

## 電荷移動型錯体 (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> における 10 fs から 100 ps にわたる 光誘起ダイナミクス

(東工大院総理工<sup>1</sup>, 東工大院理工<sup>2</sup>, 東大物性研<sup>3</sup>, 京大低物セ<sup>4</sup>, 名城大<sup>5</sup>)

○恩田健<sup>1</sup>, 荻原将<sup>2</sup>, 板谷治郎<sup>3</sup>, 石川忠彦<sup>2</sup>, 沖本洋一<sup>2</sup>, 腰原伸也<sup>2</sup>,

邵向鋒<sup>4</sup>, 中野義明<sup>4</sup>, 矢持秀起<sup>4</sup>, 齋藤軍治<sup>5</sup>

光による物質の制御は高速性、選択性、クリーンさなど他の方法にない特徴を持っている。そのため様々な物質における光反応、光誘起ダイナミクスの詳細が調べられ、多くの分野で活用されてきた。しかし分子性結晶の光誘起ダイナミクスは、固体デバイスへの応用が期待される一方、その複雑さから未だ明らかにされていないことが多い。その理由として、分子性結晶では分子軌道間の重なりが大きく異方性を持っているため、気相や液相の分子のように孤立分子の近似が成り立たないことが挙げられる。しかしこのことをうまく利用すれば通常の分子系ではできない光制御を行える可能性がある。このような物質における光誘起ダイナミクスを明らかにするためには、従来のように単一の時間分解分光法だけでは難しく、様々な時間スケール、エネルギースケールの分光法を用い、その結果を総合的に判断する必要がある。そこで我々は(1)光励起直後の過程を知るための 10 フェムト秒時間分解分光装置、(2)光誘起相を同定するための広帯域 100 フェムト秒時間分解分光装置、(3)遅い過程を詳細に追跡するためのピコ秒赤外時間分解振動分光装置を開発し、このような物質の光誘起ダイナミクスの研究を行っている。本講演では強い電子格子相互作用を持ちユニークな光誘起ダイナミクスを示すことで知られる電荷移動型有機導電体 (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> (EDO-TTF = ethylenedioxy-tetrathiafulvalene) をとりあげ、その低温絶縁体相を 800 nm (1.55 eV) の光で励起した後起こる光誘起ダイナミクスについて報告する[1-3]。

### (1) 10 フェムト秒時間分解分光

本試料を含む機能性分子性結晶では多くの場合構成分子として共役π電子系を含む分子が用いられている。この様な分子では共役系を構成する C=C 二重結合がその物性や機能に重要な役割を果たしており、光誘起ダイナミクスにおいても同様であると考えられる。この伸縮振動の波数は 1500 cm<sup>-1</sup> 付近にあり周期に直すと 22 fs であることから、時間軸上でこの振動モードを観測するためには 10 fs 以下のパルスを用いた測定が必要となる。そこで希ガスを充填した中空ファイバー及び負分散ミラーを用いて 100 fs パルスを 10 fs まで圧縮する装置を作製した。図 1 にはその装置の概略図とパルスの自己相関関数を示した。これ

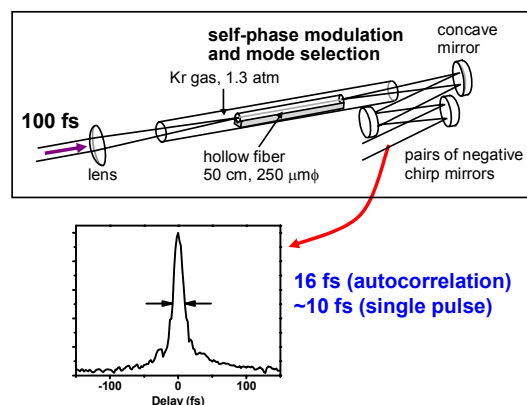


図 1. 10 fs パルス圧縮システム

を用いて (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の光励起直後の反射率変化を測定したところ、22 fs 周期の振動を伴いながら反射率が上昇する過程を捉えることに成功した。さらにその後 200 fs 程度の定常状態を経て、500 fs 程度の振動(66 cm<sup>-1</sup>)を伴う反射率の減少が観測された。この結果は光誘起相の生成に C=C 伸縮振動の励起が関与していること、200 fs 程度の寿命をもつ準安定な光誘起相が存在すること、またその緩和には分子間振動の励起を伴うことを示している。

### (2) 広帯域 100 フェムト秒時間分解分光

光励起後に生じる準安定な光誘起相を同定するためには広いエネルギー範囲に渡りスペクトルを測定する必要がある。そこで通常のコタンサファイア再生増幅器から出力される 800 nm, 100 fs のパルスを光パラメトリック増幅(OPA)、差周波発生(DFG)、倍波発生(SHG)によ

り波長変換し 18  $\mu\text{m}$  から 500 nm のパルス光を得た。さらにそれぞれの波長に対応した光学部品を用いて時間分解反射率変化測定を行った。その結果、光誘起後 100 fs 後に現れる光誘起相が、単純に高温金属相への転移ではなく、光誘起特有の相への転移であることが分かった。さらにモデル計算との比較からこの光誘起相が低温相とは異なる電荷秩序を持つことが判明した。すなわち低温相で EDO-TTF の電荷が積層軸方向に (+1,0,0,+1) の順序で局在化して並んでいたのが、光誘起によりその並び方が (+1,0,+1,0) へ変化したのである。

### (3) ピコ秒赤外時間分解振動分光

分子の構造や電子状態を同定するために赤外分光やラマン分光のような振動分光法は強力な手段である。ただし本試料のように近赤外領域に電荷移動バンドを持つ分子性結晶の場合、可視光付近の光を用いるラマン分光はそのバンドを励起し反応を起こさせる恐れがあるため適用が難しい。そこで本研究では中赤外領域の時間分解振動スペクトル測定装置を作製した。また時間分解振動スペクトル測定を行う場合、振動バンドを分離して観測するため 10  $\text{cm}^{-1}$  程度の分解能を得る必要がある。そこで 150  $\text{cm}^{-1}$  のエネルギー幅を持つフェムト秒オシレーターの出力を狭帯域化したのち増幅することによりエネルギー幅 10  $\text{cm}^{-1}$ 、時間幅 3 ps のパルスを得た。このパルスを OPA, DFG により中赤外パルスへ変換し時間分解測定を行った。図 2

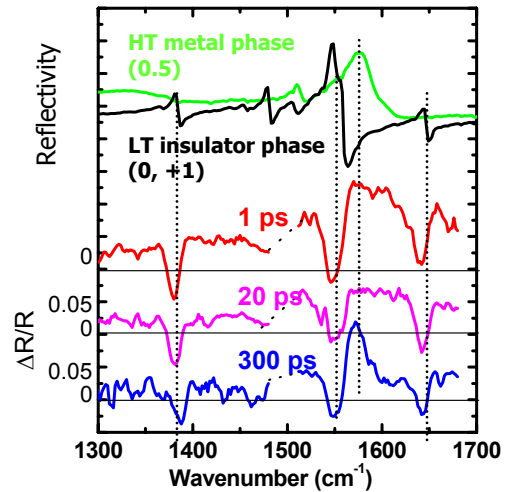


図 2. 時間分解振動スペクトル

にこの試料を光励起した後の 1500  $\text{cm}^{-1}$  付近の C=C 伸縮振動モードの時間変化を示した。同時に熱平衡状態における低温相(LT phase)、高温相(HT phase)のスペクトルも示した。1 ps では低温相を光励起したことによる低温相由来のピークの減少が見られ、測定領域全体に渡る幅広い反射率の増加も観測された。これは光誘起相(+1,0,+1,0)の電荷分布が揺らいでいることを反映している。さらに 20 ps では低温相由来のピークは回復しないものの反射率変化が全体的に減少し、300 ps 経つと 1580  $\text{cm}^{-1}$  のみにシャープなピークが現れた。これは電荷分布がランダムになる過程で明確なピークが消失し、最終的に均一な分布になったためと考えられる。この時、電荷分布が高温相と同じ(0.5, 0.5, 0.5, 0.5)となるため 0.5 価に対応する 1580  $\text{cm}^{-1}$  のピークが成長したと考えられる。またこのピークの時間依存からこの過程に 200 ps 程度掛かることも判明した。

最後に本研究で明らかになった(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の光誘起ダイナミクスを図 3 にまとめた。

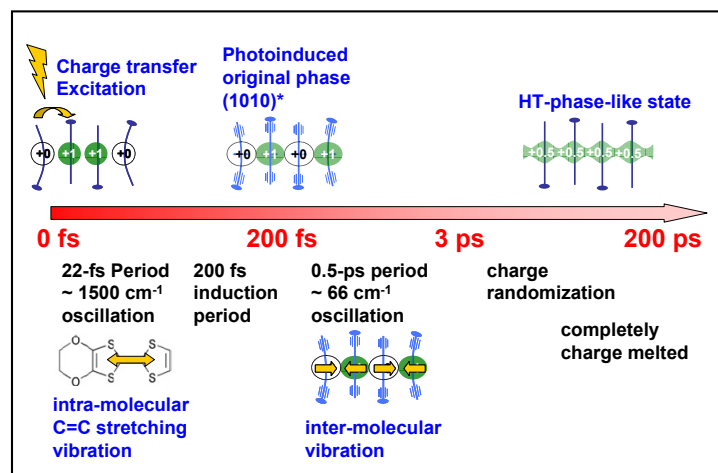


図 3. (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の光誘起ダイナミクス

### 参考文献

- [1] K. Onda et al. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 067403 (2008).
- [2] K. Onda et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **148**, 012002 (2009).
- [3] K. Onda et al. *Physica B*, **405**, S350 (2010).