

光誘起中性イオン性転移における超高速電荷・格子ダイナミクス

東京大学新領域創成科学研究科 上村紘崇

交互積層型の有機電荷移動錯体 **TTF-CA** は中性相とイオン性相の間を光照射によってスイッチングできることが知られている。**TTF-CA** の光誘起中性イオン性転移の機構に関しては、これまでに理論と実験の両面から詳細な研究がなされている[1-4]。特に、近年の時間分解能 200 fs の時間分解反射分光測定の結果から、電子間相互作用による電荷移動過程に引き続いて二量体格子変位が誘起されるという相転移ダイナミクスが予想されている。

本研究会では、最近の時間分解能約 20 fs の近赤外-可視時間分解分光測定により得られた結果をもとに、**TTF-CA** の光誘起中性イオン性転移の初期過程および分子内振動を介した電荷移動ダイナミクスについて議論する。図は **TTF⁺** の分子内遷移をプローブとした場合の、90 K での光誘起中性イオン性転移における反射率変化の時間発展である。光照射直後の反射率の増大と、それに続く複雑な振動構造が観測された。光照射直後の反射率の増大は電子のトランスファーエネルギー (0.2 eV) の時間スケール (20 fs) と同程度で生じている。このことは、格子変形より先に、電荷の移動によってドメイン的なイオン性状態が生成されることを示している。コヒーレント振動は、二量体化に対応する分子間振動モードに加えて **TTF**、**CA** の分子内振動モードで構成されている。このことから、分子の変形が、イオン性状態を安定化させるとともに分子間の電荷移動量を大きく変調することが分かる。

また、置換体 **DMTTF-(2,6)QBr₂Cl₂** は、化学圧力効果によって中性相からイオン性相への温度相転移を生じず、かつ低温で量子常誘電性を示すことが報告されている。この系では、光誘起イオン性ドメインのまわりの広い範囲にわたって位相がそろった二量体格子変位が生じ、その格子変位に対応する巨大コヒーレント振動が生じることがわかった。発表では、この系の光誘起 NI 転移の詳細についても報告する予定である。

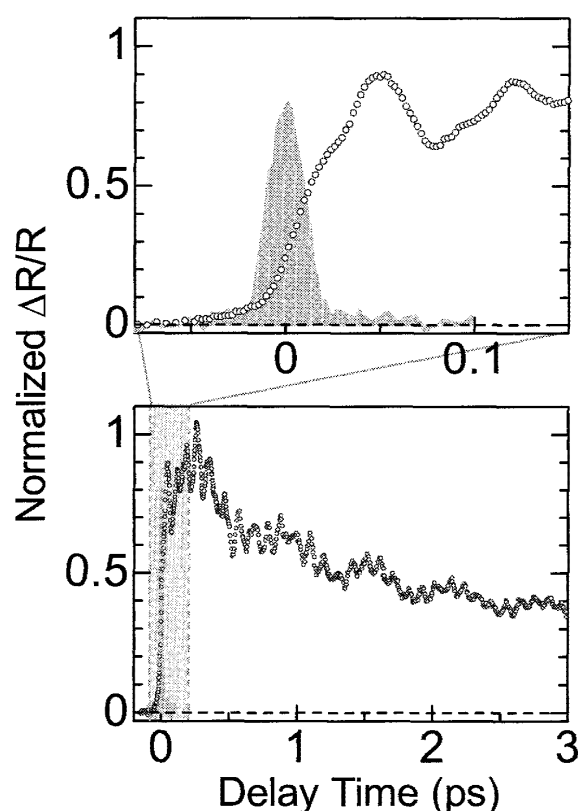


図. 時間分解能 20 fs ポンププローブ分光測定により得られた光誘起中性イオン性転移ダイナミクス

- [1]S. Koshihara et al., PRB 42, 6853 (1990)
- [2]H. Okamoto et al., PRB 70, 165202 (2004)
- [3]S. Iwai et al., PRL 96, 057403 (2006)
- [4]K. Iwano, PRL 97, 226404 (2006)