

可視光・テラヘルツ波励起による 水素結合型強誘電体クロコン酸の超高速分極制御

宮本辰也、秦大樹、森本剛史、山川大路、貴田徳明、
五月女真人^A、岩野薫^B、下位幸弘^C、堀内佐智雄^C、岡本博
(東大院新領域、理研^A、KEK 物構研^B、産総研^C)

水素結合型分子性結晶であるクロコン酸は、室温で強誘電性を示す[1]。クロコン酸の強誘電分極は、水素結合によるプロトンの集団的移動と、それに伴う分子内の π 結合の切り替えに由来する。これまでに我々は、フェムト秒パルス光を照射した場合の第二高調波発生 (SHG) やテラヘルツ放射を検出することによって、クロコン酸が巨大な非線形光学特性を持つことを明らかとしてきた[2, 3]。本研究では、ポンププローブ分光測定を行うことによって、可視光やテラヘルツ波を照射したことによる強誘電分極の過渡変化を調べた。SHG 強度は π 電子系の分極の大きさにほぼ比例すると考えられるので、これをプローブとして用いることによって、巨視的な強誘電分極の変化を捉えることができる。また、 π - π^* 遷移に対応するエネルギーの光をプローブ光として利用することで、電子状態の変化も調べることができる。

クロコン酸を可視光で励起し、 π - π^* 遷移を引き起こした場合、光照射直後 (<200 fs) に一光子あたり約 30 分子という高い効率で分極が消失することが分かった。このような巨大な光応答は水素原子の移動が隣の分子にも連動して生じるという現象に起因するというのを、密度汎関数理論に基づいた理論計算を行うことによって明らかとした。また、高強度のテラヘルツ波 (ピーク電場強度: ~150 kV/cm) を照射した場合、テラヘルツ波の電場波形に追従する形で SHG 強度が変化することが分かった。これは、テラヘルツ波によって直接強誘電分極の大きさが変調されていることを示している。SHG 強度変化の大きさは最大で約 20%という大きな値となったが、これは π 電子系の分極が約 10%変化したことに対応する。

このように、本研究では、クロコン酸に可視光やテラヘルツ波を照射することによって、その強誘電分極の大きさを巨大かつ高速に制御できることを明らかとした。これは、 π 電子系とプロトンが強く結合して強誘電分極が発現するクロコン酸の特徴であると言える。

[1] S. Horiuchi *et al.*, *Nature* **463**, 789 (2010).

[2] R. Sawada *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 162901 (2013).

[3] M. Sotome *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 041101 (2014).