

一次元遷移金属錯体における光誘起相転移の超高速ダイナミクスとその制御

物質系専攻 086006 太田 康公

指導教員：岡本 博（教授）

キーワード：光誘起相転移、強相関電子系、超高速現象

【背景】

近年、超短パルスレーザー技術の発達により、フェムト秒パルスレーザーの物性研究への応用が進んでいる。その中でも特に発展してきている分野として、光誘起相転移が挙げられる。光誘起相転移とは、光を物質に照射することによって作られた電子励起状態が、物質に内在する電子-格子相互作用や電子-電子相互作用を介して、マクロな相転移に発展する現象である。この光誘起相転移により、屈折率や吸収係数などの光学定数が高速に変化するような物質は、光で光を制御する光スイッチング素子の良質な材料になる可能性がある。

本研究は、この「応答の高速性」と「光スイッチング」を対象に行った。扱った物質は、一次元物質であるハロゲン架橋遷移金属錯体である。ハロゲン架橋遷移金属錯体は、遷移金属とハロゲンが交互に並んだ一次元鎖を形成している。一般に、この物質は、金属が Ni の場合は各金属サイトが 3 価のモットハバード (MH) 状態となり、金属が Pd、Pt の場合は 2 価と 4 価の金属サイトが交互に並んだ電荷密度波 (CDW) 状態となる。本研究で用いた物質は、金属が Pt である $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{I}]_2$ (chxn: cyclohexanediamine) と金属が Pd である $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}_2](\text{C}_5\text{-Y})_4(\text{H}_2\text{O})$ (en: ethylenediamine, C₅-Y: dipentyl sulfosuccinate) である。

$[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{I}]_2$ においては光誘起 CDW-MH 相転移が観測されており、その相転移の過程についてはパルス幅 130 fs、時間分解能 180 fs のポンプ・プローブ分光測定によって、その全容がほぼ解明されている[1]。その結果をふまえて、光励起によって MH ドメインが生成する過程は、図 1 の 2 通り考えられる。(a)は、Pt 間クーロン反発によって、まず Pt³⁺サイトができ、その後に歪んでいたヨウ素が安定位置に向かって一斉に動き出すという描像である。この場合、相転移に要する時間は Pt 間のトランスファーエネルギー程度であると考えられるので、およそ 10 fs と見積もられる。(b)は、光励起によって、まず Pt³⁺サイト対が生じることで、ヨウ素の安定位置が変わり、歪みが解消する方向に移動する。その結果、Pt サイトのエネルギーが変調を受け、Pt³⁺サイトが生じていくというものである。このとき、相転移に要する時間は、ヨウ素の振動周期の 4 分の 1 程度と考えられ、これはおよそ 80 fs である。しかし、180 fs という時間分解能では、この(a)と(b)を区別することができない。そこで、本研究では、非同軸の OPA(NOPA)を使用することで、パルス幅 25 fs、時間分解能約 35 fs のポンプ・プローブ分

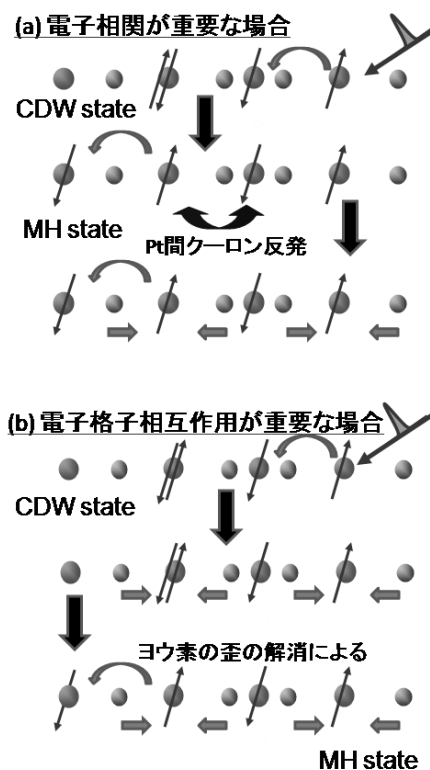


図1 $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{I}]_2$ の光誘起相転移の初期過程の二つの可能性

光測定を行うことで、MH ドメインの生成過程を明らかにすることを目的とした。

[Pd(en)₂][Pd(en)₂Br₂](C₅-Y)₄(H₂O)は、例外的に、金属が Pd にも関わらず温度によって MH 状態と CDW 状態のどちらの状態もとることができる物質であり、その転移温度は 205 K である[2]。この物質において、転移温度以上では光誘起 CDW-MH 相転移が観測されており[3]、転移温度以下では、光誘起 MH-CDW 相転移が観測されている[4]。そこで、本研究ではエネルギーの違う二つのパルスを用いて、MH→CDW→MH 相転移を起こすことを目的とした。

[実験方法]

本研究では、時間分解能約 35 fs のポンプ・プローブ分光測定と、時間分解能 ~180 fs のダブルポンプパルスを用いたポンプ・プローブ分光測定を行った。後者の模式図を、

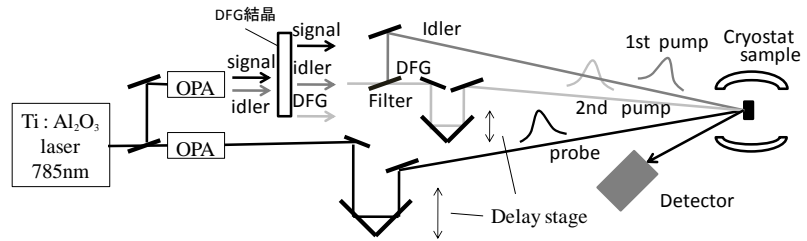


図 2 ダブルポンプパルスを用いたポンプ・プローブ分光測定の模式図

図 3 に、[Pt(chxn)₂I]I₂ の反射率 R、ΔR、ε₂、Δε₂ スペクトルを示す。ΔR、Δε₂ は、時間分解能 180 fs のポンプ・プローブ測定によって得られたものである。本実験のポンプ光は 2.0 eV、プローブ光は 0.75 eV とした。このプローブエネルギーは、図 3(b) からわかるように正の反射率変化が観測されることが考えられるエネルギーである。

図 4 に、[Pd(en)₂][Pd(en)₂Br₂](C₅-Y)₄(H₂O) の 12 K における ε₂ スペクトルと共鳴励起後の過渡 ε₂ スペクトルを示す。この過渡 ε₂ スペクトルは MH 状態の ε₂ スペクトルと過渡 CDW 状態の ε₂ スペクトルの和で構成されていると考えられる。本実験では、まず MH → CDW 相転移を引き起こす励起光 (1st pump) のエネルギーを 0.64 eV にした。次に、生じた CDW 相を MH 相に戻すための励起光 (2nd pump) のエネルギーは 0.29 eV を選択した。2nd pump のエネルギーは、過渡 CDW 相を励起すると同時に MH 相を励起して過渡 CDW 相を生成しないエネルギーである必要があることを考慮して決定した。この二つのポンプパルスは、OPA から出る signal 光と idler 光を非線形結晶に入射することで発生する差周波である DFG 光と、DFG 光の発生に使われなかった idler 光をフィルターで分離することにより得た。probe 光は過渡 CDW の生成量を検出できるように 0.4 eV を選択した。

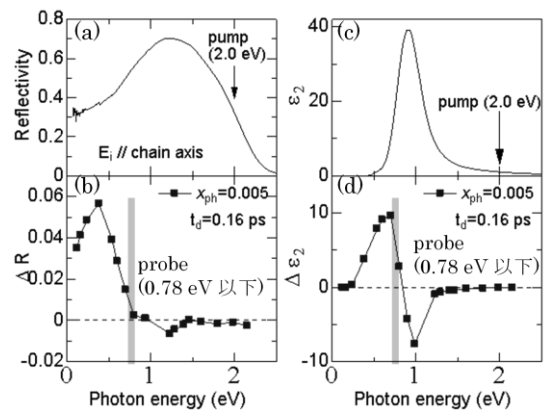


図 3 (a)[Pt(chxn)₂I]I₂ の反射率スペクトル(b)反射率変化スペクトル(c)ε₂ スペクトル(d)Δε₂ スペクトル

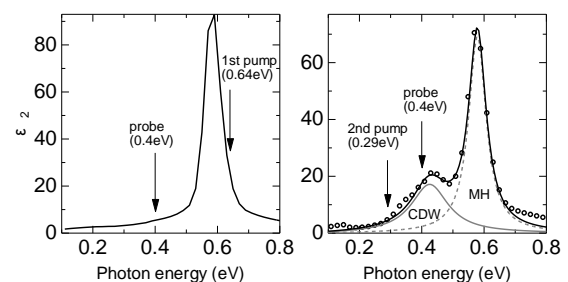


図 4 (a) ε₂ スペクトル(12 K) (b)共鳴励起後の過渡 ε₂ スペクトル

[実験結果]

図5に、 $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{I}]_2$ のポンプ・プローブ分光測定の結果を示す。正に信号が立ち上がり振動を伴いながら減衰していく様子が観測された。この正の信号は、CDW-MH相転移が起こったことを示している。また、この振動は、周波数が 100 cm^{-1} であり、CDW-MH相転移に伴うヨウ素の対称伸縮振動によるものである。この時間発展を、フィッティングによって解析した。図5の実線は信号が瞬時に立ち上がった場合で、破線は立ち上がりに80 fsを要するとした場合である。時間原点付近を拡大した図(b)を見ると、実線の方が実験結果を良く再現する。この結果より、CDW-MH相転移においては、図1(a)の描像が正しいものと考えられる。

図6に、 $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}_2](\text{C}_5\text{-Y})_4(\text{H}_2\text{O})$ のダブルパルスポンプ・プローブ分光測定の結果を示す。Aは1st pumpだけを照射した場合、Bは1st pump照射後5 psしてから2nd pumpを照射した場合、Cは2nd pumpだけを照射した場合である。

挿入図は、BとAの強度比である。この図を見ると、2nd pump照射直後に反射率が減少し、その後およそ1 nsまでB/Aは一定(~ 0.72)である。このことから、2nd pumpを照射することによって、1st pumpによって生じた過渡CDW相の3割を瞬時にMH相に戻すことができたと考えられる。

[まとめ]

NOPAを用いたポンプ・プローブ分光測定を行うことで、CDW状態にある $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{I}]_2$ における光励起によるMHドメインの生成は、電子格子相互作用ではなく、電子間相互作用に支配されていることがわかった。さらに詳細にMHドメイン生成の初期過程を明らかにするには、より高い時間分解能での測定が必要であると考えられる。

また、ダブルパルス励起の実験を行うことで、部分的(~ 3 割)にはあるが、高速の光スイッチングに成功した。この効率を上げるには、より適当なポンプエネルギーを選択する必要があると考えられる。

[参考文献]

- [1] K. Kimura *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 075116 (2009).
- [2] S. Takaishi *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 12080 (2008).
- [3] M. Iwata 物理学会 2007年秋季大会 22aTK-5.
- [4] H. Matuzaki 物理学会 2008年春季大会 24aYH-5.

[学会発表]

物理学会 2008年秋季大会 「臭素架橋Pd錯体における光誘起モットハバードー電荷密度波相転移のダイナミクスとその制御」 他3件

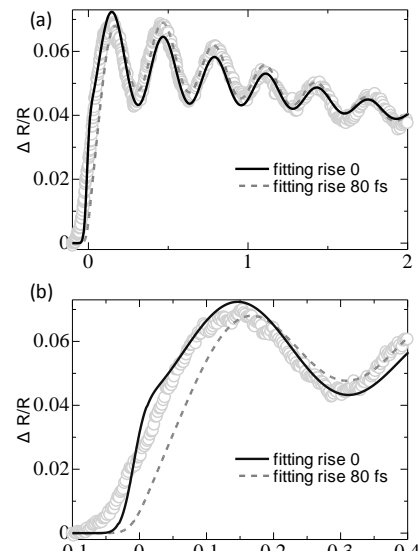


図5 $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{I}]_2$ における2.0 eVポンプの際の反射率変化のダイナミクス(b)は(a)の時間原点付近の拡大図

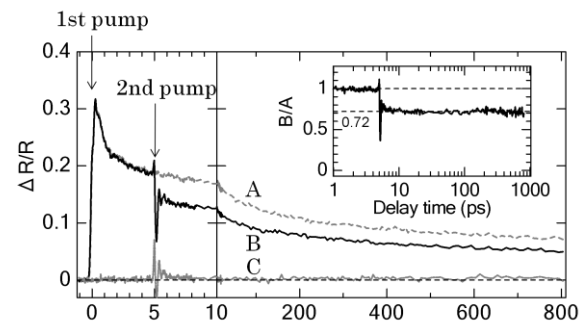


図6 ダブルパルスポンプ・プローブ分光測定の結果