

強相関電子系、超伝導体の超高速光物性—フェムト秒からアト秒領域へ—

東北大院理 岩井伸一郎

Ultrafast photonics in strongly-correlated conductors and superconductors

— Toward attosecond from femtosecond time scale —

Department of Physics, Tohoku University

Shinichiro Iwai

We demonstrate strong light-field effects in correlated organic conductors and superconductors by utilizing 6 fs nearly single-cycle infrared pulses. i) We describe charge localization in an organic conductor α -(BEDT-TTF)₂I₃ in terms of dynamical localization. ii) A non-linear charge oscillation is observed as a stimulated emission and iii) A non-linear petahertz current shows up as second harmonic generation (SHG) in a centrosymmetric organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br. These strong light field effects within a very short time window are enhanced near the metal-insulator transition temperature (i) and the superconducting transition temperature (ii, iii), respectively.

1 はじめに

固体においては、電子間散乱や電子-格子散乱による分極コヒーレンスの消失や電子/格子温度の上昇が数十フェムト秒以内の時間スケールで進行する。近年の超短パルスレーザー技術の発展は、そのような散逸が起きる以前の「光の振動電場によって電子が駆動する」姿を実時間軸上であらわにしつある。ナノギャップ間の光過渡電流[1, 2]、高次高調波発生[3, 4]やナノ金属表面からの光電子放出[5, 6]のキャリアエンベロープ位相 (CEP) による制御などが示すように、固体の超光速光科学は、最先端の学理と

して魅力的なだけでなく、電子デバイスのペタヘルツ動作への可能性を秘めている。従来の研究対象は主に、半導体やグラフェン、ナノ金属などの限られていたが、ここでは特に、絶縁体-金属転移や非BCS型超伝導などエキゾチックな電気伝導性や磁性を示す強相関電子系を対象にした最近の研究について紹介したい。

強相関電子系と呼ばれる物質群の魅力は、元素置換や圧力の印加、あるいは電場や磁場の印加によって電気伝導性や磁気的な性質が大きく変化することにある。一般にそのような巨視的な物性変化を特徴づける時間領域は、最も短い

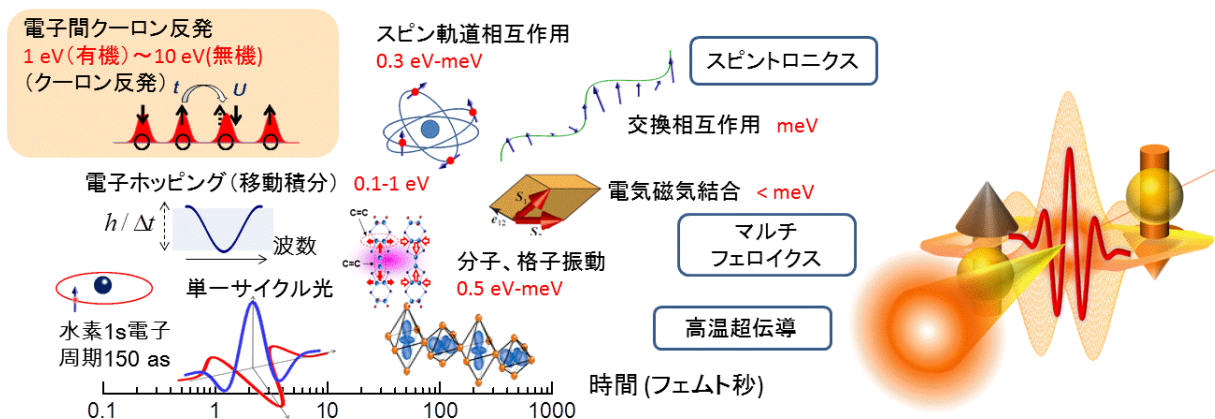


図1 強相関電子系を支配する相互作用とその時間/エネルギースケール

場合でもピコ秒程度であり、近年テラヘルツ帯域のダイナミクスの研究が精力的に行われている。その一方、そもそも、上記の多様な電氣的、磁氣的な秩序の起源を担う微視的な分極やスピンの存在する主な理由は、より高エネルギーのクーロン相互作用にある。実際、強相関電子系では、電気双極子やスピン、クーパ対などが秩序形成の(温度や圧力等の)臨界点の近傍で、電子やスピンの液体やガラス(非晶質)とも呼ばれる短距離相関を示すことが争点になることも多い。しかし、しばしば「機能としては、役に立たないものの典型例」とされる短距離相関は、ナノ空間において、ピコ秒(テラヘルツ)の動作限界をはるかに超えたペタヘルツ応答を可能する潜在能力を秘めている。クーロン反発のエネルギースケールは、およそ1 eV(有機物質)~10 eV(遷移金属化合物)であり、時間スケールで100 アト秒から数フェムト秒に対応する。

実際の物質では、伝導性や磁性の起源となる不対電子は、クーロン相互作用だけでなく、スピン-軌道相互作用や配位子場分裂など多くの要因によって生じており、図1に示すようないわゆる相互作用エネルギー(=時間の逆数)の階層構造が存在する。この階層構造の中で、微視的な電気・磁気機能の応答速度の物理限界はどこにあるのか? という問いが我々の研究の動機である。「階層が異なる高エネルギー(>eV)と低エネルギー(<meV)の世界は全く別物である」という作業仮説は、第ゼロ近似としてはよく知られているが、微小空間でのダイナミクスを議論する場合にはいささかナイーブ(素朴)過ぎるのではないかと言うのが、我々の見方である。

このような問題に対して、我々は、近年飛躍的に進んだ超短パルスレーザー技術(アト秒X線の発生光源としてのCEPをロックした赤外<10フェムト秒パルスの発生法など[7, 8])を用いたアプローチを行っている。近赤外光領域の単一サイクル、サブサイクル光源は、光電場の搬送振動の周期と、包絡関数の幅がいずれも

5 fs 程度である。これを CEP 制御技術や高精度の干渉計の技術と併せて用いることによって、相関電子のダイナミクスをアト秒精度で捉えることが期待できる。ここでは、光の瞬時強電場による電子の非線形効果と考えられる最近の実験結果について紹介する[9-15]。

2 強相関電子系

モット絶縁体、電荷秩序絶縁体と絶縁体-金属転移

図2のように2つの軌道に電子が各1個ずつ存在し、孤立電子軌道のエネルギー ϵ_0 、電子がサイト間を飛び移ることによる運動エネルギーの利得(移動積分)を t とする。また電子が1つのサイトを二重占有した時のクーロン反発によるエネルギー増加を U と書くと、分子軌道のエネルギー期待値は、図中の永年方程式によって求めることができ、

$$E = 2\epsilon_0 + 1/2U + 2t \quad (|t| \gg U) \quad (1)$$

$$E = 2\epsilon_0 - 4t^2 / U \quad (|t| \ll U) \quad (2)$$

が得られる。つまり U が小さければ、2個の電子は、軌道間をホッピングして $2t$ だけエネルギーを下げることができる。一方、 U が大きければその利得は抑制され、電子は各軌道に1個ずつ局在する。

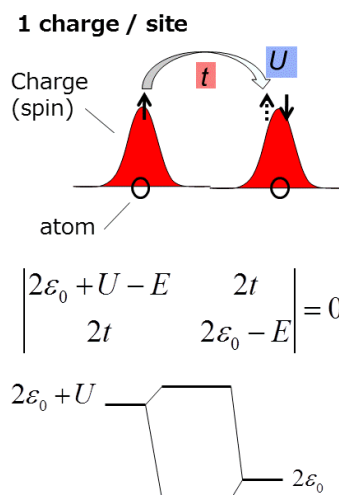


図2 分子における移動積分とクーロン反発

これをNサイトに拡張したものが(3)式であり、強相関電子系の電荷の運動を記述する基本的なハミルトニアン（拡張ノバードモデル）として知られている。

$$H_{2D} = \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} t_{ij} (c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{\langle i,j \rangle} V_{ij} n_i n_j \quad (3)$$

(ただし $c_{i\sigma}$ ($c_{i\sigma}^{\dagger}$) は、サイト i 、スピン σ の電子の消滅、生成演算子、 $n_{i,\sigma} = c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}$)

強束縛近似（第1項）による電子の運動エネルギーの利得（移動積分） t_{ij} 、と第2,3項のクーロン反発によるエネルギー損失 U , V_{ij} (U はオンサイト、 V はサイト間) の競合関係が、電荷の局在（絶縁体）、非局在（金属）を決めることは2サイトの場合と同様である。

実験的には、圧力の印加によってバンド幅 ($\propto t$) を増大させることができるので、 U や V の効果で局在した電子系（モット絶縁体や電荷秩序絶縁体）を、金属へと相転移させることができる。この現象はバンド幅制御型絶縁体-金属転移と呼ばれており、転移の近傍で超伝導や磁性の異常が観測されることでも知られる[16]。

3 有機伝導体 α -(ET)₂I₃ と

有機超伝導体 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br

有機（超）伝導体と呼ばれる物質群は、3d 金属酸化物や錯体と同様に、強相関電子系の典型例として知られている[17]。我々がこの物質群に注目した最も大きな理由は、クーロン反発エネルギーや移動積分が酸化物に比べ約一桁小さいため、電子の運動の時間スケールが長く(10~20 fs)、そのダイナミクスが捉えやすいという点にある。本稿で扱う[bis(ethylenedithio)]-tetrathiafulvalene (BEDT-TTF 以下 ET と略す)分子の錯体 (ET)₂X (X は、1 価のアニオン分子)は、text book material と言ってもよい代表的な二次元の有機伝導体である[17]。電荷移動(CT)錯体である(ET)₂X は、図 3(a)に示すように、ET 分子からなるドナーのシートが、アクセプター X のシートによって隔てられた層

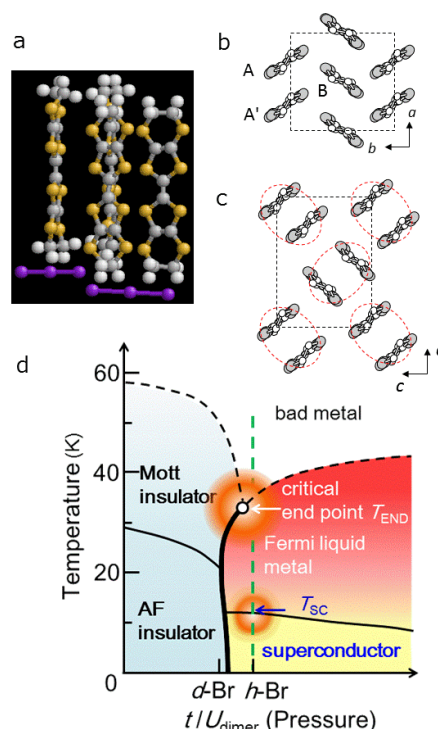


図 3 a (ET)₂X の構造 b α -(ET)₂I₃
c κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br, d κ -(ET)₂X の相図

状構造を有している（図 3(a)）。ET シート内の分子配列や X の違いによって(ET)₂X は強誘電体、超伝導体、スピン液体など多彩な物性を示すことが知られている。その多くは、ドナー2分子に対しアクセプター1分子のタイプ(2:1 組成)の電荷移動錯体であり、ドナー分子の平均価数は+0.5/分子の金属である。ここで紹介する有機伝導体 α -(ET)₂I₃(図 3(b))[18]と有機超伝導体 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br(図 3(c))[19, 20] はいずれも有名な強相関物質であり、前者の電荷秩序相 ($T < T_c = 135$ K) は電子強誘電体としても知られ[21]、一方、後者の超伝導体 ($T_{sc} = 11.6$ K) は、図 3(c)のように、特徴的なダイマー構造（赤点線）を持つことがわかっている。ダイマーを1サイトと見なすと、有名な銅酸化物高温超伝導体と類似の電子状態（1/2 フィリングで、 U と t が競合する状態）を持つことが注目されている。図 3(d)のようなバンド幅制御による相図を示す。モット絶縁体、反強磁性絶縁体と金属相の転移近傍に超伝導相が見られる。

4: α -(ET)₂I₃における電荷の光局在[9]

4(a) 動的局在

強束縛近似であらわされるような電子系を光励起した場合の最も基本的な取り扱いとして「パイエルズ置換」と呼ばれる方法がよく知られている。この方法では、電子の*i, j* サイト間の移動積分 t_{ij} に関して

$$t_0 \rightarrow t_0 e^{i \frac{e}{\hbar c} \mathbf{A} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}$$

と言う置き換えをすることによってあらわされる(R_i, R_j はサイトの位置)。このような電磁場による移動積分のベクトルポテンシャル A による位相の変化は「パイエルズ置換」と呼ばれており、電磁場中の荷電粒子の運動のより一般的な置き換え

$-i\hbar\nabla \rightarrow -i\hbar\nabla + e\mathbf{A}$ に対応する。いま、この電場下での有効移動積分 t_{eff} を、光電場 $E(t)$ (ただし $\mathbf{A}(t) = -\int_0^t \mathbf{E}(t') dt'$) の振動周期 (近赤外光では ~ 4.5 fs) 程度の時間スケールで観測する場合、電場の周期 T に対して時間平均して

$$t_{\text{eff}} = \int_{t'}^{t'+T} t_0 e^{i \frac{e}{\hbar c} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{A}(t)} dt' / T = t_0 J_0 \left(e r_{ij} \cdot E / (\hbar\omega) \right) \quad (4)$$

(J_0 は 0 次のベッセル関数 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$) となる。2 式に示すように、 $\mathbf{A}(t)$ による $\frac{e}{\hbar c} \mathbf{A}(t) \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$ の高周波の変調は、サイクル平均として t_{eff} に繰り込まれる。電場強度が小さい場合 $\exp(i e / (\hbar c) \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{A}(t))$ の実部の平均は ~ 1 なので t_{eff} は t_0 と変わらないが、電場の振幅が大きくなると

$\exp(i e / (\hbar c) \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{A}(t)) < 1$ となり図 4(c) に示す $J_0(x)$ に比例して t_{eff} は減少する。この効果は動的局在と呼ばれ、高周波光電場による電荷局在現象として 30 年前から知られている[22-24]。この効果が顕在化するためには電場振幅として MV/cm 以上の高電場が必要であり、物質の温度上昇や損傷が不可避であった。

4(b) 光強電場効果による電荷局在

図 5(a) に、近赤外 7 fs パルス (中心波長 1.7 μm 、帯域 0.6 \sim 1 eV) で励起 (0.8 mJ/cm²) した後の過渡差分(励起前後の差分)反射スペク

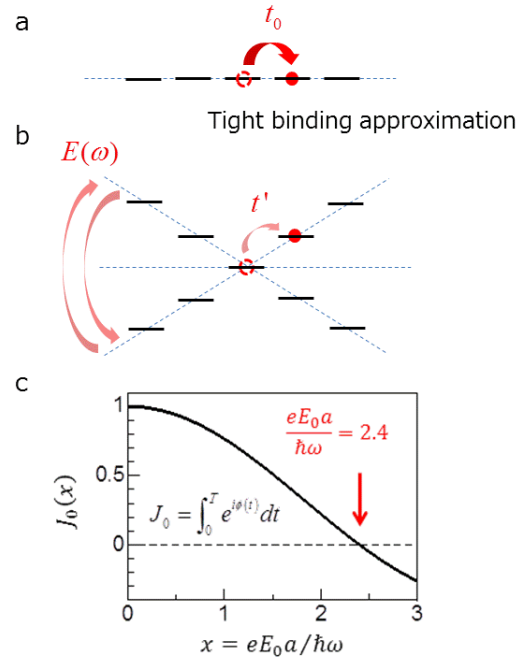


図 4 a 強束縛近似 b 動的局在 c 0 次のベッセル関数 J_0

トルをしめす。この過渡スペクトルを励起後の遅延時間の関数として二次元プロットした結果を図 5b に示す。 α -(ET)₂I₃ の反射スペクトルは、この 0.6-0.9 eV の近赤外領域に、金属から絶縁体への転移を反映する反射率増加を示すが、30 fs において観測される強励起の過渡スペクトル ($\Delta R/R > 0$ 青色シェード) は、まさにそれに対応し絶縁相の生成を示している。しかしこの反射率増加はすぐに消滅し、300 fs 後には温度上昇に対応する反射率の減少 ($\Delta R/R < 0$ 赤色) へと変化する。すなわち、絶縁化を示す反射率変化が観測されるのは、励起後 ~ 50 fs の間のみで、その後は温度上昇を反映する形状へと移行している様子が見て取れる。このことは、有機伝導体の電子間散乱時間 ~ 40 fs で電子温度が上昇する (= 電子温度が定義できる) ことに対応している。

図 5b の右枠をみると、“絶縁化”を示す反射率増加の信号強度は、周期 ~ 20 fs で時間軸に対して振動している。この振動の周波数は、電荷秩序ギャップに対応している。ギャップの存

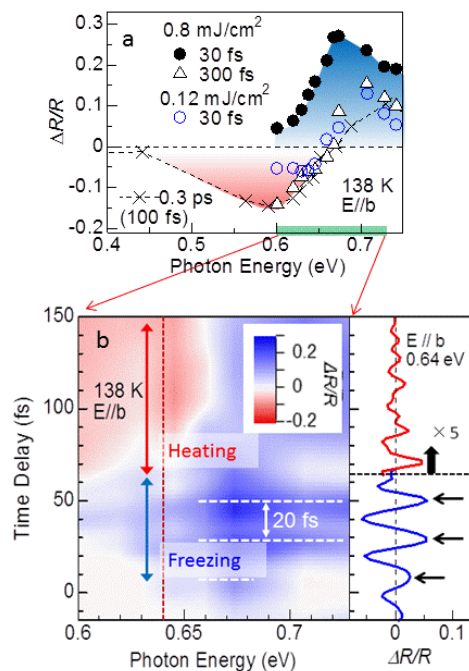


図 5 a α -(ET)₂I₃(金属相)の過渡反射スペクトル。 b 過渡反射の時間発展。右枠は 0.64 eV における時間発展の高周波振動成分

在しない金属相を励起した場合に、この振動が観測できたことは、金属相中に電荷ギャップが開いたことを示している。振動の寿命が、絶縁化を示す反射率増加の寿命とほぼ等しいこともこの解釈を支持している。

ちなみに、別の 2:1 組成の電荷移動錯体 (TMTTF)₂AsF₆ では、クーロン反発の効果と比較的小さく、近赤外領域の反射率スペクトルは、金属的なプラズマ反射端を示す。この場合は、光強電場によるプラズマ端近傍の反射スペクトルの変化が、ローレンツモデルにおけるプラズマ反射端 ($\omega_p = \sqrt{ne^2 / (\epsilon_\infty \epsilon_0 m)}$) のレッドシフトと散乱周波数 (γ) の上昇によって説明できる (n は電子数、 m は電子の有効質量)[10]。瞬時電場強度 (~ 10 MV/cm) が非摂動領域に達していることを考慮するならば、 ω_p の減少は、動的局在に類似した電子の移動積分の抑制 (m の増大) によるものと解釈できる。 t の減少は約 10% と見積もられ、その寿命と γ が増大する時間は対応しており、電子間散乱時間 (40 fs) と符合する。

5: 有機超伝導体 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br における誘導放出と非線形電荷振動 [12]

(5a) 超伝導体の超高速分光

前章では、金属の光強電場について議論を行ったが、本章と次章では超伝導体を対象とした研究について紹介したい。強相関超伝導体の超高速現象の実験は、フェムト秒レーザーを用いた実験が本格的に開始した 1980 年代の終わりから精力的に行われてきた。可視光の照射によって超伝導状態を高エネルギーに励起すると準粒子 (quasiparticle) と呼ばれる「壊れたクーパ対」が生成する。この準粒子が超伝導状態に戻る際の緩和ダイナミクスから、電子系と超伝導体を形成するボゾン (フォノンやスピン由来の低エネルギー励起) 間の相互作用に関する詳細な議論が長年にわたって行われている [25]。最近、高強度テラヘルツ光を用いて (準粒子の生成を経ることなく)、BCS 超伝導体のヒッグスモードをコヒーレント励起できることも報告されている [26]。また、より野心的な試みとして光誘起超伝導 [27, 28] に関する報告も継続的に行われており、超伝導の光物性に関する研究は新たなフェーズを迎えている。これらの実験に共通するのは、いずれもテラヘルツ (ピコ秒) 領域に注目している点である。超伝導を特徴付けているギャップが meV であることを考えれば、上記のアプローチは理にかなった正攻法と言える。しかし、ここでは、1 章で述べたエネルギー階層構造の観点から、敢て異なる視点をとる。つまり、超伝導の微視的な機構に係る高周波の応答は本当に存在しないのか? という疑問について考えてみたい。

(5b) 有機超伝導体 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br における誘導放出

5b-1 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br (以降 h -Br) は、よく知られた有機超伝導体であり、この物質の超伝導は、モット (反強磁性) 絶縁体に近接している [19, 20]。光学応答上の特徴としては、遠赤外に至るまで金属 (超伝導的な反射を示すが、ダイマー構造に由来する反射スペクトルの構造

(~ 0.5 eV, 図 6a の上段の左軸) が存在する。図 6 a (右軸) に 6 fs パルス (帯域 0.6-1 eV) を用いたポンププローブ反射測定で得た過渡反射 ($\Delta R/R$) スペクトルを示す。励起直後 (10 fs: 赤) においてダイマーバンドの高エネルギー側に反射率の増加 (ピーク ~ 0.63 eV) が見られる。(注: 細かいピークは, 測定時刻の逆数に対応する振動数よりも高い周波数分解能で測定したことによるアーティファクト)。図 6b に示す 0.63 eV のピークの時空間プロファイルは, 時間分解能 (< 10 fs) の立ち上がり減衰時定数

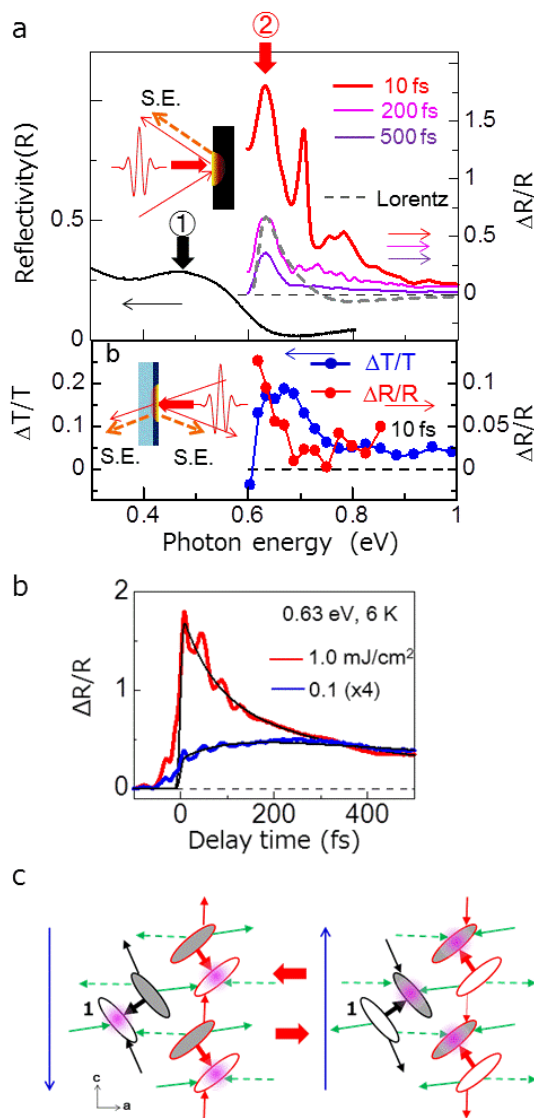


図 6 a 上枠 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br の過渡反射スペクトル (単結晶), 下枠 過渡透過スペクトル (薄膜). b 0.63 eV における時間発展. c 非線形電荷振動の模式図

70 fs で特徴づけられる。注目すべきことにこの超高速減衰成分は, 強励起でのみ観測され, 図一桁弱い強度 (0.1 mJ/cm², 6 b の青線) では見られない(振動構造は分子内振動による)。

一般に, 過渡反射測定における反射率の増加は, 誘導吸収あるいは誘導放出 (光学利得) を反映し, 反射測定の結果のみからいずれに起因するのかを判断することはできない。ここでは, 超伝導薄膜試料を用いて透過型のポンププローブ測定を行い, 同一の薄膜試料の透過, 反射測定から, (図 6a 下段 青が透過率変化, 赤が反射率変化), 反射率増加は, 誘導放出 (光学利得) によるものであることを明らかにした。

この誘導放出はダイマーバンドの 0.1 eV 以上も高エネルギー側に現れており, 通常の誘導放出が, (励起状態における反転分布に起因するので) 基底状態の吸収とほぼ同じエネルギーで観測されるのとは大きく異なっている。強励起でのみ観測されることから, 光強電場によって 1 光子許容ではない光学過程が生じている可能性が示唆される。次節では, この新規な誘導放出の起源を考察する。

5b-2 誘導放出の起源

本節では, 量子多体理論に基づく計算によって, 新たに見出された誘導放出の起源を考察する。多電子系の極端非平衡状態を理解するためには, こうした解析が不可欠である。16 サイトのクラスターにおける拡張 Hubbard モデル (式(3)) の厳密対角化によって基底電子状態を求め, それを基に時間依存シュレーディンガー方程式を数値的に解くことによって, 各分子上の電荷密度の時間変化をリアルタイムで追うことができる [29, 30]。光励起は, 4(a)で述べたパリエルズ置換の方法で導入した。この計算によって各分子上の電荷密度の時間発展を求め, その時間軸振動をフーリエ変換したスペクトルを図 7 に示す。上の枠は定常状態の光学伝導度スペクトル (計算) を示し, ダイマーの結合-反結合遷移に対応するスペクトル重率が 0.5 eV を中心に存在している。弱励起下 (下枠の緑: 光電場の

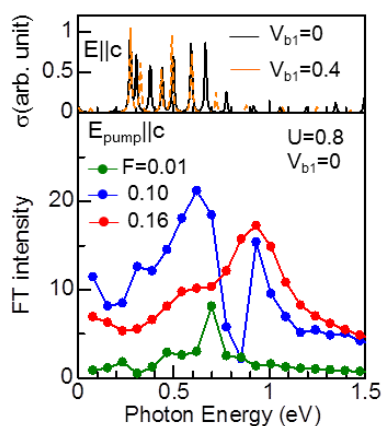


図7 上枠 理論計算による定常光学伝導度スペクトル 下枠 分子上の電荷の時間発展をフーリエ変換したスペクトル

振幅 $F=0.01$ V/A) では、このダイマー遷移に対応する領域にブロードなスペクトルが見られたのに対し、強励起下(赤: $F=0.16$ V/A)においては、より高エネルギー側 (1eV) にピークが現れる。このピークに対応する電荷の振動は、図6cに模式的に示すように、光の瞬時電場が下方向(青↓)の時には、各ダイマー内の電荷は下側に偏り、逆に上方向(青↑)の時には、上側に偏っているような動きに対応している。一つの分子(図中1)に着目すると、ある瞬間(例えば電場↓)では電荷が4本の結合を通じて流入し、次の瞬間(電場↑)には電荷が流出している(電子のブリージングモード)と見ることができる。各分子間の電荷の移動は、移動積分によって決まるが、その値は、太い実線、細かい実線、点線で異なっており、通常は同じ時間スケールで起きるわけではない。ところが、強励起で観測された電荷の運動は同期したものであり、強電場によって強制的に同期された非線形同期振動と考えることができる。また、この非線形振動の振幅は分子上のオンサイトクーロン反発が強いほど増加しており、電子相関が関係していることがわかる。

5b-3 非線形同期振動の温度依存性

図8a-cに強励起 (1.0 mJ/cm²), 中励起 (0.1 mJ/cm²), 弱励起 (0.01 mJ/cm²) における誘導放出の励起後 10 fs におけるピーク (0.63 eV) 強度の温度依存性を示す。50 K 以下の低温で誘導放出の強度は増大する。特に強励起の場合、超伝導の転移温度 (11.5K) に至るまで増加は続き転移温度には異常が見られる。この強励起下 (1 mJ/cm²) で見られる 30 K から転移温度に至る特徴的な温度依存性は、励起強度を 0.1 mJ/cm², 0.01 mJ/cm² と減じるにつれ、徐々に小さくなり、弱励起では、20 K 以下の増加は抑えられる。誘導放出の異常増大は、モット転移の1次転移線臨界終点のやや低温にも見られる。定常状態の

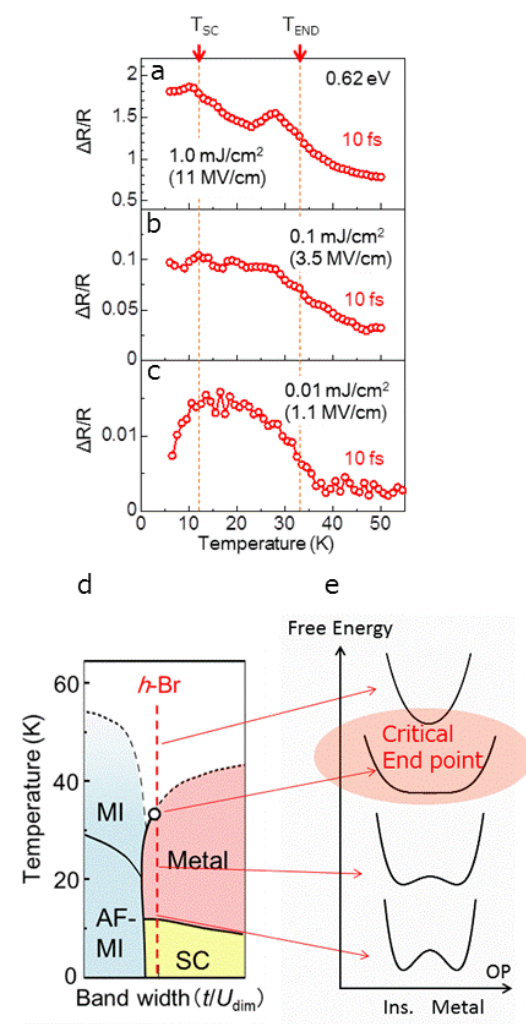


図8 a-c 誘導放出ピーク強度の温度依存性. d 相図 と e 対応する自由エネルギー曲線の模式図

近赤外光領域の反射スペクトルには、これらの熱力学的な異常はなんら反映されておらず、光誘起現象の温度依存性によるものであることは間違いない。しかし、転移温度からも即座に分かるように、相図上の熱力学的な異常はいずれも、数 meV 程度の低エネルギーの相互作用に支配されており、ps 以上の時間を経て初めて定義できるものである。それが励起後わずか 10 fs という時間で観測される理由はどこにあるのだろうか？

5c 非線形電荷振動と超伝導、モット転移の臨界終点

一般に、長距離秩序の相転移点の近傍（温度では高温側）においてしばしばみられる短距離秩序は、リラクサー強誘電体などの例をはじめとして様々な電氣的、磁氣的な秩序で見られ、その多彩で奇妙な振る舞いが議論の対象となっている。超伝導体の場合、超伝導転移温度よりも高温 ($T < \sim 2T_{sc}$) では、クーパー対が短距離相関を持った「超伝導のゆらぎ」と呼ばれる状態が存在することが知られている。銅酸化物高温超伝導体や本研究の対象物質である有機超伝導体などの非 BCS 型の超伝導体の微視的な形成機構は現在でも明らかでなく、磁気揺らぎ（反強磁性交換相互作用）や電荷揺らぎ（クーロン反発）などに基づいた議論が続いている。図 8(a) のような 10 fs の応答が、超伝導の転移温度に向かって異常増大を示す様子は、非線形電荷振動（誘導放出）が、超伝導ゆらぎに敏感であり、なおかつ超伝導ゆらぎの起源とである相互作用が、0.4 eV ($\sim \hbar/(40 \text{ fs})$) というエネルギースケールを持つことを意味する。

有機超伝導体において、このエネルギースケールを持つ（超伝導の起源となり得る）相互作用は、クーロン反発においてほかにはない。このような、「温度依存性に見られる異常の応答速度から、その相転移や臨界現象の起源を考察する」という方法に従えば、超伝導だけでなくモット転移の臨界終点（図 8d, e）で異常が見られるこ

とに関しても同様な議論ができる。すなわち、モット転移は電子転移であり、速い応答を示すことは自然なこととして理解できる。臨界終点とは、相図上の一次転移の終端であり、図 8e に模式的に示すように自由エネルギー表面上で、モット絶縁体と金属を隔てるバリアが消失する点である。この時電子は、絶縁体とも金属とも言えない不安定な状態にあり、外場によって電子の集団運動が駆動されやすいのかもしれない。

6: 有機超伝導体 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br における第二高調波発生とペタヘルツ非線形電流[14]

6a 第二高調波発生

高調波発生は、最もよく知られた非線形光学効果の一つであり、その選択側によれば、空間反転対称性を有する物質において第二高調波など偶数次の高調波は発生しない。このことは、2 次の非線形分極の式 $\mathbf{P}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E}$ において、（空間反転対称性がある場合）電場 \mathbf{E} を反転させたときに起こる分極反転の式 $-\mathbf{P}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} : (-\mathbf{E})(-\mathbf{E})$ が成り立つためには $\chi^{(2)} = 0$ でなくてはならないことから簡単に理解できる。そもそも、振動電場である光自体が空間反転対称性を破っていない（電場の振動方向には“向き”がない）ので、光によって空間反転対称性を検出したり、あるいは形成したりするには、物質側にそれなりの理屈（“向き”があること）が必要になるのは当然のことと言える。ここでは、物質に空間反転対称性の破れない場合でも、超短パルス光の「強電場」と「短時間」という特徴によって、物質内に“向き”が生じ、SHG が活性になるという可能性について議論したい。

一般に、ほとんどの第二高調波発生 (SHG) の材料は強誘電体（絶縁体）であり、上に述べたように、電荷も電流も存在しない透明（非共鳴）な物質が用いられている。一方、金属（導体）においても、SHG が電流によって生じる[31]。この現象（電流誘起 SHG）は、 $\chi^{(2)}$ が運動量空

間における電子分布の（正、負の波数間の）不均衡を反映することによると考えられ、不純物半導体やグラフェン、超伝導体などで報告例がある[32-34]。こうした例では検出の時間スケール (>100 fs) に比べ十分に長い時間において対称性の破れが生じている。しかし、電流誘起 SHG は、(光電場の振動周期よりも十分短い時間で観測しない限り) 光パルスでは起こり得ない。光電場は、時間積分すればゼロなので、電場 E に対する電流 j がオームの法則 ($j(t) = \sigma E(t)$, σ は伝導度) に従うのならば、正味の電流は生じないためである。

6b 光電場による電子加速と非線形電流

「電流誘起 SHG は光パルスでは起こり得ない」という常識は、オームの法則を前提にしているが、電流が電場に比例するのは、電子が多数回の散乱（損失）を経ているためである（図 9 a）。もし散乱がなければオームの法則は成り立たず、電子は、光電場による加速を受ける（図 9 b）。このとき電流は、

$j(t) \propto \int_0^t D(\tau) d\tau$ であらわされる (D は物質中の電束密度、ただし、 $D(t) \propto E(t)$ とする)。注目すべきことに、この無散乱状態における電子の加速運動は、電場の時間平均がゼロであっても（初期位相に依存して）向きの決まった正味の

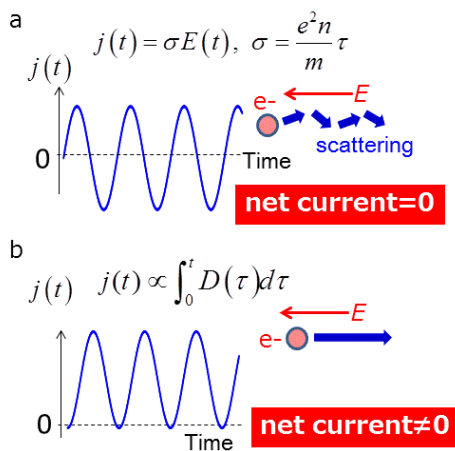


図 9 電場と電流の時間波形 a 散乱がある場合（オームの法則） b 散乱のない場合

電流を生じることがある。一般に物質中の電子の散乱時間はとても短く（およそ 4 fs(酸化物)~40 fs(有機物))、通常の~100 fs パルスを用いた実験では、「電子の散乱時間内に電子を加速する」という状況は生じ得ない。しかし、我々は 6 fs という短いパルスを用いているので、こうした可能性も視野に入ってくる。

6c 有機超伝導体の第二高調波発生：特異な温度依存性と CEP 依存性

5 章に引き続き有機超伝導体 h -Br の単結晶を対象にした実験をおこなった。この物質の結晶構造は直方晶系（空間群 P_{nma} ）であり、空間反転対称性の破れは存在しない。この物質に近赤外 6 fs パルス（中心光子エネルギー 0.75 eV）を照射し、直入射に近い反射配置（入射角 < 3 度）で高調波を測定した。

図 10a に示すように、第三高調波（THG、青線）と共に THG のおよそ 1/50 程度の強度の SHG（赤線と緑線）が観測された。SHG ピーク強度の温度依存性（図 10c）は、 T_{SC} に向かって異常増大を示す。誘導放出の温度依存性と同様に、~2 T_{SC} 以下の温度で、顕著な増大が見られることから、超伝導ゆらぎに関係していると考えられる。i) 伝導性物質において（反転対称性の破れの無い物質において）電流誘起 SHG が観測されること、ii) 6 fs という短時間内では非散逸的な電子の加速が期待できること、などから観測された SHG は、6b で述べた非線形電流が、超伝

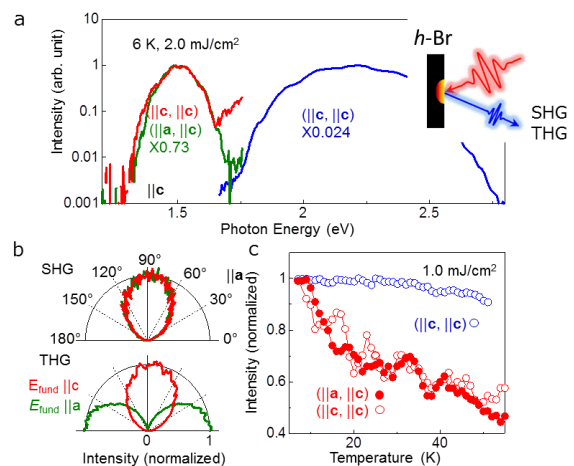


図 10 a κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br の SHG と THG スペクトル b 偏光依存性 c 温度依存性

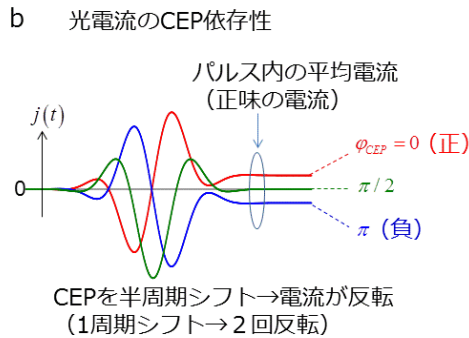
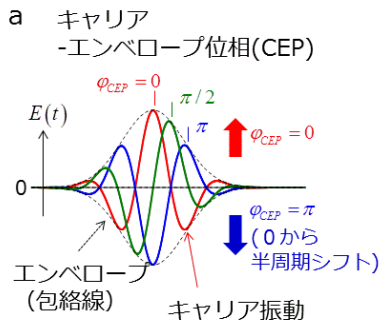


図 11 a 光電場 と b それに対応する非線形電流の CEP 依存性の模式図

導ゆらぎ（クーパー対の短距離相関）によって増大したことによる可能性が示唆される。この可能性を実験的に検討するために、我々は近赤外 6 fs パルスのキャリアエンベロープ位相(CEP)依存性を調べた。

6a、6b で既に述べたように、電子に働く散乱効果が無視できる状況下では、電子が光電場によって加速される。このとき、 $j(t)$ は以下に示すように CEP に対して敏感に変化する。 $D(t) \propto E(t) = E_0 \sin(\omega t - \varphi_{CEP})$ (φ_{CEP} は CEP)、と仮定すると

$j(t) = \int_0^t D(\tau) d\tau$ は、図 11(b)のように CEP に依存して変化する。CEP は光のパルス波形を特徴付ける包絡線（黒点線）内部の電場振動の位相（時間軸に対するずれ）を示すが、図 11(a)に示すように CEP を光の振動周期（～5 フェムト秒）の半周期分変化させることによって、絶対値が最大の時の電場の符号を正から負へ変えることができる。図 11b は、そのように CEP を変化させたときの $j(t)$ の時間波形の模式図を示す。CEP が赤から（緑を経て）青まで半周期変化すると、電流の向きが正から負へ変化していることがわかる。

図 12 に、SHG ピーク強度の CEP（相対値）依

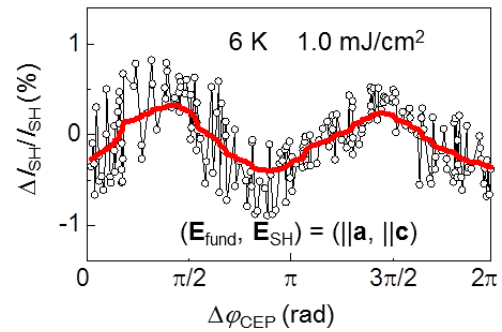


図 12 SHG 強度の CEP（相対値）依存性

存性を示す。CEP が 1 周期変化する間に SHG は 2 周期分の変化を示している。図 11 b のように、CEP が半周期変化すると電流の向きが反転（CEP 一周で 2 回反転）することに対応している。電流が反転しても絶対値が同じなら SHG の強度は等しいので、2 周期の変化になる。以上のように、SHG の CEP 依存性は、「SHG が、電子の加速による電流を起源とする」と考えて矛盾はない。

詳細は原著論文（とその supplementary）に譲るが、この非線形電流による SHG は、いろいろ奇妙で興味深い振る舞いがある。例えば、図 10(a)からわかるように、SHG の線幅（半値全幅 130 meV）は、基本波（500 meV）に比べて遥かに狭く、THG の幅（450 meV）が基本波の幅に近いことと対照的である。これは透過損失などのためにスペクトルが歪んでいるわけではない（単結晶薄膜試料における透過測定により確認済み）。SHG の線幅が狭いことは、非線形電流がパルスが試料を通過した後（～30 fs）も保持されている可能性を示している。また、この SHG は、a、c 軸いずれの偏光で励起した場合にも、c 軸方向で観測されるという奇妙な偏光依存性を示す。この偏光依存性の理由は现阶段では明らかではないが、注目すべきことに、ポンププローブ分光において、励起光の偏光が a、c 軸のいずれの方向であっても、c 軸方向のプローブで検出される反射率変化の信号が大きいという結果[12, 35]と符合しているように見える。すなわち、どちらの偏光で励起した場合にも電子は c 軸方向に“揺れやすい”ことを示唆しているのではないだろうか。

6d 非線形電流と超伝導ゆらぎ

散乱のない電子加速機構によって生じる非線形電流の舞台は、(原理的には) 必ずしも超伝導体である必要はない。しかし、図 10c に示したように、SHG の強度は、超伝導転移温度(11.6 K) に向かって、高温側から低温側へ異常増大を示す。このことは 5 章で議論した非線形電荷振動と同様に、非線形電流の発生にも、超伝導ゆら

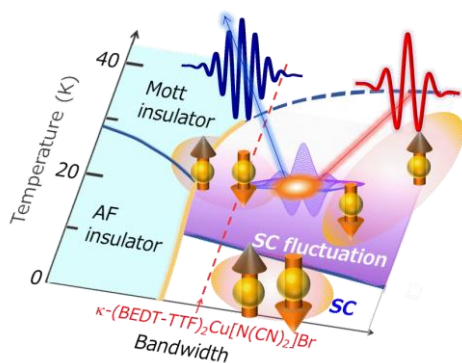


図 12 非線形電流による SHG の模式図

ぎが大きく関わっていることを示している。相図(図 12、基本的には図 3d、図 8d と同じもの)に示すように、多くの超伝導体では、超伝導転移温度以上において超伝導ゆらぎと呼ばれるクーパー対の短距離相関を反映した状態が注目されている。このミクロな超伝導の種とも言える状態は、超伝導の微視的機構の解明だけでなく、サブナノメートルサイズにおける低損失ペタヘルツ回路への応用も期待される。

まとめ

本稿で紹介した研究は、「電子の散乱時間内で分極や電流を光操作することによって、物質の制御や、光の変調の新しいあり方が拓けるのではないか」という着想から始まった。それはそもそも、「光誘起相転移の初期過程の解明」を目指して行っていた研究が、光パルス幅の短縮化にともなって、パルス内での非線形な相関電子ダイナミクスの検出や操作に突き当たったことによる[15]。ここで示した 3 つのトピックスからもわかるように、散乱時間内の光強電場効果

(動的局在(4章)、非線形電荷振動(5章)、非線形電流(6章))も、それを検出する方法(金属-絶縁体転移やプラズマ周波数のシフト(4章)、誘導放出(5章)、第二高調波発生(6章))にも様々な形があり得る。特に、5章、6章では、「光による物質の制御」と「物質を介した光の操作」を同時に行っているという点に注目してほしい。興味深いことに、いずれの場合もパルスが物質を通過した後も 30-40 フェムト秒(～散乱時間程度)の間、光強電場効果は持続する。これは従来報告されている高次高調波発生などにはない特徴であり、強相関系に特有の現象かもしれない。また、こうした超高速コヒーレント非線形効果が、金属-絶縁体転移や超伝導などのいわゆる低エネルギー物理に敏感であることは(少なくとも筆者には)驚きであり、その理由は容易に理解できるわけではない。このことは 1 章で述べた、「時間とエネルギーの階層構造」において、高エネルギーと低エネルギーの相互作用がどのようにつながっているのか、と言う問題を解くことに他ならない。実験的には、高強度テラヘルツ光など低周波光を併用したアプローチを行う必要があるだろう。また、ここでは、散乱時間が比較的長い有機物質に関する話題に限定したが、現在、我々は高温超伝導(→ポスター発表、大橋)や量子スピン液体(→ポスター発表、天野)、トポロジカル物質への取り組みも開始している。こうした遷移金属化合物を対象にするためには、さらに速い時間領域を捉える必要があり、これも今後の課題となる。

5章と6章で議論した非線形電荷振動や非線形電流は、物質の散乱時間内では、通常の摂動論や散逸場の枠とはかなり異なった電子の動きが起こり得ることを示している。これらは超高速時間領域の光物性として魅力的なだけでなく、10年後の高速通信を担う要素技術とも関連づけられる。例えば6章で図9bや図11bに示すように、SHGとして観測した非線形電流はフェムト秒周期で振動している「ペタヘルツ電流」であり、光によるペタヘルツ電流の発生、変調技

術は、現在ギガ（10 億）ヘルツのエレクトロニクスの駆動速度を、100 万倍のペタ（1000 兆）ヘルツへと飛躍的に高周波化する可能性が期待できる。

最後になるが、こうした研究が可能になった背景として、光源技術の先鋭化に加え、量子多体計算の手法の発展や 高度な試料合成、薄膜作製技術を駆使した物質開拓との有機的なコラボレーションの重要性を強調して結びとしたい。

本研究は以下の方々との共同研究によって行われました。川上洋平、伊藤弘毅、天野辰也、大橋拓純、石川貴悠、寒河江悠斗、石原純夫、大串研也（東北大院理）、田中康寛、米満賢治（中央大理工）、佐々木孝彦（東北大金研）、西寄照和（九産大理工）、中村優斗、岸田英夫（名大工）、川口玄太、山本浩史（分子研）、松野丈夫（阪大理）、山本薫（岡山理大）。

本研究は、JST/CREST 「キャリアエンベロープ位相制御による対称性の破れと光機能発現」、（JPMJCR1901）と MEXT/Q-LEAP 基礎基盤研究「強相関量子物質におけるアト秒光機能の開拓」JPMXS0118067426の助成により行われた。

参考文献

- [1] A. Schiffrin et al., *Nature* **493**, 70(2013).
- [2] T. Higuchi et al., *Nature* **550**, 224(2017).
- [3] T. T. Luu et al., *Nature* **521**, 498 (2015).
- [4] O. Schubert et al., *Nat. Photon.* **8**, 19(2014).
- [5] G. Herink et al., *Nature* **483**, 190(2012).
- [6] B. Piglosiewicz et al., *Nat. Photon.* **8**, 37(2013).
- [7] B. E. Schmidt et al., *Opt. Express* **19**, 6858, (2011).
- [8] V. Cardin et al., *Appl. Phys. Lett.* **107** 181101(2015).
- [9] T. Ishikawa et al., *Nat. Commun.* **5**, 5528(2014).
- [10] Y. Naitoh, et al., *Phys. Rev.* **B93**, 165126(2016).
- [11] Y. Kawakami et al., *Phys. Rev.* **B95**, 201105(R)(2017).
- [12] Y. Kawakami, et al., *Nat. Photon.* **12**, 474(2018).
- [13] Y. Kawakami, K. Yonemitsu, S. Iwai, *J. Phys.* **B51**, 174005(2018) (invited review).
- [14] Y. Kawakami, et al., *Nat Commun.* **11**, 4138(2020).
- [15] 岩井伸一郎「多電子系の超高速光誘起相転移－光で見る・操る・強相関電子系の世界－」、共立出版（2016）。
- [16] Imada et al., *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039(1998).
- [17] Special Topics "Organic superconductors", *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051001(2006).
- [18] K. Bender et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **108**, 359(1984).
- [19] K. Kanoda, *Hyperfine interact.* **104**,235(1997).
- [20] McKenzie, R. H., *Science* **278**, 820 (1997).
- [21] K. Yamamoto et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 074709(2008).
- [22] D. H. Dunlap, et al., *Phys. Rev.* **B34**, 3625(1986).
- [23] F. Grossmann et al., *Phys. Rev. Lett.* **67**, 516(1991).
- [24] Y. Kayanuma et al., *Phys. Rev.* **A77**, 010101(R)(2008).
- [25] C. Gianetti et al., *Adv. Phys.* **65**, 58(2016).
- [26] R. Matsunaga et al., *Science* **345**, 1145(2014).
- [27] D. Fausti et al., *Science* **331**, 189(2011).
- [28] M. Buzzi et al., *Phys. Rev.* **X 10**, 031028(2020).
- [29] K. Yonemitsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 044708(2018).
- [30] T. Shimada and K. Yonemitsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 084701 (2020).
- [31] J. B. Khurgin, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1113(1995).
- [32] A. Y. Bykov et al., *Phys. Rev.* **B85**, 12413(R)(2012).
- [33] M. Tokman et al., *Phys. Rev.* **B99**, 155411(2019).
- [34] C. Vaswani et al., *Phys. Rev. Lett.*, **124**, 207003(2020).
- [35] S. Tsuchiya et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 074706 (2019).