

TTF-CA 結晶における光誘起相の 時間分解フーリエ変換赤外分光測定

長堀彩、伊東千尋
和歌山大学大学院システム工学研究科

Time-resolved Fourier Transform infrared reflection study on the photo-induced phase in ionic phase of tetrathiafulvalene-p-chloranil crystal

A. Nagahori and C. Itoh
Graduate school of systems Engineering, Wakayama University

We have studied the photo-induced phase transition of tetrathiafulvalene-*p*-chloranil (TTF-CA) crystal by time-resolved Fourier-transform infrared reflection measurement. The laser excitation induced reduction of a_g -mode vibration and appearance of a new carbonyl vibration peak at 1630cm^{-1} . The time evolution of the 1630cm^{-1} peak decayed within $2\ \mu\text{s}$ from the excitation, whereas the transient decrease at a_g -mode bands have two decay components: one is the fast component that is corresponding to the decay of $1630\ \text{cm}^{-1}$ band and the other decays much slower. We concluded that the fast component is arising from the photoinduced phase. We discussed the degree of charge transfer of the photoinduced phase based on the dependence of the C=O stretching vibration on the charge state.

1. はじめに

tetrathiafulvalene-*p*-chloranil (TTF-CA) は、電子ドナーの性質を持つ TTF と、電子アクセプターの性質を持つ CA からなる電荷移動錯体で、TTF と CA が交互に積層した擬一次元鎖から構成される結晶構造をとる。

TTF-CA 結晶の特徴として、中性 - イオン性相転移と構造相転移が挙げられる。これらの転移温度(T_c)は $81\ \text{K}$ であり、 $T > T_c$ では TTF と CA 間の電荷移動度 (ρ) は 0.3 で、いずれの分子もほぼ中性にある中性相となる。 $T < T_c$ では $\rho \sim 0.7$ となってそれぞれの分子がイオン化した状態であるイオン性相となる[1]。中性相では TTF^{+p} と CA^{-p} は等間隔で交互に並んでいるが、イオン性相では TTF^{+p} と CA^{-p} がペアをつくって

二量体化する。

1990 年に腰原らは[2]、イオン性相の TTF-CA 結晶に $532\ \text{nm}$ の光励起を行うと、光誘起相転移現象が起こることを明らかにした。その後、光誘起相転移の初期過程について詳細な研究が行われ、現在ではそのメカニズムはほぼ解明されている。これまでの研究では、光誘起相転移によって形成される相 (光誘起相) は、熱平衡下に実現される中性相と同じであると考えられている。しかし、光誘起相の構造に関する研究はほとんど行われておらず、その詳細は明らかではない。そこで本研究では時間分解のフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) を用いて、光誘起相の構造を直接反映する振動スペクトルの変化を測定することにより、

光誘起相の構造的理解を進めることを目指した。

2. 実験方法

2.1 TTF-CA 結晶の顕微 FT-IR 測定

本研究では結晶を非破壊で測定を行うために顕微 FT-IR 法を用いた。測定には FT-IR 測定装置(JASCO、FT-IR-6300)と赤外顕微鏡(JASCO、IRT-5000)を組み合わせ、顕微 FT-IR 測定系を構成した。試料はクライオスタット内のコールドフィンガーに取り付けた。試料の大きさは約 $1 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}$ である。

2.2 ステップスキャン法による時間分解測定

光励起直後のスペクトルを測定するため、ステップスキャン時間分解測定法を用いた。Fig.1に測定の概略図を示す。この方法は、マイケルソン干渉計の可動鏡を一旦静止させ、試料のレーザー励起によって生じる過渡的なプローブ赤外光強度変化をMCT検出器により測定する。測定し終わると、可動鏡をステップ的に動かし、また一旦静止させて同じ測定を行う。この操作をすべてのステップ位置で行い、得られた過渡波形から時間毎のインターフェログラムをつくり、それをフーリエ変換することで各遅延時間における赤外スペクトルが得られる。可動鏡のステップ的な走査と励起光であるパルスレーザーを同期させる操作は、パルスジェネレータ(Stanford Research System, DG535)で行った。用いたパルスレーザーは、 $\lambda=527 \text{ nm}$ 、パルス幅=10 ns、繰返し周波数=1 kHzの半導体レーザー(Qsw - YLF)である。

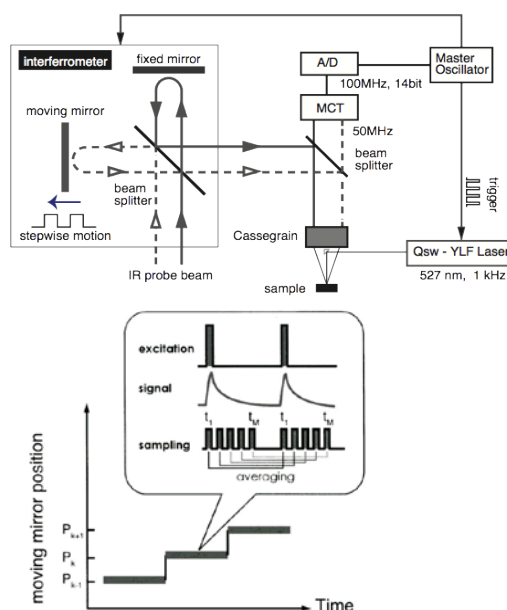


Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup for time-resolved FT-IR spectroscopy

3. 実験結果と考察

3.1 FT-IR 反射スペクトルの温度依存性

TTF-CA 結晶の FT-IR 反射スペクトルの温度依存性を Fig.2(a)に示す。中性相からイオン性相へ相転移すると、CA のカルボニル基由来のピーク位置が 1653 cm^{-1} から 1596 cm^{-1} へ低波数シフトする。また二量体化に伴い、 $900\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ 付近と $1300\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ 付近に新しいバンドが出現する。これは中性相では赤外不活性であった全対称伸縮振動モード(a_g)が、イオン性相では二量体化により結晶全体の対象性が崩れることで赤外活性となることで生じる。

3.2 光励起状態の時間変化

TTF-CA 結晶にパルスレーザーを照射したときの時間分解スペクトルを Fig.2(b)に示す。照射によって、TTF の a_g band と、CA の a_g band の反射強度が大きく減った。

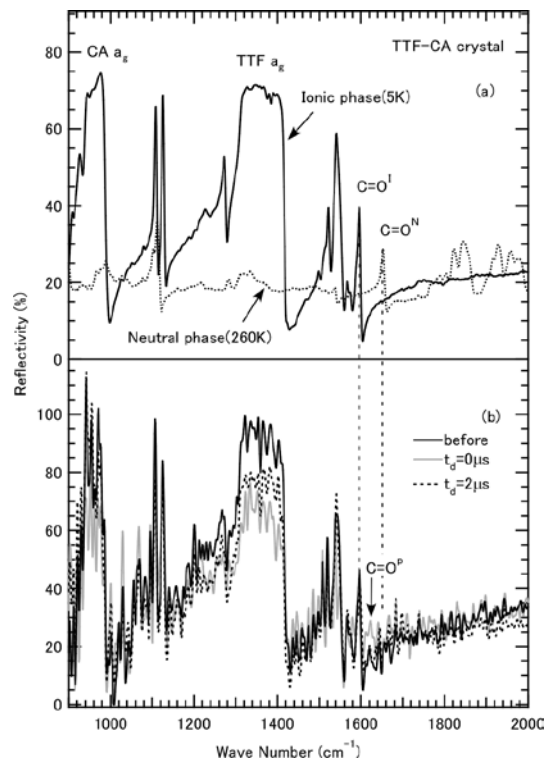


Fig.2 Time-resolved FTIR spectra of TTF-CA crystal induced by 527 nm pulsed laser at 5K (b). The stationary IR-reflection spectra measured at 260K and 5K are shown for comparison (a).

a_g bandはTTFとCAの二量体化により赤外活性となるモードに起因しているので、レーザー照射による強度の減少は、二量体の解離が生じることを表す。また、カルボニル基のシグナルを見ると、中性カルボニル基のピーク($C=O^N$:1653 cm^{-1})とイオン性カルボニル基のピーク($C=O^I$:1596 cm^{-1})の間に新たなピーク($C=O^P$:1630 cm^{-1})が出現していることがわかる。

Fig.3 にそれぞれのピークの時間変化を示す。変化率 $\Delta R/R$ は式(1)で求めた。

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

$CA\cdot a_g$, $TTF\cdot a_g$, $C=O^P$ には約 2 μs の速い減

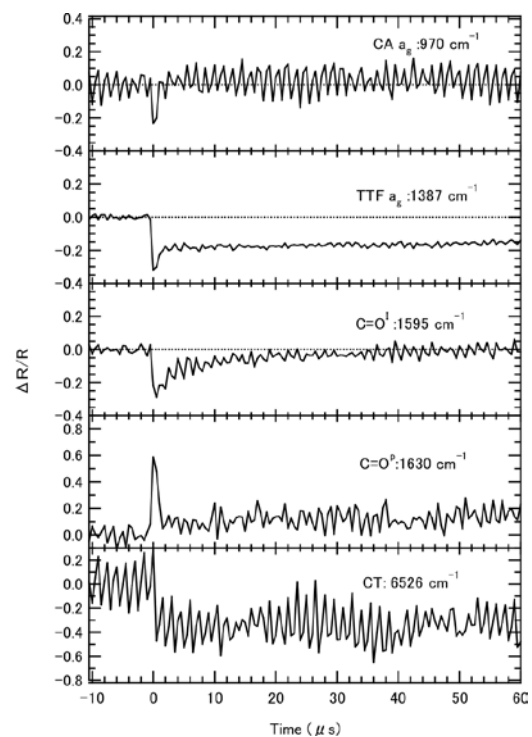


Fig.3 Time evolution of the reflectance change induced by 527 nm laser excitation at 5K. The spectra changes at 970 cm^{-1} of $CA\cdot a_g$ band, 1387 cm^{-1} of $TTF\cdot a_g$ band, 1595 cm^{-1} of $C=O^I$ peak, 1630 cm^{-1} of $C=O^P$ peak and 6526 cm^{-1} of CT band.

衰が見られた。二量体化とカルボニル基の変化を伴っていることから、この速い減衰は光誘起相に起因すると考えられる。

また、 $C=O^I$ は新しく出現した $C=O^P$ ピークや a_g band と異なり、約 20 μs の遅い減衰が見られた。これは、生成された光誘起状態からもとのイオン性状態に戻る過程において、二量体化と中性からイオン性への変化は異なる現象だと考えられる。

TTF^+ とCA間の電荷移動によって見られるCT bandは、測定範囲内に減衰しなかった。 $TTF\cdot a_g$ にも同じような減衰が見られ、他のピークにも僅かであるが非常に遅い減衰が見られた。

光誘起相ではカルボニル基のピーク位置

が熱平衡でのイオン性相、中性相とは異なる位置に現れている。カルボニル基のピーク位置は電荷移動度 ρ の違いによって振動数に変動することが知られている。Fig.4にCA結晶のカルボニル基、TTF-CA結晶の中性相とイオン性相のカルボニル基のピーク位置と電荷移動度の関係を示す。これらに線形な関係があると仮定すると、 $\text{C}=\text{O}^{\text{p}}$ の位置より光誘起相の電荷移動度は $\rho=0.52\pm 0.06$ と見積もることができる。この結果は光誘起相が熱平衡下の中性相と異なることを示す。

Fig.4に現れている TTF- a_g と CT band の遅い減衰の原因として、スピソリトンのような欠陥が考えられる。光誘起相の生成によって二量体が解離し、再度二量体化するとき、解離前に対を構成していた分子イオン同士が再結合する場合と、異なる対を構成する分子と新たに二量体を形成する場合の二通りが考えられる。光励起状態の緩和過程や光誘起相の消滅の過程では、これら二つの過程は同等に生じると考えられる。

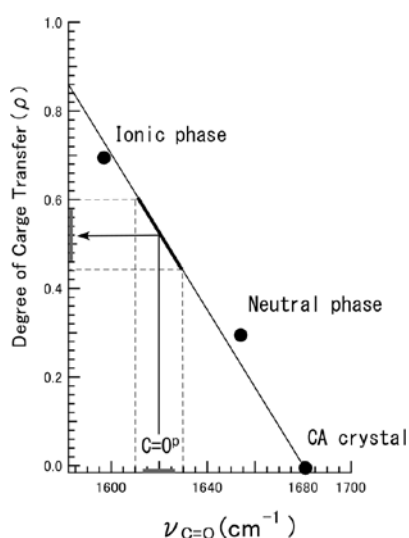


Fig.4 Degree of charge transfer of the photoinduced phase.

別の分子イオンが二量体化する場合、孤立した TTF^+ と CA^- がイオン性相中に生成される。このような状態はスピソリトンとして知られる低エネルギー励起状態である。このスピソリトンは、ポッピングにより移動し、対となる分子イオンと出会うことで消滅するが、低温ではポッピングが抑制されると考えると、スピソリトンの再結合による消滅は低温で抑制されるため、非常に遅い減衰となって現れたと考えられる。

4. まとめ

本研究ではイオン性状態の TTF-CA 結晶にパルスレーザを照射し、時間分解 FT-IR 測定を行ったところ、以下の結果を得た。

- (1) 時間分解スペクトルより、熱平衡での中性状態とイオン性状態のカルボニル基のピークの間新たなカルボニル基ピークが出現していることが分かった。これはピークの時間変化より、光誘起相に起因すると考えられる。
- (2) カルボニル基のピーク位置より、光誘起相の電荷移動度を $\rho=0.52$ と見積もることができた。これは、光誘起相が熱平衡下での中性相と異なることを示す。
- (3) ピークの時間変化を見ると、光誘起相のものとは異なる、非常に遅い減衰が見られた。原因として、スピソリトンのような欠陥が考えられる。

参考文献

- [1] J.B.Torrence, 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. B 42, 6853 (1990)