

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2008～2012

課題番号：20110005

研究課題名（和文）光による電子相制御

研究課題名（英文）Phase controls of molecular compounds by lights

研究代表者

岡本 博 (OKAMOTO HIROSHI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：40201991

研究成果の概要（和文）：分子性固体において光による電子相制御を実現し、その超高速ダイナミクスを検出するために、高時間分解能ポンププローブ分光および時間分解テラヘルツ分光測定系を新規に構築した。それらを用いて、光励起による中性-イオン性転移、絶縁体-金属転移、スピン密度波融解の時間特性を精密に測定し、電荷と分子のダイナミクスを明らかにするとともに相転移の機構を解明した。また、非線形分光法による有機強誘電体の分極の検出とテラヘルツ波による分極制御に初めて成功した。さらに、角度分解光電子分光法を分子性導体に適用し、バンド構造やフェルミ面の精密検出に成功した。

研究成果の概要（英文）：In order to achieve the control of electronic phase in molecular solids by lights, we newly developed high time-resolution pump-probe systems and time-resolved terahertz spectroscopy systems. Using them we have detected time evolutions of photoinduced neutral to ionic transition, insulator to metal transition, and melting of spin-density-wave state, and clarified physical mechanisms of those transitions. We have also succeeded in detecting ferroelectric polarizations in organic ferroelectrics and in controlling polarizations by terahertz fields. In addition, we have successfully detected band structures and Fermi surfaces in molecular conductors by using angle-resolved photoelectron spectroscopy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	32,700,000	9,810,000	42,510,000
2009年度	48,000,000	14,400,000	62,400,000
2010年度	40,400,000	12,120,000	52,520,000
2011年度	30,100,000	9,030,000	39,130,000
2012年度	19,500,000	5,850,000	25,350,000
総計	170,700,000	51,210,000	221,910,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学、物性Ⅱ

キーワード：分子性導体、光誘起相転移、超高速分光、テラヘルツ分光、レーザー光電子分光

1. 研究開始当初の背景

分子性固体の特徴的な電子相（金属、電荷秩序、電荷密度波、スピン密度波(SDW)、モット絶縁体、等）の出現とその安定化には、電子間相互作用と同時に、多様な分子自由度が本質的な役割を演じている。実際に温度や外場の変化により相転移が生じるとき、その

相転移近傍において電子系と分子自由度との相互作用が複雑に絡み合った集団応答が顕著に現れる。これらの集団応答や相転移を能動的に誘起する最も有効な方法は、光励起による方法であると考えられる。超短パルスレーザー光を照射すると、他の外場では到達できない分子軌道間の電子励起や分子間の

電子移動が瞬時に引き起こされる。この電子励起をきっかけとして、電子系と分子自由度の集団応答、更には相転移を引き起こすことが可能ではないかと期待される。しかし、光励起によるこのような特徴的な集団応答や相転移の物理的機構を解明するには、極めて短寿命の光励起状態、あるいは、光誘起電子相の挙動を広範なエネルギー領域で実時間観測することが必要であり、そのための新しい分光測定手法が求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、様々な分子性固体に、高時間分解能ポンププローブ分光、時間分解テラヘルツ分光、レーザー光電子分光を積極的に適用し、電子系と分子自由度の相互作用に基づく集団光応答と光誘起相転移ダイナミクスを精密検出を行い、その物理的機構を解明することを目的とした。さらに、結果を物質開発にフィードバックし物質を最適化することにより、光による超高速かつ高効率の相制御の実現を目指した。

3. 研究の方法

高時間分解能ポンププローブ分光および時間分解テラヘルツ分光測定系を構築し、分子性固体の物性研究に適した測定法として最適化した。それらを、中性-イオン性転移系、電荷秩序系、スピン密度波(SDW)系、に適用することによって、特徴的な光誘起相転移を誘起するとともに、それらのダイナミクスの精密検出を行った。また、強誘電体に有効な非線形分光やテラヘルツ波励起による過渡分光測定系を構築し、強誘電極の検出と制御を行った。さらに、レーザー光電子分光測定系を構築し、それを分子性導体に適用することによって、バンド分散やフェルミ面の検出と解明を試みた。

4. 研究成果

(1) 光誘起中性-イオン性転移における電荷および分子の超高速ダイナミクスの検出

本研究では、約20 fsの時間分解能を有するポンププローブ測定系を構築し、光誘起相転移の代表例であるTTF-CAの光誘起中性-イオン性(NI)転移において、電荷と分子の超高速ダイナミクスの検出を行った。

中性相(90 K)においてフェムト秒レーザーパルスを照射すると、イオン性ドメインの生成に起因する反射率変化が可視領域(分子の価数を敏感に反映するTTFイオンの分子内遷移に対応する2.25 eV付近)に現れる(図1, 2)。励起直後の反射率変化の立ち上がりは時間分解能 20 fs 以内に生じるが、これは、イオン性ドメインの形成(図3上)が分子変形を伴わない電子的な過程によって生じることを示している。それに引き続いて、顕著なコ

ヒーレント振動が観測される。図2上の白丸はその振動成分を抽出したものである。振動成分は、同図下の5つの振動により良く再現される。低波数(53 cm⁻¹)のモードは、スピンペイエルス機構に起因する分子の二量体化によるコヒーレント振動である(図3下の中央)。高波数の4つのモードは、TTF、CAそれぞれの分子内振動に対応しており、分子変形によりイオン性状態が安定化されるとともに、それぞれの振動によって分子間電荷移動が誘起されることを示している(図3下の左)。

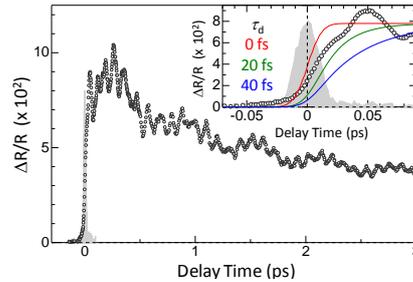


図 1 イオン性ドメインの光生成を反映する分子内遷移領域の超高速反射率変化

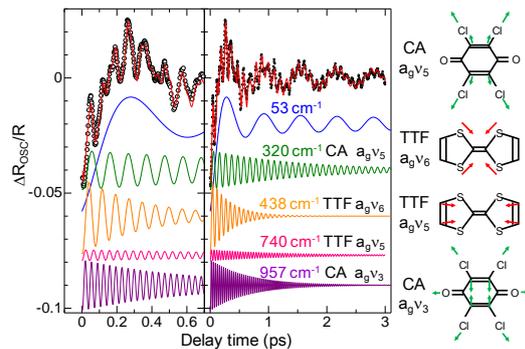


図 2 反射率変化の振動成分(白丸)。時間変化は5つの振動(細線)の和で再現される。

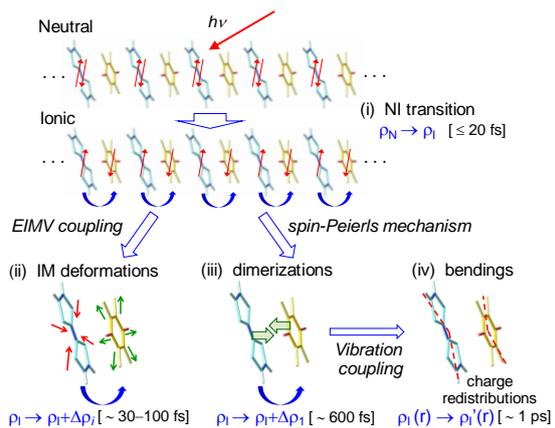


図 3 光誘起中性イオン性転移の全体像

さらに、この振動成分を時間依存フーリエスペクトルに変換し、詳細に解析したところ、イオン性ドメインの安定化は、二量体化に対応するコヒーレント振動による電荷移動量

の変調と、それに引き続いて起こる分子の屈曲(図3下の右)による分子内電荷分布の変化を伴って生じることがわかった [論文⑥⑦]。

以上のように、高時間分解能分光を用いることによって、TTF-CAの中性相を光励起した場合のイオン性状態の初期生成とその安定化過程における電荷・分子変形・分子変位のダイナミクスの全容が明らかとなった。さらに、このようなイオン性状態の挙動の励起密度依存性や温度依存性の測定から、イオン性状態の生成と安定化に対するクーロン相互作用、スピンパイエルス機構、電子格子相互作用、及び、鎖間相互作用のそれぞれの役割を詳細に解明することができた [文献④]。

(2) 電子型強誘電体の分極イメージングと高速分極制御の研究

TTF-CAは、温度を低下すると81Kで中性からイオン性へ転移する。イオン性相では、スピンパイエルス機構によって分子が二量体化するが、対応する分子変位は三次元的秩序を形成し反転対称性が破れることによって強誘電性が現れる。この強誘電性の性質を理解する上で、分極ドメインを可視化することは本質的に重要である。本研究では、顕微鏡下の電場変調分光を用いて、分極ドメインのイメージングを行った。図4はその一例であり、IAとIBが逆向きの分極ドメインを表している。さらに、電場を印加したところ、ドメイン壁が約1 kV/cmの閾値電場で動き出すことがわかった [文献⑩]。

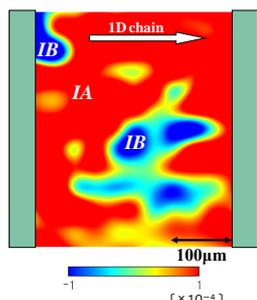


図4 顕微電場変調分光によるTTF-CAの強誘電ドメインイメージ。

本領域研究者の精密なX線回折の研究から、TTF-CAの強誘電分極は、分子変位ではなく中性イオン性転移に伴うTTFとCA分子間の電荷移動量 ρ の変化に支配されることが明らかとなっている。そこで、本研究では、この電子的分極の電場による高速制御を目的として、テラヘルツ波励起による過渡反射分光測定を行った。図5(a)は、ポンプ光に用いたテラヘルツ電場波形(E_{THz} //積層軸 a)である。図5(b)の丸は、プローブ光を ρ に応じて敏感に変化するTTFイオンの分子内遷移のエネルギー(2.2 eV)にした場合の過渡反射率変化($\Delta R/R$)である。テラヘルツ波を照射すると、照射直後のプローブ光の反射率は、テラヘルツ電場(図5(b)実線)に比例する形で変調される。これは、テラヘルツ波によって ρ が高速に変調されることを示している。 ρ の変調によって強誘電分極が変調されていることは、分極に依存して強度が変化する第二高調

波をプローブに用いた測定により実証した。また、この反射率変化から、テラヘルツ電場に比例する成分を取り除いたもの($\Delta R_{\text{osc}}/R$)が図5(c)の丸である。 E_{THz} にはないコヒーレントに振動する成分が、15 ps付近まで存在する。図5(d), (e), (f)は、それぞれ、(a), (b), (c)の時間波形に対し時間分解のフーリエ変換を行ったものである。 $\Delta R/R$ と $\Delta R_{\text{osc}}/R$ には、 E_{THz} には無い振動成分(54 cm^{-1})が存在している。この振動は、上述のスピンパイエルス機構による二量体化モードであり、 ρ の変化によるスピンモーメントの変化を駆動力として生じたと考えられる。実際にそのようなモデルを仮定すると、 $\Delta R_{\text{osc}}/R$ の時間発展をよく再現できる(図5(c)実線)。すなわち、テラヘルツ波によって、電子的分極だけでなく構造も高速に制御できることがわかった。テラヘルツ電場による強誘電分極の超高速制御は、有機物質、無機物質を通じて本研究が初めての例である [論文投稿中]。

また、室温強誘電体であるクロコロン酸において、二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ が非常に大きいことや [文献①]、光による高効率の分極制御が可能であることを実証した。

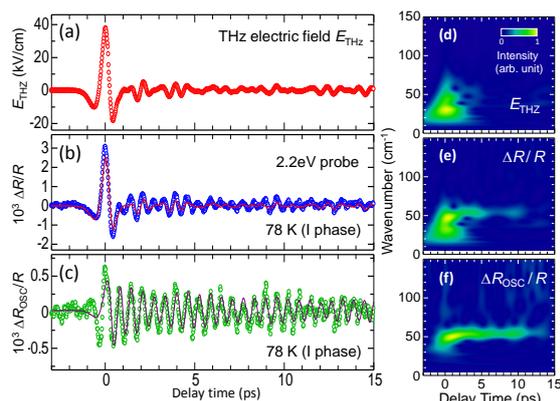


図5 (a) THz 電場 E_{THz} 、(b) 反射率変化 $\Delta R/R$ と E_{THz} (実線)、(c) 反射率変化の振動成分 $\Delta R_{\text{osc}}/R$ と解析 (実線)、(d-f) E_{THz} 、 $\Delta R/R$ 、 $\Delta R_{\text{osc}}/R$ の時間分解フーリエスペクトル。

(3) 電荷秩序絶縁体における光誘起相転移の赤外 10 fs 分光

モット絶縁体や電荷秩序系で見られる光誘起絶縁体-金属転移は、有機分子性物質の光誘起相転移のもう一つの代表例である。その中でも、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ は、1光子あたり200分子を越える高効率の光誘起金属化が生じることが、中赤外とテラヘルツ域における過渡分光により明らかにされている。しかし、その初期過程は、電子的過程であるがゆえに極めて速く、通常の100 fsクラスの時間分解能の分光では観測できなかった。本研究では、近赤外12 fsパラメトリック増幅器を用いたポンプ-プローブ分光測定により、この系における光誘起絶縁体-金属転移

の初期過程を明らかにした[文献⑧]。具体的には、電荷秩序の融解を反映する反射率変化の時間発展を解析することによって、その高周波成分のスペクトログラム（振動数の時間変化）を得た。スペクトログラムから切り出した振動スペクトルの形状を、図 6 に示す。これを定常状態の電子スペクトルと比較することによって、電荷秩序の光融解（金属化）が、i) 電荷秩序状態にある電荷のコヒーレントな振動、ii) その電荷の振動と BEDT-TTF 分子中央部の C=C 伸縮振動（ ν_3 モード）、分子のブリージングなどの分子内振動モードとの相互作用、によって生じることがわかった。強相関電子系における電子状態のコヒーレント振動 i) を捉えたのは、本研究が初めての例である。

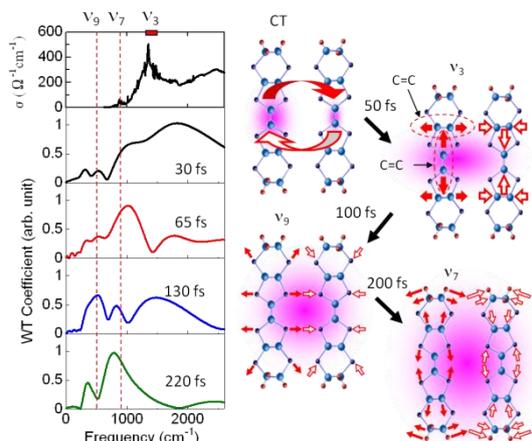


図 6 振動成分のスペクトルの時間変化と対応する電荷と分子振動の概念図。

(4) 擬一次元スピン密度波系及び二次元電荷秩序系のテラヘルツ分光と光誘起相転移

分子性導体が低温下で示す SDW 状態、電荷秩序状態といった様々な電子相における 1 粒子励起や集団モードの励起は、多くの場合、テラヘルツ帯に存在する。そこで、本研究では、分子性導体において、テラヘルツ帯の電磁応答を精密に調べることにより、基底状態の秩序形成ダイナミクス、光励起による相転移ダイナミクスを調べることを目的とした。

まず、擬一次元系である $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ において、反射型テラヘルツ時間領域分光を用いて、光学伝導度の温度依存性を測定した。その結果、温度低下に伴い SDW 相が発達する様子を SDW ギャップの観測から捉えることに成功した。光学伝導度スペクトルには、直流電気抵抗に金属的な温度依存性が見られる転移温度 $T_{\text{SDW}} = 12.1 \text{ K}$ 直上でもギャップ構造が残存する兆候が見られる。このことは、直流電気抵抗は SDW の 3 次元的長距離秩序の形成を反映するのに対し、光学伝導度スペクトルに現れるギャップ構造は SDW の短距離相関を反映していると解釈される [文献⑨]。

次に、光励起による SDW 秩序の破壊と秩序回復のダイナミクスを、ピコ秒からナノ秒の時間領域で調べた。エネルギー 1.5 eV の近赤外フェムト秒パルス照射したところ、転移温度 T_{SDW} より十分低温の 4.2 K では、光励起後 3 ps 以内に SDW ギャップは収縮し、約 50 ps でほぼ光励起前の状態に戻るということがわかった (図 7)。これは、光励起によって高密度に生成された準粒子の再結合緩和時間に対応する。この緩和時間は、温度上昇とともに増大し、転移温度 $T_{\text{SDW}} = 12.1 \text{ K}$ に向かって発散する臨界的な振る舞いを示すことがわかった [文献⑨]。

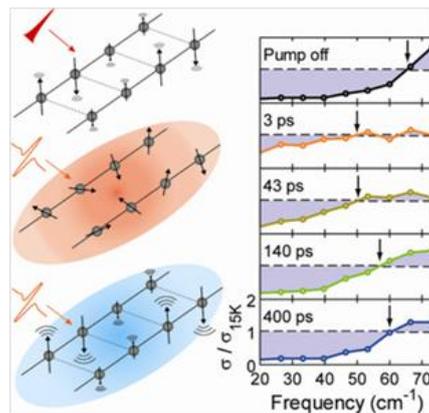


図 7 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ の光学伝導度スペクトルとその光励起後の変化 (4 K)。

続いて、電荷秩序系である擬二次元有機導体 $\theta\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{CsZn}(\text{SCN})_4$ のテラヘルツ分光を行った。テラヘルツ帯の複素誘電率の測定に初めて成功し、20 K 以下での急速な電荷秩序の発達に伴う光学伝導度ギャップを観測するとともに、高温金属相領域における高周波電荷ダイナミクスが不良金属的振る舞いを示すことを明らかにした。

さらに、系に余剰のエネルギーを与えることなく、高密度の準粒子励起を行い、光励起とは異なる新たな非平衡物質相の生成とそのダイナミクスを観測することを目指し、テラヘルツ波を励起とプローブの両者に用いるポンプ・プローブ分光測定系の構築を行った。 $\theta\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{CsZn}(\text{SCN})_4$ に対する測定を進め、テラヘルツ励起と光励起で異なるダイナミクスを観測することに成功した。

(5) 擬二次元分子性導体におけるフェルミ液体状態と準粒子特性の研究

分子性導体の電子構造は、これまで主として抵抗・磁化の磁気振動成分やその角度依存性から議論されてきた。これらの実験手法は基底状態におけるフェルミ面の解明に重要な役割を果たす一方、バンド構造や準粒子特性をはじめ有限エネルギー及び温度における電子構造の測定を不得手としている。強相関効果、電子格子相互作用や低次元性によ

て多彩な電子物性を発現する分子性導体群の研究において、分光学的手法による電子構造の解明は重要な課題である。本研究では、真空紫外レーザー光源を用いた角度分解光電子分光法により、世界で初めて擬二次元分子性導体のバンド構造やフェルミ面を直接観測することに成功した。得られた電子構造について第一原理計算との定量的な比較を行うとともに、フェルミ液体状態を特徴づける準粒子特性を明らかにした [文献②]。

対象とした (BEDT-TTF)₃Br (pBIB) (図 8(a)) は、低温まで高い伝導度を有する擬二次元の金属である。角度分解光電子分光により得られたフェルミ面 (図 (b)) は二次元的な楕円形状であり、過去にシュブニコフドハース測定で得られたものと一致する。観測されたバンド構造 (図 (c)) を第一原理計算と比較すると、フェルミ準位以下 3 本目のバンドのみエネルギー位置が深く、計算で再現されていないことが解る。一方、フェルミ準位を過るバンド (図 (d)) を計算と比較すると、フェルミ準位以下 40 meV 近傍から折れ曲がり、傾きが一致しなくなる様子が観測された。この分散関係から自己エネルギーを算出したところ、電子が 40 meV の分子振動との相互作用を繰り返した上で、エネルギーの二乗に比例した散乱確率を有するフェルミ液体として振る舞うことが解った。本結果は、分子性導体の電子構造を研究する上でレーザー光電子分光が極めて有効であることを示すものである。

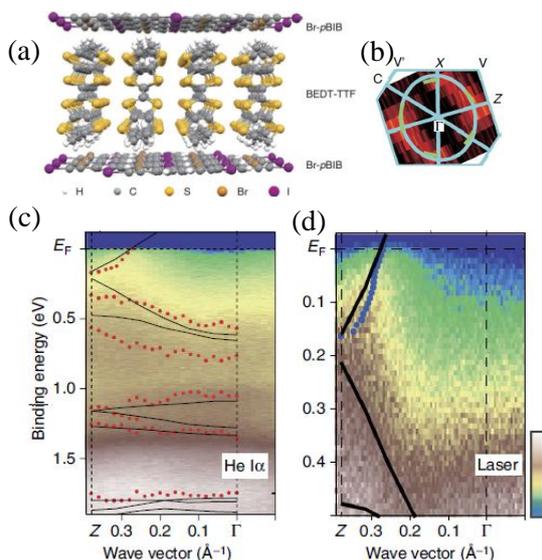


図 8 (a) (BEDT-TTF)₃Br (pBIB) の結晶構造、および、角度分解光電子分光により得られた (b) フェルミ面、(c) バンド構造、(d) フェルミ準位近傍の準粒子分散。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 50 件)

- ① R. Sawada, H. Okamoto (9 名 9 番目),
“Large second-order optical non-

linearity in a ferroelectric molecular crystal of croconic acid with strong intermolecular hydrogen bonds”, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 162901-1-4 (2013). [査読有] DOI:org/10.1063/1.4802727

- ② T. Kiss, K. Ishizaka (12 名 7 番目),
“Quasiparticles and Fermi liquid behavior in an organic metal”, *Nature Commun.* **3**, 1089-1-6 (2012). [査読有] DOI:10.1038/ncomms2079

- ③ S. Tao, H. Okamoto (11 名 11 番目),
“Relaxation dynamics of photoexcited excitons in rubrene single crystals using femtosecond absorption spectroscopy”, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 097403-1-5 (2012). [査読有] DOI:10.1103/PhysRevLett.109.097403

- ④ T. Miyamoto, H. Uemura, and H. Okamoto,
“Role of Coulomb Interactions and Spin-Peierls Dimerizations in Neutral-to-Ionic Phase Transition Investigated by Femtosecond Reflection Spectroscopy”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 073703-1-4 (2012). [査読有] DOI: 10.1143/JPSJ.81.073703

- ⑤ 岡本 博, 上村紘崇, “強相関擬 1 次元電荷移動錯体における光誘起相転移の超高速ダイナミクス”, *固体物理* **46**, 617-640 (2011). [査読有]

- ⑥ S. Wall, H. Okamoto (13 名 11 番目),
“Quantum interference between charge excitation paths in a solid-state Mott insulator”, *Nature Physics* **7**, 114-118 (2011). [査読有] DOI:10.1038/nphys1831

- ⑦ H. Uemura, and H. Okamoto, “Direct Detection of the Ultrafast Response of Charges and Molecules in the Photo-induced Neutral-to-Ionic Transition of the Organic Tetrathia fulvalene-*p*-Chloranil Solid”, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 258302-1-4 (2010). [査読有] DOI:10.1103/PhysRevLett.105.258302

- ⑧ Y. Kawakami, S. Iwai (10 名 6 番目),
“Early-Stage dynamics of Light-Matter Interaction Leading to the Insulator to metal Transition in a Charge Ordered Organic Crystal”, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 246402-1-4 (2010). [査読有] DOI:10.1103/PhysRevLett.105.246402

- ⑨ S. Watanabe, R. Shimano (4 名 4 番目),
“Observation of ultrafast photo-induced closing and recovery of the spin-density-wave gap in (TMTSF)₂PF₆”, *Phys. Rev. B* **80**, 220408-1-4(R) (2009). (Editors’ suggestion) [査読有] DOI:10.1103/PhysRevB.80.220408

- ⑩ H. Kishida, H. Okamoto (4名4番目),
“Ferroelectric nature and real-space
observations of domain motions in the
organic charge-transfer compound
tetrathiafulvalene-p-chloranil”, Phys.
Rev. B **80**, 205201-1-7 (2009). [査読有]
DOI:10.1103/PhysRevB.80.205201
- ⑪ Y. Kawakami, S. Iwai (7名2番目),
“Optical Modulation of Effective
On-Site Coulomb Energy for the Mott
Transition in an Organic Dimer
Insulator”, Phys. Rev. Lett. **103**,
066403-1-4 (2009). [査読有]
DOI:10.1103/PhysRevLett.103.066403

[学会発表] (計 220 件)

- ① 岡本 博, “光誘起相転移の実験”、日本物理学会2013年第68回年次大会シンポジウム、2013/3/26-29、広島大学(招待講演)
- ② H. Okamoto, T. Miyamoto, and H. Yada
“Large and ultrafast electronic
responses to terahertz electric fields
in correlated electron materials”,
Electronic States and Phases Induced by
Electric or Optical Impacts
(IMPACT2012), 2012/9/10-14, Orsay
(France) (invited).
- ③ 岡本 博, “光誘起相転移における電荷と分子の超高速ダイナミクス”、日本物理学会67回年会シンポジウム、2012/3/24-27、関西学院大学(招待講演)
- ④ H. Okamoto, “Ultrafast dynamics of photoinduced phase transitions in correlated electron oxides”,
International Research School and
Workshop on Electronic Crystals
(ECRYS2011), 2011/8/15-27, Cargèse
(France) (invited).
- ⑤ H. Okamoto, “Ultrafast dynamics of photoinduced transitions in 1D organic molecular compounds”, 4th Int. Conf. on Photoinduced Phase Transitions and Cooperative Phenomena (PIPT4), 2011/6/28-7/2, Wroclaw (Poland) (invited).
- ⑥ H. Okamoto, H. Uemura (4名1番目),
“New Aspects of Photoinduced Neutral to Ionic Phase Transitions in Organic Molecular Compounds”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM 2010), 2010/7/4-9, Kyoto International Conference Center (invited).

[図書] (計 2 件)

- ① H. Okamoto, “Ultrafast photoinduced phase transitions in one-dimensional organic correlated electron systems”,

Transworld Research Network, Molecular
Electronic and Related
Materials-Control and Probe with Light,
59-97 (2010)

[その他] ホームページ

岡本 博
<http://pete.k.u-tokyo.ac.jp/>
岩井 伸一郎
<http://femto.phys.tohoku.ac.jp/>
島野 亮
http://thz.phys.s.u-tokyo.ac.jp/toppage_j.htm
石坂 香子
<http://ishizaka.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡本 博 (OKAMOTO HIROSHI)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授
研究者番号: 40201991

(2) 研究分担者

岩井 伸一郎 (IWAI SHINICHIRO)
東北大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 60356524
島野 亮 (SHIMANO RYO)
東京大学・大学院理学系研究科・准教授
研究者番号: 40262042
石坂 香子 (ISHIZAKA KYOKO)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号: 20376651

(3) 連携研究者

松崎 弘幸 (MATSUZAKI HIROYUKI)
産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・研究員
研究者番号: 80422400
辛 埴 (SHIN SHIK)
東京大学・物性研究所先端分光研究部門・教授
研究者番号: 00162785
Chainani Ashish
理化学研究所・放射光科学研究センター・専任研究員
研究者番号: 80425636
伊藤 弘毅 (ITOH HIROTAKA)
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号: 70565978
米満 賢治 (YONEMITSU KENJI)
中央大学・理工学部・教授
研究者番号: 60270823
恩田 健 (ONDA KEN)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・特任准教授
研究者番号: 60272712