

水素結合型有機反強誘電体における非線形光学分光

周清瑶^A, 松島遼^A, 石川忠彦^A, 腰原伸也^A, 堀内佐智雄^B, 沖本洋一^A
東工大理学院^A, 産総研^B

Non-linear optical spectroscopy of hydrogen-bonded organic antiferroelectrics

Q. Zhou^A, Y. Okimoto^A, H. Matsushima^A, T. Ishikawa^A,
S. Koshihara^A, and S. Horiuchi^B
Tokyo Tech^C, AIST^B

Recently, organic antiferroelectric crystals have been noticed as a promising element for high-power energy storage systems. Here we focus on the proton-transferred antiferroelectric crystals: 2-trifluoromethylnaphthimidazole (TFMNI) and 2-trifluoromethylbenzimidazole (TFMBI). The nonpolar structure in TFMNI and TFMBI is transformed into polar one with applying an external electric field of 40kV/cm and 10kV/cm at room temperature driven by repositioning of the protons. Without the external field, however, we observed second-harmonic generation (SHG) in both the crystals, suggesting symmetry breaking of the crystal structure with the incident laser pulse for the SHG measurement. The observed polarization dependence of SHG suggests the symmetry of the contracted $\chi^{(2)}$ tensor corresponds to that discerned in the static field-induced polar state.

1. はじめに

反強誘電体は無電場下では単位胞内で分極が相殺して結晶として分極を持たないが、外部電場を印加すると分極の向きを一方向に整列させることができる系を指す。強誘電体のように元と逆の極性構造となる単純な分極反転とは異なり、新しい電場誘起相と見なすことができる。このような相転移は、結晶構造だけでなく、分極、ひずみ、およびエントロピーに大きな変化をもたらすことが多く、その結果、反強誘電体は、アクチュエータ、センサー、エネルギー蓄積デバイスなどの実用的なアプリケーションの有望な材料として期待されている。¹⁻³

このような反強誘電性は、 NaNbO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ や、多くの鉛を含むペロブスカイト系で発見されているが、環境問題のため、デバイスの製造には無害な物質を使用することが非常に重要である。¹環境に優しい適切な代替物の中で、有機材料をベースとする反強誘電材料は軽量、柔軟性、可融性、低コストなどの利点を持つため、大きな関心を集めている。

数ある有機材料の中でも、水素結合した分子性結晶はプロトン互変異性によって分極方向の変化が期待できる。^{4,5} 実際、産総研の堀内らは、イミダゾール環を有する分子に注目し、プロトン互変位性を起源とす

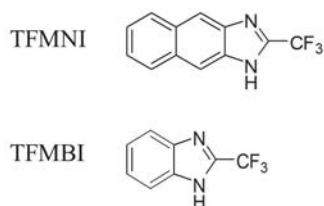


図 1. TFMNI と TFMBI の分子構造

る反強誘電体の合成に成功した。⁶その中の二例が、2-トリフルオロメチルナフトイミダゾール (TFMNI) と 2-トリフルオロメチルベンゾイミダゾール (TFMBI) 結晶である。図 1 は、この結晶を構成する分子の構造である。どちらの系も、単結晶中では 5 員環に付随するプロトンが水素結合を担い、結晶の c 軸方向に 1 次元の水素結合鎖を形成している。この結合鎖には、NH \cdots N 型配置と N \cdots HN 型配置の極性の異なる二種類があることが重要で、無電場の状態では、水素結合鎖の極性方向は最近接の軸と反対であり結晶全体で反転対称性を持つ。しかし、TFMNI に約 40kV/cm、TFMBI に約 10kV/cm^{7,8} の直流電場印加をすると、プロトンの移動を起こし、NH \cdots N 型から N \cdots HN 型（またはその逆）へ協調的に反転させることができ、室温をはるかに超える温度でも顕著な分極スイッチングを示す。

本研究では、この系に対し近赤外フェムト秒レーザーパルスを用いた第二次高調波発生 (SHG) 測定を試みた。それにより、反強誘電体の非線形光学応答を調べるとともに、高強度レーザーパルスの持つ強電場を用いて反強誘電相から強誘電相への転移を引き起こすことができないかを探索した。

2. 試料と実験方法

実験に用いた単結晶のうち、TFMBI（市販品）と TFMNI は真空昇華精製を行った後、それぞれエタノール溶液およびアセトン溶液の自然濃縮により得た。⁷TGS（硫酸トリ

グリシン）は、硫酸とグリシンを定比混合後、水溶液から数回再結晶を行って得た。

非線形分光実験は、近赤外フェムト秒パルスレーザーを光源として用いた。入射光は OPA を経由した Ti:sapphire レーザ（波長 1300 nm、パルス幅 30fs、繰り返し 1kHz）を用いた。SHG 測定はレーザーの都合で、800nm 照射で 400nm の SHG を観測するのが容易だったが、多光子励起により発光が発生するため、SHG プロブに用いる入射光の波長を 1300nm に変更した。

透過配置で発生した 650 nm の SHG パルスを光学フィルターとモノクロメータで分光し、光電子倍增管で検出した。

また、SHG 強度の入射光強度依存性と結晶軸に対する入射光の偏光方向依存性測定もあわせて行い、試料の結晶方位との比較を行った。

3. 実験結果と考察

<SHG の発生>

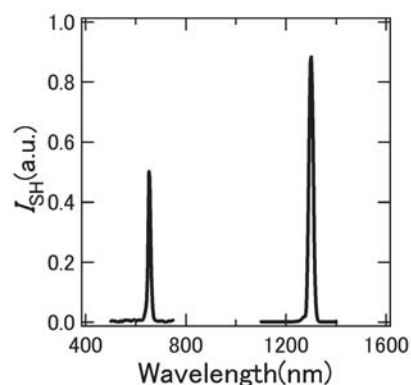


図 2. TFMNI の SHG のスペクトル

透過配置において偏光方向が水素結合鎖と平行方向のレーザーパルスを入射し、TFMNI から発生した光のスペクトルを調べた。特に外部から電圧の印加がなくとも、1300nm の光を入射しただけで、その半分の波長である 650nm の光が観測された。TFMBI から同様なスペクトルが得られた。

<SHG の入射光強度依存>

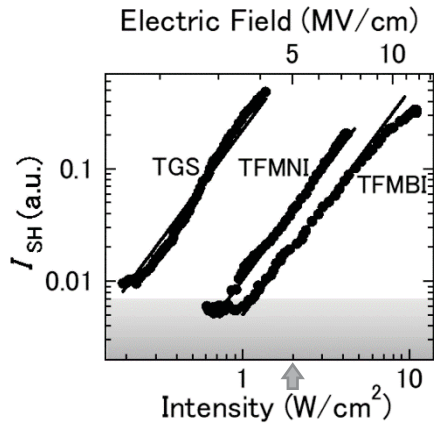


図 3.SHG 入の射光強度依存性

次に、入射光である 1300nm パルスの強度を増大しながら試料から放射された 650nm パルスの強度の観測を行った。結果は図 3 である。(図中の灰色部は用いた観測システムの測定限界を示す。) 参考のため、同じ実験条件で測定した典型的な強誘電体である TGS (硫酸トリグリシン) の 650nm の光強度依存性を併せてプロットした。図の実線は、入射強度の二乗であることを表す guide to eyes のための直線であり、3 試料ともに測定範囲内で SHG が発生していることが分かった。また、反強誘電体 TFMNI 結晶と TFMBI 結晶からの SHG 強度は強誘電体 TGS の 10%以下であることが分かる。

この反強誘電体単結晶からの SHG 観測をどう理解したらよいだろうか。一つ目の可能性は、残留分極の存在である。TFMBI 結晶では、外部電界印加でポーリングした後電界をオフにすると系に残留分極が発生することが知られている。本研究で用いた試料は as grown の結晶であるが、結晶中にそもそも存在したわずかな分極ドメインが SHG を産み出した可能性がある。

もう一つの可能性は、入射したフェムト秒

パルスの光電場がプロトン移動を促進し反転対称性を破った可能性である。観測に用いた光場強度は 3.5MV/cm 以上の範囲であり、これは TFMNI と TFMBI の分極反転に必要な電界強度に比べてはるかに大きい。このため、光の電場印加でも両反強誘電体の反転対称性が破れ、SHG 観測されたのではないかと考えた。どちらのシナリオも、系をポーリングした状態で SHG を調査することで明らかにできると考えられ、これは今後の課題である。

<SHG 入射光偏光依存性>

結晶の対称性と SHG の関係を調べるために、観測ための入射光の偏光方向と SHG 強度の関係を調べた。測定に用いた入射光の強度は、図 3 の矢印で表した強度 (約 2 W/cm²) である。

図 4 に、TFMBI 結晶における水素結合鎖 (c 軸) と平行な偏光成分と、垂直な偏光成分の SHG 強度の入射光偏光方向依存性を黒丸で示した。円外の数字は入射光の偏光と c 軸との間の角度であり、90 度するとき偏光は c 軸に平行である。直流電場をかけた際に現れる TFMNI の強誘電相は、直方晶系 mm2 の点群に属することが報告されている。⁷そこで、TFMBI 結晶においてもこの対称性を仮定して SHG 角度依存性の解析を行った。解析に用いた縮約された $\chi^{(2)}$ テンソル成分

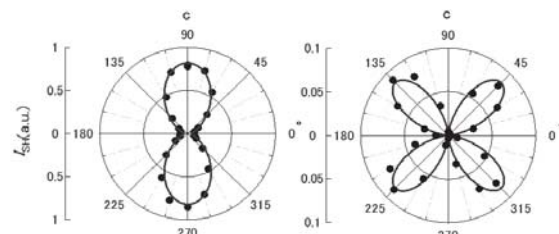


図 4 .TFMBI 水素結合鎖平行方向および水素結合鎖垂直方向の SHG 入射光偏光依存性

は

$$d_{i,j} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

と表される。フィッティングの結果は図 4 (a)と(b)の実線で示されており、斜方晶の mm2 の対称性で実験結果をうまく説明できることが分かる。その $\chi^{(2)}$ テンソル成分の比は $d_{31} + d_{32} : d_{33} \approx 2:9$ であることが分かった。また、TFMNI から発生した SHG の c' 軸方向の偏光成分の入射光角度依存性を図 5 に示した。(この系では c' 軸に垂直な偏光成分は微弱であり観測できなかった。) その角度依存性も TFMBI と相似な形であり、実線で示されるように mm2 で理解できることがわかった。

これらの結果は、直流電界印加で出現する極性構造と、無電場下で SHG を産み出す「極性状態」の対称性が一致することを端的に表している。

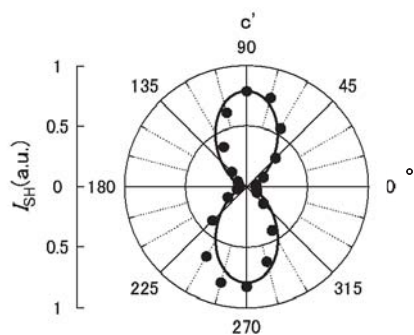


図 5.TFMNI 水素結合鎖平行方向の SHG 入射光偏光依存性

4. まとめ

有機反強誘電体単結晶 TFMNI と TFMBI において第 2 次高調波の発生とその対称性を調べた。入射光強度がおおよそ 1 W/cm^2 以上のレーザーパルスを試料に照射すると、反強誘電体であるにも関わらず有意の SHG

シグナルが観測された。反強誘電状態での SHG 偏光依存性から得られた $\chi^{(2)}$ テンソルの対称性は、直流電場印加で誘起する強誘電相の対称性と矛盾しないと考えられる。反強誘電体における SHG 発生の起源は、残留分極の存在や、光照射による分極ドメイン生成が考えられるが、それを明らかにするのが今後の課題である。

参考文献

- [1] K. M. Rabe, in *Functional Metal Oxides: New Science and Novel Applications*, ed. S. B. Ogale, T. V. Venkatesan and M. G. Blamire, Wiley-VCH, Weinheim, 2013, vol. 7, pp. 221–244.
- [2] X. Hao, J. Zhai, L. B. Kong and Z. Xu, *Prog. Mater. Sci.*, 2014, **63**, 1.
- [3] M. H. Park, Y. H. Lee, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim, J. Müller, A. Kersch, U. Schroeder, T. Mikolajick and C. S. Hwang, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 1811.
- [4] E. D. Raczyńska, W. Kosińska, B. Osmiałowski, and R. T. Gawinecki, *Chem. Rev.* **2005**, **105**, 3561.
- [5] T. Sugawara, I. Takasu, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1999**, **32**, 219.
- [6] S. Horiuchi *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, 2019, **19**, 328.
- [7] K. Kobayashi, S. Horiuchi, S. Ishibashi, Y. Murakami, and R. Kumai., *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 3842.
- [8] S. Horiuchi, F. Kagawa, K. Hatahara, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami and Y. Tokura, *Nat. Commun.*, 2012, **3**, 1308.