

「分子動画」で見る分子性導体の光誘起ダイナミクス

石川 忠彦 〈東京工業大学理学院化学系 tishi@chem.titech.ac.jp〉

腰原 伸也 〈東京工業大学理学院化学系 skoshi@cms.titech.ac.jp〉

羽田 真毅 〈岡山大学大学院自然科学研究科 hadamasaki@okayama-u.ac.jp〉

光照射により固体中に光励起状態を作ると、それをきっかけとした物性変化が永続的にもしくは過渡的に起こることがある。電場や磁場に誘起された状態変化とは違いこの光励起による状態変化は、用いる波長を選ぶことにより非接触かつ選択的に励起状態を作り出せるなどの特徴を持つ。また、励起光としてパルス光を用いれば、現在我々が制御可能なうちで最短時間幅での状態変化を起こせることも重要で、非常に高速に自在な物性制御を実現観測できる魅力がある。このような光誘起現象研究の進展のためには、光励起によって引き起こされる電子状態や結晶構造の変化を、初期段階から経時的に観察し、どのような速さで、かつどのような順番で変化が進むかを調べる、光誘起ダイナミクスの研究が必要不可欠である。

光誘起ダイナミクスの初期過程を見るためには、物質を構成する原子群の動く速さ（フォノンや分子振動の周期）を考えると、非常に高い時間分解能（サブピコ秒：ピコ秒は 10^{-12} 秒）を持つ測定手法が必要である。それを実現するのが、ポンププローブ型の時間分解分光法である。サブピコ秒程度の時間幅を持つ超短時間幅パルス光を、光励起とスペクトル観測の両方に用いることで、高い時間分解能を達成できる。しかし、光学スペクトル変化の観測だけでは、光誘起ダイナミクスの一側面しか見ていない。そこで、別の種類の目として、時間分

解電子線回折測定が注目を集めている。励起光パルスと完全に時間的同期のとれたサブピコ秒の時間幅を持つ電子線パルスを利用すれば、ポンププローブ型の時間分解構造解析により、原子や分子が動く様子を高い時間分解能で直接観測することが可能となる。

我々は最近、光励起により引き起こされる高速な状態変化の様子を、時間分解分光およびパルス電子線による構造解析により観察し、「分子動画」の作成に成功した。対象としたのは、分子性結晶である $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ の電荷分離相である。電荷分離相では、価数の異なる $\text{Pt}(\text{dmit})_2$ 分子二量体が整列した結晶構造となっている。二量体内電子遷移を光励起することにより、二量体の構造変化と電荷分離相崩壊の過程、さらにはその回復の過程を「分子動画」により、直接眼で見ることが可能になった。この手法の活用で、スペクトル測定だけでは理解不能であった構造変化ダイナミクスの観測が可能となり、分子変形、格子変形、電子構造変化の間の密接な関連性を、なるべく先入観がない形で、比較し議論することができるようになった。このような汎用的かつ多角的な評価法でダイナミクスを観測することは、多彩な光誘起現象について、今まで気づけなかった新しい見方を与え、そのミクロ機構解明、さらには今後の新しい光機能性物質の開発に役立つと考えている。

—Keywords—

時間分解測定：
物性測定を装置の時間分解能で決まる極短時間幅だけで行うこと。試料を励起した時刻を基準とした遅延時間の関数として観測した物理量の変化を記録することができる。

チタンサファイア再生増幅器：

レーザー媒質として、チタンサファイア結晶を用い、フェムト秒パルスレーザーで作られたパルス光の強度を増幅する。この増幅の過程で内部の光学素子を傷めないために、CPAと呼ばれる技術が用いられている。このCPAの発明に2018年度のノーベル物理学賞が与えられた。

時間分解能：

時間分解測定において、どれだけ短い時間差を区別できるかを表す。ポンププローブ型測定の場合、測定および励起に用いるパルスの時間幅の畳み込みで決まる。分子変形や結晶構造変化するのにかかる時間スケールは、分子内振動や格子振動の周期と同等と考えられるため、典型的には、 $100\text{--}1,000\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 10^{-12}\text{--}10^{-11}\text{ Hz}$)程度である。これを観測するためには、サブピコ秒の時間分解能が必要となる。

Pt(dmit)₂：

遷移金属元素Mを中心とし、 $\text{dmit} (= 1,3\text{-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate})$ 配位子が2つ付いた構造を持つ平面状の分子 $\text{M}(\text{dmit})_2$ の一種(図2(a)参照)。陰イオンになり易く、電子伝導性を持つ分子性導体の構成分子として良く知られる。

分子動画：

本稿では、光励起によって起こる構造変化ダイナミクスを、実際の結晶中での原子・分子の動きとして見るができるように、スローモーション再生した動画を指す。

