

## 有機導電体(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>における ピコ秒時間分解振動分光

(東工大院理工<sup>1</sup>,東工大フロンティア<sup>2</sup>,京大低物セ<sup>3</sup>,名城大<sup>4</sup>,東工大院総理工<sup>5</sup>)

○清水実<sup>1</sup>,石川忠彦<sup>1</sup>,沖本洋一<sup>1</sup>,腰原伸也<sup>1,2</sup>,邵向鋒<sup>3</sup>,中野義明<sup>3</sup>,矢持秀起<sup>3</sup>,  
齋藤軍治<sup>4</sup>,恩田健<sup>5</sup>

【序】有機導電体(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>は EDO-TTF 分子(図 1)がカラム構造を形成した擬 1 次元的な電子構造を持つ電荷移動錯体である[1]。この物質は 280 K で金属-絶縁

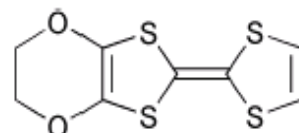


図 1. EDO-TTF 分子

体相転移を示し、その金属相は一次元性の電気伝導を示す[1]。各相における EDO-TTF 分子カラムの電荷分布は、絶縁体相においてカラム方向にほぼ(+1,0,0,+1)という電荷秩序を示すのに対し、金属相では非局在化し均等に 0.5 価になっていることがラマン散乱や X 線構造解析によって明らかになっている(図 2)[1-3]。またこのことは局所的な電荷状態により波数が敏感に変化する C=C 伸縮振動からも推定することが可能であり、ラマン及び赤外振動分光により確かめられている[4,5]。一方、この物質は光照射により特異的な光誘起相転移現象を示すことも知られている[3]。光誘起相転移とは光による局所的励起状態が電子、原子、分子の協力的相互作用を介することで巨視的な変化を引き起こす現象であり、協同現象の一つである。通常の光化学反応では 1 光子当たり 1 分子が励起されるのに対して、この現象では 1 光子当たり多分子励起することが可能であり、そのため巨視的な変化が引き起こされることから相転移と呼ばれている。最近我々は、この物質において絶縁体相に光照射後 100 フェムト秒程度で生じる光誘起相が熱平衡状態では見られない光誘起特有の(0,+1,0,+1)という電荷分布状態にあることを反射率変化の時間分解測定と理論計算から明らかにした[6]。本研究では新たに、構成分子の局所的電荷状態に敏感な C=C 伸縮振動ピークに着目しそのピコ秒時間分解振動分光を行うことにより EDO-TTF 分子が光誘起相転移後どのような電荷分布変化を示すのかを明らかにした。

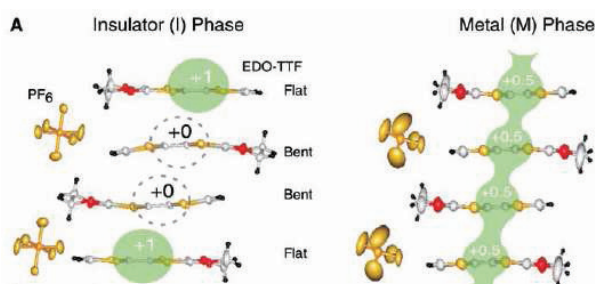


図 2. (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の電荷分布[3]

す現象であり、協同現象の一つである。通常の光化学反応では 1 光子当たり 1 分子が励起されるのに対して、この現象では 1 光子当たり多分子励起することが可能であり、そのため巨視的な変化が引き起こされることから相転移と呼ばれている。最近我々は、この物質において絶縁体相に光照射後 100 フェムト秒程度で生じる光誘起相が熱平衡状態では見られない光誘起特有の(0,+1,0,+1)という電荷分布状態にあることを反射率変化の時間分解測定と理論計算から明らかにした[6]。本研究では新たに、構成分子の局所的電荷状態に敏感な C=C 伸縮振動ピークに着目しそのピコ秒時間分解振動分光を行うことにより EDO-TTF 分子が光誘起相転移後どのような電荷分布変化を示すのかを明らかにした。

【実験】ピコ秒時間分解振動分光にはピコ秒の時間幅をもった狭帯域光源を用いた。通常フェムト秒チタンサファイア再生増幅器において、シード光のエネルギー幅をストレッチャーにマスクをすることにより狭め(10 cm<sup>-1</sup>)、同時に時間幅を広げた(3

ps)。中赤外光の発生にはパラメトリック増幅及びその差周波発生を用いた。また、金属相における自由電子の光応答を排除し、分子振動による光応答だけに着目するため、プローブ光は導電性を有する積層軸方向と垂直な偏光にして測定を行った。サンプルはクライオスタット中に設置し、温度を 180 K に保った。

【結果と考察】800 nm の光で励起した後の C=C 伸縮振動領域の時間分解反射率変化スペクトルを図 3(a) に示した。1 ps 後では、低温(LT)相の 0,+1 価に対応する各ピークが大きく減少し、測定領域全体で反射率がブロードに増加している。これは光励起により低温相の電荷秩序が溶けるものの、金属化したり新たな電荷秩序が明確に現れたりしていないことを示している。以前報告した光誘起 (0+10+1) 相ではその電荷が揺らいでいることが予想されており、このことを反映していると思われる。20 ps ではこのブロードな反射率の上昇が低波数側では収まるものの、1600 $\text{cm}^{-1}$  付近では依然続いており、その後 300 ps において新たに 1580  $\text{cm}^{-1}$  に明確なピークが現れた。このピークの波数は高温(HT)相の 0.5 価に対応するピークと一致することから、300 ps では高温相に類似する状態へ変化したと考えられる。そこでこのピーク位置(1580  $\text{cm}^{-1}$ )及び低温相のピーク位置(1380  $\text{cm}^{-1}$ )での反射率の時間変化を測定したところ(図 3(b))、低温相ピークの回復は起こらずに、高温相類似ピーク形成が 200 ps 程度掛かって起こっていることが分かった。このことから高温相に類似する状態への転移には 200 ps 程度の時間がかかることが明らか

になった。図 4 には(EDO-TTF) $_2$ PF $_6$  の光誘起相転移による電荷分布変化をまとめた。

- [1] A. Ota, H. Yamochi, and G. Saito, *J. Mater. Chem.* **12**, 2600 (2002).
- [2] S. Aoyagi, K. Kato, A. Ota, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 3670 (2004).
- [3] M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, et al. *Science*, **307**, 86 (2005).
- [4] O. Drozdova, K. Yakushi, K. Yamamoto, et al., *Phys. Rev. B.* **70**, 075107(2004).
- [5] Y. Nakano, K. Balodis, H. Yamochi, et al., *Solid State Sci.* **10**, 1780 (2008).
- [6] K. Onda, S. Ogihara, K. Yomemitsu, et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 067403 (2008).

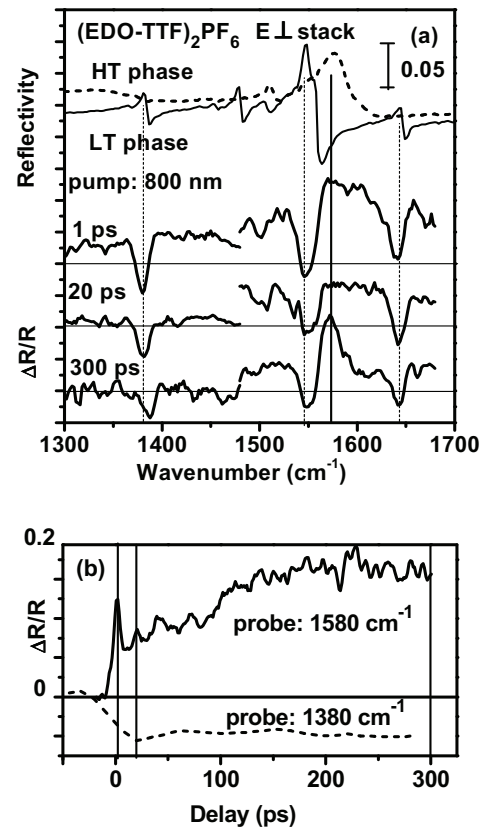


図 3(a) C=C 振動領域の反射率スペクトルと光励起後の反射率変化スペクトル, (b) 1580  $\text{cm}^{-1}$ 、1380  $\text{cm}^{-1}$  における反射率の時間変化

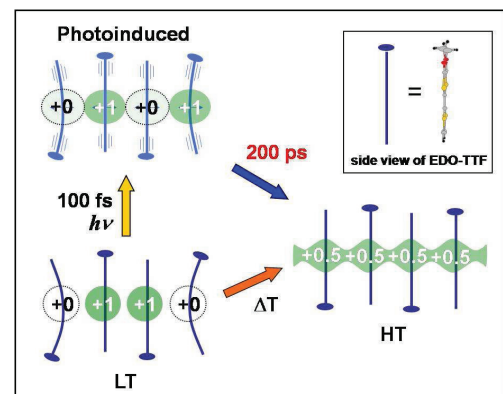


図 4. 光誘起相転移における電荷分布変化