

-(BEDT-TTF)₂I₃の電荷秩序化と第二高調波発生

(分子研) 山本 薫, 薬師 久弥, 岡部 智絵, 西 信之
(東北大・理物) 岩井 伸一郎, 柏崎 暁光, 平松 扶季子

近年, さまざまな伝導性 CT 錯体でウィグナー結晶状の電荷秩序(CO)が発見されている。移動積分が小さい CT 錯体では電荷は局在化する傾向が強い。その行き先の一つとして電子間の静電反発が抑えられた CO 相が存在することは直感的にも理解しやすく, 広範な CT 錯体で普遍的に存在する電子相の可能性がある。類似の現象である電荷密度波(CDW)との比較で重視される点として, CDW が分子の位置変調により駆動されるのに対し, CO は電子相関が主体的に働く現象であることが挙げられる。また, フェルミ面と直接関係をもたない CO では, CDW には見られないような大きい電荷粗密が現れることも重要な特徴である。

このような転移を示す物質の中には, 対称心も持たない, あるいは転移によって消滅するものも存在する。したがって, 転移によって自発分極を発生する物質も存在するだろう。それらの物質は, 多岐にわたる機能性を示す強誘電体に似た性質が観測される可能性がある。強誘電物質の機能のうち光学機能として二次の非線形光学特性が注目されるが, 伝導性 CT 錯体は強い光吸収を低エネルギーに示すため非線形光学媒体としての検討は重視されてこなかった。

しかし, 図 1 の光学伝導度スペクトルに示すように, 最低吸収帯である CT バンドより高エネルギー側には

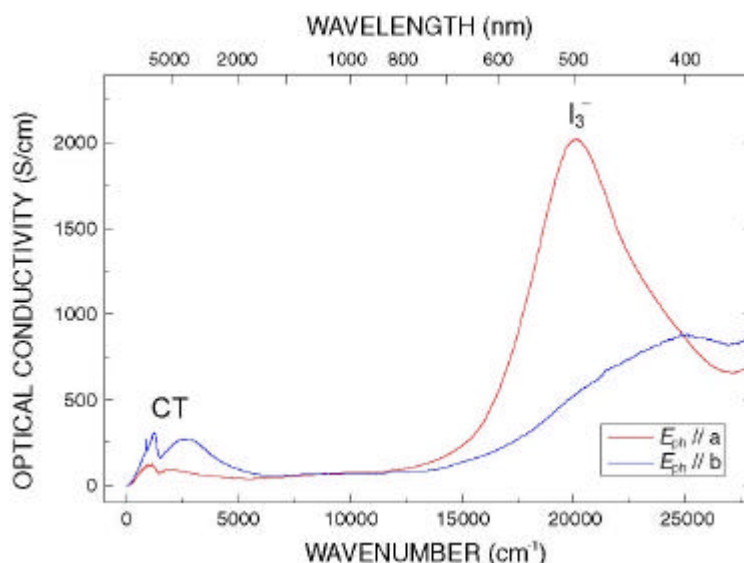


図 1 -(BEDT-TTF)₂I₃の光学伝導度スペクトル

比較的吸収の小さい半透明領域が可視部の分子内吸収領域まで広がっており、この領域では強い共鳴を避けることができる。図2に示すように、薄片状の結晶では可視光の一部すら透過する。しかもこの半透明領域には情報通信で用いられる波長帯が含まれており、域内で機能性が発見されれば応用上の価値も高い。

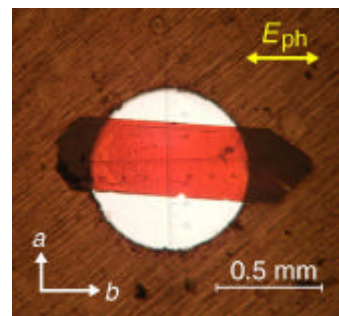


図2 -(BEDT-TTF)2I3 単結晶の偏光顕微鏡写真

今回我々は、図2のような表題物質の薄い単結晶を試料として、代表的な二次非線形光学特性である第二高調波発生(SHG)の測定を行った。この試料は約 135 K で CO することが最近確認されている。実験の結果、図3に示すように転移点以下で SHG が検出され、強誘電的な自発分極の発生が確認された。転移の次数は1次と報告されているが、観測された SHG 強度はほぼ連続的に発展しており、格子変調の関与が小さい CO 転移の性格が反映されていると考えられる。詳細は当日議論する。

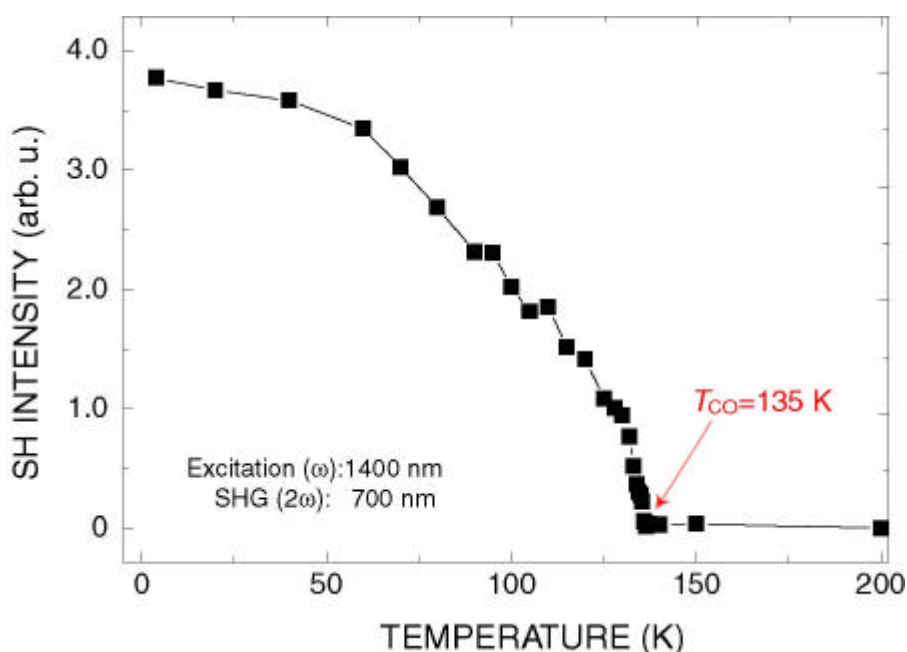


図3 -(BEDT-TTF)2I3のSHG強度の温度依存性 励起光波長 1400 nm , 第二高調波波長 700 nm 励起パルス幅, 約 4 ps