

## 論文内容の要旨

論文題目 強相関擬一次元系における光誘起相転移の探索

氏名 松崎 弘幸

近年、物質科学の分野において、光によって相転移や巨視的な電子物性を制御しようという試みが盛んになされている。この光誘起相転移と呼ばれる現象は、有機電荷移動錯体 TTF-CA をはじめとして、共役系高分子や遷移金属化合物で精力的に研究され、これまでに様々な電子物性(光学特性、磁性、誘電性、伝導特性 etc)を光で制御できる可能性が示されてきた。現在、様々な物質において光誘起相転移の探索が行われているものの、実現例は数少ないのが現状である。

本論文では、光誘起相転移の探索の舞台として一次元系に着目する。一次元系では、電子の運動は一次元空間に閉じ込められる為、電子間の相互作用が増大する。また、パイエルス転移やスピンパイエルス転移に代表されるように電子やスピンと格子との相互作用の効果もしばしば顕著にその物性に表れる。特に、電子間に強いクーロン相互作用の働く強相関一次元系では、光照射によって生成した電子励起や光キャリアが、強い電子相関やスピン格子相互作用を通して、周囲の電子(スピン)系の巨大かつ高速な変化をもたらすことが予想され、新規な光誘起相転移を探索する上で格好の物質群であると考えられる。本論文では、このような観点から、以下に示す有機分子結晶や一次元遷移金属錯体などの強相関一次元系を対象として、レーザ分光を含めた分光学的手法を用いて、光誘起相転移の探索とそのメカニズムの解明を行った。

### 1. スピンパイエルス系有機ラジカル結晶における光誘起反磁性・常磁性転移の探索

有機ラジカル結晶 TTTA (=1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentaleny)は、分子( $S=1/2$ )が一次的にスタックした構造をもち、低温で二量体化を起こして、常磁性相から反磁性(スピンパイエルス)相へ転移する。この転移は巨大な温度履歴( $T_{c\downarrow}=230\text{K}$ ,  $T_{c\uparrow}=305\text{K}$ )を有し、またサーモクロミズム(高温相:赤紫色,低温相:黄緑色)を示す。本研究では、光誘起反磁性・常磁性転移の実現とその機構の解明を目的として、ナノ秒パルスレーザ光照射実験と光伝導および発光スペクトルの時間分解測定を行った。

図1にスタック方向に垂直な偏光でのラマン散乱スペクトル(296K)を示した。1350 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークはC=Nの伸縮振動モードである。低温(LT)相(296 K)において、ナノ秒パルスレーザ光(パ

ルス幅 6ns)を1パルス照射すると、結晶は黄緑色から赤紫色に変化し、照射後のラマンスペクトル(破線1')は、高温(HT)相のそれに(実線2)に良く一致する。すなわち、ナノ秒パルスレーザー照射によって、低温相から高温相への相転移が誘起できることが分かった。さらに、同様な相転移を11Kにおいても確認した。

次に、光誘起 LT-HT 転移に関して、変換効率( $\phi$ )の励起密度及び波長依存性の詳細な実験を行った。図2(a)のように、 $\phi$ は励起密度に対して閾値( $I_{th}$ )を持って非線形に変化しており、励起状態間の協同的相互作用が重要であることを示唆している。各励起エネルギーでの  $I_{th}$ (黒丸)を図2(b)に示した。破線はスタック方向の吸収スペクトル( $\alpha$ )であり、1.8 eVと2.2 eV付近のピークは、それぞれ二量体内および二量体間の電荷移動(CT)遷移に相当する。 $I_{th}$ は、励起エネルギーの増加とともに減少しており、転移は加熱効果ではなく、光によるものである事を示している。光伝導励起スペクトルを図2(b)(白丸)に示した。光伝導が増加するにつれて  $I_{th}$ は減少しており、生成した光キャリアが CT 励起子に比べて、より効率的に相転移を誘起している事を示唆している。光キャリアおよび CT 励起子は、二量体化を解放する励起状態であり、これらの蓄積によって LT-HT 転移が誘起されると考えられる。また、発光の時間分解測定から、励起子の寿命を20ps以下と見積もれる。すなわち、CT 励起子は、その短い寿命のためにパルス幅(~6ns)の間には大部分が緩和する。一方、高エネルギー励起によって生じた光キャリアは、強い電子(スピン)格子相互作用によって安定化し比較的長い寿命を有するものと予想される。このような両者の寿命の違いが相転移効率の励起波長依存性に反映されていると考えられる。

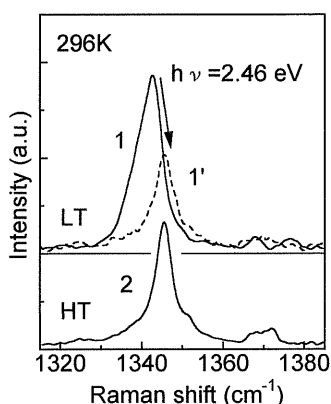


図 1

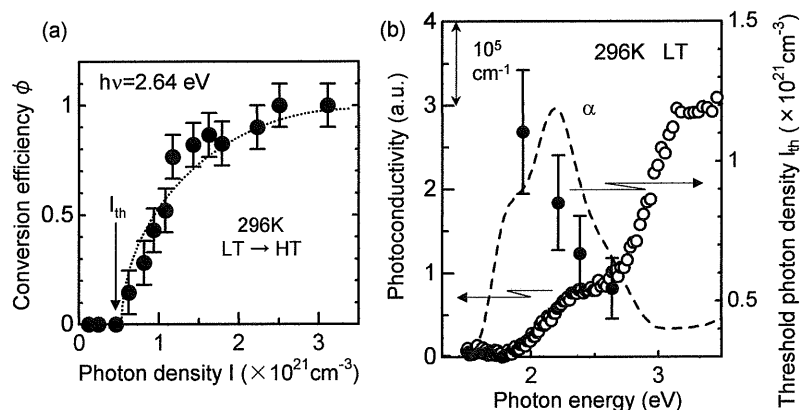


図 2

## 2. 一次元ハロゲン架橋複核遷移金属錯体における電子相制御と光誘起相転移の探索

一次元ハロゲン(X)架橋複核遷移金属(M)錯体は、金属2個とハロゲンが交互に並んだ一次元物質であり、Mの $d_{z^2}$ 軌道とXの $p_z$ 軌道から一次元電子系が形成される。この錯体では、平均原子価相、電荷密度波(CDW)相、電荷分極(CP)相、交互電荷分極相など多彩な電子相の存在が予想されている。本研究では、組成変化によって幅広い構造制御が可能な系( $R_4[Pt_2(pop)_4][nH_2O]$ )に注目し、X線構造解析、分光測定、磁性測定を系統的に行い、その電子相図(図3)を明らかにした。この系では、Iを介したPt間の距離 $d(Pt-I-Pt)$ が長い時には、常磁性のCP相が安定となり、短くなると反磁性のCDW相が安定となる事が分かった。

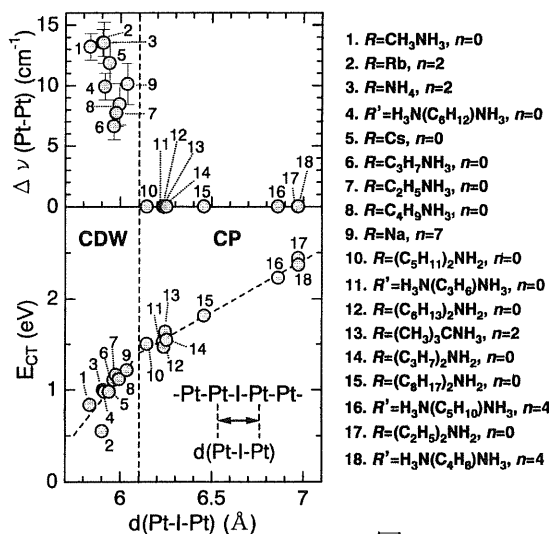


図 3

次に、得られた相図をもとに、CP 相にある錯体について、高圧下の分光測定から圧力誘起相転移の可能性を吟味した。その結果、 $[(C_2H_5)_2NH_2]_4[Pt_2(pop)_4]I$  において CP 相から CDW 相への圧力誘起相転移を見出した。[図 4 (a)] さらに、光による相転移の可能性を調べる為に、二つの相が安定及び準安定となるヒステリシス領域で光照射実験を行った。図 3-3(b)の a, b の状態での変換効率の励起密度依存性を示したものが図 4 (b)である。一次元鎖方向に平行な偏光で、cw 光(1.96eV, 2.41eV)を 8ms 照射した場合には、CDW→CP の転移が効率よく生じる事が分かった。一方、CP→CDW の転移は、1.96 eV 及び 2.41 eV 励起では、パルス幅及び強度を変えても観測する事が出来なかったが、2.71 eV, 30s の励起条件下では転移が起きる事が分かった。このような CDW→CP と CP→CDW の変換効率の顕著な違いは、それぞれの相における光励起状態の違いから定性的に理解される。

### 3.一次元ハロゲン架橋遷移金属錯体における

#### 光誘起電荷密度波-モットハバード絶縁体転移の探索

一次元ハロゲン架橋遷移金属錯体は、遷移金属(M)と架橋ハロゲン(X)が交互に並んだ一次元物質である。M=Pd の錯体では、 $Pd^{2+}$ と $Pd^{4+}$ が交互に並んだ CDW 状態が基底状態となり、 $Pd^{3+}$ のモットハバード(MH)状態は通常では安定には存在しない。本研究では、まず Ni との混晶によって MH 状態が安定化する系 $[(Ni_{1-x}Pd_x)(chxn)_2X]X_2$ , X=Cl, Br)に着目し、磁性測定と分光測定を精密に行い、詳細な電子相図を求めた。この結果から、Pd 錯体に微量の Ni の導入(~15%)する事によって、CDW 状態から MH 状態への転移が起こること、さらに電子状態と光学遷移の相関を明らかにした。次に、得られた分光データをもとに、反射型フェムト秒ポンプ-プローブ分光法を用いて、 $[Pd(chxn)_2Br]Br_2$  において、光誘起 CDW-MH 転移の探索を行った。光励起直後の差分スペクトル $\Delta\sigma$  (0.25ps) [図 5(c)]は、基底状態の変化に伴うスペクトル変化[図 5(b)]に良く一致しており、光励起によって、瞬時に CDW 相中に MH 相が形成されている事を示している。また、誘導吸収(図 5 灰色部)強度の比較から、全体の約 55%が過渡的に MH 相に変換し、その効率は一光子当たり約 22 Pd サイトにも及ぶ事が分かった。光誘起相転移のダイナミクスにおいては、サブピコ秒の時間領域でのコヒーレントな振動現象を観測される[図 6(a)]。反射率変化 $\Delta R$ (0.60 eV)は、瞬時応答(<140fs)を示した後、周期 $T=360fs$  ( $90cm^{-1}$ )の振動構造へとつながる。この振動は、ハロゲンの変位に関連した光学フォノンによるものと推測される。振動の振幅のスペクトル[図 6(b)黒点]は、 $Pd^{3+}$ ドメインの光生成

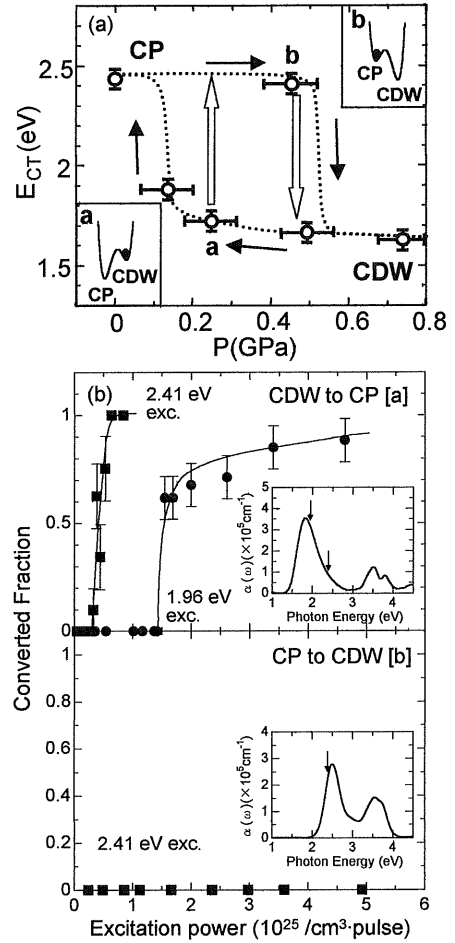


図 4

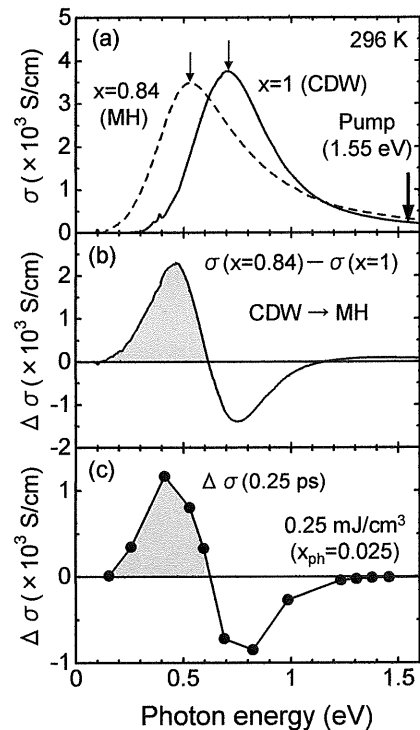


図 5

に伴う反射率変化  $\Delta R(0.25\text{ps})$ (図 6(b)破線)スペクトルに類似していることから、振動の原因は光生成した  $\text{Pd}^{3+}$  ドメインにおいて Pd 間の電荷移動に結合した光学フォノンによって、電子状態がコヒーレントに変調を受けている為であると解釈される。一方、緩和過程は、一次元鎖中をランダム拡散する励起対の対消滅過程で良く記述され、励起密度に対してほぼ線形に変化する。

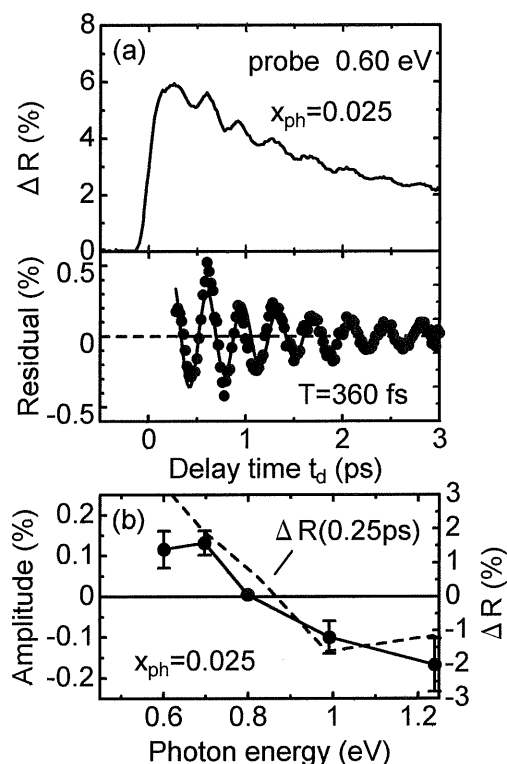


図 6

以下に、本研究で得られた成果をまとめる。

- (1)TTTA では、ナノ秒パルスレーザー光励起によって永続的な磁気転移と色変化を同時に起こすことに成功した。また、相転移効率と光伝導の励起波長依存性の比較から、この転移が光キャリアの蓄積によるスピンプイエルス不安定性の抑制によって誘起されることを明らかにした。
- (2)沃素架橋複核 Pt 錯体において、組成変化による格子定数の制御によって、CDW(反磁性)相と CP(常磁性)相が安定に存在することを実験的に明らかにした。また、磁性と光学的性質が同時に変化する CDW 相と CP 相の間の圧力誘起相転移および光誘起相転移を見出した。
- (3)臭素架橋 Pd 錯体において、反射型フェムト秒ポンププローブ分光法を用いて、光誘起 CDW-モットハバード絶縁体転移を見出した。ここでの特に重要な成果は、相転移に関連した協同的な電子-格子系のダイナミクスを表す超高速コヒーレント振動を観測した点であり、今後マルチパルスを使った相転移のコヒーレント制御などの新しい展開が期待される。