

2P050

電荷移動錯体 TTF-CA 結晶のテラヘルツ時間領域分光

(東工大院理工*,東工大院総理工**)

○相澤 岳*,山口雄大*,沖本洋一*,松原圭孝*,吉田樹史*,石川忠彦*,恩田健**,腰原伸也*

【序】

電荷移動錯体 tetrathiafulvalene-p-chloranil (TTF-CA) は、図 1 に示したドナー(TTF)と、アクセプター(CA)が 1 次元的に交互に積層した構造を持つ。注目すべきはこの系は 81K において、中性-イオン性相転移を発現することである。また、フェムト秒レーザーの照射によっても、中性-イオン性相転移を引き起こすことができることが知られている。TTF-CA における光誘起相転移の研究は、これまで数多くなされているが^{[1][2]}、その起源は未解明な部分も多い。また、これまで報告されている研究は、中赤外から可視光領域におけるものがほとんどであり、テラヘルツ領域においては未だ研究がなされていない。今回、我々はこの物質のテラヘルツ領域における分光測定を行った。

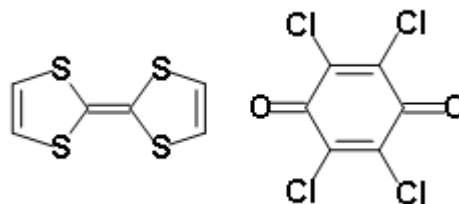


図 1. TTF 分子と CA 分子の構造

【実験】

図 2 のような光学系を用いて、TTF-CA 薄膜結晶の透過配置におけるテラヘルツ時間領域分光測定を行った。光源として、中心波長 805nm、 $\Delta\lambda=15\text{nm}$ 、パルス幅 120fs、繰り返し周波数 76MHz のモードロック Ti:Sapphire レーザーを用いた。

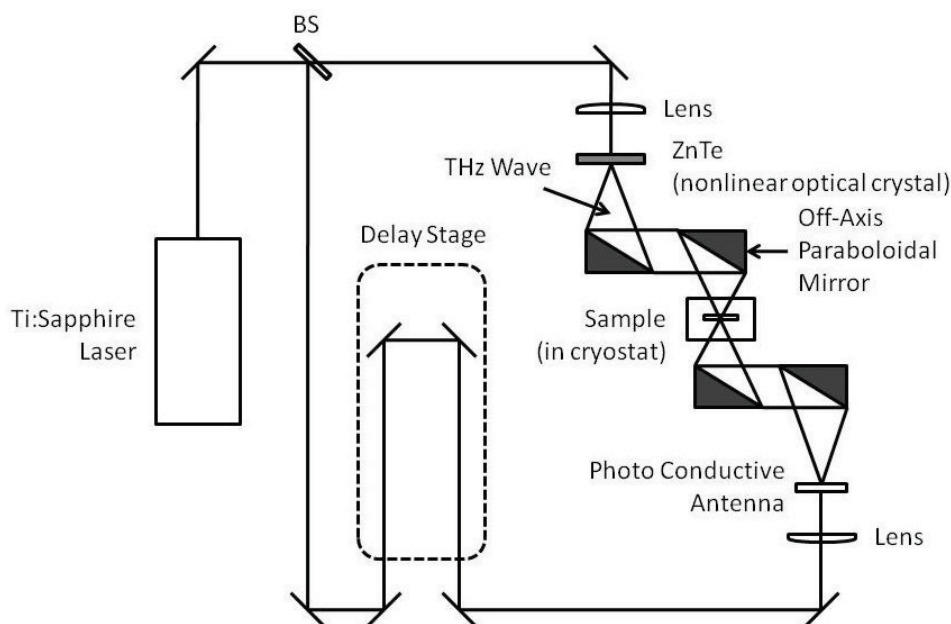


図 2 : テラヘルツ時間領域分光装置の概略図

テラヘルツ電磁波の発生には、ZnTe 結晶による差周波発生法を用いた。レーザーパルスの分散のエネルギー差が THz 領域に相当するため、非線形光学結晶である ZnTe 結晶にフェムト秒レーザー光を照射することによって、テラヘルツ光を発生させることができる。また検出には、低温成長 GaAs 基板の上にボウタイ型のアンテナをプリントした光伝導アンテナを用いた。得られたシグナルをロックイン検波し、フーリエ変換を行うことにより、スペクトルを得た。試料は、クライオスタット中に固定し、温度を室温からヘリウム温度まで変化させ、測定を行った。

【結果と考察】

図3は、TTF-CA 結晶の、テラヘルツ領域における Stack 軸に垂直方向の吸収スペクトルの温度変化を表したものである。120K では、60 cm⁻¹ 付近に吸収ピークが見られる。温度低下とともに、ピーク波数は徐々に増大し、81K の中性-イオン性相転移点以下で、ピーク波数が 65cm⁻¹ 付近まで大きく変化している

ことが分かる。この波数シフトの原因は、中性-イオン性相転移における電荷移動量の変化によるものであり、中赤外領域においては、分子振動モードのシフトの形で観測されている^[3]。しかし、TTF-CA は、テラヘルツ領域に周波数を持つ分子振動モードは存在しない。そのため、観測された吸収ピークは、剛体分子の相対移動(回転)によるモード(リブロン)によるものと考えられる。当日は、テラヘルツ領域におけるこれらのモードの光照射効果についても議論する予定である。

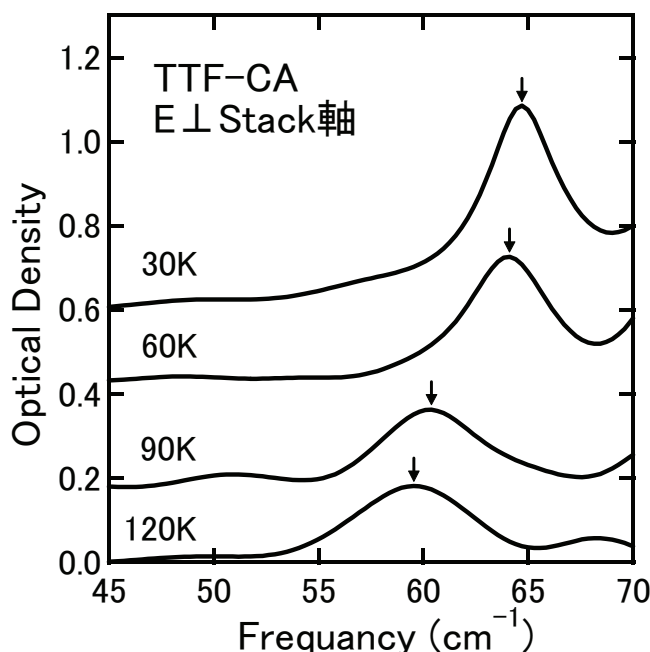


図3 : TTF-CA 光学濃度スペクトルの温度変化

【参考文献】

- [1] S. Koshihara, Y. Takahashi, H. Sakai, Y. Tokura, and T. Luty, J.Phys.Chem.B **103**,2592 (1999).
- [2] S. Iwai, S. Tanaka, K. Fujinuma, H. Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura, Phys.Rev.Lett. **88**,057402(2002).
- [3] S. Horiuchi, Y. Okimoto, R. Kumai, and Y. Tokura, J.Phys.Soc.Jpn. **69**,1302(2000)