

有機伝導体(EDO-TTF)₂PF₆における多彩な光励起ダイナミクス(東工大院総理工¹, ERATO/JST², 東工大院理工³, 京大低物セ⁴, 京大院理⁵)○恩田健^{1,2}, 荻原将³, 清水実³, 石川忠彦³, 沖本洋一³, 中野義明⁴, Xiangfeng Shao^{2,4}, 矢持秀起⁴, 斎藤軍治⁵, 腰原伸也^{2,3}

[序] 近年、微弱な光によってマクロな物性、すなわち光学定数、電気伝導、磁性等を変化させることが出来る光誘起相転移(PIPT = Photo- Induced Phase Transition)という現象が注目を集めている[1]。このような現象はスピノクロスオーバー錯体、強相関酸化物、ハロゲン架橋ニッケル錯体、電荷移動型錯体など多様な物質系で見出されており、秩序構造のある固体ではかなり普遍的に存在する現象である可能性がある。我々はこれまでそのような物質系の中でも分子設計により多様な物性を発現させることが出来る電荷移動型錯体に着目し、その超高速光誘起相転移のダイナミクスを明らかにすることを試みて来た。本講演では他のPIPTを示す系と比べて特に強い電子・振動相互作用を持つことが知られている電荷移動型有機導電体(EDO-TTF)₂PF₆(EDO-TTF = ethylenedioxy-tetrathiafulvalene)[2]についてこれまで明らかになった多彩な光誘起相転移ダイナミクスについて紹介する。

[実験] 電子状態の測定は、この結晶の吸光係数が大きく吸収法が使えないため、広いエネルギー領域に渡り反射率変化を測定し、そのクラマース・クロニヒ変換により吸収スペクトルに対応する光学的伝導度スペクトルを得ることにより行った。光源としては、チタンサファイア再生増幅器を用い、120 fs、786 nm (1.57 eV)、1 kHz のパルスを得た後、光パラメトリック増幅と差周波、倍波発生を組み合わせることにより 18 μm (69 meV)の中赤外光から 400 nm (3.1 eV)の紫外光までのフェムト秒パルスを得た。サンプル結晶は、EDO-TTF と(TBA)PF₆ から電解酸化により作成し、真空断熱したクライオスタット中に保持した。

[結果・考察] 図1には X 線構造解析により求めた低温相と高温相におけるこの物質の結晶構造[2,3]を示した。高温相(金属相)においてほぼ平らな EDO-TTF 分子が、電荷が局在化する低温相(絶縁体相)では大きく変形していることが分かる。このことは分子の電荷すなわち電子状態と分子構造すなわち振動状態が強く結合していることを示している。図2は我々が明らかにしたこの系の光励起ダイナミクスをまとめたものである。この図に示されているように、温度変化(ΔT)による低温相、高温相間の相変化の他に、光によって生じる準安定状態が多数存在していることが明らかになった。以下に2つの例についてより詳細な説明をする。

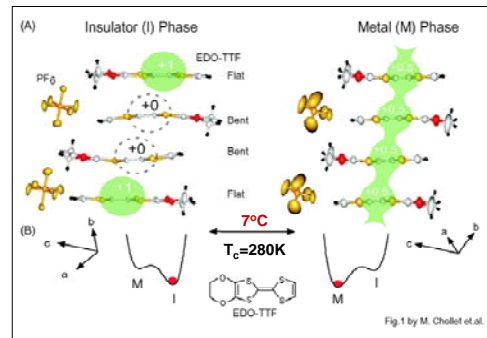


図 1. (EDO-TTF)₂PF₆ の低温相(左)と高温相(右)の結晶構造[3]

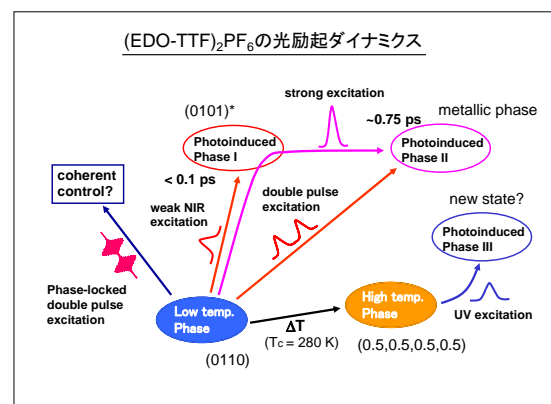


図 2. (EDO-TTF)₂PF₆ の多彩な光誘起ダイナミクス

まず低温相を弱い近赤外光 NIR(1.57 eV)で励起した場合、その励起直後(0.1 ps)のスペクトル変化は低温相から高温相への変化とは大きく異なることを見出した(図3の赤線)。低温相(黒線)では、特徴的な電荷移動(CT)による吸収バンド(CT1, CT2, CT3)が存在し、これは各分子の電子が局在化していることを示している。一方、高温相(青線)ではこれらのピークが消失し、代わりに長波長領域(< 0.5 eV)において、ドルーデモデルで説明される金属相特有の光学的伝導度の増大が起こっている。これらに比べると光誘起状態は、特徴的な吸収バンドを

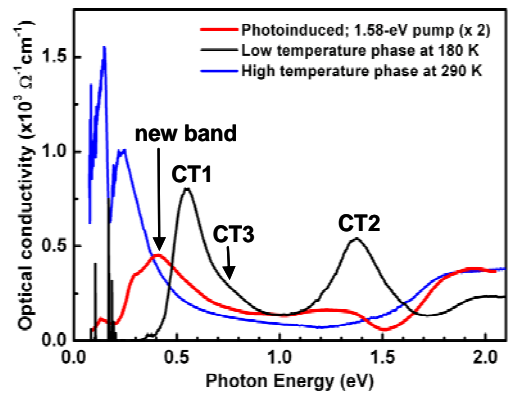


図3. 低温相の光励起直後と低温相、高温相の光学伝導度スペクトル[5]

0.4 eV 付近に一つだけ持ち、長波長領域における反射率の増大は見られない。これは、電子が比較的局在化しているが、低温相とは異なる状態であることを示している。このような電子が局在化した分子性結晶の電子状態を理論的に扱うにはハバードモデルが有効であることが知られている。しかしながら本物質の相転移現象はそれだけでは説明できない。そこで、分子科学研究所の米満、前島らは、さらに電子と振動間の相互作用も考慮に入れたモデル計算を行い、このバンドの帰属を行った[4,5]。その結果、各 EDO-TTF 上に(0101)の様に交互に電荷が分布すると考えると光励起後の電子状態を説明出来ることが判明した。これに対して、低温相の電荷分布は図1に示されているように(0110)と同じ電荷がペアになっており、高温相では 0.5 ずつ均一に分布している。このような光励起特有の状態を明らかにしたのは本研究が初めてである[5]。

一方、金属相である高温相を励起した場合、分子間電荷移動(CT)を励起する近赤外光では結晶にダメージが入るような高光子密度励起でも変化が起こらないにも関わらず、分子内遷移を励起する紫外光 UV(3.1 eV)では比較的弱い励起(10^{15} photons/cm²)においても数%という大きな反射率変化を示した。またその時間スケールはパルスの時間幅と同程度(100 fs)であった。さらに反射率変化($\Delta R/R$)のスペクトルを測定したところ(図4、赤丸)、低温相への変化(黒線)及びドルーデモデルにおいて自由電子の散乱時間が増大したと仮定した場合のシミュレーション結果(青線)、いずれとも一致せず、分子内励起による新たな非平衡状態の出現の可能性を示している。

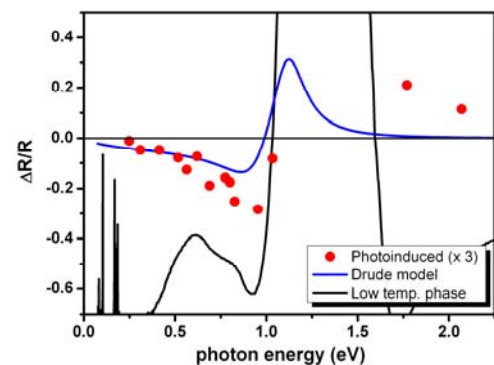


図4. 高温相を紫外光で励起した直後の反射率変化スペクトル

- [1] "Photo-Induced Phase Transitions and Their Dynamics," special issue of *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (1) (2006).
- [2] A. Ota, H. Yamochi, and G. Saito, *J. Mater. Chem.* **12**, 2600 (2002).
- [3] M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, et al. *Science*, **307**, 86 (2005).
- [4] K. Yonemitsu and N. Maeshima, *Phys. Rev. B* **76**, 075105 (2007).
- [5] K. Onda, S. Ogihara, K. Yonemitsu, N. Maeshima, et al. *Phys. Rev. Lett.* in press