

# 低温相 TTF-BA 結晶の光誘起二量体解離

中田泰治、伊東千尋  
和歌山大学大学院システム工学研究科

Photoinduced dissociation of dimers in the low-temperature phase of TTF-BA  
single crystal

Y. Nakata, and C. Itoh

Department of Materials Science and Chemistry, Wakayama University

## Abstract

We have measured 532-nm laser-induced changes in the infrared reflection spectra of the tetrathiafulvalene-tetrabromo-1, 4-benzoquinone (TTF-BA) single crystal at 15K and 4K. The laser excitation reduced the intensity of the FTIR structures ascribed to the  $a_g$ -mode vibrations of  $TTF^+$  and  $BA^-$ . Since the appearance of the  $a_g$ -mode is attributed to the dimerization of  $TTF^+$  and  $BA^-$  molecules the intensity reduction indicates that the laser excitation gives rise to dissociation of  $TTF^+$ - $BA^-$  dimers. The intensity reduction of the  $a_g$ -mode structures showed nonlinear excitation-intensity dependence; indicating the dissociation involves cooperative interaction of excited species.

## 1. はじめに

擬一次元電荷移動錯体は、外部刺激により相転移を起こしその物性を変化させる。電荷移動錯体TTF-BA結晶は $TTF^+$ と $BA^-$ 分子イオンが交互に積層した結晶である。TTF-BAは、常時イオン性を示し、常温で常磁性を示すが、 $T_c=50K$  以下では $TTF^+$ と $BA^-$ が二量体化を起こし、非磁性に磁性相転移する。[1]この相転移を光により誘起できれば、光による磁性の制御を利用した新たなスイッチング素子として、オプトエレクトロニクス分野への応用が期待される。以前、532nmCWレーザー照射によるTTF-BA結晶のFT-IR スペクトル変化の測定から、光誘起相転移の可能性が指摘されたが、スペクトル変化は小さく、その詳細は明らかで

はなかった。

今回の研究では、532nmパルスレーザー励起におけるTTF-BA結晶のFT-IR 反射スペクトル変化を測定し、光誘起相転移の可能性を検証した。またTTF-BA結晶の温度を変化させ照射光強度依存性を測定した。

## 2. 実験方法

### 2.1 結晶作成

2回昇華精製を行ったTTF、BAを別個にアセトニトリルに溶かし、 $1.6 \times 10^{-3}M$ 溶液を作成した。この2つの溶液をテフロンシャーレに入れ、 $25^\circ C$ 恒温水槽内にて静置した。24時間後、約 $0.6 \times 0.6 \times 0.3mm^3$ の結晶が得られた。

## 2.2 TF-BA 結晶の顕微 FT-IR 測定

フーリエ変換赤外吸収(FT-IR)測定は、電荷移動錯体結晶を構成する分子の振動と構成分子間の電荷移動状態に関する情報を得ることができる。しかし通常用いられる KBr ペレット法では結晶を破壊してしまうため、本研究では結晶を破壊することなく測定することができる顕微 FT-IR 法を用いた。測定にはフーリエ変換赤外吸収(FT-IR)測定装置(日本分光、FT/IR-610)と赤外顕微鏡(日本分光、IRT-30)を組み合わせる顕微 FT-IR 測定系を構成した。試料をクライオスタット内のコールドフィンガーに取り付けて測定をおこなった。

## 2.3 パルスレーザー照射における顕微 FT-IR 反射スペクトル測定

TTF-BA の光照射効果の研究を進める上で、低温で TTF-BA 結晶に光を照射しながらの FT-IR 測定する必要がある。クライオスタット側面に取り付けた石英窓を通して、パルス OPO レーザ (Opolette,  $\lambda=532$  nm, パルス幅=20 ns、繰返し周波数=20 Hz)のレーザー光をレンズで集光し、クライオスタット内の結晶に照射した。今回の測定でのビームスポットの面積はおよそ  $1.07\text{mm}^2$  であった。また強度依存性を測定する際には、ND(Neutral Density)フィルターを用い照射光強度を調節した。

## 3. 実験結果・考察

### 3.1 FT-IR 反射スペクトルの温度依存性

溶媒蒸発法で作製した TTF-BA 結晶の FT-IR 反射スペクトルの温度依存性を Fig.1 に示す。T=50 K 以下で、 $940\text{cm}^{-1}$ 、 $1423\text{cm}^{-1}$ 、 $1500\text{cm}^{-1}$  と  $1552\text{cm}^{-1}$ 、に新たなピークが出現する。Girlando らによる TTF-BA パウダーの報告[2]と比較すると、 $940\text{cm}^{-1}$ 、 $1500\text{cm}^{-1}$  と  $1552\text{cm}^{-1}$  のピークは BA の  $a_g$  モード振動に、 $1423\text{cm}^{-1}$  のピークは TTF の  $a_g$  モード振動に、それぞれ帰属される。

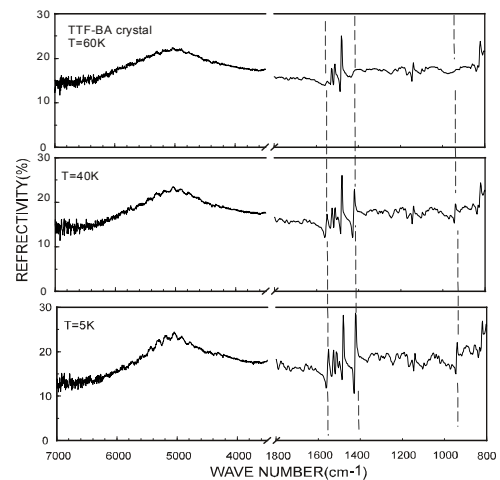


Fig.1 TTF-BA 結晶における FT-IR 反射スペクトルの温度変化

### 3.2 T=4K でのパルス励起における FT-IR 反射スペクトル変化

4K での 532nm パルスレーザー励起における FT-IR 反射スペクトルを Fig.2 に示す。532nm パルスレーザー照射下において TTF<sup>+</sup>、

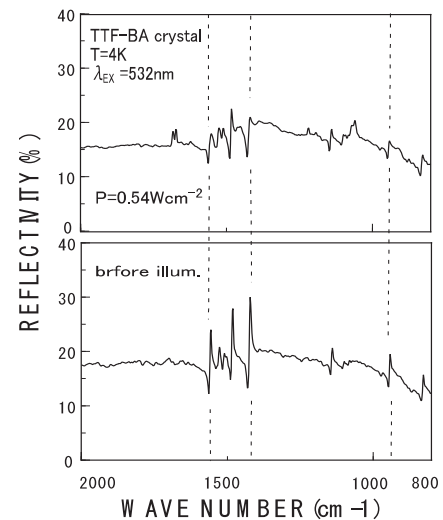


Fig.2 4K でのパルスレーザー励起における FT-IR 反射スペクトル

BA それぞれの  $a_g$  モードのピークが減少した。各  $a_g$  モードピークは相転移により TTF<sup>+</sup> と BA が二量体化することで、結晶全体の対称性が消失し出現する。このことから、二量体は光照射によって解離したと考えら

れる。レーザパルス光を遮光すると、観測された変化はほぼ消失し、各ピークの強度は照射前に測定したスペクトルとほぼ同じ強度にまで回復した。つまり、この変化は可逆性がある。

T=4K での光照射下における TTF-BA の FT-IR 反射強度の変化率スペクトルを Fig.3 に示す。ここで  $\Delta R/R$  は式(1)により求めた。

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{\text{under}} - R_{\text{after}}}{R_{\text{before}}} \quad (1)$$

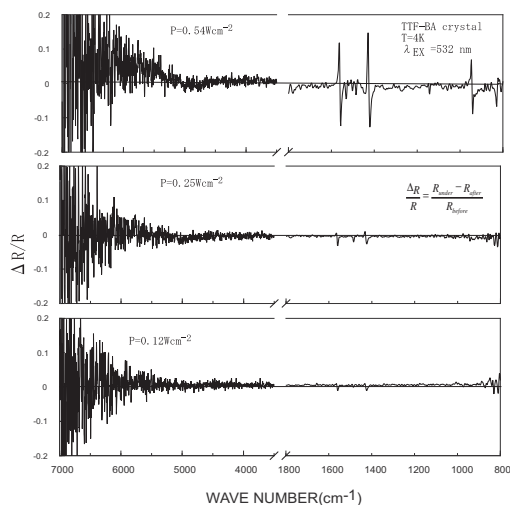


Fig.3 T=4K でのパルス励起における TTF-BA の FT-IR 反射強度の変化率スペクトル

4K の光照射では、 $a_g$  モードのみが変化し、他の分子振動の変化はほとんど見られない。さらに、 $5130\text{cm}^{-1}$  付近の CT 帯の変化率はほとんど変わらないことがわかる。この結果は、光励起によって TTF-BA 二量体の状態のみが変化し、TTF と BA 分子イオンの電荷状態はほとんど変化を受けないことを示唆する。[3]

### 3.3 T=15K でのパルス励起における FT-IR 反射スペクトル変化

T=15K でのパルス励起における TTF-BA の FT-IR 反射強度の変化率スペクトルを Fig.4 に示す。532nm パルスレーザ照射によって各  $a_g$  モードピーク強度は減少した。

よって 15K においても二量体は解離したと考えられる。照射光強度を大きくすると、各  $a_g$  モードピーク強度の減少とともに CT 帯がわずかに変化した。このことから、 $\text{TTF}^+$  から  $\text{BA}^-$  への電荷移動が起きたと考えられる。

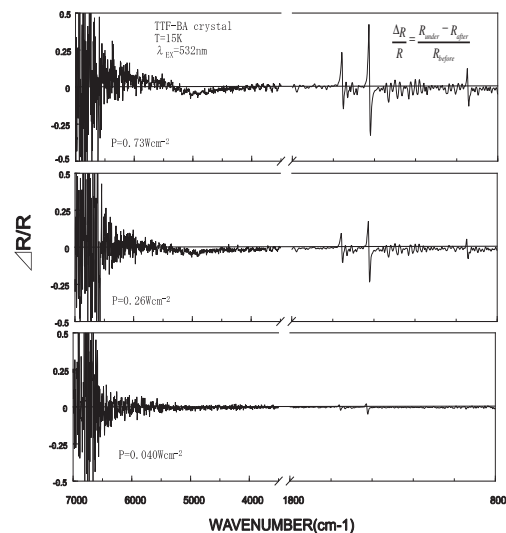


Fig.4 T=15K のパルス励起における TTF-BA の FT-IR 反射強度の変化率スペクトル

### 3.4 T=4K, 15K における $a_g$ モードピーク強度変化率の照射光強度依存性

T=4K, 15K における  $a_g$  モードピーク強度変化率  $\Delta R/R$  の照射光強度依存性を Fig.5 に示す。各温度において、 $\text{TTF}^+$ 、 $\text{BA}^-$  の  $a_g$  モードの強度変化率は非線形に変化していた。二量体が単分子的な解離をすると考えられる。この場合  $a_g$  モードの減少量は、照射光強度に対して比例関係を持つと考えられる。強度変化率の非線形性は二量体の単分子的な解離では説明できない。このことから、光励起状態の協力的相互作用によって二量体の解離が生じていると考えられる。また T=4K と T=15K における  $a_g$  モードピーク強度の変化の様相に違いがみられた。T=4K では温度低下によって低温相が安定化し領域が拡大していることが考えられる。結果、照射光強度が低いときは変化がなかったと

考えられる。また TTF-BA の二量体解離は TTF<sup>+</sup>、BA<sup>-</sup>一つずつの解離である。よって、a<sub>g</sub> モードの変化量は 1:1 の関係を持つはずである。T=4K における TTF<sup>+</sup> と BA<sup>-</sup> の a<sub>g</sub> モ

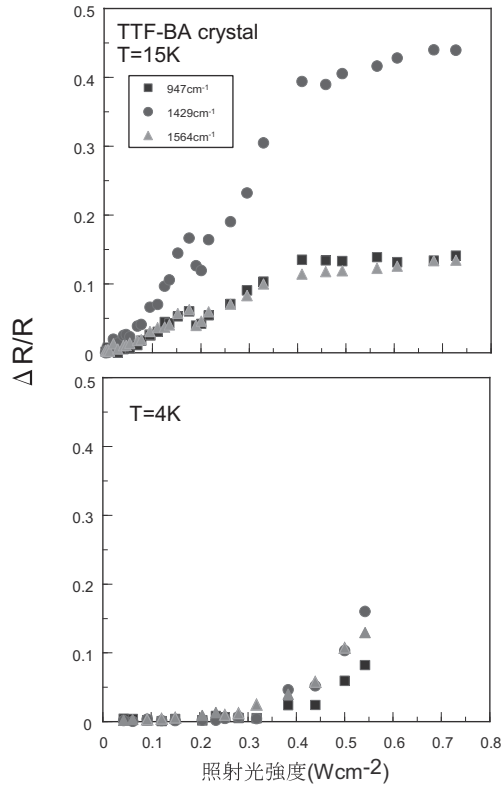


Fig 5. T=4K,15K における a<sub>g</sub> モードピーク強度変化率の照射光強度依存性

ード強度変化率はほぼ 1:1 であった。よって T=4K では光二量体解離が起きていると考えられる。

一方、T=15K では、BA<sup>-</sup> の a<sub>g</sub> モードピーク強度はほぼ同じ割合で変化した。TTF<sup>+</sup> の a<sub>g</sub> モードピーク強度は BA<sup>-</sup> とは異なった変化をみせた。レーザ波長 532nm は、TTF<sup>+</sup> の分子内励起をおこすため、TTF<sup>+</sup> の状態が変わってしまうことが考えられるが、この状況は T=4 K の場合も同様である。しかしながら、T=4 K では TTF と BA の a<sub>g</sub> モードピーク強度は同様に変化している。このことから TTF<sup>+</sup> の状態変化では説明できない。もう一つの可能性に、励起による TTF<sup>+</sup> と BA<sup>-</sup> の電荷状態の変化が考えられる。T=15 K における光照射によるスペクトルの変化

を詳細に調べると、P=0.17Wcm<sup>-2</sup> 付近を境に、各 a<sub>g</sub> モードピーク強度変化の様子が異なっている。さらに、P=0.17Wcm<sup>-2</sup> 以下では CT 帯の変化はほとんど無いが、P=0.17Wcm<sup>-2</sup> 以上では CT 帯の変化がある。この結果より、T=15 K では TTF<sup>+</sup> から BA<sup>-</sup> への電荷移動が発生し、別の電荷状態が形成されていることが示唆される。このような電荷状態の変化は、TTF<sup>+</sup> の分子振動-電子相互作用を変化させると考えられる。この結果、TTF<sup>+</sup> の a<sub>g</sub> モードのみ大きく変化したと考えられる。T=4 K においてみられなかった CT 帯の変化が T= 15 K で見られたことは、TTF<sup>+</sup> の分子内励起状態から CT 励起子への分岐割合が温度によって変化する可能性を示唆する。

#### 4. まとめ

TTF-BA 結晶の 4K、15K でのパルス励起によって、二量体が解離することを FT-IR スペクトルの変化から明らかにした。また各温度における a<sub>g</sub> モードピーク強度変化率は、照射光強度に対し非線形に変化した。15K のパルス励起における TTF<sup>+</sup> と、BA<sup>-</sup> の a<sub>g</sub> モードピーク強度変化に大きな違いがあった。この違いは TTF<sup>+</sup> の電荷状態の変化と副次的に伴う BA<sup>-</sup> の電荷状態の変化による、別の電荷状態の形成を示唆する。また P=0.17Wcm<sup>-2</sup> 付近を境とした、各 a<sub>g</sub> モードピーク強度変化の違いは CT 帯の変化が関わっていることを示唆する。この結果は、TTF-BA 結晶で光誘起相転移が生じることを示唆する。

#### Reference

- [1] J.B.Torrence, J.E.Vazquez, J.J.Mayerle, and V.Y.Lee, Phys. Rev. Lett. 46. 253 (1981)
- [2] A.Girlando, C.Pecile, and J.B.Torrence, Solid State Commun. 54.753 (1985)
- [3] Chihiro Itoh, Yasuharu Nakata, phys. stat. sol. (b), (2008) 200879838