

博士論文（要約）

テラヘルツ電場パルスによる
分子性固体の電子相制御

山川 大路

目次

第1章 序論	3
1.1 分子性固体とその超高速光応答	4
1.1.1 分子性固体の特徴	4
1.1.2 (ET) ₂ X の性質	6
1.1.3 α -(ET) ₂ I ₃ の光誘起電荷秩序絶縁体—金属転移	8
1.2 高強度テラヘルツ電場パルスによる固体の物性制御	12
1.2.1 テラヘルツ波とは	12
1.2.2 テラヘルツパルスによるバナジウム酸化物の絶縁体—金属転移	13
1.3 本研究の目的と概要	17
第2章 実験方法	19
2.1 試料	19
2.2 顕微分光測定	19
2.3 ポンプ・プローブ分光測定	21
2.4 テラヘルツ時間領域分光法	27
第3章 テラヘルツパルスによる α -(ET) ₂ I ₃ の強誘電分極制御	28
3.1 α -(ET) ₂ I ₃ の物性	28
3.1.1 α -(ET) ₂ I ₃ の電荷秩序絶縁体—金属相転移	28
3.1.2 α -(ET) ₂ I ₃ の電子型強誘電性	31
3.2 テラヘルツパルスによる有機電荷移動錯体 TTF-CA の強誘電分極制御	34
3.3 研究の目的	38
3.4 テラヘルツパルスポンプ・SHG プロブ分光測定	39
3.5 テラヘルツパルスポンプ・近赤外プローブ分光測定	40
3.6 本章のまとめ	52
第4章 テラヘルツパルスによる κ 型 ET 塩の常誘電—強誘電相転移	54
第5章 テラヘルツパルスによる κ 型 ET 塩のモット絶縁体—金属相転移	55
5.1 κ 型 ET 塩の物性	55
5.1.1 κ 型 ET 塩のモット絶縁体—金属相転移	55
5.1.2 κ -(d-ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br の光誘起絶縁体—金属相転移	59
5.2 本研究の目的	59
5.3 テラヘルツパルスポンプ・中赤外プローブ分光測定	62
5.4 本章のまとめ	81

第 6 章 総括.....	83
付録.....	88
参考文献	98
業績リスト	102
謝辞.....	107

第1章 序論

電子間のクーロン相互作用が物性を支配する強相関電子系では、様々な興味深い現象が現れる。絶縁体－金属相転移はその代表と言えるだろう[1]。バンドが完全に満たされていない系であっても、クーロン反発によって電子が各サイトに局在し、モット絶縁体や電荷秩序絶縁体となることがある。逆に、絶縁体の状態にある物質にキャリアドーピングや圧力印加をすることによって、局在状態にある電子は遍歴性を取り戻し、金属へと転移する。このような転移は、光の照射によっても引き起こすことができる。光誘起相転移と呼ばれるこの現象は、電子励起による光キャリア生成をきっかけとして、電子間相互作用や電子－格子相互作用を通じて広範囲に渡る電子状態の変化を引き起こし、巨視的な相転移に至る。このような光誘起相転移として、光誘起絶縁体－金属転移のほか、光誘起反強磁性－強磁性転移など、様々な現象が見出されている[2-7]。強相関電子系における光誘起相転移は、温度変化や圧力印加による相転移と比較して、高速かつ高効率で生じるものも存在し、光スイッチングデバイスなどの新しい動作原理としても期待されている。また、フェムト秒レーザーパルスを利用したポンプ・プローブ分光測定を行うことで、非平衡な電子系やスピン系のダイナミクスを時間分解して観測することもできるため、物性に関して定常分光では得られない新しい知見を得ることも可能である。

有機分子からなる分子性固体は、このような光誘起相転移を実現する格好の対象である。分子性固体においては、電子相関効果や低次元性、分子自由度が相まって、モット絶縁体や電荷秩序、電荷密度波、スピン密度波、スピンパイエルス相、強誘電相など、様々な秩序相が現れる[8-10]。相境界の近傍にある物質に光を照射し、秩序相の不安定性を制御することで、高速かつ高効率の光誘起相転移が実現できる。このような光誘起相転移の例として、光誘起モット絶縁体－金属転移や光誘起中性－イオン性転移が報告されている[11,12]。

しかし、これまでの光誘起相転移の研究では、ギャップ以上の高いエネルギーを持つ近赤外～可視領域の光が励起源として用いられてきたため、生成された光キャリアは大きな余剰のエネルギーを持つ。この余剰のエネルギーによって、系の温度は必然的に上昇する。系の冷却にはピコ秒よりはるかに長い時間を要するため、光スイッチに必要な高繰り返し性は失われてしまう。さらに、この余剰のエネルギーによってキャリアが副次的に励起されるという過程が起こりうるため、転移の過程を精密に調べるのが難しくなる。このような問題を解決するには、電子励起を抑えて物性を制御する方法が求められる。

また、光励起による相転移では、多くの場合、光によって電子励起を引き起こし、秩序相を崩壊させることで無秩序相への転移を起こしていた。一方、光照射によって、

対称性の高い無秩序相から対称性の低い秩序相へと転移させるのは容易ではない。電子励起を抑制して系を励起することができれば、過渡的に秩序相を誘起するなど、これまでにない新しい物性制御が可能となる可能性がある。

そこで、本研究では、テラヘルツパルスを励起源として分子性固体の物性を制御することを考えた。近年では、100 kV/cm 以上の高い電場強度を持つテラヘルツパルスの発生が可能となっており、この高強度テラヘルツパルスを励起に用いて相転移を引き起こそうという試みも盛んに行われている[13,14]。テラヘルツパルスを使えば、ピコ秒という極めて短い時間だけ高電場を印加することができる。周波数 1 THz のテラヘルツパルスの光子エネルギーは 4 meV と小さいため、電子励起を起こすことなく電場によって物性を制御することが可能である。

本研究では、分子性固体を対象とし、高強度テラヘルツパルスによる物性制御や新規光誘起相転移の実現を目的とする。本章では、研究背景として、まず、分子性固体の特徴について説明し、この系でこれまでに行われてきた光誘起相転移の研究について解説する。その後、テラヘルツパルスとそれを用いた物性制御の研究について紹介する。最後に、本論文の概要を述べる。

1.1 分子性固体とその超高速光応答

1.1.1 分子性固体の特徴

本節では、本研究で対象とする分子性固体について説明する。分子性固体とは、パイ軌道を持つ有機分子から構成される分子化合物の総称である。図 1-1 に、パイ軌道を持つ有機分子の例を示す。分子の HOMO には電子が 2 個存在しているため、分子性の物質は多くの場合絶縁体となる。しかし、1970 年代に、TTF-TCNQ という一次元伝導性をもつ有機化合物が合成され、状況は一変した。この物質は、電子供与性をもつ TTF と電子受容性をもつ TCNQ で構成される。TTF がドナー、TCNQ がアクセプターとなることで、TTF から TCNQ へ電子の移動が起こり、軌道に空きが生じる。TTF-TCNQ では、TTF と TCNQ はそれぞれ一次元積層を形成しており、各分子のパイ軌道が重なることによって 1 次元的なバンドが形成される。上記の TTF から TCNQ への電子移動によって、TTF と TCNQ それぞれの 1 次元バンドは電子が中途半端に満たされた状態となり、一次元積層方向に金属的な電気伝導が生じることになる[15]。TTF-TCNQ 以降も、TTF の類縁体として、TMTSF、BEDT-TTF などのドナー分子が合成され、それらとアクセプター分子からなる電荷移動錯体が開発されてきた。このように、伝導性をもつ分子性の物質群は、分子性導体、あるいは、有機導体とよばれ、これまで盛んに研究が行われてきた。

分子性導体の特徴としては、まず物質の多様性が挙げられる。分子の種類は数百万を超えるといわれており、それらの組み合わせでできる化合物の数は無限にあると言

ってよい。また、その物性は、分子の配列を変えることによって様々に変化する。例えば、後で詳しく述べるが、ドナー分子 BEDT-TTF(ET)からなる $(\text{ET})_2\text{X}$ という系では、二次元面内の ET の配列に応じて、電荷秩序相やモット絶縁体相など、異なる秩序を発現する。最近では分子の内部自由度（分子の収縮、回転、屈曲などの自由度や、パイ軌道の自由度）を変えることによる物性の制御も行われている。

電子間相互作用や電子-格子相互作用が重要となるのも、これらの系の特徴である。分子性導体では、一般にパイ軌道の重なりが大きくなり、トランスファーエネルギーは $0.1\sim 0.2\text{ eV}$ の大きさである[16]。そのため、電子の運動エネルギー（バンド幅）は、電子間のクーロン相互作用と拮抗し、電子相関の効果は相対的に大きくなる。格子が柔らかいため、物理的圧力の印加や分子の化学的な修飾を施すことにより、構造の伸縮や変形を通じて電子相関の効果を制御することも可能である。また、多くの分子は平面的な形状をしているため、結晶中での分子の配列に応じて異方性が生じ、一次元的、または、二次元的な電子系を持つ物質が数多く存在する。この低次元性を反映し、分子性固体においては電子（スピン）と格子との相互作用が重要となる。分子性導体では、電子相関や低次元性、分子自由度が絡み合うことにより、モット絶縁体、電荷秩序、電荷密度波、スピン密度波、超伝導など多様な電子相を示す[17,18]。

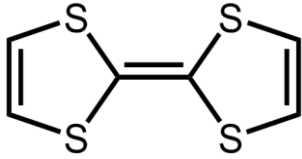
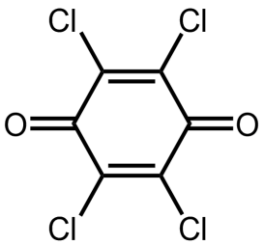
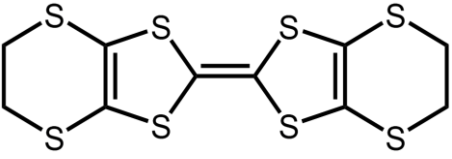
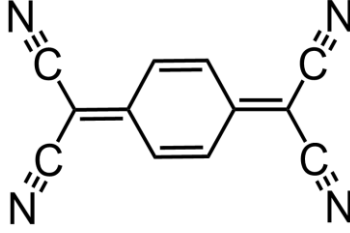
ドナー分子(D)	アクセプター分子(A)
<p>TTF</p> 	<p>CA</p> 
<p>BEDT-TTF</p> 	<p>TCNQ</p> 

図 1-1 ドナー、アクセプター分子の例

1.1.2 (ET)₂X の性質

本研究では、ET 分子 (BEDT-TTF : bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) と一価のアニオンである X 分子からなる錯体(ET)₂X を扱う[19,20]。この系は、代表的な分子性導体である。ET 分子の構造を、図 1-2(a)に示す。(ET)₂X では、ET 分子が二次元的な平面を構成し、その分子面とアクセプターX が交互に積層した層状の構造を形成する。その構造の模式図を、同図(b)に示す。ET 分子は、電子供与性が強くドナーとして働く。そのため、ET 分子からアクセプターへ電荷が移動するが、ET 二分子に対してアクセプターは一分子であるため、ドナー分子の平均価数は +0.5 となる。アクセプターは、ほとんどの系で閉殻となり孤立しているため、基本的に電子物性への影響は小さいと考えられている。一方、ET 分子からなる二次元面では、平面状分子から垂直方向に伸びるパイ軌道間の重なりが生じる。ET 分子は横方向と相互作用する S 原子を 4 個持つため、二次元的な電子状態が形成されることになる。このため、伝導性などの電子物性は、もっぱらこの二次元面が担うことになる。ドナー分子の HOMO からなるバンドは、電子に対しては 3/4 filling (ホールに対しては 1/4 filling) であるため、室温で金属となる物質が数多く存在する。

二次元面における ET 分子の配列を、図 1-3 に示した[21]。この分子配列は、 α 、 β 、 κ などのように、ギリシャ文字によって区別される。 α 型や θ 型の物質では、単一の ET 分子がユニットとなって配向している。一方、 κ 型や λ 型の物質においては、ET 分子の二量体 (ダイマー) をユニットとみなすことができる。分子配列やアクセプターX の種類を変えることによって、様々な性質を持った物質を得ることができる。よく知られた(ET)₂X 塩としては、 α -(ET)₂I₃、 θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄、 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br などがある。

この(ET)₂X は、相互作用の強い電子系 (強相関電子系) を有する物質群としても知られている。強相関電子系の代表である遷移金属酸化物に比べるとクーロン反発エネルギーやバンド幅が一桁程度小さく、1 eV 以下のエネルギースケールで拮抗している。この系では、温度変化や圧力印加によって、電子相関の効果に応じて、モット絶縁体や電荷秩序絶縁体など、多様な電子相が現れる[21-23]。また、光や電場などの外場に対して巨大な応答を示し、伝導性、誘電性、磁性などの物性を広範に制御することができる[24-27]。その典型例としては、フェムト秒レーザー光源を用いた光誘起相転移が挙げられる。光励起によって、モット絶縁体—金属転移や電荷秩序絶縁体—金属転移を引き起こすことができる。フェムト秒パルスを使うポンプ・プローブ分光測定により、これらの転移を超高速で起こし、かつ 100 fs 程度の時間分解能でダイナミクスを捉えることが可能となっている。

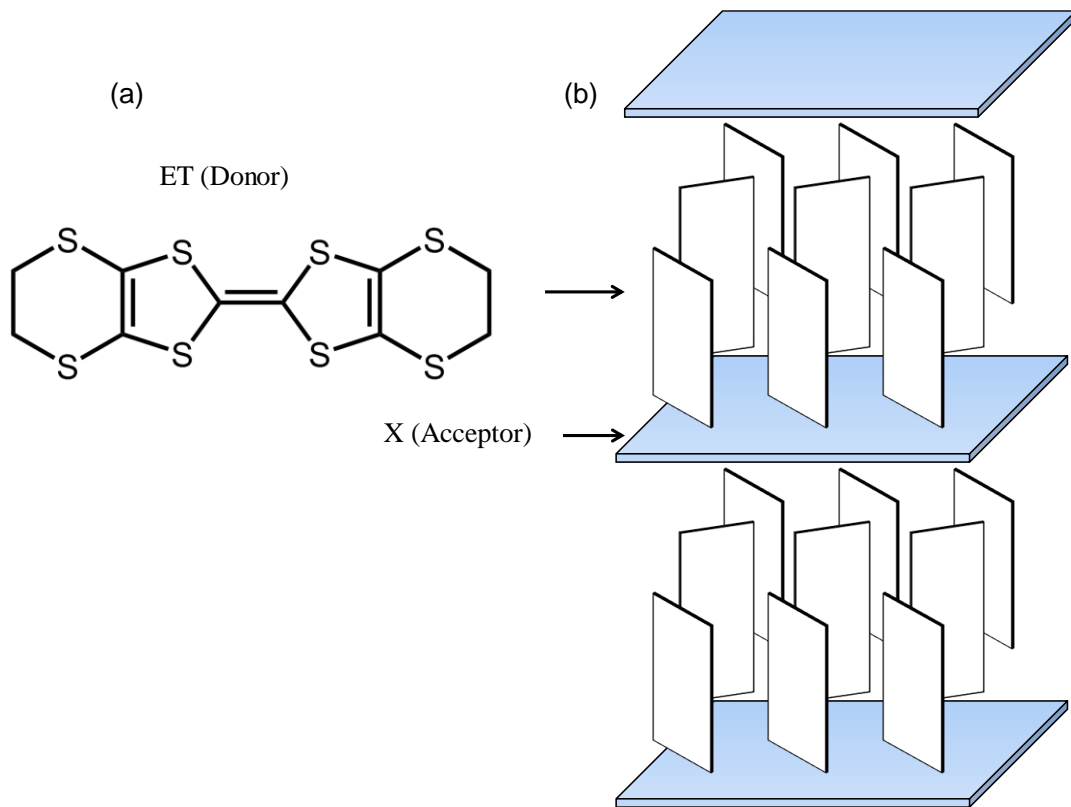


図 1-2 (a) ET 分子 (b)(ET)₂X の構造

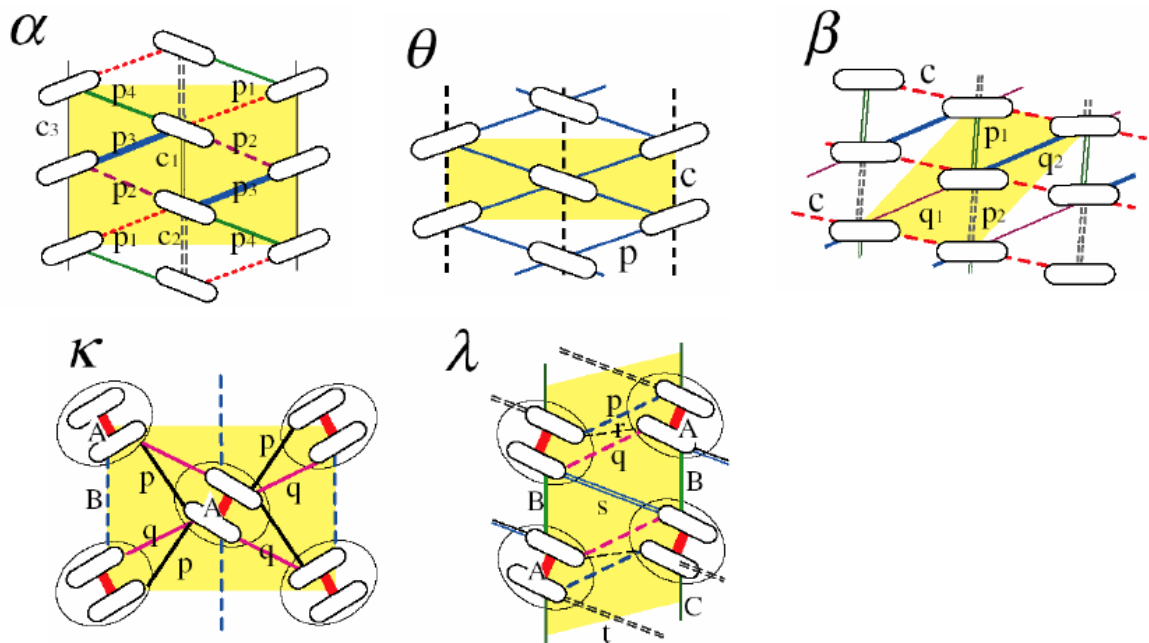


図 1-3 2次元伝導面における ET 分子の配列。白い楕円が ET 分子を表す。[21]

1.1.3 α -(ET)₂I₃ の光誘起電荷秩序絶縁体—金属転移

本節では、(ET)₂X 塩の中で最もよく研究されている系のひとつである α -(ET)₂I₃ の光誘起相転移について紹介する[11]。この物質の結晶構造を図 1-4(a)に、分子配列を同図(b)に示す[28]。 α -(ET)₂I₃ の単位セルには、4 つの ET 分子が含まれている。ET 分子の二量体ペア (A, A') と B、C 分子が、それぞれ a 軸方向に分子積層を形成している。この物質は室温で金属的な振る舞いを示すが、135 K において絶縁体相へと転移する[29-31]。この相転移は、第二章においても詳しく説明するが、NMR や赤外分光、X 線回折の実験から、電荷秩序相への転移であることがわかっている[32-34]。分子間のクーロン斥力によって、電荷秩序状態が形成されると理解されている[21]。図 1-4(c)に、電荷秩序相における電荷分布を示す。 a 軸方向に電荷の粗密が発生している。図中の赤丸、青丸はそれぞれ電荷が密のサイトと疎のサイトを表している。電荷が密のサイトの価数は 0.7 価、疎のサイトの価数は 0.3 価となっている[34]。また、この電荷秩序相においては、図 1-4(c)中の A と A' 分子において電荷の不均化が起こる。そのため、反転対称性が破れるが、そのとき強誘電分極が発現することが予想される。実際に、第二高調波発生の実験から、反転対称性が破れることが確かめられている[35]。

α -(ET)₂I₃ の絶縁体-金属相転移は、温度変化によるもののほかに、光や電場など外場を加えることによって起こる[11,24]。特に、ギャップよりも大きい光子エネルギーを持つ光を照射した場合、分子間の電荷移動遷移が起こり、光キャリアが生成される。この光キャリアは、クーロン斥力の効果を受けずに運動することができる。それがきっかけとなって電荷の局在が解け、絶縁体から金属に転移すると考えられている。

この α -(ET)₂I₃ の例に限らず、強相関係における光誘起絶縁体—金属転移は、ピコ秒あるいはそれ以下の時間スケールで生じるが、その転移における非平衡な電子系やスピン系のダイナミクスを研究することは、非平衡量子物理学という新しい分野として注目されている。また、光誘起金属相の生成と緩和のダイナミクスを測定することにより、相転移の機構について知見を得ることも期待される。特に、絶縁体 - 金属転移における電子間相互作用や電子 - 格子相互作用の役割について調べることは、各電子相を安定化する相互作用を明らかにするという点で興味深い。一方、この絶縁体—金属転移では巨大な光学応答が現れることから、高速の光スイッチの動作原理としても興味をもたれている。

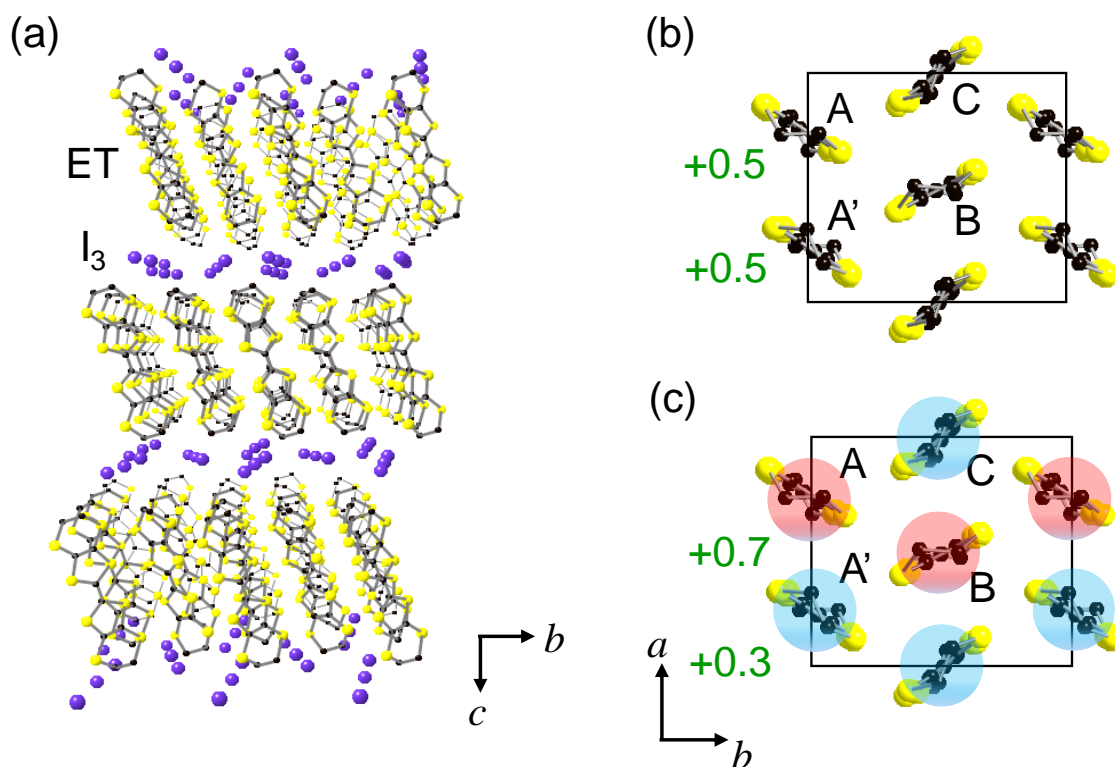


図 1-4 (a) α -(ET) $_2$ I $_3$ の結晶構造 (b,c) 金属相(b)と電荷秩序相(c)における分子配列と電荷分布。 図中の A,B 分子は電荷が密、A',C 分子は電荷が疎となる。

図 1-5(a)は、20 K（電荷秩序状態）と 150 K（金属状態）における偏光（ $E \parallel b$ ）反射スペクトルである。0.8 eV 以下に見られるブロードなバンドは、ET 分子間の電荷移動遷移に帰属されている。同図(b)の丸は、電荷秩序相(20 K)を励起した場合のポンプ光照射後 0.1 ps の反射率変化($\Delta R/R$)スペクトルを表している。励起光の強度と光子エネルギーは、それぞれ、10.1 mJ/cm 2 、および、0.89 eV である。0.89 eV は、電荷移動遷移よりも高いエネルギーである。図中には、相転移における定常反射率差分スペクトル（ $R_{\text{metal}} - R_{\text{CO}}$ ）/ R_{metal} が実線で示されている。このスペクトルは、温度変化によって電荷秩序相から金属相への転移が生じたときの反射スペクトルの変化を示している。この図からわかるように、光励起後の反射率変化スペクトルと温度変化差分スペクトルは良く一致している。このことから、光照射によって、時間分解能である 200 fs 以内に電荷秩序相から金属相への転移が起きていることがわかる。反射率変化の大きさから、1 光子あたり 250 個の ET 分子が金属化していると見積もられている。

図 1-5(c-e)に、プローブ光 (0.12 eV) の反射率変化の時間発展を示す。図(c)が 20 K、図(d)(e)が 124 K における測定結果である。 $\Delta R/R$ の減衰は、光励起によって生じた金属状態が緩和していき、電荷秩序が回復する様子を反映している。図(c)には励起光の強度ごとにダイナミクスが示されているが、反射率変化の回復は、励起強度の増大に

応じて遅くなっている。励起強度が強いほど光励起で生じた金属状態の寿命が長くなることがわかる。特に、転移温度の近傍(124 K)では、励起強度が 0.003 mJ/cm^2 から 0.1 mJ/cm^2 に増加すると、緩和時間の時間スケールは、ピコ秒からナノ秒まで増大する。これは、温度が転移温度に近いほど、また励起強度が大きいほど光誘起金属相が安定化し、その寿命が長くなることを示している。

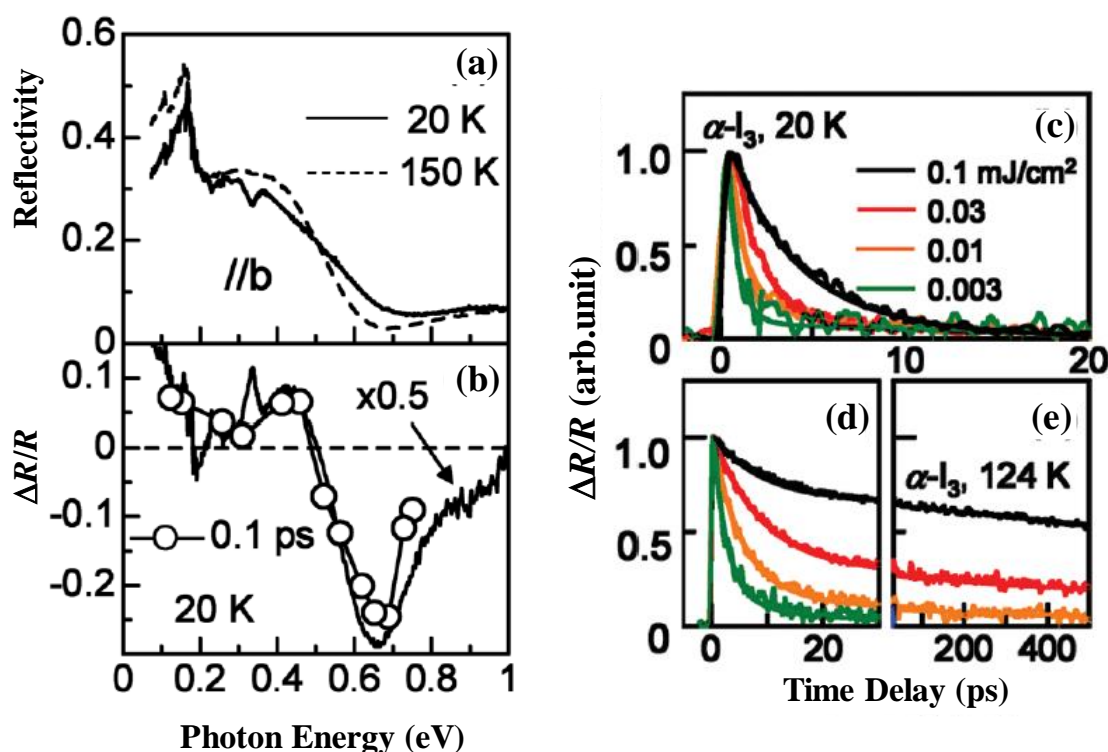


図 1-5(a)定常反射率スペクトル。実線は 150 K (電荷秩序相)、破線は 20 K (金属相)。(b)白丸：光照射による過渡反射率変化スペクトル。実線は金属相と電荷秩序相の反射率の差分スペクトル。(c-e)0.12 eV の反射率変化の時間発展 (c)20 K、(d,e)124 K。[11]

図 1-6(a)に示すのは、近赤外光 (0.65 eV) の反射率変化の時間発展である。このプローブエネルギー (0.65 eV) は分子間の電荷移動遷移に対応しているが、その反射率変化の時間発展に、分子間振動に起因するコヒーレント振動が観測されるのが特徴である。同図(b)は、このダイナミクスから抽出された、振動成分の振幅の励起光強度依存性である。橙、緑、赤のプロットは、それぞれ、周波数が 48 、 38 、 17 cm^{-1} の振動である。励起強度が増加するにつれて、低強度では支配的だった 48 cm^{-1} の振動の振幅が相対的に減少し、一方で 38 cm^{-1} の振動が増加していく。 17 cm^{-1} の振動は、励起強度を上げるにつれて増加するが、一定の強度を超えると減少に転じるという特異な振る舞いを見せている。これらの振動は、ET 分子間の振動であると考えられている。転移の際に生じる微小な分子変位をきっかけに、分子間振動が誘起されると考えられ

る。このような振動成分が観測されたことは、分子の変位によっても各電子相が安定化されることを示すものである。低強度でのみ観測される 48 cm^{-1} の振動は基底状態の電荷秩序相を、高強度で現れる 38 cm^{-1} の振動は励起された金属相を安定化させる分子変位に起因すると解釈されている。中間的な励起強度で観測される 17 cm^{-1} の振動は、光によって誘起された金属ドメインから影響を受けた電荷秩序ドメイン内で起こる分子間振動であると考えられている。

また、転移の際に生じる分子の変位は、光誘起金属相の緩和過程にも影響を及ぼす。先述したように、 $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ においては、光によって生成された金属相の緩和時間と振動成分は強い励起強度依存性を示す。一方、 θ 型の分子配置をもち、 $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ 同様に低温で電荷秩序相となる $\theta\text{-(ET)}_2\text{RbZn(SCN)}_4$ においては、このような強度依存性は見られず、金属相は数ピコ秒で減衰する。電荷秩序相から金属への転移の際に、 $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ では構造変化、つまり、分子変位が小さいのに対し、 $\theta\text{-(ET)}_2\text{RbZn(SCN)}_4$ では分子が大きく変位する[34,36]。これは、 $\theta\text{-(ET)}_2\text{RbZn(SCN)}_4$ においては、絶縁体相と金属相が大きなポテンシャルバリアによって隔てられていることを示唆している。構造変化が小さく、転移の際のバリアが小さい $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ においてのみ、光で励起すると寿命の長い巨視的な金属相が現れている。このような光誘起金属状態の寿命の違いは、図 1-6(c) のように、生成された微視的な金属ドメインの分布の変化によって解釈されている。転移の際に構造変化の大きい $\theta\text{-(ET)}_2\text{RbZn(SCN)}_4$ では、微視的な金属ドメインが生成した後、1 ps 以内に緩和して電荷秩序状態が回復する。一方、 $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ を強励起した場合には、微視的な金属ドメインが界面エネルギーを減らすために凝集し、さらに格子歪を伴って準巨視的なドメインをつくる。このようにして金属ドメインが安定化するため、強励起下で緩和時間が増大すると解釈されている。これは光誘起絶縁体 - 金属転移において、電子間相互作用だけでなく電子 - 格子相互作用の効果が大きいことを示す結果である。

この節において、 $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ の光誘起電荷秩序絶縁体—金属転移の全体像を説明した。しかし、この実験においては、1 eV 程度の光子エネルギーを持つ光を励起源とするため、熱的な効果も大きいと考えられる。転移温度近傍では、金属相の緩和時間がピコ秒からナノ秒程度まで増大する励起光強度依存性を示す。この顕著な励起光強度依存性は、金属ドメインの凝集に起因すると説明されている。しかし、光キャリアの余剰なエネルギーが電子系や格子系に散逸することにより、温度が上昇する効果も無視できない。特に転移温度近傍で光励起した場合には、温度上昇によって転移が生じることも起こりうる。電子的な過程だけでなく、熱によっても転移が起きてしまえば、両者を切り分けるのは容易ではない。このように、電子励起における熱的な問題を抑制して物性を制御する方法として、次節で説明する高強度テラヘルツパルスがある。

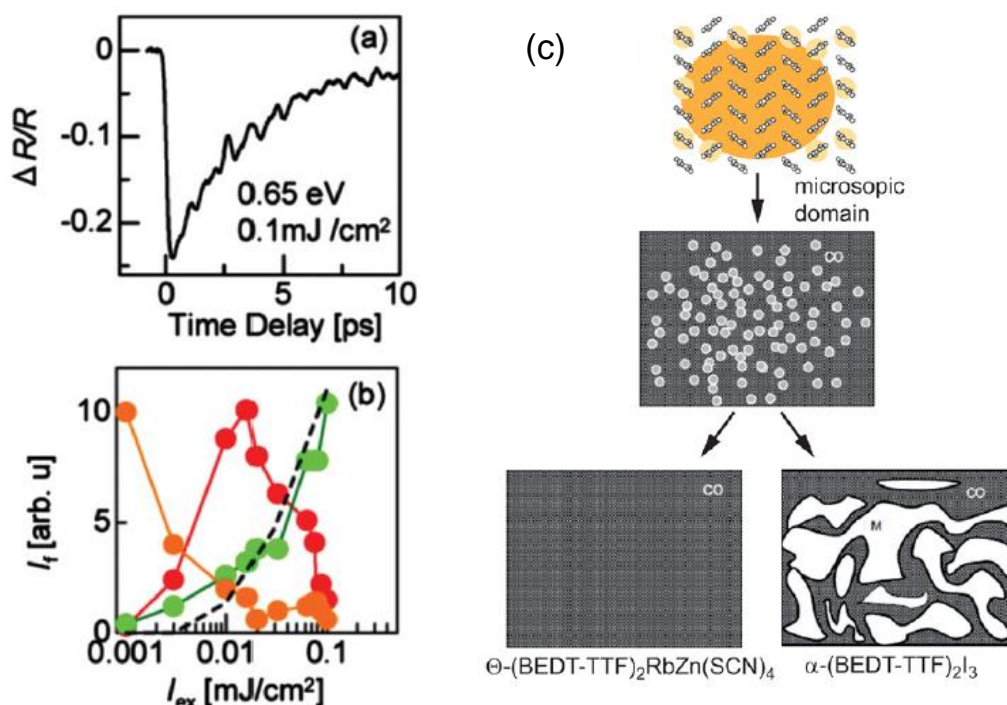


図 1-6 (a)0.65 eV の反射率変化の時間発展。(b)振動成分の振幅の励起強度依存性。赤、緑、橙の丸は、それぞれ 17、38、48 cm^{-1} の振動である。破線は光誘起金属相の寿命の励起強度依存性。(c)光誘起金属相の生成過程の模式図。[11]

1.2 高強度テラヘルツ電場パルスによる固体の物性制御

1.2.1 テラヘルツ波とは

テラヘルツ波は、0.3 THz～30 THz の周波数帯をもつ電磁波である（図 1-7）。1 THz は 10^{12} THz であり、これは波長でいうと約 300 μm に相当する。したがって、テラヘルツ領域は遠赤外領域に対応する。1 THz を、周期、波数、エネルギーに換算すると、それぞれ、1 ps、33.3 cm^{-1} 、4.14 meV に相当する。可視光の光子エネルギーと比べると、テラヘルツ波のそれはずっと小さく、エネルギーの低い素励起の測定に適している。テラヘルツ領域には、分子の振動や回転、強誘電体のソフトモード、超伝導ギャップ、半導体中の励起子の束縛エネルギーなど、様々な素励起や素励起に特徴的なエネルギーがある。テラヘルツ波を用いることで、これらの素励起に関する多くの知見を得ることが期待できる。

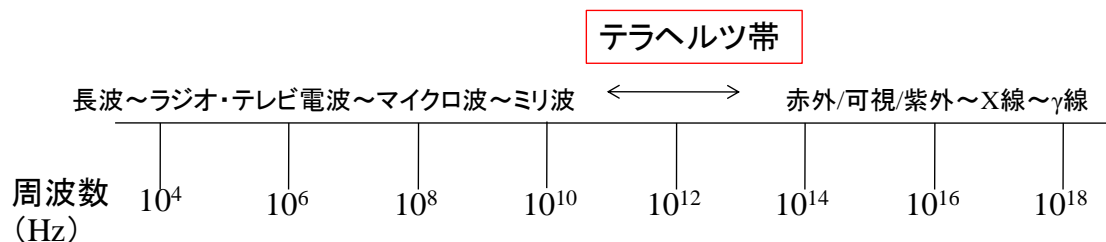


図 1-7 テラヘルツ波の周波数領域

テラヘルツ波は、このように様々な素励起の測定に有効である一方、その発生や検出が難しいことから、その周波数領域は未開拓の領域とよばれてきた。しかし、フェムト秒レーザーの技術が進歩し、それを励起源とすることで、テラヘルツ波の発生や検出の技術は大きく発展した。フェムト秒レーザーをテラヘルツ波の励起源と検出に用いた分光法は、テラヘルツ時間領域分光 (THz-TDS: Terahertz Time Domain Spectroscopy) と呼ばれている。テラヘルツ波をプローブとするポンプープローブ型の時間分解測定も可能であり、半導体の光キャリアのダイナミクスを観測する研究などが行われている[37]。

テラヘルツ波は、上記のようにプローブ光として非常に有効である一方、最近では、このテラヘルツ波をポンプ光として利用しようとする試みが行われるようになってきた。現在では、1 MV/cm をこえる電場強度をもったテラヘルツパルスが発生させる方法が開発されている[38,39]。空気の絶縁破壊が起こる電場強度が 35 kV/cm であることを考えると、このテラヘルツパルスの 1 MV/cm という電場強度は非常に大きく、半導体の絶縁破壊電場強度(300~600 kV/cm)をも超えている。このようなパルスを固体に照射した場合、電場を 1 ps という非常に短い時間だけ印加することとができるために、電場強度が高くても試料を破壊することはなく、瞬時の電場効果を高電場領域まで検出できるという大きな利点がある。

ここ数年の間に、高強度のテラヘルツパルスを励起源として用いることにより物性制御を行った研究や、非線形応答を観測した研究がいくつか報告されている。例えば、キャリアの加速によって非線形にキャリアを増大させた研究や誘電体のソフトモードを大振幅に駆動した研究、テラヘルツパルスの磁場成分を用いて磁性体のマグノンを励起した研究、等が報告されている[40-42]。また、エレクトロマグノンを励起した研究や、超伝導体のオーダーパラメータの振動を励起した研究も報告されている[43,44]。このように、高強度テラヘルツパルスによる励起は、非線形光学現象の観測や新しい物性制御の実現が期待できる手法であるといえる。

1.2.2 テラヘルツ電場パルスによるバナジウム酸化物の絶縁体—金属転移

このように、テラヘルツパルスを励起源とする研究は近年盛んになってきているが、その多くはテラヘルツ領域の素励起を駆動する研究にとどまっており、固体の相転移まで引き起こした研究は非常に少ない。テラヘルツパルスによって相転移を起こした唯一の例としては、VO₂ の絶縁体—金属転移の研究がある。以下で、この研究について説明する[45]。

VO₂ の結晶構造を、図 1-8 に示す[46]。図中の白丸がバナジウム原子である。図には描かれていないが、その周りには、酸素原子が正八面体を形成するように配位している。この物質は、340 K で絶縁体—金属転移を示す。高温金属相はルチル型の構造

(図 1-8 右側) であるが、低温絶縁体相では同図(a)左側に示すように、V 原子がダイマーを形成し、単斜晶となる。この物質の絶縁体—金属転移は、光の照射によっても起こる。Cavalleri らは、絶縁体相にある VO₂ の光照射に対する応答を可視光と X 線によって調べ、金属化の際に構造変化が起きていることを示した[2, 47]。さらに、ポンプ光として 15 fs の時間幅を持つ超短パルス光を用いて、光による電子励起後、V 原子の変位が起こる時間スケールで金属化が起きていることを示した。これらは、この物質の絶縁体相が V 原子の二量体化によって強く安定化されており、この物質の絶縁体—金属転移がパイエルス転移（電子—格子相互作用）によるものであることを示している。

Liu らは、VO₂ の絶縁体相に高強度テラヘルツパルス照射すると、金属相に転移することを報告した[45]。この実験では、厚さ 75 μm の VO₂ 薄膜の表面に、図 1-9(a) に示すようなメタマテリアル構造を作製している。同図右側はその拡大図であり、分割リング共振器(split-ring resonators : SRRs)となっている。この共振器によって、長さ 1.5 μm のギャップの領域で、ポンプ光として用いるテラヘルツ電場の強度を増幅することができる。また、このメタマテリアル構造においては、VO₂ 薄膜のテラヘルツ領域の透過スペクトルが敏感に変化する。同図(b)が、この試料のテラヘルツ領域の透過スペクトルである。テラヘルツ波の偏光は、図(a)の縦方向に平行としている。絶縁体相(300~330 K)に観測される 0.41 THz のディップは、SRRs の共鳴に由来するものである。これは、コイルとコンデンサーからなる回路における共振現象と同様のものであり、LC 共鳴と呼ばれる。一方、1 THz のディップは、隣り合う SRRs 間で起こった共鳴に由来する (dipole 共鳴と呼ぶ)。温度を上げていくと VO₂ 薄膜の伝導度が増大するが、これは共振器のギャップが小さくなるのと同じ効果を示すため、LC 共鳴周波数における透過率が増加していく。また、共振器のギャップが小さくなるのは SRRs 間の双極子の長さが増大するのと同様であるため、dipole 共鳴の周波数は赤外側にシフトする。このように、テラヘルツパルスを探プローブとすることにより、メタマテリアル構造に由来する共鳴ピークの変化を通じて系の状態を調べることが可能になる。

図 1-9(c)の青線は、ポンプ光として用いたテラヘルツ電場波形である。一方、図中の赤線は、計算によって求められた SRRs のギャップ内部におけるテラヘルツ電場波形である。電場強度の最大値は、300 kV/cm から 4 MV/cm に増大している。この高強度テラヘルツパルス照射し、別のテラヘルツパルスを探プローブとすることで系の状態を調べている。同図(d)は、テラヘルツパルス照射後のテラヘルツ領域の透過スペクトルである。測定温度は 324 K であり、0.3 から 3.3 MV/cm までテラヘルツ電場強度を変化させた結果を示している。電場強度を上げていくと、温度を上げた場合と同様に、0.41 THz のディップ (LC 共鳴) の透過率が増大していく。他の周波数において

も温度依存性と同様の傾向を示す。これは、テラヘルツパルスによって VO_2 薄膜の伝導度が増大し、金属的になったことを示している。

透過率の時間発展を示したのが、図 1-10(a,b)である。それぞれ LC 共鳴と dipole 共鳴に対応する 0.41 THz と 0.8 THz での結果を示している。テラヘルツ電場の強度は、1 MV/cm である。透過率変化の立ち上がりの時定数は、それぞれ、7 ps および 9 ps と見積もられている。これは、金属化の時定数に対応する。

金属化の機構は、以下のように考えられている。テラヘルツ電場（図 1-10(c)赤線）を照射すると、同図インセットに示すように、キャリアを閉じ込めているポテンシャルエネルギーが減少し、キャリアが生成される。このキャリア生成によって、伝導度が増加する。図 1-10(c)の青線に示すのは、伝導度の変化分の時間発展である。これは、テラヘルツ電場波形を用いて計算されたもので、伝導度の増大は $150 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ に達すると見積もられている。このテラヘルツパルスによる瞬間的な伝導度の増大の後、熱的な効果が追従すると解釈されている。発生したキャリアがテラヘルツ電場で加速されることにより、ジュール熱が生まれ、電子系と格子系の温度が上昇して金属相へ転移する。同図(d)は二温度モデルによって計算された、電子系（赤線）と格子系（青線）の温度の時間発展である。数ピコ秒で格子系の温度が 20 K 上昇していることがわかる。先述したように、 VO_2 の絶縁体相では V 原子がダイマーを形成しており、絶縁体—金属転移は構造変化を伴うものである。1.55 eV のフェムト秒レーザーパルスをポンプ光とするポンプ—プローブ分光からも絶縁体相の安定化はパイエルス機構によるものであることがわかっている。すなわち、構造変化が生じて（V 原子のダイマー構造が消失して）はじめて金属状態が生じると考えるのが妥当であるが、テラヘルツ電場による相転移の遅い立ち上がりも、そのことと整合する結果となっている。

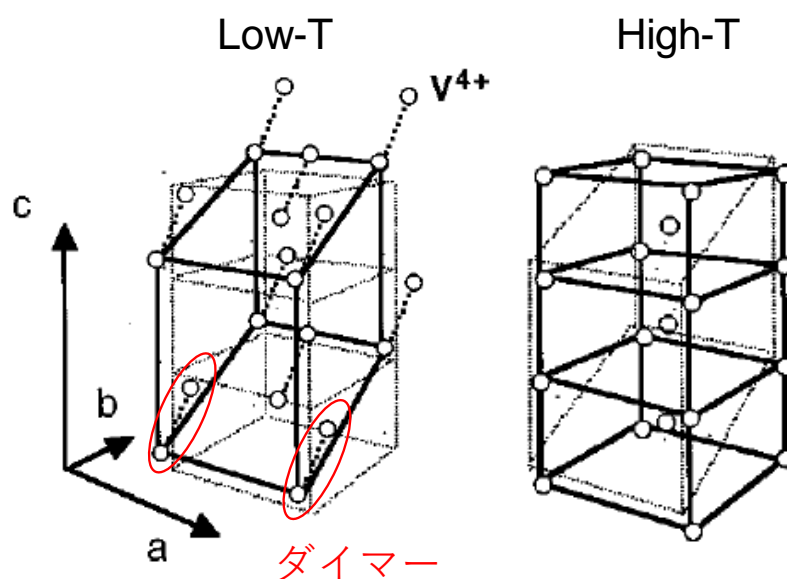


図 1-8 VO_2 の結晶構造 [46]

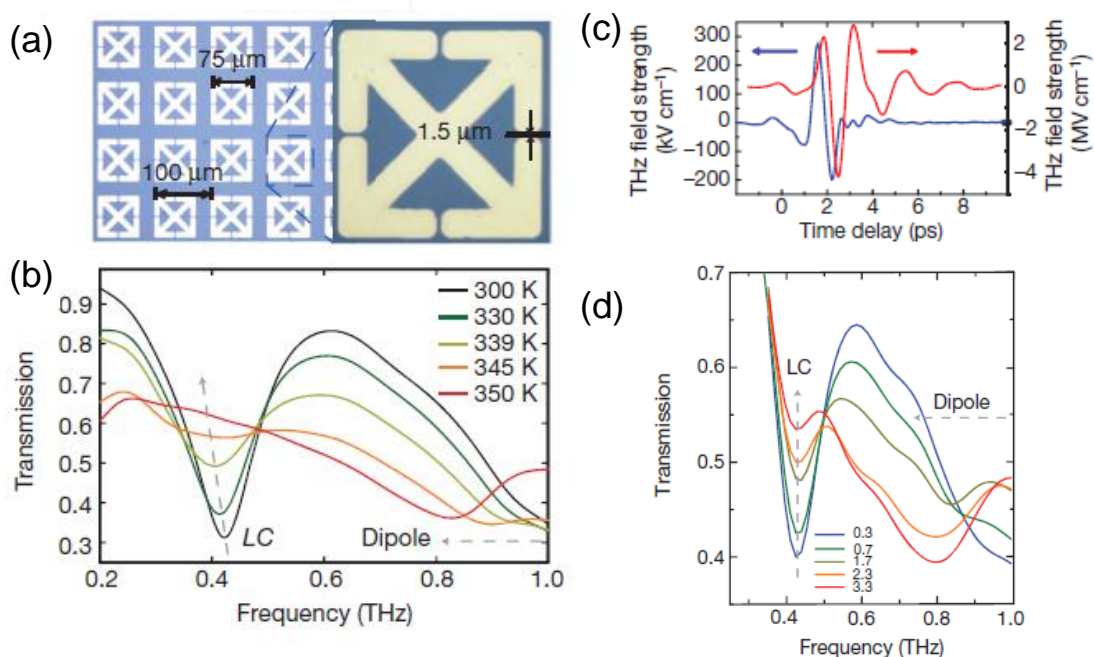


図 1-9(a) VO_2 薄膜の表面のメタマテリアル構造。右図は SRRs の拡大図。(b) テラヘルツ領域の透過率スペクトルの温度依存性。メタマテリアル構造に由来する 2 つの共鳴 (LC、Dipole) が観測される。(c) ポンプ光として用いられたテラヘルツ電場波形。赤線はメタマテリアルによって増幅された電場波形。(d) テラヘルツ電場照射後の透過率スペクトル。[45]

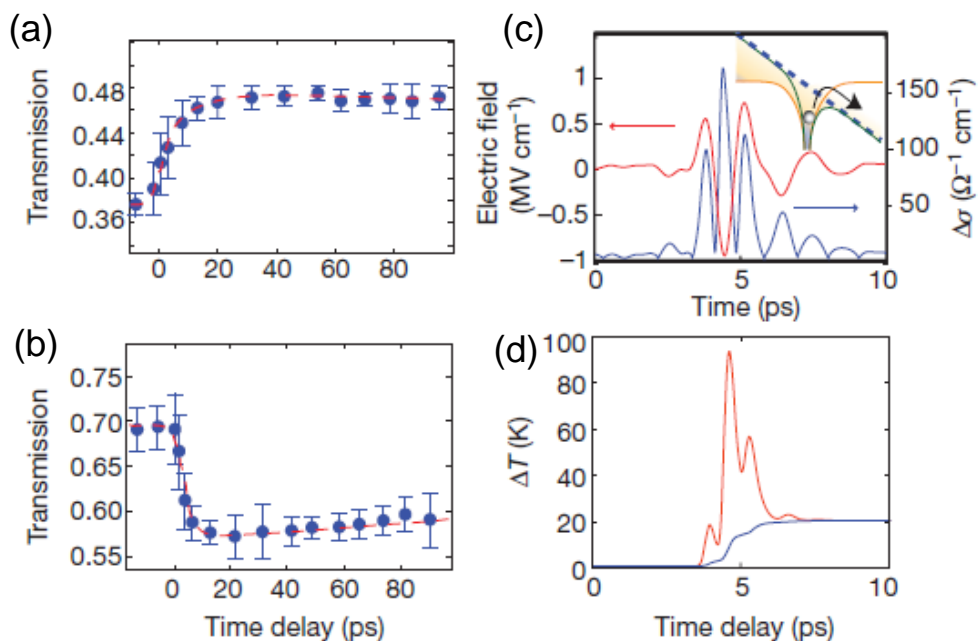


図 1-10 (a,b) 0.41 THz (a) と 0.8 THz (b) における透過率の時間発展。(c) テラヘルツ電場波形（赤線）を用いて計算された伝導度変化の時間発展。インセットはキャリア生成過程の模式図。(d) 電子系（赤線）と格子系（青線）の温度の時間発展。[45]

1.3 本研究の目的と概要

本研究では、代表的な分子性固体である $(\text{ET})_2\text{X}$ を対象とし、その電子相や物性を高速に制御することを目指す。この系では、温度変化や圧力印加によって電荷秩序相やモット絶縁体、超伝導相など多様な秩序相を示す。また、光の照射によってもこの系の電子相を制御することが可能である。1.1.3 節において紹介した、 $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ の光誘起絶縁体—金属相転移は、その典型例である。近赤外光を電荷秩序絶縁体の状態にある $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ に照射すると、電子励起による光キャリア生成をきっかけとして、電荷秩序が不安定化し、金属相への転移が起こる。金属化のダイナミクスを解析することにより、電子 - 格子相互作用が電子相の安定化に果たす役割も明らかにすることができる。

しかし、この系の光誘起相転移においては、1 eV 程度の光子エネルギーを持つ光を励起源とするため、励起されたキャリアは余剰なエネルギーを持つ。この余剰なエネルギーは、励起直後から電子系や格子系に散逸される。そのため、光によって誘起された相の生成と緩和の過程において、熱的な効果も大きい。特に、転移温度近傍では、系の温度が上昇した結果、転移が起こるということも考えられるため、電子的な過程による転移と切り分けるのは難しい。光デバイスとしての応用を考える上でも、温度上昇によって高繰り返し性が失われるのは問題である。

また、従来の手法では、電子励起を引き起こすため、常に電子の秩序を壊す方向に転移が起こる。そのため、光によって秩序相を生成するのは難しい。光照射によって秩序相を生成できれば、その秩序相を別の光によって崩壊させるのは容易であるので、光スイッチの新しい原理としても有望である。また、相転移のダイナミクスを解析することで、秩序相を安定化させている相互作用を明らかにすることも可能であると期待される。

そこで、本研究では、電子励起を抑制して固体の物性を高速に制御するための励起方法として、テラヘルツ電場パルスを採用することとした。テラヘルツパルスの光子エネルギーは、その周波数が 1 THz のとき 4 meV 程度であり、多くの物質のギャップよりも小さいため、電子励起を抑えて励起を行うことができる。先に述べたように、テラヘルツパルスを励起源とする物性制御の研究は、最近盛んに行われるようになってきた。しかし、テラヘルツパルスによって固体の相転移に至った研究は殆どない。2.2 節で説明した VO_2 の絶縁体—金属転移の研究がその唯一の例であるが、この系の相転移は構造変化を伴うこともあり、転移のしきい電場は 1 MV/cm を超える。また、電場によって生成されたキャリアを加速し、系の温度を上昇させることで相転移を起こしているため、金属化には約 10 ps を要する。純粋に電子的な相転移であれば、より高速かつ高効率に転移を起こすことができると考えられる。そのような観点からも、転移の際に構造変化の小さい $(\text{ET})_2\text{X}$ は、テラヘルツパルスによる電子相制御を実現す

る格好の対象である。

本研究では、テラヘルツパルスを用いて、分子性固体(ET)₂X の電子相を制御することを目的とした。まず対象としたのは、電荷秩序相において強誘電性を示す α -(ET)₂I₃ と、電荷秩序強誘電相への揺らぎを内在する κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl である。 α -(ET)₂I₃ や κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl は、「電子型」と呼ばれる誘電体としても注目されている。これらの系では、電荷秩序（あるいは電荷秩序への揺らぎ）によって誘電性を発現する点が特徴である。そのため、テラヘルツ電場によって、電荷秩序に関連した分子間の電荷移動を変調することができれば、分極も制御できると期待される。 α -(ET)₂I₃ においては、強誘電相にテラヘルツパルスを照射して、分極の振幅を変調することを目指す。また、この系では、第二高調波発生の実験から強誘電体であることが示唆されていたが、分極の方向については明らかになっていなかった。テラヘルツパルスの電場方向依存性を調べることで、分極の方向や起源を解明することを目指した。

κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl は、ダイマーモット系と呼ばれる物質である。この系では、ET 分子がダイマーを形成しており、ダイマーあたりホールがひとつ存在する。 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl では、ダイマーを構成する分子の一方に電荷が偏り、それが三次元的に揃うことで、強誘電的な性質を示すことが報告されている。この物質の常誘電相にテラヘルツパルスを照射することで、強誘電相への転移を実現することを目的とした。

また、モット絶縁体となる κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br を対象として、テラヘルツパルスによる新規絶縁体－金属転移の実現を目指した。テラヘルツパルスの光子エネルギーはこの物質のモットギャップよりも十分に小さいため、テラヘルツパルスでは直接の電子励起は生じない。そこで、電場の効果によってキャリアを生成して、金属化を起こすことを考えた。具体的には、量子トンネル効果を引き起こし、それによるキャリア生成を通じて金属化を起こすことを目指した。

以下に本論文の概要を述べる。第2章では、ポンプ・プローブ分光測定や顕微分光測定など、本研究で用いた実験手法の説明を行う。第3章では、 α -(ET)₂I₃ を対象として行なった強誘電分極制御の研究について述べる。物質の説明と先行研究について紹介したあと、実験結果と考察について述べる。第4章では、 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl を対象にして行なった常誘電－強誘電相転移の研究結果について説明する。第5章では、 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br を対象として行なったモット絶縁体－金属転移の研究結果を報告する。第6章では本研究の総括を行う。

第2章 実験方法

本章では、測定に用いた試料や実験方法について記述する。試料は共同研究者の方々にご提供いただいている。実験においては、まず定常状態における光学スペクトルを取得するために、分光測定を行っている。試料は1 mm程度の大きさしかないものも多いため、顕微鏡下において測定を行った。その後、フェムト秒パルスレーザーを用いたポンプ・プローブ分光測定を行い、試料の過渡的な応答を時間分解で測定した。

2.1 試料

本研究では、分子性固体である α -(ET)₂I₃と、 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl、 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃、 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Brを対象として扱っている。試料は電気分解法によって作成されている。 α -(ET)₂I₃は、東京大学物性研究所の森初果研究室、分子研究所山本研究室より提供して頂いた。 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl、 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃、 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br、 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Brは、分子研究所山本研究室、ならびに東京大学工学系研究科鹿野田研究室より提供していただいた。

2.2 顕微分光測定

本研究では、試料に対して赤外域の顕微分光測定を行うことで、その反射率や透過率スペクトルを求めた。測定には日本分光社製 FT-IR(フーリエ変換赤外分光装置)を用いた。FT-IRの測定系の概略図を図2-1に示す。FT-IRにはマイケルソン干渉計が用いられている。光源から出射された光は平行光にコリメートされ、ビームスプリッター(BS)に入射する。BSからの反射光は固定鏡によって、透過光は移動鏡によってそれぞれ反射し、再び入射したBSで合成されて干渉を生じる。移動鏡を動かすことで生じる反射光と透過光の光路差を x とすると、干渉光の強度は

$$I(x) = A(\lambda) \left(1 + \cos \left\{ \frac{2\pi x}{\lambda} \right\} \right) \quad (2.1)$$

と書ける。ここで、 $A(\lambda)$ は波長 λ の光の強度である。波数 $1/\lambda$ を ν とし、全ての波数について足し合わせると、

$$I(x) = \int_0^\infty A(\nu) (1 + \cos(2\pi \nu x)) d\nu \quad (2.2)$$

となる。この式の第2項目はインターフェログラムと呼ばれる。インターフェログラムは光路差が0のとき最も大きい。 x が大きくなると様々な波数の光が干渉しあうため、波打ちながら急激に減少する。ここで $A_e(\nu) = A_e(-\nu) = A(\nu)/2$ を満たすような関数 $A_e(\nu)$ を導入すると、インターフェログラム $F(x)$ は

$$F(x) = \int_{-\infty}^{\infty} A_e(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu \quad (2.3)$$

と書ける。これは波数 ν の光の強度 $A_e(\nu)$ をフーリエ変換した式に対応する。干渉計を通った光は、顕微鏡ユニットに導かれ、試料に入射する。試料からの反射光または透過光を検出器に集光し、さらに移動鏡を動かすことによりインターフェログラムが取得される。インターフェログラムをフーリエ変換することで全波長領域の強度スペクトルを同時に得ることができる。

検出器として、中赤外領域 (0.07~1 eV)においては HgCdTe (MCT)、遠赤外領域 (0.01~0.1 eV)においては Si ボロメーターを用いている。MCT は光伝導型の検出器で、液体窒素によって冷却して使用する。Si ボロメーターは熱型の検出素子であり、ボロメーター抵抗に光が入射することによって生じる抵抗値の変化を検出している。使用する際には液体ヘリウムによって絶対零度付近まで冷却する必要がある。

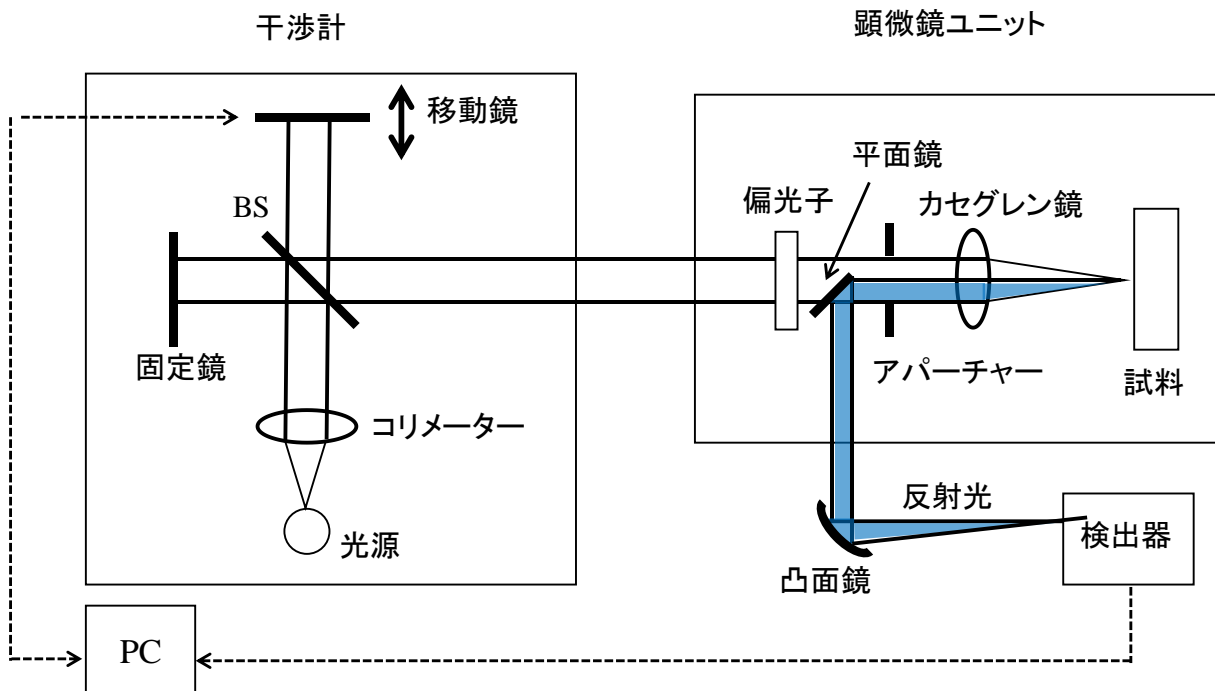


図 2-1 FT-IR の光学系の模式図

顕微分光測定に関しては、室温だけでなく低温における測定を行っている。低温測定には、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するコンダクションタイプである。光が試料に達するまでに透過する窓が1枚であるので、光のロスは小さい。また、冷却する際には、サンプル槽を真空引きする必要がある。コンダクションタイプであるため、熱伝導性が悪い試料や温度変化でクラックができやすい試料を扱う際には注意が必要である。窓材として、近赤外～中赤外領域では CaF_2 や ZnSe 、遠赤外領域ではダイヤモンドを用い

ている。

クライオスタット内においては試料をサンプルホルダーに貼り付けているが、試料のあおり角を変えることはできない。そのため、まず室温においてゴニオメーターを用いて反射率の絶対値を測定し、クライオスタットに設置した結果と比較することで、反射率スペクトルを規格化している。

また、今回測定に用いた試料は薄片のものもあるので、温度変化させるときには割れないよう注意する必要がある。そのため、0.3 K/min というスピードで温度変化させた。後に記述するポンプ・プローブ分光測定においても同様である。

2.3 ポンプ・プローブ分光測定

ポンプ・プローブ分光法とは、ポンプ光励起による状態変化を、別のプローブ光によって観測する手法である。図 2-2 に反射型ポンプ・プローブ分光法の概念図を示す。ポンプ光を試料に照射した後、ディレイステージによって遅延時間をつけたプローブ光の反射率（または透過率）を測定することで、光励起による試料の状態変化を観測する。ディレイステージを制御して遅延時間を変化させることにより、プローブ光の反射率変化の時間発展を測定することができる。この手法の特徴は、測定の時間分解能が検出器の応答速度によらず、プローブ光のパルス幅で決まることである。そのため、フェムト秒パルスレーザーを用いることにより、光誘起相転移の超高速ダイナミクスを測定することができる。本研究では、ポンプ光として近赤外光、またはテラヘルツパルスを用いる。プローブ光には、可視～中赤外領域にわたる光を使用している。

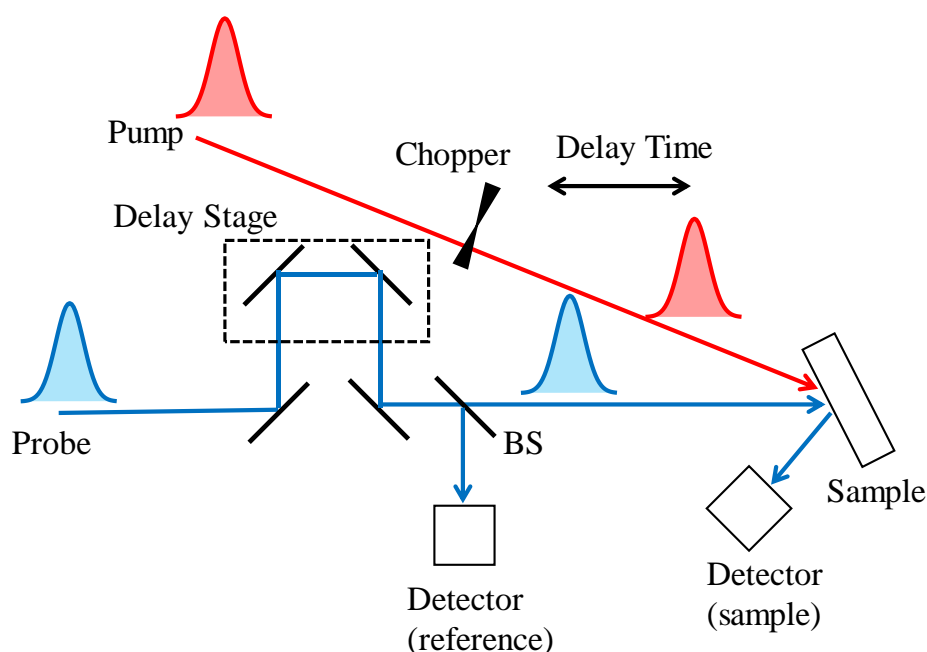


図 2-2 ポンプ・プローブ分光測定概念図

本研究で用いたテラヘルツパルスを用いた測定系の概略図を図2-3に示す。光源として、主に Coherent 社製 Ti:Sapphire 再生増幅器 Libra（出力 5.4 W、光子エネルギー 1.55 eV、パルス幅 90 fs、繰り返し周波数 1 kHz）を用いた。Libra から出射した光は、ビームスプリッターによって2つに分けられ、一方はテラヘルツパルスを発生させるための励起光、もう一方は OPA (Optical Parametric Amplifier)によって波長を変換してプローブ光として用いている。近赤外光励起の場合は、プローブ光と同様に OPA によって波長を変換させることによってポンプ光として用いている。ポンプ光はチョッパーによって半分(1 kHz→500 Hz)に間引かれている。そのため、ポンプ光の繰り返し周波数は 500 Hz である。

図 2-4 に、テラヘルツパルスの発生系と集光系の模式図を示す。テラヘルツパルスは非線形光学効果の一種である差周波過程によって発生させている。このとき、パルス面傾斜法を用いて基本波とテラヘルツパルスの位相整合を満たすことによって発生効率を上げている[13,37]。高強度テラヘルツパルスの発生と検出の方法は、付録 A において詳細に説明している。非線形光学結晶から発生したテラヘルツパルスを、軸外し放物面鏡によって集光して試料表面に導く。テラヘルツパルスのスポット径を小さく絞ることで、さらに強度をあげることができる。放物面鏡は 3 つ(PM1、PM2、PM3)を用いた。それぞれの焦点距離は、10.16 mm、101.6 mm、50.8 mm である。テラヘルツパルスの最大電場強度は、480 kV/cm である。このとき、テラヘルツパルスのスポット径は 300 μm 程度となっている。PM2 と PM3 の間にはワイヤグリッド偏光子を 2 枚設置している。手前の偏光子の角度を θ だけ回転させると、テラヘルツ電場強度は $\cos^2 \theta$ 倍される。このようにして電場強度を変えることで、電場強度依存性が測定できる。また、非線形光学結晶から散乱された基本波を遮るために、偏光子の手前にテフロン板を入れている。

放物面鏡 PM3 には裏から表をつなぐ小さな穴が開いており、そこからプローブ光を通すことができる。プローブ光は Libra から出射された基本波を OPA (Coherent 社製 Opera-solo) によって波長を変換することで発生させている。OPA では、二次の非線形光学過程によって $\omega_p = \omega_s + \omega_i$ を満たすように、基本波 ω_p が signal 光(ω_s)と idler 光(ω_i)に分けられる。さらに、この 2 つの光と基本波を非線形光学結晶に入射させることで、2 倍波(SHG : Second Harmonic Generation)、4 倍波(FHG : Fourth Harmonic Generation)、和周波(SFG : Sum Frequency Generation)、差周波(DFG : Differential Frequency Generation)などを発生させ、可視から赤外にわたる光を得ることができる。本研究では、主に赤外光をプローブとして用いている。0.75~1 eV の領域では signal、0.5~0.75 eV の領域では idler、0.06~0.45 eV の領域では DFG を用いている。

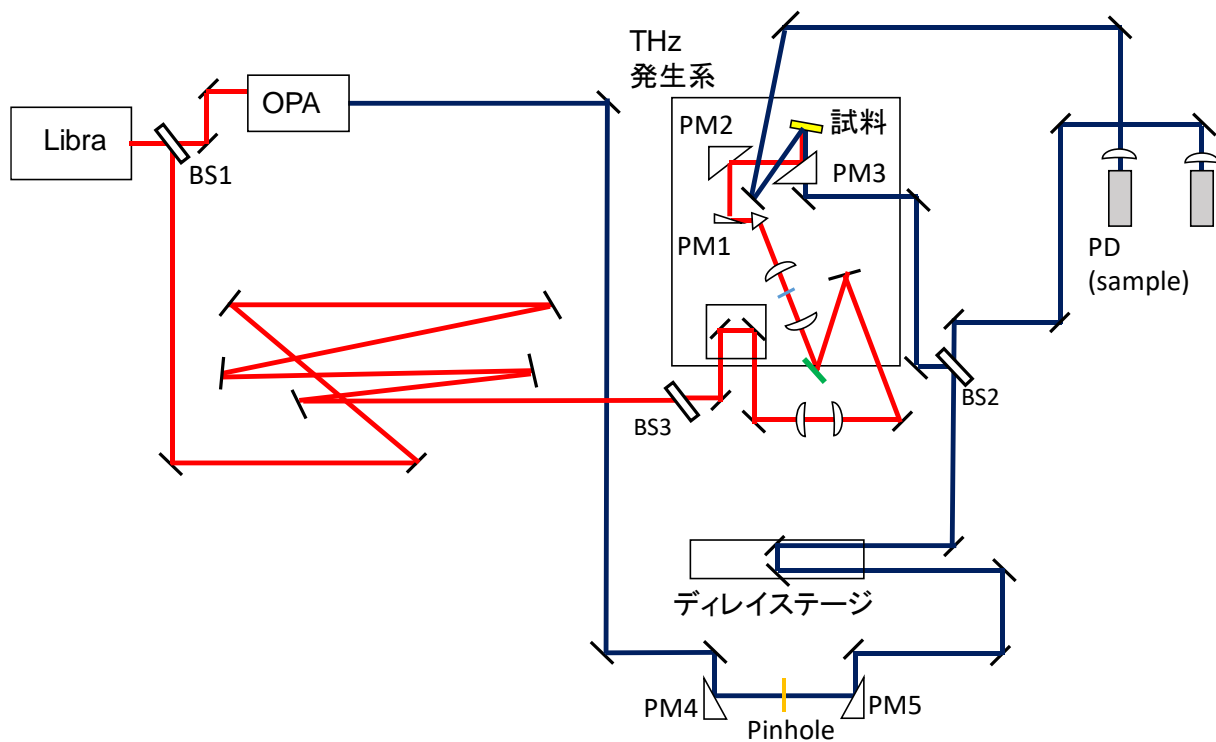


図 2-3 テラヘルツパルスポンプ・プローブ分光測定系

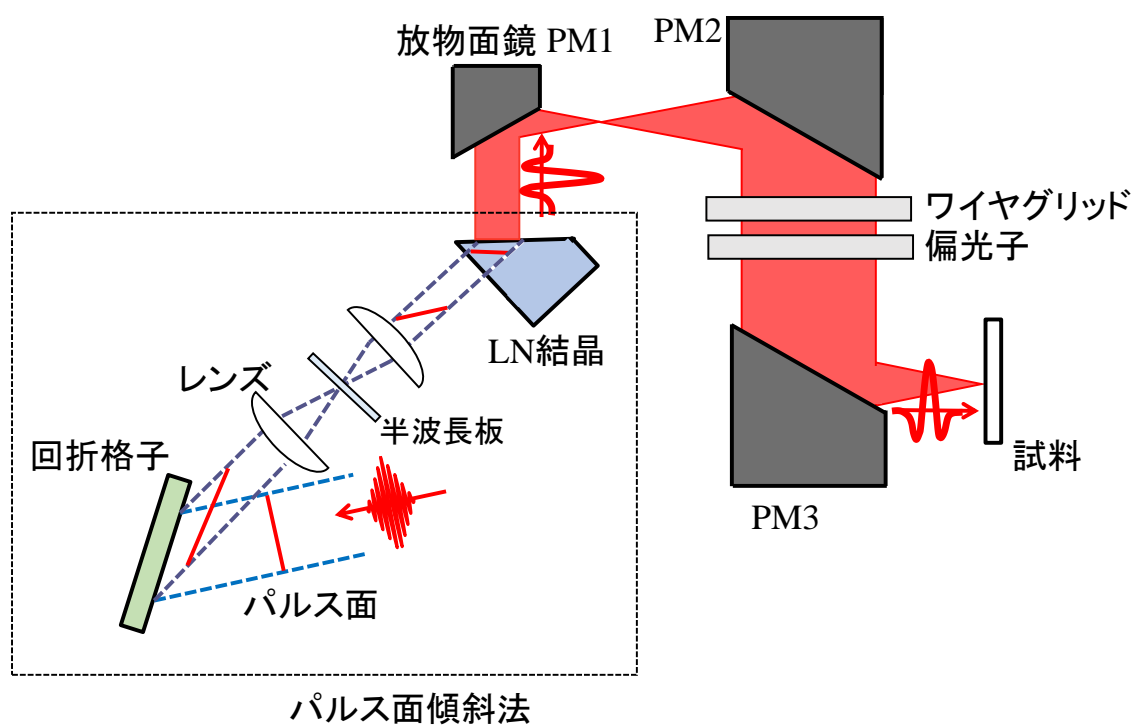


図 2-4 テラヘルツパルス発生系と集光系の模式図

光学系の調整

OPA から発射したプローブ光はディレイステージによって時間遅延をつけた後、ビームスプリッターによって 2 つに分けられる。一方は参照光として検出器(reference)に入る。もう一方の光は試料に入射し、その反射光もしくは透過光が検出器(sample)に入る。参照光を検出するのは、試料からの光を参照光で割り算することにより個々のパルスの揺らぎを軽減するためである。検出器には signal、idler を用いた測定では InGaAs PIN フォトダイオード (Hamamatsu 社製、感度波長範囲 1.2~2.6 μm)、DFG を用いた測定では光伝導型 MCT 検出器 (Kolmar 社製、感度波長範囲 2~20 μm) を用いた。

中赤外光は目視できないため、特に DFG プローブの場合には、He-Ne レーザーをガイド光として用いた。中赤外光をパワーメーターで検知している状態で、その手前においた可動アパーチャーを上下左右方向に動かし、パワーが最大になる点を探す。これを 2 箇所で行い、He-Ne レーザーがその 2 つのアパーチャーの中心を通るようにすれば、プローブ光と He-Ne レーザーの光軸を一致させることができる。その後の光路調整は He-Ne レーザーによって行うことができる。

中赤外光の扱いでもうひとつ注意しなければならないのは、パルス幅が広がりやすいという点である。パルス幅が 100 fs 程度の光は、不確定性原理から 20 meV 程度のエネルギー幅をもつ。そのため、そのエネルギー領域に大きな屈折率分散をもつレンズなどを透過すると、波長ごとに群屈折率が異なるためパルス幅が広がってしまう。それを防ぐため、DFG をプローブとする場合には、コリメートにはレンズではなく放物面鏡のペアとピンホール（穴径 100 μm ）を用いている。ピンホールから出た光は、仮想的な点光源とみなすことができるので、ピンホールを放物面鏡の焦点の位置に置くことで出射光を平行光とすることができる。試料から反射または透過した後はパルス幅の延伸を気にする必要はないため、レンズを使って検出器に集光している。

ポンプ・プローブ分光測定では、まずディレイステージを動かして、ポンプ光とプローブ光が同時にサンプルに達する点（時間原点）を見つけなければならない。テラヘルツパルスとプローブ光の時間原点の決定には電気光学結晶 ZnTe を用いた。ZnTe をサンプルの位置に置き、テラヘルツ電場を照射すると、付録 A で説明する電気光学効果によってプローブ光の屈折率が変化する。そのため、テラヘルツパルスとプローブ光が同時に試料に到達したとき（テラヘルツパルスとプローブ光の光路長が一致したとき）、電場波形に比例するプローブ光強度の変化を観測することができる。近赤外光をポンプとする場合には Si を用いた。Si の場合には、0.93 eV の近赤外光を照射すると二光子吸収によって光キャリアが生成される。この場合もポンプ光とプローブ光の光路長が一致する点で大きなピークが現れるので、そこを原点として設定する。

ポンプ・プローブ分光においても、低温で測定を行った。低温測定には、岩谷瓦斯

社製クライオスタットを用いた。このクライオスタットの特徴としては、顕微分光測定に用いたものと同様に、ヘリウムガスの断熱膨張を利用して冷却するコンダクションタイプであること、サンプル槽を真空引きすること、光がサンプルに達するまでに通過する窓が1枚であることが挙げられる。窓材は、可視～近赤外のプローブを用いる場合には Pax 社製 Tsurupica、赤外の場合には CaF_2 、または diamond を用いている。

信号処理

検出器に入った参照光と、試料からの反射光は、高速アンプを経由してボックスカー積分器に入力される。その後アナログプロセッサによって sample の信号を reference の信号で割り算して、パルスの揺らぎを軽減する。その出力を再びボックスカー積分器に入力し、toggle モードによって隣り合うパルスの差をとって 300 回積分する。チョッパーによって、ポンプ光はプローブ光の半分に間引かれているので、図 2-5 に示すように隣り合うパルスの差をとることで、ポンプ光による反射率の変化 ΔR を検出できる。さらにポンプ光を試料に照射しない状態で、normal モードを用いて反射率 R を読み取る。両者の比をとることで $\Delta R/R$ を測定することができる。

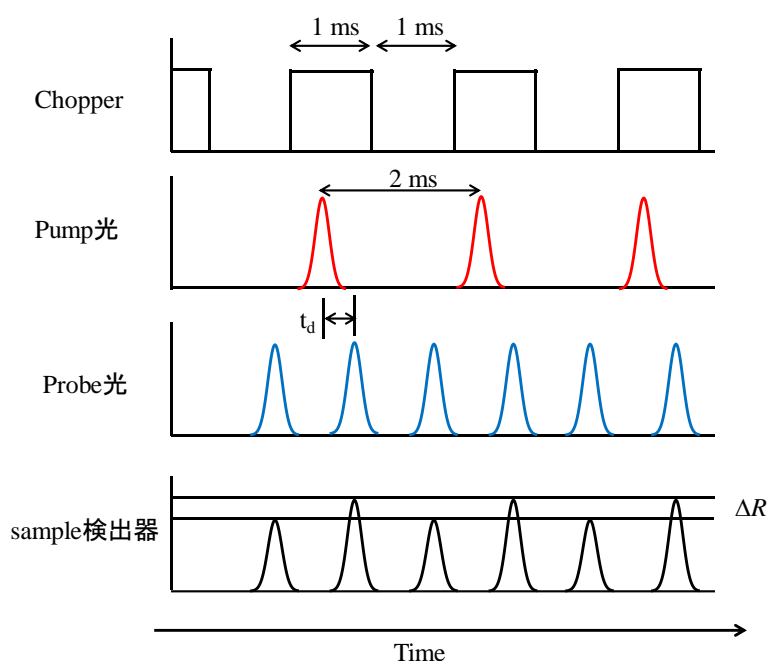


図 2-5 信号処理の模式図

スポット径と励起密度の見積もり

ポンプ光のスポット径は、プローブ径よりも十分大きくする必要がある。近赤外ポンプの実験では、ナイフエッジ法によってポンプ径を見積もった。ナイフエッジ法では、試料位置にナイフを配置し、光路に対して垂直にナイフを動かしていく。ナイフで光を遮りながら、ナイフの位置と光強度を記録していく。光強度の変化量（記録し

た強度を位置によって微分する)を計算することによって、強度変化の空間プロファイルを知ることができる。それを以下のガウス分布でフィッティングすることによって、スポット径を見積もることができる。

$$I(x) = I_0 \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{2r^2}\right) \quad (2.4)$$

ここで、 I 、 x 、 r はそれぞれ光の強度、ビームの中心位置、ビームの分散をあらわす。 r からスポット径を求めることができる。プローブ光のスポット径(半値全幅)は idler で 50 μm 程度となっている。

本研究では近赤外ポンプ光の励起密度依存性の測定も行っている。近赤外光の励起密度の見積もりは以下のように行った。面積あたりに入射されるポンプ光のエネルギー密度 I_{ex} (mJ/cm^2)は、ポンプ光のエネルギーを $I_p(\text{mJ})$ 、スポット径を $r(\text{cm})$ 、試料の反射率を R とすると、

$$I_{\text{ex}} = \frac{(1 - R)I_p}{\pi r^2} \quad (2.5)$$

とあらわせる。

ひとつの分子を励起するのに使われる光子数を表す励起光子密度は、以下のように見積もった。ポンプ光の光子エネルギーにおける試料の吸収係数を α (cm^{-1})、侵入長を $\lambda(=1/\alpha)$ とする。試料の厚み L が侵入長よりも長い場合、励起に用いられた光量 I_{abs} (mJ/cm^2)は、侵入長までに吸収された光を平均化することで求められる。よって、

$$I_{\text{abs}} = I_{\text{ex}} \times \frac{1}{\lambda} \int_0^{\lambda} e^{-\alpha x} dx = I_{\text{ex}} \times \frac{1 - e^{-1}}{\lambda} \quad (2.6)$$

となる。ここで、単位格子の体積を V 、単位格子内の分子数を n 、ポンプ光の光子エネルギーを $E_{ph}(\text{eV})$ とすると、一分子あたりの励起格子密度 I_{ph} (photon/molecule)は以下のようになる。

$$I_{ph} = I_{\text{ex}} \times \frac{1 - e^{-1}}{\lambda} \times \frac{1}{E_{ph} \times 1.6 \times 10^{-19}} \times \frac{V}{n} \quad (2.7)$$

試料の厚みよりも侵入長のほうが短い場合、 I_{abs} は試料に吸収された光強度を試料の厚みで平均化することによって求めるので、

$$I_{\text{abs}} = I_{\text{ex}} \times \frac{1}{L} \int_0^L e^{-\alpha x} dx = I_{\text{ex}} \times \frac{1 - e^{-\alpha L}}{L} \quad (2.8)$$

となる。よって励起光子密度は以下のようになる。

$$I_{ph} = I_{ex} \times \frac{1 - e^{-\alpha L}}{L} \times \frac{1}{E_{ph} \times 1.6 \times 10^{-19}} \times \frac{V}{n} \quad (2.9)$$

テラヘルツパルス励起密度については以下の様にして求めた。パルスのピークエネルギー I_{peak} (W/m²) は、テラヘルツ電場強度 E (V/m) を用いて以下のようにあらわせる。

$$I_{peak} = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 c \quad (2.10)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 c は光速である。このピークエネルギーを時間で積分することによって、パルスの単位面積あたりのエネルギー密度 I_{peak}' が求められる。さらに試料表面の反射ロスを考慮すると、入射強度は

$$I_{ex} = (1 - R) \times I_{peak}' \quad (2.11)$$

となる。

2.4 テラヘルツ時間領域分光法

本研究では、分子性固体の格子振動について情報を得るために、テラヘルツ時間領域分光法 (THz-Time Domain Spectroscopy : THz-TDS) によって赤外吸収スペクトルを測定した。テラヘルツ時間領域分光法とは、試料を透過したテラヘルツ波の時間波形を測定することによって、テラヘルツ帯における光学定数を求める方法である。実験においては、図 2-6 に示すように、試料を透過した場合 (Sample) と、試料がない場合 (Reference) のテラヘルツ波の時間波形を測定する。Sample と Reference のテラヘルツ波の振幅の減少具合や時間遅延から、屈折率や吸収係数を求める。この手法の大きな特徴は、テラヘルツ波の振幅と位相を同時に測定するため、Kramers-Kronig 変換を用いずに光学定数を決定できる点にある。測定の詳細については、付録 B に記載している。

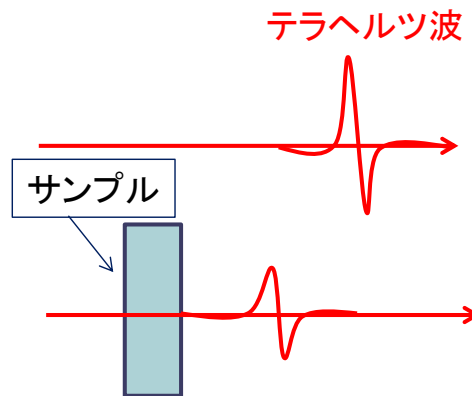


図 2-6 THz-TDS の概念図

第3章 テラヘルツパルスによる α -(ET) $_2$ I $_3$ の強誘電分極制御

3.1 α -(ET) $_2$ I $_3$ の物性

3.1.1 α -(ET) $_2$ I $_3$ の電荷秩序絶縁体－金属相転移

本章では、 α -(ET) $_2$ I $_3$ を対象とする。この物質の結晶構造を図3-1(a)に、分子配列を同図(b)に示す。この物質は、様々な電子相をとることで知られている。例えば、この物質は、室温で金属的な振る舞いを示すが、圧力下の低温で超伝導やディラック電子系を示す[31]。この物質のもうひとつの特徴的性質は、図3-2(a)の抵抗の温度依存性に現れているように、135 Kにおいて金属－絶縁体転移を示すことである[30]。この系の温度－圧力相図をまとめたのが図3-2(b)である。この135 Kにおける相転移は、様々な測定から、電荷秩序相への転移であることがわかっている。NMRの吸収ピーク（図3-3(a)）や、価数に対して敏感な分子内振動(ν_{27} モード)のピーク（同図(b)）が転移温度で分裂することから、分子間で電荷の不均化が起こることが確かめられている[32,33]。また、X線回折の結果からも、電荷秩序相に転移することがわかっている[34]。具体的には、ET分子のC=C結合長の温度変化を求め、その結合長と分子価数との相関関係の経験則から各分子の価数が見積もられている。同図(c)は、そのようにして見積もられたそれぞれの分子の価数の温度依存性である。

電荷秩序相における電荷の分布を示したのが図3-1(c)である。常圧の低温相において、電荷が1分子おきに局在した状態となる。 a 軸方向に沿って電荷が密のサイト(A、B分子)と疎のサイト(A'、C分子)が交互に整列している。電荷秩序相ではA,B分子が約0.7価、A',C分子が約0.3価となる。この転移は、分子間のクーロン斥力によるものと理解されている。

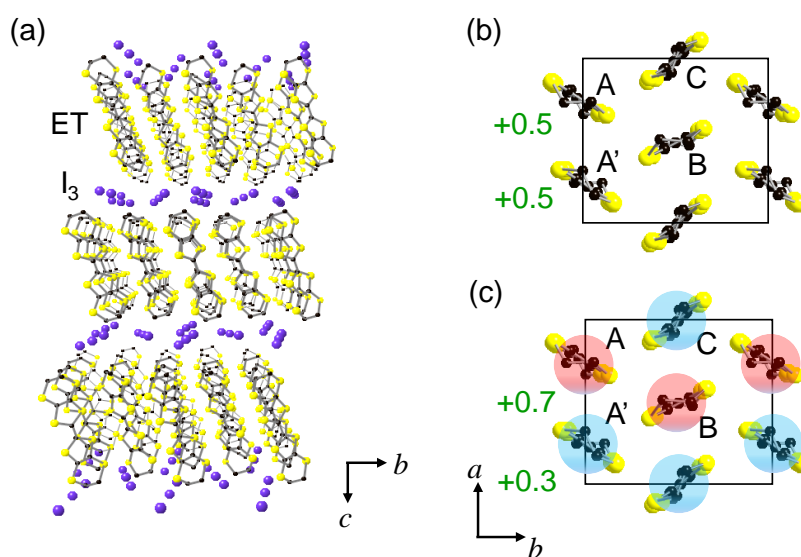


図3-1 (a) α -(ET) $_2$ I $_3$ の結晶構造 (b,c) 金属相(b)と電荷秩序相(c)における分子配列と電荷分布。 図中の A,B 分子は電荷が密、A',C 分子は電荷が疎となる。

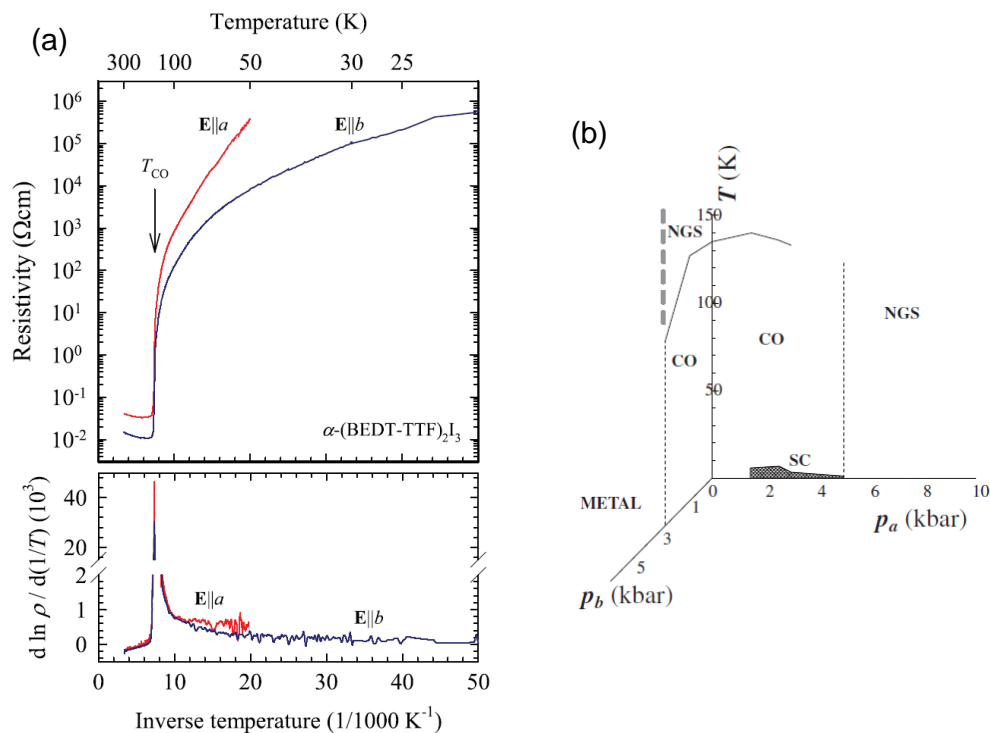


図 3-2(a) α -(ET)₂I₃ の抵抗の温度依存性。135 K で電荷秩序絶縁体転移を示す[30] (b)温度一圧力相図。CO、SC、NGS はそれぞれ、電荷秩序、超伝導、ナローギャップ半導体[31]

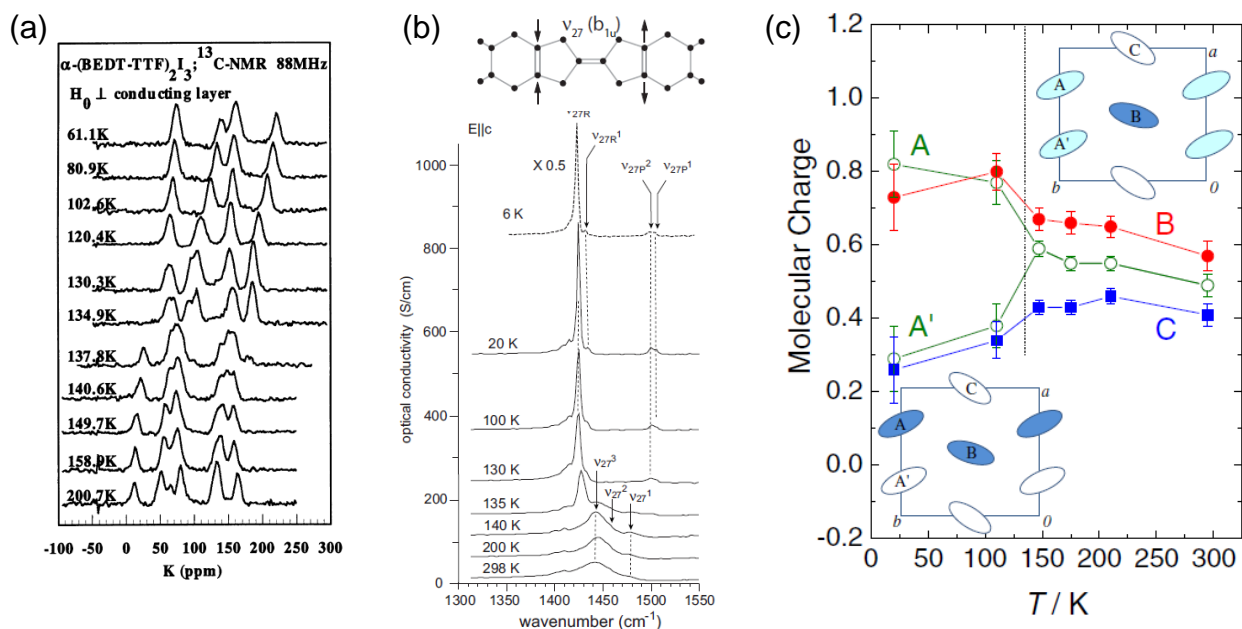


図 3-3(a)NMR スペクトル[32] (b)分子内振動 v_{27} モードのスペクトル[33]。いずれも 135 K でピークが分裂し、電荷が不均化するを示す。(c)ET 分子の C=C 結合長から見積もられた分子の価数の温度依存性[34]。

金属相では、系は反転対称性を有しており、A、A'分子のペアは結晶学的に等価である [34]。しかし、電荷秩序相に転移すると、反転対称性が破れ、A と A' の電荷分布は等価ではなくなる。 α -(ET) $_2$ I $_3$ の場合、単位セル内にこのペアが一組しかないので、隣り合うセルの間で双極子の向きが反対になるような超格子が形成されない限りは、双極子が打ち消されずに残ることになる。そのため、電荷秩序が各セルの間で位相を揃えるようにして成長すると、巨視的な強誘電分極が発生するはずである。詳細は後述するが、様々な測定から電荷秩序相で強誘電的になっていることが報告されている。

図 3-4(a)に、分子間のトランスファーエネルギーの相対的な大きさを表す模式図を示す[34]。トランスファーエネルギーの大きい分子間を線でつないでおり、点線、実線、三重実線の順でその値は大きくなる。分子間のトランスファーエネルギーは異方的であり、C'-A'-B-A-C という特徴的なジグザグの鎖を形成していることがわかる。同図(b)には、分子間の重なり積分の計算値を示している。転移温度以上ではユニットセル内の 2 つの A 分子は等価だが、転移温度以下の絶縁体相では、A-B 間と A'-B 間のトランスファーエネルギーに差が生じ、対称性が破れている。このような転移は、ジグザグ鎖に沿って、または、二次元面の斜め方向に波数 $2k_F$ の電荷密度波を形成しているにとらえることもできる[48]。

図 3-5 に、この物質の赤外反射率スペクトル(a,c)と光学伝導度スペクトル(b,d)の温度変化を示す[30]。(a,b)は光の偏光が a 軸に平行、(c,d)は b 軸に平行な場合の結果である。光学伝導度スペクトルに表れているブロードなバンドは、ET 分子間の電荷移動遷移である[11]。1400 cm^{-1} 程度に表れる特徴的なディップ構造は、電子遷移と分子内振動とのファノ干渉であると考えられている。(e,f)の拡大図に示すように、転移に伴って、光学伝導度スペクトルに明瞭なギャップが現れることがわかる。ギャップの大きさは 800 cm^{-1} 程度である。

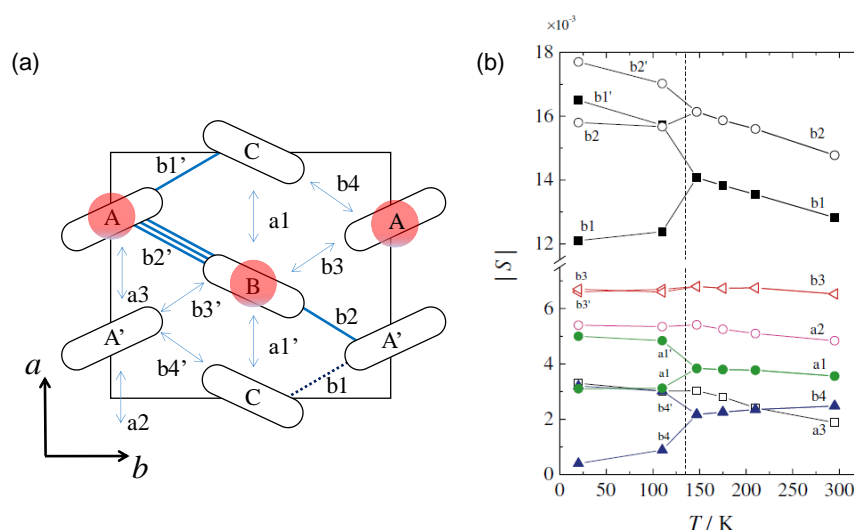


図 3-4 (a)分子間のトランスファーをラベルで示した図。特にトランスファーが大きい分子間を線でつないでいる。(b)分子間の重なり積分の温度依存性[34]

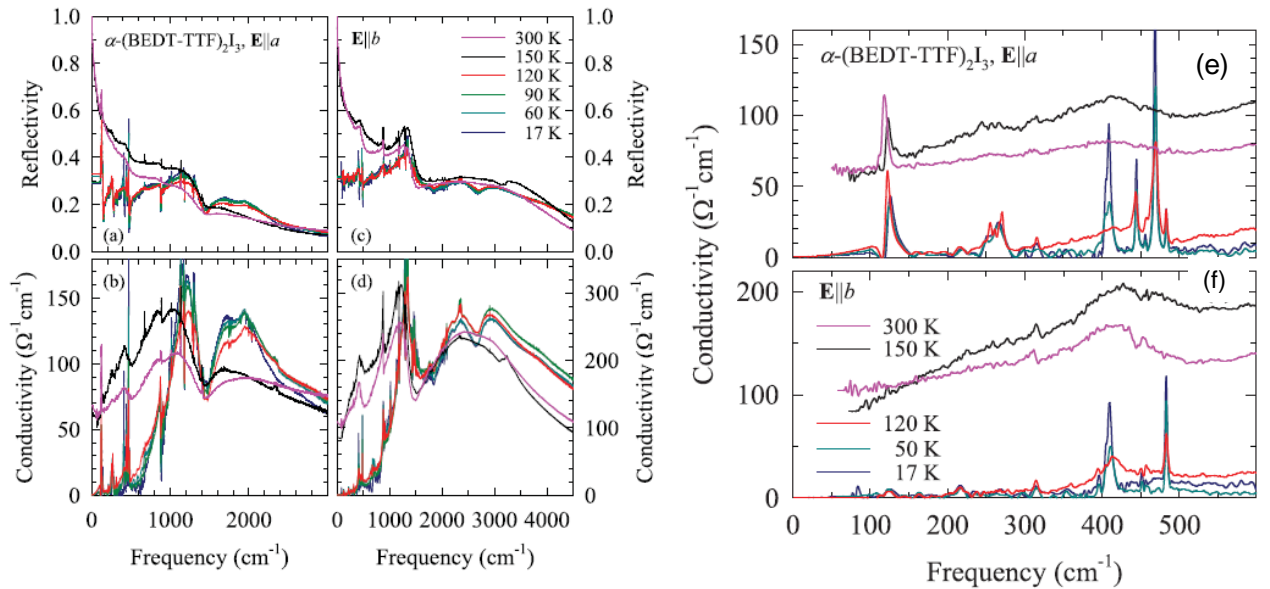


図 3-5 (a-d)反射率スペクトル(a,c)と光学伝導度スペクトル(b,d)。(a,b)は $E//a$ 、(c,d)は $E//b$ 。(e,f)光学電度スペクトルの遠赤外領域の拡大図。[30]

3.1.2 α -(ET) $_2$ I $_3$ の電子型強誘電性

3.1.1 節で述べたように、 α -(ET) $_2$ I $_3$ の電荷秩序相では反転対称性が破れ、巨視的な分極が生じ、強誘電的になっていることが期待される。この強誘電性を確認するため、非線形光学効果を使った研究が行われた[35,49]。この研究では、二次の非線形光学効果の一種である第二高調波発生(second harmonic generation : SHG)が用いられている。これは、物質に入射した光の 2 倍の周波数を持った光が発生する現象であり、反転対称性が破れた系において活性となる。そのため、反転対称性の破れを検出する良いプローブとなる。図 3-6 は、 α -(ET) $_2$ I $_3$ において観測された SH 光の強度の温度依存性である[35]。基本波および二倍波の光子エネルギーは、それぞれ、0.885 eV および 1.77 eV である。転移温度 135 K 以下の温度では、徐々に SH 光の強度が増大する振る舞いが観測されている。これは、電荷秩序相において電荷分布の対称性が破れ、強誘電的になっていることを示唆している。SHG のほか、差周波過程によるテラヘルツ電磁波発生によっても、対称性が破れていることが確認されている[50,51]。

また、誘電測定によって P - E ヒステリシスカーブを測定した研究も報告されている[52]。図 3-7 にその結果を示した。測定温度は、5 K である。この研究では、ET 分子面に対して垂直方向に電場が印加されている。 α -(ET) $_2$ I $_3$ は電荷秩序絶縁体相であっても面内の抵抗は高くなく、容易に非線形伝導が起きてしまう[26]。そのため、面内の誘電測定は難しいという問題があった。分極の大部分は分子面に平行であると考えられるが、ET 分子は分子面に対して傾いているため、面間方向にもわずかに成分を持

つことが予想される。それを検出したのが、図の P - E カーブである。面間方向ではあるものの、ヒステリシスを示しており、電荷秩序相において分極が生成している強い証拠となっている。

分極の方向については、 a 軸方向に電荷が密の分子と疎の分子が二量体を組むため、 a 軸に平行であると予想されてきた。しかし、分極方向について決定した実験は存在しない。上述したように、この物質は、構造解析や第二高調波発生などの実験から、確かに対称性が破れていることが分かっている。しかし、この物質は対称性が悪いいため、入射光と第二高調波の偏光について、あらゆる偏光の組み合わせで SHG が生じる。そのため、第二高調波発生の偏光依存性から、分極の方向を決定することはできない。P-E 特性の測定に加えて誘電測定も行われているが、やはり測定は面間方向に限られている。そのため分極の方向は明らかになっていない。

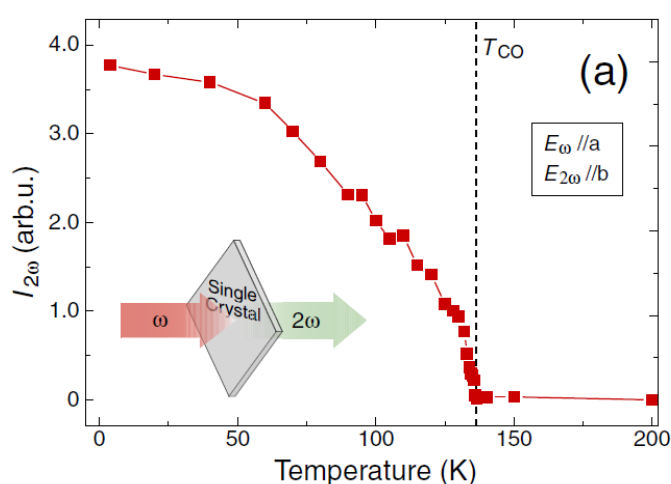


図 3-6 第二高調波発生(SHG)の温度依存性。基本波 ω と二倍波 2ω の光子エネルギーはそれぞれ、0.885 eV、1.77 eV。[35]

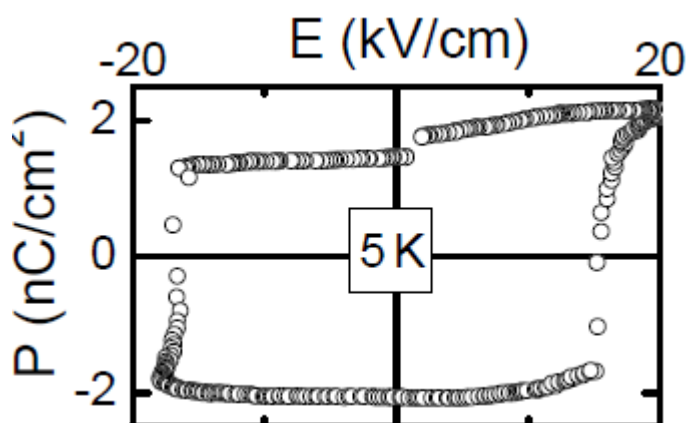


図 3-7 P-E ヒステリシスカーブ。面間方向($E//c$)に電圧が印加されている。[52]

$\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ の分極の起源は、上述したように A 分子と A' 分子の間の電荷移動によるものであるという指摘がなされてきた。すなわち、この系の分極は、変位型強誘電体のようなイオンの変位ではなく、電荷秩序転移における電荷移動によるものではないかと予想されてきた。このような電荷秩序によって分極が発生する強誘電体は、電子型強誘電体と呼ばれている[53,54]。電子型強誘電体の場合、分極の生成は、電荷分布や分子間の電荷移動量の変化に起因するため、イオンの変位によって分極が生じている変位型強誘電体に比べて、外場に対して分極が高速に応答するのではないかと考えられる。ここでは、このような高速の分極制御に関する先行研究として、光照射によって分極を制御した例を紹介する[35]。

1.1.3 節で述べたように、 $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ の電荷秩序相は光励起によって融解し、金属相に転移する。電荷秩序が融解すれば、強誘電分極も同時に消失すると考えられる。その様子を調べるために、光励起後の第二高調波発生(SHG)の過渡的な変化をポンプ・プローブ分光によって調べる研究が行われた。その結果を、図 3-8(b)に示す。測定は、100 K (電荷秩序相) で行われた。ポンプ光の偏光は b 軸に平行とし、SH 光を発生させるための基本波の偏光は a 軸に平行、SH 光の偏光は b 軸に平行としている。ポンプ光の光子エネルギーは 0.89 eV であり、基本波のそれは 1.8 eV である。

図(b)に示すように、SHG の強度は、光励起後直ちに減少し、その後、数十 ps の緩和時間で元の強度に回復していく。SHG の強度が減少するのは、ポンプ (励起) 光によって電荷秩序相が金属相に転移し、分極が消失するためであるが、この変化が瞬時に生じるのはこの電荷秩序絶縁体—金属転移が超高速の現象であることに対応している。電荷秩序の融解は金属相の生成に対応しており、1.1.3 節で述べたように、後者は赤外光(0.12 eV)の反射率変化のダイナミクスによって詳細に捉えられる。応答速度に注目すると、信号強度はポンプ光のパルス幅 (100 fs) 以内に急激に減少している。分子変位によるフォノンの周期はピコ秒のスケールであるため、このように外場に対して高速に応答するという実験結果は、分極の変化が電子的なものであることを示唆している。このような光励起に対する高速の分極変化が電子型強誘電体の本質的な性質の一つである。

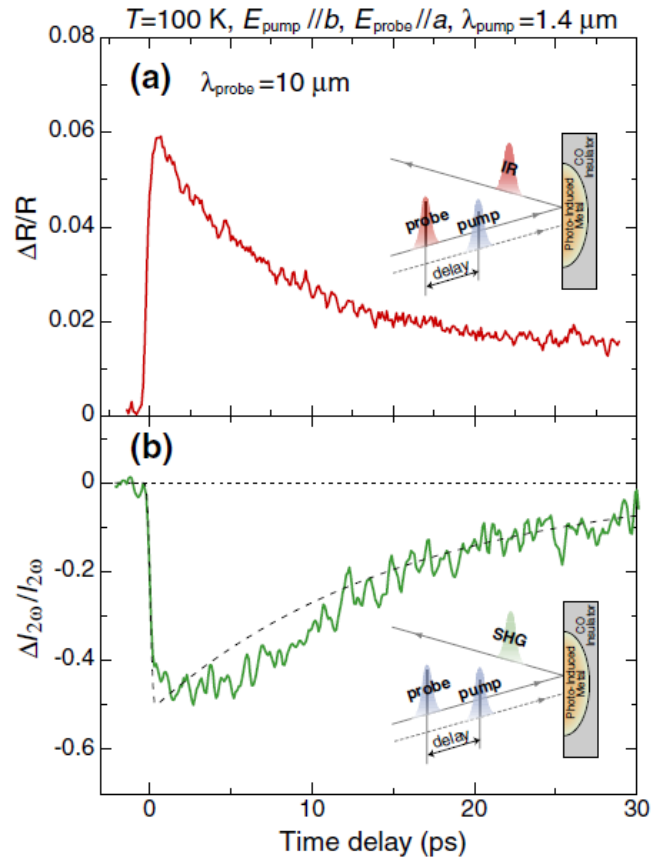


図 3-8 (a)光照射による反射率変化の時間発展。(b)SH 光の強度変化の時間発展。[35]

3.2 テラヘルツパルス励起による有機電荷移動錯体 TTF-CA の強誘電分極制御

前節では、光励起による電子型強誘電体の高速分極制御に関する先行研究について紹介した。強誘電分極の励起源として、光パルスの他に、テラヘルツ電場パルスが考えられる。最近では、強誘電体の分極の振幅をテラヘルツパルスによって変調した研究が、いくつか報告されている[55-57]。このような分極の高速制御が可能になれば、新しい光スイッチの基礎原理としての応用も期待される。強誘電体は二次の非線形光学効果や電気光学効果を通じて、光の波長変換や偏光制御にも利用されている。このため、分極の振幅を高速に変調できれば、高度な光の制御が可能になると期待される。本節では、電子型強誘電性を示す有機電荷移動錯体 TTF-CA にテラヘルツパルスを照射し、分極を制御した先行研究について述べる [55]。

TTF-CA は、ドナーである TTF とアクセプターである CA が交互に積層し、一次元鎖をつくる交互積層型の電荷移動錯体である。高温では中性の結晶であるが、81 K 以下で CA から TTF に電荷が移動 (TTF から CA に電子が移動) し、イオン性相に転移する[59]。イオン性相では、スピンパイエルズ機構によって、TTF と CA が二量体を形成する。この系の特徴は、この二量体分子変位の位相が結晶内のすべての一次元鎖で揃うこと、すなわち、三次元的な結晶として反転対称性が破れることである。実際

に、巨視的な強誘電分極が生じることも確かめられている。図 3-9(a)に示すのがイオン性相における P - E ヒステリシスカーブである[60]。この物質が変位型の強誘電体であれば、正の電荷をもつ TTF と負の電荷をもつ CA がダイマーをつくると、TTF から CA の向きに分極が生じる。しかし、X 線による構造解析とその電場効果の詳細な研究の結果、CA から TTF の向きに分極が生じていることが明らかとなった。つまり、CA から TTF に正の電荷移動（TTF から CA への電子の移動）が生じ、その電荷移動が強誘電分極の起源となっているのである。同図(b)に示すように、この電荷移動による分極 P_{el} は、分子の変位による分極 P_{ion} よりも大きいため、この物質の分極は電荷移動によるものが支配的である。すなわち、この TTF-CA は、やはり電子型強誘電体の一種であり、光やテラヘルツ電場によって分子間の電荷移動量を変調できれば、強誘電分極の高速制御の実現が期待できる。

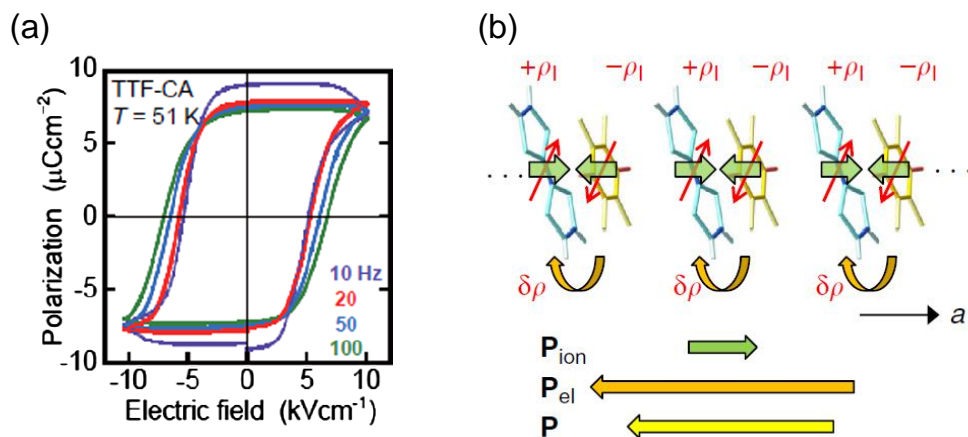


図 3-9 (a)TTF-CA のイオン性相における P - E 曲線。(b)TTF-CA の分極方向。 P_{ion} 、 P_{el} はそれぞれイオンの変位による分極と、電荷移動による分極を示す。[60]

図 3-10(a)は、TTF-CA を対象としたテラヘルツパルスポンプ・SHG プロブ分光測定の様式図である。同図 (b)の赤線は、ポンプ光として用いられたテラヘルツ電場の時間波形である。電場の最大強度は約 40 kV/cm、その偏光は一次元鎖方向である a 軸に平行となっている。測定は、イオン性相である 65 K において行われた。プローブには、1.3 eV の光を照射して得られた SH 光(2.6 eV)を用いている。SH 光の強度の時間発展を示したのが、同図の青丸である。赤線で示すテラヘルツ波形にほぼ追従する時間発展が観測されている。これは、テラヘルツ電場によって強誘電分極の振幅が変調されていることを示す結果である。通常、強誘電の分極反転は、分極のドメインウォールが結晶中を空間的に移動することによって生じる。このドメインウォールの運動は、一般に非常に遅く、速くてもマイクロ秒のオーダーであると考えられており、高速に変化する電場には追従できない。TTF-CA の場合も、 P - E 特性の周波数依存性から、その分極反転の時間スケールがミリ秒からマイクロ秒のオーダーであることが

確かめられている。テラヘルツパルスにおける電場の変化はサブピコ秒のオーダーであり、桁違いに速いため、テラヘルツパルスによっては、ドメインウォールは運動しない。このテラヘルツパルスに対する応答は、同図(c)の P-E カーブ上の青線でするように分極の振幅を変調するような応答と考えられている。

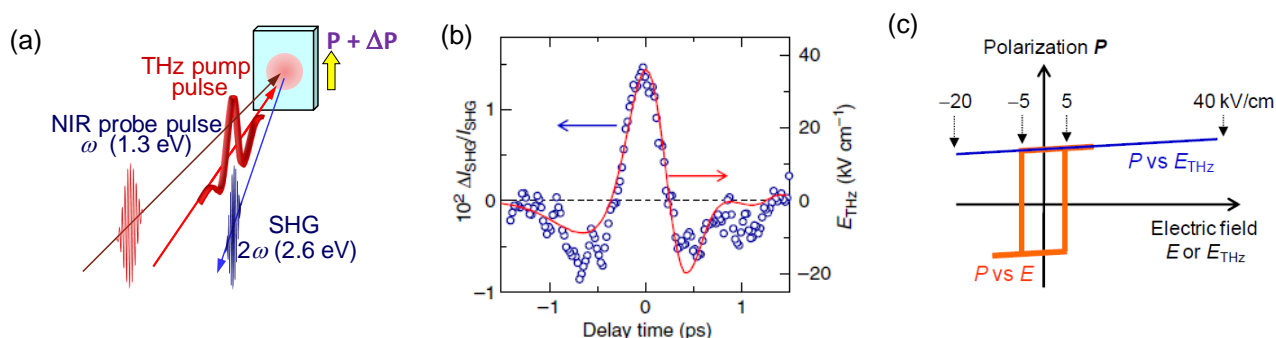


図 3-10(a)テラヘルツパルスポンプ・SHG プロブ測定の実験配置。(b)テラヘルツ電場波形。(d)SHG 強度変化の時間発展。(c)P-E 曲線の模式図。青い実線が、テラヘルツ電場に対する応答を表している。[55]

このテラヘルツパルスによる分極制御の研究は、可視光の反射率をプローブとする実験によっても調べられている (図 3-11(a))。この物質の可視光領域の反射スペクトルを示したのが同図 (b)である。図(c)にはイオン性相で温度が変化した場合の反射率差分スペクトルを示している。低温になると TTF と CA 間の電荷移動量は増加するため、図(c)は電荷移動量が増加した場合のスペクトル変化に対応する。この可視光領域には分子内の電子遷移があり、特に図(b)の矢印で示しているのは、TTF の分子内遷移に対応するピークである。TTF の分子内遷移のエネルギー位置や強度は、ドナーとアクセプター間の電荷移動量に敏感に依存する。そのため、この遷移に対応する光学応答 (反射率) の変化を検出することによって、テラヘルツパルス励起による電荷移動量の変化を検出することができる。図 (d),(e)はそれぞれ、テラヘルツ電場波形と、2.2 eV のプローブ光の反射率変化の時間発展である。テラヘルツ電場に追従する高速のプローブ光反射率の変調が観測されており、電荷移動量に変調されていることを示している。反射率変化の大きさを温度変化による反射率差分スペクトルと比較することにより、電荷移動量の変化は $\Delta\rho \sim 2.5 \times 10^{-3}$ と見積もられている。

また、図 (f)は、反射率変化の波形からテラヘルツ電場に比例する成分を差し引いた波形である。コヒーレント振動が存在することがわかる。この振動の波形は、振動数 54 cm^{-1} の振動と、テラヘルツ電場波形の畳み込みによって再現できる。この振動はラマン散乱測定の結果との比較から、ドナーとアクセプターが一次元鎖に沿って逆方向に変位するモードであることがわかっている。テラヘルツ電場に対するこのよう

な応答は、図 3-12 に示すような描像によって説明できる。テラヘルツ電場と基底状態 (図(a))の分極が平行な場合、電場によって TTF と CA の間の電荷移動量が増加する (図 (b))。このとき、各分子のスピンドensityが増加する。その結果、スピンパイエルス機構が増強して二量体化が強くなる方向に分子が動き、それをきっかけとして、振動数 54 cm^{-1} のモードが誘起される。TTF と CA が互いに近づくと、クーロン引力による利得によって電荷移動量のさらなる増大が起こると考えられる (図(d))。テラヘルツ電場と分極が反平行の場合は、逆に電荷移動量が減少する (図 c,e)。これは、電場によって電荷移動量が逆に減少し、それに伴って二量体変位が減少することを考えれば理解できる。実際にテラヘルツ電場を反転させると、プローブ光の反射率変化の符号も反転することが確かめられている。以上の実験結果は、テラヘルツパルスによって、電荷移動量、すなわち分極を高速に変調できること、さらにそれに付随して構造変化が起こることを示している。

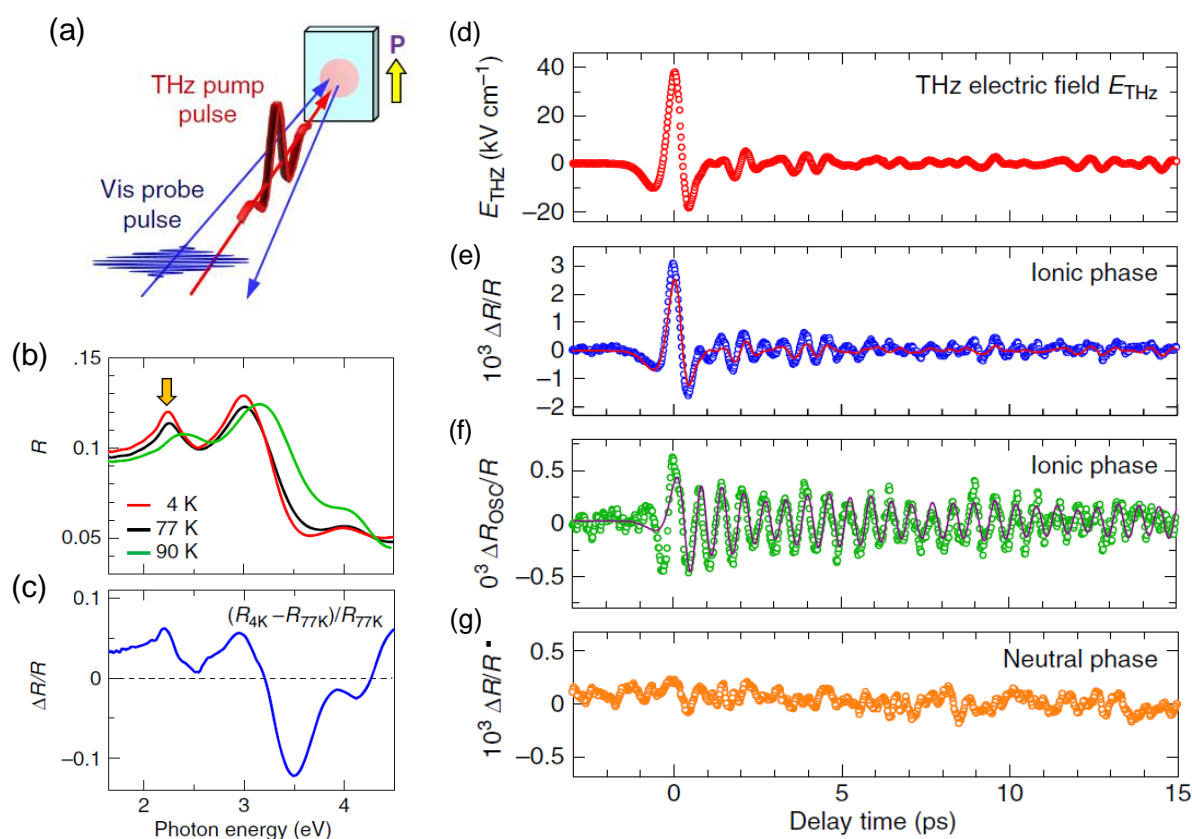


図 3-11 (a)テラヘルツパルスポンプ・可視光プローブ分光測定の実験配置。(b)定常反射率スペクトル。(c)温度変化による反射率差分スペクトル。(d)テラヘルツ電場波形。(e)イオン性相における 2.2 eV 反射率変化の時間発展。赤線はテラヘルツ電場波形。(f) 54 cm^{-1} の振動成分の波形。赤線はフィッティング曲線。(g)中性相における測定結果。[55]

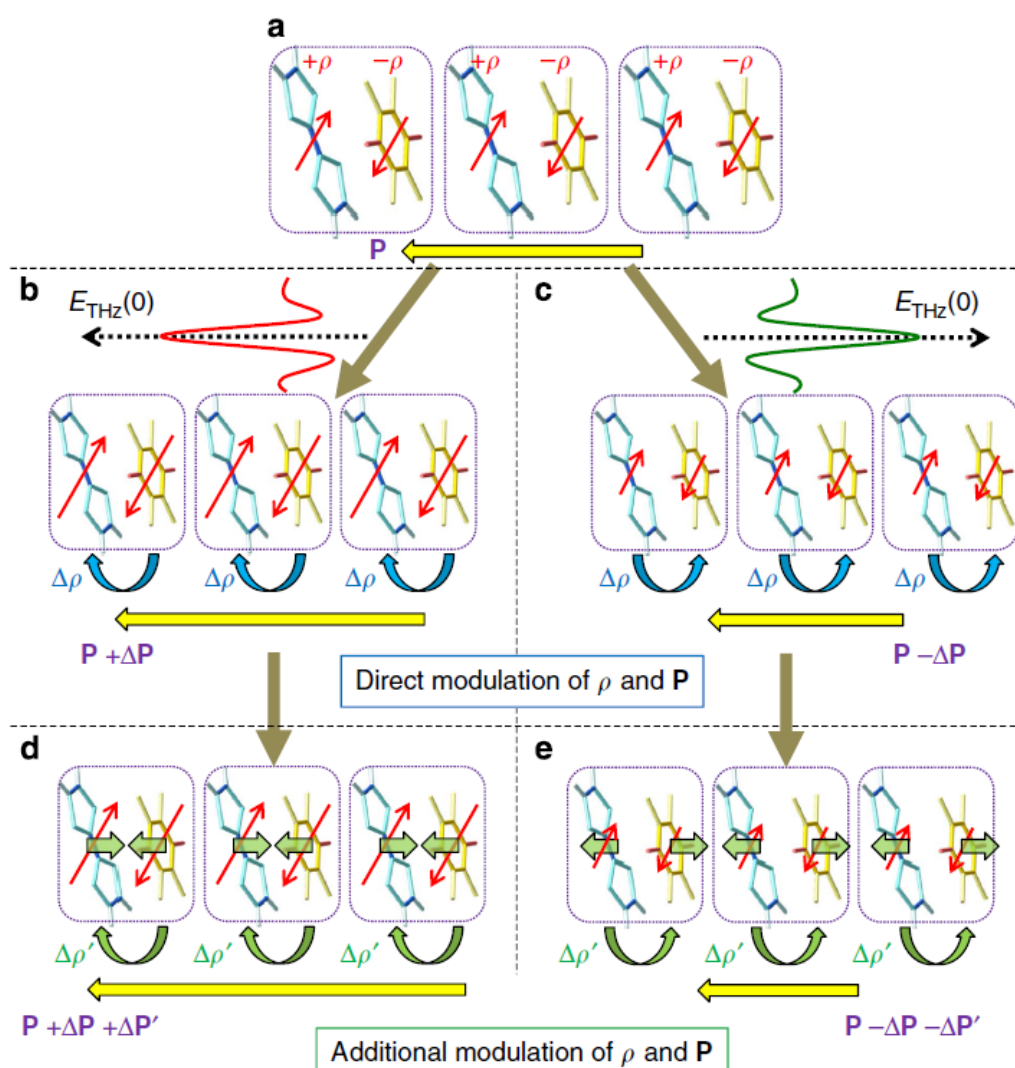


図 3-12 テラヘルツパルスに対する応答の全体像。(a)基底状態。(b,c)電場によって電荷移動量に変調された状態。(d,e)スピンパイエルズ機構によって格子振動が起きる。[55]

3.3 研究の目的

本研究では、 α -(ET) $_2$ I $_3$ の分極を高速に制御することを目的として、テラヘルツパルスを用いたポンプ・プローブ分光測定を行った。この系では、電荷秩序と強誘電性が直接結びついていると予想されており、TTF-CA と同様にテラヘルツ電場を用いて電荷の自由度を制御することによって、分極を高速に制御できると期待される。3.1.2 節で示したように、光の照射によって α -(ET) $_2$ I $_3$ 分極を制御（減少）した研究が報告されているが、その研究では、基底状態への回復には数 10 ps を要することが示唆されている。これは、励起されたキャリアによって系の温度が上昇したためだと思われる。テラヘルツパルスを用いれば、熱的な効果を抑えて高速に分極を制御できる可能性があるのである。

また、この物質では a 軸方向に二量体(A,A'分子)を形成しており、電荷秩序相では、その二分子において電荷が偏るため、分極は a 軸に平行であると予想されていた。しかし、上述したように、分極の方向を実験的に正確に決定した研究はない。そこで、本研究では、テラヘルツ電場の二次元面に対する方向を変えた場合の系の応答を詳細に測定し、分極の方向を明らかにするとともに、その分極が発生する起源を解明することを目指した。テラヘルツパルスを用いれば、100 kV/cm を超える電場を、試料を壊すことなく印加することができる。この系は二次元系であり、上述したように、分子間のトランスファーエネルギーは特徴的なジグザグの構造を作っている。そのため、系の応答の電場方向依存性を測定すれば、分子間電荷移動と分極の関係を明らかにすることができると考えられる。また、光励起の場合と同様に、電場印加後のダイナミクスに振動成分が検出されれば、それを解析することによって、分子間電荷移動と分子変位の関係に関して情報を引き出すことも可能であると期待される。本研究では、強誘電性と電荷秩序や分子変位との関係を明らかにすることを目的として実験を行った。実験としては、テラヘルツパルスをポンプとするポンプ・プローブ分光を行っている。プローブでは、第二高調波発生(SHG)の変化、または、近赤外光に対する反射率変化を検出する。SHG によって巨視的な分極の変化に関する知見を、近赤外光の反射率変化によって微視的な電荷分布の変化を観測することが可能である。

3.4 テラヘルツパルスポンプ・SHG プローブ分光測定

テラヘルツパルスによる巨視的な強誘電分極の変調を調べるために、第二高調波発生 (SHG) をプローブとして測定を行った。実験配置の模式図を、図 3-13(a)に示す。SH 光発生のための基本波の光子エネルギーは 0.89 eV とし、偏光は a 軸に平行とした。SH 光(1.78 eV)の偏光は、 b 軸に平行になるように検出側にも偏光子を設置している。測定は、電荷秩序相である 10 K で行った。同図 (b)に、テラヘルツパルス励起による SHG の強度変化 $\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}}$ の時間発展を示す。テラヘルツパルス (図中赤線) の最大電場強度は、約 60 kV/cm である。上図は、テラヘルツパルスを a 軸に平行に照射した場合、下図は b 軸に平行に照射した場合の結果である。いずれの場合も、SHG の時間変化はテラヘルツ電場波形 (赤線) に一致し、強誘電分極がテラヘルツパルスに応答して瞬時に変調されていることがわかる。

テラヘルツパルスによる分極の変調は、テラヘルツパルスを a 軸に平行の偏光で照射した場合だけでなく、 b 軸に平行の偏光で照射した場合にも観測されている。また、SHG の変調の大きさは、 a 軸に平行の偏光の照射の場合が 1.4%、 b 軸に平行な偏光の照射の場合が 2.6%であり、 b 軸の場合の方が約 2 倍大きい。 α -(ET)₂I₃ では、 a 軸方向にスタックを作る分子間で電荷不均化が起こるため、強誘電分極は a 軸方向に生じると考えられてきた。しかし、この実験結果は、分極が b 軸方向に成分を持ち、これま

での予想に反して、強誘電分極が斜め方向に発現していることを示唆している。この分極の起源については、後の節で、テラヘルツ波の電場方向依存性を調べた結果を合わせてもう一度議論する。

次に、テラヘルツ電場による分極の変調の大きさについて考察する。SHG と励起光の振幅をそれぞれ $E_{2\omega}$ 、 E_{ω} とすると、以下が成り立つ。

$$E_{2\omega} \propto \chi^{(2)} E_{\omega}^2 \quad (3.1)$$

ここで、 $\chi^{(2)}$ は、二次の非線形感受率である。SHG 強度 I_{SHG} は、

$$I_{\text{SHG}} = |E_{2\omega}|^2 \propto |\chi^{(2)} E_{\omega}^2|^2 \quad (3.2)$$

となり、 $\chi^{(2)}$ の二乗に比例する。 $\chi^{(2)}$ が分極 P に比例すると考えると、

$$\frac{\Delta I_{\text{SHG}}}{I_{\text{SHG}}} \propto \frac{(P + \Delta P)^2 - P^2}{P^2} \sim \frac{2\Delta P}{P} \quad (3.3)$$

となる。したがって、分極の変調 $\Delta P/P$ は、 $\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}}$ の 1/2 に相当する。実際に、テラヘルツパルスをも b 軸に平行に照射した場合、 $\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}} \sim 2.6\%$ であるので、 $\Delta P/P \sim 1.3\%$ となる。

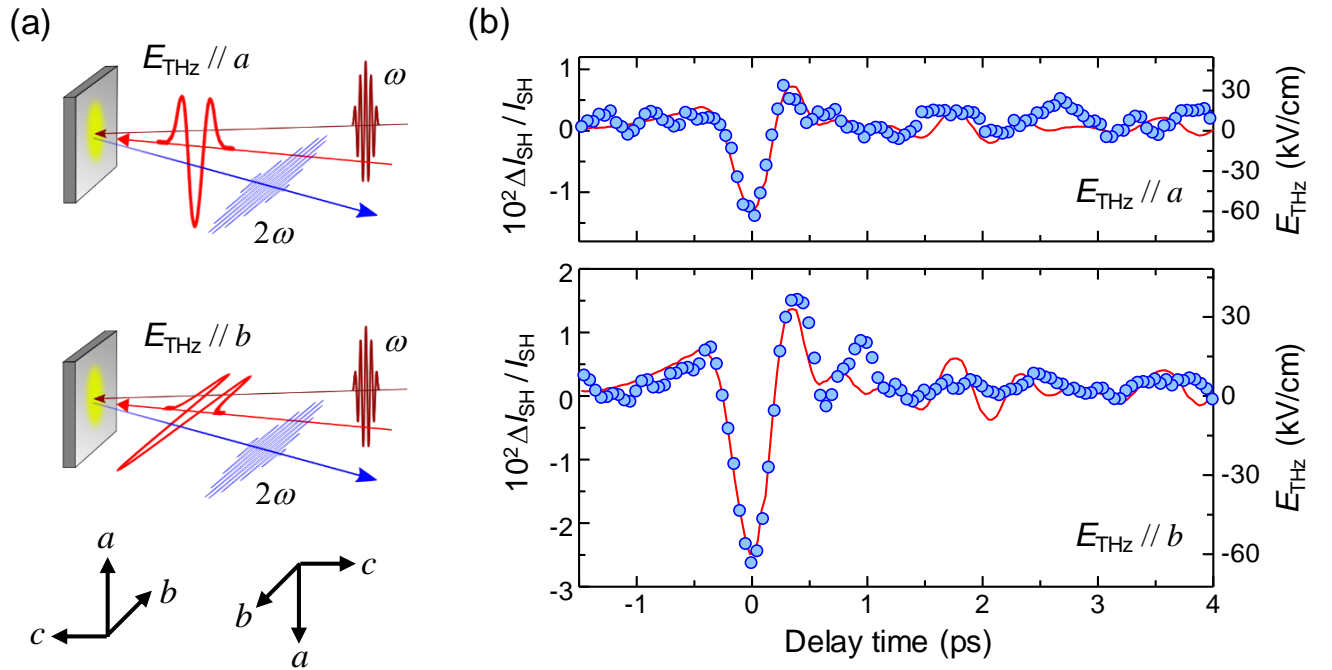


図 3-13 α -(ET) $_2$ I $_3$ のテラヘルツパルスポンプ・SHG プローブ分光。(a)実験配置。(b)SHG 強度変化の時間発展。赤線はテラヘルツ電場波形。 $E_{\text{THz}}//a$ (上段) と $E_{\text{THz}}//b$ (下段) の測定結果を示している。

3.5 テラヘルツパルスポンプ・近赤外プローブ分光測定

テラヘルツ電場に対する α -(ET) $_2$ I $_3$ の応答を微視的な電子状態変化の観点から調べるため、分子間の電荷移動遷移に対応する近赤外光をプローブ光として反射率変化を測定した。図 3-14(a,b)に、定常状態における近赤外領域の反射率スペクトルと、それ

から求めた光学伝導度スペクトルを示す。0.7 eV 以下のブロードな構造が電荷移動遷移に対応する[11]。同図(c)は、0.65 eV における高温相（300 K）からの反射率の変化（青三角）、構造解析から見積もられた、電荷が密と疎の分子間の価数の差（赤丸）、直流伝導度（黒丸）の温度依存性である。0.65 eV の反射率の温度依存性は、価数の差、すなわち電荷秩序の振幅の温度依存性とよく対応していることがわかる。したがって、このプローブ光を用いることで、テラヘルツパルスによる電荷秩序の振幅の変化を検出することができると考えられる。

図 3-15(a)は、電荷秩序相（5 K）および金属相（136 K）における定常状態の反射率スペクトル、(b)の緑実線は金属相から電荷秩序相の反射を差し引いた差分スペクトルである。これは、電荷秩序が弱くなった場合のスペクトル変化に対応する。(c)にポンプ・プローブ測定の実験配置を示す。プローブ光の偏光は b 軸に平行としている。図 3-16(a),(b)は、それぞれ、テラヘルツパルスの偏光を a 軸と b 軸に平行にした場合のプローブ光の反射率変化の時間発展を示す。赤線はテラヘルツ電場の時間波形であり、最大電場強度は約 30 kV/cm である。SHG プローブの結果と同様に、初期応答は赤線で示すテラヘルツ電場の時間波形とよく一致しており、テラヘルツ電場に対して反射率が比例する形で瞬時に変化していることがわかる。しかし、ポンプ光照射後 0.5 ps 以降の反射率変化の波形には、テラヘルツ電場にはない大きな振動成分が現れている。これは、格子振動が関係した反射率の変調であると考えられる。この振動成分については、後の節でフィッティングによって解析した結果を示し、その結果をもとに詳しく議論する。

図 3-16(c)は、反射率変化の時間原点($t=0$ ps)の値を、テラヘルツ電場強度に対してプロットしたものである。ここで、時間原点は、テラヘルツ電場が最大値をとる時間と定義している。黒丸と赤丸は、それぞれ、 $E_{\text{THz}}//b$ と $E_{\text{THz}}//a$ の結果である。いずれの場合も、反射率変化の値は電場強度に対して線形に増加する。これは、反射率変化の初期応答とテラヘルツ波形がよく一致することと対応し、分極、または電荷秩序がテラヘルツ電場に比例して変調されていることを示している。電場に対するこのような応答は、 $\chi^{(2)}$ を変調する二次の非線形光学効果、または、反射率変化が電場に比例して起こる電気光学効果ととらえることができる。

図 3-15(b)の丸は、テラヘルツ波による過渡反射率変化($t=0$ ps)のスペクトルである。反射率変化のピークとなる 0.65 eV を中心に、0.51 eV から 1.03 eV のプローブ光で測定している。テラヘルツ電場の最大強度は 105 kV/cm である。テラヘルツ電場による反射スペクトルの変化は、温度変化によるもの（黒線）とおおまかに一致しており、電荷分布が変調されていることを示している。また、スペクトル変化が低温（電荷秩序）相から高温（金属）相への変化に対応する反射率差分と一致していることから、

テラヘルツ電場によって電荷秩序が弱くなる方向の変化が生じることがわかる。つまり、テラヘルツパルスの最大電場を与える方向は、系の強誘電分極と逆方向であることがわかる。

温度によるスペクトル変化との比較から、電荷秩序がどの程度変調されているか見積もることができる。5 K から 136 K に温度を上昇させると、反射率変化 $\Delta R/R$ は 55% に達し、電荷が疎のサイトから電荷が密のサイトへの電荷移動の量は $\delta\rho=0.2$ となる。一方 105 kV/cm のテラヘルツ電場を b 軸に平行に照射した場合、反射率変化は 1.5 % 変化する。これらのパラメータから、テラヘルツ電場によって誘起される電荷移動量の変化は、 $\Delta\rho = \frac{1.5}{55} \times 0.2 = 0.0055$ となる。これに対応する電荷秩序の変調の大きさは、 $\Delta\rho/\delta\rho=2.75\%$ となる。SHG プローブの場合、テラヘルツ電場の強度が 60 kV/cm で分極の変調が 1.3%であったので、電場強度で規格化すると 105 kV/cm で分極変調は 2.27%となり、近赤外光プローブの結果とほぼ一致する。

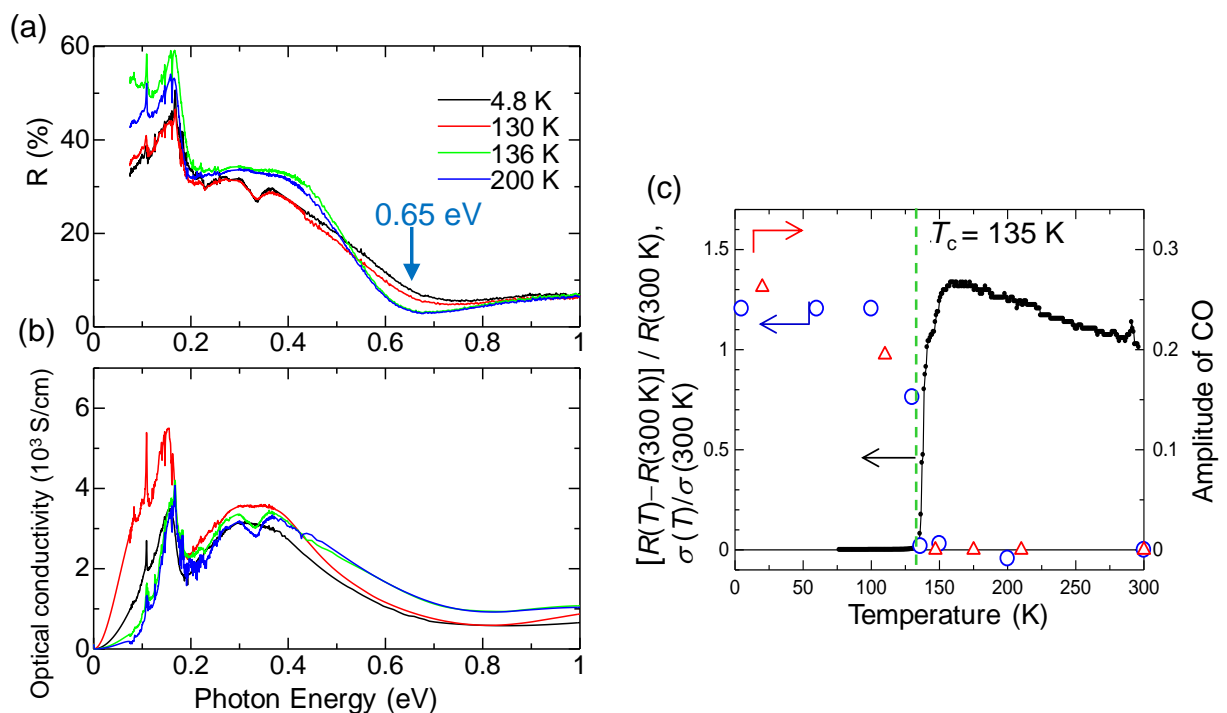


図 3-14 (a)反射率スペクトル。[61] (b)光学伝導度スペクトル。(c)直流電導度（実線）の温度依存性[30]。青丸は 0.65 eV の反射率変化。赤三角は電荷秩序の振幅[33]。

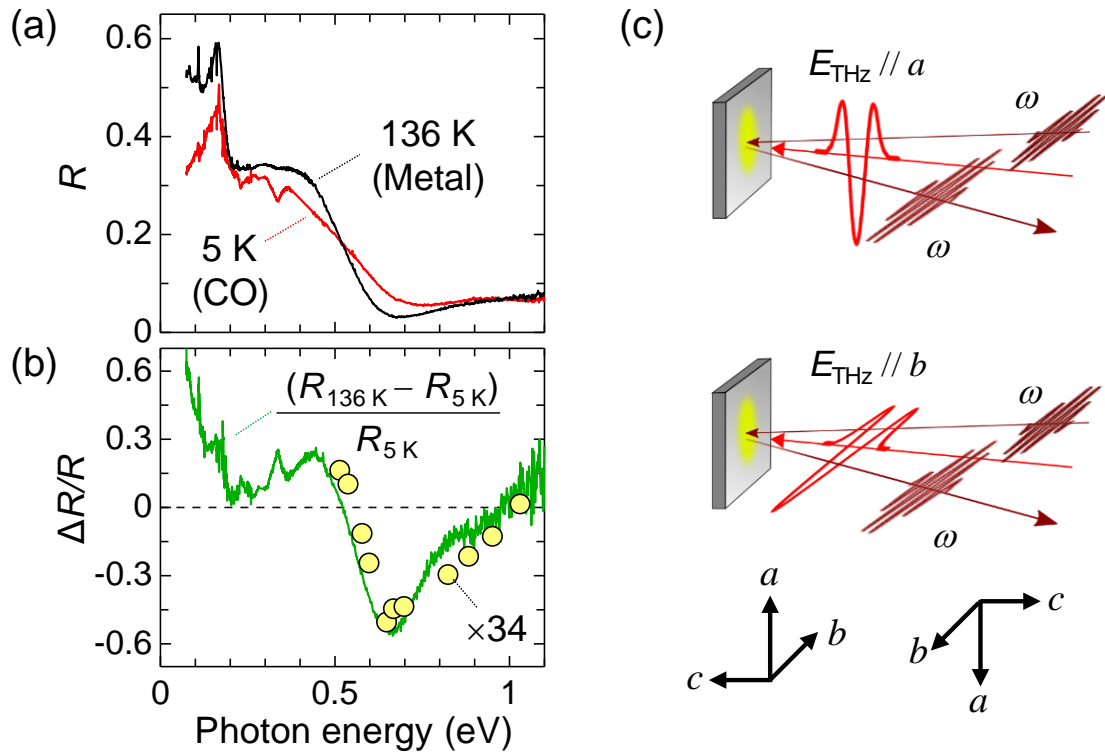


図 3-15 (a)定常反射率スペクトル。(b)テラヘルツパルスによる過渡反射率変化スペクトル (○)。実線は、金属相と電荷秩序相間の差分スペクトル。(c)実験配置の模式図。

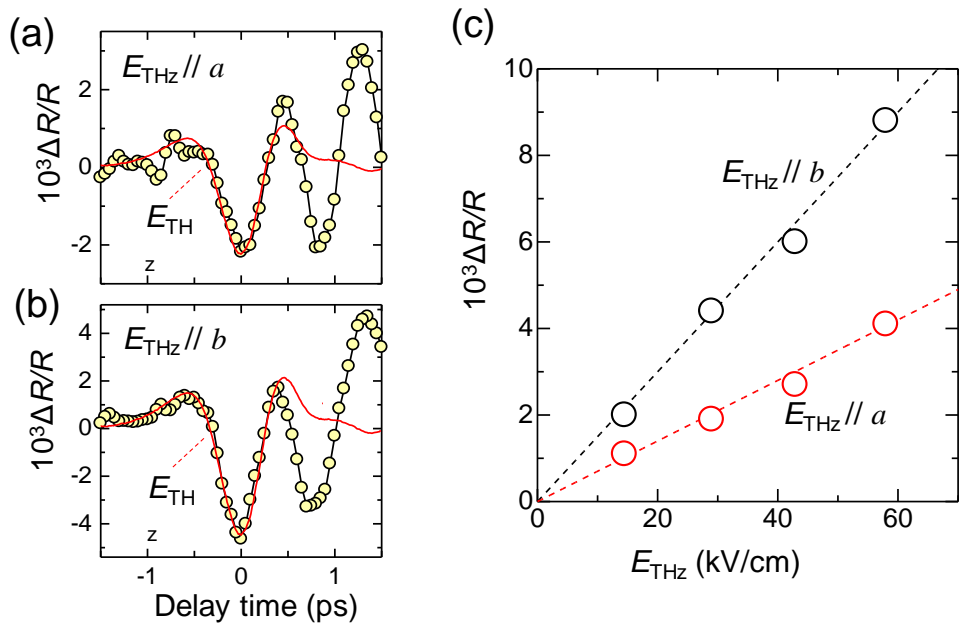


図 3-16 (a,b)0.65 eV 反射率変化の時間発展。(a) $E_{\text{THz}}//a$ 、(b) $E_{\text{THz}}//b$ 。赤線はテラヘルツ電場波形。(c)時間原点($t=0$ ps)における 0.65 eV 反射率変化のテラヘルツ電場強度依存性。

テラヘルツ電場方向依存性

近赤外光プローブの結果は、SHG プローブの結果と同様に、 $E_{\text{THz}} // b$ の方が $E_{\text{THz}} // a$ と比べて約二倍信号が大きい。このことから、電荷秩序の変調の効果も b 軸の方が大きく、強誘電分極は b 軸方向に大きな成分を持つということを示唆している。分極の方向についてより詳細な議論をするために、近赤外反射プローブ分光測定において、プローブエネルギーを 0.65 eV として反射率変化のテラヘルツ波電場方向依存性を調べた。測定にあたり、分極方向を厳密に決定するため、室温において X 線による結晶構造解析を行っている。ただし、図 3-17(a,b)に示すように、低温相における電荷秩序の配置には二つのパターンが存在する[33]。これはそれぞれ右手系、左手系に対応する配置であり、エネルギー的には全く等しい。測定している結晶において、低温でいずれの配置をとるかについては区別することが容易でない。

図 3-17(c)は、反射率変化(0.65 eV)の時間原点における値を、テラヘルツ電場の b 軸(左手系の場合は $-b$ 軸)に対する角度に関してプロットしたものである。反射率変化の角度依存性は、赤い曲線で示している $-\cos(\theta-27)$ によって概ね再現される。反射率変化は、 $\theta=27^\circ$ で最小値をとる。このことから、同図(c)のインセットに示すように、 $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ の強誘電分極は b 軸($-b$ 軸)から 27 度(-153 度)傾いた方向に平行であると考えられる。分極は $\theta=27^\circ$ で減少しているため、分極の方向は $b(-b)$ 軸から -153 度の方向であると考えられる。また、このとき、分極が減少したことから、テラヘルツ電場と分極の方向との関係は、同図(d)のように逆向きである。この場合には、測定した試料は左手系の電荷配置をとっていることを示している。

テラヘルツ電場による分極の変調は、電荷秩序の振幅、すなわち、分子間の電荷移動量を変調することに起因している。これは、この系の分極が TTF-CA と同様に、電荷秩序相への転移に伴って起こる集団的な電荷移動に由来することを示唆している。図 3-17 (a)では、トランスファーエネルギーの大きい分子間を緑実線でつないでいる。数字は、eV を単位として、トランスファーエネルギーの大きさを示している。前述したように、二次元面において、トランスファーエネルギーのジグザグの鎖が形成されている [33]。角度依存性から求められた分極の方向は、このジグザグの鎖の一辺の方向と一致しており、電荷が疎のサイトから電荷が密のサイトへ、つまり $A'-B-A$ の方向に沿って電荷移動が起こると考えられる方向である。すなわち、この結果は、同図 (d)に示すように、分子間の電荷移動によって $-b$ 軸から -153 度の方向 (b 軸から $+27$ 度の方向と同等) に分極が生じていることを強く示唆している。これは、先行研究で紹介した有機電荷移動錯体 TTF-CA と同様の現象であり、電子型の強誘電体に特有の性質であると考えられる。

このような斜め方向の分極は、密度汎関数法による理論計算によっても確かめられ

ている。計算は、高エネルギー加速器研究機構の岩野薫講師、産業技術総合研究所の下位幸弘研究チーム長らによって行っていた。図 3-18(a)は、分極の大きさを、反転対称性の破れの程度を示す λ というパラメータについてプロットしたものである。 $\lambda=0$ は仮想的に生成された反転対称性をもつ結晶構造、 $\lambda=1$ は実際に反転対称性の破れた 20 K における結晶構造から計算されたものである。同図(b)は、各分子における価数である。反転対称性をもつ系において既に電荷の偏りが存在するが、現実の金属相においても結晶構造解析から電荷がわずかに偏っていることが知られている(図 3-4(b))。図 3-18(a)からわかるように、 $\lambda=1$ における b 軸の分極成分は a 軸のものよりも大きい。計算からは、分極方向は b 軸から 16 度傾いており、 b 軸から +27 度傾いているという実験結果と定性的に一致することがわかる。

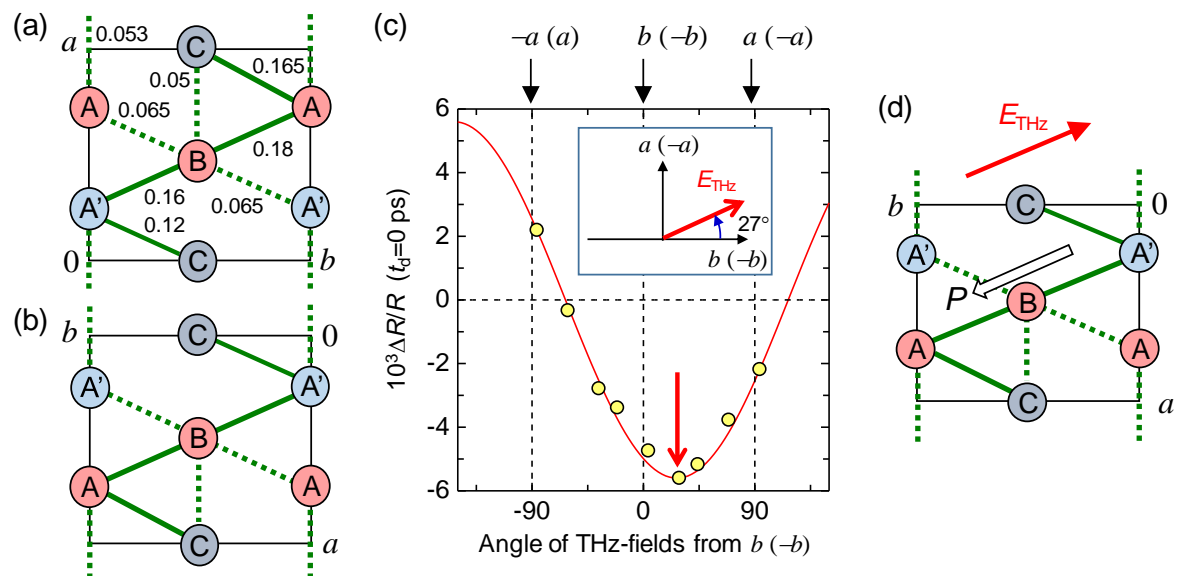


図 3-17 (a,b)電荷秩序相における電荷配置。(a,b)はそれぞれ右手系と左手系に対応する。数字はトランスファーエネルギー(単位:eV)の大きさを示す。実線はトランスファーが 0.1 eV 以上、破線は 0.1 eV 以下である分子間をつないでいる。(c)時間原点における反射率変化の電場方向依存性。 b 軸に対する電場の角度を横軸としている。赤線は、 $-\cos(\theta-27)$ の曲線。インセットは反射率変化の絶対値が最大となる方向を示す。(d)白矢印が分極の方向を表す。

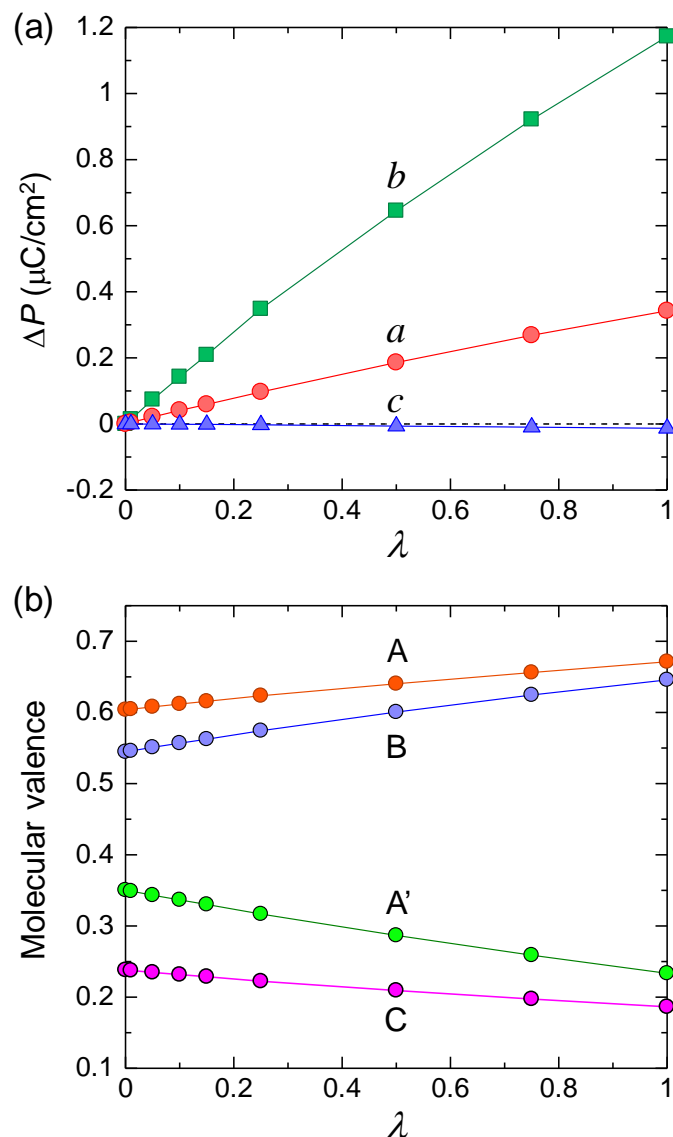


図 3-18 (a)第一原理計算によって計算された分極の値。横軸 λ は、反転対称性の破れの程度を示すパラメータ。(b)各分子の価数の計算値。

振動成分の解析

次に、反射率変化の時間発展について解析を行う。テラヘルツパルスによる反射率変化において、瞬時応答の後の時間発展には、テラヘルツ波形には無い大きな振動成分が現れている。これは、格子振動に関係した反射率の変調、すなわち、強誘電分極の変調によるものであると考えられる。振動成分について詳しく調べるため、以下のような式を用いて解析を行った。

$$\frac{\Delta R}{R} = A \cdot E_{\text{THz}} + B \cdot E_{\text{THz}}(\tau) e^{-\frac{(t-\tau)}{\tau_0}} \cos \int (\omega(t-\tau) + \phi) d\tau \quad (3.4)$$

第一項は、テラヘルツ電場波形（図 3-19(a)に示す）に比例する成分、第二項は、テラヘルツ波形と減衰振動の畳み込み積分を表している。 τ_0 、 ω 、 ϕ は、それぞれ、振動の緩和時間、振動数、位相を表す。フィッティング解析の結果は、同図(b,c)の青線である。 $E_{\text{THz}} // a$ と $E_{\text{THz}} // b$ のそれぞれの場合について、三つの振動を仮定することにより、実験結果がよく再現されることがわかる。同図の下部には、テラヘルツ波に比例する瞬時応答成分と三つの振動成分を示した。振動成分の波数は、 $E_{\text{THz}} // a$ の場合は 12 cm^{-1} 、 35 cm^{-1} 、 43 cm^{-1} であり、 $E_{\text{THz}} // b$ の場合は 11 cm^{-1} 、 33 cm^{-1} 、 40 cm^{-1} である。格子振動による変調の大きさは、非常に大きい。特に、 35 cm^{-1} の変調は、テラヘルツ波による瞬時応答と同程度の振幅となっている。これは、分子変位によって電荷秩序が大きく変調されることを示しており、この系において、電子－格子相互作用が非常に大きいことを示唆している。言い換えると、この結果は、電荷秩序が分子変位によって大きく安定化されているということを意味している。ここで、振動が生じる機構については、以下のように2種類考えられる。ひとつは、電場によって分子間で電荷移動が起こり、その新しい電荷分布を安定化させようとして分子変位が起こるというものである。もうひとつは、電場によって直接分子が変位したのをきっかけとして振動が起こるというものである。

振動の起源について明らかにするために、テラヘルツ時間領域分光によって、赤外吸収スペクトルの温度変化を測定した。図 3-20(a)(b)にテラヘルツ分光によって測定した赤外吸収(ϵ_2)スペクトル、同図(c)(d)にポンプ・プローブ測定によって観測された反射率変化のコヒーレント振動のフーリエ変換スペクトルを示す。赤外吸収スペクトルは、温度依存性も示してある。テラヘルツ波の偏光は、それぞれ a 軸（図(a)）と b 軸（図(b)）に平行とした。 15 cm^{-1} 以下は測定できていない。 15 cm^{-1} 以上のコヒーレント振動モードについては、赤外吸収スペクトルと、反射率変化のコヒーレント振動のフーリエ変換スペクトルにそれぞれ対応する吸収ピークが観測されている。 a 軸に平行な場合の赤外吸収スペクトルには、 43 と 35 cm^{-1} に対応するピーク（ $E_{\text{THz}} // a$ のテラヘルツパルスの励起の実験で観測される振動）が存在し、これらの振動が赤外活性なモードであることがわかる。 $E_{\text{THz}} // b$ の場合に観測される 40 と 33 cm^{-1} の振動も、同様に赤外活性なモードであることがわかる。このことから、これらのモードは、電荷が密と疎の分子の間の振動であり、この分子間の双極子を変調するモードであると考えられる。また、 a 軸と b 軸それぞれに観測される振動は周波数がほとんど同じであるので、同じ分子間の振動であると考えられる。

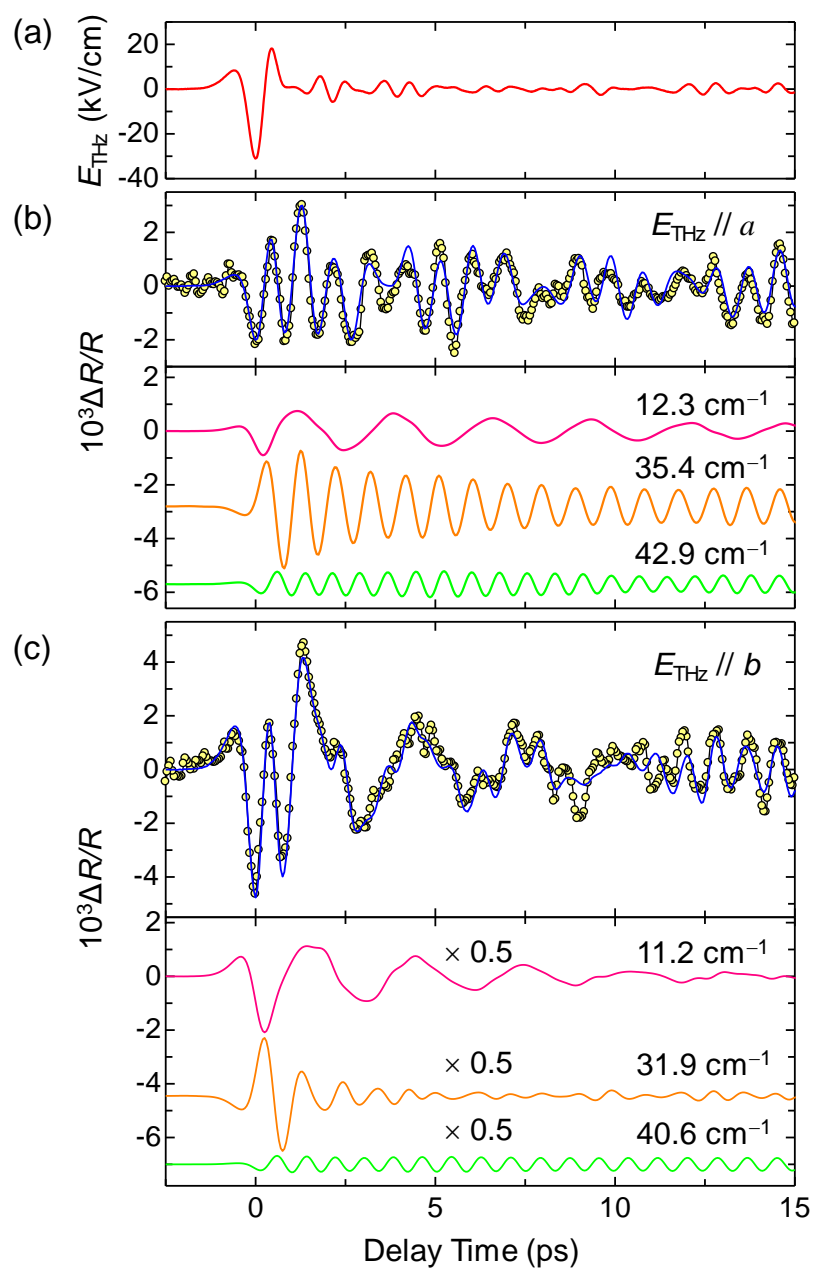


図 3-19(a)テラヘルツ電場波形。(b,c)反射率変化の時間発展（丸）とフィッティング曲線（青線）。(a)は $E_{\text{THz}}//a$ 、(b)は $E_{\text{THz}}//b$ の結果を示す。下部には、解析から得られた振動成分を示している。

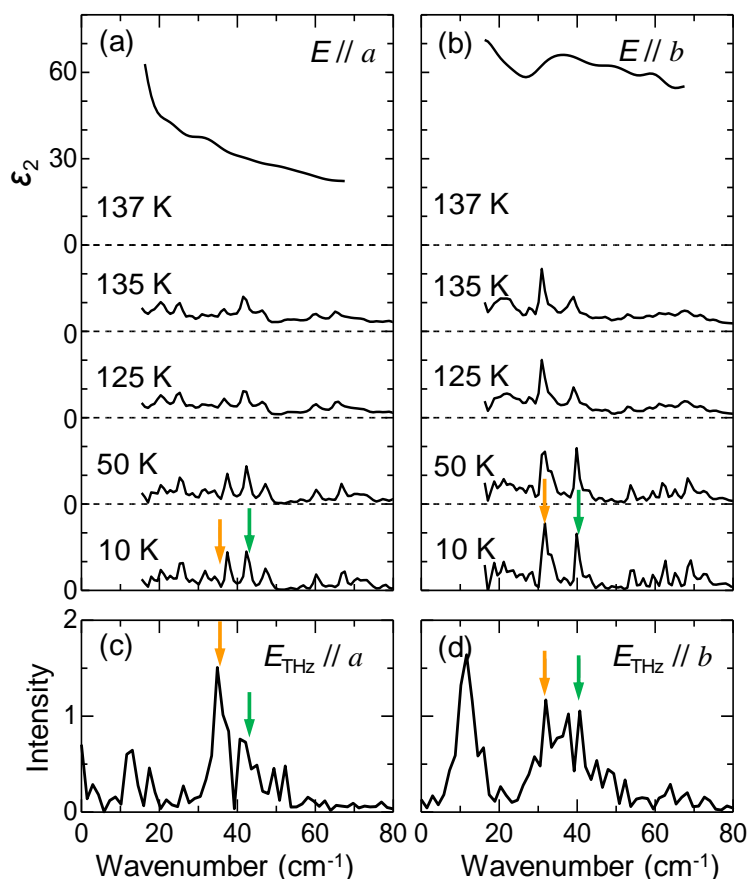


図 3-20 (a,b)テラヘルツ領域の誘電率の虚部(ϵ_2)スペクトル。(c,d)テラヘルツパルス励起によるプローブ光の反射率変化の時間発展をフーリエ変換して得られたパワースペクトル。

図 3-19(b)の振動成分の初期位相に注目すると、 43 cm^{-1} と 16 cm^{-1} の振動はテラヘルツ電場による瞬時応答成分と同じ向きに振動が始まっているが、 35 cm^{-1} の振動は、逆向きに振動が始まっている。テラヘルツパルスに対する瞬時応答と同じ位相の振動は、電場による分子間の電荷移動に起因すると考えられる。図 3-21 に示すように、電荷が密のサイト（赤丸）と疎のサイト（青丸）の間で電荷移動が起こるとすると、この違いは定性的には以下のように説明することができる。赤丸と青丸から形成されるダイマーが分極を持ち、その分極とテラヘルツ電場が反平行であると仮定する。テラヘルツ電場を照射すると、同図(b)のように、赤丸から青丸へ電荷が移動し、各分子に局在している電荷の差が減少する。このとき、分子間のクーロン反発エネルギーが増加するため、クーロンエネルギーを下げようとして分子間の距離が増大する。このような分子変位が起こると、電荷秩序がさらに不安定化し、最初の電荷移動と同じ方向に電荷が移動する（同図(c)）。この分子変位によって分子間振動が起こり（同図 (d)）、反射率変化に振動成分として観測される。 43 cm^{-1} と 16 cm^{-1} の振動は、こちらの機構に

よるものである。

一方、格子振動の周波数はテラヘルツ領域にあるため、テラヘルツパルスが直接赤外活性な格子振動を励起するという機構も考えられる。図(e)に示すようにテラヘルツ電場によって分子が直接駆動されるとすると、電荷が密のサイトと疎のサイトが互いに近づく方向に変位するために電荷移動量が増大する向き、つまり瞬時応答とは逆の向きに反射率の変化の振動が発生すると考えられる (図(f,g))。35 cm^{-1} の振動は、こちらの機構によるものである。

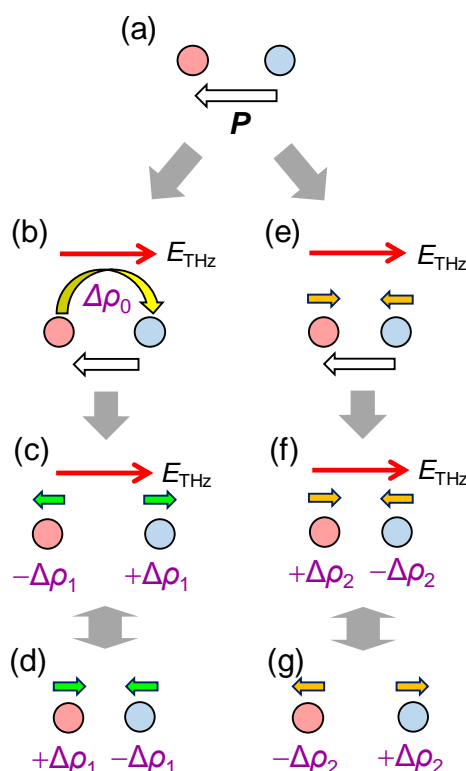


図 3-21 振動の発生過程の模式図。(a)赤丸、青丸はそれぞれ電荷が密と疎の分子。(b-d)電荷移動をきっかけとして生じる振動。(e-f)電場によって直接駆動される振動。

図 3-22 に示すのは、それぞれの振動モードの振幅を、テラヘルツ電場の b 軸に対する角度に関してプロットしたものである。(a)(b)(c)はそれぞれ、 ~ 40 、 ~ 35 、 $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ のモードに対応する。 ~ 40 と $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ の振幅の角度依存性は、黒線で示している $-\cos(\theta-27)$ という曲線と一致している。これは、反射率変化の角度依存性と一致しており、分極、つまり、電荷秩序と結合したモードであると考えられる。これらのモードは、テラヘルツ電場に比例する応答と同じ向きに始まっていることから、分子間の電荷移動によって生じると考えられることを上で述べた。また、 $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ のモードは赤外活性であるため、電荷が密のサイトと疎のサイト間の振動である。したがって、このモードは、電荷秩序を安定化させるために転移の前後で分子変位が大きく、また電荷移動が起こるためトランスファーエネルギーが大きい分子間の振動であると考え

られる。このことから、 $\sim 40\text{ cm}^{-1}$ のモードは、同図(d)の A' と B 分子が緑色の矢印の方向に振動するモードであると考えられる。

一方、 $\sim 35\text{ cm}^{-1}$ のモードの角度依存性は $\cos(\theta - 27)$ の曲線と一致しており、符号が反転している。このモードはテラヘルツ波に対する応答とは逆の位相をもつことから、テラヘルツ電場によって直接駆動されるモードであると考えられることを上で述べた。このモードも b 軸から 27 度傾いた方向で最大値をとることから、この方向に振動すると考えられる。またこちらも赤外活性なモードであることから、電荷が密のサイトと疎のサイト間の振動である。このことから、このモードは図の橙色の矢印でしめすように、A 分子と C 分子間の振動であると考えられる。テラヘルツ波が電荷秩序を弱める方向に印加されたとき、電場によって A 分子と C 分子が直接駆動されるとすると、緑色の実線でつながった A 分子と C 分子は互いに近づく向きに移動する。それによって C 分子から A 分子に電荷移動が起こった結果、電荷秩序が強くなる方向、つまり最初の電荷移動と逆向きの応答を示すと考えられる。 $\sim 10\text{ cm}^{-1}$ の振動については、起源は明らかになっていない。第一原理計算による格子振動の理論解析が望まれる。

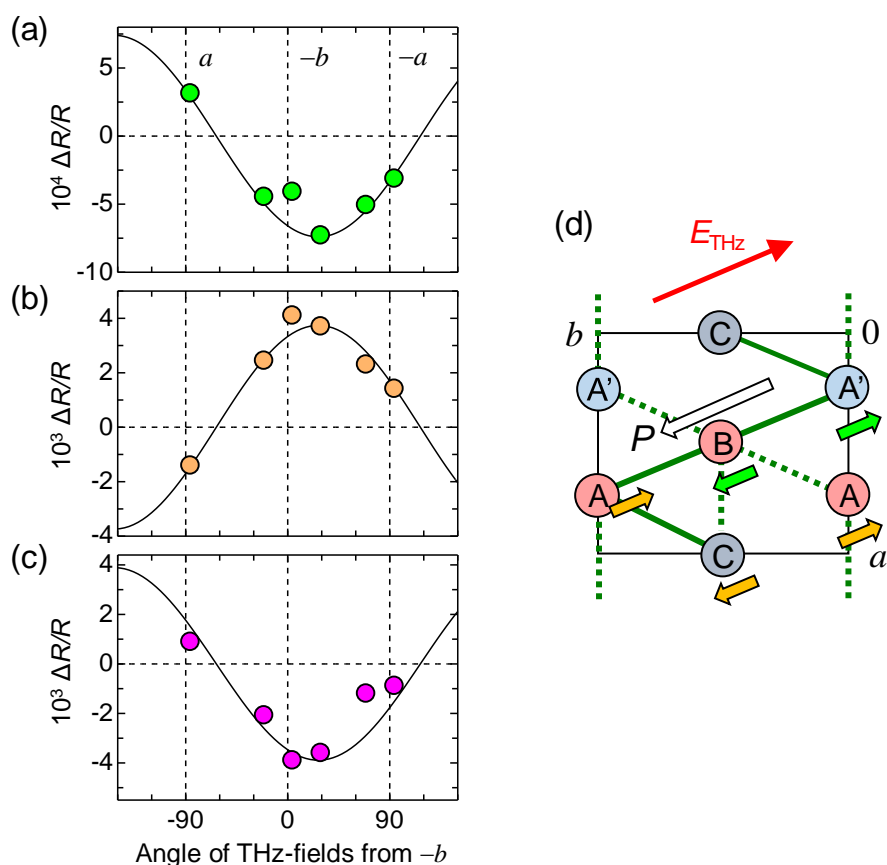


図 3-22 (a-c) それぞれ、 $\sim 40\text{ cm}^{-1}$ 、 $\sim 35\text{ cm}^{-1}$ 、 $\sim 10\text{ cm}^{-1}$ の振動の振幅の電場方向依存性。(d)分子間振動の模式図。緑矢印が $\sim 40\text{ cm}^{-1}$ 、橙矢印が $\sim 35\text{ cm}^{-1}$ の振動。

SHG プローブと近赤外反射プローブの時間発展を比較すると、SHG プローブの方はほとんど振動が観測されていない。この違いは、SHG では分極の変化を検出しており、近赤外反射では分子間の電荷移動遷移の変調を検出していることによると考えられる。近赤外光においては、必ずしも分極の変調に寄与しない分子間振動を検出している可能性がある。また、電荷移動を伴わない、また、分子変位の振幅が小さい振動であっても、分子間距離が変化してトランスファーエネルギーが変調されれば、電荷移動遷移は大きく変調されるとも考えられる。近赤外反射プローブでは、このような電荷移動量の小さい振動を強く検出している可能性もある。振動成分をより広い周波数領域で測定し、振幅についてのスペクトルを解析すれば、振動について情報を得られることが期待される。

3-6 本章のまとめ

本章では、電荷秩序相において強誘電性を示す α -(ET)₂I₃ を対象とし、テラヘルツ電場パルスに対する応答を調べた。その結果、テラヘルツ電場に対して電荷分布、すなわち、分極が瞬時に変調されることを見出した。その大きさは、電場振幅が 60 kV/cm において、 $\Delta P/P \sim 1.3\%$ (E_{THz}/b の場合) である。これは分子間電荷移動のみによる高速過程である。その後、分子変位とそのコヒーレント振動が生じ、その分子変位がさらに電荷分布と分極を大きく変調することを見出した。また、テラヘルツパルスに対する応答の電場方向依存性を詳細に調べることによって、強誘電分極が二次元面の斜め方向を向いていることを初めて明らかにした。この系では分子間のトランスファーエネルギーがジグザグ鎖を形成しており、分極の方向がこのジグザグ鎖の一辺の方向とほぼ完全に一致することがわかった。このことは、TTF-CA と同様に、分極が分子間の電荷移動によって生じていることを強く示唆している。すなわち、 α -(ET)₂I₃ が、電子型の強誘電体であることを示している。これまでの研究からは、この系の強誘電分極は a 軸方向に生じると考えられていたが、本研究によって正しい分極の方向が初めて決定された。これは、この系の物性を理解する上で極めて重要な結果である。

さらに、テラヘルツパルス励起後に生じる反射率変化に現れるコヒーレント振動成分について、詳細な解析を行った。その結果、反射率波形が、3 つの振動成分によって良く再現されること、また、格子振動による変調がテラヘルツ電場に対する瞬時応答成分に匹敵するほど大きいことがわかった。振動の初期位相と瞬時応答の位相を比較することによって、テラヘルツ電場が電荷移動を誘起し、その新しい電荷分布を安定化するように生じる分子変位とそのコヒーレント振動モード、および、電場によって直接誘起される分子変位とそのコヒーレント振動モード、の 2 種類のモードが存在していることがわかった。また、テラヘルツ分光によって測定した赤外吸収スペクトルから、観測された振動は赤外活性なモードであることが明らかとなった。以上のこ

とは、この系では電子－格子相互作用が極めて強いことを意味している。これまで、この系の電荷秩序は、分子間クーロン相互作用によって生じると考えられており、電荷秩序に対する電子格子相互作用の効果は、あまり強調されてこなかった。本研究の結果は、クーロン相互作用に加えて、分子変位が電荷秩序の安定化に極めて重要な役割を果たしていることを示している。この知見は、今後のこの系の電子物性を議論する上で、極めて重要な知見であると考えられる。

第4章 テラヘルツパルスによる κ 型 ET 塩の常誘電－強誘電相転移

5 年以内に出版予定のため、本章の内容を除外する。

第5章 テラヘルツパルスによる κ 型 ET 塩のモット絶縁体—金属相転移

5.1 κ 型 ET 塩の物性

5.1.1 κ 型 ET 塩のモット絶縁体—金属相転移

本章では、第4章と同様に、 κ 型 ET 塩を対象とする。本章の研究では、この系の絶縁体—金属転移に注目する。本研究で扱う κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br の結晶構造と二次元分子面を図 5-1 に示す[84,85]。第4章でも述べたように、 κ 型 ET 塩では、圧力印加やアニオンの置換によって、電子状態が大きく変化する。図 5-2(a)に示すのは、 κ 型および β 型の塩の抵抗の温度依存性である[18]。低温で絶縁体となる物質、金属や超伝導体となる物質が存在する。たとえば、低温において、 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br は金属であるが、4章で詳述したように、アニオンの Br を Cl に置換した κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl は絶縁体となる。図 5-2(b)に示すのは、 κ 型および β 型の塩の電子相図である[18]。縦軸が温度、横軸が実効的な電子相関の大きさ U_{dimer}/W (U_{dimer} : オンサイトクーロンエネルギー、 W : バンド幅) となっている。電子相関は圧力によって制御することができる。圧力を印加するとダイマー間の分子間距離が小さくなり、ダイマー間のトランスファーエネルギーが増大する。そのため、バンド幅 W が増大して電子相関 U_{dimer}/W が減少していく。

電子相関の値は、ET 分子内の水素を重水素置換することによっても制御することができる。 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br は、室温ではバッドメタルであるが、低温にすると金属となる。電子相図に示すように、この物質の ET 分子を重水素置換した κ -(d-ET)₂Cu[N(CN)₂]Br は、相図上で右側にシフトし、絶縁体へと転移することがわかる。

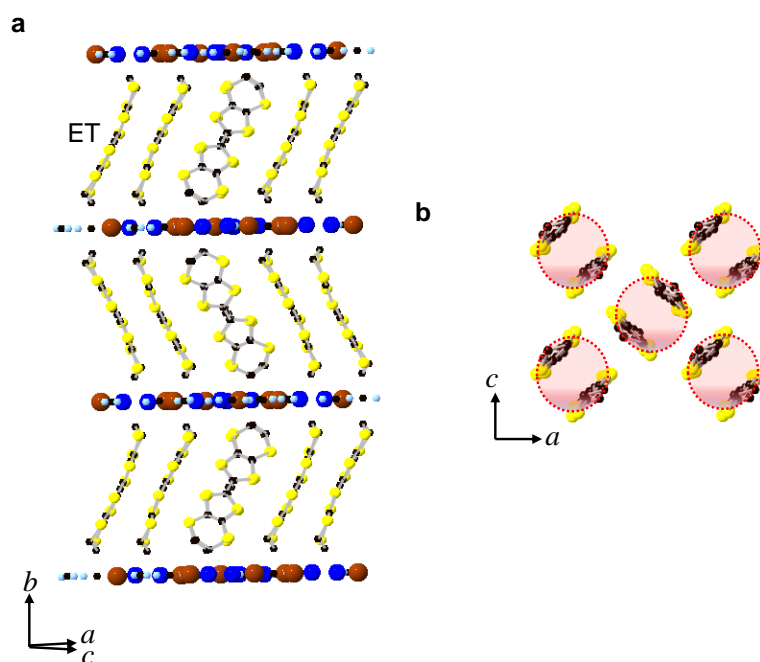


図 5-1 (a) κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br の結晶構造 (b)二次元面における分子配列

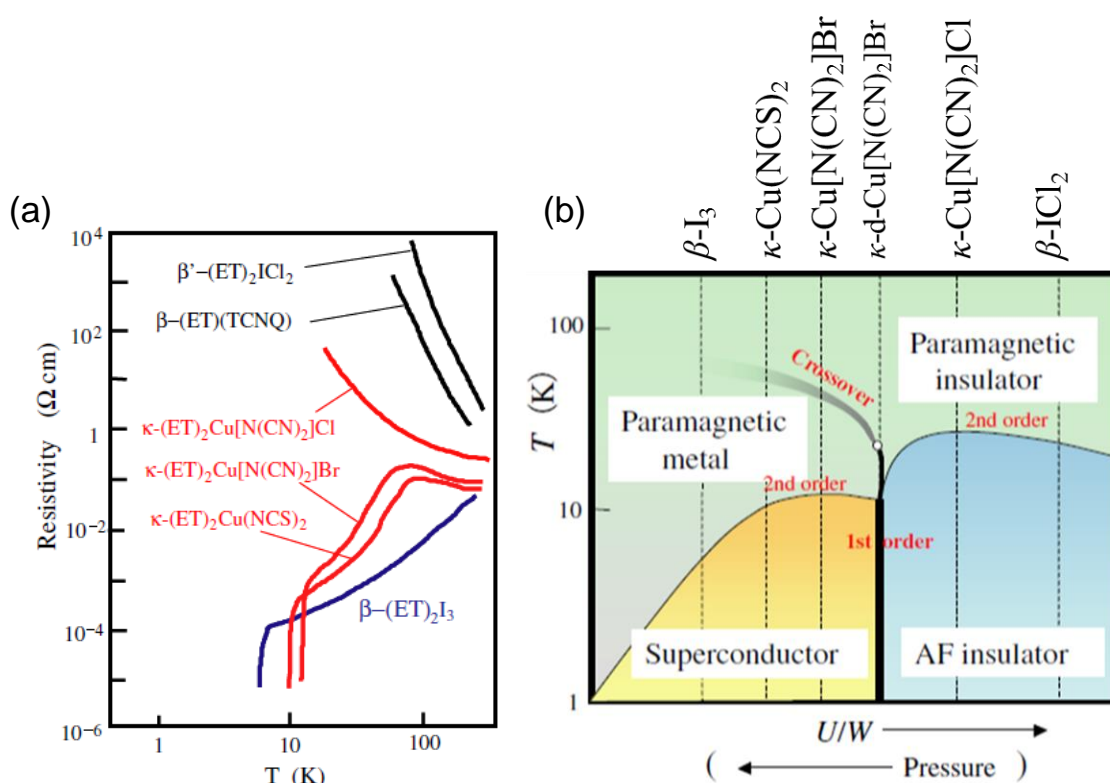


図 5-2 (a)ダイマーモット系 ET 塩の抵抗の温度依存性。(b)電子相図 [18]

電子状態の変化に伴って、赤外領域の光学スペクトルは大きく変化する。アニオンの置換による化学的圧力を系統的に変化させて、モット転移における光学スペクトルの変化を調べた研究が報告されている[82,86]。図 5-3(a)は、 $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$ の抵抗の温度依存性を示したものである。Br と Cl の比を変えることによって、系の電子状態は大きく変化する。 $x=85\%$ の塩は 50 K 以下で金属的になる一方で、 $x=23\%$ の塩は絶縁体となる。図 5-3(b)は、金属相($x=85\%$)における光学伝導度スペクトルである [82]。低エネルギーに向かって立ち上がるドルーデ的な応答が見られる。0.45 eV 付近には、ダイマー内遷移（ダイマーの反結合性軌道から結合性軌道への遷移）に対応するピークがある。また、0.2~0.3 eV には、ダイマー間の電子遷移に対応する構造が存在する。図中の赤い実線は、スペクトル形状をフィッティング解析した結果である。青線がダイマー内遷移、赤線がダイマー間遷移に対応するローレンツ振動子である。さらに、低エネルギー側のドルーデ成分と分子内振動に対応するピークを加えることにより、スペクトルがよく再現されている。

図 5-4(a-e)は、 $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$ の光学伝導度スペクトルである [82]。偏光は、c 軸に平行である。各図はアニオンの組成比 x に対応しており、それぞれスペクトルの温度依存性が示されている。Br と Cl の比 x と温度を系統的に変化させていくと、絶縁体から金属相へ試料の状態が変化するのに伴ってスペクトルが変化していく

ことがわかる。 $x > 70\%$ の金属の試料の場合（図(a-c)）には、低温（20 K）で低エネルギー側の光学伝導度が立ち上がるドルーデ的な挙動を示していることがわかる。一方、 $x < 70\%$ の絶縁体の試料においては（図(d,e)）、低温で低エネルギー側の光学伝導度が抑制され、ギャップ的になっている。モットギャップは遠赤外領域にあると見積もられる。

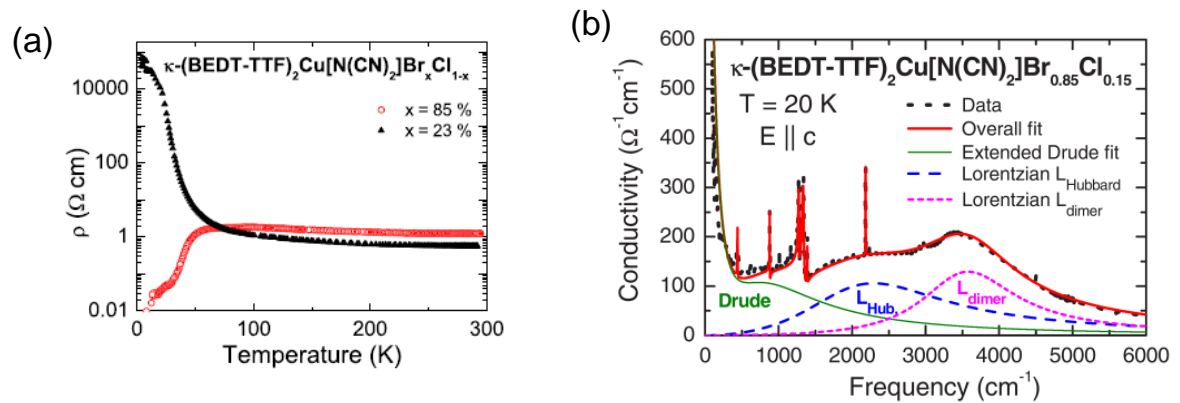


図 5-3(a) $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}_x\text{Cl}_{1-x}$ の抵抗の温度依存性 (b) 光学伝導度スペクトル [82]

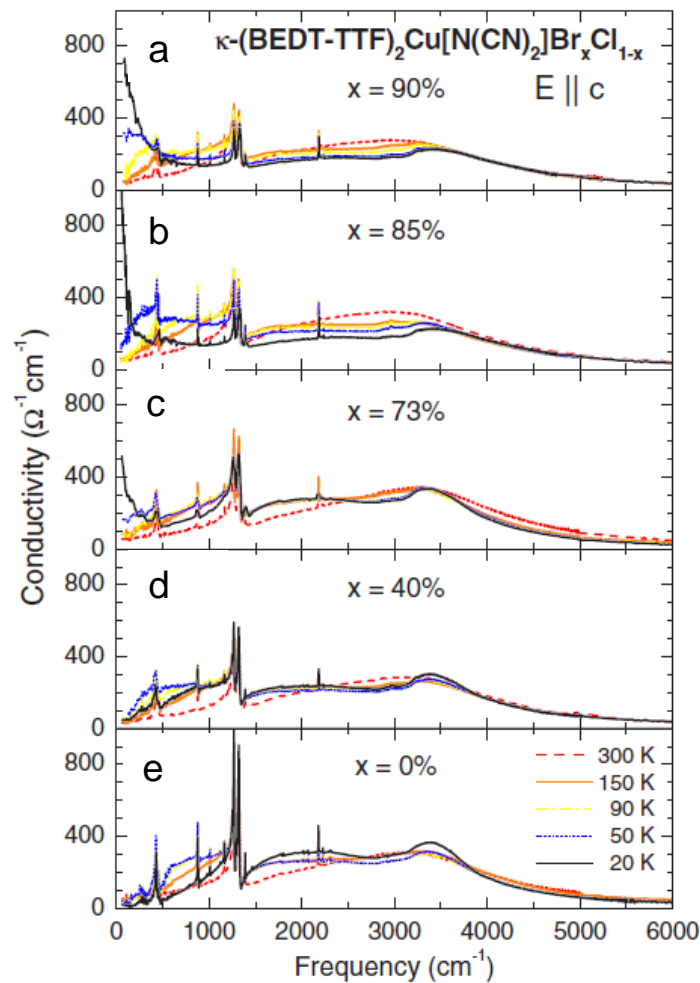


図 5-4 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}_x\text{Cl}_{1-x}$ の光学伝導度スペクトルの温度依存性。 [82]

上記のような化学的圧力だけでなく、物理的圧力によるモット転移の研究も行われている。特に、この系では、圧力媒体を用いる方法だけでなく、基板からの圧力を用いた方法によってもモット転移を起こすことができる[87,88]。この方法では、薄片試料を基板に載せ、冷却時における基板との収縮率の差を利用して基板から負の圧力を印加する。負圧を受けた場合、試料は相図上で絶縁体の方向へ向かう。図 5-5(a)は、それぞれ基板無し、Si 基板上、ポリスチレン基板上の κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br の抵抗の温度依存性である。基板無しの試料とポリスチレン基板上の試料では低温で抵抗が減少しており、系は金属相になる。さらに冷却すれば、超伝導相へと転移する。それぞれの試料では負圧が無い場合、同図(b)の相図の黒および赤矢印に示すような軌跡をたどる。一方、Si 基板上の試料は低温で絶縁体となる。低温に冷やしたとき、Si 基板の収縮率は、 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br のそれと比較すると小さい。そのため、同図(b)の青矢印に示すように、試料は基板からの負の圧力を受けて相図上の位置が変化し、絶縁体になったと理解することができる。

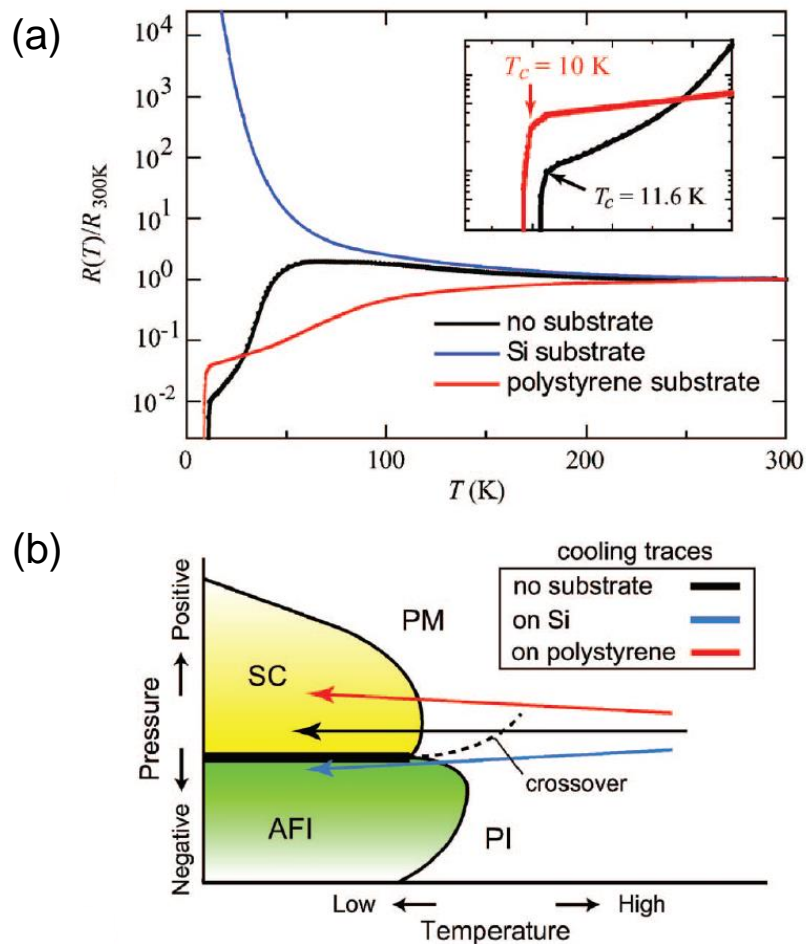


図 5-5 (a)基板上の κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br の抵抗の温度依存性。(b)基板からの圧力による相図上の変化。[87]

5.1.2 κ -(d-ET)₂Cu[N(CN)₂]Br の光誘起絶縁体－金属相転移

κ -(d-ET)₂Cu[N(CN)₂]Br (κ -d-Br)は、図 5-2 にあるように、電子相図上で相境界近傍に位置する絶縁体である。そのため、外場によって絶縁体－金属相転移が容易に起こることが期待される。この節では、先行研究として光によって κ -d-Br の絶縁体－金属相転移を起こした研究について紹介する[83]。

図 5-6(a)に示すのは、10 K における κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br (κ -Br)と κ -d-Br の反射スペクトルである。それぞれ、金属相と絶縁体相のスペクトルに対応する。同図(b)の丸は、ポンプ光照射後 2 ps における過渡反射率変化スペクトルを示している。ポンプ光のエネルギーは 0.89 eV、励起密度は 0.1 mJ/cm² である。このポンプ光のエネルギーは、ダイマー内遷移とダイマー間遷移のいずれのエネルギーよりも十分大きく、それらの両者を励起していると考えられる。光励起によるスペクトル変化は、 κ -Br と κ -d-Br の反射率スペクトルの差分（緑実線）と概ね一致しており、絶縁体から金属相への転移が生じたことを示唆している。光励起によるスペクトル変化は、 κ -Br と κ -d-Br の反射率差分の 20%程度である。このスペクトル変化とポンプ光の励起密度から、1 光子あたり約 50 ダイマーが金属化したと見積もられている。

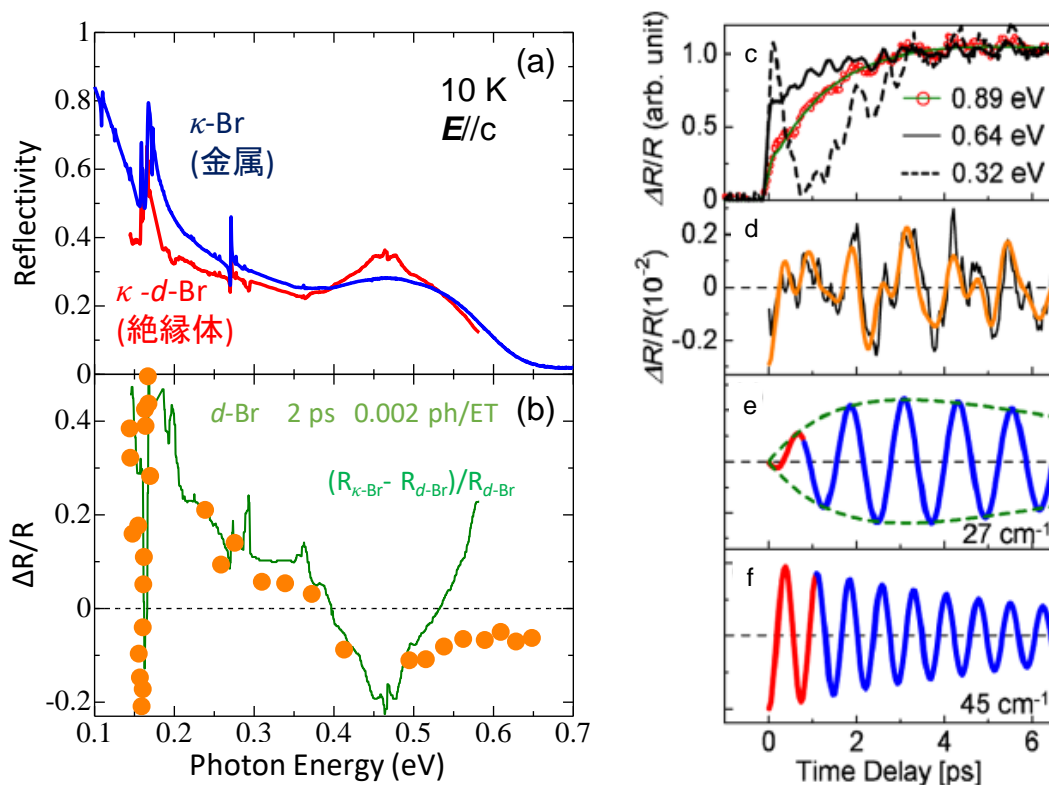


図 5-6 (a) κ -Br (青線) と κ -d-Br (赤線) の反射率スペクトル。 (b) 0.89 eV 光励起による過渡反射率変化スペクトル (橙丸)。実線は κ -Br と κ -d-Br の反射の差分スペクトル。 (c) 0.26 eV 反射率変化の時間発展。判例はポンプ光の光子エネルギーを示す。 (d-f) 振動成分と、フィッティング曲線。 e, f は解析から得られた各振動成分。 [83]

0.26 eV のプローブ光の反射率変化のダイナミクスを、図 5-6(c)に示す。これは、金属化のダイナミクスを反映している。ポンプ光の光子エネルギーは、0.89 eV、0.64 eV、および、0.32 eV である。ポンプ光のエネルギーを変化させると、反射率変化のダイナミクスも変化する。0.89 eV で励起した場合、反射率変化は 1.1 ps の時定数で立ち上がる。その後、70 ps 程度の時定数で緩和していく。相転移が光キャリアドーピングによるものであれば、サイト間のトランスファーエネルギーの時間スケールで金属化が生じてよい。その時間スケールは、約 40 fs であるので、この測定的时间分解能（約 180 fs）では、瞬時応答的な立ち上がりが観測されると考えられる。しかし、実際に測定された信号の立ち上がりの時定数はそれより長いため、光キャリア生成ではなく、分子の変位によって転移が起きている可能性が指摘されている。すなわち、光照射によってダイマーの反結合性軌道から結合性軌道への遷移が起こると、ET 分子の二量体化が弱まり分子間距離が増加する。その結果、ダイマー内のトランスファーエネルギー t_{dimer} が減少する。これによってダイマーの実効的なオンサイトクーロン反発 $U_{\text{dimer}} (\sim 2t_{\text{dimer}})$ が減少し、金属化が起こるのではないかと解釈されている。

図 5-6(d)は、0.89 eV のポンプ光照射による反射率変化のダイナミクスから抽出した振動成分である。振動成分には、同図(e)および(f)に示すように、 27 cm^{-1} および 45 cm^{-1} の振動モードが含まれている。いずれも位相は \cos 型である。この 2 つのモードはラマン散乱スペクトルで観測されており、分子間振動であると考えられる。 45 cm^{-1} のモードは瞬時に立ち上がっているが、緑の破線に示すように 27 cm^{-1} のモードは時定数 1 ps で立ち上がっている。これは金属化の時定数(1.1 ps)に近いので、 27 cm^{-1} のモードは相転移に関係していると考えられる。光励起によって絶縁体相が安定でなくなり、 45 cm^{-1} のモードが瞬時に誘起されたあと、金属相の生成に寄与する 27 cm^{-1} のモードが生じる。このようなモードの候補として、ダイマーを構成する分子間の距離を変調するような分子変位があげられる。このようなモードは、ダイマー内のトランスファーエネルギー t_{dimer} を変調するため、電子相間の大きさも変調することになる。このような振動成分が観測されたことは、光照射によって分子変位が起きた結果、上述したような t_{dimer} の減少、すなわち、 U_{dimer} の減少を通して電子相関効果が小さくなり相転移に至るという描像を裏付けている。

5.2 本研究の目的

前節で、モット絶縁体の状態にある κ 型 ET 塩にダイマー間遷移やダイマー内遷移よりも大きい光子エネルギーを持つ光を照射すると、金属化が起こることを紹介した。ダイナミクスの解析からは、分子変位が生じてオンサイトのクーロン反発エネルギーが減少した結果、金属化が起こると解釈されている。しかし、これは従来の光誘起モ

ット絶縁体－金属転移の研究からすると、やや特殊な例であるといえる。本来、光誘起モット絶縁体－金属転移は、有機モット絶縁体や銅酸化物などで観測されているように、光キャリア生成によるフィリングの変化を通じた、電子系の変化によって生じる[5,6]。この場合は、トランスファーエネルギーの逆数程度の時間スケールで高速に金属化が起こる方が自然である。

電子的に起こる光誘起モット絶縁体－金属転移の実時間観測は、モット転移における電子系のダイナミクスを明らかにすると同時に、格子系のダイナミクスを明らかにできる可能性があるという点で重要である。モット転移は強相関電子系の物理学における中心的なテーマであるが、 κ 型 ET 塩のモット転移における電子－格子相互作用の役割は論争があり未解明の問題であるからである。従来の光誘起相転移の研究では、光子エネルギーが大きな光パルスを用いているため、光励起直後から余剰なエネルギーが系に放出され系の温度が上昇する。そのため、モット転移における電子系や格子系の変化を精密に検出することが難しいという問題があった。そこで、本研究では、ギャップよりもはるかに光子エネルギーの小さいテラヘルツパルスを用いて、光誘起モット絶縁体－金属転移を起こすことを試みた。対象とするのは、第4章と同様、 κ 型 ET 塩である。第4章では、相境界から離れたモット絶縁体の状態にある κ 型 ET 塩にテラヘルツパルスを照射することにより、電荷秩序強誘電相に転移させることに成功した結果を述べた。本章の研究では、相境界に近く、ギャップの小さい物質にテラヘルツパルスを照射することで、モット絶縁体－金属転移が起こることを示す。

テラヘルツ電場による相転移の実験としては、第1章で説明したように、 VO_2 の絶縁体－金属転移の研究が報告されている[45]。この実験では、高電場によって生成したキャリアを加速し、それによる系の温度上昇によって金属化が起きていた。しかし、転移には 7~9 ps 程度を要し、また、転移を引き起こすために 1 MV/cm 以上の非常に強い電場強度が必要であった。これは、 VO_2 の絶縁体－金属転移が、大きな構造変化を伴う相転移であるためである。そのため、テラヘルツパルスによる高速かつ高効率のモット絶縁体－金属相転移はいまだ実現されていないのが現状である。テラヘルツパルスによる相転移を起こすには、構造変化の小さい電子的な相転移に注目するのが有効である。理論的な研究から、モット絶縁体に強電場を印加すると、量子トンネル効果を通してキャリアが生成し、金属化が生じることが指摘されている [89]。これは、電場による絶縁破壊ととらえることもできる。これらの研究を踏まえ、本研究では、相境界に近いモット絶縁体の状態にある κ 型 ET 塩を対象として、高強度のテラヘルツパルスを励起光としたテラヘルツポンプ・中赤外－近赤外プローブ分光測定を行った。また近赤外光励起の実験も行い、テラヘルツパルスによる金属化と光による金属化の効率の比較や、その転移の機構の違いについて議論を行った。

5.3 テラヘルツパルスポンプ・中赤外プローブ分光測定

試料の配置と定常吸収スペクトル

本研究の対象は、 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br (κ -Br)の薄片試料である。測定は透過配置で行うため、厚みが 0.6 μ m の試料を用意した。試料の最も大きい面は *ac* 面である。このような薄い試料は、低温に温度変化させるときに割れてしまう可能性があるため、テラヘルツ領域で透明であるダイヤモンドを基板として用いている。図 5-7(a)に、試料の断面図を示す。実際には、試料を張り付けたダイヤモンド基板を、直径 1 mm 程度のピンホール上において測定を行っている。

5.1 節で述べたように、基板からの圧力効果によって、このような薄片試料の状態を制御することができる。 κ -Br とダイヤモンドの線膨張率は異なるため、温度を低温にした場合、試料と基板の収縮の度合いが異なることになる。図 5-7(c)は、 κ -Br とダイヤモンドの線膨張率から求めた、それぞれの長さの温度変化である。 κ -Br の長さの温度変化は、ダイヤモンドのそれよりも大きい。そのため、 κ -Br をダイヤモンド基板にのせて冷却すると、低温において試料の収縮が阻まれ、ダイヤモンドから負圧を受けることになる。同図(b)の相図から、負の圧力を受けた場合、金属相であった κ -Br は絶縁体的な傾向を示すことが予想される。

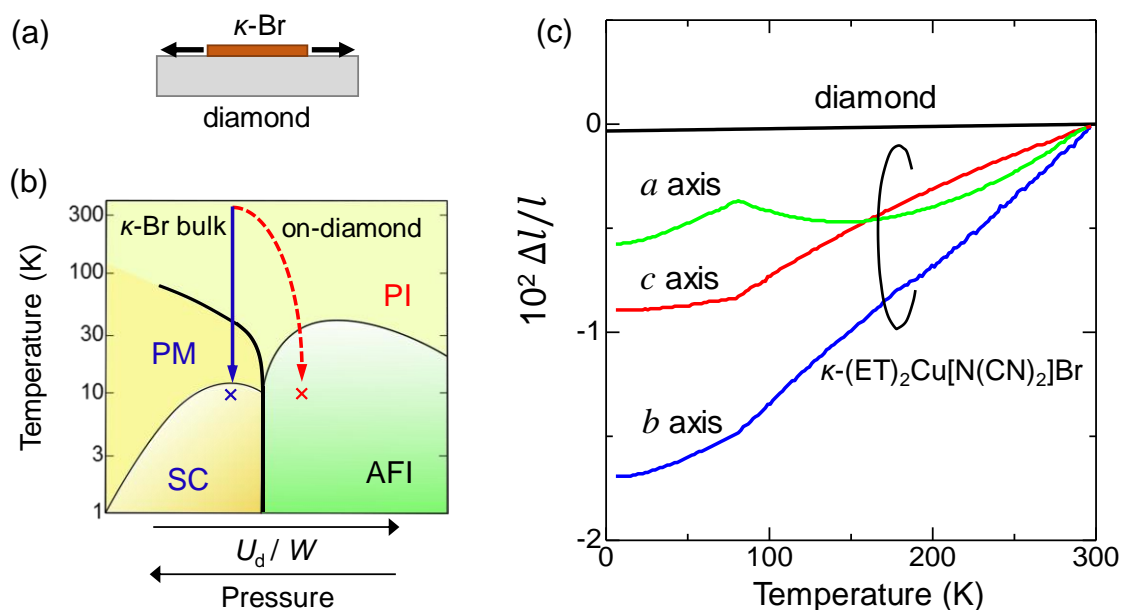


図 5-7 (a)基板上の試料の図。(b)電子相図。青線がバルク、赤線が基板上の試料。PM、SC、PI、AFI はそれぞれ、常磁性金属、超伝導、常磁性絶縁体、反強磁性絶縁体を示す。(c) κ -Br とダイヤモンドの収縮率の温度変化。

図 5-8 の青実線が、赤外領域におけるダイヤモンド基板上の κ -Br の光学密度(optical density : OD)スペクトルである。測定温度は 10 K、偏光は $E//c$ としている。縦軸は吸

収の大きさを表している。このスペクトルは、測定した反射率、透過率スペクトルから、

$$OD = -\log\left(\frac{T_{\text{sub,sam}}}{T_{\text{sub}}} \frac{1 - R_{\text{sub}}}{1 - R_{\text{sub,sam}}}\right) \quad (5.1)$$

の公式を用いて求めたものである。 $T_{\text{sub,sam}}$ と T_{sub} はそれぞれ基板上の試料と基板の透過率、 $R_{\text{sub,sam}}$ と R_{sub} はそれぞれ基板上の試料と基板の反射率である。 $R = R_{\text{sub,sam}}$ と $T = \frac{T_{\text{sub,sam}}}{T_{\text{sub}}}$ のスペクトルを、図 5-9(a,b)に示した。 R_{sub} はダイヤモンドの屈折率から求めた。スペクトルの低エネルギー側の大きな波うちは、試料が非常に薄いため、基板における干渉が現れたものである。図 5-8 の赤破線に示すように、この波うちの中心をとると、30 meV 以下では吸収がなくなっており、ギャップが開いていることがわかる。これは、確かに基板からの負圧を受けて、試料が絶縁体化したことを示している。またギャップの大きさは、30 meV と見積もられる。0.4 eV にあるピークは、ダイマーの反結合性軌道から結合性軌道への遷移である。また、0.3 eV にも、ダイマー間の電子遷移に対応するピークが存在する[82]。

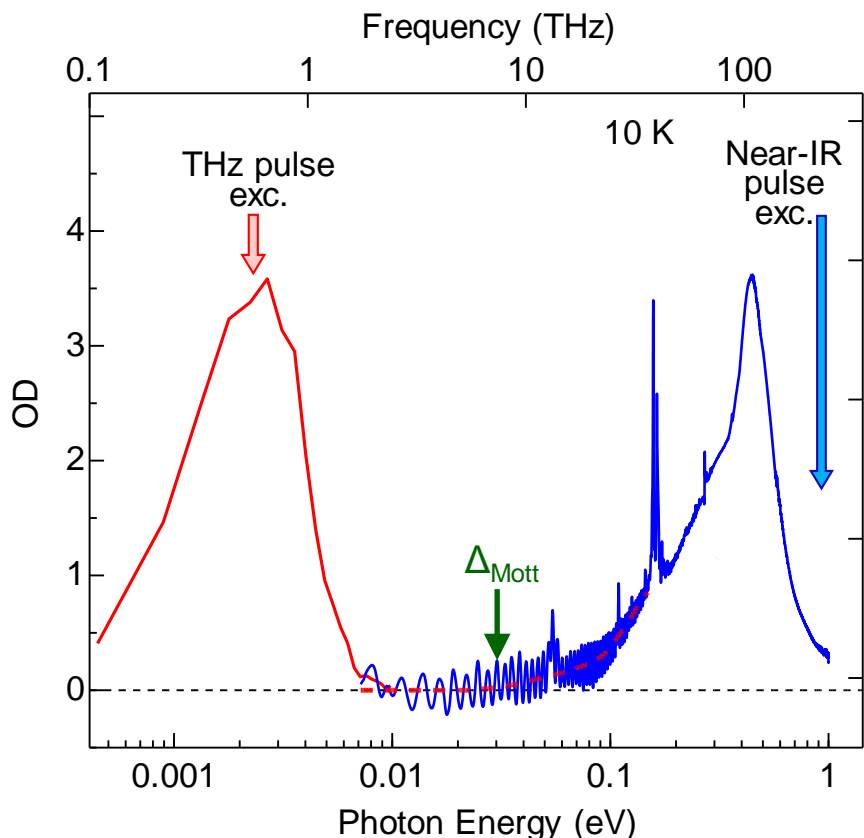


図 5-8 10 K におけるダイヤモンド基板の κ -Br の光学密度(OD)スペクトル。赤線はポンプ光として用いたテラヘルツパルスのパワースペクトル。青矢印は近赤外光ポンプの光子エネルギーを示す。

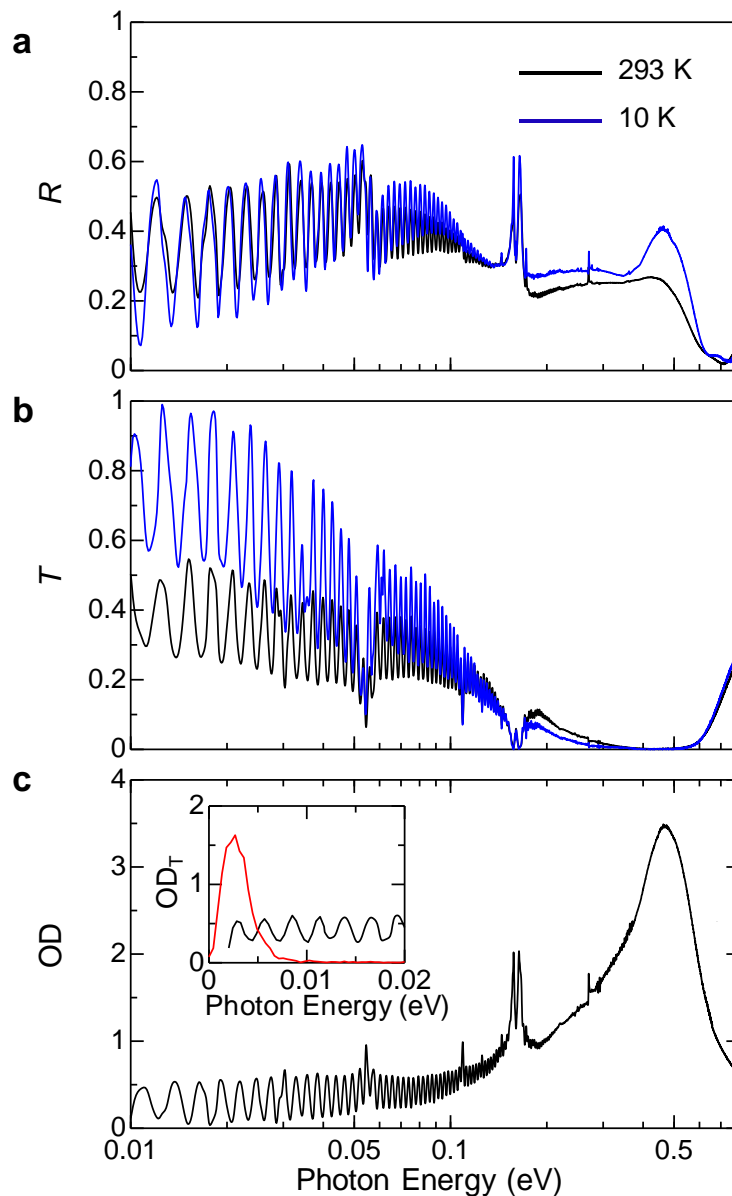


図 5-9 (a)ダイヤモンド基板の κ -Br の反射スペクトル (b)透過スペクトル (c)293 K における OD スペクトル。インセットに示すのは、反射率を考慮していない $OD_T = -\log(T)$ のスペクトルで、テラヘルツ分光と FT-IR の結果をつないだもの。赤線は励起光として用いたテラヘルツパルスのフーリエ変換スペクトル。

テラヘルツパルスポンプ・赤外吸収プローブ測定

図 5-10(a)に、金属相（赤線）と絶縁体相（黒線）における定常吸収スペクトルを示す。同図(b)のインセットに、テラヘルツポンプ・赤外プローブ測定の実験配置を示している。実験では、赤外光をプローブとして、その吸収変化を測定している。ポンプ光として用いたテラヘルツ電場波形とフーリエ変換スペクトルは、それぞれ図 5-11(b)と図 5-8 の赤線である。最大電場強度は、180 kV/cm である。

テラヘルツパルス照射後 0.7 ps における吸収変化スペクトルとプローブ光の吸収変化ダイナミクスを、それぞれ、図 5-10(b)赤丸と図 5-11(a)下部に示す。ここで、時間原点は、テラヘルツパルスの二乗の波形（同図(a)赤線）がピークをとる時間と定義している。テラヘルツパルスの照射によって、0.4 eV に位置する吸収ピーク（ダイマー間やダイマー内の電子遷移に対応する）の振動子強度は減少する。一方、0.3 eV 以下の低エネルギー領域の吸収は、エネルギーの低下とともに単調に増加していく。このような応答の起源として、電場による電子遷移の振動数シフト（シュタルクシフト）が考えられるが、この解釈は、後で議論するように否定される。この応答は、以下で述べるように、電場によるキャリア生成に起因する金属化によるものと考えられる。

図 5-10 (b)の実線は、金属相(OD_M)から絶縁体相(OD_I)の吸収スペクトルを差し引いた差分のスペクトル(OD_M-OD_I)である。これは、絶縁体—金属転移が起きた場合のスペクトルの変化に対応するものであるが、テラヘルツパルスによる吸収変化スペクトルはこの差分とよく一致していることがわかる。この結果は、テラヘルツパルスによって金属化が起きたことを示している。また、吸収変化のダイナミクス（図 5-11(a)）は、テラヘルツパルスの照射後急激に立ち上がり、約 5 ps の早い緩和と約 100 ps の遅い緩和によって基底状態へと戻る。このような吸収変化の急激な立ち上がりは、5.1.2 節で紹介した κ -d-Br の金属化の遅い立ち上がりとは対照的である。テラヘルツパルスによる金属化が格子変形によるものではなく、キャリア生成による電子的な応答に由来するものであることを示している。また、ダイナミクスには、振動成分が重畳している。これは、相転移の際に生じる分子変位をきっかけとして起こる格子振動に由来するものと考えられる。ダイナミクスについては、後に詳細に解析を行う。

また、実際にどの程度のキャリアが生成しているかは、過渡吸収変化スペクトルと絶縁体—金属転移の際の差分スペクトルを比較することによって見積もることができる。図 5-10(b)に示すように、テラヘルツパルス（最大電場強度 180 kV/cm）による過渡吸収変化スペクトルは、差分スペクトル(OD_M-OD_I)の 0.11 倍と一致する。単純にキャリア数と吸収変化が比例すると仮定すると、この結果から、テラヘルツパルスによって金属相の 11%の量のキャリアが生成していると考えることができる。 κ -Br のバルク結晶の金属相における光学スペクトルの解析から、金属相におけるキャリア数はダイマーあたり 0.5 個と見積もられる[90,91]。したがって、180 kV/cm のテラヘルツパルスによるキャリアの生成量は、ダイマーあたり 0.055 個と見積もられる。

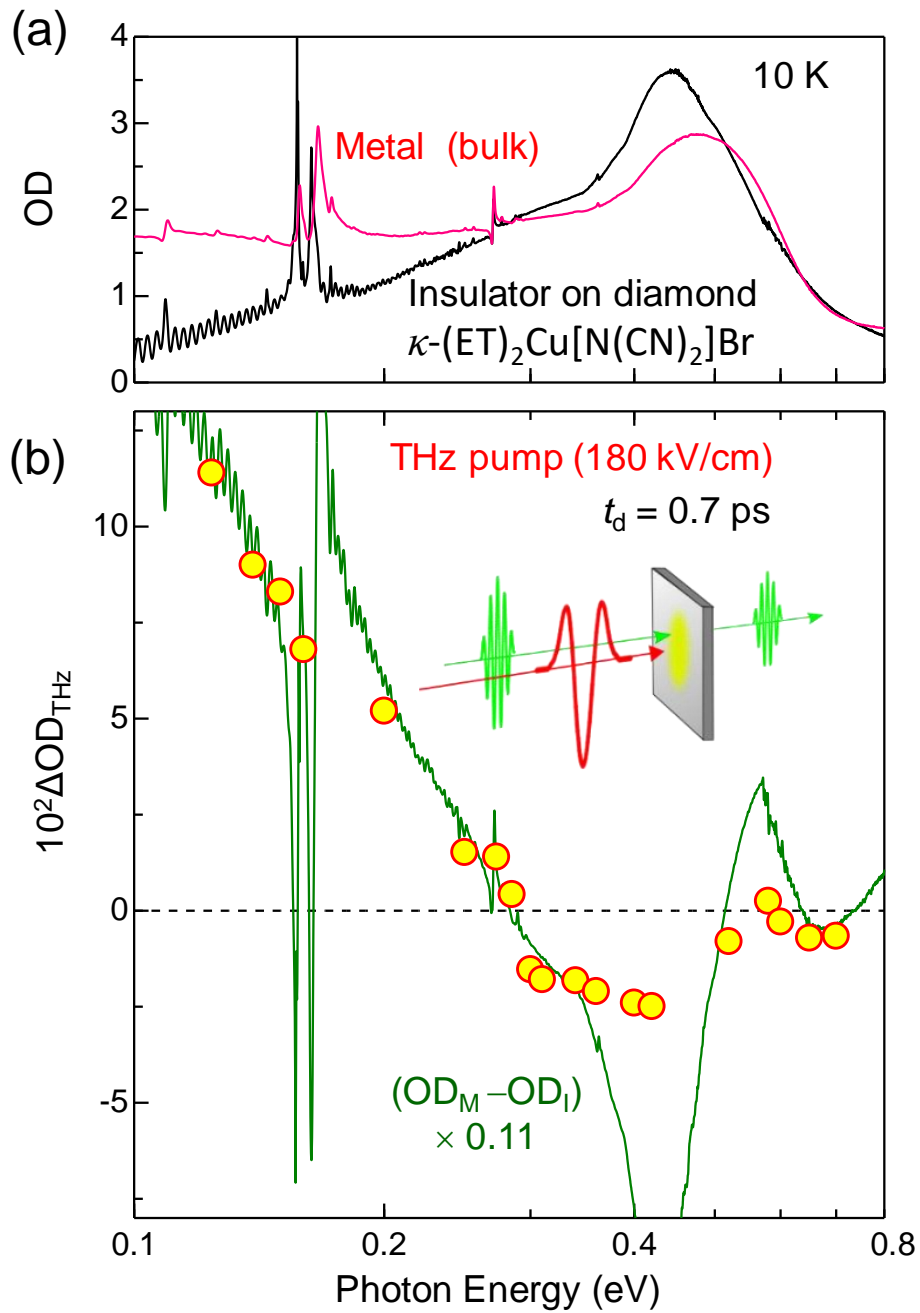


図 5-10(a) κ -Br の金属相と絶縁体相における定常吸収スペクトル。(b)テラヘルツパルスによる過渡吸収変化スペクトル。実線は金属と絶縁体の差分スペクトル。インセットは実験配置。

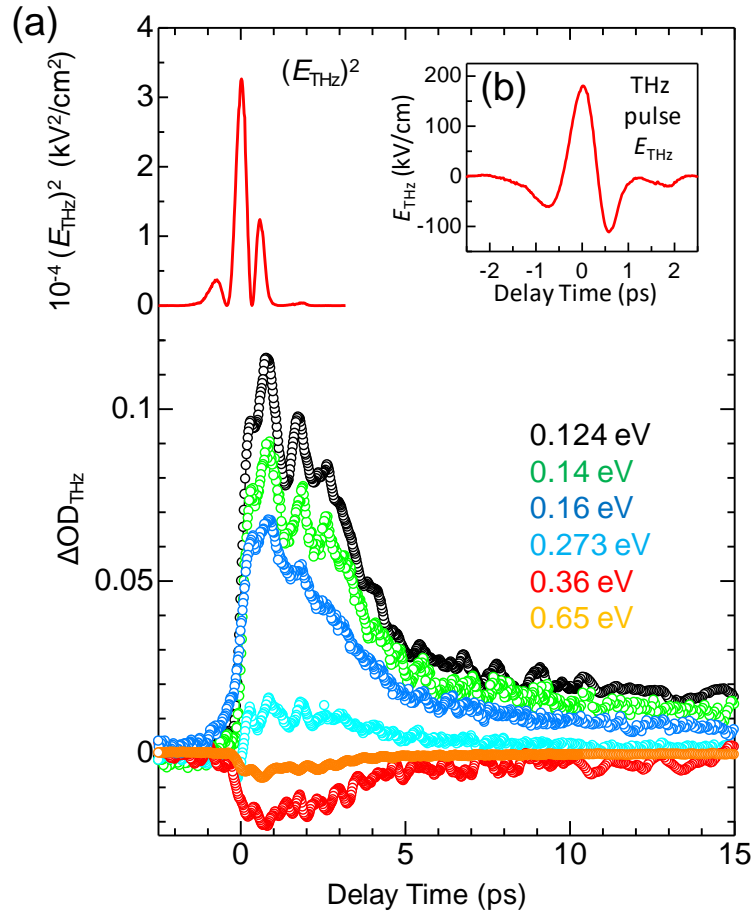


図 5-11(a)テラヘルツ電場波形の二乗（赤線）とプローブ光の過渡吸収変化ダイナミクス。(b)テラヘルツ電場波形。

次に、テラヘルツパルスによる金属化の機構について考える。これについて議論するには、まず、テラヘルツパルスによるキャリアの実励起が存在するかどうかを考える必要がある。テラヘルツパルスのパワースペクトルは、図 5-8 や図 5-9(c)インセットに示すように 3 meV にピークをもつ。一方 10 K におけるこの系のモットギャップは 30 meV であるため、テラヘルツパルスの光子エネルギーはモットギャップよりはるかに小さく、直接の実励起は全く生じないはずである。また、多光子吸収の効果もほとんどないと考えてよい。すなわち、テラヘルツパルスの効果は、電場の効果と考えるのが妥当である。

テラヘルツ電場による吸収スペクトルの変化の起源としてまず考えられるのは、シュタルク効果である[92]。この効果では、テラヘルツ電場によって基底状態 $|0\rangle$ と励起状態 $|1\rangle$ が混成し、 $|0\rangle$ から $|1\rangle$ への遷移のエネルギーがシフトする。この場合はダイマー間遷移に対応するピークが高エネルギー側にシフトすることによって、スペクトルが変化するという解釈である。このエネルギーシフトは、以下の式によって見積もることができる。

$$\Delta E_s = \frac{e^2 E_{\text{THz}}^2 \langle 0|x|1 \rangle^2}{\hbar} \left(\frac{\omega_1 + \omega_{\text{THz}}}{(\omega_1 + \omega_{\text{THz}})^2 + \gamma_1^2} + \frac{\omega_1 - \omega_{\text{THz}}}{(\omega_1 - \omega_{\text{THz}})^2 + \gamma_1^2} \right) \quad (5.2)$$

ここで、 E_{THz} と ω_{THz} は、それぞれ、テラヘルツ電場強度とテラヘルツパルス光子エネルギーである。また、 $\langle 0|x|1 \rangle$ 、 ω_1 、 γ_1 は、それぞれ、基底状態と励起状態間の双極子モーメント、励起状態のエネルギー、励起状態のダンピングを示す。図 5-12(a)に示すように、絶縁体相のスペクトルをダイマー間遷移、ダイマー内遷移に対応するローレンツ振動子でフィッティングすることにより、これらのパラメータを見積もった。基底状態から励起状態への遷移は、ダイマー間遷移（ $\omega_1 = 0.28 \text{ eV}$ ）に対応する。このフィッティングから、 $\langle 0|x|1 \rangle = 1.14 \text{ \AA}$ 、 $\gamma_1 = 0.38 \text{ eV}$ と見積もられる。テラヘルツパルスの電場振幅の値 $E_{\text{THz}} = 180 \text{ kV/cm}$ 、および、振動数 $\omega_{\text{THz}} = 0.7 \text{ THz}$ を用いると、 $\Delta E_s = 0.034 \text{ meV}$ が得られる。実際に、ダイマー間遷移の周波数を 0.034 meV だけ高エネルギーシフトしてスペクトル変化を計算したのが、図 5-12(b)の青実線である。同図のインセットはその拡大図である。実際の過渡吸収変化スペクトルは、この計算結果のスペクトルよりもはるかに大きく、また、スペクトル形状も異なる。この結果は、得られたスペクトルが、単純なシュタルクシフトによるものではないことを示している。

テラヘルツパルスによる電場効果としては、他に衝突イオン化が考えられる。半導体にテラヘルツパルスを照射すると、電場によってキャリアが加速され、高い運動エネルギーを得る。それが失われると、電子-正孔対が生成されてキャリア増幅が起こることが報告されている[93]。しかし、本研究で対象とした $\kappa\text{-Br}$ の定常スペクトルでは、 30 meV に明確にギャップが存在し、かつ、そのエネルギー以下では干渉の振幅が変化していないことから全く吸収が無いことが保障されている。すなわち、この系は非常にクリーンな系であり、余分なキャリアは、吸収で観測される範囲では全く存在しないことがわかる。そのため、元々存在するキャリアを加速する効果は起こりえない。また、半導体における衝突イオン化の実験では、キャリア生成のダイナミクスは数ピコ秒以上の時定数で立ち上がっている。後で議論するが、テラヘルツパルスによる金属化は 0.1 ps 以内に起こっており、時間スケールからも衝突イオン化は否定される。ただし、時間原点において電場効果でキャリアが生成した後、そのキャリアが電場で加速されて衝突イオン化が起こるという可能性もある[94]。図 5-11(a)の 0.124 eV の吸収変化の時間発展（黒丸）には、指数関数的な緩和成分では再現できない、 2 ps 程度の時定数で吸収が立ち上がる成分がある。これは、衝突イオン化に由来する応答である可能性がある。また、後で述べるように、ギャップを遥かに超えるエネルギーを持つ光でキャリアが生成した後は、高い運動エネルギーを得たキャリアが

他のキャリアを励起するという過程があってもよい。実際にこれは近赤外光励起の実験で観測されている。

また、テラヘルツパルスによって分子変位が誘起された結果、金属化が起きたということも考えられる。これは、5.1.2 節で紹介した先行研究と同様に、ダイマー内の分子間距離が増大し、ダイマー内のトランスファーが減少した結果、オンサイトクーロンエネルギーが減少したというものである。しかし、図 5-9(c)インセットに示すように、この物質のテラヘルツ領域のスペクトルには、赤外活性なピークは無いため、テラヘルツパルスによって格子振動を直接励起することはできない。また、この過程は、金属化にかかる時間が非常に短いことから否定される。先行研究においては、金属化は 1 ps の時定数で立ち上がる。一方テラヘルツパルスによる金属化は、0.1 ps 以内に起こり、電子的に転移が起きていることがわかる。

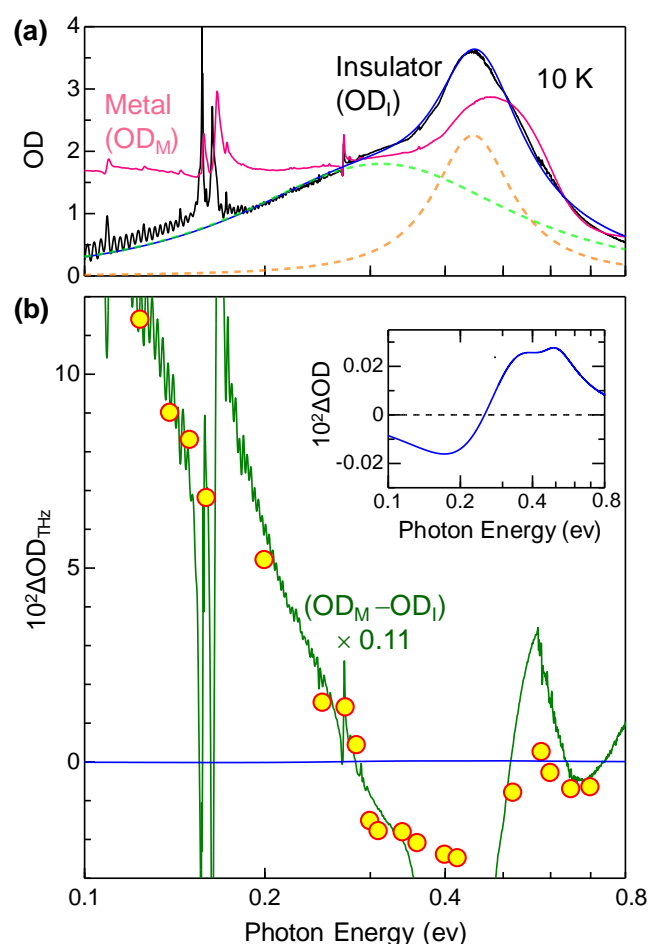


図 5-12(a)定常の金属と絶縁体相のスペクトル。青線は、ダイマー間遷移（緑破線）とダイマー内遷移（橙破線）のローレンツ振動子を仮定して得られた、絶縁体相のスペクトルのフィッティング曲線。(b)テラヘルツパルスによる過渡吸収変化スペクトルと絶縁体と金属相の差分スペクトル。青線は、ダイマー間遷移がシュタルクシフトした場合のスペクトル変化。インセットに拡大図を示す。

理論的な研究から、量子トンネル効果によってキャリアが生成し、それをきっかけに金属化が起こることが指摘されている[89]。図 5-13(a)に示すように、モット絶縁体では、オンサイトクーロンエネルギーの効果によって価電子帯にギャップが開いている。同図(b)のように電場を印加し、上部ハバードバンドと下部ハバードバンドが空間的に傾くと、トンネル効果によってダブロン（電子が二重占有された状態）とホロン（電子がいない状態）の対が生成される。この現象は、基底状態においてもゆらぎとして存在していたダブロン－ホロン対が、電場によって実励起になる現象と考えることができる。また、これは、バンド絶縁体における Zener トンネリング（強電場下で価電子帯と伝導帯が傾き、電子とホール対が生成される）と同様の現象である。このようにしてキャリアが生成された結果、同図(c)のようにギャップがつぶれて、金属化に至ると考えられる。

同じ理論的な研究から、電場下でトンネル効果が起こる確率 p は、以下のような依存性を持つことが示されている[89]。

$$p \propto E_{\text{THz}}(0) \exp\left(-\pi \frac{E_{\text{th}}}{E_{\text{THz}}(0)}\right) \quad (5.3)$$

ここで、 $E_{\text{THz}}(0)$ はテラヘルツ電場のピーク強度、 E_{th} はしきい電場である。この式から、電場によって生成されるキャリアの量は、電場強度に対して指数関数的に増加することがわかる。図 5-14(a)は、0.124 eV の吸収変化のダイナミクスを示したものである。様々なテラヘルツ電場強度で測定した結果を示している。0.124 eV は、本実験において最も低エネルギーのプロブであり、金属化の指標として使うことができる。同図(b)の白丸は、時間原点 $t = 0$ ps における吸収変化の電場強度依存性である。また同図(c)は、同様のプロットを両対数グラフで示したものである。図中の緑の破線は、 $E_{\text{th}} = 64$ kV/cm としたときの $E_{\text{THz}}(0) \exp\left(-\pi \frac{E_{\text{th}}}{E_{\text{THz}}(0)}\right)$ である。この理論曲線と実験結果が一致したことは、トンネル効果によってキャリアが生成し、それをきっかけに金属化が生じたことを示している。

また、しきい電場 E_{th} の値から、相関長という特徴的な距離を見積もることができる。この相関長は、モットギャップ Δ_{Mott} としきい電場 E_{th} を用いて、 $\xi = \frac{\Delta_{\text{Mott}}}{2E_{\text{th}}}$ という式で定義される。これは、基底状態においてダブロンとホロンがゆらぎとして存在する距離を示している。この相関長を計算すると 23 Å となる。ダイマー間の距離が 7.7 Å であるので、その約 3 倍の値である[85]。この結果は、ダイマーをユニットとすると、ホロンをあるサイトにおいたとき、ダブロンは波動関数が ± 3 サイト程度に広がっていることを示しているが、これは不自然な値ではないと考えられる。

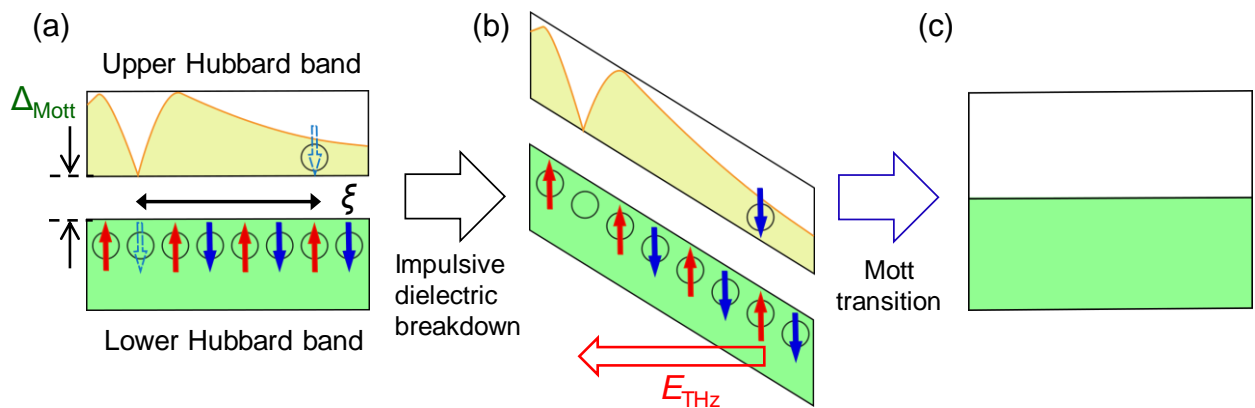


図 5-13(a)モット絶縁体のバンド構造の模式図。横軸はサイトを表す。上部はバンドバンドの実線は、ゆらぎとして存在するダブルローホロン対の波動関数を示している。(b)電場下でポテンシャルエネルギーが傾いた状態。ダブルローホロンが生成される。(c)キャリア生成をきっかけに、バンドギャップがつぶれた状態。

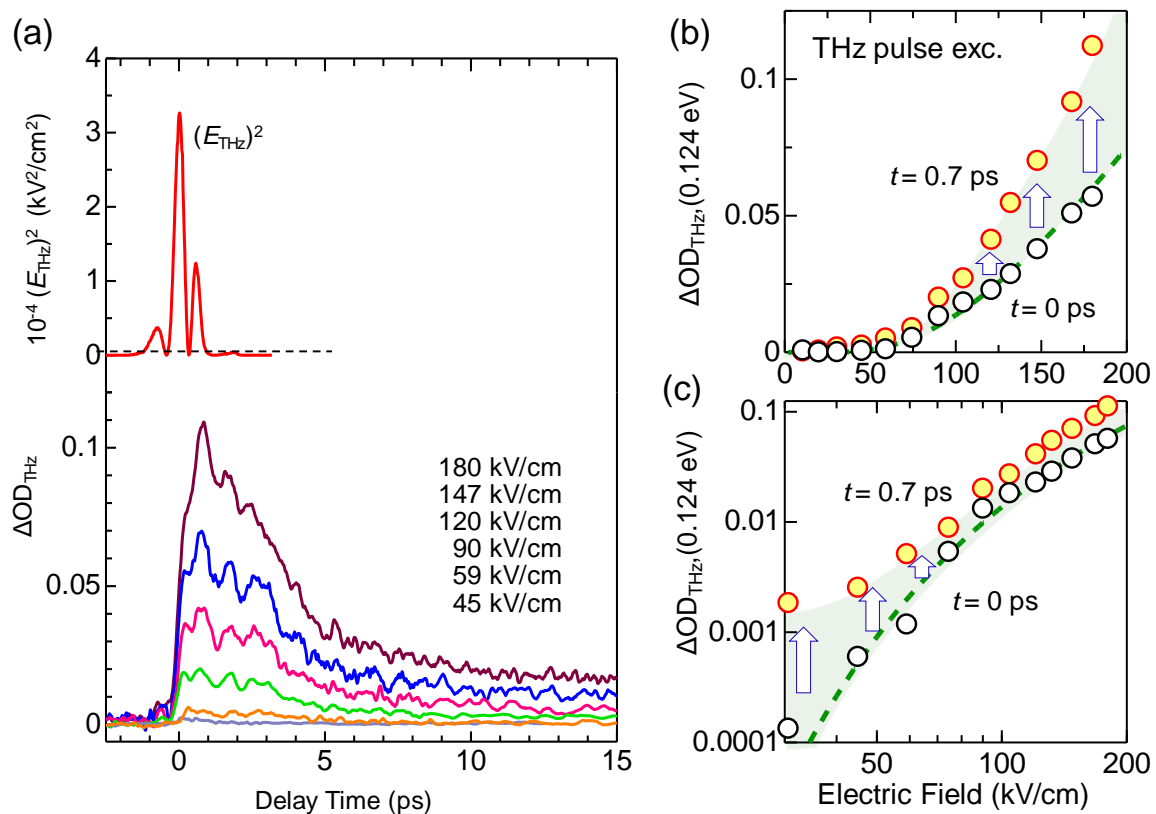


図 5-14(a)過渡吸収変化ダイナミクスの電場強度依存性。赤線は電場波形の二乗。(b)吸収変化の電場強度依存性のプロット。 $t=0 \text{ ps}$ と、 $t=0.7 \text{ ps}$ の結果を示す。緑実線は、 $E_{\text{THz}}(0) \exp\left(-\pi \frac{E_{\text{th}}}{E_{\text{THz}}(0)}\right)$ 。(c)図(b)を両対数プロットで示したもの。

図 5-14(b,c)の赤丸は、金属化が完了した $t=0.7\text{ ps}$ における吸収変化の電場強度依存性である。時間原点のプロットと対照的に、 $t=0.7\text{ ps}$ のプロットでは、低電場において実線で描かれた理論曲線から逸脱していることがわかる。これは、時間原点でキャリアが生成した後（図 5-13 中央）、さらに有限の時間でモット転移していること（図 5-13 右図）を示唆している。

金属化の時間スケールについて情報を得るため、吸収変化ダイナミクスの精密な解析を行った。図 5-15(a,b)に、それぞれ、強電場(170 kV/cm)と低電場(45 kV/cm)における吸収変化のダイナミクスを示す。赤線は、テラヘルツパルスの時間波形から求めた

$|E_{\text{THz}}(t')| \exp\left(-\pi \frac{E_{\text{th}}}{|E_{\text{THz}}(t')|}\right)$ の時間波形である。これは、トンネル過程が起こる確率の時間波形と考えてよい。同図(a)に示すように、強電場の場合は、吸収変化の立ち上がりがトンネル確率の波形に追従する。一方で、図(b)のように、低電場における吸収変化の立ち上がりがトンネル確率の波形よりも遅れており、また強電場の場合（図 5-15(b)橙破線）と比較しても遅い。

低電場における吸収変化の立ち上がりの時定数を見積もるため、以下のような式を用いてフィッティング解析を行った。

$$\text{OD}_{\text{THz}} \propto \int_{-\infty}^t |E_{\text{THz}}(t')| \exp\left(-\pi \frac{E_{\text{th}}}{|E_{\text{THz}}(t')|}\right) \times \left\{ \left[1 - \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_1}\right) \right] \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_2}\right) \right\} dt' \quad (5.4)$$

これは、トンネル確率の時間波形と指数関数の式を畳み込んだ表式である。パラメータの τ_1 は立ち上がりの時定数、 τ_2 は緩和時間を示している。図(b)中の青線が低電場のダイナミクスの解析の結果であり、 $\tau_1 = 0.13\text{ ps}$ 、 $\tau_2 = 2.4\text{ ps}$ によって実験結果がよく再現されている。

この立ち上がりの時定数である 0.13 ps が、モット転移に特徴的な時間スケールであると考えられる。この 0.13 ps は、同図(c)に示すように、 c 軸方向のダイマー間のトランスファーエネルギーの逆数である 0.12 ps と良く対応する[70]。つまりこの結果は、トンネル効果によるキャリア生成後、ダイマー間のトランスファーエネルギーで決定される時間スケールでギャップが崩壊し、転移が起こることを示唆している。一方、強電場では、時間原点ですでに多量のキャリアが生成される。このため、その後の電子状態変化による信号はそれほど大きくなく、同様な時間遅れを持つ応答が観測

され難いのではないかと考えられる。

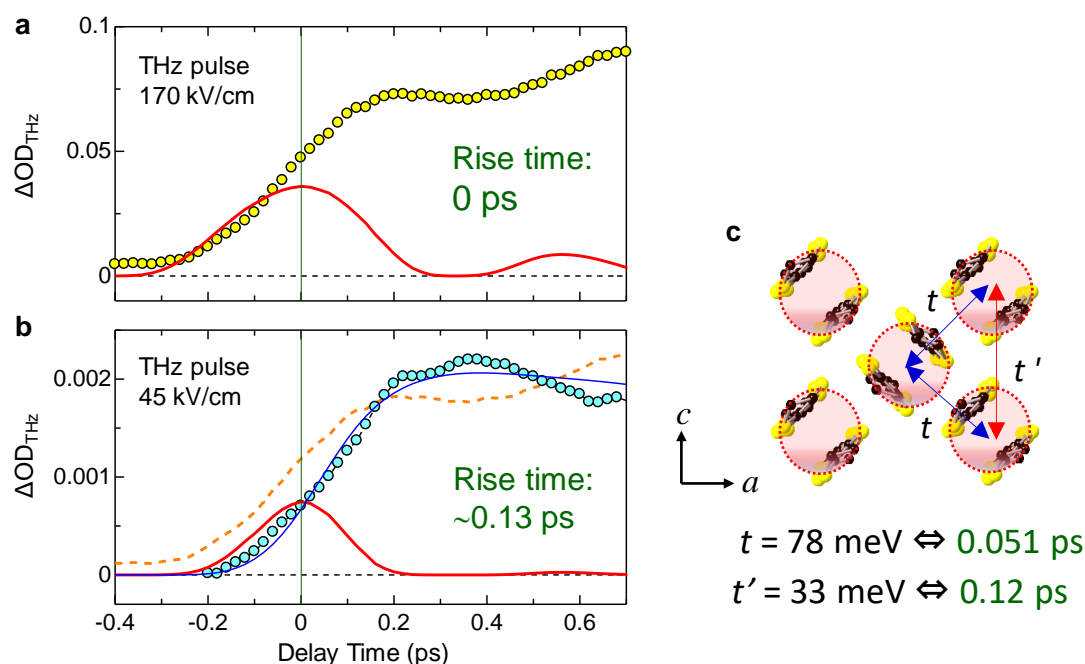


図 5-15 (a)電場強度が 170 kV/cm の場合の過渡吸収変化ダイナミクス。赤線は $|E_{\text{THz}}(t')| \exp\left(-\pi \frac{E_{\text{th}}}{|E_{\text{THz}}(t')|}\right)$ の波形。(b)74 kV/cm の場合。橙破線は 170 kV/cm の波形。青線はフィッティング曲線。(c)二次元面のトランスファーエネルギーの模式図。[70]

近赤外ポンプ・プローブ分光測定との比較

前節までに、ダイヤモンド基板上的 κ -Br に高強度テラヘルツパルス照射すると、トンネル過程によるキャリア生成をきっかけとして金属化が生じることを示した。一方で、先行研究で紹介したように、 κ 型 ET 塩においては、近赤外光の照射によっても金属化が起こる。図 5-16(a)は、定常の金属相と絶縁体相の吸収スペクトルを示す。同図(b)の赤丸および青丸は、それぞれテラヘルツパルス（最大電場強度 180 kV/cm）と 0.93 eV 近赤外パルス(25 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$)の照射による、 $t=0.7$ ps における過渡吸収変化スペクトルである。ポンプとプローブの偏光はいずれも $E//c$ である。近赤外光励起の場合の過渡吸収変化スペクトルは、テラヘルツパルス励起の場合と同様に、低エネルギーに向かって吸収が増加する金属的な振る舞いを示している。図 5-17(a,b)には、それぞれ、テラヘルツパルス励起と近赤外光励起の過渡吸収変化の時間発展を示している。プローブ光の光子エネルギーは 0.124 eV である。テラヘルツパルス励起の場合と同様に、近赤外光励起のダイナミクスは励起後急激に立ち上がり、緩和していく。

近赤外光パルスの光子エネルギーは 0.93 eV であり、ダイマー間遷移やダイマー内遷移のエネルギーよりも大きい。また、ポンプ光の照射後 1 ps 以内に金属化の応答が

観測されることから、状態が高速に切り替わる電子的な相転移であると考えられる。このことから、近赤外光励起の場合には、ギャップを超えて生成される光キャリアによってモット絶縁体—金属転移が起きていると結論される。これは、5.1.2 節で紹介した、 κ -d-Br の光誘起絶縁体—金属転移の実験とは異なる解釈である。後者においては、過渡吸収変化が 1 ps の時定数で立ち上がっており、格子の変化によって金属化が起きていると解釈されている。本研究と先行研究で金属化の機構が異なる理由は明らかではないが、本研究で使用した試料がより相境界に近いために、光キャリアの応答が支配的になっているのではないかと考えられる。

図 5-18 に、テラヘルツパルスの電場強度を面積あたりのエネルギー密度に換算した場合の吸収変化の励起密度依存性 (赤丸) を示す。0.93 eV 近赤外光を励起光にした場合の結果 (青三角) も合わせて示している。テラヘルツパルスの吸収は小さいため、テラヘルツ電場は結晶の深さ方向全体に作用していると考えてよい。一方、0.93 eV の光の侵入長は 0.9 μm であり、結晶の厚さ 0.6 μm と同程度であるため、この光励起の方も結晶全体に作用していることになる。この両者の場合の金属化の効率を比較するには、結晶に照射された光の面積あたりのエネルギー密度で比較するのが適当である。光励起の場合には、過渡吸収は線形に増加するのに対し、テラヘルツパルス励起の場合には指数関数的に増加していく傾向となっている。そのため単純な比較は難しいが、テラヘルツパルス励起の場合の転移の効率が十分に増大した励起密度 7.7 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ で金属化の効率を比較すると、テラヘルツパルス励起の場合の方が高い。こ 0.93 eV の光励起の場合には、モットギャップよりも遥かに高い光子エネルギーによる光キャリアの生成によって金属化が生じていた。この場合には、後述するように、余分なエネルギーによってキャリアを生成する過程も生じる。しかし、余分なエネルギーが格子振動に散逸し、逆に、キャリア生成 (金属化) には使われていないエネルギーも増加するのではないかと推測される。0.93 eV の光励起によるキャリアドーピングの場合は、後者の過程により転移の効率が低下する。その結果、テラヘルツ電場によるトンネル過程に比べて金属化の効率が低くなったのだと考えられる。

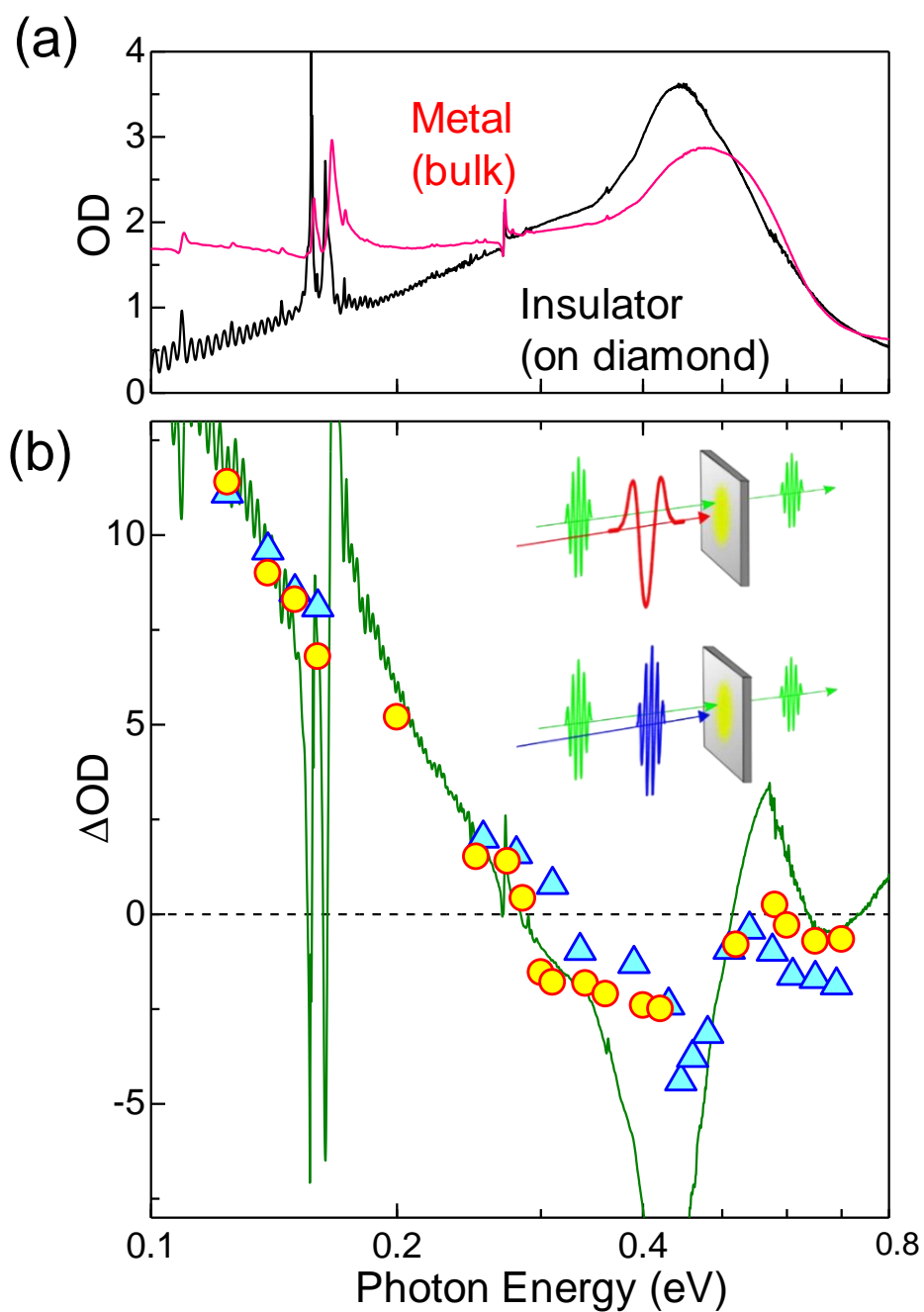


図 5-16(a)金属相と絶縁体相の定常吸収スペクトル。(b)近赤外光（青三角）またはテラヘルツパルス励起（橙丸）による過渡吸収変化スペクトル。実線は金属と絶縁体の差分スペクトル。

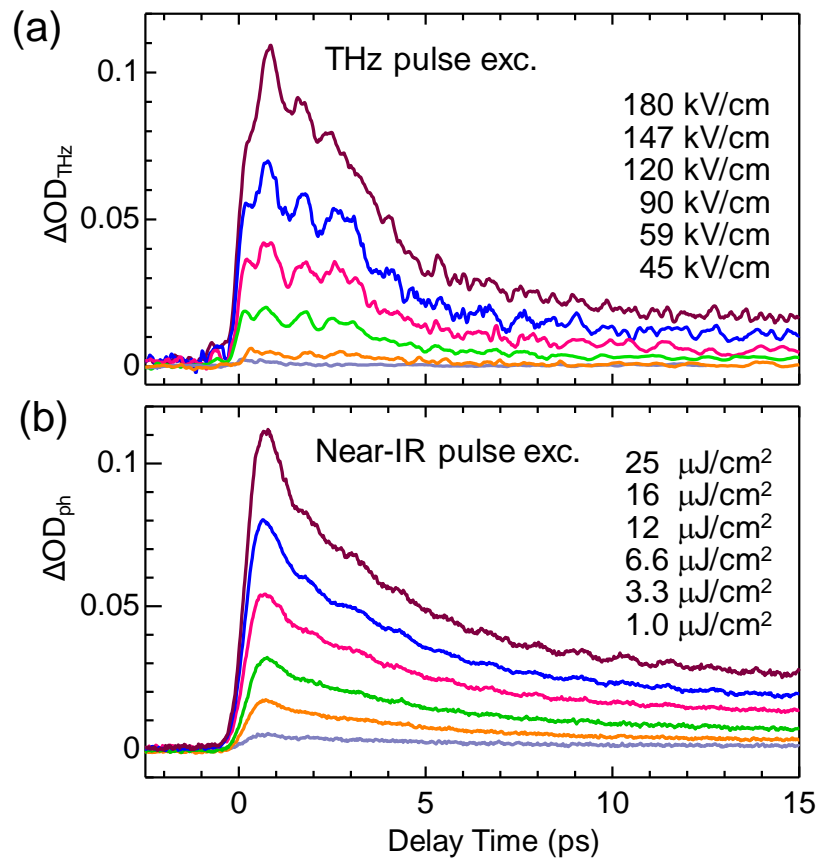


図 5-17 (a,b)テラヘルツパルス(a)か近赤外光(b)による過渡吸収変化ダイナミクス。プローブ光の光子エネルギーは 0.124 eV。

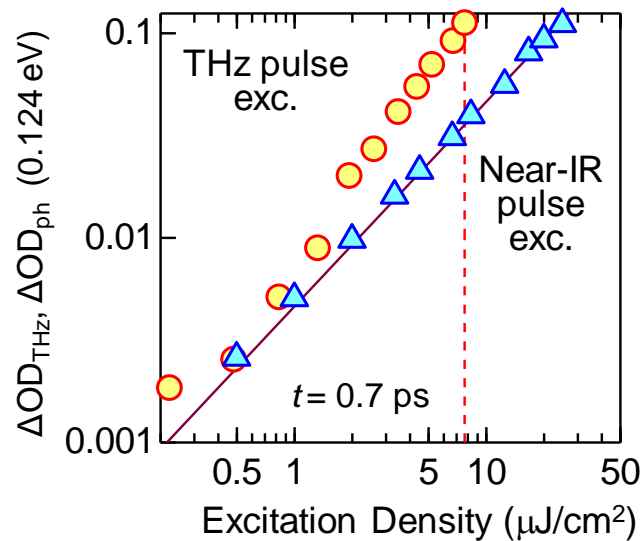


図 5-18 $t = 0.7$ ps における過渡吸収変化の励起エネルギー密度依存性。橙丸はテラヘルツパルス、青三角は近赤外光によるもの。紫実線は励起エネルギーに比例することを示す。

近赤外光励起によるキャリア生成量は、絶縁体と金属相の差分スペクトル($OD_M - OD_I$)との比較によって見積もることができる。励起光子密度が 3.7×10^{-4} photon/dimer の場合 (エネルギー密度が $7.7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ で、 $180 \text{ kV}/\text{cm}$ のテラヘルツパルスと同程度)、過渡吸収変化は $OD_M - OD_I$ の 3.3%なので、生成したキャリア量は、ダイマーあたり 0.018 個となる。励起光子密度と合わせて考えると、キャリア生成効率は、1 光子あたり 50 キャリアとなる。テラヘルツパルス励起の金属化の効率が近赤外光励起によるそれより大きいことを考えると、テラヘルツパルス励起の金属化の効率が非常に高いことがわかる。

図 5-16(b)に示すように、光励起とテラヘルツパルス励起による過渡吸収変化スペクトルはほとんど同じ形状を示しており、金属相の性質は近赤外光でもテラヘルツパルスでも変わらないと考えられる。光励起とテラヘルツパルス励起の違いは、過渡吸収変化ダイナミクスに現れている。図 5-19(a,b)に示すのは、それぞれ、テラヘルツパルス励起 (最大電場強度 $170 \text{ kV}/\text{cm}$) と近赤外パルス ($16 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) による原点付近の過渡吸収変化の時間発展である。プローブ光子エネルギーは、 0.124 eV である。図(a)の赤線はテラヘルツ電場の二乗の時間波形、図(b)の青線は $\exp(-(t/\delta)^2)$ ($\delta = 0.11 \text{ ps}$) で示した近赤外パルスの強度の時間波形である。図(b)の橙破線は、図(a)に示したのと同じ、テラヘルツパルスによる吸収変化のダイナミクスである。テラヘルツパルスによる吸収変化の立ち上がりは、 $170 \text{ kV}/\text{cm}$ の電場強度においては、テラヘルツ電場の二乗の波形に完全に追従している。しかし、近赤外光による吸収変化の立ち上がりは、近赤外パルス波形や、テラヘルツパルスによる吸収変化と比較して遅れていることがわかる。この立ち上がり時間は、以下のような式によって見積もられる。

$$OD_{ph} \propto \int_{-\infty}^t \exp\left(-\left(\frac{t}{\delta}\right)^2\right) \times \left\{ \left[1 - \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_d}\right) \right] \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau}\right) \right\} \quad (5.5)$$

τ_d 、 τ が、それぞれ、信号の立ち上がりと緩和時間に対応する。この式でフィッティングを行った結果が、図 5-19(b)の緑実線である。この解析から、近赤外光の場合の信号の立ち上がりの遅れは、 $\tau_d \sim 0.3 \text{ ps}$ と見積もられた。

光励起における吸収変化の立ち上がりの遅れの原因は、以下のように考えられる。ポンプ光の光子エネルギーは 0.93 eV であり、モットギャップエネルギー (30 meV) よりもはるかに大きい。そのため、光励起されたキャリアは大きな余剰の運動エネルギーを持ち、それによって付加的にキャリアが励起される過程があると考えられる。これは、衝突イオン化過程に相当する現象である[94]。図 5-20 に、この過程の模式図を示す。この過程を含め、1 光子当たり 50 個のキャリアが生成するのである。この過程に、 $\tau_d = 0.3 \text{ ps}$ の時間がかかっているのだと考えられる。一方で、テラヘルツパルス

励起の場合は、ダブロンーホロン対が元々ゆらぎとして存在しており、それらがトンネル過程によって実励起に変化する。この過程には時間遅れが生じず、信号はテラヘルツパルスに追従するのである。

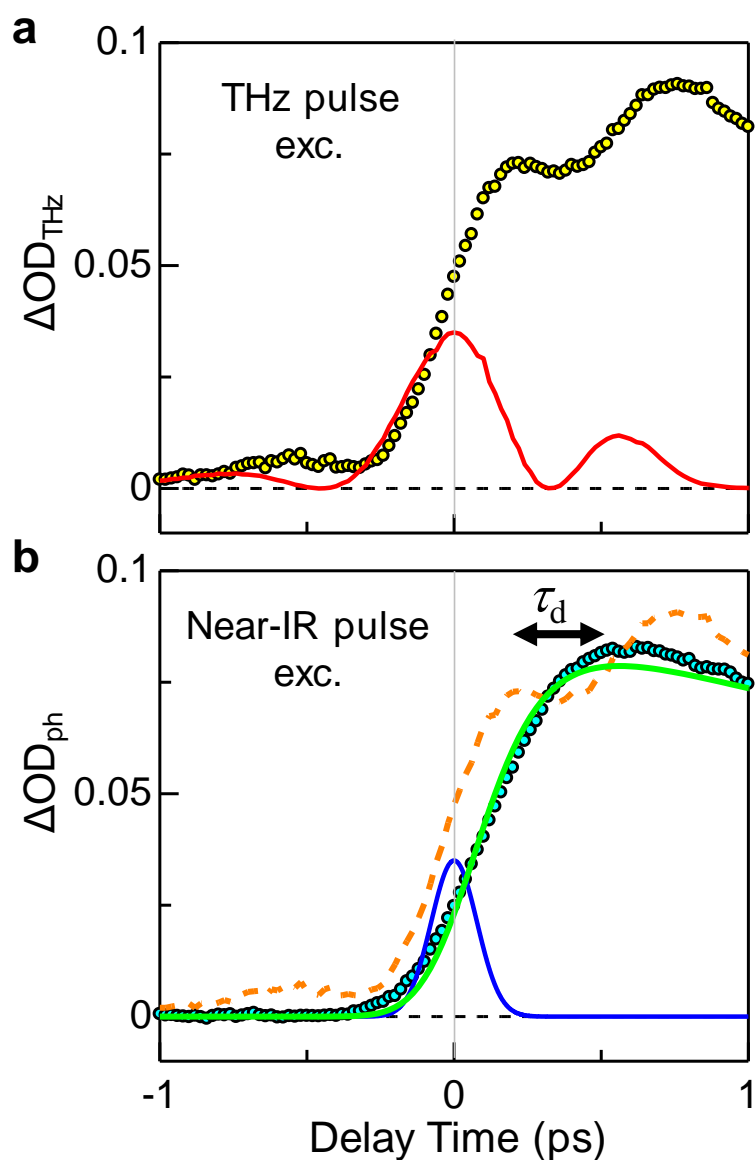


図 5-19(a)テラヘルツパルス(170 kV/cm)による過渡吸収変化ダイナミクス。赤線は電場波形の二乗。(b)近赤外光(0.93 eV、16 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$)による過渡吸収変化ダイナミクス。青線は光パルスの波形。橙破線は、図(a)はテラヘルツパルス励起のダイナミクス。緑実線は、フィッティング曲線。

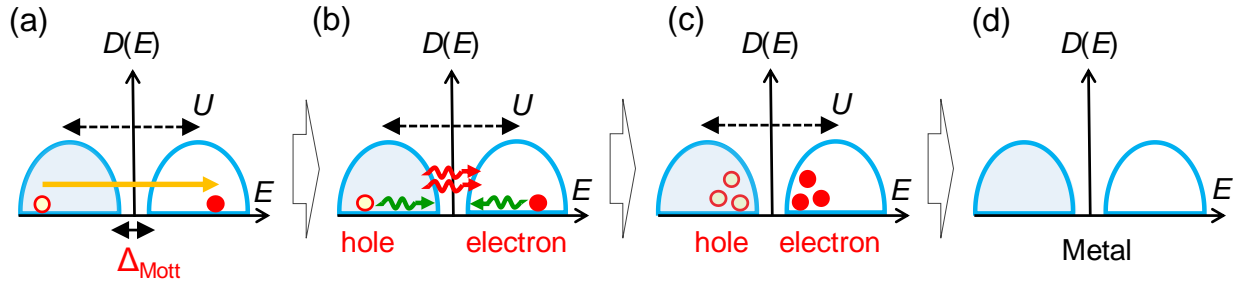


図 5-20 近赤外光励起の場合の、衝突イオン化過程の模式図。縦軸が状態密度、横軸がエネルギーを示す。(a)下部ハバードバンドから上部ハバードバンドへ、光照射によってギャップを超えてキャリアが生成される。(b,c)光キャリアが系にエネルギーを放出し、キャリアがさらに生成される。(d)キャリアが再結合して、基底状態に緩和する。

次に、吸収変化の時間発展に重畳している振動成分について議論する。テラヘルツパルス励起（電場強度：170 kV/cm）と近赤外パルス励起（励起光強度：16 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ）の結果を比較する。このとき、図 5-19(a,b)からわかるように、両者の元々の吸収変化の大きさは同程度である。図 5-21(a)には、テラヘルツパルス励起による吸収変化ダイナミクスから、ハイパスフィルタによって抽出した振動成分を示す。同図(b)には、近赤外パルス励起の結果から抽出した振動成分を示している。この振動成分は、モット絶縁体—金属転移の際に生じる分子変位をきっかけとするものであると考えられる。テラヘルツパルス励起の場合の方が、近赤外光励起の場合に比べ振動の振幅が大きいことがわかる。図 5-19(a,b)からわかるように、0.7 ps における元々の吸収変化の大きさは同程度だが、振動の振幅はテラヘルツパルス励起の方が 4 倍程大きい。

この振動成分が、以下のような減衰振動の和で再現できると考えて解析を行った。

$$F_{\text{osc}}(t) = \sum_i A_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \cos(\omega_i t + \varphi_i) \quad (5.6)$$

ここで、 A_i 、 τ_i 、 ω_i 、 φ_i は、それぞれ、振幅、緩和時間、振動数、位相である。

テラヘルツパルス励起の場合は、トンネル確率の波形である

$$\left| E_{\text{THz}}(t') \right| \exp\left(-\pi \frac{E_{\text{th}}}{|E_{\text{THz}}(t')|}\right)$$

と上式を畳み込んだ以下の式でフィッティング解析を行った。

$$\Delta OD_{\text{osc}}(t) = \int_{-\infty}^t \left| E_{\text{THz}}(t') \right| \exp\left(-\pi \frac{E_{\text{th}}}{|E_{\text{THz}}(t')|}\right) \left[F_{\text{osc}}(t - t') \right] dt' \quad (5.7)$$

また、光励起の場合には、光パルスの波形として、 $\exp(-(t/\delta)^2)$ ($\delta = 0.11$ ps)を畳み込んだ以下の式を用いた。

$$\Delta OD_{\text{osc}} = \int_{-\infty}^t \exp\left(-\frac{t'^2}{\delta^2}\right) [F_{\text{osc}}(t-t')] dt' \quad (5.8)$$

これらの式でフィッティングした結果が、図 5-21(a,b)の実線である。テラヘルツパルス励起の場合には、 27.8 cm^{-1} , 36.7 cm^{-1} , and 45.7 cm^{-1} の三つの振動によって時間波形が再現されている。表 5-1 に、解析によって得られたパラメータを示す。いずれも振動は \cos 型である。つまり、電場によって赤外活性なモードが直接駆動されているのではなく、相転移の際に分子の平衡位置が変化することによって振動が誘起されることを示している。光励起の場合、位相は 52° と遅れているが、これは吸収変化の立ち上がりが遅れていることによる。また、同図(c,d)には、振動成分とフィッティング結果のフーリエ変換スペクトルを示している。

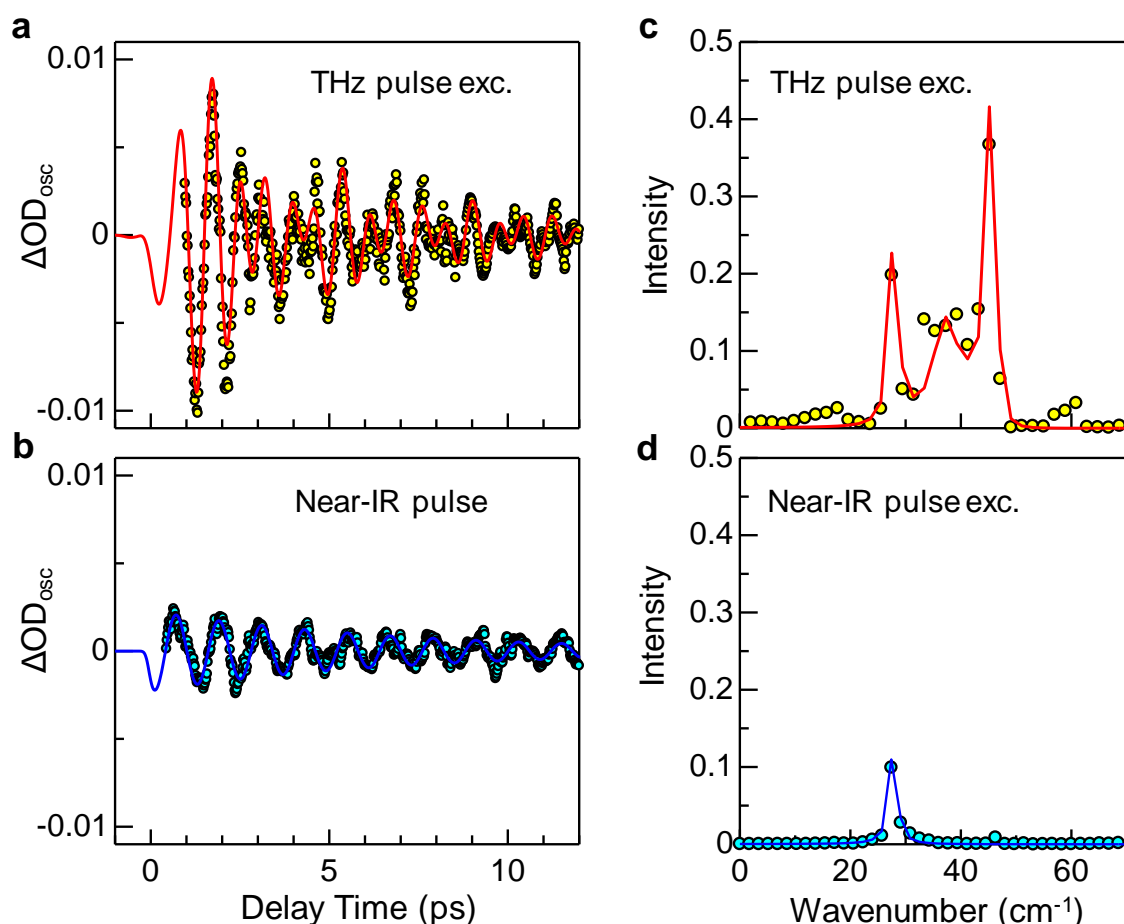


図 5-21 (a,b)それぞれ、テラヘルツパルス(170 kV/cm)および近赤外光励起(0.93 eV、 $16 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)の場合の振動成分。両者は、それぞれ図 5-18(a)と(b)に示しているダイナミクスから抽出したものである。実線はフィッティング曲線。(c,d)振動成分とフィッティング曲線のパワースペクトル。

表 5-1. 振動解析によって得られたパラメータ

	i	A_i	τ_i (ps)	ω_i (cm^{-1})	φ_i (deg.)
THz pulse	1	-0.18	5.8	27.8	-17
	2	0.42	2.0	36.7	17
	3	-0.21	6.5	45.7	2
Near-IR pulse	1	-0.11	7.0	27.8	52

光励起とテラヘルツパルス励起の両方に現れている 27.8 cm^{-1} の振動は、ラマン散乱スペクトルや、 $\kappa\text{-d-Br}$ の光誘起相転移の実験でも観測されており、ダイマーを構成する分子間の距離を変調するモードであると考えられる[83,95]。他の振動についてはアサインされていないが、分子が互いに平行に振動するモードや、分子の秤動のモードが候補として挙げられる。また、先述したように光励起の場合には衝突イオン化過程によってキャリア生成過程には遅れが生じる。このような金属化の過程に遅れがあると、 $4\tau_d = 1.2 \text{ ps}$ よりも短い周期を持つ振動 (30 cm^{-1} 以上の振動) は位相に乱れが生じ、互いに打ち消しあってしまう。その結果、近赤外光励起の場合には、 27.8 cm^{-1} の振動のみが観測されると考えられる。

このような格子振動は、絶縁体—金属転移の際に生じる分子変位に由来するものである。つまり、基底状態である絶縁体相を安定化させるような分子変位が、金属化によって解放された結果、振動成分としてダイナミクスに観測されると解釈することができる。例えば、 27.8 cm^{-1} の振動は、ダイマーの 2 分子間の距離を変調するモードであると解釈されている。絶縁体相では、分子間距離が小さければ、ダイマー内のトランスファーエネルギー t_d は増加する。このとき、クーロンエネルギー $U=2t_d$ は増加するため、絶縁体相が安定化することになる。このように、この結果は、電子相関の効果だけでなく、分子変位によってもモット絶縁体相が安定化されていることを示す結果である。

5.4 本章のまとめ

本章では、 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ に対し、テラヘルツパルス励起による絶縁体—金属転移を実現した結果について述べた。転移のダイナミクスを詳細に測定し、相転移の物理的機構を考察した。

$\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ は、ダイヤモンド基板に張り付けて冷却することにより、相境界に近いモット絶縁体となる。この物質にテラヘルツパルス（最大電場強度：180

kV/cm) を照射することにより、低エネルギー側に向かって立ち上がるドレーデ的な吸収スペクトルの変化を観測した。テラヘルツパルスの光子エネルギー(~ 3 meV)はモットギャップ(30 meV)よりもはるかに小さいことから、従来の光照射による電子励起とは異なる機構によってキャリアが生成されていると考えることができる。赤外域の過渡吸収のテラヘルツ電場強度依存性は、 $E_{THz} \exp(-E_{th}/E_{THz})$ という式に従っており、量子トンネル効果によって、キャリアが生成されていることが明らかとなった。また、テラヘルツパルスによる金属化は、近赤外光による金属化と比較して、高速かつ高効率に起こる。近赤外光による金属化は、電子励起によって発生した光キャリアによるものと考えられる。近赤外光は大きな光子エネルギーを持つため、そのエネルギーの一部が熱としても散逸する。テラヘルツパルスの場合は光子エネルギーが 3 meV と小さいため、吸収がほとんどなく、効率よく系を励起できると考えられる。

さらに、テラヘルツパルスによる金属化の時定数は、0.1 ps と見積もられた。この 0.1 ps という時間は、分子間のトランスファーエネルギーの逆数とよく対応している。この結果は、分子間のトランスファーエネルギーの大きさによって金属化が起こる時間スケールが決まることを示している。また、プローブ光の吸収変化のダイナミクスには、複数の振動成分が重畳していた。これらは、絶縁体相を安定化する分子変位が転移の際に開放されることをきっかけに生じる格子振動であると考えられる。このような分子変位の候補としては、ダイマーを形成する二分子間の距離を変調するモードが挙げられる。これらの知見は、テラヘルツ電場パルスを用いて金属化する方法が、電子励起を抑制して系を励起できるため、従来の近赤外～可視光パルスを用いる方法と比較して、エネルギーの散逸が小さいことから得られたものである。この研究成果は、高強度テラヘルツパルスが強相関電子系の相転移の電子系、スピン系、格子系のダイナミクスを精密に観測する方法として有効であることを示したものである。

第 6 章 総括

本研究では、二次元分子性固体である $(\text{ET})_2\text{X}$ を対象として、テラヘルツパルスに対する応答を調べた。 $(\text{ET})_2\text{X}$ では、電子間相互作用や電子—格子相互作用が絡み合い、金属やモット絶縁体、電荷秩序、超伝導など多様な電子相を示す。この系では、光誘起絶縁体—金属転移に代表されるように、光の照射によってもその物性や電子相ががらりと変化する。しかし、電子励起によって生成した光キャリアは、大きな余剰のエネルギーを持つため、励起直後から系の温度が上昇するという問題が生じる。そこで、本研究では、電場強度が 100 kV/cm を超えるテラヘルツパルスを励起源として用いることにより、電子励起を抑制したうえで、 $(\text{ET})_2\text{X}$ の電子相や物性を制御することを目指した。テラヘルツパルスを無秩序相に照射することにより、過渡的に秩序相を生成するなど、これまでにない新しい光機能を実現することができるとも可能性がある。また、テラヘルツ電場に対する応答を調べることで、各電子相を安定化している相互作用など、物性に関して新しい知見を得ることもできる。以下に、本研究で得られた知見についてまとめる。

テラヘルツパルスによる $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ の強誘電分極制御

$\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ は室温では金属であるが、135 K で電荷が一分子おきに局在する電荷秩序相へと転移する。この電荷秩序相においては、電荷分布の対称性が破れるため、強誘電性が発現する。このように電荷分布や電荷移動によって分極が生じる強誘電体は電子型強誘電体と呼ばれ、光や電場を用いて分極を高速に制御できることが期待される。そこで、この物質にテラヘルツパルスを照射し、第二高調波発生(SHG)、および電荷移動遷移に対応する赤外光をプローブとして分極が変調されるかを調べた。また、この系の強誘電性について調べることも目的のひとつである。この物質では、分子積層軸(a 軸)に平行な二量体を形成する分子の間に電荷不均化が生じるため、分極は a 軸に平行であると考えられてきた。しかし、実際には分極の方向について調べた研究は無い。二次元面(ab 面)内におけるテラヘルツパルスの電場方向依存性を測定し、分極の方向や起源を解明することを目指した。

テラヘルツパルスを照射した結果、プローブとして用いた SHG および赤外反射光の時間発展には、テラヘルツ波形に比例する瞬時応答成分が観測された。このことから、テラヘルツ電場によって電荷分布が高速に変調されており、それによって、強誘電分極が変調されることが明らかとなった。また、電場方向依存性をしらべたところ、 b 軸から 27 度傾いた方向にテラヘルツ電場を印加した場合に最大の反射率変化を示しており、この方向に強誘電分極が生じていることがわかった。この系では、トランスファーエネルギーが大きい分子間でジグザグ鎖を作っている。実験的に決定した分

極の方向は、このジグザク鎖の一辺の方向と一致した。これは、この系の強誘電分極が分子間の電荷移動によって生じるという電子型強誘電体の描像と合致している。先に述べたように、この系では、 a 軸方向に積層する分子の対称性が破れて強誘電性が発現するため、分極は a 軸方向であると考えられてきた。しかし、本研究で初めて分極の方向を決定することができ、また強誘電性の発現機構が明らかとなった。これは、この系における強誘電性を理解する上で重要な知見であると考えている。

また、反射率変化の波形には、格子振動による大きな振動成分が現れていた。振動成分の解析により、3 種類の異なる振動数をもつ振動によって波形が再現されること、振動の振幅がテラヘルツパルスに対する瞬時応答に匹敵するほど大きいこと、分子間の電荷移動によって誘起されるモードとテラヘルツパルスによって直接駆動されるモードの 2 種類があること、が明らかとなった。これは、この系では電子-格子相互作用が重要であり、分子変位によっても電荷秩序状態が安定化していることを示している。この系の電荷秩序は、電子間のクーロン反発によって生じるとされており、電子-格子相互作用の効果はあまり重要視されてこなかった。本研究の結果は、クーロン相互作用に加えて電子-格子相互作用が電荷秩序を安定化していることを示すものであり、この系の物性を理解する上で重要な知見であると考えられる。

テラヘルツパルスによる κ 型 ET 塩の常誘電-強誘電相転移

κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl や κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ は、 κ 型と呼ばれる分子配列をとる系である。その二次元面においては、ET 分子がダイマーを形成している。ダイマーをひとつのサイトとみなすと、これらの系はサイトあたりホールが一つ存在する half filling の系となる。ダイマー間のクーロン斥力の効果により、 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl や κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ は、ダイマーにホールが局在するダイマーモット絶縁体となる。これらの物質では反転対称性の破れは観測されていないにも関わらず、その誘電率の温度依存性には、キュリーワイス的なピークが観測されている。この結果から、ダイマーを構成する分子の一方に電荷が局在することで、強誘電的なゆらぎをもつ可能性が指摘されている。本研究では、常誘電相の状態にあるこれらの物質にテラヘルツパルスを照射することにより、電荷の偏りを誘起して強誘電相転移を実現することを目指した。

まず、 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl を対象として実験を行った。SHG をプローブとして、テラヘルツパルスに対する応答を調べた。この物質の基底状態においては、SHG は観測されない。テラヘルツパルス（最大電場強度：370 kV/cm）と同時に基本波を入射すると、その二倍の周波数を持つ SH 光が発生することがわかった。また、テラヘルツパルスの電場がゼロになっても、有限の SHG が観測された。これは、テラヘルツパルスによって分極が発生すること、その分極が有限の寿命を持っていることを示している。これは、テラヘルツパルスによって強誘電転移が起きたことを示す結果で

ある。次に、赤外光をプローブとして測定を行った。赤外領域には、ダイマー間遷移やダイマー内遷移などがあり、電子状態の変化について調べることができる。テラヘルツパルスの照射直後の過渡反射率変化スペクトルを解析すると、ダイマー間遷移が高エネルギーシフトしていることがわかった。ダイマー間遷移の裾はギャップに対応する。これは、電荷の偏りが誘起されたことによりギャップが増大したと考えられる。また、同時にダイマー内遷移の周波数が高エネルギーシフトし、その振動子強度が減少する振る舞いが見られた。ダイマー内に電荷不均化が生じた結果、このような応答が観測されたと考えられる。一方、テラヘルツパルスの照射 0.5 ps 後には、ダイマー間遷移の周波数が低エネルギーシフトしていた。これは、分子の変位に関係していると考えられる。ダイマー間遷移の周波数は、ダイマー間のオンサイトクーロンエネルギーに対応する。ダイマーを構成する分子間の距離が増大した結果、ダイマー内のトランスファーエネルギーが減少し、オンサイトクーロンエネルギーも減少したと考えられる。電場によって電荷の偏りが誘起され、それが分子変位によって安定化した結果、電荷秩序相の方が安定になり、相転移が起こったと考えられる。

同様の測定を κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ に対しても行った。テラヘルツパルスによる赤外反射率変化の時間発展には、テラヘルツ電場の二乗に比例するパルス的な応答と、振動成分が観測された。一方で、有限の寿命を持つ成分は観測されなかった。この結果は、 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ では、300 kV/cm 程度の電場では強誘電転移が起きないことを示している。このことは、 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ の方が、 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl よりもダイマー内のトランスファーエネルギーが大きく、ダイマー性が強いことから理解できる。ダイマー性が強ければ、電荷がダイマー全体に均一に分布しようとする傾向が強くなる。逆に、ダイマー性が比較的弱い κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl では、電荷が一方の分子に偏りやすいため、電荷秩序相の近傍にいると考えられる。

本研究の成果は、テラヘルツパルスによって κ 型 ET 塩の強誘電相を誘起できること、その電荷秩序相が電子－格子相互作用によって安定化されることを示したものである。また、テラヘルツパルスを用いることにより、この系に内在する電荷秩序の安定性について調べることができる。この系の誘電的な性質は広く注目を集めており、実際にダイマー内に電荷の偏りがあるかについては議論が続いている。テラヘルツパルスによって電荷の自由度を制御した本研究は、この系の物性を議論するうえで大きな価値を持つと考えられる。

テラヘルツパルスによる κ 型 ET 塩のモット絶縁体－金属転移

κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br は低温では金属であるが、ダイヤモンド基板に薄片試料を貼り付けて冷却することによって、基板からの負圧を受けてモット絶縁体となる。この試料のモットギャップは、赤外分光測定から、30 meV と見積もられた。この試料に対し

て、テラヘルツパルス照射し、中赤外光の吸収変化を測定することによって、モット絶縁体－金属転移の可能性を調べた。吸収スペクトルの精密測定によって、この物質では、テラヘルツ領域の吸収がほとんど無いことが確かめられている。このことから、電子励起は起こらないと結論される。テラヘルツパルスによって金属化が起これば、それは従来の電子励起によるものではない、新しい機構による金属化である可能性がある。

テラヘルツパルス（最大電場強度：180 kV/cm）で励起した場合、過渡吸収変化スペクトルは励起後 0.1 ps 以内にドルーデ応答を示すことがわかった。吸収変化の電場強度依存性は、閾值的に増加する傾向を示す。これは量子トンネル効果によってキャリアが生成し、金属化したことを示している。また、光励起とテラヘルツパルス励起による金属化の効率を、面積あたりのエネルギー密度で比較すると、テラヘルツパルスのほうが効率良く金属化が起きているという結果が得られた。光励起の場合は、電子励起による光キャリア生成によって金属化が起きている。光励起の場合は、電子励起状態のエネルギーの多くが熱として格子系に散逸することが予想される。テラヘルツ波励起の場合には、吸収がほとんどないため、そのエネルギーの大部分がキャリア生成に使われることが、効率的な金属化が生じる原因であると考えられる。

転移のダイナミクスを解析した結果、テラヘルツパルスによる金属化は 0.1 ps 以内に起こることがわかった。これはダイマー間のトランスファーエネルギーに対応する時間スケールである。この結果は、キャリア生成後、トランスファーで決まる時間でモットギャップが崩壊することを示唆する。また、テラヘルツ波励起による過渡吸収変化のダイナミクスには、振動成分が観測された。振動成分には、ダイマー内の二分子間の振動である 28 cm^{-1} のモードが含まれていた。これは、電子的過程によって絶縁体－金属転移が起こったあと、モット絶縁体相を安定化していた分子変位が解放されることによって生じた振動であると考えられる。すなわち、この結果は、モット絶縁体相が分子の変位によっても安定化されていることを示唆している。

本研究では、テラヘルツパルスによって κ 型 ET 塩の絶縁体－金属転移を実現することに成功した。量子トンネル効果を通じて純粋なモット転移を実現したのは、世界で初めての成果である。また、テラヘルツパルス励起の場合、余剰なエネルギーの散逸が小さいため、転移の過程について精密な情報を得ることができることを示した。

以上に述べてきたように、本研究の成果は、固体の新しい電子相や機能を実現するうえで、高強度テラヘルツパルスが有効な手法であることを示すものである。また、テラヘルツパルスを用いることにより、電子励起を抑制した状態で、系の強電場に対する応答を調べることができる。テラヘルツパルスに対する応答を詳細に調べることによって、相転移の機構や物性について新しい知見を得ることができることを示した。

最後に今後の展望について述べる。近年テラヘルツパルスの発生技術は目覚ましく発展しており、1 MV/cm を遥かに超える超高強度のテラヘルツパルス発生も可能となっている[95]。また、電場波形の位相が制御された中赤外パルスの発生も可能になっており、それを用いた物性制御の研究も行われている[96,97]。このような新しい光源による分光測定を分子性固体に適用することにより、新しい現象を観測するとともに、物性に関して新しい知見が得られると期待される。具体的なテーマとしては、以下の様なものが考えられる。

○ テラヘルツパルスによる電荷秩序系の非線形伝導

α -(ET)₂I₃ や θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄ は、静電場を印加することで、電流－電圧特性がオームの法則から外れた低抵抗状態にスイッチングすることが知られている[27]。この非線形伝導下では、金属的な高伝導状態が空間的に不均一な状態として生じていると考えられているが、その機構に関してはいまだ本質的な理解が得られていない[10]。転移温度付近でさらに電場強度を増強したテラヘルツ波を照射すれば、非線形伝導によって絶縁体－金属転移を起こすことができるかもしれない。強電場によって誘起された非平衡状態を時間分解で観測できるため、非線形伝導の機構に関して知見を得ることも期待できる。また、これらの系の電荷秩序相転移近傍の金属相においては、電荷秩序がゆらぎとして存在していることが示唆されている[33]。この金属相にテラヘルツパルスを照射することで、残された電荷秩序を解消し、より伝導的にするなど、新しい物性制御が実現できる可能性もある。

○ テラヘルツパルスによる κ 型 ET 塩の新規絶縁体－金属転移

第4章において、モット転移の境界から離れた κ 型 ET 塩にテラヘルツパルスを照射すると、分極が生成し、系によっては強誘電的になることが示された。電場強度を増大していけば、第5章で報告したように、トンネル過程によって金属化が起こることも期待できる。また、第4章では電場によって分子変位を誘起することで、オンサイトクーロンエネルギーが減少する振る舞いも見られた。構造変化によって電子相関がしきい値よりも小さくなれば、それによって金属化が起こることも考えられる。テラヘルツパルスによって起こる分極生成やキャリア生成、あるいは構造変化が共存するとき、どのような電子状態が現れるかは興味深い。また、 κ 型 ET 塩の電子相図には、モット絶縁体相の隣に超伝導相が存在する。テラヘルツパルスによる温度上昇の効果は小さいと考えられるため、電場によってモット絶縁体相にキャリアを生成すれば、超伝導相への転移が起こる可能性がある。このような新しい κ 型 ET 塩の物性制御が実現できれば、この系の電子相や物性を議論するうえで、更なる知見を与えると考えられる。

付録 A 高強度テラヘルツパルスの発生と検出方法

テラヘルツ電磁波の発生

ここでは、非線形光学結晶を用いたテラヘルツ波の発生法について説明する。電磁波が物質中を通過すると、電子が変位して分極が誘起される。この分極は通常電場強度に比例するが、結晶の構造や双極子の存在によって、下記の式のように 2 次以上の非線形分極も含まれる。

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

係数 χ は、それぞれの次数の非線形感受率である。この非線形感受率が大きい物質を非線形光学結晶と呼んでいる。非線形光学結晶に電磁波が入射すると、入射波に対して非線形な電磁波が発生する。非線形光学結晶として代表的なものは、ZnTe である。ZnTe は、2 次の非線形感受率が大きく、これから説明する光整流によるテラヘルツ波の発生で通常用いられる結晶である。

非線形光学結晶に周波数 ω_1 、 ω_2 の光が入射すると、2 次の非線形応答は

$$P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 \cos \omega_1 t + E_2 \cos \omega_2 t)^2$$

となる。中を展開すると $\cos \omega_1 \cdot \cos \omega_2$ の項がでてくるが、

$$\cos \omega_1 \cdot \cos \omega_2 = \frac{1}{2} [\cos(\omega_1 + \omega_2) + \cos(\omega_1 - \omega_2)]$$

であるので、 $\omega_1 + \omega_2$ の和周波と $\omega_1 - \omega_2$ の差周波が発生する。同様に、単一の周波数を持った光が入射した場合、差周波で周波数が 0 に近い光が発生するが、この現象を光整流効果とよぶ。

この光整流効果を用いてテラヘルツ波を発生させることができる。100 fs の時間幅をもったフェムト秒パルスレーザーには、10 THz 程度のスペクトル幅がある。そのため、非線形光学結晶にフェムト秒パルスを入射させると、光整流効果により、テラヘルツ領域の周波数をもった電磁波が発生する。図 A-1 に光整流効果を用いたテラヘルツ波発生の概略を示す。

差周波過程でテラヘルツ波を発生させた場合、高い効率でテラヘルツ波を発生させるには位相整合条件を満たさなければいけない。結晶内で入射パルスの群速度とテラヘルツ波の位相速度が一致しない場合、結晶の各点で発生するテラヘルツ波の位相が揃わないので、テラヘルツ波が干渉しあって消えてしまう。入射パルスとテラヘルツ波の速度が一致する条件のことである。結晶には屈折率分散があるため、入射パルスの群速度屈折率 n_g とテラヘルツ波の位相速度屈折率 n_{THz} がだいたい近い値をもつことが必要になる。実際には結晶の厚みは有限であるので、結晶の厚み程度の距離で位相が揃っていればよい。その距離の基準として、コヒーレンス長がある。コヒーレンス長は、次のような式で定義される。

$$l_c = \pi c / \omega_{\text{THz}} |n_g - n_{\text{THz}}|$$

このコヒーレンス長が結晶の厚みよりも長いとき、効率よくテラヘルツ波を発生させることができる。

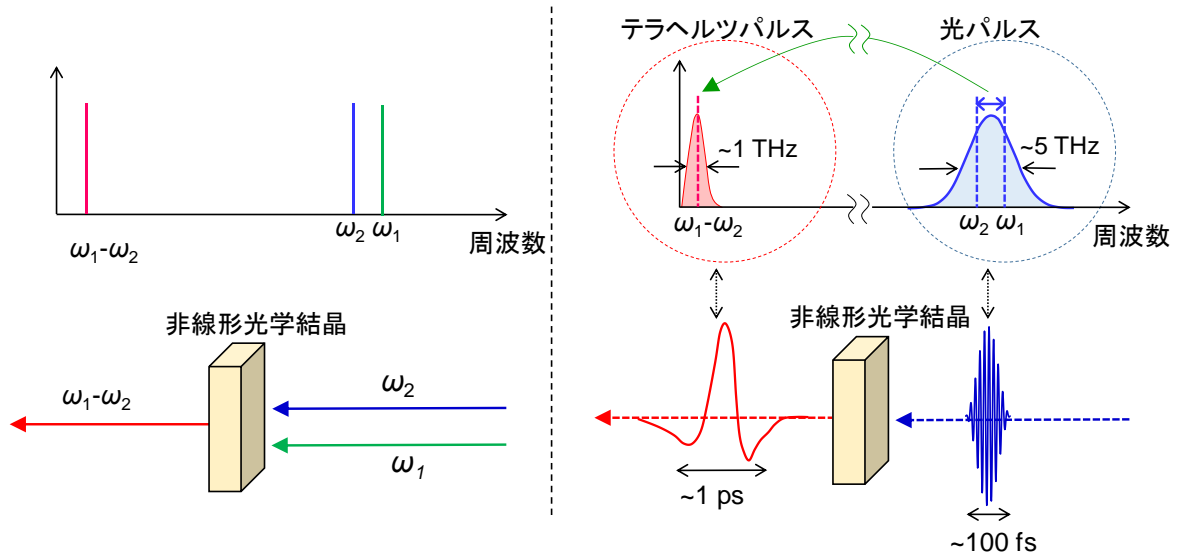


図 A-1 光整流によるテラヘルツパルス発生。左図：CW 光の場合。右図：フェムト秒パルスレーザーの場合。

今回の実験では、非線形光学結晶として、ニオブ酸リチウム結晶(LN 結晶)を使用している。前述した ZnTe は、0.1～2.5 THz の周波数領域で位相整合条件を満たすことができる。しかし、2 光子吸収が起きやすく、損傷しやすいという欠点もあり、高い励起密度で基本波を入射させることは難しい。一方 LN 結晶では、この節で説明するパルス面傾斜法により、ZnTe 結晶を上回る 0.1% という効率が可能であり、電場強度 1 MV/cm のテラヘルツ波発生が達成されている[13,39]。

LN 結晶は非線形感受率が大きく、透明で損傷しにくいという特徴をもっているが、同軸方向で位相整合条件を満たさない。LN 結晶の場合、入射パルスの群速度屈折率 $n_g \sim 2$ 、テラヘルツ波の位相速度屈折率 $n_{\text{THz}} \sim 5$ である。屈折率に大きな差があるので、テラヘルツ波が入射パルスに対して遅れてしまう。そのために結晶中に入射パルスが通過すると、図 A-2 のように角度 θ_c の方向に放射状にテラヘルツ波が伝播する。この現象をチェレンコフ光放射という。角度 θ_c は次の式で決まる。

$$\cos \theta_c = \frac{v_{\text{THz}}}{v_g} = \frac{n_g}{n_{\text{THz}}}$$

ここで、 v_g は入射パルスの群速度、 v_{THz} はテラヘルツ波の位相速度である。LN 結晶の場合、 θ_c は 60° 程度となる。

このように LN 結晶を用いた場合、その高い非線形感受率にも関わらずテラヘルツ波が四方に伝播するため、集光できないという問題があった。しかし、Hebling らがパルス面傾斜法によって位相整合をとるという方法を編み出し、一方向に伝播するテラヘルツ波を発生させることが可能になった[38]。

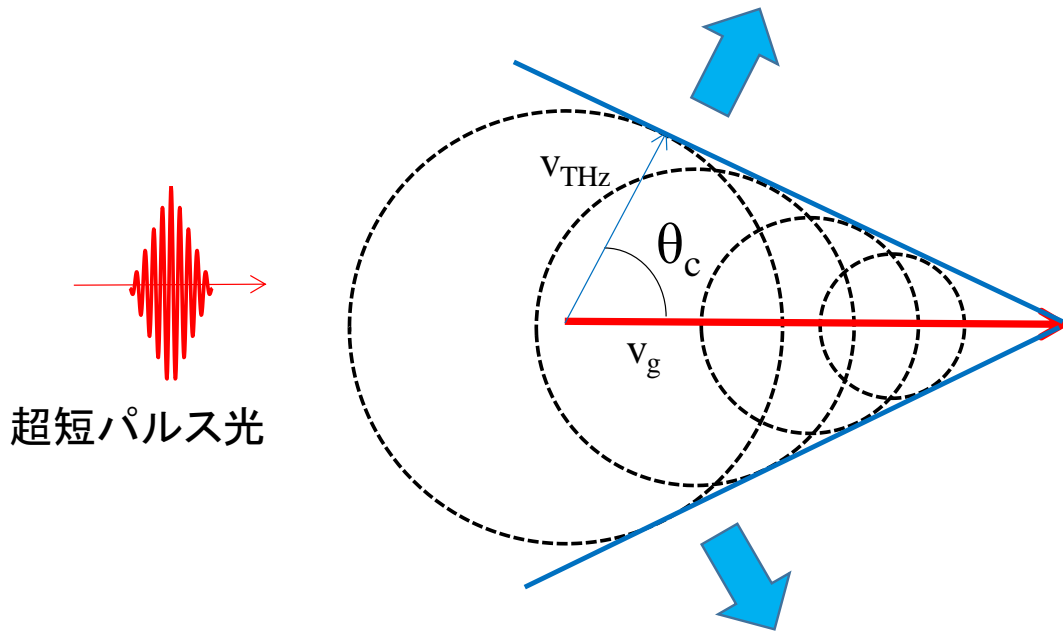


図 A-2 チェレンコフ放射

パルス面傾斜法とは、入射波のパルス面を角度 θ_c だけ傾けることでテラヘルツ波との位相整合をとるという方法である。ここでパルス面とは、入射パルスのエネルギーのピークをつないだ面のことである。パルス面を傾けると、その方向への速度は進行方向に対する射影であるので $\cos\theta_c$ 倍される。パルス面の傾きとテラヘルツ波が伝搬する角度を一致させると、図 A-3 のように、角度 θ_c 方向の入射パルスの群速度と、放射状に伝搬するテラヘルツ波の位相速度が等しくなり、次の式のように位相整合条件を満たすことができる。

$$v_{\text{THz}} = v_g \cos\theta_c$$

ここからは、実際の光学系について述べていく[13,38]。パルス面を傾けるには、回折格子を使用する。図 A-4 のように、入射パルスを回折格子に当てることで、入射波が回折し、パルス面が傾く。パルス面の角度 γ は、次の式から決まる。

$$\tan\gamma = \frac{\cos\beta}{\sin\alpha + \sin\beta}$$

α と β はそれぞれ超短パルスの入射角度と回折角度である。この式は、回折されるパルス面の両端の光学距離の差が

$$Q = \frac{P}{\tan(\frac{\pi}{2} - \alpha)} = P \tan\alpha$$

であることから求めることができる。 P は入射パルスのスポット径である。 α と β は回折格子の式で関係づけられている。

$$\sin\alpha + \sin\beta = m p \lambda$$

m 、 p 、 λ はそれぞれ回折次数、回折格子の本数、入射パルスの波長である。

回折格子で傾けたあと、パルス面の傾きを 2 枚のレンズと LN 結晶の屈折率で調整する。倍率 M_g のレンズペアを通すと、パルス面は縦に圧縮される。このとき、倍率は 2 枚のレンズの焦点距離の比で決まる。図 A-5 から、レンズを通したあとの傾斜角度 γ_1 は、

$$\tan\gamma_1 = M_g \tan\gamma$$

となる。倍率 M_g は、図から、

$$M_g = \frac{s_1}{s} = \frac{\tan\gamma_1}{\tan\gamma}$$

また、結晶の内部を通ると、屈折率によって進行方向にパルス面が縮むので、傾斜角度 γ_c は、

$$\tan\gamma_c = \frac{t_1}{s_1} = \frac{t}{n_g s_1}$$

以上の式を用いて整理すると、

$$\tan\gamma_c = \frac{m\lambda p}{n_g M_g \cos\beta}$$

この式から、パルス面の傾斜角度 γ_c が、チェレンコフ光放射によってテラヘルツ波の発生する角度と一致するように各パラメータを設定することができる。

図 A-6 のように、LN 結晶には、発生したテラヘルツ波が結晶の表面に対して垂直に出ていくように角度がつけられている。また、より高い回折効率を得るために入射パルスは p 偏光としている。レンズの間には半波長板が入っており、s 偏光にして LN 結晶に入射させている。

励起光源として、Coherent 社製 Ti:Sapphire 再生増幅器 Libra(出力 5.4 W、光子エネルギー 1.55 eV、パルス幅 90 fs、繰り返し周波数 1 kHz)を用いた。励起光の一部は、さらにビームスプリッターによって分けられて、サンプリング光として ZnTe に入射する。励起光はディレイステージによって時間遅延をつけた後、回折格子でパルス面を傾けて LN 結晶に入射する。チェレンコフ光放射によって、テラヘルツパルスは角度 62° の方向に伝搬するので、位相整合をとるために入射パルス面を 62° 傾けなければいけない。パルス面を傾けるための光学素子のパラメータは、回折格子の本数 $p=2000$ 個/mm、レンズの縮小率 $M_g=0.8$ (レンズの焦点距離が、それぞれ $f_1=100$ mm、 $f_2=80$ mm)である。また回折次数が 1 次の光を使用する。LN 結晶内部で、中心波長 $\lambda_0=785$ nm の励起光が感じる屈折率は $n_g=2.25$ であることから、励起光は $\alpha=43.3^\circ$ の角度で回折格子に入射すればよい。

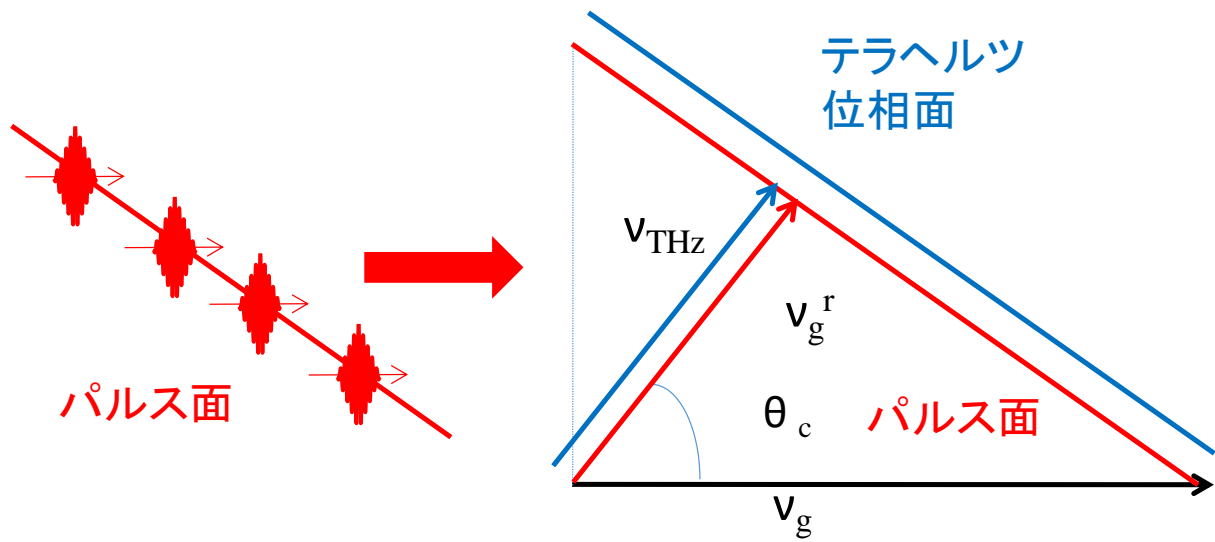


図 A-3 パルス面傾斜法の概念図

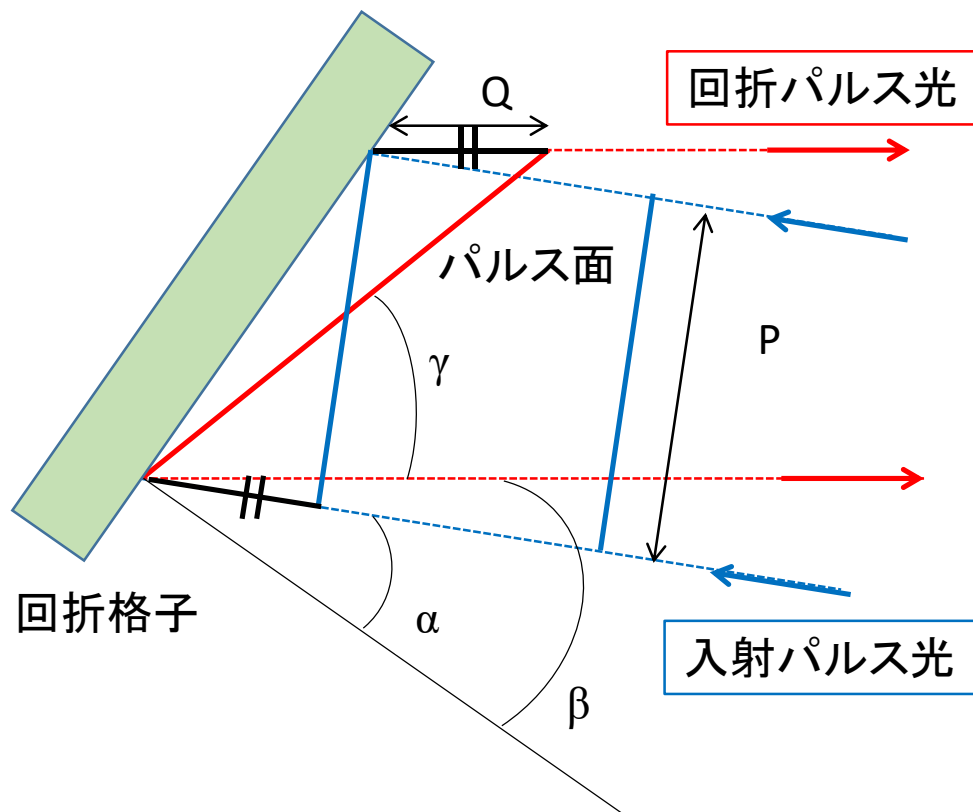


図 A-4 回折格子によるパルス面傾斜

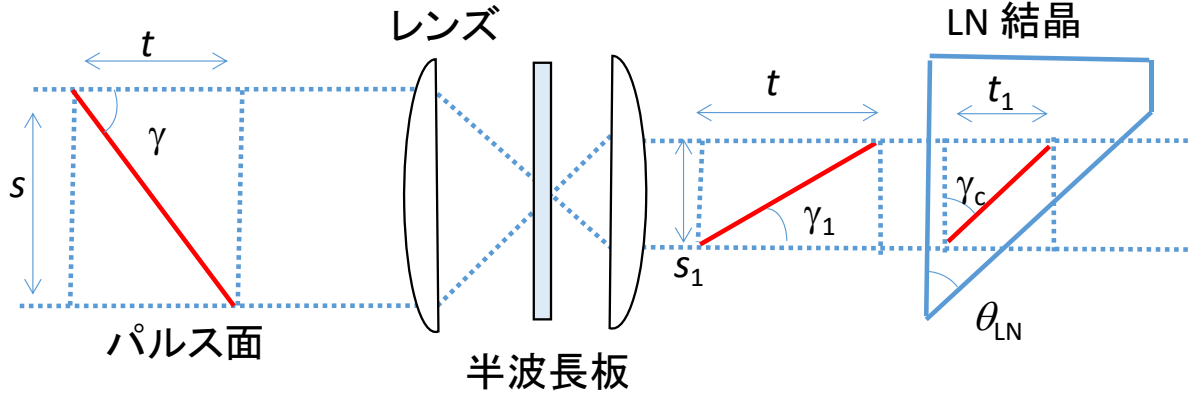


図 A-5 レンズ、LN 結晶

テラヘルツ電磁波の検出

テラヘルツ波の電場強度を検出する方法(EO サンプリグ)について説明する[39]。図 A-6 に EO サンプリグの概略図を示す。検出には、非線形光学結晶の一種である電気光学結晶(EO 結晶)を用いる。EO 結晶は、電場が印加するとその強度に応じて複屈折が生じるという性質をもっている。これをポッケルス効果という。EO サンプリグでは、テラヘルツ波を結晶に当てて複屈折を起こす。さらにサンプリグ用として直線偏光のプローブ光を入射させると、偏光方向によって位相遅れが生じる。プローブ光を $\lambda/4$ 波長板に通して円偏光にし、グランレーザプリズムによって p 偏光と s 偏光に分けてその位相差を求めることでテラヘルツ波の電場強度を知ることができる。

EO サンプリグによって検出できる位相差を導出する。電気光学結晶に電場を印加するとき、屈折率楕円体は、

$$\frac{x^2 + y^2 + z^2}{n_0^2} + 2\gamma_{41}(E_x yz + E_y zx + E_z xy) = 1$$

となる。 γ_{41} は電気光学係数である。(110)面に垂直に、

$$E_x = -\frac{E_0}{\sqrt{2}}, E_y = \frac{E_0}{\sqrt{2}}, E_z = 0$$

という電場を印加すると、屈折率楕円体は、

$$\frac{x^2 + y^2 + z^2}{n_0^2} + \sqrt{2}\gamma_{41}E(-yz + zx) = 1$$

となる。ここで、結晶座標を、z 軸を中心に 45° 回転させて次式のように実験系座標(x', y', z')をとる。

$$x' = \frac{x}{\sqrt{2}} + \frac{y}{\sqrt{2}}, y' = -\frac{x}{\sqrt{2}} + \frac{y}{\sqrt{2}}, z' = z$$

実験系座標系における屈折率楕円体は、

$$\frac{x'^2 + y'^2 + z'^2}{n_0^2} - 2\gamma_{41}E y' z' = 1$$

となる。さらに実験室座標系を回転させて、屈折率楕円の主軸と一致させるように座標系をとる。

$$x'' = x', y'' = \frac{y'}{\sqrt{2}} + \frac{z'}{\sqrt{2}}, z'' = -\frac{y'}{\sqrt{2}} + \frac{z'}{\sqrt{2}}$$

この主軸座標系における屈折率楕円体は、

$$\frac{x''^2}{n_0^2} + \left(\frac{1}{n_0^2} - \gamma_{41}E\right) y''^2 + \left(\frac{1}{n_0^2} + \gamma_{41}E\right) z''^2 = 1$$

よって、 y'' 軸と z'' 軸方向の屈折率は、

$$\frac{1}{n_{y''}^2} = \frac{1}{n_0^2} - \gamma_{41}E, \frac{1}{n_{z''}^2} = \frac{1}{n_0^2} + \gamma_{41}E$$

となるので、Taylor 展開によって

$$n_{y''} \cong n_0 \left(1 + \frac{n_0^2 \gamma_{41} E}{2}\right)$$

$$n_{z''} \cong n_0 \left(1 - \frac{n_0^2 \gamma_{41} E}{2}\right)$$

よって屈折率の差は、

$$\Delta n = n_0^3 \gamma_{41} E$$

強度 I_0 のサンプリング光の長軸方向の偏光成分(I_s とする)と短軸方向の偏光成分(I_p とする)に生じる位相差は、

$$\Gamma = \frac{2\pi d n_0^3 \gamma_{41} E}{\lambda}$$

となる。 Γ が十分小さいとすると、 I_s と I_p は、

$$I_s = I_0 \sin^2 \left(\frac{\Gamma + \frac{\pi}{2}}{2} \right) = I_0 \frac{1 - \cos(\Gamma + \pi/2)}{2} = I_0 \frac{1 + \sin \Gamma}{2}$$

$$I_p = I_0 \cos^2 \left(\frac{\Gamma + \frac{\pi}{2}}{2} \right) = I_0 \frac{1 + \cos(\Gamma + \pi/2)}{2} = I_0 \frac{1 - \sin \Gamma}{2}$$

と表せるので、両者の差をとることで、位相遅れ Γ を求めることができる。

$$\frac{I_s - I_p}{I_s + I_p} = \sin \Gamma = \sin \left(\frac{2\pi d n_0^3 \gamma_{41} E}{\lambda} \right)$$

この式より、テラヘルツ波の電場強度は、

$$E = \frac{\lambda}{2\pi d n_0^3 \gamma_{41}} \sin^{-1} \left(\frac{I_s - I_p}{I_s + I_p} \right)$$

となる。

図 A-7 に、テラヘルツパルスの測定系を示す。Libra から出力をビームスプリッターBS3で分け、一方を LN 結晶に入射させて、テラヘルツパルスの発生に用いている。もう一方は、EO サンプリグによって電場強度を評価するためのサンプリグパルスとしている。EO 結晶としては、厚さ 200 μm の ZnTe を用いている。

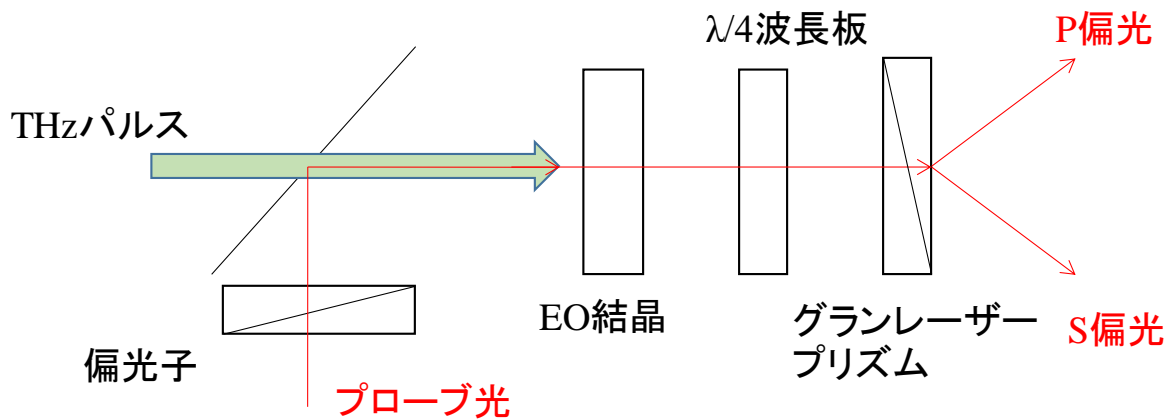


図 A-6 EO サンプリグの概念図

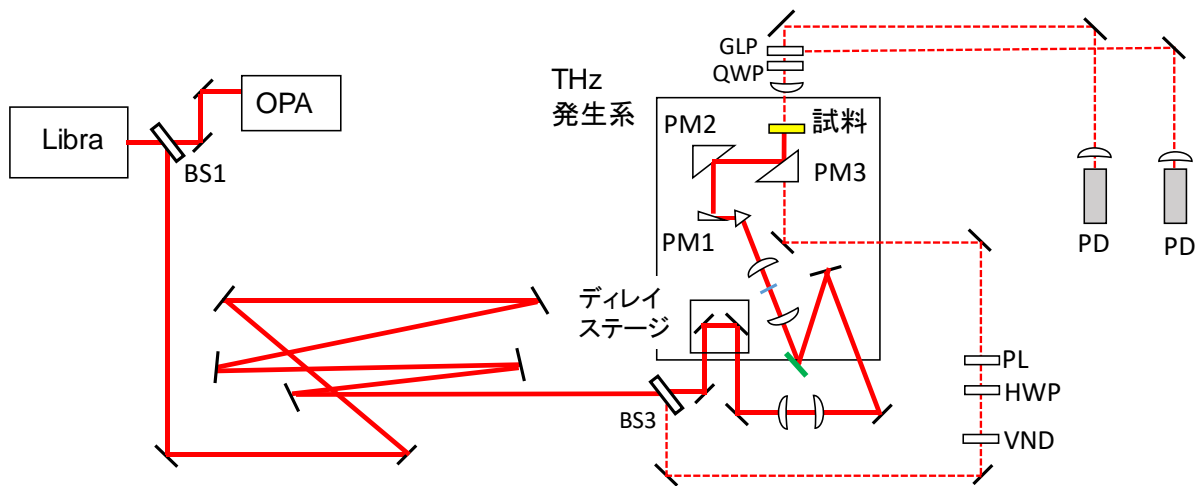


図 A-7 テラヘルツパルスの測定系

付録 B テラヘルツ時間領域分光法

本節ではテラヘルツ時間領域分光法(THz-Time Domain Spectroscopy : THz-TDS)の測定の方法について述べる。試料が無い場合と試料を透過した場合のテラヘルツ波形をそれぞれ $E_r(t), E_s(t)$ とする。それぞれをフーリエ変換したスペクトル $E_r(\omega), E_s(\omega)$ から、以下のような複素透過率を計算する。

$$\tilde{t}(\omega) = E_s(\omega)/E_r(\omega)$$

一方、テラヘルツ波が試料を透過する場合、複素振幅透過率は、複素屈折率 $\tilde{n}(\omega)$ を用いて、

$$\tilde{t}(\omega) \equiv t_{as} \cdot t_{sa} \cdot \exp\left(\frac{i(\tilde{n}-1)\omega d}{c}\right) = \frac{2}{\tilde{n}+1} \cdot \frac{2\tilde{n}}{\tilde{n}+1} \cdot \exp\left(\frac{i(\tilde{n}-1)\omega d}{c}\right)$$

となる。ここで、 t_{as} 、 t_{sa} はそれぞれ空気から試料への振幅透過率、試料から空気への振幅透過率を示している。実験的に求められた複素振幅透過率から、実部、虚部の連立方程式を屈折率と消衰係数に関して解くことによって、複素光学定数を計算することができる。 $\tilde{n}(\omega)$ が計算できれば、同時に複素誘電率や複素光学伝導度を求めることができる。

図 B-1 に測定系の概念図を示す。光源には、Ti:Sapphire レーザー Coherent 社製 Vitesse (中心波長 800 nm、繰り返し周波数 80 MHz、パルス幅 100 fs、出力 300 mW) を用いている。光源からの光は、ビームスプリッターによって分けられる。一方はテラヘルツ波を発生させるための励起光、もう一方はテラヘルツ波を検出するためのゲート光として用いられる。テラヘルツ波は、非線形光学結晶 ZnTe によって発生させた。テラヘルツ波は軸外し放物面鏡によってサンプル表面に集光された後、再び放物面鏡によって検出系に集光される。検出系には、光伝導スイッチが用いられている。光伝導スイッチの原理を図 B-2 に示す。電極がついている半導体基板にゲート光が入射すると、0.3 ps 程度の寿命をもつ光キャリアが生成される。ここにテラヘルツ波が入射すると、テラヘルツ波の電場成分によって電極間に電流が流れる。この電流の大きさは、テラヘルツ電場の振幅に比例する。ゲート光とテラヘルツ波の時間差をディレイステージによって調整することによって、テラヘルツ波の時間波形を測定することができる。

本研究においては、試料の温度変化を測定している。低温測定には、Oxford Instruments 社製 Optistat を用いた。このクライオスタットは、液体ヘリウムを利用して冷却するフロータイプであり、サンプル槽を液体ヘリウムに置換する。また、光学窓は 3 枚である。サンプル槽全体をヘリウムに置換することから、温度の過小評価はほとんど無いと考えられる。透過測定に使うことのできる試料は厚み 30 μm 以下であり、急激に冷却するとクラックが入る可能性があるため、本測定においても 0.3 K/min の速度で試料を温度変化させた。

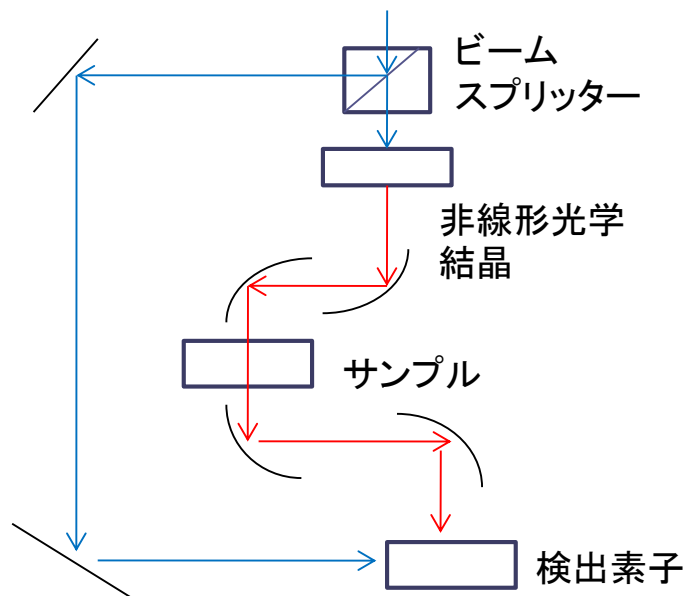


図 B-1 THz-TDS の測定系の概念図

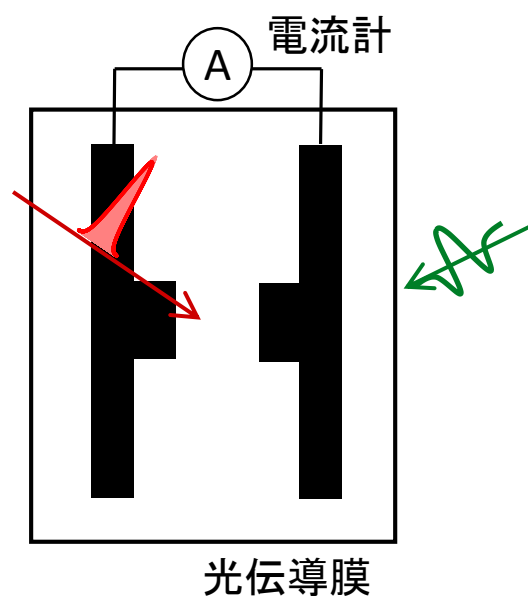


図 B-2 光伝導スイッチの模式図

参考文献

- [1] Imada, M., Fujimori, A. & Tokura, Y. Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.* 70, 1039-1263 (1998).
- [2] A. Cavalleri, Cs. Tóth, C. W. Siders, J. A. Squier, F. Ráksi, P. Forget, J. C. Kieffer, *Phys. Rev. Lett.* 87, 237401 (2001).
- [3] M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, Y. Tokura. *Appl. Phys. B* 71, 211-215 (2000).
- [4] S. Iwai, M. Ono, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* 91, 057401 (2003).
- [5] H. Okamoto, H. Matsuzaki, T. Wakabayashi, Y. Takahashi, T. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* 98, 037401 (2007).
- [6] H. Okamoto, T. Miyagoe, K. Kobayashi, H. Uemura, H. Kishida, H. Matsuzaki, A. Sawa, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 83, 125102 (2011).
- [7] M. Matsubara, Y. Okimoto, T. Ogasawara, Y. Tomioka, H. Okamoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* 99, 207401 (2007).
- [8] 鹿児島誠一編著、低次元導体 裳華房 (2000)
- [9] H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 051001 (2006).
- [10] 鹿野田一司、宇治進也編著、分子性物質の物理—物性物理の新潮流— 朝倉書店 (2015)
- [11] S. Iwai, K. Yamamoto, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, H. Nakya, Y. Kawakami, K. Yakushi, H. Okamoto, H. Mori, and Y. Nishio, *Phys. Rev. Lett.* 98, 097402 (2007).
- [12] H. Okamoto, Y. Ishige, S. Tanaka, H. Kishida, S. Iwai, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 70, 165202 (2004).
- [13] H. Hirori, A. Doi, F. Blanchard, and K. Tanaka *Appl. Phys. Lett.* 98, 091106 (2011).
- [14] T. Kampfrath, K. Tanaka, K. A. Nelson, *Nature Photonics* 7, 680-690 (2013).
- [15] M. J. Cohen, L.B. Coleman, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* 10, 1298 (1974).
- [16] H. Kobayashi et al., *Chem. Lett.* 15 89, (1986).
- [17] H. Seo, J. Merino, H. Yoshida, M. Ogata, *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 051009 (2006).
- [18] K. Kanoda. *J. Phys. Soc. Jpn.* 75 051007 (2006).
- [19] J. M. Williams, A. J. Schultz, U. Geiser, K. Douglas, A. M. Kini, H. Wang, W. K. Kwok, M. H. Whangbo, J. E. Schirber, *Science* 252, 1501-1508 (1991).

- [20] Ishiguro, T., Yamaji, K., Saito, G. *Organic Superconductors* (Springer-Verlag, Berlin, 1998).
- [21] H. Seo, J. Phys. Soc. Jpn. 69, 805 (2000).
- [22] K. Kanoda, Hyperfine Interact. 104, 235 (1997).
- [23] T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn. 72, 179 (1999).
- [24] K. Kawakami, T. Fukatsu, Y. Sakurai, H. Unno, H. Itoh, S. Iwai, T. Sakaki, K. Yamamoto, K. Yakushi, and K. Yonemitsu, Phys. Rev. Lett. 105, 246402 (2010).
- [25] H. Nakaya, K. Itoh, H. Itoh, S. Iwai, S. Saito, K. Yamamoto, Y. Yakushi, Phys. Rev. B 81, 155111 (2010).
- [26] T. Ivek, I. Kovačević, M. Pinterić, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, T. Knoblauch, D. Schweitzer, and M. Dressel, Phys. Rev. B 86, 245125 (2012).
- [27] A. Ito, Y. Nakamura, A. Nakamura, and H. Kishida, Phys. Rev. Lett. 111, 197801 (2013).
- [28] K. Bender, I. Hennig, D. Schweitzer, K. Dietz, H. Endress, and H. J. Keller, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 108, 359 (1984).
- [29] K. Bender, I. Hennig, D. Schweitzer, K. Dietz, H. Endress, and H. J. Keller, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 108, 359 (1984).
- [30] T. Ivek, B. Korin-Hamzić, O. Milat, S. Tomić, C. Clauss, N. Drichko, D. Schweitzer, M. Dressel, Phys. Rev. B 83, 165128 (2011).
- [31] N. Tajima, S. Sugawara, M. Tamura, Y. Nishio, and K. Kajita, J. Phys. Soc. Jpn. 75, 051010 (2006).
- [32] Y. Takano, K. Hiraki, H. M. Yamamoto, T. Nakamura, and T. Takabayashi, J. Phys. Chem. Solids 62, 393 (2001).
- [33] Y. Yue, K. Yamamoto, M. Uruichi, C. Nakano, K. Yakushi, S. Yamada, T. Hiejima, A. Kawamoto, Phys. Rev. B 82, 075134 (2010).
- [34] T. Kakiuchi, Y. Wakabayashi, H. Sawa, T. Takahashi, and T. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. 76, 113702 (2007).
- [35] K. Yamamoto, S. Iwai, S. Boyko, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, C. Okabe, N. Nishi, and K. Yakushi, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 074709 (2008).
- [36] M. Watanabe, Y. Noda, Y. Nogami, H. Mori, J. Phys. Soc. Jpn. 73, 116 (2004).
- [37] T. Terashige, H. Yada, Y. Matsui, T. Miyamoto, N. Kida, and H. Okamoto, Phys. Rev. B 91, 241202(R) (2015).
- [38] J. Hebling, G. Almasi, I. Z. Kozma, and J. Kuhl, Opt. Express 10, 1161 (2002).

- [39] 田中耕一郎, 廣理英基, 個体物理 46, 689 (2011).
- [40] H. Hirori, K. Shinokita, M. Shirai, S. Tani, Y. Kadoya, Nat. Commun, 2, 594 (2011).
- [41] I. Katayama, H. Aoki, J. Takeya, H. Shimosato, M. Ashida, R. Kinjo, I. Kawayama, M. Tonouchi, M. Nagai, and K. Tanaka, Phys. Rev. Lett. 53, 1555 (1984).
- [42] T. Kampfrath, A. Sell, G. Klatt, A. Pashkin, S. Mährelein, T. Dekorsy, M. Wolf, M. Fiebig, A. Leitenstofer, R. Huber, Nat. Photonics 5, 31 (2011).
- [43] R. Matsunaga, R. Shimano, Phys. Rev. Lett. 109, 187002 (2012).
- [44] T. Kubacka, *et al.* Science 343, 1333-1336 (2014).
- [45] 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, R. D. Averitt, Nature 487, 345 (2012).
- [46] A. Cavalleri, Th. Dekorsy, H. H. W. Chong, J. C. Kieffer, R. W. Schoenlein, Phys. Rev. B 70, 161102(R) (2004).
- [47] C. Kübler, H. Ehrke, R. Huber, R. Lopez, A. Halabica, R. F. Haglund Jr, A. Litenstofer, Phys. Rev. Lett. 99, 116401 (2007).
- [48] T. Ivek, B. Korin-Hamzić, O. Milat, and S. Tomić, C. Clauss, N. Drincho, D. Schweitzer, and M. Dressel, Phys. Rev. Lett. 104, 206406 (2010).
- [49] K. Yamamoto, A. Kowalska, and K. Yakushi, Appl. Phys. Lett. 96, 122901 (2010).
- [50] M. Sotome, N. Kida, Y. Kinoshita, H. Yamakawa, T. Miyamoto, H. Mori, H. Okamoto, Phys. Rev. B 95, 241102 (2017).
- [51] H. Itoh, K. Itoh, K. Goto, K. Yamamoto, K. Yakushi, S. Iwai, Appl. Phys. Lett. 104, 173302 (2014).
- [52] P. Lunkenheimer, B. Hartmann, M. Lang, J. Müller, D. Schweitzer, S. Krohns, A. Loidl, Phys. Rev. B 91, 245132 (2015).
- [53] P. Monceau, F. Ya. Nad, & S. Brazovskii, Phys. Rev. Lett. 86, 4080-4083 (2001).
- [54] S. Tomic, M. Dressel, Rep. Prog. Phys. 78, 096501 (2015).
- [55] T. Miyamoto, H. Yada, H. Yamakawa, and H. Okamoto, Nature Commun. 4, 2586 (2013).
- [56] 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, 6371–6375 (2015).
- [57] Y. Okimoto, S. Naruse, R. Fukaya, T. Ishikawa, S. Koshihara, K. Oka, M. Azuma, K.

- Tanaka, and H. Hirori Phys. Rev. Appl. 7, 064016 (2017)
- [58] K. A. Grishunin, N. A. Ilyin, N. E. Sherstyuk, E. D. Mishina, A. Kimel, V. M. Mukhortov, A. V. Ovchinnikov, O. V. Chefonov, M. B. Agranat, Sci. Rep. 7, 41598 (2018).
- [59] J. B. Torrance, A. Girlando, J. J. Mayerle, J. I. Crowley, V. Y. Lee, P. Betail, and S. J. LaPlaca, Phys. Rev. Lett. 47, 1747 (1981).
- [60] K. Kobayasi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 108, 237601 (2012).
- [61] K. Yamamoto, private communication
- [62] U. Geiser, A. J. Schultz, H. H. Wang, D. M. Watkins, D. L. Stupka, J. M. Williams, Physica C 174, 475 (1991).
- [63] H. O. Jeschke, M. de Souza, R. Valenti, R. S. Manna, M. Lang, J. A. Schlueter, Phys. Rev. B 85, 035125 (2012).
- [64] T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn. 72, 179 (1999).
- [65] 鹿野田一司、個体物理 30, 240 (1995)
- [66] L. Ducasse, A. Fritsch, F. Castet, U. R. A. Cnrs, U. Bordeaux, 85, 1627 (1997).
- [67] W. Y. Ching, Y. Xu, Y. C. Jean, Y. Lou, Phys. Rev. B 55, 2780 (1997).
- [68] S. Elsässer, D. Wan, M. Dressel, J. A. Schluter, Phys. Rev. B 155150 (2012).
- [69] Y. Shimuzu *et al.*, Phys. Rev. Lett. 91, 100701 (2003).
- [70] K. Sedlmeier, A. Elsässer, D. Neubauer, R. Beyer, A. Wu, T. Ivek, S. Tomić, J. A. Schlueter, M. Dressel, Phys. Rev. B 86, 245103 (2012).
- [71] M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, Y. Uesu, C. Hotta, Phys. Rev. B 82 12519 (2012).
- [72] P. Lunkenheimer, J. Müller, S. Krohns, F. Schrettle, A. Loidi, B. Hartmann, M. de Souza, C. Hotta, J. A. Schlueter, M. Lang, Nature Materials, 11, 755 (2012).
- [73] K. Itoh, H. Itoh, M. Naka, S. Saito, I. Hosao, N. Yoneyama, S. Ishihara, T. Sasaki, S. Iwai, Phys. Rev. Lett. 110, 106401 (2013).
- [74] M. Naka and S. Ishihara, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 063703 (2010).
- [75] C. Hotta, Phys. Rev. B 82, 241104(R) (2010).
- [76] M. Dressel, P. Lazić, A. Pustgow, E. Zhukova, B. Gorshunov, J. A. Schlueter, O. Milat, B. Gumhalter, S. Tomić, Phys. Rev. B (2016).

- [77] N. Drichko *et al.* Phys. Rev. B 89, 075133 (2014)
- [78] S. Yasin *et al.* Physica B 407, 1689–1691 (2012).
- [79] S. Iguchi, S. Sasaki, N. Yoneyama, H. Taniguchi, T. Nishizaki, T. Sasaki, Phys. Rev. B 87, 075107 (2013).
- [80] Y. Hattori, S. Iguchi, T. Sasaki, S. Iwai, H. Taniguchi, H. Kishida, Phys. Rev. B 95, 085149 (2017).
- [81] T. Morimoto, T. Miyamoto, H. Yamakawa, T. Terashige, T. Ono, N. Kida, H. Okamoto, Phys. Rev. Lett. 118, 107602 (2017).
- [82] D. Faltermeier, J. Barz, M. Dumm, M. Dressel, A. Drichko, B. Petrov, V. Semkin, R. Vlasova, C. Meziere, P. Batail, Phys. Rev. B 76, 165113 (2007).
- [83] Y. Kawakami, S. Iwai, T. Fukatsu, M. Miura, N. Yoneyama, T. Sasaki, N. Kobayashi, Phys. Rev. Lett 103, 066403 (2009).
- [84] A. M. Kini, *et al.* Inorg. Chem. 29, 2555 (1990).
- [85] U. Geiser, *et al.* Acta Cryst. C47, 190-192 (1991).
- [86] M. Dumm, D. Faltermeier, N. Drichko, M. Dressel, C. Meziere, P. Batail, Phys. Rev. B 79, 195106 (2009).
- [87] Y. Kawasaki, H. M. Yamamoto, M. Hosoda, N. Tajima, T. Fukunaga, K. Tsukagoshi, R. Kato, Appl. Phys. Lett. 92, 243508 (2008).
- [88] H. M. Yamamoto *et al.*, Nat. Commun. 4, 2379 (2013).
- [89] T. Oka, Phys. Rev. B 86, 075148 (2012).
- [90] J. Merino *et al.*, Phys. Rev. Lett. 100, 086404 (2008).
- [91] T. Sasaki *et al.*, Phys. Rev. Lett. 101, 206403 (2008).
- [92] H. Yada, T. Miyamoto, H. Okamoto, Appl. Phys. Lett. 102, 091104 (2013).
- [93] Hoffmann, M. C. *et al.* Phys. Rev. B 79, 161201(R) (2009).
- [94] P. Werner, K. Held, M. Eckstein, Phys. Rev. B 90, 235102 (2014).
- [94] D. Pedron, G. Visentini, R. Bozio, J. M. Williams, J. A. Schlueter, Phys. C 276, 1 (1997).
- [95] C. Vicaro *et al.*, Optics Express 23, 4573 (2015).
- [96] T. Morimoto *et al.*, APEX 10, 122701 (2017).
- [97] M. Först *et al.*, Nat. Phys. 7, 854 (2011).

業績リスト

論文

1. T. Miyamoto, H. Yada, H. Yamakawa, H. Okamoto,
Ultrafast modulation of polarization amplitude by terahertz fields in electronic-type organic ferroelectrics,
Nature Communications **4**, 2586 (2013).
2. 岡本博、宮本辰也、山川大路、矢田祐之、テラヘルツ・光パルスによる電子型誘電体の超高速分極制御、固体物理 第49巻 第4号、279 (2014).
3. H. Uemura, K. Iwasawa, H. Yamakawa, T. Miyamoto, H. Yada, H. Okamoto,
Photoinduced complete melting of spin-Peierls phase in Na-tetracyanoquinodimethane revealed by frequency doubling of coherent molecular oscillations,
Phys. Rev. B **91**, 125111 (2015).
4. 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, H. Okamoto,
Novel electronic ferroelectricity in an organic charge-order insulator investigated with terahertz-pump optical-probe spectroscopy,
Scientific Reports **6**, 20571 (2016).
5. T. Morimoto, T. Miyamoto, H. Yamakawa, T. Terashige, T. Ono, N. Kida, H. Okamoto,
Terahertz-field-induced large macroscopic polarization and domain-wall dynamics in an organic molecular dielectric,
Phys. Rev. Lett. **118**, 107602 (2017). Featured in APS Physics.
6. M. Sotome, N. Kida, Y. Kinoshita, H. Yamakawa, T. Miyamoto, H. Mori, H. Okamoto,
Visualization of a nonlinear conduction path in an organic molecular ferroelectric by using emission of terahertz radiation,
Phys. Rev. B **95**, 241102(R) (2017).
7. H. Yamakawa, T. Miyamoto, T. Morimoto, T. Terashige, H. Yada, N. Kida, M. Suda, H. M. Yamamoto, R. Kato, K. Miyagawa, K. Kanoda, H. Okamoto,
Mott transition by an impulsive dielectric breakdown,
Nature Materials **16**, 1100-1105 (2017).
8. T. Ishii, H. Yamakawa, T. Kanaki, T. Miyamoto, N. Kida, H. Okamoto, M. Tanaka, S. Ohya,
Terahertz control of the magnetization of a ferromagnetic thin film using the electric field of light, submitted.
9. T. Terashige, T. Ono, T. Miyamoto, T. Morimoto, H. Yamakawa, N. Kida, T. Ito, T. Sasagawa, T. Tohyama, H. Okamoto,
Excitonic effect originating from antiferromagnetic exchange interaction in two-dimensional Mott insulators of undoped cuprates investigated by terahertz electro-reflectance spectroscopy, submitted.

国際会議発表

1. H. Yamakawa, T. Miyamoto, M. Sotome, H. Yada, N. Kida, M. Suda, H. Yamamoto, R. Kato, H. Mori, H. Okamoto, Ultrafast modulation of ferroelectric polarization by THz waves in a charge-ordered organic crystal α -(ET)₂I₃, 5th International Conference on Photoinduced Phase Transition and Cooperative Phenomena, Bled, Slovenia, June 2014 (poster).
2. H. Yamakawa, H. Tobe, K. Suzuki, T. Miyamoto, T. Morimoto, T. Terashige, N. Kida, K. Miyagawa, K. Kanoda, H. Okamoto, Ultrafast formation of polarized charge-order by terahertz electric fields in dimer Mott insulators of organic molecular compounds, 6th International Conference on Photoinduced Phase Transition and Cooperative Phenomena, Sendai, Japan, June 2017 (poster).

国内会議発表

1. 山川大路、宮本辰也、矢田祐之、堀内佐智雄、岡本博、テラヘルツ波励起による TTF-QBrCl₃ の超高速強誘電分極制御の研究、日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学、2013 年 3 月 28 日
2. 山川大路、宮本辰也、五月女真人、矢田裕之、貴田徳明、須田理行、山本浩史、加藤礼三、森初果、岡本博、テラヘルツ波励起による電荷秩序系有機強誘電体の超高速分極制御の研究、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学、2013 年 9 月 25 日
3. 山川大路、宮本辰也、五月女真人、矢田裕之、貴田徳明、須田理行、山本浩史、加藤礼三、森初果、岡本博、テラヘルツ波励起による電荷秩序系有機強誘電体の超高速分極制御の研究 II、日本物理学会第 69 回年次大会、東海大学、2014 年 3 月 27 日
4. 山川大路、宮本辰也、五月女真人、矢田裕之、貴田徳明、須田理行、山本浩史、加藤礼三、森初果、岡本博、テラヘルツ波励起による電荷秩序系有機強誘電体の分極変調ダイナミクスの研究、日本物理学会 2014 年秋季大会、中部大学、2014 年 9 月 8 日
5. 山川大路、竹中崇了、宮本辰也、寺重翼、小野貴晃、井尻吉洋、矢田祐之、貴田徳明、山本浩史、須田理行、加藤礼三、島野亮、宮川和也、鹿野田一司、岡本博、近赤外ポンプ-赤外・テラヘルツプローブ分光による κ 型 BEDT-TTF 塩の光誘起相転移の研究、日本物理学会第 70 回年次大会、早稲田大学、2015 年 3 月 22 日

6. 山川大路、宮本辰也、五月女真人、木下雄斗、森本剛史、矢田祐之、貴田徳明、須田理行、山本浩史、加藤礼三、森初果、宮川和也、鹿野田一司、岡本博、テラヘルツ波励起による電荷秩序系分子性結晶の超高速強誘電分極制御Ⅲ、日本物理学会 2015 年秋季大会、関西大学、2015 年 9 月 19 日
7. 山川大路、竹中崇了、宮本辰也、寺重翼、小野貴晃、矢田祐之、貴田徳明、山本浩史、須田理行、加藤礼三、宮川和也、鹿野田一司、岡本博、有機モット絶縁体 κ 型 BEDT-TTF 塩のテラヘルツ電場誘起金属化と光誘起金属化、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
8. 山川大路、鈴木啓史、戸部光、宮本辰也、木下雄斗、貴田徳明、宮川和也、鹿野田一司、岡本博、テラヘルツ時間領域分光によるダイマーモット系 κ 型 BEDT-TTF 塩の電子誘電性の研究、平成 28 年物性研究所短期研究会 “パイ電子物性科学の最前線”、東京大学物性研究所、2016 年 8 月 10 日
9. 山川大路、宮本辰也、森本剛史、五月女真人、木下雄斗、矢田祐之、貴田徳明、須田理行、山本浩史、森初果、岡本博、テラヘルツ波励起による電荷秩序系有機強誘電体の超高速分極制御の研究、平成 28 年物性研究所短期研究会 “パイ電子物性科学の最前線”、東京大学物性研究所、2016 年 8 月 10 日
10. 山川大路、竹中崇了、宮本辰也、寺重翼、小野貴晃、矢田祐之、貴田徳明、山本浩史、須田理行、加藤礼三、宮川和也、鹿野田一司、岡本博、有機モット絶縁体 κ 型 BEDT-TTF 塩のテラヘルツ電場誘起金属化と光誘起金属化Ⅱ、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学、2016 年 9 月 13 日
11. 山川大路、鈴木啓史、戸部光、宮本辰也、木下雄斗、貴田徳明、宮川和也、鹿野田一司、岡本博、テラヘルツ時間領域分光によるダイマーモット系 κ 型 BEDT-TTF 塩の電子誘電性の研究、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学、2016 年 9 月 14 日
12. 山川大路、戸部光、宮本辰也、寺重翼、森本剛、宮川和也、鹿野田一司、須田理行、山本浩史、岡本博、テラヘルツパルス励起による有機モット絶縁体 κ 型 BEDT-TTF 塩の電子状態制御の研究、日本物理学会第 72 回年次大会、大阪大学、2017 年 3 月 17 日

13. 山川大路、戸部光、宮本辰也、寺重翼、森本剛史、貴田徳明、宮川和也、鹿野田一司、須田理行、山本浩史、岡本博、テラヘルツパルス励起による有機モット絶縁体 κ 型 BEDT-TTF 塩の常誘電－強誘電転移の研究、日本物理学会 2017 年秋季大会、岩手大学、2017 年 9 月 22 日

14. 山川大路、宮本辰也、寺重翼、森本剛史、貴田徳明、山本浩史、須田理行、加藤礼三、宮川和也、鹿野田一司、岡本博、テラヘルツパルス励起による κ 型 BEDT-TTF 塩のモット絶縁体－金属転移の研究、日本物理学会 2017 年秋季大会、岩手大学、2017 年 9 月 22 日

受賞

1. 2017 年日本物理学会領域 7 優秀ポスター賞、 2017 年 9 月 22 日

謝辞

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。本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)、ならびに日本学術振興会特別研究員推進費の支援を受けました。岡本博教授、貴田徳明准教授、辛埴教授、鹿野田一司教授、高橋聡教授、高木紀明准教授には、貴重なお時間を割いて本論文を審査していただいたことを、心よりお礼申し上げます。また、本論文を完成させるにあたり、多くの方にご協力をいただきました。この場を借りてお礼申し上げます。

指導教官の岡本博教授には、大変興味深いテーマと、充実した研究環境を与えてくださったことを深く感謝いたします。実験の進め方から、実験結果の解釈、研究発表の仕方まで様々なことをご教授していただき、また、本論文の作成に際しても、数々のご助言をいただきました。貴田徳明准教授には、日々のミーティングにおいて数多くのご指摘・ご助言をいただきました。また、テラヘルツ分光を行う際には実験の進め方や液体ヘリウムの取り扱いまでご指導いただきました。

東京大学の近藤高志教授には、MERIT プログラムにおける副指導教官として、数々のご助言をいただきました。

東京大学物性研究所森初果教授には、 α -(ET)₂I₃ の試料をご提供いただきました。分子科学研究所山本浩史教授、須田理行助教には、 κ 型 ET 塩の薄片試料をご提供していただきました。東京大学工学系研究科鹿野田一司教授、宮川和也助教には、 κ 型 ET 塩のバルクの試料をご提供いただきました。良質な試料のご提供により、大変興味深い現象を観測す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講師、産業技術総合研究所の下位幸弘研究チーム長には、 α -(ET)₂I₃ の強誘電分極の理論計算を行っていただきました。先生方のご助力のおかげで、第3章の研究を完成させることができました。

岡本・貴田研究室の皆様にも大変お世話になりました。矢田祐之助教 (現・アイシン精機)、宮本辰也助教には、装置の使用方法などの実験技術の他、データの解析方法など、様々な事柄をご教授いただきました。研究室秘書の豊井弘美様、海老原珠枝様には、事務的な面から研究を支えていただきました。また、研究室の諸先輩方、同輩、後輩の皆様にも、様々な場面で実験を助けてくださいました。特に五月女真人博士、寺重翼博士、木下雄斗君、森本剛史君には、共同研究者として多大なご協力をいただきました。また本論文の多くは、研究室の後輩の学生とともに実験を行ったものです。皆様のおかげで、研究が一步も二歩も進みました。今一度、研究を支えていただいた方々にお礼申し上げます。誠にありがとうございました。