

位相安定な赤外強電場パルスによる有機分子性結晶の高速電子状態制御

氏名 森本剛史

1. 序論

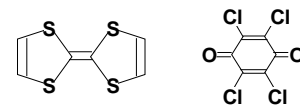
物質への光照射により、その物性が劇的に変化する現象は光誘起相転移と呼ばれ、光物性や非平衡物理のトピックとして盛んに研究が行われている。光誘起相転移の研究ではレーザー光を光源に用いることが多いため、従来の研究ではレーザーの発振帯域に位置する可視・近赤外光 (>1 eV) を励起光とすることが多かった。しかし、近年のレーザー技術、特に周波数変換技術の進歩により、中赤外 (~ 100 meV)・テラヘルツ (~ 4 meV) といった長波長 (低周波数) 領域の高強度パルスが発生可能になった。固体において、可視・近赤外領域にはバンド間の電子遷移が存在する一方で、より低周波の領域には、中赤外領域であれば有機物質の分子内振動や無機物質の速い格子振動、テラヘルツ領域であればソフトモード等の遅い格子振動やマグノン・エキシトンなど、それぞれの周波数領域に特有の素励起が存在している。これらの素励起に強く共鳴した光は、物質に可視・近赤外光とは全く異なる現象を引き起こすことが期待される。このような狙いのもと、本研究では、中赤外・テラヘルツ領域の高強度赤外電場パルスを励起光として物質に照射することによって、従来とは異なる機構による光誘起相転移や物性制御を実現することを目指した。対象とした物質は、有機電荷移動錯体の TTF-CA

(tetrathiafulvalene-*p*-chloranil) である。また本研究では、励起パルスの位相を安定化させた上で、その電場波形に沿った光学応答を実時間観測する「サブサイクル分光」を行った。サブサイクル分光では、一般的なポンププローブ測定に比べて、光励起後の物質の応答をより詳細に検出できる。本研究では、サブサイクル分光を実現するために、独自の中赤外光発生手法の開発も行った。

2. 有機電荷移動錯体 TTF-CA

TTF-CA では、電子供与性を持つ TTF 分子 (ドナー) と電子受容性 (アクセプター) を持つ CA 分子が π 軌道を重ねるように積層しており、疑似的な一次元電子系が形成される [図 1(a), (b)]。電荷移動錯体はドナーからアクセプターへの電荷移動量 ρ の大小によって、中性 ($\rho < 0.5$) とイオン性 ($\rho > 0.5$) に区別することができる。TTF-CA は常温・常圧下では中性状態にあるが、81 K 以下で TTF から CA へ電子が移動しイオン性状態となる [図 1(b)], [1]。この相転移は中性イオン性転移と呼ばれる。また、TTF-CA はイオン性相において強誘電分極を持つ。この強誘電分極の起源は、帯電した分子の変位ではなく、中性イオン性の際に生じる分子間の電荷移動である。この性質から TTF-CA は、BaTiO₃ などの一般的な変位型強誘電体と区別して電子型の強誘電体と呼ばれる [2]。

(a) TTF (Donor: D) CA (Acceptor: A)



(b)

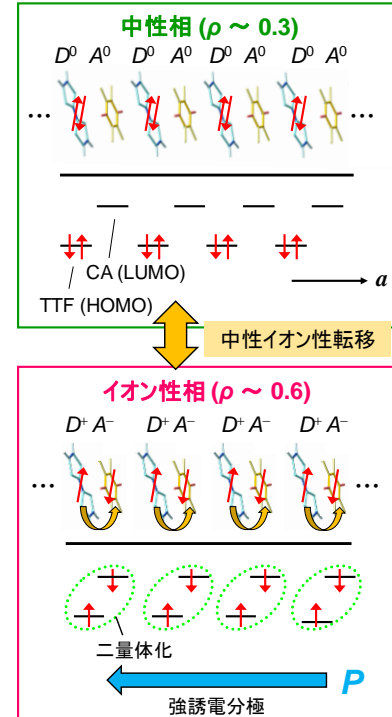


図 1(a) TTF、CA の分子構造。
(b) TTF-CA の電子状態。

3. テラヘルツ波を用いた高速分極生成と中性イオン性ドメインウォールダイナミクスの観測

温度変化により中性—イオン性の相転移が生じることからもわかるように、TTF-CA は大きな価数不安定性を持つ。さらに、電荷の移動が強誘電分極を生んでいることを踏まえると、テラヘルツ波によって強力な電場を印加すれば、分子間の電荷移動を通じて巨大な分極を生成できる可能性がある。このような狙いのもと、TTF-CA の中性相において、テラヘルツ波励起のサブサイクルポンププローブ分光を行った。

図 2(a)は励起に用いたテラヘルツ波の電場波形、(b)は 90 K における第二高調波発生 (Second Harmonic Generation: SHG) の強度変化の時間発展である。TTF-CA において、SHG は強誘電分極が存在するときのみ活性化される。このため、SHG の強度変化を測定することで、テラヘルツ波励起によって生じる分極の生成を検出できる。 $t = 0$ ps における信号の大きさから、電場強度 415 kV/cm のテラヘルツ電場によって、イオン性相の 17%に相当する巨大な分極が生成されたことが分かった。一方、図 2(c)は積層軸方向に偏光した 1.3 eV の光の反射率変化の時間発展である。電荷移動遷移の高エネルギー側の裾に位置する 1.3 eV の光の反射率は、 ρ の大きさに強く依存する。このため、その変化をプローブすることで ρ の時間変化を検出することができる。図 2(c)は、テラヘルツ波の照射によって ρ が増大することを示している。また、その時間発展は SHG のそれと類似している。これらの結果から、テラヘルツ波による分極生成の起源は、分子間の電荷移動であることが分かった。

テラヘルツ波による分極生成を考える上で重要なのが、中性相中に揺らいでいる微小な一次元イオン性ドメインである[図 2(d)]。中性とイオン性が縮退した状態ではドメイン壁そのものが励起とみなせることから、この励起状態は中性イオン性ドメインウォール対 (Neutral Ionic Domain Walls: NIDWs) と呼ばれ、その存在が過去の研究で指摘されている。本研究では、SHG と反射率変化の時間波形を、その温度変化も含めて詳細に解析することで、NIDWs がテラヘルツ電場によって一次元鎖方向に運動することにより、 ρ の増加と巨大な分極生成が引き起こされること[図 2(e)]、さらには、その振動の周波数が 170 K から 82 K へと相転移点に近づくにしたがって、 32 cm^{-1} から 19 cm^{-1} へとソフト化することを明らかにした。

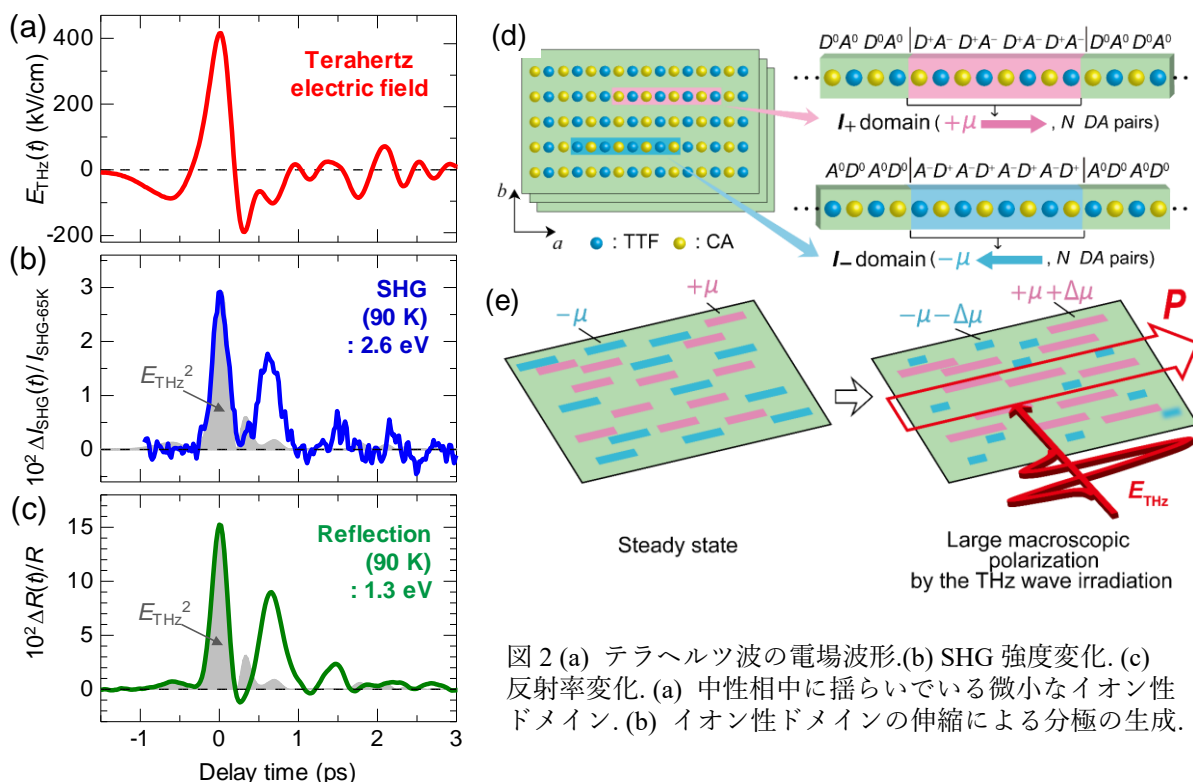


図 2 (a) テラヘルツ波の電場波形。(b) SHG 強度変化。(c) 反射率変化。(a) 中性相中に揺らいでいる微小なイオン性ドメイン。(b) イオン性ドメインの伸縮による分極の生成。

4. 位相安定な高強度中赤外パルス光源の開発

サブサイクルポンププローブ測定を行うためには、励起光の位相、つまり CEP (Carrier Envelope Phase) を安定化させる必要がある。テラヘルツ波の場合には、一般的に使用されている発生手法によって、自動的に CEP が安定化される。前項の研究では、この性質を利用してサブサイクル測定を行った。一方、中赤外光の CEP を安定化させるためには、その発生方法に工夫が必要になる。本研究では、位相安定な高強度中赤外パルスが発生させるための手法を独自に開発した。

その概略を図 3 (a) に示す。Ti:sapphire 再生増幅器から発生した近赤外パルス (波長 800nm、パルスエネルギー 1.2 mJ、時間幅 25 fs) を、焦点距離 750 mm の凹面鏡で空气中に集光する。これによりフィラメンテーションと自己位相変調が生じ、近赤外パルスのスペクトルが広帯域化する [3]。次に、そのパルスを非線形光学結晶 LiGaS₂ に入射させ、パルス内部での差周波過程により中赤外パルスが発生させる。この周波数変換過程において、出射パルスの CEP が安定化される [4]。図 3(b) が発生した中赤外光の電場波形である。電場波形が測定できていることから、CEP が安定化されていることが分かる。また、電場の周期は約 34 fs (波長 10 μm)、パルス当たりのエネルギーは 720 nJ である。このパルスをビーム径 70 μm に集光すると、最大電場強度は 10.8 MV/cm に達する。

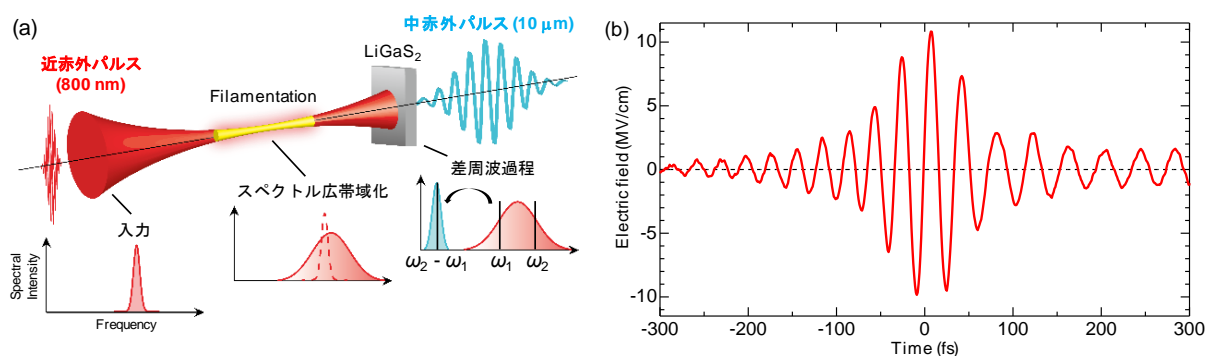


図 3 (a) CEP 安定な中赤外パルス発生手法の概略図. (b) 発生した中赤外パルスの電場波形.

5. 位相安定な中赤外光を用いた分子内振動励起による電子状態制御

有機物質においては、分子変形の自由度 (分子内振動) が重要である。特に、TTF-CA を含む分子性固体においては、分子間電荷移動と分子内振動モードが強く結合する [Electron Molecular Vibration (EMV) 結合]。本研究では、TTF-CA のイオン性相 (50 K) に対して中赤外光を照射することで、EMV 結合の強い分子内振動モードを共鳴励起し、その電子状態を制御することを試みた。

励起中赤外光の中心光子エネルギーは約 120 meV であり、複数の分子内振動モードに共鳴している [図 4(a)]。プローブ光には、非同軸 OPA によって発生させた中心光子エネルギー 2.1 eV の可視光を用いた。このパルスを用いて TTF 分子の分子内遷移の反射率変化を測定することで、 ρ の変化を検出することができる。また、このパルスの時間幅は 10.5 fs と十分に短いため、中赤外光の振動電場に対する試料の応答をサブサイクルで検出可能である。

図 4(c) に、励起に用いた中赤外光の電場波形 (赤線) と可視領域の反射率変化 (紫線) を示す。中赤外電場の消失後も反射率が大きく振動しているが、これは TTF 分子と CA 分子の間を高速で電荷が行き来していることを示す。反射率変化のフーリエ変換 (紫線) と分子内振動の吸収 (緑線) の比較を図 4(a) に示す。両者は完全に一致しており、反射率変化に現れた分子価数の振動は、分子内振動に起因していることが分かった。これらの振動モードのうち、例えば 940 cm^{-1} のモー

ドは、図 4(b)に示した CA 分子の全対称伸縮モードである。このような全対称の振動モードは通常赤外活性ではないが、TTF-CA のイオン性相においては、EMV 結合によって、すなわち、分子軌道のエネルギー変化を介して分子間の電荷移動を引き起こすことによって赤外活性化する。実験では CA 分子の分子内振動を共鳴励起し、TTF 分子の価数の変化を検出している。この意味で、本研究では、EMV 結合によって分子間の電荷移動が生じることを実時間で直接観測することに成功したと言える。

また、図 4 (c) の 300 fs 以降では、振動構造に加えて平均的な反射率変化の減少も観測された。これは、分子内振動励起によって TTF-CA の電子状態が中性状態へと変化していることを意味する。このことは、分子内振動励起によって、SHG 強度、つまり分極が減少するという結果からも確かめることができた。中性状態への変化が生じるのは、EMV 結合を介して巨大な電荷移動が生じた結果、イオン性状態が不安定化したためだと考えられる。

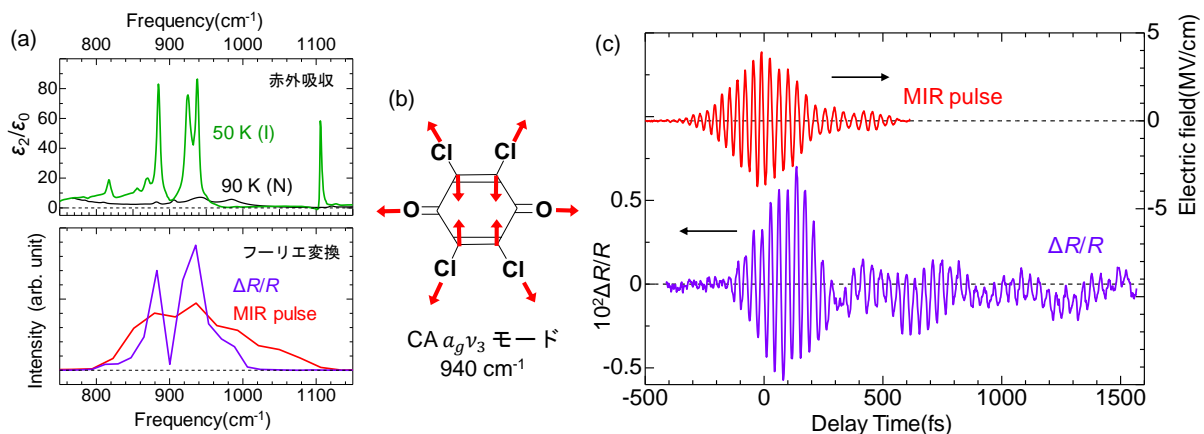


図 4 (a) 上: 赤外領域の誘電率の虚部のスペクトル. 下: 励起光の電場波形 (赤) と反射率変化 (紫) のフーリエ変換. (b) CA 分子の分子内振動モード. (c) 励起光の電場波形 (赤) と反射率変化 (紫).

6. 総括

本研究では、有機電荷移動錯体 TTF-CA において高強度のテラヘルツ波、および、中赤外光による励起を行い、従来の近赤外光励起とは異なる機構による電子状態制御の方法を探索した。また、励起光の電場に対する応答をサブサイクルで検出することで、より詳しく電子状態の変化を解明することを目指した。特に中赤外光励起の場合には、サブサイクル分光を実現するために、CEP 安定な中赤外パルスの発生手法を独自に開発した。実験では、TTF-CA の中性相に対してテラヘルツ波励起を行い、NIDWs の伸縮運動を誘起することで、強誘電イオン性相の 17% に相当する巨大な分極を生成することに成功した。また、イオン性相に対して中赤外光を照射し、電荷移動と強く結合した分子内振動を共鳴的に励起した。その結果 EMV 結合を介して巨大な価数振動が生じ、その後、強誘電分極と分子価数が平均的に減少することが分かった。

参考文献

- [1] J. Torrance *et al.*, Phys. Rev. Lett. **47**, 1747 (1981).
- [2] K. Kobayashi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 237601 (2012).
- [3] A. Couairon and A. Mysyrowicz Physics Reports **441**, 47, (2007)
- [4] G. Cerullo *et al.*, Laser Photonics Rev. **5**, 323 (2011).