

2P042

時間分解分子振動分光による $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の超高速光誘起現象の探索

(東工大院¹, JST-CREST², 大阪大院³, 東京理科大⁴, 理研⁵)

○深澤 直人¹, 石川 忠彦¹, 沖本 洋一¹, 腰原 伸也^{1,2}, 山本 貴³, 田村 雅史⁴, 加藤 礼三⁵, 恩田 健¹

【序】

遷移金属錯体 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ は、電気伝導に寄与する $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ アニオン分子が強く二量体化し、二量体あたり 1/2 filled の系を形成する。室温では、-1 価の等価な二量体が積層するダイマー・モット絶縁体相 (DM 相) であるが、温度を下げると約 70K で、-2 価と 0 価の二種類の二量体が整列する完全電荷分離相 (CS 相) へと相転移をする。[1]

本物質は、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 分子の HOMO、LUMO 準位間エネルギー差が小さいことに加え、二量体化による軌道分裂が大きいこと、軌道準位の交差が起こる。これにより、結合性軌道

のみに電子が充填する 0 価二量体を形成する。この 0 価二量体は、二量体内の分子間距離を縮める事により非常に安定化する。この二量体化に伴う軌道安定性が主要な要因となって、自発的に電荷の不均一化を起こすのが、完全電荷分離相転移である (図 2)。

これまで我々のグループは、本物質の CS 相を対象として超高速光誘起現象の探索を行ってきた。その結果、-2 価および 0 価の二量体内遷移を光励起することにより、0.5ps 以内に準安定な DM 相へと電子状態が変化し、その後数 ps でこの光誘起状態は緩和することを確認した。励起効率は 4~5 dimers / photon となることが分かり、この光誘起現象は、局所的励起状態から協力的相互作用を介することで巨視的な変化が引き起こされる光誘起相転移現象であると結論付けた。[2]

本研究では、構成分子およびその二量体の構造状態と電荷状態に敏感な C=C 二重結合伸縮振動に着目し、フェムト秒時間分解振動分光を行うことによって、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 分子およびその二量体が光誘起相転移ダイナミクスの進行とともにどのような緩和過程をたどるのかを検証した。

【実験】

中心波長 800 nm、パルス幅 120 fs、繰り返し周波数 1 kHz のフェムト秒チタンサファイヤ再生増幅器のレーザー光源を用いて、近赤外ポンプ・中赤外プローブの反射率変化スペクトル測定を行った。ポンプ光はレーザー光源をそのまま使い、プローブ光は光パラメトリック

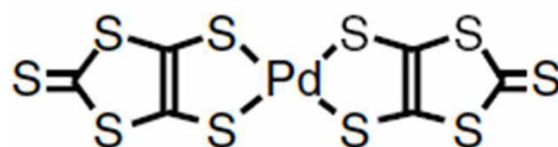


図 1. $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 分子

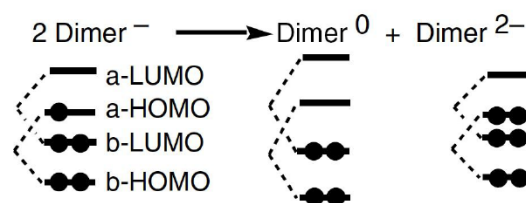


図 2. 完全電荷分離相転移による二量体あたりの電荷分離 [1]

増幅およびその差周波発生を行うことにより広帯域 ($\sim 150 \text{ cm}^{-1}$) の中赤外パルス光を発生させ用いた。サンプルからの反射光を、分光器を通して 64 素子のマルチチャンネル MCT 赤外検出器で観測することで、一度に $100 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ の反射スペクトルを得ることが可能である。

【結果と考察】

図 3(a)に 50 K (CS 相)と、100 K (DM 相) の a 軸偏光赤外反射スペクトルを示す。この波数領域では分子の価数に敏感な C=C 結合の伸縮振動モードが観測される。ピーク A は、これらの C=C 結合が逆位相で伸縮振動する赤外活性モードで、中心周波数は二量体の価数を反映する。ピーク B は、Pd(dmit)₂ 分子の Pd 分子をはさんで両側にある C=C 結合が同位相で伸縮振動するラマン活性の振動モードが起源である。二量体を組むことで赤外活性となっている。

図 3 (b)には、50Kにおける光励起後 0, 2, 10, 50, 300, 700 ps の相対反射率変化スペクトル ($\Delta R/R$) を示す。励起直後から高温相のピーク A より少し高波数側にピークが出現しており、-1 価相当の二量体がほぼ低温相の構造のまま過渡的に生じているためと考えられる。このピークは 700ps まで残っていることから、文献[2]で報告した短寿命の光誘起状態ではなく、同時に観測された長寿命の成分を反映していると考えられる。

一方、ピーク B は光励起からおよそ 50 ps 経過後に成長する。これは、励起直後の電子状態に引きずられる形で、二量体の構造も DM 相に近いものへと変化することを反映しているためと推定される。以上より、まだ議論の余地は残るが、励起直後のスペクトル形状は、光誘起相が CS 相とも DM 相とも異なる状態であることを示唆している。

今回の測定から、光励起直後、まず電子状態の変化が起こり、それに追従して 50 ps ほど経ってから二量体の構造が変化していくという光誘起相転移進行のダイナミクスを捉えることに成功したと考えている。

【参考文献】

- [1] M.Tamura, *et al.*, Chem. Phys. Lett. **411**, 133 (2005)
- [2] T.Ishikawa, *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 115108 (2009)

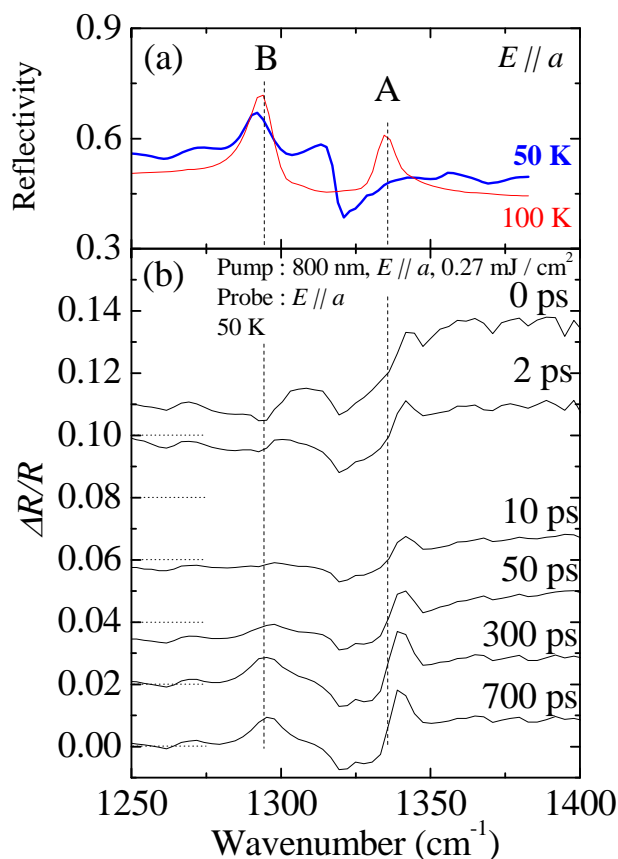


図 3.(a)C=C 伸縮振動領域における反射率スペクトル (50K, 100K) と、(b)光誘起後の相対反射率変化スペクトル