節で紹介する時間分解赤外振動分光では、短いパルス幅であるがゆえに生じる「スペクトル幅」を利用し、赤外振動スペクトルの時間変化を観測する [66,67]。

超短パルスレーザ光は、そもそも様々な周波数の正弦波を重ね合わせでできている。そして、これらの異なる周波数成分の間の位相関係が確定しており、ある時刻で全周波数成分が同位相になるため、パルス発振が可能となる。また超短パルスレーザ光は、パルス幅を短くするほどエネルギー幅（スペクトル幅）は広がり、多くの周波数成分の重ね合わせが必要となる。パルス幅 120 fs のパルスレーザは、 150 cm^{-1} 程度のエネルギー幅を有する。よって、このエネルギー幅の広さでは、数十 cm^{-1} 程度のエネルギー幅をもつ赤外領域の振動モードを捉えることができない。

そこで恩田健教授の研究室では、パルスレーザ光のもつエネルギー幅を逆にとり、分光器と多チャンネル MCT 検出器を用いることで、一気に赤外振動スペクトルを検出する手法を開発した [66]。図 2.7 に時間分解赤外振動分光の概略図を示した。中心波長 6250 nm (1600 cm^{-1}) のプローブ光を試料に照射し、試料からの反射光を回折格子で分散させ、64 チャンネル MCT (Mercury-Cadmium-Tellurium) アレイ検出器で多波長同時検出することで、波数を掃引することなく赤外スペクトルを得ることができる。

この方法で得られる赤外スペクトルの光励起による時間変化の観測は、2.2.1 節で述べたポンプ・プローブ型時間分解分光により行った（図 2.8）。本測定では、遅延時間が 1 ns までのピコ秒時間領域と、これよりも遅いマイクロ秒時間領域の 2 つの時間スケールでそれぞれ実験を行った。

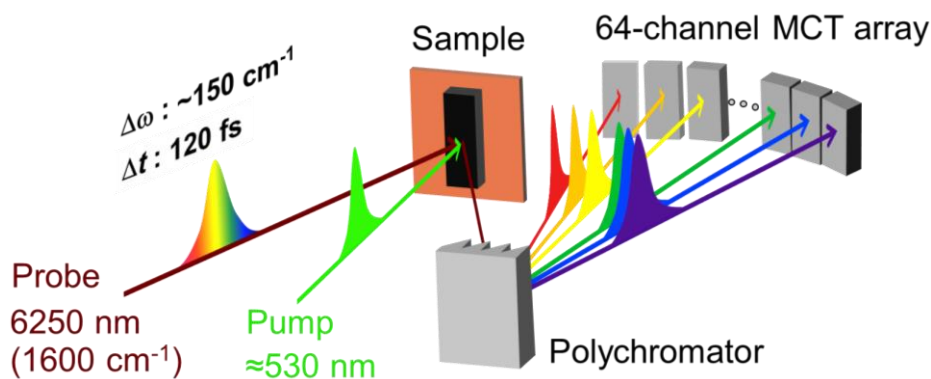


図 2.7 多チャンネル MCT 検出器を用いた時間分解赤外振動分光の概略図

(2) フェムト秒パルスレーザ光源とプローブ光

光源には、再生増幅 Ti:Sapphire レーザ光源（中心波長：800 nm（1.55 eV）、時間幅： ≈ 120 fs、繰り返し周波数：1 kHz）を用いた。光源からの出射光をビームスプリッターで分け、それぞれをポンプ光およびプローブ光として使用した。

プローブ光に用いた中心周波数 6250 nm（ 1600 cm^{-1} ）の中赤外光は、OPA でシグナル光とアイドラー光に変換し、それらの差周波発生（Difference Frequency Generation、DFG）をとることにより得た。

(3) ピコ秒時間領域の測定と使用したポンプ光

ピコ秒時間領域の測定では、プローブ光の波長変換に使用したものとは別の OPA に入射することで得られる、波長 530 nm のパルス光をポンプ光として用いた。遅延時間の制御は、2.2.2 節と同様に可動ステージにより行い、1000 ps（1 ns）までの時間スケールで測定を行った。可動ステージを通過したポンプ光はレンズで集光し試料へと照射した。

(4) マイクロ秒時間領域の測定と使用したポンプ光

マイクロ秒時間領域の測定では、フェムト秒パルスレーザ光源と同期させた Nd:YVO レーザ光源（中心波長：1064 nm（0.86 eV）、時間幅： ≈ 600 ps（0.6 ns）、繰り返し周波数：1 kHz）からの出射光を非線形光学結晶で波長 532 nm に変換し、この光をポンプ光として用いた。この時間領域では 100 ns 以上の遅延時間を制御するため、仮に可動ステージによる制御を行う場合、ポンプ光とプローブ光の光路差として最低でも 30 m 程度必要となる。そこで、同期されたフェムト秒パルスレーザ光源とナノ秒パルスレーザ光源の出射タイミングを、ファンクションジェネレーターを用いて制御することで、遅延時間の制御を行った。この方法では、4000 ns（4 μ s）までの時間スケールで測定を行うことが可能である。偏光は試料の結晶軸に合わせ、半波長板を用いて適宜回転させた。

(5) 光励起による赤外反射スペクトルの相対変化の検出法

中赤外のプローブ光を試料に照射し、反射光を前述の通り分光器と多チャンネル MCT 検出器に導くことで、試料の赤外スペクトルを検出した。この測定系の波数分解能は数 cm^{-1} 程度であり、高精度で赤外スペクトルを得ることが可能である。得られたスペクトルの波長校正は、この手法で得られる参照試料（ポリスチレンなど）の赤外吸収スペクトルと、別途 FT-IR 分光器で測定した赤外吸収スペクトルを比較することで行った。

2.2.2 節で述べた反射光の検出では Reference による揺らぎ補正を行っているが、本測定ではレーザ光源が十分安定であり、十分な S/N 比を得られているので、Reference を用いた揺らぎ補正は行っていない。

光励起による赤外反射スペクトルの相対変化 ($\Delta R/R$) の取得は、時間分解 SHG 分光と同様に、光学チョッパーを用いることで得た。本測定での $\Delta R/R$ は、(2.2)式で表される（但し、左辺は $\Delta R/R$ に置き換わる）。

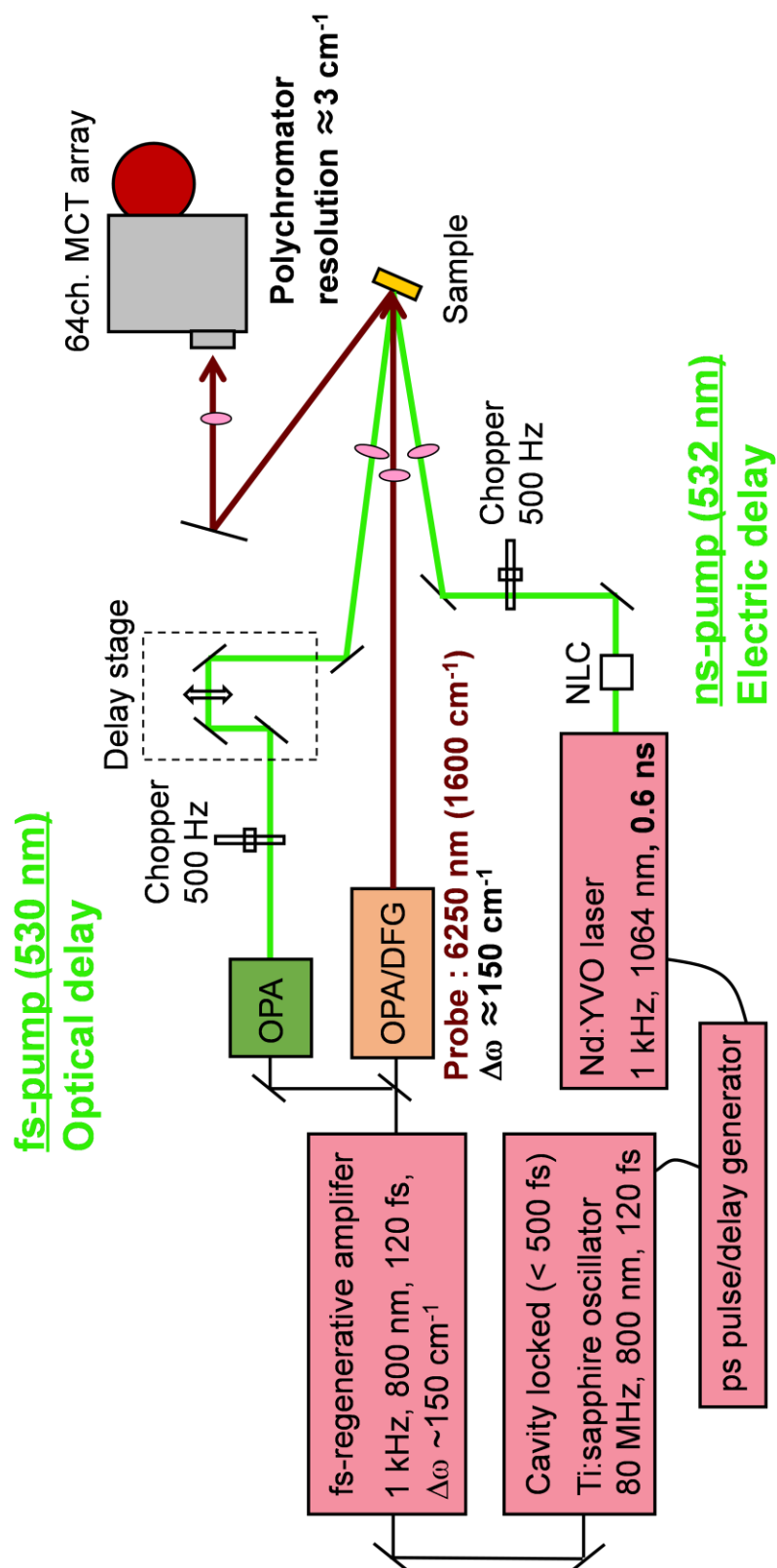


図 2.8 時間分解赤外分光測定装置系の概略

2.4 高強度赤外パルスレーザ光を用いた時間分解 SHG 分光測定

第5章では、2.2節で紹介した従来のフェムト秒パルスレーザ光のほか、近年開発が著しく進んでいる遠赤外～中赤外領域の高強度パルスレーザ光をポンプ光として用いた実験を行った。本節では、これら高強度パルス発生 の概略に触れるとともに、使用した装置系を紹介する。

2.4.1 高強度赤外パルス発生とキャリアエンベロープ位相制御

2.2節で紹介したような光パラメトリック増幅器による波長変換など、非線形光学結晶を用いた近紫外～近赤外の光パルスを発生する技術は広く普及しているが、近年まで未開拓の領域として残っていたのが、電波と赤外の間のテラヘルツ領域（遠赤外域）である。一般にテラヘルツ（THz）光は、振動数 $0.1\text{--}10\text{ THz}$ ($3.3\text{--}333\text{ cm}^{-1}$, $0.4\text{--}41\text{ meV}$, $30\text{--}3000\text{ }\mu\text{m}$) 領域の電磁波のことである。よって THz 光は、電子のバンド間遷移といった可視光による励起とは異なり、フォノンなどのエネルギーの低い素励起をプローブするのに適していると言える。

この領域が未開拓であったのは、発振器や検出器の動作に極低温を要すること、THz 領域での適当なレーザ媒質がないことなど、THz 領域の電磁波の発生・検出が容易でなかったことが大きな原因である。しかし近年、フェムト秒レーザを励起光源とする THz 領域の光源が開発され、様相が大きく変わってきている [68]。代表的な発生法としては、フェムト秒レーザ光を非線形光学結晶や光伝導アンテナに照射し、サブピコ秒の電気分極（または電流）の変調を起こし、その双極子放射によりサブピコ秒のモノサイクル電磁波を発生する方法が挙げられる [69–72]。また検出法においても同様に、光伝導スイッチを用いた方法や、非線形光学結晶のポッケルス効果を利用した電気光学サンプリングが一般的である [73]。このような発生・検出法では THz 光の振幅と位相情報を検出できるため、発生した THz 光の電場時間波形の計測や時間分解分光に応用することが可能となり、物性観測の手段として応用され始めている。最近では、THz および中赤外領域における光パルスの高強度化も急速な進展を見せており、実際に半導体や超伝導体、強誘電体の電氣的・磁氣的性質や結晶構造を励起・制御するための外場として、THz・中赤外光パルスが応用され始めている [50,60,74–76]。

上記の非線形光学結晶や光伝導アンテナを用いて得られる光パルスは、高いピーク強度をもつ数サイクルのパルスであり、キャリアエンベロープ位相 (Carrier Envelope Phase, CEP) を制御することが非常に重要となる。CEP はパルスの包絡線（エンベロープ）に対する光電場振動（キャリア）の相対位相のことである（図 2.9）。一般のパルスレーザ光ではパルスの包絡線は群速度で、光電場振動は位相速度で進むため、CEP は時間的に揺らいでおり、かつレーザ光源から出射されるパルスごとにその2つの関係はずれてし

まう。この CEP を安定化できると、光電場と包絡線のピークの位相差が時間的に一定となり、またどのパルスでも CEP が一致するようになる。これにより、同じ時間タイミングで高強度光電場を物質に繰り返し与えることが可能となる。上述の THz 光の電場時間波形の計測や時間分解分光への応用は、そもそも発生した光電場が安定した CEP を有することで可能となった技術である。このような CEP 安定な光パルスの例として、先に紹介した非線形光学結晶や光伝導アンテナから放射された THz 光や、光パラメトリック増幅で発生するアイドラー光などが挙げられる。2.4.2 節以降では、本研究で実際に扱った非線形光学結晶を用いた高強度 CEP 安定な光パルスの発生法と使用した装置系について述べる。

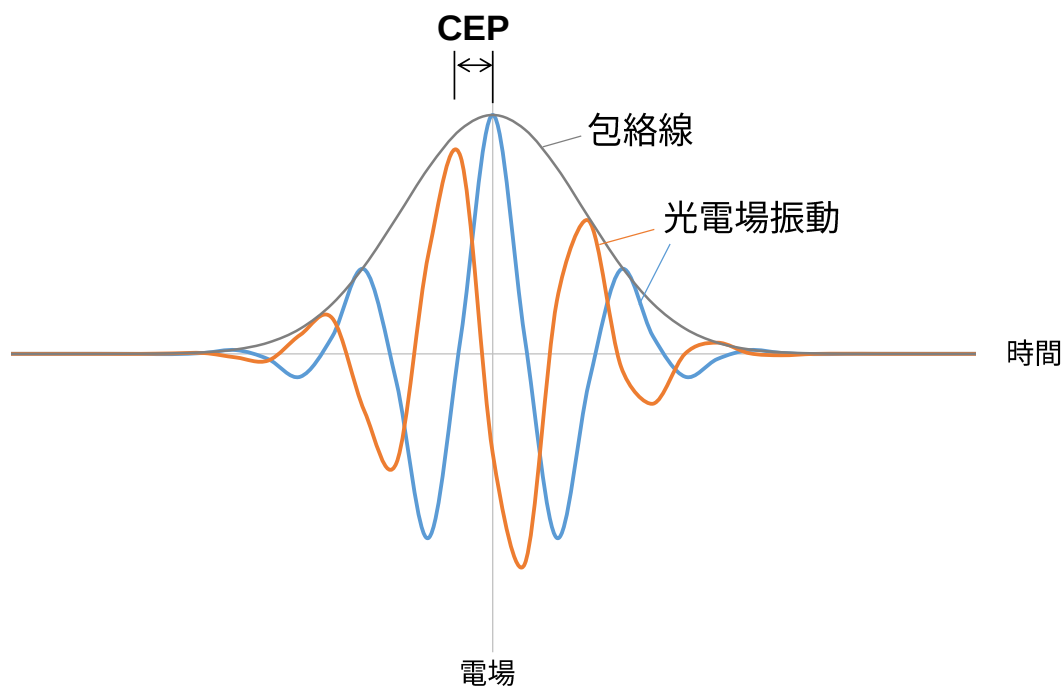


図 2.9 光パルスのキャリアエンベロープ位相 (CEP)

2.4.2 パルス面傾斜法による高強度テラヘルツ光発生と THz ポンプ・SHG プローブ時間分解分光測定

プローブ・SHG プローブ時間分解分光測定

本節で紹介する高強度テラヘルツ (THz) 光を用いた時間分解分光測定は、京都大学の廣理英基準教授・田中耕一郎教授の研究室で行ったものである。ここでは、ピーク電場強度が 1 MV/cm という CEP 安定な高強度 THz 光の発生方法と、この THz パルスを用いて行ったポンプ・プローブ型時間分解 SHG 分光の装置系について述べる [68,77,78]。

(1) パルス面傾斜法による高強度 THz 光発生

非線形光学結晶を用いた THz 光発生法は、有限のスペクトル幅を持つ光パルス内での差周波発生 (DFG) 過程と考えられるので、入射光と発生 THz 光の間で位相整合条件⁵⁾を満たす必要がある。非線形光学結晶には LiNbO₃ 結晶がよく用いられている。これは、非線形感受率 (168 pm/V) が大きく、またバンドギャップエネルギー (3.7 eV) も大きいので、光パルスによるキャリア形成や発生した THz パルスの結晶内での再吸収が起こりにくいのである。しかし、励起パルスとして用いられる Ti:Sapphire レーザ光の 0.8 μm での群屈折率 n_g と発生する THz 光の波長 (1 THz 程度) での位相屈折率 n_{THz} には大きな差があり、励起パルスの群速度 v_g は THz 光の位相速度 v_{THz} に比べて著しく大きい。そのため、図 2.10 (a)に示すように、LiNbO₃ 結晶中を光パルスが伝搬すると、THz パルスは角度 $\theta_c = \cos^{-1}(v_{\text{THz}}/v_g) = \cos^{-1}(n_{\text{THz}}/n_g) \approx 60^\circ$ 方向に円錐状に放射されてしまい、これまで位相整合条件を満たすことが難しかった。

そこで Hebling らが上記の問題点を解決する方法として、パルス面傾斜法を理論的に提案した [79,80]。この方法は、予め光パルスに空間的な広がりを持たせ、パルス面 (Pulse front) を入射方向に傾ける、というものである。図 2.10 (b)に示すように、パルス面を角度 γ_c だけ傾斜すると、THz 光の角度 γ_c 方向の群速度は $v_g' = v_g \cos \gamma_c$ となる。そのうえで、 $\gamma_c = \theta_c$ となるようパルス面を傾けることで、位相整合条件 ($v_{\text{THz}} = v_g'$) を満足し、 θ_c 方向に波面が揃った効率的な THz パルスの放射が可能となる。

京都大学の廣理英基準教授・田中耕一郎教授の研究グループは、LiNbO₃ 結晶を用いたパルス面傾斜法を実際に行い、ピーク電場強度が 1 MV/cm を超える高強度 THz パルスの発生に成功した [77,78]。光パルスのパルス面の傾斜には、図 2.11 に示すように、回折格子とレンズを組み合わせで行う。この方法で発生した THz 光は放物面鏡で集光することで、焦点位置にて 1 MV/cm を超えるピーク電場強度を得ることができる (図 2.12)。また THz 光はパルス内での DFG 過程を経て放射されるので、CEP 安定である。

⁵⁾ 非線形光学結晶を用いて波長変換を効率よく行うには、入射光で生じる非線形分極と発生光の位相速度が等しくなければならない。一般には結晶軸の方向を入射光に対して調整するといった方法で位相整合条件が満たされる。

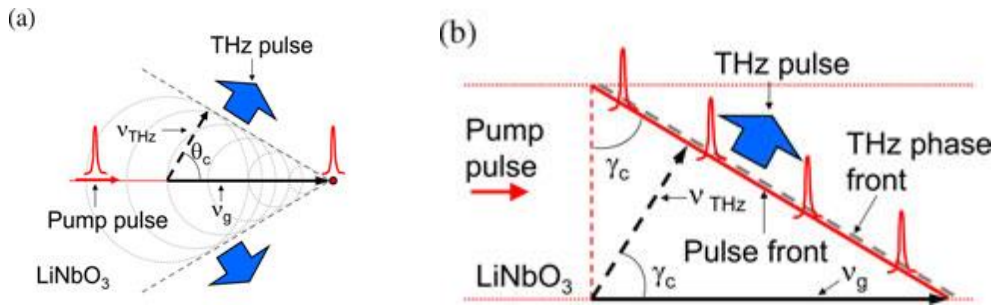


図 2.10 (a) LiNbO₃ 結晶中で放射される 1 THz パルス, (b) パルス面傾斜法により発生する THz パルス[78]

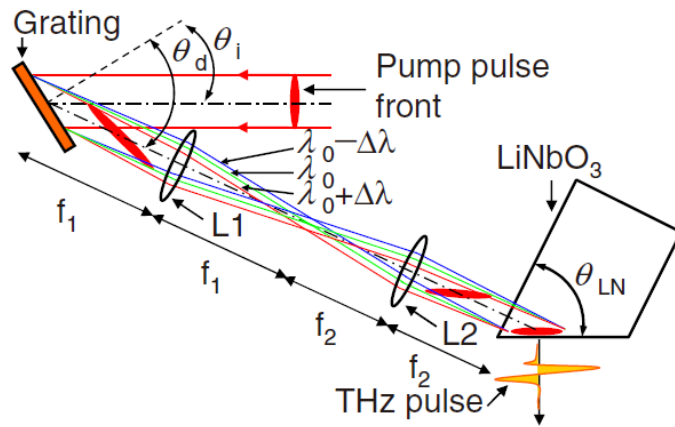


図 2.11 回折格子とレンズを用いたパルス面傾斜法の概略図[77]

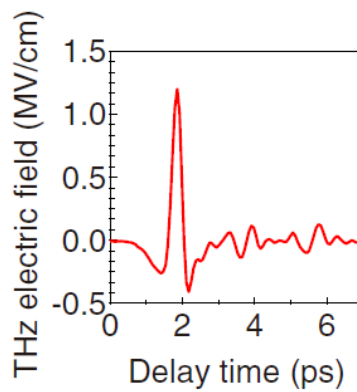


図 2.12 THz 光パルスの時間波形[77]

(2) THz ポンプ・SHG プローブ時間分解分光測定

京都大学の廣理英基準教授・田中耕一郎教授の研究室で行った、THz ポンプ SHG プローブ時間分解分光測定の概略図を図 2.13 に示した [50]。光源には再生増幅 Ti:Sapphire レーザ光源（中心波長：800 nm（1.55 eV）、時間幅： ≈ 100 fs、繰り返し周波数：1 kHz）を用いた。ポンプ光には、LiNbO₃ 結晶を使いパルス面傾斜法により発生した THz パルス光を用いて、放物面鏡により試料に集光した。THz パルスの強度調整は、偏光を保ったまま強度のみを調整するため、ワイヤーグリッド2枚を用いて行った。また、THz パルスの時間波形は後述の電気光学サンプリング法により得た。プローブ光には光源の基本波である 800 nm のパルスを用い、試料から発生する 400 nm の SH 光を光電子増倍管で検出した（2.2.2 節参照）。

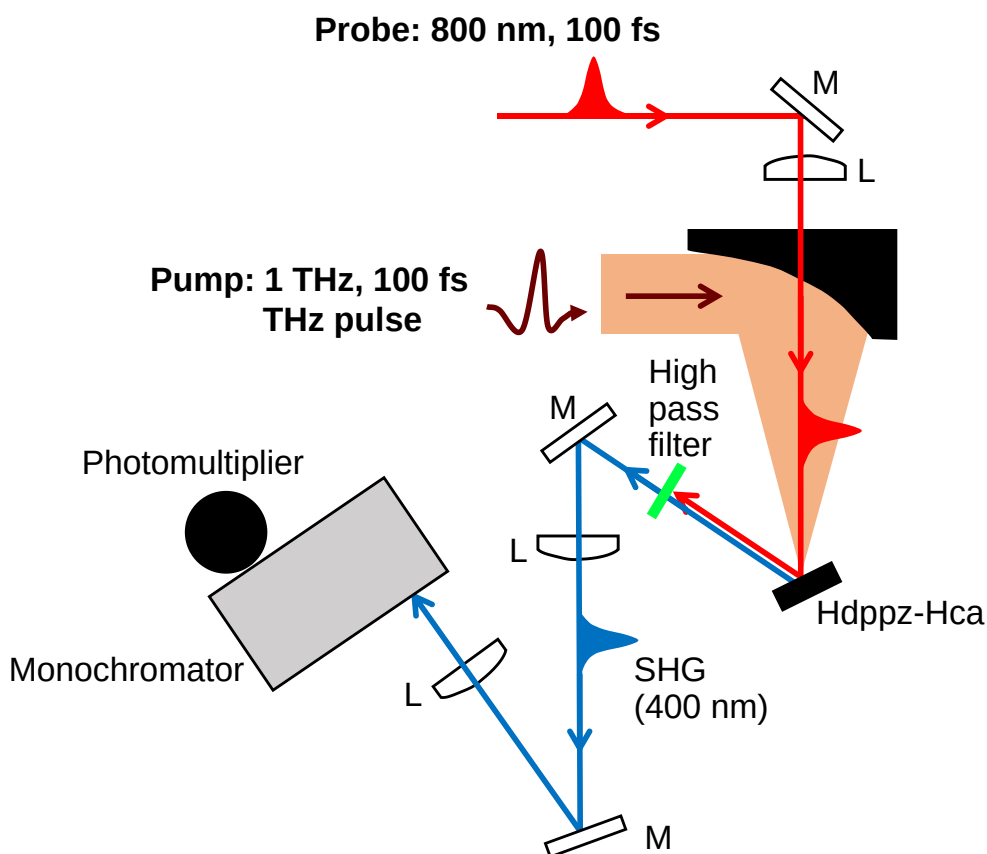


図 2.13 THz ポンプ・SHG プローブ時間分解分光測定の概略図[50]

2.4.3 二波長同時光パラメトリック増幅による高強度中赤外光発生

と MIR ポンプ・SHG プローブ時間分解分光測定

本節で紹介する高強度中赤外（MIR）光を用いた時間分解分光測定は、東京大学の板谷治郎准教授の研究室で行ったものである。板谷治郎准教授の研究グループは、光パラメトリック増幅（OPA）を利用し、近赤外領域に2つのピークをもつような波長分布をもつ光パルスを発生させ、この光パルス内で差周波発生を起こすことで、CEP 安定かつピーク電場強度が 30 MV/cm の高強度 MIR 光を発生させることに成功している [81]。ここでは、この高強度 MIR 光の発生方法と、MIR パルスを用いて行ったポンプ・プローブ型時間分解 SHG 分光の装置系について概略を述べる。

(1) 二波長同時光パラメトリック増幅による高強度 MIR 光発生

2.4.2 節では、非線形光学結晶 LiNbO_3 を用いたパルス面傾斜法によるテラヘルツ光パルスの発生方法について述べた。さらに周波数領域が高い中赤外領域（振動数 15–120 THz、波数 500–4000 cm^{-1} 、エネルギー 60–500 meV、波長 2.5–20 μm ）の光パルスでは、より良い集光性と短パルス化が望めるため、さらに高強度な光パルスが実現可能と考えられる。MIR 領域の CEP 安定なパルスでは、光電場強度が 100 MV/cm に達するパルス発生が報告されている [82]。この研究では、独立した2つの OPA を用いて2つの波長の異なる近赤外パルスを発生させ、これら2つのパルスを非線形光学結晶（GaSe）に照射し DFG を経ることで、高強度 MIR パルスを得ることに成功している。しかし、2つの独立したラインでそれぞれ近赤外パルスを発生させるため、OPA と GaSe 結晶間の相対的な光路長揺らぎが生じやすく、CEP が安定しにくいという難点があった⁶⁾。

そこで、東京大学の金島圭佑博士・板谷治郎准教授の研究グループは、広帯域の OPA を用いて1つのライン内で高強度な2色の近赤外パルスを発生させる新しい手法（2波長同時光パラメトリック増幅）を考案した（図 2.14） [81]。この方法では、光源である Ti-Sapphire チャープパルス増幅器から発振されたレーザ光を4つに分け、そのうちの1つを YAG 結晶に入れることで白色光に変換する（図 2.14、Seed 光）。これを図 2.15 (a) に示すような群遅延分散曲線を持つ分散媒質（TOD-dominant dispersive material）に入射することで、白色パルスのスペクトルの時間分散が放物線状になる（図 2.14、Chirped seed 光）。このパルスをシード光とし、光源から分けた2つのパルスを用いてパラメトリック増幅することにより、図 2.15 (b) に示すような2波長をピークとするパルス光を選択的に得ることができる（図 2.14、Amplified signal）。また増幅時に OPA の Pump 光に時間遅延を入れることで増幅させるピーク波長の選択が可能である。最後にこの2波

⁶⁾ 仮に 1 THz (30 μm) の光パルスの場合、30 μm という微小な光路長揺らぎで CEP が安定しなくなる。周波数がより高い中赤外光パルスでは、揺らぎの抑制が CEP 安定に非常に重要である。

長のピークをもつパルスをもつパルスを LiGaS_2 結晶に入射させることにより、インラインで DFG を達成することができ（図 2.14、intra-pulse DFG）、光電場振動の周期が約 25 fs である CEP 安定な高強度マルチサイクル中赤外パルス（図 2.16）を得ることができる。

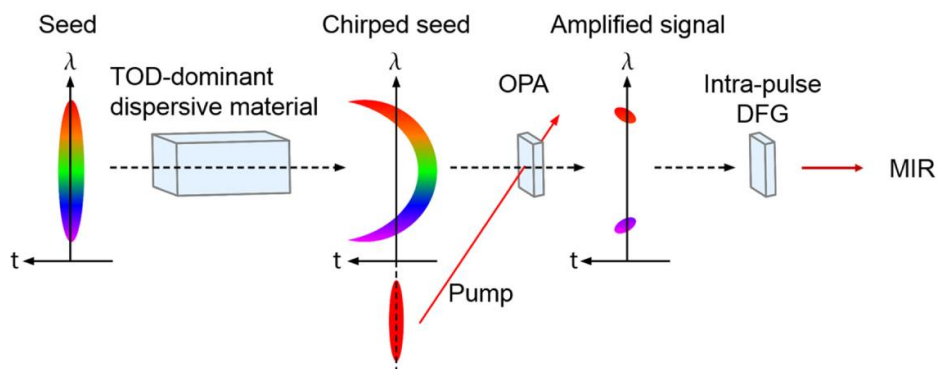


図 2.14 二波長同時光パラメトリック増幅による高強度中赤外光発生 の概略図[81]

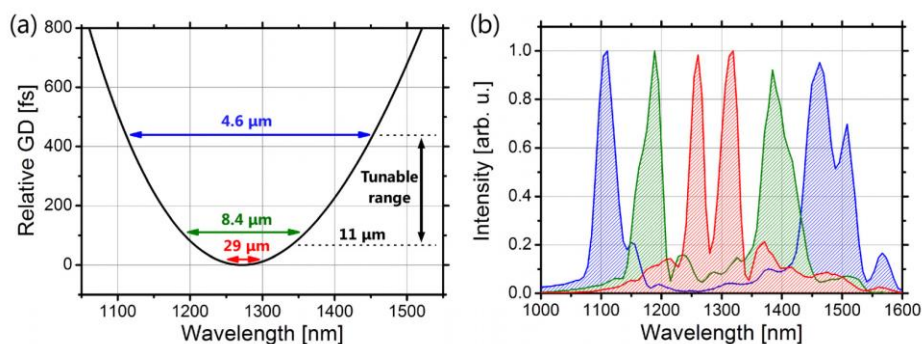


図 2.15 (a) 用いた分散媒質の群遅延分散曲線, (b) OPA 後に得られる光パルスのスペクトル[81]

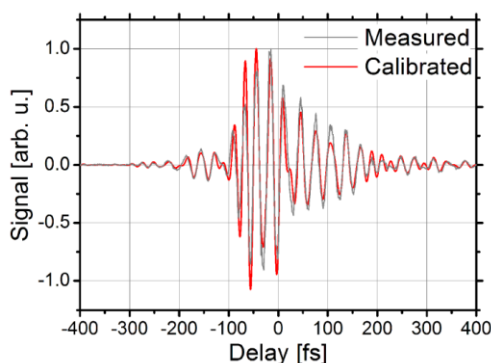


図 2.16 二波長同時光パラメトリック増幅で得られる CEP 安定なマルチサイクル中赤外パルスの時間波形[81]

(2) MIR ポンプ・SHG プローブ時間分解分光測定

東京大学の板谷治郎准教授の研究室で行った MIR ポンプ・SHG プローブ時間分解分光測定の概略図を図 2.17 に示した [81]。光源には Ti:Sapphire チャープパルス増幅レーザ光源（中心波長：800 nm（1.55 eV）、時間幅： ~ 40 fs、繰り返し周波数：1 kHz）を用いた。ポンプ光には、光源から分けた4つのうち3つのパルスを用いて二波長同時光パラメトリック増幅を行い、これを LiGaS₂ 結晶に入射し DFG 光として得られるマルチサイクルの MIR パルス光（中心波長： ~ 40 THz）を用いた。MIR パルスの強度調整は、2枚のワイヤグリッドを用いて行った。また、MIR パルスの時間波形は後述の電気光学サンプリング法により得た。プローブ光には、光源から分けた残りの1つのパルスを中空ファイバ中でのフィラメンテーションにより白色化し、後に圧縮することで得られる数サイクルの可視パルス（中心波長：600 nm、時間幅： ~ 6.5 fs）を用いた [83,84]。この短い時間幅の可視パルスを用いることで、光電場周期が 25 fs であるマルチサイクル MIR パルスの高速な電場振動を追跡することが可能となる。プローブ光は放物面ミラーで試料に照射し、発生する 300 nm の SH 光を光電子増倍管で検出した (2.2.2 節参照)。

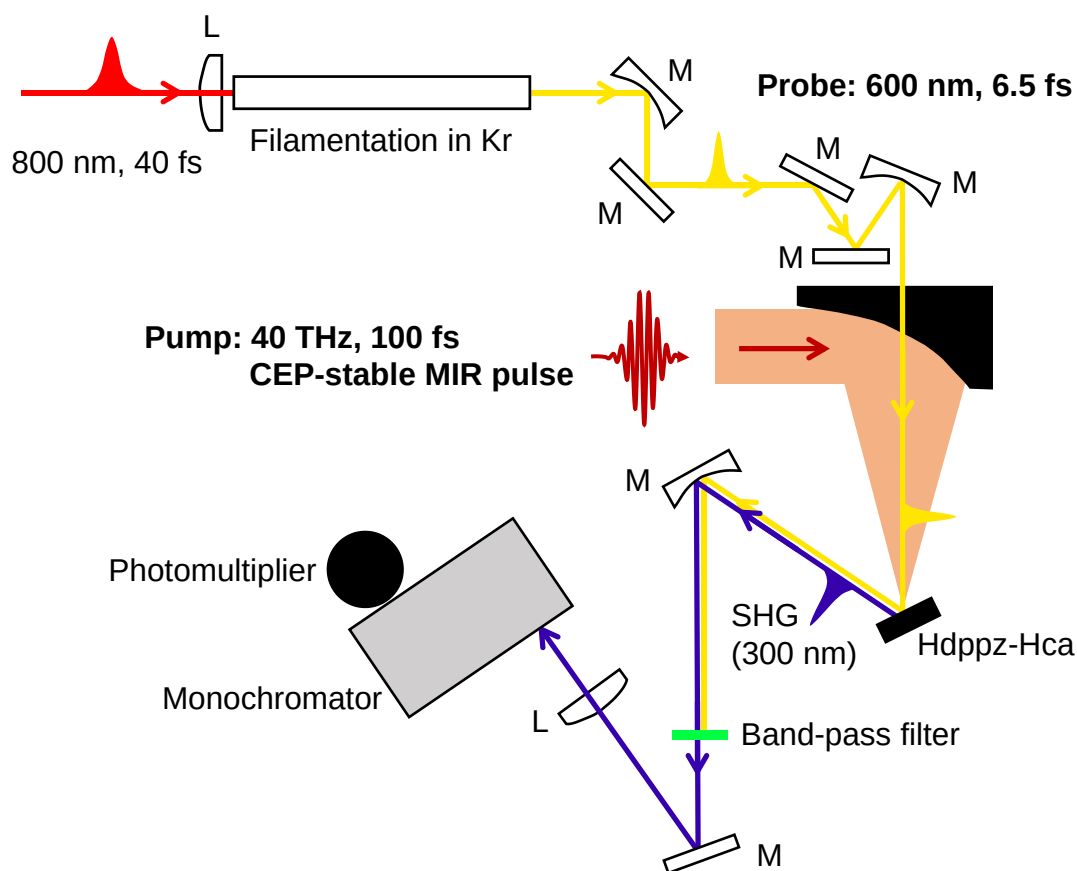


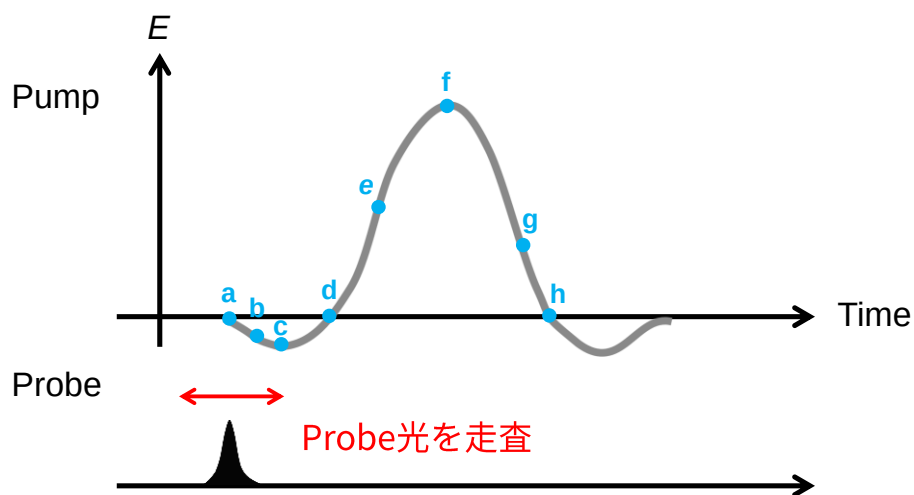
図 2.17 MIR ポンプ・SHG プローブ時間分解分光測定の概略図

2.4.4 電気光学サンプリング法による光電場波形の計測

2.2 節で紹介したような従来の時間分解分光では、検出器は通常光強度（電場振幅の 2 乗に比例）を観測することとなる。しかし、2.4.1–2.4.3 で述べた CEP 安定な光パルスを用いる場合、従来の検出方法では困難な、電場振幅の強度と位相を含めた光電場波形の情報を得る必要がある。ここでは今回行った電気光学サンプリング（Electro-Optic Sampling, EOS）法について述べる [73]。EO サンプリングは一般に、電場を非接触・非破壊に測定する手法として用いられ、特にその高速応答性により光電場検出で威力を発揮する。

電気光学効果は、物質に電場を印加すると物質の光学定数が変化する現象のことであり、特に物質の屈折率が電場振幅に比例するものをポッケルス効果（1 次の電気光学効果）という。このポッケルス効果は 2 次の非線形光学効果の 1 つであり、電場印加により EO 結晶に異方性をもった屈折率変化（複屈折）を誘起できる（図 2.18）。例えば直線偏光を EO 結晶に入射すると、結晶を通過して出た光は楕円偏光となる。EO サンプリングによる光電場検出では、CEP 安定な THz および MIR パルスの光電場がポッケルス効果を誘起する印加電場に対応し、直線偏光のプローブ光の偏光状態は印加光電場の時間波形に対応して変化する。また CEP 安定なパルスとプローブパルスが照射されるタイミングを少しずつ変化させることで、検出されるプローブ光の偏光状態が時々刻々と変化する様子を追跡することが可能となる。この偏光状態の変化を検出し偏光解析することにより、THz パルスや MIR パルスの電場波形を計測する手法が、EO サンプリングである。図 2.18 から分かるように、一般に EO サンプリング法による光電場の検出には、パルス幅が光電場の周期よりも短いプローブ光が必要となる。

EO サンプリング法の基本的な実験配置を図 2.19 に示した。THz または MIR パルス光の照射で複屈折を誘起された EO 結晶に、直線偏光のプローブ光を入射すると、プローブ光の偏光状態が変化し楕円偏光化する。しかし誘起される複屈折量は非常に小さいため、高感度な検出方法が必要となる。そこで、得られた楕円偏光を $1/4$ 波長板に通しさらに固定バイアスを加え、これを偏光子（アナライザー、検光子）に通すことで、P 偏光成分と S 偏光成分に分離する。そして、バランス検出器でこれら 2 つの強度差信号を検出することで、楕円偏光の歪み具合（位相差）、つまり EO 結晶でポッケルス効果を誘起した THz パルスや MIR パルスの光電場に比例した信号を高感度で得ることができる。



Time	a	b	c	d	e	f	g	h
EO結晶通過直後								

図 2.18 印加 THz 光電場と誘起されるプローブ光の楕円偏光化

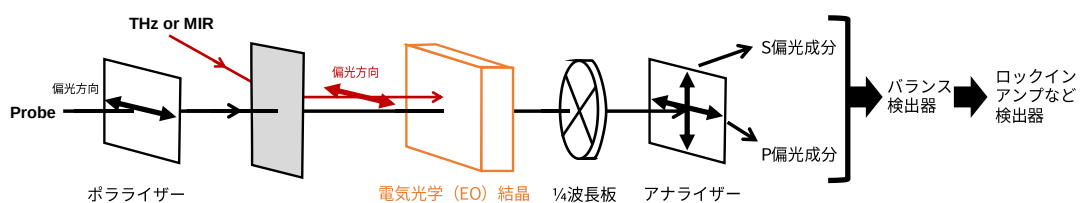


図 2.19 電気光学 (EO) サンプリングの基本的な実験配置[73]

第3章 分子内励起による強誘電分極ドメイン構造の光制御

本章では、水素結合型有機強誘電体の中でも、秩序無秩序型に分類される有機強誘電体、2,3-ジピリジニルピラジン-クロラニル酸 (Hdppz-Hca) および 6,6-ジメチルビピリジン-クロラニル酸 (H66dmbp-Hca) の2つを研究対象とした。これら2種類の試料に対して、可視光 (波長 530 nm) を照射しドナー分子の分子内励起を誘起し、このときに生じる強誘電性の変化とその時間依存性を追跡した。その結果、試料のもつ分極ドメイン構造に由来する光誘起変化を捉えることができたので、本章ではこれについて報告する。

3.1 秩序無秩序型の水素結合型有機強誘電体

有機結晶 Hdppz-Hca は、プロトンアクセプターであるプロトン化した 2,3-ジピリジニルピラジン (Hdppz⁺) 分子とプロトンドナーである脱プロトン化したクロラニル酸 (Hca⁻) 分子からなる物質である。本系は室温で強誘電性を有し、402 K にて強誘電-常誘電相転移を示す [40]。

室温下での結晶構造は Cc に属し、反転対称性が破れた結晶構造を示す (表 3.1)。図 3.1 に示すように、c 軸方向に沿って Hdppz 分子と Hca 分子が交互に配列し、分子間で水素結合を形成している。それぞれの分子は中性状態 (dppz、H₂ca) では反転対称性を有した分子構造をもつ。しかし強誘電相である室温下では、H₂ca 分子から 1 つのプロトン (H⁺) が dppz 分子へ供与された状態となり、O-H...N 型と NH⁺...O 型の 2 つのタイプの水素結合が生じる (図 3.2)。その結果、Hdppz 分子や Hca 分子において π 電子系の結合変調が生まれ、分子の反転対称性が破れてしまう。また、2 タイプの水素結合は c 軸方向に交互に形成されているため、一次元の水素結合鎖は極性を有し、かつどの水素結合鎖の極性は同じ方向を示す。このように、水素結合上のプロトンの秩序だった配列が結晶の反転対称性を破る要因となっている (図 3.3 左図)。

分極反転は、2 分子間で形成される水素結合の 2 サイトの間でのプロトン移動によって達成される。これにより、本系は反転可能な自発分極を有することとなり、強誘電性を示す。このプロトン移動はダブルミニマムポテンシャル内におけるプロトンの運動によって説明される (図 3.2) [34,85,86]。強誘電性の安定性はプロトン移動のポテンシャル障壁の高さで決まり、2 分子間の水素結合長が長いほど、プロトンの熱揺らぎが抑制され、転移温度が上昇、つまり強誘電性が安定化される [87]。

転移温度以上では、結晶構造は $C2/c$ となり反転対称性が保たれた構造へと変化する。各々の分子は図 3.3 右図に示すように反転対称性を有し、各水素結合サイトは全て等価となる。このときのプロトンは、水素結合の 2 サイト間で非局在化することが分かっており、プロトン配列が無秩序となることにより、本系の自発分極が消失し、常誘電相となる [37,40,88]。

このように、Hdppz-Hca に代表される秩序無秩序型の水素結合型有機強誘電体では、図 3.3 に示すような水素結合上のプロトンダイナミクスにより、強誘電-常誘電相転移が誘起される系であり、強誘電性を最も軽い元素であるプロトンが担っていることから、超高速・高感度な外場応答を示すことが期待されている強誘電物質である。

表 3.1 Hdppz-Hca および H66dmbp-Hca の結晶構造パラメータ [39,40]

	Hdppz-Hca		H66dmbp-Hca	
	293 K (FE)	410 K (PE)	300 K (FE)	375 K (AFE)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	Cc	$C2/c$	$P2_1$	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	11.2602(16)	11.459(8)	4.9174(7)	9.716(2)
$b/\text{\AA}$	9.2611(11)	9.245(6)	11.711(1)	11.852(3)
$c/\text{\AA}$	18.389(2)	18.441(10)	15.108(2)	16.179(4)
α/deg	90	90	90	90
β/deg	101.193(1)	101.680(11)	90.80(2)	108.06(1)
γ/deg	90	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	1881.2(4)	1913(2)	869.9(2)	1771.3(7)
Z	4	4	2	4

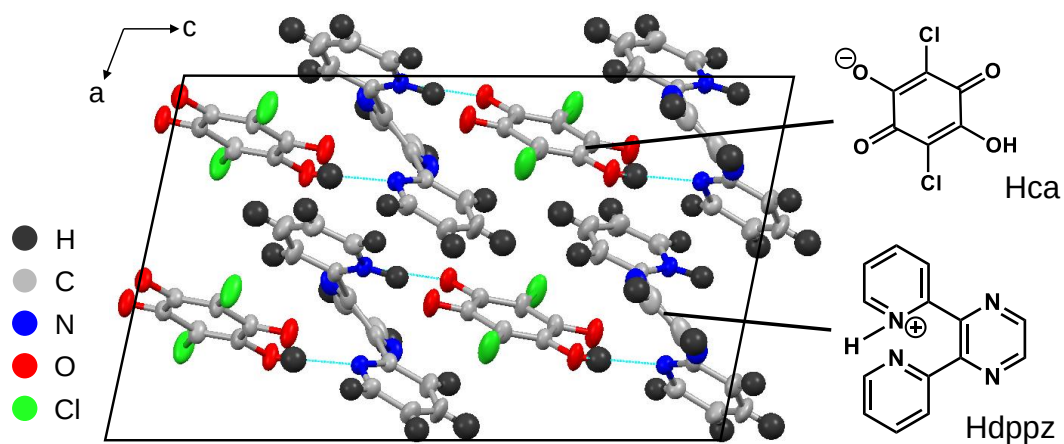


図 3.1 Hdppz-Hca の結晶構造（室温）と構成分子の分子構造、青線は水素結合を示す

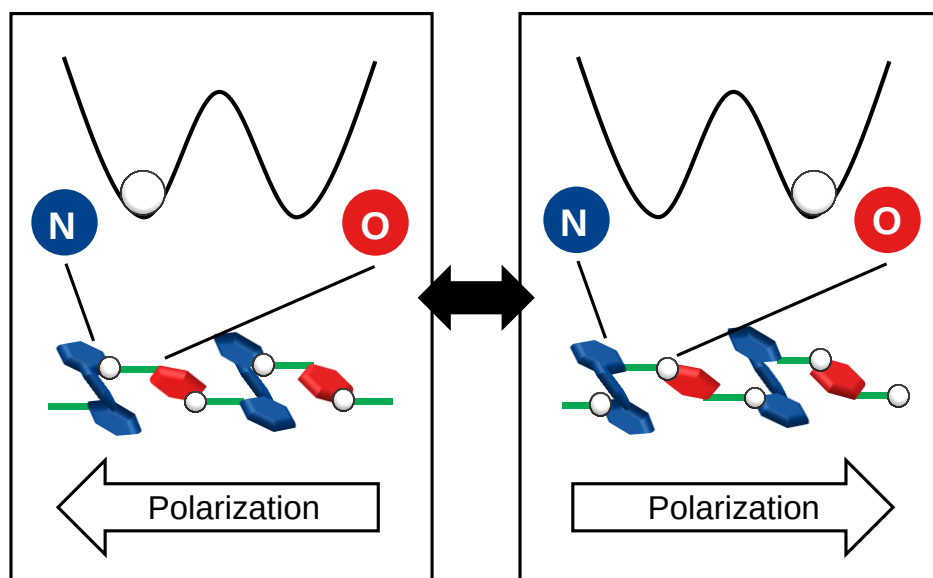


図 3.2 ダブルミニмумポテンシャル内のプロトン移動による分極反転と水素結合の種類

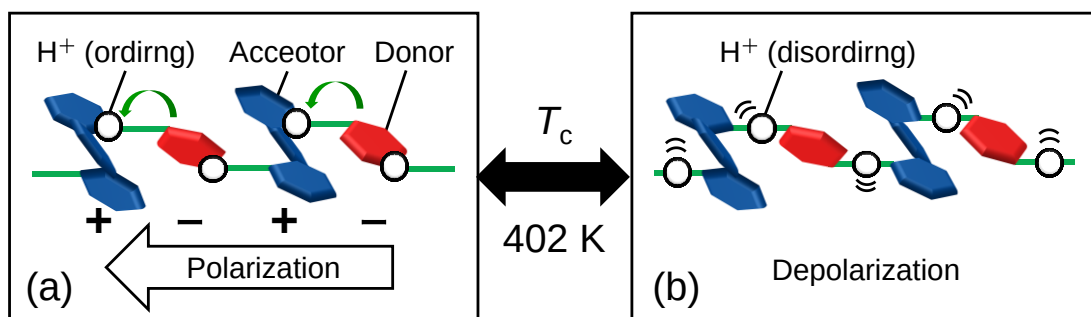


図 3.3 秩序無秩序型の水素結合型有機強誘電体における、プロトンダイナミクスと強誘電-常誘電相転移

3.2 対象試料：Hdppz-Hca・H66dmbp-Hca

第3章では、前節で述べた Hdppz-Hca のほか、H66dmbp-Hca を研究対象試料とした。H66dmbp-Hca は、アクセプターのプロトン化した 6,6-ジメチルビピリジン (H66dmbp⁺) 分子、ドナーの Hca 分子からなる系で、Hdppz-Hca と同様に秩序無秩序型に分類される水素結合型有機強誘電体である。H66dmbp-Hca は 378 K にて強誘電-反強誘電相転移を示すことが報告されている [87]。室温下強誘電相での結晶構造は $P2_1$ に属し (表 3.1)、分極は水素結合 (結晶軸 b 軸) 方向に形成される (図 3.4)。ここでは Hdppz-Hca と H66dmbp-Hca の物性をそれぞれ以下に示す。

(1) Hdppz-Hca

図 3.5 に Hdppz-Hca の誘電率の温度依存性と P - E カーブを示した [40]。図 3.5 (a)を見ると、室温下の誘電率 ϵ_r は 20–30 と比較的大きい値を示している [40]。また温度上昇に伴い誘電率は単調に増加しているが、これは分極や分極ドメインの熱揺らぎが転移温度 ($T_c = 402$ K) に近づくにつれて顕著になるためである。また、図 3.5 (b)の P - E カーブを見てみると、強誘電体に特有なヒステリシスループが観測されていることが分かる。また Hdppz-Hca では、従来の低分子系や高分子ポリマーに比べ、比較的大きな自発分極 $P_r = 2.7 \mu\text{Ccm}^{-2}$ と非常に小さな抗電場 $E_c = 0.7 \text{ kVcm}^{-1}$ を示しており、これはプロトン移動による分極反転で実現した値であると言える。また交流電場の周波数の増大で、抗電場が大きくなるとともに曲線が丸みを帯びるが、これは交流電場の周波数の増大に対して分極反転の速度が追い付かなくなるためである。

(2) H66dmbp-Hca

図 3.6 に H66dmbp-Hca の P - E カーブを示した [39]。as-grown の結晶では、自発分極 $P_r = 1.3 \mu\text{Ccm}^{-2}$ 、抗電場 $E_c \approx 10 \text{ kVcm}^{-1}$ を示し (図 3.7 黒線)、また誘電率が $\epsilon_r \approx 10$ 程度であることが報告されている [87]。この結晶を常誘電相まで昇温し、その後再び室温強誘電相に戻す、という熱処理の過程を経ると、自発分極 $P_r = 7.0 \mu\text{Ccm}^{-2}$ と as-grown 結晶に比べ約 5 倍近く大きな自発分極を示すようになる (図 3.6 赤線)。この値はドナー-アクセプター系の有機強誘電体では、最も大きいものである。熱処理によって自発分極が増大したのは、熱処理前の as-grown 結晶では電場応答しにくいピン止めされた分極ドメイン壁が存在したが、熱処理により分極ドメイン構造がエネルギー的により安定な構造へと変化した結果、電場を印加したときにドメイン壁がピン止めされることなく、バルクで分極反転が進行したためである [39]。

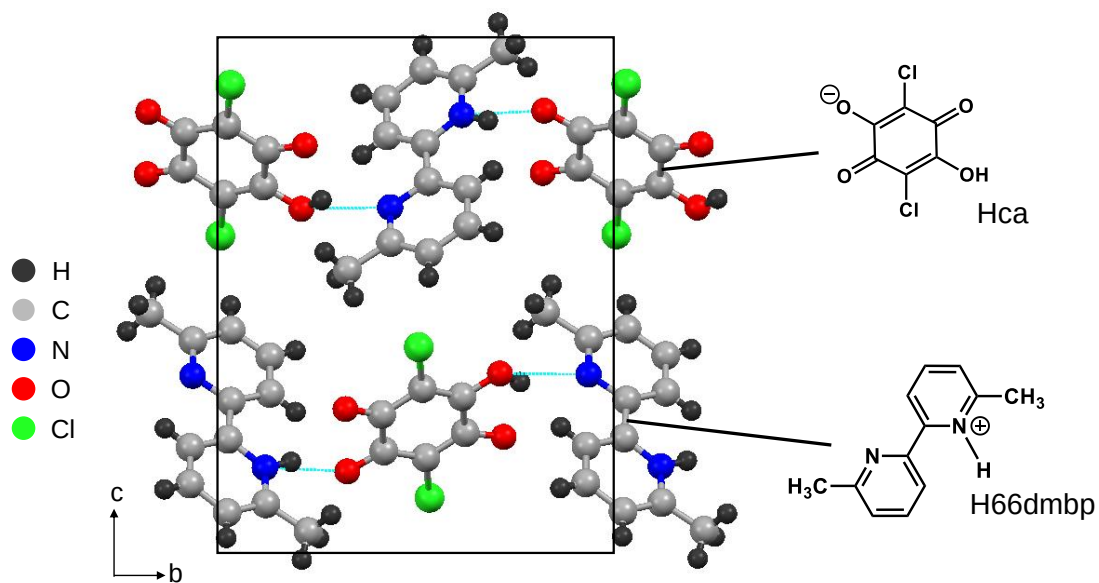


図 3.4 H66dmbp-Hca の結晶構造（室温）と構成分子の分子構造、青線は水素結合を示す

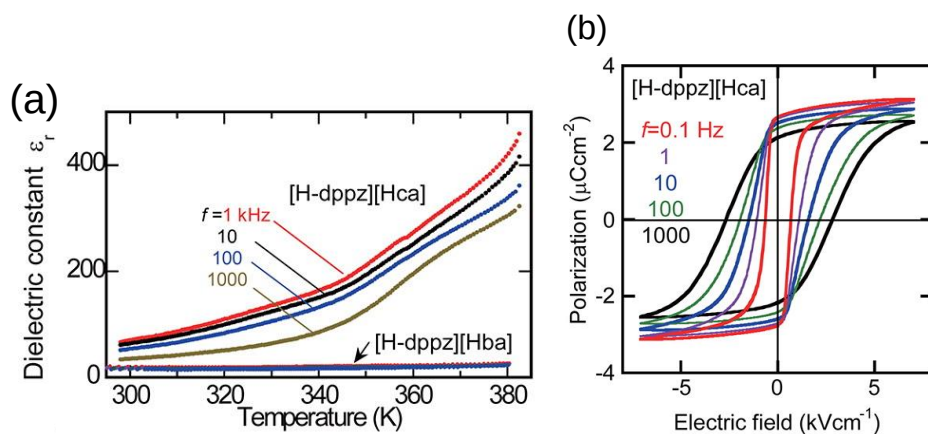


図 3.5 Hdppz-Hca の物性 (a) 誘電率の温度依存性 (b) P - E カーブ（室温）、どちらも水素結合（結晶軸 c 軸）方向に電場を印加して測定[40]

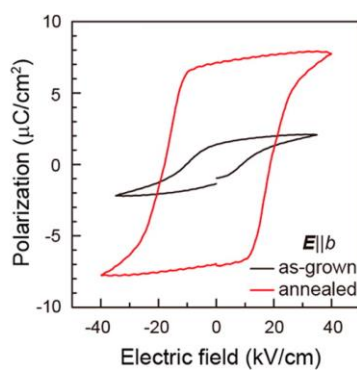


図 3.6 H66dmbp-Hca の P - E カーブ（室温、水素結合（結晶軸 b 軸）方向に電場印加） [39]

3.3 先行研究

第1章でも述べたように、強誘電体は分極ドメイン構造を形成することが知られている。今回扱った H66dmbp-Hca も例外でなく、分極ドメインの存在が報告されている [39]。そして分極ドメインの境界であるドメイン壁のダイナミクスを理解し、そして制御することは、強誘電デバイスの実現には必要不可欠である。そこで本節では、水素結合型有機強誘電体のドメイン構造のイメージングと光制御についての先行研究を紹介する。

3.3.1 分極ドメイン構造のイメージング

分極ドメイン構造を観測する手法として、クロスニコル配置での偏光顕微鏡観察 [42,89,90]、SHG 顕微鏡観察 [63–65]、piezo 応答力顕微鏡観察 [39,91]、テラヘルツ電磁波放射を利用した顕微分光 [92–94]などが挙げられる。ここでは、分極ドメインのサイズに加え、分極の向きを調べることができる piezo 応答力顕微鏡とテラヘルツ電磁波放射を利用した顕微分光について紹介する。

piezo 応答力顕微鏡 (Piezoresponse Force Microscopy, PFM) は、強誘電体が一般に圧電性を示すことを利用して分極ドメインを可視化する手法である (図 3.7 (a))。金属コートされた探針をサンプル表面に接触させながら、探針から電場印加しつつ表面を走査すると、探針直下のサンプル表面では、逆 piezo 効果で局所的な変形が起きる。これにより、探針の持ち手の部分 (カンチレバー) に”たわみ”や”ねじれ”が生じる。この変形の向きは電場印加方向と分極ドメインの分極方向と 1 対 1 の関係にある。この関係を利用して、カンチレバーの変形を検出することで、サンプル表面の局所的な分極の向きを可視化することが可能である。

実際に、本章で研究対象とした H66dmbp-Hca は、PFM によって分極ドメイン構造が 180° ドメイン (分極の向きが 2 種類で、互いに平行) を有することが報告されている (図 3.7 (b))。また外部電場印加によって、分極ドメインの境界であるドメイン壁が駆動される様子を可視化した結果も報告されている (図 3.7 (b–d)) [39]。図 3.7 (b–d)を見ると、図中右上の青く示された分極ドメインにおいて、電場印加方向 (分極軸 b 軸方向) に対して垂直な方向 (a 軸方向) にドメイン壁がシフトし、分極ドメインが拡大する様子が確認できる。一方、図中の左側に見られる縦方向に伸びているドメイン壁や図中右下に見られる電場印加方向と平行に伸びたドメイン壁では、電圧印加によるシフトは観測されていない。このように H66dmbp-Hca では、ドメイン壁の電場印加に対する動きやすさに違いがあることが分かる。

最近では光照射によるテラヘルツ電磁波発生を利用した分極ドメインの可視化も開発されている [92–94]。1.3 節では分極ドメインのイメージング方法として、SHG 顕微鏡を紹介したが、この方法では分極ドメインの分極方向を把握することができない。一方、

テラヘルツ電磁波発生の方法では、強誘電体試料にフェムト秒パルスレーザ光を入射すると、強誘電体の有する 2 次の非線形感受率を介して、パルスを構成する異なる周波数成分間で差周波発生が起き、遠赤外領域のテラヘルツ波が試料から放射される (図 3.8)。このテラヘルツ波の位相は、分極ドメインの分極方向と 1 対 1 の関係にあるため、試料から発生するテラヘルツ波の時間波形を検出することで、試料の局所的な分極の向きを可視化することが可能である。水素結合型有機強誘電体では、H66dmbp-Hca と同様の 2 成分から成る秩序無秩序型に属する H55dmbp-Hia [94]や 1 成分系の有機強誘電体であるクロコン酸 [92]において、テラヘルツ電磁波発生を利用した分極ドメインイメージングが報告されている。

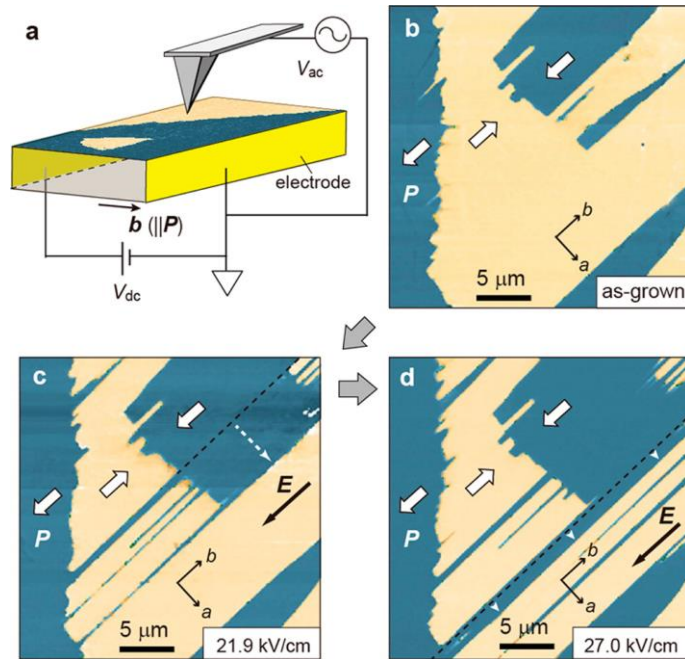


図 3.7 (a) PFM の模式図、(b–d) 外部電場を印加した時の ab 面内の PFM 像、(b) 外部電場印加前、(c) 21.9 kV/cm の外部電場を 4 秒間印加後、(d) さらに 27.0 kV/cm の外部電場を 10 秒間印加後[39]

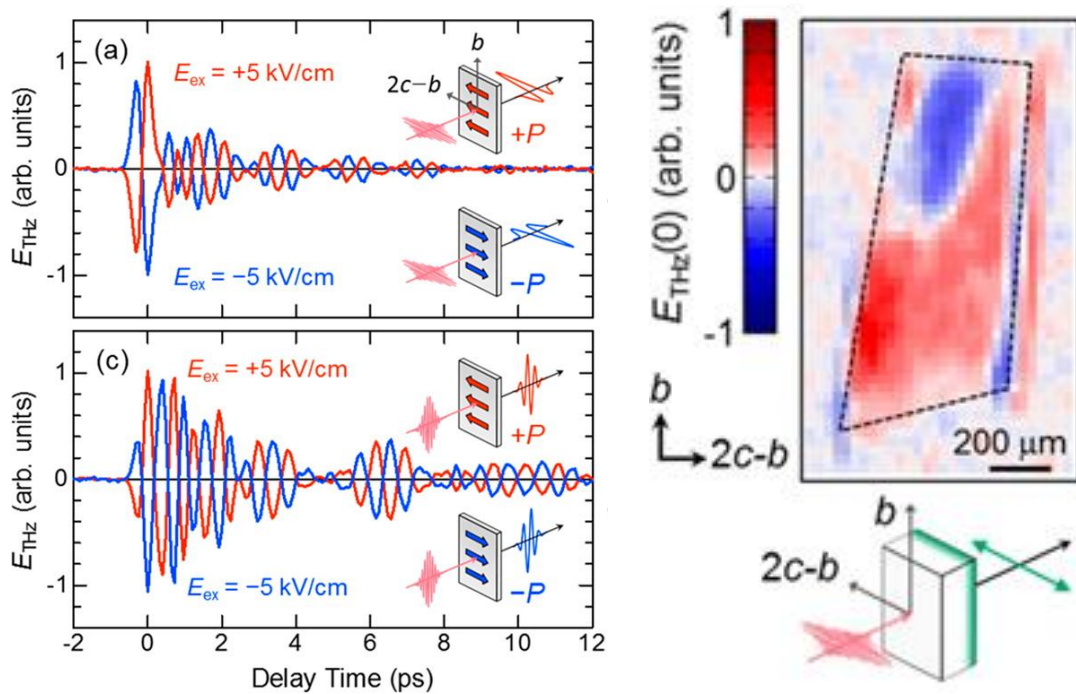


図 3.8 水素結合型有機強誘電体 H55dmbp-Hia の強誘電ドメインイメージング（左図）放射されたテラヘルツ波の時間波形と強誘電分極の向き、（右図）イメージング図 [94]

3.3.2 類似の水素結合型有機強誘電体における時間分解 SHG 分光

2017 年、岩野らのグループによって、単分子で構成される水素結合型有機強誘電体クロコン酸 $C_5H_2O_5$ における、フェムト秒パルスレーザー光照射による瞬間的な SH 光強度の減少と、そのメカニズムの理論的解明が報告された (図 3.10) [62]。クロコン酸は分子同士が互いにヒドロキシ基を介して 2 次元状に水素結合を形成している水素結合型有機強誘電体であり (図 3.10 (e) 参照)、分極反転はクロコン酸の 5 員環内の π 結合の変調とプロトン移動によって達成される。この試料に対し、分子内 π - π^* 励起に相当する 3.2 eV のフェムト秒パルスレーザー光を照射すると、SH 光強度がパルス幅の時間内で 2% 程減少し、その後時間経過とともに回復する様子が観測された (図 3.9 (a),(e))。

そこで、この光励起による SH 光強度変化がどのようなメカニズムで生じたのかを解明するため、岩野らは密度汎関数理論に基づき、クロコン酸 5 分子から成るクラスターに対して理論計算を行った。その結果、光照射によってクロコン酸分子中の π 電子が励起され、これが引き金となりプロトンの移動が起きることが明らかとなった (図 3.10 (d), (e))。この電子とプロトンの移動は次々と直線的に起きるが、この移動の方向は光励起前の強誘電分極の方向と逆向きとなる。

ここで、1.3 節の SHG 顕微鏡に関する記述の中で SHG がコヒーレントな現象であることを述べた。仮にプローブ光のスポット内に 2 種類の分極の向きが異なる分極ドメインが存在する場合、逆向きの分極ドメインから発生する SH 光の位相はそれぞれ π だけ異なる。このため、各々の分極ドメインから発生する SH 光は干渉により打ち消しあってしまう。このことを踏まえると、クロコン酸において観測された SH 光強度の減少は、分子内の π 電子励起により生じた瞬間的なマクロな分極反転に起因することが、理論計算の結果から明らかとなった。

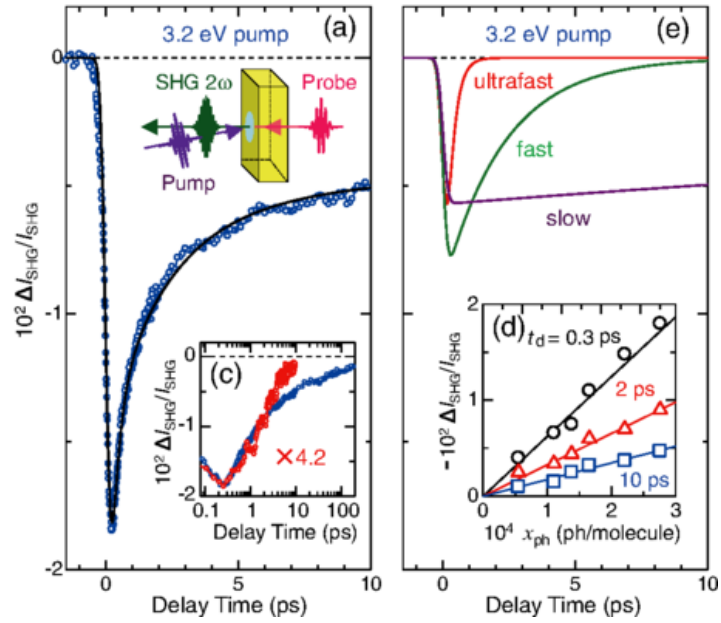


図 3.9 フェムト秒パルスレーザー光照射による SH 光相対強度変化 ($\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}}$) (a),(e) 3.2 eV の光照射による $\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}}$ の時間発展(a)と緩和成分(e) [62]

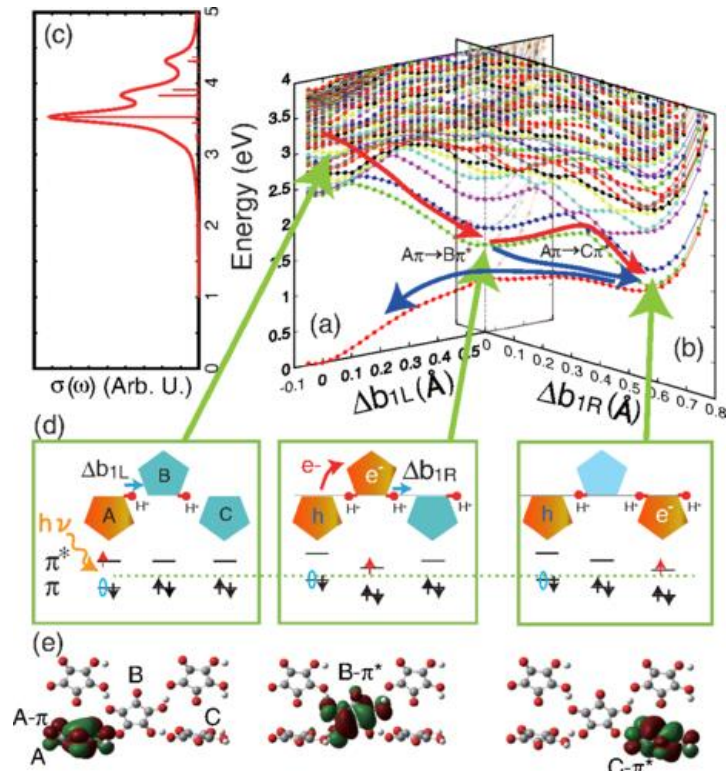


図 3.10 (a),(b) 理論計算により明らかとなった、基底状態(a)と励起状態(b)のポテンシャル曲線、(c) 光学伝導度スペクトル、(d),(e) 光照射による電子遷移とプロトン移動の模式図 (d)とこれに関連する分子軌道(e) [62]

3.4 第3章の研究目的

3.3 節で述べたように、様々な水素結合型有機強誘電体において、分極ドメインの可視化および制御の試みが行われている。特に光照射による分極ドメインの可視化と制御は、光スイッチングに基づく強誘電デバイスの更なる高速化と大容量化につながる研究であるとともに、水素結合型有機強誘電体のデバイス化実現へ向けた第一歩ともいえる。またクロコン酸で見られた光照射によって生じる瞬間的な分極反転は、水素結合型有機強誘電体のプロトンと電子の応答によるものであり、超高速応答の期待に応えたものと言える。しかし、光照射による SH 光強度変化の起源を実験的に明らかにした研究は未だない。言い換えれば、本当に分極反転に起因して SH 光強度が変化したのか、という点が明確になっていなかった。加えて、分極反転に分子の大きな結合変調を伴わない、2成分の水素結合型有機強誘電体に関して、光照射による強誘電ダイナミクスの報告例はこれまでなかった。

そこで、本章では2成分から成る水素結合型有機強誘電体、Hdppz-HcaとH66dmbp-Hcaを対象として、フェムト秒パルスレーザ光を用いた時間分解SHG分光測定を行い、この系の光励起後の強誘電ダイナミクスを明らかにすることを試みた。またHdppz-Hcaがシングルドメイン構造を、H66dmbp-Hcaがマルチドメイン構造を有することから、分極ドメイン構造が光励起後の強誘電ダイナミクスにどのような影響を与えるのか調べた。実験では、ポンプ光に波長530 nmの光パルスを用いて、ドナー分子であるHca分子の分子内励起を誘起し、これにより生じるSH光強度変化を観測した（図3.11）。

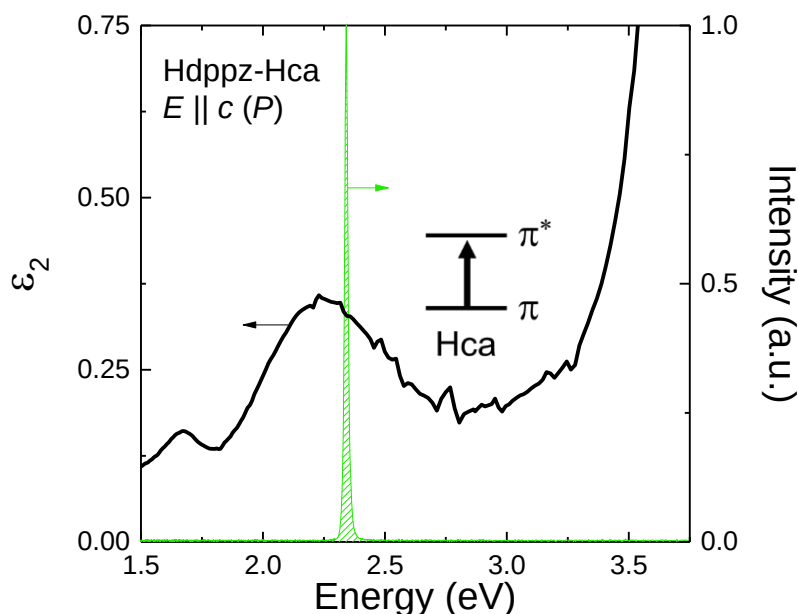


図 3.11 Hdppz-Hca の誘電率虚部 (ϵ_2) スペクトル (黒) と、ポンプ光として使用したフェムト秒パルスレーザ光 (中心波長 530 nm) のスペクトル (緑)

3.5 実験結果

ポンプ光とプローブ光の波長はそれぞれ 530 nm、800 nm とし、400 nm の SH 光を検出した。偏光は全て分極軸（水素結合鎖）方向とした（H66dmbp-Hca では *b* 軸方向、Hdppz-Hca では *c* 軸方向）。また全ての測定において、プローブ光スポットは直径 100 μm 程度、ポンプ光スポットは直径 300 μm 程度とした。試料は as grown 結晶を用い、実験は全て室温（転移温度以下、強誘電相）で行った。

3.5.1 可視光照射による SH 光の相対強度変化

(1) Hdppz-Hca

図 3.12 に波長 530 nm のフェムト秒パルスレーザー照射によって得られた、Hdppz-Hca の第二次高調波 (SH) 光の相対強度変化 ($\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$) の時間発展を示した (●が実験値)。変化の時間発展を表した図では、ポンプ光を照射した時刻が 0 ps に相当し、正の時間がポンプ光照射後、負の時間が照射前の時刻を表す。図 3.12 を見てみると、SH 光強度は光励起直後 (0 ps) に 30%程の大きな減少を示している。その後数ピコ秒で変化は緩和し始めるが、光励起から 20 ps が経過しても完全に緩和しきっていないことが分かる。また観測された SH 光強度変化は、試料の位置に依らないものであり、他の単結晶試料でも同様に見られた。そこで、観測された $\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$ の緩和ダイナミクスを評価するため、次式を用いてフィッティング解析を行った。

$$f(t) = I_1 \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_2}\right) + I_3 \quad (3.1)$$

ここで、第 1 項と第 2 項は光励起状態の指数関数的な緩和を表しており、 I_1, I_2 はそれぞれ、緩和時間 τ_1, τ_2 で緩和する第 1 項および第 2 項の強度である。第 3 項は光励起 20 ps 後でも残存する長寿命成分を定数項として導入したものである。なお各項には、時刻 t_0 で変化が立ち上がるようなステップ関数を掛けている。またパルス光の時間幅を考慮し、(3.1)式で表される関数と本測定系の装置関数を畳み込むことで、 $\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$ の時間発展をフィッティングした。図 3.12 に実線でフィッティング曲線を示したが、実験結果を良く再現し、緩和時間はそれぞれ、 $\tau_1 \approx 0.15$ ps、 $\tau_2 \approx 3.0$ ps と求めることができた。

(2) H66dmbp-Hca

図 3.13 に波長 530 nm のフェムト秒パルスレーザー光照射によって得られた、H66dmbp-Hca の $\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$ の時間発展と測定に用いた試料の写真⁷⁾を示した。写真上に赤点で示した Position A にて測定を行うと、Hdppz-Hca とは異なり、光励起直後に SH 光強度が増大す

⁷⁾ 写真では赤く見える部分が存在するが、これは試料の厚みの違いを反映したものである。FT-IR 測定を行うと赤い部分では干渉波形が観測されるため、赤い部分ではほかの場所に比べ厚さが薄いと思われる。

る変化が観測された。一方別の点 Position B では、Hdppz-Hca と同様に光励起により瞬間的に SH 光強度が減少する変化を観測した。そこで、観測された SH 光強度変化の空間依存性が、Sample 1 でのみ特異的に見られたのか確かめるため、他の単結晶試料でも同様の時間分解 SHG 分光を行った (図 3.14)。図 3.14 に示す通り、変化の大きさや時間発展の形に違いは見られるが⁸⁾、Sample 2 でも Sample 1 と同様に光励起による SH 光強度変化の空間依存性が観測された。このことから、光励起による SH 光強度変化が Sample 1 に特異的なものではなく、H66dmbp-Hca という物質で見られる特有の変化であると言える。

ここで光励起直後の変化に注目すると、Position A および Position A' では SH 光強度の増大が、Position B および Position B' では SH 光強度の減少が見られたことから、光励起で誘起された変化は非熱的な変化であることが示唆される。さらに同一試料にて符号の異なる変化を観測したことを踏まえると、光励起による瞬間的な SH 光強度変化の起源が、物質固有の値である 2 次の非線形感受率の変化であるとは考えにくい。また 3.4 節で述べたように、H66dmbp-Hca は 180°ドメイン構造を、Hdppz-Hca はシングルドメイン構造を有する。以上のことから、可視光照射によって生じた瞬間的な SH 光強度変化は、強誘電体が有するマクロな分極ドメイン構造の存在が起源であることが示唆される。また、H66dmbp-Hca で見られた $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の空間依存性は、先行研究で報告されているような顕著なマルチドメイン構造に起因していると考えられる。

ところで、これまで光励起直後の瞬間的な変化に注目して議論したが、光励起後 5 ps 以降の時間領域を見てみると、図 3.12–図 3.14 においても光励起直後の SH 光強度の増減に関わらず、SH 光強度変化は負の値を示す傾向にあるのが分かる。どの試料でも共通して負の変化を示していることから、光励起 5 ps 以降では、分極ドメイン構造の変化よりも光励起による 2 次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の減少が顕著であると考えられる。

⁸⁾ 図 3.13 と図 3.14 で見られた $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の時間発展の形の違いについては、考察で触れることとする。

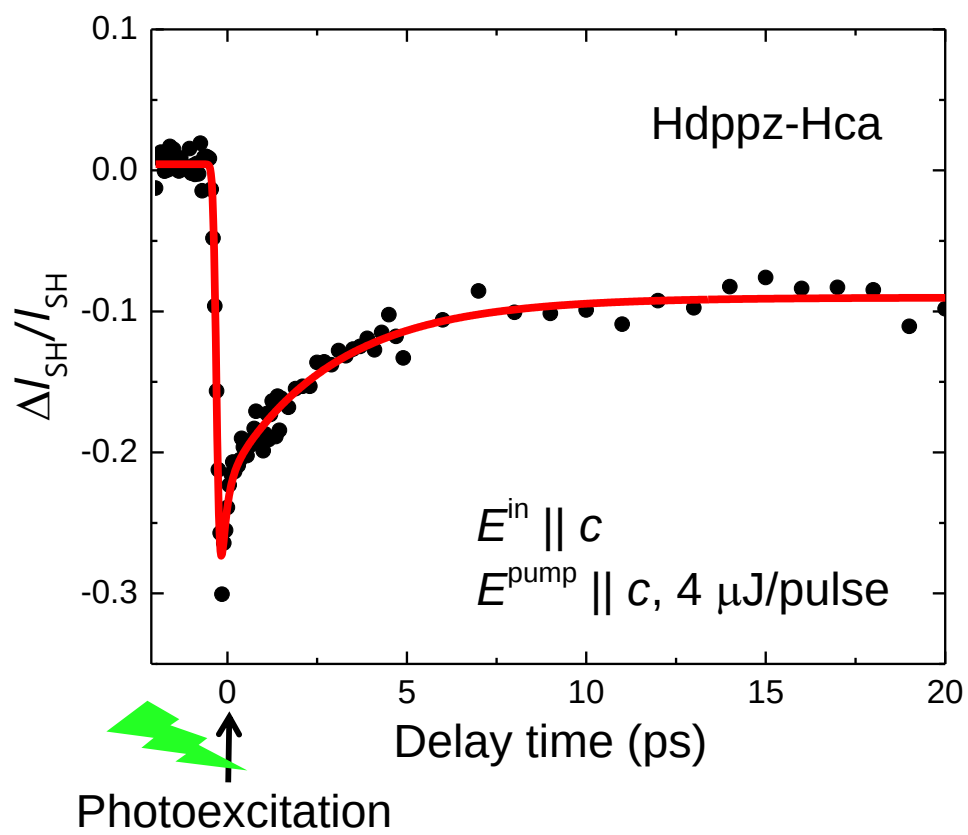


図 3.12 Hdppz-Hca における第二次高調波 (SH) 光の相対強度変化 ($\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$) の時間発展

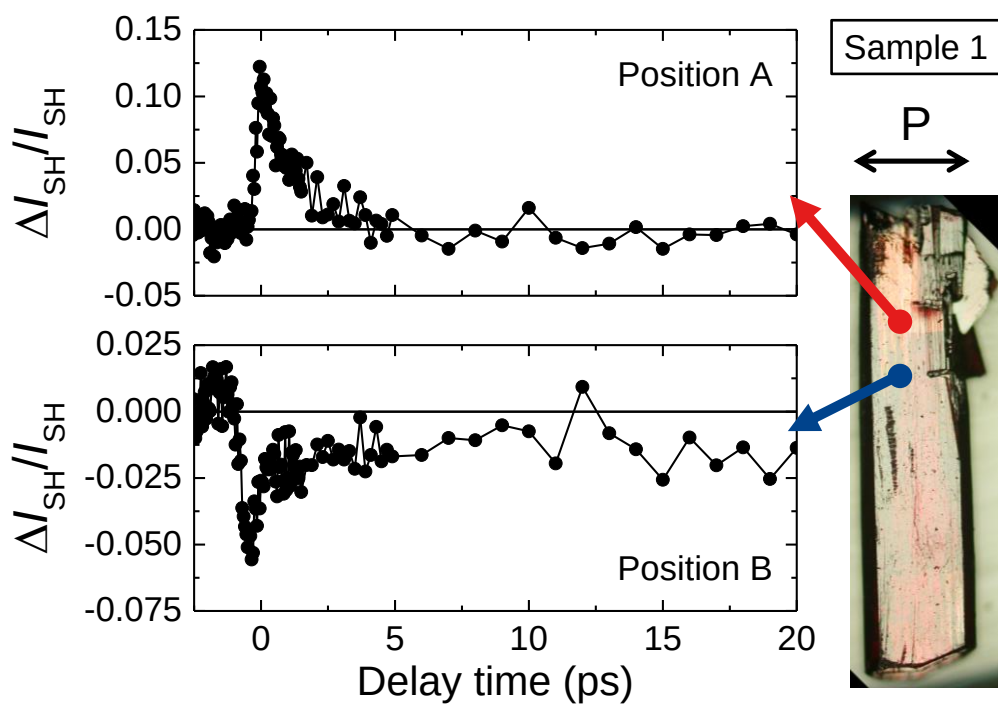


図 3.13 H66dmbp-Hca Sample 1 における $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の時間発展（励起強度：3.6 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ ）と試料写真

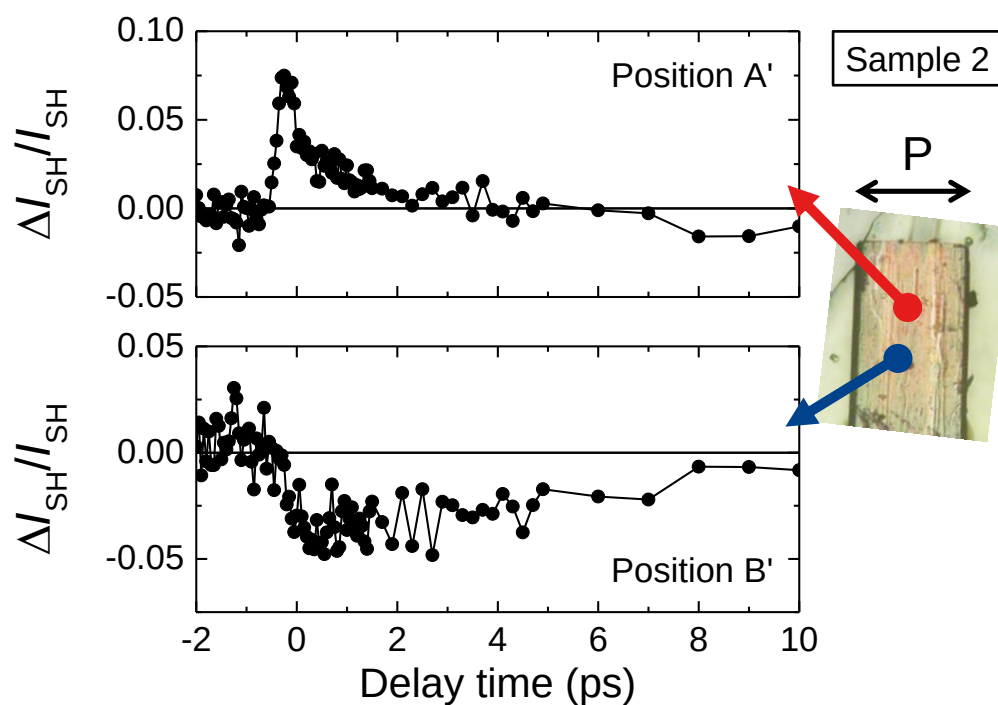


図 3.14 H66dmbp-Hca Sample 2 における $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の時間発展（励起強度：4.0 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ ）と試料写真

3.5.2 SH 光の相対強度変化における直流電圧印加効果

3.5.1 節で観測された瞬間的な SH 光強度変化が分極ドメイン構造によるものなのか明確にするべく、H66dmbp-Hca (Sample 2) の Position A'、つまり光励起で SH 光強度が増大した箇所に直流電圧を印加し分極ドメイン構造を単一化することを試みた。そして、電圧印加前と印加後でそれぞれ時間分解 SHG 分光測定を行い、光励起後の SH 光強度変化がどのように変化するかを調査した。

図 3.15 (a)に直流電圧印加測定のセットアップ図を示した。試料に印加した直流電圧の大きさは、抗電場より小さいおよそ 1 kV/cm とし [39]、数十分という時間をかけて電圧印加を行った。今回は試料の一部分に分極軸方向に直流電圧を印加することで、分極ドメイン境界であるドメイン壁を駆動し、図 3.15 (b)に示すような電極付近のドメイン構造を単一ドメイン化することを狙った。なお、時間分解 SHG 分光測定中は、直流電圧の印加は行わなかった。

直流電圧印加による $\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$ の時間発展の変化を図 3.16 に示す。時間分解 SHG 分光の測定中 (約 20 分間) は電圧印加をせず、分光測定が終わった後に 10 分間または 20 分間電圧印加を行った。時間発展の図内に示した時刻はそれぞれ累計印加時間を表し、その時間経過後に測定した時間発展をそれぞれ図 3.16 (a)–(d)に示した。図 3.16 (a)は電圧印加前に測定した $\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$ の時間発展であり、図 3.14 で見られたのと同様に光励起によって SH 光強度が増大することを確認した。この測定後 10 分間電圧印加を行い、その後光励起による SH 光強度変化を測定したところ、図 3.16 (b)の時間発展が得られ、光励起直後の正の変化が小さくなったことがわかる。さらに 20 分間電圧印加を行った (累計 30 分印加) 後に得られた時間発展が図 3.16 (c)であり、SH 光強度変化において負の成分が観測されるようになった⁹⁾。最後に、さらに 20 分間電圧を印加し累計 50 分間電圧印加を行ったところ、光励起による SH 光強度変化において正の成分が消失し、負の成分が顕著に現れた時間発展を得た (図 3.16 (d))。この時間発展の形は、同一試料上の Position B'で見られた時間発展の形 (図 3.14) と類似していることが分かる。

このように直流電圧を印加することにより、図 3.16 (a)–(e)の段階的な $\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$ の時間発展の変化が見られたことから、Hdppz-Hca および H66dmbp-Hca で観測された瞬間的な SH 光強度変化は、分極ドメイン構造の変化に起因した光誘起変化であることが明確に示された。

⁹⁾ 正と負の成分の立ち上がる時刻 (時間原点) がそれぞれ異なるが、これについては考察で触れることとする。

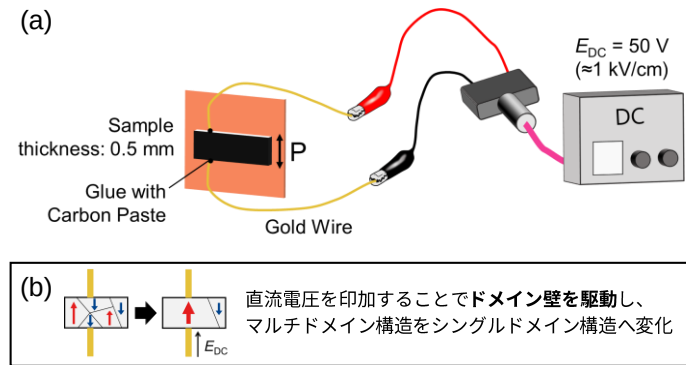


図 3.15 (a)直流電圧印加測定の設定アップ (b)電圧印加によるドメイン構造変化

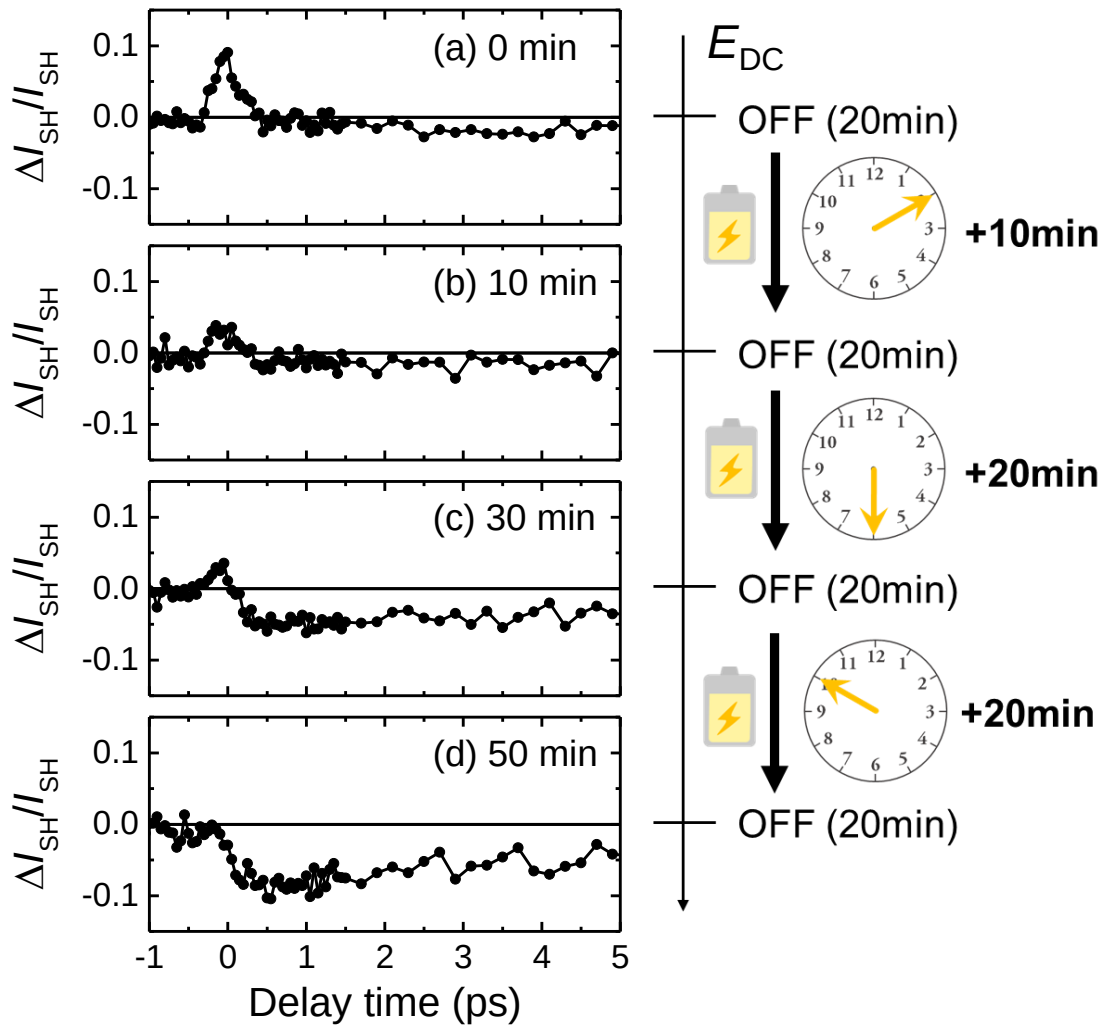


図 3.16 Sample 2 Position A'における、電圧印加前後に得られた可視光励起による $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の時間発展 (a) 電圧印加前 (b), (c), (d)はそれぞれ累計印加時間 10, 30, 50 分後 (励起強度: $3.6 \mu\text{J/pulse}$)

3.6 考察

光励起直後の SH 光強度変化において、Hdppz-Hca では常に負の変化が観測された一方、H66dmbp-Hca では試料表面上の位置によって負または正の変化が観測された（表 3.2）。そこで、これらの光励起による SH 光強度の正負の変化について、分極ドメイン構造の観点から考えてみる。

表 3.2 観測された光励起直後の SH 光強度変化と試料との対応

		SH光強度が減少	SH光強度が増大
Hdppz-Hca		常に減少	なし
H66dmbp-Hca	場所依存	Position B, B'	Position A, A'
	電圧印加	Position A' 電圧印加後	Position A' 電圧印加前

3.6.1 光励起による SH 光強度変化の起源

3.5.2 節で述べた電圧印加前後で測定した時間分解 SHG 分光の結果から、光励起直後の SH 光強度の変化は、光励起で分極ドメイン構造が変化したことにより観測されたことが明らかとなった。また、3.3.2 節で述べたように、単分子から成るクロコン酸では、同様の分子内励起により瞬間的に分極反転が起きた結果、SH 光強度が瞬間的に減少したことが、理論計算を行うことで明らかとなった [62]。

加えて、2種類の分子から構成される本系では、2分子間のポテンシャル極小位置にプロトンが局在しているが、Hdppz-Hca のフッ素置換体においては、圧力を印加することで常誘電相（常圧）から強誘電相へと転移することが報告されている [40]。これは圧力印加でドナーとアクセプター間の水素結合長が変調し、プロトン移動のポテンシャル障壁が小さくなったことで、プロトンの移動が誘起されたことに由来する。

これらの知見を踏まえると、Hdppz-Hca および H66dmbp-Hca においても、クロコン酸と同様に、Hca 分子の分子内励起によって分子内の結合が弱まりダブルミニマムポテンシャルの障壁が小さくなった結果、瞬時に一部のプロトンの協同的移动が起き、分極反転が生じたと考えられる（図 3.17）。このような光励起による分極反転が生じたことにより、表 3.2 にまとめたような瞬間的な SH 光強度変化が観測されたと言える。そこで次節では、SH 光強度が増大した場合、および減少した場合において、光励起で分極反転が生じたことで、どのようなドメイン構造の変化が起きたのかをそれぞれ考えてみる。

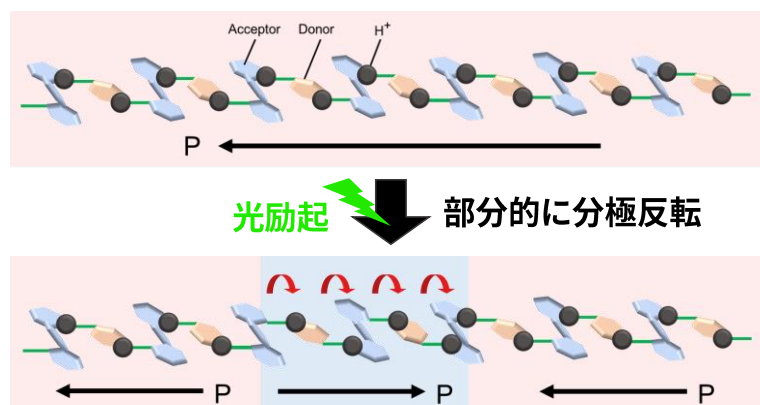


図 3.17 Hca 分子の分子内励起で誘起されたプロトンの協同的移動による分極反転

3.6.2 光励起による SH 光強度変化と分極ドメイン構造変化の相関

(1) 光励起で SH 光強度が減少した場合：プローブ光スポット内がシングルドメイン構造である場合（Hdppz-Hca、H66dmbp-Hca の Position B, B' および電圧印加後）

光励起で SH 光強度が減少した場合においては、観測した光スポット内がシングルドメインかそれに近い構造であった場合に相当すると考えられる（図 3.18 (a)）。この場合ポンプ光を照射したことで、分極反転により逆向きの分極ドメインがランダムに生成したとする。その結果、クロコン酸と同様に瞬間的に SH 光強度が減少したと示唆される（図 3.18 (b)）。また生成した分極ドメインは時間経過とともに、元の分極状態に緩和し SH 光強度が回復していくと考えられる（図 3.18 (c)）。

ここで Hdppz-Hca の光励起後の緩和ダイナミクスについて触れておく。式(3.1)を用いてフィッティングを行った結果、緩和時間はそれぞれ、 $\tau_1 \approx 0.15$ ps、 $\tau_2 \approx 3.0$ ps であることが分かった。 τ_1 (0.15 ps) はパルス幅に匹敵する時間であり、この緩和過程についてはより時間幅の短い光パルスを用いて測定を行うことで詳細が明らかになると期待される。一方、 τ_2 (3.0 ps) は光励起直後に生成した分極ドメインが元の分極ドメインへと緩和する過程に対応すると考えられる。しかし、完全に SH 光強度は回復せず長寿命成分が存在していること、5 ps 以降の遅い時間で Hdppz-Hca と H66dmbp-Hca で共通して負の変化がみられたことを踏まえると、光励起 3.0 ps 後では分極状態は緩和している一方で、プロトン秩序が一部乱れていることが示唆される。このプロトン秩序の乱れを反映し、2次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ が減少した結果、これが長寿命成分として出現したと考えられる。

またクロコン酸においても同様のフィッティング結果が報告されており、 $\tau_1 \approx 0.27$ ps、 $\tau_2 \approx 2.2$ ps という Hdppz-Hca と類似した緩和時間が、そして 10 ps 経過しても緩和しきら

ない長寿命成分が存在することが明らかとなっている。これらの結果から、光励起直後の分極反転で生じたドメインの緩和時間は、水素結合型有機強誘電体に共通であることが示唆される。

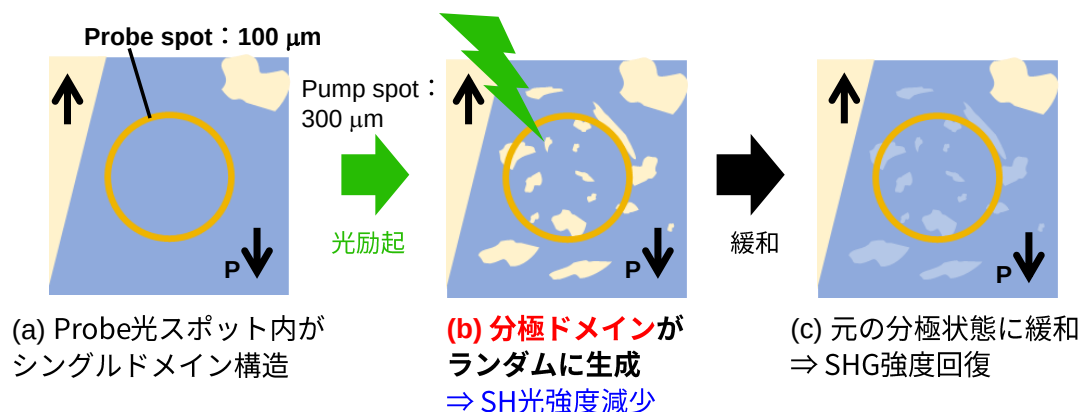


図 3.18 プローブ光スポット内のドメイン構造がシングルドメインかそれに近い構造である場合の光誘起ドメイン構造変化

(2) 光励起で SH 光強度が増大した場合：プローブ光スポット内がマルチドメイン構造である場合（H66dmbp-Hca の Position A, A'および電圧印加前）

光励起で SH 光強度が増大した場合においては、観測した光スポット内がマルチドメイン構造であった場合に相当すると考えられる（図 3.19 (a)）。この場合ポンプ光を照射したことで、図 3.19 (b)のように青色で示した分極ドメインがたまたま拡大するようにドメイン壁が駆動されたとする。これにより青色の分極ドメインが光スポット内で優勢となり、結果として SH 光強度が増大したと考えられる。駆動されたドメイン壁は時間経過とともに、光励起前の位置まで戻り SH 光強度が回復していくと考えられる（図 3.19 (c)）。

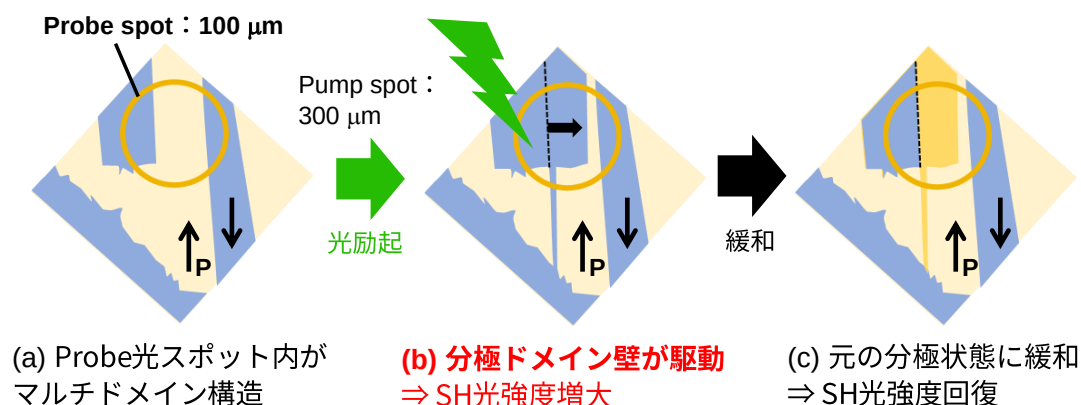


図 3.19 プローブ光スポット内のドメイン構造がマルチドメイン構造である場合の光誘起ドメイン構造変化（図は文献[39]を参照して作成）

ここで(1)および(2)の光誘起ドメイン変化について二点言及しておく。

今回観測された分極ドメイン変化について、特に(2)の場合においてはマルチドメイン構造が変化する現象であるので、光スポット内のドメイン壁がランダムに駆動された場合、SH 光強度変化は相殺されてしまい見られないはずである。しかし 3.3.1 節で述べたように、H66dmbp-Hca では電圧印加に対して駆動されやすいドメイン壁と駆動されにくいドメイン壁が存在していた。このことを踏まえると、光励起によって(1)においては分極ドメインが生成しやすい箇所、(2)においては駆動されやすいドメイン壁が存在すると推測できる。この分極ドメインの光励起に対する応答性の違いによって、SH 光強度変化の減少及び増大がみられたと示唆される。

また、どの測定でも 20 分間積算し実験結果を得たが、光励起前（負の時間）の SH 光強度変化について全ての測定において $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の値はゼロであることが分かる。このことから、光励起後の分極ドメイン構造の変化は、1 ms（プローブ光の繰り返し周波数 1 kHz の逆数）以内には緩和し基底状態に戻っていることが分かる。この分極ドメイン構造の緩和には、試料表面上の欠陥や、試料奥行方向を含む基底状態を保ったエリアが寄与していると考えられる。さらにデータを積算できていることから、パルス光照射ごとに同様の分極ドメイン変化が起きていることが言える。これは上述のように、分極ドメインの光励起に対する応答性の違いによるものだと考えられる。

最後に、H66dmbp-Hca の SH 光相対強度変化の時間発展の形について言及しておく。図 3.13 で観測された正負の SH 光強度変化の形は対称的であったが、図 3.14 と図 3.16 (a)では正の変化を示した時間発展は負の変化と比べ非対称であった。さらに、電圧印加測定（図 3.16）では、正と負の変化で時間原点がそれぞれ異なっており、正と負のどちらも観測されることがあった（図 3.16(c)）。電圧印加前の時間発展（図 3.16(a)）の形が、図 3.14 の正の変化と図 3.16 (d)の負の変化を足し合わせたような形に見えることから、時間発展の形が非対称であるのは、正と負の変化で時間原点が異なることが関係していると考えられる。この原因として、例えば正・負の変化がそれぞれ試料奥行方向と表面のドメイン構造の状態に対応し、これらの光励起変化が足し合わさっていると考えられる [94]。しかし SH 光（400 nm）の侵入長は、Hdppz-Hca において 540 nm 程度であり、H66dmbp-Hca でも同様であると考えられる。よって、試料奥行方向のドメイン構造が今回観測された非対称な SH 光強度変化に関与しているとは考えにくい。

正・負の変化の時間原点のずれと時間発展の形について、今回観測した SH 光強度の変化に基づいて考えることは非常に難しい。この起源を解明するためには、テラヘルツ光放射やピエゾ応答力顕微鏡といった実空間イメージングの手法を組み合わせた光励起時間分解分光測定が必要と言える。しかしながら本研究では、今回光励起による分極反転を実験的に捉えることができたことに、大きな意義があると言える。

3.7 第3章のまとめ

第3章では、プロトンの長距離秩序が強誘電性の起源である「秩序無秩序型」に属する Hdppz-Hca と H66dmbp-Hca を対象とし、プロトンドナーである Hca 分子の分子内励起（可視光 530 nm）で誘起される強誘電ダイナミクスを時間分解 SHG 分光で捉えた。シングルドメイン構造を有する Hdppz-Hca では、試料表面の位置に依らず、光励起直後に約 30% の SH 光強度の減少が観測され、変化の緩和時間は $\tau_1 \approx 0.15$ ps、 $\tau_2 \approx 3.0$ ps であることが分かった。一方、 180° ドメイン構造を有する H66dmbp-Hca では瞬間的な SH 光強度変化が見られたが、その符号が試料表面の位置によって異なることが明らかとなった。そこで、観測された SH 光強度変化の起源を明らかにするため、H66dmbp-Hca で光励起による正の変化が見られた位置において電圧印加による分極ドメイン制御を行ったところ、電圧印加によって光誘起による変化の符号が正から負に転じる様子を捉えることに成功した。

これらの結果から、2つの物質で見られた光照射による瞬間的な SH 光強度の変化は、分極ドメイン構造の変化に基づくものであり、分子内励起でプロトンの協同的移動が生じたことによる分極反転に起因したものであることが示唆された。光励起で SH 光強度が減少した場合においては、観測した光スポット内がシングルドメインかそれに近い構造であった場合に相当し、分極反転により逆向きの分極ドメインがランダムに生成した結果、瞬間的に SH 光強度が減少したと考えられる。一方、光励起で SH 光強度が増大した場合においては、観測した光スポット内がマルチドメイン構造であった場合に相当し、光照射で駆動されやすいドメイン壁が駆動された結果、SH 光強度が増大したと考えられる。これらの分極ドメイン構造の変化は 1 ms 以内に完全に基底状態に緩和するものであり、分極ドメインの光励起に対する応答性の違いによって、SH 光強度変化の減少及び増大がみられたと示唆された。

また Hdppz-Hca で見られた SH 光強度変化の緩和時間は、 τ_2 (3.0 ps) が分極緩和に対応し、2つの物質で光励起後の遅い時間において共通して見られた負の成分は、プロトン秩序の乱れによる $\chi^{(2)}$ の減少に対応すると考えられる。

このように分極ドメイン構造が異なる2つの物質を測定することにより、類似有機強誘電体クロコン酸で理論的にアサインされていた分子内励起による分極反転を実験的に観測することに成功した。さらに、秩序無秩序型の光励起直後の強誘電ダイナミクスを初めて明らかにすることができた。

第4章 秩序無秩序型 Hdppz-Hca のサブピコ秒～マイクロ秒に渡る光励起ダイナミクス

本章では、第3章で扱った秩序無秩序型 Hdppz-Hca を対象とし、線形光学分光および非線形光学分光の2つの観点から、サブピコ秒～マイクロ秒という幅広い時間スケールにおいて観測された光励起ダイナミクスについて報告する。本研究は、九州大学の恩田健教授のグループと共同で行ったものである。

4.1 第4章の研究目的

第3章では、フェムト秒パルスレーザ光を用いた時間分解 SHG 分光測定を行い、秩序無秩序型に属する水素結合型有機強誘電体、Hdppz-Hca と H66dmbp-Hca の瞬間的な分極反転に伴う SH 光強度の変化について報告した。また光励起後 20 ps までの SH 光強度変化を観測し、光励起直後の強誘電ダイナミクスを捉えた。その中で Hdppz-Hca では、 $\chi^{(2)}$ の減少に由来する成分が光励起 20 ps 以降でも残存しており、非常に長い緩和時間を有していることが示唆された。また観測された強誘電ダイナミクスに加えて、分子内励起された Hca 分子の電子状態がどのように変化しているのかについては、SHG を観測するだけでは明らかにできない。

そこで本章では、Hca 分子の分子内励起によって生じる光励起状態が、どのような緩和過程を経るのかを明らかにするため、光励起直後のピコ秒の時間スケール、および光励起から十分時間が経ったマイクロ秒の時間スケールでそれぞれ測定を行うことで、秩序無秩序型 Hdppz-Hca の光励起ダイナミクスの全容解明を試みた。また、時間分解 SHG 分光による系のマクロな強誘電ダイナミクスの追跡に加え、Hca 分子の局所的な光励起ダイナミクスを捉えるため、Hca 分子の分子振動モードに着目した時間分解赤外振動分光を行った。

試料は as grown 結晶を用い、実験は全て室温下（転移温度以下）で行った。それぞれの時間分解分光測定で用いたレーザ光の波長と偏光は表 4.1 に示した。

表 4.1 第4章で行った時間分解分光の測定条件

	時間分解SHG分光	時間分解赤外振動分光（恩田研）
Pump光波長	800 nm入射 → 400 nm SHG	6250 nm入射 → 中赤外スペクトル
Pump光波長	≈530 nm（Hca分子の分子内励起）	
偏光	Pump光、Probe光ともに、分極軸（水素結合鎖、c軸）方向	

4.2 観測した分子振動モード

時間分解赤外振動分光を行うにあたり、 $1450\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ の中赤外領域に見られる Hca 分子の振動モードに着目した。この領域では Hca 分子の分子振動モードが観測されることが知られており、 $1500\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ に C-O伸縮振動モードが、 1650 cm^{-1} 付近に C=O伸縮振動モードが存在する [95–97]。それぞれの分子振動モードの基準振動は DFT 計算により図 4.1 のように求めることができた¹⁰⁾ [98]。C-Oモードは水素結合に関与する酸素原子と炭素原子間の振動モードであり、ヒドロキシ基のプロトンの大きな変位を伴うモードである。一方、C=O モードは水素結合に関与していない酸素原子と炭素原子間で大きく変位するような振動モードであることが分かる。この2つの振動モードは、相転移において顕著な変化を示すことから、様々な水素結合型有機強誘電体で、プロトンダイナミクスや分子状態変化との関連が議論されてきた。例えば、水素結合の変調を伴う分子変位によって強誘電性を発現する有機強誘電体 Phz-H₂ba では、分子間のプロトン変位が分子間の電荷移動やドナー分子である H₂ba のイオン性を増大させることから、動的なプロトン状態のプローブとして C-Oモードの温度変化が報告されている [96]。また、Hdppz-Hca と類似の系である H55dmbp-Hia では温度上昇に伴う C-Oモードのブロードニングと C=O モードの分裂が観測されている [95]。このように、C-O伸縮振動モードおよび C=O 伸縮振動は相転移で大きく変化するモードであると考えられ、プロトンダイナミクスや分子の電子状態を敏感に反映すると考えられる。

Hdppz-Hca では、相転移による赤外振動スペクトルの変化が報告されていなかったため、強誘電相から常誘電相へ相転移する際に Hdppz-Hca の赤外振動スペクトルがどのように変化するのかまず調査した。図 4.2 に室温以上の温度で測定した Hdppz-Hca の赤外振動スペクトル ($1475\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$) を示した。 1540 cm^{-1} および 1670 cm^{-1} 付近に見られるピークは、それぞれ Hca 分子の C-O伸縮振動 (▲)、C=O 伸縮振動 (△) である。また、 1600 cm^{-1} 付近に見られる2つのピークは、DFT 計算によると Hca 分子の C=C 伸縮振動であり、中性状態の H₂ca 分子ではラマン活性な分子振動モードである。高温になるにつれて、C=C 伸縮振動モードを含む4本全てのピークの反射率が全体的に小さくなっているのが分かる。また C=O 伸縮振動モードでは、ピーク周波数が低波数側へシフトしているような振る舞いが見られている。転移温度以上でも C-O伸縮振動モードのピークが存在しているが、これは常誘電相でのプロトンのディスオーダーにより一価と二価のドナー分子が動的に共存したような状態になっているためだと考えられる。

そこで、温度変化によるスペクトル変化を定量的に議論するため、ローレンツ振動子モデルを用いたフィッティング解析を行った。このモデルでは、複素誘電率が次のように表される。

¹⁰⁾ DFT 計算は Gaussian09 パッケージを使用して行い、混合汎関数として B3LYP を使用し、基底関数として 6-31G(d)を指定した。

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^4 \frac{S_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} \quad (4.1)$$

ここで(4.1)式の、 ε_{∞} , S_j , ω_j , γ_j はそれぞれ、高エネルギー側にある振動子からの寄与、振動子強度、中心周波数、減衰定数（線幅を決める）である。また反射率は複素誘電率を用いて次のように表すことができる。

$$R = \left| \frac{\sqrt{\bar{\varepsilon}} - 1}{\sqrt{\bar{\varepsilon}} + 1} \right|^2 \quad (4.2)$$

このように誘電率から反射率を求めることができ、(4.1)式で表されたローレンツ振動子モデルを用いて実験で得られた反射率スペクトルをフィットすることにより、振動モードに関する定量的な値を得ることができる。図 4.2 のインセットに 415 K における Hdppz-Hca の赤外反射率スペクトル（○）と、フィッティングした結果（青線）を示した。解析結果は実験で得られた反射率スペクトルを良く再現していることが分かる。

各温度において同様にローレンツ振動子モデルを用いた解析を行い、C-O および C=O 伸縮振動モードの中心周波数 ω 、減衰定数 γ 、振動子強度 S をそれぞれ得た（図 4.3）。どちらのモードでも温度上昇に伴うパラメータの変化が生じていることが分かる。例えば、減衰定数では温度上昇により 2 つのモードで増加しているが、中心周波数については C-O モードでは高波数シフト（ハード化）を示す一方、C=O モードでは低波数シフト（ソフト化）を示している。加えて、振動子強度は C-O モードで顕著に減少していることが分かる。これらのパラメータの変化は、相転移による Hca 分子の結合状態や水素結合の変調を敏感に反映していると考えられる。このように、C-O、C=O 伸縮振動モードは Hca 分子の結合状態や水素結合の変調に敏感なモードであると考えることができ、これらの分子振動モードの光誘起変化を観測することにより、Hdppz-Hca の光励起ダイナミクスの解明が期待できる。

(a) C-O⁻ stretching mode

(b) C=O stretching mode

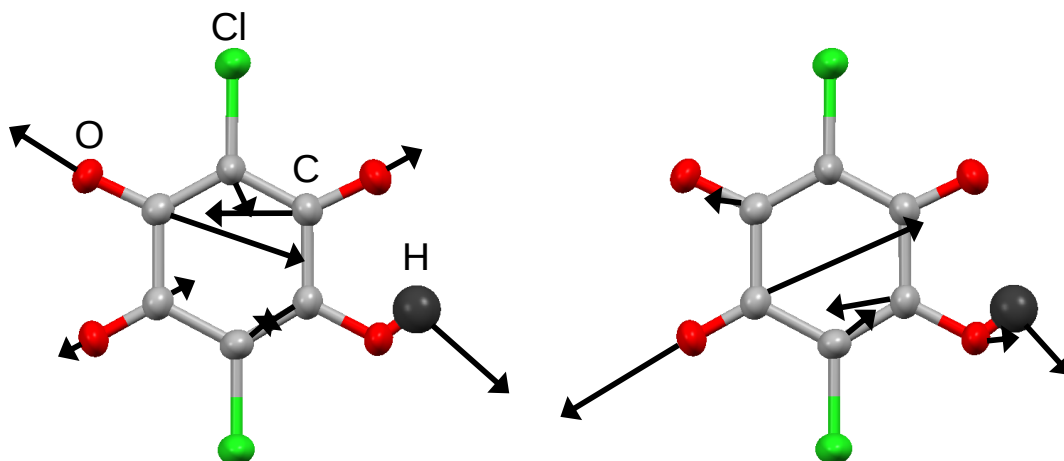


図 4.1 DFT 計算で求めた Hca 単分子の C-O⁻ (a)および C=O (b)伸縮振動モードの基準振動

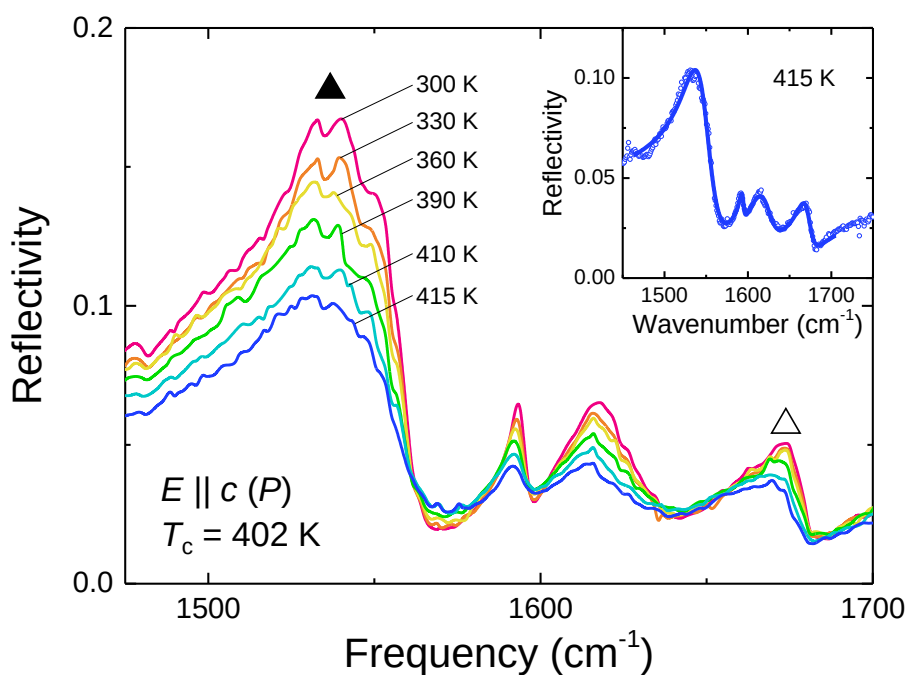


図 4.2 Hdppz-Hca の赤外振動スペクトルの温度依存性 (▲ : C-O伸縮振動、△ : C=O 伸縮振動)、インセット : 415 K における赤外振動スペクトルのローレンツ振動子モデルを用いた解析結果 (○ : 実験値、青線 : フィッティング曲線)

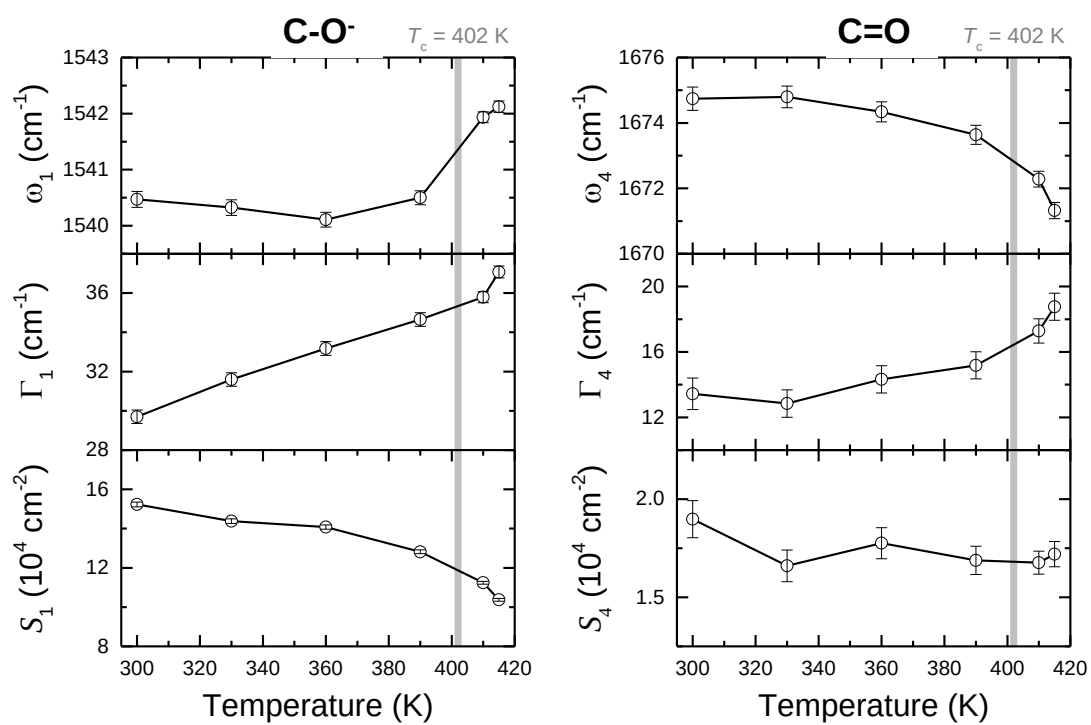


図 4.3 C-O伸縮振動および C=O 伸縮振動における中心周波数 (ω_1, ω_4)、減衰定数 (γ_1, γ_4)、振動子強度 (S_1, S_4) の温度依存性

4.3 実験結果：サブピコ秒～サブナノ秒時間領域の光励起ダイナ

ミクス

まず始めに、第3章で見られた光励起後の変化の初期過程を捉えるため、ポンプ光にフェムト秒パルスレーザー光を用いて、フェムト秒～ピコ秒時間領域の光励起ダイナミクスを観測した。

4.3.1 分子内励起による SH 光および反射率の相対強度変化

図 4.4 に波長 530 nm のフェムト秒パルスレーザー光照射によって得られた、Hdppz-Hca の SH 光の相対強度変化 ($\Delta I_{SH}/I_{SH}$) および反射率の相対変化 ($\Delta R/R$) の時間発展を示す。白丸が $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の実験データを表しており、それぞれの色（赤、橙、緑、青）はポンプ光の励起密度が 5.3, 3.9, 2.6, 1.3 mJ/cm² の時に得られたデータに対応する。なお励起密度 5.3 mJ/cm² の時に得られた時間発展は、図 3.12 と同一のデータである。図を見ると、速い時間領域では、ポンプ光の励起密度が小さくなるにつれて、変化の大きさが小さくなっていくことが分かる。また光励起から 20 ps 経過しても変化が残存する長寿命成分は、光励起 800 ps 後においても明瞭に見ることが分かった（図 4.5）。

そこで、観測された $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の緩和ダイナミクスを評価するため、3 章と同様に (3.1) 式を用いてフィッティング解析を行ったところ、緩和時間はどの励起密度でもほぼ同じ値を示し、第3章での議論と同様に $\tau_1 \approx 0.15$ ps、 $\tau_2 \approx 3.0$ ps と求めることができた（フィッティング結果は図 4.4 内の色付きの実線で表した）。各緩和時間は、それぞれ τ_1 (0.15 ps) がパルス幅程度の時間で生じる緩和過程の緩和時間、 τ_2 (3.0 ps) が分極状態の緩和時間、長寿命成分がプロトン秩序の乱れによって減少した $\chi^{(2)}$ が緩和する時間に対応すると、第3章にて議論した。長寿命成分の具体的な緩和時間は 4.4 節で詳細を議論する。

一方、黒線で示した波長 400 nm の反射率の相対変化 ($\Delta R/R$) の時間発展を見てみると、SH 光強度変化と同様に光励起直後に $\Delta R/R$ は減少を示しているが、変化の大きさは $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ に比べ非常に小さいことが分かる。これは、光励起による屈折率や誘電率といった線形光学定数の変化が非常に小さいことを示唆している。分極の向きの違いは線形光学定数に寄与しないことから、観測された微弱な反射率の変化は、Hca 分子の分子内励起による分子状態（結合や電子状態）の変化を反映したものであると考えられる

図 4.6 に光励起直後 (0 ps) における $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の励起強度依存性を示した。下横軸は Hdppz-Hca のドナー (D) -アクセプター (A) 1 ペア当たりの励起フォトン数 (N_{ex}) を、上横軸はこれに対応するポンプ光の励起密度を表している。また図 4.4 の励起密度 5.3 mJ/cm² は $N_{ex} \approx 0.15$ photons/DA pair に対応する。光励起直後の $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ は励起フォトン数に対して線形応答を示しており、入射したフォトンの数に比例して SH 光強度が変化す

ることを示唆している。このモデルに基づけば、 $N_{\text{ex}} \approx 0.15$ photons/DA pair の励起強度は 1 個の光子で約 3.5 個の DA ペアが分極反転を起こすことに対応する¹¹⁾。

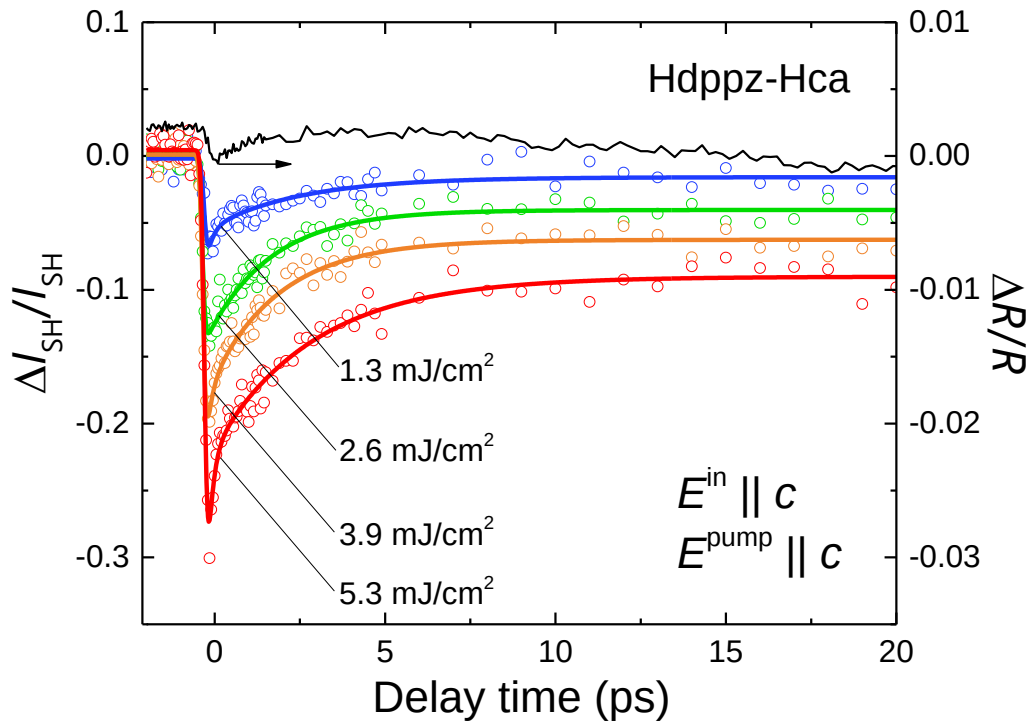


図 4.4 Hdppz-Hca の SH 光の相対強度変化 ($\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$) および反射率の相対変化 ($\Delta R/R$) の時間発展 (○ : $\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$ の実験データ、黒線 : $\Delta R/R$ の実験データ、色つき実線 : $\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$ のフィッティング曲線)

¹¹⁾ 1 つのドメイン内での分極がゼロになると考えた場合、 $N_{\text{ex}} \approx 0.15$ photons/DA pair においては、一般に N_{ex} の逆数である 7 個の DA pair において分極が消失したと考えられる。しかし、分極反転を考慮した場合、その半数の 3.5 個分の DA pair で分極が反転することで、7 個分の DA pair で分極が消失することになる。

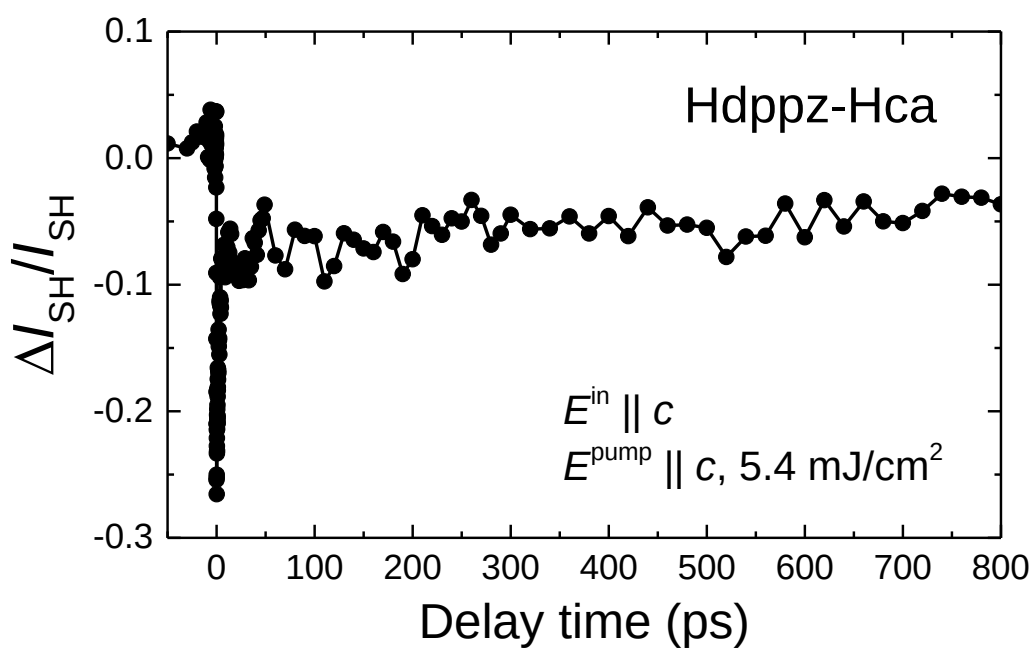


図 4.5 光励起 800 ps 後までの $\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$ の時間発展

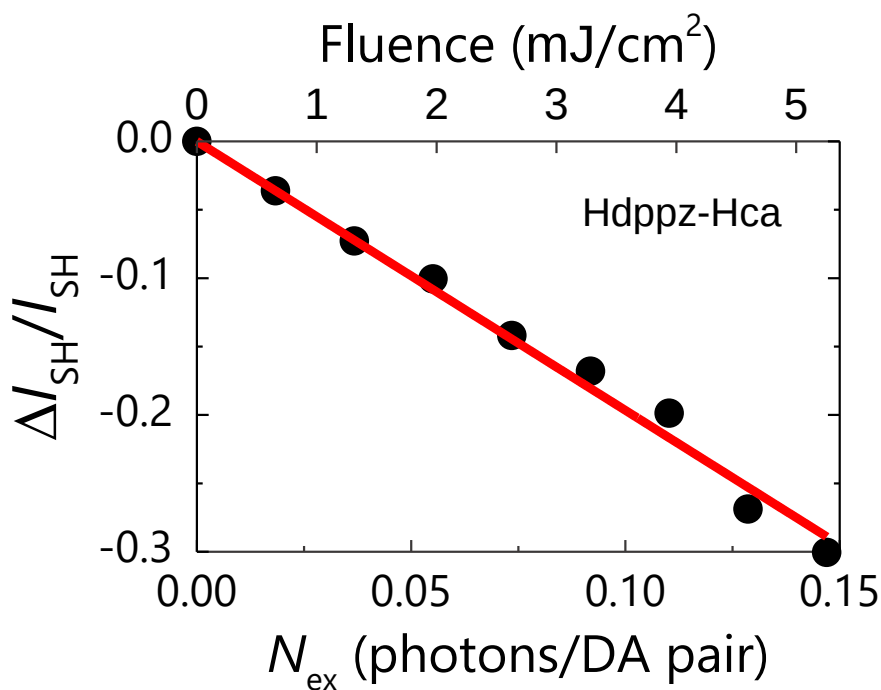


図 4.6 光励起直後 (0 ps) における $\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$ の励起強度依存性 (N_{ex} : ドナー・アクセプター 1 ペア (DA pair) あたりのフォトン数、上軸は N_{ex} に対応する励起密度)

4.3.2 分子内励起による赤外反射スペクトルの相対強度変化

図 4.7 に室温の赤外反射スペクトルと、そのスペクトル領域における可視光 (波長 530 nm) の照射による相対反射率変化 ($\Delta R/R$) スペクトルを示した。図 4.7 (b) では 4 つの振動ピークの周辺で光励起による反射率変化が観測された。C=O 伸縮振動モード (図 4.7 (a)、 $\triangle$) では、ピーク位置での反射率の減少とピーク低波数側での反射率の増大が見られる。一方、C-O 伸縮振動モード (図 4.7 (a)、 $\blacktriangle$) では、光励起 10 ps 後に反射バンド全体が大きく減少していることが分かる。しかし、600 ps 後ではバンドの高波数側の反射率が増大するような変化が顕著に観測された。

なお、図 4.8 に 1568 cm^{-1} における $\Delta R/R$ の時間発展を示したが、変化の立ち上がりは 10 ps 程度の時間がかかっているのが分かる。これはプローブ光で揺さぶられる振動子に由来する現象であり、光励起とは関係のない基底状態でのシグナルであるので、ここでは議論しないこととする [99]。以降赤外反射スペクトルの変化については、10 ps 以降の時間発展について議論する。

観測された C-O 伸縮振動モードの反射率変化の時間発展を詳細に見るために、図 4.9 (b) のような等高線プロットを行った。図 4.9 (a) に示した C-O 伸縮振動モードでは、 1560 cm^{-1} のバンドエッジ近傍に注目すると、光励起後 300–400 ps にて、反射率の減少から増加に転ずるような分子振動の大きな変化が見られる (図 4.9 (b))。一方、C=O 伸縮振動モード (図 4.9 (c)) では、 1680 cm^{-1} のエッジ近傍で時間経過とともに反射率が徐々に大きく減少していく様子が見られる (図 4.9 (d))。このように、各振動モードで異なる光誘起変化が観測されたことを踏まえると、周波数や減衰係数、振動子強度といったパラメータの時間変化はモード毎に異なることが示唆される。

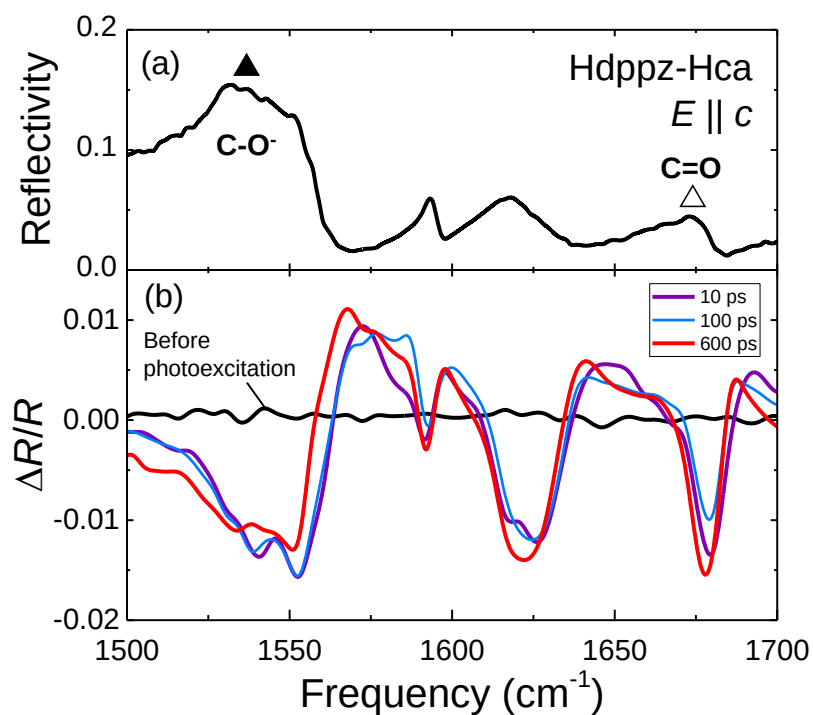


図 4.7 (a) Hdppz-Hca の赤外反射スペクトル (▲ : Hca 分子の C-O 伸縮振動モード、△ : Hca 分子の C=O 伸縮振動モード) (b) 光励起前および光励起後 10 ps、100 ps、600 ps における相対反射率変化 ($\Delta R/R$) スペクトル (励起強度 : $2 \mu\text{J/pulse}$)

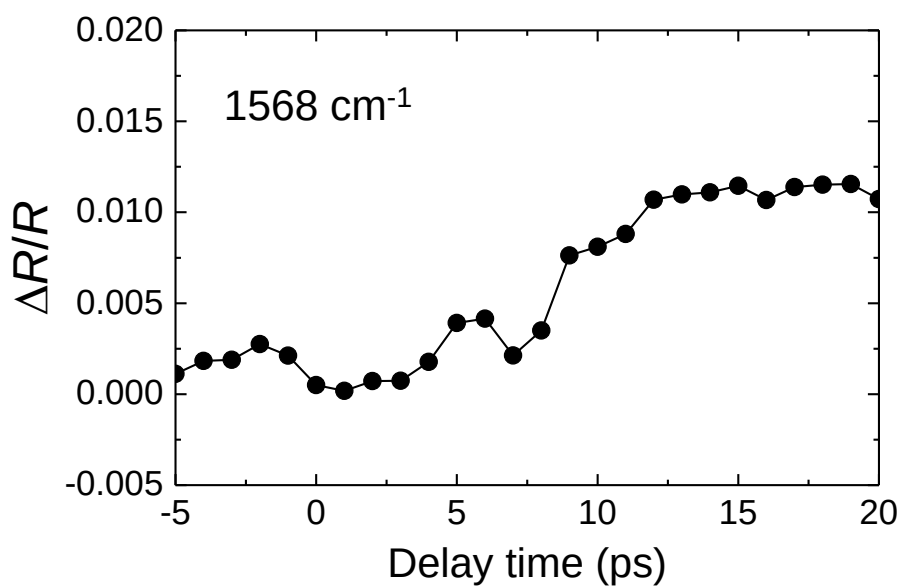


図 4.8 1568 cm^{-1} における $\Delta R/R$ の時間発展

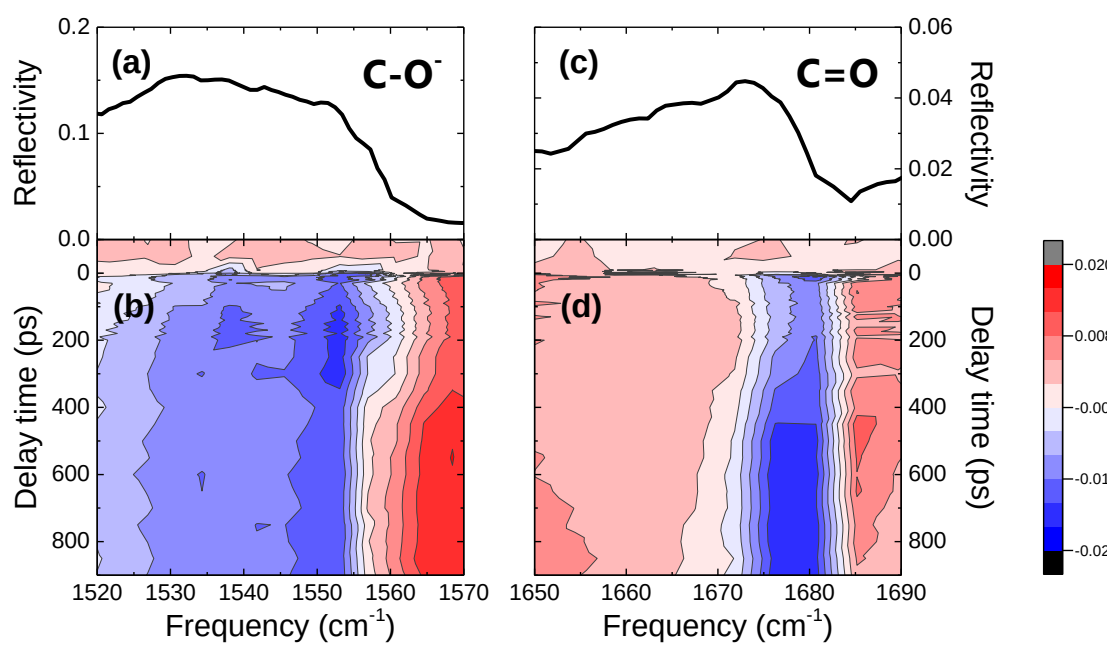


図 4.9 C-Oおよび C=O 伸縮振動モードの赤外反射スペクトル ((a), (c)) と $\Delta R/R$ スペクトルの時間発展 ((b), (d))

4.3.3 過渡反射スペクトルの時間発展

観測された赤外反射スペクトルの変化をより定量的に議論するため、4.2 節と同様に、(4.1)式で表されたローレンツ振動子モデルを用いてフィッティング解析を行った。解析を行うにあたり、(4.3)式を用いて過渡反射スペクトルを計算した。

$$R_{\text{ex}} = R_{\text{gr}} \times (1 + \alpha \times \Delta R/R) \quad (4.3)$$

ここで、式(4.3)の、 R_{ex} , R_{gr} , $\Delta R/R$ はそれぞれ、光励起後の過渡反射スペクトル、光励起前の室温赤外反射スペクトル (図 4.7 (a))、時間分解分光で得られた相対反射率変化スペクトルである。また、 $\Delta R/R$ の絶対値が小さいので、スペクトル変化を明白にするため、定数 α を導入し過渡反射スペクトルを計算した¹²⁾。図 4.10 に計算で求めた光励起前後での過渡反射スペクトル、および、インセットに例として光励起後 600 ps における過渡反射スペクトルのローレンツ振動子モデルによる解析結果を示した。過渡反射スペクトルを計算したことで、光励起による C=O 伸縮振動のソフト化や C-O 伸縮振動の振動子強度の減少など、時間分解分光で得られた光誘起変化が明瞭となった。また、フィッティング曲線は実験値とよく一致していることが分かる。

図 4.11 (a), (b)にフィッティング解析で得られた C-O および C=O 伸縮振動モードの中心周波数 (ω_1 , ω_4) の時間発展を示した。どちらも光励起後にソフト化しているが、その後の時間発展に違いが見られている。C-O モードでは、光励起 100 ps 後から ω_1 の値が増加し始め、300 ps 以降では光励起前に比べて高周波数側へ中心周波数がシフトしていることが分かる。一方、C=O モードでは光励起で生じた ω_4 の減少は緩やかに緩和していくが、光励起後 200 ps 以降から再度ソフト化を示している。また比較として、常誘電相 415 K における中心周波数の値を図 4. 11 (a), (b)の縦軸に矢印で示した。温度上昇では C-O モードのハード化および C=O モードのソフト化が観測されたことから、光励起後の C-O モードの低波数シフトは、ポンプ光照射による試料の温度上昇に由来するものではなく、光誘起による変化であることが示唆される。今回のポンプ光 (波長 530 nm) の照射は Hca 分子の分子内励起を誘起しているが、この遷移により電子は反結合性軌道に励起され、分子内の結合が弱まった結果、光励起後の比較的速い時間では振動モードがソフト化したと考えられる。

図 4.11 (c)-(f)に、減衰定数 (γ_1, γ_4) と振動子強度 (S_1, S_4) の時間発展を示した。光励起によりそれぞれの値が変化を示しているが、特に C-O モードで変化が顕著に見られていることが分かる。

¹²⁾ 本測定では 900 ps までの $\Delta R/R$ スペクトルを観測したが、実際にはこの時間領域を 3 つに分けて測定を行った。各時間領域で測定した $\Delta R/R$ スペクトルの時間発展が滑らかに繋がるよう、各々の領域で定数 α の値を変えて過渡反射スペクトルを計算した。

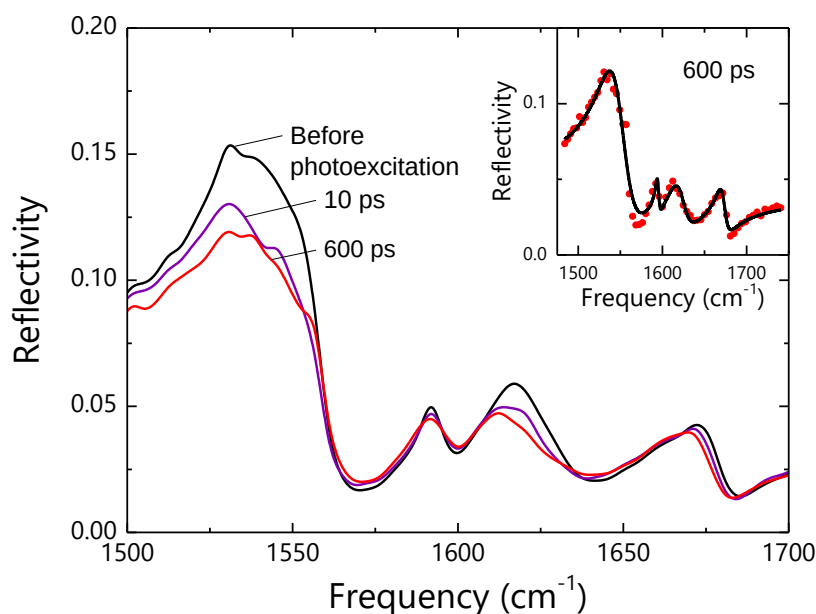


図 4.10 光励起前後での過渡反射スペクトル、インセット：光励起 600 ps 後の過渡反射スペクトルの解析結果（●：実験値、実線：フィッティング曲線）

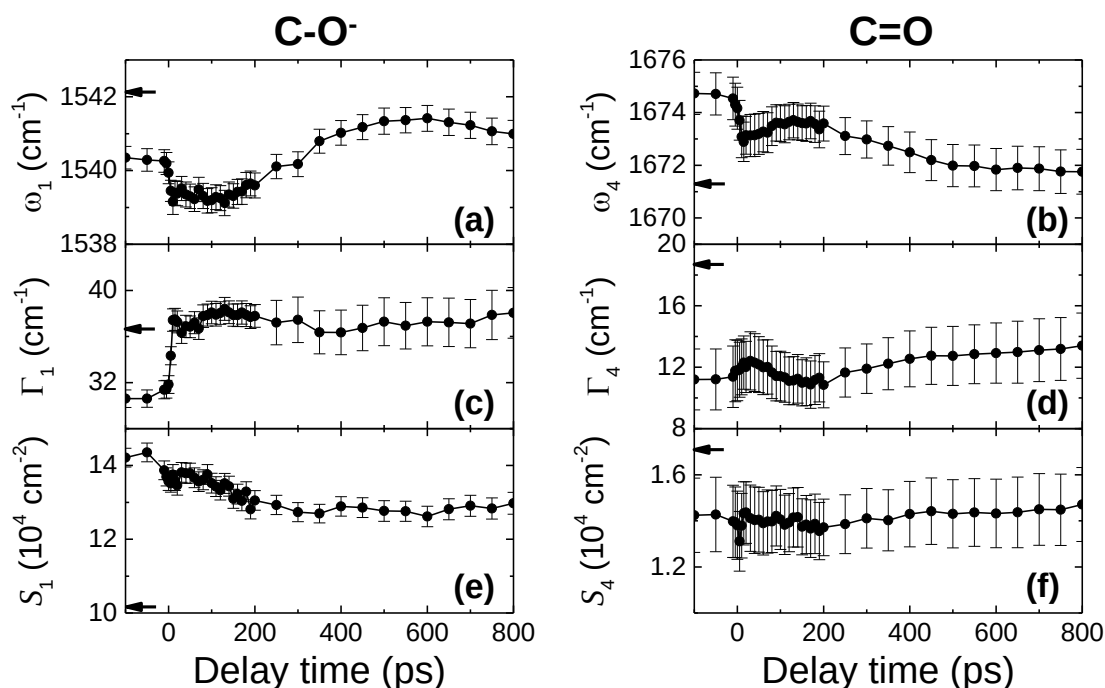


図 4.11 (a)–(f) C-O および C=O 伸縮振動における中心周波数 (ω_1, ω_4)、減衰定数 (γ_1, γ_4)、振動子強度 (S_1, S_4) の時間発展、縦軸に示した矢印は 415 K（常誘電相）での C-O および C=O 伸縮振動の中心周波数、減衰定数、振動子強度の値を表す

4.3.4 考察：サブピコ秒～サブナノ秒時間領域の光励起ダイナミク

ス

フェムト秒パルスレーザ光を用いて 2 種類の時間分解分光を行うことで、光励起後の SHG（系のマクロな強誘電性変化）および分子振動（Hca 分子の分子構造変化）のダイナミクスについて、光励起直後フェムト秒～ピコ秒の時間スケールで明らかにすることができた。

SH 光強度変化では光励起後瞬間的に SH 光強度が減少した後、3.0 ps 程で緩和する成分とサブナノ秒まで続く長寿命成分が存在し、単調かつゆるやかに緩和していく様子が見られた。一方、分子振動変化では C-O 伸縮振動モードの中心周波数が多段階に変化する様子が捉えられた。SH 光強度変化では、反射率（電子状態）変化よりも 2 桁程大きく、系のマクロな強誘電性変化、つまりプロトンの光励起後の緩和ダイナミクスを主に反映していたと考えられる。一方、分子振動モードは、4.2 節の温度変化の結果より、分子の電子・結合状態の変化やプロトンダイナミクスに応じた変化をすると考えていたが、図 4.1 で見られるように分子振動モードの基準振動にはプロトン以外にも多くの原子の寄与が含まれている。その結果、今回はプロトンダイナミクスよりも分子の状態変化を主に反映し、SH 光強度とは異なる変化を示したと考えられる。

それぞれ得られた光励起ダイナミクスを図 4.12 にまとめた。まず波長 530 nm のフェムト秒パルスレーザ光を照射することにより、Hca 分子の分子内励起を誘起した（図 4.12 (a)）。これにより、第 3 章で述べたように、プロトンの協同的移動を伴ったマクロな分極反転が生じ、瞬間的に SH 光強度が減少する（図 4.12 (b)）。この分極反転は 3 ps 程で緩和し、その後はプロトン秩序の乱れを反映した 2 次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の減少が支配的となる。一方、分子内励起は Hca 分子の結合状態（分子骨格）も変化させ、分子振動モードのソフト化や振動子強度、減衰係数に変化が生じた（図 4.12 (c)）。これらの分子振動の変化は緩和することなく、時間経過とともに変化がより大きくなっていき、特に C-O 伸縮振動モードでは 300 ps 以降にハード化に転ずるような複雑な分子構造変化を示す（図 4.12 (d)）。また光励起で生じたプロトン秩序の乱れおよび分子振動変化は観測時間内では完全に緩和しきらないことが明らかとなった。

このように、光励起直後サブピコ秒～サブナノ秒の時間スケールにおける分子振動モードの複雑な変化とプロトンダイナミクスを反映した系のマクロな強誘電性変化を独立に捉えることができた。一方、観測された変化はナノ秒スケールまで続いているものと思われる。果たしてこの光誘起変化は、その後どのように緩和していくのだろうか？これを確かめるべく、ナノ秒パルスレーザ光源を用いた時間分解分光を同様に行ったところ、マイクロ秒の時間スケールにまで光誘起変化が及んでいることが分かった。次節

では、緩和ダイナミクスを終盤が観測されたナノ秒～マイクロ秒の時間スケールにおける光励起ダイナミクスについて述べる。

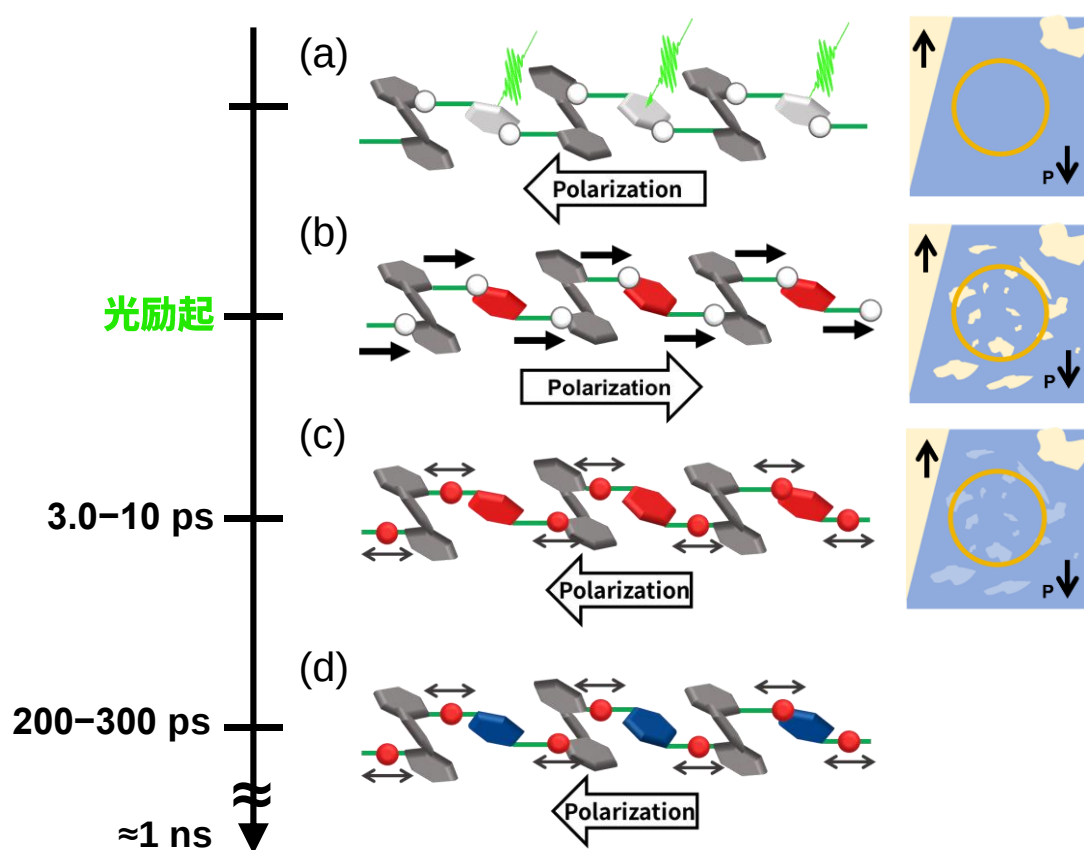


図 4.12 分子内励起後サブピコ秒～サブナノ秒時間領域での Hdpz-Hca の光励起ダイナミクス

4.4 実験結果：ナノ秒～マイクロ秒時間領域の光励起ダイナミクス

ス

本節では、ポンプ光にパルス幅 0.6 ns のナノ秒パルスレーザ光源を用いることで得られた、緩和過程の終盤であるナノ秒～マイクロ秒時間領域の光励起ダイナミクスについて述べる。

4.4.1 ナノ秒～マイクロ秒の時間領域での SH 光相対強度変化

図 4.13 に波長 532 nm、励起強度 4 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ のナノ秒パルスレーザ光を試料に照射することで得られた、Hdppz-Hca の $\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$ の時間発展を示す。横軸の t_d は遅延時間 (Delay time) に相当する (単位はナノ秒 ns)。黒丸 (●) が $\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$ の実験データを表しており、SH 光強度は光励起直後に 4 % 程度減少し、その後ゆっくりと単調に緩和していることが分かる。この緩和成分が 4.3.1 節で観測された長寿秒成分に対応すると考えられる。

光励起後単調な緩和を示している $\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$ について、次式を用いてフィッティング解析を行った。

$$f(t) = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (4.4)$$

(4.4)式は光励起状態の指数関数的な緩和を表しており、 I_1 は緩和時間 τ_1 で緩和する成分の強度である。この(4.4)式と装置関数を畳み込むことで、 $\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$ の時間発展のフィッティングを行った。これにより得られたフィッティング結果を図 4.13 に実線で示した。解析結果は実験結果を良く再現しており、緩和時間は $\tau_3 \approx 7.6 \mu\text{s}$ と求めることができた。従って、光励起 3.0 ps 後には秩序乱れを示すプロトンが 7.6 μs という長い時間をかけて元の基底状態へ緩和することが明らかとなった。

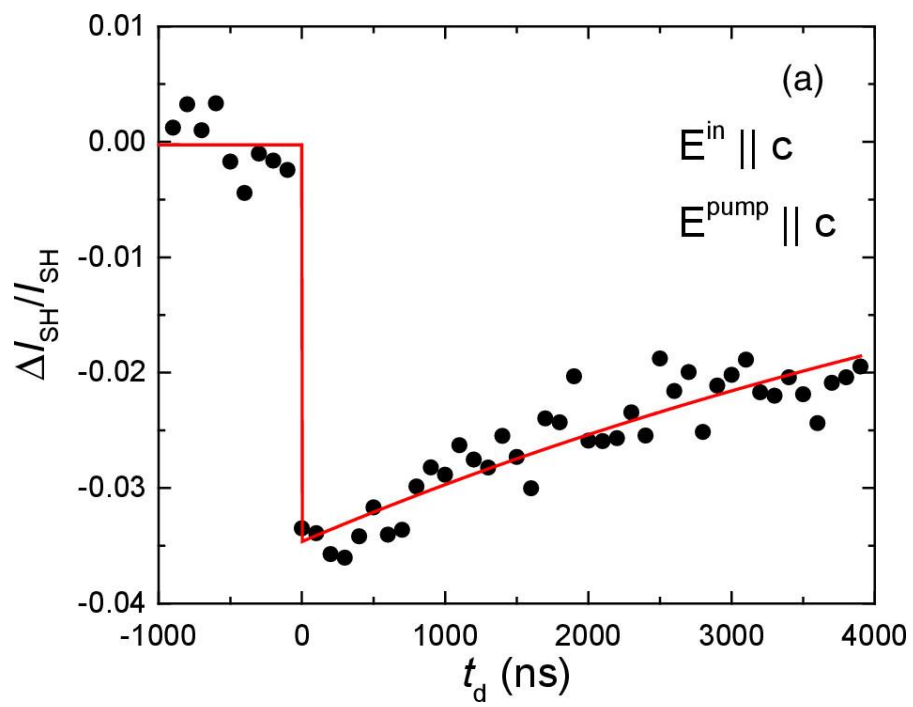


図 4.13 $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ のマイクロ秒スケールでの時間発展 (●: 実験データ、実線: フィッティング曲線)、励起光強度は $4 \mu\text{J/pulse}$

4.4.2 ナノ秒～マイクロ秒の時間領域での赤外反射スペクトルの相

対強度変化

図 4.14 に室温の赤外反射スペクトルおよび、そのスペクトル領域における可視光（波長 532 nm）の照射で得られた相対反射率変化（ $\Delta R/R$ ）スペクトルを示した。図 4.14 (b) では光励起直後（0 ns）において各振動ピークで反射率変化が観測された。C=O 伸縮振動モード（図 4.14 (a)、 $\triangle$ ）では、高波数側での反射率の減少と低波数側での反射率の増大が見られ、光励起によるモードのソフト化が示唆される。一方 C-O 伸縮振動モード（図 4.14 (a)、 $\blacktriangle$ ）では、バンド全体で反射率が減少しており、特にバンドの高波数側で減少が顕著である。このことは、C=O 伸縮振動モードと同様な光励起によるソフト化と振動子強度の減少を示唆している。また、反射率の変化は時間経過とともに小さくなっているが、これは振動モードが緩和していく様子を反映していると考えられる。

図 4.14 のインセットに、光励起直後（0 ps）、1633 cm^{-1} 付近における $\Delta R/R$ の励起光強度依存性（DA 1 ペアあたりの励起光子数 N_{ex} ）を示した。なお、図 4.14 (b) で観測した相対反射率変化スペクトルは、 $N_{\text{ex}} \approx 0.41$ の時に得られたものである。この図から、 $\Delta R/R$ は励起された Hca 分子の数に比例していることが分かる。

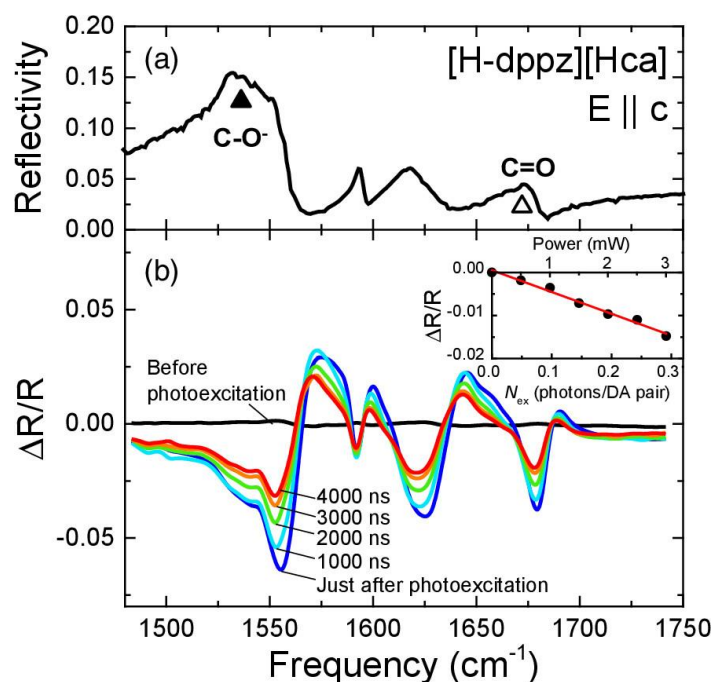


図 4.14 Hdppz-Hca の赤外反射スペクトル（ $\blacktriangle$ 、 $\triangle$ は各々Hca 分子の C-O伸縮振動モード、C=O 伸縮振動モード） (b) 光励起後の $\Delta R/R$ スペクトル、インセットは 1633 cm^{-1} における光励起直後の $\Delta R/R$ の励起強度依存性（ N_{ex} : DA 1 ペアあたりの光子数、上軸は N_{ex} に対応するポンプ光パワー）、(b)のスペクトルは $N_{\text{ex}} \approx 0.41$ の時に得た

4.4.3 ナノ秒～マイクロ秒スケールにおける過渡反射スペクトルの

時間発展

ここで 4.3.3 節と同様に、(4.3)式による過渡反射スペクトルの計算とローレンツ振動子モデルを用いたフィッティング解析を行った。(4.3)式のパラメータは、定数 $\alpha = 11$ 、 $\Delta R/R$ スペクトルを図 4.14 (b)のスペクトルとして、過渡反射スペクトルの計算を行った。例として、図 4.15 のインセットに光励起後 4000 ns における過渡反射スペクトルとローレンツ振動子モデルによる解析結果を示した。

図 4.15 に解析で得られた C-O および C=O 伸縮振動モードの各パラメータの時間発展を示した。まず、C-O、C=O モードの中心周波数 (ω_1, ω_4) の時間発展 (図 4.15 (a), (b)) についてみると、どちらのモードも光励起直後にソフト化し、時間経過とともに光励起前の値へと緩和していく様子が見られる。しかし 4.3.3 節において、光励起後サブナノ秒の時間スケールでは、C-O、C=O モードはそれぞれハード化、ソフト化を示していた。今回の測定により、4.3.3 節で議論した時間スケールよりも更に遅い時間領域では、C-O モードは再びソフト化を示していることから、Hca 分子の分子構造変化は、マイクロ秒の時間スケールに渡って多段階の状態を経ることが示唆される。

図 4.15 (c)-(f)に、C-O、C=O モードの減衰定数 (γ_1, γ_4)、振動子強度 (S_1, S_4) の時間発展をそれぞれ示した。光励起直後、全てのパラメータは瞬間的に変化した、変化の符号はそれぞれのパラメータで異なっている。また、これらの変化の符号は温度変化によるものと一致しており、更にサブナノ秒スケールで見られた変化とほぼ一致している。このことから、これらのパラメータの変化は、光励起サブナノ秒以降で緩やかに緩和していると考えられる。

ここで、図 4.15 を見ると、解析により得られた各パラメータの緩和時間が異なるように見える。そこで、(4.4)式を用いてフィッティング解析を行い (図 4.15 赤線)、それぞれの緩和時間を求めた。中心周波数 (ω_1, ω_4) について、緩和時間はそれぞれ、 $\approx 1.7 \mu\text{s}$ 、 $\approx 5.4 \mu\text{s}$ と求めたが、これは SH 強度変化の緩和時間 ($\approx 7.6 \mu\text{s}$) よりも短い値である。よって、プロトンの長距離秩序の回復は分子振動モードの緩和よりも時間がかかることを示唆しており、光励起によってプロトン移動の障壁が低くなったダブルミニマムポテンシャルは励起 Hca 分子の緩和の後に元に戻ると考えられる。

また、振動子強度 (S_1, S_4) の緩和時間はそれぞれ、 $\approx 5.0 \mu\text{s}$ 、 $\approx 6.2 \mu\text{s}$ と求まり、これらは C=O モードの ω_4 の緩和時間とほぼ一定した。一方、減衰定数 (γ_1, γ_4) においては、緩和時間がそれぞれ、 $\approx 14 \mu\text{s}$ 、 $\approx 47 \mu\text{s}$ と求まり、中心周波数および振動子強度の緩和よりも非常に長い値となった。分子状態の緩和過程の詳細については、マイクロ秒の時間スケールであれば、時間分解 X 線回折分光などの手法を用いることで、より直接的に本系の光励起ダイナミクスを解明することができると期待される。

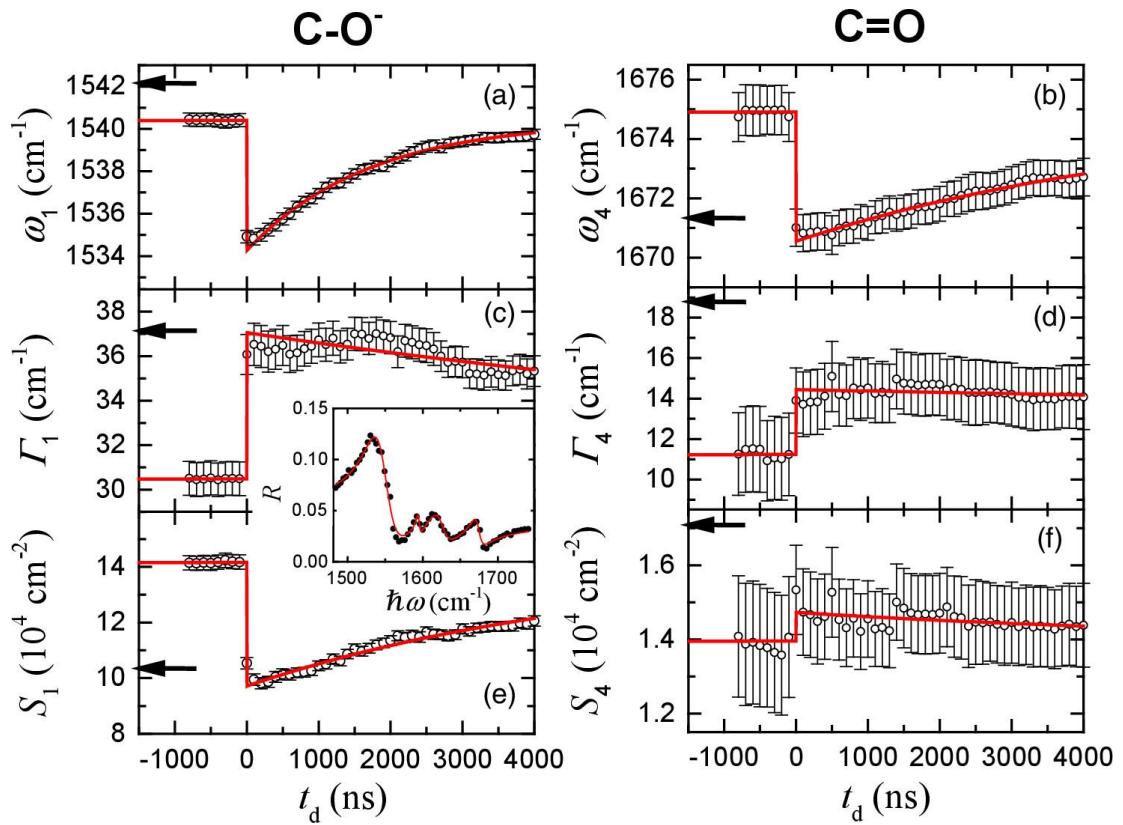


図 4.15(a)–(f) C-O および C=O 伸縮振動における中心周波数 (ω_1, ω_4), 減衰定数 (γ_1, γ_4), 振動子強度 (S_1, S_4) の時間発展、インセットは光励起後 4000 ns におけるローレンツ振動子モデルによる解析結果、縦軸に示した矢印は 415 K (常誘電相) での C-O および C=O 伸縮振動の中心周波数、減衰定数、振動子強度の値を表す

4.4.4 考察：ナノ秒～マイクロ秒時間領域の光励起ダイナミクス

以上の測定および解析で得られたナノ秒～マイクロ秒の時間スケールにおける Hdppz-Hca の光励起ダイナミクスを図 4.16 (a)–(d) に示した。この時間スケールでは、Hca 分子の分子内励起によって生じた光励起状態の緩和過程の終盤を観測していることになる。マイクロ秒の時間スケールでは、分子振動モードのソフト化および、振動子強度や減衰定数の変化、SH 光強度の抑制が見られた (図 4.16 (b))。ソフト化した分子振動は、励起された Hca 分子の分子構造や電子状態を反映し徐々に緩和をしていく (図 4.16 (c))。その後プロトンのマクロな再配列が生じ、7.6 μs の時間スケールで強誘電性が単調に回復していく (図 4.16 (d))。一方、振動モードのダンピングは 14–47 μs の時間スケールで続いていくことが明らかとなった。

このように、光励起から十分時間の経ったマイクロ秒スケールにおける光励起ダイナミクスを観測することができた。秩序の乱れたプロトンが再配列する時間スケールは、分子振動モードが緩和する時間よりもゆっくりであり、この時間スケールにおいても、分子振動とプロトンの緩和ダイナミクスは独立に起きていることが明らかとなった。

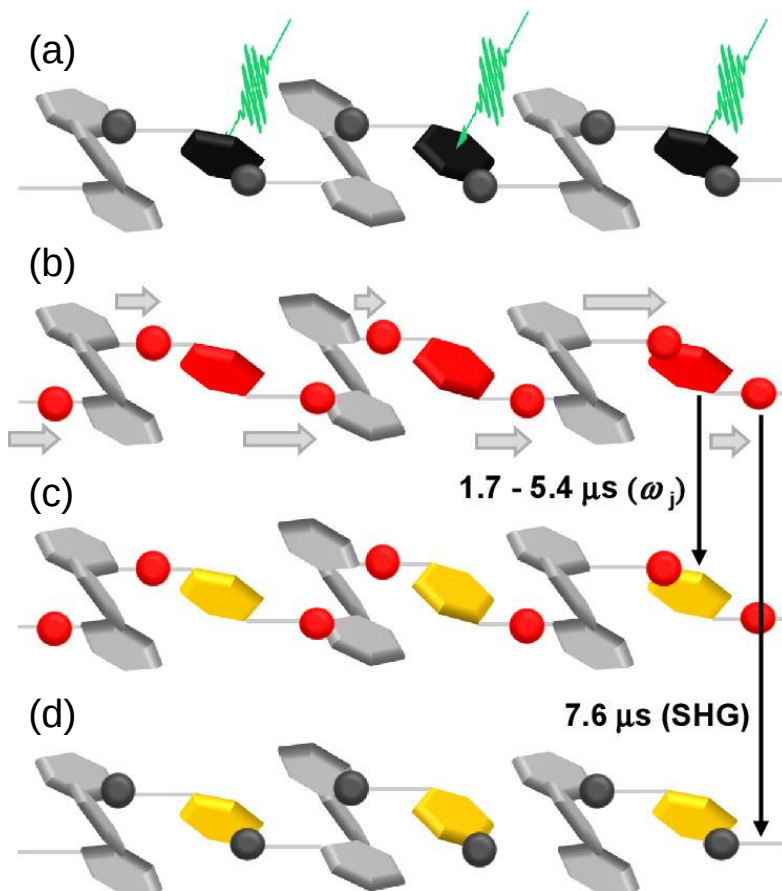


図 4.16 ナノ秒～マイクロ秒時間領域での Hdppz-Hca の光励起ダイナミクス

4.5 第4章のまとめ

第4章では、第3章に引き続き Hdppz-Hca の可視光照射後の光励起ダイナミクスを、時間分解 SHG 分光および時間分解赤外振動分光の2つの測定から捉えた。また時間幅 120 fs のフェムト秒パルスレーザー光に加え、0.6 ns のナノ秒パルスレーザー光を用いることで、最大遅延時間 4 μ s という遅い時間スケールでの光励起状態の緩和過程を捉えることができた。その結果、光励起直後の分極反転が 3 ps 程度で緩和した後、SH 光強度変化の遅い成分はマイクロ秒スケールで単調に減少していることが明らかとなった。一方、温度誘起の相転移ではハード化を示していた C-O 伸縮振動モードは、光励起直後では高温相とは異なるソフト化を示していたが、300 ps 以降でハード化し、数百 ns 以降の時間ではソフト化する、という多段階の複雑なダイナミクスを示すことが分かった。この SH 光強度変化とは異なる分子振動の緩和過程は、分子内励起で Hca 分子の結合状態が大きく変化した結果、光励起後のプロトンダイナミクスよりも Hca 分子の励起状態の緩和ダイナミクスを如実に反映したものであると考えられる。このように、2種類の時間分解分光を時間幅の異なる2種類のパルスレーザー光を用いて行うことで、多段階の光励起ダイナミクスを捉えることができた。この光励起ダイナミクスの詳細は、X 線や電子線を用いた時間分解構造解析を行うことで明らかになると期待される。

第5章 高強度光電場パルス照射による超高速分極変調と非平衡状態の実時間観測

第3章・第4章では、秩序無秩序型有機強誘電体の可視光照射で誘起される光励起ダイナミクスを探った。その結果、光励起によりサブピコ秒で生じる分極反転やその後の強誘電緩和ダイナミクスを捉えることに成功した。本章では、ここ数年で飛躍的に開発が進んでいるキャリアエンベロープ位相 (Carrier-Envelope Phase, CEP) の制御された周波数 1THz のテラヘルツ光および周波数 40 THz の中赤外光を有機強誘電体 Hdppz-Hca に照射し、本系的高速誘電応答を明らかにすることを目的とした。テラヘルツ光パルスを用いた実験は京都大学の廣理英基准教授・田中耕一郎教授の研究グループと、中赤外光パルスを用いた実験は東京大学の板谷治郎准教授の研究グループと共同で行ったものである。

5.1 CEP 安定なパルスレーザ光を用いた強誘電性制御

第2章でも述べたように、レーザ技術の進展により、フェムト秒パルスレーザ光の位相を制御することで得られる、パルス内の光電場がロックされた高強度パルスが近年実現されている。最近では、このコヒーレントな高強度光電場パルスを気体や固体といった様々な物質に入射することで、摂動論では取り扱いができないような非摂動領域の非線形光学現象が観測され始めている [100–104]。そして強電場物理現象の観測以外にも、高強度光電場パルスを用いた固体物質の物性制御といった試みも行われており、強誘電体においても無機物・有機物の両方で研究がなされている。例えば、無機強誘電体では、ペロブスカイト型酸化物である BiCoO_3 [50] や BiFeO_3 [105] においてテラヘルツ波 (周波数 1 THz) に、 LiNbO_3 [106] において中赤外光 (周波数 17 THz) に応答した高速な SH 光強度変化が観測されている。また有機強誘電体では、電荷移動錯体 TTF-CA [60,76] において、入射テラヘルツ波に応答した高速な反射率変化や SH 光強度変化が観測されている。このように高強度光電場パルスの照射により、強誘電性をフェムト秒の時間スケールで制御することが可能となっており、分極ドメインや2次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の超高速変調の可能性が提示されているとともに、光照射による強誘電性向上の可能性が示されている。

5.2 第5章の研究目的

秩序無秩序型有機強誘電体は、強誘電性をプロトンが担っていることから、光電場の周波数で応答するような超高速応答を示すと期待されている。実際に第3章で述べたように、可視光照射によるプロトンの協同的移動を伴った瞬間的な分極反転に由来するSH 光強度の減少が観測された。このことから、本系の高強度光電場パルスに対する超高速応答とこれによる強誘電性制御が期待できる。そこで本研究では、前章から引き続き有機強誘電体 Hdppz-Hca を対象とし、高強度光電場パルスを用いた時間分解 SHG 分光測定を行うことにより、本系の高速誘電応答を明らかにすることを目的とした。今回高強度電場パルスとして、キャリアエンベロープ位相 (Carrier-Envelope Phase, CEP) の制御された 1 THz ($\approx 33 \text{ cm}^{-1}$) の遠赤外光パルスおよび 40 THz ($\approx 1300 \text{ cm}^{-1}$) の中赤外光パルスをポンプ光に用いて、それぞれで時間分解 SHG 分光測定を行った。

5.3 実験結果

実験手法および光学系の詳細については第2章2.4節にて述べた。テラヘルツ光および中赤外光はどちらも CEP 安定なパルスを用いて測定を行った。レーザ光の偏光は、第3章と同様に、どちらの測定でもポンプ光およびプローブ光は結晶軸 c 軸（分極軸、水素結合鎖）方向とした。試料は as grown 結晶を用い、実験は全て室温下（転移温度以下）で行った。

5.3.1 テラヘルツ光照射による SH 光および反射率の相対強度変化

図 5.1 (a) に EO サンプリングによって得られた周波数 1 THz のテラヘルツ光パルスの時間波形を示す¹³⁾。光パルスは非対称なシングルサイクルな時間波形を示し、空気中の電場強度は最大でおよそ 1 MV/cm であることが分かる。このテラヘルツ光パルスを Hdppz-Hca 単結晶試料に照射して得られた SH 光相対強度変化 ($\Delta I_{SH}/I_{SH}$) の時間発展を図 5.1 (b) に赤線で示した。SH 光強度は照射したテラヘルツ光パルスと完全に同位相で変化していることが分かる。また最大約 10% の強度変化を示し、これは以前報告された強誘電電荷移動錯体 TTF-CA のテラヘルツ光照射による SH 光強度変化に比べても大きな値である [60]。

また、ワイヤーグリッド偏光子を 2 枚用いてポンプ光の偏光を一定に保ちながら、試料に入射するテラヘルツ光パルスの電場強度を変え、 $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の電場強度依存性を測定した。図 5.1 (b) に示した黄、緑、青、紫のデータはそれぞれ、図 5.1 (a) に示したパルスの 0.75, 0.50, 0.25, 0.12 倍の電場強度を有するテラヘルツ光パルスを照射したときに得られた $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の時間発展である。照射パルスの電場強度を小さくしていくにつれ、SH 光強度変化も小さくなっているが、SH 光強度はどの電場強度においても照射パルスと同位相で変化していることが分かる。そこで、電場強度 E_{THz} と $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ との相関を明確にするために、図 5.1 (b) の -0.5–0.5 ps（光パルスの約 1 周期分）におけるデータを用いて、時間を媒介変数とし $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ を電場強度 E_{THz} の関数としてプロットした（図 5.2）¹⁴⁾。その結果、 $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ は E_{THz} に対して線形応答を示していることが明らかとなった ($\Delta I_{SH}/I_{SH} \propto E_{THz}$)。

ここで、第3章で述べた可視光励起 (π - π^* 遷移) との違いを考えてみる。第3章では可視光 (≈ 2.4 eV) 励起が水素結合に大きな影響を与え、分極反転に由来する SH 光強度

¹³⁾ 図 5.1 (a), 図 5.3 (a) における横軸 (Delay time) は、EO サンプリング法でのテラヘルツ光 (ポンプ光) パルスとゲートパルス間の時間差を示す。一方、図 5.1 (b), 図 5.3 (b) における横軸は、ポンプ・プローブ法でのポンプ光およびプローブ光間の時間遅延を表したものである。これ以降、EO サンプリングで得たポンプ光パルスの時間波形についての横軸とポンプ・プローブ法で得た $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ および $\Delta R/R$ についての横軸に関して前述の通りとし、特に断りを入れないものとする。

¹⁴⁾ 反射などにより試料内における実際の電場強度の値は空気中の値よりも小さくなると考えられるが、図 5.2 のプロットにおいては空気中で測定したものをそのまま用いた。

の減少が観測されたことを述べた。本実験においては、テラヘルツ光のエネルギーで Hca 分子内の π - π^* 遷移を起こすのは困難である。このことから、今回照射したテラヘルツ光パルスが、1 THz の周波数領域に存在する分子振動を揺さぶることで、2 次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ が変調されたと考えるのが妥当である。その結果、テラヘルツ光パルスの光周期でプロトンの変位が生じ、観測されたような光電場に対する線形的な SH 光強度の変化が生まれたと考えられる。

一方、テラヘルツ光パルスを照射して得られた相対反射率変化 ($\Delta R/R$) の時間発展を図 5.3 に示した。反射率も SH 光強度と同様に、テラヘルツ光パルスと同位相の変化を示したが、これはテラヘルツ光パルス照射で π 電子系が変調されたことを反映したものであると考えられる。しかし変化率は SH 光強度に比べ 3 桁も小さい微弱なものである。またこの反射率の微弱な変化は、第 4 章で観測された可視光励起の場合と類似している。

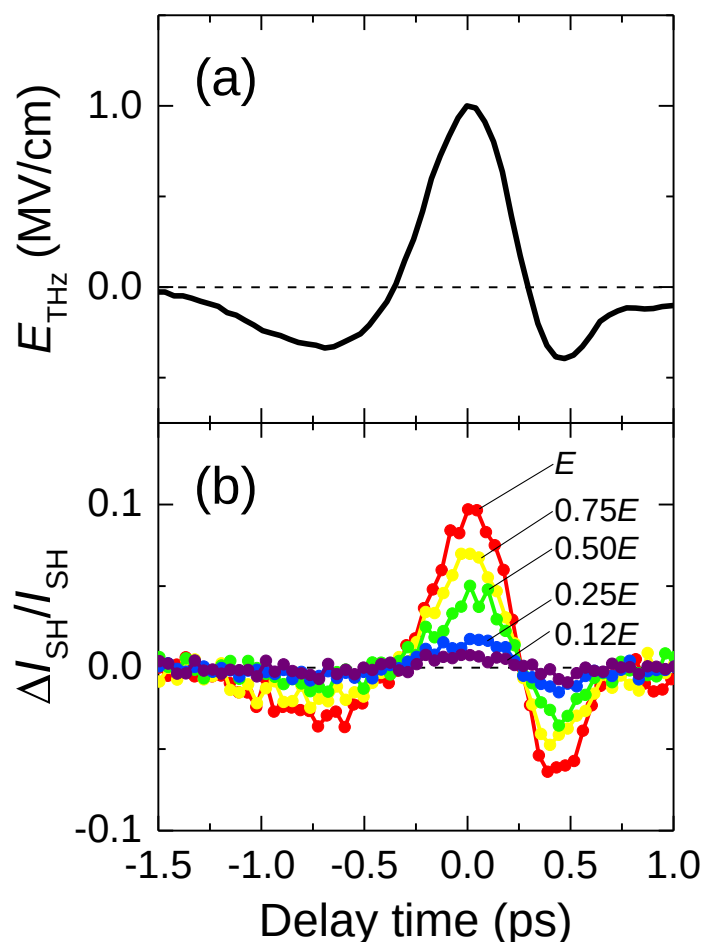


図 5.1 (a) EO サンプリングにより得たテラヘルツ光パルスの時間波形、(b) テラヘルツ光照射によって得られた SH 光強度の相対変化 ($\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$) とその電場強度依存性

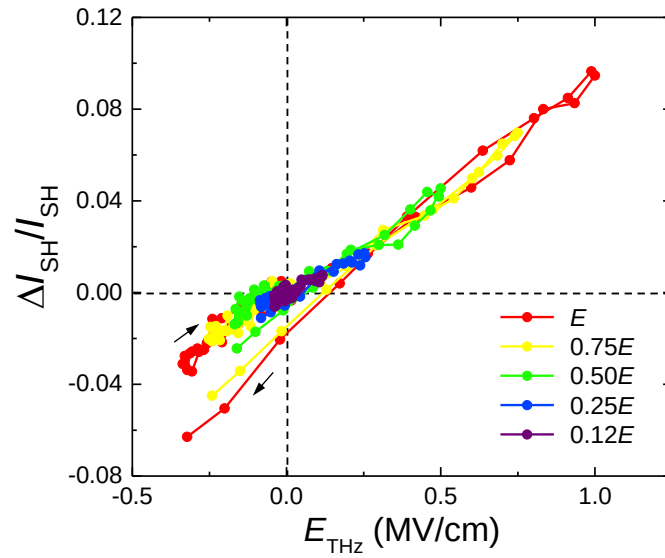


図 5.2 テラヘルツ光照射によって得られた $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ とパルス光電場強度との相関

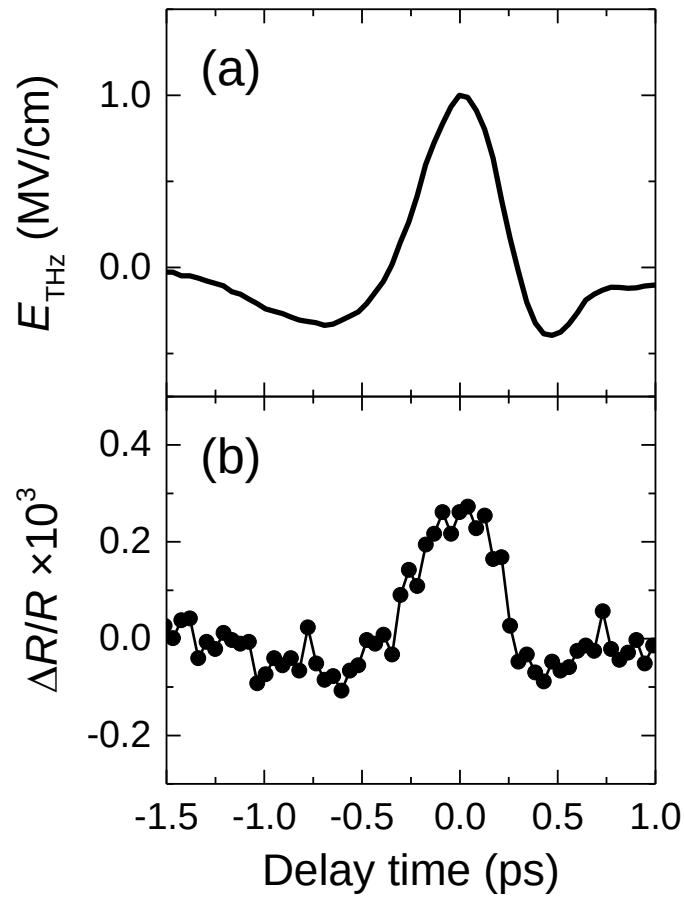


図 5.3 (a) EO サンプリングにより得たテラヘルツ光パルスの時間波形（図 5.1 (a)と同一） (b) テラヘルツ光照射によって得られた反射率の相対変化 ($\Delta R/R$) の時間発展

5.3.2 中赤外光照射による SH 光および反射率の相対強度変化

次に、より周波数の高い 40 THz のマルチサイクルの中赤外光パルス照射して得られた実験結果を示す。40 THz 程度の周波数は分子振動のエネルギー領域に対応するので、5.3.1 節で述べたテラヘルツ光パルス照射とは異なる結果が得られると期待できる。

はじめに、実験で用いた中赤外光パルスのパワースペクトルをみる。図 5.4 に示したのが、中赤外光パルスの時間波形（図 5.5 (a)）をフーリエ変換することにより得たパワースペクトル（赤線）と Hdppz-Hca の赤外振動領域の誘電率虚部 ϵ_2 スペクトル（黒線）である。中赤外光パルスの周波数成分は分子振動領域に相当することが分かる。図内に黒丸で示した振動子強度の大きな分子振動モードは、脱プロトン化した Hca 分子の C-O 伸縮振動モードに帰属されており [95–97]、図 5.4 のインセットに示すような大きなプロトンの変位を伴うモードである [98]（第 4 章参照）。本研究で用いた中赤外光パルスの強度は、C-O 伸縮振動モードの周波数において有限の値を持っており、このモードを励起可能であることが分かる。

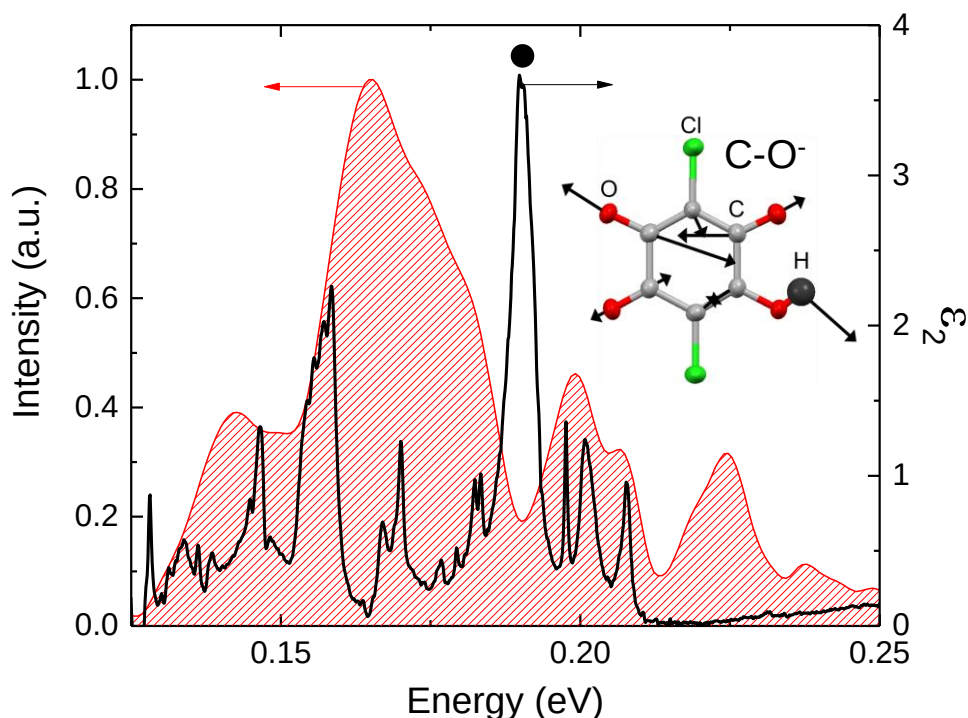


図 5.4 中赤外光パルスの時間波形をフーリエ変換することで得たパワースペクトル（赤線）および Hdppz-Hca の c 軸偏光の誘電率虚部 ϵ_2 スペクトル（黒線）

では、実際に中赤外光パルス照射して得られた実験結果について述べる。図 5.5 (a) に示したのが、EO サンプリングにより得た周波数 40 THz の中赤外パルスの時間波形である（パワースペクトルは図 5.4）。中赤外光パルスはテラヘルツ光とは異なり、マルチサイクルの時間波形を示しており、空気中の電場強度は最大でおよそ 30 MV/cm に達していることが分かる。このマルチサイクルの中赤外光パルスは、光周期 1 周期が 25 fs であり、またテラヘルツ光パルスと同様に CEP 安定である。そして、パルス幅 6.5 fs という超短光パルスをプローブ光に用いることで、超高速な光周期で振動する中赤外光パルスにより誘起される SH 光強度および反射率の変化を直接観測することが可能となっている。

中赤外光パルスを試料に照射して得られた SH 光相対強度変化 ($\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$) の時間発展を図 5.5 (b) に示した。SH 光強度は中赤外光パルスの周波数 40 THz に完全に追従して変化しており、最大で約 18% の増加を示した。ここで注目すべきなのは、中赤外光パルスと同位相ながら、SH 光強度変化が正に偏っている点である。このことは、電場強度 E_{THz} に線形応答を示したテラヘルツ光パルスの照射とは異なり、中赤外光パルスの照射では電場強度 E_{MIR} に非線形に応答する成分が存在することを示唆している。

図 5.5 (c) に相対反射率変化 ($\Delta R/R$) の時間発展を示す。反射率は SH 光強度と同様におよそ 40 THz の周波数で変化していることが分かる。しかしテラヘルツ光パルスの照射時と同じように、時間原点 (0 fs) での相対反射率変化の大きさは微弱である。また時間が経過するにつれて、 $\Delta R/R$ は負の値を示すようになり、これは 100 fs 以降の SH 光強度変化でも観測されている¹⁵⁾。中赤外光パルス照射後に負の成分が出現していることから、この突如現れた負の変化は中赤外光パルスの 30 MV/cm という強電場で誘起された π 電子系の実励起に由来することが示唆される [62,98]。その結果、反射率や SH 光強度がわずかに減少したと考えられる。

¹⁵⁾ $\Delta R/R$ の時間発展の横軸の値は、 $\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$ で観測されている負の成分が出現する時刻と、 $\Delta R/R$ の負の成分が出現する時刻が一致するようにして決めた。

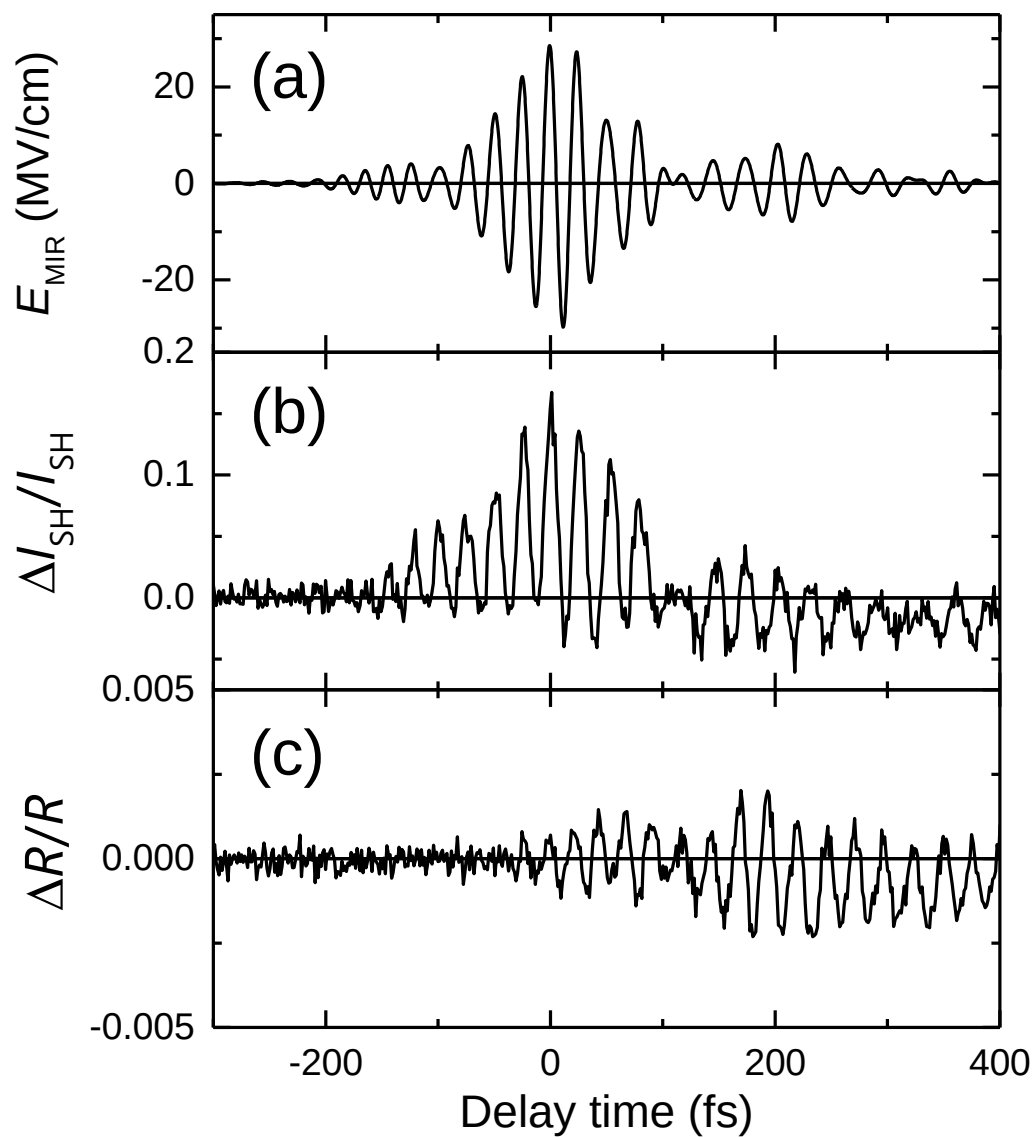


図 5.5 (a) EO サンプリングにより得た中赤外光パルスの時間波形 (b), (c) 中赤外光照射によって得られた SH 光強度の相対変化 ($\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$, (b)) および反射率の相対変化 ($\Delta R/R$, (c)) の時間発展

5.3.3 非線形性を考慮した分子振動に関する運動方程式を用いた

SH 光強度変化の解析

本節では、中赤外光パルス照射によって誘起された SH 光強度変化の超高速な非線形応答のミクロな起源について議論する。5.3.1 節と同様に、中赤外光パルスのエネルギーで Hca 分子内で π - π^* 遷移が生じたとは考えにくく、観測された非線形な SH 光強度の変化は 2 次の非線形感受率 χ_2 が変調された結果と考えるのが妥当である。この 2 次の非線形感受率は一般に、系を構成する原子の位置の関数として考えることができる。図 5.4 で見たように、中赤外光パルスはプロトンの大きな変位を伴う Hca 分子の C-O 伸縮振動モードを励起可能である。このことを踏まえると、中赤外光パルスがプロトンの変位を含む分子振動モードを強く励起（共鳴）し、その結果観測された SH 光強度変化が生じたと考えられる。

そこで、中赤外光パルスの分子振動モードへの影響をより定量的に明らかにするため、次式に示すような非線形性を考慮した C-O 伸縮振動モードの運動方程式を考えた。

$$\mu \frac{d^2 X(t)}{dt^2} + \mu \gamma \frac{dX(t)}{dt} + \mu \Omega^2 X(t) + a\mu X^2(t) = qE_{\text{MIR}}(t), \quad (5.1)$$

$X(t)$ は C-O 伸縮振動モードの基準振動の振幅の変化に相当し、中赤外光パルスによって生じるプロトンを含む原子の変位に関する値とみなすことができる。また $E_{\text{MIR}}(t)$ には図 5.5 (a) に示した中赤外光パルスの時間波形の実験データを用いた。 μ 、 Ω 、 q はそれぞれ、C-O 伸縮振動モードの有効質量、周波数、有効電荷であり、これらの値は Hca 単分子の DFT 計算と反射率スペクトルから定量的に求めた [98]。DFT 計算及び解析で求めた値は表 4.1 にまとめた。また、 a は非線形パラメータ（系の強誘電性に由来するポテンシャルの非線形性を表現）、 γ は強電場下における C-O 伸縮振動モードの減衰係数である。

表 5.1 DFT 計算およびフィッティング解析により求めた C-O モードのパラメータの値

q [C]	-6.627×10^{-19}
Ω [eV]	1.907×10^{-1}
μ [kg]	1.654×10^{-26}

ここで、(5.1)式に示す非線形運動方程式を解いて得られる振幅 $X(t)$ が SH 光相対強度変化 ($\Delta I_{SH}/I_{SH}$) を生み出していると考えた。この考えが妥当であるかを確かめるために、異なる a の値における振幅 $X(t)$ の時間発展を計算してみた (図 5.6 (a)–(d))¹⁶⁾。 $|a|$ が小さいとき (図 5.6 (a))、 $X(t)$ の時間発展は中赤外光パルスの時間波形に非常によく似たものとなった。これは、系の非線形性が小さいときは電場強度 E_{MIR} に対して線形応答することを示唆している。しかし、 $|a|$ を徐々に大きくしていくと、 $X(t)$ の時間発展は正に偏った非対称な形を示すことが分かる (図 5.6 (b))。このことから、 $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の時間発展は振幅 $X(t)$ と強い相関があることが示唆され、この計算により経験的に $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ が $X(t)$ に比例することが明らかとなった ($\Delta I_{SH}/I_{SH} = kX(t)$)。

そこで、 a, γ および k ($\Delta I_{SH}/I_{SH}$ と $X(t)$ の比) をフィッティングパラメータとし、(5.1) 式を数値的に解くことにより得られる振幅 $X(t)$ を用いて、 $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の時間発展を最小二乗法でフィットすることを試みた。その結果が図 5.6 (c) の赤線であり、黒丸 (●) で示した $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の実験データ (図 5.5 (b) と同一) を良く再現していることが分かる。解析によって得られたパラメータは表 5.2 に示した。この結果は $\Delta I_{SH}/I_{SH} = kX(t)$ の妥当性を明示しており、従来では観測されなかった正に偏った SH 光強度変化において分子振動励起が重要な役割を担っていることを示すものである。図 5.6 (c) の $X(t)$ の平均値 X_{ave} は中赤外光パルス照射時のプロトンの変位とみなすことができ、 $X_{ave} \approx 1.8 \times 10^{-3} [\text{\AA}]$ と見積もることができた。以上より、C-O 伸縮振動モードにおいて系の非線形性を考慮した古典的運動方程式を考えることで、中赤外光パルスの照射により観測された $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の時間発展を振幅 $X(t)$ の時間波形で定性的に表すことができた。これにより、 $X(t)$ の非線形性を通じて $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の非対称なふるまいが生じたことが明らかとなった。

ここで、さらに $|a|$ の値を増大させてみると、0 fs 以降で振動構造が消失し始め (図 5.6 (d))、 $a < -19.4 [\text{\AA}^{-1}\text{fs}^{-2}]$ で $X(t)$ が発散してしまうことが分かった。このことは実験時の中赤外光パルスの励起密度が試料のダメージ閾値近傍であったことと矛盾しない (測定中にダメージが入っていないことは測定後に確認した)。

¹⁶⁾ $X(t)$ を求める際、 γ の値は後述の $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ のフィッティング解析にて得られた値を用いた。

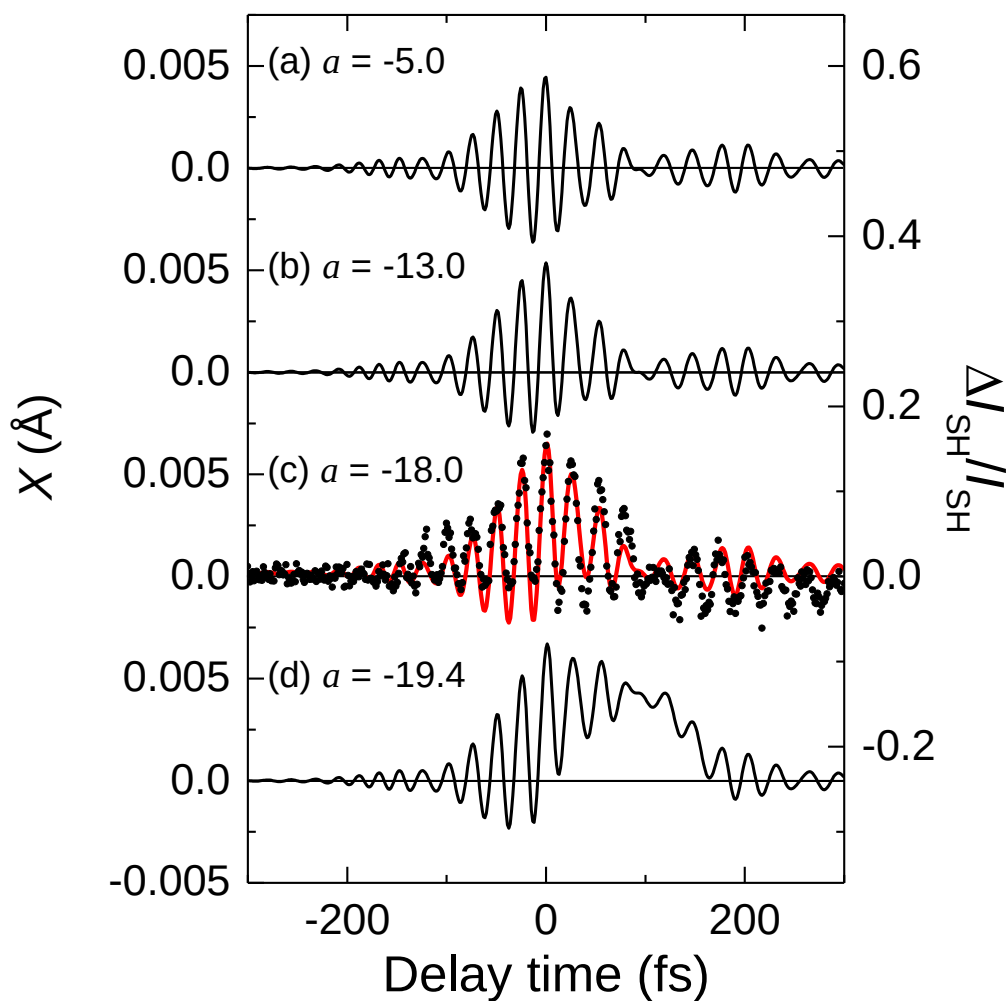


図 5.6 (a)–(d) 非線形な C-O 伸縮振動モードの運動方程式において、非線形定数 a の値を変えた時の振幅 $X(t)$ の時間発展。(c) における黒丸は実験で得られた $\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$ のデータ、赤線はフィッティング曲線

表 5.2 運動方程式を解きフィッティングすることで得たパラメータの値と $X(t)$ の平均値

a [$\text{\AA}^{-1}\text{fs}^{-2}$]	-18.0
γ [eV]	0.75
k [$\text{\AA}^{-1}$]	26
X_{ave} [$\text{\AA}$]	1.8×10^{-3}

5.4 考察：プロトンダイナミクスから見た SH 光強度変化の起源

以上の実験結果と解析を踏まえ、テラヘルツおよび中赤外光パルスの照射で観測された SH 光強度変化の起源について、プロトンダイナミクスの観点から議論する。

図 5.7 (a) にテラヘルツ光パルス照射時のプロトンダイナミクスを示した。テラヘルツ光パルスを照射することによってプロトン運動が誘起され、プロトンは系の束縛ポテンシャル U の中で平衡点近傍にて調和振動すると考えられる。このプロトンの線形的な運動が、2 次の非線形感受率 χ_2 の線形応答、つまり SH 光強度変化の E_{THz} に対する線形的な変化をもたらしたと言える。

一方、図 5.7 (b) に示した C-O 伸縮振動モードの強励起においては、テラヘルツ光の 30 倍の電場強度を有する中赤外光パルスを照射することで、分子振動が非対称振動を示すことが示唆された。そこで(5.1)式を使った解析を行うことで、中赤外光パルスが照射されている間（およそ 100 fs）だけ、プロトンの平衡位置が X_0 から新たな準安定点 X' にシフトし、その結果 SH 光強度が増大したことが明らかとなった。このような強誘電性が増大したプロトンの動的な再配列は、電場強度 E_{MIR} の 2 乗に比例するような 2 次の非線形感受率 χ_2 の変化を誘起したと言える。今回観測されたような動的な状態は、6.5 fs というとても短いパルス幅を有する光パルスをプローブ光として用いることで観測可能となったものであり、水素結合型有機強誘電体の強誘電性を超高速にコントロールできることを示すものとなった。

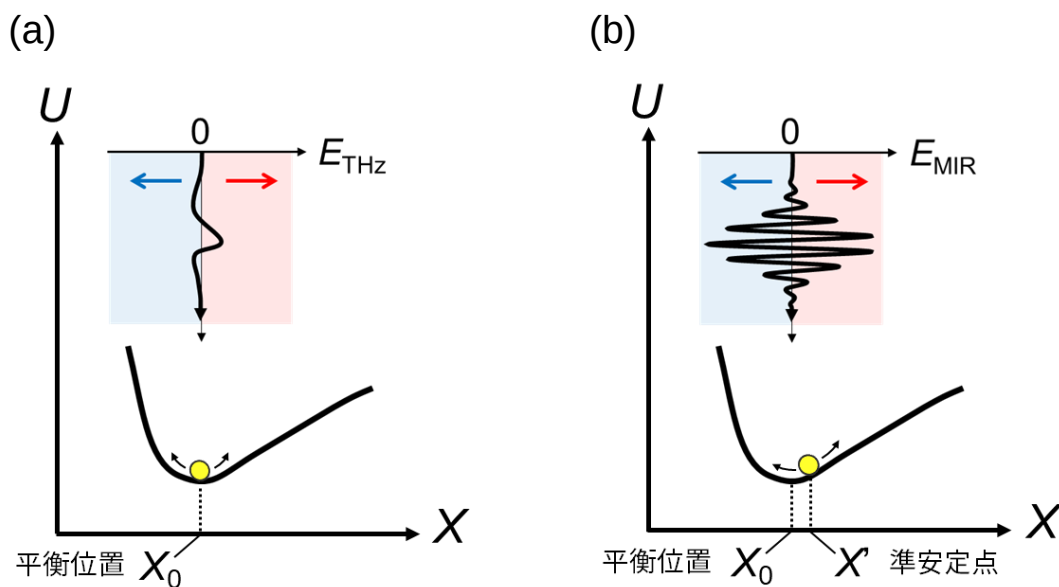


図 5.7 束縛ポテンシャル U 内でのプロトン運動のダイナミクス (a) テラヘルツ光照射, (b) 中赤外光照射

5.5 第5章のまとめ

本章では、秩序無秩序型の有機強誘電体 Hdpp-Hca において、CEP 安定なテラヘルツ光および中赤外光パルスによって誘起される光励起状態と SH 光強度変化を調査した。電場強度 1 MV/cm のテラヘルツ光パルスの照射では線形な SH 光強度変化が観測された。これはテラヘルツ光により 1 THz の周波数領域に存在する分子振動が変調された結果、プロトンが束縛ポテンシャルの平衡点近傍で調和振動することで、2 次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ がテラヘルツ光電場 E_{THz} に対して線形変化を示したためだと考えられる。一方、中赤外光パルスの照射では、入射電場に追従した線形な変化に加えて、最大で 18% 程度に及ぶ SH 光強度の非線形な増大を観測した。このふるまいは、30 MV/cm という極めて強い電場強度で、Hca 分子の分子振動モードが強励起されたことで、非線形性が生じたことを示唆している。そこでプロトンの大きな変位を伴う Hca 分子の C-O 伸縮振動モードについて、強誘電体のもつ非調和性を考慮した運動方程式を立て、中赤外光パルスの照射によってプロトンが非調和ポテンシャル内でどのように運動するのか解析を行った。計算の結果、中赤外光パルスの入射により、C-O 伸縮振動モードの振幅が非線形な SH 光強度変化を定性的に説明できることが明らかとなった。このことは C-O 伸縮振動モードが強励起されたことで、強誘電性の起源であるプロトンの平衡点位置がパルスの時間幅 (100 fs 程度) の間だけシフトした結果、大きな $\chi^{(2)}$ 変化を伴った SH 光強度の増大する新しい非平衡状態が生じたことを示唆している。このような光電場パルスの照射によるプロトンの動的シフトが系の強誘電性を改善する現象は本系で初めて観測されたものであり、中赤外光パルスが水素結合型有機結晶の強誘電性を制御する新しい手法となることを示すものである。

第6章 変位型 Phz-H₂ca の光励起ダイナミクス の解明

第3章-第5章では、秩序無秩序型に分類される有機強誘電体の光励起ダイナミクスを報告した。プロトンドナーとアクセプターの2分子から成る水素結合型有機強誘電体は、強誘電性の発現機構により、秩序無秩序型と変位型の2種類に分類される。2分子から成る水素結合型有機結晶で初めて強誘電性を示すことが報告されたのが、変位型強誘電転移を示す、フェナジクロラニル酸 (Phz-H₂ca) とフェナジプロマニル酸 (Phz-H₂ba) である [36]。本章では、変位型に分類される Phz-H₂ca の可視光照射で誘起される光励起状態ダイナミクスについて報告する。

6.1 変位型の水素結合型有機強誘電体 Phz-H₂ca

有機結晶 Phz-H₂ca は、253 K (T_c^I) において強誘電-常誘電相転移を示す物質であり、プロトンアクセプターのフェナジン (Phz) 分子とドナーのクロラニル酸 (H₂ca) 分子から成る (図 6.1)。図 6.2 に Phz-H₂ca の常誘電相の結晶構造を示した [36]。常誘電相の結晶構造は $P2_1/n$ に属し (表 6.1)、室温下の常誘電相において Phz 分子と H₂ca 分子はそれぞれディスオーダーすることなく、図 6.1 に示すように反転対称性を有した中性状態を示す。図 6.2 の a 軸投影図をみると各分子は b 軸方向にそれぞれ π スタックしており、また b 軸投影図をみると各分子は a 軸方向に交互に配列し、水素結合を介して1次元の超分子鎖を形成していることが分かる。このとき、秩序無秩序型とは異なり、H₂ca 分子は2つのプロトンを Phz 分子に供与することなく、Phz 分子との間に強い水素結合 (O-H...N) を形成している。しかし転移温度 T_c^I 以下になると、結晶構造は $P2_1$ に変化し分子の反転対称性は破れてしまう。強誘電相に転移することで、各分子は図 6.2 上図に示した黄色い矢印の方向にわずかに変位する。また強誘電相に転移しても、H₂ca 分子から Phz 分子へプロトンは供与されず、各分子は中性状態を保持している。このように、Phz-H₂ca は変位型の強誘電転移を示し、秩序無秩序型の強誘電-常誘電転移とは異なることが分かる。なお、自発分極の方向は分子積層方向である b 軸方向である。これは2回らせん軸の存在により、 a 軸および c 軸方向の分極成分が相殺されるためである。

ここで、分子間の水素結合に着目してみる。図 6.3 に H₂ca 分子と Phz 分子が2分子間で水素結合している様子を示した。青線で示した水素結合に注目すると、強誘電相 (FE-I 相) では、プロトンが O-H 結合を保ったまま、常誘電相の時に比べて窒素原子の方に変位していることが分かる。一方もう一つのプロトンは、相転移による位置の変化を示していない。実際に中性子構造解析で、相転移により2つの水素結合サイトが非等価になることが観測されており、1つのサイトでは水素原子核が常誘電相の構造を保

っているが、もう片方のサイトでは水素結合に沿って水素原子核が窒素原子に向かって無秩序性を帯びつつ重心位置が移動している様子が報告されている [107]。さらに、水素原子に由来する電子密度分布を詳細に見るため、放射光 X 線回折により得られたデータが最大エントロピー法で解析されている。その結果、水素原子核の重心位置が移動している様子が見られたサイトでは、電子密度の大きな領域が窒素原子の近くまで広がって分布していることが明らかとなった [107]。このように、変位型の有機強誘電体では、水素原子が Phz 分子側へ近づくように変位することで、マクロに分極が発現する。また自発分極には、水素原子の変位に加え、分子間 (π - π) 相互作用による分子間の電荷移動が寄与している可能性が理論計算により示唆されている [36]。

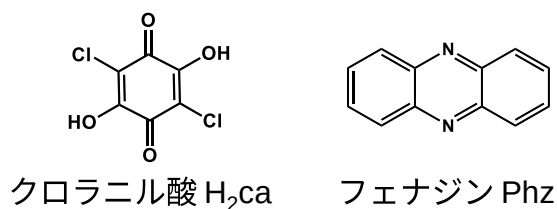


図 6.1 Phz-H₂ca の構成分子、H₂ca 分子と Phz 分子は室温（常誘電相）では中性状態

表 6.1 Phz-H₂ca の結晶構造パラメータ [36]

	Phz-H ₂ ca	
	160 K (FE-I)	295 K (PE)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1$	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	12.422(2)	12.416(4)
$b/\text{\AA}$	3.7909(3)	3.8538(11)
$c/\text{\AA}$	16.954(3)	16.975(6)
α/deg	90	90
β/deg	107.844(3)	107.879(6)
γ/deg	90	90
$V/\text{\AA}^3$	761.1(2)	773.0(4)
Z	2	2
R_{int}	0.050	0.040
R_w	0.054	0.023

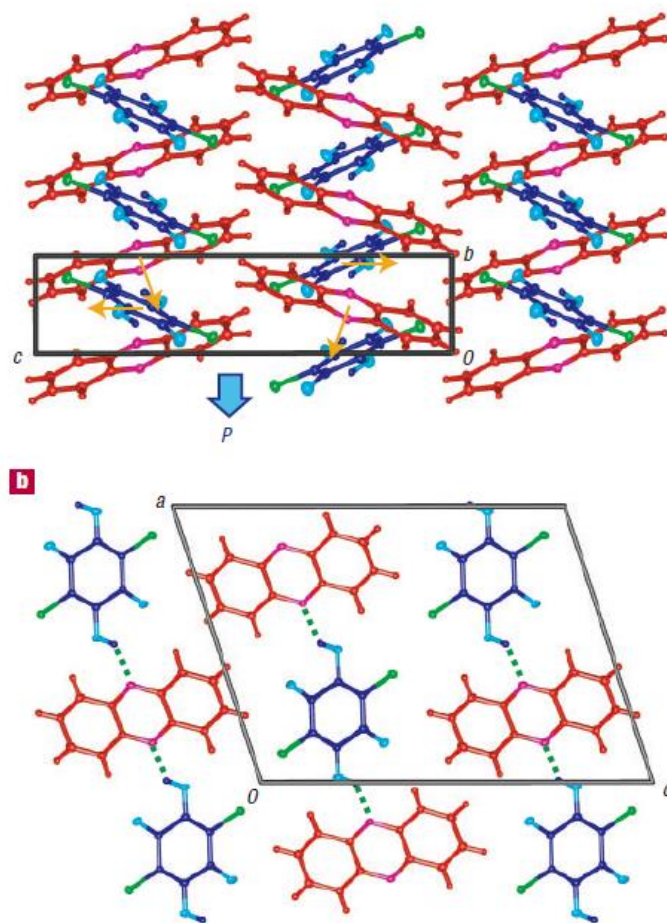


図 6.2 Phz-H₂ca の常誘電相（PE 相）の結晶構造、上図 *a* 軸投影、下図 *b* 軸投影 [36]

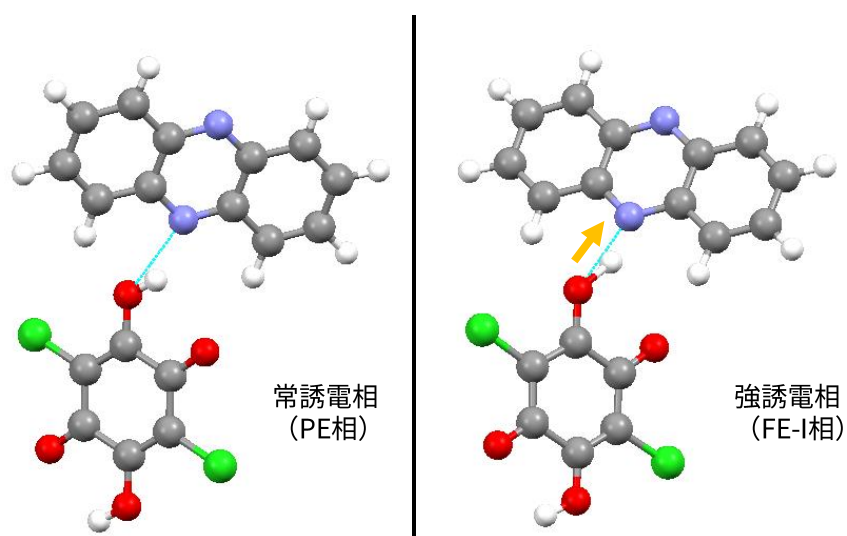


図 6.3 Phz-H₂ca の常誘電相と強誘電相（FE-I 相）における水素結合状態（青線）

6.2 Phz-H₂ca の物性

図 6.4 に Phz-H₂ca の *b* 軸方向に電場印加したときに得られた *P-E* カーブを示した。転移温度 T_c^I (253 K) よりも高温では、電場に対し線形応答を示しているが、温度を低温にしていくと、強誘電体特有のヒステリシスループが観測されるようになる [36]。このヒステリシスループは、*a* 軸及び *c* 軸方向に電場を印加しても観測されず、Phz-H₂ca が *b* 軸方向の 1 軸性の自発分極を有することが明らかとなった。また抗電場は、有機ポリマーに比べて 2-3 桁程度小さく、1 kV/cm にも満たない値である。そのほか誘電率の温度依存性も測定されており、*b* 軸方向の誘電率成分は、室温において 100 を超える大きな値を、さらに転移温度近傍では誘電率は発散的に増大し 3000 近い値を示す (図 6.5)。

6.1 節では、転移温度 T_c^I より低温である 160 K での結晶構造と水素結合状態について述べたが、実はこの系はさらに低温で 2 つの相転移を示すことが X 線構造解析や誘電率測定により明らかとなっている。先ほどの相を、強誘電性を示す FE-I 相とすると、より低温では 147 K (T_c^{IC}) で強誘電不整合相 (FE-IC 相)、137 K (T_c^{II}) で 2 倍の超周期構造をもった強誘電相 (FE-II 相) に転移すると考えられている (図 6.6 (b)) [108]。図 6.6 (a) に FE-II 相で取り得ると考えられている結晶構造を示した。ここで、ドナーの H₂ca 分子に注目してみると、薄い赤色と濃い赤色で色分けされているのが分かる。これはそれぞれ中性状態、一価イオン性状態に対応しており、黄色い円で示されているプロトンが Phz 分子へ供与されていない状態と供与された状態の 2 つが、147 K 以下では共存していることを示している。ドナー分子とアクセプター分子で中性状態と一価イオン状態が交互に配列するように、プロトンの移動が生じるため、137 K 以下では常誘電相や強誘電 FE-I 相の 2 倍の体積をもつ超格子が出現すると考えられている。

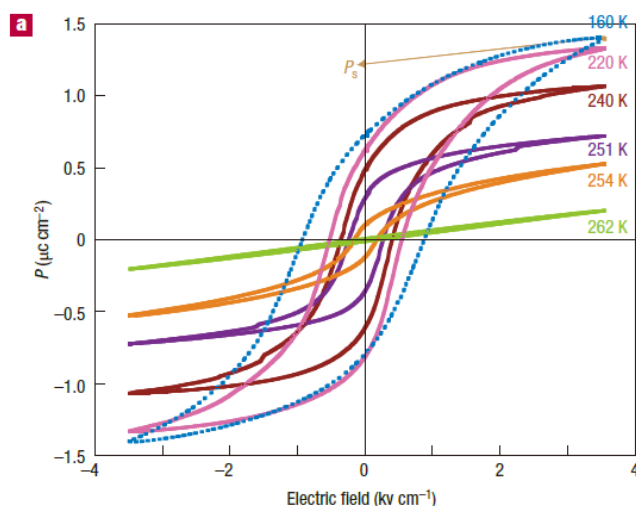


図 6.4 Phz-H₂ca の *P-E* カーブ (*b* 軸方向に電場印加) とその温度依存性[36]

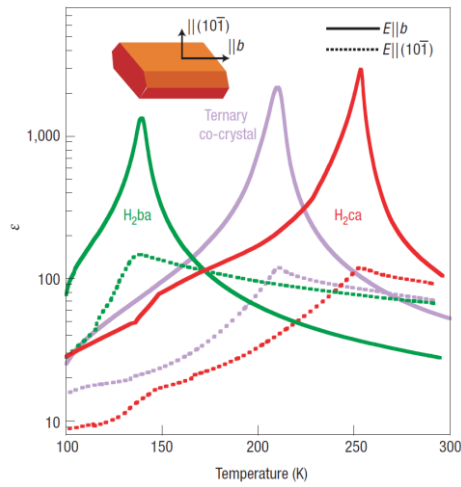


図 6.5 Phz-H₂ca の誘電率の温度依存性[36]

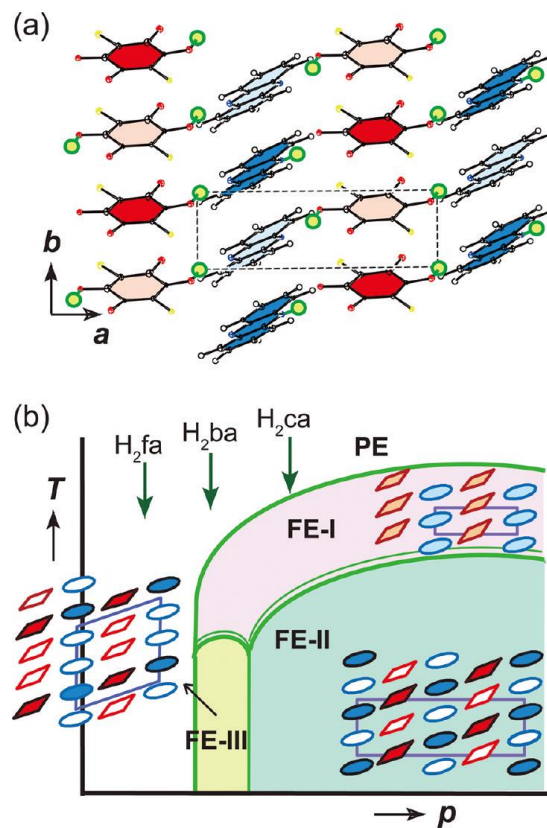


図 6.6 (a) 強誘電 FE-II 相の結晶構造の c 軸投影図。プロトン（黄色い丸）の周期的な秩序化により、一価イオン性の分子（濃い赤・青）と中性の分子（薄い赤・青）が存在、2 倍超格子を形成 (b) Phz-H₂xa の相図（Phz：四角、H₂xa：楕円）。中性分子と一価イオン性分子はそれぞれ白抜き、色付きで表されている。矢印で H₂ca と図中で示しているのが、Phz-H₂ca の大気圧下での相転移に対応[108]

6.3 第6章の研究目的

このように Phz-H₂ca の強誘電性の発現機構は、水素結合に沿って水素原子が窒素原子側へ偏る無秩序性を帯びた変位と水素結合の変調により生じた分子変位によるものであり、プロトンの秩序無秩序転移とは異なることが分かる。よって、このような系における光励起ダイナミクスは、秩序無秩序型とは異なるものであることが示唆される。そこで、変位型の水素結合同型有機強誘電体の光励起ダイナミクスを調査するため、時間分解 SHG 分光を行い光励起による強誘電性の変化を追跡した。本研究を行うことにより、水素結合同型有機強誘電体の光励起ダイナミクスを包括的に解明することを目指した。

6.4 実験結果

実験のセットアップを図 6.7 に示した。ポンプ光の波長は 480 nm とし、H₂ca 分子の分子内遷移を誘起することを狙った (図 6.8)。またプローブ光の波長は 800 nm とし、400 nm の SH 光を検出した。偏光は、ポンプ光が *a* 軸 (水素結合鎖) 方向、プローブ光が *b* 軸 (分極軸、分子積層) 方向とし、ドナー分子の π 電子系を励起し系の強誘電性がどのように変化するか捉えることを試みた。as-grown 結晶をガス置換型光学測定用窓付きオプティスタットに入れ、液体ヘリウムと温度調節器を用いることで、290–140 K の温度範囲で測定を行った。

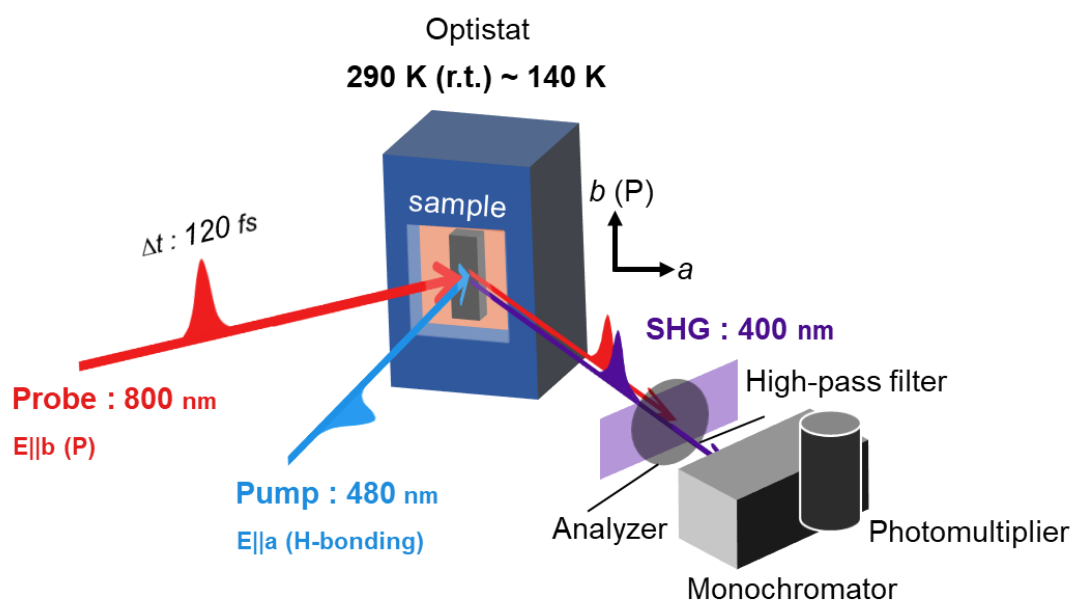


図 6.7 第 6 章で行った時間分解 SHG 分光の実験セットアップ

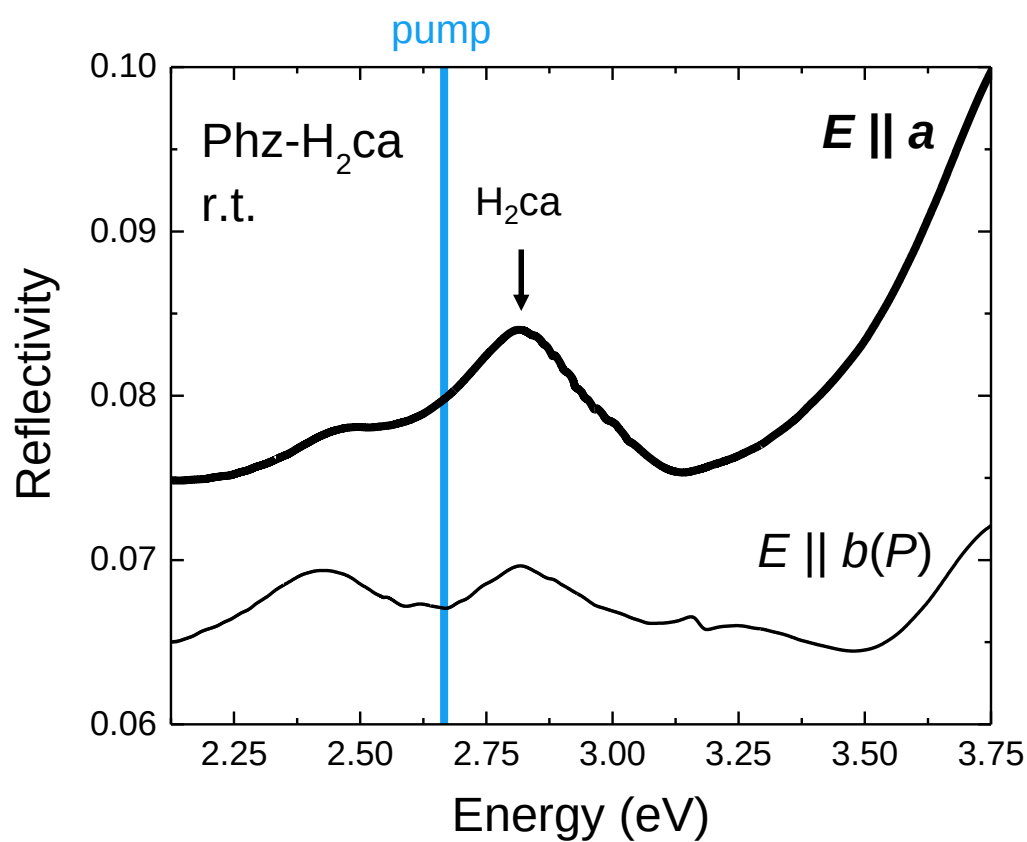


図 6.8 室温での Phz-H₂ca の電子スペクトル

6.4.1 SH 光相対強度変化の温度依存性

図 6.9 に転移温度 T_c^I (253 K) 以下である 240–200 K における Phz-H₂ca の SH 光相対強度変化 ($\Delta I_{SH}/I_{SH}$) の時間発展を示す。丸 (●) が実験データを表しており、励起光強度は全て 2.0 $\mu\text{J/pulse}$ とした。光励起直後 (0 ps) では、どの温度でも SH 光強度が 20–30% 程度瞬間的に減少していることが分かる。しかし時間が経つにつれ、各温度での変化の様子に違いが見られる。転移温度近傍の 240 K では、光励起後から更に大きく SH 光強度が減少し、20 ps 後には光励起前に比べ 80% もの大きな SH 光強度の減少を示した。この SH 光強度の遅い成分の変化は、温度低下とともに小さくなっていき、200 K では光励起直後 (0 ps) と 20 ps 後ではほぼ変わらない $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の値となった。このような時間経過とともに $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の値がさらに減少するような遅い成分の変化は、3 章で述べた秩序無秩序型では見られなかった現象であり、変位型に特徴的であると示唆される。

200 K よりも更に低温の 180–140 K で測定した $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の時間発展を図 6.10 に示す。光励起直後では 240–200 K と同様に SH 光強度が瞬間的に抑制されていることが分かる。しかしその後の遅い成分については、秩序無秩序型に類似の緩和過程を示しており、図 6.9 で見られた 240–200 K とは異なる変化が観測された。ここで、Phz-H₂ca の転移温度は 3 種類あり、 T_c^I 以外に T_c^{IC} (147 K) および T_c^{II} (137 K) が存在することを 6.2 節で述べた [96,108]。 T_c^{II} 以下になると、2 倍超格子構造をとり、水素原子がドナー分子からアクセプター分子へ供与された状態、つまり秩序無秩序型の水素結合状態を示すと考えられている。このことと、温度が 140 K に近づくにつれ第 3 章で述べたような光励起緩和過程を示すことを踏まえると、図 6.9 で見られた時間発展は水素結合の状態変化を反映していると考えられる。

次に 240–200 K で観測された $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の遅い成分について、速度 k (時定数 τ の逆数) を評価するため、次式を用いてフィッティング解析を行った。

$$f(t) = I_1 \left(\exp \left(-\frac{t - t_0}{\tau_1} \right) - 1 \right) + I_2 \quad (6.1)$$

ここで第 1 項は遅い成分を表しており、 I_1 , τ_1 が遅い成分の強度および時定数を表す。また光励起直後の速い成分は、第 2 項の定数項として導入した。なお各項には、時刻 t_0 で変化が立ち上がるようなステップ関数を掛けており、(6.1) 式で表される関数と本測定系の装置関数を畳み込むことで、 $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の時間発展をフィッティングした。図 6.9 に実線でフィッティング結果を示したが、それぞれ実験結果を良く再現することができた。この解析により得られた 240–200 K における各温度の速度 k を図 6.11 に示した。解析の結果、遅い成分の速度は 200 K– T_c^I の領域で $k \approx 0.2 \text{ ps}^{-1}$ の一定値を示し、温度に依存しないことが明らかとなった。

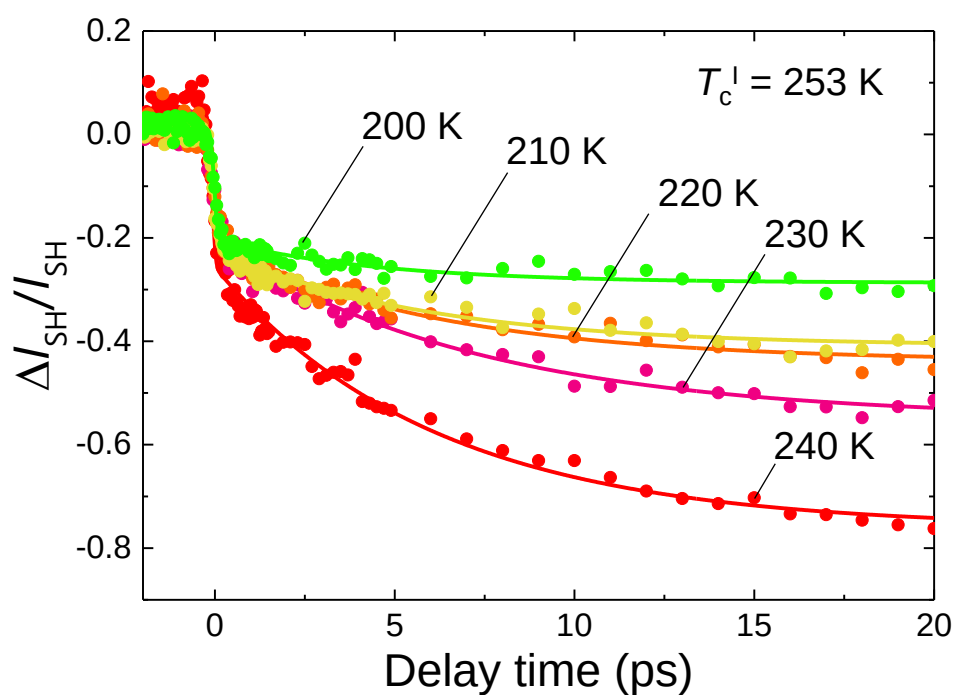


図 6.9 240–200 K における Phz-H₂ca の SH 光相対強度変化 ($\Delta I_{SH}/I_{SH}$) の時間発展 (● : 実験データ、実線 : フィッティング曲線)

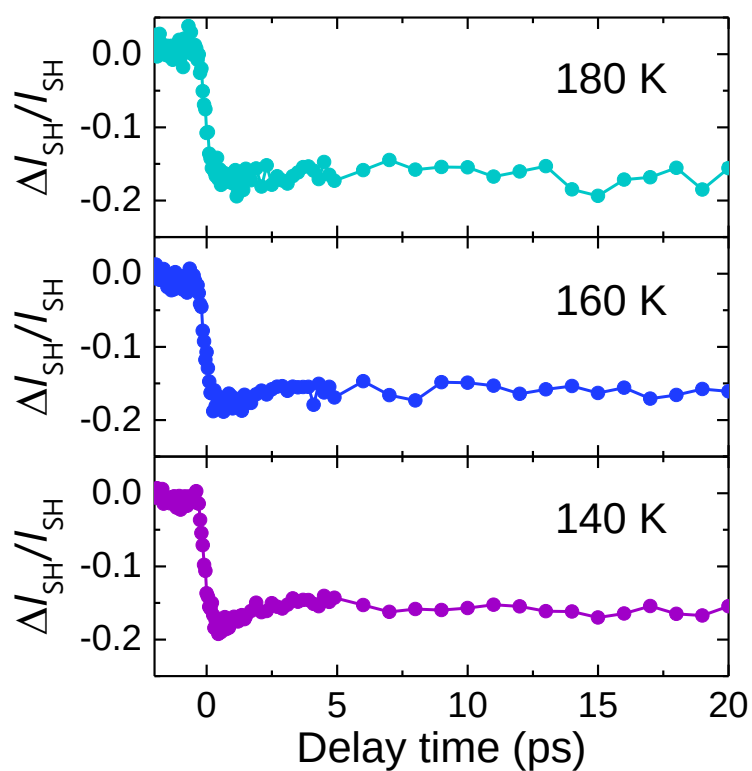


図 6.10 180–140 K における Phz-H₂ca の SH 光相対強度変化 ($\Delta I_{SH}/I_{SH}$) の時間発展

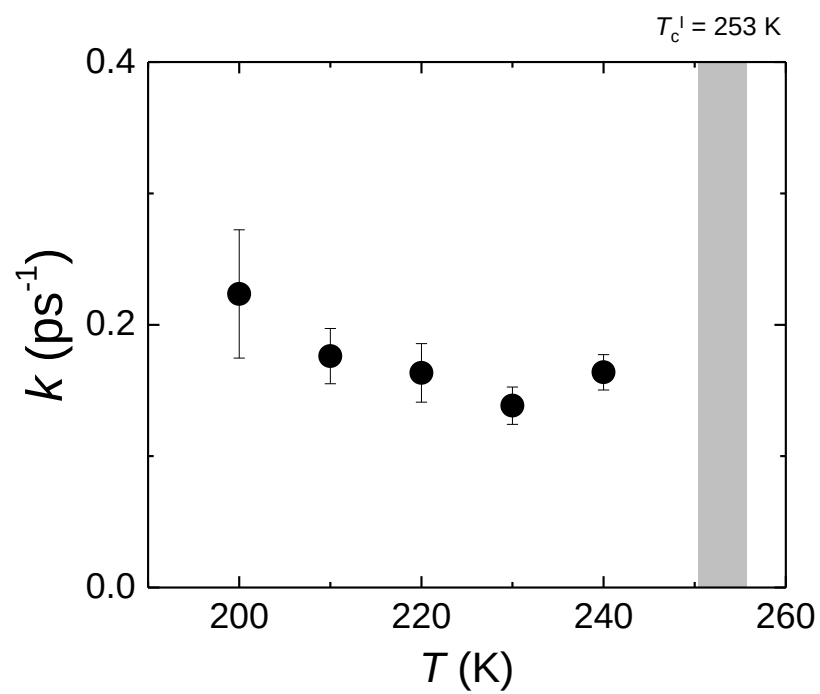


図 6.11 240–200 K における遅い成分の速度 k の温度依存性

6.4.2 SH 光相対強度変化の励起強度依存性

図 6.12 に 240 K における Phz-H₂Ca の $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の時間発展の励起強度依存性を示す。励起強度が小さくなるにつれて、SH 光強度変化の速い成分および遅い成分の大きさが小さくなる様子が観測された。各励起強度で得られた $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の時間発展について、6.4.1 節同様に(6.1)式を用いてそれぞれフィッティング解析を行い、遅い成分の速度 k を得た(図 6.13)。励起強度が 1.4 $\mu\text{J/pulse}$ よりも大きいときは 6.4.1 節で述べたように $k \approx 0.2 \text{ ps}^{-1}$ の値を示すが、小さいときには $k < 0.1 \text{ ps}^{-1}$ と比較的小さい値を示すことが分かった。このことから、遅い成分は励起光強度に依存していることが示唆される。

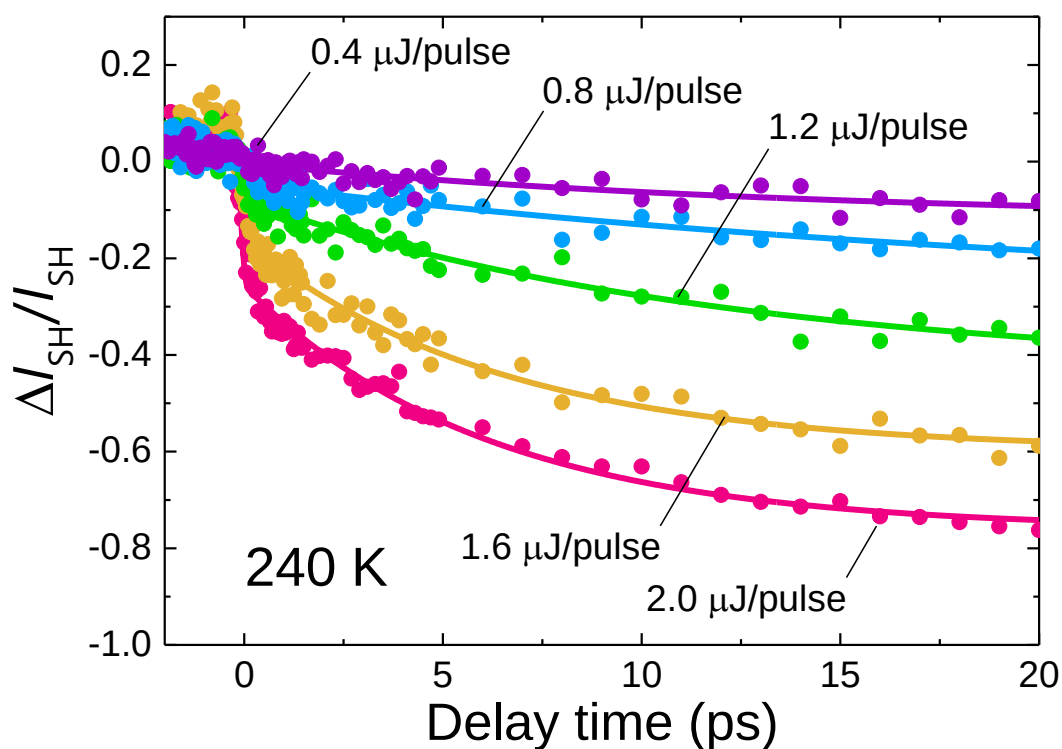


図 6.12 240 K における Phz-H₂Ca の $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の時間発展の励起強度依存性 (● : 実験データ、実線 : フィッティング曲線)

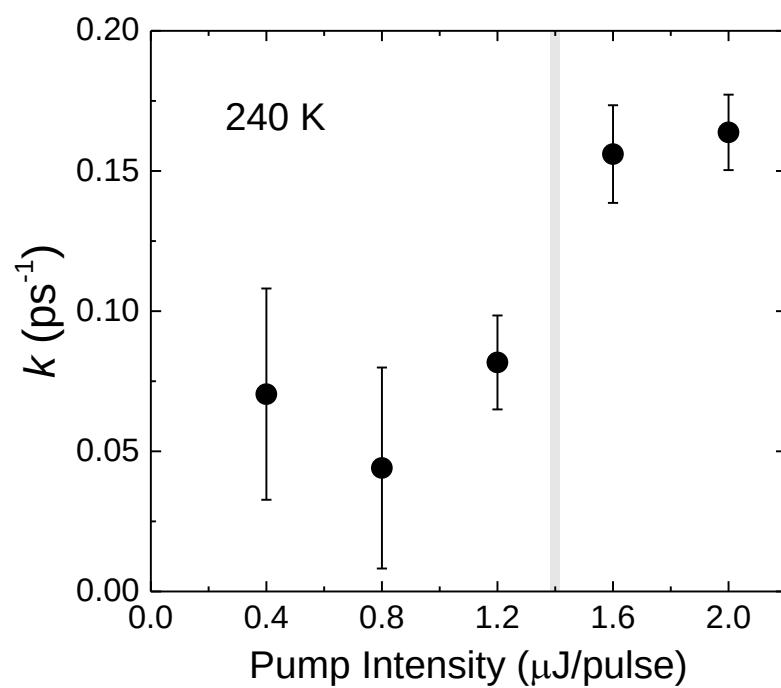


図 6.13 240 K における遅い成分の速度 k の励起強度依存性

6.4.3 相対反射率変化

ここまでは、Phz-H₂ca のマクロな強誘電性の光誘起変化について、SH 光強度変化の観点から述べた。次に本系の電子状態の光誘起変化を捉えるため、反射率変化を観測した。図 6.14 に 240 K、励起強度 2.0 $\mu\text{J/pulse}$ の条件で得た相対反射率変化 ($\Delta R/R$, 波長 800 nm) を示す。併せて同条件で得た SH 光相対強度変化 ($\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$, 波長 400 nm) を示したが、反射率変化は SH 光強度変化とは異なり、光励起直後に瞬間的に減少した後すぐに元の基底状態へ緩和することが分かった。また変化の大きさは SH 光強度に比べ 3 桁程度小さい値である。これらのことから、電子状態の変化と強誘電性の変化は異なるダイナミクスであることが示唆される。ここで、反射率変化の緩和時間を(6.2)式を用いて求めた。

$$f(t) = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \quad (6.2)$$

第 1 項は光励起状態の指数関数的な緩和を表しており、 I_1 は緩和時間 τ_1 で緩和する第 1 項の強度である。光励起後の遅い成分は第 2 項の定数項として導入した。これまで同様に(6.2)式と装置関数を畳み込むことで、 $\Delta R/R$ の時間発展のフィッティングを行い、その結果を図 6.14 に実線で示した。フィッティング結果は実験結果を良く再現しており、 $\tau_{\text{Ref}} = 0.59 \text{ ps}$ であることが分かった。

以上の結果から、光励起後の電子状態と強誘電性のダイナミクスが異なることが示唆されたが、この観測された SH 光強度変化の遅い成分の起源について考えてみる。これまでも述べてきたように、SH 光強度の変化の起源は 2 つ考えられ、1 つが物質固有の 2 次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の変化、もう 1 つが分極ドメイン構造の変化（分極反転）である。仮に 2 次の非線形感受率が変化したならば、反射率も SH 光強度と同じような変化を示すはずである。しかし各々が異なる変化を示していることから、2 次の非線形感受率の変化が SH 光強度変化に大きく寄与しているとは考えにくい。一方、反射は線形光学現象であるため、反射率は分極ドメインの強誘電分極の向きに依らない値である。これらのことを考慮すると、観測された SH 光強度変化の遅い成分は、分極ドメインに起因した変化であることが示唆される。

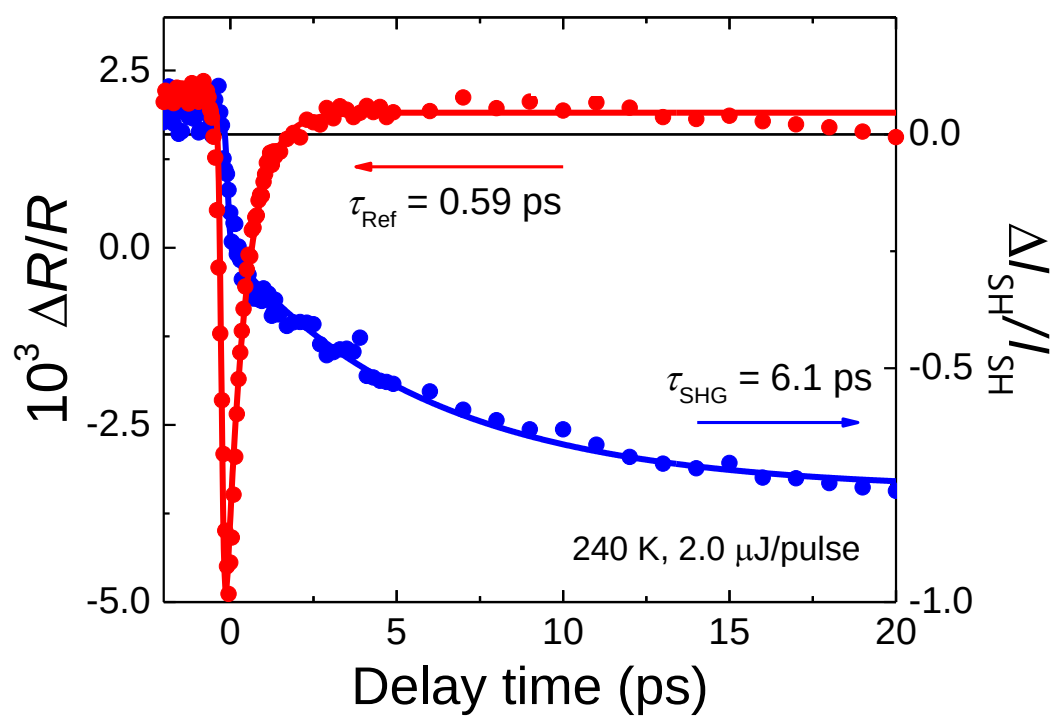


図 6.14 240 K における Phz-H₂ca の相対反射率変化 ($\Delta R/R$, 赤) と $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ (青) の時間発展 (●: 実験データ、実線: フィッティング曲線)

6.5 考察

ここで、200 K よりも高温にて観測された Phz-H₂ca の SH 光強度変化の起源について、6.4 節で述べた実験結果を踏まえ考えてみる。

6.5.1 反射率・SH 光強度の変化から見た分極ドメイン変化

SH 光強度変化の時間発展では、「光励起直後に瞬間的に SH 光強度が減少する速い成分」と「光励起後にゆっくりとさらに SH 光強度が減少していく遅い成分」の 2 成分が観測された。まず、秩序無秩序型と同様にドナーである H₂ca 分子を光励起することで、瞬間的に分子の電子状態（結合状態）が変化する。このとき同時に、水素原子や分子の再配列が生じ、分極反転を伴ったドメインの核の生成が起きた結果、光励起直後に SH 光強度および反射率が瞬間的に減少したと考えられる（図 6.15 (a)）。

その後、反射率の変化は SH 光強度変化とは異なり、0.59 ps ですぐに基底状態へと緩和してしまう。この系は秩序無秩序型と異なり、水素結合鎖間でクーロン反発が存在することが示唆されており [108]、このような変位型特有の事情が電子状態の緩和に寄与している可能性がある。一方 SH 光強度変化では遅い成分が見られており、速い成分で生じた SH 光強度がゆっくりとさらに減少していくことから、生成したドメイン核が時間とともに成長していく過程を反映していると考えられる（図 6.15 (b)）。

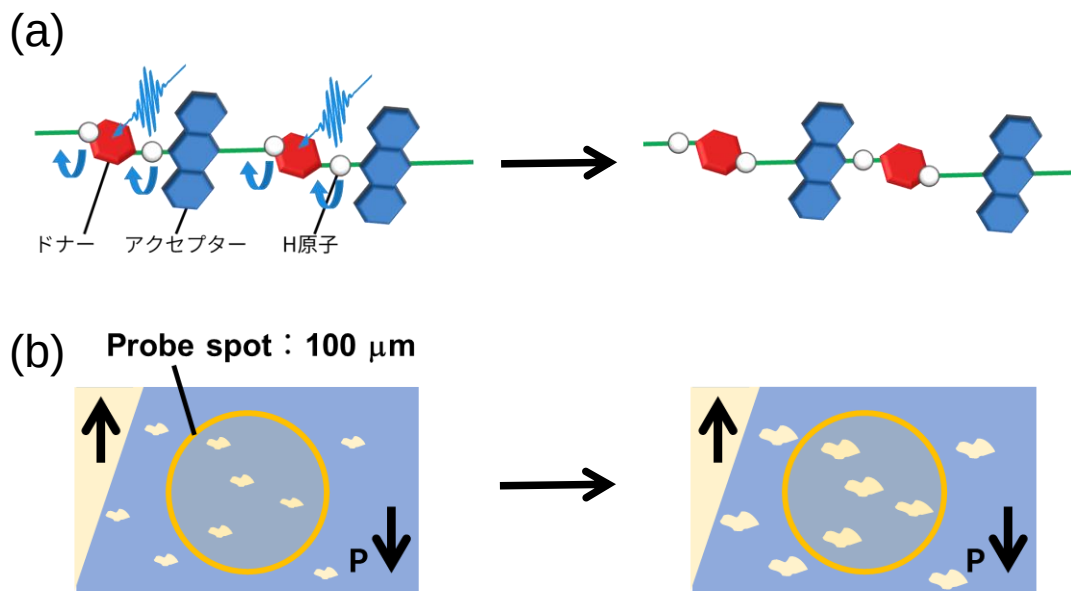


図 6.15 SH 光強度変化の起源 (a) 速い成分, (b) 遅い成分

6.5.2 温度変化から見た光誘起分極ドメインダイナミクス

次に、SH 光相対強度変化の温度依存性について考察する。200–240 K (T_c^I 直下) における温度依存性では、「遅い成分の速度定数が温度に依らず一定であること」と「転移温度 T_c^I に近づくほど SH 光強度変化が大きくなること」が分かった。遅い成分の成長速度は、ドメインのサイズ（面積）に相関があると考えられるので、速度定数の温度依存性が見られない、つまりドメイン核の成長速度が変わらないということは、生成する平均のドメイン核のサイズが各温度で同程度であることを示唆している。さらに、成長速度が一定にも関わらず温度上昇に伴って変化率が大きくなることから、 T_c^I に近づくほど、プローブ光スポット内での光誘起ドメインが占める割合が増大し、SH 光強度変化が大きくなったと考えられる。つまり、光励起直後に生成するドメイン核の数が温度に依存しており、転移温度に近づくほど生成する核の数が増大すると示唆される。例えば、240 K では光励起直後にドメイン核が数多く生成する一方（図 6.16 (a)）、200 K では生成するドメイン核が少ないとする。すると、生成したドメイン核が一定速度で成長したときに、スポット内を占める光誘起ドメインの割合が、240 K では 200 K よりも大きくなるため、結果として時間経過による SH 光強度変化に大きな違いが見られたと考えられる。また、励起強度依存でドメイン成長速度に違いが見られたのは、光励起直後に生成するドメイン核のサイズが励起強度で異なるためだと考えることができる。

ここで、光励起直後に生成するドメイン核の数について一言言及しておく。一般に、励起光強度が一定、つまり入射する光子の数が同じ場合、生成効率に違いは見られないはず（生成数は一定のはず）である。しかし今回、温度によってドメイン核の生成効率が異なることが明らかとなった。このことから、波長 480 nm のポンプ光照射により H_2ca 分子が光励起状態に遷移してからドメイン核が生成するまでの瞬間的な時間の間に、ドメイン核の生成効率を決めるような温度依存プロセスが存在すると考えられる。今後パルス幅のより短いレーザー光を用いた実験や時間分解赤外振動分光などを行うことで、より詳細に光励起ダイナミクスを解明できると期待される。

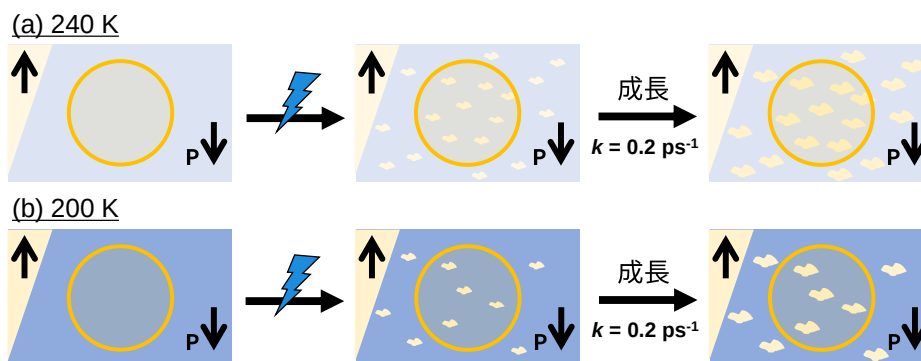


図 6.16 温度変化から見たドメインダイナミクス (a) 240 K, (b) 200 K

6.6 第6章のまとめ

本章では、水素原子変位とこれに伴う分子変位によって強誘電性を発現する変位型有機強誘電体 Phz-H₂ca を研究対象とし、フェムト秒パルスレーザ光を用いた時間分解 SHG 分光を行った。その結果、ポンプ光照射後に瞬間的に SH 光強度が減少した後、時間とともにさらに SH 光強度が減少していくような遅い成分が観測された。また、この遅い成分の成長速度 k は、転移温度 T_c^I 近傍の 240 K–200 K で一定の値をとり、温度依存性を示さないが、一方光励起で瞬間的に減少する速い成分については、温度が T_c^I に近づくほど大きい変化を示すことが明らかとなった。また遅い成分の速度 k は励起光強度依存性を示し、励起強度が強い方が k の値が大きくなる傾向を示した。200 K からさらに温度を下げていくと、SH 光強度がさらに減少するような遅い成分は観測されなくなり、光励起直後の変化が時間とともに緩和していく、秩序無秩序型で見られたような緩和過程が観測された。これは、 T_c^{II} (147 K) 以下の強誘電相でプロトンの秩序形成によって一価イオン性の分子が出現することに起因すると考えられ、時間とともに緩和する様子はプロトン秩序を形成する系に特有の緩和過程であると捉えることができる。

SH 光強度変化に加え、時間分解反射率変化を測定したところ、反射率は光励起後に瞬間的に減少した後 1 ps 以内に緩和する、という SH 光強度変化とは異なるダイナミクスを示した。これら 2 つの測定から、SH 光強度変化はドメインに起因した変化を、反射率変化は H₂ca 分子の分子内励起によって生じた電子状態変化の素早い緩和過程を反映したものだと考えることができた。従って、SH 光強度が光励起直後に瞬間的に減少する速い成分は、H₂ca 分子の励起による分極反転を伴ったドメイン核の生成、時間とともに SH 光強度の更なる減少を示す遅い成分はドメイン核の成長、に対応すると考えられる。このドメイン核の成長速度は、励起強度が強い程加速されることが励起強度依存性から明らかとなった。そして、温度依存の測定および解析結果から、光励起直後に生成するドメイン核のサイズは温度に依らず一定であり、その数が温度上昇で増加することが示唆された。励起強度が一定であるにもかかわらず、温度上昇でドメイン核の数が増大する、ということはポンプ光照射時のごく短い時間の間にその数を決めるような温度依存性のプロセスが存在することを示唆している。

このように、時間分解 SHG・反射率分光を行うことで、Phz-H₂ca における光励起による分極ドメインの生成ダイナミクスを観測することに成功し、分極ドメインの光励起ダイナミクスが秩序無秩序型と変位型で異なることが示唆された。今後、秩序無秩序型における SH 光強度変化の温度依存性の測定や、Phz-H₂ca において光励起状態における分子の電子状態などを解明することが出来れば、更なる知見が得られると考えられる。本研究は、水素結合型有機強誘電体の包括的な光励起ダイナミクスを解明する上で、重要な意義を持つと言える。

第7章 総括

本研究では、時間分解非線形光学分光を中心に時間分解を行うことで、水素結合型有機強誘電体の光励起ダイナミクスを実時間観測し、その過程の解明と強誘電性・分極ドメインの光制御を目的として研究を行った。

第1章では、強誘電体の概要を広く述べ、水素結合型有機強誘電体の強誘電材料における位置づけを明らかにした。さらに本研究の時間分解非線形光学分光の要である第二次高調波発生の概要を述べ、本研究の意義について論じた。

第2章では、本研究で用いた時間分解分光について論じた。

第3章では、プロトンの長距離秩序により強誘電性を発現する「秩序無秩序型」に属する 2,3-ジピリジニルピラジン-クロラニル酸 (Hdppz-Hca) と 6,6-ジメチルビピリジン-クロラニル酸 (H66dmbp-Hca) を対象とし、プロトンドナーである Hca 分子の分子内励起 (可視光 530 nm) で誘起される強誘電ダイナミクスをフェムト秒時間分解 SHG 分光で捉えた研究結果について報告した。シングルドメイン構造を有する Hdppz-Hca では、試料表面の位置に依らず、光励起直後に約 30% の SH 光強度の減少が観測された。一方、180°ドメイン構造を有する H66dmbp-Hca においても、瞬間的な SH 光強度変化見られたが、その符号が試料表面の位置によって異なることが明らかとなった。そこで、2種類の物質で観測された光励起直後の SH 光強度変化の起源を明らかにするため、H66dmbp-Hca で光励起による正の変化が見られた位置において電圧印加による分極ドメイン制御を行った。その結果、光励起直後の SH 光強度の変化の符号が、電圧印加によって正から負に転じる様子が観測された。これらの結果から、2つの物質で見られた光照射による瞬間的な SH 光強度の変化は、分子内励起でプロトンの協同的移動が生じたことによる分極反転に起因したものであることが示唆された。光励起で SH 光強度が減少した場合においては、観測した光スポット内がシングルドメインかそれに近い構造であった場合に相当し、光励起で逆向きの分極ドメインがランダムに生成した結果、瞬間的に SH 光強度が減少したと考えられる。一方光励起で SH 光強度が増大した場合においては、観測した光スポット内がマルチドメイン構造であった場合に相当し、光で駆動されやすいドメイン壁が光励起で駆動された結果、SH 光強度が増大したと考えられる。これらの分極ドメイン構造の変化は 1 ms 以内に完全に基底状態に緩和するものであり、分極ドメインの光励起に対する応答性の違いによって、SH 光強度変化の減少及び増大がみられたことが示唆された。このように2つの物質を測定することにより、類似有機強誘電体クロコン酸で理論的にアサインされていた分子内励起による分極反転

を実験的に観測することに成功し、光励起直後の強誘電ダイナミクスを明らかにすることができた。

第4章では、第3章に引き続き Hdppz-Hca の可視光照射後の光励起ダイナミクスを、時間分解 SHG 分光および時間分解赤外振動分光の2つの測定から捉えた結果について報告した。また時間幅 120 fs のフェムト秒パルスレーザー光に加え、0.6 ns のナノ秒パルスレーザー光を用いることで、最大遅延時間 4 μ s という遅い時間スケールでの光励起状態の緩和過程を捉えることができた。その結果、SH 光強度変化の遅い成分はマイクロ秒スケールで単調に減少していることが明らかとなった。一方、温度誘起の相転移ではハード化を示していた C-O伸縮振動モードは、光励起直後では高温相とは異なるソフト化を示し、300 ps 以降でハード化、数百 ns 以降の時間では再びソフト化する、という多段階の複雑なダイナミクスを示すことが分かった。この SH 光強度変化とは異なる分子振動の緩和過程は、分子内励起で Hca 分子の結合状態が大きく変化した結果、光励起後のプロトンダイナミクスよりも Hca 分子の励起状態の緩和ダイナミクスを如実に反映したものであると考えられる。このように、2種類の時間分解分光を時間幅の異なる2種類のパルスレーザー光を用いて行うことで、多段階の光励起ダイナミクスを捉えることができた。この光励起ダイナミクスの詳細は、X線や電子線を用いた時間分解分光を行うことで明らかになると期待される。

第5章では、遠赤外 1 THz および中赤外 40 THz の CEP 安定なフェムト秒パルスレーザー光を用いて、可視光励起とは異なる Hdppz-Hca の光励起状態の観測を試みた。その結果、電場強度が約 1 MV/cm、周波数 1 THz の光電場パルス照射では、光電場に追従した SH 光強度変化を観測し、電場強度に対して SH 強度変化が線形応答することが明らかとなった。この変化は 1 THz の周波数領域に存在する分子振動を揺さぶることで、2次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ が変化し強誘電分極が変調したためだと考えられる。一方、Hca 分子の C-O伸縮振動モードなどの分子振動が存在するエネルギー領域にスペクトルを持つ、電場強度が約 30 MV/cm、周波数 40 THz の光電場パルスを試料に照射したところ、1 THz パルス照射と同様に入射光電場と同周期で変化するも、正に偏った SH 光強度変化を観測した。この非線形な SH 光強度変化の起源を解明するため、C-O伸縮振動モードについて、強誘電体のもつ非調和性を考慮した運動方程式を立て、40 THz パルス照射によってプロトンが非調和ポテンシャル内でどのように運動するのか解析を行った。その結果、高強度 40 THz パルスの照射で、プロトンの大きな変位を伴う C-O伸縮振動モードが強励起されたことにより、プロトンの平衡点位置がパルスの時間幅の間だけシフトし、SH 光強度が増大する新しい非平衡状態が生成したことが明らかとなった。このような光照射によるプロトンの動的シフトが系の強誘電性を改善する現象は本系で初めて観測されたものであり、中赤外の光電場パルス光が実際に強誘電性を制御するための新手

法となることを示す結果となった。

第6章では、水素原子の変位と水素結合の変調に伴う分子変位が強誘電性の起源となる「変位型」に属するフェナジンクロラニル酸 Phz-H₂ca を対象として、中性 H₂ca 分子の分子内励起（可視光 480 nm）で誘起される強誘電ダイナミクスを時間分解 SHG 分光で捉えた実験結果について報告した。Phz-H₂ca の SH 光強度変化は、光励起直後の減少と時間経過とともに更に減少する様子を示し、遅い成分について単調な緩和を示した秩序無秩序型とは異なるダイナミクスが観測された。温度変化では転移温度に近づくほど、遅い成分の変化は大きくなるが、遅い成分の成長速度は温度に依存しないことが分かった。また励起強度が大きい程、遅い成分の成長速度が増大する傾向を示すことが明らかとなった。一方 200 K よりも低温では、秩序無秩序型と類似の SH 光強度変化の緩和過程が観測され、これは相転移による構造変化を反映した光励起ダイナミクスであることが示唆された。SHG のほか反射率の時間分解測定を行ったところ、SH 光強度変化とは異なり光励起後すぐに緩和することが分かった。この反射率と SH 光強度の変化の違いにより、一連の観測された SH 光強度変化は、2 次の非線形感受率の変化ではなく、分子内励起による瞬間的な分極ドメイン核の生成とその後成長していく様を反映していることが明らかとなった。加えて、生成されるドメイン核の数は温度によって異なると考えられ、パルス幅の極めて短い時間の間に多段階の光励起ダイナミクスが存在することが示唆された。

以上のように、本研究では時間分解非線形光学分光を軸とし、水素結合同型有機強誘電体の光励起ダイナミクスを様々な角度から明らかにすることに成功し、本系の外場に対する超高速・高感度応答という期待に応える強誘電性の光制御を達成することができた。

参考文献

- [1] O. Auciello, J. F. Scott, and R. Ramesh, *Phys. Today* **51**, 22 (1998).
- [2] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford University Press, 2001).
- [3] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. Taganstev, D. V. Taylor, T. Yamada, and S. Streiffer, *J. Appl. Phys.* **100**, 051606 (2006).
- [4] T. Shimizu, K. Katayama, T. Kiguchi, A. Akama, T. J. Konno, and H. Funakubo, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 032910 (2015).
- [5] J. F. Scott and C. A. Araujo, *Science* **246**, 1400 (1989).
- [6] J. F. Scott, *Science* **315**, 954 (2007).
- [7] G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 797 (1999).
- [8] J. Valasek, *Phys. Rev.* **17**, 475 (1921).
- [9] C. B. Sawyer and C. H. Tower, *Phys. Rev.* **35**, 269 (1930).
- [10] B. Wul, *Nature* **157**, 808 (1946).
- [11] A. von Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley, and L. Tisza, *Ind. Eng. Chem.* **38**, 1097 (1946).
- [12] R. Guo, L. E. Cross, S.-E. Park, B. Noheda, D. E. Cox, and G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5423 (2000).
- [13] S. Hashimoto, T. Sugie, Z. Zhang, K. Yamashita, and M. Noda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 10NA12 (2015).
- [14] 中村輝太郎、作道恒太郎、石橋善弘、富永靖徳, 強誘電体と構造相転移 (裳華房, 1988).
- [15] S. Nomura and S. Sawada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **10**, 108 (1955).
- [16] G. Shirane, E. Sawaguchi, and Y. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **6**, 208 (1951).
- [17] N. Ishizawa, T. Asaka, T. Kudo, K. Fukuda, A. Yasuhara, N. Abe, and T. Arima, *Chem. Mater.* **26**, 6503 (2014).
- [18] T. Asaka, N. Abe, T. Kudo, K. Fukuda, K. Kimoto, Y. Matsui, N. Ishizawa, and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 125502 (2013).
- [19] A. S. Tayi, A. Kaeser, M. Matsumoto, T. Aida, and S. I. Stupp, *Nat. Chem.* **7**, 281 (2015).
- [20] S. Horiuchi and Y. Tokura, *Nat. Mater.* **7**, 357 (2008).
- [21] M. Owczarek, K. A. Hujsak, D. P. Ferris, A. Prokofjevs, I. Majerz, P. A. Szklarz, H. Zhang, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, R. Jakubas, S. Hong, V. P. Dravid, and J. F. Stoddart, *Nat. Commun.* **7**, 13108 (2016).
- [22] X. Qiu, *J. Appl. Phys.* **108**, 011101 (2010).

- [23] S. Horiuchi, K. Kobayashi, R. Kumai, and S. Ishibashi, *Chem. Lett.* **43**, 26 (2014).
- [24] 堀内佐智雄、熊井玲児、十倉好紀, *固体物理* **42**, 283 (2007).
- [25] D. Bordeaux, J. Bornarel, A. Capiomont, J. Lajzerowicz-Bonneteau, J. Lajzerzowicz, and J. F. Legrand, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 314 (1973).
- [26] G. J. Goldsmith and J. G. White, *J. Chem. Phys.* **31**, 1175 (1959).
- [27] 十倉好紀、永長直人, *固体物理* **21**, 779 (1986).
- [28] H. Okamoto, T. Mitani, Y. Tokura, S. Koshihara, T. Komatsu, Y. Iwasa, T. Koda, and G. Saito, *Phys. Rev. B* **43**, 8224 (1991).
- [29] Y. Tokura, S. Koshihara, Y. Iwasa, H. Okamoto, T. Komatsu, T. Koda, N. Iwasawa, and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2405 (1989).
- [30] K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 237601 (2012).
- [31] 小林賢介、熊井玲児、堀内佐智雄, *固体物理* **47**, 757 (2012).
- [32] F. Kagawa, S. Horiuchi, M. Tokunaga, J. Fujioka, and Y. Tokura, *Nat. Phys.* **6**, 169 (2010).
- [33] J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle, and V. Y. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 253 (1981).
- [34] G. A. Samara and D. Semmingsen, *J. Chem. Phys.* **71**, 1401 (1979).
- [35] S. Horiuchi, R. Kumai, and S. Ishibashi, *Chem. Sci.* **9**, 425 (2018).
- [36] S. Horiuchi, F. Ishii, R. Kumai, Y. Okimoto, H. Tachibana, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Nat. Mater.* **4**, 163 (2005).
- [37] R. Kumai, S. Horiuchi, Y. Okimoto, and Y. Tokura, *J. Chem. Phys.* **125**, 084715 (2006).
- [38] G. Bator, W. Sawka-Dobrowolska, L. Sobczyk, E. Grech, J. Nowicka-Scheibe, A. Pawlukojć, J. Wuttke, J. Baran, and M. Owczarek, *J. Chem. Phys.* **135**, 044509 (2011).
- [39] F. Kagawa, S. Horiuchi, N. Minami, S. Ishibashi, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, and Y. Tokura, *Nano Lett.* **14**, 239 (2014).
- [40] S. Horiuchi, R. Kumai, and Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 4492 (2013).
- [41] S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokunaga, and Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13382 (2008).
- [42] W. J. Merz, *Phys. Rev.* **95**, 690 (1954).
- [43] P. K. Larsen, G. L. M. Kampschöer, M. J. E. Ulenaers, G. A. C. M. Spierings, and R. Cuppens, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 611 (1991).
- [44] G. Catalan, J. Seidel, R. Ramesh, and J. F. Scott, *Rev. Mod. Phys.* **84**, 119 (2012).
- [45] A. K. Tagantsev, L. E. Cross, and J. Fousek, *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films* (Springer, New York, 2010).
- [46] M. Tanaka and G. Honjo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **19**, 954 (1964).
- [47] 住友大阪セメント株式会社 「LN変調器とは？」, https://www.soc.co.jp/service/optical/about_ln/ (最終閲覧日: 2018年12月16日)

- [48] K. Yamamoto, S. Iwai, S. Boyko, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, C. Okabe, N. Nishi, and K. Yakushi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 074709 (2008).
- [49] 岩井伸一郎, 多電子系の超高速光誘起相転移 (共立出版, 2016).
- [50] Y. Okimoto, S. Naruse, R. Fukaya, T. Ishikawa, S. Koshihara, K. Oka, M. Azuma, K. Tanaka, and H. Hirori, *Phys. Rev. Appl.* **7**, 064016 (2017).
- [51] S. Iwai, Y. Ishige, S. Tanaka, Y. Okimoto, Y. Tokura, and H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 057403 (2006).
- [52] T. Luty, H. Cailleau, S. Koshihara, E. Collet, M. Takesada, M. H. Lemée-Cailleau, M. Buron-Le Cointe, N. Nagaosa, Y. Tokura, E. Zienkiewicz, and B. Ouladdiaf, *Europhys. Lett.* **59**, 619 (2002).
- [53] 石井顕一, アト秒科学 第1章 (化学同人, 2015).
- [54] Y. Nabekawa, T. Shimizu, T. Okino, K. Furusawa, H. Hasegawa, K. Yamanouchi, and K. Midorikawa, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 153904 (2006).
- [55] 黒田和男, 非線形光学 (コロナ社, 2008).
- [56] 腰原伸也、Tadeusz M. Luty, 光誘起相転移－光が拓く新たな物質科学－ (共立出版, 2016).
- [57] A. Authier, in *Int. Tables Crystallogr. D* (2013), pp. 3–33.
- [58] R. Fukaya, Y. Okimoto, M. Kunitomo, K. Onda, T. Ishikawa, S. Koshihara, H. Hashimoto, S. Ishihara, A. Isayama, H. Yui, and T. Sasagawa, *Nat. Commun.* **6**, 8519 (2015).
- [59] Y. Okimoto, X. Peng, M. Tamura, T. Morita, K. Onda, T. Ishikawa, S. Koshihara, N. Todoroki, T. Kyomen, and M. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 027402 (2009).
- [60] T. Miyamoto, H. Yada, H. Yamakawa, and H. Okamoto, *Nat. Commun.* **4**, 2586 (2013).
- [61] S. Koshihara, Y. Takahashi, H. Sakai, Y. Tokura, and T. Luty, *J. Phys. Chem. B* **103**, 2592 (1999).
- [62] K. Iwano, Y. Shimoi, T. Miyamoto, D. Hata, M. Sotome, N. Kida, S. Horiuchi, and H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 107404 (2017).
- [63] T. Manaka, K. Matsubara, K. Abe, and M. Iwamoto, *Appl. Phys. Express* **6**, 101601 (2013).
- [64] M.-R. Tsai, S.-Y. Chen, D.-B. Shieh, P.-J. Lou, and C.-K. Sun, *Biomed. Opt. Express* **2**, 2317 (2011).
- [65] S. Horiuchi, Y. Tokunaga, G. Giovannetti, S. Picozzi, H. Itoh, R. Shimano, R. Kumai, and Y. Tokura, *Nature* **463**, 789 (2010).
- [66] N. Fukazawa, M. Shimizu, T. Ishikawa, Y. Okimoto, S. Koshihara, T. Hiramatsu, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, and K. Onda, *J. Phys. Chem. C* **116**, 5892 (2012).
- [67] T. Mukuta, N. Fukazawa, K. Murata, A. Inagaki, M. Akita, S. Tanaka, S. Koshihara, and K. Onda, *Inorg. Chem.* **53**, 2481 (2014).
- [68] 廣理英基, 日本物理学会誌 **71**, 34 (2016).

- [69] M. Tani, K. Sakai, and H. Mimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1175 (1997).
- [70] D. H. Auston, K. P. Cheung, and P. R. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 284 (1984).
- [71] Q. Chen, M. Tani, Z. Jiang, and X.-C. Zhang, *J. Opt. Soc. Am. B* **18**, 823 (2001).
- [72] D. H. Auston, K. P. Cheung, J. A. Valdmanis, and D. A. Kleinman, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1555 (1984).
- [73] 服部利明, 非線形光学入門 (裳華房, 2017).
- [74] R. Matsunaga, N. Tsuji, H. Fujita, A. Sugioka, K. Makise, Y. Uzawa, H. Terai, Z. Wang, H. Aoki, and R. Shimano, *Science* **345**, 1145 (2014).
- [75] H. Hirori, K. Shinokita, M. Shirai, S. Tani, Y. Kadoya, and K. Tanaka, *Nat. Commun.* **2**, 594 (2011).
- [76] T. Morimoto, T. Miyamoto, H. Yamakawa, T. Terashige, T. Ono, N. Kida, and H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 107602 (2017).
- [77] H. Hirori, A. Doi, F. Blanchard, and K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 091106 (2011).
- [78] H. Hirori and K. Tanaka, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **19**, 8401110 (2013).
- [79] J. Hebling, G. Almási, I. Kozma, and J. Kuhl, *Opt. Express* **10**, 1161 (2002).
- [80] J. Hebling, K.-L. Yeh, M. C. Hoffmann, B. Bartal, and K. A. Nelson, *J. Opt. Soc. Am. B* **25**, B6 (2008).
- [81] K. Kaneshima, N. Ishii, K. Takeuchi, and J. Itatani, *Opt. Express* **24**, 8660 (2016).
- [82] A. Sell, A. Leitenstorfer, and R. Huber, *Opt. Lett.* **33**, 2767 (2008).
- [83] K. Kaneshima, K. Takeuchi, N. Ishii, and J. Itatani, *High Power Laser Sci. Eng.* **4**, e17 (2016).
- [84] M. Nisoli, S. De Silvestri, and O. Svelto, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2793 (1996).
- [85] M. I. McMahon, R. J. Nemes, W. F. Kuhs, R. Dorwarth, R. O. Piltz, and Z. Tun, *Nature* **348**, 317 (1990).
- [86] M. Ichikawa, K. Motida, and N. Yamada, *Phys. Rev. B* **36**, 874 (1987).
- [87] K. Kobayashi, S. Horiuchi, S. Ishibashi, F. Kagawa, Y. Murakami, and R. Kumai, *Chem. Eur. J.* **20**, 17515 (2014).
- [88] S. Horiuchi, R. Kumai, and Y. Tokura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3497 (2007).
- [89] H. Manaka, H. Nozaki, and Y. Miura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 114702 (2017).
- [90] T. Mitsui and J. Furuichi, *Phys. Rev.* **90**, 193 (1953).
- [91] I. K. Yang, J. Kim, S. H. Lee, S.-W. Cheong, and Y. H. Jeong, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 152902 (2015).
- [92] M. Sotome, N. Kida, S. Horiuchi, and H. Okamoto, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 041101 (2014).
- [93] M. Sotome, N. Kida, Y. Kinoshita, H. Yamakawa, T. Miyamoto, H. Mori, and H. Okamoto, *Phys. Rev. B* **95**, 241102(R) (2017).
- [94] M. Sotome, N. Kida, S. Horiuchi, and H. Okamoto, *ACS Photonics* **2**, 1373 (2015).

- [95] J. Fujioka, S. Horiuchi, F. Kagawa, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 197601 (2009).
- [96] J. Fujioka, S. Horiuchi, N. Kida, R. Shimano, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **80**, 125134 (2009).
- [97] S. Horiuchi, R. Kumai, and Y. Tokura, *J. Mater. Chem.* **19**, 4421 (2009).
- [98] T. Umanodan, S. Tanaka, S. Naruse, T. Ishikawa, K. Onda, S. Koshihara, S. Horiuchi, and Y. Okimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 073707 (2015).
- [99] P. Hamm, *Chem. Phys.* **200**, 415 (1995).
- [100] P. Agostini and L. F. DiMauro, *Rep. Prog. Phys.* **67**, 813 (2004).
- [101] T. Popmintchev, M.-C. Chen, D. Popmintchev, P. Arpin, S. Brown, S. Ališauskas, G. Andriukaitis, T. Balčiunas, O. D. Mücke, A. Pugzlys, A. Baltuška, B. Shim, S. E. Schrauth, A. Gaeta, C. Hernández-García, L. Plaja, A. Becker, A. Jaron-Becker, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, *Science* **336**, 1287 (2012).
- [102] 玉谷知裕, *日本物理学会誌* **73**, 658 (2018).
- [103] H. Liu, Y. Li, Y. S. You, S. Ghimire, T. F. Heinz, and D. A. Reis, *Nat. Phys.* **13**, 262 (2017).
- [104] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pépin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, *Nature* **432**, 867 (2004).
- [105] F. Chen, J. Goodfellow, S. Liu, I. Grinberg, M. C. Hoffmann, A. R. Damodaran, Y. Zhu, P. Zalden, X. Zhang, I. Takeuchi, A. M. Rappe, L. W. Martin, H. Wen, and A. M. Lindenberg, *Adv. Mater.* **27**, 6371 (2015).
- [106] A. Von Hoegen, R. Mankowsky, M. Fechner, M. Först, and A. Cavalleri, *Nature* **555**, 79 (2018).
- [107] R. Kumai, S. Horiuchi, H. Sagayama, T. Arima, M. Watanabe, Y. Noda, and Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12920 (2007).
- [108] R. Kumai, S. Horiuchi, J. Fujioka, and Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 1036 (2012).

研究発表リスト

投稿論文

[1] “Ultrafast Photo Control of Proton-Mediated Organic Ferroelectric Systems”

Tsugumi Umanodan, Tadahiko Ishikawa, Shin-ya Koshihara, Sachio Horiuchi, and Yoichi Okimoto

Journal of Physics: Conference Series (2019) in press.

[2] “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

Journal of the Physical Society of Japan **88**, 013705 (2019).

This paper has been selected as the Papers of Editor’s Choice by JPSJ Editorial Board.

[3] “Different Time-Scale Relaxation Dynamics in Organic Supramolecular Ferroelectrics Studied by Linear and Nonlinear Spectroscopy”

Tsugumi Umanodan, Sei’ichi Tanaka, Suguru Naruse, Tadahiko Ishikawa, Ken Onda, Shin-ya Koshihara, Sachio Horiuchi, and Yoichi Okimoto

Journal of the Physical Society of Japan **84**, 073707 (2015).

国際学会発表

[1] (Poster) Tsugumi Umanodan, Keisuke Kaneshima, Kengo Takeuchi, Nobuhisa Ishii, Jiro Itatani, Koichiro Tanaka, Hideki Hirori, Sachio Horiuchi, Tadahiko Ishikawa, Shin-ya Koshihara, and Yoichi Okimoto

The 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (EXCON 2018) (Nara (Japan), July 2018)

Best Student Award 受賞

[2] (Poster) Tsugumi Umanodan, Tadahiko Ishikawa, Shin-ya Koshihara, Sachio Horiuchi, and Yoichi Okimoto

Ultrafast Control of Materials (UCM2018) (Rennes (France), June 2018)

[3] (Poster) Tsugumi Umanodan, Yoichi Okimoto, Yuta Akutsu, Tadahiko Ishikawa, Shin-ya Koshihara, and Sachio Horiuchi

Opto-X-Nano (Okayama (Japan), November 2017)

Comm-O-Ka Student Award 2017 受賞

[4] (Poster) Tsugumi Umanodan, Yoichi Okimoto, Yuta Akutsu, Ken Onda, Tadahiko Ishikawa, Shin-ya Koshihara, and Sachio Horiuchi

Photoinduced Phase Transitions 6 (PIPT6) (Sendai (Japan), June 2017)

[5] (Poster) Tsugumi Umanodan, Yoichi Okimoto, Sei'ichi Tanaka, Ken Onda, Tadahiko Ishikawa, Shin-ya Koshihara, and Sachio Horiuchi

5TH BANFF MEETING ON STRUCTURAL DYNAMICS (Alberta (Canada), February 2017)

[6] (Poster) Tsugumi Umanodan, Yoichi Okimoto, Sei'ichi Tanaka, Suguru Naruse, Tadahiko Ishikawa, Ken Onda, Shin-ya Koshihara, Sachio Horiuchi, Takaaki Manaka, and Mitsumasa Iwamoto

The 4th DGIST Global Innovation Festival (DGIF 2015) (Daegu (Korea), November 2015)

国内学会発表

[1] (口頭) 馬ノ段月果

日本分光学会先端レーザー分光部会若手シンポジウム（理研和光キャンパス, 2019 年 1 月）

招待講演

[2] (口頭) 馬ノ段月果, 亀谷亜紀子, 松島遼, 石川忠彦, 腰原伸也, 堀内佐智雄, 沖本洋一

第 28 回日本 MRS 年次大会（日本総合展示場（北九州）, 2018 年 12 月）

[3] (口頭) 馬ノ段月果, 沖本洋一, 亀谷亜紀子, 石川忠彦, 腰原伸也, 堀内佐智雄

日本物理学会第 73 回年次大会（東京理科大学野田キャンパス, 2018 年 3 月）

[4] (ポスター) 馬ノ段月果, 金島圭佑, 竹内健悟, 石井順久, 板谷治郎, 田中耕一郎, 廣理英基, 堀内佐智雄, 石川忠彦, 腰原伸也, 沖本洋一

第 28 回光物性研究会（京都大学宇治キャンパス, 2017 年 12 月）

[5] (ポスター) 馬ノ段月果, 沖本洋一, 石川忠彦, 腰原伸也, 金島圭佑, 竹内健悟, 石井順久, 廣理英基, 田中耕一郎, 板谷治郎, 堀内佐智雄

第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017（タワーホール船堀, 2017 年 10 月）

[6] (口頭) 馬ノ段月果, 沖本洋一, 石川忠彦, 腰原伸也, 金島圭佑, 竹内健悟, 石井順久, 廣理英基, 田中耕一郎, 板谷治郎, 堀内佐智雄

日本物理学会 2017 年秋季大会（岩手大学上田キャンパス, 2017 年 9 月）

[7] (口頭) 馬ノ段月果, 沖本洋一, 阿久津佑汰, 石川忠彦, 腰原伸也, 堀内佐智雄

日本物理学会 2017 年秋季大会（岩手大学上田キャンパス, 2017 年 9 月）

[8] (口頭) 馬ノ段月果, 沖本洋一, 阿久津佑汰, 田中誠一, 恩田健, 石川忠彦, 腰原伸也, 堀内佐智雄

日本物理学会 2016 年秋季大会（金沢大学角間キャンパス, 2016 年 9 月）

[9] (口頭) 馬ノ段月果, 沖本洋一, 田中誠一, 成瀬卓, 恩田健, 石川忠彦, 腰原伸也, 堀内佐智雄

日本物理学会第 71 回年次大会（東北学院大学泉キャンパス, 2016 年 3 月）

[10] (ポスター) 馬ノ段月果, 沖本洋一, 田中誠一, 成瀬卓, 石川忠彦, 恩田健, 腰原伸也, 堀内佐智雄

第 26 回光物性研究会 (神戸大学百年記念会館, 2015 年 12 月)

[11] (ポスター) 馬ノ段月果, 沖本洋一, 成瀬卓, 田中誠一, 恩田健, 石川忠彦, 腰原伸也, 堀内佐智雄

第 9 回分子科学討論会 (東京工業大学大岡山キャンパス, 2015 年 9 月)

[12] (口頭) 馬ノ段月果, 沖本洋一, 成瀬卓, 飯田祐樹, 田中誠一, 恩田健, 石川忠彦, 腰原伸也, 堀内佐智雄

日本物理学会第 70 回年次大会 (早稲田大学早稲田キャンパス, 2015 年 3 月)

[13] (ポスター) 馬ノ段月果, 沖本洋一, 細田亮介, 山谷奈央, 成瀬卓, 田中誠一, 恩田健, 石川忠彦, 腰原伸也, 堀内佐智雄

第 23 回有機結晶シンポジウム (東邦大学習志野キャンパス, 2014 年 9 月)

[14] (口頭) 馬ノ段月果, 沖本洋一, 細田亮介, 成瀬卓, 田中誠一, 恩田健, 石川忠彦, 腰原伸也, 堀内佐智雄

日本物理学会 2014 年秋季大会 (中部大学, 2014 年 9 月)

その他の受賞

[1] 2017 年 1 月、エネルギーイノベーション協創プロジェクト・エネルギー学理実践研究 A、**Outstanding Presentation Award** 受賞

[2] 2015 年 1 月、日本経済新聞社主催「第 7 回企業に研究開発してほしい未来の夢アイデアコンテスト (テクノルネサンス・ジャパン)」、**藤森工業株式会社 優良賞**受賞

謝辞

本博士論文は、東京工業大学理学院化学系の腰原・沖本研究室で行った研究をまとめたものです。多くの方々に支えていただき、本論文を完成させることができました。この場を借りて感謝の意を述べたいと思います。

指導教員の沖本洋一准教授には、修士1年から5年間指導をしていただきました。研究がうまくいかない時もありましたが、先生と数え切れないほどディスカッションを行い、困難を乗り越えることができ、また研究者として大きく成長することができました。私が学部生の時は、自分が博士課程まで進学するとは思っていませんでしたが、沖本先生の指導がなければ博士課程に進むことはなかったです。先生の教え子として胸を張って頑張っていきたいと思います。沖本先生の今後一層のご活躍をお祈りいたします。

腰原伸也教授には、本論文の副査を引き受けていただきました。腰原先生には、多くの国際会議に連れて行って頂き、国内のみならず国外の研究者と議論・共同研究を行う重要性を実感しました。また世界の第一線で活躍されている先生の姿を間近で見ることができ、非常に感銘を受けました。そして研究発表をする上で、いかに分かりやすく伝え興味を持ってもらうか、など研究を伝える大切さについても教えていただきました。

石川忠彦助教には、レーザ光源の調整など実験を行う上でたくさんお世話になりました。先生の知識の幅広さに驚くとともに、私自身たくさんの知識を先生から学ぶことができました。石川先生がいなかったら、一人で満足に実験をできるだけだけの技量を身につけることはできなかったと思います。セミナーや発表練習などの場でも数多くの鋭いご指摘を頂き、自身の至らなかった部分に気づくことができました。

産総研の堀内佐智雄博士には、私が修士1年のときから、本論文で報告したもの以外にも数多くの有機強誘電体の試料を提供していただきました。新奇かつ興味深い物性を示す水素結合型有機強誘電体に出会うことができ、本論文をまとめることができました。この物質なくして、研究を進めることはできませんでした。また学会参加や論文投稿のたびに何度も議論をさせていただき、研究を深めることができました。

植草秀裕准教授、大島康裕教授、八島正知教授には、お忙しい中本論文の審査をお引き受けいただき、深く感謝しております。様々な角度からたくさんのご指摘をして頂いたおかげで、より良い博士論文を完成させることができました。

第4章で行った研究では、九州大学の恩田健教授と田中誠一研究員に大変お世話になりました。他にも共同研究をされてお忙しい中、時間分解振動分光装置での実験をさせて頂き、また多くの助言を頂いたおかげで実験を進めることができました。

第5章で行った研究では、THz光源を用いた実験では京都大学の廣理英基准教授、田中耕一郎教授、佐成晏之氏、内田健人助教、金光義彦教授に、中赤外光源を用いた実験では東京大学物性研の板谷治郎准教授、金島圭佑博士、竹内健悟氏、石井順久助教に大

大変お世話になりました。最先端の光源を使わせて頂き、自身の研究室だけでは体験できない貴重な経験を積むことができました。また測定のみならず、何度もディスカッションさせて頂いたことで、自分の理解も深まり、無事に投稿論文を書き上げることができました。

安藤慎治教授には、奨学金・就職活動の面でお世話になりました。普段接点のあまり無い化学産業界の方々と話す機会がたくさんあり、研究を進める上で視野を広げるとともに、今後企業で働く上でも有益な経験を積むことができました。

日本大学の尾関智二教授には、学部4年生の1年間お世話になりました。当時の私はとても未熟でしたが、研究を進める上での基礎を教えて頂いたことで、異なる分野の研究室に移っても臆することなく研究に取り組むことができたと思います。また、X線結晶構造解析を通じて、結晶の面白さを知ることができました。

敏腕優秀にして容姿端麗、春風駘蕩な秘書の桜井春奈さんには、公私ともに大変お世話になりました。旅費申請などほぼ全ての事務手続きをしていただき、研究を進める上で数え切れないほど多くのサポートをして下さいました。またご飯や飲み会にもたくさん誘って頂き、女性の少ない東工大で女子トークができて楽しかったです。桜井さんがいなければ、色々な意味で博士課程3年間は乗り越えられなかったと思います。

現在企業で働いている同期の成瀬卓君、塩沼健太君、舟木将孝君には、研究室生活で大変お世話になりました。他研究室からの所属ということで、初めは不安でいっぱいでしたが、3人のおかげで研究室に早く馴染むことができ、楽しく過ごすことができました。特に成瀬君には、研究を進めるにあたりたくさんお世話になりました。おかげで、時間分解SHG分光の技術を会得し、後輩指導をするまでに至ることができました。

またOB・OGの細田亮介さん、山谷奈央さん、飯田祐樹君には、研究を進める上で大変お世話になりました。細田さんは就活でお忙しい中、研究室に所属して間もない私に、親身になって実験や解析を教えてくださいました。山谷さんには、プログラミングを教えてください頂き、自分の研究の幅を広げることができました。おかげで、第4章や第5章の解析に臆することなく取り組むことができました。飯田君とは、研究室では同期配属で、第3章の初期の実験を一緒に行いました。当時は私の至らないところが多く迷惑をかけたことがありますが、飯田君と取り組んだテーマをなんとか本博士論文にまとめることができました。

小沢陽君、亀谷亜紀子さん、横山景祐君、于洪武君、松島遼君は、同じ研究チームとして研究を一緒に行ってきました。小沢君は、私が博士に進学して初めて指導した後輩でとても印象に残っています。特に小沢君は強烈でしたが、社会に出ても小沢君らしく頑張っていてほしいです。亀谷さんとは、第6章の実験を一緒に取り組みました。暗い部屋の中で遅くまで一緒に実験をしてくれておかげで、第6章のテーマをまとめることができました。また去年の暮れに一緒に学会に参加することができたのは良い思い出です。横山君は私と同じく他研究室からの所属で、不安もあったと思いますが、いまや研究室のムードメーカー的存在で、おかげで笑いの絶えない研究室になったと思います。実験

にもめげずに取り組んでおり、入社後もその調子で活躍して欲しいと思います。
于君は博士進学予定ということで、大学院の5年間、特に博士課程3年間は本当にあっという間で辛いこともありますが、たくさん新しい経験をして研究に邁進して欲しいです。松島君は、学部4年生とは思えないほど、ひたむきにコツコツと勉学・研究に打ち込んでおり、私自身非常に多くの刺激を受けました。研究に真摯に向きあう分、大変なこともあります。周りの方々の力を借りつつ頑張ってください。

岡崎俊樹君、後藤崇臣君、佐野史弥君、西田大介君、數土雄也君、靳司辰君には、研究チームは違いますが研究室生活を送る上でお世話になりました。岡崎君は研究室に配属時、周りにあまり先輩がいない中で大変だったと思いますが、毎日研究に取り組む姿を間近でみて、私も頑張ることができました。まさかルービックキューブに目覚めるとは思っていませんでしたが、いつか師匠を越えられるように頑張ってください。後藤君はルービックキューブ、鉄道など趣味が幅広くかつ深く、楽しそうに話す姿が印象的でした。サインを書ってくれたピラミックスは大事にしながら楽しもうと思います。佐野君は周りによく気を使っており、とても頼れる後輩でした。またプレゼンに長けており、セミナーや学会でも堂々と発表していて、参考にする点もありました。西田君はうちの研究室では珍しくいい意味でクセがなく、研究室の良心と言える存在だな、と思います。先輩がいない中で大変だと思いますが、佐野君と二人でめげずに頑張ってください。數土君はあらゆる物事にアンテナを張っていて、知識の多さにびっくりしました。また私が就活を終えたとき、満面の笑みで喜んでくれたのが、とても印象的で嬉しかったです。研究生の靳司辰君は、研究室に所属したばかりで慣れないこともたくさんあるかと思いますが、研究室の皆が力になってくれると思います。大学院生になれるよう勉強頑張ってください。

最後に、長い大学生活を送るにあたり、私がどんな状況にあっても、いつも暖かく見守ってくれた母に深く感謝いたします。私の帰宅が遅くて寂しい思いをたくさんさせてしまったと思いますが、母のおかげで安心して研究に打ち込むことができました。

ここでは紹介しきれなかった方々も含めて、お世話になった全ての方々に改めて感謝を述べたいと思います。本当にありがとうございました。