

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	近赤外極限的短パルス光源の開発と低次元有機電荷移動錯体における光誘起相転移の研究
Title(English)	
著者(和文)	松原圭孝
Author(English)	Yoshitaka Matsubara
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9398号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:腰原 伸也,沖本 洋一,八島 正知,安藤 慎治,森 健彦
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9398号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士論文

近赤外極限的短パルス光源の開発と
低次元有機電荷移動錯体における
光誘起相転移の研究

東京工業大学

大学院理工学研究科

物質科学専攻

松原圭孝

指導教員：腰原伸也教授、沖本洋一准教授

目次

第一章 序論・・・1

第二章 有機電荷移動錯体と光誘起相転移・・・4

第三章 擬一次元有機伝導体(EDO-TTF)₂Xにおける金属絶縁体相転移・・・11

第四章 (EDO-TTF)₂PF₆における光誘起相転移・・・19

第五章 超短パルスレーザー光源・・・27

第六章 (EDO-TTF)₂PF₆における光誘起相転移の初期過程の観測・・・37

第七章 (EDO-TTF)₂PF₆における光誘起相転移のコヒーレント制御・・・51

第八章 TTF-CAにおける中性・イオン性相転移と光誘起相転移・・・59

第九章 時間分解赤外振動分光による光誘起中性・イオン性相転移の観測・・・71

総括・・・82

謝辞・・・84

Appendix 固体の光学スペクトルとローレンツ振動子モデル・・・85

参考文献・・・87

研究業績リスト・・・92

第一章 序論

我々のまわりに存在するすべての物質は、1920年代に確立された量子力学の原理によって支配されている。現代の物質科学は量子力学を基盤とすることで発展してきた。近年のコンピューターや計算科学の進歩にともない、現在ではシュレディンガー方程式にもとづくシミュレーションによって物質の性質を高い精度で予測することが可能となり、その重要性が増している。

一方、量子力学の確立から百年近くたつ現在でも物質が波として干渉する性質（コヒーレンス）の理解は十分とはいえず、新たな応用分野を切り拓く可能性を秘めている。たとえば、コヒーレンスを応用した技術として量子暗号や量子コンピューターがある。量子暗号とは光子の量子性を積極的に利用した技術で、他者による盗聴を完全に防ぐことが可能である。また、量子コンピューターはコヒーレンスを計算に応用した技術である。量子コンピューターが実現すれば従来の計算機では事実上不可能なほど長い時間がかかる計算であっても極めて短い時間で行うことができると期待されている。

超短パルスレーザーの発達にともない、フェムト秒 (10^{-15} 秒) からピコ秒 (10^{-12} 秒) の時間領域の原子や分子、電子などの動きに起因する超高速現象を観測することが可能となっている。これらの超高速の動きを自由に利用することにより、現代の半導体を中心とした電子デバイスよりもはるかに高速の、光と物質の相互作用を利用した情報処理が可能になると期待されている[1]。このため、超高速現象の観測だけではなく物質のコヒーレンスを利用して超短パルスレーザーで物質を制御しようとする試みがあり、「コヒーレント制御」と呼ばれている。現在では、比較的遅いピコ秒の時間スケールの格子振動[2]やスピンの歳差運動[3]をフェムト秒レーザーによって超高速でスイッチすることに成功した例が報告されており、さらに、分子の波動関数を利用したサブピコ秒でのフーリエ変換[4]も報告され、注目を集めている。これらはコヒーレンスの緩和時間が十分に長いいため比較的容易である。これに対して、物質の性質を決定する電子の動きをコヒーレントに制御した結果は限られた系を除いてほとんど報告されていない。これは、電子のコヒーレンスは極めて短く通常のフェムト秒レーザーではコヒーレンスを観測することすらできないためだ。

以上のようなレーザー利用技術の発展に加えて、有機電気伝導体や酸化物高温超伝導体などを代表とする強相関電子系物質は、光励起によって超高速かつ劇的な光学定数の変化をともない、電気伝導性や磁性が変化することで知られている。このような現象は光誘起相転移と呼ばれており (Fig. 1, [5])、平衡状態から遠く離れた非平衡状態における多体相互作用を研究するための舞台として注目を集めている。また、これらの物質の示す超高速の物性変化を利用することにより、次世代の超高速情報処理を行うための光スイッチングデバイスが実現できるのではないかと期待され応用を視野に入れた研究もなされている。

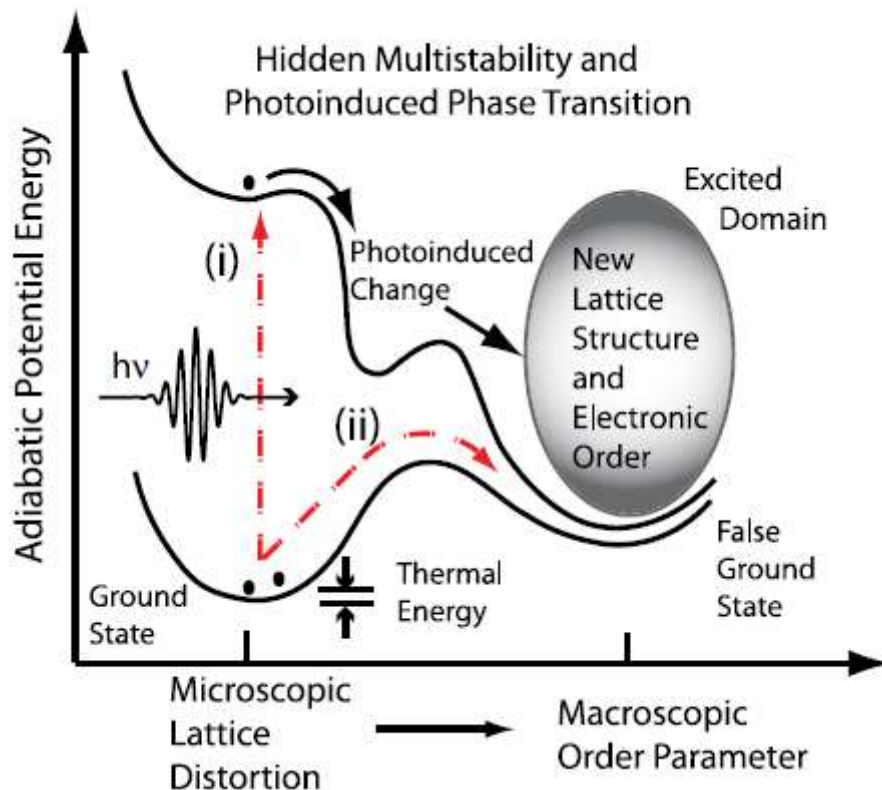


Fig. 1

光誘起相転移ダイナミクスの模式図[5]

本研究では光誘起相転移における電子の動きのコヒーレンスを観測するために、光電場の振動周期に匹敵するような極限的な超短レーザーパルス光源を開発した。そして、光に対して超高速かつ劇的な物性変化を示すことで次世代のデバイスとして期待されている有機電荷移動錯体における光誘起相転移の研究へと応用した。従来のパルス幅 100 フェムト秒のパルスレーザーでは観測することのできなかった光誘起相転移の初期過程とコヒーレンスの観測を行い、観測されたコヒーレンスを利用した光誘起相転移のコヒーレント制御を実現した。

本章に続く第二章では研究で対象とする有機電荷移動錯体の物性と光誘起相転移についての概要を述べる。

第三章から第七章は(EDO-TTF)₂PF₆における光誘起相転移とその初期過程に関する章である。第三章では EDO-TTF から構成される有機伝導体が示す特徴的な金属・絶縁体相転移についての先行研究を紹介する。第四章では、100 fs よりも長いパルスレーザーを用いた時間分解分光から明らかとされてきた光誘起相転移ダイナミクスを説明する。第五章では超短パルス光の概要と、本研究で用いた中空ファイバーによる短パルス光の発生について説明する。第六章では、本研究で新たに開発した超短パルス光源とそれを用いて

(EDO-TTF)₂PF₆の光誘起相転移の初期過程およびコヒーレンスを観測した結果について報告する。そして、最後の第七章では観測されたコヒーレンスを利用した光誘起相転移のコヒーレント制御の結果について報告する。

第八章と第九章は TTF-CA の光誘起中性・イオン性相転移に関する章である。第八章では、定常状態における中性・イオン性相転移と光誘起中性・イオン性相転移の概要と先行研究を紹介する。第九章では、従来のフェムト秒パルス光源をもとに新たに開発した時間分解赤外振動分光の装置を用いて TTF-CA における光誘起中性・イオン性相転移を観測した結果について報告する。

第二章

有機電荷移動錯体と光誘起相転移

有機電荷移動錯体

現代の有機電荷移動錯体の研究の起源は 20 世紀中頃の、電気伝導性の有機分子の探索までさかのぼる。当時、シリコンやゲルマニウムなどの半導体の登場に刺激され、半導体的性質をもつフタロシアニン[1]や芳香族分子[2]など、有機化合物の電気伝導性についての研究が進められた。このような状況の中、1970 年代の有機導体 TTF-TCNQ[3]や 1980 年代の有機超伝導体(TMTSF)₂PF₆[4]の発見がきっかけとなり、TTF 骨格をもつ分子から構成される物質群が合成化学だけではなく物性物理の舞台としても注目を集めるようになり現在に至る。

有機電荷移動錯体の特徴は以下のようにまとめられる。

1. 物質の多様性
2. 設計・制御の可能性
3. 低次元性
4. 強い電子間相互作用
5. 強い電子・格子相互作用

有機電荷移動錯体は、構成分子の組み合わせや分子の修飾、さらには結晶系によって多彩な物質が生み出されてきている。また、有機物質は力学的にやわらかいため、化学修飾だけでなく圧力印加や温度変化によって容易に電子状態を制御することが可能である。また、有機電荷移動錯体を構成する分子の多くは平面的な構造を持っており、主に π 軌道間の相互作用によって結晶が構成される。このため、結晶構造は強い異方性を持ち、バンド構造や結晶中の電子の運動は一次的や二次元的なものが多い。有機電荷移動錯体では分子間の軌道の重なりが小さく、電子の運動エネルギーが小さいため、電子間のクーロン相互作用が相対的に大きくなり無視できなくなる。さらに、結晶が比較的やわらかいことから電子の運動による結晶格子の歪み、すなわち電子・格子相互作用も大きくなる。このような背景により、有機電荷移動錯体は様々な相転移現象や多様な電子状態を持つ物質を生み出してきた。

有機電荷移動錯体のバンド構造 [5]

有機電荷移動錯体のバンド構造を考えると、構成分子の π 軌道が構造のユニットとなっている。分子の π 軌道間の重なりは大きくても 0.5 eV 程度であり、通常の半導体や金属などが数 eV のバンド幅を持つことと比べると、非常に小さい。このため、弱い周期的ポテンシ

ヤル中の自由電子として扱うことはあまり妥当ではない。このため、各分子の上に電子が局在して、有限幅のバンドを取り入れた強束縛近似（タイトバインディング近似）がよく使われる。

ある分子軌道から構成されるバンドを強束縛近似のもとで考える。アクセプター分子から構成される場合には分子の LUMO、ドナー分子から構成される場合には分子の HOMO を考慮する。サイト i に局在した分子軌道を $\phi(r-r_i)$ とすると、ブロッホ条件を満たす結晶の波動関数は

$$\Psi_k(r) = \sum_i \exp(ik \cdot r) \phi(r-r_i)$$

となる。この波動関数を受かってエネルギー期待値 $E(k)$ を計算すると、

$$E(k) = \int \Psi_k^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi_k(r) dr$$

となる。分子の波動関数は一般に局在しているため、次のトランスファー積分

$$t_{ij} = \int \phi^*(r-r_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \phi(r-r_j) dr$$

は $i=j$ もしくはサイト i とサイト j が隣接しているときだけ値を持つと近似できる。これらの近似のもとで、分子が一次元で等間隔に並んだときのバンド構造を計算すると、

$$E(k) = E_0 + 2t \cos(kr)$$

となり、図に示すようにコサイン型のバンド分散を与えバンド幅は $4t$ となる。

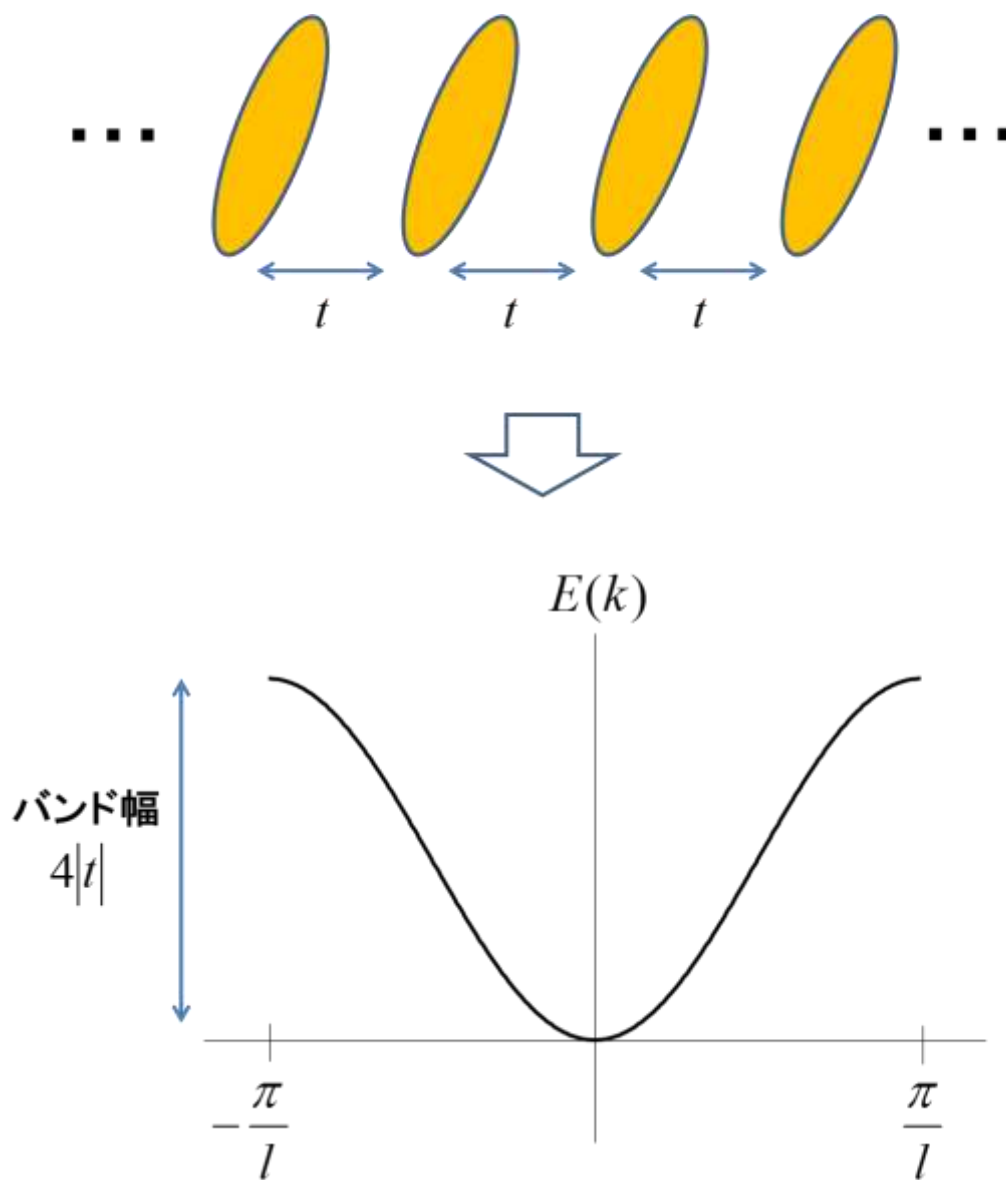


Fig. 2-1

分子が一次元で等間隔に並んだときのバンド構造。

ハバードモデル [6]

次に、電子間の相互作用を考えるためにハバードモデルを導入する。ハバードモデルのハミルトニアンは

$$H = \sum_{i \neq j, \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

とあらわされる。ここで、 t_{ij} はトランスファー積分、 $c_{i\sigma}^+$ ($c_{j\sigma}$) はサイト i (j) にスピン σ の

電子の生成 (消滅) させる演算子、 U はサイト上での二電子間のクーロン斥力、 $n_{i\uparrow}$ ($n_{i\downarrow}$)

はサイト i における上向き (下向き) のスピンの電子数である。ハミルトニアンの第一項は上記の強束縛近似と同等の項で、その固有状態は結晶中を運動するブロッホ電子である。

これに対して、第二項がサイト上での電子間のクーロン斥力の効果を表しており、その固有状態はサイト i に局在した 1 電子である。このモデルは電子の局在と非局在という性質の異なる電子の競合という非常に難しい問題を扱っている。このため一次元[7]と無限次元[8]の格子をのぞいて厳密解は得られておらず、現実の系に適用する場合には有限サイズの格子上でハミルトニアンを数値的に対角化して系の物理量を計算することが一般的である[9]。

近年ではハバードモデルに様々な相互作用を加えたモデルも利用されており、Fig. 2-2 はそれらの相互作用を模式的に示したものである。(1)と(2)は電子の運動とサイト上でのクーロン斥力を示しており、それぞれハバードモデルのハミルトニアンの第一項と第二項を表している。(3)は隣接サイト間のクーロン斥力で、この効果を含むモデルは拡張ハバードモデルと呼ばれる。(4)と(5)は電子・格子相互作用を表している。(4)は Holstein フォノンによって分子軌道のエネルギー準位が変化する効果を表しており、分子内振動との相互作用を取り込むために利用される。(5)は Peierls フォノンによってトランスファー積分が変化する効果を表しており、分子間の格子振動との相互作用を取り込むために利用される。

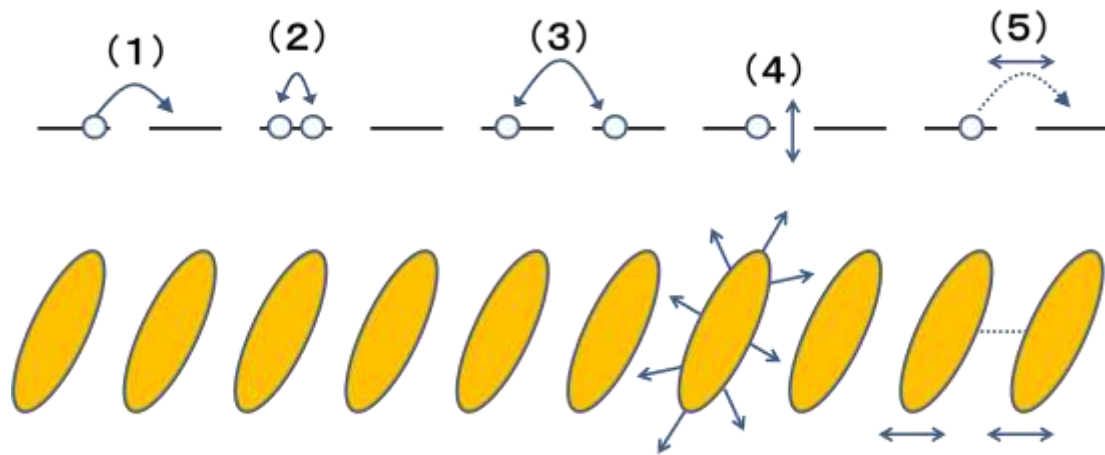


Fig. 2-2

分子性導体の物性を研究するためのモデルに含まれる相互作用の模式図。(1) 電子が結晶中を運動する効果。(2) サイト上におけるクーロン斥力の効果。(3) 隣接サイト間のクーロン斥力の効果。(4) 電子と分子内振動の相互作用。(5) 電子と格子振動の相互作用。

光誘起相転移

光と物質の相互作用を利用した現象のなかで、光誘起相転移は次世代の情報処理のためのデバイスへの応用が期待されている。光誘起相転移とは、光励起によってできた電子励起状態が核となってマクロな相転移を起こす現象である[10]。通常、光反応などの過程では1光子あたり最大で1分子しか励起できない。これに対して電子間相互作用や電子格子相互作用が競合している強相関係の固相中では、原子間や分子間の相互作用が働くことによって1光子で多数の原子や分子を励起することが可能となる。その結果、通常の光反応などと比べて劇的で高効率な電子状態変化を起こることができる。

このような応用的な側面以外に、平衡から遠く離れた非平衡状態の理論を構築するための舞台としても注目を集めている。物質中の電気伝導のように、比較的弱い外場に置かれた系の応答は線形応答理論によってよく説明されている[11]。これに対して、近年の研究で発見された強相関係における光誘起相転移のような強い外場にさらされ平衡から遠く離れた非平衡状態の現象を統一的に記述できる理論は存在しない。このため、現在では冷却原子気体における非平衡ダイナミクス[12]のような異なる分野の研究と関連しながら実験・理論の両面から研究が進展している。

Fig. 2-3 は光誘起相転移ダイナミクスにおける物理的な過程をまとめたものである[13]。まず、レーザー光を照射することによって励起状態が生成する。レーザー光の照射が終わると、系は平衡状態へ向かって緩和を始める。このとき、緩和過程は2つの段階があると考えられている。1つ目は、コヒーレンスの消失や電子間相互作用による散乱過程のような、孤立量子系としての性質をもつ「緩和Ⅰ」である。2つ目は、構造変化のような古典的な自由度の関わる「緩和Ⅱ」である。

このように緩和過程に複数の段階があることは、ハバードモデルの理論研究によって指摘されてきた[14,15]。しかし、100 fs よりも短い時間の過程を実験的に観測することは困難であるため「緩和Ⅰ」に言及したものはごくわずかである[16]。また、「緩和Ⅱ」における構造変化については、電子的な応答から調べられたものは数多くある。これに対して構造をより直接的に観測した例は、放射光による100ピコ秒の時間スケールのX線構造解析が主であり、大規模な実験施設を必要とする点と時間分解能の低さが難点となっている。

このため、本論文の第三章から第七章では12 fs のパルスを用いて孤立量子系としての緩和（緩和Ⅰ）を観測することが目的となっている。また、第八章と第九章では「緩和Ⅱ」における構造変化を、実験室スケールで可能な時間分解赤外振動分光によってピコ秒の時間スケールで観測することが目的となっている。

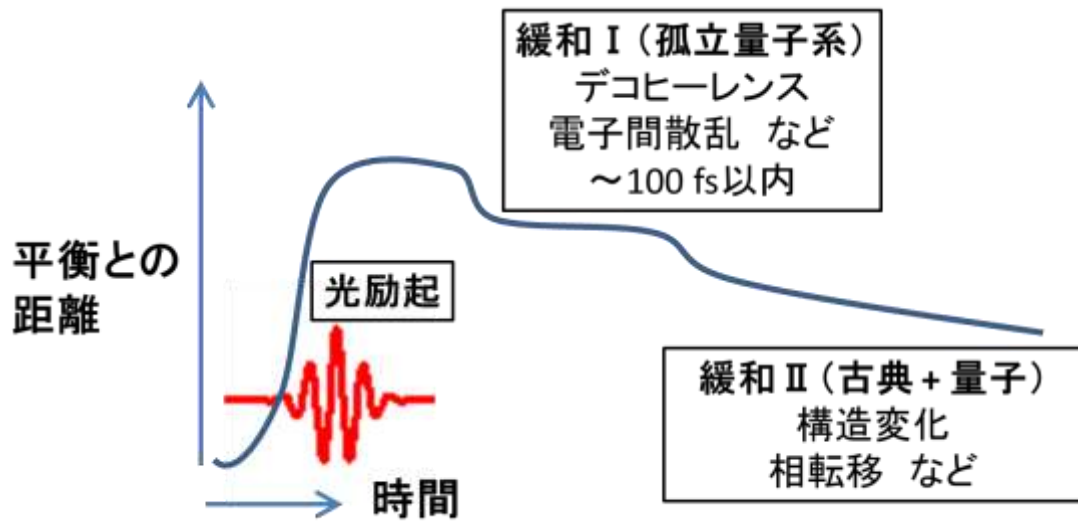


Fig. 2-3

光誘起相転移ダイナミクスにおける物理的過程 ([13]をもとに作成)。

第三章

擬一次元有機伝導体(EDO-TTF)₂X における 金属絶縁体相転移

擬一次元有機伝導体(EDO-TTF)₂X

本研究で対象とする (EDO-TTF)₂X は電子供与性の ethylenedioxytetrathiafulvalene (EDO-TTF、Fig. 3-1)とアニオン X (X=PF₆, AsF₆, SbF₆ など) から成る分離積層型のラジカル塩である。結晶中で EDO-TTF 分子は一次元的に積層しており、スタック間の相互作用は小さいため擬一次元的な電子状態となる。EDO-TTF 分子の平均価数+0.5 となるため、EDO-TTF の HOMO から構成されるバンドは 3/4 フィリングとなる。同種の系としては Bechgard-Fabre 塩(TMTCF)₂X (C=S, Se) が有名であり多くの研究がある。これらと比較すると、電子・格子相互作用が強いという点が EDO-TTF の特徴がある。

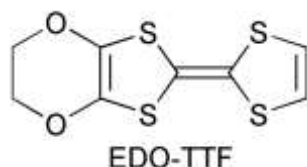


Fig. 3-1 EDO-TTF 分子の構造

(EDO-TTF)₂X の物性のなかで特徴的なものは室温に近くの高い温度 (PF₆: 280 K, AsF₆: 271 K, SbF₆: 242 K [1]) でおこる金属・絶縁体相転移である。高温相ではバンドの充填が不完全なため金属的な性質を持つが、低温では分子が強く四量体化するためギャップが開き絶縁体となる。これにともなって大きな分子変形も観測されている。

ここでは、(EDO-TTF)₂PF₆ の金属・絶縁体相転移は X 線構造解析、光学スペクトル、電気伝導度測定、磁化率測定などの代表的な研究を紹介する。Fig. 3-2 は電気伝導度の温度依存性である。280 K よりも高温では電気抵抗率が大きく変化しており絶縁体へと相転移したことを示している。Fig. 3-3 は磁化率の温度変化を示している。転移温度よりも低温ではスピンの消滅しており、Peierls 転移のようにフェルミ面のネスティングが起こっていることを示している。

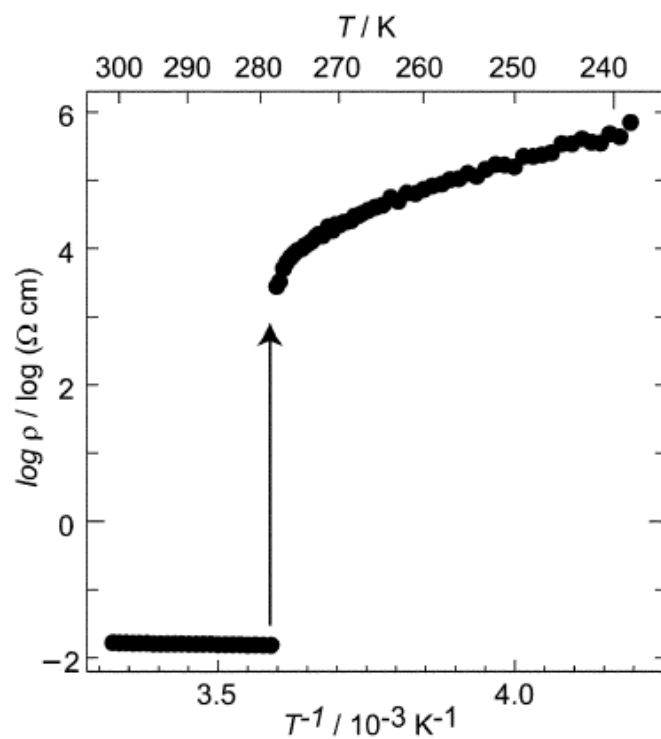


Fig. 3-2
 $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ の電気抵抗率の温度依存性 [2]

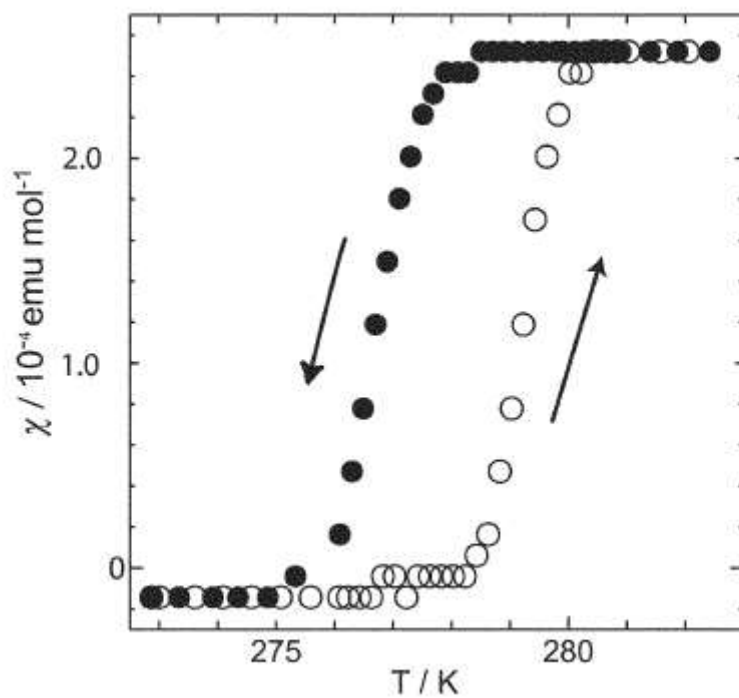


Fig. 3-3
 $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ 磁化率の温度依存性 [2]

Fig. 3-4 は X 線結晶構造解析の結果である。高温相(a)では EDO-TTF 分子は平面状であるのに対して、低温相(b)では単位胞が二倍になり、大きく構造が変形した分子と平面状の分子に分離する。図中の数字は拡張ヒュッケル法によって計算された分子間の重なり積分である。高温相ではどの隣接分子間でも重なり積分の大きさはほとんど同じで、わずかに二量体化していることがわかる。これに対して、低温相では平坦な分子同士の重なり積分の絶対値が大きくなり、曲がった分子同士では小さくなっている。このことは、低温相では分子が四量体を形成していることを示している。また、分子の結合長から、曲がった分子は中性で平面状の分子は+1 の電荷を持っている。このため、電荷秩序型絶縁体としての性質があることを示している。(c)と(d)はアニオンの構造である。高温相ではアニオンの配向がランダムであるのに対して低温相では配向がそろっており、金属・絶縁体転移にもなっていることを示している。

低温絶縁体相における電荷秩序の様子は、MEM/Rietveld 法によって直接観測がされている[3]。Fig. 3-5 は(EDO-TTF)₂PF₆ の等電子密度面(0.7e / Å³)をプロットしたものである。(a)、(c)は高温相(285 K)、(b)、(d)は低温相(260 K)の結果である。これらの結果の解析から、高温相の EDO-TTF 分子は+0.6 の電荷、低温相の平坦な分子は+0.8、曲がった分子は+0.2 の電荷を持つことが明らかとなった。

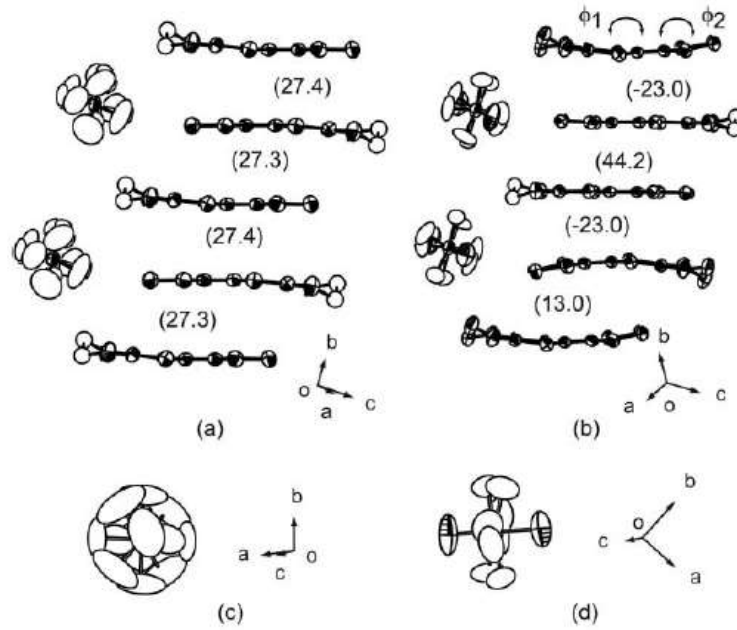


Fig. 3-4

X 線回折によって得られた $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ の結晶構造。(a)高温相 (b)低温相 (c)高温相のアニオンの構造 (d)低温相のアニオンの構造 [2]

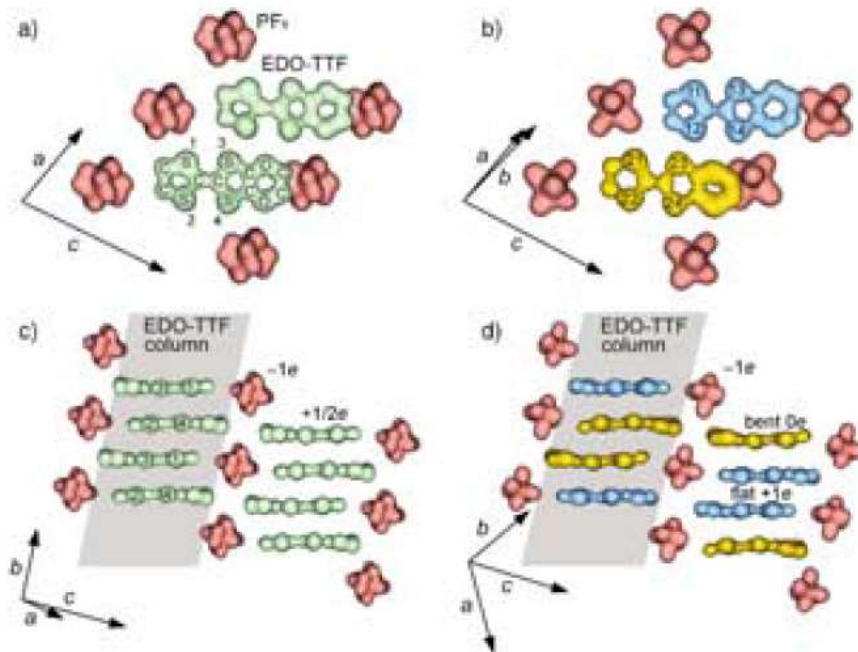


Fig. 3-5

MEM/Rietveld 法によって得られた $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ の等電子面のプロット。(a), (c): 高温相、(b), (d): 低温相。 [3]

Fig. 3-6 (a)は高温相の反射スペクトルである[4]。積層軸方向(E//b)で数 1000 cm^{-1} まで平坦な反射率を示しており、自由電子のドルーデ応答に似ている。しかし、反射率は0.7程度で遠赤外領域での反射率の発散も起こっていない。E⊥bのスペクトルでは緩和率の高いときのドルーデ応答と似た形状を示しており、次元鎖の間に弱い相互作用が存在していることを示している。Fig. 3-6 (b)はクラマース・クローニッヒ変換によって得られた光学伝導度スペクトルである。積層軸方向(E//b)では、ブロードで非対称なピーク構造を示している。このようなスペクトルの構造は強相関の金属に特有な応答である。 1340 cm^{-1} 付近の電子と分子内振動のカップリング(e-mv カップリング)に起因して現れた振動バンドによる影響が大きい。このことはEDO-TTF分子が弱く二量体化している構造とも一致した光学スペクトルの応答である。

Fig. 3-7 aは低温相の積層方向(E//b)のスペクトルである[4]。高温相で観測されたブロードなピーク構造は転移温度の直下で急速に消滅し、かわりに 4500 cm^{-1} (CT1バンド)と 11150 cm^{-1} (CT2バンド)にするどいピークが現れている。これらのピークは温度を下げるにつれて先鋭化と高エネルギー側へのシフトを示す。スペクトルの急激な変化は電荷ギャップが開いたことを示している。Fig. 3-7 bは4サイトのハバードモデルから実験を再現するように計算された光学伝導度のスペクトルである。計算によって得られた基底状態の波動関数は(0110): 70%、(0200): 16%、(1010): 9%から構成されており、サイト間の電荷分布の差は0.86である。基底状態から光学遷移が可能な状態は4つ存在しており、第一励起状態は(1100): 55%と(1010): 41%、第二励起状態は(1010): (55%)、(1100): 26%と(0200): 18%、第三励起状態は(0200): 78%と(1100): 16%によって構成されている。簡略化すると、基底状態は(0110)という電荷配列の状態、第一励起状態は(1010)という電荷配列の状態、第二励起状態は(0110)と(0200)の混成した状態、第三励起状態は(0200)という電荷配列の状態であるといえる。実験で得られたスペクトルと比較すると、CT1は(1010)の電荷配列の第一励起状態、CT2は(0200)の電荷配列の第三励起状態に相当する。

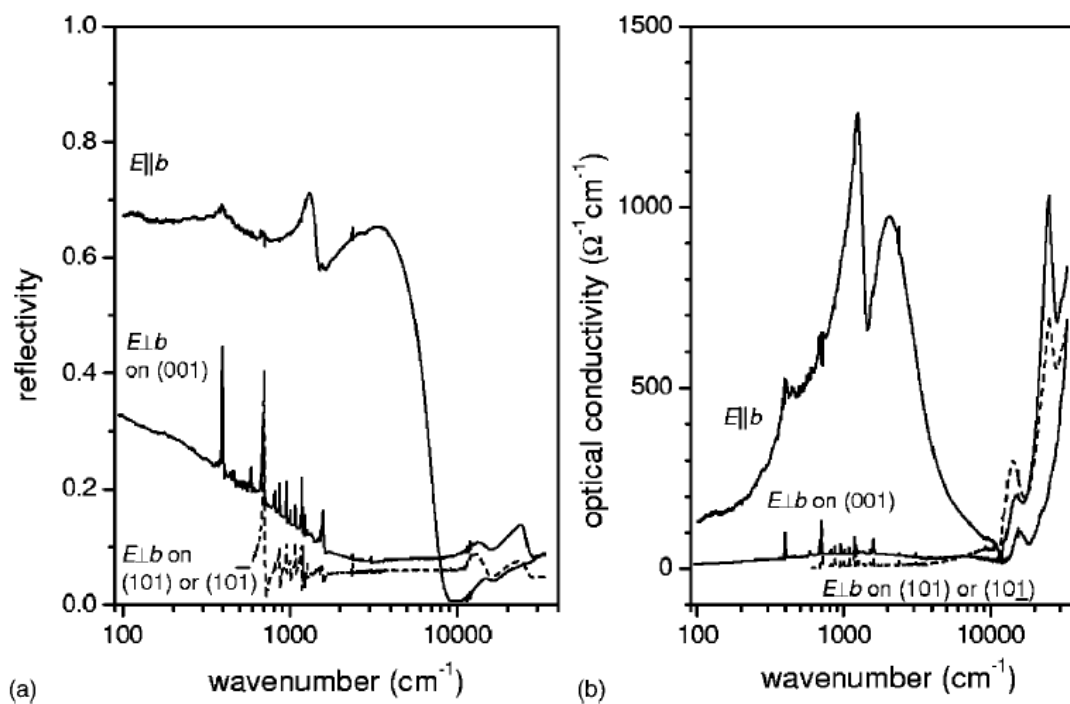


Fig. 3-6

(EDO-TTF)₂AsF₆ の高温相における反射率スペクトル(a)と光学伝導度スペクトル(b) [4]

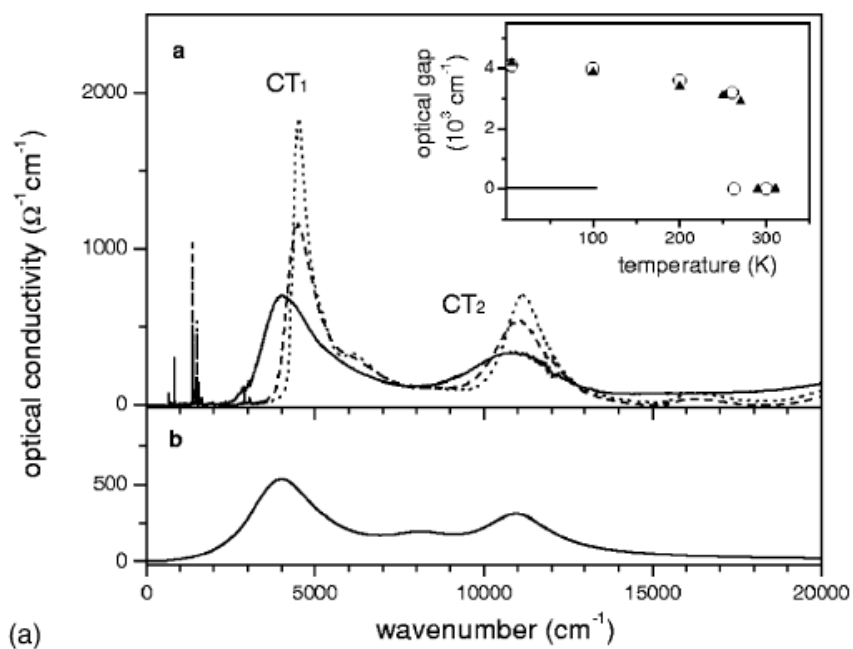


Fig. 3-7

(EDO-TTF)₂AsF₆ の低温相における光学伝導度スペクトル **a** とハバードモデルから計算された光学伝導度スペクトル **b** [4]

Fig. 3-8 は EDO-TTF の C=C 伸縮振動領域のラマンスペクトルである[4]。C=C 伸縮振動の振動数は EDO-TTF 分子の電荷に敏感に反応するため、この領域のスペクトルは電荷を定量的に調べるために利用される。EDO-TTF の C=C 伸縮振動モードは Fig. 3-8 (b)に示すように 3つ存在し、分子が正の電荷をもつと C=C 結合長は3つとも長くなり振動数も低下する。Fig. 3-8 (a)の **a, b, c, d** はそれぞれ(EDO-TTF)₂AsF₆ の高温相(300 K)、低温相(6 K)、中性の EDO-TTF、(EDO-TTF)⁺IBr₂⁻ (+1 価の EDO-TTF)である。これらのスペクトルから、EDO-TTF の価数は高温相(300 K)では+0.5、低温相(6 K)では+0.96 と+0.04 の2種類が存在していることを示している。また、高温相のスペクトルでは振動バンドの線幅が広がっており、 ν_α モードと ν_γ モードではその傾向が特に顕著であり、価数が揺らいでいることを示している。

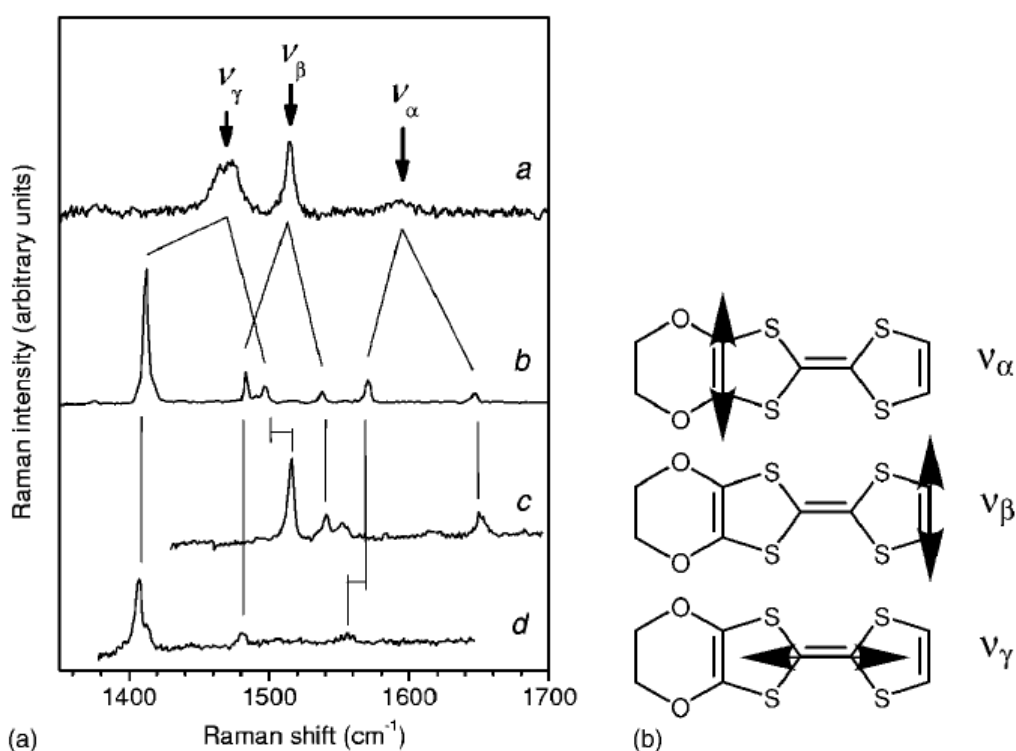


Fig. 3-8

EDO-TTF の C=C 伸縮振動の領域のラマンスペクトル。(a) **a** (EDO-TTF)₂AsF₆ (300 K)、**b** (EDO-TTF)₂AsF₆ (6 K)、**c** 中性の EDO-TTF、**d** (EDO-TTF)⁺IBr₂⁻、(b)EDO-TTF の C=C 伸縮振動モード。[4]

近年では、密度汎関数理論(DFT)による計算も試みられている[5-7]。Fig. 3-9はEDO-TTFの周りに点電荷を配置することで固体中の電子状態を再現したものである。この計算により、Fig. 3-9 (b)に示したように四量体の中央と端とでポテンシャルエネルギーが約1 eV違うことが示唆されている。また Fig. 3-9 (c)に示すように、結晶中のPF₆アニオンに加えて隣接する単位胞のEDO-TTFとの相互作用がポテンシャルエネルギーの差に寄与しているも大きいことが明らかとなった。

このように、(EDO-TTF)₂Xの絶縁体相は、電荷密度の変調とそれに伴う分子変形が他の有機伝導体におけるパイエルス絶縁体や電荷秩序絶縁体と比較して大きいことが特徴である。また、このような絶縁体相が他の有機伝導体ではほとんど見つかっていない。このため、比熱の測定[8]、圧力下での物性測定[9]、重水素置換[10]、アニオンサイズ依存性[1]、EDO-TTF分子の修飾[11-13]と混晶化[14]などの実験による研究に加えて、ハバードモデルを基礎としたモデル計算による研究[15]なども行われている。

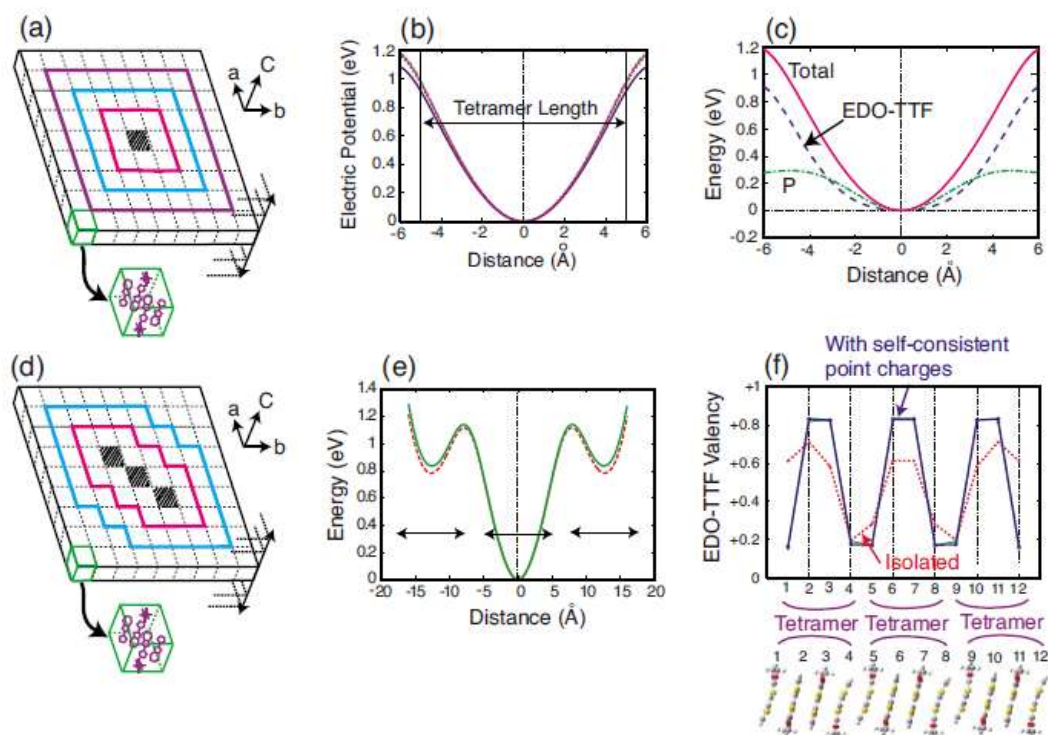


Fig. 3-9

DFTによる電子状態計算の結果。(a) EDO-TTF 四量体の周辺に点電荷を配置したモデル。(b),(c) 四量体上のポテンシャルエネルギーの計算結果。(d) EDO-TTF 12量体の周辺に点電荷を配置したモデル。(e) 12量体上のポテンシャルエネルギーの計算結果。(f) 12量体上の電荷配列の計算結果。[5]

第四章

(EDO-TTF)₂PF₆ における光誘起相転移

(EDO-TTF)₂PF₆ における光誘起相転移の先行研究

(EDO-TTF)₂PF₆ は温度変化によって金属・絶縁体転移を起こすとともに、光照射がきっかけとなっておこる相転移（光誘起相転移）を示すことでも知られている。これまでも様々な手法によって (EDO-TTF)₂PF₆ における光誘起相転移ダイナミクスが報告されているため紹介する。

(EDO-TTF)₂X における光誘起相転移は最初、M. Chollet らによって 2003 年に報告された [1]。低温の絶縁体相 (180 - 265 K) にある (EDO-TTF)₂PF₆ に対して、フェムト秒チタンサファイアレーザーからの近赤外光 (120 fs, 800 nm, 1.55 eV) を照射すると、Fig. 4-1 に示すように CT2 バンド付近の 1.2 - 2.0 eV (620 - 1000 nm) の領域で大きな反射率変化が観測された。1.2 - 1.5 eV では反射率が減少し、1.6 - 2.0 eV では反射率が増加した。この変化は絶縁体相を特徴づける CT2 バンドの消失に対応しており、その変化が非常に大きく、また、数ピコ秒という非常に高速な変化であったことから、室温付近において超高速の光誘起絶縁体金属相転移が実現されたとして多くの注目を集めた。

Fig. 4-2 はその後の研究でより広い範囲にの過渡スペクトルを測定した結果である [2]。以前の研究よりも低エネルギー側の反射率スペクトルを観測することで、金属相に特有なドルーデ応答の有無を調べている。(c) に反射率変化のスペクトルからクラマース・クロネツヒ変換で得られた光学伝導度スペクトルを示した。得られたスペクトルは低エネルギー側で発散しておらず、かわりに 0.4 eV 付近にブロードなバンドが現れている。このことは高温金属相とは異なるホールが電子相関や電子格子相互作用によって局在した状態であることを示している。

このため、どのような状態が生成したかを明らかとするために第二章で示したハバードモデルに、隣接サイト間のクーロン斥力、分子軌道のエネルギー準位を変調する Holstein フォノン、トランスファー積分を変調する Peierls フォノン、(0110) の電荷配列を安定化する Holstein フォノン (PF₆ アニオンの振動) を加えたモデルを用いて、光励起ダイナミクスを理論的に研究した [2,3]。Fig. 4-3 は計算によって得られた EDO-TTF 四量体上の電荷分布の時間発展 (a) と光学伝導度スペクトル (b) である。光励起によって電荷配列が (0110) から (1010) に変化することを示している。それともななって低温絶縁体相を特徴づけていた CT1 (0.4 eV)、CT2 (0.4 eV)、CT3 (0.9 eV、CT1 と CT2 の混成状態) が消失して 0.2 eV にバンドが現れる。このようなスペクトル変化の振る舞いは実験ともよく一致しており、Fig. 4-4 に示すように、(EDO-TTF)₂PF₆ の光誘起相は金属相ではなく (1010) という電荷配列を持った状態であると考えられる。また、Fig. 4-3(a) の時間プロファイルから、光誘起相は光励起直後に

は現れず、一定の時間がたった後に現れることがわかる。このことは、光誘起相転移が純粹な電荷移動過程ではなく、構造変化による光誘起相の安定化を必要とすることを示している。

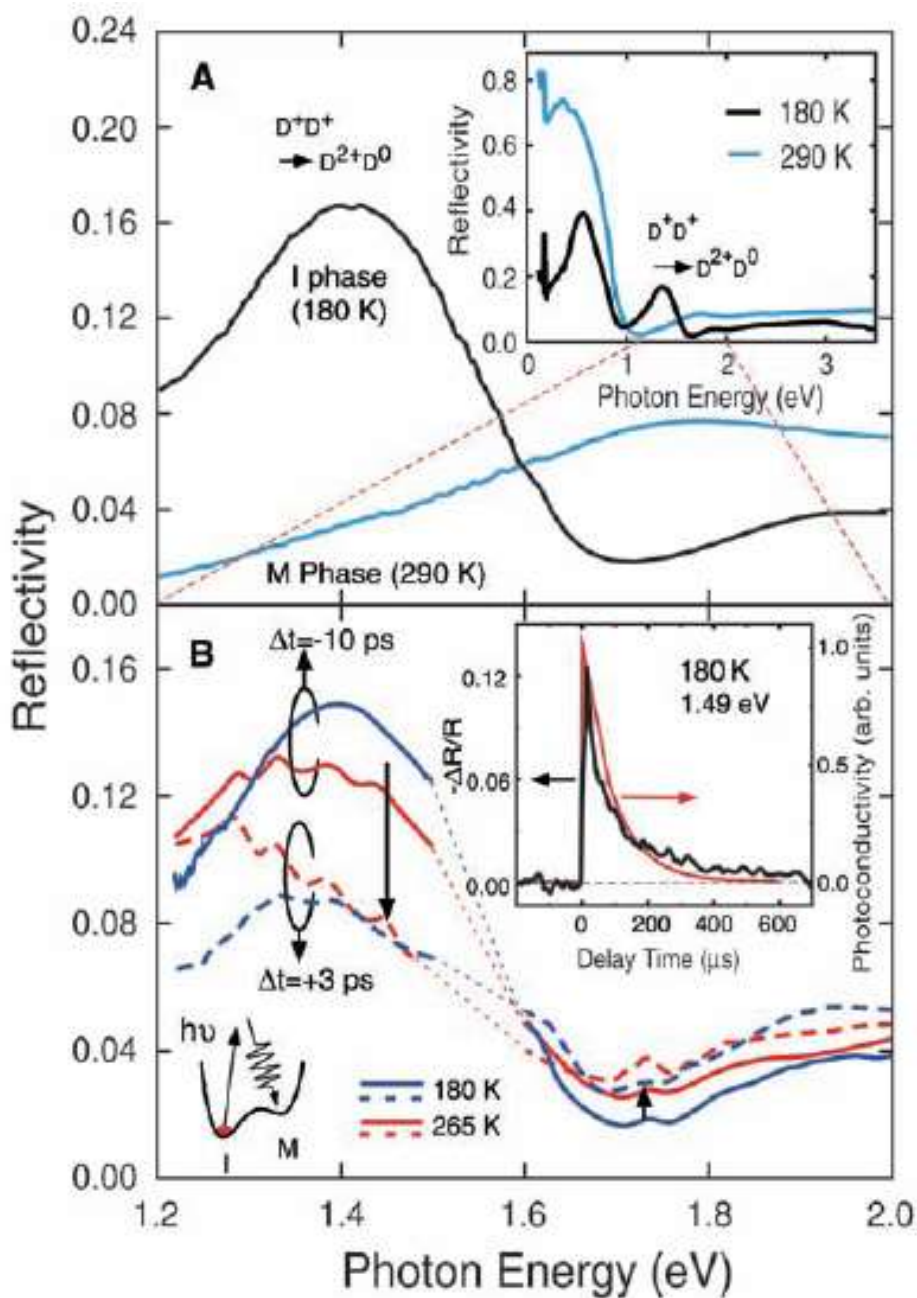


Fig. 4-1
(EDO-TTF)₂PF₆の光励起にともなう反射率スペクトルの変化（可視・近赤外領域） [1]

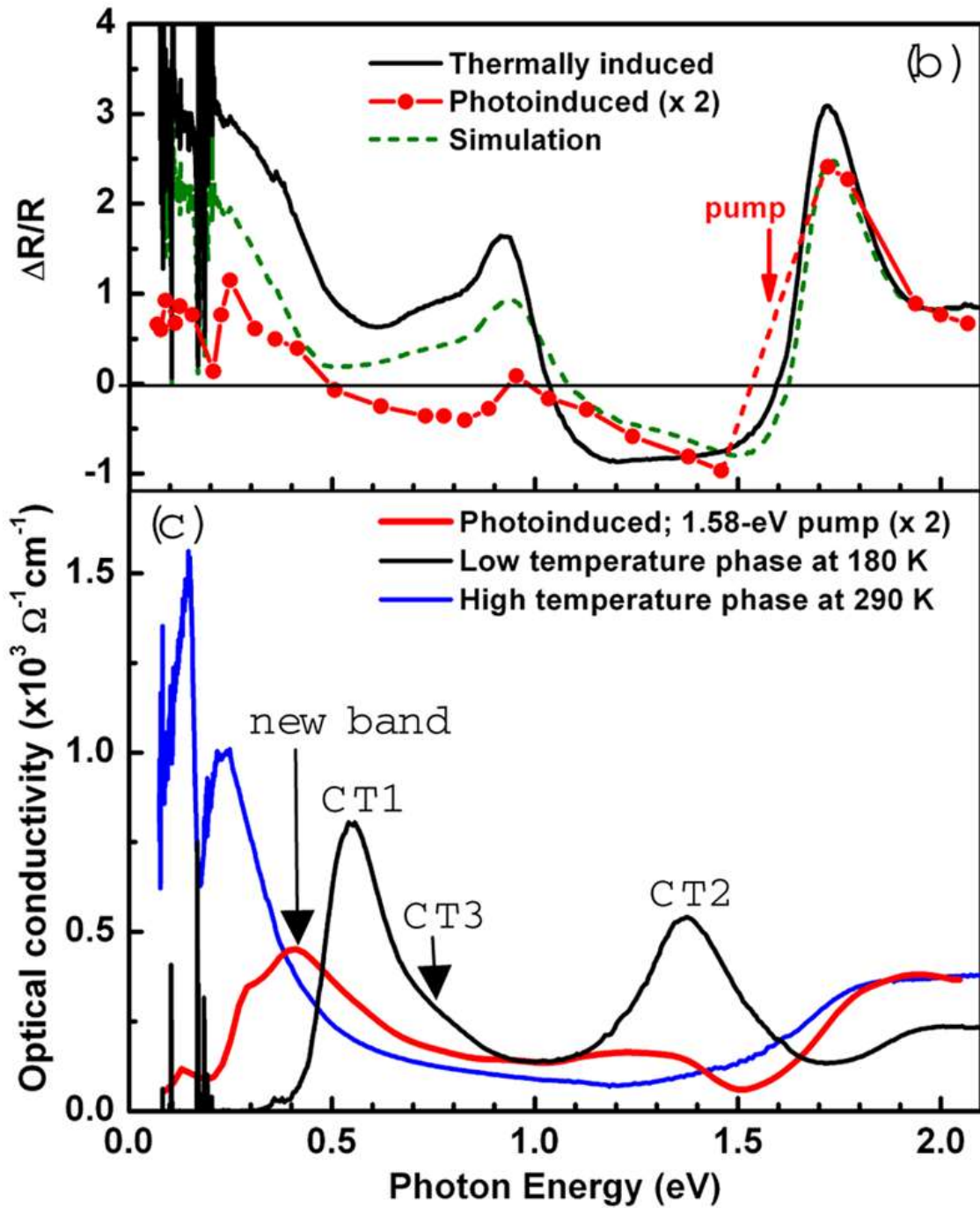


Fig. 4-2

(EDO-TTF)₂PF₆の光励起にともなう反射率スペクトルの変化
(中赤外から可視までの領域) [2]

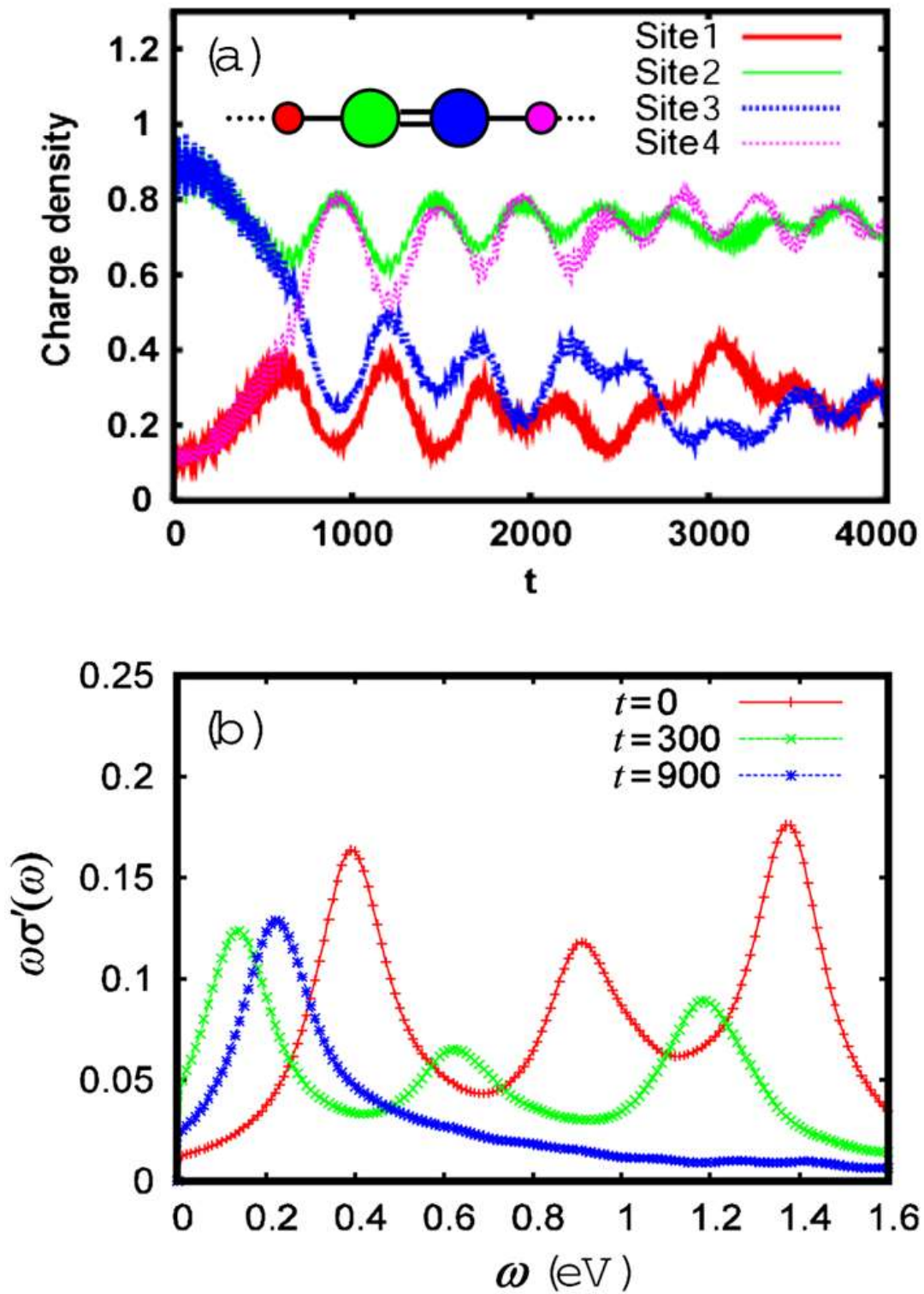


Fig. 4-3

モデル計算によって得られた EDO-TTF 四量体上の電荷の時間変化と過渡スペクトル[2]

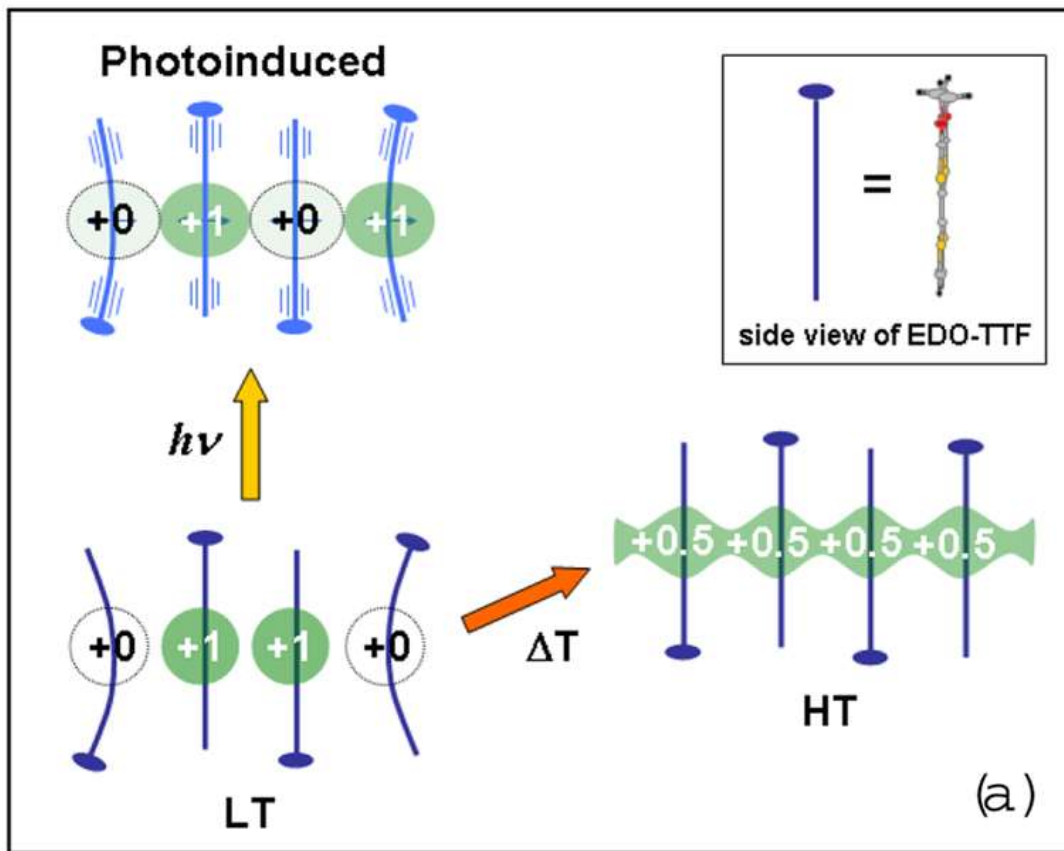


Fig. 4-4

$(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ における光誘起相転移ダイナミクスの模式図[2]

近年の超高速分光の実験技術の進歩により、電子スペクトルだけでなく振動スペクトル[4]や電子線回折[5]による超高速現象の観測も可能となっている。Fig. 4-5 は EDO-TTF 分子の電荷に鋭敏に応答する C=C 伸縮振動の領域の赤外過渡反射スペクトルを観測した結果である[4]。光励起の直後、観測している波数領域の広い部分で反射率が増大しており、明確な振動バンドを観測されていない。この結果は、EDO-TTF 分子が特定の価数を持たず、常に価数がゆらいでいることを示している。また、この研究では、数 100 ps 後の大部分の励起状態が緩和した後には金属的な状態が現れることが明らかとなった。

Fig. 4-6 は時間分解電子線回折によって光誘起相転移を直接観測した結果である[5]。この研究では、レーザーのみを利用した Pump-Probe 分光では観測することが困難であった光励起にともなう構造の変化を直接観測することに成功している。Fig. 4-6 a は電子線回折によって得られた光誘起相、低温絶縁体相、高温金属相の構造を示したものである。低温絶縁体相と高温金属相を比較すると、相転移にともない+1 価、0 価の EDO-TTF、PF₆ アニオンのすべての位置が変化していることがわかる。これに対して低温相から光誘起相の変化では、平面状の+1 価の EDO-TTF と PF₆ アニオンのみが移動し、0 価の EDO-TTF はほとんど移動していないことがわかる。つまり、光誘起相は高温金属相とは異なる構造をとることが初めて明らかとなった。さらに、Fig. 4-6 b に示したようにより遅い時間では高温金属相とほぼ同じ構造をとることが明らかとなり、時間分解赤外振動分光の結果ともよく一致している。

このように、100 fs よりも長い時間スケールのダイナミクスは様々な手法によって明らかとされてきたが、光誘起相が生成される過程や光誘起相転移における高振動数の分子内振動との電子格子相互作用や孤立量子系としての性質は明らかとするためには時間分解能が不十分である。そこで、本研究では数サイクルの極限的超短パルス光源を開発し、(EDO-TTF)₂PF₆における光誘起相転移の初期過程を研究した。

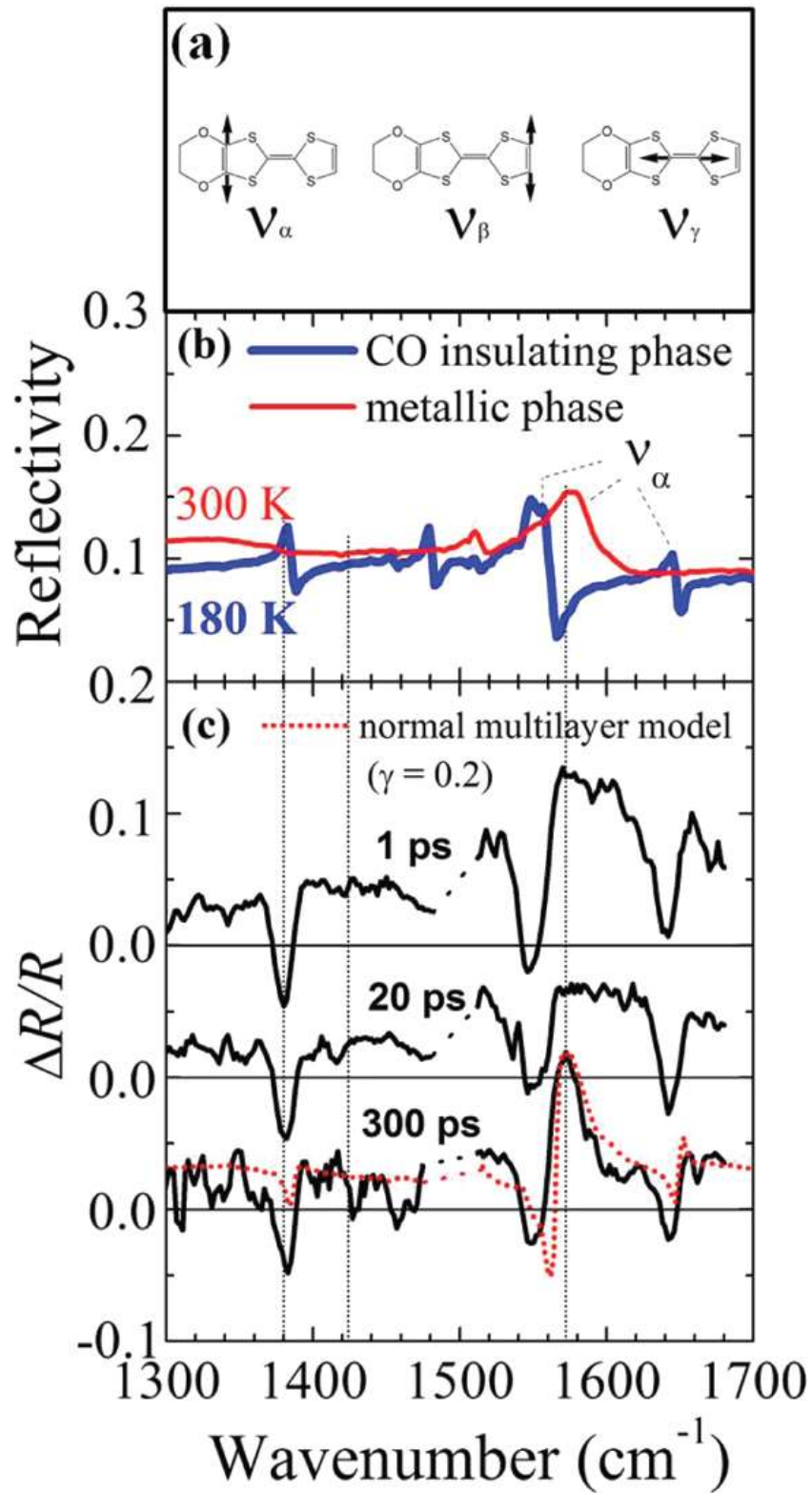


Fig. 4-5

光誘起相転移に伴う赤外振動スペクトルの変化 [4]

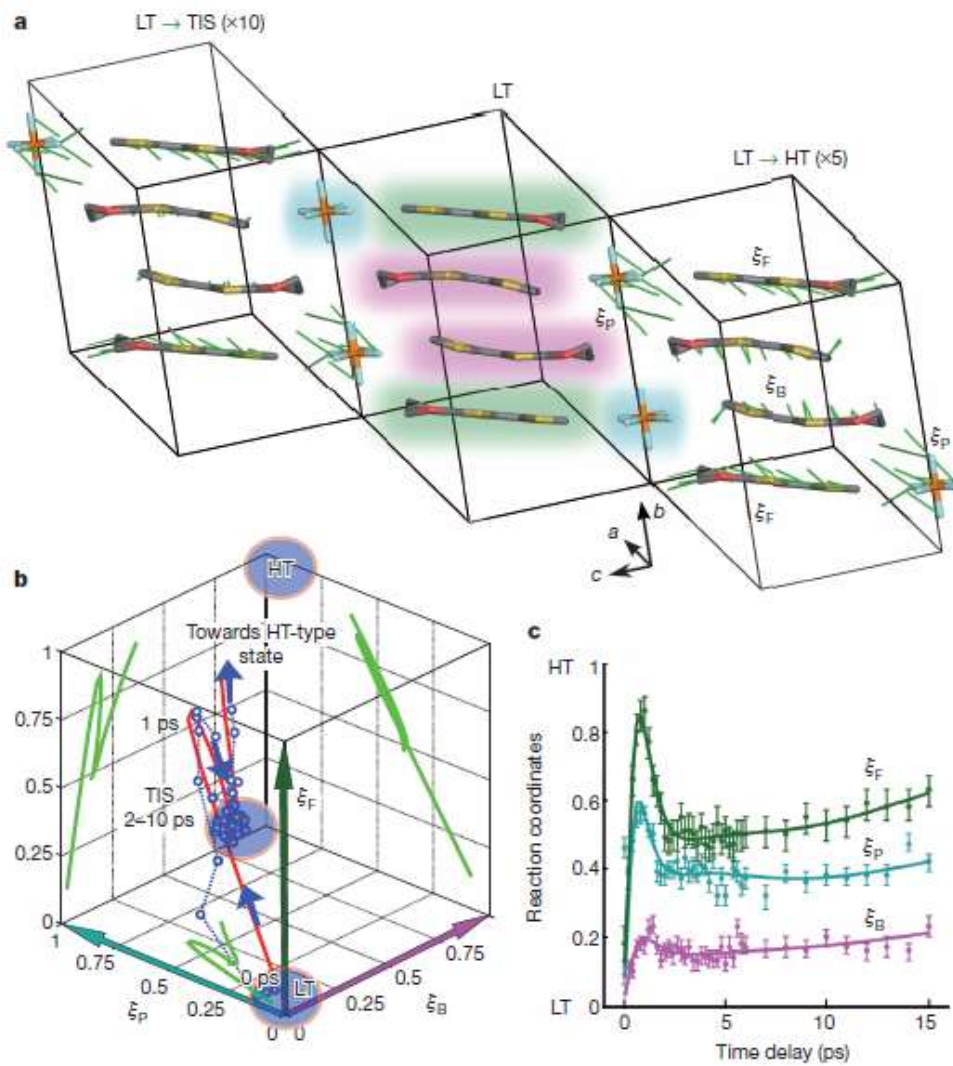


Fig. 4-6

時間分解電子線回折によって得られた構造変化のダイナミクス [5]

第五章

超短パルスレーザー光源

フェムト秒パルスレーザーの発展

近年のレーザー技術の発展にともない、チタンサファイア、色素、過飽和吸収帯、エルビウムドープファイバー、イッテルビウムドープファイバーなど、様々なレーザー媒質を利用したフェムト秒レーザーが開発されてきた[1]。ここでは、なかでも代表的な色素レーザーとチタンサファイアレーザーから発振される最短レーザーパルスの推移を Fig. 1 に示す[2]。1980年代の後半に、色素レーザーからの最短レーザーパルスは 27 fs に達しており、さらにレーザー外部でのパルス圧縮を行うことで 6 fs のパルスが実現された。このレーザーパルスは、600 nm の光の光電場の振動のわずか 3 周期に相当する長さである。その後の 10 年間で、より扱いの簡単なチタンサファイアレーザーでも同様に、数フェムト秒の超短パルスが実現された。

このように超短パルスレーザーの研究が進展したことで、現在ではレーザー発振器のメーカーからフェムト秒レーザーを入手することが可能である。理科学研究において多く使われる再生増幅チタンサファイアレーザーの場合、レーザー発振器メーカーの Coherent 社や Spectra Physics 社（最短パルス 30 fs 程度）、高出力・短パルスに特化した KMLabs 社（最短パルス 22 fs 以下）などのレーザーが市販品として利用可能である。しかし、これらのレーザーは非常に高価であるため、現在でも 100 fs 程度のパルス幅の再生増幅レーザーを利用した研究が主流である。また、再生増幅レーザーから発振される最短パルスは 16 fs 程度である[3,4]。このため、数サイクルの極限的な超短レーザーパルスを発生させるためには、レーザーの外部でパルスを圧縮することが必要不可欠である。

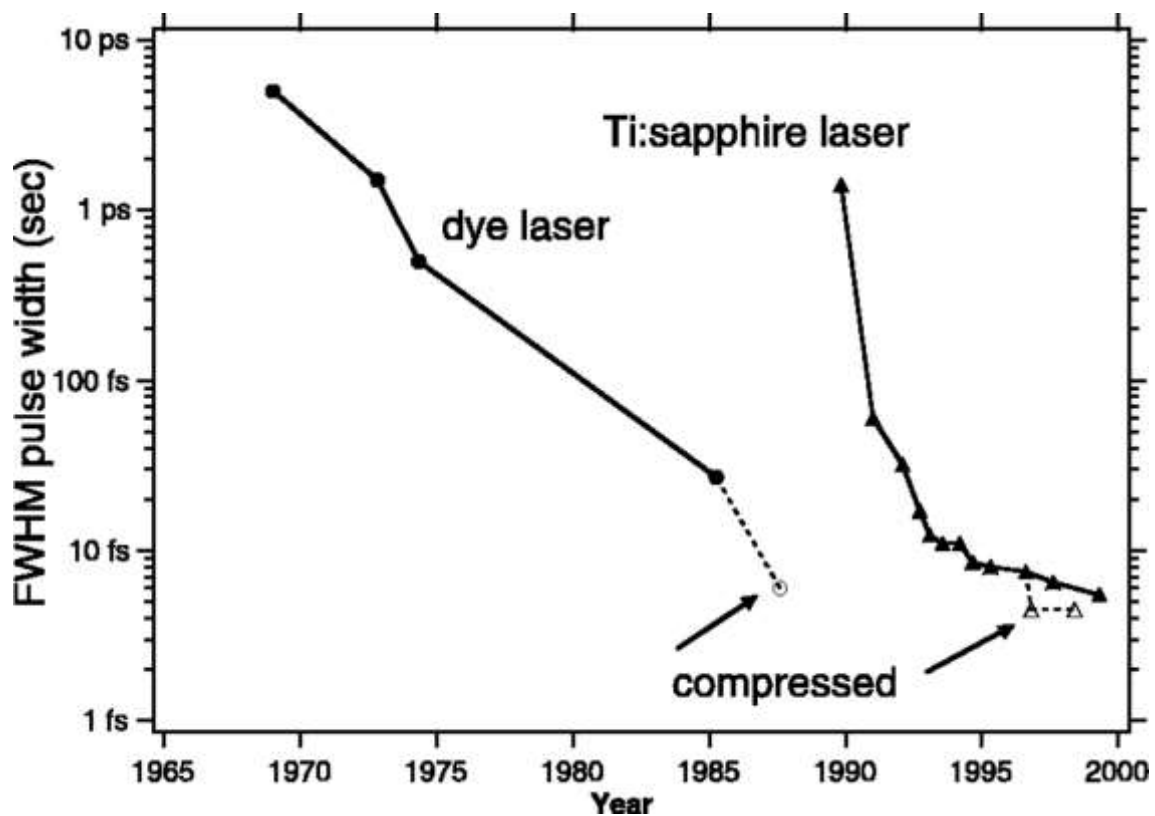


Fig. 5-1

レーザーから発振される最短レーザーパルスの発展。丸は色素レーザー、三角はチタンサファイアレーザーからのレーザーパルスである。黒と白はそれぞれレーザーから直接発振された場合と外部でレーザーパルスの圧縮を行った場合を示している。[2]

超短パルスの発生方法

レーザー外部で超短レーザーパルスを発生させるための方法は複数あり、用途に応じて使い分けられる。詳細をのぞいて、①光カー効果による広帯域化と②分散補償の2つの手順を経て超短パルスを発生させる。

光カー効果による広帯域化

光強度が強いとき、物質中の分極は電場に比例しなくなる。その結果、屈折率は以下のようにあらわされる。

$$n(t, z) = n_0 + n_2 I(t, z)$$

ここで、 $n(t, z)$ は非線形効果があるとき屈折率、 n_0 は非線形効果がないときの屈折率、 n_2 は二次の非線形屈折率、 $I(t, z)$ は光電場の強度である。このように屈折率が光強度によって変化する効果を光カー効果と呼び、超短パルス発生における最も重要な効果である。一般的な物質では、 $n_2 = 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ 程度の大きさである。

この効果によって、伝搬方向では Fig. 2A に示すように光パルスの中で強度の強い部分が位相の変調を受け、この部分に遅れが生じる。このような効果を自己位相変調(Self-Phase Modulation, SPM)と呼ぶ。自己位相変調では、光パルスの包絡線関数は変化しないまま位相のシフトが起こる。その結果、もとの光パルスには含まれていなかった新たな波長の光が発生して広帯域化するとともに、光パルスの前方がレッドシフト、後方がブルーシフトする。また、伝搬方向と垂直な方向の波面の空間分布に着目すると、Fig. 2B に示すように、光強度の最も強い部分が遅れることで波面がずれ、集光レンズのような働きを受ける。このような効果を自己収束と呼ぶ。

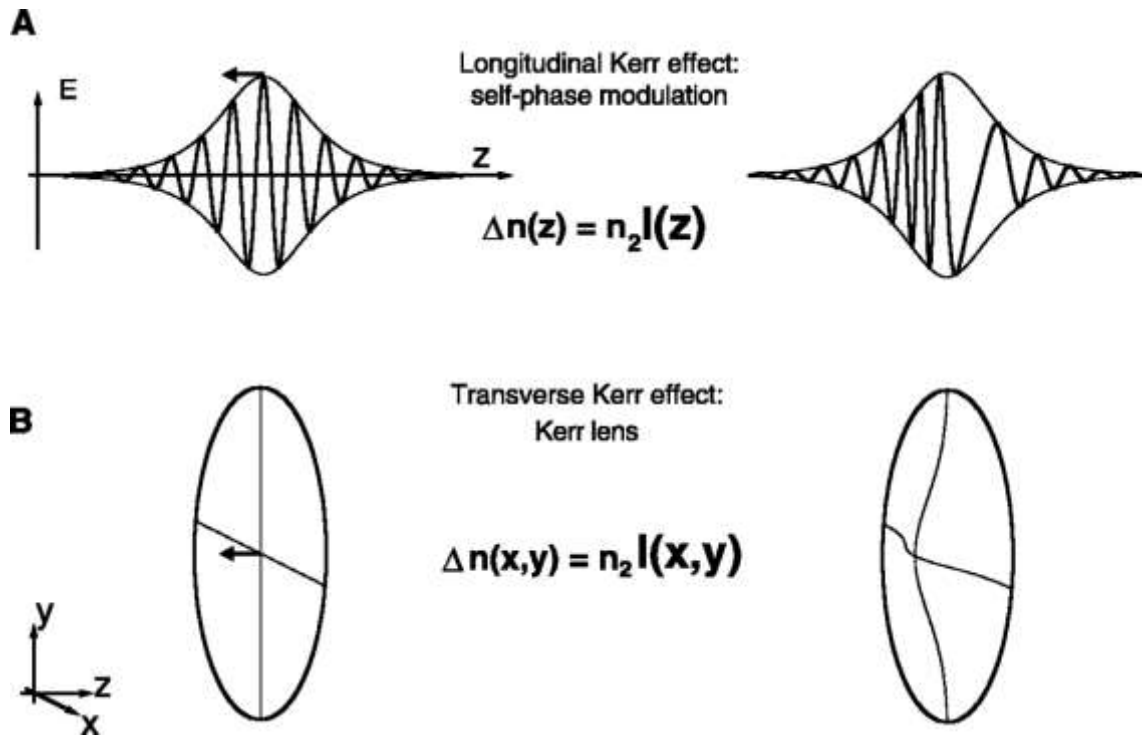


Fig. 5-2

自己位相変調(A)と自己収束(B)の模式図

分散補償

広帯域のフェムト秒レーザーパルスの伝搬では、光の位相が波長に依存して変化する分散効果が重要である。レーザーパルスの光電場は一般に、

$$E(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int F(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega$$

のようにフーリエ成分の合成によって表現される。 $F(\omega)$ はフーリエ周波数成分で、

$$F(\omega) = B(\omega) \exp[-i\phi(\omega)]$$

のようにスペクトル振幅 $B(\omega)$ とスペクトル位相 $\phi(\omega)$ によって表される。スペクトル位相をレーザーパルスの中心周波数 ω_0 のまわりでテイラー展開すると以下のように表される。

$$\phi(\omega) = \phi(\omega_0) + \frac{d\phi}{d\omega}(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2\phi}{d\omega^2}(\omega - \omega_0)^2 + \dots$$

$\phi(\omega)$ が周波数に依存せず一定のパルスをフーリエ変換限界パルスと呼び、与えられたスペクトル振幅をもつ最短のレーザーパルスとなる。

長さ L の光学材料を通過する場合、スペクトル位相は

$$\phi(\omega) = -k(\omega)L = -\frac{n(\omega)\omega}{c}L$$

のように波数 k もしくは光学材料の屈折率 n によって表される。レーザーパルスの群速度は

$$v_g = \left(\frac{dk}{d\omega} \right)^{-1}$$

とあらわされるため、スペクトル位相に第二項は群遅延に相当する。この項はレーザーパルスの形状には一切影響を与えない項である。

第三項は群速度の周波数依存性であるため群速度分散と呼ばれ、 $d^2k/d\omega^2$ に比例する。この項はレーザーパルスの形状に影響を与える項である。石英など、ほとんどの透明光学材料では $d^2k/d\omega^2 > 0$ となり、正常分散と呼ばれる。一方、 $d^2k/d\omega^2 < 0$ の場合は異常分散と呼ばれる。この項によって、群速度分散の正負に関わらずレーザーパルスのパルス幅は広がる。またレーザーパルスの瞬時周波数には、正（負）の群速度分散によって正（負）の線形チャープが生じて、パルス前方（後方）がレッドシフト、後方（前方）がブルーシフトする。

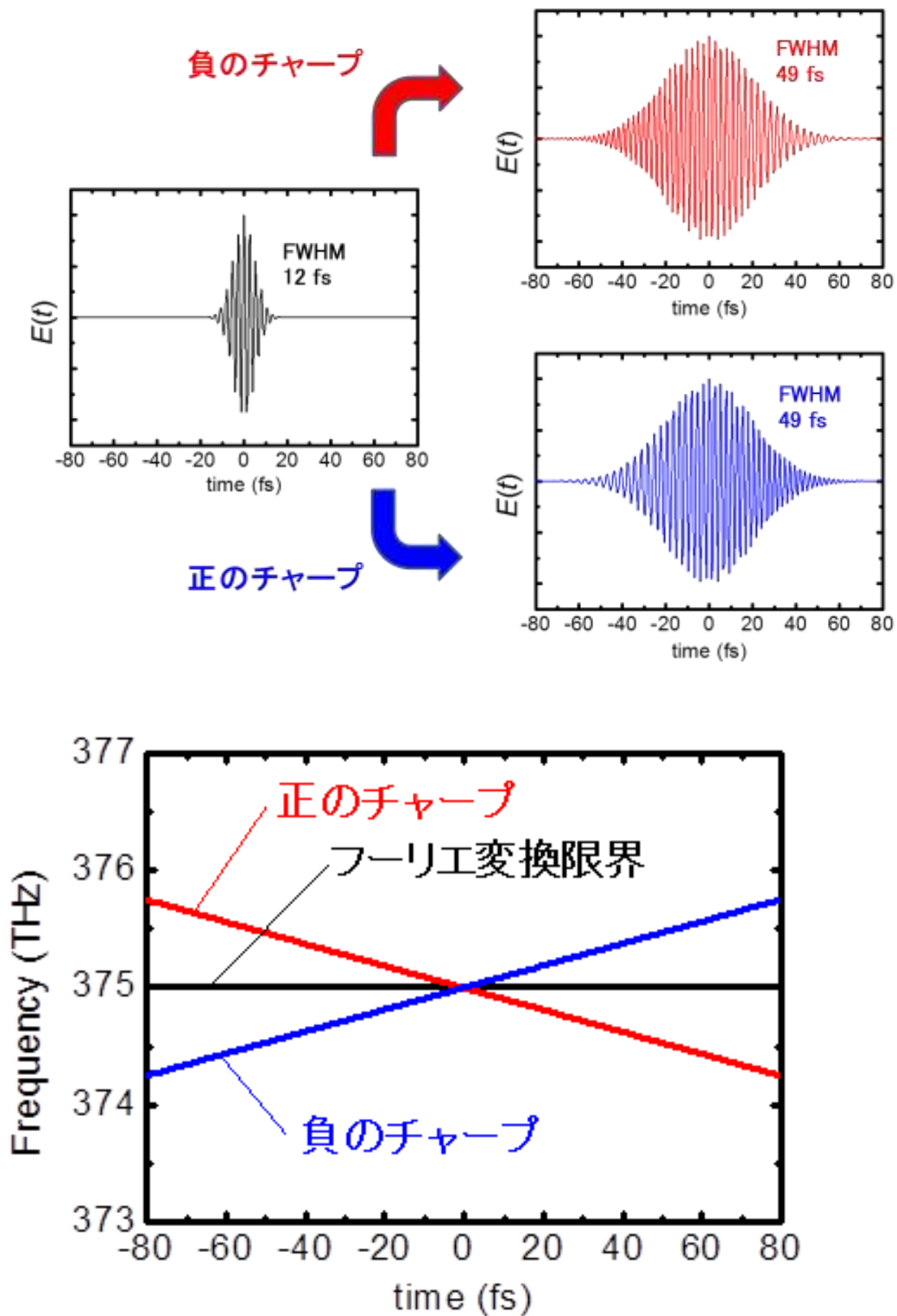


Fig. 5-3
超短パルスにおける分散の影響

第四項目以上の項は高次の群速度分散と呼ばれる。パルス幅が短くなるほど高次分散の影響は無視できなくなるが、制御することは困難である。このため、100 fs 以下のパルスの場合、最終的には高次分散によって 10 分の 1 程度のパルス幅までの圧縮に制限される。

SPM を超短パルスの発生に利用するためには、時間軸上においてレッドシフトした成分遅らせブルーシフトした成分を進ませる必要がある。このために、プリズム対や負チャープミラーによる分散補償が利用される。

Fig. 5-4 は誘電体の多層膜で作られる負チャープミラーの模式図である。誘電体多層膜ミラーは一般に、石英などの基板の上に反射する光の波長の 1/4 程度の厚さの誘電体を何層も蒸着したものである。干渉効果を利用しているため、特定の波長の光を反射させて残りの光は透過させる。このような性質を利用して、ミラーの表面に近い浅い部分で短波長の光を反射し、深い部分で長波長の光を反射するように設計されたミラーが負チャープミラーである。このようなミラーでレーザーパルスを反射すると長波長の光はミラー内部で長い距離を伝搬するため、レーザーパルスの内部で長波長成分が進み短波長成分が遅れる。

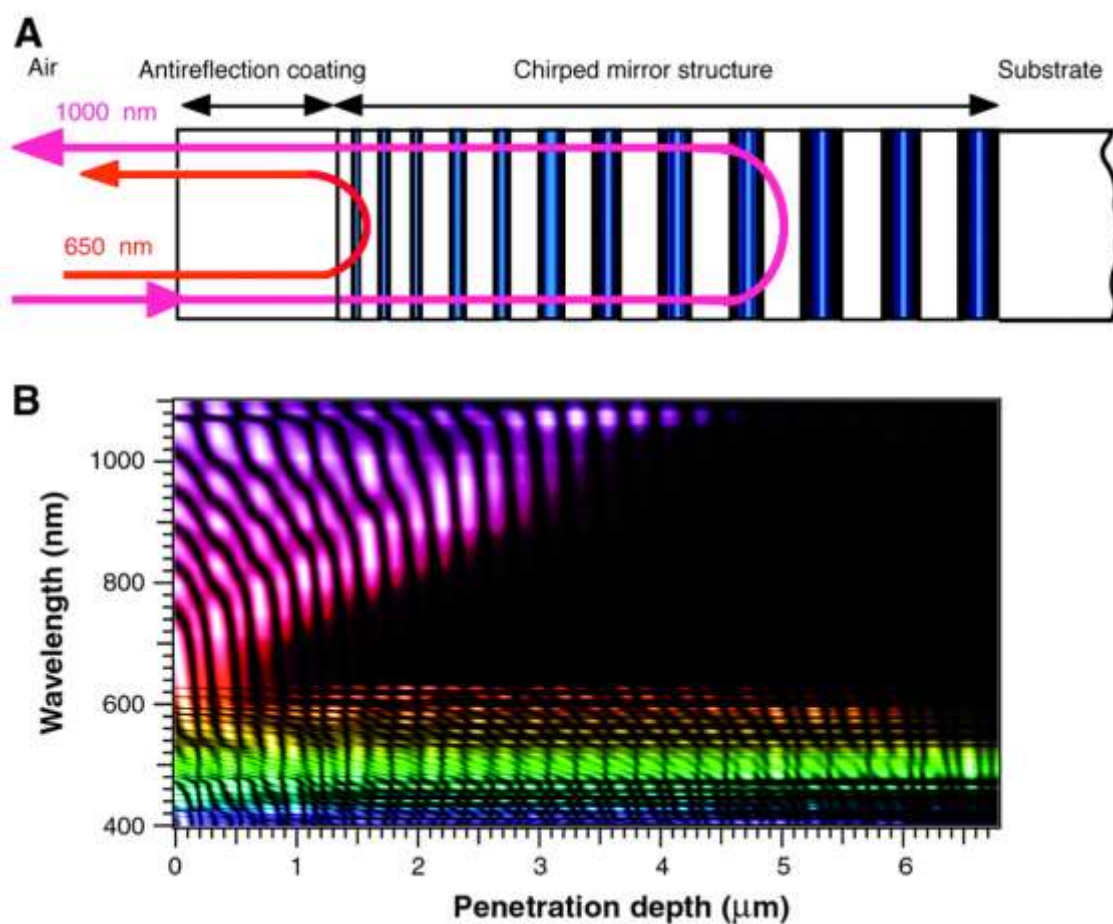


Fig. 5-4
負チャープミラーの模式図[2]

中空ファイバーによる短パルス光の発生

ここでは短パルス化を行うための具体的な手法として、中空ファイバーによる短パルス化を紹介する[5,6]。ネオン、アルゴン、クリプトンなどの希ガスは、少ない分散で自己位相変調を起こすことが可能な物質である。自己位相変調を起こすための物質として、空気やバルクの固体が使われることもあるが、分子振動に由来するスペクトル形状のゆがみがなく、平坦なスペクトルが得られることが希ガスを利用する利点である。しかし、固体と比べると非線形屈折率 n_2 が小さく、高強度のパルスもしくは長い伝搬距離が必要である点が欠点である。このため、中空ファイバーとよばれる内径数 $100\ \mu\text{m}$ で長さが数 $10\ \text{cm}$ の石英管を伝搬させることで希ガスと相互作用するための長い伝搬距離を実現している。Fig. 5-5 は本研究で実際に用いた中空ファイバーである。長さ $50\ \text{cm}$ 、直径 $6\ \text{mm}$ の石英製の管で、その中央には内径 $300\ \mu\text{m}$ の空孔があいている。このような中空ファイバーを希ガスを充填したガスセルの中におき、中空ファイバーの空孔内部にレーザー光を集光して伝搬させるとスペクトルの広帯域化が起こる。Fig. 5-6 は $140\ \text{fs}$ のパルスを 2 気圧のクリプトンを充填した中空ファイバーに入射したときの結果である[5]。出射光のスペクトル幅は $100\ \text{nm}$ を超えており、分散補償を行うことで $10\ \text{fs}$ のパルスが得られている。

このような中空ファイバーによる短パルス化は、他の手法と比較して簡便な光学系によって構成されており、また、高強度のレーザーパルスが得られるという点が利点である。このため、本研究のような固体物性の研究への応用に最も適していると考えられる。また、このようなレーザーパルスを光源として、 $2000\ \text{nm}$ 付近の長波長の近赤外レーザーパルスの発生[7]や、さらに時間幅の短いアト秒 (10^{-18} 秒) 領域の軟 X 線レーザーパルスの発生[8]など、他の波長領域の超短パルス光を発生させるための光源としても利用されている。

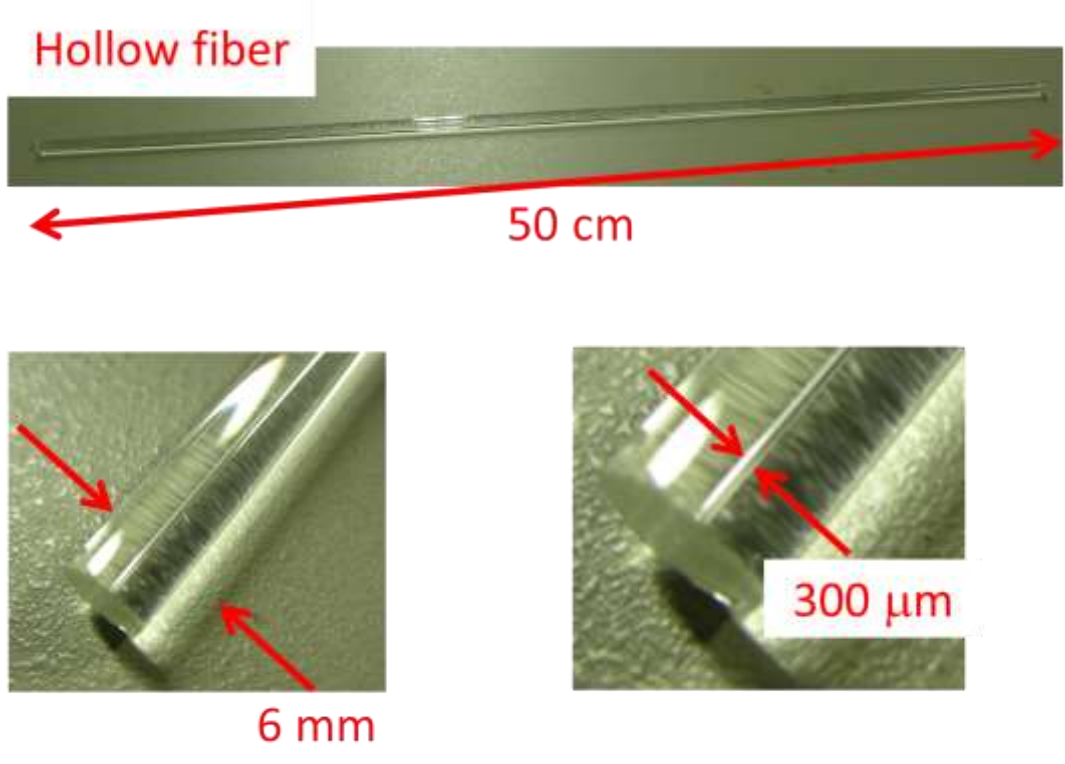


Fig. 5-5

本研究で用いた中空ファイバー。

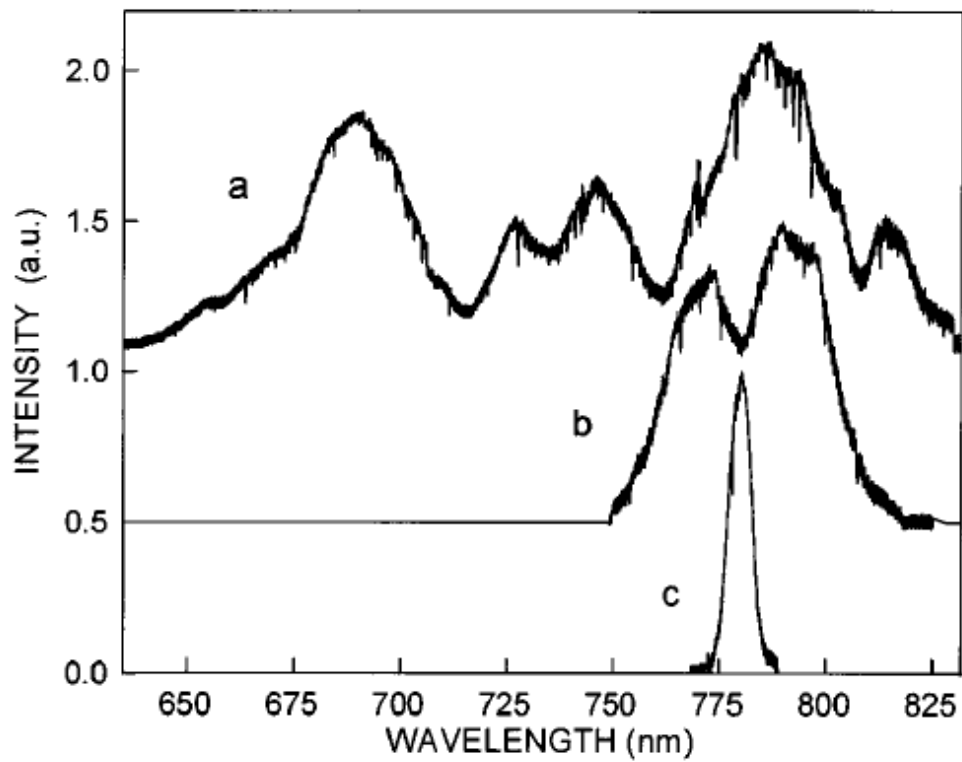


Fig. 5-6

2 気圧のクリプトンを充填した中空ファイバーによって発生させた広帯域光のスペクトル [5]。レーザーのピーク強度が 3.5 GW (a) と 1.0 GW (b) のときの出射光のスペクトルと入射光のスペクトル (c)。

第六章

(EDO-TTF)₂PF₆ における

光誘起相転移の初期過程の観測

(EDO-TTF)₂PF₆ における光誘起相転移とコヒーレンス

第三章で述べたように、(EDO-TTF)₂PF₆ の絶縁体相では非常に大きな振幅の電荷密度の変調が特徴である。Fig. 6-1 に示したように、多くの有機伝導体では分子の平均価数が+0.5 に近いのに対して、(EDO-TTF)₂PF₆ では一次元鎖の中においてホールが大きなポテンシャルを受けて四量体の中心に閉じ込められる。このような強いポテンシャルによる閉じ込めは、ホールを孤立させるため他のホールとの相互作用を抑制するため波動関数の位相（コヒーレンス）が保たれる。このため、光誘起相転移の初期過程とともにコヒーレンスも観測できると期待される。さらに、四量体の中心にホールが局在した(0110)という電荷配列をとる場合、第三章で示したように(0200)という配列をもった電荷移動励起状態が高エネルギーの近赤外領域に他の状態から孤立して現れる。このためフェムト秒分光でよく用いられるチタンサファイアレーザーでこの状態だけを選択的に励起して観測することが容易である。

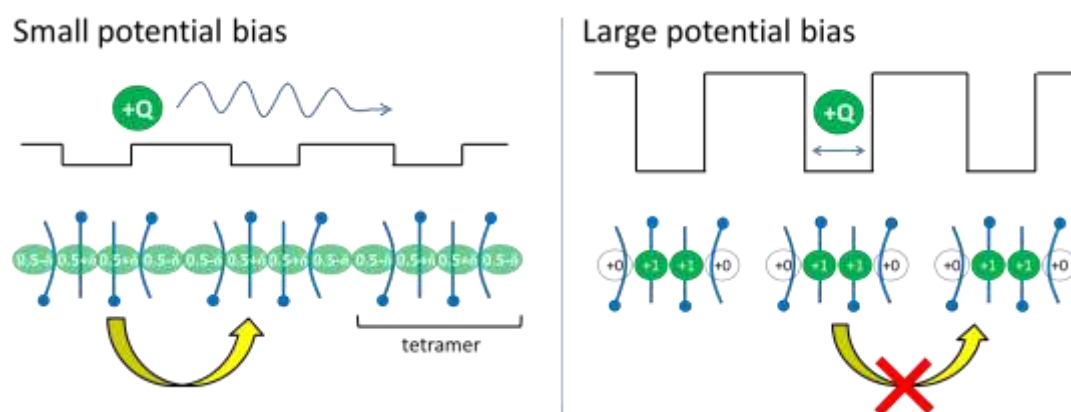


Fig. 6-1

ポテンシャルによるホールの閉じ込めの模式図

中空ファイバーによる短パルス光の発生

第五章で説明した中空ファイバーによる超短パルス光の発生方法を利用して 12 fs のパルスが発生させた。チタンサファイア再生増幅レーザーの出力 (120 fs, 500 μ J, 800 nm, 1 kHz) を光源とし、2 atm の Kr ガスを充填した内径 250 μ m、長さ 50 cm の中空ファイバーへと導入した。Fig.6-1 は実際に用いた光学系の模式図と写真である。中空ファイバーからの出射光のスペクトルは、Fig. 6-2 に示すように 200 nm 以上に広帯域化した。このスペクトルからフーリエ変換限界パルスのパルス幅を計算した結果は Fig. 6-3 となる。このパルスの半値全幅は 6.1 ± 0.6 fs となった*。中空ファイバーからの出射光は 3 対の負チャープミラーを用いて圧縮した。Fig. 6-4 の黒丸はオートコリレーションの信号である。赤線はローレンツ関数でフィッティングを行った結果で、この解析から半値全幅は 6 fs となり、フーリエ変換限界に近い良好な圧縮を実現できたことを示している。

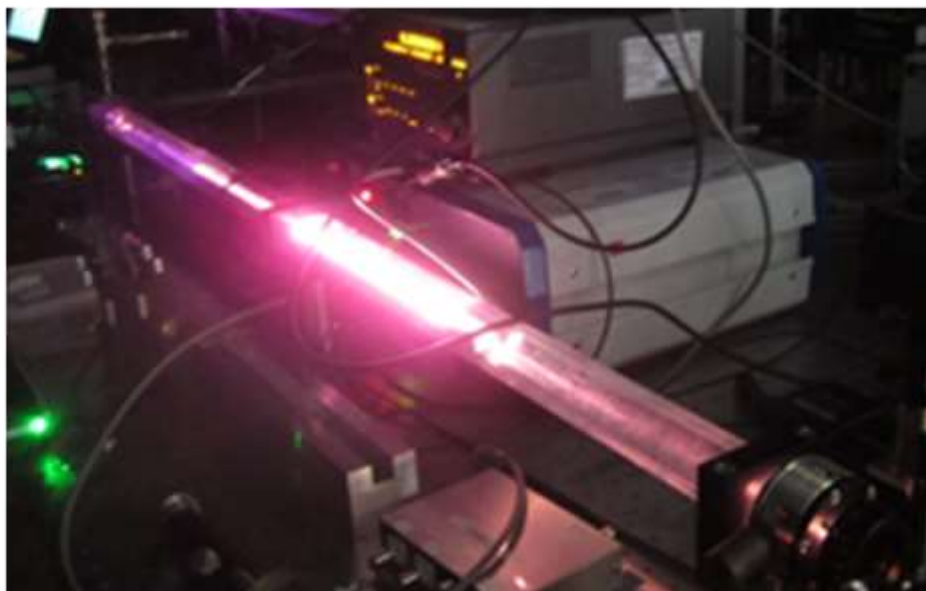
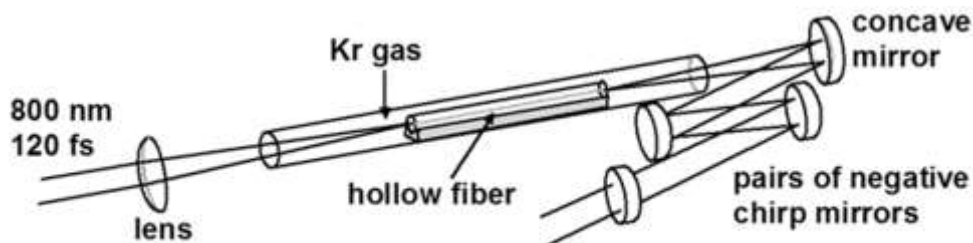


Fig. 6-1

パルス圧縮に用いた中空ファイバーの模式図と光学系の写真

*パラメータの 95%信頼区間

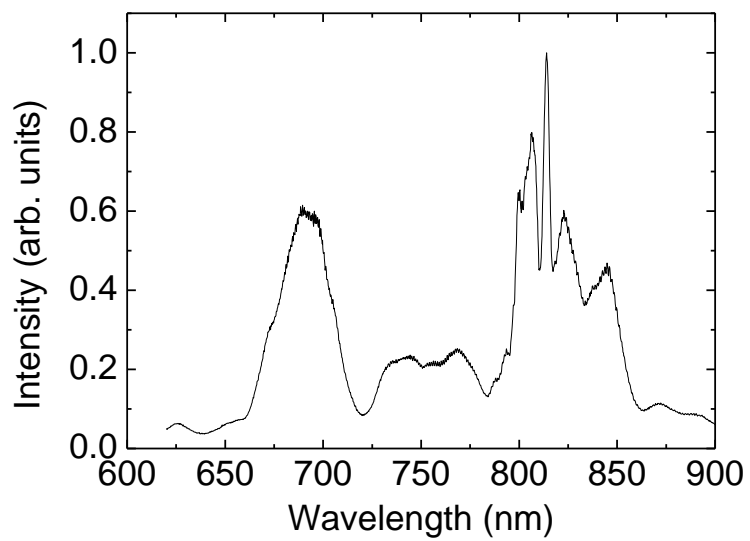


Fig. 6-2

中空ファイバーからの出射光のスペクトル

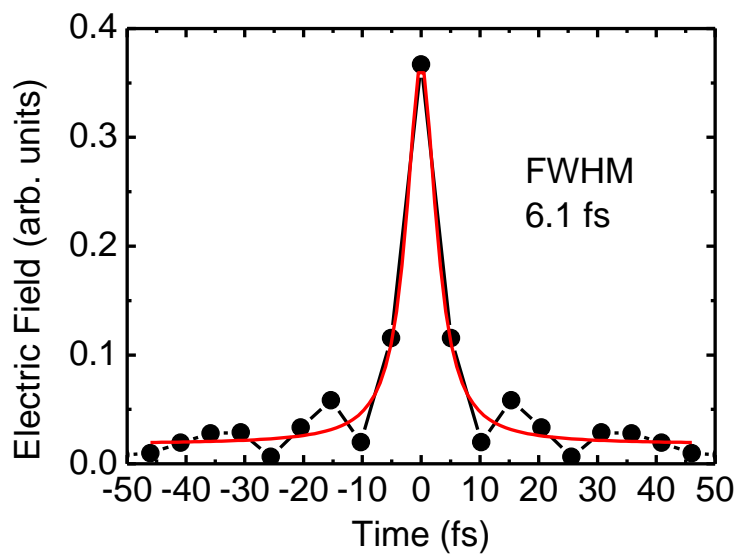


Fig. 6-3

出射光のスペクトルから計算したフーリエ変換限界スペクトル

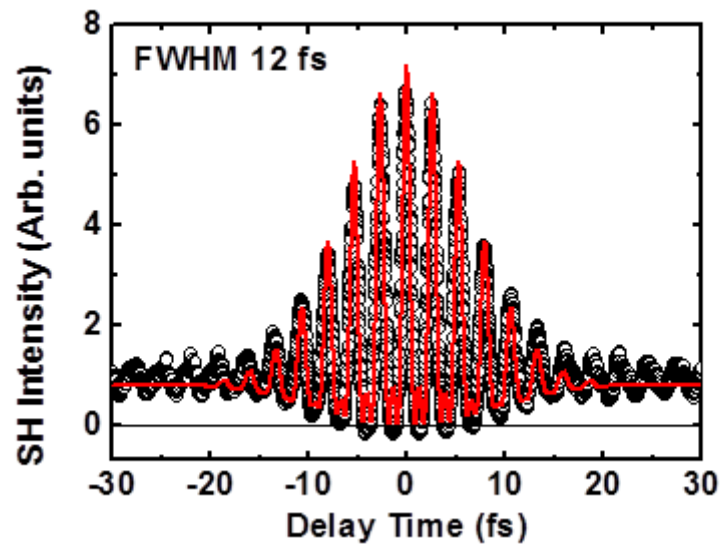


Fig. 6-4

得られた超短パルスのパルス幅の測定結果（オートコリレーション）

(EDO-TTF)₂PF₆における光誘起相転移の初期過程

上記の 12 fs のレーザーパルスを用いて、ポンププローブ分光法によって(EDO-TTF)₂PF₆における光誘起相転移の初期過程を研究した。試料の(EDO-TTF)₂PF₆単結晶は、エタノール中で EDO-TTF と PF₆ を電解酸化することによって作製した[1]。単結晶試料はクライオスタット中に置き 25 K に冷却した。得られた 12 fs レーザーパルスをビームスプリッターによって2つに分割し、それぞれ pump 光、probe 光として用いた。試料表面におけるレーザーパルスのエネルギー密度はそれぞれ 8.5 mJ/cm²、0.9 mJ/cm² である。また、偏光はどちらも EDO-TTF 分子の積層方向に対して平行とした($\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$)。

Fig. 6-5 は(EDO-TTF)₂PF₆ の 10 K (低温相) における反射率スペクトルとレーザーパルスのスペクトルを示している。1.37 eV にあるバンドは(0110)から(0200)への電荷移動に対応するバンドで、CT2 バンドである[2]。Fig. 6-5 は 12 fs パルスを用いて得られた 25 K における反射率変化($\Delta R/R$)の時間プロファイルである。赤、青、緑の線はそれぞれ <1.59 eV (region A)、>1.59 eV (region B)、1.65 eV 付近 (region C) の probe 光をフィルターで分光して検出したときの反射率変化の時間プロファイルである。灰色の影で示したのはオートコリレーションの信号である。光励起の直後、領域 A では反射率が減少し、領域 B、C では反射率が增大している。この変化は光誘起相の生成にともなって CT2 バンドが消失したことに対応している。

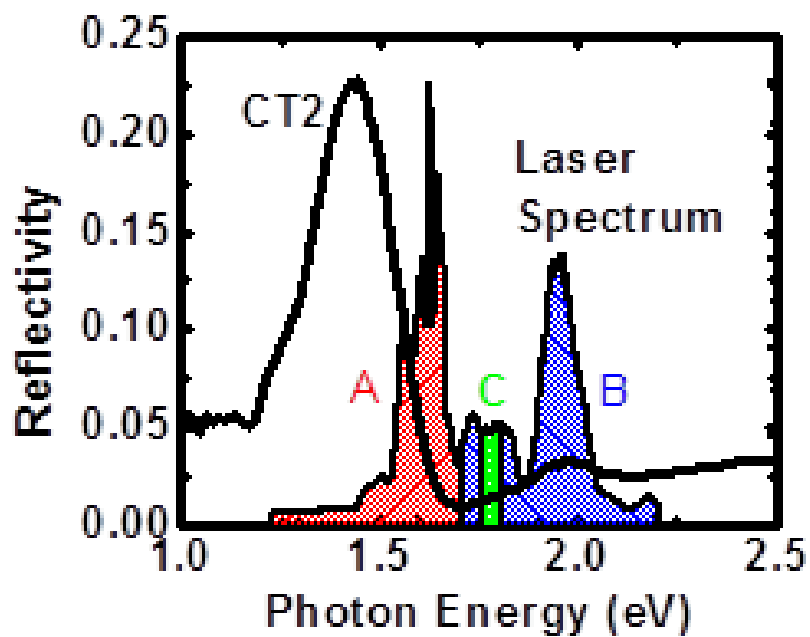


Fig. 6-5

(EDO-TTF)₂PF₆の低温絶縁体相における反射率スペクトル(10 K)と 12 fs レーザーパルスのスペクトル。過渡反射率測定では、プローブ光から A (赤)、B (青)、C (緑)の3領域をフィルターによって分離して検出した。

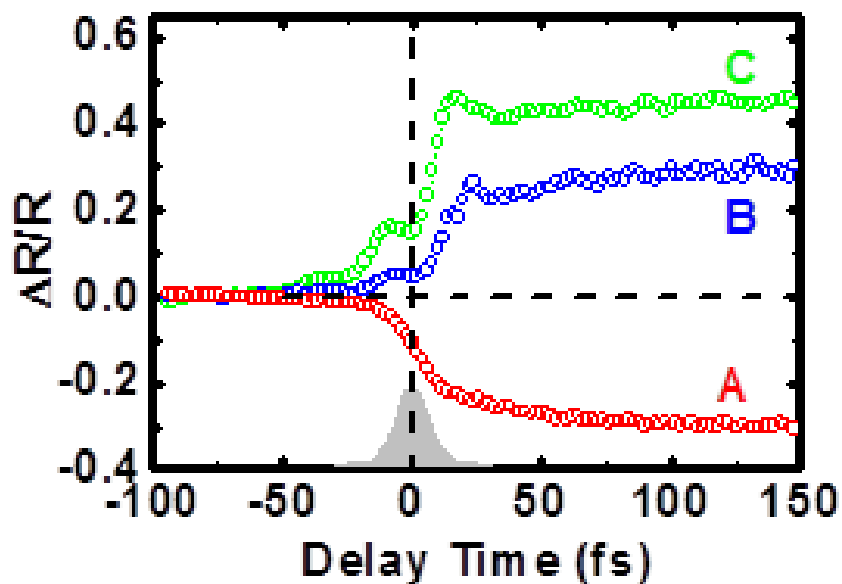


Fig. 6-6

反射率変化の時間プロファイル。A、B、Cはそれぞれ Fig. 6-4 のスペクトルに対応している。灰色の影は Pump 光と Probe 光のオートコリレーションである。

これらの時間プロファイルを解析するために、Fig. 6-7 に示したダイナミクスを仮定した。1.55 eV の励起光は(0200)CT2 励起状態を生成し[2]、その後(1010)光誘起相が生成する[3]。このため、光誘起相生成の時定数を τ として、以下のような指数減衰とガウス関数との畳み込みによって構成されたフィッティング関数を持ちいて時間プロファイルを解析した。

$$f(t) = R_{(0200)} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + R_{(1010)} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right],$$

$$g(t) = g_0 \exp\left(-\frac{2t^2}{w^2}\right),$$

$$\frac{\Delta R}{R} = \int_0^\infty f(t') g(t-t') dt',$$

ここで、 $R_{(0200)}$ と $R_{(1010)}$ はそれぞれ(0200)状態と(1010)状態の生成にともなう反射率変化、 g_0 は規格化定数、 w はガウス関数の幅である。

Fig. 6-8(b)と(c)はそれぞれ領域 A と B における時間プロファイル (白丸) とフィッティング関数 (実線) である。点線と破線はそれぞれフィッティングから得られた(0200)CT2 励起状態と(1010)光誘起相に対応した成分の時間プロファイルである。フィッティングの結果、CT2 励起状態から光誘起相が生成する時間は $\tau = 40 \pm 5$ fs* と得られた。

トランスファー積分 $t = 0.16$ eV [2,4] から見積もられる(EDO-TTF)₂PF₆ における電荷移動の時間スケールは、およそ $\hbar/t = 4$ fs である。この値は観測された光誘起相の生成時間と比較して短くなっている。このことから、光誘起相の生成過程は純粋に電子的な過程ではなく、電子・格子相互作用の強く影響した過程であると考えられる。このことは理論的にも予測されていた結果ともよく一致したものである。

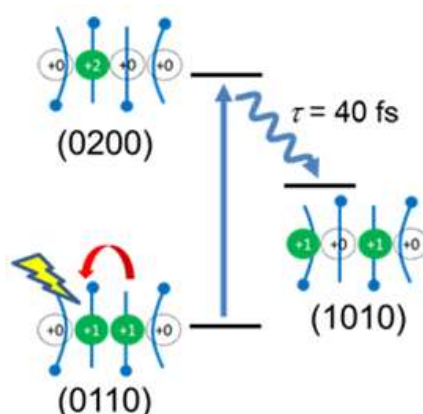


Fig. 6-7

光誘起相転移ダイナミクスの模式図

*パラメータの 95%信頼区間

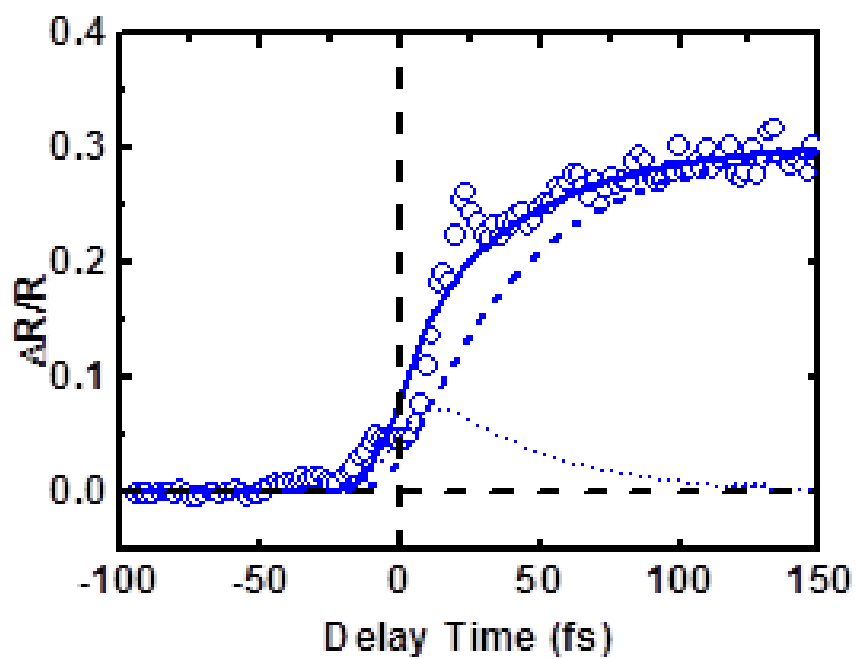
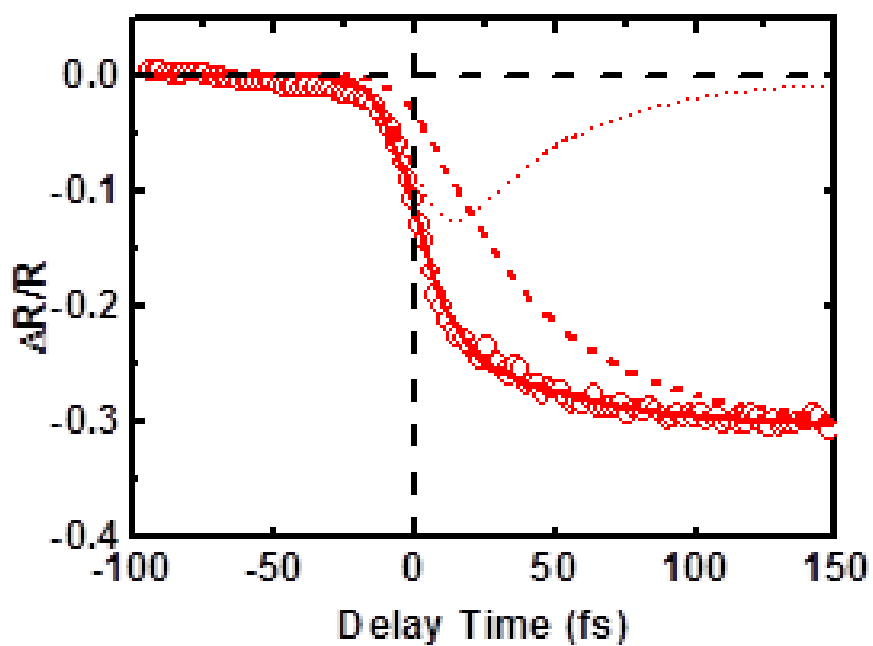


Fig. 6-8
 プロファイルのフィッティング結果

領域 B、C における時間プロファイルはどちらも負の時間 50 fs 以上前から信号を示している。負の時間では Probe 光が照射された後に Pump 光が照射されるため、反射率が変化したと考えると因果律に反することになる。しかし、Pump 光と Probe 光の役割にとらわれず、2つのレーザーパルスと試料が三次の非線形光学過程によって相互作用すると考えると説明できる。Fig. 6-9 にこの信号の簡単な説明を示した。負の時間では、probe 光が試料に到達して励起状態を生成したあと、pump 光がその励起状態と相互作用して検出器の方向に回折される。このときの光の強度はコヒーレンス（次章で説明する。）の大きさに依存しており、pump 光と probe 光の間隔が大きくなるほど強度が小さくなる。このため、時間原点から負の時間の方向にむかって指数的に減衰するプロファイルとなる。

Fig. 6-10 の丸は負時間の C 領域における $\Delta R/R$ の時間プロファイルを拡大したものである。実線は指数減衰と減衰振動の和によってフィッティングを行った結果である。フィッティングで得られた時定数はそれぞれ 22 ± 1 fs と 19 ± 1 fs*で、これらは電子と振動のコヒーレンスの緩和時間に対応する。減衰振動の振動数は 38 THz (1300 cm^{-1}) で、この周波数は励起状態に結合したフォノンの周波数に対応する。

コヒーレンスの位相緩和の原因には、電子間相互作用、電子と音響フォノンの相互作用、電子と光学フォノンの相互作用の3つを考える必要がある。半導体における研究から、電子間相互作用と電子と音響フォノンとの相互作用はコヒーレンスの指数的な減衰を引き起こし、位相緩和時間はそれぞれ 10 fs [5]と 1 ps [6,7]の時間スケールであることが明らかとなっている。このことから、(EDO-TTF)₂PF₆における位相緩和のメカニズムは電子間相互作用によるものだと示唆される。また、位相緩和は励起状態自体の緩和にも影響を受け、(EDO-TTF)₂PF₆の場合は光誘起相の生成にともない位相緩和が起こる。このため、この効果を以下のように分離した。

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2'}$$

ここで、 T_2 は実験で得られた位相緩和時間、 T_1 は励起状態の緩和時間（光誘起相の生成時間）、 T_2' は励起状態の緩和がないときの純位相緩和時間である。 $T_1 = \tau = 40$ fs と $T_2 = 22$ fs より、光誘起相の生成と純粋な位相緩和の寄与はそれぞれ 28%と 72%となる。したがって、コヒーレンスの位相緩和には光誘起相の緩和と電子間の相互作用が寄与しているといえる。

位相緩和における電子と音響フォノンとの相互作用を調べるために、より高い温度でも同様の解析を行った。Fig. 6-10 の紫の丸と実線はそれぞれ 180 K における時間プロファイルとフィッティングの結果である。このプロファイルから得られた位相緩和時間は $T_2 = 21 \pm 1$ fs で、25 K のときとほとんど同じであった*。電子と音響フォノンとの相互作用が寄与していれば位相緩和時間は大きく温度依存すると考えられるため[6,7]、この結果は音響フォノンが位相緩和にほとんど寄与していないことを示している。

*パラメータの 95%信頼区間

最後に、光学フォノンの影響について述べる。電子と光学フォノンとの相互作用はコヒーレンスの信号に振動構造を与えることがわかっている[8]。非線形過程を利用した分光方法は基底状態からの寄与を無視できるという長所がある[9]。Fig. 6-10 に示すように、負時間の信号は約 1300 cm^{-1} の分子内振動に対応する振動構造を含んでいる。この結果から、CT2 励起状態が特定の分子内振動モードだけと結合していると考えられる。

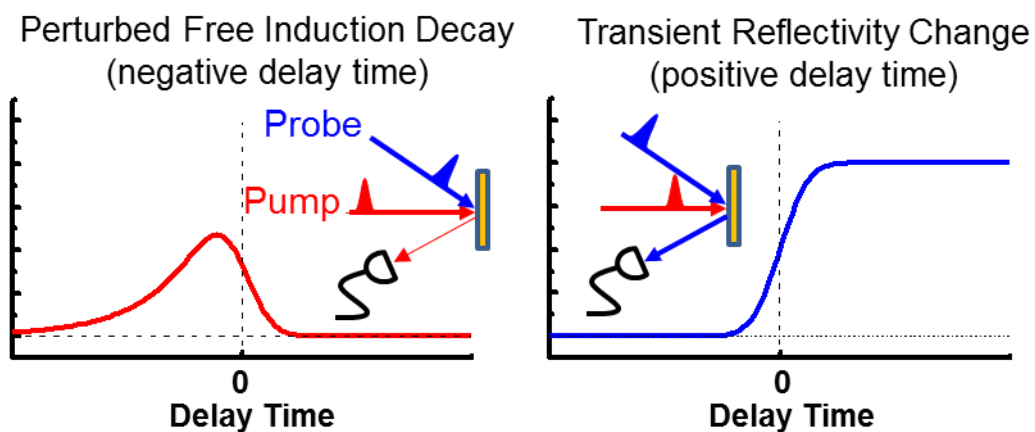


Fig. 6-9

負の時間の信号と過渡反射率変化の違いを表した模式図

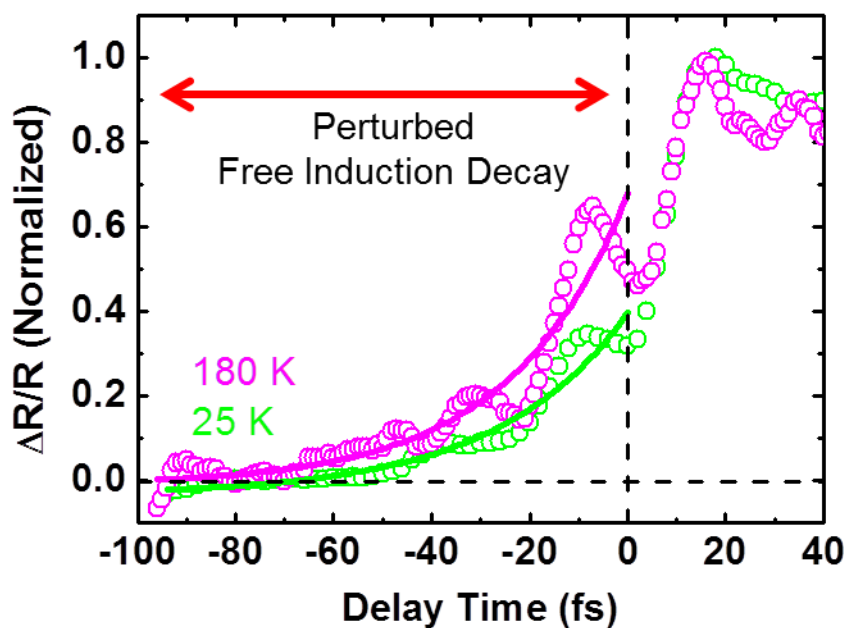


Fig. 6-10

負の時間領域を拡大した反射率変化の時間プロファイル。緑の紫の丸はそれぞれ 25 K と 180 K の結果である。実線はそれぞれフィッティングの結果である。

このような CT2 励起状態と分子内振動との結合は理論計算によっても示されている。電子状態と分子内振動との結合を考えるために、二次元二軌道ホルシュタイン・ハバードモデルを利用した。

$$H_{THH} = H_t + H_e + H_U + H_{ep} + H_p, \text{ where}$$

$$H_t = -\sum_i \sum_{m=H,L} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} t_{ii+1} (c_{im\sigma}^\dagger c_{i+1m\sigma} + c_{i+1m\sigma}^\dagger c_{im\sigma}), H_e = \sum_i \sum_{\sigma} [e_i n_{iH\sigma} + (e_i + \Delta) n_{iL\sigma}],$$

$$H_U = U \sum_{im} n_{im\uparrow} n_{im\downarrow} + U' \sum_i n_{iH} n_{iL},$$

$$H_{ep} = -g \sum_i (b_i + b_i^\dagger) (n_{iH} - n_{iL}),$$

$$H_p = \omega_0 \sum_i b_i^\dagger b_i.$$

モデルハミルトニアン H_t は電子の運動、 H_e は HOMO のエネルギー準位、 H_U はサイト上の電子のクーロン斥力、 H_{ep} は分子内振動による HOMO のエネルギー準位の変化、 H_p は分子内振動のエネルギーを表している。

Fig. 6-11 は計算によって得られた光学伝導度スペクトルである。黒線は線幅が $\varepsilon/t_0 = 0.5$ のスペクトルで、実験をよく再現している。赤線は線幅を狭くして($\varepsilon/t_0 = 0.1$)ピークを見やすくしたスペクトルである。スペクトルは 1.37 eV の CT2 バンド、2.0 eV の分子内遷移バンド、そして、その他のサイドバンドから構成されている。サイドバンドは電子格子結合の強度が強いときのみ現れ、実験では CT2 バンドとそのサイドバンドを同時に励起することが可能なブロードバンド光を利用しているため、負時間の信号に振動構造が観測されたのはこの系に強い電子格子相互作用を反映した結果であると考えられる。

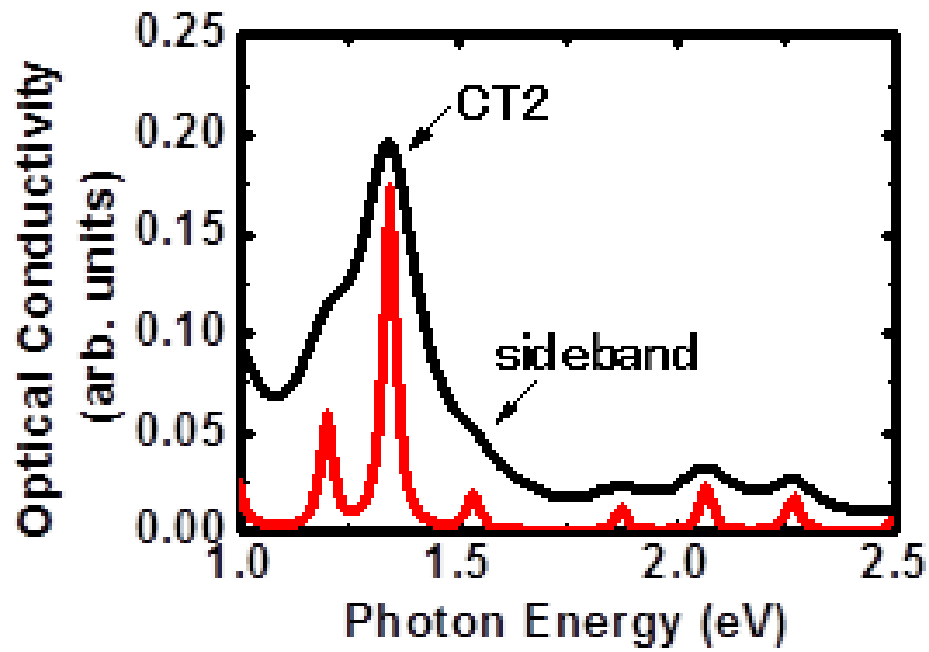


Fig. 6-11

計算によって得られた光学伝導度のスペクトル。黒と赤の実線はそれぞれ線幅が $\varepsilon/t_0 = 0.5$ と $\varepsilon/t_0 = 0.1$ のときのものである。

まとめ

本章では、12fs 超短パルス光源を用いて有機伝導体(EDO-TTF)₂PF₆のフェムト秒ダイナミクスを観測した結果について報告した。反射率変化の時間プロファイルから光誘起相の生成に 40 fs の時間がかかることが明らかとなった。この結果は、光誘起相の生成が純粋に電子的な過程ではなく、電子—格子相互作用の強い影響を受けている過程であることを示している。また、ポンププローブの負時間のデータから、電子コヒーレンスの存在が明らかとなり、最も基本的な値である緩和時間が 26 fs であることが明らかとなった。さらに、この信号は振動構造をともっており、励起状態が高振動数の分子内振動と結合していることも明らかとなった。

第七章

(EDO-TTF)₂PF₆ における光誘起相転移の コヒーレント制御

本章では、(EDO-TTF)₂PF₆における光誘起相転移のコヒーレント制御について報告する。最初に、二準位系の励起状態を例にとり、前章でも現れたコヒーレンスについて説明する。その後、2パルス励起によって光誘起相転移のコヒーレント制御の結果と密度行列を用いたシミュレーションについても報告する。

二準位系の波動関数と密度行列の方程式 [1]

物質の量子性を利用した制御をコヒーレント制御と呼ぶ。ここでは物質の量子性を考えるために、二準位系の波動関数について考察した後に、コヒーレント現象を扱うのに適した密度行列の方程式を導入する。

まず、2つの準位だけを持つ仮想的な系を考える。そのハミルトニアンを H 、2つの準位の固有関数を φ_a 、 φ_b 、固有エネルギーを E_a 、 E_b とすると、シュレディンガー方程式は、

$$H_0\varphi_n = E_n\varphi_n \quad (n = a, b).$$

となる。このとき、系の一般的な状態は

$$\psi = C_a\varphi_a + C_b\varphi_b.$$

とあらわされる。ここで、状態 a から状態 b への遷移を引き起こす光が入射すると、双極子近似のもとで、

$$H_{\text{int}} = -pE(t).$$

という項が加わることとなる。この項も含めた波動関数の時間発展を考察するために、時間依存も含めたシュレディンガー方程式を考える。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H\psi.$$

まず、時間依存しないハミルトニアンのみを考えたとき、 H_0 の固有関数 φ_a 、 φ_b を用いて

$$i\hbar \frac{d}{dt} \varphi_n(t) = H_0\varphi_n(t) \quad (n = a, b).$$

とすると、この方程式の解は

$$\varphi_n(t) = \varphi_n \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right).$$

となる。この解は時間依存する部分を持ち、コヒーレント制御を行う際には重要になるが、物理量として観測することは簡単ではない。ある物理量 G の期待値を計算すると、

$$\langle G \rangle = \int \varphi_n^*(t) G \varphi_n(t) dr = \int \varphi_n^* G \varphi_n dr.$$

となる。つまり、波動関数の時間依存性は物理量 G の期待値には現れない。時間依存性があるときの一般解は

$$\psi(t) = C_a(t) \varphi_a \exp\left(-\frac{iE_a t}{\hbar}\right) + C_b(t) \varphi_b \exp\left(-\frac{iE_b t}{\hbar}\right).$$

となる。初期条件や外場のハミルトニアンを決めて $C_n(t)$ を求めれば二準位系のダイナミクスが扱える。

しかし、この手法では緩和過程や系の統計平均を扱うことが困難である。このため、シュレディンガー方程式と等価な密度行列の方程式を導入する。単位体積中に N 個の二準位系が存在するとき、密度行列の定義は以下ようになる。

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{aa} & \rho_{ab} \\ \rho_{ba} & \rho_{bb} \end{pmatrix} = \frac{1}{N} \begin{pmatrix} \sum_i |C_{ia}|^2 & \sum_i C_{ia} C_{ib}^* \\ \sum_i C_{ib} C_{ia}^* & \sum_i |C_{ib}|^2 \end{pmatrix}.$$

ここで、対角成分 ρ_{aa} と ρ_{bb} は各状態の分布を表し、非対角成分は巨視的な分極に関する量である。この非対角項はコヒーレンスとも呼ばれ、この項に波動関数の時間発展の項が反映される。時間依存のシュレディンガー方程式を利用して密度行列の時間発展の方程式を導出すると、交換子 $[A, B] = AB - BA$ を利用して、

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho].$$

が成り立つ。

次に、密度行列の方程式に励起状態とコヒーレンスの緩和の効果を導入する。一般に、励起状態が基底状態に戻る緩和過程を扱うには複雑な相互作用をすべて正確に扱う必要があるため、非常に困難な問題である。ここでは、現象論的なパラメータを用いて緩和現象を表現する。まず、励起状態分布の緩和に相当する対角項の緩和定数を Γ とする。次に、励起状態分布だけでなく、コヒーレンスの緩和も考える必要がある。なぜなら、励起状態の緩和や周囲の環境、系の中での相互作用によって非対角項の時間発展が影響を受けるためである。励起状態が緩和すれば、 $C_{ib} = C_{ib}^* = 0$ となり、非対角項が 0 となる。また、系の中で弾性散乱のような過程があれば C_{ib} の時間に依存する部分の位相がシフトする。そして、その周波数も周囲の環境の変化に応じて変化する。その結果、統計平均をとったときに非対角項が消失するため、このときの緩和定数を γ とする。これらの緩和の効果を取り入れると、密度行列の方程式は以下ようになる。

$$\frac{d\rho_{11}(t)}{dt} = -2 \frac{\mu E(t)}{\hbar} \text{Im}(\rho_{21}(t)) + \frac{\rho_{22}(t)}{T_1}.$$

$$\frac{d\rho_{22}(t)}{dt} = 2 \frac{\mu E(t)}{\hbar} \text{Im}(\rho_{21}(t)) - \frac{\rho_{22}(t)}{T_1}.$$

$$\frac{d\rho_{21}(t)}{dt} = -\left(i\omega + \frac{1}{T_2}\right)\rho_{21}(t) - i \frac{\mu E(t)}{\hbar} (\rho_{22}(t) - \rho_{11}(t)).$$

光誘起相転移のコヒーレント制御

本章では、前章で報告したコヒーレンスを利用した光誘起相転移の超高速コヒーレント制御[2-4]について報告する。相対位相の制御されたダブルパルス[5]を使うことで励起状態の波動関数を干渉させる2種類のコヒーレント制御の実験を行った。2つの pump パルスの間隔を変えながら反射率変化を測定したもの(Fig.7-1(a))で、もう一つは間隔を固定して probe パルスを掃引したもの(Fig.7-1(b))である。

このような実験を行うためには、Pump 光の間隔 Δt を光の振動周期よりも短い非常に高い精度での制御が必要である。このため、高精度で光路長の変調が可能な piezo 素子を用いたマイケルソン干渉計を作製した。Fig. 7-2 は干渉計の模式図である。図の右手から入射した Pump 光はビームスプリッターBS1により分割される。透過光は固定鏡の設置された光路を通過し、反射光は piezo 素子によって高精度で光路長の制御された可動鏡を通過する。これらのレーザーパルスはビームスプリッターBS2で合流し、干渉計の上方に出射される。2つの光路長はほとんど同じになっており、piezo 素子によって制御された可動鏡を動かすことで光路長がわずかに変化し、ふたつのパルスが試料に到達する時間が変化する。

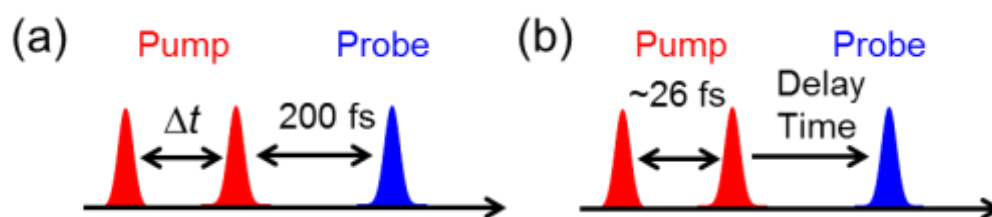


Fig. 7-1
コヒーレント制御の実験の模式図

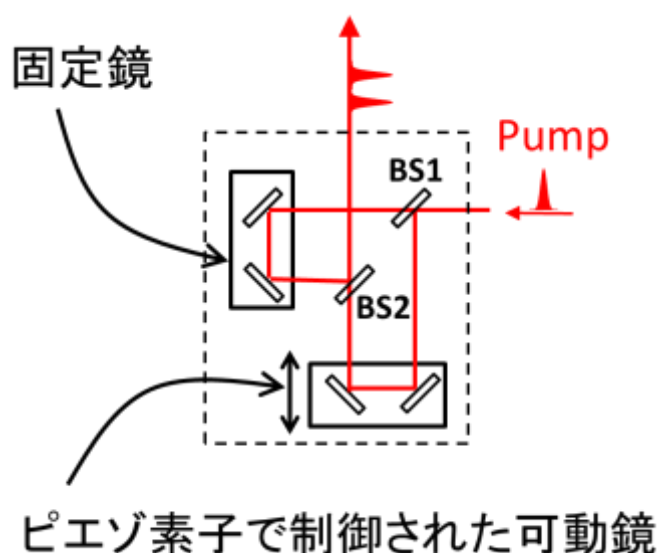


Fig. 7-2
高精度マイケルソン干渉計の模式図

Fig. 7-3(a)は1つ目の実験の時間プロファイルである。時間プロファイルに見られる周期的な振動構造は1つ目と2つ目の pump パルスによって生じた CT2 励起状態が干渉していることを示している。Fig. 7-3(b)は2つめの実験で得られた時間プロファイルである。赤と黒はそれぞれ pump パルスを同位相($\Delta t = 26.7$ fs)と反対位相($\Delta t = 25.3$ fs)で照射したときのプロファイルである。これら2つの時間プロファイルの違いは干渉効果がどれほど影響を与えているかを示す。そこで、フィッティングによって2つ目の pump パルスによって生じた光誘起相の密度をそれぞれ導出した。図の実線はフィッティングの結果である。この結果から、1つ目の pump パルスによって生じた CT2 励起状態の17%が、2つ目の pump パルスによってコヒーレントに制御されたことが明らかとなった。

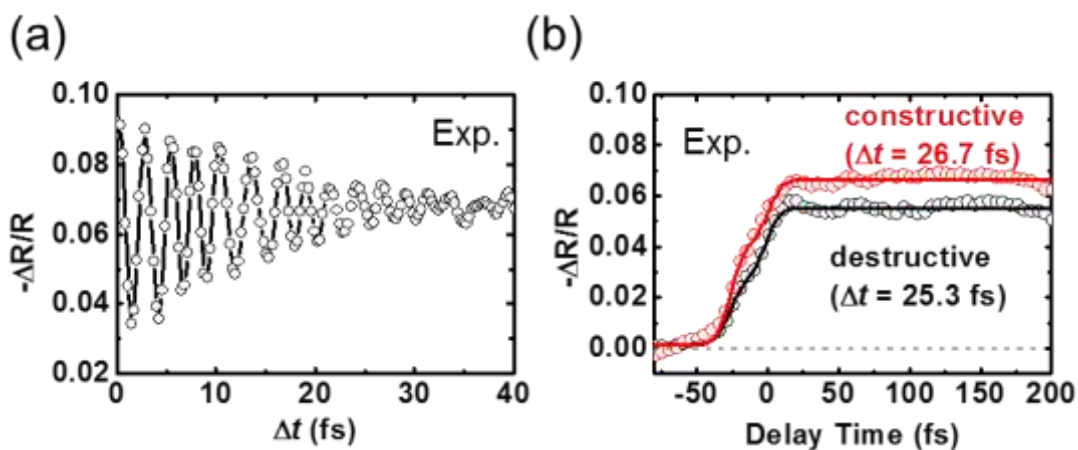


Fig. 7-3

(a) 反射率変化の Δt 依存性 (Fig. 7-1(a)の実験の結果)。 (b) Δt を固定した時の反射率変化の時間プロファイル (Fig. 7-1(b)の実験の結果)。赤と黒の丸はそれぞれ同位相 ($\Delta t = 26.7$ fs、10 光サイクル) と反対位相 ($\Delta t = 25.3$ fs、9.5 光サイクル) で励起したときのプロファイルである。実線はフィッティングの結果である。

コヒーレント制御の実験結果を解析するために、基底状態、CT2 励起状態、光誘起相転移の3状態を考慮した密度行列の方程式をルンゲ・クッタ法によって数値的に解き、光誘起相のポピュレーションを計算した。計算で用いた方程式は以下のとおりである。

$$\frac{d\rho_{11}(t)}{dt} = -2\frac{\mu E(t)}{\hbar} \text{Im}\left(\rho_{21}(t)\right),$$

$$\frac{d\rho_{22}(t)}{dt} = 2\frac{\mu E(t)}{\hbar} \text{Im}\left(\rho_{21}(t)\right) - \frac{\rho_{22}(t)}{T_1},$$

$$\frac{d\rho_{33}(t)}{dt} = \frac{\rho_{22}(t)}{T_1},$$

$$\frac{d\rho_{21}(t)}{dt} = -\left(i\omega + \frac{1}{T_2}\right)\rho_{21}(t) - i\frac{\mu E(t)}{\hbar}\left(\rho_{22}(t) - \rho_{11}(t)\right),$$

ここで、 $\rho_{11}(t)$ 、 $\rho_{22}(t)$ 、 $\rho_{33}(t)$ はそれぞれ基底状態、CT2 励起状態、光誘起相のポピュレーション、 $\rho_{21}(t)$ は基底状態と CT2 励起状態間のコヒーレンス、 μ は基底状態から CT2 励起状態への遷移双極子モーメント、 $E(t)$ は pump 光パルスの電場、 ω は遷移エネルギーに対応する角振動数である。密度行列の各成分の初期値は $\rho_{11}(t) = 1$ 、 $\rho_{22}(t) = 0$ 、 $\rho_{33}(t) = 0$ 、 $\rho_{21}(t) = 0$ とした。この方程式の中で、基底状態と CT2 励起状態の間を pump 光によって遷移し、CT2 励起状態から光誘起相へは時定数 T_1 でインコヒーレントに遷移する。このため、CT2 励起状態と光誘起相間のコヒーレンス $\rho_{32}(t)$ は考慮していない。pump 光の電場波形は

$$E(t) = E_{pump}(t) + E_{pump}(t + \Delta t)$$

$$E_{pump}(t) = E_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{w}\right)^2\right] \cos(\Omega t)$$

とし、光子のエネルギーは $\hbar\Omega = 1.55$ eV、パルス幅は $w = 9$ fs (FWHM: 11 fs)、電場の振幅と遷移双極子モーメントの積は $\mu E_0/\hbar = 0.03$ fs⁻¹ とした。CT2 励起状態から光誘起相への緩和時間 T_1 とコヒーレンスの緩和時間 T_2 はそれぞれ $T_1 = 40$ fs、 $T_2 = 26$ fs とし、基底状態から CT2 励起状態への遷移エネルギーは $\hbar\omega = 1.37$ eV とした。

Fig. 7-4 は計算によって得られた光誘起相のポピュレーションの時間発展のプロファイルである。Fig. 7-4(b)は Δt 依存性で、実線と破線はそれぞれ CT2 励起状態のデコヒーレンス時間 T_2 が 26 fs と 1 fs の時のプロファイルである。この計算結果は、実験で得られた $\Delta R/R$ のプロファイルが電子コヒーレンスによる干渉効果を反映していることを示している。

Fig. 7-4(b)は Δt を固定したときのポピュレーションの計算結果である。赤と黒の実線は、それぞれ同位相と反対位相で pump パルスを照射したときの結果である。また、破線で単一のパルスで励起したときの結果である。これらのプロファイルから、CT2 励起状態の 23% がコヒーレントに制御されることを示しており、このモデルが実験をよく再現できることを示している。

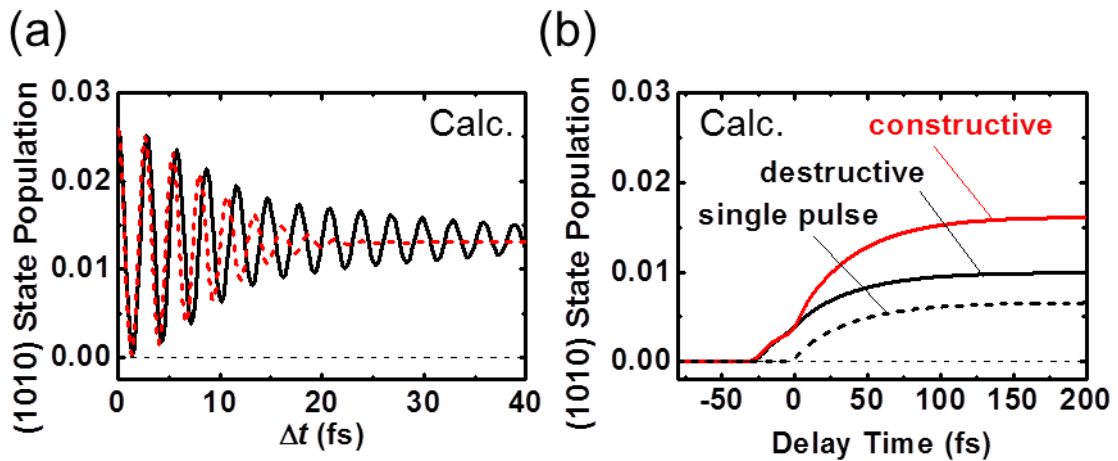


Fig. 7-4

計算によって得られた光誘起相のポピュレーション。(a) ポピュレーションの Δt 依存性 (Fig. 7-1(a))。黒の実線と赤の破線はそれぞれ $T_2 = 26$ と $T_2 = 1$ fs のときのプロファイルである。(b) Δt を固定したときの光誘起相のポピュレーションの時間発展のプロファイル (Fig. 7-1(b))。赤と黒の実線はそれぞれ、同位相と反対位相で励起したときのプロファイルである。黒の破線は単一のパルスで励起したときのプロファイルである。

まとめ

観測されたコヒーレンスを利用して、位相制御ダブルパルスによる光誘起相転移の効率の制御をおこなった。2つの pump 光の重なりがほとんどなくなる $\Delta t = 26$ fs の条件で、約 17% の光誘起相を制御することに成功した。この結果は光だけによる超高速デバイスの実現への第一歩である。今後、この手法を用いることで電気伝導性や磁性などを光のサイクルに相当する数フェムト秒の超高速制御が実現できると期待できる。

第八章

TTF-CA における中性・イオン性相転移と光誘起相転移

中性・イオン性相転移と TTF-CA

中性-イオン性相転移とは、ある種の有機電荷移動錯体に温度や圧力のような外場がかかったときに、ファンデルワールス結晶的な中性状態から大部分がイオン化したようなイオン性状態へと相転移する現象である。N-I 相転移は TTF-CA をはじめとする交互積層型の電荷移動錯体で多く見つかっている。このような電荷移動錯体結晶であっても、ドナー・アクセプター対(DA 対)をイオン化するのに必要なエネルギー ($I_D - E_A$, I_D :ドナーのイオン化エネルギー, E_A :アクセプターの電子親和力) は正だが、イオン化した結晶ではマーデルングエネルギー(αV , α :マーデルング定数, V : D^+A^- 対のクーロンエネルギー)が働く。このとき、DA 対のイオン化に必要なエネルギーとマーデルングエネルギーが拮抗するため、

$$I_D - E_A > \alpha V \text{ ならば中性、}$$

$$I_D - E_A < \alpha V \text{ ならばイオン性}$$

となる。実際の電荷移動錯体では CT 相互作用のため中性状態とイオン性状態が混成した状態が実現されるが、これが N-I 転移のもっとも基本的な考え方である。このような相転移は 1965 年に McConnell らによって予測されていた[1]が、実際の発見は 1981 年、Torrance らの報告[2]が最初である。

Torrance らは中性とイオン性の境界に近い中性の電荷移動錯体に圧力を印加することで、N-I 転移が起こることを確認した。つまり、圧力印加によって格子定数を縮め、マーデルングエネルギーを増加させることでイオン性相に転移させたのである。Torrance らはさらに、TTF-CA が圧力印加だけでなく常圧下でも 80K 以下に温度を下げることで N-I 転移が起こることを発見した[3]。この後、TTF-CA は集中的に研究が行われ、マーデルングエネルギーとイオン化エネルギーの拮抗だけでは説明できないさまざまな現象が発見されていった。

TTF-CA における中性・イオン性相転移と構造変化

TTF-CA 結晶中において、TTF 分子と CA 分子は中性相では等間隔に並んでいるため、結晶は反転対称性を持っている。これに対して、イオン性相では TTF と CA の二量体化によって反転対称性が破れている(Fig. 8-1)。このような二量体化は一次元電子-格子系にとって本質的な現象であるが、TTF-CA の N-I 転移における構造変化はそれだけでは説明しきれない。Fig. 8-2 に TTF-CA の格子定数の温度依存性を示す[4]。ここで、a 軸は分子の積層方向である。相転移にともなう a 軸の長さはほとんど変わらないが、b 軸と c 軸の長さは大きく変化している。このことは三次元的な静電相互作用が重要であることを強く裏付けるものである。

このような二量体化は赤外スペクトルにも明瞭に現れる。Fig. 8-3 に TTF の全対称(a_g)振動のスペクトルを示す[5]。全対称振動は本来、赤外禁制であるが、結晶中ではより高エネルギーの電荷移動遷移と混成することによって赤外活性になる。このため、分子の積層方向の偏光特性を示す。また、その強度は電子-分子内振動(e-mv)相互作用の強さと二量体化の強さに依存している。このため、全対称振動を観測することで二量体化の強さを知ることができる。

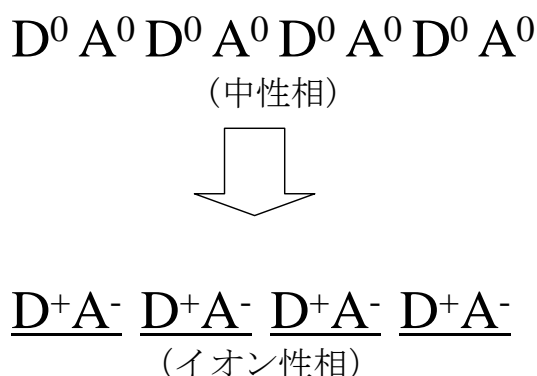


Fig. 8-1

N-I 転移にともなう二量体化を表した模式図

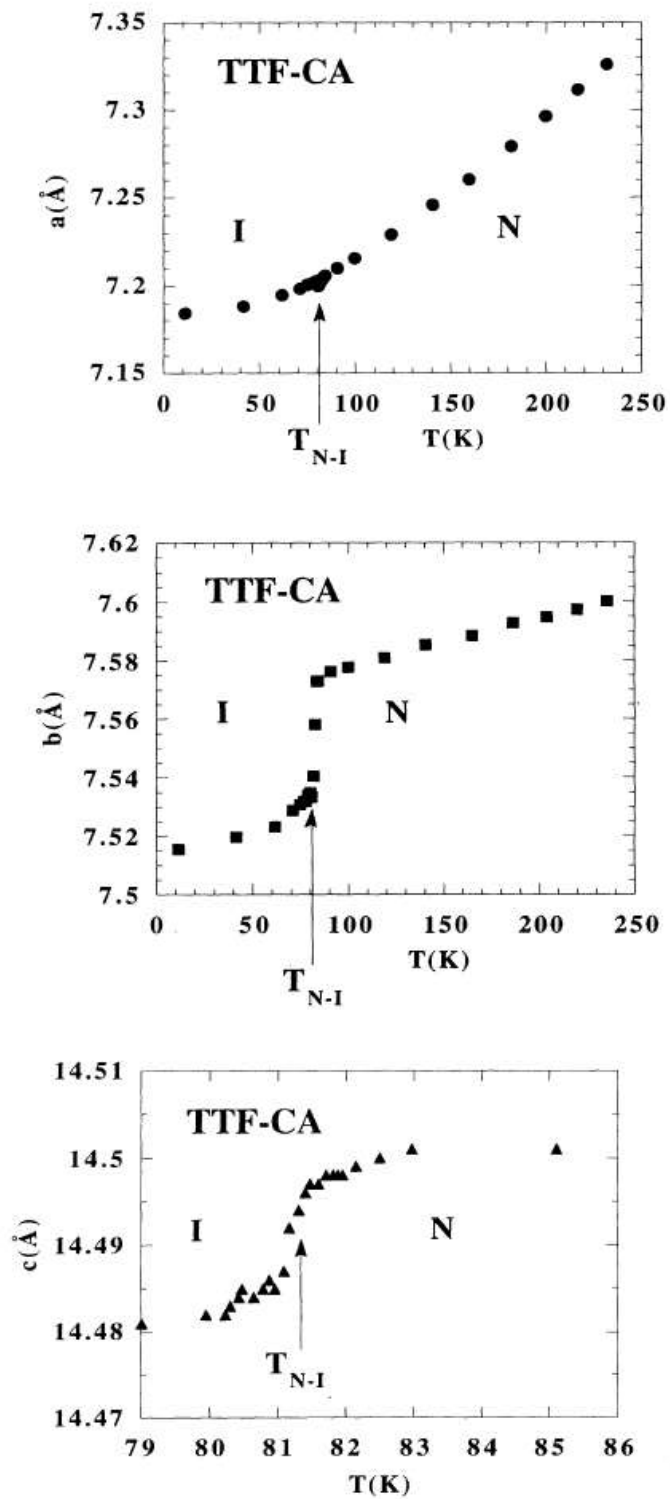


Fig. 8-2

格子定数の温度依存性[4]

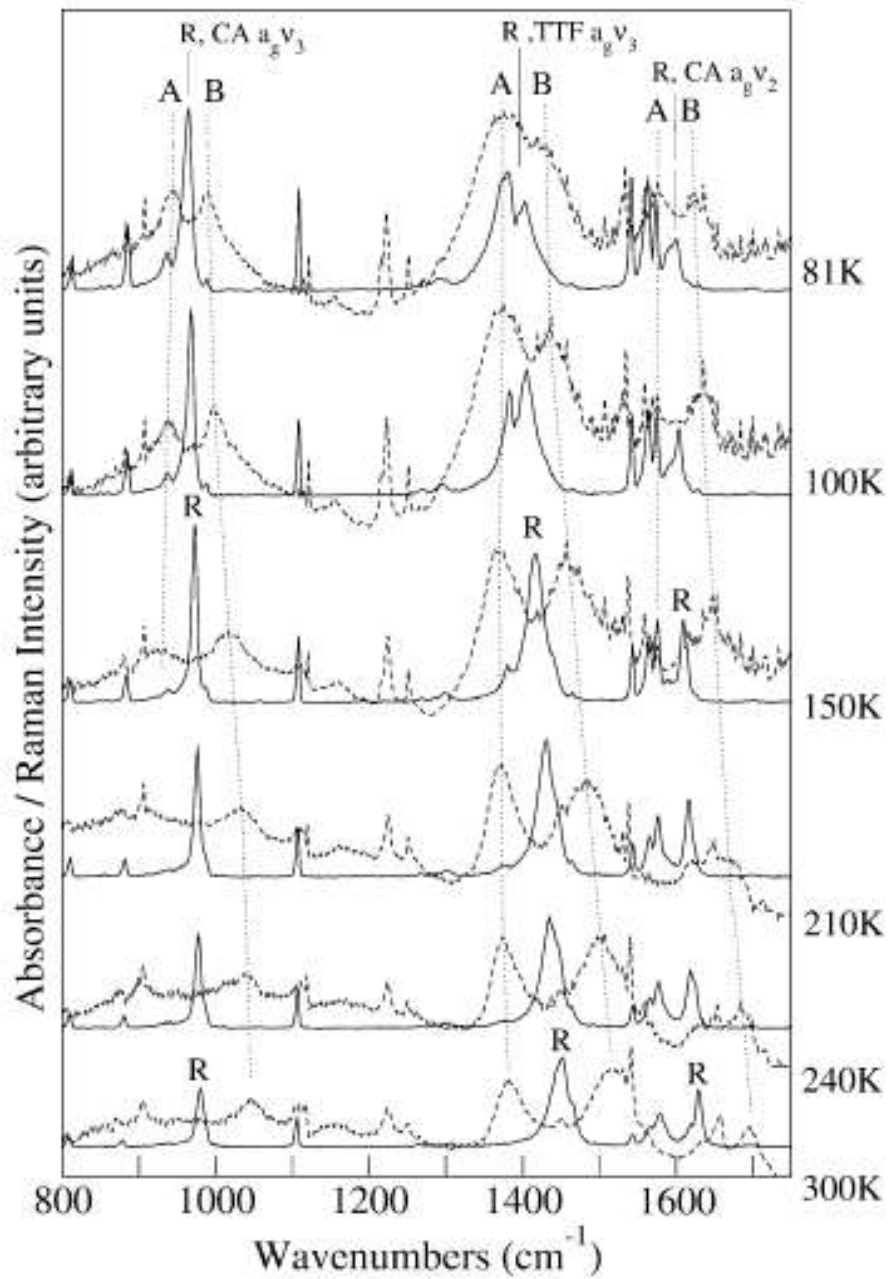


Fig. 8-3

全対称伸縮振動の温度依存性[5]。実線はラマンスペクトル、点線は赤外スペクトル(E//a)を表している。

TTF-CA における光誘起中性・イオン性相転移

TTF-CA は初めて光誘起相転移という現象が見つかった物質である(Fig. 8-4)。1990 年、Koshihara らによって TTF の分子内遷移を光励起することでイオン性相から中性相への転移が起こることが報告された[6]。このときの転移効率は 1 光子あたり 160 DA 対にものぼる。1995 年には中性相からイオン性相への光誘起相転移も報告され[7]、これらの結果(Fig. 8-5)は文献[8]にまとめられている。

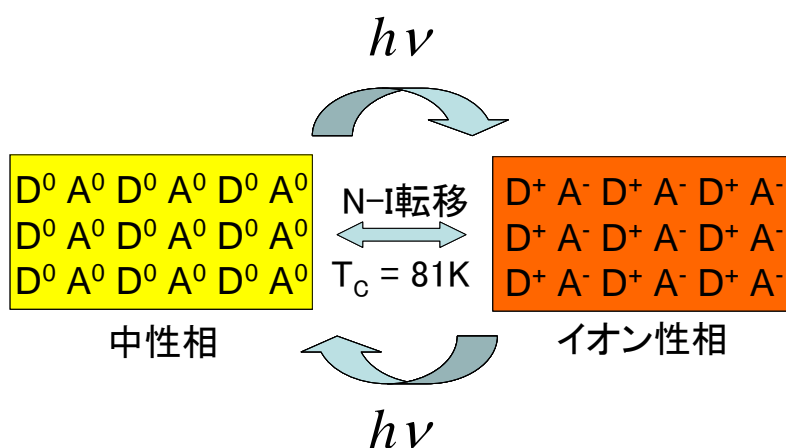


Fig. 8-4

光誘起中性-イオン性転移の模式図

TTF-CA における光誘起相転移の研究では TTF の分子内遷移の励起が用いられていたが、この後の研究では電荷移動遷移の励起が使用されるようになる。1999 年、Suzuki らによって光誘起相転移の閾値的振る舞いが発見された(Fig. 8-6 [9])。つまり、イオン性相において電荷移動遷移を光励起したとき、励起光の強度がある値を超えないと転移が起こらないということである。このような光誘起相転移ダイナミクスの励起光依存性は Tanimura らによって詳細に調べられ、電荷移動遷移バンド全域で閾値的な振る舞いが確認された[10]。

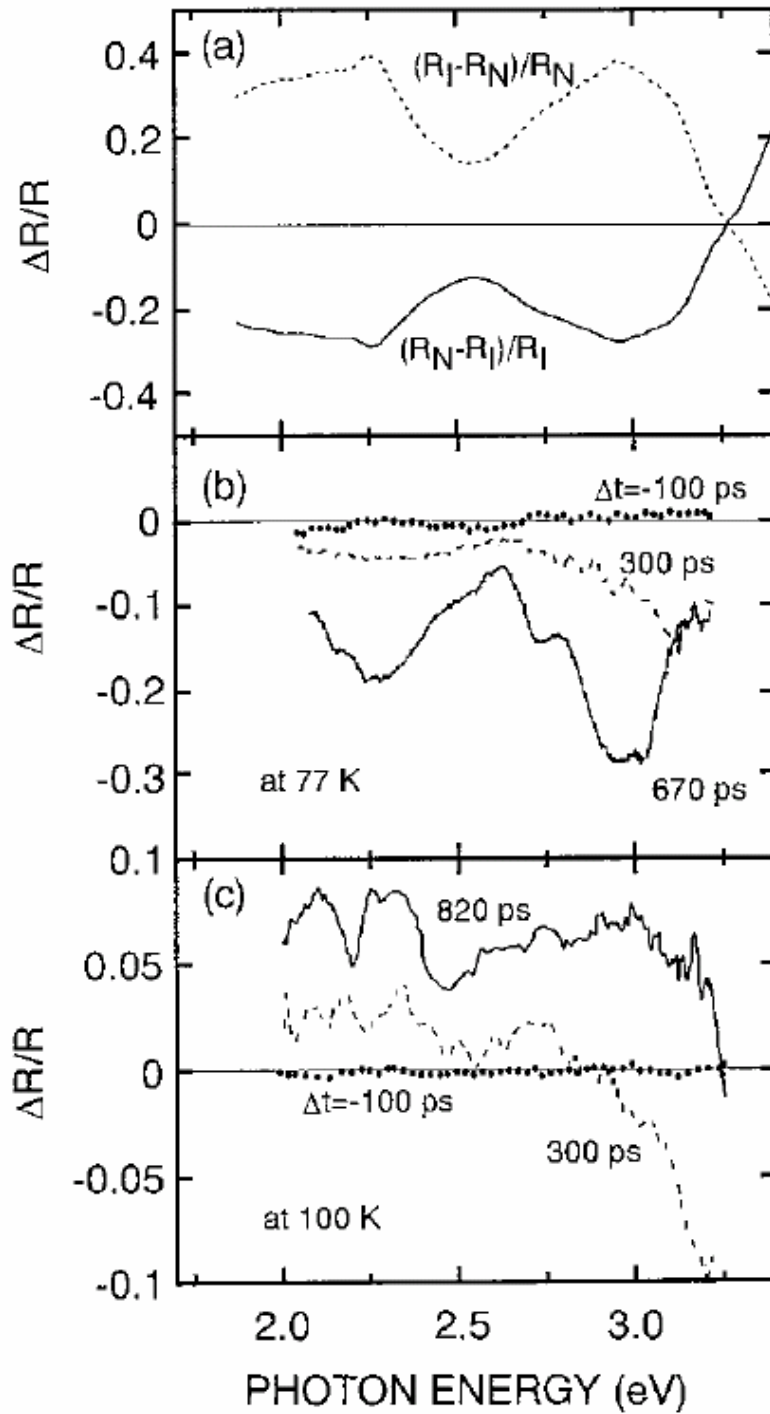


Fig. 8-5

(a)イオン性相から中性相に完全に転移したときの反射スペクトルの変化(実線)と中性相からイオン性相に完全に転移したときの反射スペクトルの変化(破線)。(b)イオン性相を光励起したときの反射スペクトルの変化。(c)中性相を光励起したときの反射スペクトルの変化[8]

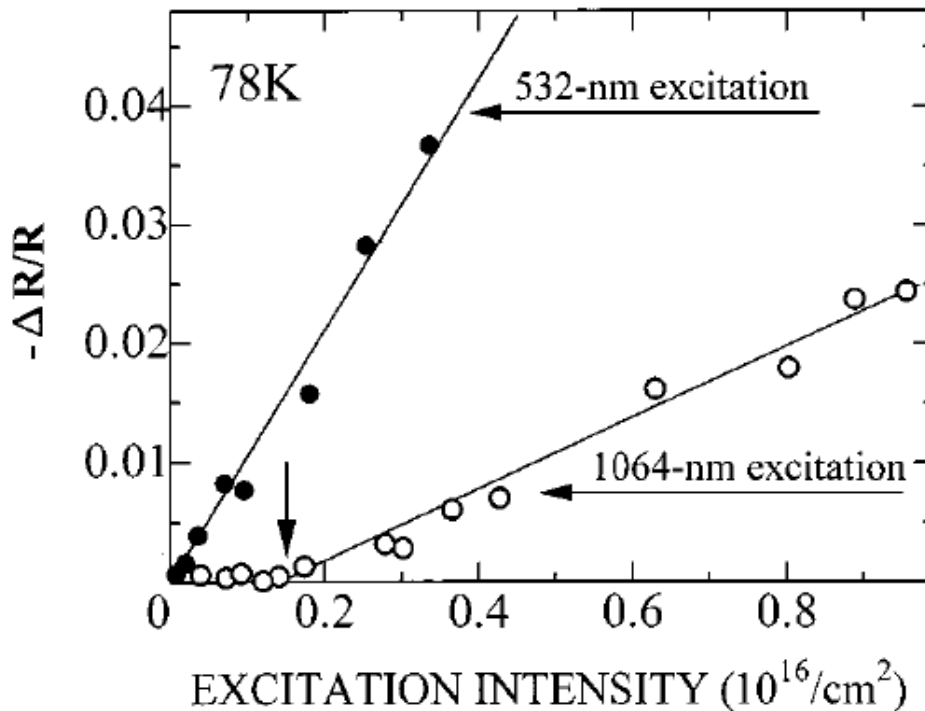


Fig. 8-6

反射率変化の閾値的な振る舞い[9]

光誘起相転移のメカニズム解明に向けて、2002年にはイオン性相において電荷移動バンドを共鳴励起したときのダイナミクスが Iwai、Okamoto らによって報告された[12]。それによると、4 Kにおいて弱い強度で光励起した場合には初期生成された中性の DA 対は増殖しないが、4 Kで強励起もしくは転移温度直下の 77 Kで光励起した場合には DA 対の増殖が起こる。初期生成された DA 対の寿命は 20 ps なのに対して、増殖した場合にはその寿命は 500ps を超える(Fig. 8-7)。このことから、これまでに観測されていた閾値的な振る舞いは増殖過程を経て安定化した中性の DA 対によるものだと考えられている。また、この研究では反射率変化のタイムプロファイルにコヒーレントな振動構造(Fig. 8-8)が観測されており、光誘起相転移のメカニズムに TTF と CA の間の距離が変化するような格子振動が関わっていることが示唆されている。これらの研究のより詳細な結果は、2004年に中性相を光励起したときの結果とあわせて報告されている[13]。また、反射率変化のタイムプロファイルに現れたコヒーレントな振動は、ダブルパルス励起によって非線形に増幅される(Fig. 8-9)ことも報告されている[14]。

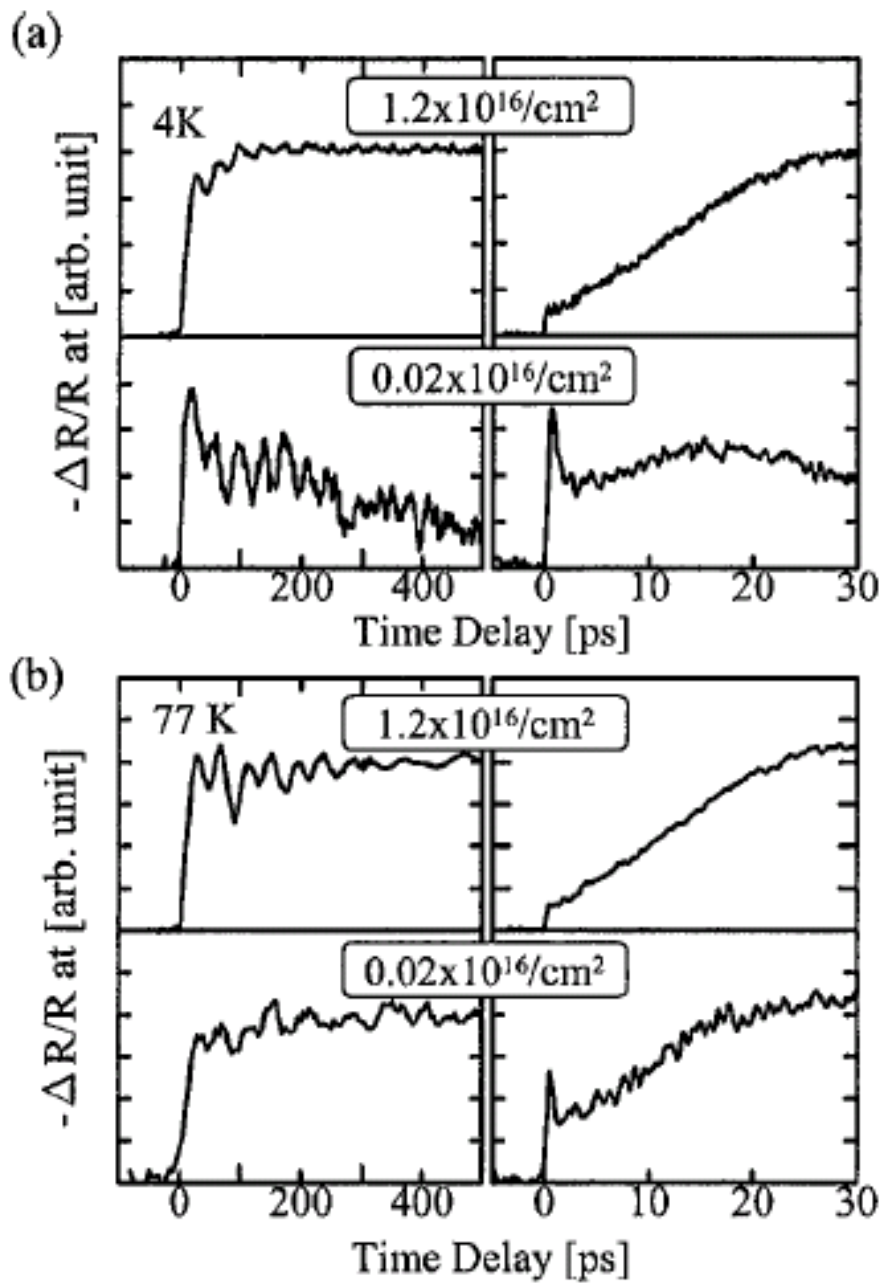


Fig. 8-7

反射率変化のタイムプロファイル。(a) 4 Kにおける強励起条件（上）と弱励起条件（下）での反射率変化。(b) 77 Kにおける強励起条件（上）と弱励起条件（下）での反射率変化。

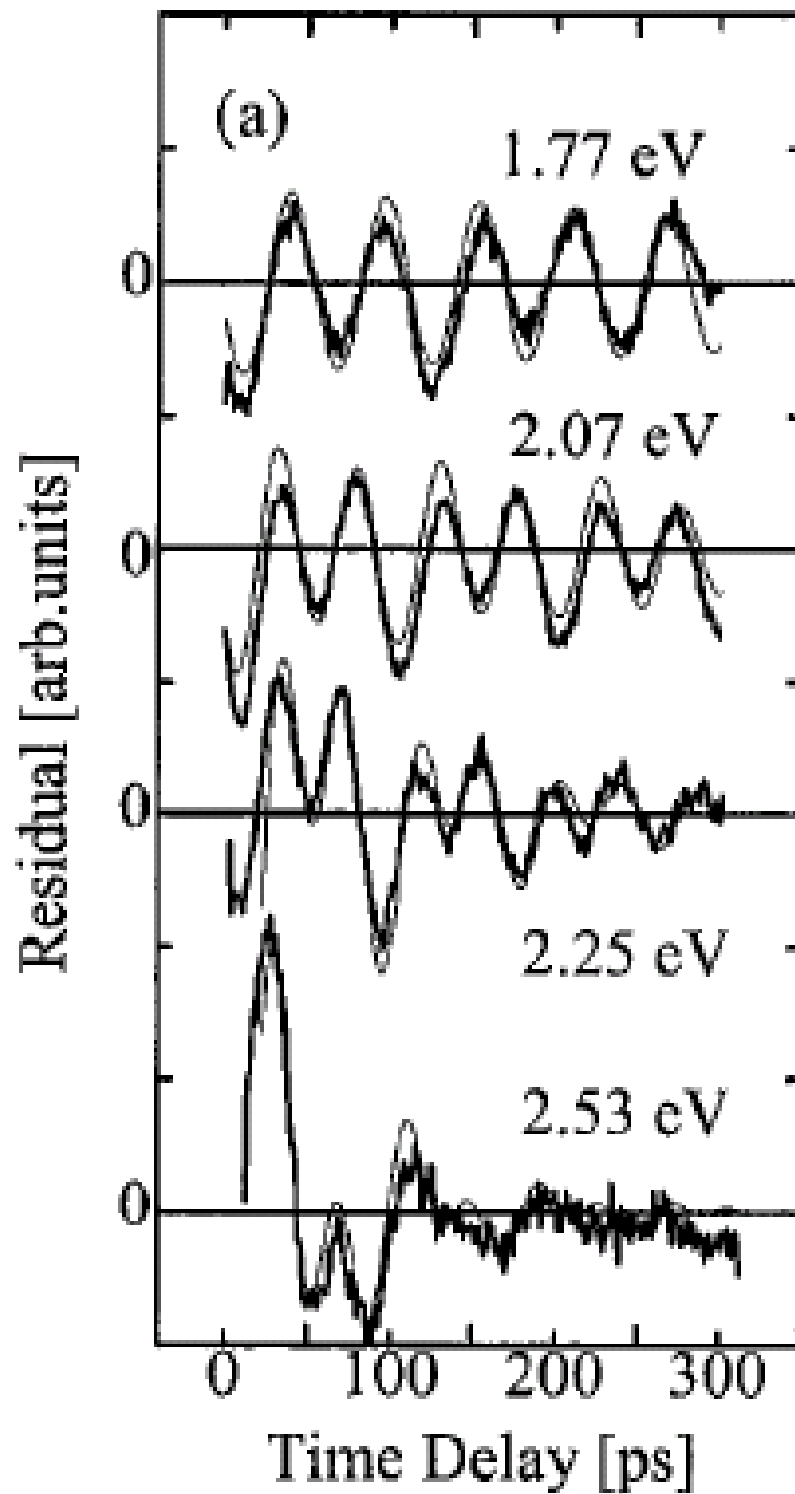


Fig. 8-8

反射率変化のタイムプロファイルから抜き出された振動構造[13]

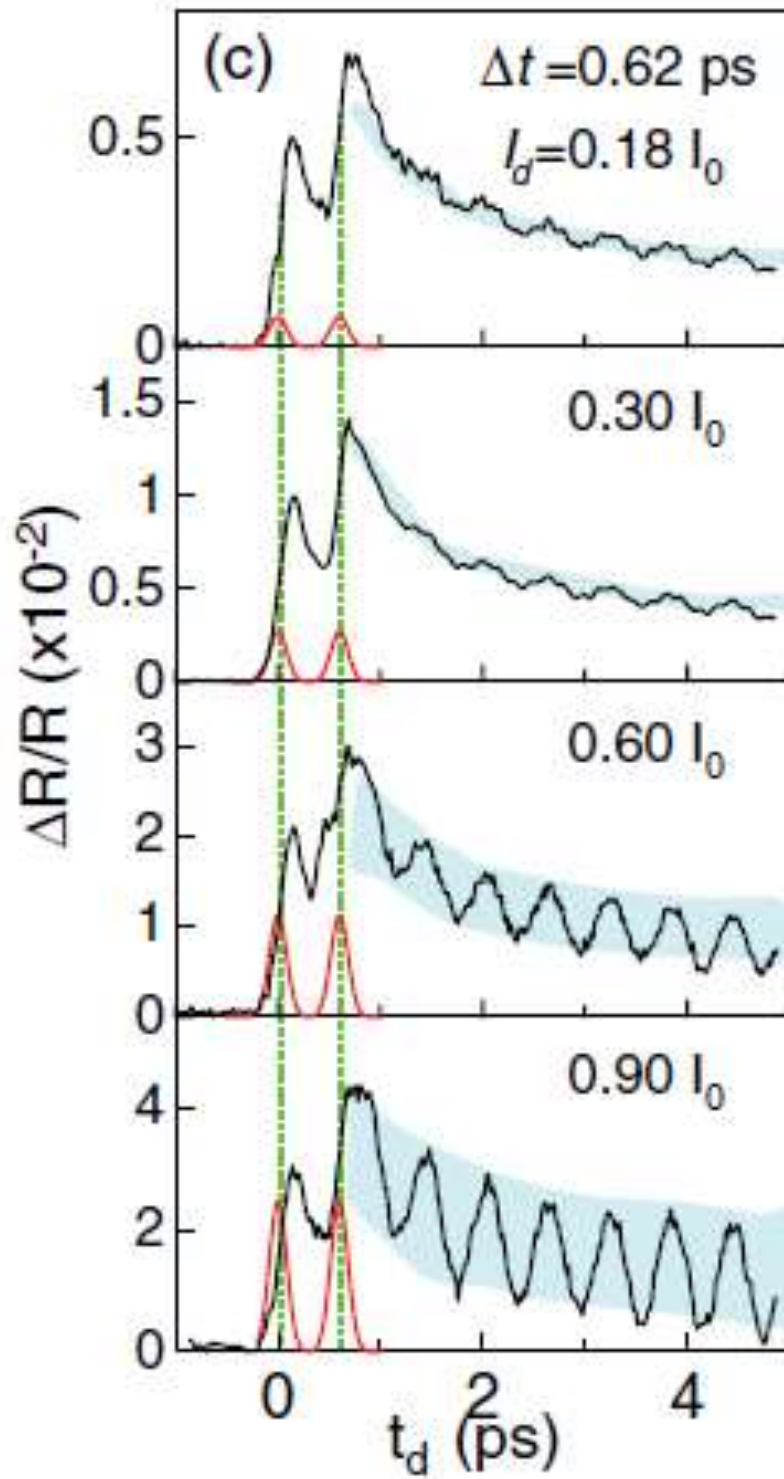


Fig. 8-9

ダブルパルス励起によるコヒーレント振動の非線形な増幅[14]

ここまでは TTF-CA の光誘起相転移を反射スペクトルの変化から研究したものである。しかしながら、反射スペクトルの変化だけでは構造に関する知見を得ることは非常に困難である。このため、構造変化に対して鋭敏な測定による研究が行われている。

その1つとして第二高調波強度の測定がある。第二高調波の強度は後に述べるように結晶の反転対称性と関連しているため、結晶の対称性に関する知見を得ることができる。Fig. 8-10 はイオン性相を光励起したときの第二高調波強度の時間変化を示したものである[15]。光照射によって第二高調波の強度が減少しており、結晶の反転対称性が回復したことを意味している。このため、光誘起イオン性-中性転移にともなって、電子状態だけでなく構造の変化も起こっていること示している。

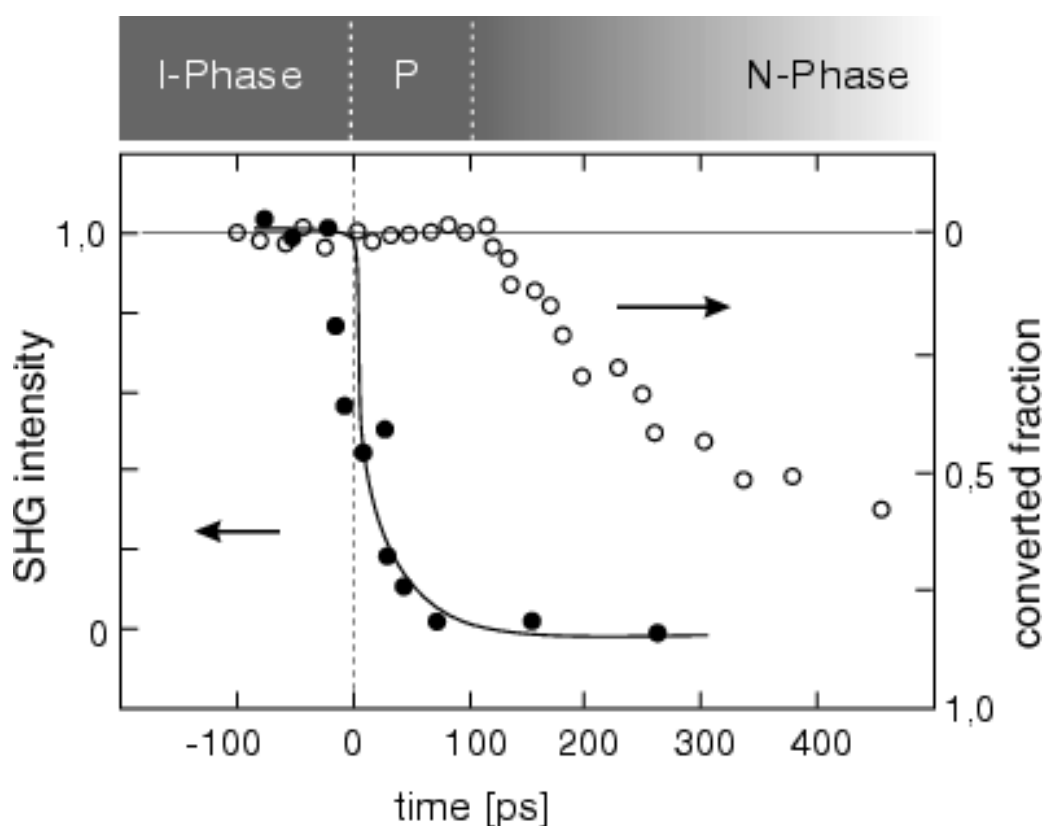


Fig. 8-10

イオン性相を光励起したときの第二高調波強度の時間変化[15]

もう1つはX線による動的構造解析である[16]。動的構造解析は Fig. 8-11 に示すように、チタンサファイアレーザーからのフェムト秒レーザーパルスと放射光光源からのX線パルスを同期させることで行う。Fig. 8-12 は中性相を光励起したときの結果を示したものである。光照射によって、反転対称性があるときには存在しないときには出てこないブラッグ点が現れている。つまり、反転対称性を破るような構造変化が起こったことを意味している。

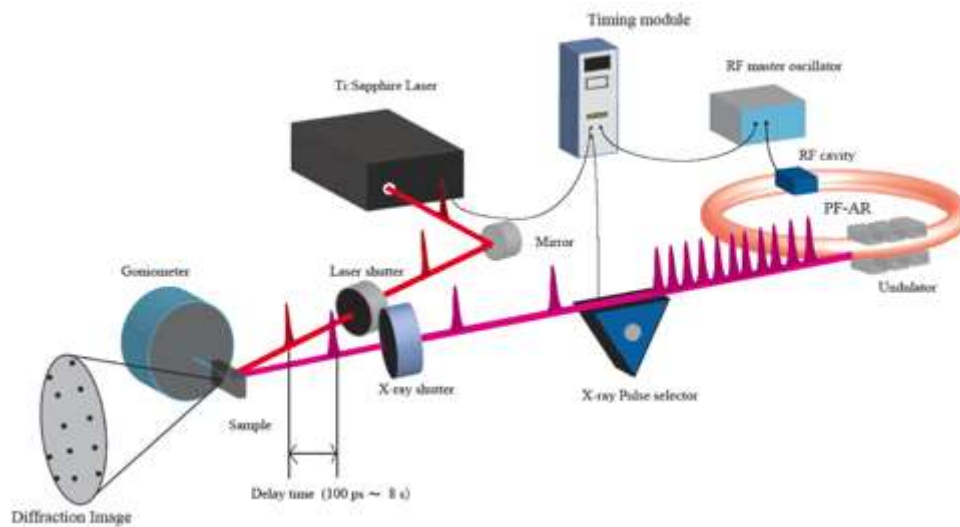


Fig. 8-11

ポンプ-プローブ X 線回折実験の概略図

(KEK 放射光科学研究施設ビームライン NW14A)[16]

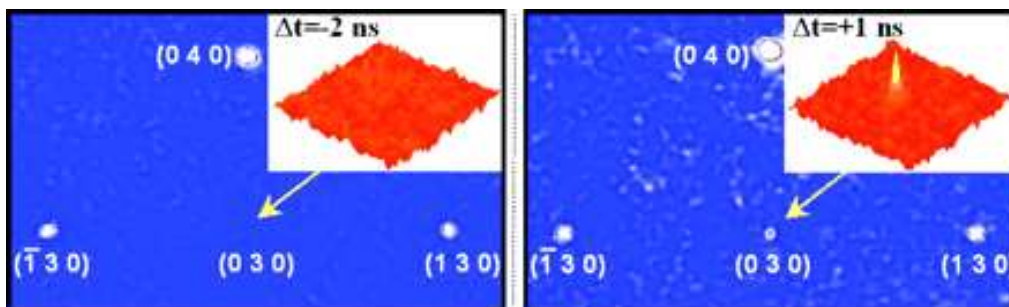


Fig. 8-12

光励起前後でのブラッグ点の変化[17]

第九章

時間分解赤外振動分光による 光誘起中性・イオン性相転移の観測

中性・イオン性相転移と赤外振動分光

赤外分光は物性を知るための強力な手法である。フォノンの周波数を通じて電子状態や構造に関する情報を得る事ができるため、TTF-CA における中性・イオン性相転移の研究でも利用されてきた。TTF-CA の代表的な分子内フォノンモードは CA の $b_{1u} \nu_{10}$ モードと TTF の $a_g \nu_3$ モードの二つで、それぞれ電荷移動度と二量体化に鋭敏に応答するフォノンモードである(Fig. 9-1)。

CA の $b_{1u} \nu_{10}$ モードは主に C=O 伸縮振動からなるモードである。CA の LUMO が C=O 結合上に大きな振幅をもっているため、CA が電子を受け取ることで $b_{1u} \nu_{10}$ モードがシフトする。このシフト量と電荷移動度の線形な関係から、85 K (高温中性相) では TTF と CA の間の電荷移動度が $\rho \sim 0.28$ 、75 K (低温イオン性相) では $\rho \sim 0.48$ と見積もられている[1]。

TTF $a_g \nu_3$ モードは孤立分子では赤外不活性な振動モードであるが、結晶中においては TTF と CA の間の電荷移動と結合することによって赤外活性になる。TTF と CA の二量体化が強くなるほどこのモードの強度も増加するため、この振動モードから二量体化の強度を求める事が可能である[1]。

本研究では、これらの分子内振動モードを観測することで光誘起中性・イオン性相転移のダイナミクスを研究した。

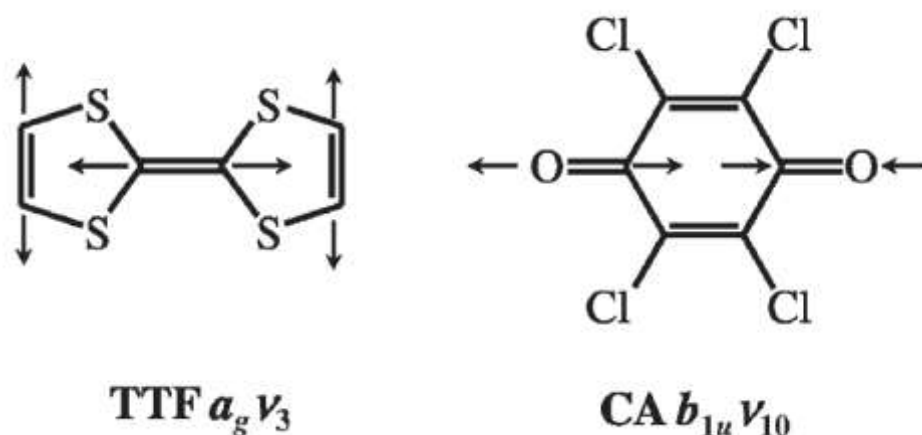


Fig. 9-1

TTF $a_g \nu_3$ 振動モードと CA $b_{1u} \nu_{10}$ 振動モードの模式図

フェムト秒赤外振動分光の実験

時間分解赤外振動分光は Fig. 9-2 に示した装置を用いて行った。レーザー光源としては波長 800 nm、パルス幅 120 fs、繰り返し周波数 1 kHz、平均出力 1 W の Ti:sapphire 再生増幅レーザー (Hurricane, Spectra-Physics 社製) を用いた。レーザーの出力はビームスプリッターを用いて 2 つに分割し、一方は試料を励起するための Pump 光として利用した。もう一方は光パラメトリック増幅器(OPA)を用いて近赤外光へと波長変換し、さらに差周波発生(DFG)によって中赤外光($1000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$, スペクトル幅 $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$)を発生させ(TOPAS, Light Conversion)、試料のスペクトルを測定するための Probe 光として用いた。試料から反射された Probe 光は回折格子によって分光されたのちに、64 チャンネルの MCT 素子を用いて検出した(FPAS, Infrared Systems Development)。S/N 比を向上するために、Pump 光を 500 Hz のチョッパーでチョップし、1 kHz で取り込むことで長周期の揺らぎを軽減した。このようなフェムト秒レーザーパルスを利用した赤外振動分光は、高い時間分解能を実現できるという利点がある[2]。TTF-CA の単結晶は、真空中で TTF と CA を混合した粉末を昇華させ再結晶することによって作製した。得られた結晶はクライオスタット中に置くことで温度を制御した。

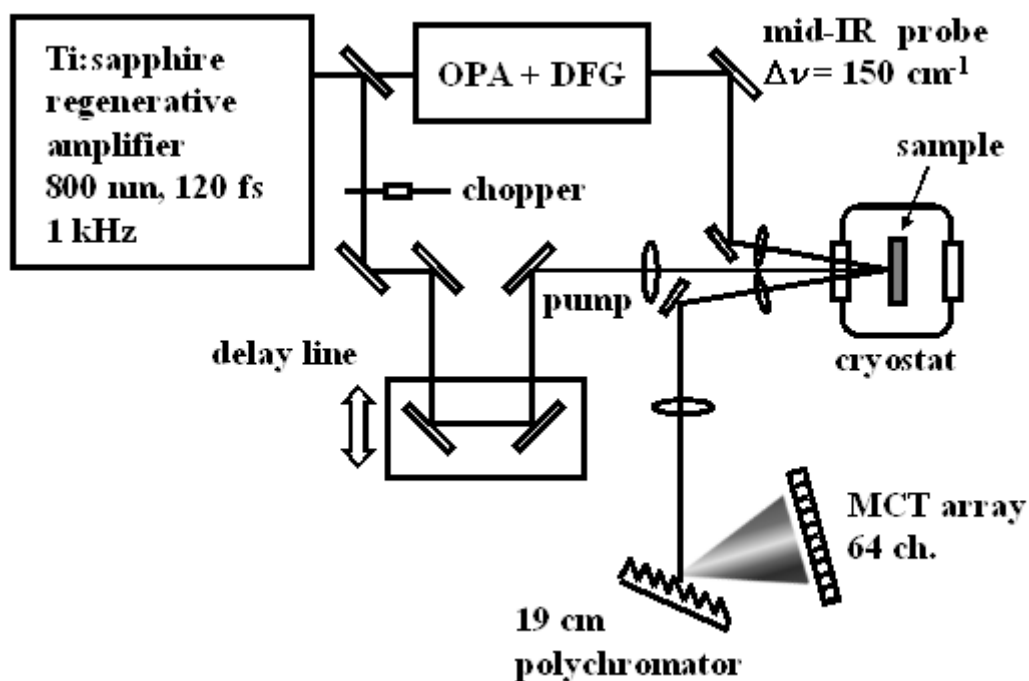


Fig. 9-2

時間分解赤外振動分光の実験セットアップの模式図。

a_gモードによる二量体化ひずみの観測

Fig. 9-3(a) は 84 K (中性相) と 75 K (イオン性相) における TTF-CA 単結晶の偏光赤外反射スペクトルである ($E // a$)。イオン性相では、 1360 cm^{-1} にブロードなバンドが観測されている。このバンドは TTF $a_g v_3$ バンドで、中性相ではその強度は小さくなる[3,4]。この振動モードの模式図は Fig. 8-13 に示した。一般に全対称な振動モードは赤外分光では観測できないが、イオン性相においては TTF 分子と CA 分子の二量体化によって結晶の反転対称性が破れ、CT 遷移との結合により赤外活性になる。したがって、このバンドは二量体化ひずみの良いプローブとなる。このバンドは高温の中性相でも観測されており、局所的な二量体化ひずみが高温相でも存在することを示している[4]。

Fig. 9-3(b)と(c) は光励起後の過渡反射率変化スペクトル($\Delta R/R$)と反射率スペクトルである。励起光の強度は 7.7 mJ/cm^2 ($3.1 \times 10^{16} \text{ photons/cm}^2$) である。光励起の直後 (~0 ps)、観測領域において反射率が增大しており、光励起後 1 ps 以内に二量体化ひずみが生じたことを示している。その後、バンドは徐々に弱くなり、200 ps 後には反射率が光励起前よりも低くなっている。この結果は 200 ps には光が熱に変化していることを示している。

光励起ダイナミクスをよりくわしく調べるために、ローレンツモデルを用いて過渡反射率スペクトルを解析した。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{S\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}$$

ここで、 ω_0 , S , γ はそれぞれ共鳴周波数、振動子強度、緩和定数である。各時間におけるスペクトルはこのモデルでよく再現された。Fig. 9-4 のインセットに時間 0 ps におけるフィッティングの結果を示している。Fig. 9-4 は振動子強度 S の時間プロファイルである。光励起直後に振動子強度は増加し、時間と共に減少していく。この値は二量体化ひずみの二乗に比例しており、この結果は光励起直後に二量体化ひずみが 10% 増加し、100 ps では 5% 減少していることを示している。

二量体化ひずみのダイナミクスの時定数を得るために指数関数によるフィッティングを行った。

$$f(t) = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + I_3$$

フィッティング関数は τ_1 , τ_2 の時定数の成分とより長い時定数の成分を示す定数項で構成されている。振動子強度 S の時間プロファイルは上のフィッティング関数によってよく再現され、時定数はそれぞれ 2 ps, 64 ps と得られた。これは、光励起によって生じた二量体化は 2 ps で急速に緩和したあと、64 ps の時定数で熱平衡へと向かうことを示している。

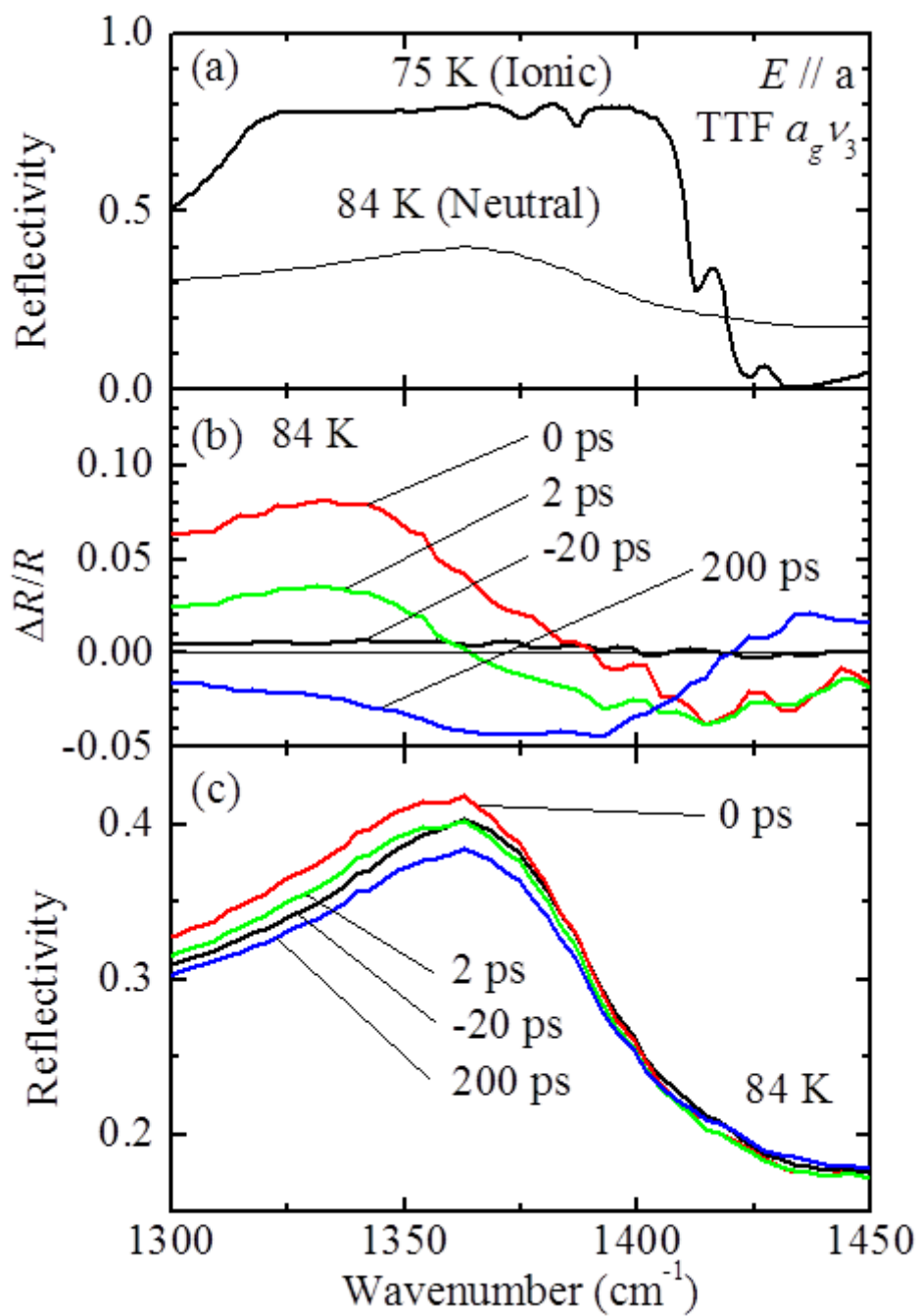


Fig. 9-3

(a) 75 K (イオン性相) と 84 K (中性相) における TTF-CA の偏光反射率スペクトル。TTF $a_g v_3$ C=C 伸縮振動バンドの領域を観測している ($E // a$)。1.55 eV のレーザーパルスで励起したときの光誘起相転移にともなう過渡反射率変化のスペクトル (84 K)。 (c) 光励起の前後における反射率スペクトル ((a)、(b)のスペクトルより計算)。

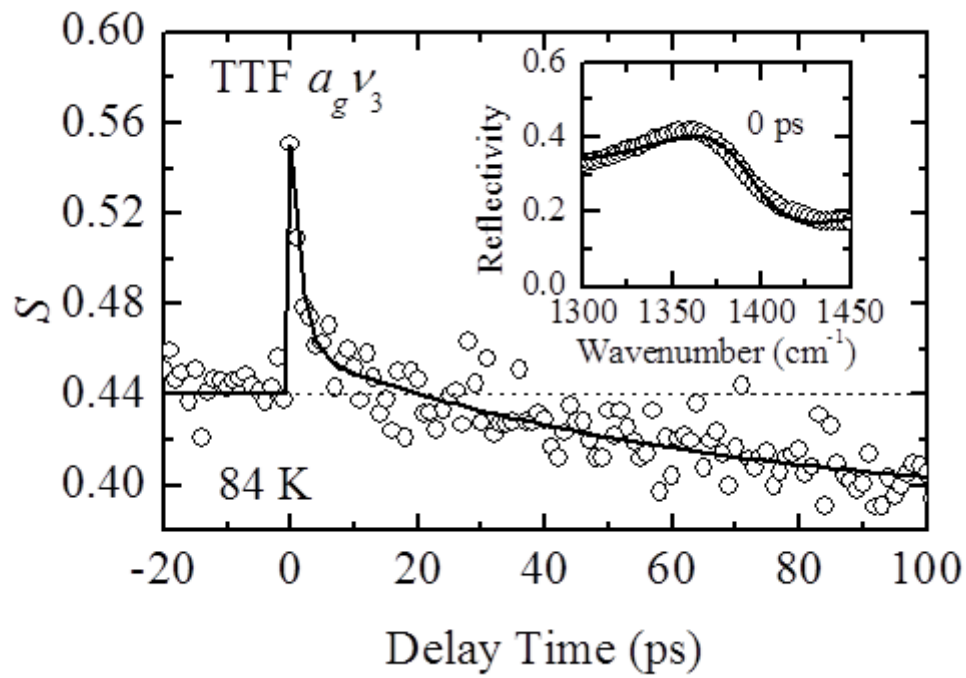


Fig. 9-4

ローレンツモデルによるフィットで得られた TTF $a_g v_3$ バンドの振動子強度 S の時間プロファイル。インセットは 0 ps の過渡反射率スペクトルのフィッティングである。

$b_{1u}\nu_{10}$ モードによる電荷ゆらぎの観測

次に、光励起にともなう電荷移動量の変化について述べる。Fig. 9-5 (a)に 84 K (中性相) と 75 K (イオン性相) における偏光赤外反射スペクトル($E \perp a$)を示した。1600 cm^{-1} 付近のバンドは CA の C=O 伸縮振動に対応する CA $b_{1u}\nu_{10}$ バンドである。この振動バンドの周波数は電荷移動度に線形に依存することが知られている [3]。Fig. 9-5(b)と(c)は過渡反射率変化 ($\Delta R/R$)と反射率 R のスペクトルである。光励起直後に、1640 cm^{-1} のバンドの強度が減少しており、中性相が減少したことを示している。これに対して、イオン性相の CA $b_{1u}\nu_{10}$ バンドが存在する 1600 cm^{-1} 付近における反射率の変化はわずかである。200 ps では、1640 cm^{-1} のバンドの強度が増加し、1600 cm^{-1} 付近の反射率は減少している。このことは、200 ps では試料の温度が上昇していることを示している。

熱的なイオン性相とは異なり、0 ps では 1600 cm^{-1} 付近には弱くブロードなバンドしか観測されていない。このことは、TTF-CA の光誘起イオン性相では電荷移動度 ρ が一定ではなく時間的に変化して揺らいでいることを示唆している。同じような電荷移動度の揺らぎにともなう CA $b_{1u}\nu_{10}$ バンドのブロード化は、他の中性・イオン性相転移を示す TTF-QBrCl₃ や DMTTF-QBr_nCl_{4-n} でも相転移温度の直下で観測されている [4-6]。このような振る舞いは、熱的に励起されたイオン性ドメインに起因すると考えられている。光誘起イオン性相の場合でも、中性相の中に生成したイオン性ドメインが同様の振る舞いをしていると考えられる。顕微分光によって光誘起イオン性相の空間分布が観測できるようになれば、このような揺らぎのダイナミクスをよりはっきりと研究することができると期待される。

1600 cm^{-1} 付近の反射率の増加量は、1640 cm^{-1} のバンドにおける反射率の減少量と比較するとはるかに小さくなっている。この結果は、光誘起イオン性相の CA $b_{1u}\nu_{10}$ バンドが広い波数領域に分布していることを示唆している。このような振動バンドの広がり様々は電荷移動度のイオン性ドメインが混在しているためだと考えられる。

TTF $a_g\nu_3$ バンドと同様に、ローレンツモデルを用いて 1640 cm^{-1} の CA $b_{1u}\nu_{10}$ バンドの強度 S を解析した。1640 cm^{-1} 付近のバンドは非常にブロードなため、フィッティング解析は困難であった。振動子強度 S の時間プロファイルと 0 ps におけるフィッティングの結果を Fig. 9-6 とそのインセットに示した。このプロファイルは、二成分の指数減衰によってフィッティング解析を行った。フィッティング関数は時間プロファイルをよく再現しており、時定数 t_1 と t_2 はそれぞれ 2 ps、18 ps と求まり、前者はこれまでのフェムト秒分光の結果 [7,8] と一致しており、後者は熱平衡へと向かう緩和だといえる。

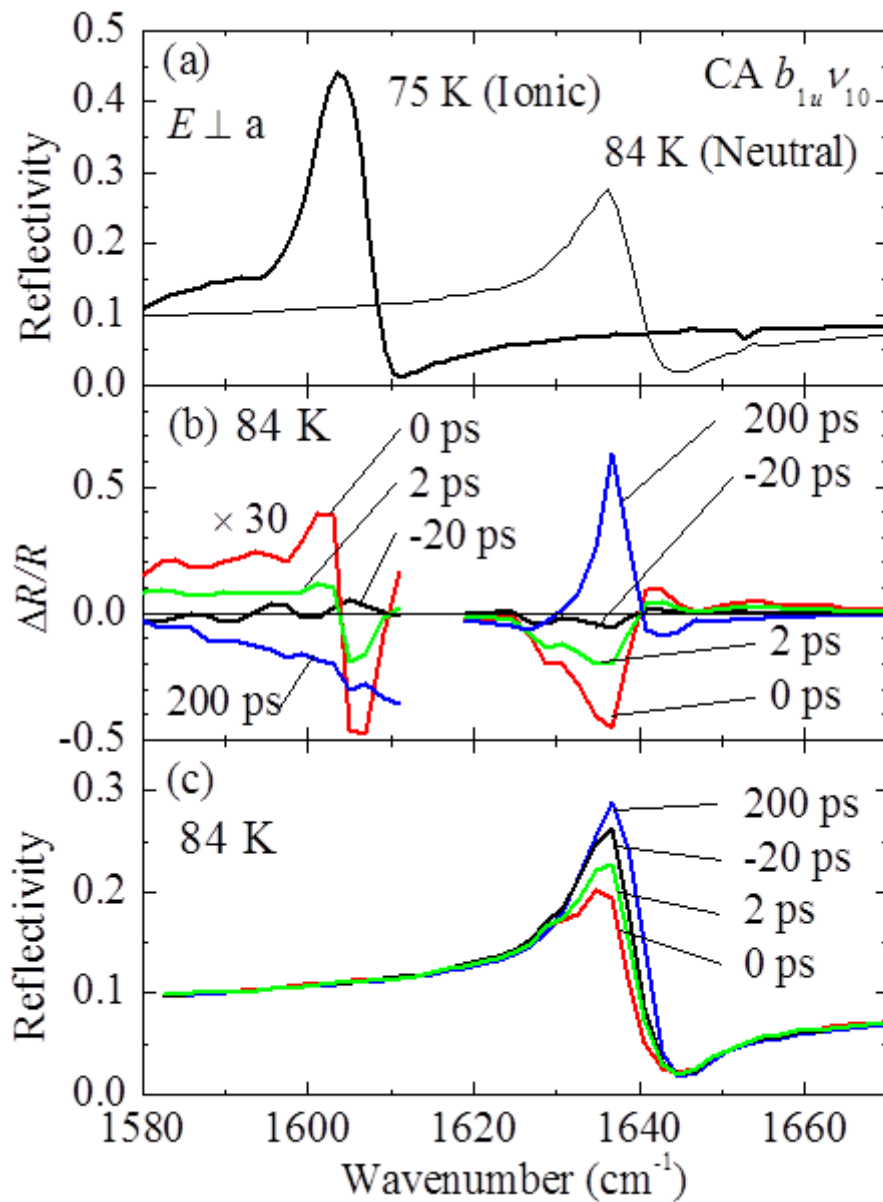


Fig. 9-5

(a) 75 K (イオン性相) と 84 K (中性相) における TTF-CA の偏光反射率スペクトル。CA $b_{1u} \nu_{10}$ C=O 伸縮振動バンドの領域を観測している ($E \perp a$)。1.55 eV のレーザーパルスで励起したときの光誘起相転移ともなう過渡反射率変化のスペクトル (84 K)。 (c) 光励起の前後における反射率スペクトル ((a)、(b) のスペクトルより計算)。

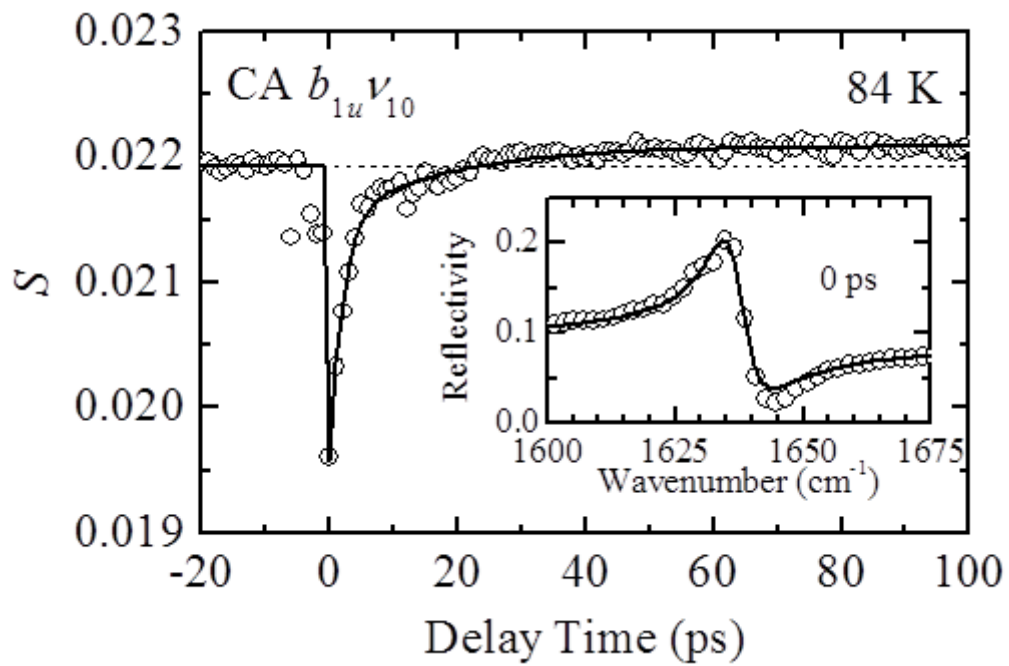


Fig. 9-6

ローレンツモデルによるフィットで得られた $CA b_{1u} \nu_{10}$ バンドの振動子強度 S の時間プロファイル。インセットは 0 ps の過渡反射率スペクトルのフィッティングである。

振動分光から見た光誘起中性・イオン性相転移ダイナミクス

時間分解振動分光の長所は、電荷と構造の両方の変化を観測できる点である。本研究で観測された CA $b_{1u} \nu_{10}$ モードと TTF $a_g \nu_3$ モードの緩和時間から、電荷移動と二量体化ひずみの緩和ダイナミクスが異なることが明らかとなった。速い方の緩和時間 τ_1 はふたつの自由度で一致しているのに対して、遅い方の緩和時間 τ_2 でははっきりとした違いが現れた。このため、Fig. 9-7 に示したように光誘起イオン性相の緩和にはいくつかの段階があると考えられる。光励起から 1 ps 以内に電荷移動と二量体化が起こり、光誘起イオン性相が生成する。光誘起イオン性相の一部は 2 ps で緩和して消滅したあと、電荷移動度と二量体化ひずみはそれぞれ時定数 18 ps と 64 ps で独立に熱平衡化し、高温の中性相へと緩和する。電荷移動度の方が速く緩和するため、18-64 ps では二量体化ひずみの残った中性相が存在している。

このような状態は光誘起相転移に特有のもので、近年の時間分解構造解析の結果[9]でも、電荷移動度の変化が緩和したあとに構造変化のダイナミクスが存在することが示唆されている。このため、今後は構造を観測するための手法の重要性がますます増えてくると期待される。

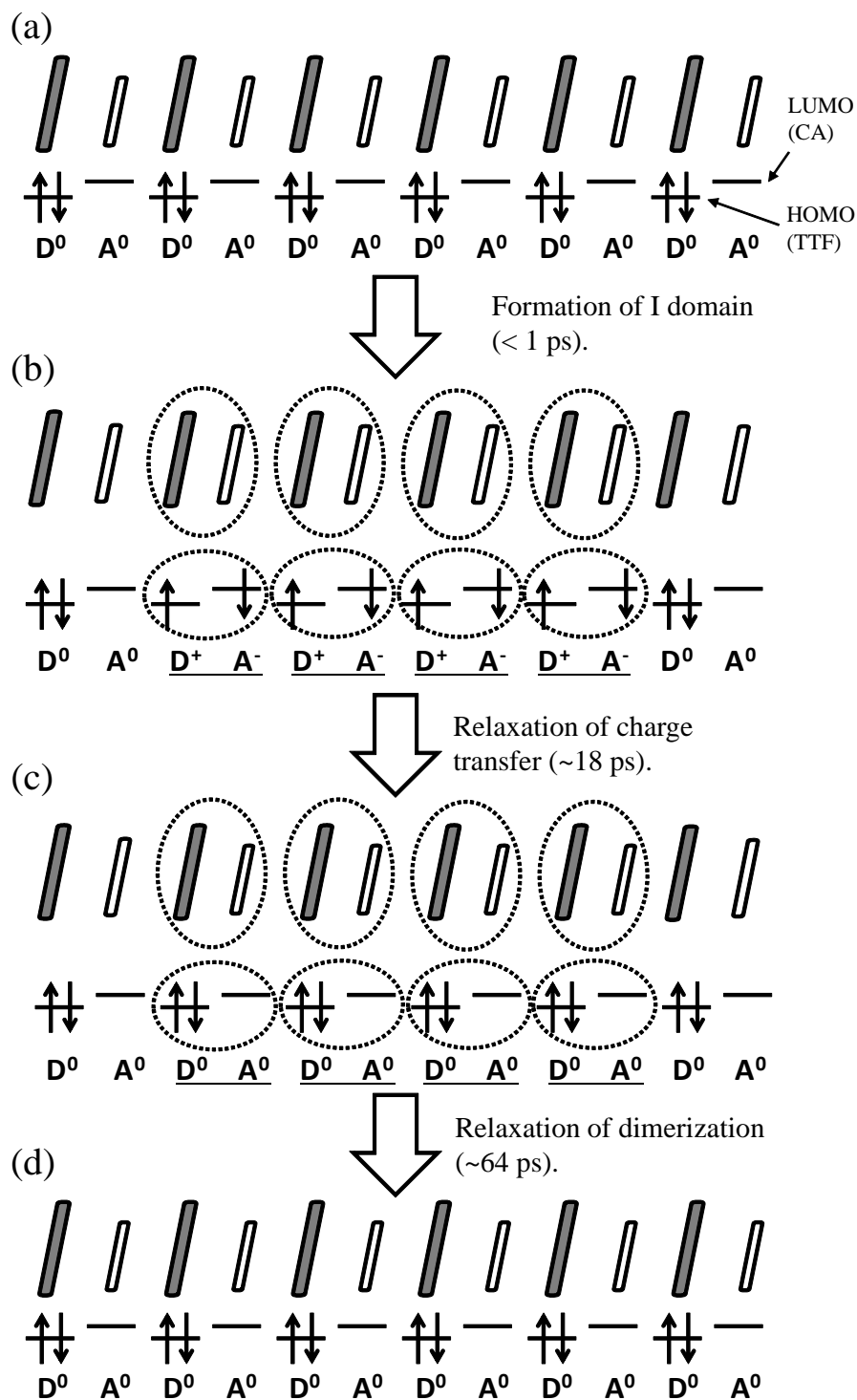


Fig. 9-7.

本研究で明らかとなった TTF-CA の光誘起中性・イオン性相転移ダイナミクスの模式図。
 D^0, A^0, D^+, A^- はそれぞれ、中性の TTF と CA、電荷をもった TTF と CA を表している。

まとめ

本章では、有機電荷移動錯体 TTF-CA における光誘起中性-イオン性相転移をフェムト秒中赤外レーザーパルスと多チャンネル検出器を使った時間分解赤外振動分光法によって調べた。TTF 分子と CA 分子の二量体化に敏感な TTF $a_g\nu_3$ モードと電荷移動度に敏感な CA $b_{1u}\nu_{10}$ モードから TTF-CA の光誘起相転移にともなう電荷と構造のダイナミクスを明らかにした。光励起の直後に二量体化したイオン性ドメインが生成し、これらは時間とともに緩和した。このとき、二量体化と電荷移動の緩和時間は異なっており、光誘起イオン性相は二量体化した中性相を経て熱的に安定な中性相へと緩和することが明らかとなった。

総括

本研究では有機電荷移動錯体における光誘起相転移ダイナミクスを解明することを目標とし、近赤外 12 fs 光源の開発とそれを利用した擬一次元有機伝導体(EDO-TTF)₂PF₆における光誘起相転移の初期過程の研究、そして、時間分解振動分光を用いた TTF-CA の光誘起中性イオン性相転移における電子・格子ダイナミクスの研究を行った。

第二章では、研究の対象となる有機電荷移動錯体の基本的な物性と理論について紹介し、有機電荷移動錯体における光誘起相転移を研究することの意義を述べた。

第三章から第六章では、(EDO-TTF)₂PF₆における光誘起相転移の初期過程の研究に関する先行研究の紹介と研究の結果の報告を行った。第三章では、(EDO-TTF)₂X の示す特異的な金属絶縁体相転移を中心に、基底状態の物性について先行研究について述べた。第四章では、(EDO-TTF)₂PF₆の絶縁体相への照射によって起こる光誘起相転移の先行研究について述べた。これらの研究では 100 fs よりも時間幅の長いレーザーパルスを利用しており、光誘起相転移の初期過程を観測することはできていない。このため第五章では、光誘起相転移の初期過程を観測するために必要な、光電場の振動周期に匹敵するような超短パルスを発生させるための方法について述べた。この章では、超短パルスレーザー発振器の発展の歴史と超短パルス発生に必要な過程である自己位相変調と分散補償、そして、本研究で実際に用いた中空ファイバーによるパルス圧縮の方法について述べた。第六章では、本研究で開発した超短パルス光源とそれを用いて(EDO-TTF)₂PF₆の光誘起相転移初期過程を観測した結果について報告した。光誘起相転移の初期過程としては、光誘起相の生成過程と光励起直後の励起状態のコヒーレンスを観測した結果について報告している。第七章では、観測されたコヒーレンスを利用して光誘起相転移をコヒーレント制御した結果について報告した。

第八章と第九章では、TTF-CA における光誘起相転移ダイナミクスに関する先行研究の紹介と研究の結果の報告を行った。第八章では、TTF-CA の示す中性・イオン性相転移について、熱的な相転移と光誘起相転移の先行研究について述べた。第九章では、従来の研究では観測することが難しかった構造変化のダイナミクスを、時間分解赤外振動分光によって観測した結果を報告した。

本研究の成果は Fig. 10-1 のとおりである。ハバードモデルの理論研究によって指摘されている二段階のうち、(EDO-TTF)₂PF₆の研究では孤立量子系としての緩和である「緩和 I」の中のデコヒーレンス（コヒーレンスの緩和過程）を観測し、それを利用したコヒーレント制御にも成功した。また、古典的な自由度の関わる「緩和 II」の最も初期に相当する光誘起相の生成過程を観測することにも成功した。TTF-CA の研究では、時間分解赤外振動分光の手法を用いることで光誘起相転移にともなう電荷の揺らぎと、従来の研究では直接的

に観測することが難しかった「緩和Ⅱ」の中の構造変化を時間分解赤外振動分光によって観測することに成功した。

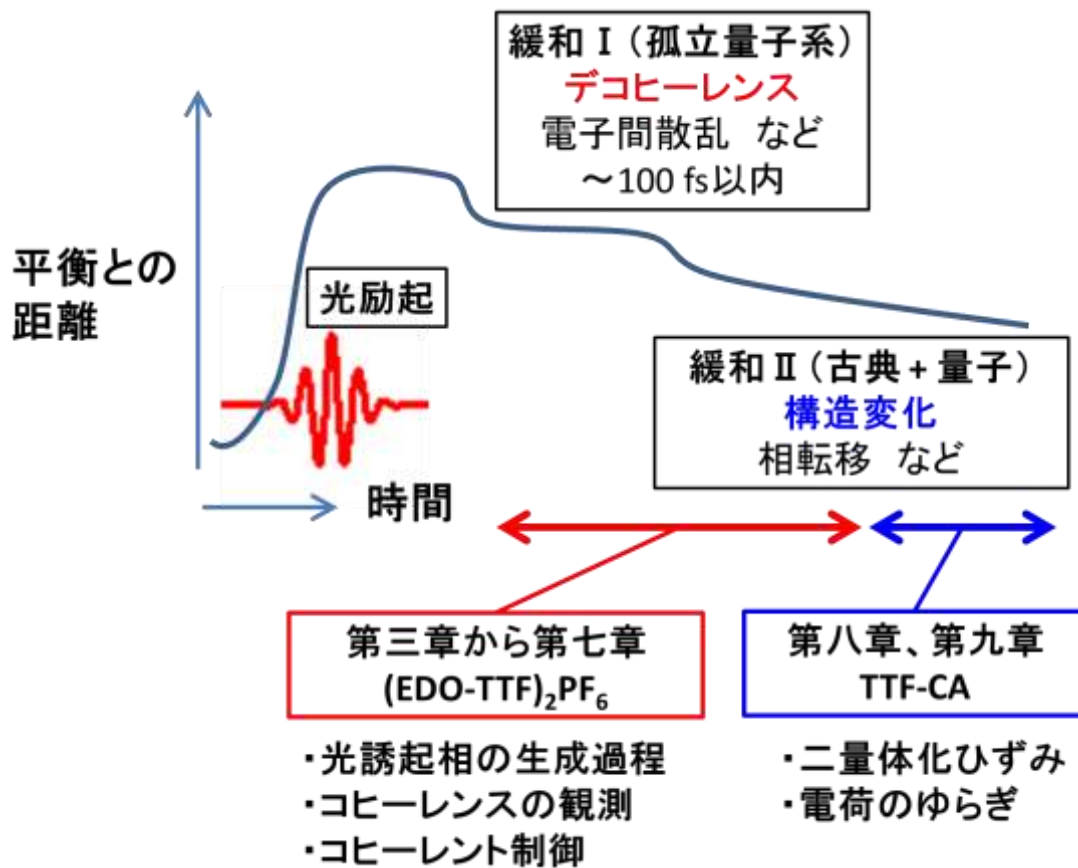


Fig. 10-1

光誘起相転移における物理過程と本研究の成果

謝辞

本博士論文は、著者が東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻博士課程において、腰原・沖本研究室で行った研究をまとめたものです。

本研究に関して、終始ご指導を頂きました腰原伸也教授と沖本洋一准教授に心より感謝いたします。お忙しいなか快く副査を引き受けてくださった安藤慎治教授、八島正知教授、森健彦教授には深謝致します。また、研究を進めるための実験手法などをご指導くださった本学研究員の恩田健博士と助教の石川忠彦博士にも深く感謝いたします。

第六章の短パルス光源は、東京大学物性研究所の板谷治郎准教授の協力により本研究室卒業生の荻原将博士が製作したものを筆者が改良して利用しました。試料の(EDO-TTF)₂PF₆は京都大学低温物質科学研究センターの矢持秀起教授と助教の中野義明博士、名城大学総合研究所の齋藤軍治教授と平松孝章博士らのグループに提供していただきました。モデルハミルトニアンによる光学伝導度スペクトルの計算は中央大学工学部の米満賢治教授と筑波大学講師の前島展也博士にいただいたものです。第九章で用いた時間分解赤外振動分光測定を行うための装置は、本研究室卒業生の深澤直人博士と共に製作しました。TTF-CAの試料作製と実験は本研究室卒業生の吉田樹史氏の協力によるものです。本研究のために尽力してくださったことを心より感謝いたします。

最後になりますが、本研究を陰ながら支えてくださった本研究室秘書の桜井さんと研究員、後輩、卒業生の皆様に感謝いたします。ありがとうございました。

Appendix

固体の光学スペクトルとローレンツ振動子モデル [1]

物質の光学スペクトルを与える簡単なモデルとして、ローレンツ振動子モデルがよく利用される。物質の誘電応答の起源としてはミクロな電子励起やイオンの変異などがあるが、これらを古典的な調和振動子の運動によって現象論的に記述する。振動子の変異、質量、電荷、固有角振動数、減衰定数をそれぞれ r 、 m 、 Qe 、 ω_0 、 γ とし、振動数 ω の光電場 E のもとにおかれているとする。このとき、運動方程式は以下ようになる。

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} + m\gamma \frac{dr}{dt} + m\omega_0^2 r = QeE$$

このような振動子が物質中に N 個あるとすると、物質中の分極は $P = NQer$ となる。光電場と同じ振動数で強制振動するという条件で方程式を解くと、物質の複素誘電率は

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 + \frac{NQ^2 e^2}{m\epsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

となる。Fig. A-1(a)は複素誘電率の実部 ϵ_1 と虚部 ϵ_2 をプロットしている。また、複素誘電率と複素屈折率の間には $\tilde{\epsilon}(\omega) = \tilde{n}(\omega)^2$ の関係があり、複素屈折率の実部 n と虚部 k はそれぞれ Fig. A-1(b) のようになる。不透明の固体の場合、屈折率や吸収係数を直接測定することは非常に困難である。このため、十分に広いエネルギー領域で反射率を測定し、反射率と複素屈折率の関係式

$$R(\omega) = \left| \frac{\tilde{n}(\omega) - 1}{\tilde{n}(\omega) + 1} \right|^2$$

を利用して反射率スペクトルを解析する。Fig. A-1(c)はローレンツ振動子モデルを用いて計算した反射率スペクトルである。有機伝導体をはじめとする強相関電子系の研究では光学スペクトルを表示する場合、Fig. A-2 に示した光学伝導度スペクトルをよく用いる。光学伝導度は $\omega\epsilon_2$ に比例し、 $\omega = 0$ では直流の電気伝導度と一致する物理量である。

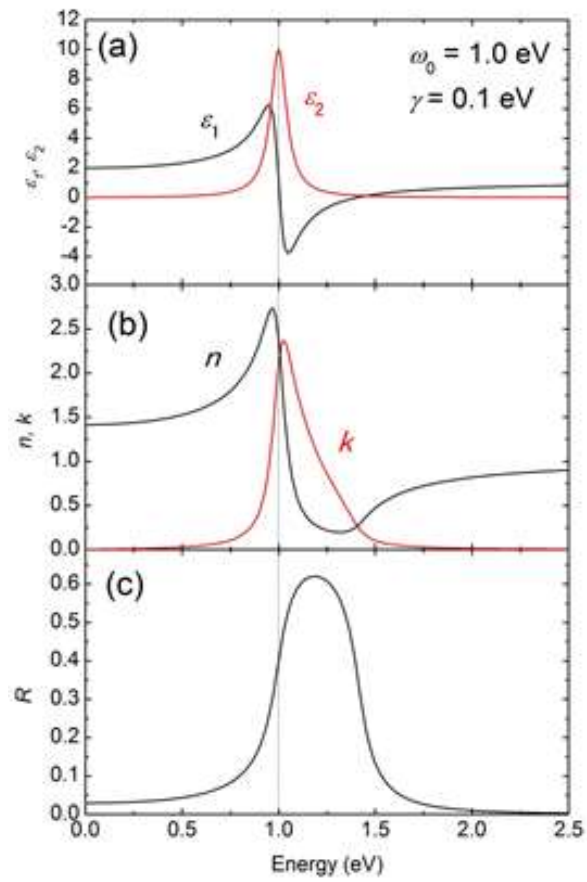


Fig. A-1

ローレンツ振動子モデルによって計算した複素誘電率(a)、複素屈折率(b)、反射率(c)のスペクトル

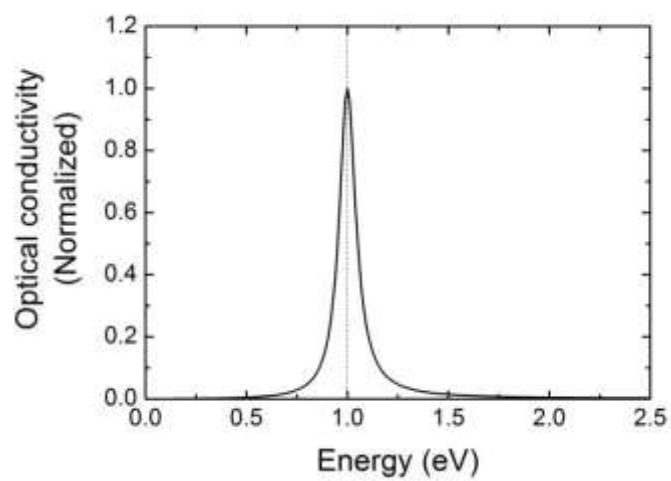


Fig. A-2

ローレンツ振動子モデルによって計算した光学伝導度スペクトル

参考文献

第一章

- [1] J. E. Green, J. W. Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halperin, E. DeIonno, Y. Luo, B. A. Sheriff, K. Xu, Y. S. Shin, H-R. Tseng, J. F. Stoddard, and J. R. Heath, *Nature* **445**, 414 (2007).
- [2] M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, M. Tani, K. Sakai, and M. Hangyo, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2474 (1996).
- [3] T. Kampfrath, A. Sell, G. Klatt, A. Pashkin, S. Mahrlein, T. Dekorsy, M. Wolf, M. Fiebig, A. Leitenstorfer, and R. Huber, *Nature Photon.* **5**, 31 (2011).
- [4] K. Hosaka, H. Shimada, H. Chiba, H. Katsuki, Y. Teranishi, Y. Ohtsuki, and K. Ohmori, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 180501 (2010).
- [5] K. Nasu, “Photinduced Phase Transition”, World Scientific (2004).

第二章

- [1] John D. Wright, “Molecular Crystal”, Cambridge University Press (1987).
- [2] 井口洋夫、中田一郎、篠野昌弘「有機半導体」共立出版 (1966)
- [3] J. P. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, and J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 948 (1973).
- [4] D. Jérôme, M. Mazaud, M. Ribault and K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* **41**, L95 (1980).
- [5] 鹿兒島誠一「低次元導体」裳華房(2000)
- [6] 佐宗哲郎「強相関電子系の物理」日本評論社(2009)
- [7] E. H. Lieb, and F. Y. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1445 (1968).
- [8] W. Metzner, and D. Vollhardt, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 324 (1989).
- [9] E. Dagotto, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 763 (1994).
- [10] K. Nasu, “Photinduced Phase Transition”, World Scientific (2004).
- [11] 特集「線形応答理論から 50 年 非線形・非平衡の物理学」日本物理学会誌 **63** (2008).
- [12] N. Strohmaier, D. Greif, R. Jördens, L. Tarruell, H. Moritz, T. Esslinger, R. Sensarma, D. Pekker, E. Altman, and E. Demler, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 080401 (2008).
- [13] 岡隆史、青木秀夫「強相関系の非平衡物理」日本物理学会誌 **67**, 234 (2012).
- [14] M. Moeckel, and S. Kehrein, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 175702 (2008).
- [15] M. Eckstein, M. Kollar, and P. Werner, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 056403 (2009).
- [16] S. Wall, D. Brida, S. R. Clark, H. P. Ehrke, D. Jaksch, A. Ardavan, S. Bonora, H. Uemura, Y. Takahashi, T. Hasegawa, H. Okamoto, G. Cerullo, and A. Cavalleri, *Nature Phys.* **7**, 114 (2011).

第三章

- [1] Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, M. Uruichi, and K. Yakushi, *J. Phys. Conf. Ser.* **148**, 012007

(2009).

- [2] A. Ota, H. Yamochi, and G. Saito, *J. Mater. Chem.* **12**, 2600 (2002).
- [3] S. Aoyagi, K. Kato, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, H. Suematsu, M. Sakata, and M. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 3670 (2004).
- [4] O. Drozdova, K. Yakushi, K. Yamamoto, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, H. Tashiro, and D. B. Tanner, *Phys. Rev. B* **70**, 075107 (2004).
- [5] K. Saito, S. Ikeuchi, A. Ota, H. Yamochi, and G. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **401**, 76 (2005).
- [6] M. Sakata, M. Maesato, A. Ota, H. Yamochi, and G. Saito, *Synth. Met.* **153**, 393 (2005).
- [7] Y. Nakano, K. Balodis, H. Yamochi, G. Saito, M. Uruichi, and K. Yakushi, *Solid State Sci.* **10**, 1780 (2008).
- [8] A. Miyazaki, and T. Enoki, *Synth. Met.* **120**, 939 (2001).
- [9] X. Shao, Y. Yoshida, Y. Nakano, H. Yamochi, M. Sakata, M. Maesato, A. Otsuka, G. Saito, and S. Koshihara, *Chem. Mater.* **21**, 1085 (2009).
- [10] T. Shirahata, K. Shiratori, S. Kumeta, T. Kawamoto, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Nakano, H. Yamochi, Y. Misaki and T. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 13330 (2012).
- [11] T. Murata, X. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, M. Uruichi, K. Yakushi, G. Saito, and K. Tanaka, *Chem. Mater.* **22**, 3121 (2010).
- [12] M. Tsuchiizu, and Y. Suzumura, *Phys. Rev. B* **77**, 195128 (2008).
- [13] K. Iwano and Y. Shimoi, *Phys. Rev. B* **77**, 075120 (2008).
- [14] M. Filatov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 12328 (2011).
- [15] G. J. Linker, P. T. van Duijnen, P. H. M. van Loosdrecht, and R. Broer, *J. Phys. Chem. A* **116**, 7219 (2012).

第四章

- [1] M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, H. Shimoda, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Hasegawa, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, R. Tazaki, S. Adachi, S. Koshihara, *Science* **307**, 86 (2005).
- [2] K. Onda, S. Ogihara, K. Yonemitsu, N. Maeshima, T. Ishikawa, Y. Okimoto, X. Shao Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, S. Koshihara, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 067403 (2008).
- [3] K. Yonemitsu, and N. Maeshima, *Phys. Rev. B* **76**, 075105 (2007).
- [4] N. Fukazawa, M. Shimizu, T. Ishikawa, Y. Okimoto, S. Koshihara, T. Hiramatsu, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, K. Onda, *J. Phys. Chem. C* **116**, 5892 (2012).
- [5] M. Gao, C. Lu, H. Jean-Ruel, L. C. Liu, A. Marx, K. Onda, S. Koshihara, Y. Nakano, X. Shao, T. Hiramatsu, G. Saito, H. Yamochi, R. R. Cooney, G. Koriena, G. Sciaini, R. J. D. Miller, *Nature* **496**, 343 (2013).

第五章

- [1] 平尾一之、邱建榮「フェムト秒テクノロジー」化学同人 (2006).
- [2] G. Steinmeyer, D. H. Sutter, L. Gallmann, N. Matuschek, and U. Keller, *Science* **286**, 1507 (1999).
- [3] K. Yamakawa, M. Aoyama, S. Matsuoka, H. Takuma, C. P. J. Barty, and D. Fittinghoff, *Opt. Lett.* **23**, 525 (1998).
- [4] S. Backu, C. G. Durfee III, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 1207 (1998).
- [5] M. Nisoli, S. De Silvestri and O. Svelto, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2793 (1996).
- [6] M. Nisoli, S. De Silvestri, O. Svelto, R. Szipöcs, K. Ferencz, Ch. Spielmann, S. Sartania, and F. Krausz, *Opt. Lett.* **22**, 522 (1997).
- [7] M. Nisoli, S. Stagira, S. De Silvestri, O. Svelto, G. Valiulis, and A. Varanavicius, *Opt. Lett.* **23**, 630 (1998).
- [8] A. L. Cavalieri, E. Goulielmakis, B. Horvath, W. Helml, M. Schultze, M. Fieß, V. Pervak, L. Veisz, V. S. Yakovlev, M. Uiberacker, A. Apolonski, F. Krausz, and R. Kienberger, *New J. Phys.* **9**, 242 (2007).

第六章

- [1] A. Ota, H. Yamochi, and G. Saito, *J. Mater. Chem.* **12**, 2600 (2002).
- [2] O. Drozdova, K. Yakushi, K. Yamamoto, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, H. Tashiro, and D. B. Tanner, *Phys. Rev. B* **70**, 075107 (2004).
- [3] K. Onda, S. Ogihara, K. Yonemitsu, N. Maeshima, T. Ishikawa, Y. Okimoto, X-F. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, and S. Koshihara, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 067403 (2008).
- [4] K. Yonemitsu, and N. Maeshima, *Phys. Rev. B* **76**, 075105 (2007).
- [5] P. C. Becker, H. L. Fragnito, C. H. B. Cruz, R. L. Fork, J. E. Cunningham, J. E. Henry, J. E. and C. V. Shank, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1647 (1988).
- [6] L. Schultheis, J. Kuhl, A. Honold, and C. W. Tu, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1797 (1986).
- [7] L. Schultheis, A. Honold, J. Kuhl, K. Köhler, and C. W. Tu, *Phys. Rev. B* **34**, 9027 (1986).
- [8] S. T. Cundiff, *Opt. Express* **16**, 4639 (2008).
- [9] T. Kobayashi, J. Du, W. Feng, and K. Yoshino, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 037402 (2008).

第七章

- [1] 松岡正浩「量子光学」裳華房(2000)
- [2] T. Kampfrath, A. Sell, G. Klatt, A. Pashkin, S. Mährlein, T. Dekorsy, M. Wolf, M. Fiebig, A. Leitenstorfer, and R. Huber, *Nature Photon.* **5**, 31 (2011).
- [3] A. P. Heberle, J. J. Baumberg, and K. Kohler, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2598 (1995).
- [4] S. Iwai, Y. Ishige, S. Tanaka, Y. Okimoto, Y. Tokura, and H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 057403 (2006).

[5] N. F. Scherer, R. J. Carlson, A. Matro, M. Du, A. J. Ruggiero, V. Romero-Rochin, J. A. Cina, G. R. Fleming, and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **95**, 1487 (1991).

第八章

[1] H. M. McConnell, B. M. Hoffman, and R. M. Metzger: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **53**, 46 (1965).

[2] J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle and V. Y. Yee, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 253 (1981).

[3] J. B. Torrance, A. Girlando, J. J. Mayerle, J. I. Crowley, V. Y. Lee, P. Batail, and S. J. LaPlaca, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1747 (1981).

[4] M. Le Cointe, M. H. Lemée-Cailleau, H. Cailleau, B. Toudic, L. Toupet, G. Heger, F. Moussa, P. Schweiss, K. H. Kraft, and N. Kar, *Phys. Rev. B* **51**, 3374 (1995).

[5] M. Masino, A. Girlando, and Z. G. Soos, *Chem. Phys. Lett.* **369**, 428 (2003).

[6] S. Koshihara, Y. Tokura, T. Mitani, G. Saito, and T. Koda, *Phys. Rev. B* **42**, 6853(R) (1990).

[7] S. Koshihara, Y. Tokura, N. Sarukura, Y. Segawa, T. Koda, and K. Takeda, *Synth. Met.* **70**, 1225 (1995).

[8] S. Koshihara, Y. Takahashi, H. Sakai, Y. Tokura, and T. Luty, *J. Phys. Chem. B* **103**, 2592 (1999).

[9] T. Suzuki, T. Sakamaki, K. Tanimura, S. Koshihara, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **60**, 6191 (1999).

[10] K. Tanimura, and I. Akimoto, *J. Lumin.* **94-95**, 483 (2001).

[11] K. Tanimura, *Phys. Rev. B* **70**, 144112 (2004).

[12] S. Iwai, S. Tanaka, K. Fujinuma, H. Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 057402 (2002).

[13] H. Okamoto, Y. Ishige, S. Tanaka, H. Kishida, S. Iwai, and Y. tokura, *Phys. Rev. B* **70**, 165202 (2004).

[14] S. Iwai, Y. Ishige, S. Tanaka, Y. Okimoto, Y. Tokura, and H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 057403 (2006).

[15] T. Luty, H. Cailleau, S. Koshihara, E. Collet, M. Takesada, M. H. Lemée-Cailleau, M. Buron-Le Cointe, N. Nagaosa, Y. Tokura, E. Zienkiewica, and B. Ouladdial, *Europhys. Lett.* **59**, 619 (2002).

[16] S. Nozawa, S. Adachi, J. Takahashi, R. Tazaki, L. Guérin, M. Daimon, A. Tomita, T. Sato, M. Chollet, E. Collet, H. Cailleau, S. Yamamoto, K. Tsuchiya, T. Shioya, H. Sasaki, T. Mori, . Ichianagi, H. Sawa, H. Kawata, and S. Koshihara, *J. Synchrotron Rad.* **14**, 313 (2007).

[17] E. Collet, M. H. Lemée-Cailleau, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S. Koshihara, M. Meyer, L. Toupet, P. Rabiller, and S. Techert, *Science* **300**, 612 (2003).

第九章

[1] M. Masino, A. Girlando, and Z. G. Soos, *Chem. Phys. Lett.* **369**, 428 (2003).

[2] P. Hamm, S. Wiemann, M. Zurek, and W. Zinth, *Opt. Lett.* **19**, 1642 (1994).

- [3] A. Girlando, F. F. Marzola, C. Pecile, and J. B. Torrance, *J. Chem. Phys.* **79**, 1075 (1983).
- [4] S. Horiuchi, Y. Okimoto, R. Kumai, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1302 (2000).
- [5] S. Horiuchi, Y. Okimoto, R. Kumai, and Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 665 (2001).
- [6] Y. Okimoto, R. Kumai, S. Horiuchi, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2165 (2005).
- [7] H. Okamoto, Y. Ishige, S. Tanaka, H. Kishida, S. Iwai, and Y. tokura, *Phys. Rev. B* **70**, 165202 (2004).
- [8] S. Iwai, Y. Ishige, S. Tanaka, Y. Okimoto, Y. Tokura, and H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 057403 (2006).
- [9] M. Hoshino, S. Nozawa, T. Sato, A. Tomita, S. Adachi, and S. Koshihara, *RSC Adv.* **3**, 16313 (2013).

Appendix

- [1] 大成誠之助 「固体スペクトロスコピー」 裳華房(1994)

業績リスト

極限的超短パルス光による光誘起相転移の研究

・擬一次元有機伝導体(EDO-TTF)₂PF₆における光誘起相転移

(論文)

[1] Y. Matsubara, S. Ogihara, J. Itatani, N. Maeshima, K. Yonemitsu, T. Ishikawa, Y. Okimoto, S. Koshihara, T. Hiramatsu, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, and K. Onda, “Coherent Dynamics of Photoinduced Phase Formation in a Strongly Correlated Organic Crystal” Phys. Rev. Lett. (投稿中).

(口頭発表)

[1] 松原圭孝、石川忠彦、沖本洋一、腰原伸也、平松孝章、中野義明、矢持秀起、斎藤軍治、恩田健『(EDO-TTF)₂PF₆の光誘起相転移における電子コヒーレンスとコヒーレント制御』日本物理学会第68回年次大会、広島大学 東広島キャンパス 2013年3月

[2] 松原圭孝、荻原将、石川忠彦、沖本洋一、腰原伸也、邵向鋒、中野義明、平松孝章、矢持秀起、斎藤軍治、恩田健『(EDO-TTF)₂PF₆光誘起相転移における励起状態電子コヒーレンスの観測と制御』日本物理学会 2011年秋季大会、富山大学五福キャンパス、2011年9月

(ポスター発表)

[1] Y. Matsubara, S. Ogihara, T. Ishikawa, Y. Okimoto, S. Koshihara, T. Hiramatsu, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, and K. Onda, “Photoinduced Phase Transition in Organic Conductor (EDO-TTF)₂PF₆ Measured with 12-fs Laser Pulses” ISSMM 2013, Tokyo, Japan, Nov. 2013.

[2] Y. Matsubara, T. Ishikawa, Y. Okimoto, S. Koshihara, T. Hiramatsu, G. Saito, Y. Nakano, H. Yamochi, K. Onda, “Ultrafast study of electronic coherence in an conductor (EDO-TTF)₂PF₆”, 2012 Tokyo Tech-Tsinghua University Joint Symposium on Nano-Technology and Nano-Materials, Kyoto, Japan, Org. 2012

[3] Y. Matsubara, T. Ishikawa, Y. Okimoto, S. Koshihara, T. Hiramatsu, G. Saito, Y. Nakano, H. Yamochi, K. Onda, “Finding Quantum Coherence in Strongly Correlated Organic Crystals”, International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 11, Jeju, Korea, Oct. 2012

[4] Y. Matsubara, S. Ogihara, R. Fukaya, T. Ishikawa, Y. Okimoto, S. Koshihara, X-F. Shao, Y. Nakano, T. Hiramatsu, H. Yamochi, G. Saito, K. Onda, 『Ultrafast dynamics of the photoinduced phase transition process studied by 10 fs pump-probe spectroscopy』第27回化学反応討論会、東京工業大学大岡山キャンパス、東京、2011年

・その他の物質系における光誘起相転移

(論文)

- [1] Y. Okimoto, T. Egawa, R. Fukaya, Y. Matsubara, Y. Yamada, N. Yamaya, T. Ishikawa, K. Onda, S. Koshihara, H. Taniguchi, M. Itoh, A. Isayama, and T. Sasagawa, “Ultrafast Real Space Dynamics of Photoexcited State in a Layered Perovskite-Type Spin Crossover Oxide $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ ” J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 074721 (2013).

時間分解赤外振動分光による光励起ダイナミクスの研究

・TTF-CA における光誘起相転移

(論文)

- [1] Y. Matsubara, Y. Okimoto, T. Yoshida, T. Ishikawa, S. Koshihara, and K. Onda, “Photoinduced Neutral-to-Ionic Phase Transition in Tetrathiafulvalene-*p*-chloranil Studied by Time-Resolved Vibrational Spectroscopy” J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 124711 (2011).
- [2] Y. Matsubara, T. Yoshida, T. Ishikawa, Y. Okimoto, S. Koshihara, K. Onda, “Photoinduced Ionic to Neutral Phase Transition in TTF-CA Studied by Time-Resolved Infrared Vibrational Spectroscopy” Acta Physica Polonica A, **121**, 340 (2012).

(口頭発表)

- [1] 松原圭孝、沖本洋一、吉田樹史、石川忠彦、腰原伸也、恩田健
『時間分解赤外振動分光によるTTF-CAの光誘起電荷・構造揺らぎの観測』
日本物理学会 2011 年秋季大会、富山大学五福キャンパス、2011 年 9 月

(ポスター発表)

- [1] Y. Matsubara, Y. Okimoto, T. Yoshida, T. Ishikawa, S. Koshihara, K. Onda, “Photoinduced structural phase transition in TTF-CA studied by time-resolved vibrational spectroscopy”, Photoinduced Phase Transitions and Cooperative Phenomena, Wroclaw, Poland, June 2011.
- [2] Y. Matsubara, T. Yoshida, T. Ishikawa, K. Onda, Y. Okimoto, S. Koshihara
“Femtosecond time-resolved transmission spectroscopy in a thin film of tetrathiafulvalene-*p*-chloranil”, 3rd International Advanced School & 5th International Symposium on Molecular Materials. Rennes, France, 2010 年 10 月

・その他の物質系における光励起ダイナミクス

(口頭発表)

- [1] 松原圭孝、浅谷剛、森本樹、石谷治、田中誠一、腰原伸也、恩田健『DFT 計算によるリング状レニウム(II)多核錯体の光励起状態振動スペクトルの解析』日本化学会第 94 回年会、

名古屋大学東山キャンパス、2014年3月（予定）

[2] 松原圭孝、深澤直人、石川忠彦、沖本洋一、腰原伸也、平松孝章、中野義明、矢持秀起、田中耕一郎、恩田健『[(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]₂PF₆における金属絶縁体転移の赤外分光による研究』日本物理学会第66回年次大会、新潟大学五十嵐キャンパス、2011年3月

[3] 松原圭孝、深澤直人、石川忠彦、沖本洋一、腰原伸也、平松孝章、矢持秀起、田中耕一郎、恩田健

『[(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]₂PF₆における光誘起相転移：時間分解振動分光』

日本物理学会2010年秋季大会、大阪府立大学中百舌鳥キャンパス、2010年9月

[3] 松原圭孝、深澤直人、石川忠彦、沖本洋一、腰原伸也、平松孝章、中野義明、矢持秀起、田中耕一郎、恩田健『[(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]₂PF₆における光誘起ダイナミクスの時間分解振動分光による観測』第21回光物性研究会、大阪市立大学杉本キャンパス、2010年12月

（ポスター発表）

[1] Y. Matsubara et al., “Photoinduced Phenomena in [(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]₂PF₆ Studied by Time-resolved Vibrational Spectroscopy”, International School and Symposium on Multifunctional Molecular-based Materials, Argonne National Laboratory, USA, March 2011.

その他の研究

（論文）

[1] T. Ishikawa, N. Fukazawa, Y. Matsubara, R. Nakajima, K. Onda, Y. Okimoto, S. Koshihara, M. Lorenc, E. Collet, M. Tamura and R. Kato, “Large and ultrafast photoinduced reflectivity change in the charge separated phase of Et₂Me₂Sb[Pd(1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)₂]₂” Phys. Rev. B **80**, 115108 (2009).

[2] N. Fukazawa, T. Ishikawa, R. Nakajima, Y. Matsubara, M. Kitayama, S. Koshihara, Y. Okimoto, K. Onda, M. Lorenc, E. Collet, M. Tamura and R. Kato, “Probing the photoinduced phase transition in (C₂H₅)₂(CH₃)₂Sb[Pd(dmit)₂]₂”, J. Phys. Conf. Ser. **148**, 012003.

[3] T. Ishikawa, T. Tanaka, N. Fukazawa, Y. Matsubara, Y. Okimoto, K. Onda, S. Koshihara, M. Tamura, R. Kato, “Slow dynamics of the photoinduced phase transition in Pd(dmit)₂ Salts”. Acta Physica Polonica A, **121**, 316 (2012).

[4] T. Ishikawa, N. Fukazawa, Y. Matsubara, R. Nakajima, K. Onda, Y. Okimoto, S. Koshihara, M. Tamura, R. Kato, M. Lorenc, E. Collet, “The photo-induced phase transition in Et₂Me₂Sb[Pd(dmit)₂]₂” Physica. Staus. Solidi (c), **6**, 112 (2009).

(口頭発表)

- [1] 松原圭孝、吉田樹史、石川忠彦、恩田健、沖本洋一、腰原伸也
『電荷移動錯体 TTF-CA 薄膜結晶におけるフェムト秒時間分解透過分光』
日本物理学会 2009 年秋季大会、熊本大学黒髪キャンパス、2009 年 9 月

(ポスター発表)

- [1] Y. Matsubara, T. Yoshida, T. Ishikawa, K. Onda, Y. Okimoto, S. Koshihara
“Femtosecond time-resolved transmission spectroscopy in a thin film of
tetrathiafulvalen-p-chloranil”, ICSM2010, Kyoto, Japan, 2010 年 7 月