

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「独創的原理に基づく革新的光科学技術
の創成」
研究課題「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」

研究終了報告書

研究期間 2019年10月～2025年03月

研究代表者：岩井 伸一郎
(東北大学 大学院理学研究科 教授)

§ 1 研究実施の概要

(1)実施概要

強誘電体、強磁性体、超伝導体など「対称性の破れ」を内在する物質を対象に、数フェムト秒パルスの CEP 制御技術やアト秒精度の干渉計技術を駆使し、物質の対称性操作による新たな光機能の創成に挑戦した。**i)** 光源、測定装置の開発として、計画前半では、パルス幅を研究開始時の 6 fs から 4 fs への短縮化した。更なる短パルス化と、安定化、高出力化のために、CEP を能動的に安定化したレーザーを導入し、2 fs パルス発生やその測定のための基礎技術確立した(「キャリアエンベロープ位相測定装置、安定化光源及びキャリアエンベロープ位相測定方法」(PCT/JP2021/046199、日、米出願済)、「分光装置、分光方法、ラマン散乱分析装置、ルミネセンス分光分析装置、及び高調波観測装置」(特許 7664006 号 PCT/JP2022/008650、米国出願済)、「高次高調波観測装置、及び高次高調波観測方法」(特許 7492286 号、PCT/JP2021/045369、米、独出願済)、「パルス圧縮装置、光学システム、光学機器、及び、パルス圧縮方法」(特願 2024-220373)(岩井、岸田)。

計画前半では、電子系のみ対称性の操作(空間、時間)に主眼を置いた。**ii)** 有機超伝導体において、電子の散乱時間内において光電場による無散乱電流が空間反転対称性を破ることに成功した(*Nature Commun.* 2020, *Faraday Discuss.* 2022)(岩井、米満、岸田)。**iii)** 量子スピン液体(スピン間の短距離相関はあるが磁化を示さない物質)において、従来の反強磁性体や常磁性体などを遥かに上回る巨大な光磁気効果(時間反転対称性の破れ)を発見した(*Phys. Rev. Res.*(L) 2022, 「光スイッチ」PCT/JP2021/044368、日、独、米出願済)(岩井、大串、米満、岸田)。そのほか、**iv)** ディラック分散を反映する超高速電子ダイナミクスを観測した(岩井、松野、岸田)。

計画後半では、より高速、高感度な応答が期待できる遷移金属酸化物において、格子や他の自由度をも含んだ高速操作へ向けて研究を展開した。**v)** 電子強誘電体の代表物質 LuFe_2O_4 において、強誘電性の巨大超高速増大効果を発見し、その機構を明らかにした(*Phys. Rev. Lett.* under revision)(岩井)。**vi)** 強相関物質の“教科書物質” V_2O_3 において、光誘起絶縁体—金属転移の機構を 6 fs パルスを用いた光測定と X 線回折から明らかにした。結晶対称性の変化($\sim\text{ps}$)のはるか以前(数十フェムト秒)から前駆現象が始まっていることを明らかにした(一部は *Nat. Phys.* 2024)(岩井、岸田、米満)。また、**vii)** 高温超伝導体($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$)においては、長年の謎であった準粒子生成(ゲージ対称性の変化)において、電子間散乱の時間が < 6 fs、超伝導準粒子の生成時間が 90 フェムト秒であることがわかった。(23th *Ultrafast Phenomena* にて発表)(岩井、岸田、大串、米満)。**viii)** CREST 開始後の新規テーマ「タンパク質の光検出」に関しても、赤外超短パルスのスペクトル整形技術を用いた新たな提案を行った(特願 2024-220373、論文執筆中)(岩井、岸田)。

また、上記以外にも数多くの新規な光機能発現につながる、計測評価技術の開拓(岸田、イオン液体ドーピングにより制御された物質系の分光評価 *Phys. Rev. B* 108, 075408 (2023)など)、新規物性開拓(大串、磁気八極子秩序系におけるピエゾ磁気効果の開拓 *Phys. Rev. Materials* 8, L041402 (2024)、松野・タングステン酸化物のスピン流物性開拓 *APL Mater.* 11, 061125 (2023) [Featured Article] など)、新現象予測(米満、スピンホール効果の光変調 *Commun. Phys.* 6, 43 (2023)、二重円偏光によるヴァレー選択的ホール効果 *Phys. Rev. B* 109, L241201 (2024)など)が見つかり、今後、これらの光操作にさらなる展開が期待できる。

CREST 内連携: 上記の結果は、岩井、岸田グループにおいて開発した先端光計測技術を、大串、松野グループにおいて合成、パラメータ最適化した強相関電子物質(バルク、薄膜)に応用し、更に量子多体理論による解析を行うことで得られたものである。試料合成から定常電気、磁気、光学測定を経て、先端超高速分光、X線回折測定に至るプロセスは、多大な試行錯誤を伴うものであり、CREST という各分野の第一人者が集結したチーム型研究によってなし得たものである。特に、理論と実験の共同研究に関しては、対象や実験のデザインの段階から結果の解釈まで一貫した議論を行うことで、これまでにない革新的光操作の機構を解明することができた。

CREST 外連携: CREST 外の人的ネットワークを介し、西寄照和教授(九産大、銅酸化物)、山本浩史教授(分子研、有機超伝導体)、M. Dressel 教授(独シュツットガルト大、有機超伝導体)、E. Janod 博士、L. Carioh (仏ナント大、バナジウム酸化物、カルコゲナイド)、池田直教授(岡山大)、沖本洋一准教授、腰原伸也教授(東工大、鉄酸化物)らと共同研究により、対象と

する物質や現象を展開した。さらに、計画後半において構造変化に関する知見を得るため M. Lorenc 博士(仏レンヌ大)とのX線構造解析(FemtoMax, SACLA)に関する共同研究を行った。

(2)顕著な成果

＜優れた基礎研究としての成果＞

1. 超伝導体における無散乱電流の SHG による観測

概要: 電子の散乱時間内では、(オームの法則は成り立たず)電荷は光電場によって加速され、振動電場によって正味の電流が生じる(空間反転対称性が破れる)。このことを、有機超伝導体において、6 fs 赤外パルスのキャリアエンベロープ位相の操作によって実証。さらに、その温度依存性から、この無散乱電流が、非 BCS 超伝導機構と関係することを解明。(Nature Commun. 2020, Faraday Discussion 2022, 日本物理学会誌 2022 など)

2. 量子スピン液体における光磁化の新機構の発見

概要: 光による磁化の発生は、反強磁性体の逆ファラデー効果として知られている。我々は、量子スピン液体物質 α -RuCl₃ において、典型的な反強磁性体の 20 倍(常磁性体の 400 倍)に及ぶ巨大光磁気効を発見した。その機構を、先端光磁気計測と量子多体理論から解明。(Phys. Rev. Research (Letter) 2022, 国際特許 PCT/JP2021/044368、日、独、米出願済)、固体物理「キタエフスピン液体の新展開」2022. 矢野経済研究所 Yano E plus 2024 年 9 月号にて紹介。

3. モット絶縁体ナノ結晶における超高速構造変化の新機構の発見

概要: 強相関物質のナノ結晶において、光による固体の結晶の対称性が、熱膨張による(従来光トランスデューサーに使われていた)機構に比べ 100 倍も高速に起こることを超高速光およびX線回折実験により発見。さらに、6 fs パルスをを用いた実験により、より短時間(数十フェムト秒)の微視的な前駆現象を解明。(一部は Nat. Phys. 20, 1778 (2024)として発表)

＜科学技術イノベーションに大きく寄与する成果＞

1. 概要: キャリアエンベロープ位相の高精度測定の方法を考案、実証し、国際特許出願を行った(キャリアエンベロープ位相測定装置、安定化光源及びキャリアエンベロープ位相測定方法、PCT/JP2021/046199、日、米出願済)。この方法ではタイムプレート (α -BBO) を用いることにより同一経路上の f (基本波) と $2f$ (倍波) (もしくは $2f$ と $3f$ (3倍波)) が同一の光路差を調整するため、熱や振動の影響に対して高い耐性を持つ。

2. 概要: アト秒精度の干渉計と、マルチチャンネル検出器を組み合わせ、発光測定における効率的な迷光除去の方法を考案した(「分光装置、分光方法、ラマン散光散乱分析装置、ルミネセンス分光分析装置」特許第 7664006 号(PCT/JP2022/008650、米国出願済)。高次高調波の測定など励起光が強い(迷光が大きい)測定のほか、従来のラマン、弱発光測定の SN を飛躍的に向上させる。テレデザイン社(分光器メーカー)、堀場製作所から東北大知財を通じて実用化に向け検討中。

3. 概要: 極限超短パルス技術の新規応用として、生体物質の非線形発光による検出方法に関する特許を考案した。近赤外短パルス光(パルス幅 6 fs 以下、波長 1.2-2.3 ミクロン)を用いた生体内光診断の基礎技術に関するものであり、水の吸収を、独自の方法で除去し、生体物質の熱化による温度用庄屋や損傷を抑制し、なおかつ高感度検出を可能にする。この技術は水中でのレーザー加工にも応用できる可能性がある。(特願 2024-220373)

＜代表的な論文＞

1. Petahertz non-linear current in a centrosymmetric organic superconductor,

Kawakami et al., Nature Commun. 11, 4138 (2020).

概要: 空間反転対称性を有する有機超伝導体 (κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br) において、6 fs 光電場による SHG を観測した。この SHG が、電子間散乱時間内の無散乱電流によって生じる空間反転対称性の破れによることを、SHG のキャリアエンベロープ(CEP)依存性から明らかにした。その温度依存性から、無散乱電流が、超伝導ゆらぎに敏感であることを明らかにした。

2. Light-induced magnetization driven by interorbital charge motion in the spin-orbit assisted Mott insulator α -RuCl₃, Amano et al., Phys. Rev. Research 4, L032032 (2022).

概要: ハニカム格子を持つ量子スピン液体 α -RuCl₃ において、典型的な反強磁性体物質で観測される逆ファラデー効果の20倍(常磁性物質の 400 倍)に及ぶ、巨大な光磁気効果を発見した。その温度依存性、励起波長依存性や 6 fs パルスを用いたポンププローブ測定と量子多体理論に基づく計算から、この光磁気効果は、異なる d 軌道(例えば d_{xz} - d_{yz})間の電荷のコヒーレントなホッピングによる軌道磁気モーメントを起源とすることを明らかにした。

3. Propagating insulator-to-metal transition in the wake of photoinduced strain waves in a Mott material, Amano et al., *Nat. Phys.* 20, 1778 (2024)

概要: 教科書的モット絶縁体(典型的な量子物質) V₂O₃ のナノ結晶において、電子状態(バンドギャップ)の変化と、結晶構造の対称性の変化を、時間分解反射率測定と X 線回折実験によって明らかにした。電子系の強相関効果の影響によって、降雨増の対称性が、従来物質の 100 倍以上高速に起きることを明らかにした。(the most exciting subjects investigated at the ESRF(欧州加速器施設) over the last year に選出(Highlight 2024 に掲載))

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① ペタヘルツ光機能発現グループ

研究代表者: 岩井伸一郎(東北大学大学院理学研究科 教授)

研究項目

- 1) 先端光源と計測装置の開発
- 2) 強相関電子物質における波長変換と光増幅(有機物)
- 3) 強相関電子物質における光機能の開拓(酸化物)
- 4) 量子スピン液体、ディラック電子系における磁気光学効果

② 光機能解析グループ

主たる共同研究者: 岸田英夫(名古屋大学大学院工学研究科 教授)

- 1) 外場(磁場、電場)印加非平衡状態の解析法の開発
- 2) 外場印加・電気化学ドーピング(イオン液体セル)による光機能の最適化
- 3) 光電流、光機能状態の検出法の開発
- 4) マッピング測定による光機能の可視化

③ 光機能材料創成グループ

主たる共同研究者: 大串研也(東北大学大学院理学研究科 教授)

- 1) 強相関フォトンクス材料(トポロジカル磁性体)の開発
- 2) 強相関フォトンクス材料(高温超伝導体)の開発
- 3) 強相関フォトンクス材料の広帯域光学測定

④ ナノ薄膜・界面制御グループ

主たる共同研究者: 松野丈夫(大阪大学大学院理学研究科 教授)

- 1) 界面制御によるディラック電子系の光スピントロニクスの開拓
- 2) 界面制御による光スピントロニクス材料の最適化

⑤ 量子多体理論によるペタヘルツ光機能の理論解析

主たる共同研究者: 米満賢治(中央大学理工学部 教授)

- 1) 強相関電子系の高次高調波発生の理論
- 2) 強相関電子系の光増幅と同期現象の理論
- 3) 光スピントロニクスの理論

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

有機超伝導体の研究は、佐々木孝彦教授(東北大学)、山本浩史教授(分子研)、Martin Dressel 教授(シュツットガルト大)らとの共同研究(Kawakami et al., *Nat. Commun.* (2020), Itoh et al., *Phys. Rev. Res.*(L) 2021) により行った。理論研究については、米満が 2020 年 7 月~2021 年 3 月までフリブール大に滞在し、動的平均場理論の世界的な権威 Philipp Werner 教授と共同研究を行った(Yonemitsu et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2021)。計画後半では、対象試料を遷移金属酸化物に広げた。バナジウム酸化物(単結晶、薄膜)については、Etienne Janod 博

士（仏ナント大/CNRS）らと、ドーピング量、膜厚、基板の影響などに関して、試行錯誤と双方向のフィードバックを重ねることによって初めて意味のあるデータを得ることができた。また、フェムト秒X線自由電子レーザー（FemtoMAX@MaxIV、SACLA@Spring8）を用いた研究を、仏ナント大、レンヌ大との国際共同研究により推進し、その一部は、Amano et al., *Nat. Phys.* DOI: 10.1038/s41567-024-02628-4 として発表した。高感度かつ高速な強誘電制御が期待できる室温電子強誘電体 LuFe_2O_4 に関しては、池田直教授（岡山大）、腰原伸也教授、沖本洋一准教授（東工大）との協力体制のもとに研究を推進している（Itoh et al., *Phys. Rev. Lett.* において under revision）。銅酸化物高温超伝導体(YBCO)に関して良質な単結晶作成技術が国際的にも知られる九州産業大学の西寄照和から資料の提供を受けた。また実験結果の解析に必要となる定常状態のエリプソメトリ分光データを、Christian Bernhard 教授（フリブール大）、Jure Demsar 教授（マインツ大）から提供を受け、彼らとの議論に基づいて過渡反射スペクトルの解析を行うことができた。