

博士論文

(要約)

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

森本 剛史

目次

第 1 章	序論.....	4
1.1	光誘起相転移.....	4
1.2	テラヘルツ波・中赤外光励起による物性制御.....	7
1.3	サブサイクル分光とレーザー光の CEP 安定性.....	8
1.3.1	サブサイクル分光.....	8
1.3.2	レーザー光の CEP 安定性.....	11
1.3.3	受動的な CEP の安定化.....	13
1.4	先行研究：長波長光源による励起とサブサイクル分光.....	16
1.5	本研究の目的と論文の構成.....	21
第 2 章	実験方法.....	24
2.1	ポンププローブ分光測定.....	24
2.1.1	ポンププローブ分光測定の方法.....	24
2.1.2	ポンププローブ測定の実際.....	25
2.2	高強度テラヘルツ波の発生方法.....	34
2.2.1	位相整合条件.....	34
2.2.2	パルス面傾斜法による高強度テラヘルツ波の発生.....	36
2.2.3	Electro-Optic sampling によるテラヘルツ波の検出.....	38
2.2.4	テラヘルツ波励起のポンププローブ測定の光学系.....	40
2.3	フーリエ変換赤外顕微分光測定.....	46
2.4	実験で使用した試料について.....	49
第 3 章	有機電荷移動錯体 TTF-CA の基礎物性.....	50
3.1	分子性固体と電荷移動錯体.....	50
3.2	TTF-CA の基礎物性.....	52
3.3	TTF-CA の電子型強誘電性.....	60
第 4 章	TTF-CA 中性相におけるテラヘルツ波励起.....	63
4.1	TTF-CA イオン性相におけるテラヘルツ波励起の先行研究.....	63
4.2	目的.....	68
4.3	テラヘルツ波ポンプ—SHG プローブ.....	68
4.3.1	イオン性相における定常 SHG の検出.....	68
4.3.2	中性相におけるテラヘルツ波ポンプ—SHG プローブ測定.....	71
4.4	テラヘルツ波ポンプ—近赤外反射プローブ.....	74
4.4.1	90 K における反射率変化とその波形.....	74
4.4.2	反射率変化の強度依存性.....	76
4.4.3	プローブエネルギー依存性.....	76
4.4.4	励起テラヘルツ波の偏光依存性.....	78

4.4.5	反射率変化の温度依存性	78
4.4.6	メインピーク後のコヒーレント振動について.....	79
4.5	考察.....	82
4.5.1	中性相中に揺らぐ微視的イオン性ドメインとそれに基づくモデル.....	82
4.5.2	反射率変化波形のシミュレーション	86
4.5.3	SHG 信号のシミュレーション	90
4.5.4	定量的な見積もり	91
4.5.5	フォノンのコヒーレント振動	91
4.5.6	テラヘルツ波応答の全体像	92
4.6	元素置換物質 TTF-QBrCl ₃ におけるテラヘルツ波励起	93
4.6.1	TTF-QBrCl ₃ の基礎物性	93
4.6.2	目的	95
4.6.3	テラヘルツ波ポンプ—近赤外反射率プローブ.....	95
4.6.4	考察	98
4.6.5	遠赤外領域の定常分光との比較	101
4.7	定常赤外分光による微小イオン性ドメインの検出.....	103
4.7.1	全対称分子内振動モードと EMV カップリング.....	103
4.7.2	目的	105
4.7.3	結果	105
4.7.4	考察	107
4.8	本章のまとめ	107
第 5 章	CEP 安定なフェムト秒中赤外パルスの発生とサブサイクル分光測定系の構築	109
5.1	先行研究.....	109
5.1.1	一般的な中赤外光の発生方法	110
5.1.2	CEP 安定な中赤外パルス発生 of 先行研究	112
5.2	目的	115
5.3	プローブ光に用いる可視超短パルスの発生	116
5.3.1	パルス圧縮について	116
5.3.2	非同軸 OPA によるパルス圧縮.....	117
5.3.3	構築した NOPA 光学系.....	119
5.3.4	FROG によるパルス幅の評価.....	123
5.4	CEP 安定な中赤外光の発生	126
5.4.1	CEP 安定化のためのアイディア	126
5.4.2	フィラメンテーションによるスペクトル広帯域化.....	127
5.4.3	非線形光学結晶 LiGaS ₂	134
5.4.4	CEP 安定な中赤外光発生方法の概略.....	140
5.5	サブサイクルポンプ—プローブ測定系の構築と EO サンプリングによる中赤外パルス 電場波形の検出	141

5.5.1	サブサイクルポンププローブ測定系の概要	142
5.5.2	EO サンプリングによる電場波形の検出	149
5.5.3	時間ずれの補正	155
5.6	本章のまとめ	161
第6章	TTF-CA イオン性相における中赤外光励起	163
6.1	TTF-CA における光誘起相転移の先行研究	164
6.2	目的	167
6.3	可視超短パルスを用いたサブサイクルポンププローブ測定	167
6.3.1	実験条件	168
6.3.2	実験結果	171
6.4	SHG プロブによる長寿命成分の測定	184
6.4.1	SHG プロブ測定	184
6.4.2	可視反射プロブ測定	187
6.4.3	近赤外反射プロブ測定	188
6.5	相転移ダイナミクスの励起周波数依存性	191
6.5.1	実験光学系	191
6.5.2	結果	196
6.5.3	考察	202
6.6	本章のまとめ	210
第7章	総括	213
付録A	回折格子とレンズペアを用いたテラヘルツ波面の傾斜方法	220
付録B	EO サンプリングにおける電場強度の計算方法	222
付録C	屈折率楕円体を用いた位相整合の計算	227
付録D	TTF-CA 中性相における中赤外光励起	229
付録E	水素結合型強誘電体クロコニ酸における中赤外光励起	231
	参考文献	237
	業績リスト	247
	謝辞	251

単位換算表

	sec.	Hz	m	cm ⁻¹	eV
1 ps		1 THz	300 μm	33 cm ⁻¹	4.1 meV
1 THz	1 ps		300 μm	33 cm ⁻¹	4.1 meV
1 μm	3.3 fs	300 THz		10000 cm ⁻¹	1.24 eV
1 cm ⁻¹	33 ps	0.03 THz	10 mm		0.12 meV
1 eV	4.1 fs	242 THz	1.24 μm	8066 cm ⁻¹	

第1章 序論

本研究は光を用いて物質の状態を制御する研究である。1.1 節ではその典型例である光誘起相転移について、先行研究を例にあげて説明する。続く 1.2、1.3 節では、本研究における重要な特徴である赤外光による励起、及び、それによって可能になるサブサイクル分光について説明する。1.4 節では、赤外光励起によるサブサイクル分光が行われた先行研究について紹介する。1.5 節では上述した背景を踏まえた上で本研究の目的を設定し、論文の構成を述べる。

1.1 光誘起相転移

光と物質との相互作用には様々なものが存在するが、その中でも最も劇的なものに光誘起相転移と呼ばれる現象がある。光誘起相転移とは、物質への光照射によって、その物質の電子状態や物性が劇的に変化する現象のことである [1]。これまでに、モット絶縁体の金属化 [2] や、Mn、Co 酸化物における磁気秩序の変化 [3]、有機電荷移動錯体における中性-イオン性転移 [4]、スピンパイエルス相融解など [5]、数多くの光誘起相転移現象が見出されてきた。

光誘起相転移を研究する学術的な動機の一つに、非平衡量子物理学の舞台としての興味がある。光励起によって実現される状態は熱的な平衡状態からは大きく離れたものであり、その中で電子系・スピン系・格子系がどのように振舞うかを理解することは、物性物理学における重要な課題である。さらに、光励起によって通常の熱的相転移では到達することのできない、「隠れた物質相 (hidden state)」への相転移が実現される可能性もあり、新物性の開拓という役割もある。また、光誘起相転移の研究は、定常測定では明らかにすることのできない、複雑な相互作用の機構を明らかにできる可能性を秘めている。これは、光励起によって基底状態が不安定化されたことに伴い、基底状態を安定化させようとする相互作用が顕に現れるからである。例えば VO_2 における光誘起絶縁体 - 金属転移の研究からは、V 原子の変位が、絶縁体相の安定化に寄与しているということが明らかになっている [6]。

一方で、光誘起相転移は、全光型のスイッチング機構を実現するための候補としても期待されている。図 1.1 に、光誘起相転移を利用した全光型スイッチング素子の概念図を示した。ポンプ光 ω_2 によって物質の物性（ここでは透過率）を高速に制御し、物質を透過するゲート光 ω_1 の状態（強度、偏光、位相など）を変化させることができれば、「光による光の制御」を実現することができる。このような方法で、情報処理を電気信号から光に置き換えることができれば、大幅な情報伝達速度の上昇、及び信号劣化の減少を見込むことができる。

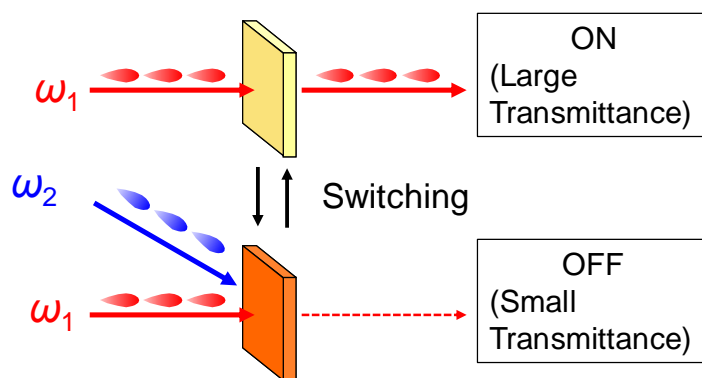


図 1.1 光誘起相転移を用いた光スイッチングの概念図

先述したように、これまでに様々な種類の光誘起相転移が観測されてきた。ここでは、その典型例として、1次元モット絶縁体の金属化（光誘起モット絶縁体 - 金属転移）を紹介する。図 1.2 (a) に、一次元モット絶縁体 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($\text{chxn}=\text{cyclohexdiamine}$) の結晶構造を示した。以下では、この物質を Ni-Br と略すことにする。Ni-Br は、b 軸方向に Ni^{3+} イオンと Br-イオンが交互に並んだ一次元鎖構造を持つ。 Ni^{3+} イオンは、4 配位の N 原子に起因する配位子場によって分裂した $3d_z^2$ 軌道に一つの不対電子を持ち、図 1.2 (b) に示すように Br の p_z 軌道と共に一次元的な電子系を形成する。 $3d_z^2$ には一原子あたり一つの電子しか収容されていないので、通常このような場合にバンドが形成されると基底状態は金属となる。しかし、Ni-Br の場合には、同一サイト上にある d 電子間のクーロン反発（オンサイトクーロン反発） U によってバンドが分裂し、モット絶縁体となる（図 1.2 (c)）。また、 U によって開いたギャップの中に Br の 4p バンドが存在するため、最低の光学遷移は Br4p から Ni3d への電荷移動（Charge Transfer : CT）遷移となる。このため、厳密には、Ni-Br はモット絶縁体ではなく電荷移動型の絶縁体である。

図 1.3 (a) に、Ni-Br の一次元鎖方向の定常反射率スペクトルを示す。1.3 eV に存在するピークが、Br4p から Ni3d への CT 遷移に対応している。先行研究では、Ni-Br に対して 1.55 eV の光励起（図中赤矢印）を行い、その反射率変化を調べた。励起後の反射率スペクトルを図 1.3 (b) に示した。励起後 0.1 ps ($\text{ps} = 10^{-12} \text{ s}$) のスペクトルでは、低エネルギー側の反射率が急激に増大している。このような反射率スペクトルは、金属状態に特有のドルーデ応答として知られている [7]。つまり、図 1.3 (b) の結果は、光励起によって Ni-Br が瞬時に金属化したことを表している。この様子を模式的に示したのが、図 1.3 (c) である。定常状態では、オンサイトクーロン反発 U によって電子は各原子に局在している (I)。そこに光励起を行うと、CT 遷移によって d 軌道に電子が加わる (II)。その結果、電子相関による秩序が崩れ、ドミノ倒しのように電子が動き出し全体が金属化する (III)。このように、光励起によって物質の伝導性という基本的な物性を大きく変化させることができる。

上述した Ni-Br における光誘起絶縁体-金属転移のメカニズムには、これまでに研究されてきた多くの光誘起相転移に共通する重要なアイデアが含まれている。それは、バンド間の光学遷移を引き起こすことで電子を励起し、それをきっかけとして周囲の電子・スピン系

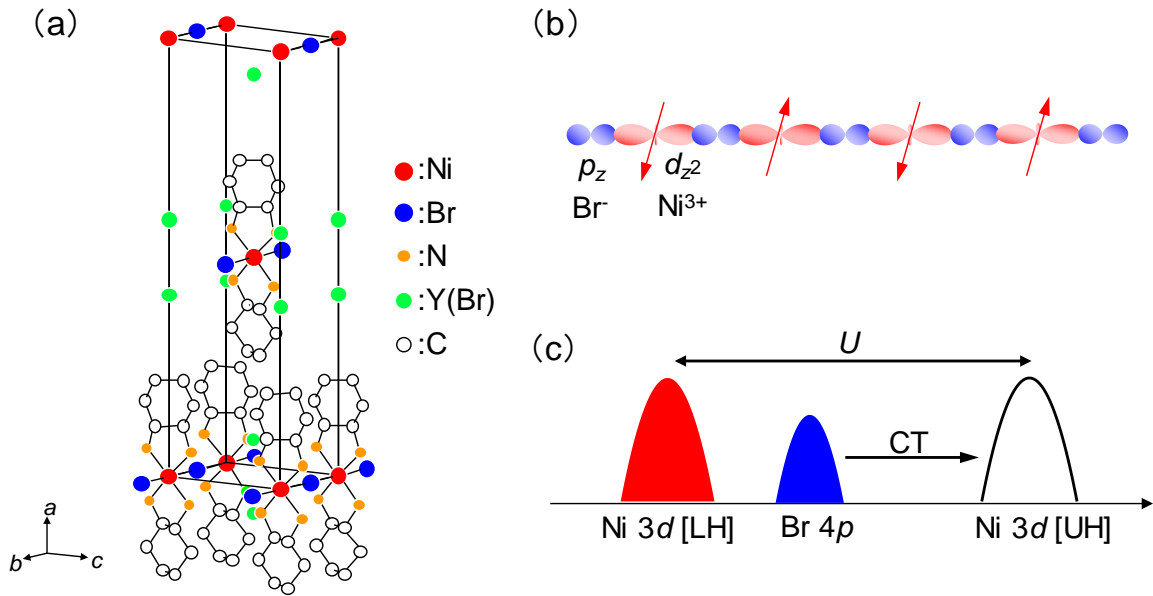


図 1.2 (a) Ni-Br の結晶構造、(b) Ni-Br における一次元電子系、
(c) Ni-Br におけるモットギャップと光学遷移

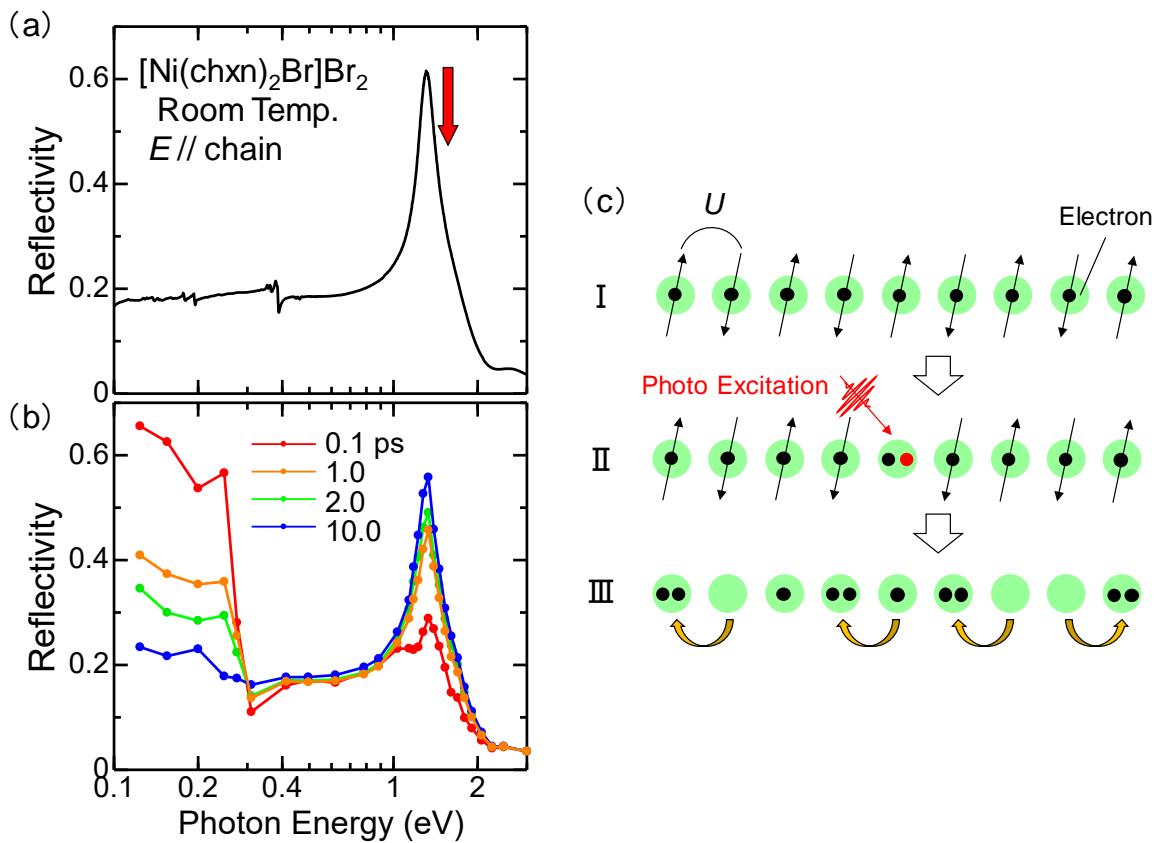


図 1.3 (a) Ni-Br の定常反射率スペクトル (赤矢印は励起光の光子エネルギー、[2])、(b) 光励起後の過渡反射率スペクトル[2]、
(c) 光励起によるモット絶縁体の金属化

の変化が生じるというものである。この際に用いられる励起光の光子エネルギーは、固体のバンド間遷移に対応する、可視・近赤外領域の光であることがほとんどであった。また、光誘起相転移の研究に使用される超短パルスレーザーの発振周波数が、近赤外領域（1.2 ～1.5 eV）に位置しているということも、このようなアイデアに基づく光誘起相転移の研究の促進を後押しした。

1.2 テラヘルツ波・中赤外光励起による物性制御

一方、近年では、近赤外領域よりも長波長（低周波）領域の高強度パルスが物性研究にも使用可能になってきた。これを可能にしたのは、パルスレーザーの発振帯域そのものの広帯域化というよりも、周波数変換技術の発展である。光誘起相転移の研究に用いられる、時間幅が 10-100 フェムト秒（fs）程度の超短パルスレーザーの発振波長は、現在でも 2 μm より短波長のものがほとんどである。しかし、それらのレーザーパルスをシード光として周波数変換を行うことで、中赤外領域（2～20 μm ）やテラヘルツ領域（ $\sim 300 \mu\text{m}$ ）の高強度レーザーパルスが発生可能になる。このような周波数変換手法の開発は、レーザー科学の目標の一つであると言える。固体における白色光発生、非線形光学結晶を用いた光パラメトリック増幅や差周波発生、空気中におけるフィラメンテーション、固体中における過渡電流の生成（光伝導アンテナ）など、これまでに多種多様な周波数変換手法が開発され、それらが様々な分野で応用されている。

図 1.4 には、固体における素励起のエネルギースケールを、レーザー光と対応させながら eV の単位で示した。可視・近赤外光の領域には電子励起が存在する。例えば、半導体のバンドギャップは典型的には 1～3 eV である。絶縁体のバンドギャップはそれよりも大きいことが多く、例としてダイヤモンドでは約 5 eV である。分子性固体における分子軌道の間の遷移（分子内遷移）のエネルギーも数 eV である。これらの電子励起を、可視・近赤外光によって引き起こすことで、様々な光誘起相転移現象が生じることは既に述べた。

一方、これらよりも低エネルギーの領域にも様々な素励起が存在する。50 meV から 500 meV の中赤外領域には、有機物質の分子内振動や無機物質の格子振動が数多く存在する。また、1 meV から数十 meV のテラヘルツ領域には、有機物質の格子振動（分子間振動）や強誘電体などのソフトモード、励起子状態間の遷移や磁性体におけるマグノン、超伝導ギャップや伝導体におけるキャリアのドルーデ応答など、さらに多くの素励起や集団応答が存在している。これらの素励起を、対応する周波数を持つパルス光によって共鳴的に強く駆動することは、可視・近赤外光による電子励起とは異なる現象を物質中に誘起すると期待される。また、長波長のパルス光は、強い電場に対する物質の特徴的な応答（強電場効果）を探索する上でも最適である。もちろん、再生増幅器などのレーザー光源から直接出射される可視・近赤外光の方が、周波数変換後の中赤外光・テラヘルツ波よりも電場強度は大きい。しかし、可視・近赤外光による電子遷移の励起は、基本的に自由キャリアの生成や余剰エネルギーによる電子系・格子系の温度上昇を伴うため、純粋な強電場効果を調べるのが難しい。

一方、中赤外光やテラヘルツ波の光子エネルギーは、固体の電子遷移よりも十分低いため、それらの余分な影響を避けて強電場効果を探査することが可能になる。

本研究の目的の一つは、高強度の中赤外・テラヘルツパルスを励起光として物質に照射することで、従来とは異なる機構による物性制御や光相転移を実現することである。具体的には、前述したように、低エネルギー領域の素励起を共鳴的に駆動することや、光学遷移に非共鳴な条件で強電場を印加することで生じる、特異な物性変化や光誘起相転移現象を探査する。

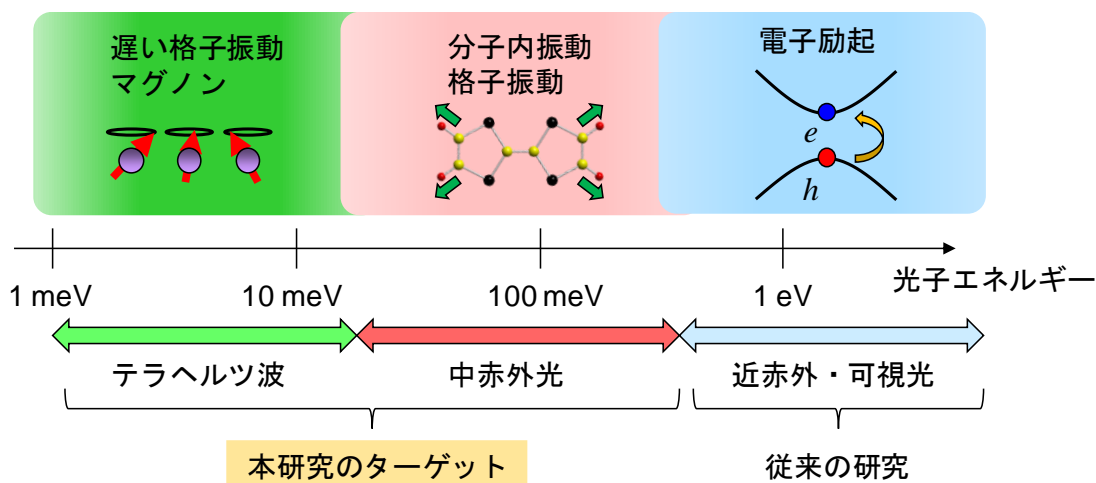


図 1.4 固体中の素励起とそのエネルギースケール

1.3 サブサイクル分光とレーザー光の CEP 安定性

1.3.1 サブサイクル分光

前節では、物性制御という観点から中赤外・テラヘルツパルスによる励起の特徴を述べた。一方、パルスレーザーによる時間分解測定という観点からみると、長波長光源による励起は、サブサイクル分光と呼ばれる新しいタイプの測定を可能にする。光誘起相転移の研究において最もよく用いられる手法は、ポンププローブ測定と呼ばれるものである。この手法ではポンプ光によって物質を励起し、それによって生じた電子状態の変化を、時間遅延を付けて照射したプローブ光の反射率や透過率の変化を通じて検出する（詳細は第2章に記載）。このとき、通常のポンププローブ分光の場合には、ポンプ光とプローブ光に同程度の時間幅のパルスを用いる。典型的なパルスの時間幅は 100 fs 程度である（図 1.5 (a)）。この手法により、ポンプ光が照射された後の物質の光応答をパルスの時間幅程度の時間分解能で検出することができる。一方、長波長のパルスを励起光に用いた場合には状況が変化する。図 1.5 (b) に、テラヘルツ波励起の場合のポンププローブ測定概念図を示した。プローブ光としては、可視～赤外領域の 100 fs パルスを想定している。テラヘルツ波の電場の時間周期は 1 THz の逆数、つまり 1 ps である。これは可視・近赤外光の電場周期（数 fs）や、プローブ光の時間幅よりも十分に長い。そのため、図に示したポンプ光・プローブ光の

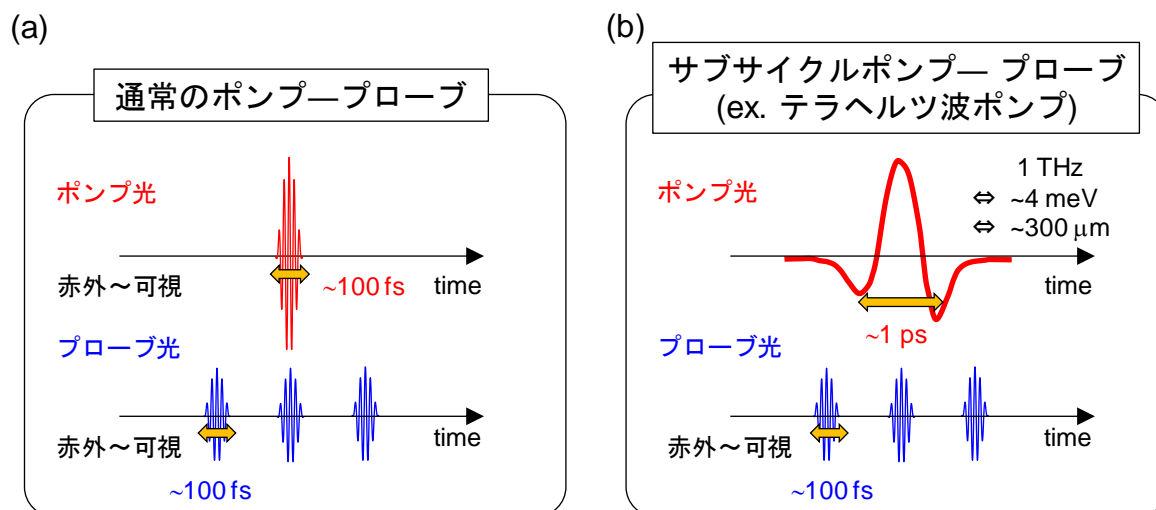


図 1.5 サブサイクルポンプ—プローブ測定 の概念図。(a) 一般的なポンプ—プローブ測定、(b) テラヘルツ波励起のサブサイクルポンプ—プローブ測定

組み合わせによって、励起光の振動電場をトレースするような測定、言い換えると、振動する電場の各時刻における物質の電子状態変化を検出する測定が可能になる。図 1.5 (b) では、テラヘルツ波励起、可視~近赤外光プローブの例を示した。サブサイクルの分光が可能になるための条件は、プローブ光の「時間幅」がポンプ光の「電場周期」よりも短いことであり、近年では様々な周波数の光を用いたサブサイクルポンプ—プローブ測定が行われている。ポンプ光の光子エネルギーを縦軸に、プローブ光の光子エネルギーを横軸にとり、現在までに行われているサブサイクルポンプ—プローブ測定を図 1.6 にまとめた。一般的に、光の光子エネルギーが大きくなり周波数が高くなるほど、より時間幅の短いパルスを発生させることが可能になる。さらに、ある光パルスの時間幅を、その光の電場周期よりも極端に短くすることは通常できない。これは 0.3 サイクルといったシングルサイクル以下の電磁波を発生させることが困難であるということである。これらの理由から、サブサイクル分光においてポンプ光の光子エネルギーがプローブ光の光子エネルギーよりも大きくなることはない。そのため、図 1.6 に示したサブサイクルポンプ—プローブ測定の例は、図中右下の領域にのみ存在している。また、図においては先行研究を 3 つの領域で区切ったが、光の周波数は連続的に変化させることが可能であり、図の区分はあくまで便宜上のものである。

①の領域は、テラヘルツ波励起のサブサイクルポンプ—プローブ測定に対応する。典型的な励起テラヘルツ波の光子エネルギーは 4 meV であり、前述したようにその電場周期は 1 ps 程度である。1.3.2 節で説明するように、このようなテラヘルツ波は時間幅 100 fs の近赤外光からの周波数変換で発生させることが多い。そのため、プローブ光として、テラヘルツ波の発生に用いたシード光をそのまま用いる、もしくは汎用的な周波数変換手法によって得た可視~赤外域の時間幅 100 fs のパルス (100 meV~数 eV) を用いることで、幅広いエネルギー領域のプローブ光でサブサイクル測定が可能になる。このようなテラヘルツ波励起のサブサイクル測定は非常に盛んに行われており、その一部は 1.4 節において紹介する。

②の領域は、中赤外光励起のサブサイクルポンプ—プローブ測定である。典型的な励起

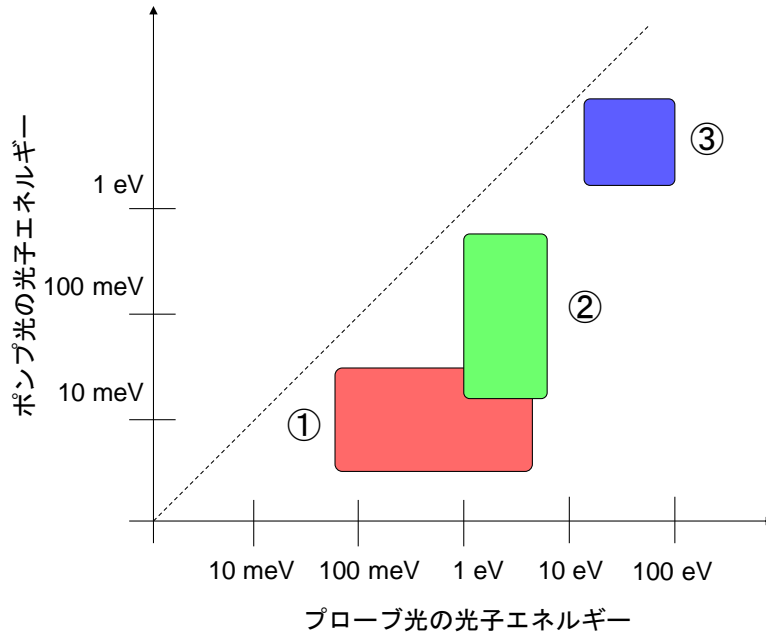


図 1.6 これまでに報告されているサブサイクル分光におけるポンプ光とプローブ光の光子エネルギーの関係。①～③の各領域の説明に関しては本文を参照。

中赤外光の光子エネルギーは 100 meV であり、電場周期 40 fs に対応する。この電場周期をトレースするために必要なプローブ光の時間幅は 10 fs 程度である。そのような短い時間幅のパルスを得るのは容易ではない。洗練された周波数変換・パルス圧縮の技術を使用することで、1 eV 以上の限られた周波数領域（近赤外～可視）でそのようなパルスを発生させることが可能であり、プローブ光として用いることができる。このような技術的な理由から、中赤外光励起のサブサイクルポンププローブ測定を行うことは、①のテラヘルツ波励起よりも難しく、その研究例は少ない。1.4 節では最近行われた研究のいくつかを紹介する。

③の領域は、近赤外光励起のサブサイクルポンププローブ測定である。ポンプ光には Ti:sapphire 再生増幅器の出力を用いることが多く、その光子エネルギーは約 1.55 eV、電場周期は約 2.6 fs である。このため、プローブ光には時間幅 1 fs よりも短いアト秒 (as) のパルスが必要になる。そのような極限的に短い時間幅のパルスは、フェムト秒の近赤外パルスをガス分子に照射することで生じる、高次高調波発生と呼ばれる現象で発生させることが可能である [8]。高次高調波は近年では半導体等においても発生が報告されており、盛んな研究対象となっている [9-12]。ガス分子における高次高調波発生により発生する光の光子エネルギーは数十 eV であり、真空紫外線・極端紫外線 (VUV/XUV) のエネルギー領域に位置する。固体においてこのような周波数領域の光が引き起こすのは、内殻から伝導帯への遷移や価電子帯から自由電子状態への遷移である。これは、①・②の赤外～可視のプローブ光によって引き起こされる、バンド内での電子応答や比較的近いエネルギー領域のバンド間遷移とは本質的に異なるものであり、得られる情報も違ってくる。近赤外光励起—VUV/XUV プローブのサブサイクル測定は、物性物理というよりもアト秒レーザー科学の分野で行われてお

り、近年では固体における研究例も報告され始めている [13]。図 1.7 は、バンドギャップ 3.35 eV の半導体 GaN で行われた 1.5 eV ポンプ—20 eV プローブのサブサイクル分光の研究である [14]。ポンプ光の電場周期は 2.58 fs、プローブ光のパルス幅は 660 as である。1.5 eV の励起光によって、伝導帯と価電子帯の間でポンプ光三光子分の非線形分極が生じる。その非線形分極が、周期 860 as の振動としてプローブ光の過渡吸収にサブサイクルで観測されている。

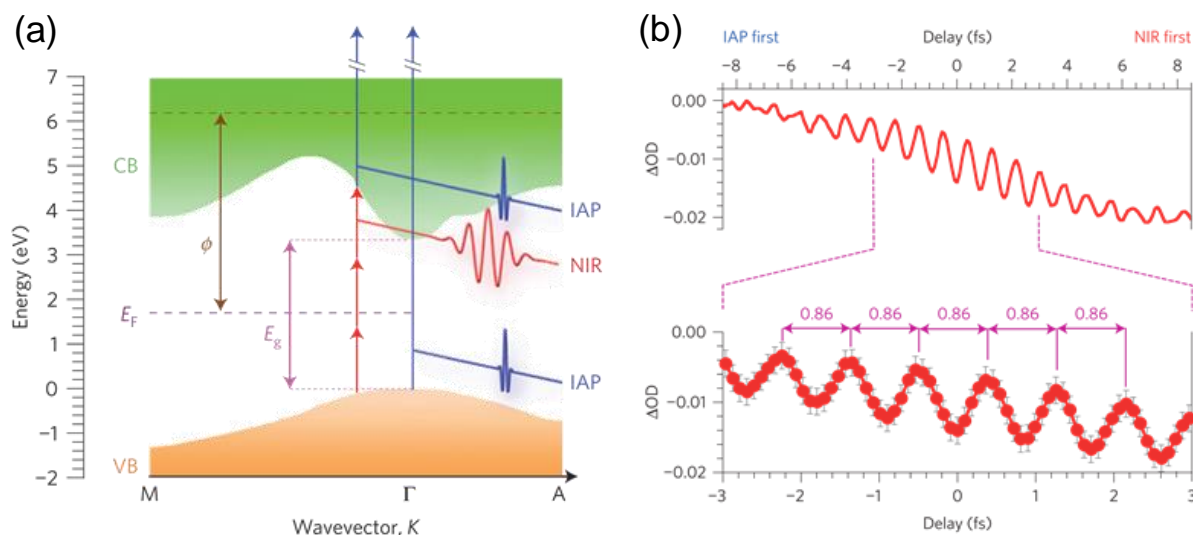


図 1.7 (a) GaN のバンド構造と励起光 (NIR: Near-Infrared)、プローブ光 (IAP : Isolated Attosecond Pulse) の関係。(b) 励起光によって生じる非線形分極のサブサイクル検出。以上[14]より。

光電場と物質の相互作用をサブサイクルの時間領域で解明することは、光物性科学における大きな潮流の一つであると言える。上述したような光ポンプ—光プローブの枠組みだけではなく、様々な手法で研究が行われており、最近では、誘電体 (SiO_2) に高強度の近赤外光を照射したときに流れる光電流をサブサイクルで検出した研究や [15]、トポロジカル絶縁体 Bi_2Te_3 に対して高強度テラヘルツ波を照射することで生じるディラック電子の運動を、サブサイクルの光電子分光によって検出した研究が報告されている [16]。本研究の目的の一つが、中赤外光・テラヘルツ波励起によって従来とは異なる機構による物性制御・光誘起相転移を実現することであることは 1.2 節で既に述べた。本研究のもう一つの目的は、そのような物性変化や光誘起相転移をサブサイクル分光によって検出することで、それらの応答の機構をより詳細に解明することである。

1.3.2 レーザー光の CEP 安定性

図 1.5 (b) に示したようなサブサイクルの測定を行うためには、ポンプ光の電場周期よりも短い時間幅のプローブ光を用いるということに加えて、もう一つ必要な条件が存在する。それは、ポンプ光の電場波形がパルス毎に安定しているということだ。このことをレーザー科学の分野では、「CEP 安定性が必要」、と表現する。本項ではレーザー光の CEP とは

何かということ、そしてサブサイクル分光との関わりについて説明する。

CEP とは Carrier-Envelope Phase の略であり、レーザーパルスの振動電場 (Carrier) と包絡線 (Envelope) の間の相対位相のことを指す (図 1.8)。数式的には、レーザー光の電場 E を

$$E(t) = A(t) \times \cos(\omega t + \phi) \quad (1.1)$$

と表現したときの、位相項 ϕ が CEP である。ここで、 t は時間、 $A(t)$ はガウシアンのような局在した包絡線関数、 ω は光の角振動数を表す。レーザーパルスにおいて CEP は電場波形を決定するパラメーターの一つであり、特にサイクル数の少ないフェムト秒以下の超短パルスにおいて重要となる。

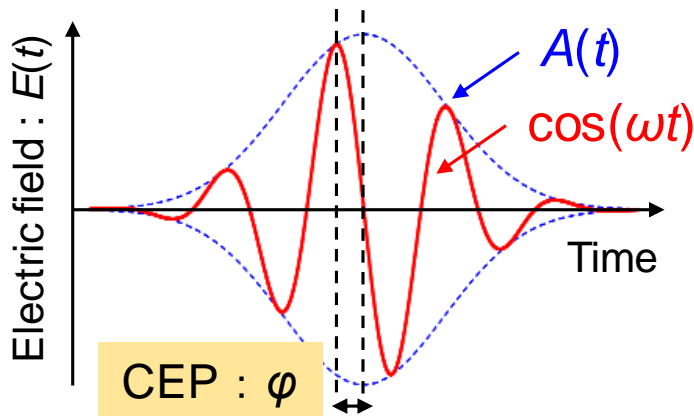


図 1.8 レーザーパルスの Carrier-Envelope Phase(CEP)

パルス発振したレーザーにおいて、その光パルスは一定の時間間隔で繰り返し出力される。本研究で用いた Ti: sapphire のシードレーザーの繰り返し周波数は 80 MHz 程度であり、この場合は 12.5 ns 毎に時間幅 10~100 fs 程度のパルス光が出射される。レーザーパルスの CEP が不安定ということは、時間的に連続したパルス毎にレーザー電場の位相項 ϕ が変化していく状態のことを指す (図 1.9 (a))。逆に、CEP が安定というのは、位相 ϕ が一定である、つまり電場波形がパルス毎に変化しない状態のことを言う (図 1.9 (b))。通常のレーザーパルスは図 1.9 (a) のように CEP が不安定である。CEP 不安定性の原因は、レーザー媒質で生じる群速度と位相速度の差にある。群速度はレーザー光の包絡線が進む速度、位相速度はレーザー光の振動電場 (位相変化) が進む速度のことであるが、物質中においては屈折率分散によって両者の大きさが異なる。よって、レーザー光が物質中を進む場合には、包絡線と同じ速度 (= 群速度) で進む座標系で表現した場合に、(1.1) 式の位相 ϕ は変化していく。図 1.9 (a) における一番左のパルスを A、中央のパルスを B、右のパルスを C とする。B のパルスは A のパルスに比べてレーザーの共振器に存在するレーザー媒質を一往復分だけ多く通過している。そのため、A と比べて時の B の CEP は、レーザー媒質を一往復する間に獲得された群速度と位相速度の差の分だけずれる。これが CEP 不安定性の原因である。また、C は A に比べては二往復分、B に比べて一往復分レーザー媒質を多く通過している。よって、C の A に対する CEP のずれは、B の A に対する CEP のずれに 2 倍となる。このことから、原理的には、レーザー光の CEP は、連続するパルス毎にある量の定数倍ずつずれていくことが分かる [17,18]。図 1.9 (a) では $\pi/2$ の整数倍ずつ CEP が変化している。実際の

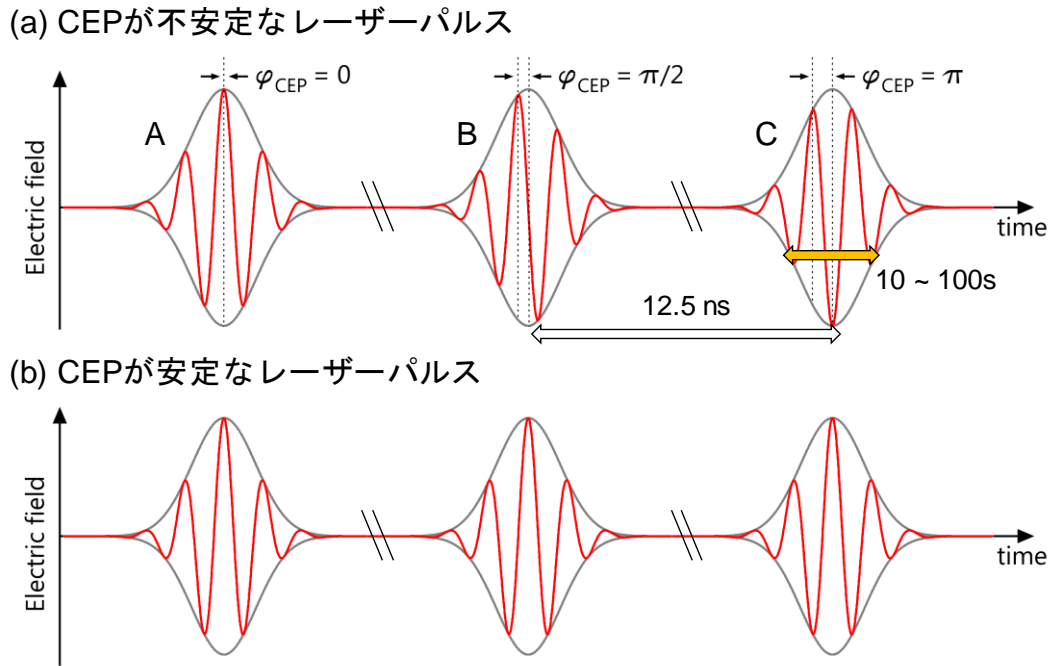


図 1.9 (a) CEP が不安定なレーザーパルス列、(b) CEP が安定なレーザーパルス列

レーザーにおいてはこのような整数倍の本質的な CEP のずれに加えて、共振器の内部の屈折率揺らぎなどのランダムな効果も CEP の不安定性を生む原因となる。

次に、励起光の CEP が不安定な場合にサブサイクル分光が不可能になる理由について説明する。図 1.10 は、CEP が不安定なパルス列（励起光）とその励起光によって物質中に誘起されたコヒーレントな現象を示している。ここで言うコヒーレントな現象とは、例えばフォノンやマグノンの振動、電子分極などである。通常のポンプ-プローブ測定では、物質の時刻 t_1 における応答を時間的に連続するパルス N 発で測定→次の時刻 t_2 における応答を次のパルス N 発で測定→・・・、という風に測定を進める。 N の大きさは、例えば本研究では 300 である。このとき、励起光の CEP、つまり位相がパルス毎に変化していると、それによって誘起される物質中のコヒーレント現象の位相も変化する。そのような現象を観測した信号を積算すると、位相のずれによって各信号が打ち消しあい、最終的に得られる信号は 0 になってしまう。前述したようにレーザー光の CEP は一般的に不安定である。このためサブサイクル分光を行うためには、時間幅の短いプローブ光を用意することに加えて、ポンプ光の CEP を何らかの手法で安定化させる必要がある。

1.3.3 受動的な CEP の安定化

レーザー光の CEP を安定化させる方法は、大きく分けると 2 種類に分類される。一つはレーザーの共振器に対してフィードバック制御をかける方法で、これは能動的な CEP 安定化 (active CEP stabilization) と呼ばれる [19]。もう一つは周波数変換の性質を利用する方法で、受動的な CEP 安定化 (passive CEP stabilization) と呼ばれる [20]。能動的な CEP 安定化は現代のレーザー科学において重要な技術の一つであり、アト秒科学の領域では能動的 CEP

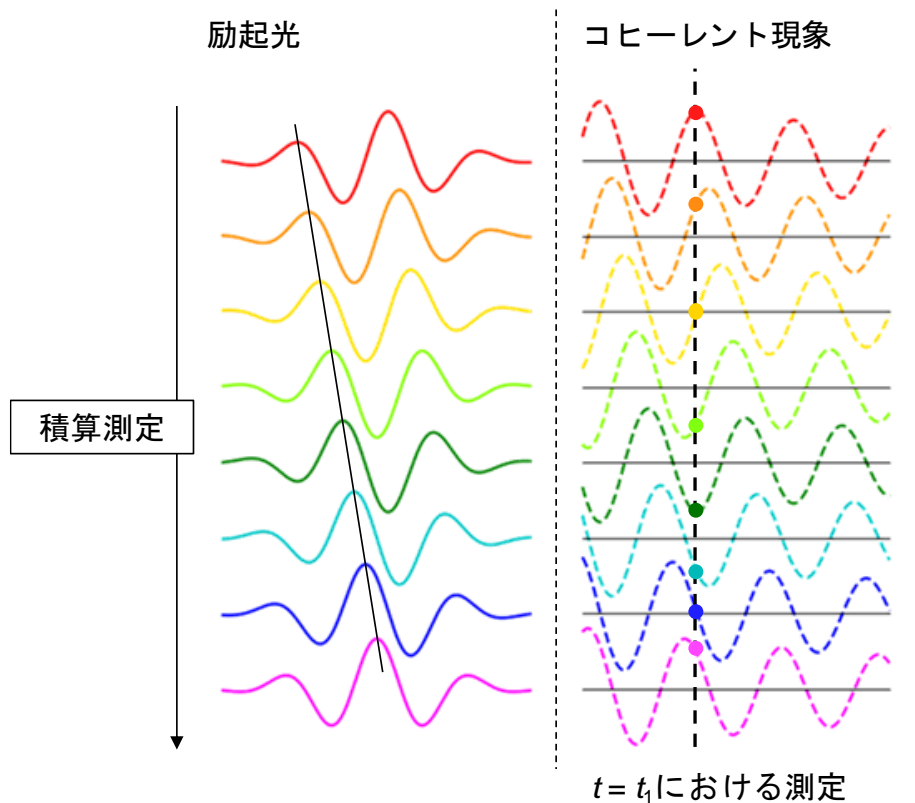


図 1.10 CEP が不安定な励起光を用いたポンププローブ測定

安定化が施されたレーザー光がしばしば使用される。能動的 CEP 安定化ではレーザーの共振器に対して精密な制御をかける必要があるため、高度な技術が必要となる。一方、受動的な CEP 安定化は、能動的な CEP 安定化に比べると簡便な実験系で実現できることが多い。本研究ではサブサイクル分光を実現するために、受動的 CEP 安定化の手法を利用したので、以下ではテラヘルツ波の発生を例にとってこれを説明する。

超高速レーザー分光における、最も一般的なテラヘルツ波の発生方法は、差周波発生を利用した近赤外フェムト秒パルスからの周波数変換である。差周波発生とは、物質中で生じる二次的非線形光学効果の一つである。物質中に生じる分極 P は、外部電場 E の関数として、

$$P(E) = \epsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots) \quad (1.2)$$

と表すことができる。ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 $\chi^{(n)}$ は n 次の非線形感受率である。入射光の強度が弱い場合の応答は (1.2) 式の 1 次の項によって記述され、これは、光の透過、吸収、反射などに対応する (線形光学効果)。一方、光の入射強度が強くなり、(1.2) 式の 2 次、3 次の項によって非線形分極が生じると、非線形光学効果と呼ばれる現象が生じるようになる。

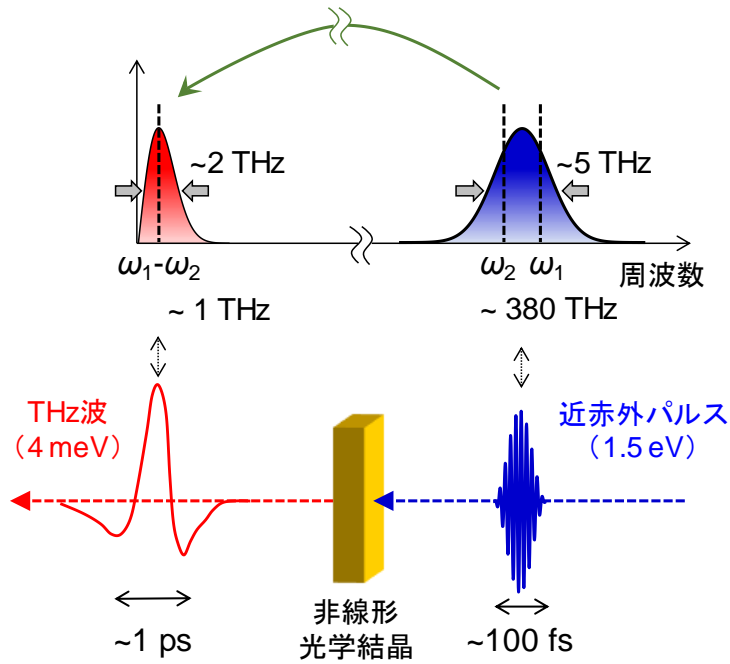


図 1.11 差周波発生によるテラヘルツ波発生の様式図

$\chi^{(2)}$ によって記述される二次の非線形光学効果について考える。結晶中に次のような2つの周波数成分からなる光が入射する場合を考える。

$$E = E_0(\cos \omega_1 t + \cos \omega_2 t) \quad (1.3)$$

これを (1.2) 式の第二項に代入すると、次のような非線形分極が生じることが分かる。

$$\cos \omega_1 t \times \cos \omega_2 t = \frac{1}{2} [\cos(\omega_1 + \omega_2)t + \cos(\omega_1 - \omega_2)t] \quad (1.4)$$

非線形分極の周波数は、結晶中で発生する光の周波数に対応する。つまり、(1.4) 式から、二つの周波数を持つ光を結晶に入射した際に、その和と差の周波数をもつ光が新たに発生することがわかる。このような現象を、それぞれ、和周波発生 (Sum Frequency Generation: SFG)、及び、差周波発生 (Difference Frequency Generation: DFG) という。

図 1.11 に差周波発生によるテラヘルツ波発生手法の様式図を示した。入射パルスには、Ti:sapphire レーザーの出力を用いることが多い。光子エネルギーは 1.5 eV、パルスの時間幅は典型的には 100 fs である。このパルスを周波数空間で表現すると、中心周波数が 380 THz、スペクトルの幅が 5 THz となる。この近赤外フェムト秒パルスを非線形光学結晶に入射する。非線形光学結晶には様々な種類があるが、ZnTe や GaP が用いられることが多い。これらの結晶中で、近赤外パルスの各周波数成分同士で差周波発生が生じると、中心周波数が 1 THz、スペクトル幅が 2 THz 程度のいわゆるテラヘルツ波が発生する。実際には、発生するテラヘルツ波の中心周波数やスペクトル幅は、入射パルスのスペクトル幅だけではなく、位相整合条件 (2.2 節で後述) や、非線形光学結晶の吸収の影響も受ける。

本研究において重要なのは、この差周波発生過程において受動的な CEP 安定化が実現されるということである。(1.4) 式の左辺に位相項を加えた次式のような過程を考える。

$$\begin{aligned} & \cos(\omega_1 t + \phi) \times \cos(\omega_2 t + \phi) \\ &= \frac{1}{2} \{ \cos[(\omega_1 + \omega_2)t + 2\phi] + \cos[(\omega_1 - \omega_2)t] \} \end{aligned} \quad (1.5)$$

和周波発生過程においては位相項 ϕ が2倍されて残る一方で、差周波発生においては位相項 ϕ が消去されていることが分かる。このことは、入射近赤外パルスの CEP が不安定であっても、差周波発生によって発生したテラヘルツ波の CEP は安定化されることを意味している。このようにして発生させたテラヘルツ波の CEP が安定化されているということは、応用上非常に重要な意味を持つ。例えば、物性科学分野におけるテラヘルツ波の応用例に、テラヘルツ時間領域分光法 (THz-Time Domain Spectroscopy: THz-TDS) と呼ばれる測定がある [21]。近赤外~可視領域で行われている一般的な分光法では、物質を透過した光の強度の変化しか測定することができない (光の位相の情報は失われる)。このため、屈折率や光学伝導度といった光学定数の実部と虚部の片方しか求めることができず、もう一方を求めるためには、クラマース・クロニッヒ変換を行う必要がある。これに対し、THz-TDS では、物質を透過したテラヘルツ波の電場波形を直接測定することで、強度と位相変化の完全な情報を取得し、光学定数の実部と虚部を一度に決定することができる。現在では THz-TDS は物性科学を含む様々な領域で活用されている非常に強力な測定手法であるが、これを可能にしているのは電場波形が測定可能であること、つまり CEP が安定な電場パルスに用いているということである。

1.4 先行研究：長波長光源による励起とサブサイクル分光

本節では、テラヘルツ波や中赤外光といった長波長のパルス光を励起光として、これまでどのような研究が行われているかを紹介する。特に、CEP 安定な励起光を用いてサブサイクル分光を行っている研究を取り上げる。

高強度テラヘルツ波を励起光に用いた物性制御の研究は、2010 年頃から盛んに行われるようになった。その対象の一つは半導体である。例として、光学活性な格子振動を強励起した際の非線形応答 [22,23]、強電場下でのエキシトンの光学応答 [24,25]、キャリアの加速と衝突イオン化やそれに伴うキャリア数の異常増幅 [26–28]、などが挙げられる。また、近年では超伝導体における研究も行われている。NbN や $\text{BiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ において、テラヘルツ波励起によってオーダーパラメーターのコヒーレントな振動 (ヒッグスモード) が生じるといった報告や [29–31]、 $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4 \cdot \text{La}_{1.905}\text{Ba}_{0.095}\text{CuO}_4$ におけるジョセフソンプラズモンを共鳴励起することで、ジョセフソンプラズモンの増幅や超伝導層間の伝導性の変化が生じるといった報告がなされている [32,33]。また、最近では、 Nb_3Sn の超伝導ギャップをテラヘルツ波で励起した場合に、準粒子の励起を伴う長寿命のギャップレスな量子相が形成されるという研究も行われた [34]。磁性体においても多くの研究が行われており、テラヘルツ波の電場成分・磁場成分を用いることで、マグノンやエレクトロンマグノンのコヒーレント励起 [35–39]、非共鳴条件での磁化制御 [40]などが実現されている。その他にも、モット絶縁体にお

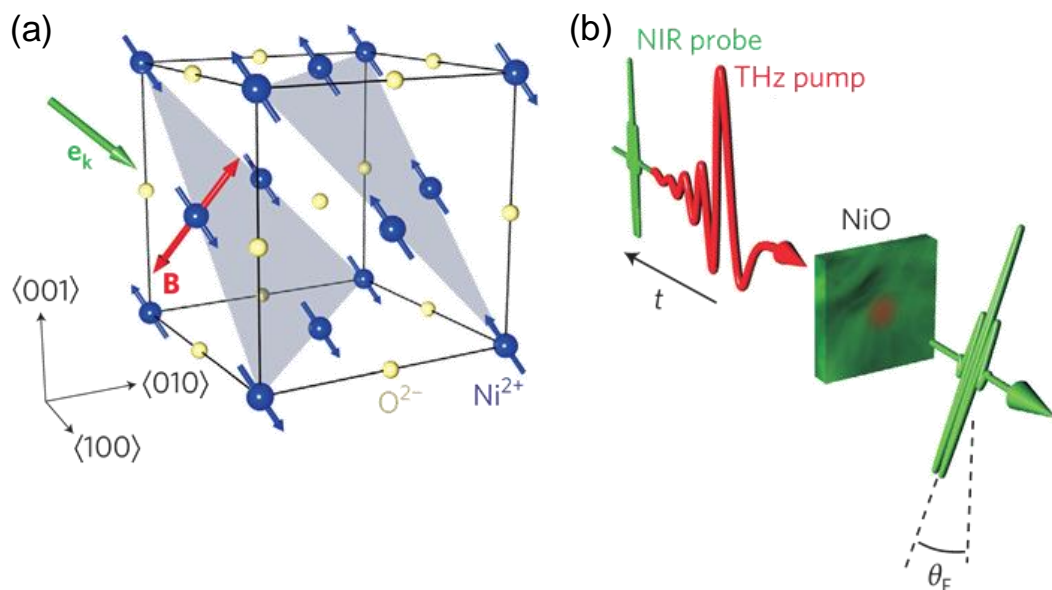


図 1.12 (a) NiO の結晶構造とスピン配列。 e_k (緑矢印) と B (赤矢印) は、それぞれ励起テラヘルツ波の伝搬方向と磁場成分の方向。(b) 実験配置の概略。テラヘルツ波によって生じたプローブ光の偏光回転を検出する。以上、[35]より。

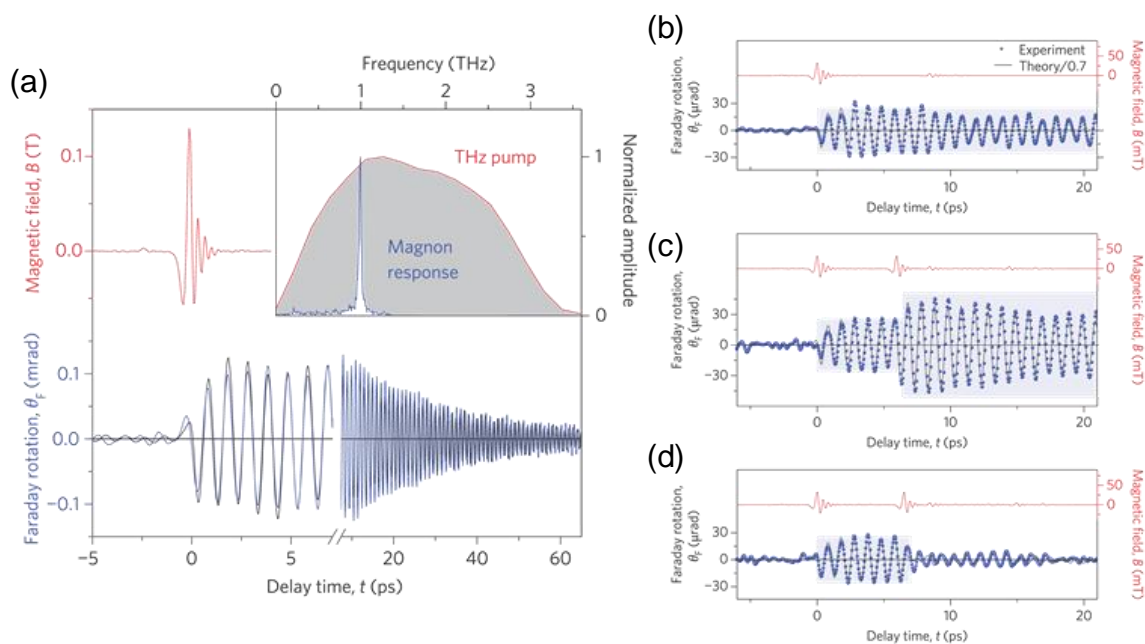


図 1.13 (a) 励起テラヘルツ波の磁場成分の時間波形 (赤線) と、テラヘルツ波によって引き起こされたファラデー回転の時間発展 (青線)。挿入図はそれぞれの時間波形のフーリエ変換。(b) 単一のテラヘルツ波により引き起こされるファラデー回転。(c) 二つ目のテラヘルツパルスをもグノンの振動に対して同位相 ($\Delta t = 6$ ps) で入射した場合のファラデー回転。(d) 二つ目のテラヘルツパルスをもグノンの振動に対して逆位相 ($\Delta t = 6.5$ ps) で入射した場合のファラデー回転。以上、[35]より。

いて量子トンネル効果によってキャリアを生成し、絶縁体—金属転移を引き起こした研究や [41,42]、強誘電体における強誘電分極を高速に制御した研究など [43–47]、非常に多くの研究が精力的に行われてきた。

本節では、テラヘルツ波励起のサブサイクル分光の研究例として、反強磁性体 NiO におけるマグノンのコヒーレント制御の研究を紹介する [35]。図 1.12 (a) は NiO の結晶構造、スピン秩序、励起テラヘルツ波の磁場成分を示したものである。ネール温度 523 K 以下において、Ni²⁺のスピンは{111}平面において図のように配列し、隣接する平面では逆方向を向く。実験では、このスピンと垂直方向の磁場成分 (図 1.12 (a) 中の赤矢印 B) を持つ高強度テラヘルツ波を照射し、それによって生じる磁化成分を、光子エネルギー 1 eV、時間幅 8 fs のプローブ光の偏光回転を通じて検出している。物質中の磁化によって光の偏光方向が回転する現象はファラデー効果と呼ばれ、ポンプ—プローブ分光においては、しばしばこの効果を利用して磁化変化のダイナミクスが検出される。この実験において、高強度テラヘルツ波は大口径の ZnTe 結晶からの差周波発生によって発生させられた。電場成分の最大値は約 400 kV/cm、磁場成分の最大値は約 0.13 T である。テラヘルツ波の時間波形は図 1.13 (a) の赤線であり、挿入図に示されているように 0.1 ~ 3 THz の幅広い周波数成分を持つ。このテラヘルツ波によって引き起こされたファラデー回転が、図 1.13 (a) の青線である。ファラデー回転は、テラヘルツ波によって誘起された磁化の、プローブ光の伝搬方向に平行な成分を検出している ($\theta_F(t) \propto \mathbf{e}_k \cdot \mathbf{M}(t)$)。ファラデー回転の信号は周期 1 ps、減衰時定数 29 ps (指数関数減衰) のコヒーレント振動を示しており、この周波数は NiO の反強磁性マグノンモードの周波数と一致する。また、励起強度依存性の測定から、ファラデー回転の信号の大きさはテラヘルツ波の強度 (振幅の二乗) ではなく振幅に比例することが確かめられている。空間反転対称性を有する NiO においては一次の電気磁気効果は禁制であることを踏まえて、検出された磁化変化は、テラヘルツ波の電場成分ではなく磁場成分によって引き起こされていると結論づけられている。つまり、この実験においては、電子のスピン \mathbf{S} とテラヘルツ波の磁場成分 \mathbf{B} の外積に比例するようなゼーマントルク ($\mathbf{G} \propto \mathbf{S} \times \mathbf{B}$) によってマグノンの振動が引き起こされ、磁化変化が生じている。ファラデー回転の信号の減衰時定数が 29 ps と遅いことから分かるように、励起されたマグノンのコヒーレンスは高い。このことを利用して、この先行研究では、ダブルパルス励起によるマグノンのコヒーレント制御も行われた。図 1.13 (b) ~ (d) は、それぞれ、(b) 単一のテラヘルツ波による励起、(c) マグノンが同位相で励起されるように遅延時間を 6 ps として二つ目のテラヘルツ波を入射した場合、(d) マグノンが逆位相で励起されるように遅延時間を 6.5 ps として二つ目のテラヘルツ波を入射した場合、のファラデー回転の時間発展である。同位相の条件で励起を行った場合には磁化変化の振幅が増大し、逆位相の場合には減少していることが分かる。以上のように、本先行研究では、テラヘルツ領域に存在するマグノンを、テラヘルツ波の磁場成分を用いて共鳴励起することで、反強磁性体における磁化振幅をピコ秒の時間スケールでコヒーレントに制御することに成功している。

次に、中赤外光励起のサブサイクル分光の研究について紹介する。フェムト秒レーザーを用いた固体における超高速分光の分野において、中赤外光はテラヘルツ波よりも早くから

利用されてきた。しかし、そのほとんどがプローブ光としての利用であり、中赤外光を励起光として積極的に使用し、固体の物性制御を行った例は非常に少ない。その数少ない例として、光誘起超伝導の研究がある。ほぼ全てがドイツの単独のグループによる研究であるが、 $\text{La}_{1.675}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.125}\text{CuO}_4$ 、 $\text{YBaCu}_3\text{O}_{6.5}$ 、 K_3C_{60} 等において中赤外領域のフォノンモードを共鳴励起することで、超伝導状態の形成や伝導性の増大が過渡的に生じるという研究がなされている [48–50]。超伝導体以外にも、酸化物のヘテロ構造界面において片方の物質のフォノンを共鳴励起することで歪を誘起し、もう一方の物質の物性を制御した例や [51,52]、イオンラマン散乱という新しい過程でフォノンを励起した研究も存在する [53]。ただしこれらの研究は励起中赤外光に対するサブサイクルの分光ではない。超短パルスでプローブに用いたサブサイクル分光の先行研究としては、強誘電体 LiNbO_3 における強誘電分極の高速反転や非線形格子振動の研究 [54,55]、一次元モット絶縁体 $\text{ET-F}_2\text{TCNQ}$ において分子内振動を共鳴励起し、オンサイトクーロン反発 U の高速変調を引き起こした研究 [56]、ダイヤモンドにおいて「フォノンの二光子励起」をデモンストレーションした研究 [57]、 VO_2 において量子トンネリングによる絶縁体—金属転移を引き起こした研究 [58]、などがここ数年報告され始めている。上述した研究の多くが、無機物質における格子振動に着目していることが特徴である。

ここでは中赤外光励起のサブサイクル分光の例として、無機強誘電体 LiNbO_3 における非線形フォニクスの研究を紹介する [55]。図 1.14 (a) に、この実験の概略を示す。励起光は中心周波数 17.5 THz (光子エネルギー 72 meV) の中赤外光であり、最大電場強度は 20 MV/cm である。この中赤外光は共通の白色光から発振させた 2 台の OPA の出力の差周波をとることで発生させており、CEP が安定化されている (第 5 章で後述)。中赤外光の電場波形とそのフーリエ変換は、図 1.14 (b) に示されている。また、この励起光は、19 THz に位置する LiNbO_3 の格子振動 (A_1 モード) の一つに共鳴している。図 1.14 (a) に示されているように、このモードは酸素原子の八面体の回転と、Nb, Li の副格子の c 軸に沿った変位を含むモードである。一方、プローブは時間幅 30 fs の 800 nm パルス (光子エネルギー 1.55 eV) であり、差分検出による偏光回転の検出と第二高調波発生 (SHG) 強度の変化の測定を行っている。これらはそれぞれ、結晶の誘電率 ϵ の変化と、強誘電分極振幅と関連した二次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の変化を検出可能である。励起中赤外光によって励起されたフォノンの影響がこれらに現れると予想される。

図 1.14 (c)、(d) が中赤外光励起によって生じた偏光回転と SHG 強度の変化の時間発展である。灰色の点線で示されているのが、励起電場強度 100 kV/cm の弱励起の場合の結果である。この場合は、どちらのプローブの結果もほぼ単一成分の調和振動が表れている。ただし、実際には 19 THz の A_1 モードと 15 THz のフォノンポラリトンのモードが含まれている。一方、赤線と青線が電場強度 20 MV/cm の強励起の場合の結果である。弱励起の場合と比べると明らかに信号波形が歪んでいることが分かる。具体的には、正の方向の信号が丸みを帯びている一方で、負の方向の信号はより鋭い形状になっている。このような信号形状は、元の調和振動の高調波 (二倍波、三倍波など) が含まれているときの特徴である。強励起時の信号のフーリエ変換を示したのが、図 1.15 である。(a) が偏光回転、(b) が SHG 強度変化の信号のフーリエ変換であるが、どちらにも 2 倍~5 倍の高周波成分が表れている。

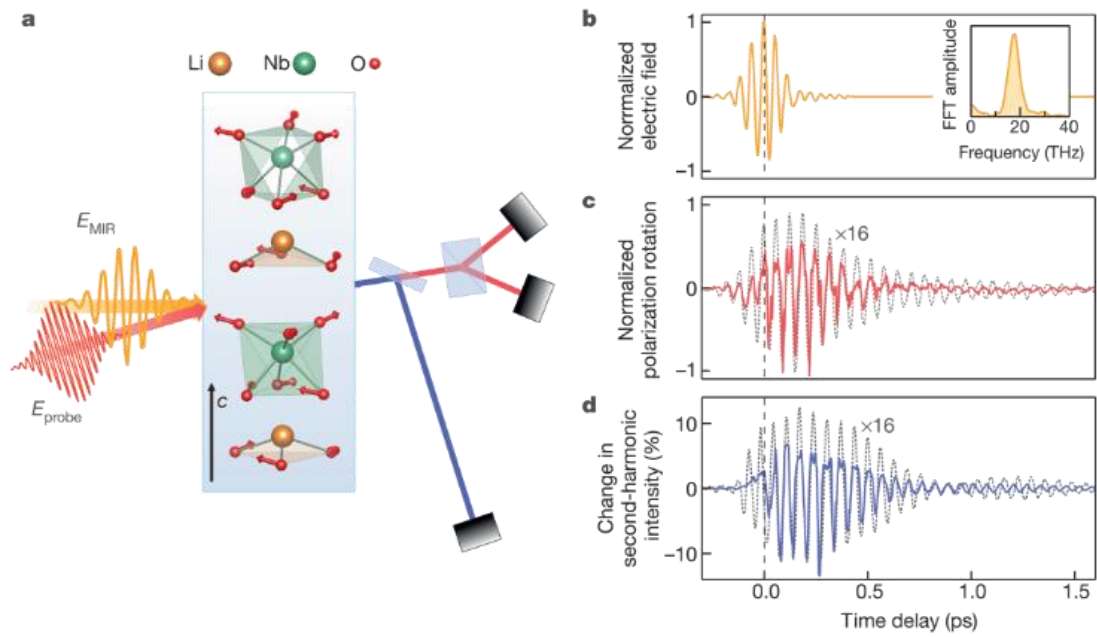


図 1.14 (a) 実験配置の概略図。酸素原子に描かれている赤矢印は本実験で共鳴励起されている格子振動モードを表す。格子振動の検出には、SHG 強度変化（右側青線）と偏光回転（右側赤線）が用いられている。(b) 励起中赤外光の電場波形とそのフーリエ変換。(c) 偏光回転信号、(d) SHG 強度変化信号の時間発展。灰色の点線が弱励起、赤実線が強励起時の信号。以上、[55]より。

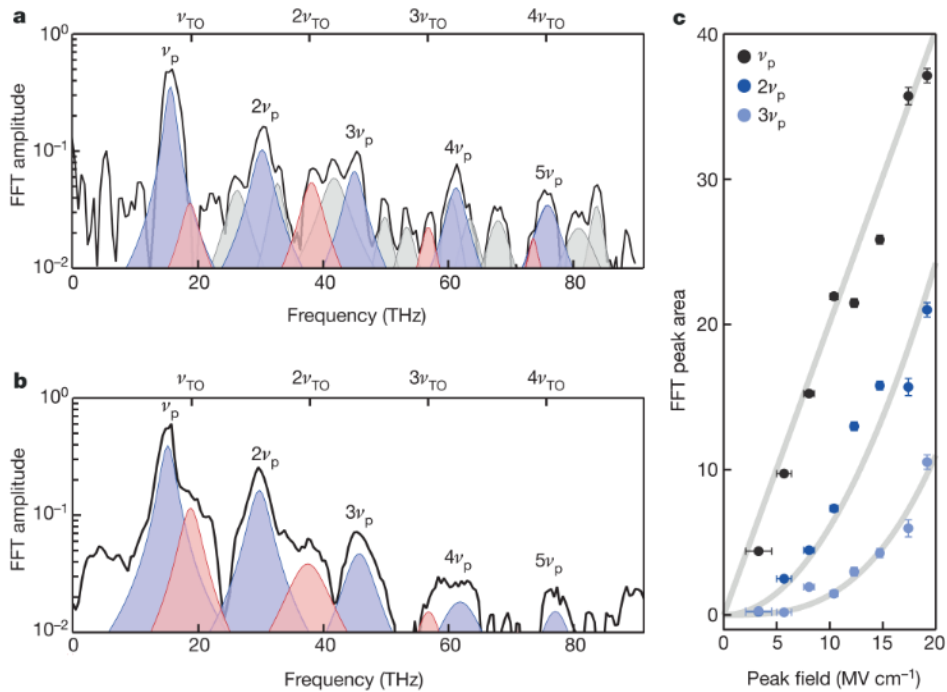


図 1.15 (a) 偏光回転信号、(b) SHG 強度変化信号のフーリエ変換。赤と青の網掛けは 15 THz のフォノンパラリトンと、19 THz の横光学フォノンを表す。(c) 各振動成分の大きさの励起電場強度依存性。以上、[55]より。

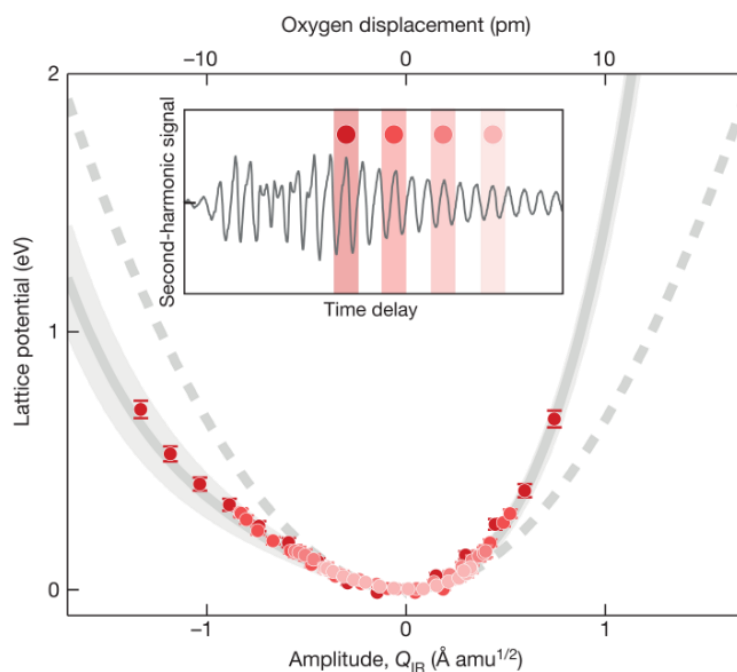


図 1.16 実験から求めた A_1 モードの非調和ポテンシャルの形状 (赤丸)。灰色の実線は DFT(Density Functional Theory)計算で求めたポテンシャル。灰色の点線はそのうちの調和的な成分。[55]より。

図 1.15(c)は、励起中赤外光の強度を変化させた場合の各振動成分の振幅の変化である。その周波数から予想されるとおり、 ~ 19 THz の振動の振幅は励起電場振幅に対して比例して大きくなる一方で、その 2 倍、3 倍周期の振動は励起電場振幅に対して、二乗、三乗の依存性を示す。このような高周波の振動が強励起時にのみ現れるということは、格子振動が大きな振幅で駆動されることによって、原子の感じるポテンシャルが調和近似からずれ始めることを表している。本先行研究では、このような高周波の振動成分の振幅を定量的に解析することによって、フォノンの基準座標を横軸にとった場合の非線形ポテンシャルの形状を推定している。図 1.16 がその結果であり、灰色の点線で示された調和的なポテンシャルから大きく外れた非線形なポテンシャルが得られている。

1.5 本研究の目的と論文の構成

本研究の目的は、大きく分けて二つある。一つは、テラヘルツ波・中赤外光といった長波長（低周波数）の光による励起によって、従来の近赤外・可視光による励起とは異なる機構による物性制御・光誘起相転移を実現することである。そしてもう一つの目的は、励起光の振動電場に対する応答を時間領域で直接観測可能な測定手法である、サブサイクル分光を行うことにより、テラヘルツ波・中赤外光励起によって生じる物性変化や光誘起相転移のより詳細な機構を明らかにすることである。対象とした物質は、中性-イオン性転移を示す有機電荷移動錯体 TTF-CA である。この物質については、第 3 章にて詳しく紹介する。

まず、長波長の光による励起という一つの目的に関して述べる。従来行われてきた光による物性制御や光誘起相転移の研究は、可視光あるいは近赤外光励起によって電子遷移（バンド間遷移）を共鳴励起するものがほとんどであった。そのようなアイデアの元で光誘起相転移を含む多彩な光励起現象が開拓されてきた。それに比べると、電子遷移に非共鳴な長波長の光によって、物質にどのような変化が生じるかの研究は、あまり行われてこなかった。光物性の観点から見たときに、電子遷移よりも低エネルギーの領域には、分子内振動、格子振動、エキシトン、プラズモン、自由キャリア、マグノン等、光と相互作用するモードが数多く存在する。これらの素励起を強く駆動した場合に、固体がどのような応答を示すか、そしてそれによって物質の電子相全体が劇的に変化し得るのかどうかを調べるということは、非常に重要な研究テーマである。もちろん、可視光や近赤外光の励起によって間接的にこれらのモードを励起することも可能ではあるが、その場合は熱の影響が避けられない。例えば、磁性体を可視・近赤外光によって励起することで、その磁気秩序を変化させることは可能であるが、電子遷移の励起に伴う温度上昇の効果によってスピンのダイナミクスが覆い隠されてしまうことがある。1.4節で紹介したNiOの研究では、テラヘルツ波によってマグノンに直接アクセスすることで、熱の影響を排除し、反強磁性マグノンのダイナミクスを抽出することに成功している。このように熱の影響をその他のダイナミクスを切り分けることは、物性の理解として重要である。また、温度上昇による変化が生じると、基底状態への緩和に時間がかかるようになることを鑑みれば、高速で動作する光デバイスとしての応用を目指すうえでも熱の影響の排除は重要である。

長波長励起のもう一つの狙いとしては、強電場効果の探索がある。すでに述べた点ではあるが、可視・近赤外光励起を行うと多くの場合で自由電子が生成されてしまい、純粋な強電場効果を観測することが難しくなる。テラヘルツ波・中赤外光によって、電子励起を避けながら高強度の電場を印加することで、線形応答領域では見えてこなかった強電場特有の応答が観測可能になると考えられる。

1.4節で紹介したように、テラヘルツ波励起や中赤外光励起の研究は近年盛んになってきているが、相転移にまで至る劇的な変化が生じた例はそれほど多くない。強相関電子系であり、大きな価数不安定性をもつTTF-CAにおいてテラヘルツ波励起や中赤外光励起を行うことは、長波長光源励起による光誘起相転移現象を探索するうえで最適であり、光物性の分野において重要な研究になりうる。

次に、もう一つの目的であるサブサイクル分光について述べる。テラヘルツ波励起の場合には、一般的なテラヘルツ波発生手法を用いることで比較的 naturally サブサイクル分光が可能である。先に挙げたいくつかの研究では、サブサイクル分光としての性質を生かして、テラヘルツ波励起時のダイナミクスが詳細に議論されている。TTF-CAにおいても、同様の手法を用いることで、テラヘルツ波励起特有の物性変化のダイナミクスを、サブサイクルで検出することが期待できる。一方、中赤外光励起においては、CEP 安定な中赤外光の発生、時間幅が 10 fs と短いプローブ光の発生の両方にハードルがあることから、サブサイクル分光の研究例は非常に少ない。本研究では、そのような難易度の高い実験である中赤外光励起のサブサイクル分光の実現のために、オリジナルの光学システムの構築から研究をスタートし

た。これにより、分子性固体に特有である分子内振動のダイナミクスを詳細にとらえることが可能になった。

最後に、本論文の構成を述べる。第2章では、ポンププローブ分光測定や赤外顕微分光測定など、本研究で用いた実験手法の説明を行う。高強度テラヘルツ波の発生方法についてもこの章で述べる。第3章では、対象物質である TTF-CA について、その基礎物性を概観する。第4章から第6章において、実際に行った研究を3つに分けて説明する。第4章では、TTF-CA の中性相においてテラヘルツ波励起を行った研究について述べる。テラヘルツ波励起によって、中性イオン性ドメインウォールという TTF-CA 特有の素励起の運動が生じ、強誘電的な分極が高速に誘起された。第5章では、中赤外光励起のサブサイクル分光測定系の構築について述べる。その中心となるのは、CEP 安定な中赤外光を発生させるためのオリジナルの周波数変換手法の開発である。第6章では、TTF-CA のイオン性相における中赤外光励起について述べる。中赤外光励起によって、電子—分子内振動に起因する巨大な価数振動や、量子トンネル効果による電場誘起イオン性—中性転移が観測された。第7章で、研究全体の総括を行う。

第2章 実験方法

この章では本研究において用いた実験手法について説明する。2.1 節では本研究で中心的な役割を持つ実験手法であるポンププローブ分光法について説明する。この節では、ポンププローブ分光の原理に加えて、実際に測定を行う際の手順や注意点についても述べる。続く 2.2 節では高強度テラヘルツ波発生の方法について述べる。周波数変換によりフェムト秒レーザーからテラヘルツ波を発生させる手法については 1.3.3 項で触れたが、励起光に用いるためにテラヘルツ波を高強度化するには工夫が必要となる。2.3 節では赤外領域の定常反射・吸収スペクトルを測定するための手法であるフーリエ変換赤外分光法について説明する。最後に、2.4 節では研究で使用した試料について述べる。なお、中赤外光励起のサブサイクルポンププローブ測定系については、その構築自体が重要な研究内容の一つなので、第 5 章で別に説明を行う。

2.1 ポンププローブ分光測定

2.1.1 ポンププローブ分光測定概念

ポンププローブ分光とは、物質の状態を何らかの手法によって変化させ、その変化を検出することで物質に関する情報を得る手法のことである。このため、本来ポンププローブ分光とは、非常に幅広い範囲を指す言葉である。ただし、本論文においては、ポンププローブ分光という言葉は、フェムト秒レーザーパルスを用いた超高速時間分解分光を指す言葉として用いている。

図 2.1 に、ポンププローブ分光の概念図を示す。ポンププローブ分光では、ポンプ光、プローブ光という二種類の光を試料に照射する。強度の高いポンプ光によって試料を励起し、それによる反射率や透過率の変化を強度の弱いプローブ光によって観測する。このとき、ディレイステージによって光路差をつけることで、ポンプ光とプローブ光が試料に到達するまでの時間差をつけることができる。例えば、プローブ光の光路を 300 μm 長くすれば、二つのパルスの時間差は 1 ps になる。こうすることで、試料が励起されてから 1 ps 後の反射率や透過率変化を測定することができる。反射率や透過率の変化は物質の電子系や格子系の変化を反映しているため、光路差を変えながら測定を行うことで、光励起後の状態変化を時間的に追跡して調べることができる。ポンププローブ分光法の最大の特徴は、その高い時間分解能にある。通常測定において、系の時間分解能は検出器の時間分解能によって決定される。これに対し、ポンププローブ分光法では、測定系の時間分解能はポンプ光とプローブ光のパルス幅のみによって決定され、検出器の時間分解能には左右されない。レーザー光のパルス幅は短いものでは数 fs なので、検出器が時間分解能を決める通常測定で

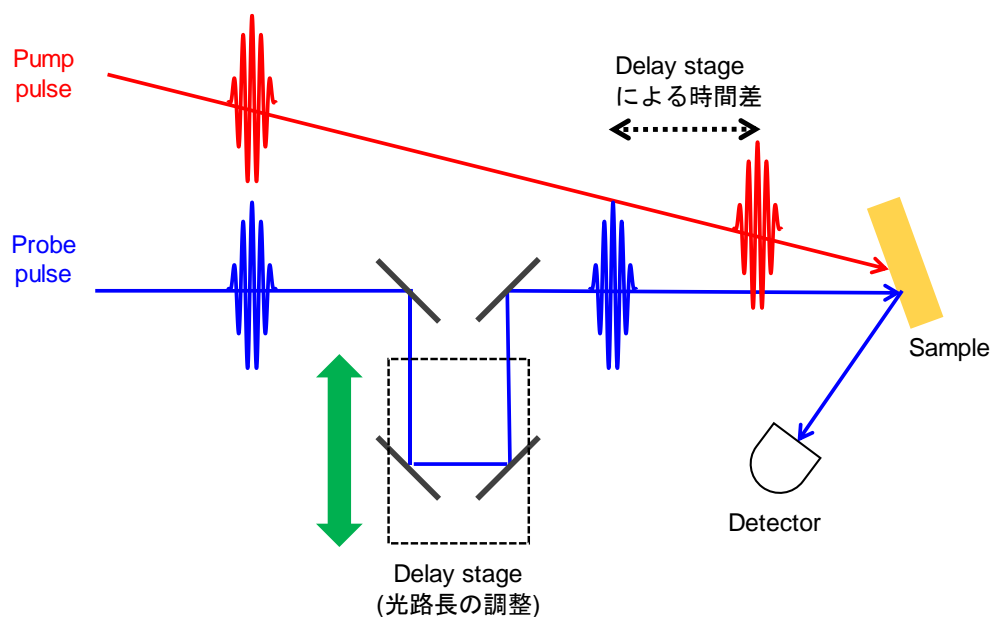


図 2.1 ポンププローブ分光測定 concepts

は実現することのできない、非常に高い時間分解能を実現することができる。なお、ディレイステージは fs つまり nm のオーダーで精度よく作動させることができるため、時間分解能を悪化させる要因にはならない。

また、高速の繰り返し測定が可能なのもポンププローブ測定の特徴である。パルスレーザーの繰り返し周波数は、数 Hz のものから数百 MHz のものまで幅広く存在する。本研究で用いた再生増幅器の繰り返し周波数は 1 kHz なので、1 秒間に 1000 発のパルスが出射される。これにより、1 秒間に 1000 回分の積算測定を行うことが可能となり、精度の高い測定が実現できる。

2.1.2 ポンププローブ測定の実際

リファレンスパルス 実際のポンププローブ測定においては、試料から反射/透過したプローブパルスを検出するだけでなく、光路の途中に挿入したビームスプリッターによって切り分けたプローブパルスも別に検出する。図 2.2 にこの様子を示した。ビームスプリッターで切り分けられたパルスは資料には入射せず、リファレンスパルスと呼ばれる。リファレンスパルスはノイズの低減のために用いられる。パルスレーザーには 1 パルスごとの強度揺らぎが存在する。リファレンスパルスによって割り算を行い、 $I_{\text{sig}}/I_{\text{ref}}$ という量に変換することで、この強度揺らぎを抑えることができる。

信号処理 図 2.2 で説明したように、実際に検出する信号は試料から反射/透過したシグナル光と、途中で切り分けられたリファレンス光の二種類がある。これらの光はフォトディテクターを用いて検出する。一般に、使用するフォトディテクターの種類は、光の光子エネルギーによって異なる。当研究室では、1.1 eV 以上であれば Si ダイオードを使用したフォトディテクター、0.5 eV ~ 1.1 eV の範囲では InGaAs ダイオードを使用したフォトディテクタ

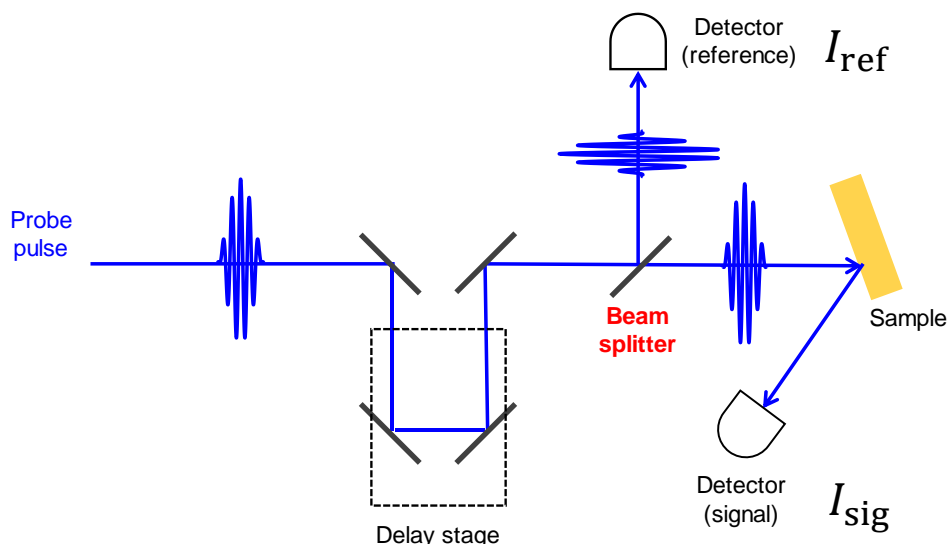


図 2.2 リファレンスパルスの検出

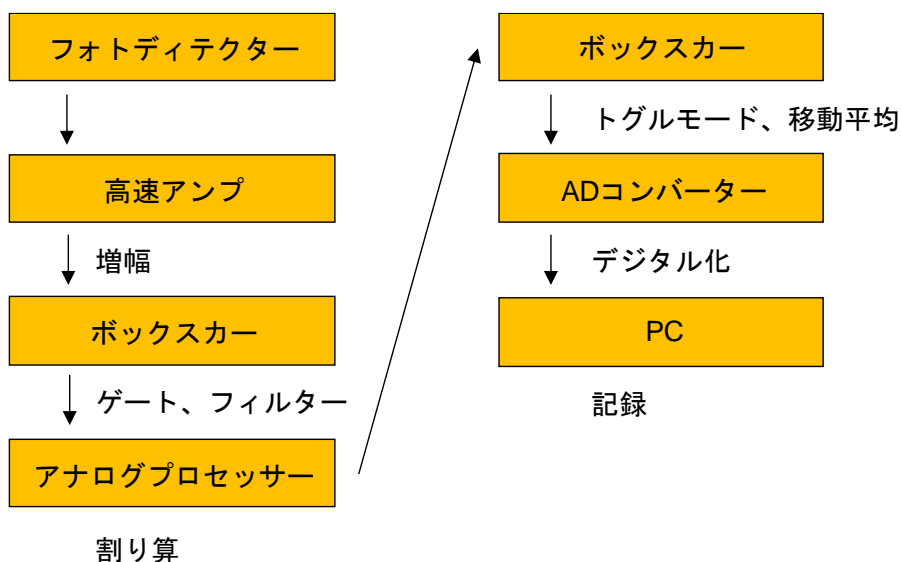


図 2.3 信号処理の手順

一、0.06 eV ~ 0.5 eV の範囲では MCT (Mercury Cd Te) デテクターを使用している。本研究における TTF-CA の測定では、プローブ光の光子エネルギーは全て 1.1 eV 以上であるため、Si のフォトディテクターを使用した (Thorlabs 社製 Si 増幅フォトディテクター)。

図 2.3 に信号処理の手順を示した。フォトディテクターからのシグナルは、高速アンプで増幅された後、ボックスカー積分器に入る。ボックスカー積分器の役割は大きく分けて三つある。① ハイパスフィルターをかけること、② シグナルにゲートをかけること、③ 移動積分 (ボックスカー積分) を行うこと、である。ディテクターからのシグナルがレーザーの繰り返し周波数と同様に 1 kHz であることから、① の操作によって余分なノイズを除去することができる。② については、模式図を図 2.4 に示した。フォトディテクターからのシグナル (アンプ後) は、1 kHz 周期 (1 ms に一つ) である。また、測定に用いたディテクターの Rise Time はおよそ 20 ns なので、パルスごとの信号は図黒線のような形状になる。ボックス

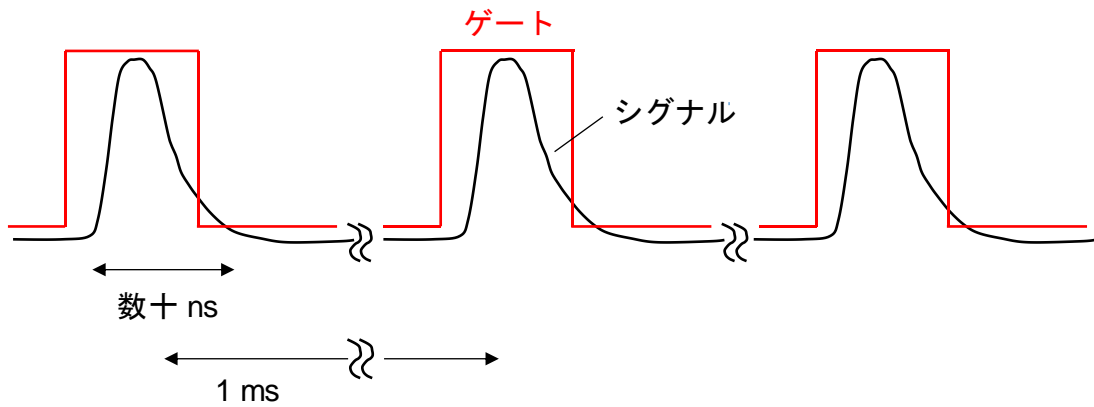


図 2.4 ボックスカーによるゲート積分

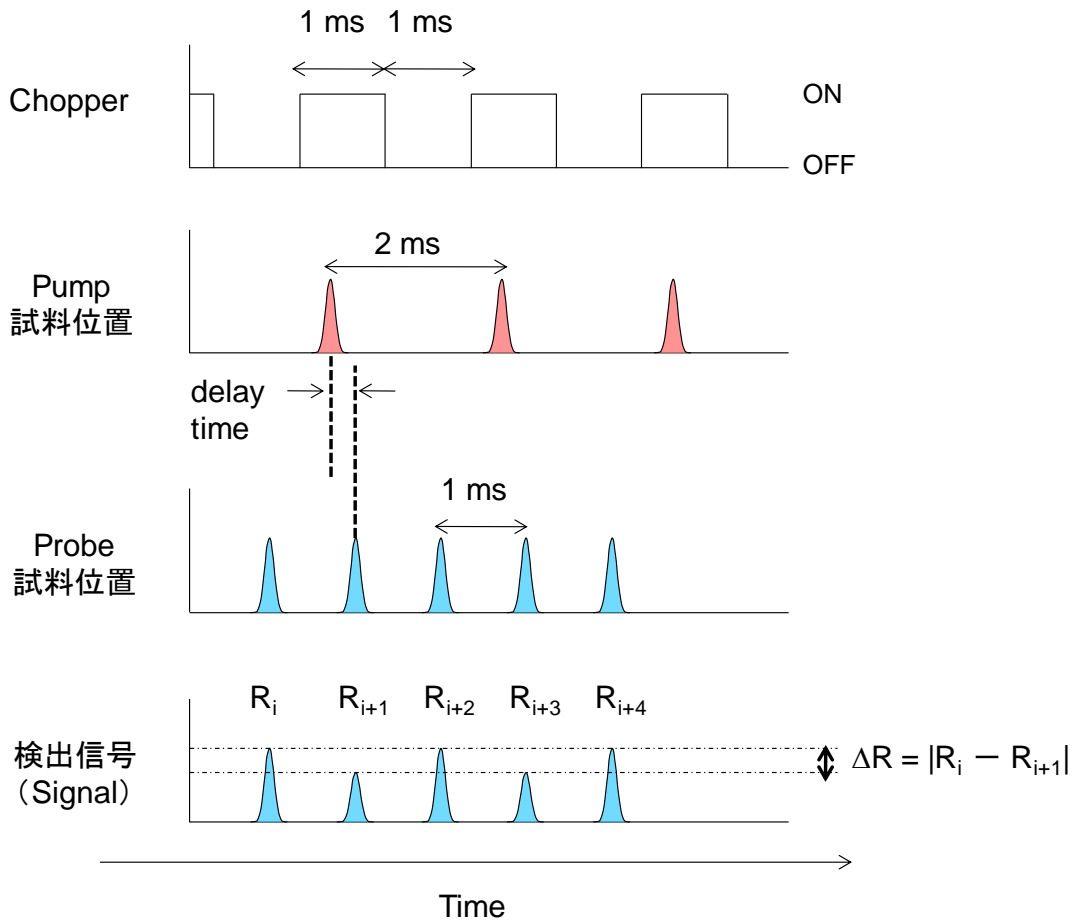


図 2.5 チョッパーとトグルモードによる差分検出

カーでは、このシグナルに赤線で書いたゲートと呼ばれる関数をかけて積分を行う。このようにすることで、1 ms のうちの大部分を占める、シグナルのない領域の寄与を差し引くことができ、シグナルノイズ比 (S/N 比) を向上させることができる。その後、信号はアナログプロセッサに入り、前述したリファレンス信号での割り算が実行される。つまり、図 2.3 のアナログプロセッサまでの信号処理過程は、シグナル光とリファレンス光に対して並列で行われる。割り算が行われた信号は、もう一度ボックスカーに入力されトグルモードを用いてボックスカー積分が行われる。このことを示したのが、図 2.5 である。プローブ光は図の 3 段目に示すように 1 kHz 周期で試料に入射する一方で、ポンプ光 (テラヘルツ波) はチョッパー (1 段目) で間引かれて 500 Hz 周期 (2 ms に 1 パルス) になる (2 段目)。こうすると、サンプルからの反射光は 4 段目のような 500 Hz で変調を受けた形になる。ボックスカー積分器のトグルモードを使った移動平均では、このような信号に対して +, - を交互にかけた後、時間的な移動平均を実行する。このようにすることで差分信号の積算測定が可能になり、S/N 比が向上する。トグルモードによって和をとられた信号は、A/D コンバーターによってデジタル信号に変換され、PC に記録される。

以上が信号処理の流れである。基本的に、上述した信号の取得・処理の過程が、ポンプ光とプローブ光の時間遅延をある点に固定して実行される。そして信号の取得が終了するとステージが移動し、次の時刻における差分信号が取得される。ステージのステップ幅は測定によって異なるが、おおむね 1 fs ~ 20 fs に対応する 150 nm ~ 3 μm 程の距離である (Δt)。この過程を試料の光学応答を測定したい時間領域の分だけ繰り返す。その時間領域は、本研究においては 1 ps から 10 ps 程度であり、ディレイステージの移動距離に換算すると 300 μm ~ 3 mm に対応する ($t_1 \sim t_2$)。以上の 1 スキャンにかかる時間は、数分間である。原理的にはこれで測定が終了可能であるが、実際には上述した 1 スキャンを何度も繰り返し、S/N 比を向上させる。測定の流れを図 2.6 にまとめた。

最後に、上述した測定では、ポンプ光による反射率の変調分 ΔR が電気信号として出力されるだけであり、その絶対値に意味を持たせることができない。絶対値に意味を持たせるには、ポンプ光を入射していない状態で、トグルモードではなくノーマルモードで和をとり、定常状態における反射率 R を測定すればよい。このようにして得たそれぞれの電気信号の比をとることで、 $\Delta R/R$ という物理的に意味のある測定値を得ることができる。

ビーム径 ポンプ光、プローブ光は放物面鏡やレンズを用いてサンプルに集光するが、焦点においても有限のビームサイズを持つ。本研究においては、テラヘルツ波励起・中赤外光励起のいずれの場合においても、高強度の電場効果を調べることを目的としている。そのため、試料表面におけるポンプ光のビーム径を小さくし、エネルギー密度や電場強度を高める必要がある。そのため、励起テラヘルツ波・中赤外光を試料に集光する際には、焦点距離 5 cm の非常に短い焦点の 90° 軸外し放物面鏡を使用した。これにより、試料位置でのテラヘルツ波・中赤外光のビーム径は、それぞれ、200 μm ~ 300 μm 、70 μm ~ 120 μm と比較的小さくなっている。プローブ光は、これよりも小さいビーム径を持つ必要がある。そのことを説明したのが、図 2.7 である。左の図のようにポンプ光のビーム径に対してプローブ光

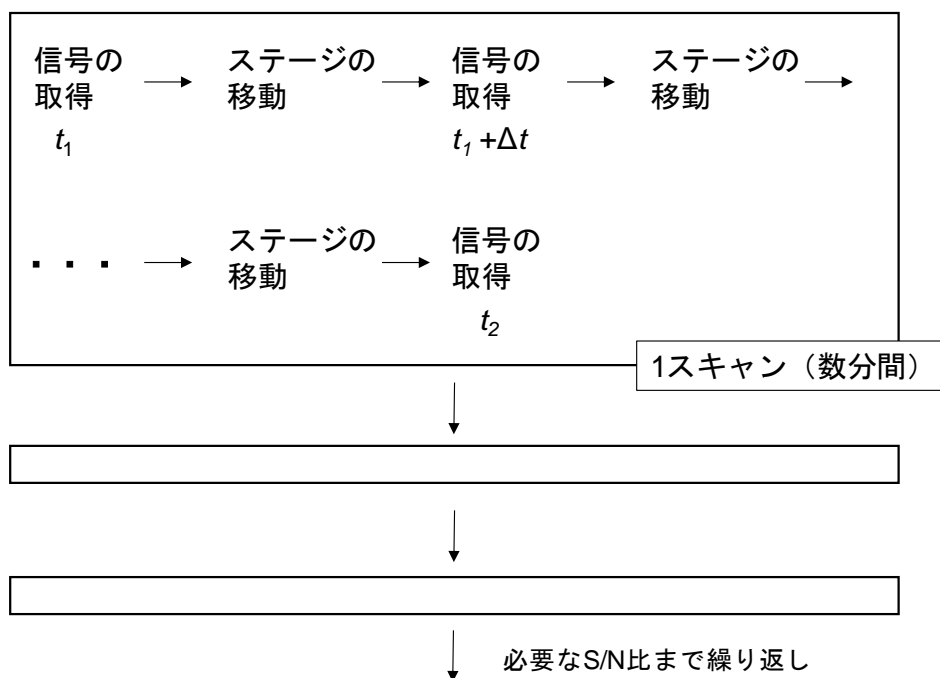


図 2.6 ポンププローブ分光測定の流れ

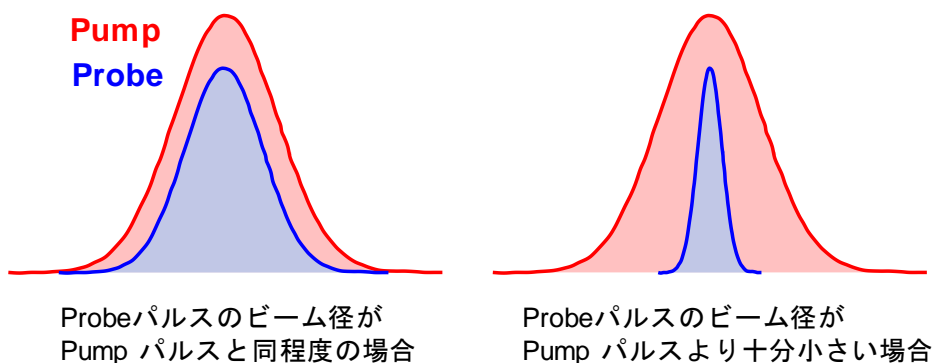


図 2.7 プローブ光の適切なビーム径

のビーム径が同程度、もしくはそれ以上であると、ポンプ光の励起密度が小さい部分からの情報を拾ってしまい、強度依存性の情報が不確かになってしまう。これを防ぐには、右の図のようにプローブ光のビーム径をポンプ光のそれに対して十分小さくすればよい。こうすることで、励起密度が均一な領域からの情報のみを得ることができる。本研究ではプローブ光のビーム径がポンプ光の 1/2 以下になるようにした。

また、サンプルにドメイン構造が存在する場合は、プローブ光のビーム径は、そのドメインサイズよりも小さくすることが望ましい。TTF-CA は低温のイオン性相で強誘電体となるため、試料によっては強誘電分極の向きが異なるドメインが存在する。図 2.8 に示すように、TTF-CA の強誘電ドメイン構造は電場変調分光法を用いて調べられており [59,60]、その典型的なドメインサイズは $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ 程度である。

次に、ビーム径の測定方法について述べる。測定方法は光パルスの光子エネルギーによ

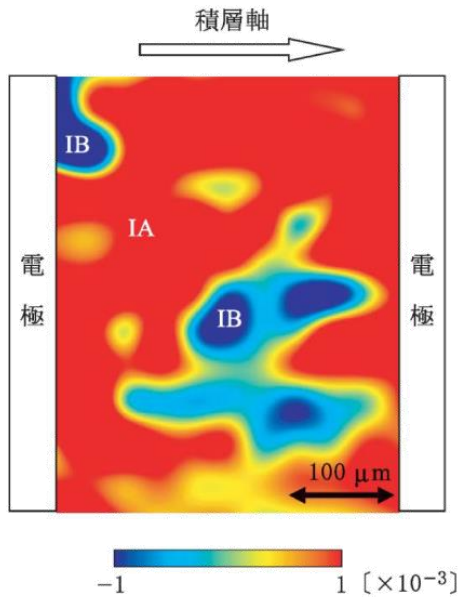


図 2.8 電場変調顕微反射分光法により測定された TTF-CA の強誘電ドメイン構造 [59, 60]

って異なる。まず、プローブ光 (1.1~2.2 eV) のビーム径は、ピンホールを透過する光の割合をパワーメーターもしくはフォトディテクターを用いて測定することで評価した。ビームの空間分布がガウシアンであり、直径 σ の中に全強度の $1/e$ の光が存在するとする。このとき、直径 d のピンホール通過するエネルギーの割合 I_p/I_{all} は、

$$\frac{I_p}{I_{all}} = 1 - \exp\left(-\frac{d^2}{\sigma^2}\right) \quad (2.1)$$

と表すことができる。いくつかの直径のピンホールで測定を行い、(2.1) 式で最小二乗フィッティングをかけて σ の値を求める。本論文においては、ビーム径として強度分布の半値全幅 (FWHM) を使用している。半値全幅と σ の関係は、 $FWHM = \sqrt{\ln 2} \sigma$ である。

テラヘルツ波のビーム径は、2次元ポロメーターアレイからなるテラヘルツイメージャー (NEC 社製 IRV-T0831) を使用した。これについては 2.2 節で後述する。

中赤外光のビーム径も、上述したピンホールを使用した方法で測定することが可能である。しかし、5.5 節で述べるように、中赤外光の電場強度を計算する際には、ビーム径の値を使用する。このため、中赤外光の場合はより正確なビーム径の見積もりが必要となる。そこで本研究では、ナイフエッジ法によって中赤外光のビーム径を測定した。ナイフエッジ法とは、図 2.9 にあるように、レーザー光の光軸方向に対して垂直にナイフを挿入しながら、その透過強度を測定する方法である。ナイフの移動距離を横軸に、レーザー光の透過強度を縦軸にとってプロットすると右に示した誤差関数のような形状になる。これをフィッティングすることでビーム径を算出できる。

侵入長 試料に入射した光が深さ方向にどれだけ進むかを表す目安として、侵入長という量がある。侵入長は吸収係数の逆数であり、試料に入射した光の強度が $1/e$ になる距離を表す (図 2.10)。このため、試料に入射した光は侵入長程度の深さを励起、もしくはプローブしていると考えればよい。例として、第 4 章で述べる TTF-CA 中性相におけるテラヘルツ波励起の場合を考える。TTF-CA の中性相における 0.75 THz (ポンプ光の中心周波数) の光の

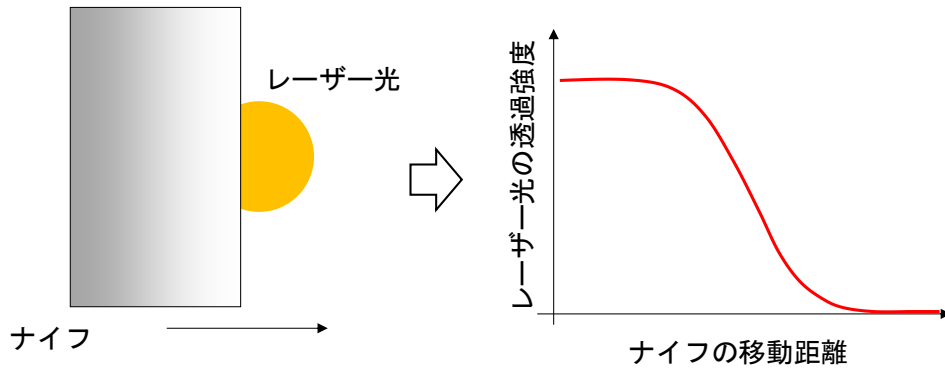


図 2.9 ナイフエッジ法によるビーム径の測定

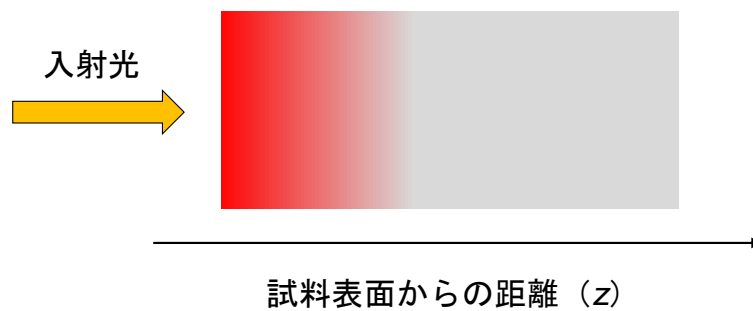
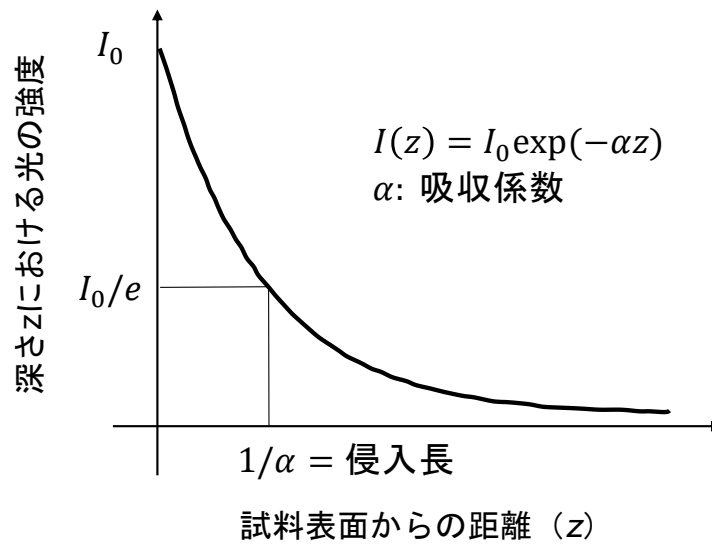


図 2.10 侵入長の概念図

侵入長は約 $20\ \mu\text{m}$ 、プローブ光 ($1.3\ \text{eV}$) の侵入長は約 $400\ \text{nm}$ である。この場合、ポンプ光が励起している深さに比べて、プローブ光によって観測している領域の深さが短いので、問題はない。一方、プローブ光の侵入長がポンプ光の侵入長に比べて短い場合には注意が必要である。このような状況は、ポンプ光で電子遷移を共鳴励起している場合にはしばしば生じる。このときは、ポンプ光で励起されていない領域の応答もプローブ光によって検出することになるので、多層膜モデルなどの深さ方向の不均一性を考慮した解析が必要になる [61]。

また、SHG プローブの場合には、基本波や倍波の侵入長だけでなく非線形光学過程が生じるコヒーレンス長も考える必要がある。コヒーレンス長については2.2節で説明するが、非線形光学過程において、結晶中の各場所（光軸方向）で発生する光が、位相のずれによって弱めあいを起こさない最大の長さのことである。結晶の厚みよりもコヒーレンス長の方が短い場合には、コヒーレンス長程度の厚さの領域から、非線形光学過程による変換後の光が発生していると考えればよい。反射型のSHGの場合のコヒーレンス長 L_c の表式は以下のようになる。

$$L_c = \frac{\pi}{k_{2\omega} + 2k_{\omega}} = \frac{\lambda_{\omega}}{4(n_{2\omega} + n_{\omega})} \quad (2.2)$$

2.2節で説明する透過型の場合は、分母が屈折率の差になるが、反射型のSHGでは分母が屈折率の和になる。これにより反射型SHGのコヒーレンス長は透過型SHGに比べて短くなり、多くの場合で使用する光の波長の1/10以下になる。例えば、TTF-CAの90 K（中性相）における1.3 eV（波長953 nm）、2.6 eVの屈折率はそれぞれ0.96、1.54なので、反射型SHGのコヒーレンス長は約95 nmとなる。TTF-CAの中性相におけるテラヘルツ波ポンプ—SHGプローブの場合の侵入長・コヒーレンス長の関係を、例として図2.11にまとめた。この場合は、SHGのコヒーレンス長がプローブ光の侵入長よりも短いため、観測領域はコヒーレンス長によって決定される。そして、コヒーレンス長は励起テラヘルツ波の侵入長よりも十分に短いため、テラヘルツ波によって試料が一様に励起され、その表面100 nm程度における変化をSHGにより観測していると考えればよい。

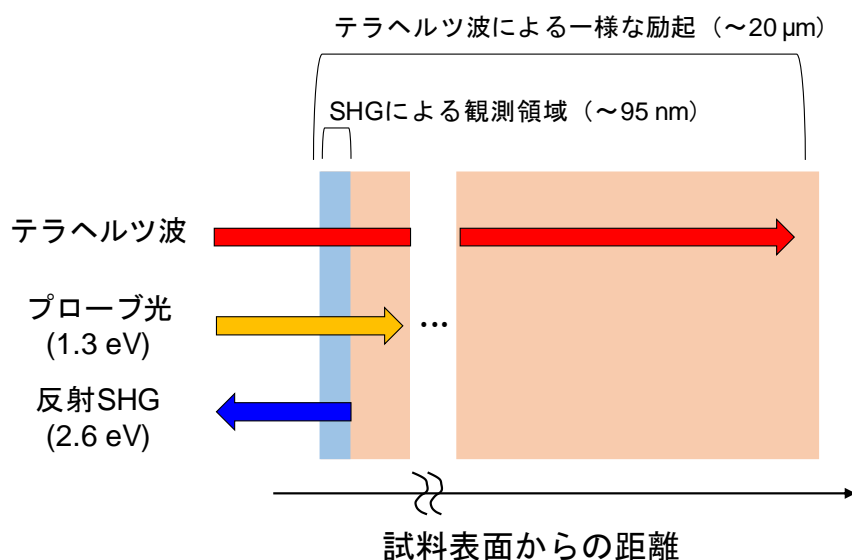


図 2.11 TTF-CA 中性相におけるテラヘルツ波励起—反射SHG プローブの場合の侵入長とコヒーレンス長の関係

低温測定 本研究では、低温でポンプ—プローブ分光を行うためにクライオスタット（岩谷瓦斯社製クライオミニ）を用いた。このクライオスタットはヘリウムガスの断熱膨張を利用して冷却を行う。ただし、試料はヘリウムの流れていない真空層に設置され、ヘリウムの

流れる冷却層とつながる金属製のサンプルホルダーからの熱伝導を通して冷却される。試料はカーボンペーストを用いて銅板に接着した後、銅板ごとサンプルホルダーに取り付けた。低温測定のためには真空を引く必要があるが、TTF-CAは室温・真空の環境で昇華する。そのため、まず274 K程度に試料を冷却してから真空引きを行った。真空引きにはケーサイエンス社製のターボ分子ポンプを用いた。試料の温度は、サンプルホルダーに取り付けられた熱電対によりモニターすることができる。ただし、カーボンペーストによる接着の仕方が悪いと、熱電対で測定された温度まで試料が冷却されないことがある。TTF-CAは、相転移が生じると、1.3 eVの光の反射率が大きく変化する。1.3 eVの光をプローブ光に用いている場合には、本来の相転移温度である81 K近傍で反射光の強度が変化するのを確かめることで、試料が正しく冷却されているかを確認することができる。また、テラヘルツ波励起、中赤外光励起のいずれの場合でも、光励起によって生じる過渡反射率変化信号の形状は中性相かイオン性相かによって大きく異なる。このため、過渡信号の形状を確認することでも試料の冷却が正しくなされているかを確認可能である。

その他に、低温でレーザー分光測定を行う際に重要なのが、レーザー光を通すための窓材の選択である。ポンプ光とプローブ光の両方に対して十分な透過率を持つことが必須条件であり、かつ、可視光を透過する方が調整を行いやすい。本研究では、テラヘルツ波励起の場合には、Pax社製のTsurupicaという窓材を使用した(厚み1 mm)。Tsurupicaの特徴は近赤外・可視領域とTHz領域で共に高い透過率を持つことである。また、中赤外光励起の場合にはDiamond Materials社製のダイヤモンド窓を使用した(厚さ400 μm)。ダイヤモンドは、可視領域からテラヘルツ領域に至るまで平坦な透過率を持つ非常に優秀な窓材である(5 μm 付近に存在するフォノンによる小さな吸収を除く)。中赤外光領域の窓材としては、BaF₂がしばしば用いられる。BaF₂は、本研究で使用した0.1~0.13 eVの光を透過するが、吸収が近いことによる屈折率分散がこの領域に存在する。フェムト秒パルスのようなスペクトル幅の広い光パルスは、屈折率分散によってパルス形状が崩れるため、本研究ではダイヤモンド窓を使用した。図2.12、2.13にTsurupica窓とダイヤモンド窓の透過スペクトルをそれぞれ示した。

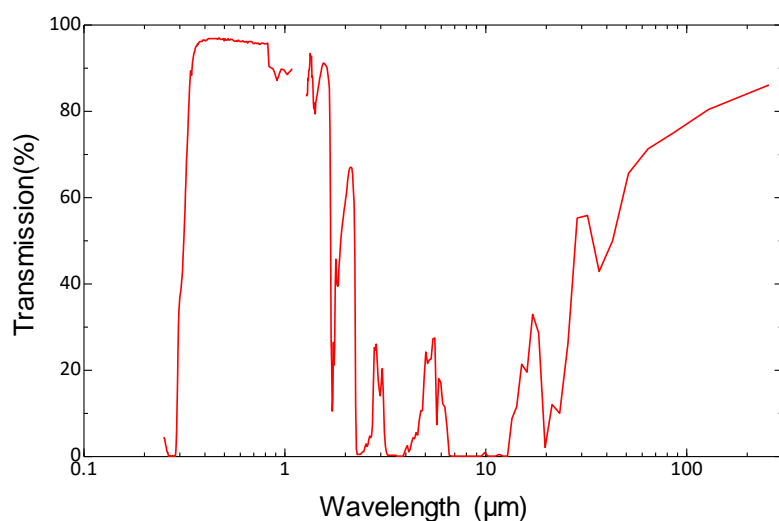


図 2.12 Tsurupica 窓の透過率スペクトル

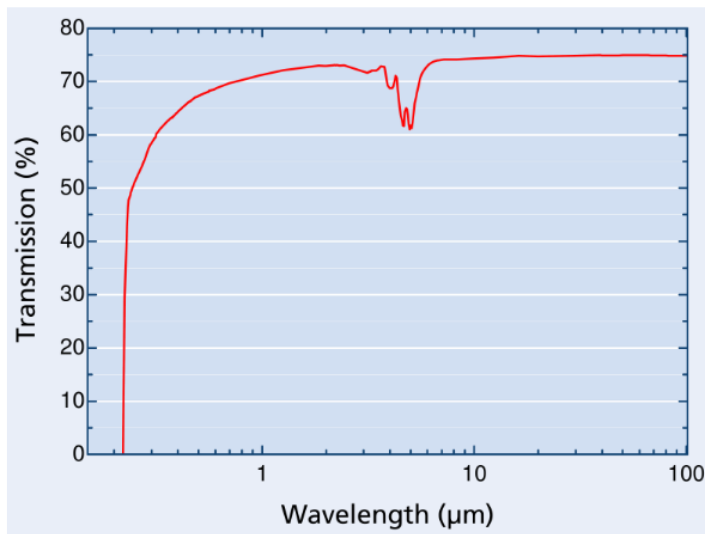


図 2.13 ダイヤモンド窓の透過率スペクトル

2.2 高強度テラヘルツ波の発生方法

2.2.1 位相整合条件

1.3.3 項で述べたように、テラヘルツ波は近赤外のフェムト秒パルスを変換によって周波数変換することで発生させることができる。テラヘルツ波の発生に限らず、実際の非線形光学結晶において、非線形光学過程を効率よく引き起こすためには、その結晶が位相整合条件を十分に満たす必要がある。位相整合条件とは、周波数変換前のパルスと、周波数変換後のパルスが結晶中を同じ速度で進むための条件を表す。図 2.14 に位相整合条件の概念を、テラヘルツ波の発生を例にとって示した。フェムト秒パルスは結晶中の点 A から点 B へ進み、それぞれの点でテラヘルツ波が発生するとする。フェムト秒パルスとテラヘルツ波が結晶中を伝播する速度が等しい場合、点 A と点 B で発生したテラヘルツ波は同位相で重なり強めあう (図 2.14 左)。これが、位相整合条件が満たされている場合である。一方で、両者が結晶中を伝播する速度が異なる場合、点 A と点 B で発生したテラヘルツ波は位相がずれた状態で重ね合わされ、弱めあう (図 2.14 右)。このように、非線形光学結晶を用いて効率よく周波数変換を行うためには位相整合条件が重要になる。

位相整合条件を表す式は運動量保存則から導くことができる。以下ではテラヘルツ波発生の場合を考える。テラヘルツ波発生に用いられるフェムト秒パルス内の光の波数ベクトルを \mathbf{k}_1 、 \mathbf{k}_2 、テラヘルツ波の波数ベクトルを \mathbf{k}_{THz} と表すと、運動量保存則は

$$\mathbf{k}_{\text{THz}} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 \quad (2.3)$$

と書くことができる [62]。単一のパルスからテラヘルツ波を発生する場合、通常は $\mathbf{k}_2 // \mathbf{k}_1$ なので、(2.3) 式は次のように書き直すことができる。

$$n_{\text{THz}}\omega_{\text{THz}} = n_2\omega_2 - n_1\omega_1 \quad (2.4)$$

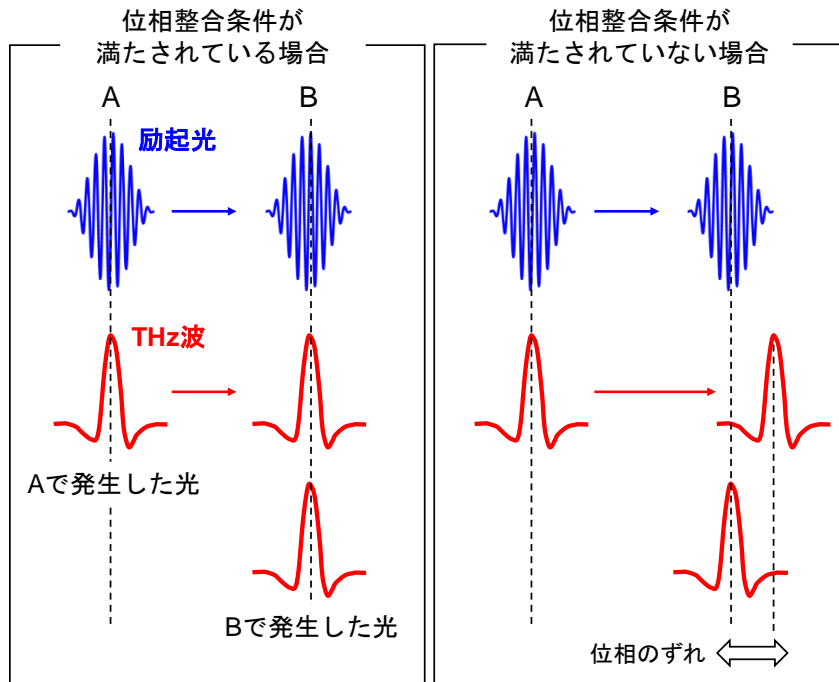


図 2.14 位相整合条件の概念図

ここで、 n 、 ω はそれぞれ対応する添字の光の屈折率と周波数を表す。次に、励起光の屈折率をパルスの中心周波数で展開する。

$$n_i = n_0 + (\omega_i - \omega_0) \frac{dn}{d\omega} \quad (i = 1, 2) \quad (2.5)$$

ここで、 ω_0 、 n_0 はそれぞれパルスの中心周波数と、その周波数における屈折率である。

(2.5) 式を (2.4) 式に代入すると

$$n_{\text{THz}} = n_0 + \omega_0 \frac{dn}{d\omega} \quad (2.6)$$

となる。右辺はフェムト秒パルスの群屈折率 n_g に等しい。光速を屈折率で割ったものが結晶中を光が進む速度になるので、(2.6) 式はテラヘルツ波と近赤外フェムト秒パルスが結晶中を進む速度が等しいことを要求している。

実際には非線形光学結晶の厚さ L は有限なので、その逆程度程度の位相不整合は許される。つまり、結晶を伝播する間に位相が π ずれるところまでは不整合が許容される。これを定量的に表すと、位相不整合 Δk を

$$\Delta k = |k_{\text{THz}} - (k_2 - k_1)| \quad (2.7)$$

として、結晶の厚さが

$$L \leq \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda_{\text{THz}}}{2|n_g - n_{\text{THz}}|} \equiv L_c \quad (2.8)$$

という条件を満たしていればよい。(2.8) 式の右辺の量はコヒーレンス長と呼ばれる。

(2.8) 式はテラヘルツ波発生の場合の表式であるが、コヒーレンス長は他の非線形光学過程においても定義できる。非線形光学結晶における周波数変換の効率は、結晶の厚みがコヒ

ーレンス長程度のときに最大になり、厚さがコヒーレンス長を超えると減少し始める。そのため、本研究において重要な高強度のテラヘルツ波・中赤外光の発生のためには、長いコヒーレンス長を持つ非線形光学結晶が必要になる。

2.2.2 パルス面傾斜法による高強度テラヘルツ波の発生

本節では、高強度のテラヘルツ波を発生させるための手法である、パルス面傾斜法について述べる。高強度のテラヘルツ波を発生させるための非線形光学結晶の条件は、汎用的に使用されている Ti: Sapphire レーザーの波長 (800 nm、1.55 eV) に対して、①非線形感受率 (電気光学定数) が高いこと、②コヒーレンス長が長いこと、③損傷閾値が高いこと、の3つである。半導体の ZnTe 結晶はこのうち①と②を満たすため、テラヘルツ波発生素子として広く使用されている。しかし、2.3 eV [63]付近にバンドギャップが存在するので、励起密度を上げていくと二光子吸収が生じてしまう。そのため損傷閾値は高くない。ZnTe において結晶の損傷を避けながらテラヘルツ波を高強度化するには、励起密度が高くないよう大口径でレーザーを入射し、その後発生したテラヘルツ波を絞り込む必要がある。実際に、Blanchard らは約 50 mJ の超高強度パルスで大口径 (FWHM: 40 mm) で ZnTe 結晶に入射することで、100 kV/cm を越えるテラヘルツ波の発生に成功している [63]。しかし、この方法は一般的な設備で実現することの難しい極めて高強度の光パルスを用いているため、汎用性に乏しい。

一般的なテーブルトップのレーザー設備を用いて高強度テラヘルツ波を発生させる方法は、Hebling らによって提唱された [64]。この方法では、非線形光学結晶として無機強誘電体の LiNbO₃ 結晶を用いる。LiNbO₃ 結晶は大きな非線形感受率を持つことに加え、バンドギャップが 3.7 eV [65]と大きいため 800 nm の光に対する損傷閾値が高い。一方で、励起光 (800 nm) の群屈折率 ($n_g = 2.23$ 、[66]) はテラヘルツ領域の屈折率 ($n_{\text{THz}} = 4.79$ 、[67]) に比べてかなり小さい。このため、励起光とテラヘルツ波が同軸の配置では位相整合条件を満たさず、コヒーレンス長が短いという問題があった。このような励起光とテラヘルツ波の大きな屈折率差に起因して、LiNbO₃ 結晶ではチェレンコフ放射という現象が生じる (図 2.15)。ここでいうチェレンコフ放射とは、励起光が伝播する方向に対して斜め方向にテラヘルツ波が放射される現象のことである [68]。この現象は結晶中における励起光の速度がテラヘルツ波の速度よりも速いため生じており、大気中における衝撃波に類似している。この方法で発生するテラヘルツ波は、励起光との空間的重なりが悪いため、高強度化することは難しい。Hebling らは、図 2.16 のように励起光のパルス面を傾けることでこの問題を克服した。このようにすることで、発生するテラヘルツ波が同位相で重ね合わせられ、位相整合条件を満足させることができる。

励起光のパルス面は、テラヘルツ波が放射される面に一致させればよいので、図 2.15 からその角度 γ_p を計算することができる。電磁波が結晶中を進む速度は屈折率から計算できるので、

$$\gamma_p = \theta = \text{Arccos} \left(\frac{v_{\text{THz}}}{v_g} \right) = \text{Arccos} \left(\frac{n_g}{n_{\text{THz}}} \right) \sim 62^\circ \quad (2.9)$$

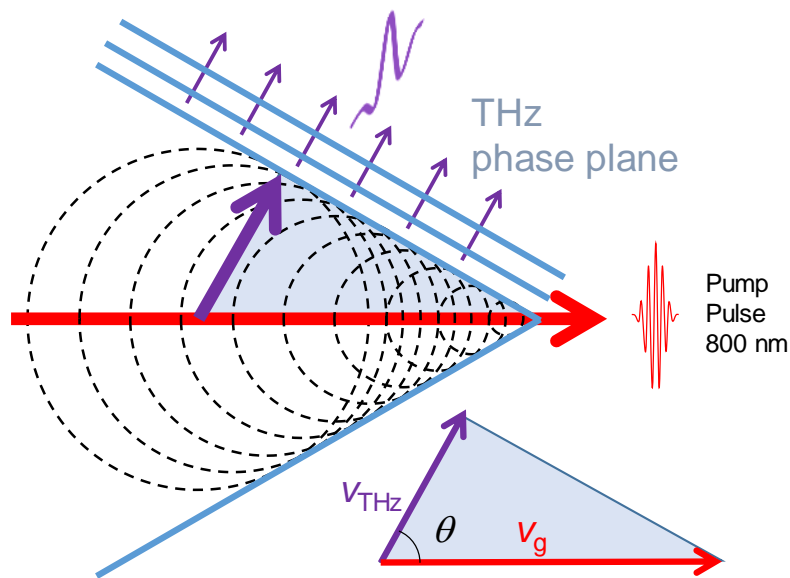


図 2.15 チェレンコフ放射によるテラヘルツ波の発生

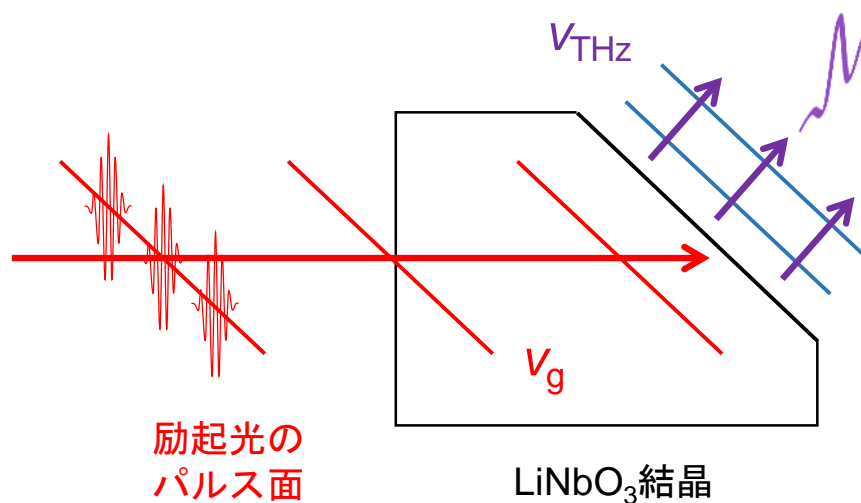


図 2.16 パルス面傾斜法によるテラヘルツ波の発生

となる。このパルス面傾斜法は様々な研究グループによって改良され [69–71]、2011 年には、パルスエネルギー 4 mJ の Ti: Sapphire 再生増幅器から 1 MV/cm を超える高強度テラヘルツ波の発生が報告されている [72]。実際の光学系においてパルス面を傾けるのには、しばしば回折格子（グレーティング）とレンズペアが使用される。その方法については付録 A に記した。

また、本研究の開始以降も高強度テラヘルツ波発生技術には大きな進歩があった。その一つが、有機非線形光学結晶による高強度テラヘルツ波の発生である。有機非線形光学結晶の特徴は、構成分子に大きな双極子モーメントを持たせることで、非常に大きな非線形感

受率を実現できるということである。よく用いられる結晶として、DAST (4-N,N-dimethylamino-4'-N'-methylstilbazolium tosylate) や DSTMS (4-N,N-dimethylamino-4'-N'-methylstilbazolium 2,4,6-trimethylbenzenesulfonate) がある。例えば、DSTMS 結晶においては、Ti:sapphire 再生増幅器の出力を光パラメトリック増幅器によって変換した 1300 nm ~ 1500 nm の近赤外光を励起光とすることで、数 MV/cm ~ 数十 MV/cm の電場強度を持つテラヘルツ波の発生が報告されている [73–75]。

2.2.3 Electro-Optic sampling によるテラヘルツ波の検出

テラヘルツ波の発生方法と同様に、テラヘルツ波の検出方法にも非線形光学結晶を用いたもの、光伝導スイッチを用いたもの [76]、空気プラズマを用いたものなど [77]、いくつかの方法が存在する。本節ではそのうちの一つである非線形光学結晶とフェムト秒パルスレーザーを用いたテラヘルツ波の検出方法、Electro-Optic Sampling (EO サンプリグ) について説明する [78]。

EO サンプリグには、二次の非線形光学効果の一つであるポッケルス効果を利用する。ポッケルス効果とは、非線形光学結晶に静電場を印加した場合に、印加した電場に比例して結晶の屈折率が変化する現象のことである。テラヘルツ波の EO サンプリグの場合には、屈折率の変化を受ける光はフェムト秒のレーザーパルス (サンプリグパルスと呼ぶ)、結晶に印加される電場はテラヘルツ波の電場成分である。テラヘルツ波の周期 (~1 ps) がサンプリグパルスのパルス幅 (~100 fs) よりも十分長いため、サンプリグパルスにとってテラヘルツ電場は静電場と同等とみなせ、ポッケルス効果が生じる。ポッケルス効果による屈折率の変化は、結晶を透過するサンプリグパルスの偏光状態を変化させるため、その偏光変化を検出し、そこから逆算することでテラヘルツ波の電場成分算出することができる。

図 2.17 に EO サンプリグの模式図を示した。本研究ではサンプリグパルスには Ti:Sapphire 再生増幅器の出力である波長 800 nm のフェムト秒パルス、非線形光学結晶には ZnTe 結晶を用いている。テラヘルツ波が入射していない場合 (上図)、直線偏光で入射したサンプリグパルスは、直線偏光のまま結晶を通過する。結晶を通過したサンプリグパルスは $\lambda/4$ 波長板で円偏光に変えられた後、グランレーザープリズムで縦偏光と横偏光に分割され、フォトディテクターにより差分検出される。上図の場合、縦偏光成分と横偏光成分の大きさは等しいので、ディテクターに検出される差分は 0 である。次にテラヘルツ電場が入射する場合を考える (下図)。ポッケルス効果によって ZnTe 結晶に複屈折性が生じるため、結晶を通過するサンプリグパルスは直線偏光から楕円偏光へと変化する。この結果、 $\lambda/4$ 波長板、グランレーザープリズムを通過してディテクターで検出される差分は非零となる。この差分信号の大きさから逆算することで、テラヘルツ波の電場成分の大きさを知ることができる。具体的な計算式は以下ようになる (計算過程は付録 B に示した)。

$$E_{\text{THz}} = \frac{\lambda_0}{2\pi n_0^3 r} \text{Arcsin} \left(\frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \right) \quad (2.10)$$

E_{THz} : テラヘルツ波の電場振幅

λ_0 : サンプリグパルスの中心波長

l : ZnTe 結晶の厚さ

n_0 : λ_0 における ZnTe 結晶の屈折率

r : ポッケルス係数

I_{\parallel} 、 I_{\perp} : 縦偏光と横偏光の強度

EO サンプリグの優れている点は、テラヘルツ波のパルス全体としての強度ではなく電場波形を測定できるということである。サンプリグパルスのパルス幅 (~ 100 fs) はテラヘルツ波の周期 (~ 1 ps) より短いので、結晶中における両者の時間的重なり方には、図 2.18 の a~c のように様々な場合がある。ポッケルス効果はサンプリグパルスと重なっている時間領域のテラヘルツ電場によって引き起こされるので、a~c においてその大きさ、つまり (2.10) における $I_{\parallel} - I_{\perp}$ は異なる。よって、サンプリグパルスとテラヘルツ波の光路差 (= 時間的重なり) を変化させながら測定を行うことで、図 2.18 上に示したようなテラヘルツ

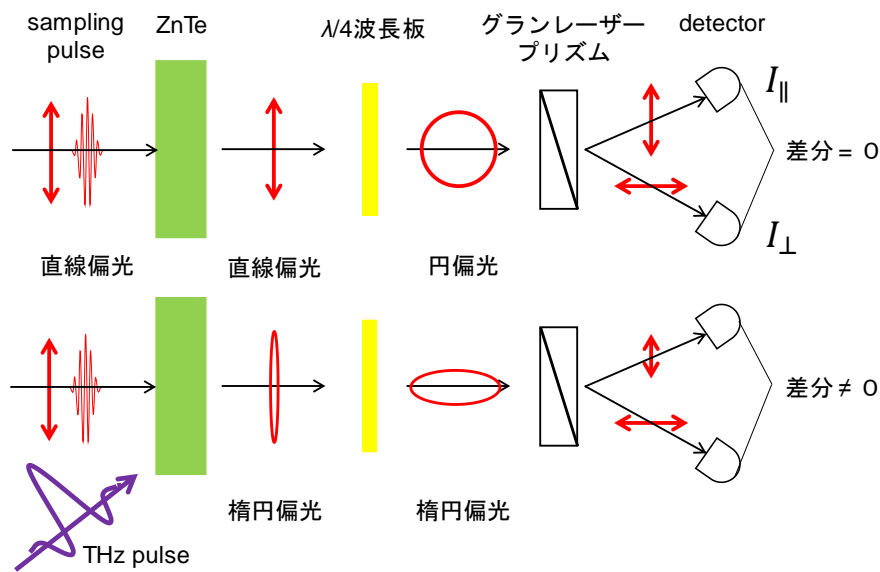


図 2.17 EO サンプリグによるテラヘルツ波の検出

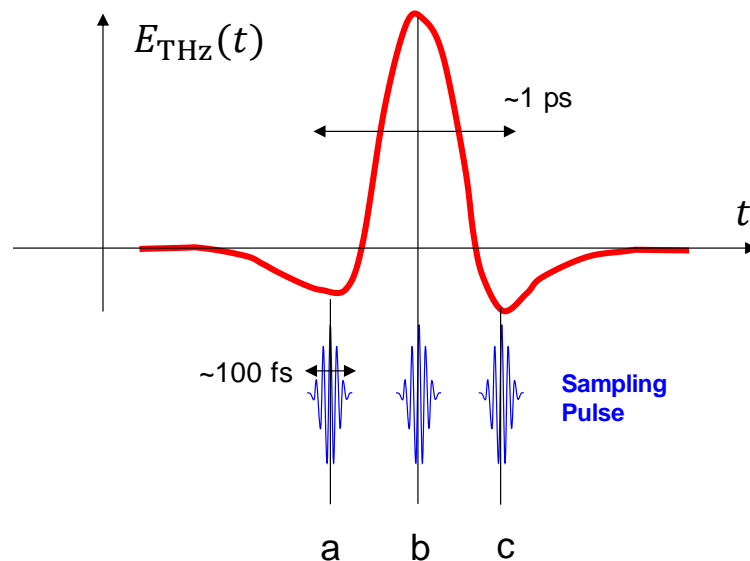


図 2.18 EO サンプリグにおける時間波形の測定

波の電場波形を計測することができる。このことは、一般的には電場波形を計測することが困難である可視領域の電磁波との大きな違いである

2.2.4 テラヘルツ波励起のポンププローブ測定の光学系

高強度テラヘルツ波発生と EO sampling の光学系 図 2.19 に本研究で使用した高強度テラヘルツ波発生、及び、EO sampling の光学系を示した。光学系の設計は論文 [72]を参考にしている。光源は Coherent 社製の Ti:Sapphire 再生増幅器 Libra である（種光源: Coherent 社製 Vitese、励起光源: Evolution、中心波長: 800 nm、出力: 4.2 mJ、パルス幅: 80 fs、繰り返し周波数: 1 kHz）。Libra からの出力をビームスプリッター BS1 で二つに分ける。分割後のエネルギーはテラヘルツ波発生側 : OPA 側 = 3.6 mJ : 0.6 mJ 程度である。分割後の光の片方は、光パラメトリック増幅器 (OPA:Optical Parametric Amplifier) に入射し、TTF-CA におけるテラヘルツ波励起の実験のプローブ光として用いた。その光学系については後述する。もう一方の光はレンズ L1、L2 で平行光にコリメートされた後 BS2 でさらに 2 つに分けられる。分割の比率は 1:99 程度であり、光量の少ない方はサンプリングパルス、多い方はテラヘルツ波発生に用いられる。まず、テラヘルツ波発生の光学系から説明する。光はディレイステージと 500 Hz のチョッパーを通過した後、パルス面傾斜法のための光学系に入射する (500 Hz のチョッパーについては 2.1.2 参照、パルス面を傾ける方法については付録 A 参照)。このとき、回折格子 (Grating) における回折効率を高めるために、励起光の偏光は横偏光になっている。この光学系において励起光は、回折格子 (Grating)、L3、L4 でパルス面が傾けられた後 LiNbO₃ 結晶に入射する。レンズの間には励起光を縦偏光にするために $\lambda/2$ 波長板 HWP が挿入してある。LiNbO₃ 結晶から発生したテラヘルツ波は、軸外し法物面鏡 PM1 ($f=10.16$ mm)、PM2 ($f=100.16$ mm) でコリメート、及びビーム径を広げられた後、PM3 ($f=50.8$ mm) で ZnTe 結晶に集光される。テラヘルツ波の偏光は縦方向である。また、PM2 と PM3 の間には励起光を遮断するためのテフロン板 (Teflon) と、テラヘルツ波の強度を調整するためのワイヤーグリッド偏光子 (WG1、WG2) が挿入されている (後述)。

次に、サンプリングパルス光路について説明する。BS2 で分割された光は強度を調整するための可変 ND フィルター VND1、偏光を縦方向にするための HWP2 とグランレーザプリズム GL1 を通過した後、L5 で ZnTe 結晶に集光される。このとき、サンプリングパルスは PM3 に空けられた穴を通過して結晶に集光される。ZnTe 結晶を透過したサンプリングパルスは L6 でコリメートされた後、 $\lambda/4$ 波長板 QWP、GL2 で縦偏光と横偏光に分けられる。その後フォトディテクター D1、D2 でバランス検出される。

付録 A (A.5) 式から分かるように、パルス面を最適な角度に傾けるためのパラメータのとり方には任意性がある。本光学系では $\lambda_0 = 800$ nm、 $p = 1800$ 本/mm、 $M_g = 0.6$ ($f_1 = 100$ mm、 $f_2 = 60$ mm)、 $m = 1$ とすることでパルス面傾斜角 $\sim 62^\circ$ を達成した。また、LiNbO₃ 結晶には Mg が 1.3 mol% ドープされているものを用いた [79]。これは結晶の損傷閾値を上げるためである。LiNbO₃ 結晶は面がテラヘルツ波の出射方向に対して垂直になるように、 62° でカットされている。

次に、2 枚のワイヤーグリッド偏光子を用いてテラヘルツ電場強度を調整する方法について

て説明する (図 2.20、[22])。テラヘルツ波は縦偏光でワイヤーグリッドに入射する。2 枚のうち、PM3 に近いほうのワイヤーグリッド (WG2) は縦偏光を通す角度に固定する。以降、この角度を 0° とする。一方で、もう一枚のワイヤーグリッド (WG1) の角度を θ だけ傾

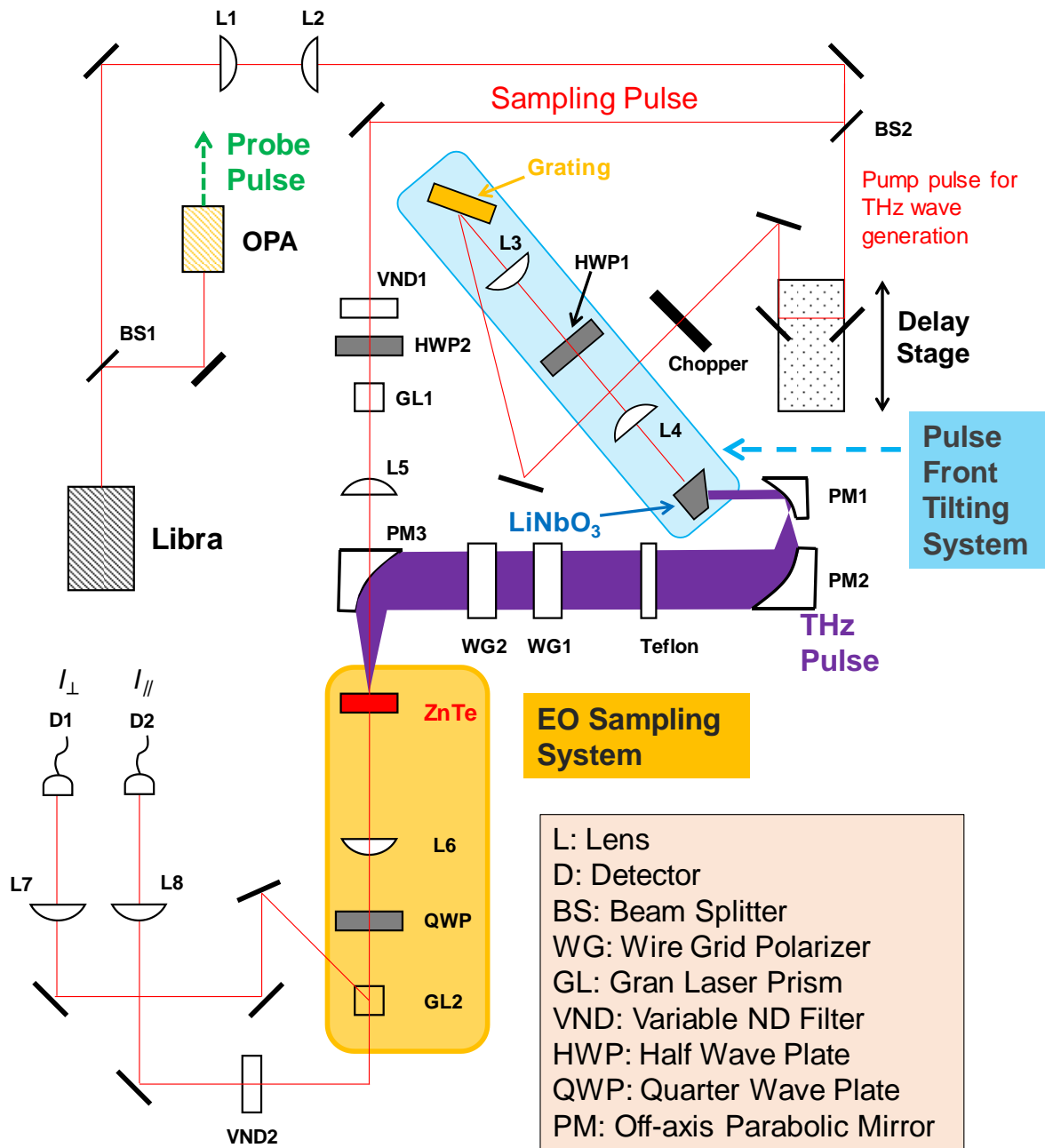


図 2.19 高強度テラヘルツ波発生と EO サンプリングの光学系

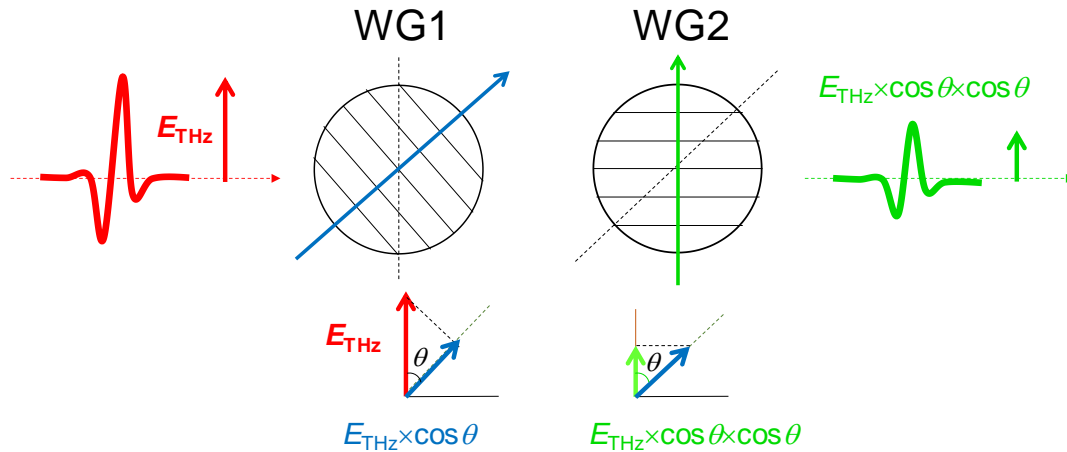


図 2.20 ワイヤグリッド偏光子のペアによるテラヘルツ波電場振幅の調整

けることを考える。WG1 を通過したテラヘルツ波は電場振幅が $\cos \theta$ 倍され、偏光も θ だけ傾く。このテラヘルツ波が WG2 を透過すると電場振幅は WG1 を通過する前の $\cos^2 \theta$ 倍になる一方で、偏光は縦偏光に戻る。このように WG1 の角度を変えることで、偏光方向は変えずに電場振幅だけを連続的に調整することができる。

テラヘルツ波発生光学系の調整と実際に発生したテラヘルツ波について テラヘルツ波光学系を調整するには、まず LiNbO₃ 結晶の直後にテラヘルツ波の強度を測定できるパワーメーターを置く。本研究では Gentec-E 社製 T-Rad-USB を用いた。このパワーメーターの値を確認しながら、LiNbO₃ 結晶から発生するテラヘルツ波の強度が最大になるように、結晶までの光学系を調整する。特に重要なのは、回折格子への入射角度と回折格子の角度である。付録 A から分かるように、この二つはパルス面の傾斜角度を決定する重要なパラメーターである。次に、発生したテラヘルツ波の集光過程を調整する。このために、PM3 の焦点にテラヘルツイメージャー IRV-T0831 (NEC 社製) を置いた。このテラヘルツイメージャーは、室温で動作するボロメーターアレイからできており、テラヘルツ波の空間的な強度分布をモニターすることができるようになっている。このイメージャーを確認しながら、テラヘルツ波の強度が強くなるように、かつ集光点でのビーム径が小さくなるように 3 つの放物面鏡を調整する。パルス全体としての強度が同じでも、ビーム径が小さいほど中心での電場強度 (単位は V/m) は増大するので、テラヘルツ波を小さく集光することは重要である。図 2.21 (a) にテラヘルツイメージャーで測定したテラヘルツ波の強度分布を示した。四角の白枠のサイズは $280 \mu\text{m} \times 280 \mu\text{m}$ である。この強度分布の x 軸に平行な断面図が図 2.21 (b) の赤丸である。黒点線のガウシアンによるフィッティングから、テラヘルツ波のビーム径が約 $180 \mu\text{m}$ であることが分かる (強度の半値全幅)。テラヘルツ波の波長は約 $300 \mu\text{m}$ であることから、波長と同程度の回折限界までビームを絞れていることが分かる。

テラヘルツイメージャーによる調整を終えた段階でテラヘルツ波は最適化されているので、次は EO サンプルを行うためにテラヘルツ波とサンプリグパルス空間的に重ねる。パワーメーターを焦点より少し後ろに置いた状態で、焦点付近でピンホールを動かして

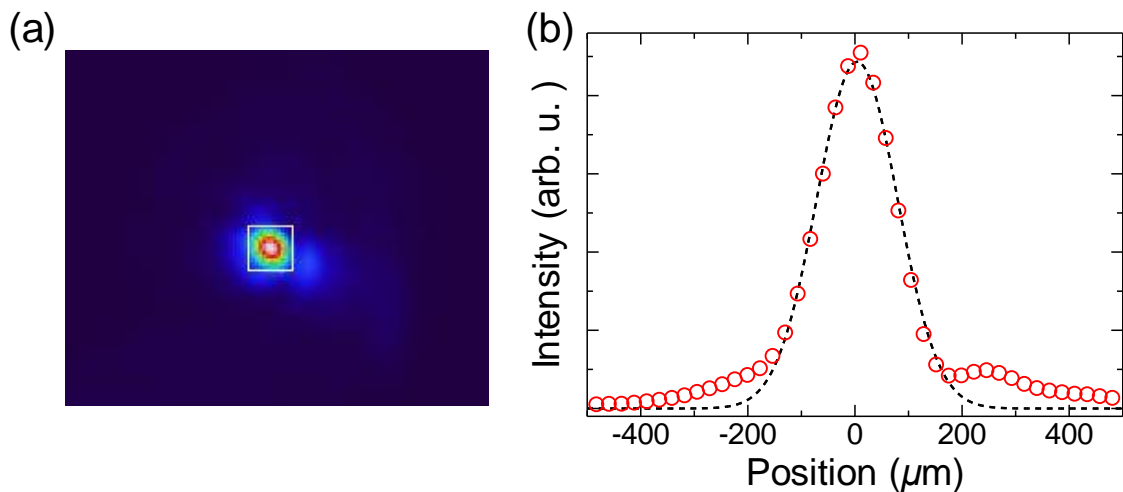


図 2.21 (a) テラヘルツイメージャーで撮影した集光点におけるテラヘルツ波の強度分布
 (b) 強度分布の断面図 (赤丸) とガウシアンによるフィッティング

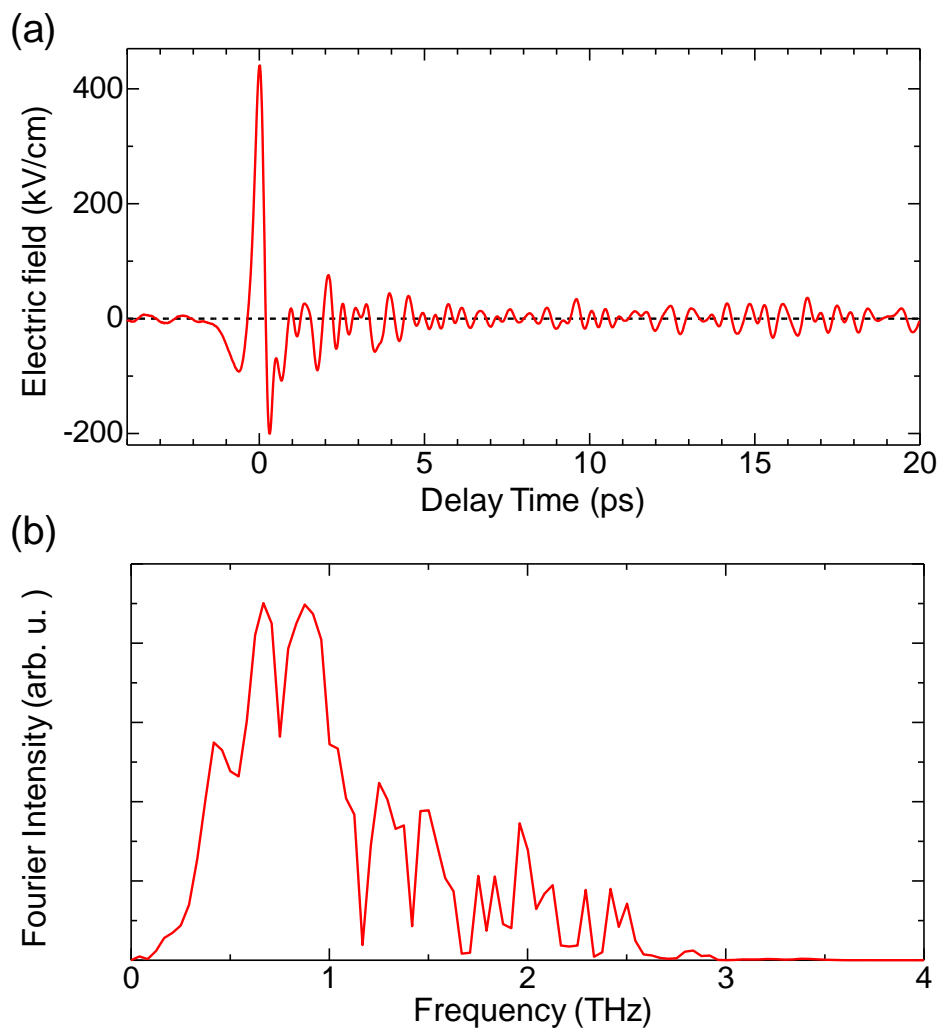


図 2.22 (a) 図 2.19 の光学系を用いて発生させたテラヘルツ波の電場波形
 (b) (a) の電場波形のフーリエ変換スペクトル

ラヘルツ波がもっともよく透過する位置を探す。これによりテラヘルツ波の空間的な位置が決定されるので、そこへサンプリングパルスを通す。サンプリングパルスのビーム径は 50 μm 以下である。次に EO サンプリング用の ZnTe 結晶を焦点に置く。結晶の厚みは 1 mm、もしくは 200 μm である。ディテクターからの差分シグナル $I_{\parallel} - I_{\perp}$ を観察しながら、ディレイステージを動かし、テラヘルツ波とサンプリングパルスの時間的な重なりを調整する。このとき、テラヘルツ波の強度が強すぎるとシグナルが飽和して正しい測定ができなくなるので、ワイヤーグリッドと Si 板でテラヘルツ波の強度を落としておく。この段階で、必要であれば差分シグナルを見ながら光学系を再調整する。特に、サンプリングパルスとテラヘルツ波の空間的重なりが悪い場合、テラヘルツ波の強度を過小評価してしまうので、注意が必要である。最後に、ディレイステージを動かしながら差分シグナルをスキャンすることで、テラヘルツ波の電場波形を取得する。電場強度の絶対値は (2.10) 式から求めることができる。電場強度を求める際、ワイヤーグリッドと Si 板で強度を落としている分の補正をかけておく。

EO サンプリングにより測定したテラヘルツ電場の波形を図 2.22 (a) に示す。電周期約 1 ps のモノサイクルパルスが発生していることがわかる。また、電場振幅の尖頭値は約 440 kV/cm である。図 2.22 (b) には電場波形のフーリエ変換を示した。中心周波数が約 0.75 THz であることが分かる。0.75、1.17、1.42 THz にシャープな構造が見られるが、これは水蒸気の吸収によるものである [80]。このため、光学系全体を乾燥空気などでパージすれば電場強度をさらに上げることも可能だと考えられる。

TTF-CA におけるテラヘルツ波励起の実験で使用した光学系 TTF-CA のテラヘルツ波励起の実験で使用した光学系は、テラヘルツ波発生部分については図 2.19 と同一である。図 2.19 に含まれていないプローブ光の光学系を示したのが図 2.23 である。再生増幅器 Libra からの出力を BS1 で二つに分け、一方は先述したテラヘルツ波発生光学系に入射する。もう一方の光は OPA (Spectra Physics 社製 OPA 800-C) に入射し、周波数変換を行う。OPA 内部では、非線形光学効果により 1.55 eV (800 nm) の入射光が Signal 光と Idler 光という二つの光に分けられ、それぞれ増幅される (オプティカルパラメトリック増幅)。基本波 (入射光)、Signal 光、Idler 光の周波数をそれぞれ $\omega_f, \omega_s, \omega_i$ と表すと、この変換は $\hbar\omega_f = \hbar\omega_s + \hbar\omega_i$ のようにエネルギー保存則を守るように行われる。例えば、1.55 eV の光が 0.9 eV の Signal 光と 0.65 eV の Idler 光に下方変換される。この過程でどのエネルギーの光が増幅されるかは、非線形光学結晶における位相整合条件を選ぶことで (決まった範囲で) 自由に選ぶことができる。実際には、Signal 光と Idler 光を発生させた後、別の非線形光学結晶を用いて、基本波と Signal/Idler の和周波 ($\omega_f + \omega_s$)、Signal/Idler の二倍波・三倍波 ($2\omega_s, 3\omega_s$)、Signal と Idler の差周波 ($\omega_s - \omega_i$) といったものを発生させることで、0.1 eV から 4 eV までの幅広いエネルギーの光を発生させることができる。TTF-CA におけるテラヘルツ波励起の研究では、0.65 eV の Idler 光の 2 倍波として発生させた 1.3 eV の光をプローブとして用いた。OPA 出射後の光には変換されずに残った基本波が多く含まれているので、それをカットするために波長 850 nm 以上の光のみを透過する赤外フィルター (IR85) を挿入した。本節の研究に

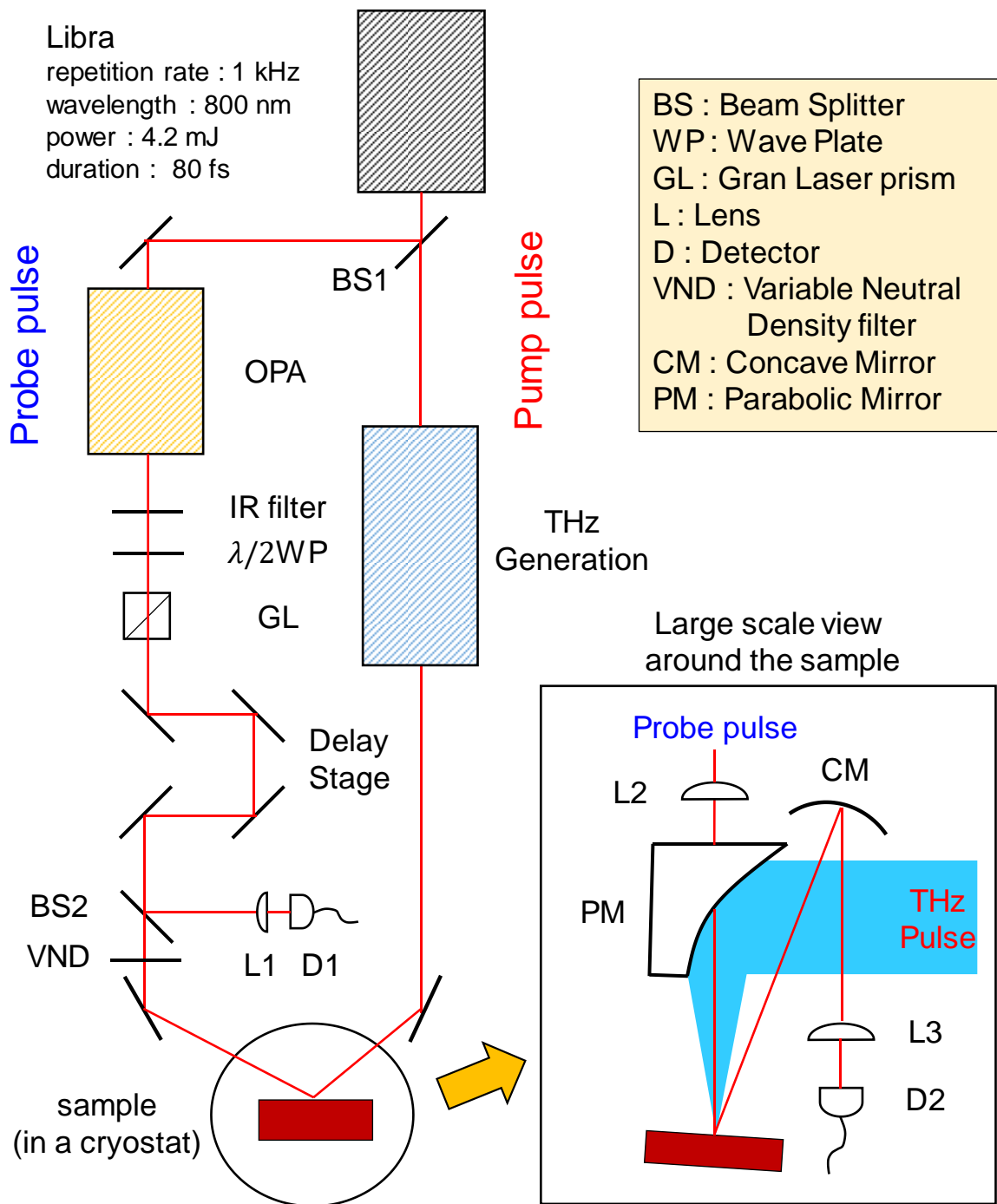


図 2.23 TTF-CA におけるテラヘルツ波励起の実験で使用した光学系の概略

において、ポンプ光（テラヘルツ波）とプローブ光（1.3 eV）の光は試料の a 軸偏光で入射する必要がある。発生するテラヘルツ波の偏光方向は縦偏光で固定されている一方で、OPA から出た 1.3 eV の光は横偏光であるため、 $\lambda/2$ 波長板（ $\lambda/2$ WP）を用いて偏光を回転させた。また、偏光の精度を高めるために、グランレーザープリズム（GL）を挿入した。その後、プローブ光は、光路差を調整するためのディレイステージを通過し BS2 に入射する。ここで分けられた光の一方は、レンズ（L1）で集光されて Si フォトディテクター（D1）に入射する。この光は、リファレンス光（参照光、2.1.2 参照）として用いる。もう一方の光は、強度を調整するための可変 ND フィルター（VND）を通過した後、レンズ（L2）を通して試料に集光される。このとき、光は、テラヘルツ波を集光するための放物面鏡（PM）に空けられた穴を通過して試料に入射する。試料から反射した光は、凹面鏡（CM1）によって平行光に直された後、レンズ（L3）で集光されて Si フォトディテクター（D2）に入射する。

試料におけるポンプ-プローブ測定のための調整 テラヘルツ波発生光学系の調整については、既に記した。ここでは、テラヘルツ波発生光学系以外の調整について述べる。テラヘルツ波発生光学系の調整を終えた時点で、テラヘルツ波とサンプリングパルスの焦点は一致している。この状態で、サンプリングパルスが最もよく通る位置にピンホール（50 μm 程度）を置き、そこへプローブ光を集光する。同時に、後に使用する He-Ne レーザーもピンホールに通しておく。以上の操作により、ポンプ光とプローブ光は空間的に重ねることができる。次に、時間的な重なりを調整する。これは、ポンプ光とプローブ光の光路長をそろえることに相当する。光学系を設計する際におおよその光路長は同じになるようにしてあるので、後はディレイステージを動かしてポンプ光とプローブ光が時間的に重なるようにすればよい。そのためには、ポンプ光とプローブ光が同時に入射した際に、プローブ光の応答（透過率や反射率など）が大きく変化する試料を用意すればよい。本研究では、テラヘルツ波の電場波形を計測する際に用いた ZnTe 結晶を用いた。800 nm（1.55 eV）の光の偏光回転を観測する EO サンプリングについては既に述べたが、1.3 eV の光もテラヘルツ波によって偏光が回転するので、これを用いて時間原点を決定することができる。

次に、ビームが集光されている位置に試料を置き、試料から反射したプローブ光を検出器まで導く。このとき、プローブ光を強く入れすぎると試料が損傷するため、まずはプローブ光と同軸で入射させた He-Ne レーザーを用いる。He-Ne レーザーは可視光なので調整がしやすい。また連続光（CW）なので単位時間当たりのレーザーの強度が小さく、試料を傷める心配がない。He-Ne レーザーの光を検出器に入れるように調整すると、プローブ光も検出器に入射するようになる。

2.3 フーリエ変換赤外顕微分光測定

測定装置の概要 赤外領域の定常分光を行うための手法としてフーリエ変換赤外分光（Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR）がある [81,82]。図 2.24 に FTIR 顕微分光装

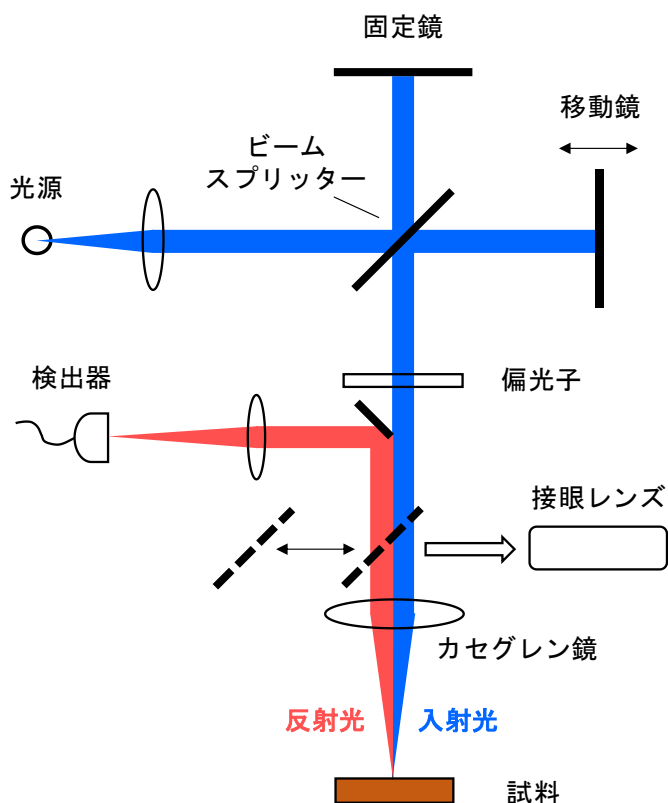


図 2.24 FTIR 顕微分光装置の概略

置の概略図を示す。光源から出た光はコリメートされた後、マイケルソン干渉計に入射する。干渉計を経た光は偏光子とカセグレン鏡を通過して試料に集光される。試料からの反射光はカセグレン鏡でコリメートされた後、検出器に入射する。また、光路を切り替えることで、試料位置を顕微鏡で観測できるようになっている。

FTIR の特徴は光路に干渉計が組み込まれていることである、干渉計の光路差を x 、干渉後の光の強度を光路差の関数として $I(x)$ と書くと、

$$I(x) \propto A(\lambda) \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \right) \quad (2.11)$$

となる。ここで、 $A(\lambda)$ は波長 λ における干渉前の光の強度を表す。(2.11) 式を波数 $\nu (= 1/\lambda)$ を使って書き変え、波数領域において足し合わせると以下ようになる。

$$I(x) \propto \int_0^{\infty} A(\nu) (1 + \cos(2\pi\nu x)) d\nu \quad (2.12)$$

右辺の第二項はインターフェログラム ($= F(x)$) と呼ばれる。さらに、関数 $A'(\nu) (= A'(-\nu) = A(\nu)/2)$ を導入することで、インターフェログラムを書き変えると、

$$F(x) \propto \int_{-\infty}^{\infty} A'(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu \quad (2.13)$$

となる。よって、干渉計を動かして得られるインターフェログラムをフーリエ変換することで、波数領域のスペクトルを得ることができる。FITR の優れている点は、このようにして全波数領域のスペクトルを一度に取得できるところにある。これにより、回折格子などのモノ

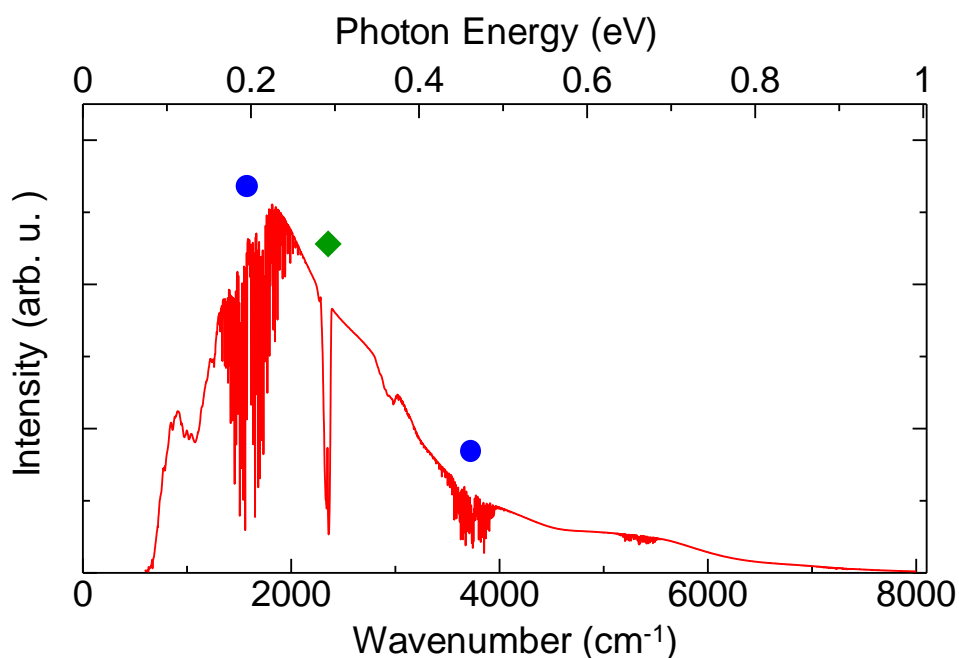


図 2.25 Al ミラーを用いて測定したスペクトル
青丸が水蒸気、緑四角が二酸化炭素の吸収。

クロメーターを使う分光装置に比べて短時間で測定を行うことができ、時間当たりの S/N 比を向上させることができる。また、レーザーを用いて干渉計の位置を正確に測定できるので、スペクトルの横軸（波数）の精度が高いことも特徴である。

本研究では FTIR 分光装置として日本分光株式会社製 FT/IR-6200 及び同社製顕微ユニット IRT-5000 を用いた。光源、偏光子、ビームスプリッター、検出器は測定する波長領域によって用いる素子が異なる。本研究では光子エネルギー 0.1 ~ 1 eV の領域が測定できればよいので、これらの素子にはそれぞれグローバーランプ、ワイヤーグリッド、KBr、液体窒素冷却型 MCT (HgCdTe) を用いた。実際に測定を行う上では、まず反射率が既知である Al ミラーのスペクトルを測定し、それを基準にして試料の反射率を決定した。また、低温測定を行うクライオスタット内部には、入射光に対する試料の傾きを調整する機構が備え付けられていないので、あらかじめ室温においてゴニオメーターを用いた測定を行い、それと比較することで反射率の絶対値を決定した。図 2.25 に Al ミラーによって取得したスペクトルを示した。1300 ~ 2000 cm^{-1} 、2350 cm^{-1} 、3500 ~ 4000 cm^{-1} に構造が見られるが、これらは大気中の水蒸気（青丸）と二酸化炭素（緑四角）の吸収によるものである。これらの吸収は測定に悪影響を及ぼす。特に、1300 ~ 2000 cm^{-1} の吸収は測定したいスペクトル領域と重なる。本研究ではこの吸収による悪影響を避けるために顕微ユニットの周りを乾燥空気でパージした。これにより、青丸で示した水蒸気の吸収は抑えることができる。

クラマースークロニヒ変換 物質の光学定数を全て知るためには、反射してきた光の強度だけでなく、位相の情報も必要になる。しかし、通常検出器を用いた反射測定で得られるのは強度の情報のみである。そこで、反射測定から他の光学定数を求める際にはクラマー

ス・クロニツヒ変換 (KK 変換) と呼ばれる計算を行うことが多い [7]。以下でその説明を行う。

光が入射する以前には分極が存在しないという因果律から、複素感受率の実部 χ' と虚部 χ'' には次のような関係が成り立つ。

$$\begin{aligned}\chi'(\omega) &= \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \\ \chi''(\omega) &= -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'\end{aligned}\tag{2.14}$$

ここで、 P は主値積分を表す。これと同様にして垂直反射率 R と反射時の位相変化 θ には次の関係が成り立つ。

$$\theta(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\ln\sqrt{R(\omega')}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'\tag{2.15}$$

つまり、全周波数領域の R が求められていれば、そこから (2.15) 式を用いて θ を計算することができる。そして、 R と θ の両方が分かっている場合、例えば次式のようにして他の光学定数を求めることができる。

$$\begin{aligned}n &= \frac{1 - R}{1 + R - 2\cos\theta\sqrt{R}} \\ \kappa &= \frac{2\sin\theta\sqrt{R}}{1 + R - 2\cos\theta\sqrt{R}}\end{aligned}\tag{2.16}$$

ここで、 n と κ は屈折率と消衰係数である。実際の測定においては周波数 0 から ∞ の全ての領域における反射率を測定することは不可能である。そのため、Roessler らの方法を用いて有限のスペクトルから光学定数を計算することが多い [83]。本研究でもその方法に従った。

2.4 実験で使用した試料について

本研究において実験を行った物質は、TTF-CA と TTF-QBrCl₃ の二つである。実験では、ともに単結晶試料を使用した。TTF-CA については、過去に本研究室で共昇華法 [61] によって作成された試料を用いた。結晶の形にはばらつきがあるが、典型的には 1.0 mm × 0.7 mm × 0.3 mm 程度の大きさで直方体状である。通常、最も大きな面が ab 面であり、長軸方向が a 軸である。低温測定用のクライオスタットにサンプルを取り付ける前には、可視領域の偏光反射スペクトルを測定し、 a 軸の方向を確かめた。

TTF-QBrCl₃ 試料は、産業技術総合研究所の堀内佐智雄博士に提供していただいた。結晶形状等は、TTF-CA と同様である。

第3章 有機電荷移動錯体 TTF-CA の基礎物性

この章では、本研究の対象物質である TTF-CA の基本的な物性について説明する。3.1 節ではまず、TTF-CA が含まれる物質のカテゴリである分子性固体と電荷移動錯体について、その特徴を簡単に説明する。次に、3.2 節では TTF-CA の結晶構造、電子状態、光学特性など、その基本的な性質を説明する。3.3 節では、TTF-CA の特異な強誘電分極発現機構である、電子型の強誘電性について述べる。本章で述べる TTF-CA の性質は、他の中性イオン性転移系電荷移動錯体にも共通する部分がある重要な性質である。

3.1 分子性固体と電荷移動錯体

TTF-CA は有機分子からなる分子性固体であり、その中でも有機電荷移動錯体の一群に属する。分子性固体とは、狭義では π 軌道を持つ有機分子によって構成される物質のことを指す。分子性固体に共通する特徴としては、①異方性の強い π 軌道の電子が物性を支配するため、低次元の電子系が形成されやすい、②弱いファンデルワールス結合によって結晶が形成されているため格子が変形しやすく、強い電子 - 格子相互作用が存在する、③分子間のトランスファーエネルギーが比較的小さいため、相対的にクーロン相互作用が強く働くようになる、④構成要素である有機分子の種類が無数に存在するため、多様な物質設計が可能である、などといった点が挙げられる。これらのような特徴をもつ分子性固体においては、モット絶縁体、電荷秩序、電荷密度波 (Charge Density Wave: CDW)、スピン密度波 (Spin Density Wave: SDW)、超伝導、といった多彩な電子相が形成され、物質科学の一大分野として精力的に研究がなされている [84,85]。本研究で対象とする TTF-CA とそれを中心とした物質群も、これら①~④の特徴を有している。

分子性固体のうち有機電荷移動錯体とは、イオン化エネルギーの小さい電子供与性のドナー分子 (Donor: D) と、電子親和力の大きい電子受容性のアクセプター分子 (Acceptor: A) から構成され、電荷移動相互作用を持つ物質のことである。後に紹介する TTF と CA 以外の例として、ドナー分子では BEDT-TTF (Bis[ethylenedithio]tetrathiafulvalene) や、TMTSF (tetramethyl tetraselena fulvalene)、アクセプター分子では TCNQ (7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) や DCNQI (dicyanoquinone diimine) などが挙げられる (図 3.1)。また、ドナー分子、アクセプター分子の一方のみが有機分子でもう一方が陽イオン (もしくは陰イオン) である物質も存在しており、そのような場合でも系の物性を支配するのが π 軌道の電子である場合には、有機電荷移動錯体として考えることができる (e.g. TMTSF₂X)。

有機電荷移動錯体においては、これらの平面状の分子が軌道を重ねるように積層し、一次元や二次元の低次元電子系が構成される。分子の積層の仕方には多くの種類があるが、二種

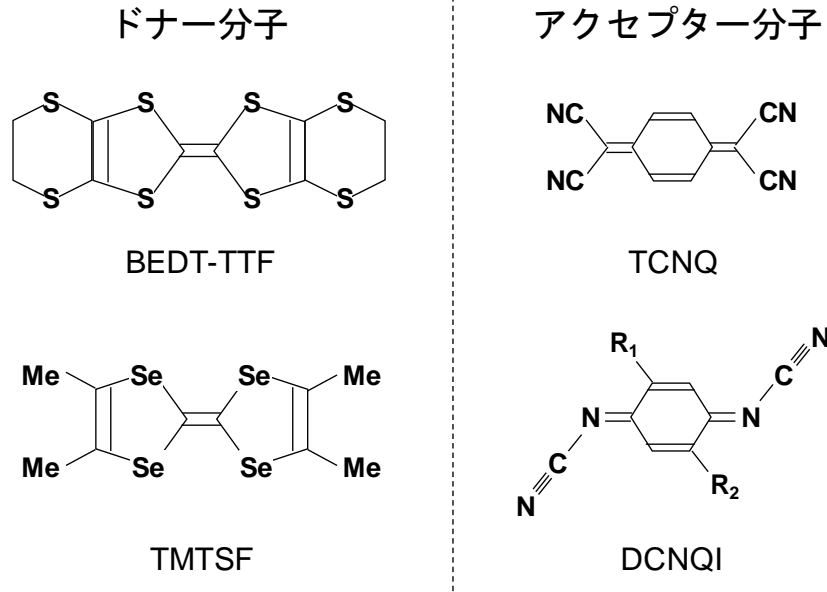


図 3.1 ドナー分子とアクセプター分子の例

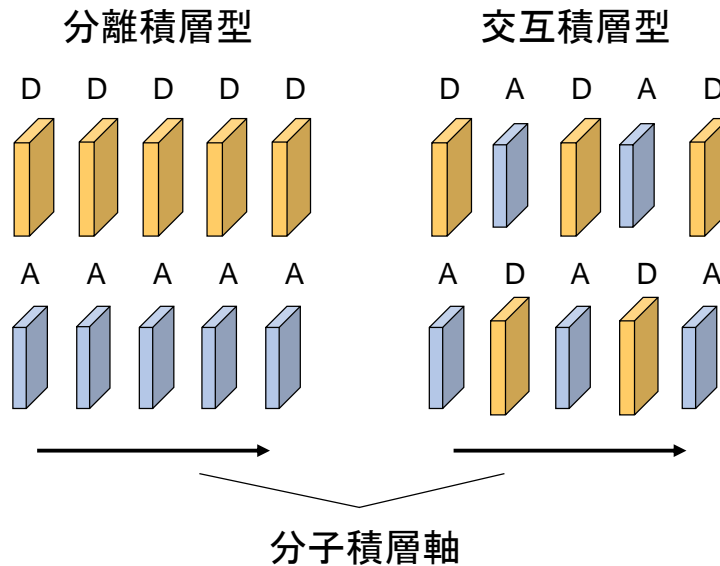


図 3.2 一次元有機電荷移動錯体における分離積層と交互積層

類に大別される。図 3.2 に、一次元系の場合の典型例を示す。- DDDD - (- AAAA -) のようにドナー分子とアクセプター分子が別々に積層する物質を分離積層型、- DADA - のようにそれらが互い違いに積層する物質を交互積層型と呼ぶ。分離積層型の有機電荷移動錯体の例としては、有機伝導体あるいは CDW 系として多くの研究がなされている TTF-TCNQ (一次元系) や、数多くの有機超伝導体が発見された $(\text{BEDTTTF})_2X$ (二次元系) の物質群が挙げられる [86-90]。一方、本研究で対象とした TTF-CA とその類縁物質は全て交互積層型の有機電荷移動錯体である。以上の分類は分子の積層構造によるものであるが、有機電荷移動錯体は、分子の電子状態によって中性の錯体とイオン性の錯体に分けることもできる。中性の錯体では電荷の移動が生じていないが、イオン性の錯体ではドナーからアクセプターに

電子の移動が生じ、各分子がイオン化する。TTF-CA は、常温常圧では中性状態にあるが、中性とイオン性の相境界付近に存在する物質であり、温度・圧力などの外場によって中性とイオン性の間の相転移を示す稀有な物質である [91,92]。次節では、そのような特異な性質をもつ TTF-CA の物性について説明する。

3.2 TTF-CA の基礎物性

TTF-CA の結晶構造 交互積層型電荷移動錯体の TTF-CA は、ドナー分子の TTF とアクセプター分子の CA (図 3.3 (a)) で構成される。図 3.3 (b) ~ (d) は TTF-CA の結晶構造を表した図である。この物質が、 a 軸方向に分子が積層した異方的な構造を持つことが分かる [93,94]。この異方性により、TTF-CA は擬似的な一次元電子系となる。実際に、 a 軸方向の電気伝導度 (約 10^{-6} S/cm) は b, c 軸方向のものよりも一桁程度大きく、光学スペクトル (後述) も特徴的な異方性を示す [95-97]。また、一次元鎖に直交する方向の構造に注目すると、 b 軸方向には同種分子が、 c 軸方向には異種分子が並ぶ構造を持つ。

詳細は後述するが、TTF-CA は温度や圧力の変化によって分子価数が変化する中性—イオン性転移という相転移を示す。それぞれの相での空間群は、中性相で $P2_1/n$ 、イオン性相で Pn である。それぞれの相における対称操作を分かりやすく示したのが図 3.4 である [94]。図は、TTF-CA 結晶を c 軸方向から見たものであり、左がイオン性相、右が中性相を表す。中性相の空間群 $P2_1/n$ は点群 $2/m$ に対応している。これは 2 回軸と鏡映面からなる点群であり、反転対称性を持つ。図 3.4 右の黒丸が反転中心を表しており、各分子の上に反転中心があることが分かる。空間群 $P2_1/n$ では、点群 $2/m$ の 2 回軸が 2 回らせん軸、鏡映面が軸グライド (映進) に変化する。TTF-CA の中性相においては、2 回らせん軸はユニットセルの $1/4$ の高さに、 b 軸に平行に 2 本存在する (図 3.4 右の 2_1 と描かれた軸)。この場合の 2 回らせん軸は、 b 軸方向にユニットセルの半分だけ平行移動を行い、 180° 回転を行う操作である [98]。また、 a 軸に平行に描かれている 1 点鎖線 n が ac 面に平行な軸グライドを表す。この場合の軸グライドは、 ac 面の対角線方向に半分だけ平行移動を行い、鏡映を行う操作である。まとめると、TTF-CA の中性相における対称操作は、恒等変換、反転、2 回らせん、軸グライド、の 4 つである。

一方、イオン性相では、図 3.4 左に黒矢印で描かれた TTF と CA 分子の a 軸方向の二量体化が生じ、対称性が変化する。このとき生じる分子変位の大きさは 0.085 \AA であり、分子間距離 3.61 \AA の約 2.4% と非常に大きい [43]。この分子 (格子) 変位にはスピンパイエルス機構が寄与していると考えられている (後述)。イオン性相の空間群 Pn は点群 m に対応しており、これは鏡映面、もしくは 2 回回反軸からなり反転対称性がなく極性をもつ点群である。このことから、TTF-CA のイオン性相が強誘電分極を持つことが示唆される。中性相の図と見比べると、反転中心 (黒丸) と 2 回らせん軸 (2_1) が消失していることが分かる。これにより、TTF-CA のイオン性相における対称操作は、恒等変換、軸グライド、の 2 つのみとなる。

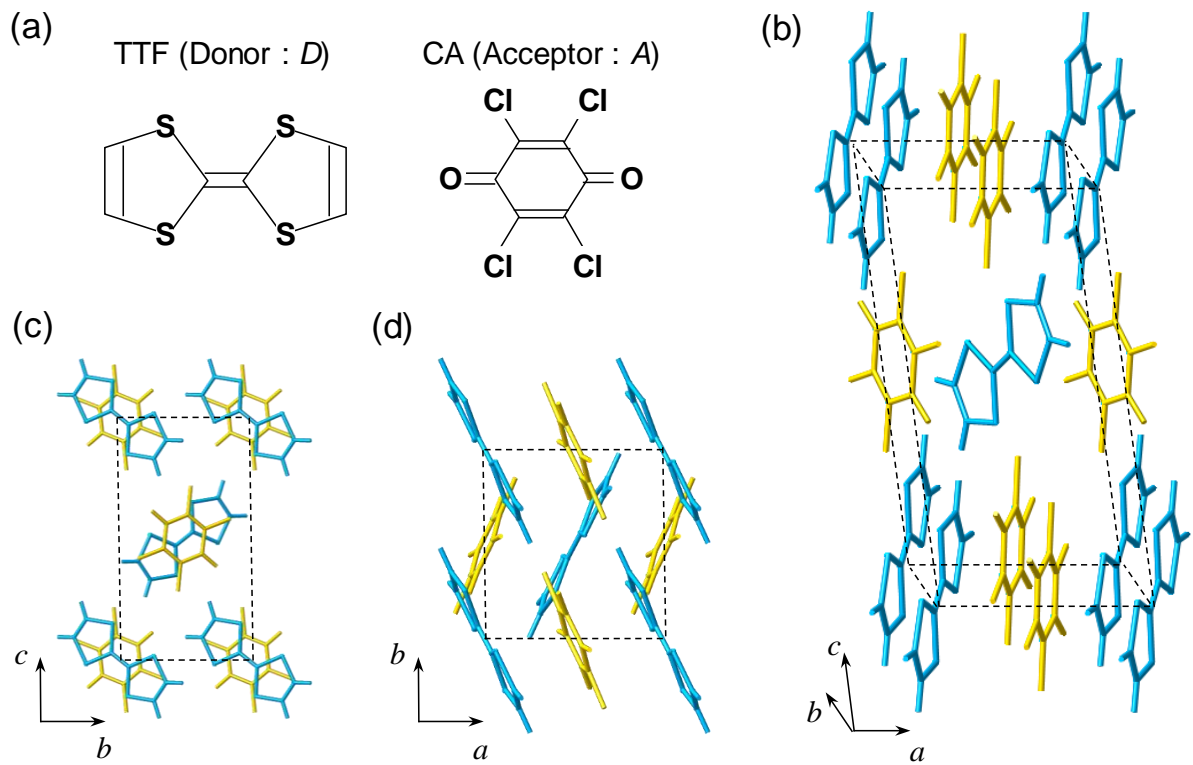


図 3.3 (a) TTF 分子と CA 分子の構造、(b) TTF-CA の結晶構造、
(c) *a* 軸方向から見た結晶構造、(d) *c* 軸方向から見た結晶構造

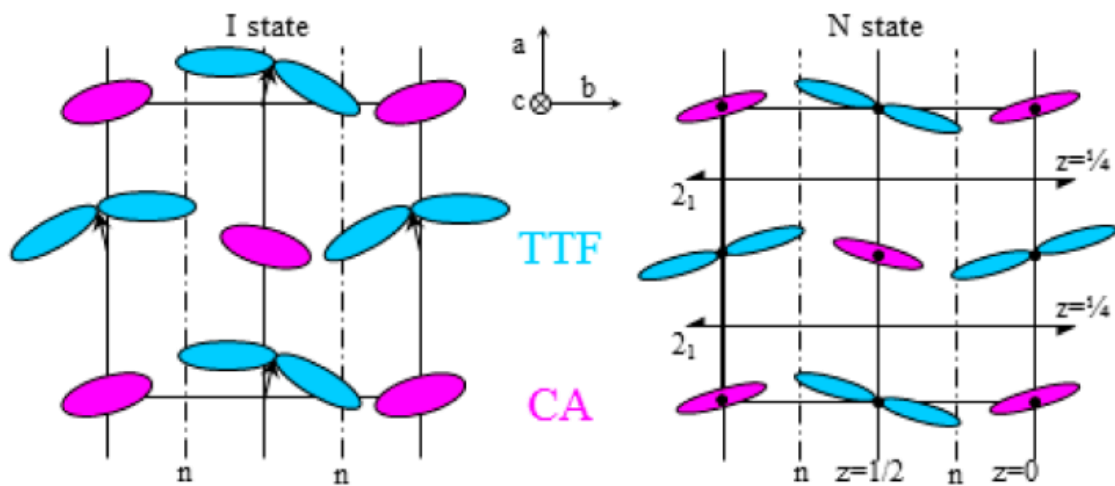


図 3.4 TTF-CA の対称操作を表した図。左がイオン性相、右が中性相。
・ (黒丸) : 反転中心、 2_1 : 2 回らせん軸、 n : 軸グライド面
[94]より。

TTF-CA の電子状態 TTF-CA の中性相とイオン性相における電子状態の模式図を、図 3.5 に示す。電荷移動が生じるのは積層軸方向であるので、 a 軸の一次元鎖を抜き出して描いている。また、その下には、TTF 分子の最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO) と CA 分子の最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO) を示した。中性相では TTF の HOMO を二つの電子 (赤矢印) が占有しており、各分子は電荷を持たない中性状態にある (D^0, A^0)。一方で、イオン性相では、TTF の HOMO から CA の LUMO に電子が一つ移動する [91,92]。これにより、TTF と CA はイオン化し、それぞれ+と-の電荷を持つようになる (D^+, A^-)。このような相転移を、中性イオン性転移という。この相転移が生じるメカニズム、及び、付随する様々な物性の変化については、順を追って説明していく。ドナーからアクセプターへどれだけの電荷が移動したかは電荷移動量 ρ で表し、中性相とイオン性相は ρ の大きさによって区別される。図 3.5 の模式図では、中性相で $\rho = 0$ 、イオン性相で $\rho = 1$ のように描いているが、実際には π 軌道からなる TTF の HOMO と CA の LUMO の波動関数は a 軸方向に伸びており、トランスファーエネルギーにして約 0.2 eV の有限の重なりが存在する [99]。この波動関数の重なりにより二つの軌道は混成し、 ρ は中性相で約 0.3、イオン性相で約 0.6 という 0 と 1 の中間の値をとる [100]。

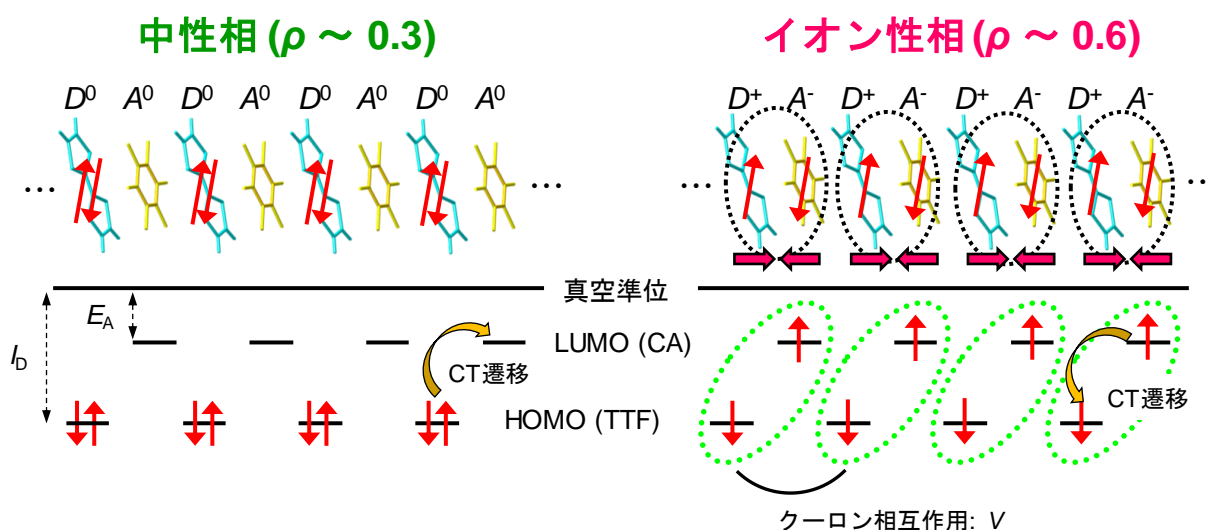


図 3.5 TTF-CA の中性相とイオン性相における電子状態

スピンパイエルス転移 次に、スピンパイエルス転移について簡単に述べる。分子間の電子励起に必要なエネルギーに比べてトランスファーエネルギーが小さいことから、各分子に電子が局在していると考えられる。電子励起が生じない場合でもスピンの自由度は存在するが、イオン性相のスピンの系は一次元反強磁性ハイゼンベルグモデルによって表すことができる。このとき、基底状態は、図 3.6 (c) のようにスピンの向きが交互に並んだ反強磁性的な状態になる。この場合、バンド構造は図 3.6 (c) 中央のようになり、スピン励起は図 3.6 (c) 下段のようにギャップレスになる。この状況の対極にあるのが、(a) のような孤立したスピン対からなる一次元鎖である。励起状態と基底状態はそれぞれ一重項状態 (シングレット) と三重項状態 (トリプレット) であり、スピン励起は明確なギャップを持つ。ここで、(b) のような

両者の中間の状況を考える。一重項と三重項の孤立した準位はバンドを形成するが、(c) のような連続的なバンドを形成するには至らない。このときのスピンの励起は (b) 下図のようになりギャップが存在する。(c) の状態と (b) の状態を比べたときに、スピン励起にギャップが生じることによる磁気的なエネルギー利得が、格子歪みによるエネルギー損失を上回る場合、格子は自発的に歪み、スピンはシングレットを組む。これによりスピンの自由度は消失する。このような転移をスピンパイエルズ転移という [84,101]。一次元反強磁性ハイゼンベルグモデルにおいて、格子が歪むことを許すと、低温でスピンパイエルズ状態が基底状態となることが知られている。つまり、スピンパイエルズ不安定性は、系の低次元性に起因する非常に普遍的なものであると考えられる。実際に、多くの一次元電荷移動錯体は、低温でスピンパイエルズ機構による二量体化を起こす [102,103]。TTF-CA における二量体化は、中性イオン性転移の際に生じることから分かるように純粋なスピンパイエルズ転移ではないが、二量体化の駆動にスピンパイエルズ機構が大きな寄与をしていることは間違いないと考えられている [104-106]。

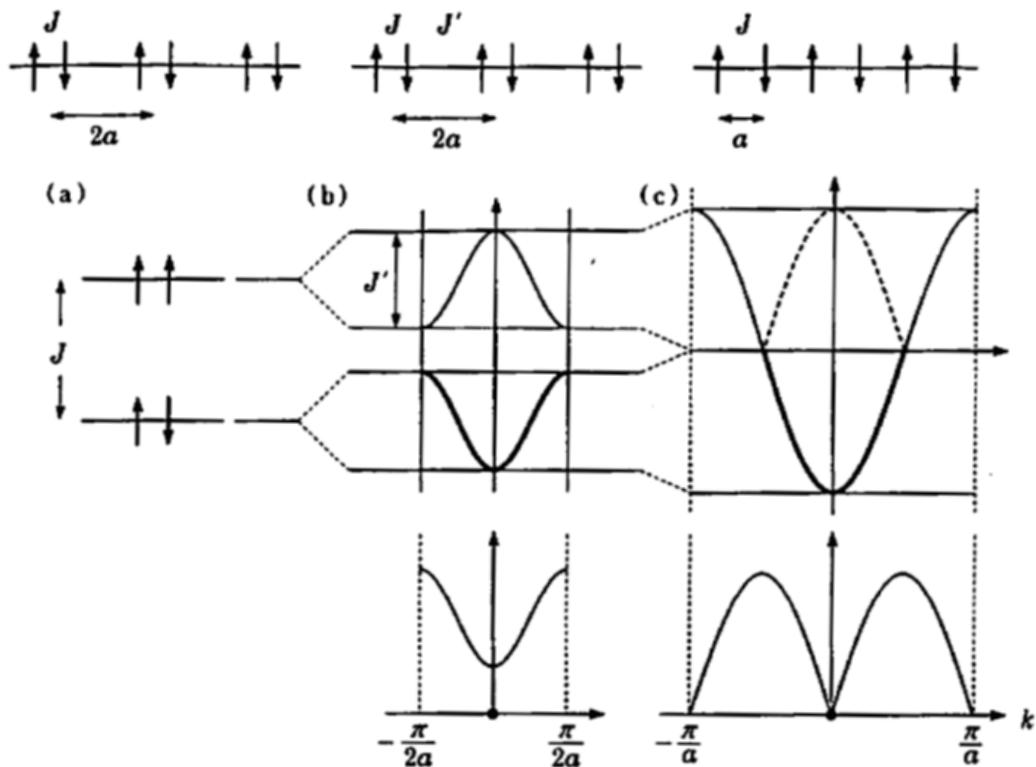


図 3.6 スピンパイエルズ相転移の模式図 (a) 孤立したスピン対。
 (b) スピンパイエルズ状態。(c) 反強磁性スピン配列。以上[84]より。
 (上段はスピン配置、中央はバンド構造、下段はスピン励起を表す)

中性—イオン性転移の定性的な理解 ここで、TTF-CA の中性イオン性転移に立ち戻り、系の基底状態が中性とイオン性のどちらになるかということ、そしてそれが何によって決定されるのかについて考える。簡単のために、トランスファーエネルギーを無視した状況を考える (図 3.5)。系のエネルギーを決めるパラメーターは、ドナー分子のイオン化エネルギー

I_D 、アクセプター分子の電子親和力 E_A 、そして D^+A^- ペア一つ当たりのクーロンエネルギー利得 V である。この設定におけるイオン性相のエネルギーは、中性相を 0 としたときに、

$$I_D - E_A - \alpha V \quad (3.1)$$

となる。ここで、 αV は一つの D^+A^- ペアが周囲の全ての D^+A^- ペアから受けるクーロンエネルギー利得を結晶全体にわたって足し上げることで得られる Madelung エネルギーである。係数 α は結晶構造によって決まり、一様な一次元格子の場合は $\alpha = 2\ln 2 \sim 1.386$ となる [107]。式

(3.1) から分かるように、 $I_D - E_A > \alpha V$ であれば基底状態は中性相となり、逆に $I_D - E_A < \alpha V$ であればイオン性相となる。また、このモデルから、電荷移動遷移 (Charge Transfer 遷移: CT 遷移) に必要なエネルギーも計算することができる。中性相における CT 遷移は、TTF の HOMO から CA の LUMO への遷移であり、必要なエネルギー $h\nu_{CT}$ は、

$$h\nu_{CT} = I_D - E_A - V \quad (3.2)$$

となる (イオン化するのが一つの DA ペアだけであることに注意する)。一方、イオン性相における CT 遷移は、CA の LUMO から TTF の HOMO へ電子を戻す遷移に対応しており、そのエネルギーは、

$$h\nu_{CT} = (2\alpha - 1)V - (I_D - E_A) \quad (3.3)$$

である。このように、系の基底状態や CT 遷移に必要なエネルギーは、錯体を構成する分子の HOMO と LUMO のエネルギー、及び、クーロン利得によって決まることが予想される。

このことを実際に示したのが、1981 年の Torrance らの研究である。Torrance らは、様々な交互積層型有機電荷移動錯体において、酸化電位と還元電位の差 $\Delta E_{redox} = (I_D - E_A) - \Delta G$ と $h\nu_{CT}$ の関係を調べた。図 3.7 に、 ΔE_{redox} と $h\nu_{CT}$ のプロットを示す。ここで ΔG は溶媒和エネルギーであり、基本的に物質に拠らず約 3.9 eV と見積もられている。そのため、図 3.7 は $h\nu_{CT}$ と $I_D - E_A$ のプロットとみなしてよい。V 字型の直線は、式 (3.2) と (3.3) において $V=3.4$ eV、 $\alpha V=4.1$ eV としたものである。また、斜線四角 (A~D) が常温常圧においてイオン性の物質、白四角 (E~Z) が中性の物質である。このプロットから、① $I_D - E_A$ の大きさによって物質が中性とイオン性に分けられていること、② CT 遷移のエネルギーが

(3.2)、(3.3) 式によって大まかに表すことができる、ということが分かる。また、赤四角で示した TTF-CA は、ちょうど中性とイオン性の相境界 (縦点線) 付近に位置しており、何らかの外場によって中性からイオン性への相転移を起こすことが期待される。実際に、Torrance らは、TTF-CA を含むいくつかの中性の錯体が圧力印加によりイオン性相への相転移を起こすことを見出した。相転移に必要な圧力は、TTF-CA の場合で約 10 kbar である。このような相転移が存在しうることは理論的には予想されていたが [107]、実験的に確かめられたのはこの研究が初めてである。この相転移は、圧力印加に伴う格子定数の減少によって Madelung エネルギーが上昇し、相境界が図 3.6 上で右にシフトしたために生じたのだと理解することができる。相転移の駆動力に関して、格子定数の減少によるクーロンエネルギーの利得が主要な役割をしているということは、理論的な研究でも指摘されている [108]。TTF-CA が他の錯体に比べて興味深いのは、温度変化によっても中性イオン性相転移が生じ

る点である [92]。このことは、TTF-CA が、図 3.7 にあるように室温において相境界に非常に近いところに位置しており、温度低下による比較的小さな格子定数の減少によっても相転移を起こすということを表している。

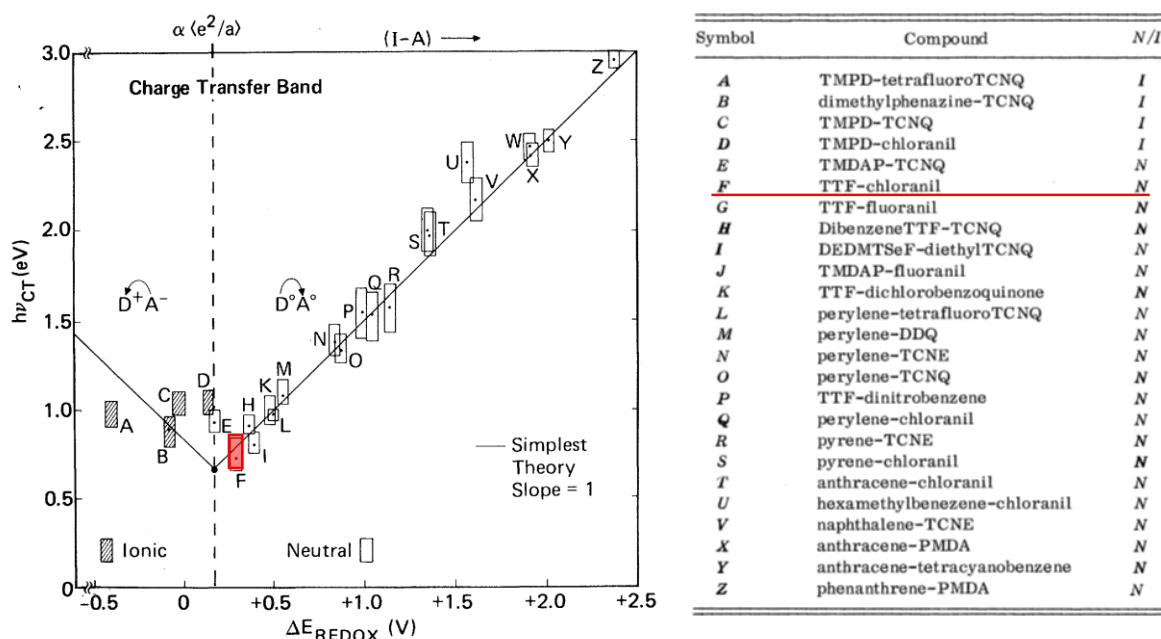


図 3.7 種々の電荷移動錯体における電荷移動遷移エネルギーの物質依存性[91] (赤で示したのが TTF-CA)

TTF-CA の光学スペクトル TTF-CA の中性イオン性転移は、TTF-CA の構造、伝導性、誘電性、磁性といった様々な性質に劇的な変化をもたらす。以下では、光学スペクトルの変化についてまとめる。TTF-CA の光学スペクトルの研究は、その相転移の性質を理解するうえで重要な役割を果たすだけでなく、本研究で手法であるポンププローブ分光とも密接な関わりを持つ [97,109-112]。図 3.8 (a)、(b) に TTF-CA 単結晶における近赤外～可視の反射スペクトルを示す。(a) の上図が積層軸方向のスペクトル ($E//a$)、下図がそれに垂直な方向のスペクトルである ($E\perp a$)。スペクトルの形が両者で大きく異なることは、TTF-CA の一次元性を反映している。 $E//a$ のスペクトルで 1 eV 以下に見られるブロードなピークは分子間の CT 遷移、 $E\perp a$ のスペクトルにおける 2~4 eV の構造は分子内の電子遷移によるものである。

次に、中性イオン性転移に伴うスペクトルの変化について述べる。(b) の右図における B~E の遷移は、TTF 分子の分子内遷移に対応している。特に B のバンドは TTF の Next-HOMO から HOMO の遷移によるものであるが、このバンドは中性イオン性転移に伴い大きく強度を増していることが分かる。このことは、次のように理解することができる (図 3.8 (c))。中性状態においては、TTF の HOMO は完全に占有されているのでこのような遷移は生じない。一方で、イオン性状態においては、一方の電子が CA 分子へ移動するため B の遷移が許容となる。実際には、図 3.7 (b) 右図において中性相側でも B の遷移は観測されているが、これは軌道の混成によって、 ρ が 0.2~0.3 という 0 でない値をとるためである。ま

た、中性イオン性転移に伴うエネルギーシフトについても軌道の混成によって説明できる。一方、図 3.8 (b) 左図に示した CT 遷移のスペクトルには、中性からイオン性への転移に伴い高エネルギー側に新たな構造 A_2 が現れる。これは中性イオン性転移に伴う二量体歪みによって対称性が変化した結果、今まで禁制であった even の準位への遷移が許容になるためであると考えられている [113]。このような対称性の変化による CT バンドの活性化は、他の有機電荷移動錯体においても観測されている [114]。以上のような相転移温度 T_c 付近における急激なスペクトルの変化から、TTF-CA の中性イオン性転移は一次転移的性格を持つことが示唆される。

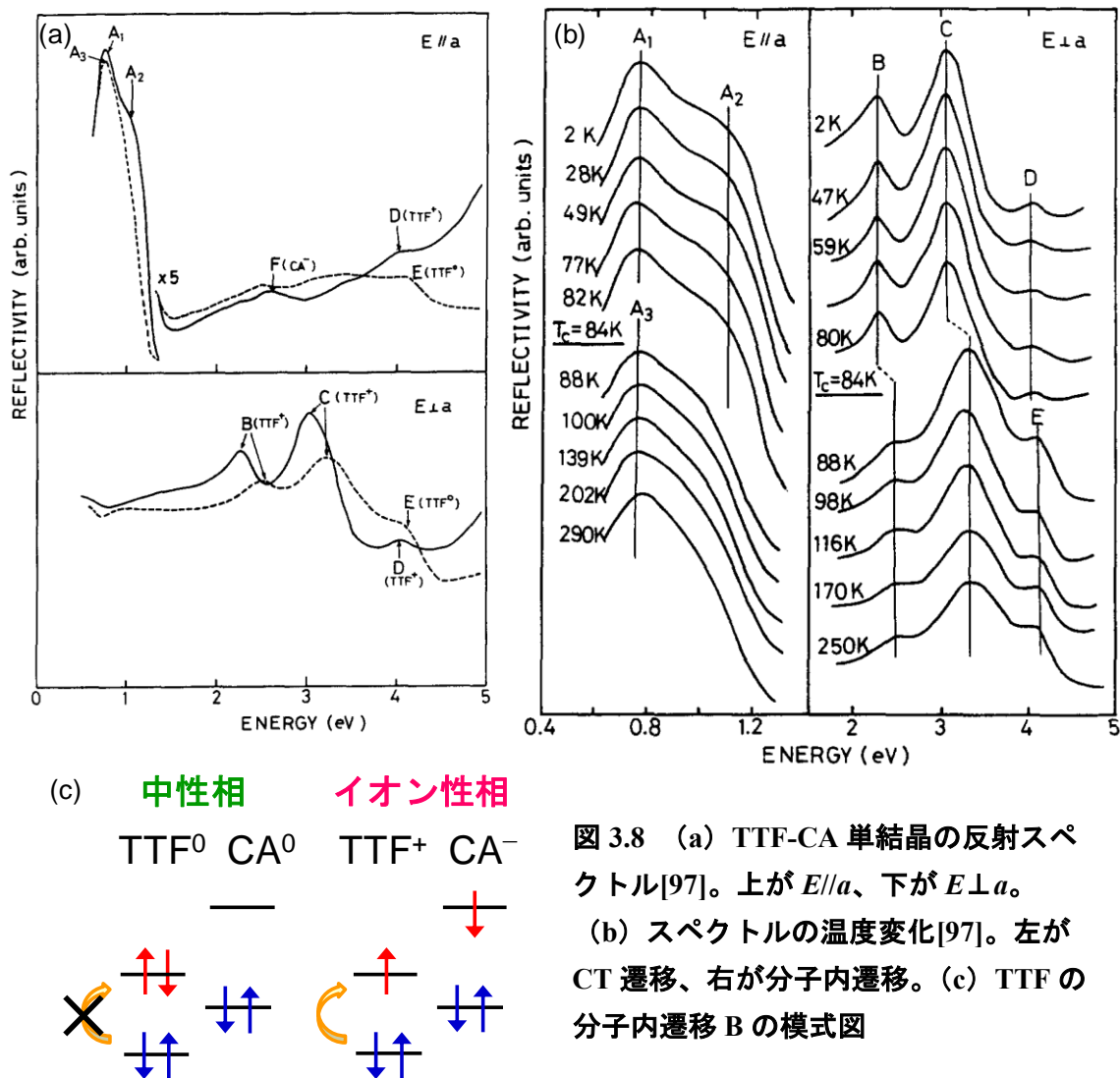


図 3.8 (a) TTF-CA 単結晶の反射スペクトル[97]。上が $E//a$ 、下が $E\perp a$ 。
 (b) スペクトルの温度変化[97]。左が CT 遷移、右が分子内遷移。(c) TTF の分子内遷移 B の模式図

電荷移動量の温度変化 TTF-CA における中性イオン性転移の一次転移的性格、特に電荷移動量の不連続な変化を端的に表すものの一つが、CA 分子の分子内振動の一つである C=O ストレッチングモードである (b_{1u} モード)。図 3.9 (a) に示されるこの振動は、CA 分子の価数によって振動数が大きく変化することが知られている (CA^0 で 1685 cm^{-1} 、 CA^{-1} で 1525 cm^{-1} [115])。これは、CA 分子に新しく加わる電子が C=O 結合の反結合性軌道に入り結合が

弱まるためである。図 3.9 (b) は第一原理計算によって計算された CA の LUMO であるが、C=O 結合の部分に電荷が集中していることが分かる [115]。価数によって振動数が変化するというこの性質を利用することで、TTF-CA における電荷移動量をプローブすることができる。図 3.9 (c) に、TTF-CA における C=O ストレッチングモードの光学電導度スペクトルの温度依存性を示した [100]。観測された振動数は 1590 cm^{-1} から 1650 cm^{-1} の間に位置しており、電荷移動量が 0 と 1 の中間の値をとっていることが分かる。また、80.5 K から 80.4 K にかけての急激な振動数の変化は、中性イオン性相転移に伴う電荷移動量の不連続な増加を表している。この振動数の温度変化から電荷移動量の温度変化を定量的に求めたのが、図 3.9 (d) の白丸である。この計算では、 ρ の変化に対して C=O ストレッチングモードの振動数が線形に変化するとしているが、これは軌道の混成を引き起こすトランスファーエネルギー ($\sim 0.2\text{ eV}$) に対して CA^0 と CA^{-1} の分子軌道のエネルギー差 ($\sim 0.015\text{ eV}$) が十分小さいことから正当化される [97]。電荷移動量は、中性相で約 0.3、イオン性相で約 0.6 となっており、同じ相の中でも緩やかに温度変化する。また、相転移点において約 0.2 の不連続な飛びがあり、TTF-CA の相転移が一次転移的であることをはっきりと示している。

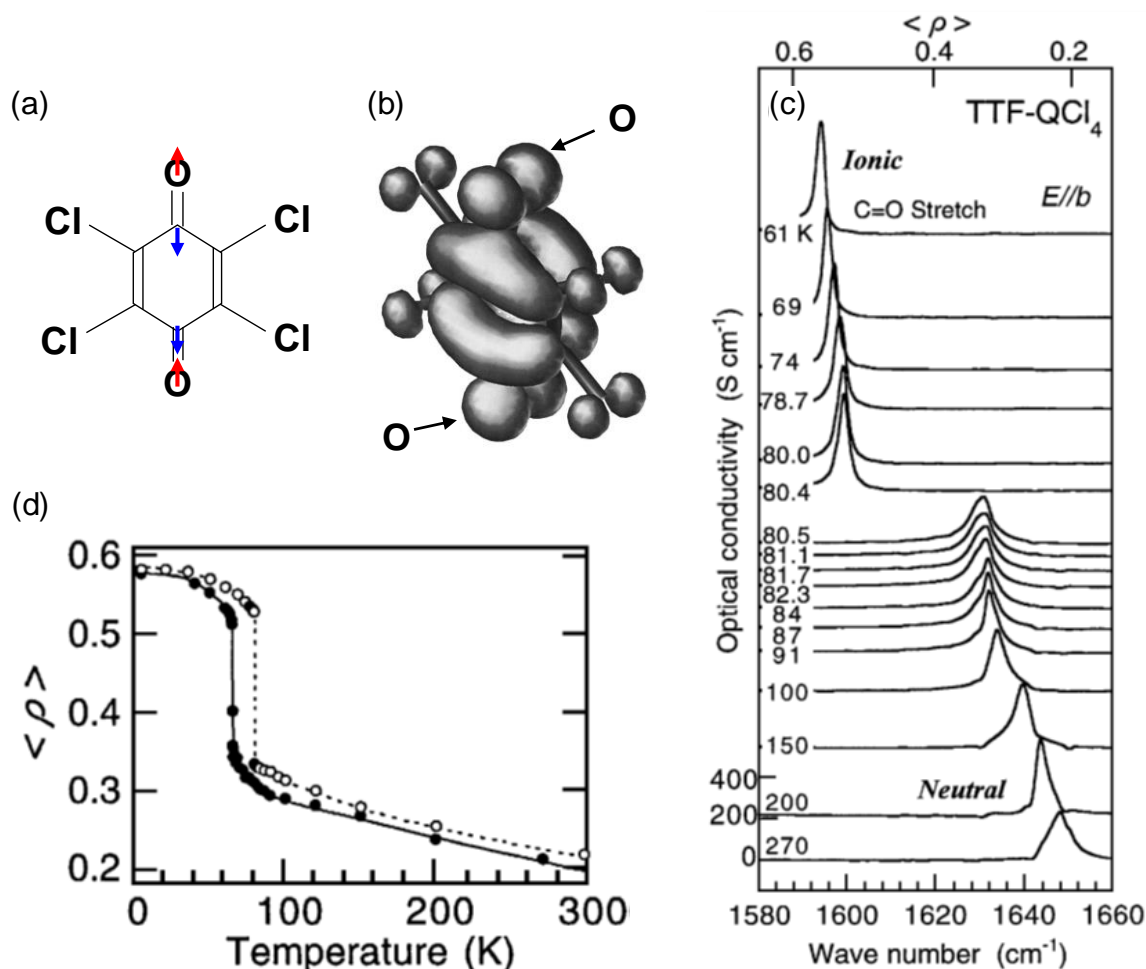


図 3.9 (a) CA 分子の C=O ストレッチングモード (b_{1u} モード)。(b) 第一原理計算により求めた CA 分子の LUMO の分子軌道[115]。(c) TTF-CA における C=O ストレッチングモードの温度変化[100]。(d) C=O ストレッチングモードの周波数変化から求めた電荷移動量 ρ の温度依存性 (白丸) [100]。

3.3 TTF-CA の電子型強誘電性

この節では、TTF-CA の特徴的な性質である電子型強誘電性について説明する。変位型強誘電体を例にボルンの有効電荷という概念について説明した後、TTF-CA の強誘電性について調べた先行研究について紹介する [116]。ボルンの有効電荷を用いて、TTF-CA と一般的な変位型強誘電体を比較することで、電子型強誘電体の性質を理解することができる。以下の記述は文献 [85] を参考にした。

まず、電子型強誘電性を考える前に、代表的な強誘電分極発現機構の一つであるイオン変位型の強誘電性について考える。例として、ペロブスカイト型の結晶構造を持つ BaTiO_3 について説明する (図 3.10 (a))。この物質では、強誘電相転移の際に格子歪みが生じ、陽イオンの Ti^{4+} と陰イオンの O^{2-} がそれぞれ逆方向に変位する (図 3.10 (b))。このイオン変位が自発分極を生み出すため、このようなタイプの強誘電体は変位型強誘電体と呼ばれる。イオン変位によって生じる自発分極 P_s は、

$$P_s = \frac{1}{V_0} \sum_i e Z_i \Delta r_i \quad (3.4)$$

として表すことができる。ここで、 V_0 はユニットセルの体積、 e は電気素量、 Z_i はイオンの価数、 Δr_i はイオンの変位量を表す。また、和はユニットセル内のイオンについてとる。しかし、厳密には自発分極へ寄与するのはイオン変位だけではない。 BaTiO_3 において、Ti を $4+$ 、O を $2-$ とした場合に (3.4) 式から得られる自発分極の値は約 $16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、実測値の約 $27 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と比べて少し小さい。この差は、電子分布の変化によってもたらされると考えられる。酸素の $2p$ 軌道を例に考える。図 3.10 (b) ではイオン変位によって電子分布 (オレンジ) は変化しないとしたが、実際には Ti イオンが近づいた側では軌道の混成が強まるので、電子分布は図 3.10 (c) のような非対称な形になる。この変化は電子が移動したことと等価なので分極を生む。この寄与により生じる分極の方向はイオン変位による分極の方向と同一であり、(3.4) 式から求めた自発分極の値が実測値より小さいことと矛盾しない。このような電子分布の変化による寄与は、(3.4) 式の電荷 Z_i を Z_i^* と変更することで形式的に取り込むことができる。

$$P_s = \frac{1}{V_0} \sum_i e Z_i^* \Delta r_i \quad (3.5)$$

Z_i^* はボルン有効電荷と呼ばれる。 BaTiO_3 において Ti のボルン有効電荷は約 $7+$ であり、元の電荷 $4+$ より大きい [117]。この差が電子分布の変化による寄与を表している。以上のように、 BaTiO_3 の自発分極には電子分布の変化も寄与するが、その寄与は小さく ($Z_i \lesssim Z_i^*$)、大部分の分極はイオン変位によって生み出される。

従来は、TTF-CA も変位型の強誘電体であると考えられていた。これは、中性イオン性転移の際の二量体化によりイオン変位が生じるからである (図 3.11 (a))。図では、正の電荷を持つ TTF 分子が右方向に、負の電荷を持つ CA 分子が左方向に変位することで右向きの変位型二極子モーメント (P_{ion}) が生じる。空間群からは、この二量体変位が三次元的秩序を持つこ

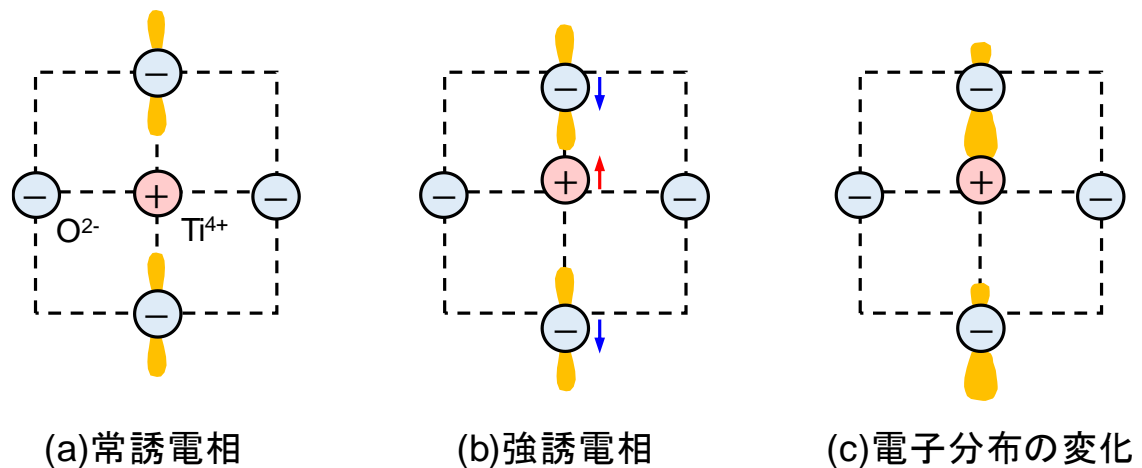


図 3.10 (a) BaTiO₃ 常誘電相の原子配置の模式図。(b) BaTiO₃ 強誘電相の原子配置の模式図。矢印はイオン変位。(c) 強誘電相における電子分布の変化。以上[85]の図を改変。

とが分かり、マクロな分極の形成が予想される。 T_c 近傍で比誘電率が急激に上昇すること、さらには、レーザー照射によりイオン性相で第二高調波が発生することも、イオン性相における強誘電分極の存在を示唆していた [118,119]。実際に、TTF-CA の類縁物質である TTF-BA (tetrathiafulvalene-*p*-bromanil) は、スピンパイエルス機構によるイオン変位によって自発分極を生じる [120]。

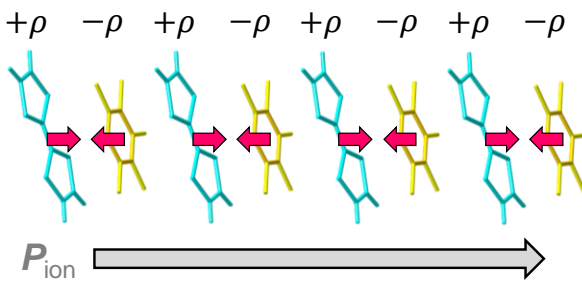
以上のように、強誘電性の傍証は多く存在していたが、その直接の証拠である自発分極は、TTF-CA の絶縁性が低く、非線形伝導が生じる等の理由から [96]、後に述べる 2012 年の報告まで例がなかった。そのため、実験よりも先に理論の方面から TTF-CA の強誘電性に関する研究が行われた。自発分極は、Berry 位相を用いることで量子力学的に計算することができる [121,122]。数年前に、この手法により、TTF-CA の自発分極を計算した論文が 2 本報告された [123,124]。それらの研究によって求められた自発分極の値は $8\sim 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、古典的な点電荷モデルの結果 ($0.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) と比べてはるかに大きいものであった。さらに驚くべきことに、自発分極の向きはイオン変位の方向と逆向きであった。その後、実験的に自発分極の大きさと向きが測定された [116,125]。小林らは、測定温度、及び、印加電圧の周波数を綿密に検討し、かつ PUND 法を使用してリーク電流の寄与を差し引くことで、図 3.11 (c) のような P - E (電場 - 電圧) 特性を得た。得られた自発分極の値は 59 K において $6.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、理論的予測に非常に近い値であった。さらに、彼らは電場印加下で X 線回折を行い、イオン変位と逆向きに自発分極が生じていることを確かめた。

これらの理論や実験から得られた結果は一見直感に反するが、以下のようにして理解することができる (図 3.11 (b))。TTF-CA の中性イオン性転移においては、二量体化が生じるため、これに伴い図中で右向きの分極 (P_{ion}) が生じる。しかし、自発分極へ最も大きな寄与をするのは、相転移の際に生じる CA から TTF への電荷移動 $\Delta\rho$ (電子の移動は逆向き) である。イオン性相における分子軌道は二量体外よりも二量体内において大きな重なりを持つことから、相転移に伴う電荷移動は一方向に起きていると考えられる。このような電荷移

動に伴う分極 (P_{el}) は P_{ion} とは逆向きに生じるため、前者が後者よりも大きい場合には、実験で確かめられたように全体の自発分極がイオン変位と逆向きに生じることになる。すなわち、比較的大きな電荷 ($\sim 0.2e$) が非常に大きな距離 (分子間距離: 約 3.6 \AA) を移動するため、電子的な分極が分子変位 (約 0.085 \AA) による分極に比べて大きくなるのである。

TTF-CA の強誘電性の特異性は、ボルン有効電荷を考えることで整理しやすくなる。BaTiO₃ において Ti^{4+} の Z_i^* が約 +7 であったのに対し、TTF-CA における $TTF^{0.6+}$ の Z_i^* は約 -13.9 にも達する。 Z_i^* と Z_i の符号が異なること、 $|Z_i^*| \gg |Z_i|$ であることはそれぞれ、自発分極がイオン変位と逆向きに生じること、自発分極への寄与の大部分が電子分布の変化によるものであることを表している。この強誘電分極発現機構は、従来の変位型強誘電体とは全く異なっている。そのため、従来の変位型、秩序 - 無秩序型と区別して「電子型強誘電性」と呼ばれ、近年大きな注目を集めている [126,127]。

(a) 変位型強誘電体



(b) 電子型強誘電体

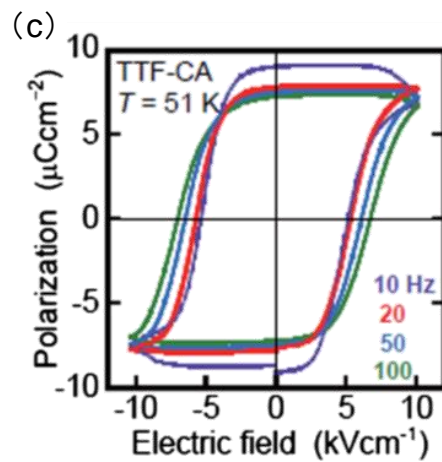
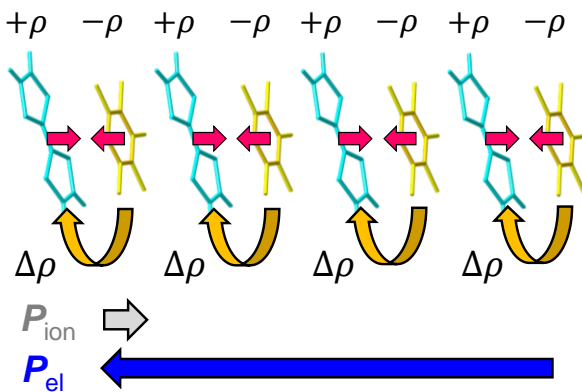


図 3.10 (a) TTF-CA を変位型の強誘電体であると考えた場合の分極。(b) 電子型強誘電体の場合の分極。(c) TTF-CA の電場 - 分極特性。[116]より。

第4章 TTF-CA 中性相におけるテラヘルツ波励起

本章では、中性イオン性転移を示す有機電荷移動錯体 TTF-CA の中性相にテラヘルツ波を照射し、強誘電的な分極を高速に生成した研究について述べる。まず 4.1 節では、TTF-CA の強誘電イオン性において行われた、テラヘルツ波励起による強誘電分極振幅の高速変調の先行研究を紹介する。4.2 節では、本章の研究の目的を述べる。4.3 節以降で、本研究において行った実験結果を説明する。4.3、4.4 節では、TTF-CA の常誘電中性相に対するテラヘルツ波励起の効果を第二高調波発生と近赤外の反射率変化という異なるプローブで観測した結果をそれぞれ示す。4.5 節では、中性相中で揺らいでいるマイクロな一次元イオン性ドメインの運動を軸としたモデルを構築し、そのモデルによって前節までの結果を説明できることを示す。4.6 節では、TTF-CA の元素置換物質であり、より二次的な中性イオン性転移を示す、TTF-QBrCl₃ におけるテラヘルツ波励起の結果を説明する。4.7 節では、定常の赤外反射分光によって前述した微視的イオン性ドメインを検出し、その量を見積もった結果について示す。最後に、4.8 節でまとめを行う。本章の研究によって明らかになったことを以下にまとめる。

- テラヘルツ波の照射によって、TTF-CA の常誘電中性相に、低温の強誘電イオン性相における自発分極の 17% に相当する、巨大な強誘電的分極を誘起することに成功した。
- 分子間の電荷移動、及び、中性相中に熱励起されているマイクロな一次元イオン性ドメインの拡大・縮小によって強誘電分極が生成される、という分極生成のメカニズムを明らかにした。
- 強誘電分極の生成に加えて、一次元イオン性ドメインの両端に存在する中性イオン性ドメインウォールの **breathing motion** を観測した。また、その振動数が中性イオン性転移の転移点に向かってソフト化することを明らかにした。
- TTF-CA に比べて連続的な中性イオン性転移を示す TTF-QBrCl₃ においては、中性イオン性ドメインウォールの運動の周波数が転移点近傍においてさらに急激にソフト化することを明らかにした。

4.1 TTF-CA イオン性相におけるテラヘルツ波励起の先行研究

本節では、当研究室において過去に行われた、TTF-CA のイオン性相における強誘電分極のテラヘルツ波制御の先行研究について紹介する [43]。電子型強誘電体の TTF-CA では、分

子間の電荷移動が強誘電分極を担う。この先行研究では、高強度のテラヘルツ波によって分子間の電荷移動を引き起こすことで、TTF-CA のイオン性相における強誘電分極の振幅を変調している。

この研究では、ポンプ光にはパルス面傾斜法で発生させたテラヘルツ波、プローブ光には可視領域の反射と第二高調波発生 (Second Harmonic Generation: SHG) を用いている。まず、可視領域の反射スペクトルについてであるが、前節で述べたように、可視領域には TTF の分子内遷移が存在し、この遷移は電荷移動量 ρ の変化に対して敏感に変化する。図 4.1

(a) に、4 K、77 K (共にイオン性相) と 90 K (中性相) の可視領域の反射スペクトルを示した。2.2 eV 付近に存在する構造が、TTF の Next-HOMO から HOMO への遷移である。また、図 4.1 (b) には、4 K と 77 K の温度差分スペクトル $(R_{4K} - R_{77K})/R_{77K}$ を示した。77 K から 4 K への温度変化に伴い ρ が 0.54 から 0.59 に増加するため、2.2 eV の反射率は増加し、正の差分スペクトルが生じる。したがって、テラヘルツ波照射により引き起こされるこの遷移の反射率変化を調べることで、電荷移動量 ρ の変化を検出することができる。これに対し、第二高調波の強度変化からは、対称性の破れに伴うマクロな分極の変化を検出することができる。この手法も本論文における研究で用いているので、後に詳しく説明する。

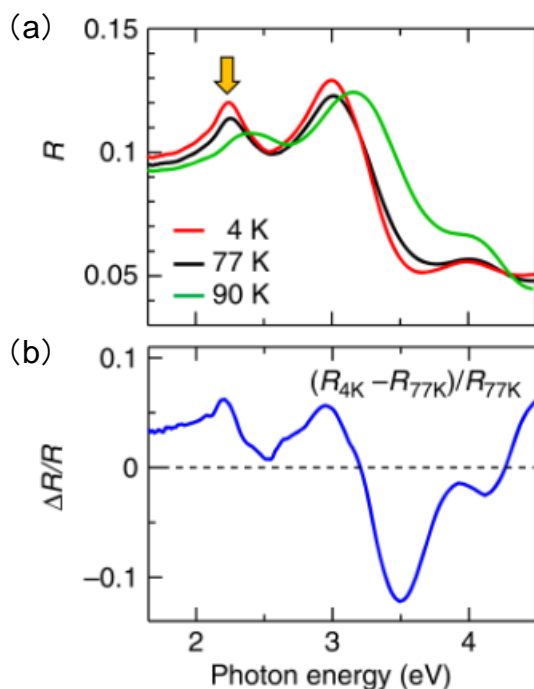


図 4.1 (a) TTF-CA の可視領域の反射スペクトル ($E \perp a$)
(b) 4 K と 77 K の反射率差分スペクトル。以上[43]より。

まず、テラヘルツ波ポンプー可視反射プローブの結果を図 4.2 に示す。(a) がポンプ光として用いたテラヘルツ波の電場波形 $[E_{\text{THz}}(t)]$ であり、ピーク強度は 38 kV/cm である。(b) の青丸は、77 K において 2.2 eV の光でプローブした場合の反射率変化の時間発展 $[\Delta R/R(t)]$ である。 E_{THz} と同じ形の反射率変化が生じていることが分かる。この反射率の増加は、テラヘルツ波の電場に比例して分子間の電荷移動量が増加したことを示している。また、 $\Delta R/R$ にはコヒーレントな振動成分も観測された。(c) の緑丸は、(b) の反射率変化の波形から、 E_{THz} に比例する成分 ((a) の波形の定数倍) を差し引くことで得られた振動成分である。こ

のような振動成分は、ウェーブレット変換した結果にも現れている。ウェーブレット変換とはフーリエ変換で失われる時間領域の情報を残したまま周波数領域の情報を得るための解析手法のことである [128]。これを用いることで、各時間においてどのような周波数成分が存在しているのかを知ることができる。 $\Delta R/R$ のウェーブレット変換 (e) と E_{THz} のウェーブレット変換 (d) を比べると、 E_{THz} と同じ成分に続いて周波数 54 cm^{-1} のコヒーレント振動成分が存在していることが分かる。この振動は光誘起相転移の研究でも観測されており、積層軸方向のフォノンのコヒーレント振動に対応している [61,129]。このような振動が生じるメカニズムについては後述する。

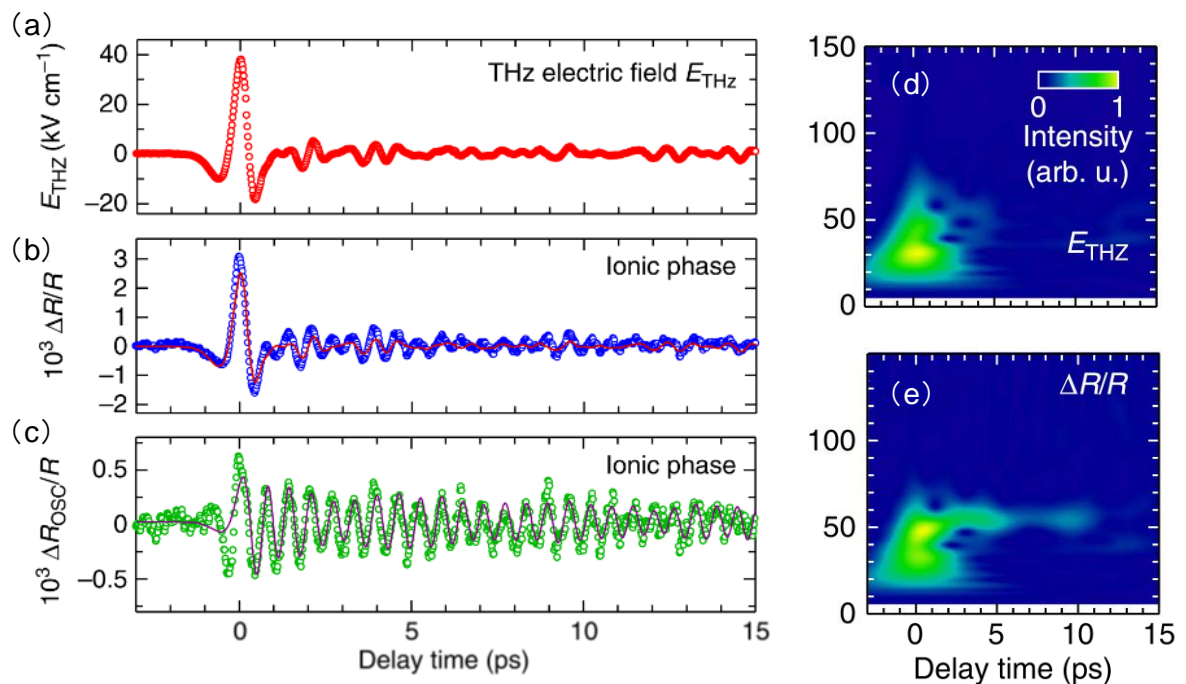


図 4.2 (a) ポンプ光として用いたテラヘルツ波の電場波形。(b) 2.2 eV における反射率変化の時間発展。イオン性相 78 K における測定。(c) (b) の波形からテラヘルツ電場に比例する成分を差し引いて得られた振動成分。(d) テラヘルツ電場波形 (a) のウェーブレット変換。(e) 反射率変化波形 (b) のウェーブレット変換。以上[43]より。

次に、SHG をプローブとした場合に、テラヘルツ波によって生じる SH 光の強度変調の時間発展 ($\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}}$) を図 4.3 に示す。入射光の光子エネルギーは 1.3 eV、第二高調波の光子エネルギーは 2.6 eV である。SHG (青丸) が E_{THz} (赤線) に比例して変化していることがわかる。このことは、強誘電分極の振幅が E_{THz} に比例して変調されたことを示す。反射率変化プローブ ($\Delta R/R$) の結果とあわせると、テラヘルツ波によって分子間の電荷移動量が変調され、それに伴い分極の振幅が変調されたことが分かる。

テラヘルツ波照射によって引き起こされる応答をまとめたのが、図 4.4 である。ここでは、初期状態として左向きの分極を持つ状態を考える (a)。ここに左向きの成分を持つテラヘルツ電場が印加されると、分子間で左向きの電荷移動 ($\Delta \rho$) が生じる (b)。これは CA から TTF への電荷移動なので、正味の ρ は増加する。この応答が、 E_{THz} に比例する反射率変化

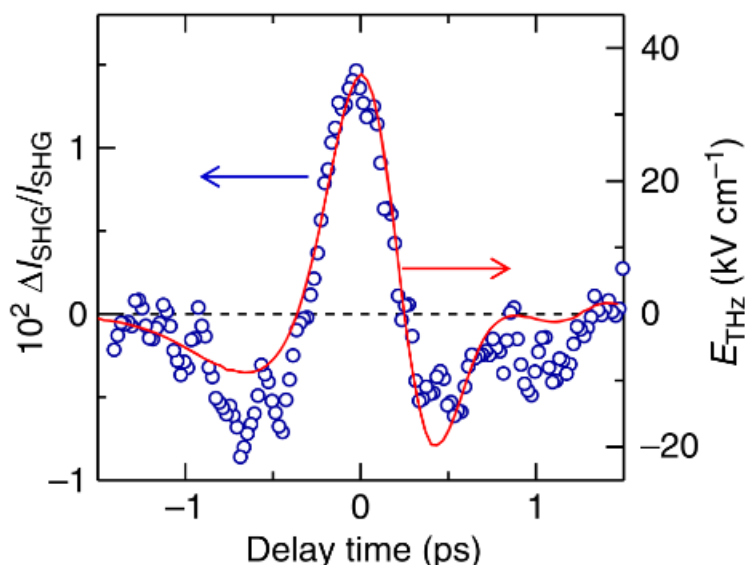


図 4.3 テラヘルツ波によって生じる第二高調波強度変化の時間発展（青丸）。赤線はテラヘルツ電場波形。[43]より。

として現れる。このとき、電子型強誘電体の性質を反映して分極 P も増加する。この分極の変化が SHG の変調として観測される。続いて積層軸方向の格子振動が生じる (c)。この振動は、スピンパイエルス機構によって駆動されると考えられる。つまり、(b) の過程で電荷移動量が増加した結果、スピンモーメントも増加するので、より強いスピンパイエルス相互作用が働くようになり、二量体変位が増大する。この結果、更なる電荷移動 ($\Delta\rho'$) が生じ、反射率変化にフォノンの振動に対応したコヒーレント振動が観測される。ここで、テラヘルツ電場がイオンそのものに働きかけて振動を生じさせた場合には、観測される振動の位相が逆になることに注意したい。このような場合、(c) において TTF 分子は左向きに移動し、コヒーレント振動による電荷移動量の変化は負に生じる。図 4.2 (c) の信号の初期位相は正なので、振動は電場がイオンに直接働きかけた結果ではなく、スピンパイエルス機構によって駆動されていることが分かる。(d)、(e) には、逆向きに電場を印加した場合の応答が示してある。この場合には、電荷移動量及び分極振幅が減少し、負の反射率変化が生じる。このことは、テラヘルツ電場の偏光方向をワイヤーグリッドによって回転させることで実験的に確かめられた。最後に、静電場を印加した場合との比較について述べておく。数十 Hz の交流電場を印加した場合には、約 5 kV/cm で分極反転が生じる [116]。一方 [43] の研究で用いたテラヘルツ電場の尖頭値は 38 kV/cm と非常に大きいにも関わらず、分極反転は生じていない。この相違は、二つの電場の時間スケールの違いを反映していると考えられる。マクロな結晶において分極が反転する際には、通常ドメインウォールが結晶中を運動する [130]。テラヘルツ波ポンプの場合に、抗電場以上の電場を印加しても分極反転が生じないのは、ドメインウォールの運動の時間スケールがテラヘルツ領域よりも十分遅いためだと考えられる。

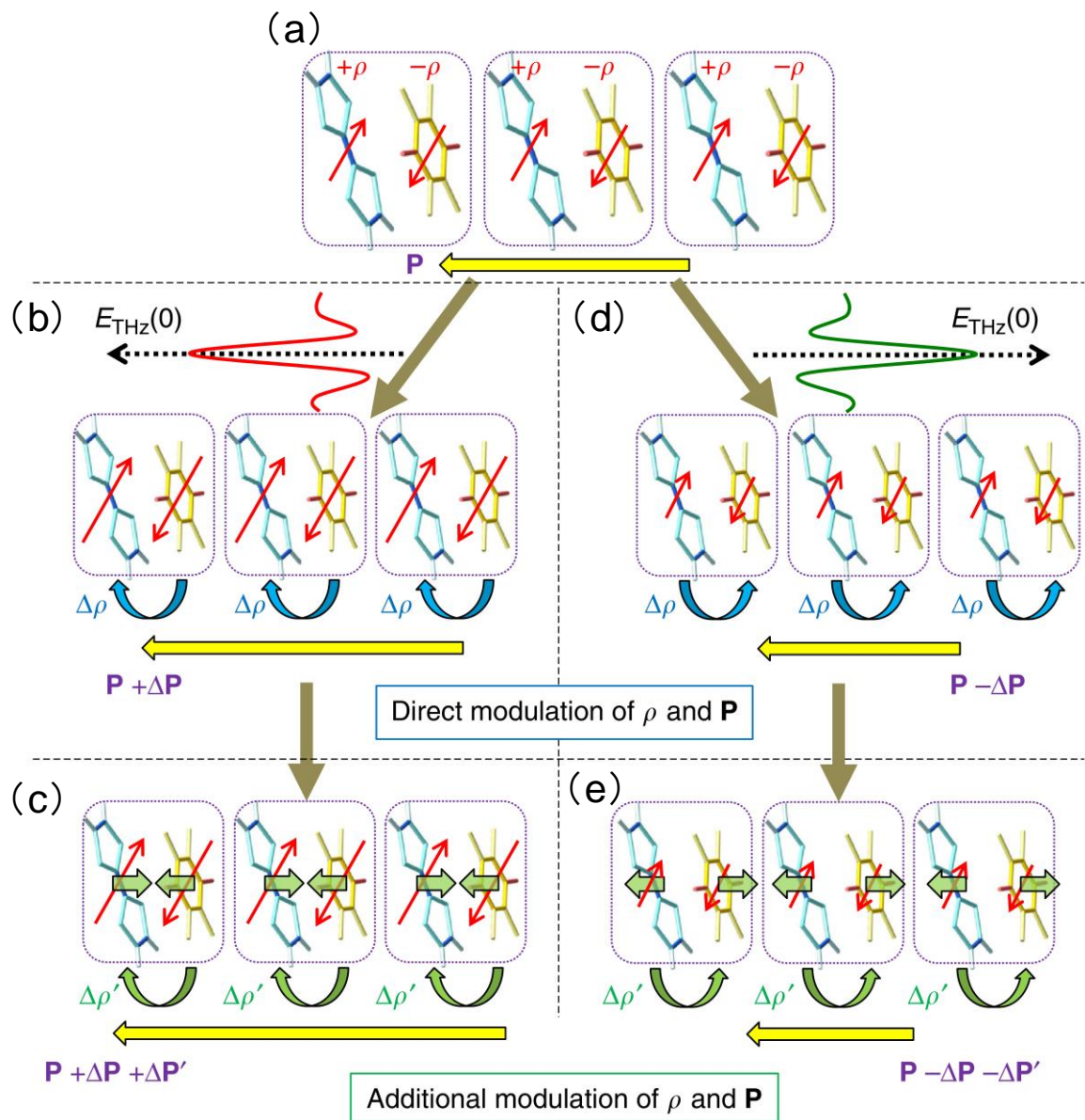


図 4.4 テラヘルツ電場による強誘電振幅変調の模式図 (a) テラヘルツ電場が印加される前の状態 (左向きの方極)。 (b) 分極と同じ方向の成分をもつテラヘルツ電場によって生じる電荷移動と分極振幅の変調。 (c) (b) に続いて生じるフォノンのコヒーレント振動。 (d)、(e) は逆方向に電場を印加したときの応答。以上[43]より。

4.2 目的

前節で紹介した先行研究では、テラヘルツ波の照射により、TTF-CA のイオン性相における強誘電分極の振幅を高速変調することに成功している。このような強誘電分極の振幅変調は、TTF-CA 以外にも電荷秩序系の BEDT-TTF 錯体である α -(BEDT-TTF)₂I₃ や、ペロブスカイト型の酸化物である BiFeO₃ など複数の物質において観測されている [44,46]。これらの研究に続く次の重要なステップは、もともと強誘電分極が存在しない常誘電相において強誘電分極を生成することである。転移点近傍において大きな価数不安定性、つまり、電荷移動の不安定性を有する TTF-CA であれば、分子間の電荷移動を通じて中性相中であっても巨大な分極を誘起できる可能性がある。そこで、本研究では、TTF-CA の常誘電中性相において、テラヘルツ波を励起光としたポンププローブ分光を行った。プローブには、第二高調波発生と近赤外の領域の反射を用いた。これらは、それぞれ、強誘電分極の生成に伴うマクロな対称性の破れと分子間の電荷移動による価数（電荷移動量）の変化をプローブしている。

4.3 テラヘルツ波ポンプ—SHG プローブ

この節では、TTF-CA の中性相において行った、テラヘルツ波をポンプ光、第二高調波発生 (SHG) をプローブとしたポンププローブ測定について述べる。SHG とは、物質に周波数 ω の光を入射した際に 2ω の周波数の光が発生する現象のことである。この現象は、物質の反転対称性の破れに起因するものである。そのため、自発分極によって反転対称性が破れる強誘電体では SHG が活性になる。このことは、強誘電体における分極ドメインイメージングにも応用されている [131]。TTF-CA は中性相において分極を持たないので、中性相の定常状態において SHG は発生しない。しかし、テラヘルツ波の照射によって強誘電的な分極を誘起できた場合には SHG が生じることが期待される。そこで、テラヘルツ波による分極生成、及び、そのダイナミクスを観測することを目的として、SHG プローブの実験を行った。実験の結果、テラヘルツ波の照射により、低温イオン性相における自発分極の 17% という大きな分極を、常誘電相である中性相において生成することに成功した。また、実験で得られた SHG の時間波形とテラヘルツ波の二乗の電場波形の間には明確な違いが観測された。これは、強誘電分極に関わる固有モードが励起されていることを示唆する結果である。

4.3.1 イオン性相における定常 SHG の検出

テラヘルツ波ポンプ—SHG プローブの実験は、強誘電分極の存在しない中性相で行う。本研究では、まず、もともと強誘電分極の存在するイオン性相において定常状態 (=テラヘルツ波を入射しない状態) で SHG の観測を行った。つまり、イオン性相 (65 K) において 1.3 eV (波長 950 nm) の光を試料に入射し、2.6 eV (波長 475 nm) の光を検出する。光の偏光方向は、基本波、SHG とともに試料の a 軸に平行である。この測定を行うことには、次の

二つの意味がある。

- ① 定常状態での測定を行うことで、試料から発生する SHG のみを検出するセットアップを整える。
- ② 完全な強誘電状態（イオン性相）における SHG の大きさと、中性相におけるテラヘルツ波励起によって生じる SHG の大きさを比較する。これにより、テラヘルツ波によって誘起された分極が、完全な強誘電相における分極の何%程度であるかを見積もることができる。

まず、①について説明する。SHG プローブの測定を行う上で重要なのが、基本波の反射光が検出器に入らないようにすることである。一般に、SH 光の強度は反射してくる基本波の強度より極めて小さい。基本波の反射光が検出器に入射していると、テラヘルツ波による基本波の変調が信号に現れてしまい正確な測定ができない。そこで、まず定常イオン性相で SHG を発生させ、基本波が検出器の前に置いたフィルターで完全に落としかけていること、及び、検出器に入射しているのが SH 光のみであることを確認する。

次に、②について説明する。中性相におけるポンププローブ測定によって最終的に得られるのは、SH 光の大きさに対応した電気信号 (ΔI_{THz}) であり、その絶対値に物理的な意味はない。2.1.2 項で述べたように、反射率変調 (ΔR) の場合には定常状態における反射率 R を測定し、これと合わせることで $\Delta R/R$ という物理的に意味のある値を得ることができる。しかし、本研究の場合、中性相においては定常状態で SH 光が発生しないので、これと同じことはできない。そこで、あらかじめイオン性相において完全な強誘電状態に対応する定常 SH 光の強度 (I_{Ionic}) を測定しておき、これを中性相におけるポンププローブの結果と比較する ($\Delta I_{\text{THz}}/I_{\text{Ionic}}$)。この SHG 強度の比は、次のようにして強誘電分極と結び付けることができる。まず、定常イオン性相における二次の非線形感受率 ($\chi^{(2)}$) が、イオン性相における強誘電分極 (P_{Ionic}) の二乗に比例すると考える。このように考えると、イオン性相における SHG の強度は、 $I_{\text{Ionic}} \propto (P_{\text{Ionic}})^2$ と表すことができる。これと同様に、中性相においてテラヘルツ波により生じた実効的な $\chi^{(2)}$ も誘起された分極に比例すると仮定する [$\Delta I_{\text{THz}} \propto (\Delta P_{\text{THz}})^2$]。こられの仮定から、以下の関係が得られる。

$$\frac{\Delta I_{\text{THz}}}{I_{\text{Ionic}}} = \left(\frac{\Delta P_{\text{THz}}}{P_{\text{Ionic}}} \right)^2 \quad (4.1)$$

①と②を踏まえた実験手順を表したのが図 4.5 である。

また、イオン性相における定常 SHG を測定する際には、測定している範囲がシングルドメインであるようにしなければならない。シングルドメインであることを正確に確かめることは難しいが、テラヘルツ波による反射率変化の値を見ることで、おおよそは確かめることができる。4.2 節の先行研究から分かるように、イオン性相ではテラヘルツ波に比例した反射率変化が生じる。この反射率変化はドメイン構造に敏感であり、逆向きの分極を持つドメインでは符号が反転する [43]。本研究では、この反射率変化の大きさが最大になる試料の

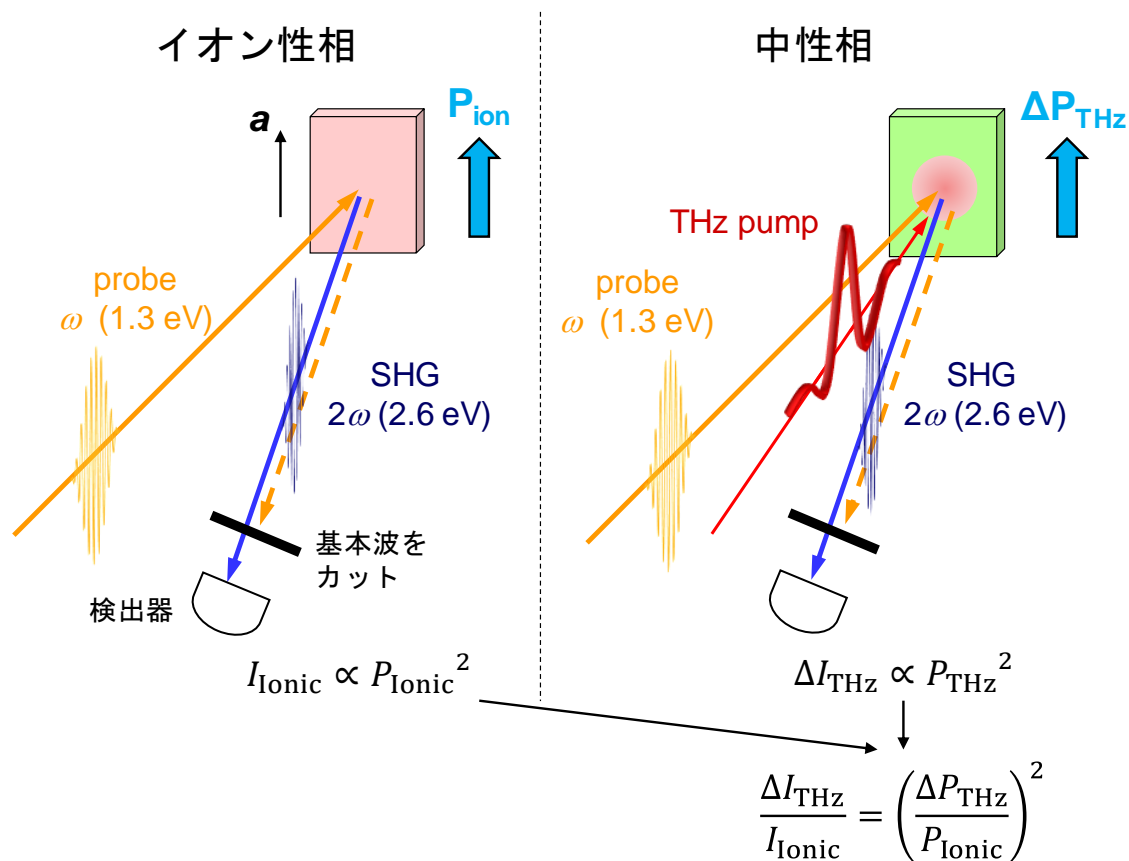


図 4.5 テラヘルツ波ポンプ—SHG プロブの実験手順

位置を探し、その場所で測定を行った。得られた反射率変化の大きさは、温度が 65 K、テラヘルツ電場強度が 415 kV/cm のとき、1.3 eV において約 30%であった。多数の試料においてこのような測定を行ったが、反射率変化の最大値は良質な試料の場合いずれも 30%程度であった。プローブ光のビーム径 60 μm が典型的なドメインサイズよりも十分小さいことと合わせて考えると、シングルドメインの領域で測定をしていると考えることができる。

検出器に SH 光のみが入射するようにするために、試料と検出器の間にはフィルターを複数挿入した。挿入したフィルターは赤外光を吸収し可視光を透過する熱線吸収フィルター HA15 が 2 枚と、波長 600 nm 以下の光を透過するショートパスフィルター SP600 が 1 枚である。これらのフィルターを透過して検出された光が SHG であるかどうかを確かめるために、(i) フィルターによる波長の確認、(ii) 入射する基本波に対する強度依存性の確認、の二つを行った。

(i) フィルターによる波長の確認

上述したフィルター3枚に加えてもう1枚フィルターを挿入することで、3枚のフィルターを透過して検出器に入射している光の波長を確かめることができる。波長 570 nm 以上の光を透過するフィルター (Y57) を透過せず、波長 420 nm 以上の光を透過するフィルター (L42) は透過することから、検出器に入射している光は、基本波 (950 nm) ではなく、SH 光 (475 nm) であることを確かめた。

(ii) 入射する基本波に対する強度依存性

検出器に入射している光が基本波ではなく SH 光であることを確かめるもう一つの方法として、強度依存性の測定がある。検出している光が SH 光ならば、その強度 (I_{out}) は基本波の入射強度 (I_{in}) の 2 乗に比例する。図 4.6 は I_{in} を ND フィルターで変化させたときの I_{out} のプロットである。基本波に対する強度依存性が 2 乗であることから、検出されているのが SH 光であることが分かる。また、この測定で得られた信号強度はイオン性相における完全な強誘電分極の大きさと対応しており、後の中性相における信号の値と比較する。後に行う測定の S/N 比を向上させるには、なるべく強い基本波を入射して、発生する SH 光の量を稼いだほうがよい。しかし、基本波を強くしすぎると基本波自身によって光誘起相転移が生じ、図 4.6 に示したような強度依存性が 2 乗からずれて飽和し始める。そのような状態では正確な測定ができないため、本研究では基本波強度の依存性が 2 乗を示す範囲の入射強度で測定を行った。

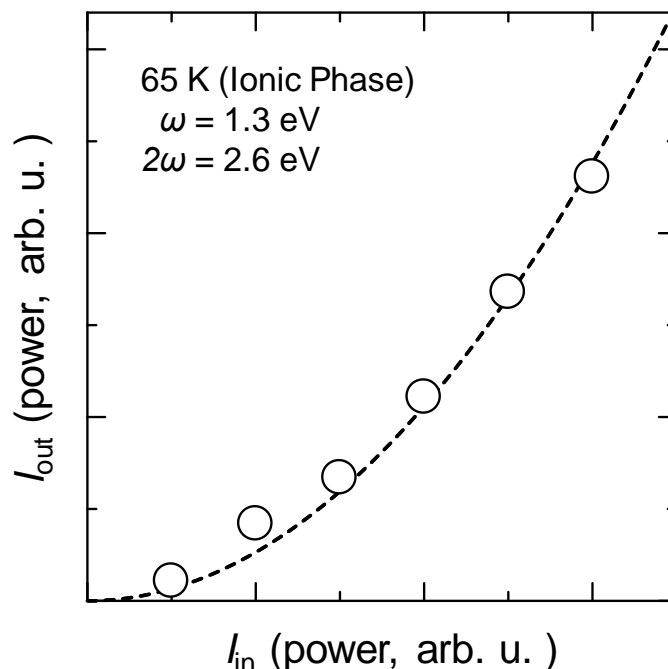


図 4.6 TTF-CA のイオン性相で測定した、定常 SHG の基本波強度依存性 (点線は二乗のガイドライン)

4.3.2 中性相におけるテラヘルツ波ポンプ—SHG プローブ測定

侵入長とコヒーレンス長 本実験において、ポンプ光であるテラヘルツ波の侵入長は約 20 μm 、プローブ光である SHG の基本波 (1.3 eV) の侵入長は約 400 nm、倍波 (2.6 eV) の侵入長は約 300 nm である。一方、屈折率から求めた SHG のコヒーレンス長は 100 nm である。プローブ光 (基本波、倍波) の侵入長、SHG のコヒーレンス長の中で、SHG のコヒーレンス長が最も短いので、これが SHG プローブの観測領域を決定する。SHG のコヒーレンス長 100 nm は、テラヘルツ波の侵入長 20 μm よりも十分に短い。よってこの実験では、テラヘルツ波によって均一に励起された試料の表面 100 nm 程度の領域を観測していると考え

てよい。

結果 90 K のイオン性相においてテラヘルツ波ポンプ—SHG プローブの測定を行った結果を、図 4.7 に示す。(a) がポンプ光として用いたテラヘルツ波の電場波形、(b) が観測された SHG の時間発展である。基本波の光子エネルギーは 1.3 eV、テラヘルツ電場の尖頭値は 415 kV/cm である。偏光は、ポンプ光、プローブ光ともに a 軸に平行とした。テラヘルツ波の入射と同時に、定常状態では不活性であった SHG が活性となっていることが分かる。イオン性相においては、相転移に伴う分子間の電荷移動によって強誘電分極が生じて空間反転対称性が破れた結果 SHG が活性になる。このことから、本実験において観測された SHG も、テラヘルツ波によって分子間の電荷移動が引き起こされ、強誘電的な分極が生じた結果だと推測することができる。テラヘルツ波照射によって生じた SH 光の強度は、 $t=0$ においてイオン性相における定常測定で得られた SH 光強度の 2.9% である。この値を (4.1) 式に代入することで、テラヘルツ波によって誘起された分極の大きさが、イオン性相における強誘電分極 ($\sim 6.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) の約 17% と非常に大きいことが分かる。図 4.7 の結果は、THz 波の照射によって常誘電相中にマクロな分極を生成することに成功したことを示す重要な結果である。

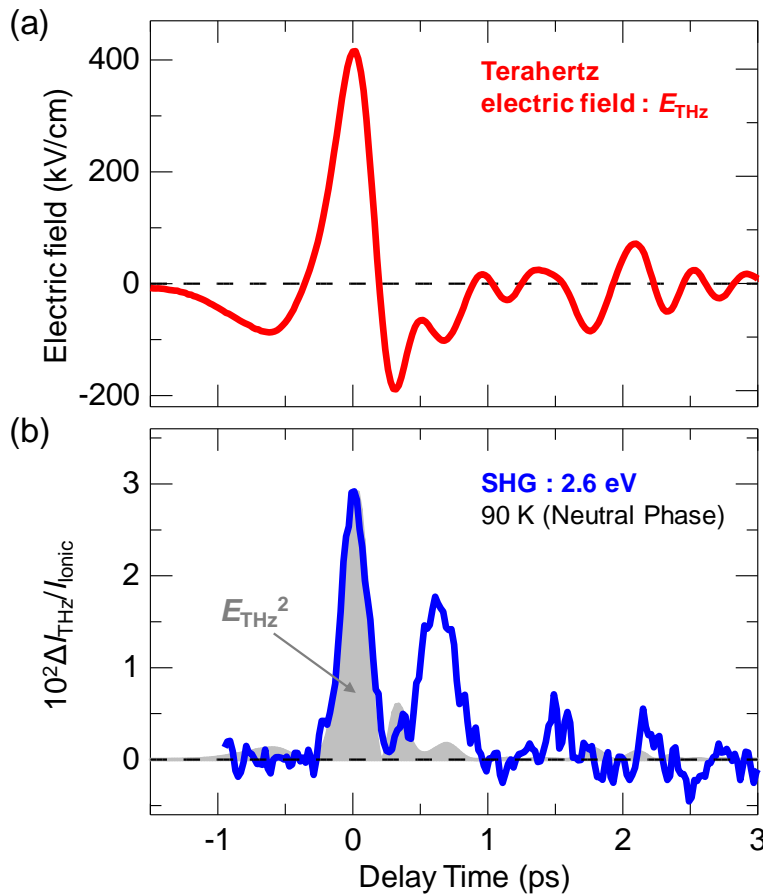


図 4.7 (a) ポンプ光として用いたテラヘルツ波の電場波形 [$E_{\text{THz}}(t)$]
(b) 90 K における SHG 強度の時間発展 ($\Delta I_{\text{THz}}/I_{\text{Ionic}}$)

SHG の時間波形は、灰色で示したテラヘルツ電場波形の 2 乗と原点付近でよく一致している。このことは、現象論的には (4.1) 式から理解することができる。テラヘルツ波によって誘起される分極 ΔP_{THz} は、最も簡単にはテラヘルツ電場に比例すると考えられる

($\Delta P_{\text{THz}} \propto E_{\text{THz}}$)。したがって、(4.1) 式から、観測される SHG 強度の時間発展は $(E_{\text{THz}})^2$ に比例すると予想できる。一方で、 $t = 0.3 \text{ ps}$ 以降の SHG 波形は $(E_{\text{THz}})^2$ から大きくずれている。このことは、テラヘルツ波によって引き起こされる応答が時間遅れのない純粋に電子的な応答だけではなく、何らかの固有振動が励起されていることを示唆している。

最後に、得られた信号が、基本波由来ではなく SHG 由来であることについて実験的に確認したので、それについて述べる。SHG プロブでは、励起光が基本波の吸収へ影響を及ぼし、それによって SHG 強度が変調される場合がある。この効果は分極振幅の変調とは異なるものなので、区別して議論する必要がある。しかし、本実験は、強誘電相で行う SHG プロブの実験とは異なり、定常状態で SHG の大きさが 0 である。このため、上述したような、基本波の吸収が変化したことによる SHG 信号への影響は非常に小さいと考えられる。ただし、SHG として検出している信号に基本波が含まれる可能性はあるので、その可能性を排除するための予備的な実験を行った。イオン性相における定常 SHG の場合に基本波がフィルターで切りきれていることは、前項で述べたように丁寧に確認した。それに加えて、本実験では、図 4.7 と同様の実験を、SHG を遮断し基本波のみを透過する赤外フィルター (IR85) を挿入して行った。この場合には信号が得られなかったことから、図 4.7 の信号が基本波の変調によるものではないことが分かる。また、テラヘルツ波励起によって生じる SHG 信号の基本波強度依存性についても測定し、定常イオン性相における測定 (図 4.6) と同様に試料に入射する基本波の二乗に比例する結果を得た (図 4.8)。

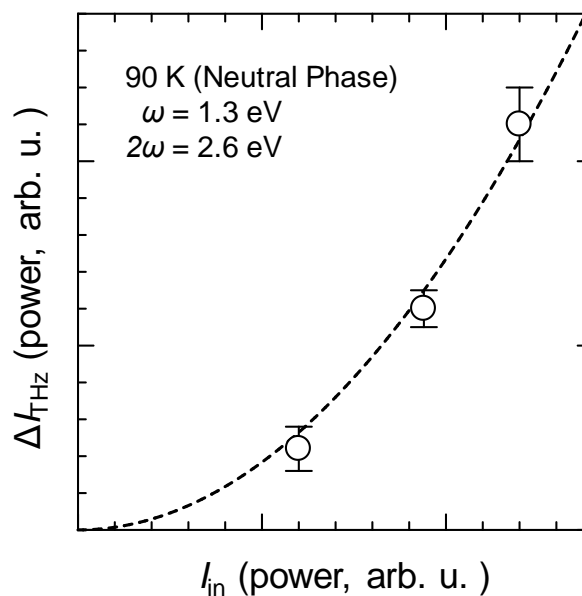


図 4.8 テラヘルツ波誘起 SHG の基本波強度依存性 (点線は二乗のガイドライン)

4.4 テラヘルツ波ポンプ—近赤外反射プローブ

前節の実験において、テラヘルツ波の照射により、TTF-CA の中性相においてマクロな分極が誘起されることが分かった。本節では、プローブを SHG から近赤外領域の反射に変更した実験について述べる。近赤外領域には分子間の CT 遷移に対応したバンドが存在しており、このバンドの反射率やスペクトル形状は分子間の電荷移動量の変化を敏感に反映する。そのため、近赤外領域の反射プローブ分光を行うことで、テラヘルツ電場印加によって生じると期待される、微視的な電荷移動量の変化を検出することができると考えられる。このプローブは、巨視的な分極をプローブしていた SHG とは相補的なものである。4.1 節で紹介したように、TTF-CA では可視領域に存在する TTF 分子の分子内の電子遷移によっても、電荷移動量 ρ の変化を検出することが可能である。しかし、今回の実験の場合、可視領域の反射率変化 (TTF の分子内遷移) に比べて、近赤外領域の反射率変化 (CT 遷移) の方が一桁ほど信号が大きいことが分かった。そのため、より正確な測定が可能な近赤外領域の反射率変化を用いて種々の測定を行った。一般に、反射プローブの実験は、SHG プローブに比べて S/N 比の良い測定が可能なので、様々な測定を行うことができる。本節では、テラヘルツ電場強度依存性、温度依存性、偏光依存性、プローブエネルギー依存性などの結果を示す。実験結果から、テラヘルツ波の照射によって分子間の電荷移動量が増大していることが分かった。また、観測された反射率変化は、低温に向かって増大する顕著な温度依存性を示した。さらに、反射率変化の波形が温度によって大きく変化することがわかった。この温度依存性からは、テラヘルツ波によって引き起こされる電荷移動と、それに伴う分極の生成が中性—イオン性相転移と深い関わりを持つことが示唆された。

4.4.1 90 K における反射率変化とその波形

侵入長とコヒーレンス長 本実験において、ポンプ光であるテラヘルツ波の侵入長は約 20 μm 、プローブ光である 1.3 eV の光の侵入長は約 400 nm である。SHG プローブの時と同様、テラヘルツ波により励起されている領域がプローブ光による観測領域よりも十分に長くなっている。

結果 テラヘルツ波ポンプ・近赤外反射プローブの実験配置を、図 4.9 に示す。テラヘルツ電場の尖頭値は 415 kV/cm、プローブ光の光子エネルギーは 1.3 eV である。また、偏光はポンプ光、プローブ光ともに a 軸に平行である以下に述べる実験は、特に記載がない場合は、この条件の下で行われたものである。図 4.10 に、90 K における結果を示した。(a) がポンプ光であるテラヘルツ波の電場波形、(b) が観測された反射率変化である。(b) に示すように、テラヘルツ波の入射に伴う反射率変化が観測された。この結果は、テラヘルツ電場印加によって、分子間の電荷移動 (CT) が生じ、電荷移動量が増大したことを示している。後に示すプローブエネルギー依存性からも、電荷移動量の変化が生じていることが分かる。また、この結果は、分子間の CT に伴い強誘電的分極が誘起されるという SHG プロー

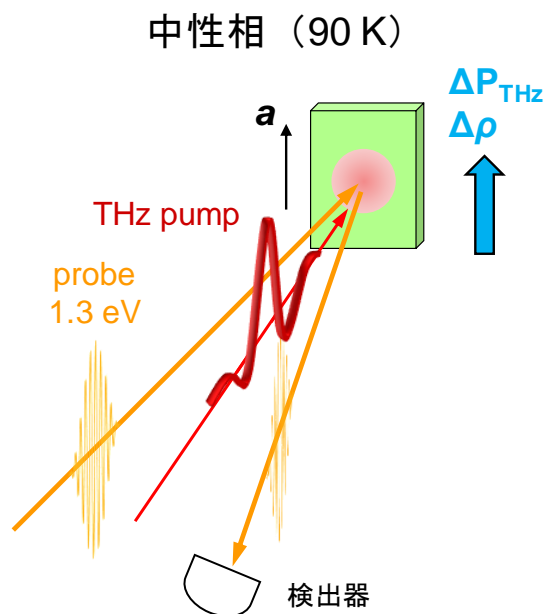


図 4.9 テラヘルツ波ポンプー
近赤外反射プローブの実験配置

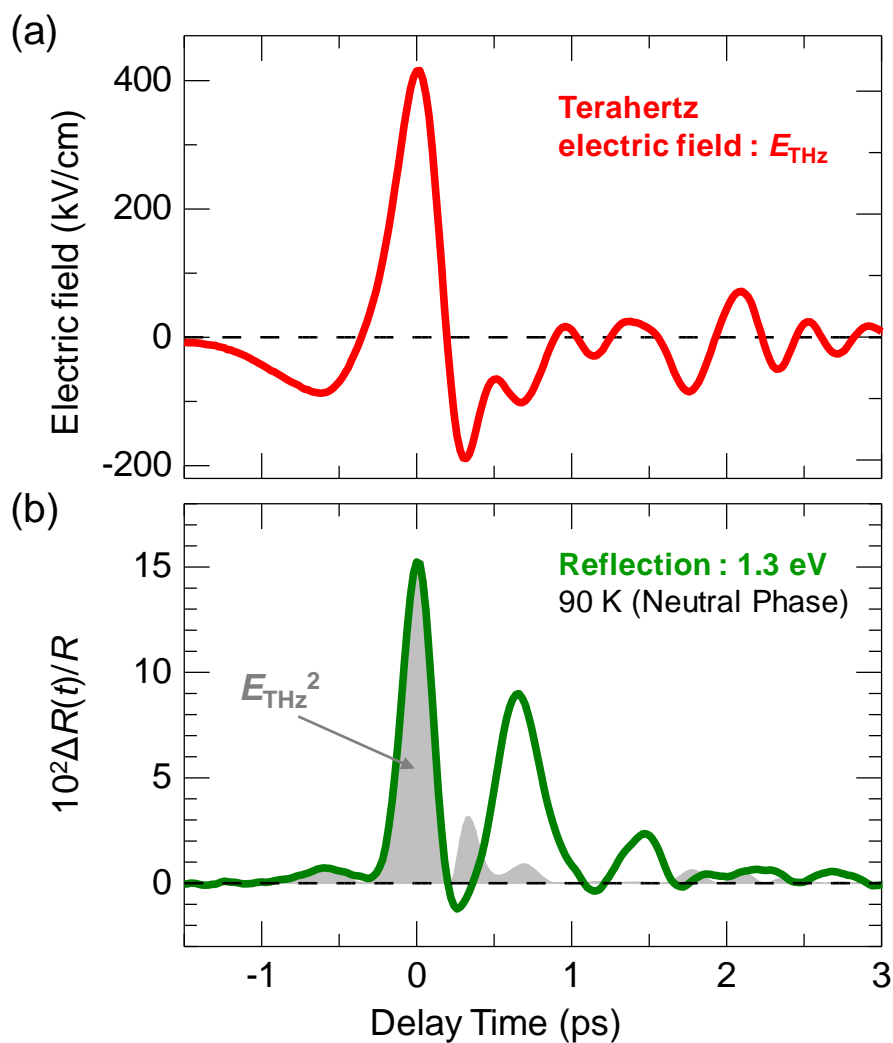


図 4.10 (a) ポンプ光として用いたテラヘルツ波の電場波形 ($E_{\text{THz}}(t)$)
(b) 90 K における反射率変化の時間発展 ($\Delta R(t)/R$)

ブの項で述べた解釈と整合する。

原点付近の反射率変化波形は、テラヘルツ電場波形の二乗 ($E_{\text{THz}})^2$ とよく一致している。また、後述するように、原点における反射率変化の大きさ $\Delta R(t=0)/R$ は、テラヘルツ電場の尖頭値 $E_{\text{THz}}(t=0)$ の 2 乗に比例している。反射率変化の波形がテラヘルツ電場波形の 2 乗 ($E_{\text{THz}})^2$ に一致していることは、分子間の CT がテラヘルツ波に遅れることなく生じていることを示している。一方で、 $t=0.3$ ps 以降の反射率変化波形には、 $(E_{\text{THz}})^2$ に存在しない成分が含まれている。これは、SHG の時間発展と共通する点であり、何らかの固有モードが励起されていることを示唆している。

4.4.2 反射率変化の強度依存性

図 4.11 (a) に、原点における反射率変化の大きさ $\Delta R(t=0)/R$ のテラヘルツ電場強度依存性を示す。原点における反射率変化の大きさは、測定した 40 kV/cm から 415 kV/cm の範囲において、黒点線で示した電場強度の 2 乗に良く一致している。また、(b) には、いくつかの電場強度における反射率変化の時間波形を原点で規格化して示した。 $t=0.6$ ps の二つ目のピークにわずかな違いは見られるものの、反射率変化波形は電場強度に対して相似形で変化していることがわかる。

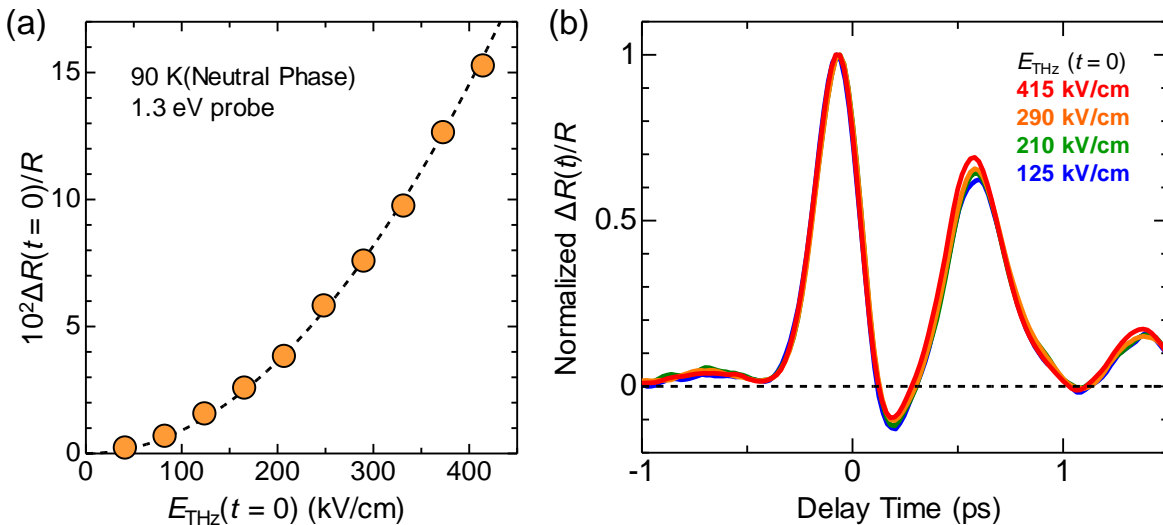


図 4.11 (a) 原点に置ける反射率変化のテラヘルツ電場強度依存性 [$\Delta R(t=0)/R$] (黒点線は二乗のガイドライン)
(b) 反射率変化波形のテラヘルツ電場強度依存性

4.4.3 プロブエネルギー依存性

以下で述べるプロブ光子エネルギー依存性の測定は、図 2.23 に示した光学系ではなく、Quantronix 社製の Ti: Sapphire 再生増幅器 Integra C (種光源: Q-light、励起光源: Darwin、中心波長: 785 nm、出力: 2.2 W、パルス幅 130 fs、繰り返し周波数: 1 kHz) を光源とした別の

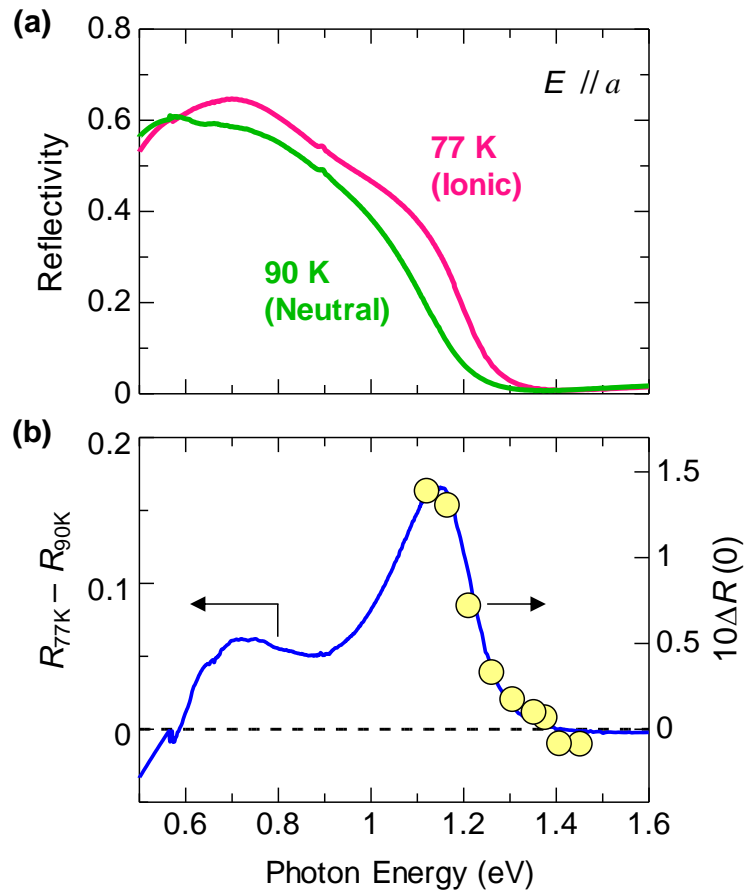


図 4.12 (a) a 軸方向の定常反射率スペクトル、(b) 反射率の温度差分スペクトル (青実線) と過渡反射率変化スペクトル (黄色丸)

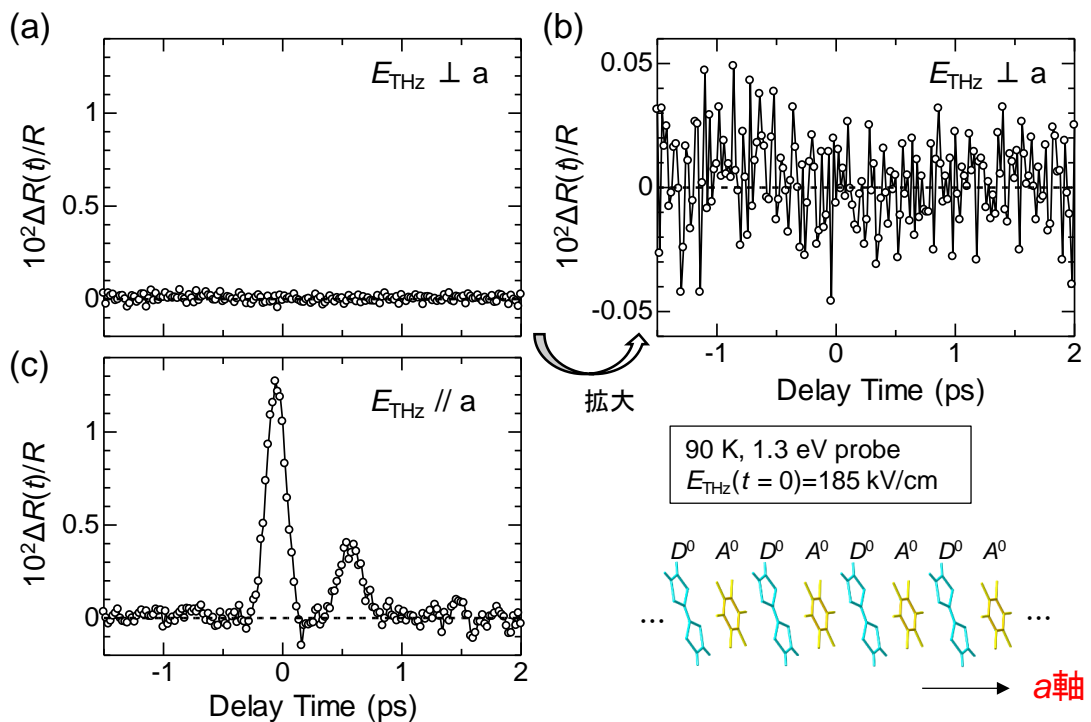


図 4.13 (a) $E_{THz} \perp a$ の場合の反射率変化、(b) (a) の拡大図
(c) $E_{THz} // a$ の場合の反射率変化

光学系で行った。この光学系では OPA として Quantronix 社製の TOPAS を用いており、プローブ光のエネルギーをコンピューター制御で自動的に調整できる。図 4.12 (a) に、TTF-CA の近赤外領域における偏光反射率スペクトル ($E//a$) を示す。0.6 eV にピークを持つ大きなバンドが CT 遷移に対応している。90 K (中性相) と 77 K イオン性相のスペクトルを比較すると、中性イオン性転移が生じて電荷移動量 ρ が 0.32 から 0.54 へ増加するのに伴い、CT バンドの反射率が上昇していることが分かる。図 4.12 (b) には、反射率の温度差分スペクトル (青線) と、 $\Delta R(t=0)$ のプローブエネルギー依存性 (過渡反射率変化スペクトル、黄色丸) を示した。試料の温度は 90 K、テラヘルツ電場の尖頭値は 140 kV/cm である。過渡反射率変化スペクトルは、反射率の温度差分スペクトルと良く一致している。このことから、テラヘルツ電場によって、分子間の CT が引き起こされ、電荷移動量 ρ が増大していることが確かめられた。

4.4.4 励起テラヘルツ波の偏光依存性

これまでの結果は、テラヘルツ波を a 軸偏光で入射した場合、つまり、 a 軸に平行な電場を印加した場合の結果であった。図 4.13 (a)、(b) に、2 枚のワイヤーグリッド偏光子を用いてテラヘルツ電場の偏光方向を 90° 回転した場合の反射率変化の時間波形を示した。(c) には、比較として a 軸偏光の結果も示してある。テラヘルツ電場の尖頭値は、共に 185 kV/cm である。 a 軸偏光の場合の時間波形が図 3.31 のそれと異なるのは、励起に用いたテラヘルツ波の電場波形が異なるためである。(a)、(b) から分かるように、 a 軸に直交する偏光の場合は反射率変化が全く生じていない (a 軸に平行な偏光の場合の少なくとも 1/30 以下である)。この結果は、分子積層軸 (a 軸) に沿った分子間電荷移動によってのみ反射率変化が生じていることを示している。TTF-CA の強誘電性が一次元方向の分子間電荷移動によることを考えると、この結果は妥当である。

4.4.5 反射率変化の温度依存性

図 4.14 (a) に、温度を変化させた場合の反射率変化の時間発展を示した。過渡反射率変化は大きな温度依存性を示す。まず、 $t=0$ における反射率変化の大きさ $[\Delta R(t=0)/R]$ は、温度が低下するにつれて急激に増大する。(b) の赤丸は、 $\Delta R(t=0)/R$ のプロットであるが、相転移点に向かって反射率変化が増大していく様子が分かる。これは、テラヘルツ波によって引き起こされる CT が相転移点近傍の不安定性と関係しているためだと考えられる。また、絶対値だけでなく、波形も大きく変化する。特に、影を付けて示した $t=0.3$ ps 以降の二つ目のピーク構造が大きく温度変化している。第二ピークの最大値をプロットしたのが (b) の青三角であるが、原点のピークに比べてこのピークは低温に向かう温度変化が急であることが分かる。また、(a) を注意深く見ると、第二ピークは低温に向かうにつれて時間軸方向で後ろ側にシフトしていることも分かる。SHG の時間発展と反射率変化の時間波形に共通して見られたこの二つ目のピーク構造は、何らかの固有振動を反映していると考えられる。また、このピーク構造が温度変化によってシフトすることは、その固有振動数が温度

変化していることを示している。このことは、同時に、その固有モードが中性イオン性相転移と関係するものであることも示唆している。

4.4.6 メインピーク後のコヒーレント振動について

二つの大きなピーク構造に続いて、 $t=2$ ps 以降にはコヒーレントな振動構造が観測された。図 4.15 (a) に、90 K における 15 ps までの過渡反射率変化と後ろに続く振動成分の拡

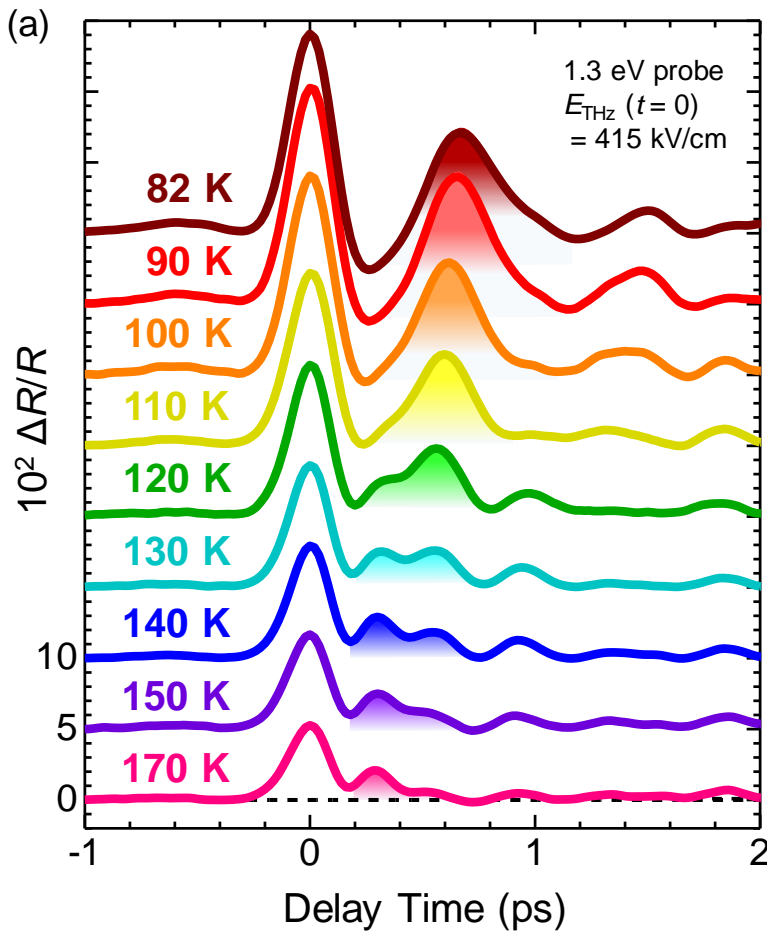
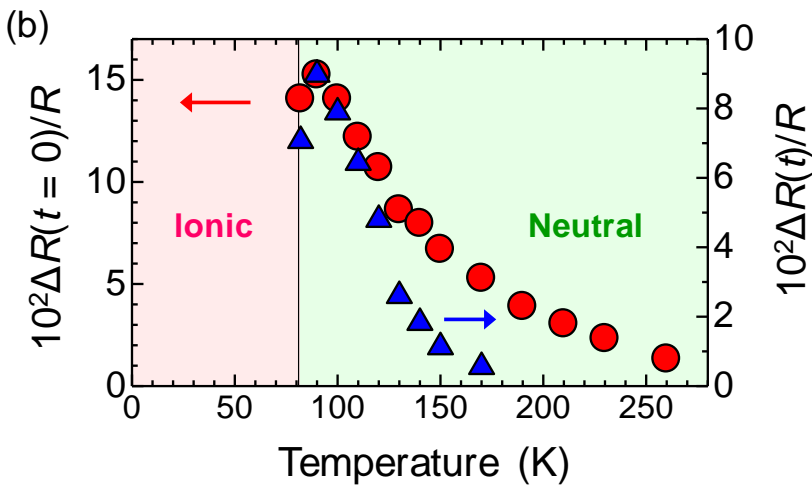


図 4.14
 (a) 過渡反射率変化の温度依存性、
 (b) 第一ピーク ($t=0$ 、赤丸) と第二ピーク (青三角) の温度依存性



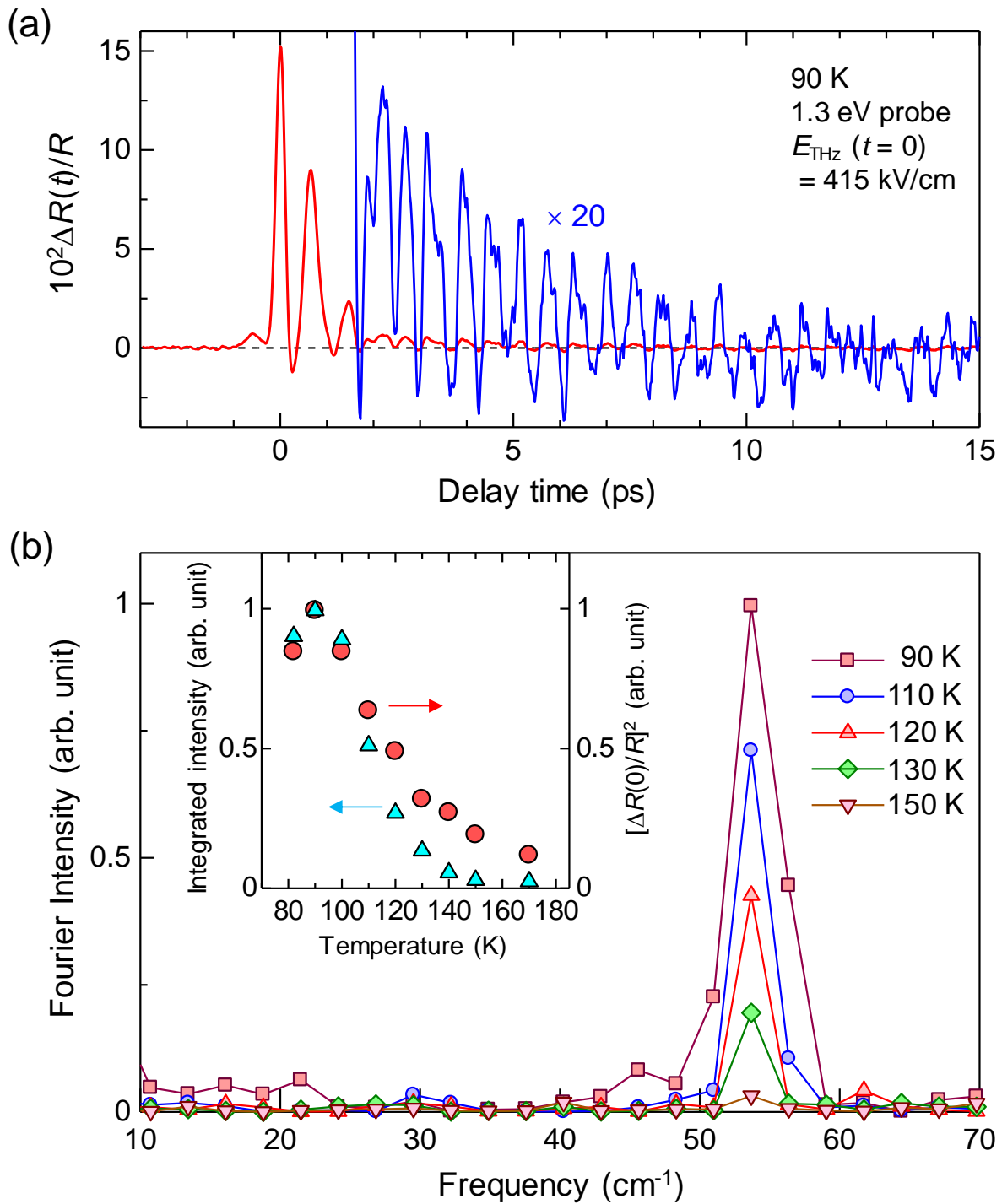


図 4.15 (a) 過渡反射率変化におけるコヒーレント振動、(b) 振動成分のフーリエ変換、挿入図はフーリエ変換の積分強度の温度依存性（青三角）。比較のために、第一ピークの高乗の温度依存性も示した（赤丸）。

大図を示した。原点付近の反射率変化と比べると大きさは小さいが、15 ps まで続く周期 0.6 ps のコヒーレント振動が明瞭に観測された。(b) は、2.6 ps から 15 ps までのフーリエ変換である。振動の周波数が 54 cm^{-1} であることが分かる。この周波数の値から、この振動が、光励起により生じる中性イオン性転移や [61]イオン性相におけるテラヘルツ波励起の場合 [43]に観測されている積層軸方向の分子間振動であると考えることができる。(b) に示すように、この振動構造は、90 K 以上の高温でも観測された。図 (b) の挿入図に、フーリエ変換を 48 cm^{-1} から 59 cm^{-1} まで積分した値をプロットした (青三角)。低温に向けて、コヒーレント振動の振幅が急激に増大していることが分かる。比較として、第一ピークの 2 乗の値 $[\Delta R(t=0)/R]^2$ を赤丸でプロットしたが、コヒーレント振動の振幅は第一ピークと比べても急激な増大を示している。このことは、このフォノン振動モードが低温で増強されるスピンパイエルズ機構によって駆動されていることを、先行研究と同様に示唆している。

4.5 考察

4.3、4.4 節の結果から、テラヘルツ波の照射によって強誘電的な分極が生じること、分子間の電荷移動が生じること、がそれぞれわかった。これら二つの結果と TTF-CA の電子型強誘電体としての性質を合わせて考えると、テラヘルツ波の照射によって分子間の電荷移動が生じ、その電荷移動が強誘電分極を生じさせたと考えるのが自然である。しかし、テラヘルツ波照射によって生じる電荷移動ダイナミクスの詳細についてはわかっていない。本節では、これまでの結果を踏まえた上で、中性相中に揺らいでいる微視的イオン性ドメインを基にしたモデルを構築し、実験結果の解析に適用する。構築したモデルは反射率変化や SHG の時間発展をよく再現する。本節の解析と考察からは、テラヘルツ波の照射により、① 微視的イオン性ドメイン内部の電荷移動、② 微視的イオン性ドメインの拡大縮小、③ ①と②に続いて生じる中性イオン性ドメインウォールのコヒーレントな運動、という 3 つの現象が生じていることが明らかになった。さらに、詳細な解析からは中性イオン性ドメインウォールのコヒーレント振動の周波数がテラヘルツ領域に存在し、それが相転移点に向かってソフト化することを見出した。

4.5.1 中性相中に揺らぐ微視的イオン性ドメインとそれに基づくモデル

テラヘルツ波誘起の SHG 及び反射率変化の起源として考えられるのが、定常状態において中性相中に熱励起されて揺らいでいる微視的な一次元性のイオン性ドメインである。この様子を示したのが、図 4.16 である。(a) は、転移温度以下のイオン性相の模式図である。 D^+ と A^- は、それぞれイオン化したドナー分子 (TTF) とアクセプター分子 (CA) を表している。また、下線は、 D と A が二量体化していることを表す。一方、(b) には中性相の模式図を示した。中性相では各分子はイオン化していない (D^0 , A^0)。しかし、実際には、

(b) に示したように一部の分子はイオン化しており、微視的な一次元性のイオン性ドメインを形成していると考えられている。このような微視的イオン性ドメインは、X 線散漫散乱の研究 [132–134]によってその存在が示唆されており、また、電気伝導 [96]や誘電応答 [118]など、TTF-CA の基本的物性に大きく関与していると考えられている。本論文の研究でも、定常赤外分光を用いてこの微視的イオン性ドメインを観測することを試みた。その結果については、4.7 節で述べる。この微視的イオン性ドメインは双極子モーメントを持つため、電場に対して誘電応答を示す。(c) に示したのは、周波数 30 kHz の準静的な電場に対する誘電率の温度依存性である [118]。相転移点に向けて増大するこの誘電応答には、微視的イオン性ドメインの運動が寄与していると考えられている。この準静的電場の結果から、本研究で用いたテラヘルツ波のような高周波の電場に対しても、この微視的ドメインが何らかの応答を示すことが推測される。

以下では、微視的イオン性ドメインのテラヘルツ波応答をモデル化する。図 4.17 は、微視的イオン性ドメインの構造を示した図である。結晶中に存在する微視的イオン性ドメインには、双極子モーメントが右向きのもの (L_+ ドメイン) と左向きのもの (L_- ドメイン) が存

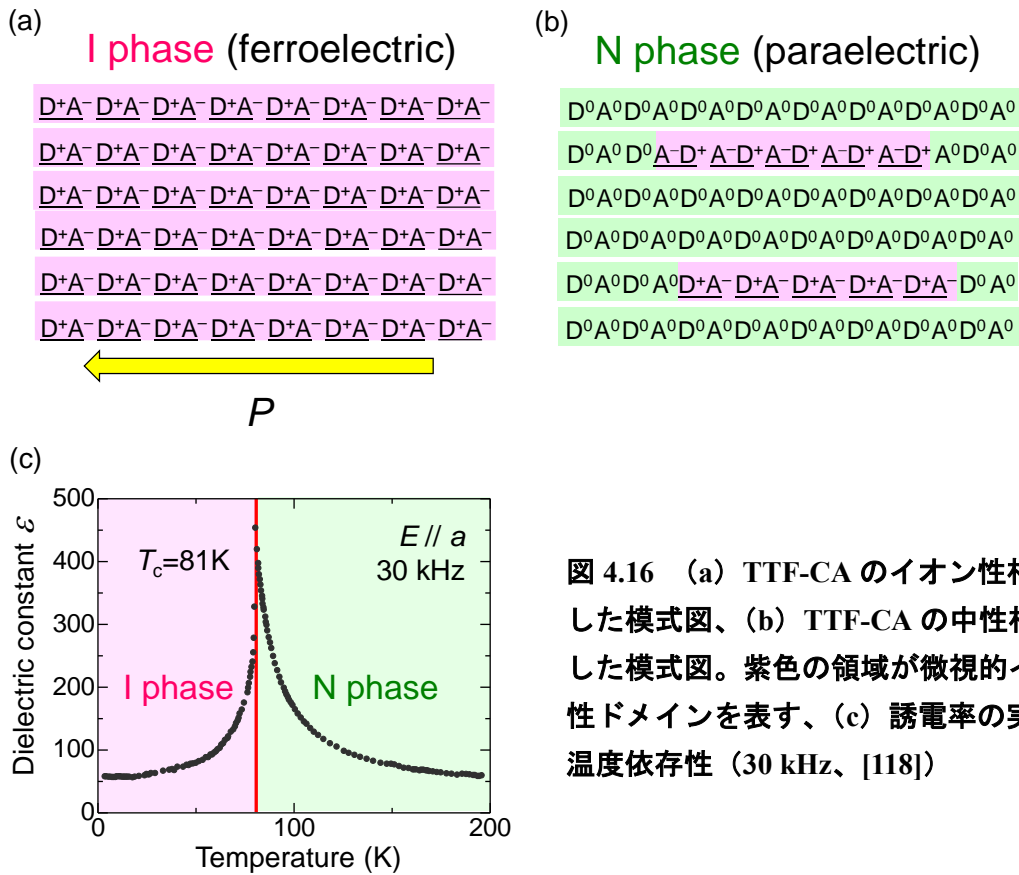


図 4.16 (a) TTF-CA のイオン性相を表した模式図、(b) TTF-CA の中性相を表した模式図。紫色の領域が微視的イオン性ドメインを表す、(c) 誘電率の実部の温度依存性 (30 kHz、[118])

在すると考えられる。双極子モーメントの向きが異なるのに伴い、ダイマーの組み方が I_+ ドメインでは右から $DADA$ 、 I_- ドメインでは $ADAD$ となっている。中性相中にはこれら 2 種類のドメインが同じ量だけ存在するので、結晶全体としての双極子モーメント、つまり分極は 0 になっている。イオン性ドメイン内の各分子の電荷移動量を ρ 、ドメインに含まれるダイマーの数を N とすると、 I_+ ドメインと I_- ドメイン全体の電荷移動量 ρ_+ と ρ_- はどちらも $\rho \times N$ となる。したがって、結晶全体でのイオン性ドメインの電荷移動量 ρ_{total} は

$$\rho_{\text{total}} = \rho_+ + \rho_- = 2\rho N \quad (4.2)$$

となる。

ここにテラヘルツ電場が印加されたときの応答を考える。微視的イオン性ドメインのテラヘルツ波応答としてまず考えられるのが、ドメイン内部での電荷移動量 ρ の増加である。これを示したのが、図 4.18 である。ここでは、右向きの電場を印加したとしている。電場と同方向の双極子モーメントを持つ I_+ ドメインでは、双極子モーメントと同じ方向に $\Delta\rho$ の電荷移動が生じ、各分子の電荷移動量は $\rho + \Delta\rho$ に増大する。一方、 I_- ドメインでは逆向きの電荷移動が生じ、各分子の電荷移動量は $\rho - \Delta\rho$ に減少する。このような外部電場による電荷移動量の変化は、準静電場 [59] のほかイオン性相において行われたテラヘルツ波励起 [43] の場合にも観測されている。それぞれのイオン性ドメイン内において、各分子の電荷移動量は変化したが、結晶全体で考えると、

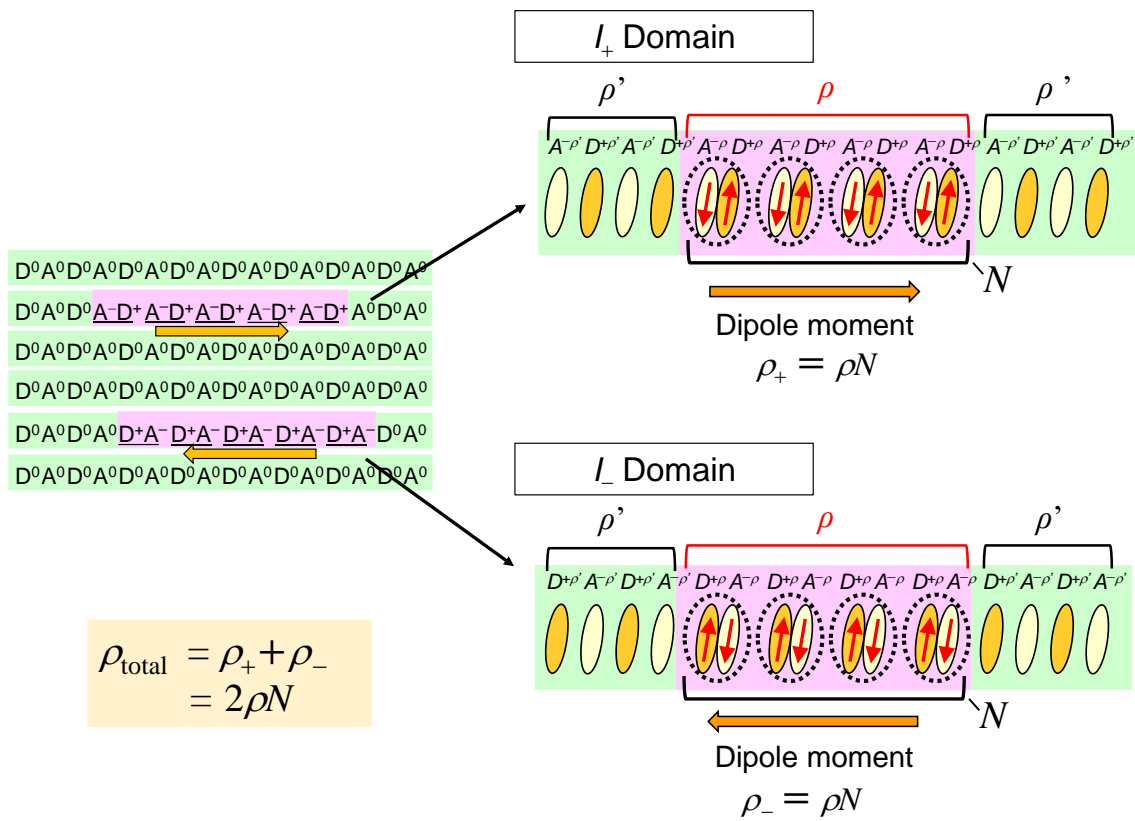


図 4.17 微視的イオン性ドメインの構造

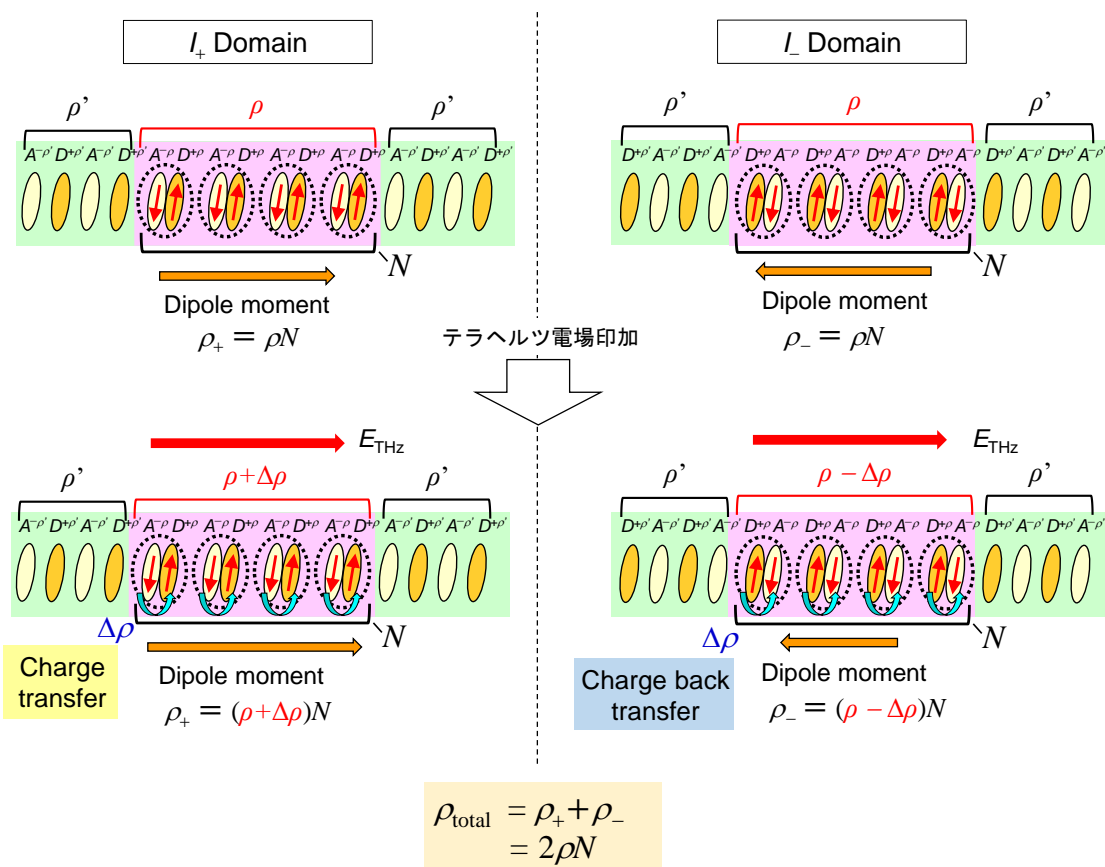


図 4.18 微視的イオン性ドメイン内部での電荷移動量の増加

$$\rho_{\text{total}} = (\rho + \Delta\rho)N + (\rho - \Delta\rho)N = 2\rho N \quad (4.3)$$

となり、 $\Delta\rho$ の項がキャンセルされるため、電場を印加する前（(4.2)式）と比べて電荷移動量は変化しない。反射率変化は結晶全体での電荷移動量の変化に対応しているため、ドメイン内部の電荷移動の変化だけでは、実験で観測された反射率変化を説明することができない。

そこで、もう一つの電場応答として考えられるのが、ドメインサイズの拡大縮小である。この応答は、中性とイオン性のドメイン境界、中性イオン性ドメインウォール（Neutral-Ionic Domain Walls: NIDWs）の運動と考えることもできる。TTF-CAにおけるNIDWの概念は、永長らによって理論的に提唱された。永長らは中性状態とイオン性状態のエネルギーが縮退している場合には、その励起状態は電荷移動が生じたDAペアの個数よりもNIDWの個数を用いて記述するのが適切だと述べた[135]。TTF-CAが転移点近傍で示す特徴的な電気伝導や誘電応答には、このNIDWの運動が関わっていると考えられている[96,118]。図4.19は、テラヘルツ電場に対する応答として、ドメイン内部での電荷移動量の変化とドメインサイズの拡大・縮小（NIDW pairの運動）の両方を考えたものである。 I_+ ドメインでは、電荷移動量の増加に加えて中性とイオン性のドメイン境界でもCTが生じ、ドメインサイズが増大する（ $N \rightarrow N + \Delta N$ ）。これは、NIDW近傍の中性分子においてCTが生じていることと等価である。一方、 I_- ドメインでは逆向きの電荷移動とドメインサイズの減少（ $N \rightarrow N - \Delta N$ ）

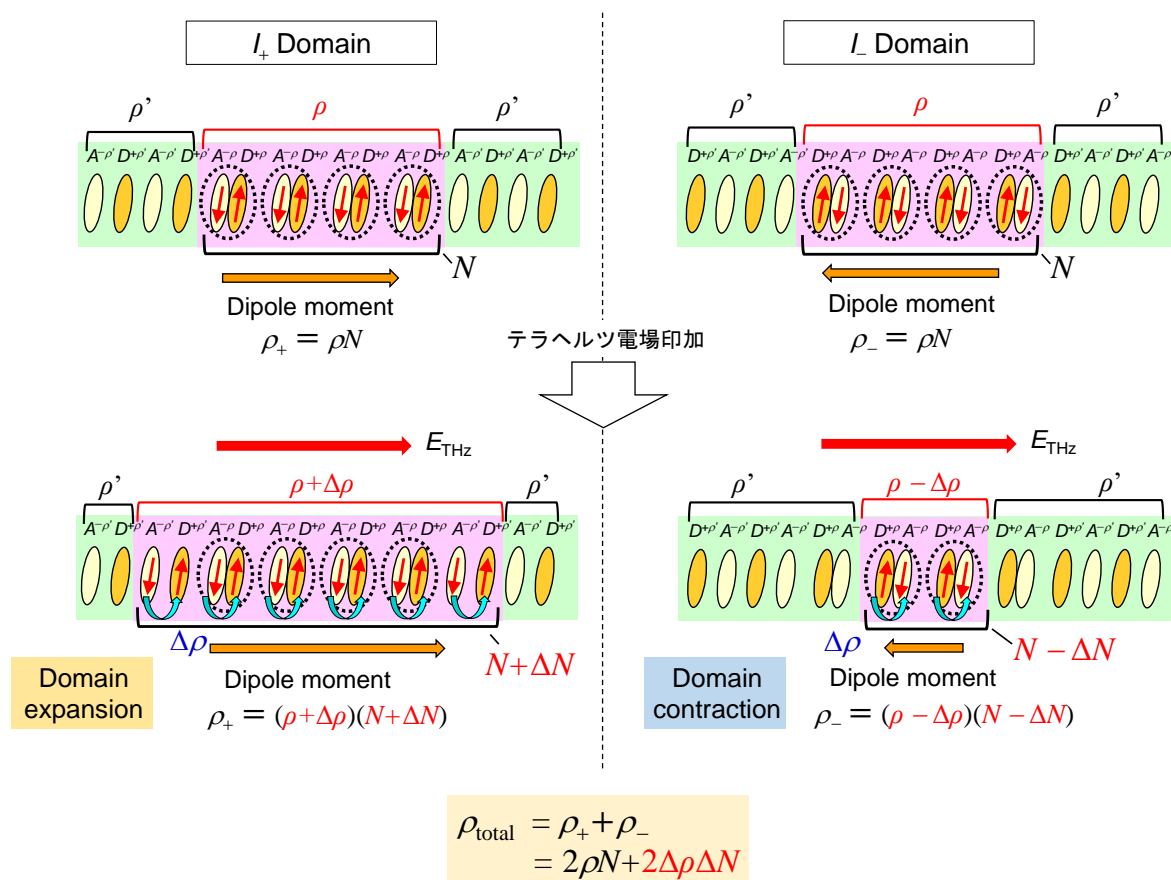


図 4.19 微視的イオン性ドメイン内部での電荷移動量の増加とドメインの拡大縮小

が生じる。このように考えると、結晶全体での電荷移動量は

$$\begin{aligned}\rho_{\text{total}} &= (\rho + \Delta\rho)(N + \Delta N) + (\rho - \Delta\rho)(N - \Delta N) \\ &= 2\rho N + 2\Delta\rho\Delta N\end{aligned}\quad (4.4)$$

となる。電場を印加する前に比べて、 $2\Delta\rho\Delta N$ だけ電荷移動量が増加していることが分かる。反射率変化がドメイン全体の電荷移動量の変化に比例すると仮定すると、その表式は

$$\frac{\Delta R}{R} \propto \Delta\rho\Delta N \quad (4.5)$$

と表すことができる。この (4.5) 式は、観測された実験結果をうまく説明することができる。まず、低温に向かって反射率変化の絶対値が増大していくことは、結晶中にもともと存在する微視的イオン性ドメインの数の増大や、電場を印加したときのドメインサイズの変化分の増大の結果だと考えられる (4.5) 式における表記では ΔN の中に、もともと存在するドメインの数というファクターも含まれている。このような振る舞いは、相転移に伴う価数不安定性に起因していると考えられる。また、テラヘルツ電場強度に対する 2 乗の依存性 ($\Delta R(t=0)/R \propto [E_{\text{THz}}(t=0)]^2$) は、電荷移動量の変化 ($\Delta\rho$) とドメインサイズの変化 (ΔN) がそれぞれ電場に比例するという自然な仮定をおくことで説明することができる。さらに、 $t=0$ 付近で反射率変化波形が $[E_{\text{THz}}(t)]^2$ とよく一致していることは、ドメイン内部の電荷移動と NIDW pair の初期応答が CT 過程による純粋に電子的なものであり、テラヘルツ電場に対して遅れなく瞬時応答していることを示唆している。

4.5.2 反射率変化波形のシミュレーション

この項では、反射率変化の時間波形について考察する。SHG の時間波形については後の項で述べる。前項でいくつかの実験結果が微視的イオン性ドメインのモデルを用いて説明できることを述べた。しかし、反射率変化の時間波形において、 $t=0.3$ ps 以降に $[E_{\text{THz}}(t)]^2$ からのずれが生じることは、(4.5) 式だけからは説明できない。このずれは、NIDW pair の breathing motion を考えることで説明できる (図 4.20)。まず、テラヘルツ電場によって中性とイオン性のドメイン境界において CT が生じ、イオン性ドメインが拡大・縮小する (図 4.20 中段)。先述したように、このプロセスは電子的な過程であり瞬時に起きる。その後、新たに生成されたイオン性領域は、分子の二量体変位によって安定化される。この効果が、NIDW pair の運動 (breathing motion) の時間スケールをテラヘルツ領域まで遅くする。つまり、NIDW pair がテラヘルツ程度の固有振動数でコヒーレントな伸縮振動を開始する (図 4.20 下段)。このように考えると反射率変化の時間発展は次のような式で表すことができる。

$$\frac{\Delta R}{R} \propto E_{\text{THz}}(t) \times \int_{-\infty}^t E_{\text{THz}}(\tau) e^{-(t-\tau)/\tau_0} \cos[\omega(t-\tau) + \phi] d\tau \quad (4.6)$$

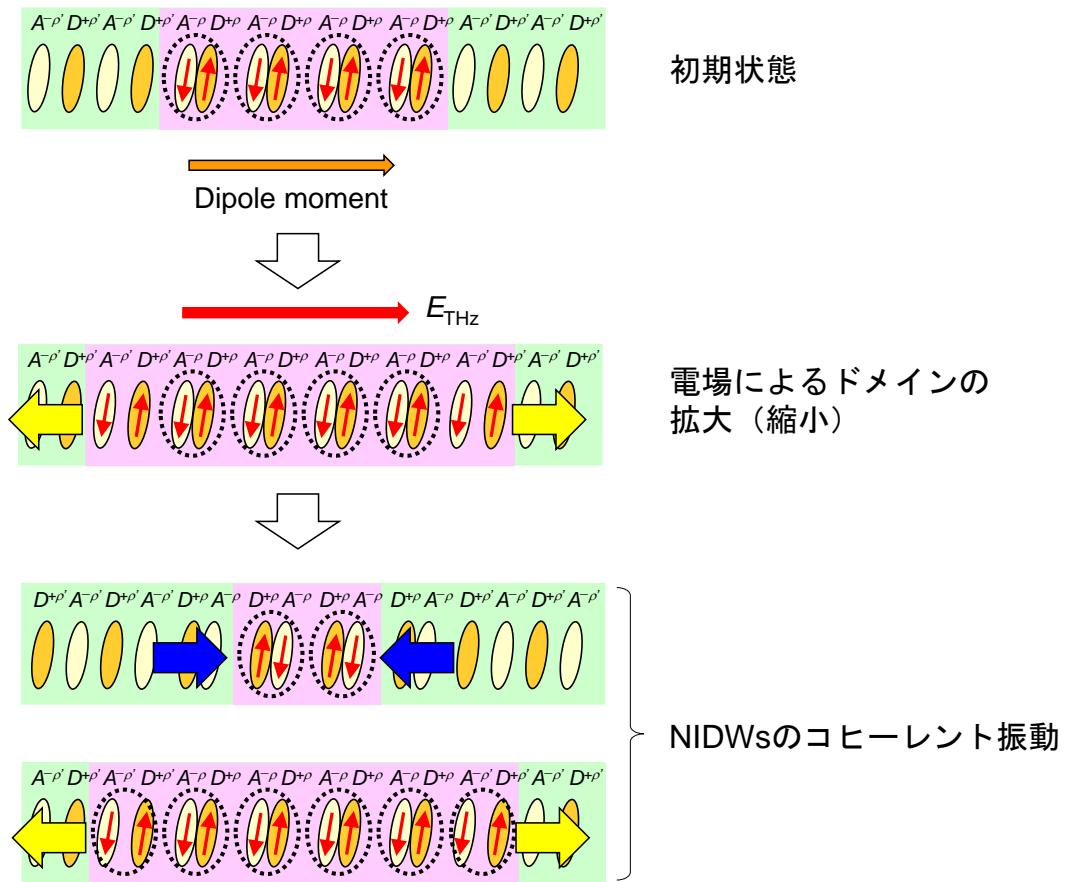


図 4.20 NIDW pair の breathing motion

ここで、 $\Delta\rho$ は $E_{\text{THz}}(t)$ に比例するとした。この仮定は、4.1節で紹介したイオン性相における先行研究の結果から考えて妥当である。積分の中身が NIDW pair のコヒーレントな運動 $[\Delta N(t)]$ を表す。 τ_0, ω, ϕ は、それぞれ振動の緩和時間、周波数、初期位相である。これらの量をパラメーターとすることで、実験で得た反射率変化の時間波形をシミュレーションすることができる。140 Kにおけるシミュレーションの結果を、図 4.21 に示す。(b) は EO サンプリングで得たテラヘルツ波の時間波形 $E_{\text{THz}}(t)$ であり、これがそのままドメイン内部の電荷移動量の変化 $\Delta\rho(t)$ に対応する。この波形にシミュレーションパラメーターは含まれていない。次に、(c) が NIDW pair のコヒーレント振動 $\Delta N(t)$ を表す。そして (b) と (c) の波形を掛け合わせることで得られる反射率変化のシミュレーションが (a) の青線である。シミュレーション結果は、実験結果 (黒丸) を良く再現していることが分かる。特に、 $[E_{\text{THz}}(t)]^2$ からのずれが生じる $t = 0.5 \text{ ps}$ 付近のピーク構造がよく再現されている。シミュレーションに用いたパラメーターは、 $\omega = 28 \text{ cm}^{-1}, \tau_0 = 0.9 \text{ ps}, \phi = 5 \pm 5^\circ$ である。初期位相 ϕ がほぼ 0 であることは、NIDW pair の振動が \cos 型であることを示している。このことは先述した NIDW pair の初期応答、つまり電場の印加と同時に CT が生じてドメインの拡大縮小が生じるということと整合している。また、NIDW pair の固有振動数は、分子の二量体変位に関わるフォノンの振動数 (54 cm^{-1}) よりも遅くなっており、このことも二量体変位が NIDW pair の固有振動を遅くするという先の解釈と矛盾しない。

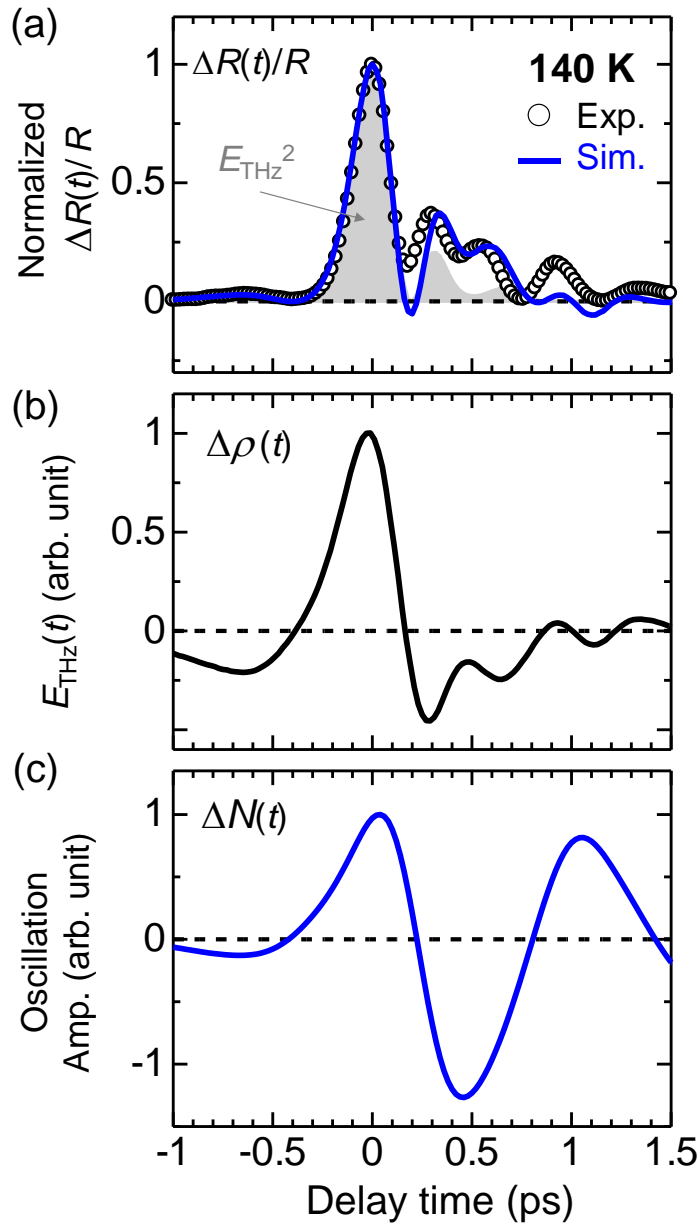


図 4.21 140K における反射率変化波形のシミュレーション

(a) 反射率変化波形。実験結果（黒丸）とシミュレーション（青丸）。

(b) ドメイン内電荷移動量 ($\Delta\rho(t)$)

(c) NIDW pair のコヒーレント振動 ($\Delta N(t)$)

図 4.21 と同様にして、測定した全ての温度についてシミュレーションを行った結果を図に示す。黒丸が実験結果、実線がシミュレーション結果である。このシミュレーションにおいては、初期位相を $\phi = 5^\circ$ に固定して、 ω と τ_0 のみをパラメーターとして変化させた。これら二つの値を変化させることにより、全ての温度領域で反射率変化波形をうまく再現することができた。温度変化の大きい第二ピーク構造 ($t = 0.5$ ps 付近) もよく再現できている。82 K から 100 K の低温領域では実験結果とシミュレーションの間に若干のずれが見られる。これは、4.4.6 項に述べたフォノンの影響が大きいためではないかと考えられる。

図 4.23 には、シミュレーションパラメーターの温度変化を示した。170 K から 82 K に温度が低下するにつれて、振動数は 30 cm^{-1} から 20 cm^{-1} まで低周波化し、緩和時間は 0.5 ps から 3 ps まで増大した。このような顕著な温度依存性は、転移点近傍の価数不安定性が原因だと考えられる。相転移点が近づくにつれて、中性状態とイオン性状態のエネルギー差は小さくなる。このエネルギー差は NIDW pair の運動の復元力を担っていると考えられるので、結果として固有振動数はソフト化する。同様の理由で、振動の寿命つまり緩和時間も増加する。

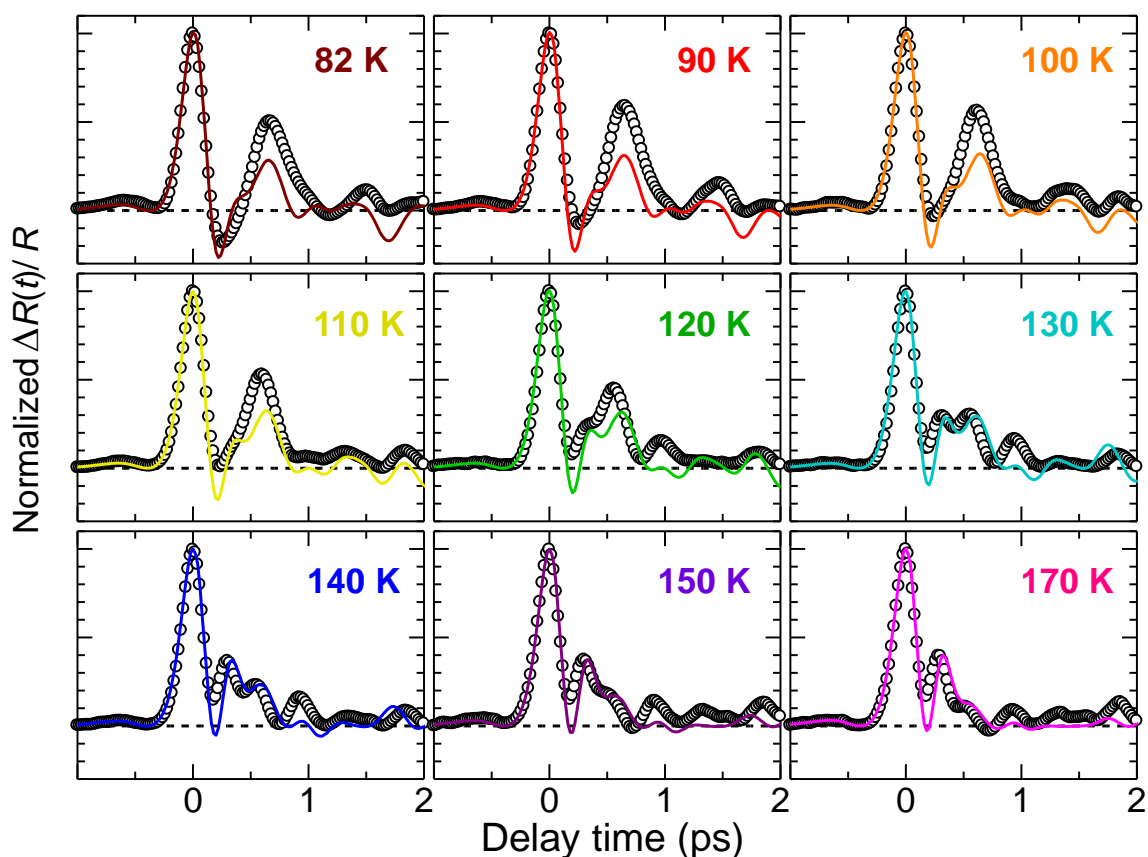


図 4.22 各温度における反射率変化波形のシミュレーション

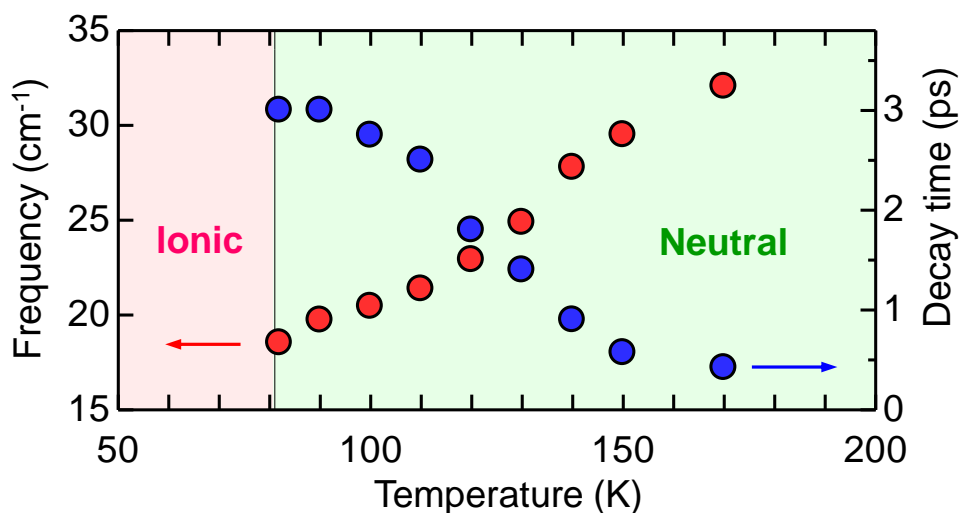


図 4.23 シミュレーションパラメーターの温度変化

4.5.3 SHG 信号のシミュレーション

前項では、反射率変化波形のシミュレーションについて述べた。続いて本項では、SHG 波形のシミュレーションについて述べる。そのために、まずは反射率変化のときと同様に SHG の時間発展の表式をモデルから導出する。(4.1) 式にあるように、SHG の時間発展は分極の時間発展で書けるので、テラヘルツ波によって誘起される分極の表式を求めればよい。テラヘルツ電場が印加される前の定常状態において、 I_+ ドメインと I_- ドメインのもつ双極子モーメントはそれぞれ $+\delta\rho N$ 、 $-\delta\rho N$ である。ここで、 $\delta\rho$ は中性イオン性転移の際に生じる DA 分子間の電荷移動の量を表しており、大きさは約 0.2 である [100]。前述したように定常状態ではこれらの双極子モーメントは互いに打ち消しあい、結晶全体の分極は 0 となっている。ここに電場が印加されて図 4.19 のような状態になったとき、二種類のドメインの双極子モーメントは、それぞれ $+(\delta\rho + \Delta\rho)(N + \Delta N)$ 、 $-(\delta\rho - \Delta\rho)(N - \Delta N)$ のように変化する。この変化も、反射率変化の場合と同様に、ドメイン内部での電荷移動とドメインサイズの拡大・縮小に起因している。これら二つを足し合わせることで、テラヘルツ電場によって結晶に誘起される分極 ΔP_{THz} が次のように書ける。

$$\Delta P_{\text{THz}} \propto \delta\rho\Delta N + \Delta\rho N \quad (4.7)$$

さらに、イオン性相における強誘電分極 P_{Ionic} が中性イオン性転移の際の電荷移動 $\delta\rho$ によって引き起こされることを踏まえると、次の表式を導くことができる。

$$\frac{\Delta P_{\text{THz}}}{P_{\text{Ionic}}} \propto \frac{(\delta\rho\Delta N + \Delta\rho N) \times \frac{\alpha}{N}}{\delta\rho} = \left[\left(\frac{\Delta N}{N} \right) + \left(\frac{\Delta\rho}{\delta\rho} \right) \right] \alpha \quad (4.8)$$

ここで、 α は微視的イオン性ドメインの結晶全体に対する割合である。(4.1) より、(4.8) 式を 2 乗することで、SHG の表式が得られる。(4.8) 式において時間変化するのは $\Delta\rho(t)$ と $\Delta N(t)$ のみである (他は定数)。また、現在のモデルにおいて、 $\Delta\rho(t)$ は $E_{\text{THz}}(t)$ に比例す

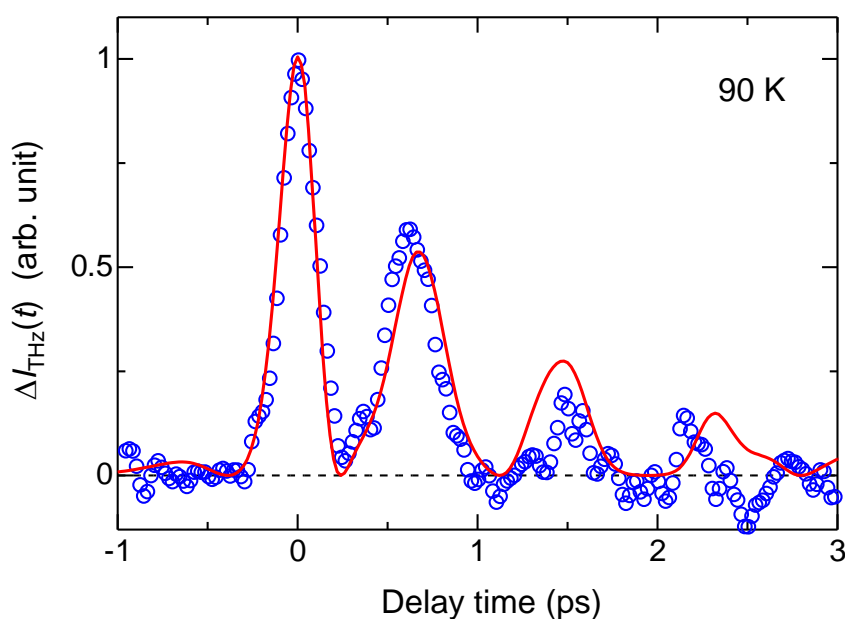


図 4.24 SHG 波形のシミュレーション (青丸が実験結果、赤実線がシミュレーション)

る。さらに、 $\Delta N(t)$ についても、その波形は反射率変化波形のシミュレーションによって得られている。したがって、(3.16)式を用いて SHG の時間発展を求める上でパラメーターとなるのは、第一項 $\Delta N/N$ と第二項 $\Delta\rho/\delta\rho$ の大きさの比のみである。この値をパラメーターとして、90 Kにおける SHG 波形のシミュレーションを行った結果を図 4.24 に示す。赤実線のシミュレーションが、青丸の実験結果をよく再現していることがわかる。反射率変化波形のときと同様に、NIDW pair の運動の寄与を入れることで $t \sim 0.5$ ps のピーク構造が再現されている。このシミュレーションに用いた比の大きさは、 $\Delta N/N : \Delta\rho/\delta\rho = 1.0$ である。このように共通の $\Delta N(t)$ から反射率変化波形と SHG 波形の両方を再現できることは、モデルの正当性を示している。

4.5.4 定量的な見積もり

これまでの解析の結果を用いることで、 $\Delta N/N$ と $\Delta\rho$ の値を見積もることができる。(4.8)式に含まれる値のうち、 $\delta\rho$ は約0.2であることが先行研究から分かっている [100]。また、第一項と第二項の比は、SHG 波形のシミュレーションから1.0と求められている。さらに、この式の左辺 $\Delta P_{\text{THz}}(t=0)/P_{\text{Ionic}}$ の2乗に対応する $\Delta I_{\text{THz}}(t=0)/I_{\text{Ionic}}$ の値も実験から2.9%と分かっている。次に、 α についてであるが、この値は定常状態において中性相中に熱励起されている微視的イオン性ドメインの量に対応している。この値を本章の実験結果から直接見積もることはできないが、4.7節で述べるように、赤外の定常分光を行うことで見積もりが可能となる。4.7節の結果から $\alpha \sim 0.2$ と分かるので、ここではその結果を用いる。以上の値を(4.7)式に代入することで、 $\Delta N(t=0)/N \sim 0.43$ 、 $\Delta\rho(t=0) \sim 0.085[\Delta\rho(t=0)/\delta\rho \sim 0.27]$ という見積もりを得ることができる[$E_{\text{THz}}(t=0) = 415$ kV/cm, 90 K]。これは、定常状態と比べてドメインサイズが約40%、分子の価数が約20% ($\rho_N \sim 0.3$)変化していることを意味している。このように、相転移点近傍では価数不安定性によって非常に大きなテラヘルツ波応答が生じていることが分かる。

4.5.5 フォノンのコヒーレント振動

反射率変化の時間波形には、 $t = 2$ ps以降に積層軸方向の分子間振動モードと考えられるコヒーレント振動が観測された(図 4.15)。テラヘルツ波応答が微視的なイオン性ドメインによって引き起こされていることを考慮すると、このような振動モードは、先行研究 [43]と同じくスピンパイエルズ機構によって引き起こされていると考えられる。この機構については4.1節で説明した。本研究で観測されたコヒーレント振動の振幅は、低温に向けて急激に増大する。このことは、定常状態で存在している微視的イオン性ドメインの量が低温で増大するというに加えて、コヒーレント振動を駆動しているスピンパイエルズ機構自体が、低温で強く働くようになることが原因だと考えられる。原点のピーク構造よりも振動モードのほうが急激な温度変化を示すのはそのためである(図 4.15 (b))。

4.5.6 テラヘルツ波応答の全体像

図 4.25 に、テラヘルツ波によって引き起こされる応答の全体像を示した。定常状態において、中性相中には微視的なイオン性ドメインが励起されている (図 (a))。このドメインには、双極子モーメントの向きが異なる 2 種類のものが存在する。ここにテラヘルツ電場が印加されると、ドメイン内部での電荷移動 (図 (b) 黄色矢印) とドメイン境界近傍の中性分子における CT 過程に起因するドメインの拡大縮小 (図 (b) 赤矢印) が生じる。この結果、結晶全体の電荷移動量と分極が変化し、SHG と反射率変化が生じる。初期応答に続いて、拡大・縮小したドメインはコヒーレントな伸縮運動を始める (図 (b) 奥行き方向)。この振動は NIDW pair のコヒーレント振動と考えることができ、 $20\sim 30\text{ cm}^{-1}$ の固有振動数を持つ。以上のような多数の微視的ドメインの変化によって結晶全体に巨視的な分極が誘起される応答は、常誘電状態から強誘電状態への転移と捉えることもできる (図 (c))。

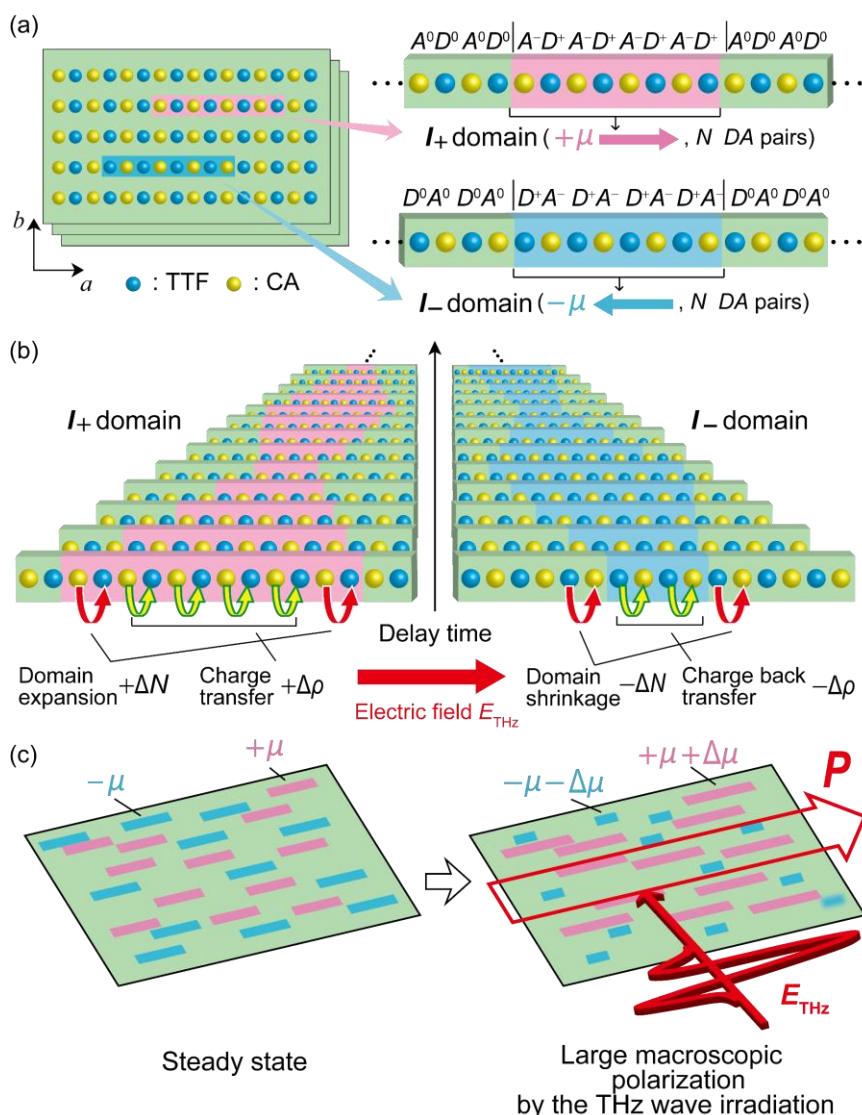


図 4.25 TTF-CA 中性相におけるテラヘルツ波応答 (a) 結晶中に熱励起されている微視的なイオン性ドメイン、(b) 微視的イオン性ドメインのテラヘルツ波応答、(c) テラヘルツ波励起によって実現されるマクロな強誘電状態

以下の部分は学術雑誌に掲載予定であるため、規則に則り学位授与日から5年間、インターネットでの公開を制限しています。

第4章6節 (pp.93 - 103)

図 4.36 では、NIDW pair の吸収の振動数を具体的に求めているので、その値を本章の結果と比較することができる。図 4.37 にその比較を示した。青丸が本研究でシミュレーションから求めた NIDWs の固有振動数、緑四角が図 4.36 の先行研究の振動数である。本研究において測定を行った 70 K から 100 K の温度領域において、両者の値はよく一致している。二つの測定が全く異なる手法であることを考えると、この一致は非常に良いものと言える。この一致からも、テラヘルツ波に応答して強誘電分極を生み出しているのが NIDW pair のコヒーレントな運動であるという本研究の解釈が裏付けられたと考えられる。

4.7 定常赤外分光による微小イオン性ドメインの検出

4.3 ~ 4.6 節の研究によって、TTF-CA、TTF-QBrCl₃ 中性相のテラヘルツ波応答には、中性相中に存在する微視的なイオン性ドメインが重要な役割を果たすことが分かった。ポンププローブ測定の結果からは、テラヘルツ波を照射していない定常状態の中性相においてどれほどの量のイオン性ドメインが励起されているかを知ることはできない。そこで、本節では、赤外領域の振動分光によって、中性相における微視的イオン性ドメインの量やその性質を知ることを試みた。対称性の破れをプローブできる TTF 分子の全対称分子内振動モードについての反射分光の結果から、TTF-CA の中性相において、定常状態で熱励起されている微視的なイオン性ドメインの割合は、90 K で結晶全体の 20%程度であると見積もった。

4.7.1 全対称分子内振動モードと EMV カップリング

分子性固体において赤外分光やラマン分光で得られる振動スペクトルは、電子状態を研究するための重要なプローブである。例えば、温度変化による電荷秩序相への相転移を、赤外領域に現れる分子内振動の分裂によって知ることができる。

TTF-CA においても、赤外吸収やラマン散乱による振動分光から重要な情報を得ることができる。その一つが、赤外領域に存在する分子内振動の全対称モード (a_g モード) がある。全対称の振動は基本的には赤外不活性であり、赤外分光で観測することはできない。しかし、TTF-CA のイオン性相のような、対称性の破れた一次元鎖では、Electron Molecular Vibration coupling (EMV 結合) を通じて a_g モードが赤外活性となる。以下では、そのメカニズムについて述べる。

図 4.38 は、EMV 結合の概念を説明した図である。図 (a) は分子内振動が生じていない状態であり、TTF の HOMO と CA の LUMO が電子に占有されている。ここで CA の分子内振動が生じている状態を考える (図 (b))。分子内振動によって分子の構造が変わるため、CA の LUMO のエネルギー準位が変化する。LUMO のエネルギーが下がった場合には、TTF から CA へ電子が移動し、逆に上がった場合には CA から TTF に電子が移動する。結果として CA の分子内振動と同じ振動数で分子間の電荷移動が生じる。これが EMV 結合である。分子内振動自体は積層軸に直交する方向の振動であるが、EMV 結合による電荷移動は積層軸方向に生じることに注意する必要がある。

EMV結合が存在する場合、 a_g モードはTTF-CAのイオン性相において活性化する[144]。そのことを説明したのが、図4.39である。図(a)の中性相の場合、一次元鎖方向の対称性は破れておらず、CA分子から見た左右のトランスファーエネルギー t_1 、 t_2 は等しい。このため、EMV結合による電荷移動は左右均等に生じ、双極子モーメントは生じない。一方、図(b)のイオン性相の場合には、格子ひずみに伴う対称性の破れによって、左右のトランスファーエネルギーが非等価になる。すると、電荷の移動の仕方に偏りが生じ、一次元鎖の方向に双極子モーメントが生じる。これは、もともと赤外不活性なモードである a_g モードが、イオン性相において赤外活性となることを表している。

実際に、TTF-CAのイオン性相において a_g モードが活性化することは、実験的に確かめられている[100,145]。さらに、転移温度近傍の中性相においてもこのモードが活性化していることが確認されており、中性相中に励起されている微視的なイオン性ドメインがその原因になっていると考えられている[100]。

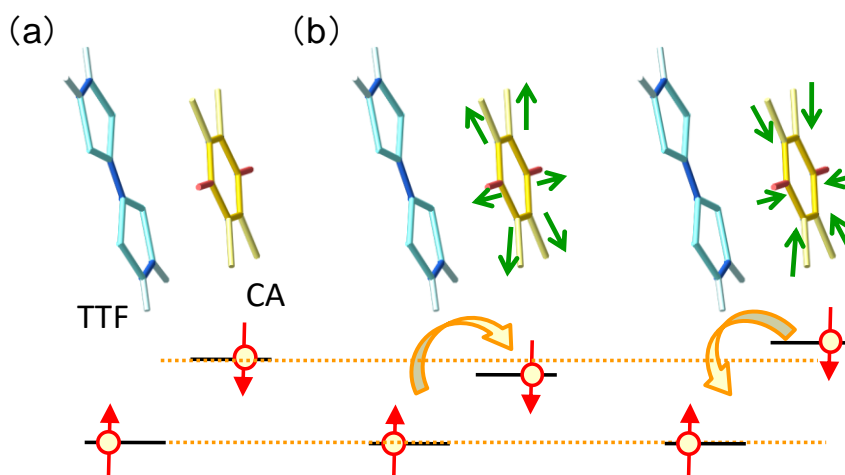


図 4.38 EMV 結合の概念図

(a) 分子内振動が生じていない場合の電子準位

(b) 分子内振動が生じている場合の電子準位

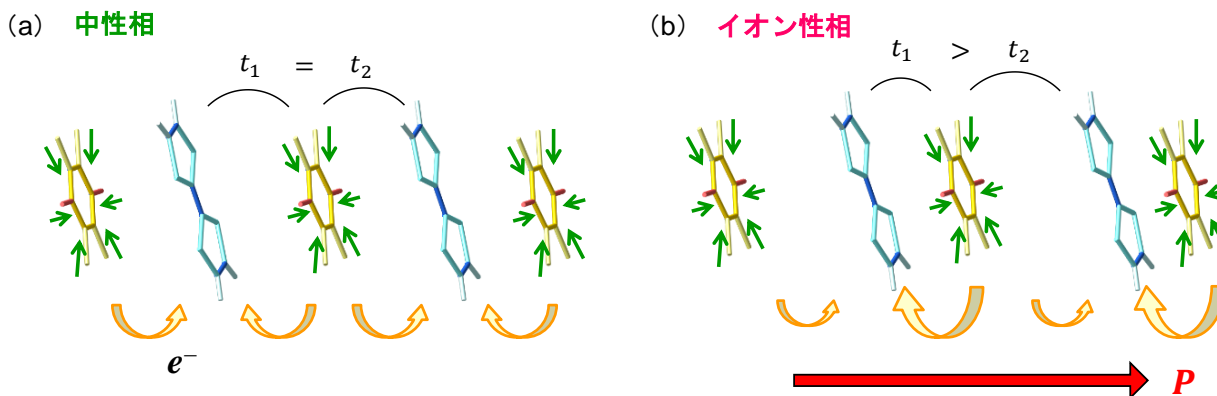


図 4.39 EMV 結合に伴う a_g モードの活性化

(a) 中性相の場合、(b) イオン性相の場合

4.7.2 目的

本章の研究の目的は、中性相中に励起されている微視的なイオン性ドメインの量を明らかにすることである。前節では、全対称分子内振動モードが、微視的イオン性ドメインをプローブする上で有用であることを述べた。このモードに関する赤外分光については、先行研究がすでに行われている。しかし、先行研究が行われた 2000 年頃に比べて赤外分光装置の性能が向上しているため、より精度の高いスペクトルを得ることができると考え、改めて分光測定を行った [100]。

4.7.3 結果

図 4.40 に、TTF 分子の $a_g\nu_3$ モードの反射率スペクトルを示す。イオン性相において、反射率が高い振動モードが存在していることが分かる。反射率 R の値が 1 に近く、四角い形状のスペクトルは、このモードの振動子強度が非常に強いことを示している。EMV 結合により活性化されるこのモードの振動子強度が大きいのは、CT 遷移から振動子強度を得ているからである。また、中性相側に注目すると、イオン性相の振動に近い位置に遷移が存在していることが分かる。

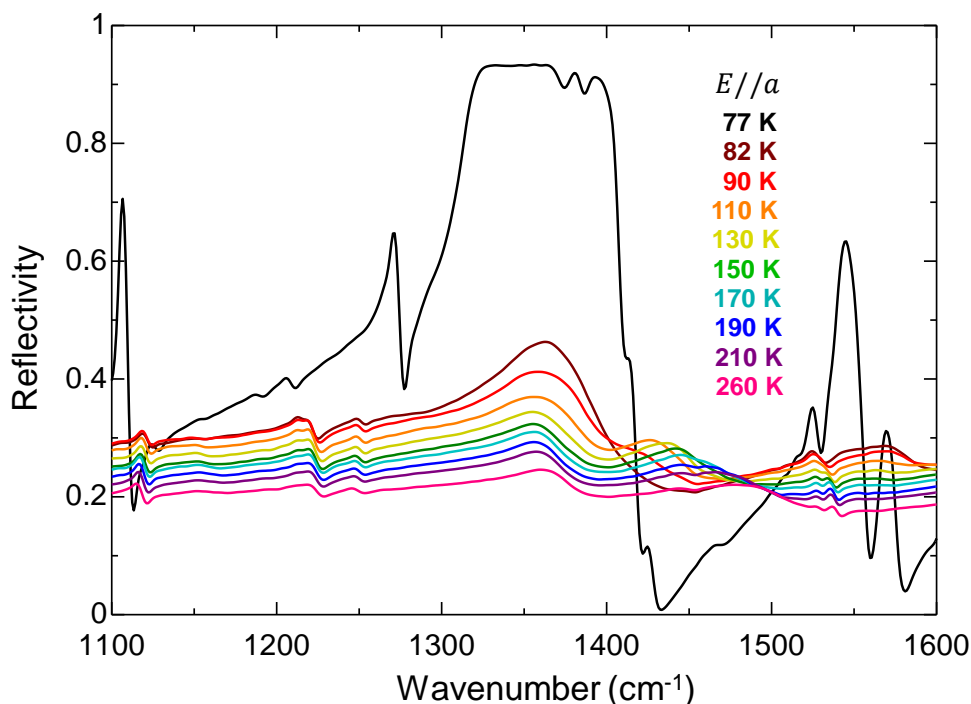


図 4.40 TTF 分子の $a_g\nu_3$ モードの反射率スペクトル

図 4.41 に、KK 変換により求めた TTF 分子の $a_g\nu_3$ モードの光学伝導度スペクトルを示した。イオン性相側には、 1310cm^{-1} にピークが現れている。一方、中性相側を拡大した図 (b) を見ると、 1350cm^{-1} から 1450cm^{-1} に同様のモードが活性化していることが分かる。このことは、中性相においても二量体化したイオン性ドメインが存在していることを示す。また、ピーク強度が転移点に近づくにつれて増大していることは、イオン性ドメインの量が転

移点に近づくにつれて増加していくためだと考えられる。中性相のスペクトルには、 $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ 付近に見られるメインバンドに加えて、 1450 cm^{-1} 付近に弱いサイドバンドが観測されている。これらのバンドは、それぞれ、イオン性ドメイン内で二量体化している分子と、NIDW 近傍の中性領域において弱く二量体化している分子によるものだと考えられる (図 4.42、[100])。また、微視的イオン性ドメインを表すメインバンドの周波数が、イオン性相のピークである 1310 cm^{-1} よりも高周波側に現れていることは、微視的イオン性ドメインにおける電荷移動量 ρ が転移温度以下のイオン性相のそれよりも小さいことを示唆している。その理由は、このモードの周波数は電荷移動量が減少すると大きくなるからである [146]。

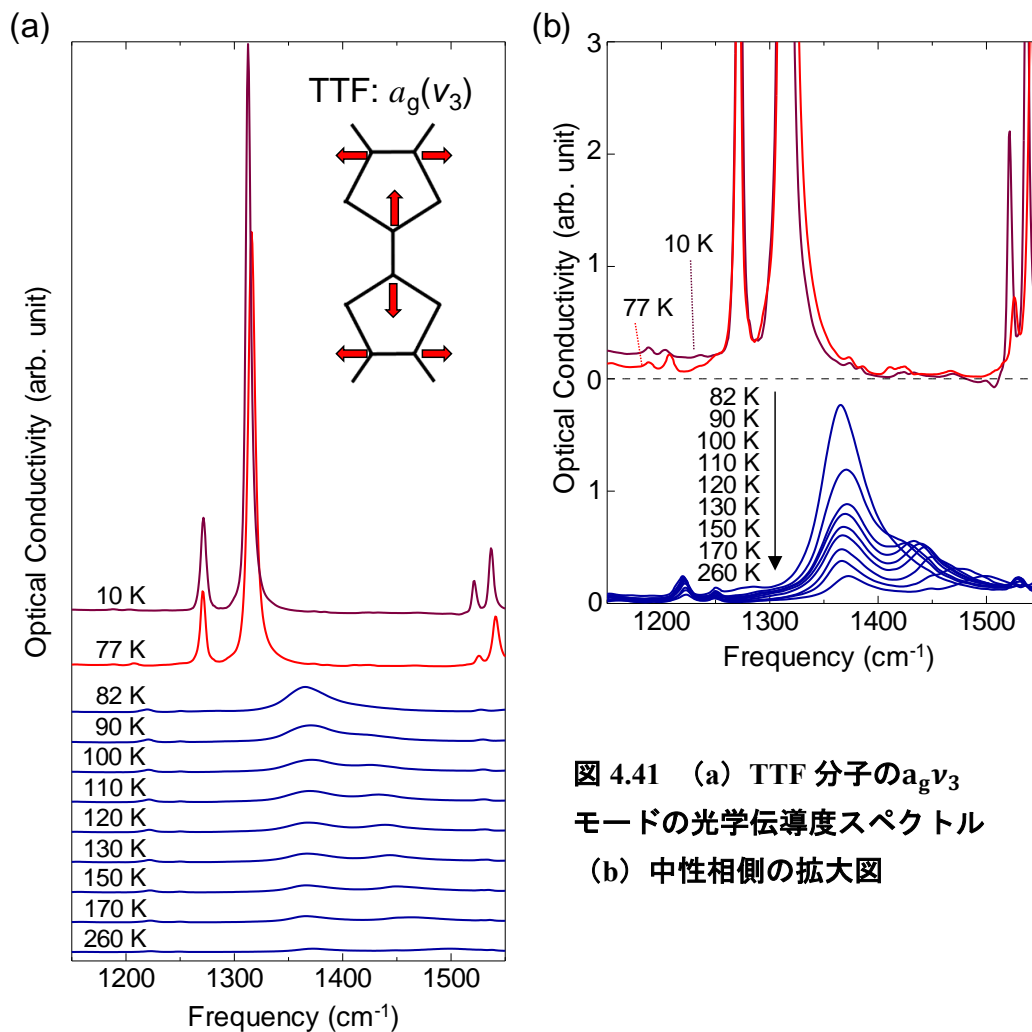


図 4.41 (a) TTF 分子の $a_g v_3$ モードの光学伝導度スペクトル (b) 中性相側の拡大図

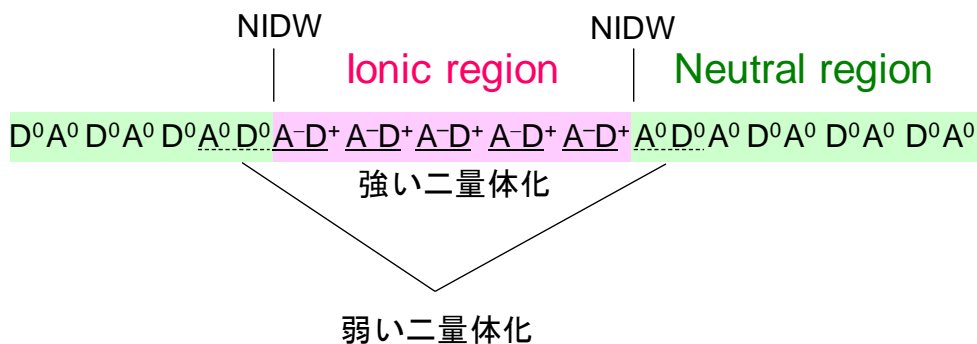


図 4.42 中性相における弱い二量体化と強い二量体化

4.7.4 考察

a_g モードの強度を評価するには、光学伝導度に見られるピークの積分値を考えればよい。正確な評価を行うために、定数のバックグラウンドを差し引いた。中性相においてはメインバンドの強度が微視的イオン性ドメインの量に対応しているため、 1300 cm^{-1} から 1400 cm^{-1} の範囲を積分した。一方、イオン性相にける積分範囲は 1290 cm^{-1} から 1340 cm^{-1} とした。図 4.43 が積分強度の温度依存性である。中性相側では緩やかに強度が増大していく一方で、相転移点には不連続な飛びがある。 a_g モードの強度は①EMV 結合の強さ（結合定数の大きさ）と、②左右のトランスファーの差、によって決まる。①についてはほとんど温度変化しないと考えられるので、今は②について考えればよい。②の左右のトランスファーの差を決定するのは格子ひずみの大きさである。微視的イオン性ドメインと転移温度以下のイオン性相において格子ひずみの大きさが同じであるかどうかは必ずしも明らかではないが、本研究においては大まかな評価を行いたいので、両者の大きさは同程度であるとする。よって、中性相における微視的イオン性ドメインの量を評価するには、中性相とイオン性相の積分強度の比を考えればよい。90 K における積分強度は 77 K におけるその 20% に達しており、結晶全体のうち比較的大きな割合を微視的イオン性ドメインが占めていることがわかる。4.5 節では、この値を用いてテラヘルツ波励起による変化 $\Delta\rho$ と ΔN を評価した。

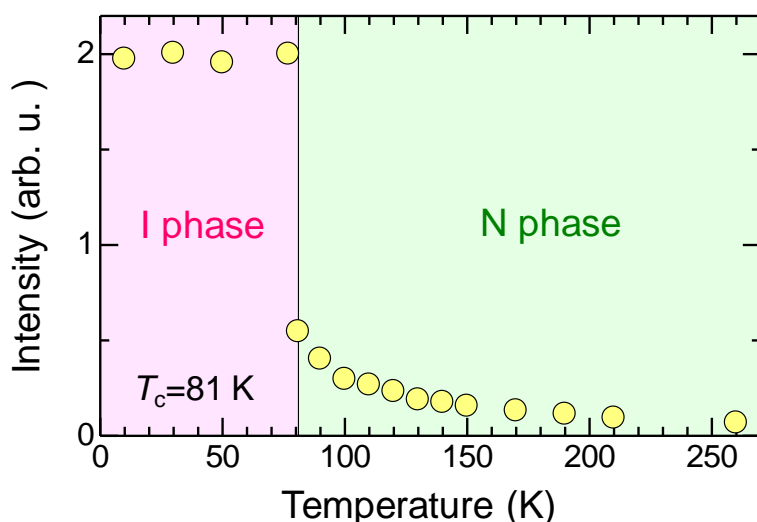


図 4.43 a_g モードの積分強度の温度依存性

4.8 本章のまとめ

本章の研究では、電子型誘電体 TTF-CA の常誘電中性相においてテラヘルツ波励起を行った。目的は、テラヘルツ波の電場成分を用いて、常誘電相中に強誘電的な分極を生成することである。プローブには、巨視的な分極の生成を検出できる SHG と、CT 遷移の変化を通して TTF と CA 分子間の電荷移動量の微視的な変化を検出できる近赤外領域の光の反射率変化を用いた。

定常状態において不活性である SHG が、テラヘルツ波照射によって活性になることか

ら、強誘電的な分極が生成されたことが分かった。尖頭値 415 kV/cm のテラヘルツ電場によって誘起された分極の大きさは、低温の強誘電イオン性相における自発分極の約 17%であり、非常に大きい。この強誘電的分極の生成は、ピコ秒という極めて短い時間スケールの中に生じる。テラヘルツ波を用いて、定常状態で存在する強誘電分極の振幅を変調した例はこれまでもあったが、常誘電相においてゼロから強誘電的な分極を生成することに成功したのは、本研究が初めてである。これは光によって秩序を生み出す方向の変化を引き起こしたことを意味しており、光による物性制御の可能性を拓げる成果であると言える。

近赤外光を用いた反射プローブ測定からは、強誘電分極の生成に分子間の電荷移動量の変調が大きな寄与をしていることが分かった。このような強誘電分極の起源は、TTF-CAの電子型誘電体としての性質を反映している。また、反射率変化の時間波形の解析から、強誘電分極の生成には、定常状態で存在する微視的なイオン性ドメインの内部における電荷移動量の変化と、そのドメインの拡大および縮小が寄与している、という詳細な機構を明らかにすることに成功した。時間原点付近において TTF-CA の応答がテラヘルツ電場に遅れることなく追従するのは、分極の生成が分子間の電荷移動に基づく純粋に電子的な過程から成っているためである。このような強誘電分極生成の詳細な機構を明らかにしたという点で、本研究は TTF-CA を含む電子型誘電体の物性を理解する上で重要な役割を果たしたといえる。

さらに、テラヘルツ電場からの応答のずれには、微視的イオン性ドメインの両端に対応する NIDW pair の運動が寄与していることを明らかにした。NIDW が中性イオン性転移系電荷移動錯体の転移点近傍における電子物性を支配することは多くの研究で示唆されていたが、そのダイナミクスを実時間検出したのは、本研究が初めてである。加えて、詳細な解析からは、この NIDW pair の運動の固有振動数がテラヘルツ波領域に存在しており、それが転移点に向けてソフト化するという興味深い振る舞いを示すことが明らかになった。このような振る舞いは、転移点に近づくにつれて中性状態とイオン性状態のエネルギー差が小さくなり、NIDW pair の運動の復元力が小さくなることが原因だと考えられる。

また、TTF-CA の元素置換物質 TTF-QBrCl₃ においても、テラヘルツ波励起による電荷移動量の変調が確認された。反射率変化の時間発展は TTF-CA とは大きく異なる。解析の結果、NIDW pair の運動が TTF-CA に比べてさらにソフト化していることが明らかとなった。この違いは、TTF-QBrCl₃ が TTF-CA に比べて連続的な相転移を示すことに起因すると考えられ、NIDW pair のダイナミクスに物質の個性が反映されるという興味深い結果が得られた。

以下の部分は学術雑誌に掲載予定であるため、規則に則り学位授与日から5年間、インターネットでの公開を制限しています。

第5章 (pp109 - 162)、第6章 (pp.163 - 212)

第7章 総括

本章では、これまでの各章の内容や、そこでの研究の結果明らかになったことをまとめる。最後に、本研究の今後の課題と展望について述べる。

第1章 序論

光照射によって物質の電子構造や物性が劇的に変化する現象である光誘起相転移の研究は、フェムト秒レーザーを用いた超高速分光技術の発展とともに広まりを見せ、これまでに様々な光誘起相転移現象が見出されてきた。これら従来の光誘起相転移の研究では、可視・近赤外領域の光を励起光として使用し、それらの周波数領域に位置する固体の電子遷移を励起することが多かった。一方、近年のレーザー技術、特に、周波数変換技術の発展により、テラヘルツ波 (~ 1 THz、 4 meV) や中赤外光 (~ 30 THz、 120 meV) といった、近赤外領域よりも長波長 (低周波) 領域の高強度レーザーパルスが使用可能になってきた。本研究の目的の一つは、テラヘルツ波や中赤外光を励起光として物質に照射することで、従来とは異なる機構による物性制御や光誘起相転移を実現することである。テラヘルツ領域や中赤外領域には、格子振動や分子内振動といったそれぞれのエネルギー領域に特徴的な素励起が存在している。高強度の赤外パルスを用いてこれらを強く駆動することは、可視・近赤外光励起による電子励起とは異なる現象を物質中に誘起すると期待される。同時に、テラヘルツ波や中赤外光による励起は、可視・近赤外によって電子遷移を励起した場合に生じる自由キャリアの生成や系の温度上昇を避け、固体における純粋な強電場効果を探索する上でも最適であると言える。

本研究のもう一つの目的は、サブサイクル分光を行うことにより、テラヘルツ波・中赤外光励起によって生じる物性変化や光誘起相転移のより詳細な機構を明らかにすることである。サブサイクル分光とは、電場波形が安定 (CEP 安定) なポンプ光と、そのポンプ光の振動周期よりも短い時間幅のプロブ光を使用することによって、ポンプ光の振動電場 (磁場) に対する物質の光学応答を実時間で直接測定する手法のことである。サブサイクル分光を行うことで、励起光の振動電場 (磁場) によってコヒーレントに駆動される現象、例えば、格子振動や分子振動のダイナミクスをより詳細に検出することが可能になる。著者の研究室においては、近年になってテラヘルツ波励起のサブサイクル測定系が立ち上げられていた。これに加えて本研究では、より洗練された技術が必要となる中赤外光励起のサブサイクル測定系を、独自の CEP 安定中赤外光発生手法を含めて開発することを目指した。

第2章 実験方法

時間分解ポンプ・プロブ測定法とパルス面傾斜法による高強度テラヘルツ波の発生・検出手法、及び、それらを実現するための実際の光学系について説明した。EO サンプリングによる電場波形の測定から、中心周波数 0.75 THz、尖頭値 400 kV/cm 以上のシングルサイ

クルテラヘルツ波が発生していることが確かめられた。

第3章 有機電荷移動錯体 TTF-CA の基礎物性

本研究の対象物質である有機電荷移動錯体 TTF-CA について説明した。TTF-CA の最大の特徴は、温度や圧力の変化によって分子の価数が増える中性イオン性転移と呼ばれる相転移が生じることである。中性イオン性転移においては、電子状態、結晶構造、磁性など多くの物性が劇的に変化する。また、TTF-CA のイオン性相では強誘電分極が発現するが、その起源は電荷を持ったイオンの変位ではなく、相転移の際に生じる分子間の電子の移動にある。このことから、TTF-CA は電子型の強誘電体に分類される。

第4章 TTF-CA 中性相におけるテラヘルツ波励起

TTF-CA の中性相において中心光子エネルギー約 3 meV、最大電場強度 415 kV/cm のテラヘルツ波による励起を行った。その目的は、もともと分極の存在しない TTF-CA の中性相に対してテラヘルツ電場を印加することで、強誘電的な分極を高速で生成することである。特に、価数不安定性の大きな相転移温度の近傍で巨大な応答が生じることを期待して実験を行った。

テラヘルツ波励起によって、中性相ではもともと不活性である SHG が活性になることが観測された。これは、テラヘルツ波によってマクロな分極が生成されたことを意味している。SHG 信号の大きさから、尖頭電場強度 415 kV/cm のテラヘルツ波によって生成された分極の大きさは、転移温度に近い 90 K において、強誘電イオン性における自発分極の 17% と非常に大きいことが分かった。テラヘルツ波によって強誘電分極振幅の変調ではなく、その生成に成功したのは本研究が初めてである。これは光によって秩序を生み出す方向の変化を引き起こしたことを意味しており、光による固体の物性制御の可能性を広げる大きな成果である。

また、近赤外反射率変化プローブの測定においても、テラヘルツ波励起によって反射率が增大する信号が観測された。この結果は、テラヘルツ波照射によって TTF と CA の間で電荷移動が生じ、それに伴って強誘電的な分極が生成されることを意味している。TTF-CA が電子型の強誘電体であることを踏まえると、これは自然な過渡分極の生成機構であると言える。さらに、過渡反射率変化の信号の大きさと形状は、温度によって大きく変化した。励起テラヘルツ波の電場波形も考慮した解析から、過渡分極の生成には定常状態で存在する微視的なイオン性ドメインの内部における電荷移動量の変化と、そのドメインの拡大縮小が寄与する、という詳細な機構を明らかにすることに成功した。特に、微視的イオン性ドメインの拡大縮小、つまり NIDW pair の運動は、特定の周波数を持つことが分かった。その周波数は 170 K から 82 K へ温度が低下するにつれて、 30 cm^{-1} から 20 cm^{-1} へと大きくソフト化する。このソフト化は、中性状態とイオン性状態のエネルギー差が転移温度に近づくにつれて小さくなり、NIDW pair の運動の復元力が小さくなることが原因だと考えられる。NIDW が中性イオン性転移系電荷移動錯体の転移点近傍における電子物性を支配することは多くの研究で示唆されていたが、そのダイナミクスを実時間検出したのは本研究が初めてである。これを

可能にしたのは、サブサイクル測定によるテラヘルツ波励起ダイナミクスの測定と、その精密な解析である。本論文の執筆時点で、テラヘルツ波を励起光とした物性制御の実験は多くある。しかし、テラヘルツ波の時間波形との細かな比較を行い、そこから物理的に重要な量を導き出した実験はそれほど多くない。ダイナミクスの解析から、NIDW pair の伸縮運動の固有振動数という、極めて重要な物理量を抽出したこの研究は、サブサイクル測定の利点を最大限に引き出した研究であると言える。

また、TTF-CA の元素置換物質である TTF-QBrCl₃ においても、近赤外反射率変化プローブの実験を行った。テラヘルツ波励起による反射率変化が生じたという点は TTF-CA と共通であるが、両者の信号波形は大きく異なることが分かった。しかし、信号波形の大きな違いにもかかわらず、TTF-QBrCl₃ における反射率変化も、TTF-CA と同様の NIDW pair の伸縮運動を考慮したモデルでよく再現することができた。解析からは、TTF-QBrCl₃ における NIDW pair の運動の周波数は、転移点に近い 70 K で 10 cm⁻¹ と、TTF-CA と比較してもさらに大きなソフト化を示すことが分かった。この違いは、TTF-QBrCl₃ が TTF-CA に比べて連続的な相転移を示すことに起因すると考えられ、NIDW pair のダイナミクスに物質の個性が反映されるという興味深い結果が得られた。

第 5 章 CEP 安定なフェムト秒中赤外パルスの発生とサブサイクル分光測定系の構築

中赤外光励起のサブサイクルポンププローブ測定系を構築した。特に重要であったのが、プローブ光として用いる時間幅 10 fs 程度の超短パルスを発生させること、ポンプ光として用いる CEP 安定な中赤外光を発生させ、その電場波形を検出すること、そして、長時間安定した測定が可能な測定系を構築することであった。

プローブ用超短パルスには、非線形光学結晶 BBO を 400 nm パルスで励起するタイプの非同軸 OPA (NOPA) から発生するシグナル光 (~650 nm) を利用した。当研究室には NOPA の光学系が既に存在していたが、本研究ではサブサイクル測定を行うレーザーシステムの下流に新たに NOPA の光学系を自作した。NOPA によって発生させた可視超短パルスの光子エネルギーは、およそ 1.71 eV ~ 2.36 eV、周波数分解光ゲート法 (FROG) によって評価したパルスの時間幅は強度の半値全幅で 11.2 fs であった。また、真空・低温下での測定を行うために、光学窓の分散を含めたチャープ制御も行った。

CEP 安定な中赤外パルスを発生させるにあたっては、独自の発生手法を開発した。これは、本研究で使用可能な 800 nm パルスの励起強度 (~1 mJ) と簡便な光学系という、二つの条件を満たす CEP 安定中赤外パルスの発生手法がこれまでに報告されていなかったからである。テラヘルツ波の発生と同じように、パルス内差周波発生の非線形光学過程を利用して CEP を安定化させるという戦略の元、空気中におけるフィラメンテーションによって 800 nm パルスのスペクトルを広帯域化した上で、非線形光学結晶 LiGaS₂ における差周波発生を実行するという手法を開発した。さらに、EO サンプリングによって電場波形の測定を行い、発生した中赤外光の CEP が安定化されていることを示した。発生した中赤外光の各種パラメーターは、中心周波数 29.4 THz、パルスエネルギー 800 nJ (集光地点で 720 nJ)、ビーム径 70 μm、尖頭電場強度 10.8 MV/cm である。非常に簡便な光学系で CEP 安定な中赤外パ

ルスを発生させたこと、新しいタイプの非線形光学結晶である LiGaS₂ において中赤外パルス発生を行い、計算から求められる位相整合条件と実際の電場波形の比較を行ったことには大きな価値がある。

上述した可視超短パルスと CEP 安定な中赤外光を組み合わせることで、サブサイクルポンププローブ測定系を構築した。さらに、長時間の安定した測定を可能にするために、時間原点のドリフトを検出・補正するための光路を作成した。具体的には、測定試料におけるポンププローブ測定と並行して、EO サンプリングによって中赤外光の電場波形を測定することで、1 スキャン毎の時間原点のずれを検出・補正するようにした。実際の測定から、この方法によって、時間原点のドリフトの影響を最小限に抑えられることを示した。

サブサイクルポンププローブ測定は、励起光の電場波形の情報が必要になるために、通常のポンププローブ測定よりも一般に難易度が高い。さらに、中赤外光を励起光とする場合には、その電場周期がテラヘルツ波に比べて 1 ps から 30 fs へと非常に短くなるのがさらに測定を難しくする。この章の研究で取り組んだ、プローブ光の短パルス化、EO サンプリングによる中赤外電場波形の検出、時間原点ドリフトの影響を排除することによる長時間の安定性確保などは、その難しさの例であると言える。もちろん、励起中赤外光の CEP を安定化させることは必須である。これらの課題を一つ一つ克服し、低温での物性測定が可能な測定システムを構築したことは、大きな成果であると言える。

第 6 章 TTF-CA イオン性相における中赤外光励起

TTF-CA のイオン性相において、光子エネルギー 120 meV ~ 130 meV の中赤外光による励起を行った。目的は、CT 遷移と結合した分子内振動を強励起し、それによって生じる光学応答を検出すること、そして、従来の近赤外光励起とは異なる機構による相転移を実現することである。

サブサイクル測定の結果から、分子内振動に共鳴した中赤外光励起によって、TTF 分子の分子内遷移に対応する可視領域の反射率が大きく振動する様子が観測された。また、その振動の周波数は、共鳴励起した分子内振動のものと完全に一致した。特に振幅が大きかったのは、EMV 結合定数の大きな CA 分子の a_gv₃ モードであった。このモードに関して言えば、CA 分子の分子内振動という特定の分子に局在した振動モードを励起することで、隣接する TTF 分子の価数が変調されたのを検出したことになる。これは、EMV 結合によって分子間の電荷移動が生じる様子を実時間観測したことに他ならない。EMV 結合による分子間の電荷移動に関しては、過去の近赤外・可視光を用いた光誘起相転移の研究において、それに起因するとされる高周波の振動が観測されていた。しかし、それらの先行研究では、CT 遷移を励起することで光誘起相転移を引き起こしており、系は非常に複雑な状態になっている。これに対して本研究は、中赤外光によって分子内振動を共鳴励起することで、より直接的に EMV 結合由来の電荷移動を検出することに成功している。また、過渡反射率変化の大きさから、4 MV/cm の中赤外光で励起した際の電荷移動の大きさは、±0.1 ~ 0.2e と非常に大きなものになると見積もられた。以上の結果は、サブサイクル分光によって初めて観測が可能になった現象である。

また、分子内振動に起因する高速の価数振動に加えて、平均的な価数の減少、フォノンのコヒーレント振動、強誘電分極の減少などが観測された。これらのことから、イオン性から中性への変化が生じていることが分かった。この現象をさらに詳しく調べるため、サブサイクル測定系とは別の光学系を用いて、励起周波数依存性の測定を行った。特に注目したのは、分子内振動への共鳴/非共鳴の違いが、どのような応答の違いを生むかということである。実験の結果、イオン性相から中性相への相転移は、励起中赤外光が分子内振動に共鳴・非共鳴のいずれの場合でも生じることが分かった。しかし、両者の励起電場強度依存性と、励起直後の過渡反射率変化スペクトルは大きく異なり、それぞれの場合で異なる機構によって中性相への相転移が生じていることが分かった。

分子内振動に非共鳴な励起条件では、反射率変化の大きさが励起電場強度に対して指数関数的に増大する振る舞いが見られた。このことから、非共鳴励起の場合には量子トンネル過程によって TTF と CA の間の電荷移動が生じ、それをきっかけとして周囲のイオン性状態が不安定化することで中性状態への相転移が生じていると考えられる。反射率変化の励起電場強度依存性は、1次元モット絶縁体におけるキャリア生成の確率を表す理論式によってよく再現され、そこから得られるパラメーターも物理的に妥当なものであった。強相関電子系における量子トンネル過程とそれに起因する相転移は、これまでに二種類のモット絶縁体においてのみ観測されている。今回、TTF-CA において類似した現象が観測されたことは、量子トンネル過程という高強度の電場化下での応答が、多くの系で生じ得る一般的な現象であることを示唆している。

一方、分子内振動に共鳴した励起条件では、反射率変化の励起電場強度依存性は電場振幅の二乗に比例した。特に、3 MV/cm 以下の電場領域では、非共鳴条件に比べて大きな反射率変化が観測された。過渡反射率変化スペクトルの測定からは、励起直後の電子状態が、分子内振動に非共鳴の励起や CT 遷移に共鳴した励起の場合とは全く異なるものであることが分かった。この電子状態の詳細や、その後中性相への相転移が生じる機構は完全には明らかになっていないが、分子内振動という分子性固体に特徴的な自由度を用いて、新たな機構による光誘起相転移を実現できたことは確かであり、本研究の最大の目的の一つが達成されたと言える。

今後の課題と展望

まず、テラヘルツ波励起の研究に関して述べる。本研究では、TTF-CA の中性相に対してテラヘルツ波励起を行うことで、NIDW pair のダイナミクスを抽出することに成功している。このような手法、つまり、テラヘルツ波によって固体の素励起を共鳴励起し、そのダイナミクスを調べるという手法は、非常に広範囲に適用可能かつ強力な手法である。実際、第1章の先行研究の例で紹介したように、多種多様な物質においてこのような手法が適用され、大きな成功を収めている。このような測定を行う際、フーリエ変換から分かる単純な周波数だけでなく、本研究で行ったように、励起テラヘルツ波の細かな電場波形を含めた解析を行うことで、より詳細な素励起のダイナミクスを抽出することが可能である。例えば、強電場での励起を行った際に、線形領域から外れるような応答を観測・議論する場合などは、

それが特に有効であると考えられる。今後の展望として、励起テラヘルツ電場波形との比較という観点でいえば、励起光の CEP 依存性を測定することも興味深い研究対象である。後述する中赤外光励起の研究においては、サブサイクル分光を行うために CEP を安定化したのが、その絶対値には大きな意味はなかった。実際、本研究で使用した励起中赤外光のようなマルチサイクルパルスの場合には、CEP の絶対値は固体の光応答に大きな影響を及ぼさないと予想される。しかし、テラヘルツ波のようにシングルサイクルパルスの場合、CEP の値によってパルスの波形は大きく変化する。例えば、 \cos 型の振動であれば電場の絶対値が最大となる時刻は 1 点だけであるが、 \sin 型であればそれが 2 点存在する。固体中の素励起を共鳴的に駆動した場合に、このような CEP の違いがどのような影響を及ぼすかを調べることは興味深いテーマであると考えられる。現在では、テラヘルツ波の CEP を自由に制御する技術も開発されており [225]、テラヘルツ波励起の実験は、励起光の CEP 依存性を調べるための舞台として最適であると言える。

次に、中赤外光発生の研究について述べる。中赤外光源の開発は、それを専門とするレーザー科学分野の研究者によって非常に盛んに行われている。レーザー光を使用して物性科学を研究する立場の者としては、そのような隣接分野の動向に気を配りながら、適切な手法を取り入れていくことが大切である。本研究では、光源である再生増幅器に制限があったことや、光学系全体としての簡便さを優先した結果、第 5 章のような独自の中赤外光発生手法を開発した。しかし、第 6 章の研究からも分かるように、物性科学の研究としては中赤外光の周波数を自由に調整できることが望ましい。本研究で開発した手法も、光路を二つに分け、片方の光路でのみフィラメンテーションを行うなどの工夫をすることで、周波数可変のシステムへと発展させることが可能である。また、前述したように、近年では多くの CEP 安定な中赤外光の発生手法が開発されているので、光源のレーザーに高強度のものが使用できるのであれば選択肢は増える。

サブサイクルポンプ・プローブシステムとしては、プローブ光を充実させることも重要である。本研究では、およそ 1.7~2.4 eV 程度の可視光を使用しているが、プローブ光の周波数帯域が広がれば、それだけ研究可能な物質の範囲も広がる。時間幅 10 fs のパルスを様々な帯域で発生させることは容易ではないが、超短パルスの発生は中赤外光源の開発以上に膨大な先行研究が存在するので、それらの中から適切な手法を選択することが重要である。具体例を挙げるとすれば、1.5 eV 近傍なら Ti: sapphire 再生増幅器の出力である 800 nm パルスのフィラメンテーションによる広帯域化 [168]、3 eV 近傍であればそのように広帯域化したパルスの SHG、4 eV 近傍であれば本研究でも使用した 400 nm 励起の NOPA のシグナル光の SHG、そして、1 eV 以下であれば 800 nm 励起の縮退 OPA [160]、等が考えられる。また、近年では、複数枚のガラスプレートにおける自己位相変調を利用してスペクトルを広帯域化し、超短パルスを発生させる手法も提案されており、サブサイクル分光におけるプローブ光の発生方法として有力な選択肢になると考えられる [226-229]。上記のようなパルスを組み合わせることで、周波数可変な CEP 安定中赤外光によって励起を行い、その応答を 0.6 eV~4 eV までの超短パルスによってサブサイクルで分光するような、非常に高度な測定システムを構築することが可能になる。この際、回折格子などによって、試料からの反射・

透過光を分光し、時間分解能を保ったままスペクトル分解を行うことも可能である。

最後に、中赤外光励起の研究について述べる。本研究で行った TTF-CA の中赤外光励起に関して言えば、やはり、分子内振動に共鳴した励起の場合に生じている特異な電子状態の性質や、その後にイオン性から中性への相転移が生じる機構を解明することが重要である。6.5 節でも述べたように、そのためには広帯域での過渡反射率スペクトルの測定と理論的な解析が鍵になると思われる。フォノンドレスド状態や、それをきっかけとした相転移が生じていることが明らかになれば、光物性の分野において非常にインパクトのある研究となる。また、本研究の結果から、分子内振動を共鳴励起することで物質の電子状態が大きく変化することが分かった。分子内振動は有機物質全てが持つ特徴であるので、このような物性制御の方法の適用範囲は非常に広い。特に、分子性固体においては、本研究の TTF-CA と同様に、EMV 結合によって強く赤外活性化した分子内振動モードが存在することが多い。例えば、BEDT-TTF 分子 (bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) とアニオンから構成される(ET)₂X の物質群では、温度や圧力の変化、アニオンの置換によって、非常に多彩な電子相が形成されることが知られている [230]。このような物質群に対して分子内振動励起を行うことで、新たな機構による物性制御・相転移を実現することや、その物質の電子状態に関する有益な情報を取得することが可能なのではないかと期待される。

第 1 章で述べたように、サブサイクルの時間分解能で物質の光応答を測定しようとする試みは、レーザー科学や光物性科学の一つの潮流となりつつある。現在はまだ研究例は少ないが、本研究で行った反射・透過率変化をプローブとする研究だけではなく、高電子分光や電子線回折、X 線回折を使用したサブサイクルプローブの研究も、時間はかかるかもしれないが、各種技術の発展とともに増えてくると予想される。そのような様々な実験技術と、固体物性における知識・アイデアをうまく組み合わせることで実験をデザインすることができれば、レーザー科学や光物性科学の世界を更に進歩させるような、素晴らしい研究が可能になると期待できる。本論文で述べた研究が、その進歩のうちの小さな一歩となっていれば幸いである。

付録 A 回折格子とレンズペアを用いたテラヘルツ波面の傾斜方法

以下では実際の光学系において励起光のパルス面を傾けるための方法を説明する [72,231]。使用するのは回折格子（グレーティング）とレンズペアである。まず、回折格子について説明する（図 A.1）。回折格子の法線に対して角度 α だけ傾いた光をスポットサイズ P で入射することを考える。また、回折後の光の伝播方向を β 、パルス面の傾きを γ_1 とする。スポットの両端で光路差 $Q = P/\tan(\pi/2 - \alpha)$ が生じることに注意すると、 α 、 β 、 γ_1 の関係は、

$$\tan \gamma_1 = \frac{\cos \beta}{\sin \alpha + \sin \beta} \quad (\text{A.1})$$

となる。一方、回折格子への入射角と回折角の関係は

$$\sin \alpha + \sin \beta = m p \lambda_0 \quad (\text{A.2})$$

で表される。ここで、 m 、 p 、 λ_0 はそれぞれ回折の次数、回折格子の線数（本/mm）、入射光の中心波長である。（A.1）式と（A.2）式を用いることで、回折格子への入射角からパルス面の傾きを決定することができる。

次にレンズペアについて考える（図 A.2）。焦点距離が f_1 、 f_2 のレンズペアを用いると、ビームスポットは倍率 $M_g = f_1/f_2$ で圧縮される。これをパルス面の傾きについて考えると、レンズペア通過後のパルス面の傾き γ_2 は、

$$\tan \gamma_2 = \frac{s_1}{t} = \frac{s M_g}{t} = M_g \tan \gamma_1 \quad (\text{A.3})$$

と表すことができる。

最後に、LiNbO₃ 結晶内部にパルスが入射した際に結晶の屈折率によってパルス面が傾くことに注意する必要がある。図 2.5 において $t/t_1 = n_g$ なので、LiNbO₃ 結晶内部でのパルス面の傾き γ_c は

$$\tan \gamma_c = \frac{\tan \gamma_2}{n_g} \quad (\text{A.4})$$

となる。

結局、（A.1）～（A.4）式より

$$\tan \gamma_c = \frac{m \lambda_0 p}{n_g M_g \cos \beta} \quad (\text{A.5})$$

が得られる。この式から、 γ_c がチェレンコフ放射の角度 $\sim 62^\circ$ になるように各種のパラメータを調整すればよい。

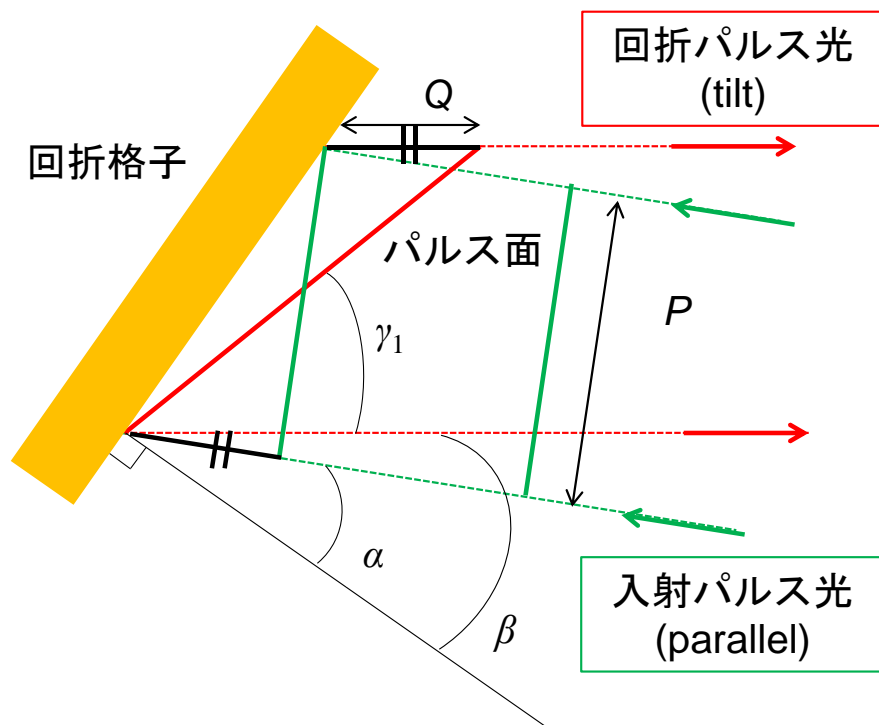


図 A.1 回折格子により生じるパルス面の傾き

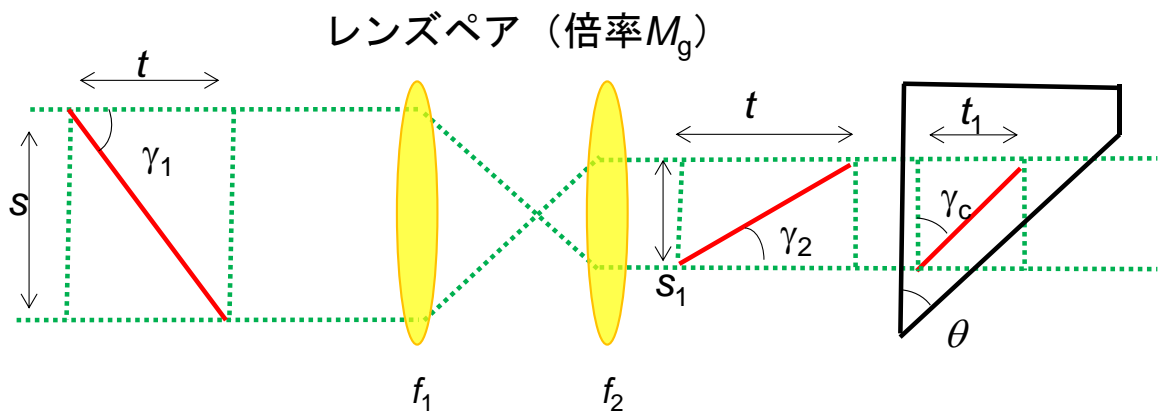


図 A.2 レンズペアと LiNbO₃ 結晶により生じるパルス面の傾き

付録 B EO サンプリングにおける電場強度の計算方法

本節ではEO サンプリングにおける信号強度からテラヘルツ波の電場強度を計算するための(2.10)式を導出する。計算には、屈折率楕円体を用いる。屈折率楕円体の一般的な表式は、

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{n^2}\right)_1 x^2 + \left(\frac{1}{n^2}\right)_2 y^2 + \left(\frac{1}{n^2}\right)_3 z^2 + \left(\frac{1}{n^2}\right)_4 xy + \left(\frac{1}{n^2}\right)_5 yz \\ + \left(\frac{1}{n^2}\right)_6 zx = 1 \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

である。ここに電場がかかると、ポッケルス効果によって屈折率楕円体は次式のように歪む。

$$\left(\frac{1}{n^2}\right)_i = \left(\frac{1}{n^2}\right)_i + \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_i \quad (\text{B.2})$$

ただし、変化分はポッケルス係数 r_{ij} を用いて、次のように書ける。

$$\begin{pmatrix} \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_1 \\ \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_2 \\ \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_3 \\ \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_4 \\ \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_5 \\ \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \\ r_{41} & r_{42} & r_{43} \\ r_{51} & r_{52} & r_{53} \\ r_{61} & r_{62} & r_{63} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

以降は、非線形光学結晶として ZnTe を用いる場合について考えていく。結晶の(100)、(010)、(001)方向をそれぞれ x 、 y 、 z 軸と定義する。ZnTe は等方的な結晶であるので、どの軸方向に対しても屈折率は等しく、電場がかかっていない場合の屈折率楕円体は、

$$\frac{x^2}{n_0^2} + \frac{y^2}{n_0^2} + \frac{z^2}{n_0^2} = 1 \quad (\text{B.4})$$

である。また、閃亜鉛型の構造をとるので、対称性から、ポッケルス係数は、

$$r_{41} = r_{52} = r_{63} \equiv r \quad (\text{B.5})$$

となる。ここにテラヘルツ波が入射した場合を考える。テラヘルツ波は、(110)面に対して垂直に入射させるものとする。このとき、直線偏光と z 軸 ((001)面) がなす角度を θ とおくと、電場の表式は、

$$\mathbf{E} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} E_0 \sin \theta, -\frac{1}{\sqrt{2}} E_0 \sin \theta, E_0 \cos \theta \right) \quad (\text{B.6})$$

である。(B.2) から (B.6) 式を踏まえて (B.1) 式に必要な値を代入すると、テラヘルツ波が入射している状態での屈折率楕円体は、

$$\frac{x^2}{n_0^2} + \frac{y^2}{n_0^2} + \frac{z^2}{n_0^2} + 2E_0 r \left(\frac{1}{\sqrt{2}} yz \sin \theta - \frac{1}{\sqrt{2}} zx \sin \theta + \cos \theta xy \right) = 1 \quad (\text{B.7})$$

と書ける。ここで、座標系の変換を行う。テラヘルツ波は(110)方向から入射しているので、この方向が x 軸になるように、 z 軸を中心に 45 度回転させる (図 B.1)。変換式は、

$$x_1 = \frac{x}{\sqrt{2}} + \frac{y}{\sqrt{2}}, y_1 = -\frac{x}{\sqrt{2}} + \frac{y}{\sqrt{2}}, z_1 = z \quad (\text{B.8})$$

である。この変換によって、屈折率楕円体は次式のようにになる。

$$\frac{x_1^2}{n_0^2} + \frac{y_1^2}{n_0^2} + \frac{z_1^2}{n_0^2} + E_0 r (2y_1 z_1 \sin \theta + (x_1^2 - y_1^2) \cos \theta) = 1 \quad (\text{B.9})$$

さらに、テラヘルツ波は(110)面に垂直に入射するので、その x_1 成分は 0 となり、屈折率楕円体の表式はさらに簡単になる。

$$\frac{y_1^2}{n_0^2} + \frac{z_1^2}{n_0^2} + E_0 r (2y_1 z_1 \sin \theta - y_1^2 \cos \theta) = 1 \quad (\text{B.10})$$

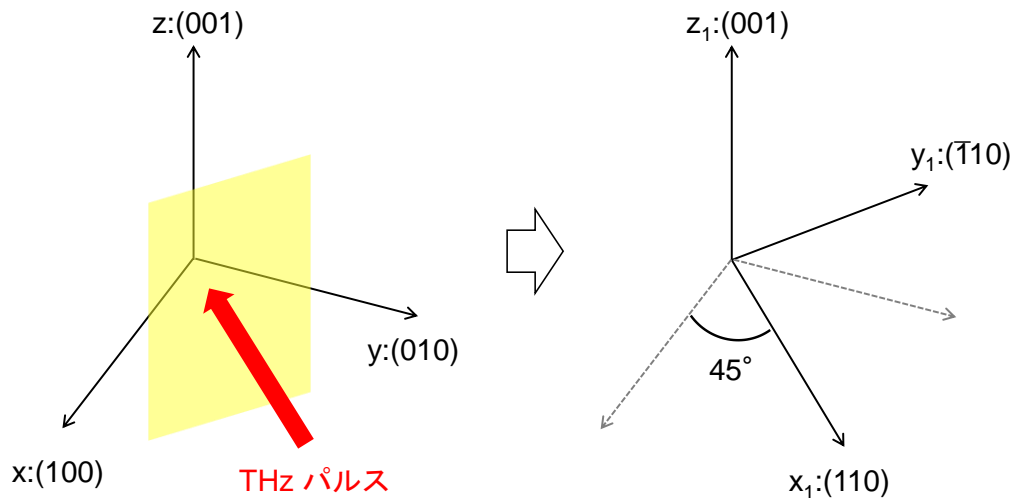


図 B.1 (B.8) 式による座標変換

あとは、この楕円体が標準系になるようにもう一度座標系を回転させればよい。回転は、

(110)方向 (x_1 軸) を回転軸として ϕ だけ行う (図 B.2)。変換式は

$$\begin{cases} x_2 = x_1 \\ y_2 = y_1 \cos \phi + z_1 \sin \phi \\ z_2 = -y_1 \sin \phi + z_1 \cos \phi \end{cases} \quad (\text{B.11})$$

である。(B.11) 式を (B.10) 式に代入して整理すると、次のようになる。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{n_0^2} [1 + E_0 r (2 \sin \theta \sin \phi \cos \phi - \cos \theta \cos^2 \phi)] y_2^2 \\ & + \frac{1}{n_0^2} [1 \\ & - E_0 r (2 \sin \theta \sin \phi \cos \phi + \cos \theta \cos^2 \phi)] z_2^2 \\ & + 2E_0 r [\sin \theta (\cos^2 \phi - \sin^2 \phi) \\ & + \cos \theta \sin \phi \cos \phi] y_2 z_2 = 1 \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

三項目が 0 になれば、この楕円体は標準形になる。そのための条件は、

$$2 \tan \theta = -\tan 2\phi \quad (\text{B.13})$$

である。

テラヘルツ波によって屈折率の差が生じたので、それを計算する。屈折率楕円体の性質から、標準系にした場合の係数とその偏光方向の屈折率となる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{n_y^2} &= \frac{1}{n_0^2} [1 + E_0 r (2 \sin \theta \sin \phi \cos \phi - \cos \theta \cos^2 \phi)] \\ \frac{1}{n_z^2} &= \frac{1}{n_0^2} [1 - E_0 r (2 \sin \theta \sin \phi \cos \phi + \cos \theta \cos^2 \phi)] \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

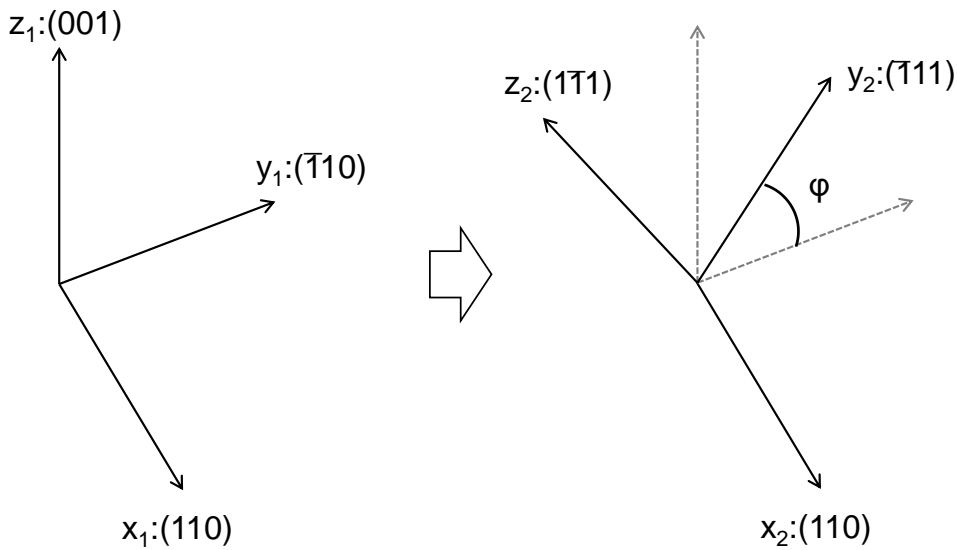


図 B.2 (B.11) 式による座標変換

この差分を計算すると、

$$\frac{1}{n_y^2} - \frac{1}{n_z^2} = \pm E_0 r \sqrt{\cos^2 \theta + 4 \sin^2 \theta} \quad (\text{B.15})$$

となる。一方、

$$\begin{aligned} n_y &= n_0 + \Delta n_y \\ n_z &= n_0 + \Delta n_z \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

として (B.15) 式の左辺を計算すると、

$$\begin{aligned} \frac{1}{n_y^2} - \frac{1}{n_z^2} &= \frac{1}{(n_0 + \Delta n_y)^2} - \frac{1}{(n_0 + \Delta n_z)^2} \\ &\sim 2 \frac{\Delta n_y - \Delta n_z}{n_0^3} \equiv -2 \frac{\Delta n}{n_0^3} \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

となる。一行目から二行目への変形には、テイラー展開を用いた。また、 Δn は相対的な屈折率差である。(B.15) と (B.17) を比較して、

$$\Delta n = \frac{n_0^3 r E_0}{2} \sqrt{\cos^2 \theta + 4 \sin^2 \theta} \quad (\text{B.18})$$

という式が導ける。以上より、屈折率の差から、電場強度を算出できることがわかった。屈折率の差を求めるには、ZnTe を通過したサンプリングパルスの位相差を求めればよい (B.19)。

$$\Delta \Gamma = \frac{2\pi}{\lambda_0} l \Delta n \quad (\text{B.19})$$

ただし λ_0 はサンプリングパルスの中心波長、 l は ZnTe 結晶の厚さである。いま、屈折率楕円体の長軸方向と短軸方向 (y_2, z_2 軸) の強度が等しい (つまりそれぞれの軸から 45° 傾いた) 直線偏光のサンプリングパルスを入射したとする。ZnTe を通過した後の長軸、短軸方向の電場は、

$$\begin{aligned} E_y &= \frac{1}{\sqrt{2}} E_{\text{samp}} e^{-i(\alpha - \frac{\Delta \Gamma}{2} + \frac{\pi}{4})} \\ E_z &= \frac{1}{\sqrt{2}} E_{\text{samp}} e^{-i(\alpha + \frac{\Delta \Gamma}{2} - \frac{\pi}{4})} \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

である。ただし、 $\pi/4$ の因子は $\lambda/4$ 波長板によるものである (図 2.4 参照)。この後、グランレーザープリズムによって元のサンプリングパルスに平行な偏光成分と垂直な偏光成分に切り分ける。それぞれの強度は、

$$I_{\parallel} = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} E_y + \frac{1}{\sqrt{2}} E_z \right|^2 = I_0 \cos^2 \left(\frac{\Delta \Gamma}{2} - \frac{\pi}{4} \right) \quad (\text{B.21})$$

$$I_{\perp} = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} E_y - \frac{1}{\sqrt{2}} E_z \right| = I_0 \sin^2 \left(\frac{\Delta\Gamma}{2} - \frac{\pi}{4} \right)$$

である。この差分をとると、

$$I_{\parallel} - I_{\perp} = I_0 \sin \Delta\Gamma \quad (\text{B.22})$$

となる。検出の感度を良くするためには $\Delta\Gamma$ を大きくすればよいので、(B.18)、(B.19) 式より、

$$\theta = 90^\circ \quad (\text{B.23})$$

とすればよい。このとき、(B.13) 式より、

$$\phi = \pm 45^\circ \quad (\text{B.24})$$

となる。以上で、ZnTe 結晶、テラヘルツ電場、サンプリングパルスの相対的な方向が決定したので、これを図 B.3 に示す。また、テラヘルツ電場強度を求める表式は、(B.18)、(B.19)、(B.22) 式より、

$$E_0 = \frac{\lambda_0}{2\pi l n_0^3 r} \sin^{-1} \left(\frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \right) \quad (\text{B.25})$$

となる。

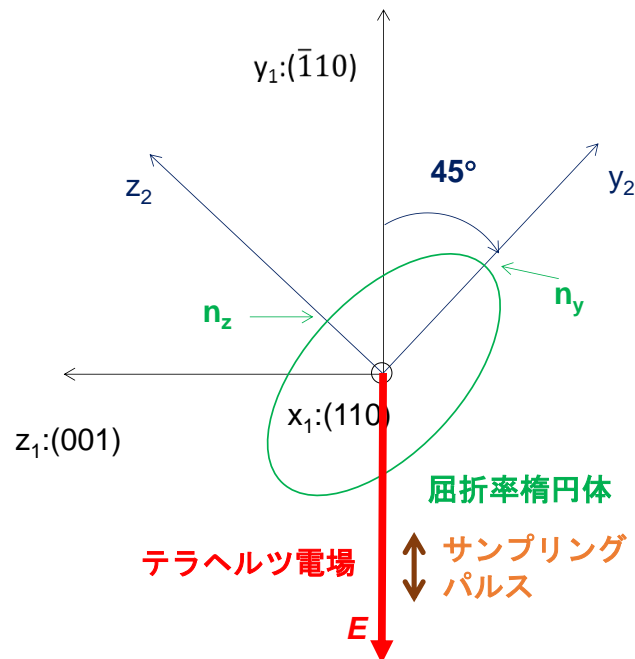


図 B.3 EO サンプリングにおける結晶方位と偏光方向

付録 C 屈折率楕円体を用いた位相整合の計算

以下では、異方性のある結晶において、任意の光の伝搬方向に対する屈折率を計算する方法を紹介する。この方法は、非線形光学結晶の任意の角度において位相整合条件を計算する際に必要となる。

計算には屈折率楕円体の考え方を利用する。主軸の屈折率が n_x 、 n_y 、 n_z である結晶の屈折率楕円体は、

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \quad (\text{C.1})$$

で定義される。この結晶に対して、ある特定の波数ベクトル \mathbf{k} で入射する光を考える。この波数ベクトル \mathbf{k} に直交する平面と屈折率楕円体の共通部分は、図 C.1 に示したように楕円になる。この楕円の長軸と短軸の長さが、波数ベクトル \mathbf{k} の光が感じる屈折率の大きさになる。波数ベクトル \mathbf{k} に直交する平面内で偏光方向の自由度があるので、屈折率は二つ存在する。

以下では、波数ベクトル \mathbf{k} の方向を xyz 座標で

$$(\sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\sin\varphi, \cos\theta) \quad (\text{C.2})$$

と表す。この方向ベクトルと直交し、原点を通る平面の方程式は、

$$(\sin\theta\cos\varphi)x + (\sin\theta\sin\varphi)y + (\cos\theta)z = 0 \quad (\text{C.3})$$

である。以上の設定により、考えるべき問題は、(C.1) と (C.3) の交点である楕円の長軸と短軸の長さを求めることに帰着された。これを解くには、(C.1) と (C.3) を束縛条件とした場合の原点からの距離の最大値・最小値を求めればよい。これにはラグランジュの未定乗数法を用いる。以下のような関数 $F(x, y, z, \lambda, \xi)$ を考える。

$$F = x^2 + y^2 + z^2 - \lambda \left(\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} - 1 \right) - \xi [(\sin\theta\cos\varphi)x + (\sin\theta\sin\varphi)y + (\cos\theta)z] \quad (\text{C.4})$$

ラグランジュの未定乗数法より、以下の 5 式の解が束縛条件を満たし (C.1)、(C.3) を満たしつつ原点からの距離 $x^2 + y^2 + z^2$ を最小にする点である。

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 2 \left(1 - \frac{\lambda}{n_x^2} \right) x - \xi \sin\theta\cos\varphi = 0 \quad (\text{C.5})$$

$$\frac{\partial F}{\partial y} = 2 \left(1 - \frac{\lambda}{n_y^2} \right) y - \xi \sin\theta\sin\varphi = 0 \quad (\text{C.6})$$

$$\frac{\partial F}{\partial z} = 2 \left(1 - \frac{\lambda}{n_z^2} \right) z - \xi \cos\theta = 0 \quad (\text{C.7})$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} - 1 = 0 \quad (\text{C.8})$$

$$\frac{\partial F}{\partial \xi} = (\sin\theta\cos\varphi)x + (\sin\theta\sin\varphi)y + (\cos\theta)z = 0 \quad (\text{C.9})$$

(C.5) × x + (C.6) × y + (C.7) × z より、

$$x^2 + y^2 + z^2 = \lambda \quad (\text{C.10})$$

(C.5)、(C.6)、(C.7) を $x=$ 、 $y=$ 、 $z=$ の形にして (C.9) に代入することで、

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\sin^2 \theta \cos^2 \varphi}{n_y^2 n_z^2} + \frac{\sin^2 \theta \sin^2 \varphi}{n_z^2 n_x^2} + \frac{\cos^2 \theta}{n_x^2 n_y^2} \right) \lambda^2 \\ & - \left[\left(\frac{1}{n_y^2} + \frac{1}{n_z^2} \right) \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \right. \\ & + \left(\frac{1}{n_z^2} + \frac{1}{n_x^2} \right) \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \\ & \left. + \left(\frac{1}{n_x^2} + \frac{1}{n_y^2} \right) \cos^2 \theta \right] \lambda + 1 = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

が得られる。(C.11) 式の二つの解が、求めるべき二つの屈折率の値になる。

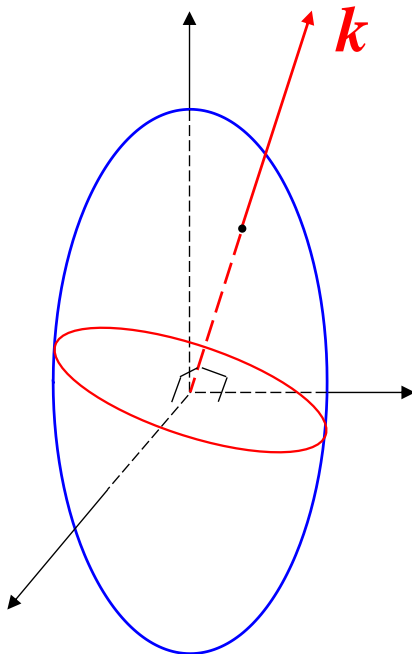


図 C.1
屈折率楕円体と波数ベクトル k に
直交する平面の共通部分

以下の部分は学術雑誌に掲載予定であるため、規則に則り学位授与日から5年間、インターネットでの公開を制限しています。

付録 D (pp.229 - 230)、付録 E (pp.231 - 236)

参考文献

- [1] “Photoinduced phase transitions” K. Nasu ed. World Scientific (2004).
- [2] S. Iwai, M. Ono, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 057401 (2003).
- [3] M. Matsubara, Y. Okimoto, T. Ogasawara, Y. Tomioka, H. Okamoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 207401 (2007).
- [4] S. Koshihara, Y. Tokura, T. Mitani, G. Saito, and T. Koda, *Phys. Rev. B* **42**, 6853 (1990).
- [5] K. Ikegami, K. Ono, J. Togo, T. Wakabayashi, Y. Ishige, H. Matsuzaki, H. Kishida, and H. Okamoto, *Phys. Rev. B* **76**, 085106 (2007).
- [6] A. Cavalleri, T. Dekorsy, H. H. W. Chong, J. C. Kieffer, and R. W. Schoenlein, *Phys. Rev. B* **70**, 161102 (2004).
- [7] 櫛田考司, 光物性物理学, 朝倉書店 (1991).
- [8] G. Sansone, E. Benedetti, F. Calegari, C. Vozzi, L. Avaldi, R. Flammini, L. Poletto, P. Villoresi, C. Altucci, R. Velotta, S. Stagira, S. De Silvestri, and M. Nisoli, *Science* **314**, 443 (2006).
- [9] O. Schubert, M. Hohenleutner, F. Langer, B. Urbanek, C. Lange, U. Huttner, D. Golde, T. Meier, M. Kira, S. W. Koch, and R. Huber, *Nat. Photonics* **8**, 119 (2014).
- [10] F. Langer, M. Hohenleutner, C. P. Schmid, C. Poellmann, P. Nagler, T. Korn, C. Schüller, M. S. Sherwin, U. Huttner, J. T. Steiner, S. W. Koch, M. Kira, and R. Huber, *Nature* **533**, 225 (2016).
- [11] N. Yoshikawa, T. Tamaya, and K. Tanaka, *Science* **356**, 736 (2017).
- [12] S. Ghimire and D. A. Reis, *Nat. Phys.* **15**, 10 (2018).
- [13] M. Schultze, K. Ramasesha, C.D. Pemmaraju, S.A. Sato, D. Whitmore, A. Gandman, J. S. Prell, L. J. Borja, D. Prendergast, K. Yabana, D. M. Neumark, and S. R. Leone, *Science* **346**, 1348 (2014).
- [14] H. Mashiko, K. Oguri, T. Yamaguchi, A. Suda, and H. Gotoh, *Nat. Phys.* **12**, 741 (2016).
- [15] A. Schiffrin, T. Paasch-Colberg, N. Karpowicz, V. Apalkov, D. Gerster, S. Mühlbrandt, M. Korbman, J. Reichert, M. Schultze, S. Holzner, J. V Barth, R. Kienberger, R. Ernstorfer, V. S. Yakovlev, M. I. Stockman, and F. Krausz, *Nature* **493**, 70 (2013).
- [16] J. Reimann, S. Schlauderer, C. P. Schmid, F. Langer, S. Baierl, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, A. Kimura, C. Lange, J. Güdde, U. Höfer, and R. Huber, *Nature* (2018).
- [17] S. T. Cundiff, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, R43 (2002).
- [18] S. T. Cundiff and J. Ye, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 325 (2003).
- [19] D. J. Jones, S. A. Diddams, J. K. Ranka, A. Stentz, R. S. Windeler, J. L. Hall, S. T. Cundiff, *Science* **288**, 635 (2000).
- [20] G. Cerullo, A. Baltuška, O. D. Mücke, and C. Vozzi, *Laser Photonics Rev.* **5**, 323 (2011).

- [21] T. Terashige, H. Yada, Y. Matsui, T. Miyamoto, N. Kida, and H. Okamoto, *Phys. Rev. B* **91**, 241201(R) (2015).
- [22] M. Jewariya, M. Nagai, and K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 203003 (2010).
- [23] I. Katayama, H. Aoki, J. Takeda, H. Shimosato, M. Ashida, R. Kinjo, I. Kawayama, M. Tonouchi, M. Nagai, and K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 097401 (2012).
- [24] H. Hirori, M. Nagai, and K. Tanaka, *Phys. Rev. B* **81**, 081305(R) (2010).
- [25] B. Ewers, N. S. Köster, R. Woscholski, M. Koch, S. Chatterjee, G. Khitrova, H. M. Gibbs, A. C. Kletke, M. Kira, and S. W. Koch, *Phys. Rev. B* **85**, 075307 (2012).
- [26] M. C. Hoffmann, J. Hebling, H. Y. Hwang, K. Lo Yeh, and K. A. Nelson, *Phys. Rev. B* **79**, 161201(R) (2009).
- [27] I. C. Ho and X. C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 241908 (2011).
- [28] H. Hirori, K. Shinokita, M. Shirai, S. Tani, Y. Kadoya, and K. Tanaka, *Nat. Commun.* **2**, 594 (2011).
- [29] R. Matsunaga, Y. I. Hamada, K. Makise, Y. Uzawa, H. Terai, Z. Wang, and R. Shimano, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 057002 (2013).
- [30] R. Matsunaga, N. Tsuji, H. Fujita, A. Sugioka, K. Makise, Y. Uzawa, H. Terai, Z. Wang, H. Aoki, and R. Shimano, *Science* **345**, 1145 (2014).
- [31] K. Katsumi, N. Tsuji, Y. I. Hamada, R. Matsunaga, J. Schneeloch, R. D. Zhong, G. D. Gu, H. Aoki, Y. Gallais, and R. Shimano, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 117001 (2018).
- [32] A. Dienst, M. C. Hoffmann, D. Fausti, J. C. Petersen, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi, and A. Cavalleri, *Nat. Photonics* **5**, 485 (2011).
- [33] S. Rajasekaran, E. Casandruc, Y. Laplace, D. Nicoletti, G. D. Gu, S. R. Clark, D. Jaksch, and A. Cavalleri, *Nat. Phys.* **12**, 1012 (2016).
- [34] X. Yang, C. Vaswani, C. Sundahl, M. Mootz, P. Gagel, L. Luo, J. H. Kang, P. P. Orth, I. E. Perakis, C. B. Eom, and J. Wang, *Nat. Mater.* **17**, 586 (2018).
- [35] T. Kampfrath, A. Sell, G. Klatt, A. Pashkin, S. Mährlein, T. Dekorsy, M. Wolf, M. Fiebig, A. Leitenstorfer, and R. Huber, *Nat. Photonics* **5**, 31 (2011).
- [36] S. Baierl, M. Hohenleutner, T. Kampfrath, A. K. Zvezdin, A. V. Kimel, R. Huber, and R. V. Mikhaylovskiy, *Nat. Photonics* **10**, 715 (2016).
- [37] S. Baierl, J. H. Mentink, M. Hohenleutner, L. Braun, T. M. Do, C. Lange, A. Sell, M. Fiebig, G. Woltersdorf, T. Kampfrath, and R. Huber, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 197201 (2016).
- [38] T. Kubacka, J. A. Johnson, M. C. Hoffmann, C. Vicario, S. de Jong, P. Beaud, S. Grübel, S.-W. Huang, L. Huber, L. Patthey, Y.-D. Chuang, J. J. Turner, G. L. Dakovski, W.-S. Lee, M. P. Minitti, W. Schlotter, R. G. Moore, C. P. Hauri, S. M. Koohpayeh, V. Scagnoli, G. Ingold, S. L. Johnson, and U. Staub, *Science* **343**, 1333 (2014).
- [39] A. H. M. Reid, T. Rasing, R. V. Pisarev, H. A. Dürr, and M. C. Hoffmann, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 082403 (2015).

- [40] C. Vicario, C. Ruchert, F. Ardana-Lamas, P. M. Derlet, B. Tudu, J. Luning, and C. P. Hauri, *Nat. Photonics* **7**, 720 (2013).
- [41] H. Yamakawa, T. Miyamoto, T. Morimoto, T. Terashige, H. Yada, N. Kida, M. Suda, H. M. Yamamoto, R. Kato, K. Miyagawa, K. Kanoda, and H. Okamoto, *Nat. Mater.* **16**, 1100 (2017).
- [42] M. Liu, H. Y. Hwang, H. Tao, A. C. Strikwerda, K. Fan, G. R. Keiser, A. J. Sternbach, K. G. West, S. Kittiwatanakul, J. Lu, S. A. Wolf, F. G. Omenetto, X. Zhang, K. A. Nelson, and R. D. Averitt, *Nature* **487**, 345 (2012).
- [43] T. Miyamoto, H. Yada, H. Yamakawa, and H. Okamoto, *Nat. Commun.* **4**, 2586 (2013).
- [44] H. Yamakawa, T. Miyamoto, T. Morimoto, H. Yada, Y. Kinoshita, M. Sotome, N. Kida, K. Yamamoto, K. Iwano, Y. Matsumoto, S. Watanabe, Y. Shimoi, M. Suda, H. M. Yamamoto, H. Mori, and H. Okamoto, *Sci. Rep.* **6**, 20571 (2016).
- [45] T. Miyamoto, D. Hata, T. Morimoto, H. Yamakawa, N. Kida, T. Terashige, K. Iwano, H. Kishida, S. Horiuchi, and H. Okamoto, *Sci. Rep.* **8**, 15014 (2018).
- [46] F. Chen, J. Goodfellow, S. Liu, I. Grinberg, M. C. Hoffmann, A. R. Damodaran, Y. Zhu, P. Zalden, X. Zhang, I. Takeuchi, A. M. Rappe, L. W. Martin, H. Wen, and A. M. Lindenberg, *Adv. Mater.* **27**, 6371 (2015).
- [47] K. A. Grishunin, N. A. Ilyin, N. E. Sherstyuk, E. D. Mishina, A. Kimel, V. M. Mukhortov, A. V. Ovchinnikov, O. V. Chefonov, and M. B. Agranat, *Sci. Rep.* **7**, 687 (2017).
- [48] D. Fausti, R. I. Tobey, N. Dean, S. Kaiser, A. Dienst, M. C. Hoffmann, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi, and A. Cavalleri, *Science* **331**, 189 (2011).
- [49] W. Hu, S. Kaiser, D. Nicoletti, C. R. Hunt, I. Gierz, M. C. Hoffmann, M. Le Tacon, T. Loew, B. Keimer, and A. Cavalleri, *Nat. Mater.* **13**, 705 (2014).
- [50] M. Mitrano, A. Cantaluppi, D. Nicoletti, S. Kaiser, A. Perucchi, S. Lupi, P. Di Pietro, D. Pontiroli, M. Riccò, S. R. Clark, D. Jaksch, and A. Cavalleri, *Nature* **530**, 461 (2016).
- [51] A. D. Caviglia, R. Scherwitzl, P. Popovich, W. Hu, H. Bromberger, R. Singla, M. Mitrano, M. C. Hoffmann, S. Kaiser, P. Zubko, S. Gariglio, J. M. Triscone, M. Först, and A. Cavalleri, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 136801 (2012).
- [52] W. Hu, S. Catalano, M. Gibert, J. M. Triscone, and A. Cavalleri, *Phys. Rev. B* **93**, 161107(R) (2016).
- [53] M. Först, C. Manzoni, S. Kaiser, Y. Tomioka, Y. Tokura, R. Merlin, and A. Cavalleri, *Nat. Phys.* **7**, 854 (2011).
- [54] R. Mankowsky, A. Von Hoegen, M. Först, and A. Cavalleri, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 197601 (2017).
- [55] A. Von Hoegen, R. Mankowsky, M. Fechner, M. Först, and A. Cavalleri, *Nature* **555**, 79 (2018).
- [56] R. Singla, G. Cotugno, S. Kaiser, M. Först, M. Mitrano, H. Y. Liu, A. Cartella, C. Manzoni, H. Okamoto, T. Hasegawa, S. R. Clark, D. Jaksch, and A. Cavalleri, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 187401 (2015).

- [57] S. Maehrlein, A. Paarmann, M. Wolf, and T. Kampfrath, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 127402 (2017).
- [58] B. Mayer, C. Schmidt, A. Grupp, J. Buhler, J. Oelmann, R. E. Marvel, R. F. Haglund, T. Oka, D. Brida, A. Leitenstorfer, and A. Pashkin, *Phys. Rev. B* **91**, 235113 (2015).
- [59] H. Kishida, H. Takamatsu, K. Fujinuma, and H. Okamoto, *Phys. Rev. B* **80**, 205201 (2009).
- [60] 岡本博, 宮本辰也, 山川大路, 矢田祐之, *固体物理* **49**, 279 (2014).
- [61] H. Okamoto, Y. Ishige, S. Tanaka, H. Kishida, S. Iwai, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **70**, 165202 (2004).
- [62] A. Nahata, A. S. Weling, and T. F. Heinz, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2321 (1996).
- [63] M. Cardona and D. L. Greenaway, *Phys. Rev.* **131**, 98 (1963).
- [64] J. Hebling, G. Almasi, I. Kozma, and J. Kuhl, *Opt. Express* **10**, 1161 (2002).
- [65] D. Redfield and W. J. Burke, *J. Appl. Phys.* **45**, 4566 (1974).
- [66] J. Hebling, A. G. Stepanov, G. Almasi, B. Bartal, and J. Kuhl, *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **78**, 593 (2004).
- [67] L. Palfalvi, J. Hebling, J. Kuhl, A. Peter, and K. Polgar, *J. Appl. Phys.* **97**, 123505 (2005).
- [68] D. H. Auston, K. P. Cheung, J. A. Valdmanis, and D. A. Kleinman, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1555 (1984).
- [69] M. C. Hoffmann, K.-L. Yeh, J. Hebling, and K. A. Nelson, *Opt. Express* **15**, 11706 (2007).
- [70] J. A. Fülöp, L. Pálfalvi, G. Almási, and J. Hebling, *Opt. Express* **18**, 12311 (2010).
- [71] M. Nagai, M. Jewariya, Y. Ichikawa, H. Ohtake, T. Sugiura, Y. Uehara, and K. Tanaka, *Opt. Express* **17**, 11543 (2009).
- [72] H. Hirori, A. Doi, F. Blanchard, and K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 0911096 (2011).
- [73] B. Monoszlai, C. Vicario, M. Jazbinsek, and C. P. Hauri, *Opt. Lett.* **38**, 5106 (2013).
- [74] C. Vicario, M. Jazbinsek, A. V Ovchinnikov, O. V Chefonov, S. I. Ashitkov, M. B. Agranat, and C. P. Hauri, *Opt. Express* **23**, 4573 (2015).
- [75] M. Shalaby and C. P. Hauri, *Nat. Commun.* **6**, 5976 (2015).
- [76] P. R. Smith, D. H. Auston, and M. C. Nuss, *IEEE J. Quantum Electron.* **24**, 255 (1988).
- [77] J. Dai, X. Xie, and X. C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 8 (2006).
- [78] P. C. M. Planken, H.-K. Nienhuys, H. J. Bakker, and T. Wenzel, *J. Opt. Soc. Am. B* **18**, 313 (2001).
- [79] L. Palfalvi, J. Hebling, G. Almasi, A. Peter, K. Polgar, K. Lengyel, and R. Szipocs, *J. Appl. Phys.* **95**, 902 (2004).
- [80] M. Exter, C. Fattinger, and D. Grischkowsky, *Opt. Lett.* **14**, 1128 (1989).
- [81] 田隈三生, *FT-IRの基礎と実際*, 東京化学同人 (1986).
- [82] 平石次郎, *フーリエ変換赤外分光法*, 学会出版センター (1985).
- [83] D. M. Roessler, *Brit. J. Appl. Phys.* **16**, 1119 (1965).
- [84] 鹿兒島誠一 編著, *低次元導体*, 裳華房 (1982).
- [85] 鹿野田一司, 宇治進也 編著, *分子性物質の物理*, 朝倉書店 (2015).
- [86] M. J. Cohen, L. B. Coleman, A. F. Garito, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **10**, 1298 (1974).

- [87] H. Taniguchi, M. Miyashita, K. Uchiyama, K. Satoh, N. Mori, H. Okamoto, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Hedo, and Y. Uwatoko, *J. Phys. Soc. Japan* **72**, 468 (2003).
- [88] A. M. Kini, U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoort, J. E. Thompson, D. L. Stupka, D. Jung, and M. H. Whangbo *Inorg. Chem.* **29**, 2555 (1990).
- [89] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, and J. Tanaka, *Chem. Lett.* **17**, 55 (1988).
- [90] H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Nishio, K. Kajita, and W. Sasaki, *Chem. Lett.* **15**, 789 (1986).
- [91] J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. Mayerle, and V. Y. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 253 (1981).
- [92] J. B. Torrance, A. Girlando, J. Mayerle, J. I. Crowley, V. Y. Lee, P. Batail, and S. J. Laplaca, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1747 (1981).
- [93] M. B.-L. Cointe, M. H. Lemée-Cailleau, H. Cailleau, B. Toudic, L. Toupet, G. Heger, F. Moussa, P. Schweiss, K. H. Kraft, and N. Karl, *Phys. Rev. B* **51**, 3374 (1995).
- [94] M. Cointe, E. Collet, B. Toudic, P. Czarnecki, and H. Cailleau, *Crystals* **7**, 285 (2017).
- [95] T. Mitani, Y. Kaneko, S. Tanuma, Y. Tokura, T. Koda, and G. Saito, *Phys. Rev. B* **35**, 427 (1987).
- [96] Y. Tokura, H. Okamoto, T. Koda, T. Mitani, and G. Saito, *Phys. Rev. B* **38**, 2215 (1988).
- [97] Y. Tokura, T. Koda, T. Mitani, and G. Saito, *Solid State Commun.* **43**, 757 (1982).
- [98] 今野豊彦, 物質の対称性と群論, 共立出版, (2001).
- [99] C. S. Jacobsen and J. B. Torrance, *J. Chem. Phys.* **78**, 112 (1983).
- [100] S. Horiuchi, Y. Okimoto, R. Kumai, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Japan* **69**, 1302 (2000).
- [101] "Extended Linear Chain Compounds" J. S. Miller ed., Springer (1983).
- [102] S. Huizinga, J. Kommandeur, G. A. Sawatzky, B. T. Thole, K. Kopinga, W. J. M. De Jonge, and J. Roos, *Phys. Rev. B* **19**, 4723 (1979).
- [103] I. S. Jacobs, J. W. Bray, H. R. Hart, L. V. Interrante, J. S. Kasper, G. D. Watkins, D. E. Prober, and J. C. Bonner, *Phys. Rev. B* **14**, 3036 (1976).
- [104] N. Nagaosa, *J. Phys. Soc. Japan* **55**, 2754 (1986).
- [105] 十倉好紀, 永長直人, 固体物理, **21**, 779 (1986)..
- [106] T. Miyamoto, H. Uemura, and H. Okamoto, *J. Phys. Soc. Japan* **81**, 073703 (2012).
- [107] G. Grosso and G. P. Parravicini, 固体物理学 吉岡書店, (2004).
- [108] R. M. Metzger and J. B. Torrance, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 117 (1985).
- [109] Y. Tokura, T. Koda, G. Saito, and T. Mitani, *J. Phys. Soc. Japan* **53**, 4445 (1984).
- [110] Y. Tokura, H. Okamoto, T. Koda, and T. Mitani, and G. Saito, *Solid State Commun.* **57**, 607 (1986).
- [111] Y. Kaneko, S. Tanuma, Y. Tokura, T. Koda, T. Mitani, and G. Saito, *Phys. Rev. B* **35**, 8024 (1987).

- [112] K. Takaoka, Y. Kaneko, H. Okamoto, Y. Tokura, T. Koda, T. Mitani, and G. Saito, *Phys. Rev. B* **36**, 3884 (1987).
- [113] S. Iwai, Y. Ishige, S. Tanaka, Y. Okimoto, Y. Tokura, and H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 057403 (2006).
- [114] H. Okamoto, Y. Tokura, and T. Koda, *Phys. Rev. B* **36**, 3858 (1987).
- [115] A. Girlando, I. Zanon, R. Bozio, and C. Pecile, *J. Chem. Phys.* **68**, 22 (1978).
- [116] K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 237601 (2012).
- [117] W. Zhong, R. D. King-Smith, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3618 (1994).
- [118] H. Okamoto, T. Mitani, Y. Tokura, S. Koshihara, T. Komatsu, Y. Iwasa, T. Koda, and G. Saito, *Phys. Rev. B* **43**, 8224 (1991).
- [119] T. Luty, H. Cailleau, S. Koshihara, E. Collet, M. Takesada, M. H. Lemée-Cailleau, M. B.-L. Cointe, N. Nagaosa, Y. Tokura, E. Zienkiewicz, and B. Ouladdiaf, *Europhys. Lett.* **59**, 619 (2002).
- [120] F. Kagawa, S. Horiuchi, M. Tokunaga, J. Fujioka, and Y. Tokura, *Nat. Phys.* **6**, 169 (2010).
- [121] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **47**, 1651 (1993).
- [122] R. Resta, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 899 (1994).
- [123] G. Giovannetti, S. Kumar, A. Stroppa, J. Van Den Brink, and S. Picozzi, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266491 (2009).
- [124] S. Ishibashi and K. Terakura, *Phys. B* **405**, S338 (2010).
- [125] 小林賢介, 熊井玲児, 堀内佐智雄 *固体物理*, **47**, 757 (2012).
- [126] T. Portengen, T. Östreich, and L. Sham, *Phys. Rev. B* **54**, 17452 (1996).
- [127] S. Tomić and M. Dressel, *Rep. Prog. Phys.* **78**, 096501 (2015).
- [128] 新井康平, *ウェーブレット変換の基礎理論*, 森北出版 (2000).
- [129] S. Iwai, S. Tanaka, K. Fujinuma, H. Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 057402 (2002).
- [130] M. Sotome, N. Kida, S. Horiuchi, and H. Okamoto, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 041101 (2014).
- [131] S. Horiuchi, Y. Tokunaga, G. Giovannetti, S. Picozzi, H. Itoh, R. Shimano, R. Kumai, and Y. Tokura, *Nature* **463**, 789 (2010).
- [132] E. Collet, M. H. Lemée-Cailleau, M. B.-L. Cointe, H. Cailleau, S. Ravy, T. Luty, J. F. Bézar, P. Czarnecki, and N. Karl, *Europhys. Lett.* **57**, 67 (2002).
- [133] M. Buron-Le Cointe, M. H. Lemée-Cailleau, H. Cailleau, S. Ravy, J. F. Bézar, S. Rouzière, E. Elkaim, and E. Collet, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 205503 (2006).
- [134] L. Guerin, J. Hebert, M. Buron-Le Cointe, S. Adachi, S. Koshihara, H. Cailleau, and E. Collet, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 246101 (2010).
- [135] N. Nagaosa and J. Takimoto, *J. Phys. Soc. Japan* **55**, 2745 (1986).
- [136] S. Horiuchi, Y. Okimoto, R. Kumai, and Y. Tokura, *Science* **299**, 229 (2003).

- [137] S. Horiuchi, K. Kobayashi, R. Kumai, N. Minami, F. Kagawa, and Y. Tokura, *Nat. Commun.* **6**, 7469 (2015).
- [138] F. Kagawa, N. Minami, S. Horiuchi, and Y. Tokura, *Nat. Commun.* **7**, 10675 (2016).
- [139] S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Okimoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5210 (2000).
- [140] P. W. Anderson, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 316 (1954).
- [141] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 935 (1954).
- [142] R. A. MacPhail and H. L. Strauss, *J. Chem. Phys.* **82**, 1156 (1985).
- [143] Y. Okimoto, S. Horiuchi, E. Saitoh, R. Kumai, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 187401 (2001).
- [144] A. Painelli and A. Girlando, *J. Chem. Phys.* **84**, 5655 (1986).
- [145] Y. Tokura, Y. Kaneko, H. Okamoto, S. Tanuma, T. Koda, T. Mitani and G. Saito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **71**, 125 (1985).
- [146] C. Katan, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1407 (1999).
- [147] G. Andriukaitis, T. Balčiūnas, S. Ališauskas, A. Pugžlys, A. Baltuška, T. Popmintchev, M.-C. Chen, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, *Opt. Lett.* **36**, 2755 (2011).
- [148] A. Sell, A. Leitenstorfer, and R. Huber, *Opt. Lett.* **33**, 2767 (2008).
- [149] F. Junginger, A. Sell, O. Schubert, B. Mayer, D. Brida, M. Marangoni, G. Cerullo, A. Leitenstorfer, and R. Huber, *Opt. Lett.* **35**, 2645 (2010).
- [150] C. Manzoni, M. Först, H. Ehrke, and A. Cavalleri, *Opt. Lett.* **35**, 757 (2010).
- [151] B. Liu, H. Bromberger, A. Cartella, T. Gebert, M. Först, and A. Cavalleri, *Opt. Lett.* **42**, 129 (2017).
- [152] A. Cartella, T. F. Nova, A. Oriana, G. Cerullo, M. Först, C. Manzoni, and A. Cavalleri, *Opt. Lett.* **42**, 663 (2017).
- [153] K. Kaneshima, N. Ishii, K. Takeuchi, and J. Itatani, *Opt. Express* **24**, 8660 (2016).
- [154] T. Fuji and T. Suzuki, *Opt. Lett.* **32**, 3330 (2007).
- [155] Y. Nomura, H. Shirai, K. Ishii, N. Tsurumachi, A. A. Voronin, A. M. Zheltikov, and T. Fuji, *Opt. Express* **20**, 24741 (2012).
- [156] T. Fuji and Y. Nomura, *Appl. Sci.* **3**, 122 (2013).
- [157] Y. Nomura, Y.-T. Wang, A. Yabushita, C.-W. Luo, and T. Fuji, *Opt. Lett.* **40**, 423 (2014).
- [158] M. Nisoli, S. De Silvestri, and O. Svelto, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2793 (1996).
- [159] D. Brida, C. Manzoni, G. Cirimi, M. Marangoni, S. Bonora, P. Villorosi, S. De Silvestri, and G. Cerullo, *J. Opt.* **12**, 013001 (2010).
- [160] D. Brida, G. Cirimi, C. Manzoni, S. Bonora, P. Villorosi, S. De Silvestri, and G. Cerullo, *Opt. Lett.* **33**, 741 (2008).
- [161] A. Shirakawa, I. Sakane, M. Takasaka, and T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2268 (1999).
- [162] G. Cirimi, D. Brida, C. Manzoni, M. Marangoni, S. De Silvestri, and G. Cerullo, *Opt. Lett.* **32**, 2396 (2007).

- [163] D. Brida, M. Marangoni, C. Manzoni, S. De Silvestri, and G. Cerullo, *Opt. Lett.* **33**, 2901 (2008).
- [164] S. Adachi, Y. Watanabe, Y. Sudo, and T. Suzuki, *Chem. Phys. Lett.* **683**, 7 (2017).
- [165] R. Trebino, K. W. Delong, D. N. Fittinghoff, J. N. Sweetser, M. A. Krumbügel, B. A. Richman, and D. J. Kane, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3277 (1997).
- [166] A. Couairon and A. Mysyrowicz, *Phys. Rep.* **441**, 47 (2007).
- [167] 黒田和男, 非線形光学, コロナ社, (2008).
- [168] A. Guandalini, P. Eckle, M. Anscombe, P. Schlup, J. Biegert, and U. Keller, *J. Phys. B* **39**, S257 (2006).
- [169] S. A. Trushin, K. Kosma, W. Fuß, and W. E. Schmid, *Opt. Lett.* **32**, 2432 (2007).
- [170] F. Théberge, N. Aközbek, W. Liu, A. Becker, and S. L. Chin, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 023904 (2006).
- [171] K. Kaneshima, K. Takeuchi, N. Ishii, and J. Itatani, *High Power Laser Sci. Eng.* **4**, e17 (2016).
- [172] S. Adachi and T. Suzuki, *Opt. Lett.* **42**, 1883 (2017).
- [173] A. V. Mitrofanov, A. A. Voronin, M. V. Rozhko, D. A. Sidorov-Biryukov, A. B. Fedotov, A. Pugžlys, V. Shumakova, S. Ališauskas, A. Baltuška, and A. M. Zheltikov, *Optica* **4**, 1405 (2017).
- [174] V. Petrov, *Prog. Quantum Electron.* **42**, 1 (2015).
- [175] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, A. Titov, V. Petrov, J.-J. Zondy, P. Krinitsin, A. Merkulov, V. Vedenyapin, and J. Smirnova, *Cryst. Res. Technol.* **38**, 379 (2003).
- [176] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, P. Krinitsin, V. Petrov, and J.-J. Zondy, *J. Non. Cryst. Solids* **352**, 2439 (2006).
- [177] A. P. Yelisseyev, M. K. Starikova, V. V. Korolev, L. I. Isaenko, and S. I. Lobanov, *J. Opt. Soc. Am. B* **29**, 1003 (2012).
- [178] V. Petrov, A. Yelisseyev, L. Isaenko, S. Lobanov, A. Titov, and J.-J. Zondy, *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **78**, 543 (2004).
- [179] I. Pupeza, D. Sánchez, J. Zhang, N. Lilienfein, M. Seidel, N. Karpowicz, I. Znakovskaya, T. Paasch-Colberg, M. Pescher, W. Schweinberger, V. Pervak, E. Fill, O. Pronin, Z. Wei, F. Krausz, A. Apolonski, and J. Biegert, *Nat. Photonics* **9**, 721 (2015).
- [180] 山川貴士, 卒業論文, 東京大学工学部物理工学科, (2019).
- [181] I.-C. Ho, X. Guo, and X.-C. Zhang, *Opt. Express* **18**, 2872 (2010).
- [182] N. Karpowicz, J. Dai, X. Lu, Y. Chen, M. Yamaguchi, H. Zhao, X. C. Zhang, L. Zhang, C. Zhang, M. Price-Gallagher, C. Fletcher, O. Mamer, A. Lesimple, and K. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 011131 (2008).
- [183] X. Lu, N. Karpowicz, Y. Chen, and X. C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 261106 (2008).
- [184] X. Lu and X. C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 151111 (2011).
- [185] M. Porer, J.-M. Ménard, and R. Huber, *Opt. Lett.* **39**, 2435 (2014).

- [186] M. Knorr, J. Raab, M. Tauer, P. Merkl, D. Peller, E. Wittmann, E. Riedle, C. Lange, and R. Huber, *Opt. Lett.* **42**, 4367 (2017).
- [187] G. Gallot and D. Grischkowsky, *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 1204 (1999).
- [188] F. Blanchard, G. Sharma, X. Ropagnol, L. Razzari, R. Morandotti, and T. Ozaki, *Opt. Express* **17**, 6044 (2009).
- [189] K. Tanimura, *Phys. Rev. B* **70**, 144112 (2004).
- [190] H. Uemura and H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 258302 (2010).
- [191] Y. Matsubara, Y. Okimoto, T. Yoshida, T. Ishikawa, S. Koshihara, and K. Onda, *J. Phys. Soc. Japan* **80**, 124711 (2011).
- [192] M. Hoshino, S. Nozawa, T. Sato, A. Tomita, S. Adachi, and S. Koshihara, *RSC Adv.* **3**, 16313 (2013).
- [193] T. Morimoto, T. Miyamoto, and H. Okamoto, *Crystals* **7**, 132 (2017).
- [194] T. Suzuki, T. Sakamaki, K. Tanimura, S. Koshihara and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **60**, 6191 (1999).
- [195] S. Koshihara, Y. Takahashi, H. Sakai, Y. Tokura, and T. Luty, *J. Phys. Chem. B* **103**, 2592 (1999).
- [196] E. Collet, M.-H. Lemée-Cailleau, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S. Koshihara, M. Meyer, L. Toupet, P. Rabiller, and S. Techert, *Science*, **300**, 612 (2003).
- [197] L. Guérin, E. Collet, M. H. Lemée-Cailleau, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, A. Plech, M. Wulff, S. Koshihara, and T. Luty, *Chem. Phys.* **299**, 163 (2004).
- [198] Y. Toyozawa, *Solid State Commun.* **84**, 255 (1992).
- [199] P. Huai, H. Zheng, and K. Nasu, *J. Phys. Soc. Japan* **69**, 1788 (2000).
- [200] L. Cavatorta, A. Painelli, and Z. G. Soos, *Phys. Rev. B* **91**, 174301 (2015).
- [201] N. Kirova and S. Brazovskii, *Synth. Met.* **216**, 11 (2016).
- [202] S. Brazovskii and N. Kirova, *Phys. Rev. B* **94**, 054302 (2016).
- [203] K. Yonemitsu, *J. Phys. Soc. Japan* **73**, 2879 (2004).
- [204] K. Yonemitsu, *Phys. Rev. B* **73**, 155120 (2006).
- [205] K. Iwano, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 226404 (2006).
- [206] K. Iwano, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 106405 (2009).
- [207] K. Nasu, *Eur. Phys. J. B* **75**, 415 (2010).
- [208] K. Yonemitsu, *J. Phys. Soc. Japan* **80**, 084707 (2011).
- [209] S. Brazovskii and N. Kirova, *J. Supercond. Nov. Magn.* **27**, 1009 (2014).
- [210] T. Yi, N. Kirova, and S. Brazovskii, *Phys. B* **460**, 73 (2015).
- [211] F. Ptetr, *Z Phys* **15**, 358 (1923).
- [212] M. Dressel and T. Peterseim, *Crystals* **7**, 17 (2017).
- [213] Y. Kawakami, T. Fukatsu, Y. Sakurai, H. Unno, H. Itoh, S. Iwai, T. Sasaki, K. Yamamoto, K. Yakushi, and K. Yonemitsu, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 246402 (2010).

- [214] C. Schmidt, J. Bühler, A. C. Heinrich, J. Allerbeck, R. Podzimski, D. Berghoff, T. Meier, W. G. Schmidt, C. Reichl, W. Wegscheider, D. Brida, and A. Leitenstorfer, *Nat. Commun.* **9**, 2890 (2018).
- [215] T. Miyamoto, Y. Matsui, T. Terashige, T. Morimoto, N. Sono, H. Yada, S. Ishihara, Y. Watanabe, S. Adachi, T. Ito, K. Oka, A. Sawa, and H. Okamoto, *Nat. Commun.* **9**, 3948 (2018).
- [216] T. Oka, *Phys. Rev. B* **86**, 075148 (2012).
- [217] 岡隆史 青木秀夫, *日本物理学会誌* **67**, 234 (2012).
- [218] T. Oka, R. Arita, and H. Aoki, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 066406 (2003).
- [219] T. Miyamoto, H. Yamakawa, T. Morimoto, and H. Okamoto, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **51**, 162001 (2018).
- [220] H. Yada, T. Miyamoto, and H. Okamoto, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 091104 (2013).
- [221] Y. H. Wang, H. Steinberg, P. Jarillo-Herrero, and N. Gedik, *Science* **342**, 453 (2013).
- [222] F. Mahmood, C.-K. Chan, Z. Alpichshev, D. Gardner, Y. Lee, P. A. Lee, and N. Gedik, *Nat. Phys.* **12**, 306 (2015).
- [223] K. Uchida, T. Otobe, T. Mochizuki, C. Kim, M. Yoshita, H. Akiyama, L. N. Pfeiffer, K. W. West, K. Tanaka, and H. Hirori, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 277402 (2016).
- [224] H. Hübener, U. De Giovannini, and A. Rubio, *Nano Lett.* **18**, 1535 (2018).
- [225] Y. Kawada, T. Yasuda, and H. Takahashi, *Opt. Lett.* **41**, 986 (2016).
- [226] P. He, Y. Liu, K. Zhao, H. Teng, X. He, P. Huang, H. Huang, S. Zhong, Y. Jiang, S. Fang, X. Hou, and Z. Wei, *Opt. Lett.* **42**, 474 (2017).
- [227] S. A. Rezvani, Z. Hong, X. Pang, S. Wu, Q. Zhang, and P. Lu, *Opt. Lett.* **42**, 3367 (2017).
- [228] Z. Hong, S. A. Rezvani, Q. Zhang, W. Cao, and P. Lu, *Opt. Lett.* **43**, 3706 (2018).
- [229] Y. Y. Liu, K. Zhao, P. He, H. D. Huang, H. Teng, and Z. Y. Wei, *Chinese Phys. Lett.* **34**, 074204, (2017).
- [230] K. Kanoda, *J. Phys. Soc. Japan* **75**, 051007 (2006).
- [231] 田中耕一郎, 廣理英基, *固体物理* **46**, 689 (2011).
- [232] D. Braga, L. Maini, and F. Grepioni, *Cryst. Eng. Comm.* **6**, 1 (2001).
- [233] S. Horiuchi, K. Kobayashi, R. Kumai, and S. Ishibashi, *Nature. Commun.* **8**, 14426 (2017).
- [234] T. Miyamoto, D. Hata, T. Morimoto, H. Yamakawa, N. Kida, T. Terashige, K. Iwano, H. Kishida, S. Horiuchi and H. Okamoto, *Sci. Rep.* **8**, 5014 (2018).

業績リスト

第一著者としての論文

1. T. Morimoto, T. Miyamoto, H. Yamakawa, T. Terashige, T. Ono, N. Kida, and H. Okamoto, “Terahertz-Field-Induced Large Macroscopic Polarization and Domain-Wall Dynamics in an Organic Molecular Dielectric”, *Physical Review Letters* **118**, 107602 (2017).
2. T. Morimoto, T. Miyamoto, and H. Okamoto, “Ultrafast electron and molecular dynamics in photoinduced and electric-field-induced neutral-ionic transitions”, *Crystals* **7**, 132 (2017).
3. T. Morimoto, N. Sono, T. Miyamoto, N. Kida, and H. Okamoto, “Generation of a carrier-envelope-phase-stable femtosecond pulse at 10 μm by direct down-conversion from a Ti:sapphire laser pulse”, *Applied Physics Express* **10**, 122701 (2017).

共著論文

1. H. Yamakawa, T. Miyamoto, T. Morimoto, H. Yada, Y. Kinoshita, M. Sotome, N. Kida, K. Yamamoto, K. Iwano, Y. Matsumoto, S. Watanabe, Y. Shimoi, M. Suda, H. M. Yamamoto, H. Mori, and H. Okamoto, “Novel electronic ferroelectricity in an organic charge-order insulator investigated with terahertz-pump optical-probe spectroscopy”, *Scientific Reports* **6**, 20571 (2016).
2. H. Yamakawa, T. Miyamoto, T. Morimoto, T. Terashige, H. Yada, N. Kida, M. Suda, H. M. Yamamoto, R. Kato, K. Miyagawa, K. Kanoda, and H. Okamoto, “Mott transition by an impulsive dielectric breakdown”, *Nature Materials* **16**, 1100-1105 (2017).
3. T. Miyamoto, H. Yamakawa, T. Morimoto, and H. Okamoto, “Control of electronic states by a nearly monocyclic terahertz electric-field pulse in organic correlated electron materials”, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **51** 162001 (2018).

4. T. Miyamoto, Y. Matsui, T. Terashige, T. Morimoto, N. Sono, H. Yada, S. Ishihara, Y. Watanabe, S. Adachi, T. Ito, K. Oka, A. Sawa and H. Okamoto,
“Probing ultrafast spin-relaxation and precession dynamics in a cuprate Mott insulator with sevenfemtosecond optical pulses”,
Nature Communications **9**, 3948 (2018).
5. T. Miyamoto, D. Hata, T. Morimoto, H. Yamakawa, N. Kida, T. Terashige, K. Iwano, H. Kishida, S. Horiuchi and H. Okamoto,
“Ultrafast polarization control by terahertz fields via π -electron wavefunction changes in hydrogenbonded molecular ferroelectrics”,
Scientific Reports **8**, 5014 (2018).
6. T. Terashige, T. Ono, T. Miyamoto, T. Morimoto, H. Yamakawa, N. Kida, T. Ito, T. Sasagawa, T. Tohyama, and H. Okamoto,
“Doublon-holon pairing mechanism via exchange interaction in two-dimensional cuprate Mott insulators”,
under review
7. Y. Kinoshita, N. Kida, Y. Magasaki, T. Morimoto, T. Terashige, T. Miyamoto, and H. Okamoto,
“Strong terahertz radiation via rapid polarization reduction by photoinduced ionic-to-neutral transition in tetrathiafulvalene-p-chloranil”,
under review

国際学会発表

1. T. Morimoto,
“Terahertz-field induced large polarization and domain wall dynamics in an electronic-type dielectric of an organic molecular compound”
International Research School: Electronic States and Phases Induced by Electric or Optical Impacts IMPACT 2016, Cargese, France, August 23-September 2, 2016 (oral).
2. T. Morimoto, T. Miyamoto, H. Yamakawa, T. Terashige, N. Kida, and H. Okamoto,
”Ultrafast polarization generation and domain-wall dynamics via terahertz-field-induced charge transfers in an organic ferroelectrics”
6th international conferences on photoinduced phase transitions (PIPT6), Sendai International Center, June 4-9, 2017 (poster).

3. T. Morimoto, N. Sono, T. Miyamoto, T. Terashige, N. Kida, and H. Okamoto,
“Control of electronic-state in an organic charge transfer complex TTF-CA via the excitation of an intra-molecular vibration”
Gordon Research Conference: Emergent Materials and Phenomena as Foundation for Future Molecule-Based Devices, Bryant University, Smithfield, USA, August 12-17, 2018 (poster).

国内学会発表

1. 森本剛史, 宮本辰也, 山川大路, 矢田祐之, 岡本博,
“テラヘルツ波励起による有機電荷移動錯体の超高速強誘電分極制御の研究 III”,
日本物理学会第 69 回年次大会, 東海大学, 2014 年 3 月 27 日～30 日
2. 森本剛史, 宮本辰也, 山川大路, 矢田祐之, 岡本博,
“電子型誘電体 TTF-CA の中性相におけるテラヘルツ波応答”,
日本物理学会秋季大会, 中部大学, 2014 年 9 月 7 日～10 日
3. 森本剛史, 渡部憲, 宮本辰也, 山川大路, 寺重翼, 矢田祐之, 貴田徳明, 岡本博,
“TTF-CA 中性相における中性イオン性ドメインウォールのテラヘルツ電場誘起ダイナミクス”,
日本物理学会第 70 回年次大会, 早稲田大学, 2015 年 3 月 21 日～24 日
4. 森本剛史, 宮本辰也, 山川大路, 寺重翼, 小野貴晃, 矢田祐之, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博,
“NI 転移系電荷移動錯体における中性イオン性ドメインウォールのテラヘルツ電場誘起ダイナミクス”,
日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学, 2015 年 9 月 16 日～19 日
5. 森本剛史, 宮本辰也, 山川大路, 寺重翼, 小野貴晃, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博,
“NI 転移系電荷移動錯体のテラヘルツ電場誘起常誘電 強誘電転移”,
日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学, 2016 年 3 月 19 日～22 日
6. 森本剛史, 宮本辰也, 山川大路, 寺重翼, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博,
“高強度テラヘルツ電場を用いた NI 転移系電荷移動錯体 における強誘電的分極の高速生成”,
平成 28 年度物性研究所短期研究会 “パイ電子系物性科学の最前線”, 東京大学物性研究所, 2016 年 8 月 8 日～10 日 (ポスター発表)

7. 森本剛史, 宮本辰也, 山川大路, 寺重翼, 貴田徳明, 岡本博,
“高強度テラヘルツ電場パルスによる光誘起中性 イオン性転移ダイナミクスの制御”,
日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢大学, 2016 年 9 月 13 日～16 日
8. 森本剛史, 園直樹, 宮本辰也, 寺重翼, 貴田徳明, 岩野薫, 堀内佐智雄, 岡本博,
“CEP 安定な中赤外パルスを用いたサブサイクルポンプ・プローブ分光 : II 強誘電体への応用”,
日本物理学会 2017 年秋季大会, 岩手大学, 2017 年 9 月 21 日～24 日
9. 森本剛史, 園直樹, 宮本辰也, 寺重翼, 貴田徳明, 岡本博,
“中赤外パルス励起による中性-イオン性転移系 TTF-CA の電子状態制御”,
日本物理学会第 73 回年次大会, 東京理科大学, 2018 年 3 月 22 日～25 日
10. 森本剛史, 園直樹, 宮本辰也, 寺重翼, 貴田徳明, 岡本博,
“中赤外パルス励起による中性-イオン性転移系 TTF-CA の電子状態制御 II”,
日本物理学会 2018 年秋季大会, 同志社大学, 2018 年 9 月 9 日～12 日

以上、6. を除きすべて口頭発表

受賞

1. 東京大学物質系専攻 修士優秀論文賞 2016 年 3 月
2. 東京大学物理工学専攻 田中昭二賞 2016 年 3 月
3. BEST POSTER AWARD
6th international conferences on photoinduced phase transitions 2017 年 6 月

謝辞

本研究は、様々な方々のご支援のおかげで完成させることができました。この場を借りて感謝の意を表したいと思います。

本論文の成果は、東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 岡本貴田研究室において行った研究によるものです。研究の遂行にあたり、東京大学統合物質科学リーダー養成プログラム MERIT、及び、日本学術振興会特別研究員制度から経済的な支援をいただきました。岡本博教授、原田慈久教授、鹿野田一司教授、石坂香子教授、山下穰准教授には、お忙しい中、本論文の審査員を務めていただきました。貴重なお時間を割いて審査を行っていただいたことに、心よりお礼を申し上げます。

指導教官である岡本博教授には、学部4年生の配属時から興味深い研究テーマと恵まれた研究環境を与えて頂きました。また、研究の内容や方針について議論していただくだけでなく、研究発表の行い方や論文の執筆方法など、研究者として身に着けるべき様々なスキルに関して懇切丁寧にご指導をいただきました。貴田徳明准教授には、ミーティング等で研究内容について、鋭いご指摘を多く頂きました。加えて、手のかかるレーザーの調整を幾度もお手伝い頂きました。先生方のご指導の下、岡本貴田研究室で6年間研究に打ち込めたことを、大変幸福に思っております。

東京大学 理工学専攻の石坂香子教授には、MERIT プログラムの副指導教員として4年半お世話になりました。3カ月に一度、研究について様々なご指摘を頂けたことは、私にとって大変貴重な経験となりました。

産業技術総合研究所の堀内佐智雄先生には、本研究で使用した TTF-QBrCl_3 をはじめ、作成の難しい中性イオン性転移系電荷移動錯体の試料を提供していただきました。どれも良質の試料ばかりで研究を円滑に進めることができました。

高エネルギー加速器研究機構の岩野薫先生、名古屋工業大学工学研究科の高橋聡教授には、TTF-CA の光応答に関して理論的な側面から様々なご助言を頂きました。学会での質疑応答だけでなく、個別のディスカッションも何度も行っていただいたおかげで大変知識が深まりました。また、岩野先生にはクロコン酸の分子振動モードの第一原理計算も行っていただきました。

北海道大学の金島圭佑特任助教には、東京大学 板谷研究室在籍時に、MERIT プログラムの自発融合研究でお世話になりました。自発融合研究を通じて、多くのことを学び自身の研究へと還元することができました。

マサチューセッツ工科大学の K. A. Nelson 教授には、MERIT の海外プログラムで研究室をご訪問し、セミナーを開催する時間を頂きました。その後の国際会議でも気にかけて頂いたことと合わせて、大変うれしく思っております。

岡本貴田研究室の方々にも、様々な場面でお世話になりました。矢田祐之助教（現 アイシン精機）には、研究室に配属されたばかりの頃に多くのことを教えて頂きました。宮本辰也助教には、宮本さんが博士課程に所属しておられた期間からお世話になりました。実験

や研究について多くのことを教えて頂いただけではなく、多くの議論や他愛もない話に付き合ってくださいました。宮本さんのおかげで私の6年間はとても楽しいものになりました。秘書の豊井弘美様、海老原珠枝様には、事務手続きや研究室での生活面で大変お世話になりました。研究室の先輩・同輩・後輩の方々にも、多くの場面でお世話になりました。特に、共同研究者としてご協力いただいた、寺重翼博士、山川大路博士、小野貴晃さん、園直樹さん、そして、共に実験を行った渡部憲さん、高梨直人さん、井上真之さん、鈴木博貴さんには、特別の感謝を申し上げます。皆様のおかげで研究を大きく発展させることができました。また、ここにはお名前を挙げるのでできなかった多くの方々にも、研究生生活を送る上で大変お世話になりました。重ねて御礼を申し上げます。

最後に、これまで私を育て、快く博士課程へと送り出してくれた両親と家族に最大限の感謝を捧げて、結びとしたいと思います。

2019年2月15日

森本剛史