

強相関有機ラジカル結晶 TTTA の 2 光子吸収による 発光と光誘起相転移

今豊紀、武田淳

横浜国立大学大学院 〒240-8051 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

Photoluminescence and Photoinduced Phase Transition in a Strongly Correlated Organic Radical TTTA Crystal Mediated by Two-Photon Absorption

Toyoki Kon and Jun Takeda

Department of Physics, Graduate of School of Engineering, Yokohama National University

Abstract

Photoluminescence and photoinduced magnetic phase transition in a strongly correlated system, an organic radical 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA) crystal, were investigated under two-photon absorption with different photon densities. Below the threshold photon density to drive the phase transition, the diamagnetic phase shows a broad luminescence band with a large Stokes shift due to the self-trapped excitonic states, whose intensity obeys almost second power law of the excitation photon density. Above the threshold photon density, on the other hand, the diamagnetic low-temperature to paramagnetic high-temperature phase transition effectively takes place with a large conversion yield and a gigantic optical response instead of an occurrence of the photoluminescence, indicating that the phase transition is optically induced by two-photon absorption. The schematic model for the photoinduced phase transition under one- and two-photon absorptions is qualitatively discussed.

1. 序論

光誘起相転移現象は、電荷・スピン・軌道・格子などの物理量が絡み合いその協同現象として多様な物性を示すため、近年多大な注目を浴びている。また、光誘起相転移自体が非線形現象であることから、巨大かつ超高速の光応答を発現させる基本原理の 1 つとして捉えることもでき、応用的見地からも興味深い。

このため、光誘起相転移現象は、電荷移動型錯体やスピנקロスオーバー錯体など様々な物質において、(吸収の強い) 1 光

子吸収過程を通して精力的に研究されてきた。これまでの様々な実験事実から、光誘起相転移が励起状態を介した協同現象として起こることは明らかであるが、1 光子吸収過程においては吸収したエネルギーの一部もしくは大部分が熱へ変換するため、熱が何らかの形で関与した相転移の側面を完全には排除し切れていない。したがって、2 光子吸収過程のような純光学的な過程を通じた光誘起相転移研究が強く望まれる。

強相関有機ラジカル 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA) は、

室温を挟む広い温度領域において常磁性相（高温相）と反磁性相（低温相）が磁気双安定を示す物質である[1]。近年、TTTA 結晶に 1 光子吸収領域の 1 ショットのナノ秒パルスレーザーを照射することにより、閾値を持って光誘起磁気相転移が生じることが見出された[2,3]。また、反磁性相・常磁性相の最低励起状態（電荷移動型吸収帯）はいずれも可視域（1.7~2.0 eV）にあり、他の代表的な光誘起相転移物質に比べ極めて大きいバンドギャップを持つ[4]。また、電荷移動吸収帯を光励起することにより、反磁性相・常磁性相いずれにおいても自己束縛励起子状態からの発光が観測される[5,6]。このため、TTTA は、2 光子吸収過程を用いた光誘起相転移研究に最適の物質である。

そこで本研究では、強相関有機ラジカル結晶 TTTA を用いて、初めて純光学過程である 2 光子吸収により光誘起相転移を明らかにすることを目指した。また、自己束縛励起子発光過程のようなミクロな見地からマクロな光誘起相転移現象の理解を試みた。

2. 実験

TTTA は Wolmershäuser と Johann の方法により合成し、真空昇華法により反磁性相単結晶を育成した[7]。典型的な試料の大きさは、 $\sim 1 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}^3$ である。

2 光子吸収に伴う発光スペクトルの測定には、励起光源として Nd:YAG レーザー励起 OPO システム（励起エネルギー 0.56~1.24 eV、パルス幅 5 ns）を用いた。相転移の閾値を超えない十分小さな励起強度で光励起することにより、反磁性相結晶の自己束縛励起子発光スペクトルを CCD 検出器付分光器で測定した。また、励起光の偏光は、分子スタック軸に垂直 ($E_{\text{ex} \perp}$) と平行 ($E_{\text{ex} \parallel}$) に設定した。

反磁性相→常磁性相の光誘起相転移の閾

値特性は、光誘起ラマン散乱測定から評価した[2]。相転移を誘起する光源には Nd:YAG レーザー励起の OPO システムを用い、励起エネルギー・励起密度を変化させながら 1 ショットの光照射を行った。光照射後の試料のラマン散乱強度を、FT-Raman 分光計により測定した。この際、ラマン散乱測定の励起光として Nd:YAG レーザーの基本波を用いた。この波長は試料の透明領域にあるため、試料表面だけでなく結晶全体からの散乱強度を検出できる。

3. 実験結果および考察

図 1 に TTTA 反磁性相の 2 光子吸収（励起エネルギー： $E_{\text{ex}} = 0.85 \text{ eV}$ ）による自己束縛励起子発光強度の励起密度依存性を示す。また、1 光子・2 光子吸収による発光のスペクトル形状を挿入図に示す[5,6]。2 光子吸収による発光は、1 光子吸収のそれよりもピーク位置がレッドシフトしている。これは、2 光子吸収の場合、発光が結晶の内部でも生じるため、再吸収の効果を受けたからだと考えられる。この点を除けば、2 光子吸収による発光は 1 光子吸収のそれとよく一致している。一方、発光強度は、励起密度の 2 乗に比例して増加し、やがて飽和する。励起密度依存性から、観測された反磁性相の自己束縛励起子発光は、確かに 2 光子吸収に伴う発光であることがわかる[8]。

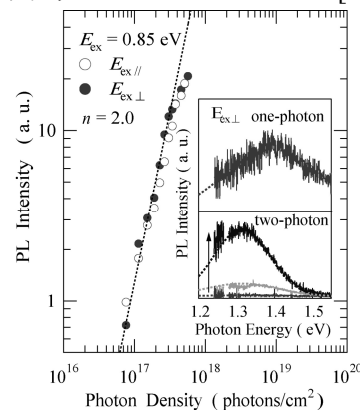


図 1 TTTA 反磁性相結晶の 2 光子吸収に伴う自己束縛励起子発光強度の励起密度依存性と発光スペクトル

図2に2光子吸収(1.17、0.85 eV)による反磁性相→常磁性相への相転移の変換割合を示す。比較のため、電荷移動吸収帯を1光子励起(2.33 eV)した場合の相転移の変換割合も示す[2]。1光子・2光子吸収いずれの場合も閾値をもって相転移が生じる。2光子吸収による相転移は1光子吸収のものとは比べ、(1)相転移の閾値が2桁大きい、(2)~80%(結晶全体)という高い変換割合を持つ、(3)閾値を超えると急激に相転移が生じる、という特徴を持つ。また、2光子共鳴から外れた低い励起エネルギー(~0.56 eV)では、励起密度をどんなに上げても相転移は生じない。

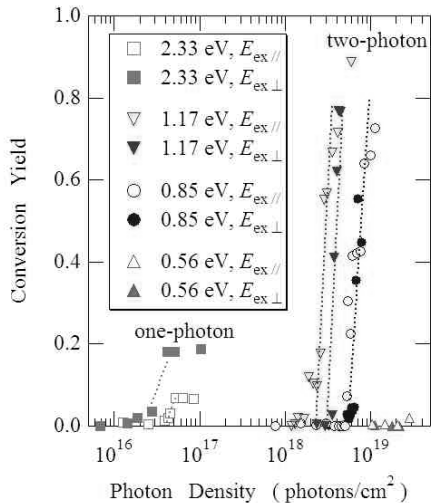


図2 反磁性相→常磁性相の光誘起相転移の変換割合の励起エネルギー依存性

図3に発光強度から見積もった2光子吸収スペクトル(四角)と相転移の容易さ f (丸)の励起エネルギー依存性を示す。また、比較のため、1光子吸収スペクトルを破線で示す[9]。ここで、相転移の容易さ f は、閾値 I_{th} の値が小さいほど相転移がし易いと考え、 $f = I_0 / I_{th}(E_{ex})$; $I_0 = 1 \times 10^{18}$ photons/cm²と定義した。1光子吸収のない~1.2 eV以下のエネルギー領域でも相転移が生じている点、相転移のし易さ f が2光

子吸収スペクトルと一致することから、純光学過程である2光子吸収により共鳴的(光誘起)相転移が生じていることがわかった。

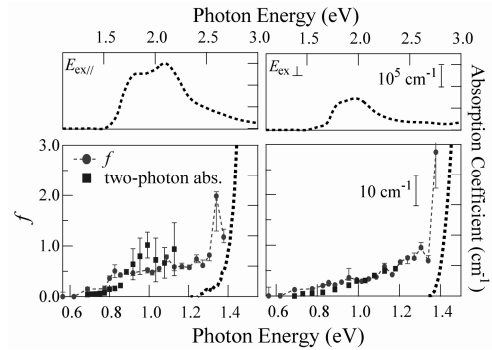


図3 反磁性相→常磁性相の光誘起相転移の容易さ f の励起エネルギー依存性(丸)と反磁性相の2光子吸収スペクトル(四角)

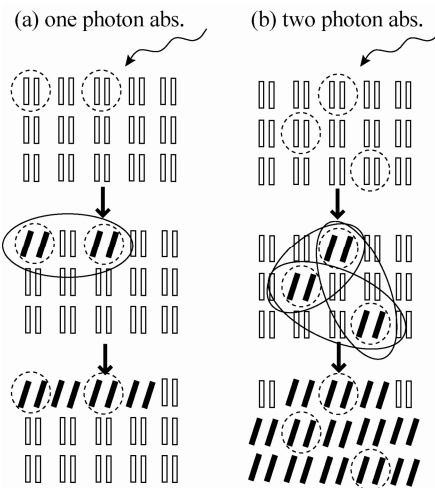


図4 TTTAにおける反磁性相→常磁性相の光誘起相転移の定性的モデル

ここで、1光子・2光子吸収過程での光誘起相転移の振る舞いの違いについて定性的に説明する(図4)。1光子吸収過程の場合、大きな吸収係数のため、結晶表面にのみ光誘起相(常磁性相)のドメインが生成し相転移が起こる。このため、結晶全体の~20%ほどしか相転移しない。一方、2光子吸収過程では、結晶表面だけでなく内部にもドメインが生成する。TTTAは分子間にS··SあるいはS··Nのコンタクトによる強い3

次元的なネットワークを形成している [4]。このため、2 光子吸収により結晶内部にドメインが生成した場合、3 次元的な相互作用を通して一気に巨大な光応答を持って相転移が生じるものと考えられる。

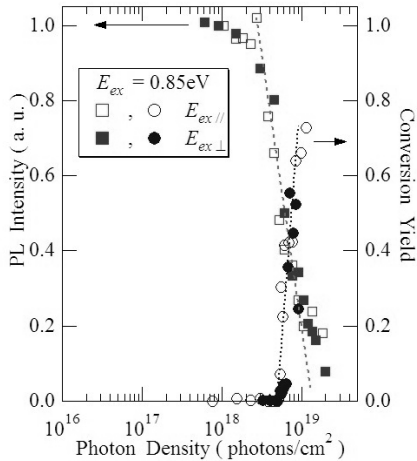


図5 反磁性相の自己束縛励起子発光強度（四角）および反磁性相→常磁性相の光誘起相転移の変換割合（丸）の励起密度依存性

最後に、図5に閾値前後の励起密度に対する反磁性相の自己束縛励起子発光強度の変化を示す（四角印）。ここでは、反磁性相サンプルに0.85 eVの励起エネルギーの光を様々な励起密度で1ショット照射した。その後、相転移を起こさない十分低い励起強度（ 6×10^{17} photons/cm²）で発光強度の測定を行った。図からわかるように、反磁性相の自己束縛励起子発光強度は、励起密度を上げるにつれて閾値をもって減少する。また、その振る舞いは、光誘起ラマン散乱から求めた閾値特性（丸印）と極めてよい相関があることがわかった。すなわち、マクロな光誘起相転移の閾値特性は、自己束縛励起子発光過程という局所的な見地からも評価可能である。

4. 結論

強相関有機ラジカル結晶 TTTA を用いる

ことにより、純光学的な2光子吸収過程による光誘起相転移現象をはじめて観測することに成功した。反磁性相結晶に2光子共鳴領域の光を照射すると、閾値以下の励起密度では、まずは自己束縛励起子発光が観測される。光誘起相（常磁性相）のドメインが形成される程度に励起密度をあげていくと、自己束縛励起子の発光強度は飽和・抑制する。励起密度を更にあげ閾値を超えると、その発光強度は急激に減少し、（それに替わって）マクロな相転移が一気に巨大な光応答を持って生じることを見出した。本研究は、自己束縛励起子発光過程という局所的な見地から、マクロな光誘起相転移現象を観測した初めての例であると思われる。

5. 参考文献

- [1] W. Fujita and K. Awaga: *Science*, **286**, 261 (1999).
- [2] J. Takeda, M. Imae, O. Hanado, S. Kurita, M. Furuya, K. Ohno and T. Kodaira: *Chem. Phys. Lett.*, **378**, 461 (2003).
- [3] S. Oguri, O. Hanado, J. Takeda, M. Furuya, K. Ohno, S. Inoue and T. Kodaira: *J. Lumin.*, **115**, 283 (2005).
- [4] K. Ohno, Y. Noguchi, T. Yokoi, S. Ishii, J. Takeda and M. Furuya: *ChemPhysChem*, **7**, 1820 (2006).
- [5] H. Suzuki, S. Oguri, T. Kon, T. Yokoi, S. Ishii, K. Ohno and J. Takeda: *J. Lumin.*, (2007) accepted.
- [6] Y. Takahashi, T. Suemoto, S. Oguri and J. Takeda, *Phys. Rev. B*, **74**, 193104 (2006).
- [7] G. Wolmershäuser and R. Johann: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 920 (1989).
- [8] T. Kon, S. Oguri and J. Takeda: *J. Lumin.*, (2007) accepted.
- [9] W. Fujita, K. Awaga, H. Matsuzaki, H. Okamoto, *Phys. Rev. B*, **65**, 064434 (2002).