

## 電荷移動型有機導電体(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>における量子コヒーレンス

(東工大院総理工<sup>1</sup>、東工大院理工<sup>2</sup>、CREST/JST<sup>3</sup>、京大低物セ<sup>4</sup>、名城大<sup>5</sup>)

恩田健<sup>1</sup>、松原圭考<sup>2</sup>、荻原将<sup>2</sup>、石川忠彦<sup>2</sup>、沖本洋一<sup>2</sup>、腰原伸也<sup>2,3</sup>、  
平松孝章<sup>4</sup>、中野義明<sup>4</sup>、矢持秀起<sup>4</sup>、斉藤軍治<sup>5</sup>

[序] 電荷移動型錯体(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>は室温で擬1次元導電体であるが、280 K以下の温度で(D<sup>+1</sup>,D<sup>0</sup>,D<sup>0</sup>,D<sup>+1</sup>) (D=EDO-TTF)の電荷秩序を示して絶縁体となる[1]。また低温相にあるこの物質にパルス光を当てると100%以上の巨大な反射率変化を示すことも知られている[2]。これまで我々はこの光励起ダイナミクスの詳細を様々な超高速分光法を利用して明らかにしてきた。図1にその概略を示す。光励起直後に分子内振動と思われる短い周期のフォノンが励起され、その後200 fs程度の安定期が現れる。この安定期は反射率スペクトルから電荷秩序が(D<sup>+1</sup>,D<sup>0</sup>,D<sup>+1</sup>,D<sup>0</sup>)へ変化した光誘起特有の相であることが分かった[3]。さらにこの相は分子間振動と思われる長い周期のフォノンを伴いながら緩和して行くが、一部は100 ps程度かかって高温相類似の相(D<sup>0.5</sup>,D<sup>0.5</sup>,D<sup>0.5</sup>,D<sup>0.5</sup>)へ相転移する[4]。しかしながらこれまで光誘起相へ転移する直前の情報を捉えることは出来ていなかった。そこで本研究では長時間出力の安定した10 fsパルス光を発生させ、反射率変化の時間プロファイルの原点付近の構造を詳細に調べることにより、その初期状態の解明を行った。その結果、光励起直後の状態における電子コヒーレンス緩和とコヒーレントフォノンの観測に成功し、さらに光誘起相への量子的コヒーレンス移動の可能性も見出した。

[実験] 安定した10 fsパルス発生は、120 fsのチタンサファイア再生増幅器の出力(1.55 eV,400 μJ/pulse,1 kHz)を光源とし、貴ガス充填した中空ファイバーによるスペクトルの広帯域化、複数の性能の異なる負分散ミラーを用いたパルス圧縮により行った。またポジションセンサーを用いたフィードバック回路によりレーザー光とファイバーの結合の安定化、偏光子による迷光の除去も行った。図2にはこのパルスの自己相関を示した。また試料はクライオスタット中で20 Kに保った。

[結果、議論] 図3(a)は光励起前の試料の反射率スペクトルと10 fsパルスのスペクトルを示した。試料のスペクトルにおいて、1.4 eVを中心としたピークは(D<sup>+1</sup>,D<sup>0</sup>,D<sup>0</sup>,D<sup>+1</sup>)から(D<sup>+2</sup>,D<sup>0</sup>,D<sup>0</sup>,D<sup>0</sup>)への電荷移動遷移であり、1.75 eVより高エネルギー側の反射率の増大はEDO-TTF分子の分子内電子遷移によるものである。10 fsパルスのスペクトルはその両方にわたっていることからポンプ光、プローブ光として全スペクトルを用い、反射してきたプローブ光を図3(b)のように検出器直前の干渉フィルターによりスペクトル分解した。図4(a),(b)はそれぞれ電荷移動遷移(図3(a)の赤い部分)と分子内電子遷移の一部領域(図3(a)の緑の部分)を検出した時の反射率変化の時間変化で

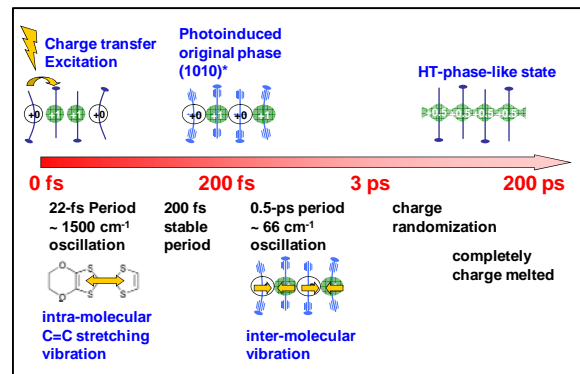


図1. これまで明らかになった(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の光励起ダイナミクス

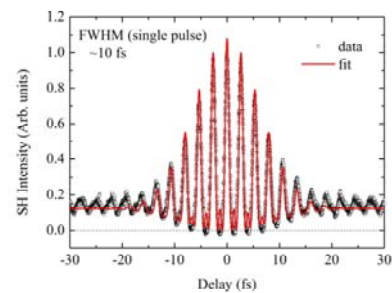


図2. 10 fsパルスの自己相関

ある。両方で基本的な時間プロファイルは同じであるが、分子内電子遷移を検出したときのみ 20 fs 程度の周期の振動が乗ることが判明した。

そこでまず電荷移動遷移側の時間変化の立ち上がりを誤差関数を用いてフィットしたところ、ほぼレーザーパルスの自己相関と同じ 18 fs の立ち上がり(赤線)と 95 fs のゆっくりした立ち上がり(青線)が観測された(図 4(a))。一方、分子内電子遷移を観測した場合も同じ関数を用いて立ち上がりを再現することが可能であったが残差として振動成分が求められた(紫線)。この残差を詳細に見るとパルスの自己相関より長い 50 fs 程度から振動成分が存在する。このような負の時間の信号はこれまでもしばしば観測されており[5,6]、過渡グレーティングの生成によるポンプ光の散乱により説明されている。そのためこの信号は、過渡グレーティングが生き残っている間、すなわち励起状態の電子的なコヒーレンスが残っている間のみ観測されるものである。この解釈に基づいて結果を解析すると、励起状態の電子コヒーレンスの緩和寿命( $T_2$ )として 24 fs が得られた。またその"励起状態"のフォノン振動として 26 fs ( $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ )周期の振動があることも明らかになった。また 95 fs のゆっくりした立ち上がりは、最初の励起状態から光誘起相への転移に掛かる時間と考えられる。これら明らかになったダイナミクスを図 5 にまとめた。

次に、観測された電子的コヒーレンスと光誘起相へ転移する過程との関係を探る実験を行った。そのためにパルス光の光学サイクル(2.7 fs)の 10 分の 1 以下の精度で制御できる干渉計を製作し、位相制御ダブルパルス光を発生させて励起光として用いた。その結果、50 fs を越えても、弱い電子コヒーレンスが 200 fs 以上観測され、光誘起相転移への量子的コヒーレンス移動が起こっている可能性があることが分かった。この結果の詳細については当日報告する。

[参考文献] [1] A. Ota, et al. *J. Mater. Chem.* **12**, 2600 (2002). [2] M. Chollet, et al. *Science*, **307**, 86 (2005). [3] K. Onda, et al. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 067403 (2008). [4] N. Fukazawa, et al. to be published. [5] T. Kobayashi, et al. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 037402 (2008). [6] A. J. Sabbah, et al. *Phys. Rev. B*, **66**, 165217 (2002).

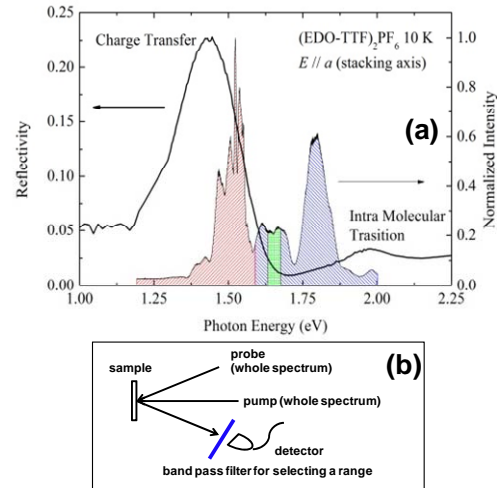


図 3(a) (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の反射率スペクトルと 10fs パルスのスペクトル、(b)ポンプ光、プローブ光の測定配置

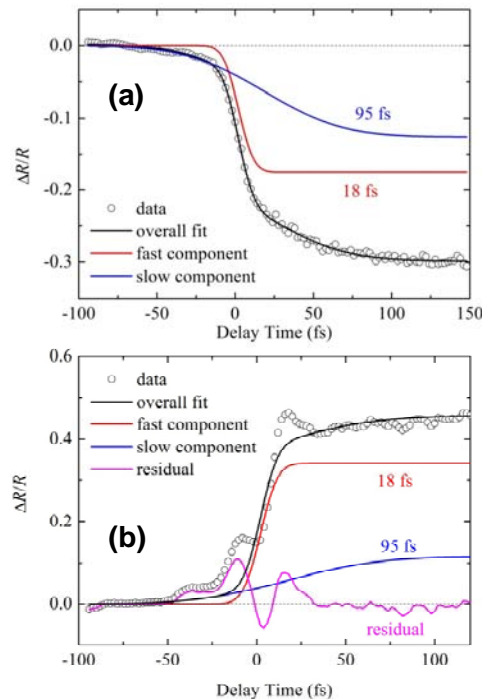


図 4. 電荷移動遷移領域(a)及び分子内電子遷移領域(b)を検出したときの反射率の時間依存

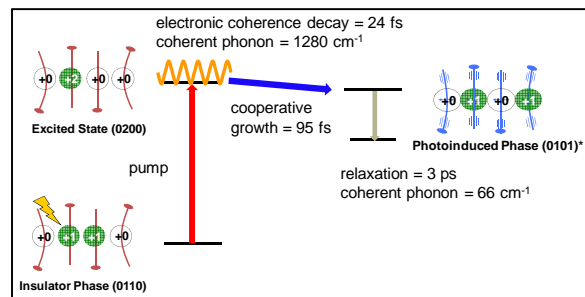


図 5. (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の光誘起初期過程