

TTF-BA 結晶における近赤外反射構造の光励起変化

久保田信彦 伊東千尋

和歌山大学大学院システム工学研究科

Photoinduced change of the near infrared reflection structure of tetrathiafulvalence-bromanil (TTF-BA) crystal

Nobuhiko Kubota, and Chihiro Itoh

Department of Materials Science and Chemistry, Wakayama University

Abstract

We have measured 532-nm laser-induced changes in the infrared (IR) reflection spectra of a charge transfer (CT) crystal of tetrathiafulvalene-bromanil (TTF-BA) and tetrathiafulvalene-d₄-bromanil (TTF-d₄-BA) crystals at 4K. We found the stable reflection band at 3211cm⁻¹ was induced in TTF-BA crystal by the excitation. The formation of the band and its position were not affected by deuteration. The dependence of the peak intensity on the excitation power shows a peak around the excitation power that induces the phase transition associated with the dissociation of TTF⁺-BA⁻ dimers. The results imply that the 3211-cm⁻¹ band is associated with the electronic transition of the relaxed state of the intrinsic excitation.

1.はじめに

交互積層型擬一次元電荷移動錯体は、構成分子が中性状態にある中性相と分子がイオン化したイオン性相の二つの基底状態をとることができる。一般に、どちらかが安定な基底状態であるが、テトラチアフルバレン-クロラニル (TTF-CA) 結晶では中性-イオン性相転移が外的刺激により誘起される。[1] さらに、TTF-CA結晶では、光励起により相転移が誘起されることが見出され、詳細な研究が行われてきた。[2]

TTF-CA結晶のアクセプター性分子をブロマニル (BA) に交換した電荷移動錯体結晶が、TTF-BA結晶である。TTF-BA結晶はTTF-CA結晶とは異なり、中性相を持たず、温度によらずイオン性相をとる。このため、

室温では常磁性を示す。ところが、 $T_C = 55$ K 以下で非磁性相に相転移する。この相転移は、TTF⁺とBA⁻の二量体化を伴うことが、フーリエ変換赤外分光測定 (FT-IR) 、結晶構造解析により明らかにされている。[3]

Itoh and Nakata[4]は、TTF-BA結晶の非磁性相を光励起する実験を行い、光励起により二量体が解離することを見出した。さらに、解離の収量が励起強度に対して非線形に増大することを示し、二量体の解離が相転移である可能性を指摘した。

本研究では、TTF-BA 結晶の 532-nm パルスレーザ励起によって生じる FT-IR スペクトル変化を光解離が顕著に生じる強度以下の領域から詳細に測定した。この結果、低励起強度域で、3211cm⁻¹ にピークをもつ新

たな近赤外反射帯が形成されることを見出した。同様な測定を重水素化した TTF を用いて作製した TTF-d₄-BA 結晶についても行い、両者の挙動を比較した。

2.実験方法

2.1 結晶作成

試料作成に用いた TTF、TTF-d₄、および BA は、市販の試薬をそれぞれ 2 回昇華精製して得た。精製した TTF、TTF-d₄、および BA を個別にアセトニトリルに溶かした。TTF-BA 結晶の作製では、TTF 溶液と BA 溶液を、TTF-d₄-BA 結晶の作製では TTF-d₄ 溶液と BA 溶液をテフロンシャーレ上に等量ずつ取って混合した。この混合液を 25°C 恒温水槽内にて約 24 時間静置すると、約 0.4×0.4×0.2 mm³ の結晶が得られた。

2.2 TTF-BA 結晶の顕微 FT-IR 測定

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)を組み合わせて顕微 FT-IR 測定系を構成した。試料はクライオスタッツのコールドフィンガーに導電性両面テープではりつけ、測定をおこなった。

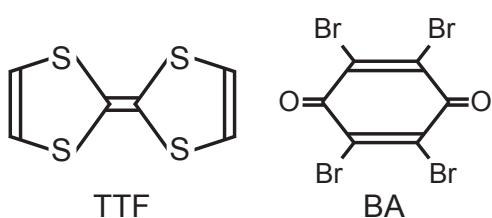


Fig.1 TTF 分子と BA 分子の構造式

2.3 光照射下での顕微 FT-IR 反射スペクトル測定

試料の励起には、パルス OPO レーザ(Opolette, pulse duration=2~30ns, f=20Hz)で発生させた、532 nm のパルスレーザ光を用いた。レーザ光をレンズで集光し、クライオスタッツ側面に取り付けた石英窓を通して結晶に照射した。今回の測定でのビームスポットの面積はおよそ 1.06 mm² 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.実験結果と考察

3.1 FT-IR 反射スペクトルの比較

Fig. 2 および Fig. 3 に TTF-BA 結晶と TTF-d₄-BA 結晶の FT-IR 反射スペクトルの温度依存性を示す。TTF-BA 結晶では 3095 cm⁻¹ に現れている TTF 分子の持つ CH 基の伸縮振動のピークが、TTF-d₄-BA 結晶では 2326 cm⁻¹ に存在した。これは重水素置換による低波数シフトである(Fig.2 (a))。T = 55 K 以下では、いずれの結晶においても TTF⁺-BA⁻二量体の形成による対称性の低下により赤外活性となる構成分子の a_g モードに由来するピーク (940 cm⁻¹、1423 cm⁻¹、および 1552 cm⁻¹) が明瞭に現れている (Fig.3 (a),(b))。一方、CH 伸縮振動には相転移による変化は認められない (Fig.2 (a),(b))。TTF-d₄-BA でも T = 55 K 以下で TTF-BA 結晶の a_g モードと同位置にピークが出現した (Fig.3 (b))。このことから重水素効果による相転移温度に変化はないと考えられる。

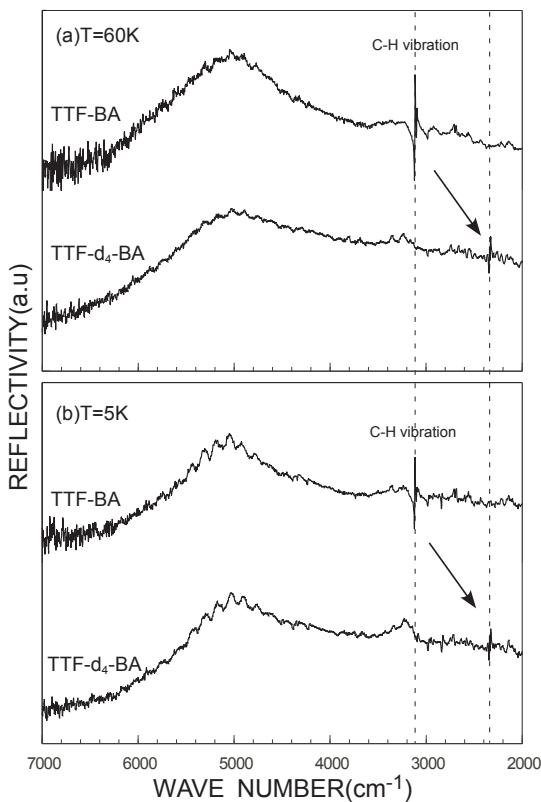


Fig.2 TTF-BA 結晶と TTF-d₄-BA 結晶の FT-IR 反射スペクトル温度依存性 (7000~2000cm⁻¹) (a)T=60 K,(b)T=5 K

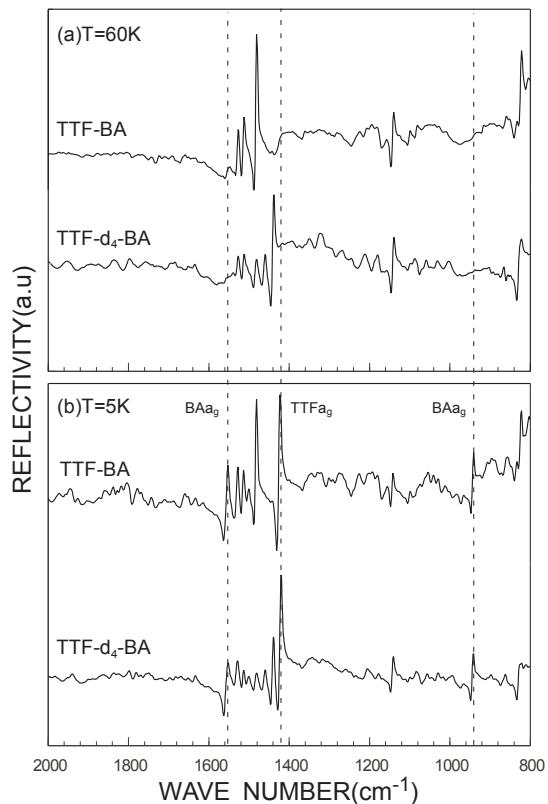


Fig.3 TTF-BA 結晶と TTF-d₄-BA 結晶の FT-IR 反射スペクトル温度依存性 (2000~800cm⁻¹) (a)T=60 K,(b)T=5 K

Fig.4 に 5K での 532 nm パルスレーザ励起下で測定した FT-IR 反射スペクトルを示す。レーザ照射により、TTF-BA 結晶では、3211cm⁻¹ に新たなピーク（以下、NIR バンドと呼ぶ）が出現することがわかる。TTF-d₄-BA 結晶では、照射前にも NIR バンドが存在するが、TTF-BA 結晶と同様に NIR バンドの強度が増加していることがわかる。NIR バンドの強度をレーザ強度に対して測定した結果を Fig.5 に示す。いずれの結晶でも、NIR バンドは低強度域から導入されるが、TTF の a_g モードピークが減少する直前の励起強度で NIR バンドの強度が一旦増加する。さらに、TTF の a_g モードピークが少し始めると NIR バンドは減少する。つまり、NIR バンドは二量体の光解離と相補的

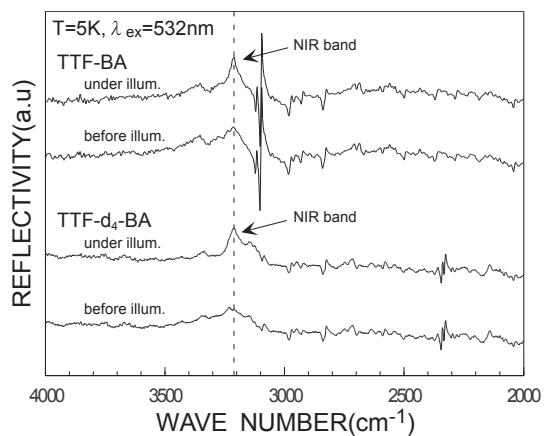


Fig.4 TTF-BA 結晶と TTF-d₄-BA 結晶における光照射前と光照射中の FT-IR 反射スペクトル

な強度依存性を示す。TTF-BA 結晶と TTF-d₄-BA 結晶では、NIR バンドがピークを取る励起強度が異なっているが、その原

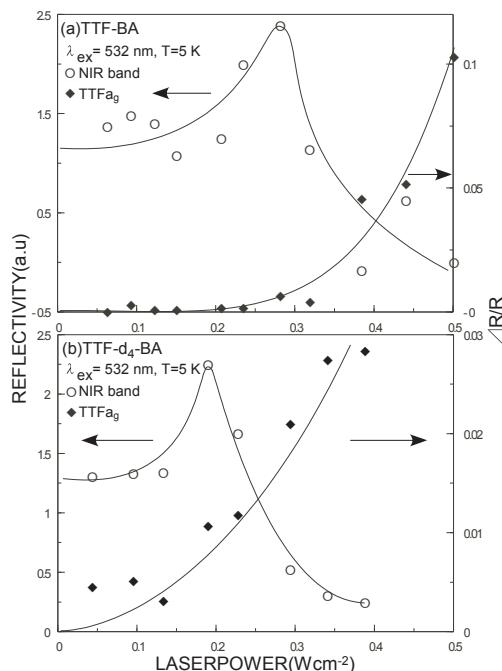


Fig.5 $T=5\text{ K}$ における TTF の a_g モードと NIR バンドのレーザ強度依存性
(a)TTF-BA 結晶, (b)TTF-d₄-BA 結晶

因は現在のところ、明らかではない。

NIR バンドは CH 基の伸縮振動とほぼ同じ領域に現れるが、重水素化により位置を変えないこと、一般的な分子振動によるピークよりも広い幅を持つことから、CH 基に由来するものではない。このことから、NIR バンドは分子振動ではなく、電子遷移に帰属するものと考えられる。

NIR バンドは、(1)光誘起二量体解離が生じるよりも低い強度の光励起でも生成され、かつ(2)光誘起二量体解離とともにその生成量が低下する。(2)の特徴より、NIR バンドは二量体解離によって消失する構造欠陥に起因すると考えられる。このような欠陥として、二量体化していない分子イオンが考えられる。このような欠陥はスピソリトンとしてとらえることができる。20 K 以上の低温相では a_g モードピークの強度減少が生じており、二量体が熱的に不安定化し、

一部解離が生じていると考えられる。しかしながら、TTF-BA 結晶では 20 K 以上の低温相に NIR バンドは現れない。さらに、高温相である常磁性相では NIR バンドに相当する構造は反射スペクトルに現れないことから、NIR バンドは単なる孤立分子イオンに起因するのではなく、構造緩和を伴っていると推測される。

4.まとめ

今回の研究では、TTF-BA 結晶と重水素置換した TTF-d₄-BA 結晶のパルスレーザ励起によって生成した NIR バンドの変化を FT-IR 反射測定で観測した。低励起強度で出現した NIR バンドは重水素による影響を受けていないことから電子遷移と考えられる。また、二量体解離と相補的な関係により解離直前にスピソリトンのような欠陥が生成されていると考えられる。

5 参考文献

- [1] J.B.Torrance, J.E.Vazquez, J.J.Mayerle and V.Y.Lee, Phys. Rev. Lett. 46, 253 (1981).
- [2] S.Koshihara, Y.Tokura, T.Mitani, G.saito and T.Koda, Phys. Rev. B42, 6853 (1990).
- [3] A.Girlando, C.Pecile, and J.B.Torrence, Solid State Commun. 54, 753 (1985).
- [4] Chihiro Itoh, Yasuharu Nakata, phys. stat. sol. (b), 79838(2008).