

# 完全電荷分離相転移を起こす $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ における 光誘起相転移の探索

石川忠彦<sup>A</sup>、深澤直人<sup>A</sup>、中島良平<sup>A</sup>、松原圭孝<sup>A</sup>、北山真<sup>A</sup>、沖本洋一<sup>A</sup>、恩田健<sup>A,B</sup>、  
腰原伸也<sup>A,B</sup>、田村雅史<sup>C</sup>、加藤礼三<sup>D</sup>

<sup>A</sup>東京工業大学、<sup>B</sup>ERATO-JST、<sup>C</sup>東京理科大学、<sup>D</sup>理研

T. Ishikawa<sup>A</sup>, N. Fukazawa<sup>A</sup>, R. Nakajima<sup>A</sup>, Y. Matsubara<sup>A</sup>, M. Kitayama<sup>A</sup>,

Y. Okimoto<sup>A</sup>, K. Onda<sup>A,B</sup>, S. Koshihara<sup>A,B</sup>,

M. Tamura<sup>C</sup>, and R. Kato<sup>D</sup>

<sup>A</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>B</sup>ERATO-JST,

<sup>C</sup>Tokyo University of Science, <sup>D</sup>Riken

The dynamics of the photo-induced reflectivity change in a low temperature phase (charge-separated phase) of  $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  (dmit=1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate) salt was studied by using pump-probe time resolved spectroscopy. This reflectivity change was highly efficient and photoinduced state was similar to the dimer Mott insulator. In addition, coherent phonon was observed reflecting the valence change of the dimer state. We think that the photoinduced phenomena of this material can be classified as a photoinduced phase transition.

## 1. はじめに

分子性錯体を対象とした光誘起相転移の探索が近年盛んになっている[1][2][3][4]。分子性錯体は、分子を構成要素として結晶を組んでおり、その為に結合の異方性や、電子構造の低次元性などの特徴を持ち、強い電子電子相関や、電子格子相関の為に多様な電子相が発現する。このような多様な相のせめぎ合いが起きている系においては、比較的弱い光励起という摂動によって系全体にわたる大きな物性の変化、つまり“光誘起相転移”が期待できると我々は考え注目している。

本研究においては、完全電荷分離相転移という特徴的な相転移を発現する  $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

(dmit=1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)に着目し、その光応答性の観測から光誘起相転移発現の可能性について探索した。その結果、二量体内遷移に対応する光励起によって高効率かつ高速な光誘起スペクトル変化の観測に成功し、また、その緩和過程において、コヒーレントフォノンに起因すると考えられる振動構造を発見した。

## 2. 試料と実験方法

用いた試料は、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の単結晶試料である[5]。結晶構造的に 2 次元的な構造を持ち、良質な単結晶試料については、菱形のきれいな鏡面が形成される。これが ab 面で伝導面と平行な面である。この試料は、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  分子が強い 2 量体を組んでおり、室温では、一価の陰イオンとなった 2 量体を単位としたモット絶縁体である(ダイマーモット絶縁体)。低温に下げると、約 70 K で相転移を起こし、自発的な電荷移動により 0 価二量体と 2 価二量体の 2 種類の二量体が存在する完全電荷分離相が発現する。この完全電荷分離相において光誘起相転移発現の探索を行ったのが、本研究である。

光学実験としては、チタンサファイア再生増幅器を用いたフェムト秒レーザーシステムを光源するポンププローブ時間分解分光測定を行った。用いたパルス光は、時間幅約 120 fs、繰り返し 1 kHz である。OPA により波長変換をし、励起光および探索光として用いた。励起光と探索光は、可動ステージを用いた光路長制御を行い、時間差をつけてある。

### 3. 実験結果と考察

図 1 に励起光 1.6 eV,  $2.3 \times 10^{20}$  photons/cm<sup>3</sup>、探索光 1.3 eV を用いて得られたポンププローブ時間分解測定の結果の一例を示す。この光励起応答の時間依存性は、大きく 3 つの過程に分けられる。一つは、光励起直後に起こる大きな反射率変化であり、2 つ目は、その後続く、数 ps の緩和時間を持つ速い緩和成分、そして 3 つ目は、その後続く数百 ps に及ぶ長い緩和時間を持つ遅い緩和成分である。

最初の光励起直後の素早い立ち上がり成分は、その応答の速さから考えて熱的な応答では無く、光励起に対する応答である。

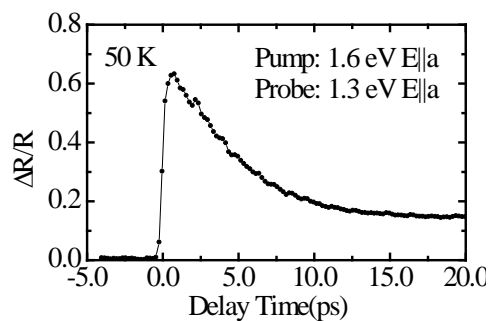


図 1 光励起後の反射率変化の時間依存性の一例。

図2に光励起後の近赤外域における反射率スペクトル変化の様子をプロットした。励起光は、786nm (0 価二量体の二量体内遷移に対応) に固定し、探索光波長を OPA にて変化させて測定した。このエネルギー領域の反射率スペクトルには、特徴的なピーク構造が観測されることが報告されている[5]。これらのピーク構造は、2 量体内の結合性軌道から反結合性軌道への光学遷移によるものである。従って、ピーク位置は 2 量体の結合度によって決まっており、2 量体の価数を反映している。低温相である 50 K において、反射スペクトルは 2 つのピークを持っており、電荷分離相で 0 価と 2 価の 2 種類の二量体が存在する事と対応している。二量体内遷移を光励起する事により、光励起直後に 2 つのピーク構造の間の反射率が大きく増加している。従って、図 1 に見られた光励起後に起こる素早い変化は、二量体の電子構造が、価数の変化を伴って大きく変化した事によって引き起こされた

ものであるということがわかった。

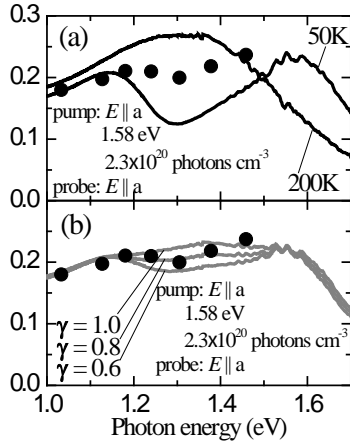


図2 光誘起後の反射率スペクトル。(a)光励起直後の反射率(黒丸)、50 K及び100 Kでの反射率スペクトル(実線)。偏光方向は結晶の a 軸に平行。(b)光励起直後の反射率(黒丸)と光誘起ドメインの分布を考慮した解析結果(灰色、本文参照)。

得られた光誘起反射率変化を理解するためには、光誘起されたドメイン(光誘起ドメイン)を考え、それが試料内にランダムに分布している状態を考えなければならない。そこで、励起光の侵入長を考慮し、試料表面から奥行方向に向かって光誘起ドメインの分布が指数関数的に減衰しているというモデルを仮定した複素誘電率の計算を試みた[6]。その結果が図2(b)である。光誘起ドメインの光学定数としては、200 Kの高温ダイマーモット相のものを使用し、50 Kの完全電荷分離相の光学定数との合成をおこなった。計算結果は、実験的に得られた反射スペクトルをかなり良く再現している事がわかる。試料表面での光誘起ドメインの割合を表す $\gamma$ の値は、0.8程度であり、一つの光子の吸収により、およそ5つの二

量体の状態が高温相と同様な一価二量体へと変化した事に対応する。

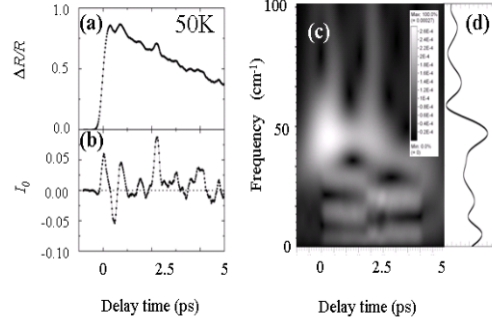


図3 光励起による反射率変化の緩和過程に観測された振動成分。(a) 光励起反射率変化の初期過程。(b) 解析により抜き出した振動成分(本文参照)。(c)ウェーブレット解析の計算結果。

図3は、速い緩和過程が起こっている時間領域に観測される振動構造について解析を行った結果である。この時間領域では、図1に示したような指数関数的な緩和曲線に重畳する形で振動成分が観測された(図3(a))。そこで、装置関数を考慮に入れたフィッティング解析を試みることにより、この振動成分の分離に成功した結果が図3(b)である。フィッティング関数として、速い緩和成分について指数関数減衰と、長い緩和時間を持つ成分として定数項を用いた。得られた振動成分をウェーブレット解析した結果が図3(c)である。いくつかの振動モードが存在する事がわかるが、一番顕著なピーク構造は、約50  $\text{cm}^{-1}$ の振動に対応するものである。この振動モードの周波数は、通常は分子振動として知られる分子内の原子間結合に固有の振動モードに比較してゆっくりと振動するモードであり、従って、より重いもの、すなわちPd(dmit)<sub>2</sub>分子自体

が集団的に振動するモードであると考えられる。現在のところ、このような低波数の振動モード測定にこの物質で成功した例は無く、モードの同定は出来ていない。光誘起ドメイン内では、二量体の価数が基底状態である完全電荷分離相のものとは異なっている事を考えると、価数変化に伴い二量体内分子間距離の平衡位置が変化し、これに伴う振動モードの発生が予想される。光励起応答の時間依存性に見られた振動成分は、このモードに対応しているのではないかと、と現在のところ考えている。

#### 4. まとめ

完全電荷分離相転移を起こす分子性錯体  $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  についてポンププローブ時間分解分光測定による、完全電荷分離相における光誘起相転移の探索を行った。その結果、0価二量体内遷移の光励起により、高効率かつ高速な反射率スペクトルの変化を観測する事に成功した。得られたスペクトル変化は、光励起により完全電荷分離相から高温相であるダイマーモット相と同様な一価二量体の存在する光誘起ドメインが発生している事を示唆している。また、反射率変化の時間依存性には、振動成分が重畳しており、光誘起ドメインの発生に伴うコヒーレントフォノンが発生している事が考えられる。これらの光誘起変化は、この物質における光誘起相転移の発現に伴うものであると考えている。

#### 参考文献

- [1] K. Nasu, "Photo induced phase transition", (World Scientific, Singapore, 2003)

- [2] E. Collet *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 011002 (2006), S. Koshihara and S. Adachi, *ibid*, **75**, 011005 (2006), S. Iwai and H. Okamoto, *ibid*, **75**, 011007 (2006), and referenced therein.
- [3] N. Tajima *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **74**, 511-514 (2005).
- [4] K. Yamamoto, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **77**, 074709 (2008)
- [5] M. Tamura *et al.*, Chem. Phys. Lett., **411**, 133 (2005).
- [6] H. Okamoto *et al.*, Phys. Rev. B **70** 165202(2004).