

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
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻: Department of	物質科学	専攻	申請学位(専攻分野): 博士 Academic Degree Requested	博士 (理学) Doctor of
学生氏名: Student's Name	松原 圭孝		指導教員(主): Academic Advisor(main)	腰原 伸也
			指導教員(副): Academic Advisor(sub)	沖本 洋一

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

シリコンを代表とする半導体の加工技術が限界に近づき、それに代わる新たな情報処理の技術が求められている。光と物質の相互作用を利用した光スイッチングが注目を集め、光スイッチングに応用可能な超高速光応答を示す物質が探索されている。光励起をきっかけとしてマクロな物性が変化する現象である光誘起相転移はその超高速な応答性と一光子で多数の励起状態が生成するという高効率性から、超高速かつ低消費電力で動作可能な光スイッチングデバイスへと応用できると期待されている。光誘起相転移は、強い電子間相互作用や電子格子相互作用のはたらく強相関係物質において多く発見されている。

有機電荷移動錯体(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> (EDO-TTF: ethylenedioxy-tetrathiafulvalene)は、強相関係物質のなかでも特に巨大かつ超高速に光学定数が変化する光誘起相転移を示すことが知られている。この物質は電子供与性の EDO-TTF 分子と PF<sub>6</sub> アニオンから構成される分離積層型の有機伝導体である。結晶中では平面状の EDO-TTF はπ軌道を介して積層しており、電気伝導を担うバンドは一次元的な電子状態となっている。280 K より低温では、電子間相互作用と電子格子相互作用によって EDO-TTF 四量体上にホールが局在し、陽イオン分子(+1)と中性の分子(0)が(0,+1,+1,0) (以後(0110)と略記)のように並んだ電荷秩序型絶縁体となる。このように特異な電荷配列をもつ(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の絶縁体相に対して光照射を行うと、(0110)から(1010)という電荷配列パターンの変化にともない光学定数が劇的に変化する。(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>における光誘起相転移はこれまで 100 fs 程度のパルス幅のチタンサファイアレーザーを利用して研究がなされてきたが、光誘起相の生成過程や分子内振動のダイナミクスを観測するには不十分である。近年のレーザー技術の発展にともない、短パルス化の極限である光電場の振動周期に匹敵する数フェムト秒の非常に短いレーザーパルスの発生も可能となっているが、高いレーザー技術が必要とされるため物質科学への応用は未だに少ない。このため本研究では、数サイクルのレーザーパルスを用いて(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>における光誘起相転移の初期過程を観測した。

極限的短パルス光の発生では、チタンサファイア再生増幅レーザー (800 nm, 120 fs, 1 kHz) を光源としてその出力を利用した。レーザーの出力を 2.0 atm の Kr ガスを封入した中空ファイバーへと導入し、自己位相変調効果によって広帯域化し、得られた広帯域光は三対の負チャープミラーを用いて分散補償をおこないレーザーパルスを圧縮した。得られたパルスの時間幅は 12 fs で、高電場の振動 4.5 周期に相当する。試料の(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>単結晶は、EDO-TTF と PF<sub>6</sub>をエタノール中で電解酸化することによって作製した。得られた単結晶はクライオスタット中におき 25 K に冷却している。時間分解反射率測定では、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、それぞれ試料を励起するポンプ光、反射率変化を測定するプローブ光として用いた。試料表面におけるレーザー光の

強度はそれぞれ  $8.5 \text{ mJ/cm}^2$ 、 $0.9 \text{ mJ/cm}^2$  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。

得られたレーザーパルスを用いて  $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$  の反射率変化を測定した結果、 $1.59 \text{ eV}$  よりも低エネルギーの領域では反射率の減少、 $1.59 \text{ eV}$  以上の領域では反射率の増加が観測された。反射率の変化は、光励起直後の急激な変化とその後の数十フェムト秒の緩やかな変化から成っている。後者は従来の研究の時間分解能では観測できなかった光誘起相の生成に対応するものである。これらの時間プロファイルは一成分の指数関数によってよく再現され、光誘起相の生成時間が  $40 \text{ fs}$  であることが明らかとなった。光誘起相の生成時間が純粋な電荷移動によって決まる場合と比べると、実験から得られた時定数はこれよりも長く、純粋な電荷移動過程ではなく光励起にともなう構造変化が光誘起相の生成時間を決定していることを示唆している。

また、反射率変化の時間プロファイルにおいて、高エネルギー側では負の時間領域でも信号が観測された。この信号は反射率変化ではなく、励起状態のコヒーレンスが三次の非線形過程によって現れたものである。実験で得られたコヒーレンスの緩和時間は温度にほとんど依存せず  $22 \text{ fs}$  程度であった。このことは、光誘起相転移の最初期において電子間の散乱が起こることを示唆している。

負時間の信号から明らかとなったコヒーレンスを利用して、2パルス励起による光誘起相転移のコヒーレント制御を行った。レーザーパルスと励起状態のコヒーレンスが同位相と反対位相の反射率変化を比較すると、同位相の方が大きく反射率が変化しており、 $200 \text{ fs}$  における反射率の変化量から  $17\%$  の光誘起相がコヒーレントに制御されたことが明らかとなった。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質科学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	( 理学 )
学生氏名 : Student's Name	松原 圭孝		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	腰原 伸也	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	沖本 洋一	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

Information processing technologies based on semiconductors will shortly reach its fundamental limit. Photoswitching devices can possibly replace this problem. Drastic and ultrafast changes in properties of the materials are necessary for their application in all-optical ultrafast photoswitching. Photoinduced phase transition is one of the candidates for ultrafast photoswitching. In this study, the initial photoinduced dynamics in (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>, which exhibits the unique photoinduced phase transition, has been investigated using a compressed 12 fs optical pulse. A time constant of ~40 fs is determined for the formation of the charge disproportionate (1010) state from the CT2 state generated by photoexcitation. Immediately before the photoinduced state formation, the coherence of the electron-phonon coupled precursor state can be observed as a negative delay signal. Here the coherence decays with a time constant of ~22 fs accompanied with a 38 THz phonon oscillation. The oscillation is assigned to the C=C intramolecular vibrations that are sensitive to the charge of EDO-TTF molecules. To the best of our knowledge, this is the first clear observation of the formation process of the photoinduced phase including electronic coherence; thus, the results are suitable for theoretical investigation. By utilizing this unique and anomalous long quantum coherence for a strongly correlated material, approximately 17% of the photoinduced phase density was successfully controlled using a relative-phase-controlled pulse pair. Our study extends the advancement for the development of all-optical control of electronic and magnetic phases in strongly correlated materials within few femtoseconds.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).