

時間分解振動分光、電子線回折による有機結晶のピコ秒構造変化

(東工大理工¹, さきがけ/JST², CREST/JST³, 京大低物セ⁴, 理研⁵, トロント大⁶)

○恩田健^{1,2}, 石川忠彦¹, 沖本洋一¹, 腰原伸也^{1,3},

矢持秀起⁴, 加藤礼三⁵, R. J. Dwayne Miller⁶

Picosecond Structural Change in Organic Crystals using Time-resolved Vibrational Spectroscopy and Electron Diffraction

(Tokyo Tech¹, PRESTO/JST², CREST/JST³, Kyoto Univ.⁴, Riken⁵, Univ. of Toronto⁶)

○Ken Onda^{1,2}, Tadahiko Ishikawa¹, Yoichi Okimoto¹, Shin-ya Koshikara^{1,3},

Hideki Yamochi⁴, Reizo Kato⁵, R. J. Dwayne Miller⁶

【序】従来、固体における光励起ダイナミクスの研究は、フェムト秒レーザーを用い、その電子スペクトル変化を測定することにより行われてきた。一方で、その結晶構造についてはその変化を超高速で知る良い手段が無くあまり行われていない。そこで我々は π 共役系分子において、そこに含まれるC=C二重結合の振動準位が電荷や構造変化に敏感なことに着目し、ピコ秒時間分解赤外振動分光法によりその変化を追跡した。またそれと同じ結晶を、より直接的な手段であるフェムト秒時間分解電子線回折法でも測定し、その構造変化の詳細を明らかにした。その結果、電子スペクトル変化が数ピコ秒で緩和しているにも関わらず、構造変化が数百ピコ秒掛かって起こっていることが明らかになった。また、その原因が分子構造、結晶構造変化に伴う立体障害によることも明らかにした。

【実験】時間分解赤外振動分光に用いる波長可変の中赤外光(1000–4000 cm^{-1})は、フェムト秒チタンサファイアチャープパルス増幅器(CPA)の出力から光パラメトリック増幅(OPA)および差周波発生(DFG)により得た。また振動ピークを分離できる十分な分解能を得るために、2つの方法を用いた。1つの方法では、CPAのパルスストレッチャーの回折格子前にスリットを置くことにより増幅器出力の線幅を10 cm^{-1} まで狭めた[1]。もう1つの方法では、ブロードなフェムト秒中赤外パルス(線幅=150 cm^{-1})を試料に当てた後、分光器で分散させ、多チャンネル赤外検出器で一度に測定した[2]。時間分解電子線回折測定はCPAの出力を金の薄膜に当てることによりフェムト秒の電子バンチを生成させ、その後、RFキャビティを用いてそのバンチを圧縮した後、試料に照射した。試料は100 nmまで薄く切り出し、銅のメッシュ上においた。試料を透過してきた電子線をCCDカメラで捉えることにより回折像を得た[3]。また試料温度や励起強度、偏光などの条件は、できるだけ光学的測定と同じになるように設定した。

【結果と考察】まずこれまでの過渡電子スペクトル測定で電子状態変化が良く分かっている電荷移動型錯体(EDO-TTF)₂PF₆を対象に選んだ[4]。図1には、そのC=C伸縮振動領域の反射率スペクトルおよび低温相の電荷移動遷移を光励起後の反射率変化スペクトルを示した[1]。ここで、上の緑と黒のスペクトルは、それぞれ低温絶縁体相(180 K)および高温金属相(290 K)の反射率であり、下の赤、紫、青のスペクトルは、それぞれ光励起後1 ps, 20 ps, 300 psの反射率変化である。このスペクトル変化で特徴的なことは、高温相に見られる1580

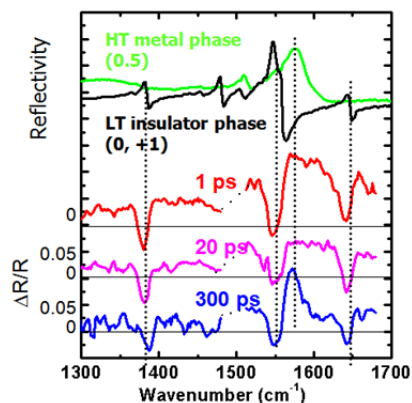


図1. (EDO-TTF)₂PF₆の時間分解振動スペクトル

cm⁻¹に位置するピークが 20 ps より遅い時間でのみ現れていることである。このことは、高温相的な状態の生成に 20 ps 以上掛かっていることを示している。そこで、同じ試料を時間分解電子線回折法で測定した[3]。図 2 には低温相、高温相の回折像(左)とその低温相の光励起後の各回折点強度の時間変化(右)を示した。

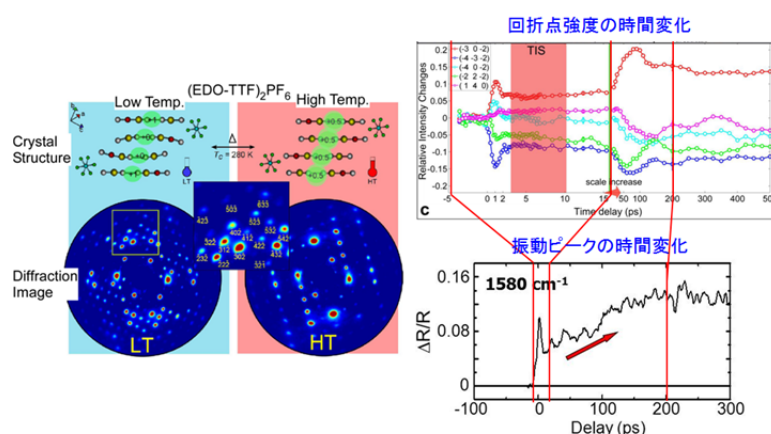


図 2. (EDO-TTF)₂PF₆ の電子線回折像とその時間変化を振動ピーク強度と比較したもの

また比較のため時間分解振動分光における 1580 cm⁻¹のピークの強度変化も示した。これらの時間変化が良く一致していることから、2つの手法は同じダイナミクスを捉えているといえる。さらに、回折像から近似的に結晶構造変化を求めたのが図 3 である。これを見ると直線的な 1 価の EDO-TTF 分子の変化が 1 ps で起こっている一方、曲がった中性の EDO-TTF の変化には 100 ps 掛かっていることが分かる。つまり、曲がった分子の遅い動きが、遅い構造変化の原因となっていると考えられる。

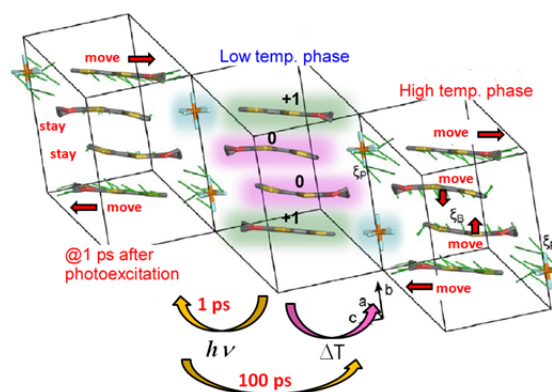


図 3. (EDO-TTF)₂PF₆ の結晶構造変化、緑線が低温相からの変位を表す

そこでこのような遅い構造変化の原因を明らかにするために、温度による相転移の次数が異なる 2つの電荷移動型錯体 X[Pd(dmit)₂]₂ (M = Et₂Me₂Sb⁺, Cs⁺)を用意し、その時間分解振動分光測定を行った[5]。その結果、1次相転移を示す Et₂Me₂Sb 塩では、(EDO-TTF)₂PF₆と同様 100 ps 程度掛かって現れるピークが観測されたが、2次相転移を示す Cs 塩では励起直後(0.1 ps)からスペクトル形状は変化しなかった。定常状態での結晶構造を比較すると、アニオンの変位に対するカチオンによる立体障害の有無に応じて1次、2次の転移が見られている。光誘起相転移での構造変化の速度もこの立体障害の有無に対応していると考えられる。

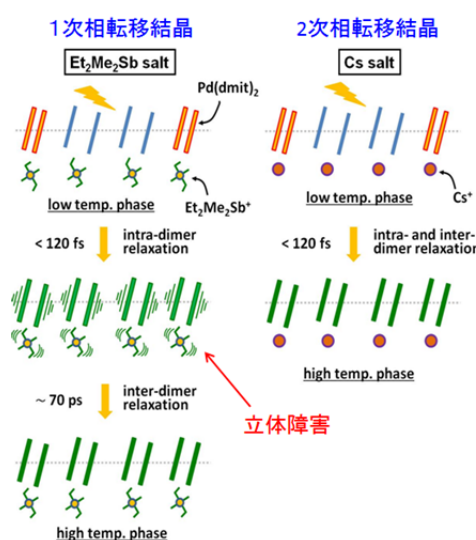


図 4. X[Pd(dmit)₂]₂ (M = Et₂Me₂Sb⁺, Cs⁺)の光誘起構造変化

【参考文献】 [1] N. Fukazawa, et al. *J. Phys. Chem. C* **116**, 5892 (2012). [2] Y. Matsubara, et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 124711 (2011). [3] M. Gao, et al. *Nature* **496**, 343 (2013). [4] K. Onda, et al. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 067403 (2008). [5] N. Fukazawa, et al. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 12187 (2013).