

論文の内容の要旨

論文題目 Ultrafast relaxation process of excitons in quasi-one-dimensional halogen-bridged platinum complexes

(擬一次元ハロゲン架橋白金錯体における励起子の超高速緩和過程)

氏 名 富本 慎一

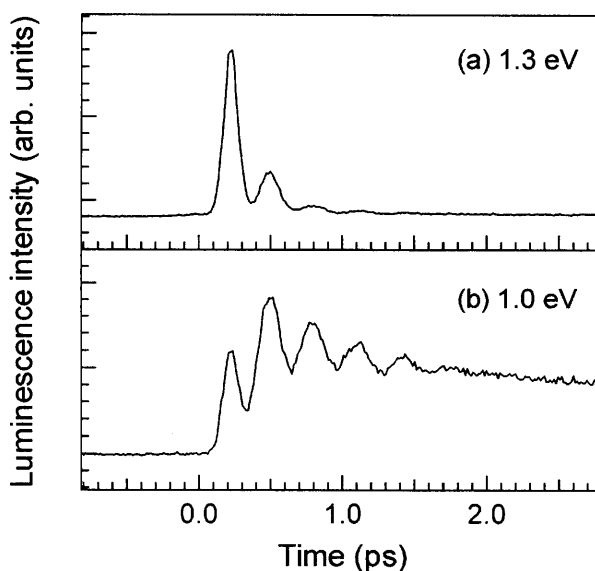
電子的励起により引き起こされる物質の構造変化は、多様な物質系において見られ、光誘起化学反応や、光による固体中の格子欠陥生成に代表される普遍的現象である。その動力学については、近年の超短パルスレーザーのめざましい発展と普及にともなって、さかんな研究が行われている。本研究は、特に1次元的な電子格子系において、このような電子的励起による構造変化がどのような時間発展を示すかを調べるため、代表的な擬一次元物質である「擬一次元ハロゲン架橋白金錯体 (Pt-X)」の光励起状態をフェムト秒時間分解分光法により研究した。

擬一次元ハロゲン架橋白金錯体は、ハロゲンイオン ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) と白金イオン (Pt) が交互に並んだ1次元鎖からなる結晶であり、白金イオンの価数の揺らぎが固定した電荷密度波状態 (CDW 状態) が基底状態となっている。この物質は、電荷移動励起子 (CT 励起子) による光吸収帯を、可視から近赤外の波長領域にもっている。この吸収帯を光励起することによって生じる励起子は、強い電子格子相互作用によって1次元鎖上に局所的な構造変化を引き起こし、いわゆる自己束縛励起子 (self-trapped exciton, STE) となることが知られている。この STE による発光を時間分解測定することによって、1次元鎖上の局所的構造変化の時間発展を調べることが出来る。この構造変化は通常、格子振動の1周期、すなわちサブピコ秒程度の時間スケールで進行するので、これを調べるためには発光をフェムト秒領域で時間分解測定することが非常に有効である。

本研究では、発光のフェムト秒時間分解測定の方法として、周波数上方変換法 (アップ

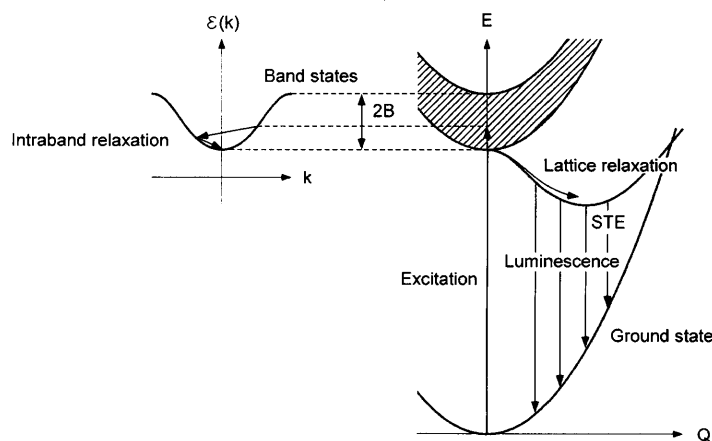
コンバージョン法) を用いた。この方法は、固体の発光とパルスレーザー光 (ゲート光) をひとつの非線形光学結晶上で重ね合わせ、発生する和周波光の強度を、ゲート光パルスの遅延時間の関数として測定することにより、発光を時間分解測定する手法である。この方法では、時間分解能は主に、用いるレーザー光のパルス幅によって決まる。現在、100 fs を切る時間分解能が得られる唯一の方法である。

右上図にハロゲンイオン (X) が臭素イオンの場合 (Pt-Br 系) の、時間分解発光の測定結果の一部を示す。試料の励起は、CT 励起子吸収帯の低エネルギー側の裾に対応する 1.6 eV の光による。Pt-Br 系における STE による発光帯は、0.8 eV 付近にそのピークをもっている。図の実験結果のうち、(a) はこの STE 発光帯の高エネルギー側の裾に対応する 1.3 eV での発光の強度の時間変化を示す。このエネルギーでは発光強度は約 290 fs の周期で振動しながら、1 ps 以内に減衰する。一方、(b) は STE 発光帯のピークに近い 1.0 eV での発光の強度の時間変化を示す。このエネルギーでは、約 290 fs の周期で振動しながら発光は立ち上がる。



このような発光の時間変化は右下図のようなエネルギーダイアグラムを用いて説明することが出来る。この図の左側は、光によって生成された励起子の波数を横軸にとったエネルギー分散曲線 (励起子エネルギーバンド) である。右側は、励起子によって引き起こされた 1 次元鎖上の局所的な構造変化 (格子歪み) を表す配位座標 Q を横軸にとったエネルギーポテンシャル図である。系ははじめ、格子歪みのない状態 (Ground state のポテンシャル曲線の底) にある。そこから、CT 励起子吸収帯を励起することにより、エネルギーバンドの中に励起子が作られる

(図中、Excitation と示された上向きの矢印)。この励起子バンドの中で、フォノンとの非弾性散乱によってエネルギー緩和 (Intraband relaxation) した後、系は局所的格子歪みを引き起こし、STE と示された励起状態のポテンシャル曲線上を下へと緩和する (Lattice relaxation)。

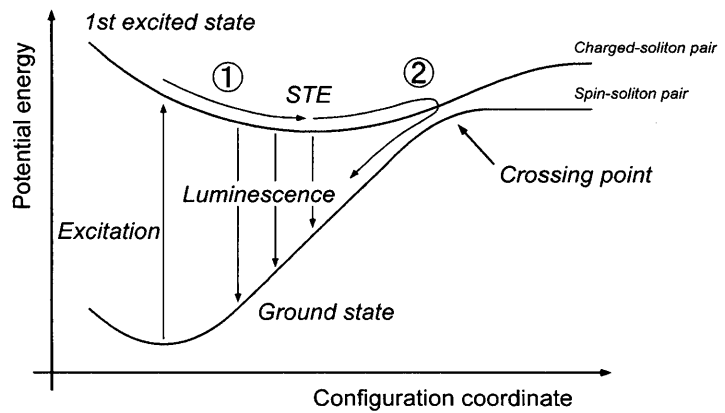


ここで重要なことは、1次元系においては、励起子がこの局在電子状態に移る際に、通常の3次元系とは異なり、ポテンシャルエネルギーの障壁が存在しないということである。この差異は、変形ポテンシャルを通じた励起子と格子の相互作用による緩和エネルギーの、局在化半径に対する依存性が、系の次元によって異なっていることに起因する。エネルギー障壁の存在の有無の差異から、次元によって全く異なる発光の時間的振る舞いが現れる。十分な時間を経た後では、系はSTEのポテンシャルの底で熱平衡化している。観測している発光は、STEのポテンシャルから基底状態（Ground state）のポテンシャルへの遷移に対応している（図中、Luminescenceと示された数本の下向きの矢印）。ピークエネルギー近くでの発光（b）はSTEのポテンシャルの底近くからの遷移であるので、このポテンシャル上での振動緩和によって、強度は時間とともに増大する。一方、STE発光帯の高エネルギー側の裾での発光（a）は、STEのポテンシャルの坂の高い位置からの遷移であるので、振動緩和によって、強度は急速に減衰する。振動緩和過程は具体的にはSTEポテンシャル曲線上でのフォノン波束の減衰振動であるが、発光の時間依存性に見られる周期が約290 fsの振動はこの波束振動の周期を表していると考えられる。このように、Pt-Br系における発光の時間変化はSTEのポテンシャル上での振動緩和によって良く理解されることがわかった。生成直後の振動励起状態にあるSTEにおいて波束振動を実時間観測したのは、本研究が初めてであり、波束振動の観察における時間分解発光分光の有効性を示した。実験結果は、振動緩和によるホットルミネッセンスを記述するモデル計算と比較され、非常に良く一致することが確かめられた。このモデル計算との一致から、固体中の局在電子の励起状態における格子緩和が、その緩和モードを構成しているバルクフォノンモードの間の位相緩和によって起きることが確かめられ、局在電子状態（STE）と相互作用するバルクフォノンの周波数スペクトルの概形がフィッティングにより求められた。振動エネルギーは、これらのバルクフォノンモードによって結晶全体に散逸される。波束振動が実時間観測されたことの重要な結論は、バンド状態にある励起子（自由励起子、FE）が局在化し局所的格子歪みを作るまでの過程が、STEのポテンシャル上における振動のコヒーレンスを崩さないということである。このことは、本研究により初めて実験結果として観測された。FEからSTEへの状態変化がエネルギー障壁を熱的に越えることによって起こる通常の3次元系において、コヒーレントな振動状態が生成されることは難しく、本研究の実験結果は系の次元性を強く反映したものであると考えられる。

ハロゲンイオンが塩素イオンの系（Pt-Cl系）においても同様に、STE発光の時間変化は振動緩和過程によってよく説明でき、Pt-Brにおいて用いられたものと同じ計算モデルにより、Pt-Clにおける発光の時間変化も非常に良く再現できた。

時間分解発光測定によって、STE発光の寿命も測定される。発光寿命は、生成されたSTEの寿命を表す。本研究では、Pt-Cl系、Pt-Br系とともにハロゲンイオンがヨウ素イオンの系（Pt-I系）でも発光の時間分解測定を行い、これら3つの系での発光寿命を比較した。室温での寿命はPt-Cl系では約30 ps、Pt-Br系では約5.5 ps、Pt-I系では約0.65 psであ

る。ハロゲンイオンが重くなるほど、寿命が短くなるという結果が得られた。Pt-Br と Pt-I については、STE 発光帯の全域が赤外波長領域にあり、発光寿命を測定できたのは本研究が初めてである。発光寿命は STE 状態の安定性を反映しており、実験結果はハロゲンイオンが重くな



るほど、STE 状態が系統的に不安定化していることを表している。擬一次元ハロゲン架橋白金錯体における STE の寿命は右上のポテンシャル図において、矢印②で表されている基底状態への無輻射的緩和過程により決まっていると考えられている。上記の実験結果は STE 状態のポテンシャル曲線と基底状態のポテンシャル曲線との交叉点 (Crossing point) を通過する際のエネルギー障壁の高さが、ハロゲンイオンが重くなるほど低くなっていることを示唆していると考えられる。

以上、本研究は擬一次元ハロゲン架橋白金錯体における光励起状態の時間発展をフェムト秒時間分解発光分光法により研究した。最も重要な成果は、STE におけるフォノン波束振動の実時間観測である。これは、系の 1 次元性を強く反映した現象であると考えられ、発光分光において初めて明瞭に観測された。フォノン波束、すなわちコヒーレントな振動状態が生成されるか否かは、STE の場合、励起子のバンド内緩和過程や局在化過程の詳細に強く依存していると考えられる。STE が生成されるような電子格子強結合系における励起子のバンド内緩和過程や局在化過程の詳細については、現在まで一般的な理解がほとんどない。これらを研究する手段として、擬一次元系のフェムト秒時間分解発光分光が非常に有力な手段になりうる可能性を本研究は示した。