

3A14 有機伝導体(EDO-TTF)₂PF₆の光誘起ダイナミクスとその制御

(ERATO/JST¹・東工大フロンティア²・東大院理工³・京大低物セ⁴・京大院理⁵)
○恩田 健^{1,2}・荻原 将³・石川忠彦³・沖本洋一³・Xiangfeng Shao^{1,4}・矢持秀起^{1,4}・
斎藤軍治⁵・腰原伸也^{1,2,3}

[序] 光反応では、光により特定の量子状態へ励起できることから選択的な反応を起こすことが可能である。また近年発達の著しい超短パルスレーザーとの組み合わせにより、超高速反応やコヒーレント制御のような光の性質を生かした反応制御も期待されている。中でも固体における光反応は、配向の決まった分子間相互作用により気体や液体にない特徴を持つ反応が期待され、またデバイスへの加工のし易さから応用の面でも重要である。そのような固体における光反応の中で最近 π 電子系分子からなる電荷移動型錯体の光励起過程が光誘起相転移(PIPT = Photo-Induced Phase Transition)として注目を集めている[1]。これは、モット絶縁体や電荷秩序状態のように電子相関により形成される状態(相)の間を光励起により転移する現象である。しかしこれまで見出された PIPT では光励起により熱平衡状態の別の相が形成されていると考えられており、光励起特有の相は見られていない。本研究では、電子格子相互作用の強い電荷移動型有機伝導体(EDO-TTF)₂PF₆ において光励起特有の準安定相を見出すことに成功した。さらに励起密度を上げることにより0.75 ps 遅れて第2の光誘起相が現れることも見出した。また、励起光として分子振動(フォノン)又は光の周期で位相を制御したダブルパルスを用いることによりこのような状態のコヒーレント制御にも成功した。

[実験] 測定はチタンサファイアレーザーを用いたポンプ・プローブ法により行った。光源として、ファイバーレーザーを種光とした再生増幅器より波長 786 nm (1.58 eV), 時間幅 110 fs, パワー1.6 W, 繰り返し 1 kHz のパルスを得た。さらにこのパルスを用いた光パラメトリック増幅器(OPA)2台とその出力の差周波発生(DFG)及び第2高調波発生(SHG)により 18 μ m (0.069 eV)から 590 nm (2.1 eV)のフェムト秒パルスを得た。また過渡スペクトルは、この物質の吸光係数が極めて大きい($\alpha \sim 10^5$ cm⁻¹)ため、励起後の反射率変化($\Delta R/R$)の測定により得た。サンプル作成は文献[2]に従い、測定時のサンプル温度は 180 K である。

[結果・考察] 図1には、絶縁体相(180 K)を 1.58eV の光により励起した直後 0.1ps 後の反射率スペクトルを熱平衡状態における絶縁体相(180 K)及び金属相(290 K)のスペクトルと共に示した。この変化を見ると、絶縁体相で見られている電荷移動バンド(CT1, CT2)が励起パルスの時間幅 110 fs 以内で消失し、代わりに 0.8eV 以下に金属相で見られるような自由電子様電子による反射率の増大が見られる。このことは絶縁体相を光励起することにより金属的な相が現れたことを示している。しかし、そのスペクトル形状が金属相と比べて、反射率が低光子エネルギーでも 0.4 程度までしかない、反射

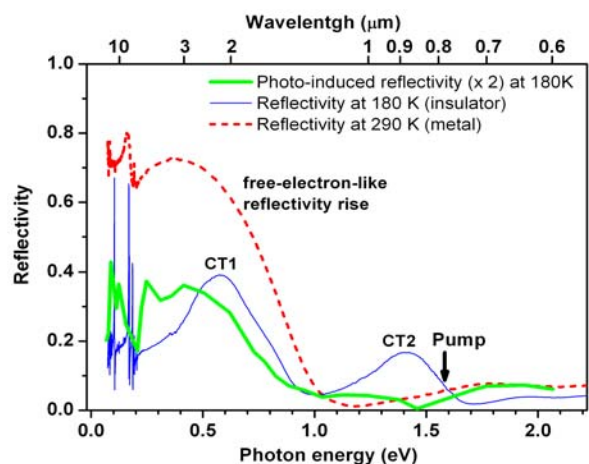


図1. (EDO-TTF)₂PF₆ の光誘起反射率スペクトルと絶縁体相、金属相の反射率スペクトル

率の立ち上がりにより低エネルギーにシフトしている等から、温度変化による金属相とは明らかに異なる状態が光誘起により生成したことを示している。この状態は、スペクトルから自由電子様電子が金属相より局在化した状態であると考えられる。

次に、この新しい光誘起相の生成メカニズムを解明するために反射率変化($\Delta R/R$)の励起波長依存性を測定した。その結果、光誘起状態の生成効率が、CT遷移励起、特にCT2遷移のピーク(1.38 eV)を励起したときに高くなることが判明した。このことは電荷移動がこの状態の生成に重要な役割を果たしていることを示している。さらにそれぞれの励起波長において励起光子密度依存性を測定した。その結果、低エネルギーのCT1バンド(0.62 eV)を励起した場合、高光子密度($> 5 \times 10^{21}$ 光子/cm³)で励起後0.75 ps前後の反射率スペクトルが大きく逆転する現象を見出した(図2)。この励起密度はEDO-TTF イオンの密度(3.3×10^{21} 個/cm³)を超えていることから熱的な励起による状態変化も予想されるが、その変化が数ピコ秒以内に低密度励起と同様なスペクトルになることから、新たな短寿命状態の存在を示している。さらに、長い時間領域の測定では1 ns以上の寿命を持つ状態も観測された。これらの結果から得られた(EDO-TTF)₂PF₆の光励起ダイナミクスをまとめると図3の様になる。

ここで新たに発見された光誘起相を光により能動的に制御することを目的として、干渉計により励起光をダブルパルスにした実験を行った。図4には、励起光子エネルギー1.58 eV、励起密度 1×10^{21} 光子/cm³で、ダブルパルスの時間差0.16 psで励起した場合の0.89 eVにおける反射率の時間変化を示した。この結果を見ると、ダブルパルスの時間プロファイルがシングルパルス同士の線形的な和になっておらず、むしろ図2に見られるような反射率の逆転が起こっている。一方、シングルパルスの場合、この励起波長で倍以上の励起密度に上げてもこのような反射率の逆転は起こらない。このことから、フォノン振動をコヒーレントに連続的に励起することにより、CT1の高密度励起で観測された第2の相(phase II)と思われる状態が効率良く生成することが明らかになった。

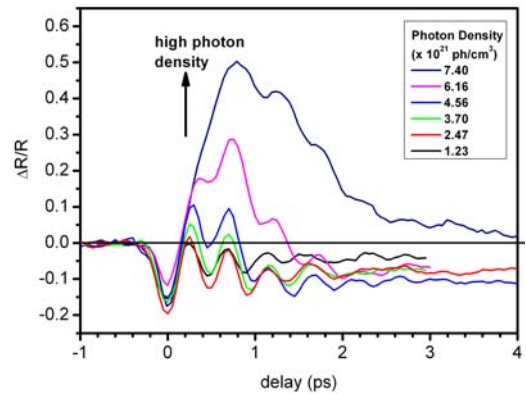


図2. CT1励起(0.62 eV)における反射率変化(0.89 eV)の励起密度依存性

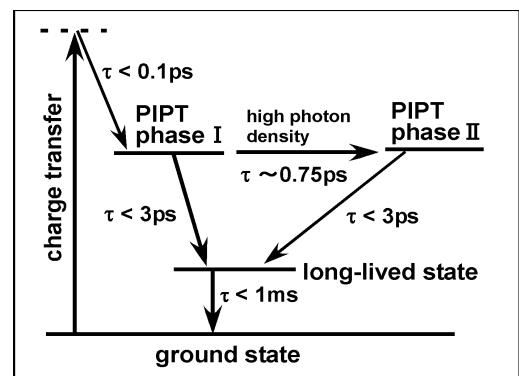


図3. (EDO-TTF)₂PF₆における励起状態ダイナミクス

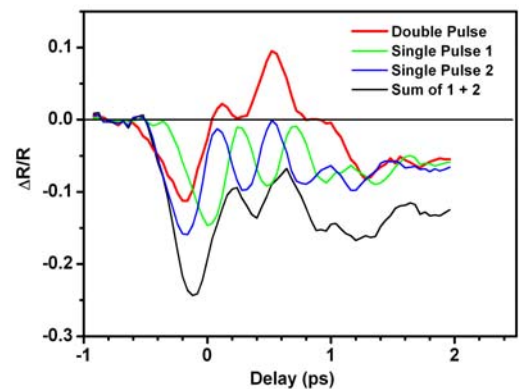


図4. CT2バンド(1.58 eV)のダブルパルス励起とシングルパルス励起による反射率変化(0.89 eV)の時間依存性の比較

[1] K. Nasu ed. "Photo-Induced Phase Transitions" (World Scientific, Singapore, 2004)

[2] A. Ota. et al. *J. Mater. Chem.* 12, 2600 (2002).