学位論文題名

Photoexcitation and Nonlinear Lattice Relaxation of Quasi-One-Dimensional Metal-Halide Compounds

(疑 1 次元ハロゲン架橋金属錯体における光励起状態と
非線形格子緩和過程)

学位論文内容の要旨

序:

低次元電子・格子結合系における超高速光反応ダイナミクスの研究は、今日の物性物理学における重要なトピックスの1つである。本論文は、これの理想的舞台として標題物質に注目し、その光物性の理論研究を行った。

ハロゲン($X = \text{Cl, Br, I}$) 架橋金属($M = \text{Pt, Pd, Ni}$) 鎖は、電子・電子相関と電子・格子相互作用の競合、軌道混成効果、そして低次元性などが複雑に絡み合い、豊かな物性を呈することが知られており、物理、化学、材料工学分野に渡り、かつ理論・実験双方から盛んに研究が成されている。化学修飾により金属原子、ハロゲン原子、金属原子に配位している配位子、鎖間のカウンター・イオン等の置換が可能であり、その電子状態を幅広く調節する事できる。Peierls 絶縁相と Mott 絶縁相の競合を、金属原子の置換によって制御できることはその最たる例である。また、強い電子・格子相互作用に起因する特異な光物性を示すことが知られており、巨大な Stokes シフトを伴う発光、十数次にも及ぶ Raman 散乱、そしてソリトン・ポーラロンといった荷電・スピンキャリアの光生成などが挙げられる。現在、上述した MX 鎖を基本格子として、金属サイトを複核化した MMX 鎖、2本の MX 鎖が配位子によって架橋されている MX 梯子などの新規物質の合成が盛んに行われており、標題物質群はより多彩な舞台を提供している。このような、内部自由度の増加・格子形状の変化が MX 鎖に顕れたユニークな光応答に対して、どのような影響を及ぼすかは大変興味深い。この問いへの解答は、基礎物理としての興味を満足させるのはもちろん、本物質群の工業的有用性をも開拓する可能性を秘めている。しかし、これら新規物質の動的性質の研究は理論・実験共に端緒に至ったばかりというのが現状であり、未解明の部分が多く存在する。そこで本論文では、特に MMX 鎖、 MX 梯子の光物性に対する理論研究を行った。以下にその結果を述べる。

 MMX 鎖:

複核化による内部自由度の増大は、より多様な密度波状態もたらす。さらに、それらの電子状態は、熱・光・圧力といった外的因子によって制御可能である。また従来の MX 鎖と比較して9桁も大きい電気伝導率を示し、 MMX 鎖におけるソリトン・ポーラロンの荷電・スピンキャリアとしての振る舞いは一層興味深いものである。しかし、光励起状態から、ソリトン・ポーラロンの形成に至る非線

型格子緩和過程の詳細は、未解明である。本論文では、これを解明するために、変分的手法による励起状態エネルギーの計算、及び時間依存 Schrödinger 方程式に基づく励起状態の時間発展計算を行った。その結果、*MMX* 鎖では、荷電ソリトン、中性ソリトン、ポーラロンが同時に光生成され得ることを明らかにした。*MX* 鎖では、荷電・中性ソリトンは、いずれか一方しか光生成されず、ソリトン生成に関して定性的に異なっていることがわかる。*MX* 鎖との詳細な比較を通して、複核化による有効的なオン・サイト Coulomb 相互作用の減少が重要であることを突き止めた。また、緩和過程に沿った光誘起吸収スペクトルの計算も行い、ギャップ内吸収帯に関して以下の事がわかった。

- ソリトン生成時：格子緩和と共にダブル・ピークからシングル・ピーク構造へと激しく変化する。
- ポーラロン生成時：格子緩和を通して定性的に変化しないダブル・ピーク構造を示す。

これは、実験観測において、生成された光キャリアがソリトンであるかポーラロンであるかを判定する有力な基準となる。

MX 梯子：

本物質では、その誕生がごく最近であるため、光励起状態はおろか基底状態の性質も未解明の部分が多く存在している。光学伝導度の実験観測により、いくつかの物質において、主吸収帯がダブル・ピーク構造を有していること、梯子に対する垂直方向の光吸収も顕著であることが明らかにされた。これらは、鎖状類似化合物では観られなかった特徴であり、梯子構造由来の新奇な物性に注目が集まっている。理論的にこれらを解釈しようと、従来型の、金属原子上の d 軌道のみを考慮した single-band 模型、さらにハロゲン原子上の p 軌道まで考慮した dp 模型での解析が試みられたが、いずれもそれらの起源を特定するには至らなかった。本論文は、この問題を解決するために d 軌道、 p 軌道、そして配位子上の π 軌道全てを考慮した $dp\pi$ 模型を考案し、光学伝導度の計算を行った。これにより、実験結果の再現及びその解釈に成功した。

- 主吸収スペクトルのダブル・ピーク構造： d, p, π 電子を考慮することによる電子・正孔対称性の破れと π 軌道を介した鎖間 d 軌道の顕著な混成効果に起因する。
- 顕著な垂直スペクトル： π 軌道から d 軌道への電荷移動に起因する。

このことから、本物質は d, p, π 電子全てが物性に寄与してくる稀有な $dp\pi$ 混成物質であることが明らかになった。また、この梯子系における非線型格子緩和過程の解析の第一歩として、励起子の自己束縛過程を調べた。その結果、 $dp\pi$ 混成効果によって、自己束縛励起子が鎖間に跨って安定する場合があることを明らかにした。

まとめ：

本論文では、低次元電子・格子系における新奇な光物性を開拓するという目的のもと *MMX* 鎖、*MX* 梯子に焦点をあて理論的研究を行った。従来の *MX* 鎖との比較を通して、内部自由度、次元性の増加が光物性を著しく豊かにすることを明らかにした。*MMX* 鎖での非線型格子緩和過程の解明はソリトン・ポーラロンを光キャリアとする新たな伝導機構の開拓の第一歩である。また、*MX* 梯子の光物性に対する $dp\pi$ 混成効果の研究は、まさに幕が上がったばかりである。高密度光励起状態の格子緩和過程や光誘起相転移の探索など多くの魅惑的なトピックスが存在している。

このように標題物質群における光物性に対して興味が尽きることはない。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 山 本 昌 司
副 査 教 授 石 橋 晃 (電子科学研究所)
副 査 准教授 根 元 幸 児

学 位 論 文 題 名

Photoexcitation and Nonlinear Lattice Relaxation of Quasi-One-Dimensional Metal-Halide Compounds

(疑 1 次元ハロゲン架橋金属錯体における光励起状態と
非線形格子緩和過程)

低次元電子・格子結合系の光反応ダイナミクスは、実験技術の飛躍的向上を背景に、近年著しくその研究人口・分野とも、裾野を広げる古くも新しい論題である。標題物質群は、その理想的研究舞台として知られ、物質合成・物性測定・理論解釈三位一体の精力的研究活動が繰り広げられている。鎖状単核金属錯体を始めとして、次々と新たな類似化合物が合成されている。これら新規物質の光学特性に関する理論研究は、材料工学的見地からも需要が高く、本論文はこれを系統的に展開するものである。鎖状複核白金錯体、梯子型白金錯体と順次に光をあて、内部自由度の増大、格子構造の変化が光学特性に及ぼす影響を詳細に検討する。

鎖状複核白金錯体は、従来の鎖状単核白金錯体と比較して飛躍的に電気伝導性が向上しており、荷電・スピンキャリアとしての光誘起ソリトン・ポーラロンが一層興味深いものとなる。著者は、解析的・数値的手法を駆使して、これを洞察し、視覚化した。荷電ソリトン、中性ソリトン、ポーラロンと、様々な光励起状態が可能であり、特にソリトンへの格子緩和は、単核金属鎖のそれとは定性的に異なることが見出された。この結果は、本物質における新奇な光誘起荷電・スピン伝導機構を期待させ、荷電・中性ソリトンの選択的生成ひいては光スイッチング素子への応用等、興味は広がる。さらに、格子緩和過程に沿って光吸収スペクトルの計算も行い、モデル実験を提案した。

梯子型白金錯体は、最新のハロゲン架橋遷移金属化合物であり、その物性解明を目指して、光学測定が行われている。著者は、モデル計算に基づきこれを忠実に再現し、この物質が類稀な $d-p-\pi$ 軌道混成系として振舞うことを立証した。さらに、光励起状態の非線形格子緩和過程についての計算も行い、本梯子系における光誘起局所励起状態の解析の第一歩を刻んだ。

以上のように本論文は、光学伝導度の理論解釈から、新奇な非線形格子緩和過程の予測に至るまで、広範な計算を行い、疑 1 次元遷移金属錯体の理論研究を先導し、実験研究に指針を与えるものである。21 世紀の実験技術が可能にする、超高速光反応ダイナミクスに対して新たな知見を与え、当該領域研究のさらなる活性化に多大な貢献をし得る。よって著者は、北海道大学博士 (理学) の学位を授与される資格を有すると認める。