

「光誘起協力現象」

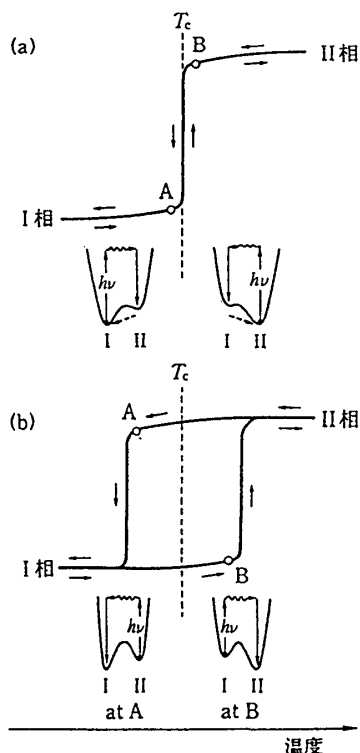
東京工業大学大学院 理工学研究科 物性物理学専攻

(神奈川科学技術アカデミー)

腰原 伸也

§ 1 はじめに

絶縁体・半導体に光励起を行なうと電子-正孔対、その束縛状態である励起子、さらには格子緩和をともなったポーラロンといった、いわば（正負のペアではあるが）電荷注入が行なわれる。電荷注入（ドーピング）によって、電子-格子相互作用や電子相関が重要な役割を演じている物質系にどのような不安定性（多体励起）や新秩序が発生するのか、という問題は近年の固体物理における実験・理論両面での中心課題の一つである。ソリトン・ポーラロンの存在が物性発現に重要な役割を担っているポリアセチレンなどの共役ポリマーはその典型例である¹⁾。ドーピングによって反強磁性秩序や電荷密度波が消失し、それとともに超伝導が発現することで有名な銅酸化物やビスマス酸化物も重要な例として挙げられよう²⁾。それでは、荷電励起種のドーピングを、強い電子-格子相互作用や電子相関が内在する物質系に光励起によって行なった場合には、どのような協力現象が起きるのだろうか。筆者らのグループはここ数年、強い電子-格子相互作用や電子相関に起因する一



第1図 ヒステリシス幅が(a)小さい場合と、(b)大きい場合に想定される光誘起効果。(a)の場合光励起によって注入される相は準安定相で、かつ2つの相（相IとII）の間のエネルギー障壁も小さいため、過渡的にしか存在できない（光誘起ドメイン注入）と考えられる。これに対し(b)の場合2つの相は高いエネルギー障壁によって隔てられており、また光注入される相の方が安定なため、光誘起効果は永続的なもの（光誘起相転移）となるであろう。

次相転移を示す有機結晶を T_c 付近に保持しながら光励起し、それによって電子・格子構造の揺らぎが発生するかどうか探索的研究を行なってきた。その結果、最近になって、光励起が引き金となって固体中で巨視的な揺らぎが発生したり相変化を起こすといった、いわば「光誘起相転移」と呼べる新しい現象が発見されるに至った。また、励起強度に対するしきい値的振舞い（本現象における協力的相互作用の重要性を示唆している）や荷電担体発生との密接な関連も見い出されたので、代表的な例について紹介する。

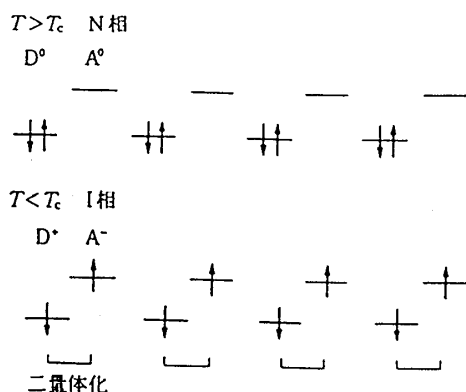
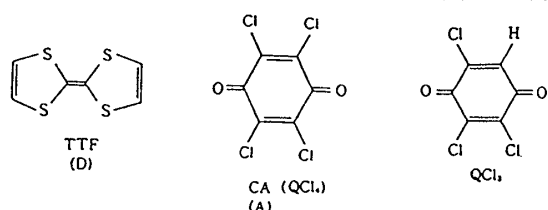
本講演で取り上げる物質は、(1)電荷移動（CT）型錯体テトラシアフルバレン-クロロニル（TTF-CA）、(2) π 電子共役ポリマー・ポリジアセチレン（PDA）、の2種の単結晶である。これらは強い電子-格子相互作用を伴う低次元（1次元）物質である。また、いずれも、

温度変化によって電子・格子両構造の大きな変化を伴う1次の相転移が起きる物質である。これらの物質を T_c 付近に保持すれば、高温・低温両相間の自由エネルギーの差がほとんど無くなる為に、弱い光励起でも大きな揺らぎ

や相転移の発生が期待される訳である。ところで、両物質とも1次相転移を起こすと言っても、そのヒステリシス幅は大きく異なっており（TTF-CAでは $\sim 2\text{K}$ 、PDA $\sim 50\text{K}$ ）、この違いは光誘起効果の過渡的挙動に大きな影響を与えられと考えられる。例えばヒステリシス幅ほぼ0（第1図(a)）の場合、 T_c に非常に近い温度であっても系はエネルギーがより低い絶対安定な相にとどまっている。このため、光励起によってよりエネルギーの高い相のドメインが生成されたとしてもそれは巨大な、しかし一時的な揺らぎに過ぎず、時間と共に元の相に戻るであろう。従ってこの場合には、光励起によって相転移ではなく、その前駆的現象と言える過渡的ドメイン注入が発生すると予想される。一方ヒステリシス幅が大きい物質系（第1図(b)）において系をヒステリシス中の温度、例えば第1図(b)のA点に保持した場合には事情が異なってくる。この時はI相が安定であるにもかかわらず、相間のエネルギー障壁のために系はII相にとどまっていると考えられ、光励起によって障壁を乗り越えられれば系はより安定なI相へ転移を起こすと予測される。この変化は前者の場合と異なって、永続的な「光誘起相転移」となることが期待される。実際、この予測通り、ヒステリシス幅の狭いTTF-CAでは過渡的ドメイン注入の発生、ヒステリシス幅の広いPDAでは永続的光誘起相転移の発生が確認された。

§ 2 電荷移動錯体の光誘起価数不安定性

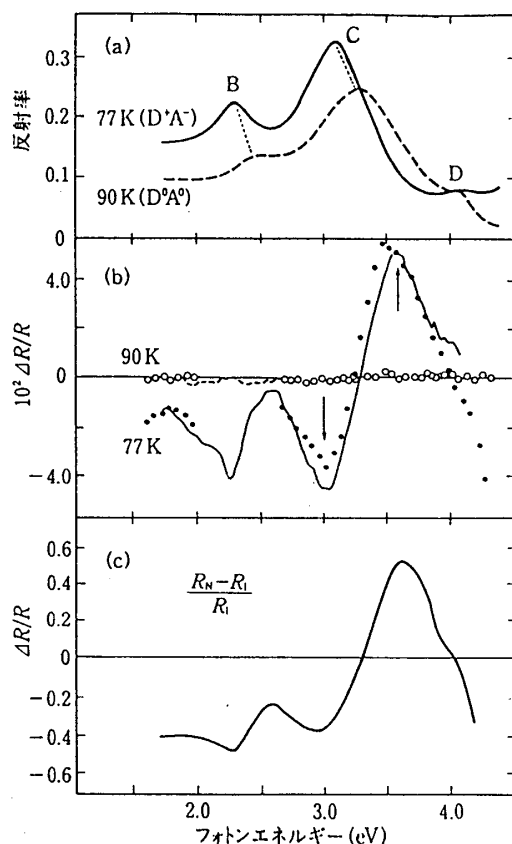
TTFとCAを封管中で共昇華することで得られる単結晶は、ドナー(D) TTFとアクセプター(A) CA^+ (第2図上部参照) が交互に積層した1次元鎖から成っている電荷移動錯体である³⁾。この結晶は冷却すると、D-A間の電荷移動量 ρ ($\text{D}^+ \rho \text{A}^- \rho$) 及び2量体化歪(D-A間



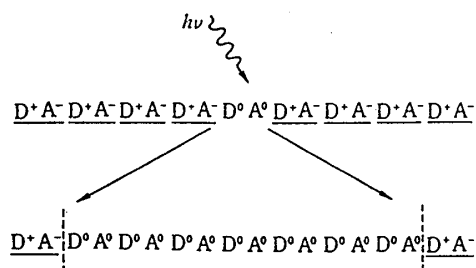
第2図 TTF-CA中でのN-I転移に伴う電子構造変化の模式図 (T_c は転移温度)。Dの電子軌道はドナー(TTF)のHOMO、Aの軌道はアクセプター(CA)のLUMOに対応する。

距離の比) の変化を伴う1次相転移 ($T_c \sim 81\text{K}$ 、ヒステリシス幅 $\sim 2\text{K}$) を起こすことが知られている。高温相では ρ が小さく ($\rho \sim 0.3$)、中性相 (Neutral:N相) と呼ばれ、2量体化歪も存在しない。これに対し低温相では ρ が大きくなり ($\rho \sim 0.7$) イオン性相 (Ionic:I相) と呼ばれ、電子 (スピ) - 格子相互作用によって2量体化歪も生じている。この中性-イオン性相転移 (N-I転移) による電子・格子両構造変化を模式的に示したのが第2図である。この図に示した電子軌道は、D分子のHOMO及びA分子のLUMOに対応する。

TTF-CA中でのN-I転移は、Torranceらによって発見⁴⁾されて以来、固体中での価数不安定性による相転移発現の典型例として多くの研究が



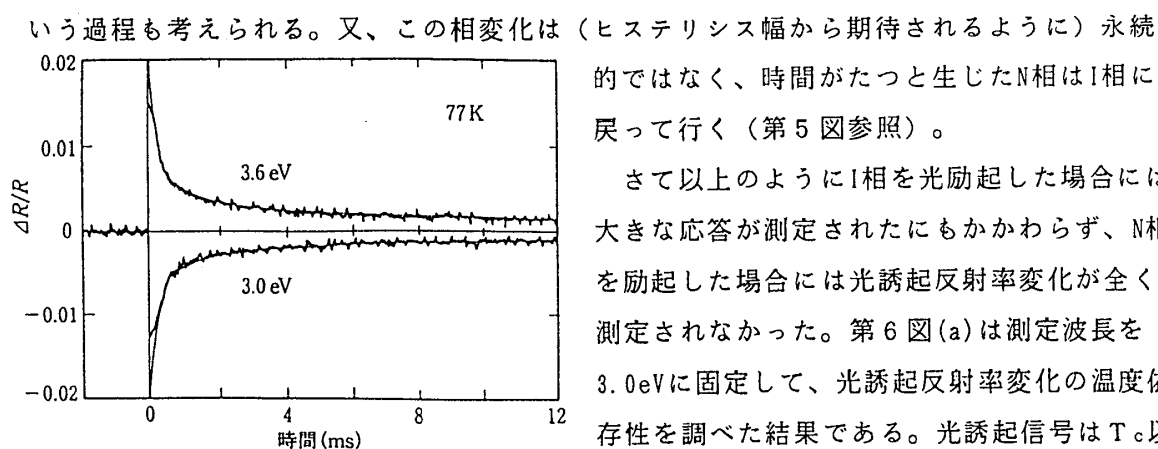
第3図 TTF-CAの分子内励起バンド (E_a) の、(a)反射スペクトル、及び(b)光誘起反射率変化を90K (N相)と77K (I相)で測定したもの。(b)の白・黒丸はパルスレーザー励起による、実・破線はCW Arイオンレーザー (400Hzでチョッピング) 励起による結果。(b)の矢印の波長で時間変化の測定を行なった(後述)。(c)イオン性相 (I相) 中に中性相 (N相) ドメインが生じた場合に期待される光誘起反射率変化(文献7)より)。



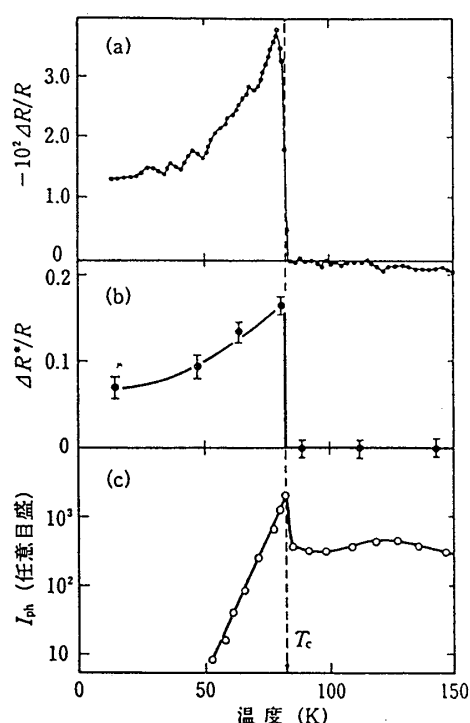
第4図 I相中へのN相光注入過程の仮想的モデル。TTF分子の分子内励起状態が高速で電荷移動状態 (D^0A^0) へ緩和し、それが種となってN相ドメインが成長する。

光励起によって生じた局所的CT励起状態からN相領域が生成される、という第4図の様な過程が起きているためと推定される。また別の可能性としては、はじめに荷電分離によって遠く離れた D^0A^0 対ができ、各々の D^0 、 A^0 中性分子を中心にN相ドメインが生じる、と

なされてきた。そしてN-I転移に伴う強誘電性発現等の新奇で多様なTTF-CAの物性が報告されており、またそれらの原因として、スピンソリトン、荷電 (スピン0) ソリトン、N-I相境界 (N-I Domain Wall: NIDW) といった低エネルギー励起種の運動の重要性が指摘されてきた^{5,6)}。TTF-CAのN-I転移の重要な特徴として、この相転移が分光学的手法によって敏感にそして非接触的に検出できる点が上げられる。第3図(a)は、TTF-CA単結晶の反射スペクトルの温度変化で、実線がI相、破線がN相のスペクトルである。このスペクトルは積層軸 (a軸) に垂直な偏光で測定したもので、TTF分子の分子内励起に起因する反射バンドである。このバンドは分子の電荷量 (ρ) に応じて敏感に変化し、実際、 T_c を境にしてN-I転移のためにスペクトル形状の大きな変化が起きている。この反射バンドの光誘起効果を測定することで、光励起によってN-I転移が起きるかどうかの判定を行なうことが出来る。得られた光誘起反射スペクトルが第3図(b)である。黒・白丸はパルス色素レーザー (パルス幅20ns) による励起から100 μ sたった後における反射率変化、実線・破線はCW Arイオンレーザー励起 (チョッピング周波数400Hz) によって得られた結果である。また、実線と黒丸は77K (I相)、破線と白丸は90K (N相) における測定結果である。(c)には、(a)のスペクトルから求めたN相とI相の差スペクトル、すなわちI相中にN相が生じた場合またはその逆の場合 (符号は逆) に想定される反射スペクトル変化、が示してある。I相を励起した場合の光誘起スペクトル (実線と黒丸) は、(c)のスペクトルとよく一致しており、I相中にN相のドメインが生じたことがよくわかる。これは、



第5図 3.0、及び3.6 eV (第3図の矢印)における光誘起反射率変化の時間依存性。測定温度は77K。図には $t^{-1/2}$ の曲線が重ね書きしてある〔文献7〕より〕。



第6図 I相からN相への変換効率の温度依存性〔文献7〕より〕。(a)光誘起の場合。(b)QCl₃ (中性不純物)ドーピングによる場合〔文献8〕のデータによる〕。(c)光伝導度の温度依存性〔文献9〕のデータによる〕。

いう過程も考えられる。又、この相変化は（ヒステリシス幅から期待されるように）永続的ではなく、時間がたつと生じたN相はI相に戻って行く（第5図参照）。

さて以上のようにI相を光励起した場合には大きな応答が測定されたにもかかわらず、N相を励起した場合には光誘起反射率変化が全く測定されなかった。第6図(a)は測定波長を3.0eVに固定して、光誘起反射率変化の温度依存性を調べた結果である。光誘起信号はT_c以下で急激に増大し、その後低温になるにつれ

漸減してゆく。これは、光励起によってI相中に生じたN相の大きさが、温度が下がってI相がより安定化するにつれ、減少してゆくことを示している。第6図(a)の様な温度依存性は、レーザーによる加熱効果の場合に期待されるものとは異なっており、測定された光誘起変化はレーザー照射による単なる温度上昇効果ではないと考えられる。

ところで、TTF-CA結晶中の一部のCA (QCl₄) 分子をQCl₃分子 (第2図参照) で置換した場合、結晶をT_c以下に冷却してもN相に起因する反射バンドが残ることが知られている⁸⁾。これは、QCl₃分子がCA (QCl₄) 分子と構造は似ているにもかかわらず、電子親和力が小さいので低温でもイオン性にならず、それにつられて周囲の分子も中性にとどまっているためと考えられている。このドーピングによって生ずるI相中のN相ドメインの大きさの温度依存性を、光学的手法によって評価したのが第6図(b)である。この図から、ドーピングによってI相中に静的に (QCl₃の周囲に) 生ずるN相の大きさも、低温になるに従って (I相が安定になるに従っ

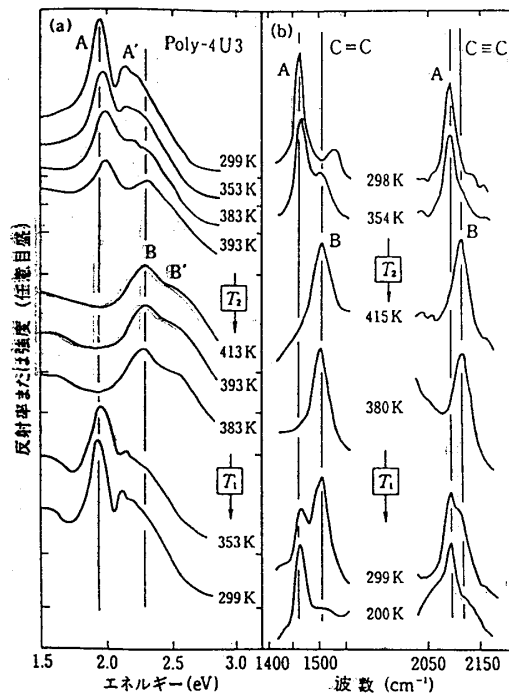
て) 光励起 (光によるD⁰A⁰のドーピング) による場合と同様減少し、さらにその減り方もよく似ていることが分かる。第6図(c)は光伝導度の温度依存性であるが、これもやはり、光誘起反射率変化 ((a)) のそれとよく似ており、TTF-CAにおける光励起荷電担体とN-I相間境界壁 (NIDW) の運動が密接な関連を持つことを示唆している⁶⁾。

以上述べてきた結果を総合すると、TTF-CAにおける光誘起効果の特徴は以下の6点にまとめられる。①局所的な分子内遷移を光励起すると、I相中にN相ドメインが生成する。そ

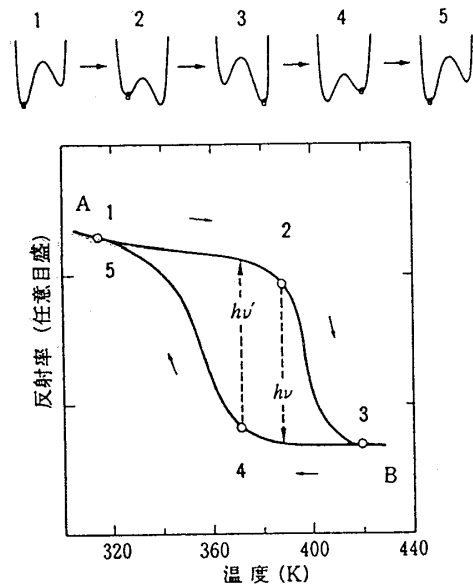
の緩和過程では、局所的CT励起状態 $D^+A^- \rightarrow D^0A^0$ を経由していると推定される。②励起光強度と励起波長における吸収強度の見積から、 T_c より5K程下では、吸収された1光子あたり160の D^+A^- ペアを中性化する。③相変化は、ヒステリシス幅の狭い場合に期待されるとおり、過渡的である。④I相中に光注入されたN相ドメインの大きさの温度依存性は、化学的な中性分子(QC13)ドーピングの場合と一致する。⑤N相を励起しても光誘起変化は観測されない。⑥光荷電担体とN-I相境界(NIDW)は密接な関連を持っている。

§ 3 ポリジアセチレン(PDA)単結晶における可逆光誘起相転移

PDA ($=CR-C=C-CR'=\dots$; R, R' は側鎖基) は炭素の π 電子が共役した主鎖を持つ1次元ポリマーで、近年非線形光学材料としても注目されている。ここでは、良質単結晶の得られた、側鎖にアルキルウレタン基 ($R=R'=(CH_2)_4CONH(CH_2)_2CH_3$) を持つポリジアセチレン (以後Poly-4U3と略称) について議論を行なう。Poly-4U3は温度変化によって可逆な1次相転移を起こすことが既にわかっている¹⁰⁾。この相転移は、金色の低温相(A相)と緑色(透過光は赤色)の高温相(B相)との間の転移の為、A-B転移と呼ばれており、第7図に示す



第7図 Poly-4U3単結晶の反射(a)およびラマン(b)各スペクトルの温度依存性。T₂がA→B、T₁がB→Aの転移温度である(Poly-4U3の場合T₁~350K、T₂~400K)。図(a)中のA' (B')は、A (B)相における¹B_u励起子フォノンサイドバンド〔文献10)より〕。

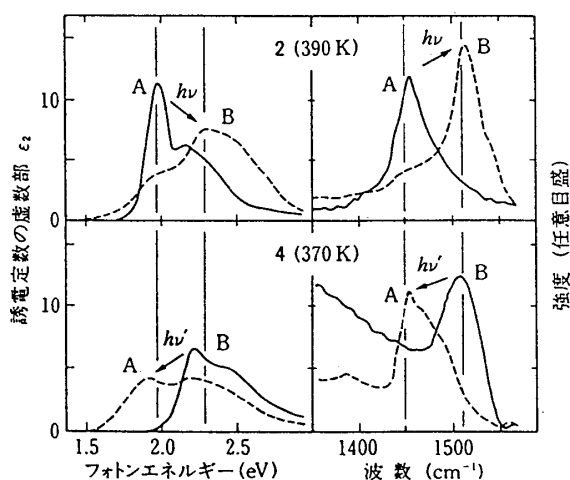


第8図 Poly-4U3単結晶の1.95 eVにおける反射率の温度変化。ヒステリシス上の数字の順番(1→5)にしたがって温度を変化させた。各温度点(1~5)での自由エネルギーの模式図が右に示してある。黒丸は、各温度点で系がとっている状態を示す。温度2と4において光誘起効果の測定を行なった〔文献11)より〕。

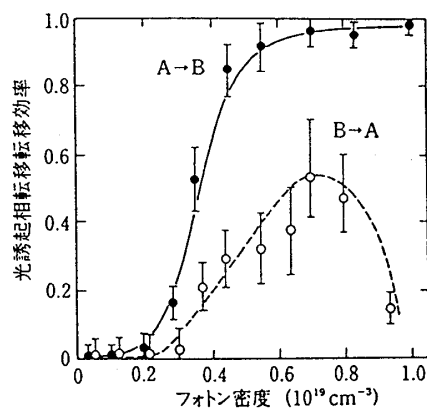
様に反射(吸収)及びラマン分光法によって容易にプローブすることが出来る。図中のT₁、T₂は各々B→A転移温度(約350K)とA→B転移温度(約400K)である。A相では¹B_u励起子による吸収帯が1.95eV付近にあり、この結果結晶が金色に見える。一方B相ではこの励

起子ピークが2.4eV付近にシフトし（この為緑色になる）、A-B転移に伴って主鎖上の π 電子構造に大きな変化が起きていることがわかる¹⁰⁾。又、主鎖上炭素原子間のC=C及びC=C伸縮振動に起因するラマンスペクトルも、B相ではA相に比較して約 50cm^{-1} 高波数側にシフトしており、A-B転移に伴って主鎖結合構造にも大きな変化が起きていることを示している。A-B転移の様子を1.95eVにおける反射率の変化で見たのが第8図である（1→2→3→4→5の順番で温度を変化させてある）。A-B転移が $\sim 50\text{K}$ にもおよぶ大きなヒステリシス幅を持つ1次相転移であることがこの図から明かである。同図の上側には、ヒステリシス上の温度1～5における系の自由エネルギーの模式図を描いてある。温度1（5）ではA相が、3ではB相がそれぞれ安定であり、また系はその安定な相になっている。ところが温度2や4では、図に示すように、A-B相間のエネルギー障壁のため、準安定な相にとどまっていると考えられる。この様な状態で光励起を行なった場合、励起状態での電子-格子相互作用が有利に働けば、絶対安定な相へ向かっての相転移（光誘起相転移）が起きることが期待される。

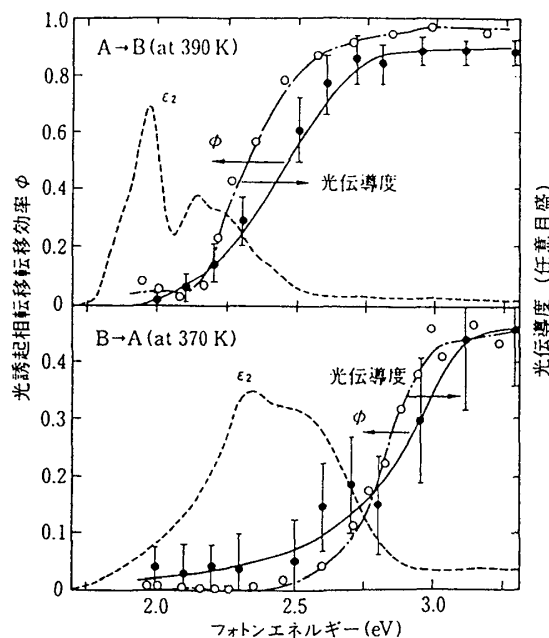
実際に、Poly-4U3単結晶を温度2と4に保持しながら反射（吸収）・ラマン両スペクトルの光誘起効果を測定したのが第9図である。図の数字2、4は、第8図の各温度に対応する。実線が温度2、4における光励起前の吸収スペクトル（反射スペクトルからK-K変換によって求めたもの）とラマンスペクトル（C=C伸縮振動）である。破線が光励起（20ns幅のパルスレーザーを1回だけ照射）してから約5分後のスペクトルである。励起後、2ではB相に相当するピークが、4ではA相に相当するピークが吸収・ラマン両スペクトルに現われている。この結果は、期待通り温度2においては $A \rightarrow B$ 、4においては $B \rightarrow A$ という方向の「光誘起相転移」が起きたことを示している。第10図は、 $A \rightarrow B \cdot B \rightarrow A$ 両方向



第9図 ヒステリシス上の温度2、4において、光励起前（実線）と後（破線）に測定した吸収及びラマンスペクトル。温度2については励起光が2.81eV、励起強度が $\sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、4については励起光3.18eV、励起強度 $\sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ に設定して測定したものである（文献11）より。



第10図 光誘起 $A \rightarrow B$ （黒丸）及び $B \rightarrow A$ （白丸）相転移変換効率の励起光強度依存性。用いた励起光は、 $A \rightarrow B$ 方向については2.81eV、 $B \rightarrow A$ 方向については3.18eVである。励起光が強くなった場合の $B \rightarrow A$ 方向の転移効率の低下は、結晶の劣化（側鎖基間水素結合の切断）によるものと考えられる（文献11）より。



第1.1図 光誘起相転移効率(Φ:黒丸)の励起波長依存性¹²⁾。測定に際しては、励起強度が常に $6.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ になるよう条件を設定した。破線は、K-K変換によって反射スペクトルから求めた吸収スペクトル。白丸は光伝導度の作用スペクトル〔文献11)より〕。

ルも同様の振舞いを示す(第1.1図白丸参照)ことから分かるように、この閾値エネルギーは、バンドギャップに相当すると考えられる。これは、光誘起相転移が、励起子生成によってではなく、電荷分離した荷電担体によって開始されることを示している。またこのことから、A-B相間のドメイン壁とポリマー中の荷電担体が密接な関連を持っている、たとえばドメイン壁対がバイポーラロン状態¹⁾に対応している可能性があると考えられる。

§4 おわりに

以上、有機固体中での光誘起相転移について筆者らのグループで今日までにわかったことを代表的な2例についてまとめてきた。これらの例では、光励起による少数の荷電担体発生がきっかけとなって、固体中の協力的相互作用を介した劇的な電子構造並びに結晶構造変化が発生する。内在する協力的相互作用(多体効果)が重要な役割を果たしている点、従来の代表的な光誘起効果と本現象との大きな違いである。この光誘起相転移は、(1)相転移のダイナミクスの研究、(2)電子状態と磁性や誘電転移とを結合させた新しい相転移現象の開拓の可能性、(3)閾值的振舞いの応用上の重要性(光メモリー機能等)といった数々の発展性を持った新奇な現象である。特に(1)に関しては、現在筆者らのグループでも研究を行なっているが、今後ピコ(10^{-12})ーフェムト(10^{-15})秒領域も含めた研究が重要であると考えている。又(2)に関しては、強い電子相関に起因してスピンパイエルスの転移を示す物質群に対する光誘起効果¹³⁾や、希薄磁性半導体における光誘起強磁性¹⁴⁾、

の転移効率の励起光強度依存性を調べた結果であるが、明らかに閾值的振舞いが見られる($I_c \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)。さらに励起波長依存性にも閾値があり(図1.1)、 1B_u 励起子よりも $\sim 0.5 \text{ eV}$ 高エネルギー側で転移効率が増加している。

以上の実験結果からわかる重要な特徴は、以下の2点にまとめられる。①変換効率の励起強度依存性に明かなしきい値的振舞いが見られる。そのしきい値($\sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)は、 ~ 500 モノマーユニットに1光子という弱励起である。これは、光誘起相転移における協力的相互作用(臨界核の形成)の重要性を示唆している¹²⁾。②変換効率は、大きな振動子強度を持つ 1B_u 励起子よりも $\sim 0.5 \text{ eV}$ 高エネルギー側から高くなる。光伝導度の作用スペクトル

スピントロニクスオーバーラップ体における光スイッチング現象とそのダイナミクス¹⁵⁾を見いだしており、講演で触れる予定である。今後、さらなる物質探索を行なうことで数多くの新奇な光誘起協力現象（相転移）を示す物質が見つかるであろうと期待している。

[参考文献]

- 1)例えば、'Electronic Properties of Conjugated Polymers III', Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 91, ed. by H. Kuzmany, M. Mehring and S. Roth, (Springer-Verlag Berlin 1989).
- 2)例えば、「高温超伝導－物質、物性、理論－」 固体物理特集号 前川禎通、家泰弘、十倉好紀編（アグネ技術センター 1990）
- 3)J. J. Mayerle, J. B. Torrance and J. I. Crowley, Acta. Cryst. B35 (1979) 2988.
- 4)J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle and V. Y. Lee, Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 253.
- 5)例えば T. Mitani, G. Saito, Y. Tokura and T. Koda, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 842
H. Okamoto, T. Mitani, Y. Tokura, S. Koshihara, T. Komatsu, Y. Iwasa, T. Koda and G. Saito, Phys. Rev. B43 (1991) 8224.
- 6)十倉好紀、永長直人 固体物理 21 (1986) 779.
岩佐義宏、国府田隆夫 固体物理 25 (1990) 259.
- 7)S. Koshihara, Y. Tokura, T. Mitani, G. Saito and T. Koda, Phys. Rev. B 42 (1990) 6853.
- 8)Y. Tokura, T. Koda, G. Saito and T. Mitani, J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1984) 4445.
- 9)T. Mitani, Y. Tokura, Y. Kaneko, K. Takaoka, T. Koda and G. Saito, Synth. Metals 19 (1987) 515.
- 10)S. Koshihara, Y. Tokura, K. Takeda, T. Koda and A. Kobayashi, J. Chem. Phys. 92 (1990) 7581.
- 11)S. Koshihara, Y. Tokura, K. Takeda and T. Koda, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 1148.
- 12)E. Hanamura and N. Nagaosa, Solid State Commun. 62 (1987) 5.
N. Nagaosa and T. Ogawa, Phys. Rev. B 39 (1989) 4472.
- 13)S. Koshihara, Y. Tokura, Y. Iwasa and T. Koda, Phys. Rev. B44 (1991) 431.
- 14)S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi and H. Munekata, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4617.
- 15)A. Mino, Y. Ogawa, S. Koshihara, C. Urano and H. Takagi, Mol. Cryst. Liq. Cryst. in press.