

有機強誘電体 Hdppz-Hca における中赤外域振動電場 を用いた強誘電ダイナミクス制御

松島遼^A, 石川忠彦^A, 腰原伸也^A, 夏沛宇^B, 板谷治郎^B, 堀内佐智雄^C,
沖本洋一^A

東工大理学院^A, 東大物性研^B, 産総研^C

Ferroelectric dynamics control using mid-infrared electric field oscillation in organic ferroelectric Hdppz-Hca

H. Matsushima^A, T. Ishikawa^A, S. Koshihara^A, P. Xia^B, J. Itatani^B, S. Horiuchi^C
and Y. Okimoto^A

Tokyo Tech^A, ISSP, UTokyo^B, AIST^C

Recently, ferroelectric supramolecular co-crystals have been noticed as a novel organic ferroelectric material for flexible and printable electronic devices. In the co-crystal Hdppz-Hca composed of dipyrildylpyrazine (dppz) and chloranilic acid (H₂ca), protons show long-range order forming a hydrogen bonds between those molecules and break the inversion symmetry of the crystal exhibiting ferroelectricity at room temperature ($T_c = 402$ K)^[7]. In this study, we prepared a carrier-envelope phase (CEP)-stable mid-infrared pulse tuned to the proton vibration of this system, and investigated the time dependence of the subsequent change in second harmonic generation (SHG) yield. With the excitation of the proton vibration, the relative change of SHG yield increased by about 90% at the maximum, which is even greater than that with the excitation of C-O stretching mode (about 15%). This indicates that the proton excitation realizes ultrafast enhancement of the value of $\chi^{(2)}$ in Hdppz-Hca.

1. はじめに

近年のエレクトロニクス材料で使われている PZT などの無機強誘電体は、鉛など有害な物質を含んでいることから^[1,2]、より環境にやさしいと目されている有機強誘電体の開発が盛んに行われている^[3-5]。本研究では、産総研の堀内らが開発した酸分子と塩基分子がプロトンの授受を行うことで強誘電性を発現する超分子強誘電体、その中でもプロトン化したジピリジルピラジン

(H-dppz⁺) と脱プロトン化したクロラニル酸 (Hca⁻) から成る共結晶 Hdppz-Hca に着目した。

この物質は水素結合上のプロトンが強誘電性の起源である秩序-無秩序型強誘電体で、高い転移温度 ($T_c = 402$ K) と大きな自発分極を持つなど優れた強誘電性を示すことが知られている^[6]。 T_c 以下では、プロトンはドナーとアクセプター間のダブルミニマムポテンシャルの極小位置に局在して長

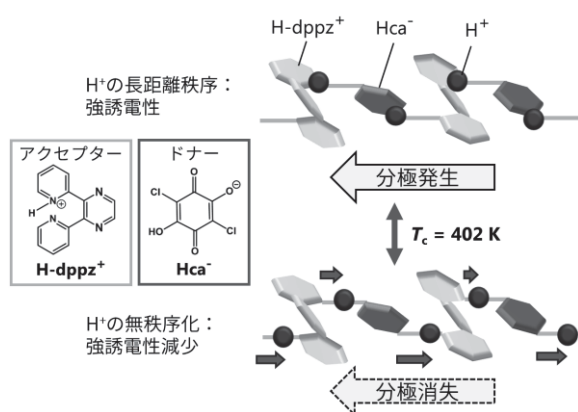


図 1. 有機強誘電体 Hdppz-Hca におけるプロトンの秩序-無秩序転移

距離秩序を形成しており、結晶の反転対称性が破れ、強誘電性を示す。

我々は、この有機強誘電体に対し、高強度マルチサイクル光の照射により、系のもつ強誘電性を高速に制御できないかと考えた。ここで用いたマルチサイクル光とは、近年板谷らによって開発が進められている中赤外フェムト秒パルスで、パルス内での電場振動の位相が発生パルス毎に一定になるよう制御されており (CEP 安定)、電場振動による時間変化のスケールで物質のダイナミクスを追跡できることが特長である。これまでに我々は、この Hdppz-Hca 系に対して最大振幅 30 MV/cm をもつ中心波長 7.5 μm ($\sim 1300\text{ cm}^{-1}$) の CEP 安定な中赤外域振動電場パルスを照射し、Hca⁻分子の C-O伸縮振動を励起して間接的に水素結合上のプロトンの位置を変調することによる系の SHG 変化を調査した。その結果、SH 光強度は電場振動と同じ周期での変化に加えて、包絡線全体で正に増大する変化が観測され、最大で約 15%もの SH 光の増強が観測された^[7]。

本研究では、先行研究よりも短波長の、水素結合上のプロトン振動と共鳴する CEP 安

定な 3.5 μm ($\sim 2800\text{ cm}^{-1}$) の中赤外域振動電場パルスを用いて、強誘電性の変化を調べ、プロトンの直接変調による Hdppz-Hca の強誘電性変化とそのダイナミクスについて議論する。

2. 試料と実験方法

試料はアセトン溶液の拡散法によって得られた Hdppz-Hca の単結晶であり、産総研・堀内グループから提供を受けた。

実験は、フェムト秒パルスレーザーを用いた pump-probe 分光法により行い、光源 (中赤外域振動電場パルス) は東京大学板谷グループの装置を用いた。再生増幅された Ti:sapphire レーザパルス出力 (波長 790 nm、パルス幅 70 fs、繰り返し 450Hz) を 3 つに分けた後、2 台の OPA を用いて Idler 光として取り出した出力光 (中心波長 3.5 μm 、パルス幅 120 fs) を固体プレートに入射し、スペクトル拡大とパルス圧縮を行った中心波長 3.5 μm 、パルス幅 25 fs の出力光を作製し pump 光とした^[8]。

probe 光には、Ti:sapphire レーザパルスを、6 bar で Kr を封入したガスセルを用いてファイブメンテーションにより白色化し、圧縮することで得られた数サイクルの可視パルス (中心波長 600 nm、パルス幅 6.5 fs) を使用し、試料から発生した中心 300 nm の SH 光を検出した。

レーザー光の偏光は pump 光、probe 光ともに結晶軸 *c* 軸方向 (分極方向) とし、室温下にて測定を行った。

3. 実験結果と考察

図 2 に、用いた中赤外域振動電場パルスのスペクトルと試料の光学伝導度スペクトルを示す。2200~3200 cm^{-1} に見られるブロー

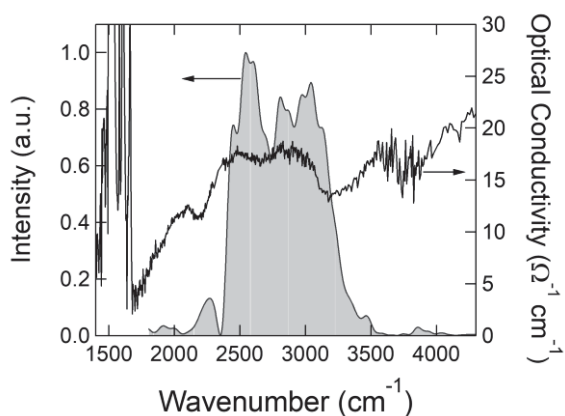


図 2. 中赤外パルススペクトルと光学伝導度

主なピークは、水素結合上のプロトン振動の吸収によるものであり、中赤外パルスの波長域は試料の吸収帯とよく合っていることが確かめられた。

図 3 (a)は、測定に用いた中赤外パルス光の時間波形である。およそ 25 fs のパルス幅を持ち、電場強度の大きさは最大で 26 MV/cm である。図 3(b)、(c)に、この中赤外パルス光を照射して得られた SH 光強度の相対変化 ($\Delta I_{SH}/I_{SH}$) と反射率の相対変化 ($\Delta R/R$) の時間プロファイルをそれぞれ示す。観測された $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ プロファイルは、中赤外パルスと同周期の構造を持っていることに加え、パルスの包絡線内で正に偏った変化を見せており、その大きさは最大で 90%程度増加した。これは、先行研究の C-O 伸縮振動を励起した場合^[8]と比較して、プロトン振動を励起した場合の方が（励起電界強度は低いにも関わらず）大きく SHG 強度を増強させることができることが分かった。また、反射率の大きさは励起前後でもほとんど変化しなかった (<0.1%)。これは C-O 伸縮振動励起でも同様であり、得られた SHG 変化が単純な屈折率や吸収係数の変化から来ているのではないことを示唆す

る。

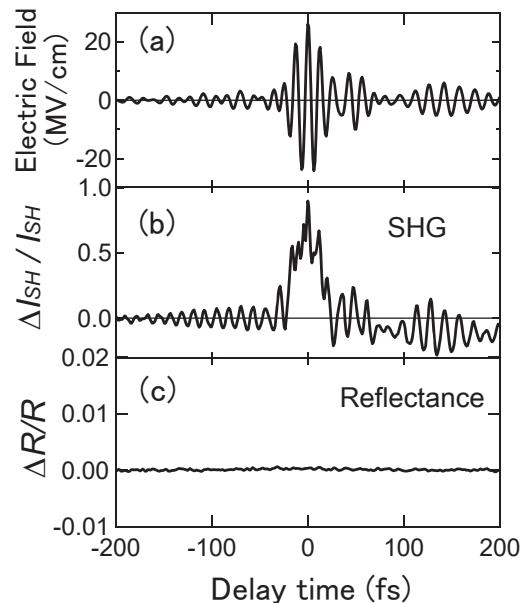


図 3. (a) 中赤外パルスの時間波形 (b) $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の時間発展 (c) $\Delta R/R$ の時間発展

近年馬ノ段らは、印加電場が非線形ポテンシャル中のプロトン平衡位置から $x(t)$ 動かすとき、系の SHG 変化がその変位 $x(t)$ にスケールして変化する ($\Delta I_{SH}/I_{SH} \propto x$) と考えた^[7]。(1)式は、そのときの $x(t)$ の運動を表す非線形運動方程式である。

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + m\Omega^2 x + max^2 = qE \quad (1)$$

ここで、 m は水素の質量、 γ は摩擦係数、 Ω は固有周波数 (2800 cm^{-1})、 a はポテンシャルの非線形項の係数、 q はプロトンの電荷、 E は入射した中赤外域振動電場に相当する。今回の研究でもこの考えに従い、 $x(t)$ が測定された図 3 (b)の $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の時間プロファイルに比例するとして最小二乗法によるフィッティング解析を試みた。フィッティング変数は γ と a であり、その解析の結果を図 4(a)の実線で示した。 γ が 3800 cm^{-1} 、 a が $-33 \text{ \AA}^{-1} \text{ fs}^{-2}$ の時に、図 3 (b)の $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の時

間プロファイルと $x(t)$ がよく一致することが分かった。

図 4(b)-(d) に、励起電場振幅を変えたときの $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の実験結果を黒点で、上で求めたフィッティングパラメータを用いて計算した $x(t)$ を実線で重ねて示した。

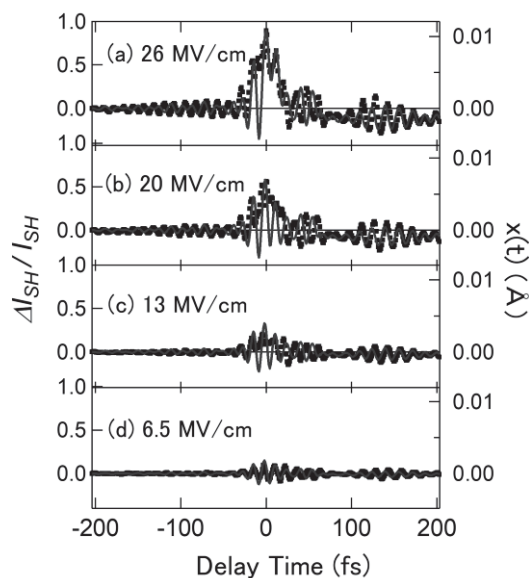


図 4. SH 光強度相対変化の実験結果 (点) と非線形運動方程式の数値解 (線)

電場振幅が小さいときは、 $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ プロファイルは電場振動と同じく正負対称であるのに対し、電場振幅の増加にともなって $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ が正の方向に偏っているが、 $x(t)$ の振る舞いも定性的に $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ プロファイルにスケールしており、最初の仮定であったプロトン変位 $x(t)$ の SHG 変化に比例することが支持されていると考えられる。すなわち、光振動電場が印加されている時間の間だけプロトンが平行位置からずれて「動的再配列」をおこした結果、系の強誘電性が大きく増大したと考えられる。

4. まとめ

有機強誘電体 Hdppz-Hca において、強誘

電性の起源であるプロトン振動を、それと共鳴した波長をもつ CEP 安定な振動電場で励起し、SHG シグナルの時間変化を測定した。SHG の相対変化である $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ のプロファイルは、印加電場周期に追従する高速な振動成分と、パルス内で平均的に増大する成分からなっており、特に 30 MV/cm の電場印加で C-O 伸縮振動を励起した場合と比較して 6 倍以上増加させることができた。これは、プロトン振動の励起により系の強誘電性を大きく増強できることを示唆する。

非線形運動方程式を用いた解析により、SHG 変化の変化は、中赤外域振動電場パルスで動かされたプロトンの位置にスケールすることが分かった。これは、プロトンが 25 fs パルス励起の間だけ動的に平衡位置を変えたことが強誘電性を増強させたことを表していると考えられ、非平衡状態を利用した強誘電体の新たな高速制御の手法を実現できたものといえる。

参考文献

- [1] S.Nomura *et al.*, J. Phys. Soc. Japan **10**, 108 (1955).
- [2] G. Shirane *et al.*, J. Phys. Soc. Japan **6**, 208 (1951).
- [3] S. Horiuchi *et al.*, J. Phys. Soc. Japan **89**, 051009 (2020).
- [4] S. Horiuchi *et al.*, Chem.Sci. **9**, 425 (2018).
- [5] R.Kumai *et al.*, J. Chem. Phys. **125**, 4492 (2013).
- [6] S. Horiuchi *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **135**, 4492 (2013).
- [7] T. Umanodan *et al.*, J. Phys. Soc. Japan **88**, 013705 (2019).
- [8] F. Lu *et al.*, Opt. Lett. **43**, 2720-2723 (2018).