

自己評価報告書

平成23年 4月20日現在

機関番号：12601

研究種目：新学術領域研究

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. 研究計画の概要

分子性(半)導体の特徴的な電子相（金属、電荷秩序、電荷密度波(CDW)、スピン密度波(SDW)、モット絶縁体、等）の出現には、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、その転移点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有効な方法の一つが光励起である。超短パルスレーザー光を照射すると、分子内電子励起や分子間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考えられる。光による相転移の機構を解明するには、短寿命の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る。本研究では、各種分子性(半)導体に、高時間分解能ポンププローブ分光、テラヘルツ(THz)時間領域分光、レーザー光電子分光を適用し、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のダイナミクスの精密検出を行い、その機構を解明する。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実現を目指す。

2. 研究の進捗状況

・時間幅 15 フェムト秒のパルスを用いた時間分解分光手法を確立した。分子性結晶の光誘起相転移の代表例である TTF-CA の光誘起中性→イオン性転移の初期過程の検出に成功した。光照射後 20 フェムト秒以内に多重

電荷移動過程によって中性状態がイオン性状態に転換し、その後複数の分子変形によってイオン性状態が安定化するとともに更に分子価数が変化することが明らかとなった。

・時間幅 12 フェムト秒の赤外パルスを用いて、二次元分子性物質の光誘起絶縁体→金属転移の初期過程の検出に成功した。電荷秩序絶縁体(α -(ET)₂I₃)では、クーロン反発によって凍結した電荷が位相をそろえて高速に振動することにより金属へ転移する。一方、ダイマーモット絶縁体(κ -(d-Br)₂[Cu(CN)₂]Br)では、金属への転移は、分子の変形や変位の後に生じることがわかった。

・高空間分解能の反射型 THz 時間領域分光測定系を開発し、(TMTSF)₂PF₆ の SDW ギャップの観測に成功した。さらに、光誘起絶縁体→金属転移のダイナミクスを調べ、光による SDW の擾乱と回復の過程を明らかにした。

・THz 光照射による大振幅の分子間振動や集団モード励起を使った新規電子相制御の実現を目指し、高強度 THz 光源の開発を行った。

・レーザー光電子分光を用いることにより、二次元分子性導体(ET)₃Br(pBIB)および一次元分子性導体(TMTSF)₂PF₆ において、世界で初めて角度分解測定によるバンド分散やフェルミ面の直接観測に成功した。高精度の測定により、近藤効果や電子状態のクロスオーバーなど、これまで分子性導体では皆無だった多体/相関効果の議論が可能となった。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

得られた成果は、以下(1-3)の様に要約される。何れも世界に先駆けて得られた当該分野において極めて重要な結果である。特に、(1)

については、すでに当初の最終目標を上回る成果が得られている。

- (1) 15 フェムト秒以下の可視・赤外超短パルスを用いた時間分解能分光法の確立→光誘起中性—イオン性転移および絶縁体—金属転移における電荷や分子ダイナミクスの直接観測と光誘起相転移機構の解明。
- (2) 時間分解テラヘルツ分光法の確立→光誘起絶縁体—金属転移におけるギャップの変化の直接観測。
- (3) レーザー光電子分光法の確立→バンド分散、フェルミ面の観測と電子構造の解明。

4. 今後の研究の推進方策

高時間分解分光については、10 フェムト秒以下のパルスや位相を制御したパルスを用いた過渡測定の実現を検討する。THz 分光については、高強度パルスによる電子相制御の実現を目指す。レーザー光電子分光については、電子構造の解明を進めるとともに、時間分解測定による光応答の直接観測を目指す。

5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕(計 28 件)

- ① H. Uemura and H. Okamoto, “Direct Detection of the Ultrafast Response of Charges and Molecules in the Photoinduced Neutral-to-Ionic Transition of the Organic Tetrathiafulvalene-*p*-Chloranil Solid”, *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 258302:1-4 (2010). (査読あり)
- ② Y. Kawakami, T. Fukatsu, Y. Sakurai, H. Unno, H. Itoh, S. Iwai, T. Sasaki, K. Yamamoto, K. Yakushi, and K. Yonemitsu, “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). (査読あり)
- ③ S. Watanabe, R. Kondo, S. Kagoshima, and R. Shimano, “Observation of ultrafast photoinduced closing and recovery of the spin-density-wave gap in (TMTSF)₂PF₆”, *Phys. Rev. B* **80**, 220408(R):1-4 (2009) [Editor's suggestion]. (査読あり)
- ④ Y. Kawakami, S. Iwai, T. Fukatsu, M. Miura, N. Yoneyama, T. Sasaki, and N. Kobayashi, “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). (査読あり)
- ⑤ H. Kishida, H. Takamatsu, K. Fujinuma, and H. Okamoto, “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). (査読あり)

〔学会発表〕(計 126 件)

- ① R. Shimano, “Intense THz light and matter interaction in low dimensional electron systems”, The 3rd International Symposium on Interdisciplinary Materials Science 2011, Tsukuba, Japan, March 9-10, 2011. (invited)
- ② H. Okamoto, “New Aspects of Photoinduced Neutral to Ionic Phase Transitions in Organic Molecular Compounds”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, Kyoto, Japan, July 4-9, 2010. (invited)
- ③ S. Iwai, “Ultrafast IR and THz Spectroscopy of Photoinduced Insulator to Metal Transition in Highly Correlated Organic System”, International Conference on Dynamic Processes of Photo-Excited State in Solids 2010 (DPC'10), Argonne National Laboratory, USA, June 25, 2010. (Invited)
- ④ H. Okamoto and H. Uemura, “Ultrafast Dynamics of Photoinduced Neutral to Ionic Transitions in Organic Molecular Compounds”, RIKEN Workshop on “Emergent Phenomena of Correlated Materials”, RIKEN, Wako, Japan, December 2-4, 2009. (Invited)

〔図書〕(計 4 件)

- ① S. Iwai, H. Nakaya, and Y. Kawakami, “Ultrafast photo-induced insulator to metal transition in layered BEDT-TTF based salts”, Molecular Electronic and Related Materials; Control and Probe with Light, pp.37-58, (Ed. T. Naito, Transworld Research Network, Kerala, India, 2010) (査読あり)
- ② H. Okamoto, “Ultrafast photoinduced phase transitions in one-dimensional organic correlated electron systems”, Molecular Electronic and Related Materials; Control and Probe with Light, pp.59-97, (Ed. T. Naito, Transworld Research Network, Kerala, India, 2010). (査読あり)
- ③ 岡本 博, “有機半導体における光誘起相転移の超高速ダイナミクスとコヒーレント振動”, 「強光子場科学の最前線 2」強光子場科学研究懇談会 pp.123-138 (2009). (査読あり)

〔その他〕

- ・ ホームページ <http://pete.k.u-tokyo.ac.jp/>
- ・ 新聞報道 (計 4 件)
- ① 日経産業新聞 11 面 2009/8/25 「有機絶縁体、弱レーザーで伝導化、高速情報処理に活用」
- ② 科学新聞 2 面 2010/12/3 「光誘起相転移現象の最初の瞬間キャッチ」