

分子内と分子間の電子の運動と格子の振動が協調する光誘起相転移

光によって物質の性質(色, 伝導度, 磁性など)が変化する現象, いわゆる“光誘起相転移”は光と電子と格子振動という, 全く異なるものが相互作用して起こる現象であり, 世界中で精力的に研究が進められている. 光を使って一瞬で相転移を起こすことができることから, 超高速光スイッチングデバイスへの応用など, 機能的な物質の光制御が期待されている. 光誘起相転移の代表的なものとして, 電子密度の高い分子と低い分子が規則的に配列した電荷秩序絶縁体(図 1)にパルス光を照射してその秩序を融解する現象(光誘起電荷秩序融解)が様々な物質で報告されているが, 光がどのように電子状態を変化させ, どのように電子と格子振動が絡み合っこの光融解が起こるのかは明らかではなかった.

最近, 中央大学理工学部物理学科の研究グループは, 擬二次元金属錯体 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ における光誘起電荷秩序融解の初期過程を理論的に解析した. これまでの理論研究では, 分子を一つの単位としたモデルを用い, 分子内部の構造を考慮しないことが一般的であった. 本研究では, 詳細な光融解の過程を明らかにする為に, 分子内部の構造を考慮したモデルを構築し, 光誘起ダイナミクスを計算した. その結果, 分子内と分子間の電子遷移と格子振動が協調して光融解を起こすメカニズムを理論的に初めて明らかにした. この成果は, 日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の 2013 年 9 月号に掲載された.

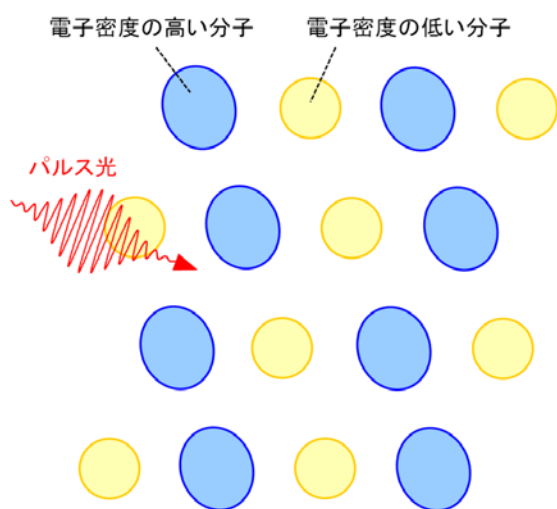


図 1. 電荷秩序を示す分子性結晶.

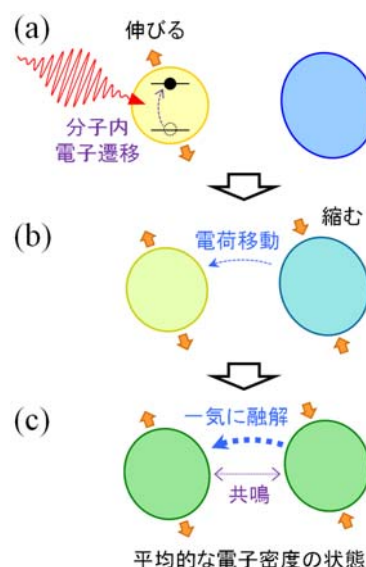


図 2. 光誘起電荷秩序融解の様子.

この物質では強い電子格子相互作用の為に, 電荷秩序状態において電子密度の高い分子と低い分子の構造が異なり, 電子密度が高いと伸び, 低いと縮む(図 1). 分子内の電子遷移は, 分子が伸び縮みする格子振動と強く結合している. この分子内遷移エネルギーに対応する光を照射して電子密度の低い分子の電子を励起すると, その電子状態の変化が格子振動を引き起こして, この分子が伸びる方へ変化する[図 2(a)]. それに伴い徐々に電子密度の高い分子から低い分子へ電荷移動が起こり, 電子密度の高い分子では密度が下がって, その構造は縮む方へ変化する[図 2(b)]. 分子構造の変化が進み, 電子密度の高い分子と低い分子の構造が等しくなったときに, これらの分子の電子状

態が共鳴して分子間で一気に電荷が移動して電荷秩序が融解する[図 2(c)]. このように光励起による分子内の電子状態の変化が分子構造を変化させ、その構造変化が分子間の電荷移動を促すという、分子内と分子間の電子と格子振動との協調作用によって電荷秩序の融解が実現しているのである。

本研究では、光誘起電荷秩序融解における分子内と分子間の電子遷移と格子振動の協調メカニズムを明らかにした。このことは分子内と分子間それぞれにおける電子の運動と格子の振動という階層構造を考慮して初めて説明できるのである。実験技術が急速に進歩している現在、光誘起現象の初期過程を詳細に観測できるようになり、異なる階層の絡み合いが見えてきつつある。分子内という狭い空間での現象が、その周辺を変化させて、さらに広がった現象にどう繋がっていくかを解明すれば、物質の光制御に向かってこの研究分野がさらに展開していくことが期待される。

原論文

[Intra- and interdimer electron-phonon concerted mechanism of photoinduced charge-order melting in metal complex \$\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}\[\text{Pd}\(\text{dmit}\)_2\]_2\$](#)

[Keita Nishioka and Kenji Yonemitsu: J. Phys. Soc. Jpn. 82 \(2013\) 094716](#)

問合せ先：米満賢治（中央大学理工学部物理学科）

西岡圭太（中央大学理工学部物理学科）