

「有機伝導体における光誘起相転移の超高速分光 と次世代放射光への期待」

岩井伸一郎

東北大学大学院理学研究科, CREST

Ultrafast spectroscopy of photo-induced phase transition in organic salts

Shinichiro Iwai

Department of Physics, Tohoku University, CREST

Photo-induced insulator to metal transitions (PIMT) in quarter filled layered organic conductors ET [bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene]-based salts α -(ET)₂I₃, θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄, and κ -(d-ET)₂Cu[N(CN)₂Br] were investigated using ultrafast spectroscopy in the mid-infrared and terahertz (THz) regions. In charge ordered salts α -(ET)₂I₃ and θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄, an immediate (<30 fs) generation of a microscopic metallic state is driven by the electronic process. In a dimer Mott insulator κ -(d-ET)₂Cu[N(CN)₂Br], on the other hand, photo-generation of the metallic state shows a finite rise time of ca. 1 ps, which is attributable to the photo-induced change of on-site Coulomb energy on each dimer (U_{dim}) through dimeric molecular re-arrangement. Thus, the ultrafast dynamics of PIMT depend strongly on the molecular arrangement in the layer of ET salts.

物質の性質や構造を光で自由自在に操ることは、光科学の重要な目標である。強相関電子系における光誘起相転移は、その戦略の一つと言ってよい。遷移金属酸化物、錯体、有機伝導体などの強相関電子系物質を中心とした物質探索が進む一方、この現象自体に対する興味は、どのようにはじまり、なにができるのか？という二点に集約される。このような観点から、我々は、典型的な有機伝導体である二次元 ET(BEDT-TTF)塩を対象に、赤外、テラヘルツ超高速分光による研究を行っている。これまでの研究から、同じET分子からなる二次元電子系であっても、その分子配列によって、光誘起相転移の初期過程は大きく異なることがわかってきた。図1に、電荷秩序系 (α -(ET)₂I₃(a), θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄(b))と、ダイマーモット系有機伝導体 (κ -(d-ET)₂Cu[N(CN)₂Br] (c))の分子配列と、光誘起金属状態の生成を反映する反射率変化の時間発展を示す。電荷秩序系において観測される瞬時応答は、光キャリア注入による電子的な応答と考えられる。[1-3]。一方、ETダイマー格子からなるダイマーモット系、 κ -(d-ET)₂Cu[N(CN)₂Br] (c)では、二量体内の分子配置のわずかな変化によって、有効的なオンサイトクーロンエネルギー U_{dim} が減少し、 ~ 1 ps を経て金属状態の生成に至る [4]。こういった光金属化の機構は、光による動的な価数制御 (電荷秩序系) や有効バンド幅制御 (ダイマーモット系) と考えることもできる。光誘起絶縁体-金属転移が、価数制御やバンド幅制御に類似の機構を持つということには重要な意味がある。なぜなら、この価数制御やバンド幅制御によって描かれる相図では、絶縁体-金属転移の周辺でしばしば超伝導や強誘電性が現れるからである。今後、高強度のテラヘルツ光を用いることによって、こういったより多彩な物性制御への展開が期待

できる。これらの結果は、超高速時間分解という手法によって、分子間の遷移積分の時間スケール(0.1 eV ~40 fs)に匹敵する超高速応答と、低周波格子振動(~1 ps)による遅延応答を明確に切り分けられたことによる。しかし、光(可視~近赤外)励起による電子分極の生成直後の、「はじめの 10 fs」に何が起きているのかはわかっていない。電子相関によって ET 分子上に局在した電荷は、より高周波の分子内振動と強く結合していることが、様々な研究から指摘されている。励起状態から相転移へどうつながるのか? 今後、近~中赤外領域におけるモノ~2サイクル光源を用いた測定によって明らかになると考えられる。

また、光励起によって生成する”金属”の電子状態や構造は、基底状態で、熱的にできる金属相や、価数制御やバンド幅制御によって生成する金属状態と必ずしも同じではない。最近のテラヘルツ光領域におけるポンププローブ分光(近赤外励起-テラヘルツ分光)の結果からは、光励起によって生成される有機伝導体の金属状態は、温度転移によってできる”不良”金属状態と、同じではなく、むしろよりドルーデ金属に近い金属である可能性も示唆される[5]。今後、様々な新規光源を用いて、その電子状態や構造について不均一性やそのダイナミクスも含めた議論が進むことを期待したい。

本研究は、以下の方々との協同研究により行われました。中屋秀貴、川上洋平、伊藤圭介、高橋良幸、深津猛(東北大理)、山本薫、薬師久弥(分子研)、佐々木孝彦、米山直樹、小林典男(金研)、斎藤伸吾(NICT)。また、米満賢治(分子研)、石原純夫(東北大理)、岩野薫(物構研)の各氏には有益な議論をしていただきました。感謝いたします。

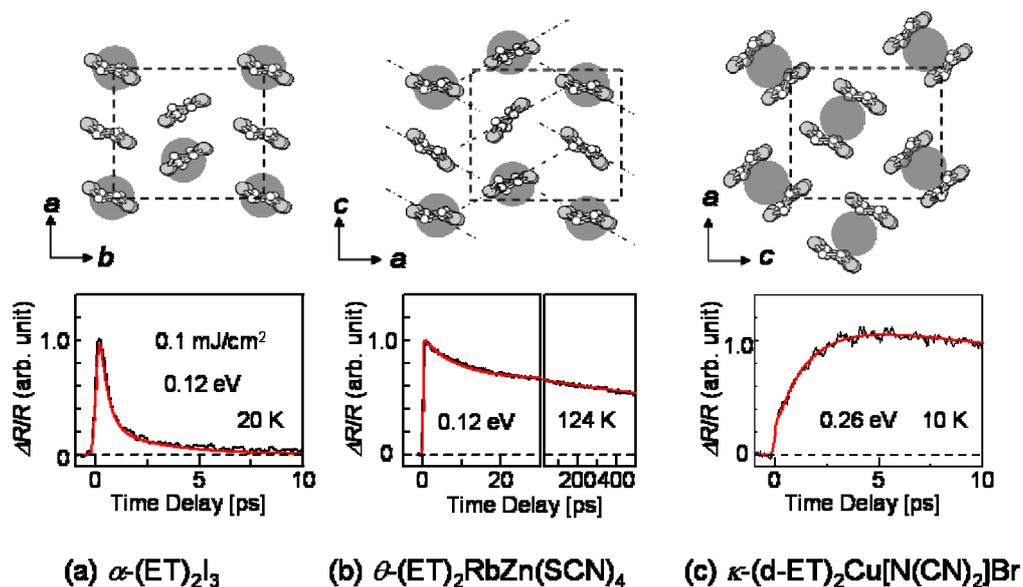


図1 二次元 ET 塩の分子配列と反射率変化の時間発展

- [1] Iwai et al. Phys. Rev. Lett. 98, 097402 (2007).
- [2] Iwai et al. Phys. Rev. B 77, 125131(2008).
- [3] Yamamoto, Iwai et al. J. Phys. Soc. Jpn. 77, 074709 (2008).
- [4] Kawakami, Iwai et al. Springer ser. in Chem. Phys. Ultrafast Phenomena XVI (2008).
- [5] Nakaya, Iwai et al. Springer ser. in Chem. Phys. Ultrafast Phenomena XVI (2008).