

有機電荷移動錯体における光誘起中性—イオン性転移の 超高速ダイナミクスとその電場制御に関する研究

物質系専攻 47096037 浜本 貴紀
指導教員：岡本 博（教授）

キーワード：光誘起相転移、有機電荷移動錯体、フェムト秒レーザー分光

研究背景

光誘起相転移とは、物質に光照射することで生成された電子励起状態が、電子-電子相互作用や電子-格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。光誘起相転移はその超高速性と高効率性から、光スイッチング素子や光メモリ素子への応用が期待されている。

本研究では、DMTTF-QBr_nCl_{4-n} (n = 0-4) の一つである、DMTTF-(2,6)QBr₂Cl₂ を対象物質とした。DMTTF-QBr_nCl_{4-n} (n = 0-4) は、ドナー分子(D : DMTTF=4,4'-dimethyl-tetrathiafulvalene) とアクセプター分子(A : QBr_nCl_{4-n} (n = 0-4)=tetrahalo-p-benzoquinones) が分子面を合わせるように交互に積層した交互積層型の電荷移動錯体であり、電子はπ軌道の重なりのある積層軸方向に移動しやすい擬一次元電子系である。電荷移動錯体は、その電荷移動状態から中性(N)とイオン性(I)に大別される。中性相では、電子は図1(a)のような配置を取り、DA間の電荷移動量ρは0に近い値をとる。一方、イオン性相では、図1(b)のような電子配置を取り、電荷移動量ρは1に近い値をとる(トランスファーエネルギーが存在するため、電荷移動量ρは、実際には0 < ρ < 1 の中途半端な値をとる)。イオン性相では、各分子にスピが生じるため、スピンパイエルス機構が働き、分子は二量体化を起こす。イオン性相においては、この二量体化によってDAの交互積層鎖上に分極が生じ、この分極が三次元的な秩序構造を形成することにより(反)強誘電性が発現する。

図1(c)はDMTTF-QBr_nCl_{4-n} (n = 0-4) の誘電率の温度依存性である[1,2]。n = 0 の錯体であるDMTTF-QCl₄においては、65 K付近に鋭いピークが観測されており、温度変化によって中性—イオン性転移が起きることが分かる。このQCl₄のClをBrに置換していくと、DA間距離が長くなり、マーデルングエネルギーが減少するため、中性状態がより安定化し転移温度が低下する。これにより、n = 2(2,6), n = 3, n = 4 の錯体においては、最低温においても明瞭な転移を起こさず、基本的に中性状態が安定になっている。また、DMTTF-(2,6)QBr₂Cl₂では、εは低温で約180という大きな値で飽和する。これは量子常誘電性に特徴的な挙動である。

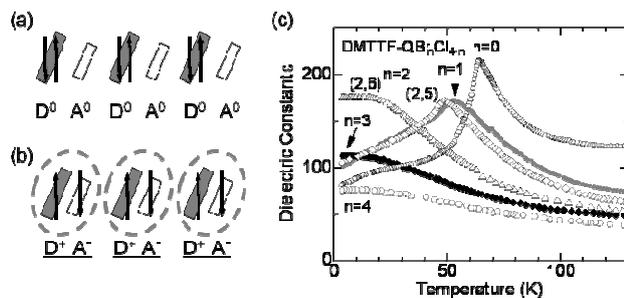


図1 (a,b) 中性状態(a)とイオン性状態(b)における電子配置
(c) 誘電率の温度依存性

DMTTF-(2,6)QBr₂Cl₂における超高速分光測定

目的と実験方法

これまでに、時間分解能~180 fs の反射型ポンプ・プローブ分光測定によって、DMTTF-(2,6)QBr₂Cl₂ の光誘起中性—イオン性転移のダイナミクスが調べられている[3]。しかし、この系のトランスファーエネルギー t (~0.2 eV) と分子内振動の振動数は、それぞれ時間スケールにして~20 fs と 20 fs~100 fs に相当するため、時間分解能~180 fs の測定では電荷移動や分子内振動のダイナミクスを直接観測することはできない。本実験では、電荷・格子・分子の超高速ダイナミクスの直接観測を目指し、20 fs レーザーパルスを用いて、ポンプ・プローブ分光測定を行った。

図2に本研究の実験系の概略図を示す。光源には、Ti:sapphire レーザー(波長 795 nm, パルス

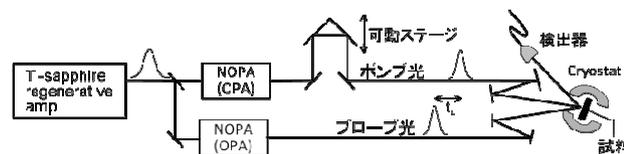


図2 ポンプ・プローブ分光測定の概略図

幅 130 fs, 繰り返し周波数 1 kHz)を用いた。光源からの光を、試料を励起するためのポンプ光と測定用のプローブ光に分け、それぞれを非同軸オプティカルパラメトリックアンプ(NOPA)に導いた。これにより、パルス圧縮された 0.94 eV (電場 $E//DA$)のポンプ光と 2.2 eV ($E \perp DA$)のプローブ光を得た。図 3 には、DMTTF-(2,6)QBr₂Cl₂ の偏光反射スペクトルとポンプ光およびプローブ光のスペクトル範囲を示す。ポンプ光は電荷移動遷移を励起しており、プローブ光は電荷移動量 ρ の変化に敏感な分子内遷移のスペクトル変化をプローブしている。本実験系の時間分解能は、約 32 fs である。

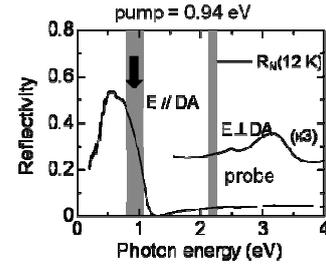


図 3 DMTTF-(2,6)QBr₂Cl₂ における偏光反射スペクトルとポンプ光・プローブ光のスペクトル範囲

実験結果

図 4(a)は DMTTF-(2,6)QBr₂Cl₂(4K)における反射率変化の時間発展を示したものである。ダイナミクスを見ると、照射後に非常に早い正の信号の立ち上がりがあり、その後、顕著な振動構造が観測されている。図 4(b)は初期ダイナミクスを拡大して示したものである。信号の立ち上がりには要する時間を見積もるために、rise time $\tau = 0$ fs, 20 fs, 50 fs とした場合のシミュレーションを合わせて示した。実験データ(白丸)とシミュレーションで得られた立ち上がりを比較することにより、イオン性ドメイン形成に伴う正の信号の立ち上がりの時定数は、20 fs 以内の高速なものであることが分かる。前述の通り、トランスファーエネルギー t から計算される電荷移動過程の時間スケールは、約 20 fs である。このことから、イオン性ドメインの初期形成は電子的な過程であり、その後、分子内変形や分子変位が生じることを示唆している。

次に、図 4(a)で観測された振動構造について述べる。測定されたダイナミクスからバックグラウンド成分を引き、振動成分を抜き出したものが図 4(c)の白丸である。図 4(c)に示すように、振動成分は四つの cos 型の減衰振動 (振動数 28 cm⁻¹, 66 cm⁻¹, 412 cm⁻¹, 452 cm⁻¹) の和でよく再現することができた。28 cm⁻¹ のモードは、DMTTF-(2,6)QBr₂Cl₂ の量子常誘電性に関係した積層軸方向の二量体変位に対応する分子間振動モードである。また、66 cm⁻¹ のモードは、二量体化に対応するシェアタイプの分子間振動である。412 cm⁻¹ と 452 cm⁻¹ の振動モードは、分子内振動モードによるものと考えられる。分子振動スペクトルを計算した結果、これらのモードは、図 4(d)に示すモードに帰属することができた。図 4(c)の四つの振動モードを比較すると、分子内振動の振幅が非常に大きいことが分かる。これは、分子内変形が、イオン性状態の安定化に大きく寄与することを示している。

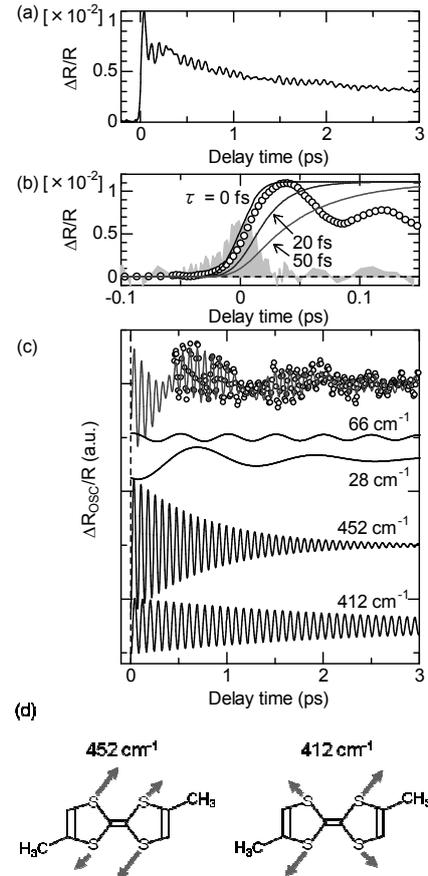


図 4(a) 反射率変化の時間発展
(b) 初期ダイナミクスの拡大図. 実線はシミュレーション結果。
(c) 振動成分(白丸)とフィッティング曲線
(d) 分子内振動モード

DMTTF-(2,6)QBr₂Cl₂ における電場変調ポンプ・プローブ分光測定

目的と実験方法

図 5 は、DMTTF-(2,6)QBr₂Cl₂(4 K)において、時間分解能~180 fs のポンプ・プローブ分光によって観測された反射率変化(白丸)と 28 cm⁻¹・66 cm⁻¹のコヒーレント振動の振幅(□および▲)の励起光子密度依存性である[3]。これを見ると、28 cm⁻¹ の振幅は低い励起密度で飽和し、励起密度をさらに高くすると減少している。これは、図 6 に示したように、光照射によって生じたイオン性ドメインのまわりの広い領域にわたってコヒーレント振動が誘起

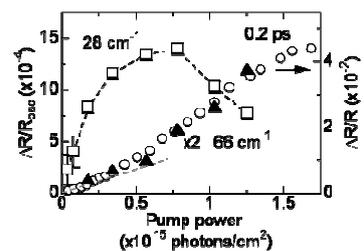


図 5 反射率変化と振動振幅の励起光子密度依存性

され、分極方向の異なる振動同士が負の干渉を起こすためではないかと考えられている。そこで、本研究では、この系の一次元積層軸方向に強電場を印加し、結晶内のイオン性ドメインの分極方向をそろえることによって、コヒーレント振動がどのように変調を受けるか調べた。

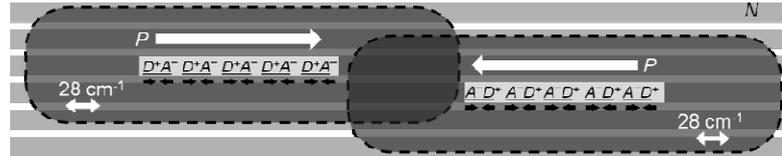


図6 結晶内の分極とコヒーレント振動の模式図

実験は、ポンプ光 0.65 eV ($E//DA$)、プローブ光 2.1 eV ($E \perp DA$)、時間分解能 ~ 180 fs の条件で行った。試料の表面に電極をつけ、積層軸方向に平行な電場を印加できるようにした。電極間隔は $\sim 500 \mu\text{m}$ である。

実験結果

電場がある場合と無い場合に得られたコヒーレント振動成分を図7に示す。印加した電場は 15 kV/cm であり、励起密度は $0.75 \times 10^{15} \text{ photons/cm}^2$ である。信号の S/N の改善に取り組んだ結果、 10^{-4} オーダーの微小信号の検出に成功した。図7の実験データに対してフィッティング解析を行った結果、電場印加により、 66 cm^{-1} の振動振幅が $\sim 28\%$ 増加し、 28 cm^{-1} の振動振幅が $\sim 4\%$ 増加していることが分かった。同様の電場効果の実験を、一次転移の中性イオン性転移を示す TTF-CA に対して行ったが (110 K , 印加電場 = 3 kV/cm , 励起密度 = $5.6 \times 10^{15} \text{ photons/cm}^2$)、電場印加による分子間振動モードの振幅増加は観測されなかった。DMTTF-(2,6)QBr₂Cl₂において、電場印加によってコヒーレント振動振幅の増加が見られたのは、量子常誘電性に特徴的な現象であると考えられる。すなわち、光照射によって生じるイオン性ドメインが、電場下では分極をそろえやすくなり、その結果、量子効果によって不安定になっていた強誘電性をわずかではあるが回復させる。その結果、二量体変位に対応するコヒーレント振動が増大するのではないかと考えられる。

まとめ

量子常誘電性を示す中性電荷移動錯体 DMTTF-(2,6)QBr₂Cl₂において、時間分解能約 30 fs のポンプ・プローブ分光測定を行い、光誘起中性イオン性転移の初期ダイナミクスを調べた。その結果、イオン性ドメインの初期形成は電子的な過程であり、その後、分子内変形や分子変位が追従することが分かった。また、分子内変形がイオン性ドメインの安定化に大きく寄与することが示された。さらに、電場変調ポンプ・プローブ分光測定を行うことにより、電場印加によって二量体化に対応する分子間変位が増大することがわかった。これは、光照射による強誘電性の回復に関係するものと考えられる。

参考文献

- [1] S. Horiuchi *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **123**, 665 (2001)
- [2] S. Horiuchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1302 (2000)
- [3] K. Kimura, 2008 Spring meeting of the physical society of Japan, 24aYH-2

学会発表

- 物理学会 2009 秋季大会 「20 fs パルスによる光誘起中性-イオン性転移の超高速ダイナミクスの研究」
- 物理学会 2010 秋季大会 「DMTTF-(2,6)QBr₂Cl₂の光誘起中性-イオン性転移におけるコヒーレント振動の性質」

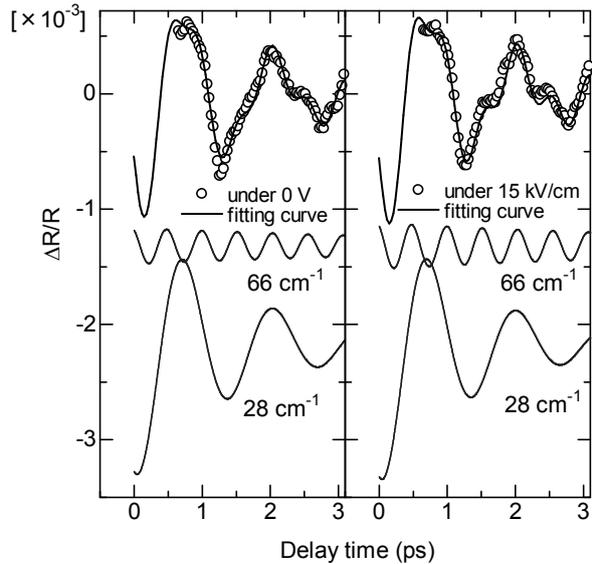


図7 電場がない場合(左図)とある場合(右図)に観測されたコヒーレント振動