

有機ラジカル結晶 TTTA の自己束縛励起子発光から導く

相転移ダイナミクス

御手洗圭^A、竹内太郎^B、片山郁文^C、武田淳^A

横浜国立大学大学院工学府物理情報工学専攻物理工学コース^A

横浜国立大学工学部知能物理工学科^B

横浜国立大学学際プロジェクト研究センター^C

Phase transition dynamics probed by two-photon photoluminescence

due to self-trapped excitons in an organic radical TTTA

K. Mitarai^A, T. Takeuchi^B, I. Katayama^C, J. Takeda^A

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

Department of Physics, Faculty of Engineering, Yokohama National University^B

Interdisciplinary Research Center Yokohama National University^C

In order to clarify the thermally and optically induced diamagnetic low-temperature to paramagnetic high-temperature phase transition in TTTA, the photoluminescence properties due to self-trapped excitons (STEs) in the low-temperature phase have been studied in a wide temperature range under two-photon absorption process. The luminescence intensity and peak energy strongly depends on temperature and show a large hysteresis loop which is already observed in the magnetic phase transition in TTTA. The peak energy shift occurs inside the hysteresis loop as well as during the phase transition. The observed peak shift inside the hysteresis loop might come from the change of the potential surface in the low-temperature phase, while that observed during the phase transition should be attributed to the macroscopic structure change due to the thermal phase transition to the high-temperature phase. These results show that the luminescence due to the STEs can be a microscopic probe for the study of the photoinduced phase transition.

1. はじめに

光誘起相転移現象は、結晶に光を照射することで局所的な構造変化を引き起こし、その変化が励起状態間の協同的相互作用により空間的に広がることで巨視的な構造変化を誘発する現象である。この現象は、様々な物質で、一光子吸収過程による光誘起ラマン散乱やポンプ・プローブ反射・吸収分

光など多くの研究が行われている。しかしながら、これらの研究の多くは巨視的な構造変化をプローブしており、励起状態の局所構造の変化をプローブするようなミクロな視点からの研究はあまりなかった。また一光子吸収過程では励起が不均一に起こるため、局所的な熱や歪みの影響が無視でき

ないと言った問題点があった。

そこで我々は、強相関有機ラジカル結晶 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA) が大きいバンドギャップ (~1.6eV) を持っていることに着目し、二光子吸収による自己束縛励起子発光をプローブに用いた光誘起相転移の研究を行ってきた。TTTA は温度によって常磁性相 (高温相) と反磁性相 (低温相) という2つの異なる磁氣的、光学的性質を持ち、磁化曲線が 100K 以上の巨大な温度領域でヒステリシスループを描く [1]。また、透明領域の光励起により、非線形光学効果の二光子吸収過程を通じた光誘起相転移を起こす特異な物質である [2]。図 1 は励起密度の異なる励起光を 1 ショット照射した後、相転移の閾値以下の一定の励起密度の光励起を行い測定した低温相の発光スペクトルである。励起密度を上げると、発光強度が減少しスペクトルがレッドシフトする (矢印) [3]。これは、光照射により励起状態間の相互作用を介した局所的構造の変化が生じ、結果として低温相から高温相へのマクロな相転移が起こるためだと考えられる。

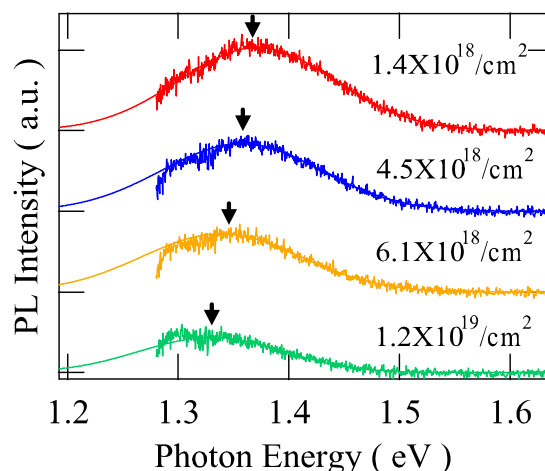


図 1 室温で強い励起光を照射した後弱い励起光で測定した TTTA (低温相) の発光スペクトル

しかし、プローブしている低温相発光の起源など基礎的な部分に未解明な点が多いことから、本研究では TTTA (低温相) の発光スペクトルの温度変化を測定することで TTTA における局所構造変化と相転移の関連に焦点を当てた研究を行った。

2. 実験

試料として用いた有機ラジカル結晶 TTTA は Wolmershäuser と Johann 考案の合成方法によって合成した [4]。単結晶は真空昇華法により育成した。

二光子励起による TTTA の発光スペクトル測定では、励起光源には Nd:YAG レーザーの第三高調波で励起した OPO (0.56~1.24eV, 10Hz, 5ns) を使用し、測定装置には CCD 検出器付分光器を用いた。TTTA は揮発性があるため、キャプラリー管に単結晶を詰めて、液体窒素クライオスタット内にそれをセットした。クライオスタットの温度を 100K→333K→100K と変化させながら発光スペクトルを測定した。発光スペクトルを測定する際は、光誘起相転移を起こさない程度の十分に低い励起密度 ($8.3 \times 10^{17} / \text{cm}^2$) の光を照射した。得られた発光スペクトルはタングステンランプを用いて感度特性を補正した。

3. 実験結果と考察

図 2 に 1.03eV の励起光を照射して得られた TTTA 低温相における発光スペクトルの温度変化を示す。TTTA 単結晶の電荷移動吸収は高温相で 2.11eV、低温相で 1.91eV であるが [5]、得られた発光スペクトルはそれより低エネルギー側にピークがある。このストークスシフトから、観測された発光は自己束縛励起子によるものであり、結晶内で

強い励起子-格子相互作用が働いていることを示唆している。また、温度上昇に伴って発光強度は弱くなり、ピーク位置はレッドシフトすることがわかった。これらの実験結果を詳細に議論するために発光スペクトルを単一のガウス関数でフィッティングし、発光強度及び発光のピークエネルギーの温度依存性を求めた。

TTTA (低温相) における発光強度の温度依存性の結果を図3に示す。◆でプロットした過程が昇温過程を表し、■でプロットした過程が降温過程を表している。100K から 220K まで昇温していくと発光強度は急激に減少していき、220K 以上になると 305K まで緩やかに減少する。そして 305K 以上から一気に発光強度が落ちていき 325K 以上になると発光はほとんど見えなくなった。高温相ではこの波長域に発光がないため、305K からの急激な減少は低温相が温度の上昇によって高温相に相転移したからだと考えられる。次に高温相になった TTTA を 333K から降温していくと 220K 以下の温度になると一気に発光強度が増加する。そして 200K 以下で増加が一旦緩やかになり、100K まで降温すると測定開始時の低温相の発光強度と同じ強度に回復した。このように低温相の自己束縛励起子発光強度は、昇温降温過程に対して 200~310K の間で巨大なヒステリシスループを描くことが分かった。このことはこの発光スペクトルによって相転移のダイナミクスが評価できることを示している。160K 以下は低温相と高温相が共存する双安定領域から外れていることから、この領域での発光強度の変化は、低温相自身の熱活性型無輻射過程の影響であると考えられる。

次に図4に発光スペクトルのピークエネ

ルギーの温度依存性を示す。昇温過程を◆でプロットし降温過程を■でプロットした。昇温過程では、100K から 200K まではほとんどピークエネルギーに変化がないが、200K から 305K では緩やかにピークエネルギーがレッドシフトしていき、305K 以上になるとさらに急激にシフトする。一方降温過程では、220K 程度まで発光強度がほぼ0のためピークエネルギーは決定できない。

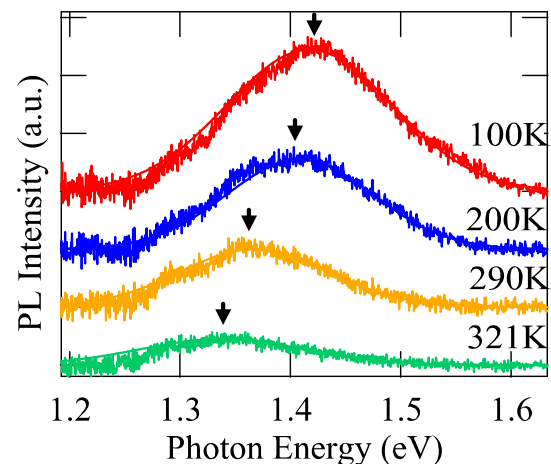


図2 TTTA (低温相) の発光スペクトルの温度変化、実線は Gaussian Fitting

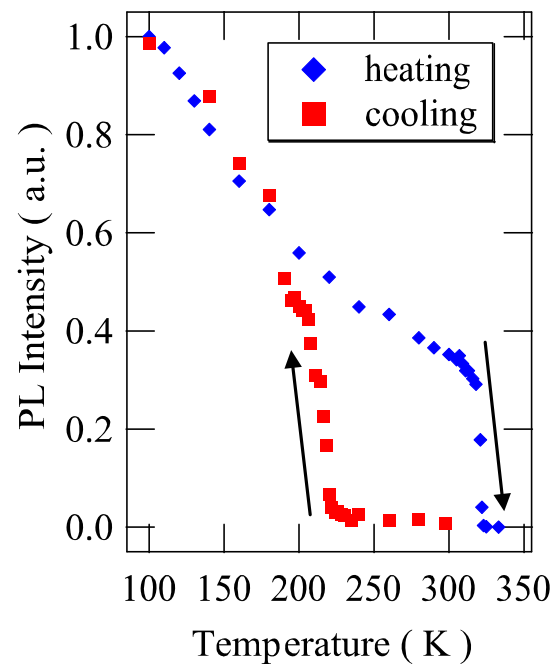


図3 発光強度の温度依存性

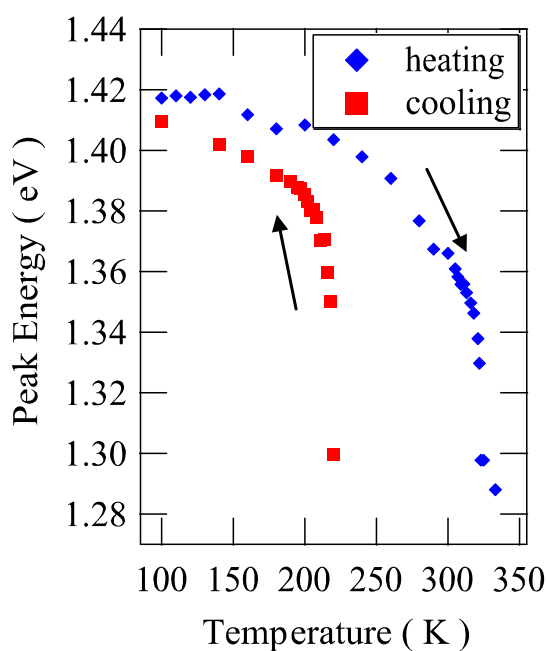


図4 発光ピークエネルギーの温度依存性

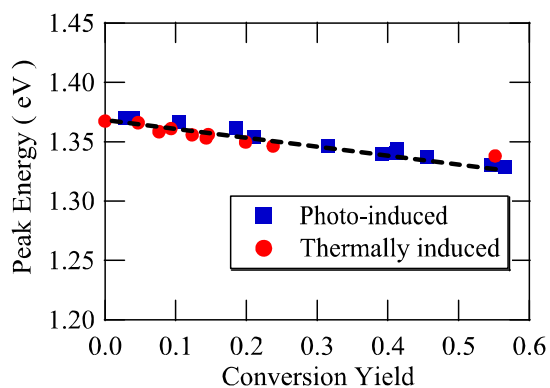


図5 光誘起相転移（室温）と熱相転移における低温相→高温相への変換割合とピークエネルギーの相関関係

220K 以下になると低温相発光が現れ、そのピークエネルギーは急激にブルーシフトする。200K から 305K の温度領域は低温相・高温相の双安定領域であるため、昇温過程において、低温相は高温相に熱相転移しないはずである。したがって、ピークエネルギーのシフトは、低温相の局所的なポテンシャルの変化によるものと考えられる。一方、305K 以上での急激なピークエネルギー

シフトは、高温相への熱相転移による構造変化が主たる原因と思われる。

そこで、この熱的相転移が光誘起相転移と異なるものなのか否かを比較するために、図5にそれぞれの相転移における低温相→高温相の変換割合と低温相発光のピークエネルギーの相関関係を示す。

熱的相転移における低温相→高温相の変換割合は、290Kにおける低温相発光強度に対する各温度での発光強度の比として求めた。図5より、両相転移には、変換割合の増加に伴い低温相発光がレッドシフトするという非常に高い類似性が確認できる。

4. まとめ

今回、TTTA 低温相の局所的変位を伴う自己束縛励起子発光の温度変化測定を詳細に行うことで、マイクロな見地から、低温相・高温相の2相が共存する巨大なヒステリシスを見出すことができた。双安定領域内で見られる発光のピークエネルギーシフトは、低温相のポテンシャル形状の変化によるもの、305K 以上での急激なピークエネルギーシフトは、高温相への熱相転移による構造変化によるものと思われる。

5. 参考文献

- [1] W. Fujita, K. Awaga, *Science*, **286**, 261 (1999)
- [2] T. Kon, S. Oguri, J. Takeda, *J. Lumin.*, **128**, 774 (2008)
- [3] I. Katayama, K. Mitarai, T. Kon, J. Takeda, ICL'08, ThB2-O3 (2008)
- [4] G. Wolmersäuser, R. Johann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 920 (1989)
- [5] W. Fujita, K. Awaga, H. Matsuzaki, H. Okamoto, *Phys. Rev. B*, **65**, 64434 (2002)