

研究課題別評価

1 研究課題名: 強相関電子系の非線形光学特性の解明と新光機能材料の探索

2 研究者氏名: 岸田 英夫

3 研究のねらい:

「光による光の制御」という光技術の究極目標がある。これは、ある光の進行方向、振幅(強度)、位相を別の光で制御することを意味する。光通信の更なる進歩、全光型の光情報処理に必要な光素子を実現するためには、光によって光を制御する技術が必要である。この技術を実現するためには、大きな三次非線形感受率を有する物質が必要不可欠である。これまで三次の非線形光学応答の研究は、典型的な半導体や共役系高分子を中心として行われてきた。しかし、一次元強相関電子系における大きな光学非線形性が発見されて以来、強相関電子系における非線形光学特性が注目され、そのメカニズムの解明が求められてきた。本研究では、さまざまな一次元強相関電子系における非線形光学応答を明らかにすることにより、一次元強相関電子系の電子状態と非線形光学応答の関係を明らかにする。また、二次元強相関電子系の非線形光学応答を測定することにより、次元性による振る舞いの違いを明らかにし、さらに、物理的にも興味深い二次元強相関電子系の電子状態を非線形光学応答の観点から明らかにすることを目的とした。

4 研究成果:

4.1 ハロゲン架橋ニッケル錯体における反射型 THG 測定

これまで、ハロゲン架橋ニッケル錯体の非線形光学応答は、電場変調分光法によって調べられてきた。電場変調分光法を用いると簡便に非線形感受率スペクトルが得られるが、光の周波数領域における非線形性を直接観測しているのではないという欠点があった。電子状態に起因したコヒーレントな非線形光学応答を観測するためには第三高調波発生法(THG)を適用するのが望ましい。THG法は、通常、試料に光を透過させる配置で行うために、薄膜状の試料が必要である。ハロゲン架橋ニッケル錯体は薄膜作製が難しいために、これまでTHGなどのコヒーレントな非線形光学応答が観測されてこなかった。そこで、本研究ではバルク状の試料についても適用できる反射型の第三高調波発生法(R-THG法)を開発し、ハロゲン架橋ニッケル錯体の三次非線形感受率の測定を行った。

R-THG法をハロゲン架橋錯体 Ni-Br-Br , Ni-Cl-Cl , Ni-Cl-NO_3 に適用し非線形感受率のスペクトル測定を行った。得られた三次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の最大値を一次元銅酸化物、共役系高分子の値と比較する(図1)。光学ギャップの減少に伴い、非線形感受率の増大が見られる。最大値を示す

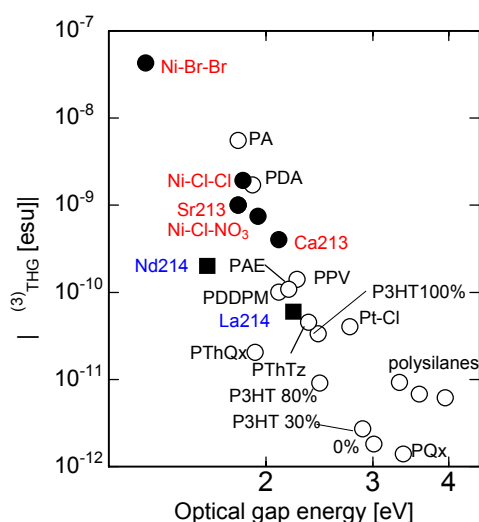


図1 低次元強相関系(○:一次元系、●:二次元系)とその他の系(□)の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の比較

Ni-Br-Brにおいて最大値は 4×10^{-8} esuに達している。強相関電子系ではさらに低エネルギーの物質も多数知られており、より大きな非線形感受率を示す可能性がある。また、得られた $\chi^{(3)}$ スペクトルの解析から、この大きな非線形感受率は励起状態間の遷移双極子モーメントが増強されたことによることを明らかにした。

4.2 二次元銅酸化物と一次元銅酸化物の比較

一次元系において発見された大きな光学非線形性は、一次元強相関系に特有の“スピン電荷分離”現象に起因している。スピン電荷分離が起きている場合、偶・奇の対称性の電荷移動(CT)励起状態が完全に縮退し、両状態間の遷移双極子モーメントが増強される。これが非線形感受率を大きくする主要因である。一方、二次元強相関電子系においては、スピンと電荷の運動は分離していない。そこで、強相関電子系全般の非線形光学応答を理解するためには、二次元系における非線形感受率の測定を行い、一次元系と比較することが重要である。

二次元銅酸化物 La_2CuO_4 (La214) 及び Nd_2CuO_4 (Nd214) における三次非線形感受率 $|\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)|$ スペクトルを第三高調波発生法(THG)により測定した。 $\chi^{(3)}$ のピーク値は各々 0.6×10^{-10} esu, 2×10^{-10} esu である(図1)。この値は一次元銅酸化物の値($\sim 1 \times 10^{-9}$ esu)と比べ桁小さい。一次元系と二次元系の違いを明らかにするためには、共鳴する励起準位の構造を知ることが重要である。共鳴を実験的に明確にとらえ、励起準位構造を明らかにするために、非線形感受率の位相測定を行った。実験には二次元銅酸化物 Nd_2CuO_4 を用い、三次非線形感受率 $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = |\chi^{(3)}| \exp(i\phi)$ の位相 ϕ を測定した。位相スペクトルの解析から 1.6 eV 付近に偶と奇の CT 励起状態があり、これらの準位が非線形光学過程を支配している。このように励起準位構造は一次元系と二次元系できわめて似ているが、非線形感受率の大きさは一次元系のほうが一桁大きいことを明らかにした。

一次元系と二次元系の絶対値の比較を正確に行うには、CT ギャップの大きさの違いを考慮する必要がある。図1に示す通り、一次元系、二次元系ともに光学ギャップの減少に伴い、 $\chi^{(3)}$ の値が増大している。この効果を差し引いても、すなわち、同じ CT ギャップエネルギーで比較しても、一次元系の方が約一桁大きいことがわかる。この $\chi^{(3)}$ の大きさの違いの原因は励起状態の波動関数の形状についての考察から、強相関一次元絶縁体の特徴であるスピン電荷分離により励起状態間の遷移双極子モーメントが増大によるものであることを明らかにした。

さらに、非線形感受率の物質パラメータ依存性は非線形光学材料を設計する際に重要な情報を与えることから、 $\chi^{(3)}$ の Cu-O 距離依存性について研究を行った。一次元系、二次元系、ともに $\chi^{(3)}$ の値は Cu-O の距離が長くなると増加する。この振る舞いは次のように理解することができる。Cu-O の距離が増加すると、銅原子と酸素原子の位置におけるマードルンゲエネルギーの差が減少する。このため光学ギャップの大きさが減少し、 $\chi^{(3)}$ は増大する。このように Cu-O の距離が変化するとマードルンゲエネルギーを介して $\chi^{(3)}$ が変化すると考えられる。また、ここで議論したように、CT ギャップエネルギーが Cu-O 長に依存することは二次元系についてよく知られているが、一次元系にも当てはまる。そのため、一次元系、二次元系ともに Cu-O 距離に対し $\chi^{(3)}$ の絶対値は同様の振る舞いを示したものと考えられる。

4.3 非線形光学応答による二次元強相関電子系の励起状態の空間的配置の解明

ここまで行ってきた二次元系に関する研究は一次元との比較という観点に基づくため、入射偏光（三次非線形性なので3つの入射光子の偏光）と発生する THG の偏光のいずれもが平行になるような実験に基づいている。一次元系の場合は、一次元軸と偏光軸を平行にすることで、一次元電子系の特徴を明らかにすることができる。しかし、二次元系の場合、電子状態の広がりも二次元的であるために、すべての対称性の励起状態を観測しようとした場合、いくつかの組み合わせの偏光による測定を行う必要がある。そこで、これまでの測定よりも多くの励起状態を観測し、非線形光学応答と電子状態の関係を明らかにすることを目的として、三次非線形感受率の非対角成分の測定を行った。

対象とする二次元銅酸化物は D_{4h} の対称性を持つ。この場合、THG を発生させる非線形分極は次のように書き表される。

$$P_x \propto \chi^{(3)}_{xxxx} E_x^3 + 3\chi^{(3)}_{xyyy} E_x E_y^2$$

第一項を対角成分とよび、第二項を非対角成分と呼ぶことにする。これまで $\chi^{(3)}$ と書き表してきたものは、すべて対角成分 $\chi^{(3)}_{xxxx}$ のことである。本研究では、 Nd_2CuO_4 における三次非線形感受率テンソルの非対角成分 $\chi^{(3)}_{xyyy}$ を求めるために、位相遅延法と試料回転法という二つの実験手法を開発し、これらを組み合わせることで、定量的に非対角成分の測定を可能にした。

これらの手法のほかに、THG 法による $\chi^{(3)}$ スペクトル測定、位相スペクトル測定、二光子吸収スペクトルをあわせて、実験的に得られた二光子励起状態を選択則と対称性を考慮し解析した。 Nd_2CuO_4 は D_{4h} の対称性を持つため、 A_{1g} 、 A_{2g} 、 B_{1g} 、 B_{2g} の4通りの二光子励起が可能である。基底状態、一光子励起状態 (E_u) とこれらの二光子励起状態を考慮した離散準位によるモデル計算を行った。解析結果を図2に示す。偶の対称性を持つ二光子励起状態は、低エネルギー側から B_{1g} 、 A_{1g} 、 B_{2g} の順に並んでいる。重要なのは、 E_u の励起状態との遷移双極子モーメントであるが、いずれも2~8 Åとかなり大きい値を示していることである。これは E_u 励起状態と観測された二光子励起状態の空間的な広がりが類似していることを意味する。 E_u 励起は電荷移動励起状態であることが明らかになっていることから、二光子励起状態も E_u 状態と同じく、(Cu 原子内の d-d 遷移ではなく)電荷移動型であると考えられる。また偶の対称性の状態が3つ観測された点について、二次元銅酸化物における CT 励起状態は、酸素 2p 軌道も含む混成状態（いわゆる Zhang-Rice 一重項状態）であることによって説明される。ただし、二次元銅酸化物では、スピンと電荷が結合しているために、スピン部分の波動関数についても考慮する必要があり、この点は今後の検討課題である。

このように、二次元銅酸化物について、複数の $\chi^{(3)}$ スペクトルについて、選択則と各成分の重み付けを考慮した解析を行った結果、複数の二光子励起状態について空間的な対象性を明らかにすることができた。二次元強相関絶縁体を非線形光学材料という観点から見た場合に、支配的な励起準位構造を包括的に始めて明らかにしたことになる。また、基礎的側面として、二次元強相関絶縁体の電子状態の理解という観点においても重要な結果であると考えられる。

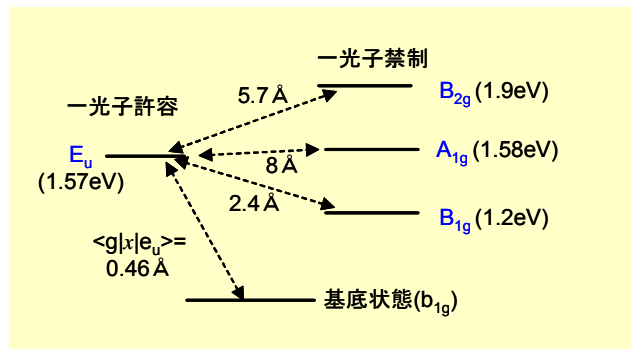


図2 Nd_2CuO_4 の CT 励起状態

5 自己評価:

低次元強相関電子系に物質における巨大非線形光学応答の発見をきっかけとして、本さがけ研究を始めさせていただいた。その結果、上述の通り、次元性の違いによる応答の違いから、スピン電荷分離が非線形光学応答においても重要な役割を果たしていることを明らかにした。さらに、二次元強相関電子系における非線形光学応答の詳細な議論から、二次元銅酸化物における励起状態の詳細な性質を明らかにした。このように、非線形光学材料として議論されることのなかった強相関電子系が非線形光学材料として重要で興味深い物質群であること、またその基本的な性質を明らかにすることができた。この点においては、目標としたことを達成したといえる。しかし、理解したのは、低次元強相関電子系を非線形光学材料として考えた場合の基本的な部分にすぎない。むしろ、この研究により多数の課題が明らかになった。たとえば、強相関電子系の非線形光学応答を考える上で一つのキーポイントである“電荷移動励起”の役割を明らかにすることが挙げられる。電荷移動励起は(ほぼ)縮退した偶と奇の励起状態を形成する。これは励起状態間の遷移双極子モーメントを増大させる。すなわち、線形光学応答にはほとんど影響を与えないが、非線形光学応答だけを増大させる効果がある。これは、非線形光学材料を考える上で、理想的とも思える方策である。そこでこの電荷移動励起を、これまで研究されてきた非線形光学材料に適用できないかと考え、電荷移動励起を共役系高分子に導入し、研究を開始している。強相関電子系の非線形光学応答という枠からは外れていく方向であるが研究のひとつの新しい方向性を見出すことが出来た。このことも本さがけ研究の成果と考えられる。

また、本さがけ研究では銅酸化物、金属錯体を中心として研究を行ったが、強相関電子系は有機錯体にも数多くみられる。有機錯体も重要な非線形光学材料になりうるが、これまで研究例はほとんどない。また、有機錯体は電荷密度波、スピンパイエルズ転移、金属絶縁体転移、中性イオン性転移など多数の興味深い物理現象の舞台となっており、これらの相転移や物理現象と非線形光学応答の関係も興味深い。このような点について研究を行う際にも、本研究で明らかにしてきた強相関電子系の非線形光学応答、励起準位構造の考え方が基本になるはずである。本さがけ研究で明らかにしてきた、強相関電子系の非線形光学応答の知見をもとに、“強相関電子系におけるフォトンクス”の展開を図りたい。

6 研究総括の見解:

光による光の制御を実現するために、さまざまな強相関電子系の電子状態と非線形光学応答の関係を調べ、次元性による違いを明らかにしようという先端的な研究で、スピン電荷分離が非線形光学応答においても重要な役割を果たしていることや、二次元銅酸化物における励起状態の性質の解明から強相関電子系が非線形光学材料として重要で興味深い物質群であることなどを示し、初期の目的をほぼ達成している。本研究を通じて、強相関電子系において線形光学応答にはほとんど影響せず非線形光学応答だけを増大させる効果を与える“電荷移動励起”の役割を明らかにし、理想的な非線形光学材料を得るための方策を掴んだことも大きな成果である。これまでの銅酸化物、金属錯体に加え、共役系高分子に電荷移動励起を導入する研究を開始しており、非線形光学材料をもたらし研究として将来が大いに期待される。

7. 主な論文等:

<論文>

- [1] M.Ono, K. Miura, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Kishida, Y. Taguchi, Y. Tokura, M. Yamashita, and H. Okamoto, “Linear and nonlinear optical properties of one-dimensional Mott insulators consisting of Ni-halogen chain and CuO-chain compounds”
Phys. Rev. B **70**, (2004) 085101.
- [2] H. Kishida, M. Ono, A. Sawa, M. Kawasaki, Y. Tokura, and H. Okamoto, “Third-order nonlinear optical spectroscopy in the two-dimensional cuprates Nd_2CuO_4 and La_2CuO_4 ”, Phys. Rev. B **68**, (2003) 075101.
- [3] A. Maeda, M. Ono, H. Kishida, T. Manako, A. Sawa, M. Kawasaki, Y. Tokura, and H. Okamoto, “Third-order nonlinear susceptibility spectra of CuO chain compounds investigated by the Z-scan method”, Phys. Rev. B **70**, (2004) 125117.
- [4] H. Kishida, K. Hirota, T. Wakabayashi, B. L. Lee, H. Kokubo, T. Yamamoto, and H. Okamoto, “Third-order optical nonlinearity in charge-transfer-type conjugated polymers”, Phys. Rev. B **70**, (2004) 115205.
- [5] M. Ono, H. Kishida, H. Okamoto, M. Izumi, A. Sawa, M. Kawasaki, and Y. Tokura, “Large optical nonlinearity in 1D and 2D cuprates investigated by third harmonic generation spectroscopy”, Synth. Metals **135–136**, (2003) 313.
- [6] H. Kishida, M. Ono, H. Matsuzaki, M. Yamashita, Y. Taguchi, Y. Tokura, and H. Okamoto, “Gigantic third-order optical nonlinearity in one-dimensional Mott insulators”, Synth. Metals **135–136**, (2003) 315.
- [7] S. Iwai, M. Ono, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura, “Ultrafast optical switching to a metallic state in a one-dimensional Mott insulator”, Phys. Rev. Lett. **91**, (2003) 057401.
- [8] H. Kishida, H. Okamoto, B. L. Lee, H. Kokubo, and T. Yamamoto, “Third-harmonic generation in CT-type conjugated polymers”, Trans. MRS-J **29**, (2004) 981.
- [9] K. Waku, T. Katsufuji, Y. Kohsaka, T. Sasagawa, H. Takagi, H. Kishida, H. Okamoto, M. Azuma, and M. Takano, “Charge dynamics of $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ as a correlated electron system with the ideal tetragonal lattice”, Phys. Rev. B **70**, (2004) 134501.
- [10] H. Okamoto, Y. Ishige, S. Tanaka, H. Kishida, S. Iwai, and Y. Tokura, “Photoinduced phase transition in tetrathiafulvalene-*p*-chloranil observed in femtosecond reflection spectroscopy” Phys. Rev. B, **70**, (2004) 165202.

<特許>

「強誘電体のドメイン観察方法および装置」特願2002-247883、特開2004-85399

発明者:岸田英夫、岡本 博 出願日:平成14年8月28日 公開日:2004.3.18

「三次の非線形感受率の非対角成分の測定方法」特願2004-155312

発明者:岸田英夫、岡本 博 出願日:2004年5月25日