

## 2A01

### 時間分解赤外分光法による電荷移動型錯体の超高速光誘起相転移の研究

(東工大院理工<sup>1</sup>, ERATO/JST<sup>2</sup>, 京大低物セ<sup>3</sup>, 京大院理<sup>4</sup>)

○恩田健<sup>1,2</sup>, 萩原将<sup>1</sup>, 石川忠彦<sup>1</sup>, 沖本洋一<sup>1</sup>, X.Shao<sup>2,3</sup>, 矢持秀起<sup>2,3</sup>,

齊藤軍治<sup>4</sup>, 腰原伸也<sup>1,2</sup>

[序] 電荷移動型の有機伝導体は、構成分子間の $\pi$ 軌道の重なり及び電荷移動によって部分的に占有されたバンドが形成され、電気伝導性が生じた有機結晶である。このような系では、パイエルズ転移、電荷秩序による絶縁体への転移など低次元系特有な現象が往々にして観測される。一般に、このような系の量子状態の記述には、HOMOやLUMOの相互作用を用いた単純な描像が用いられるが、実際には分子内、分子間の種々電子状態、振動状態が混ざり合い、さらに伝導電子による遮蔽などを考慮する必要があり非常に複雑である。そのためその量子状態の構造やダイナミクスもユニークなものになると予想される。しかしこのような観点からの研究は気相、液相中の分子に比べてあまり行われていない。

一方、発表者はこれまで時間分解赤外分光法及び干渉2光子相関法等を用いて、酸化物表面のような複雑な環境における分子についても振動緩和、反応、脱離、電荷移動、水和電子、同位体効果、プロトン結合電子移動等のダイナミクスを量子状態を規定して研究ができることを示してきた[1-7]。本研究では、これらの実験手法を電荷移動型有機伝導体の一種である(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>に適用し、その電子励起状態の構造や光励起に伴うダイナミクスの詳細を明らかにすることを試みた。これまでこの系では、室温に近い相転移温度( $T_c = 280$  K)[8]や1.5 eV付近でのフェムト秒オーダーの巨大な反射率変化[9]など新規な現象が観測されている。

[実験] チタンサファイア再生増幅器の出力(786 nm = 1.58 eV, 1 kHz, 120 fs, 1.6 mJ)を元に、2台の光パラメトリック増幅(OPA)器及び差周波発生(DFG)、第二高調波発生(SHG)装置を組み合わせることにより、中赤外領域から可視域の独立に波長可変な2つのフェムト秒パルスを得た。これらのパルスを利用したポンプ・プローブ法により反射率変化の時間変化を測定した。さらに光誘起現象のコヒーレントな性質を調べるために、ピエゾステージ用いた干渉系を作成し、位相を光学サイクルレベルで固定したダブルパルスによる励起も行った。サンプルの作成方法は文献[8]に従った。サンプル温度はクライオスタット中で180 Kに固定した。

[結果と考察] 図1には各温度における反射率スペクトル及び絶縁体相の結晶構造を示した。絶縁体相における反射率スペクトルを見ると、0.3 eVから1.6 eVの間にブロードなバンドがいくつか存在する。これらはEDO-TTF分子間の電荷移動(CT)遷移と帰属されている[10]。一方、金属相ではこれ

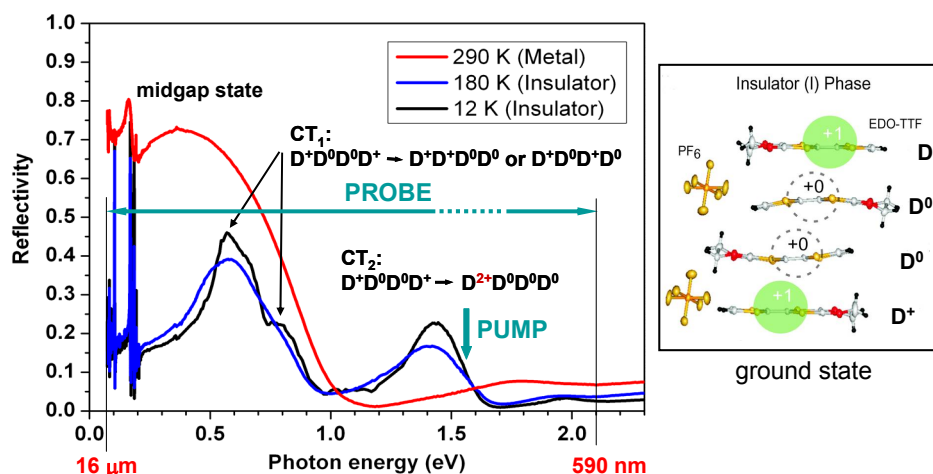


図1 (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の絶縁体相及び金属相の反射率スペクトル

らのバンドが消失し、代わりに 1.0 eV 以下の領域で強い反射率の増大が見られる。

光励起の実験では電荷移動バンド CT<sub>2</sub> 内の 1.58eV を励起し、それによる反射率変化( $\Delta R/R$ )の時間変化をプローブ光の波長 0.078 eV (16  $\mu\text{m}$ ) から 2.1 eV (590 nm) の広い範囲で測定した。その結果、プローブ光の波長に強く依存して反射率及び振動構造が変化していることが判明した。この結果を2つの観点から解析した。1つは反射率変化のプローブ波長依存性であり、もう一つは振動構造すなわちコヒーレントフォノンの性質である。

まず反射率変化について検討するために、図2に 0 ps, 3 ps, 150 ps における反射率変化を熱誘起による相転移の反射率変化とともに示した。これらを比較すると、光誘起と熱誘起のスペクトルは遅延時間によらず一致しない。このことは光誘起によって生成した電子状態が温度変化により生成する定常状態の金属相のものとは本質的に異なることを示している。さらに反射率変化を反射率に変換したスペクトルは、反射率の立ち上がり(1.0 eV 近傍のプラズマ端)が定常状態の金属相に比べて低エネルギー側にシフトし、傾きもなだらかになっていた。単純な Drude モデルに基づく、このことは光励起により生成したキャリアの運動が温度変化による金属相と異なっていることを示しており、原因としてキャリアと格子との強い相互作用が挙げられる。また一方で、0.5 eV 以下の低エネルギー領域における反射率スペクトルからは低エネルギーのバンドの存在も示唆される。

次にコヒーレントフォノンについて検討した。プローブ波長依存性からは、このフォノン励起が CT バンドの近傍でのみで観測された。このことは、このフォノン振動が基底状態の電子構造と強く関連していることを示している。さらに、励起波長の依存性からはコヒーレントフォノンが CT<sub>2</sub> バンドを励起したときのみ起こり、より高エネルギーの分子内励起状態へ励起したときは起こらないことが分かった。この結果から、電荷移動遷移がコヒーレントフォノンの生成に深く関わっていることが示された。このようなコヒーレントフォノンの性質は、半導体のような他の物質ではこれまで見られていない。

さらに、一般にコヒーレントフォンはダブルパルス励起により強調、消失させられることが知られている[11]。この系のスイッチングデバイスとしての応用を考えると、電子状態も光学的手法で制御する必要がある。そこで、ダブルパルス励起による電子状態も含めたコヒーレント制御の可能性について探った。さらにここでは単純なダブルパルスではなく、干渉法を用いてダブルパルスの遅延時間を光の位相レベル(1光学サイクル: 2.62 fs)で制御する方法を用いた。その結果、光のコヒーレンスを用いて相転移をコントロール出来ることを示唆する結果を得た。

さらに、一般にコヒーレントフォンはダブルパルス励起により強調、消失させられることが知られている[11]。この系のスイッチングデバイスとしての応用を考えると、電子状態も光学的手法で制御する必要がある。そこで、ダブルパルス励起による電子状態も含めたコヒーレント制御の可能性について探った。さらにここでは単純なダブルパルスではなく、干渉法を用いてダブルパルスの遅延時間を光の位相レベル(1光学サイクル: 2.62 fs)で制御する方法を用いた。その結果、光のコヒーレンスを用いて相転移をコントロール出来ることを示唆する結果を得た。

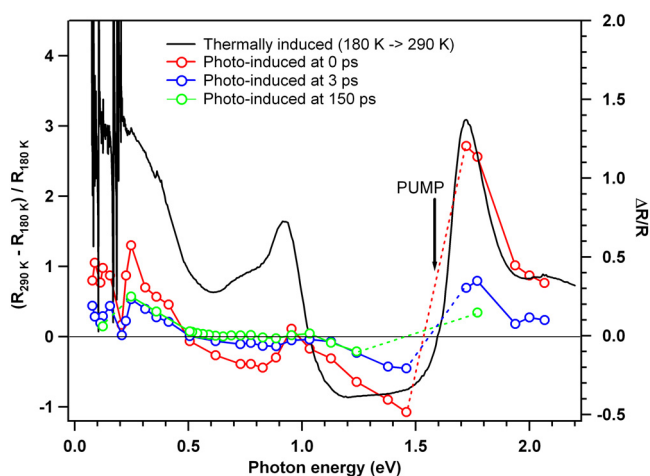


図2 光励起後 0ps, 3 ps, 150 ps における反射率変化と熱誘起による反射率変化

- [1] K. Onda, K. Tanabe, H. Noguchi, et al. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11456 (2001).
- [2] K. Onda, K. Tanabe, H. Noguchi, et al. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11391 (2003).
- [3] K. Onda, Y. Iwasawa, and A. Wada, *Chem. Phys. Lett.* **370**, 437 (2003).
- [4] K. Onda, B. Li, H. Petek, *Phys. Rev. B*, **70**, 045415 (2004).
- [5] K. Onda, B. Li, J. Zhao, et al. *Science*, **308**, 1154 (2005).
- [6] B. Li, J. Zhao, K. Onda, et al. *Science*, **311**, 1436 (2006).
- [7] J. Zhao, B. Li, K. Onda, et al. *Chem. Rev.* (in press).
- [8] A. Ota, H. Yamochi, and G. Saito, *J. Mater. Chem.* **12**, 2600 (2002).
- [9] M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, et al. *Science*, **307** 86 (2005).
- [10] O. Drozdova, K. Yakushi, K. Yamamoto, et al. *Phys. Rev. B* **70**, 075107 (2004).
- [11] M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima et al. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2474 (1996).