

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 31 日現在

機関番号：14701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540368

研究課題名(和文) 時間分解フーリエ変換赤外分光法による光誘起相の分子構造の解明

研究課題名(英文) Study on the molecular structure of the photo induced phase in TTF-CA crystal by time-resolved Fourier transform infrared spectroscopy

研究代表者

伊東 千尋 (Itoh, Chihiro)

和歌山大学・システム工学部・教授

研究者番号：60211744

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：テトラチアチアフルバレン-p-クロラニル(TTF-CA)バルク結晶および薄膜結晶を用いて、528nmパルスレーザー照射によって生じるフーリエ変換赤外スペクトルの変化をサブマイクロ秒の時間領域において測定した。バルク結晶を用いた時間分解赤外反射スペクトル測定では、クロラニル(CA)分子のカルボニル基に由来するレーザー照射による過渡的な振動が熱平衡状態にあるイオン性相および中性相のいずれの相とも異なる位置に現れる事を見出し、光誘起相が熱平衡におけるイオン性相とも中性相とも異なり、およそ0.5個の荷電状態であると結論した。この結果を、薄膜結晶を用いた時間分解赤外光吸収測定により確認した。

研究成果の概要(英文)：I have studied the change of Fourier transform infrared spectrum of tetrathiafulvalene-p-chloranil (TTF-CA) bulk and thin crystals induced by 528-nm pulsed laser irradiation in the sub-micro-seconds time range. In the time-resolved reflection spectroscopy with TTF-CA bulk crystal, I found that the excitation-induced reflection peak ascribed to the carbonyl-stretching vibration of CA molecules appears at the different position from ionic and neutral phases in thermal equilibrium. The transient reflection peak was concluded to the carbonyl stretching vibration of CA molecules in the photo-induced phase. The degree of charge transfer of the photo-induced phase was evaluated to be 0.5 by the comparison of the position of the transient peak with those of the CA molecules with distinct ionic states. These results were reconfirmed by the measurement of the time-resolved infrared absorption spectroscopy with TTF-CA thin crystals.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：光誘起相 電荷移動状態 TTF-CA結晶 時間分解フーリエ変換赤外分光

## 1. 研究開始当初の背景

有機電荷移動錯体や共役高分子などのいくつかの  $\pi$  電子系有機半導体で見出されている光誘起相転移は、素励起の形成、素励起間の協力効果によるナノスケールの初期ドメインの形成、ナノドメインの成長、消滅、パーコレーションあるいは運動による離合集散、マクロな光誘起相の形成、の過程をとって進行し、各段階は分子のコンフィギュレーションおよびコンフォメーションの動的変化を内在している。これらの過程は熱平衡状態を取り扱う従来の相転移学では取扱い得ない新規かつ重要な現象である。さらに、その理解は基底状態では実現し得ない新たな構造相の創製という物質科学の展開の上でも重要である。

光誘起相転移を起こす代表的な物質であるテトラシアフルバレン (TTF)-クロロニル (CA) 結晶では、超高速分光を用いた詳細な研究により上記、<sup>1</sup> についての時間発展が解明されている。一方、<sup>2</sup> に関しては十分に研究が進んでおらず、光誘起相の構造的特徴 (特に、光誘起相と熱的に導入される相との差異) や光誘起相の形成に寄与する素励起の実態は未だに明らかではない。

申請者はこれまでに実施してきた光誘起相転移物質に関する光励起下でのフーリエ変換赤外分光 (FTIR) 測定より、光誘起相や素励起の構造を明らかにする研究の必要性を強く認識した。

## 2. 研究の目的

本研究は、光誘起相転移の研究が進んでいるが、光誘起相の実態が未だに明らかとは言えない擬一次元有機電荷移動錯体結晶の TTF-CA 結晶を対象として研究を行う。特に、TTF-CA 結晶における光誘起相の分子構造と電荷移動状態を明らかにする。パルスレーザー励起後に導入される過渡的光誘起相や緩和励起状態の赤外反射スペクトルを時間分解 FTIR 法により測定し、これらの分子構造を解明する。

## 3. 研究の方法

### 3.1 TTF-CA 結晶の作製

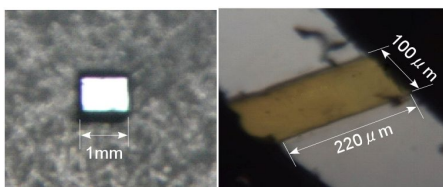


Fig.1 TTF-CA 結晶の外観：バルク結晶 (左)、薄膜結晶 (右)

TTF-CA 結晶は、精製した TTF と CA の単体結晶をガラス管中に真空封緘し、TTF 結晶および CA 結晶の温度を別個に制御して昇華させる方法 (共昇華法) により作製した。

TTF-CA の薄膜結晶を作製する場合は、内壁をジメチルジクロロシランで処理し、疎水化したガラス管に原料結晶を真空封緘して同様に作製した。得られた結晶の状態を Fig.1 に示す。薄膜結晶の厚みは、光学顕微鏡の焦点位置を用いて測定した結果、約  $10 \mu\text{m}$  であった。

### 3.2 時間分解 FTIR 測定

時間分解 FTIR 測定には、ステップスキャン FTIR 測定装置を用いた。この方法では、FTIR 分光光度計に備えられた干渉計を構成する移動鏡を、ステップ的に移動させ、移動鏡の静止時間内で加えられるパル的な外部刺激による赤外光強度の時間変化を記録する。外部刺激を繰り返し、予定されたすべてのステップ位置で測定した後、これらデータを時間毎に分けてフーリエ変換することにより、時間分解赤外光スペクトルを得る。したがって、外部刺激の繰り返し間隔よりも短い時間で回復する過渡現象の測定には向くが、不可逆あるいは回復時間が繰り返し時間よりも長い変化を観測できない。

本研究では、ステップスキャン FTIR 赤外分光光度計 (JASCO FT/IR-6000) と赤外顕微鏡 (JASCO IRT-5000) を組み合わせて、時間分解赤外スペクトルを測定した。

試料は、フッ化バリウム基板上に貼付けて、クライオスタットのコールドフィンガーに置き、赤外顕微鏡の測定光路上に設置した。試料の励起は、Q スイッチ YLF レーザ ( $\lambda=528 \text{ nm}$ , パルス幅  $10 \text{ ns}$ ) を繰り返し周波数  $990 \text{ Hz}$  で発信させて行った。励起レーザーとステップスキャン FTIR 分光測定のタイミングは、パルスジェネレータ (Oxford DG-535) を用いて調整した。

## 4. 研究成果

### 4.1 時間分解赤外反射分光による光誘起相の研究

Q スイッチ YLF レーザの照射による FTIR 反射スペクトルの変化をステップスキャン法で時間分解測定した。Fig.2 に、定常的な測定により得た TTF-CA 結晶の FTIR 反射スペクトルと、ステップスキャン法により測定した無偏光の時間分解スペクトルを示す。

パルスレーザー照射により，910～980  $\text{cm}^{-1}$  付近の CA 分子の全対称伸縮振動モード ( $a_g$  band) と 1300～1400  $\text{cm}^{-1}$  付近の TTF 分子の  $a_g$  band が減少することがわかる． $a_g$  band は，TTF-CA がイオン性相に相転移する際に生じる二量体化 (TTF<sup>+</sup>-CA 対の形成) により，結晶の対称性が変化することで，本来赤外不活

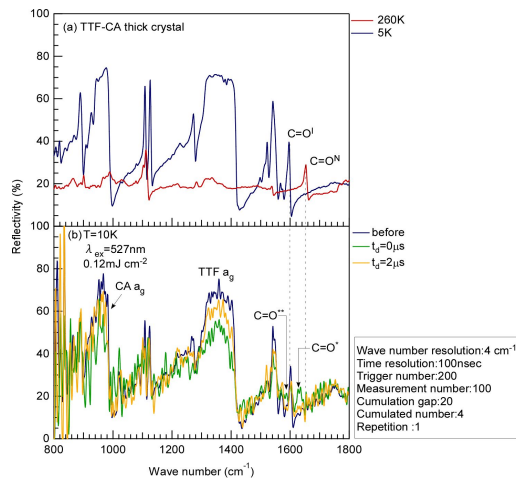


Fig.2 TTF-CA 結晶の赤外偏光反射スペクトル(a) と無偏光で測定した Q-スイッチ YLF レーザ励起後の時間分解赤外反射スペクトル

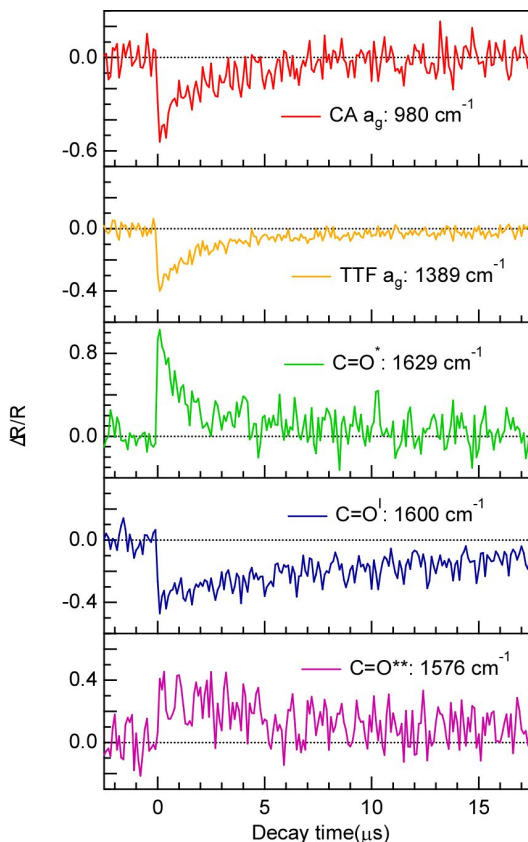


Fig. 3 イオン性相 TTF-CA 結晶の Q-スイッチ YLF レーザ励起によって生じる赤外反射強度変化の時間発展

性である対称伸縮振動が赤外活性となり生じる反射帯である．その成因より， $a_g$  band の強度減少は，二量体の解離を示すと結論づけられる．また，1600  $\text{cm}^{-1}$  のイオン性カルボニル基 ( $\text{C}=\text{O}^I$ ) の強度が減少したが，熱平衡下における中性カルボニル基 ( $\text{C}=\text{O}^N$ : 1644  $\text{cm}^{-1}$ ) の成長は確認されず，1630  $\text{cm}^{-1}$  付近 ( $\text{C}=\text{O}^*$ ) と 1585  $\text{cm}^{-1}$  付近 ( $\text{C}=\text{O}^{**}$ ) に新しいピークが出現することがわかる．この結果は，光励起により生じる状態が熱平衡における中性相とは異なる状態であることを明確に示す．

幾つかの代表的な波数における変化率の時間変化を Fig.3 に示す．CA  $a_g$  band, TTF  $a_g$  band,  $\text{C}=\text{O}^I$  peak が強度減少を， $\text{C}=\text{O}^{**}$  peak,  $\text{C}=\text{O}^*$  peak は，強度増加を示している．これらのうち，CA  $a_g$  band, TTF  $a_g$  band,  $\text{C}=\text{O}^*$  peak は，いずれも，約 3  $\mu\text{s}$  以内に変化がほぼ減衰しているが， $\text{C}=\text{O}^I$  peak と  $\text{C}=\text{O}^{**}$  peak は 15  $\mu\text{s}$  においても変化が回復していない．

3  $\mu\text{s}$  以内の減衰を示す速い減衰成分は，TTF 分子と CA 分子の二量体解離，CA におけるカルボニル基の電荷移動度の変化を伴っていることから，光誘起相に起因すると結論した．遅い減衰を示す  $\text{C}=\text{O}^I$  peak と  $\text{C}=\text{O}^{**}$  peak は，光誘起相とは異なる準安定状態に起因すると考えられる．

#### 4.2 TTF-CA 薄膜結晶を用いた時間分解赤外吸収分光

反射法を用いた測定では，観測するプロブ波長により光の侵入長が異なるため，観測される体積が異なる．このため，変化量を定量的に議論することが困難である．この観測光の侵入長の違いは，過渡変化の時間発展にも影響を及ぼす可能性がある．これらの問題点を解決するには，試料を透過した赤外光を検出する光吸収法を用いれば良い．そこで，3.1 に記載した方法で作製した TTF-CA 薄膜結晶を用いて，時間分解赤外吸収測定を行った．結果を Fig. 4 に示す．光吸収測定の場合，反射法に比べて検出する絶対光量を増やすことができるため，反射法に比べて格段に SN を向上させることができている．

まず，レーザー照射によって生じる  $\text{C}=\text{O}^I$  ピークのシフト量を，温度変化によって生じるピークシフトと比較することにより，レーザー照射によって生じる温度上昇を 35K 程度であると見積ることができる．したがって，レーザー照射後の試料温度は，イオン性相から中性相への相転移を起こす温度 ( $T_c=81\text{K}$ ) よりも十分低く，本研究で測定された赤外光吸収変化は熱的な相転移によるものでないと結論できる．

次に， $\text{C}=\text{O}$  周辺の変化に目を移すと，反射測定と同様に  $\text{C}=\text{O}^I$  peak (1600  $\text{cm}^{-1}$ ) が減少し， $\text{C}=\text{O}^*$  peak (1630  $\text{cm}^{-1}$ ) が出現した．し

しかし、TTF  $a_g$  band と CA  $a_g$  band については、顕著な変化が見られなかった。反射測定では

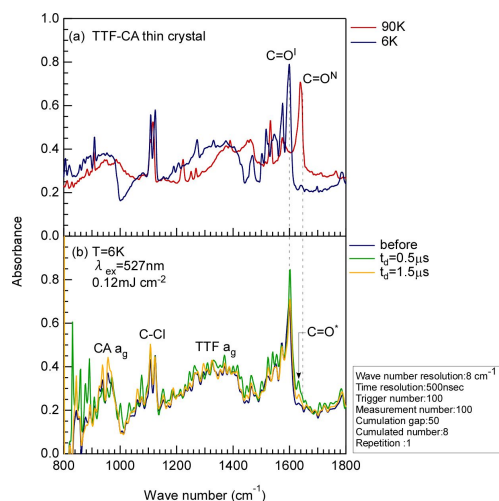


Fig. 4 薄膜結晶を用いて測定したイオン性相 TTF-CA 結晶の Q スイッチ YLF レーザ励起によって生じる赤外光吸収変化の時間分解スペクトル

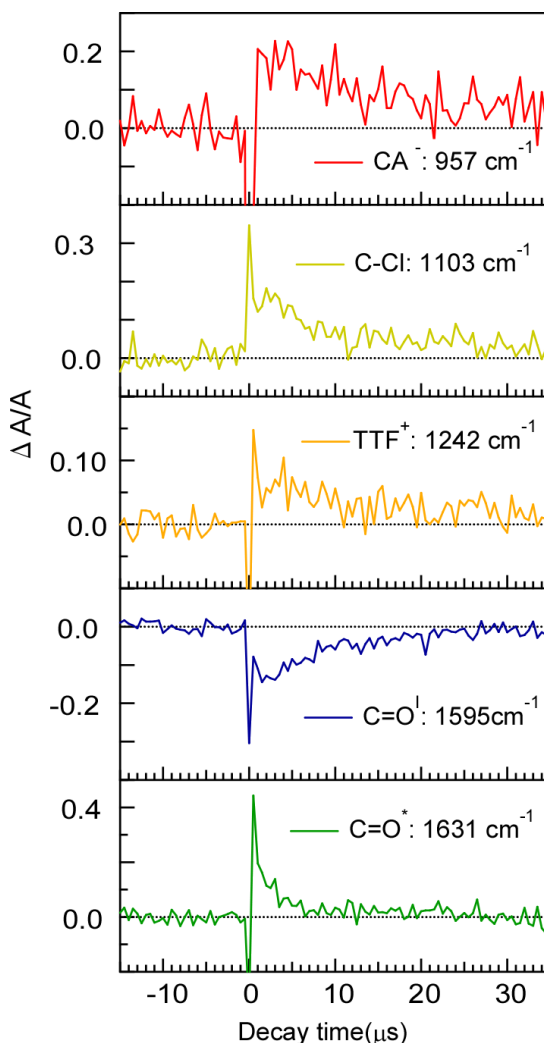


Fig. 5 イオン性相 TTF-CA 結晶の Q スイッチ YLF レーザ励起によって生じる赤外光吸収変化の時間発展

屈折率がゼロとなる領域では、全反射が生じるためバンドとして観測されるが、光吸収測定では、その強度は複素屈折率の虚部  $k$  の値に比例し、波長  $\lambda$  に反比例する。このため、バンドにならず、ピークとして観測される。これにより、光吸収測定では、TTF  $a_g$  band と CA  $a_g$  band に顕著な変化が見られなかったと考えられる。

SN の改善により、 $1100 \text{ cm}^{-1}$  付近現れる C-Cl peak の変化を明瞭に測定することができた。熱相転移の場合、このピークは中性相で 1 本のピーク、イオン性相で 2 本のピークを示す。パルスレーザー励起後、低波数側ピークの吸光度に増加が見られるが、高波数側ピークの強度は変化せず、2 本の構造が維持されている。この結果は、CA<sup>-</sup>分子イオンの状態はイオン性相とほぼ同じであることを示している。

Fig. 5 に時間分解光吸収法で測定した幾つかの代表的な波数における変化率の時間変化を示す。 $1631 \text{ cm}^{-1}$  に現れる  $\text{C}=\text{O}^*$  peak と他のピークは明らかに異なる時間発展を示している。 $957 \text{ cm}^{-1}$  に現れる CA<sup>-</sup>分子イオンの peak と、 $1242 \text{ cm}^{-1}$  の TTF<sup>+</sup>分子イオンの peak の強度変化は、 $\text{C}=\text{O}^I$  peak, C-Cl peak の時間減衰と良い一致を示している。このことは、 $\text{C}=\text{O}^I$  peak で特徴づけられる状態が CA<sup>-</sup>分子イオンと TTF<sup>+</sup>分子イオンの状態変化を伴っていることを示している。

それぞれのピークは  $t=0\text{s}$  において、スパイク状の変化があり、その後徐々に回復するが、C-Cl peak, TTF<sup>+</sup> mode,  $\text{C}=\text{O}^I$  peak には、 $t=1 \mu\text{s}$  程度の位置に、わずかなへこみが見られる。 $t=0 \text{ s}$  スパイク状の変化は、パルスレーザーの迷光が検出器に入射することで生じる変化を含んでいる。 $t=1 \mu\text{s}$  程度の位置に現れた変化は、これらピークに立ち上がりがあることを示唆する。

$\text{C}=\text{O}^*$  peak および  $\text{C}=\text{O}^I$  peak について、照射レーザー強度に対して、変化量および減衰の様子を調べた。この結果、これらピークの減衰は照射強度によらずほぼ同じであることがわかった。 $t=0 \text{ s}$  におけるスパイクの影響を避けるため、 $t=0.5 \mu\text{s}$  での変化量を照射レーザー強度に対して調べた。結果を Fig. 6 に示す。 $\text{C}=\text{O}^I$  peak の増加は、原点を通る直線上に載ることがわかる。ところが、 $\text{C}=\text{O}^*$  peak の変化量は、明らかに原点を通る直線では表すことができない。この結果は、 $\text{C}=\text{O}^*$  peak を与える現象が、励起強度にしきい値を持つことを明示している。つまり、マイクロ秒程度の寿命を持つ光誘起相の形成には、しきい値があることを示唆する。

$\text{C}=\text{O}^I$  peak の変化量がレーザー照射強度に比例したことは、 $\text{C}=\text{O}^I$  peak で特徴づけられる状態は、励起状態の集団現象による生じるの

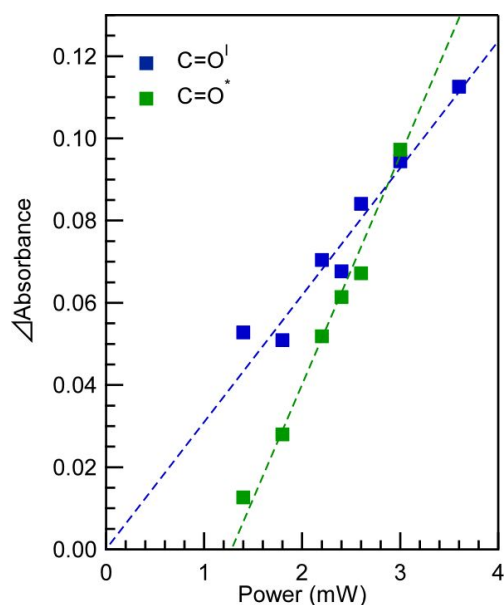


Fig. 6 C=O<sup>1</sup> peak と C=O\* peak の吸光度変化量の照射レーザー強度依存性

ではなく、単独の励起によって生じる緩和励起状態または準安定状態である事を強く示唆する。このような状態の可能性として、フレンケル励起子の形成が考えられる。C=O<sup>1</sup> peak に変化があることを考慮すると、フレンケル励起子は CA<sup>-</sup>のみが励起状態である二量体、すなわち TTF<sup>+</sup>-(CA<sup>-</sup>)<sup>\*</sup> 対の電子状態をとると考えられる。この場合、CA の分子状態に変化が生じた結果を説明できる。しかし、励起に用いている 528 nm パルスレーザーは、TTF<sup>+</sup>の電子遷移を励起しているため、上記のフレンケル励起子のような電子状態が形成されることは考えにくい。別の励起状態として、電荷移動 (CT) 励起子がある。TTF-CA 結晶の CT 励起子は 0.7 eV 付近に現れ、分子イオンの荷電状態の変化と二量体の解離を伴う。これらの特徴は、本研究の時間分解 FT-IR 測定の結果と矛盾しないが、時間分解赤外反射測定で明らかとなった C=O\* peak の出現や、TTF<sup>+</sup>, CA<sup>-</sup>に由来するピークの増加を説明することができない。

準安定状態としての可能性には、スピンソリトンがある。C=O\* peak で特徴付けられる過渡的な光誘起相の生成は、I 相で形成されている二量体の解離を伴う。光誘起相が消滅し、再度二量体化するとき、解離前の分子イオンが再結合する場合と別の分子イオンが二量体化する場合が考えられる。対称性により、二つの過程のエネルギーは縮退しているので、これらの過程は同等に生じる。別の分子イオンが二量体化する場合、孤立した TTF<sup>+</sup> と CA<sup>-</sup>のスピンソリトンが I 相に生成される。過去の研究によると、TTF-CA 結晶に圧力を印加すると、常圧におけるイオン性相 C=O<sup>1</sup>

peak より低波数側の 1570 cm<sup>-1</sup> 付近に、電荷移動度が増加したイオン性のカルボニル基のピークが出現する。このことから、1580 cm<sup>-1</sup> 付近に現れた C=O\* peak は、電荷移動度が増加したカルボニル基であると結論できる。CA 分子の持つカルボニル基の伸縮振動ピーク位置の CA 分子の荷電状態による変化から、C=O\* peak を与える状態の電荷移動度を見積もると、 $\rho=0.87\pm 0.09$  となり、ほぼイオン化した状態となる。また、時間分解光吸収測定では、TTF<sup>+</sup> mode と CA<sup>-</sup> mode の増加が見られた。この結果は I 相中に孤立した TTF<sup>+</sup> または CA<sup>-</sup> が生成される説明と一致する。

以上の結果を踏まえ、本研究で観測された考えられる光誘起相転移モデルを示す。イオン性状態である TTF-CA 結晶を光励起すると、 $\rho\sim 0.5$  の光誘起相が生成され、その後、光誘起相の消滅に伴い、孤立した TTF<sup>+</sup> と CA<sup>-</sup>のスピンソリトンが I 相中に生成される。本研究で励起に用いたレーザー光のパルス幅はナノ秒オーダーであり、ピコ秒程度である光誘起相の生成時間よりも十分長い時間、光誘起相の生成と消滅がパルス幅内で繰り返し起こり、レーザー光パルス照射直後には、光誘起相とスピンソリトンが共存する。光励起後、光誘起相は消滅し、スピンソリトンのみが I 相中に存在している状態となる。この状態の形成が Fig.5 に示したレーザーによる強いノイズ後の変化量の回復として観測されたと考えられる。そしてスピンソリトンはホ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。この過程は低温で抑制されるため、光誘起相の寿命よりも長い時間域で生じたと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

(1) Y. Maekawa, N. Sakamoto, R. Kokado, N. Kajimoto, Y. Izumi, and C. Itoh, "Structural relaxation accompanied by photo-induced chromatic phase transition of polydiacetylenes with butylene-N-difluorophenyl carbamate side chains", *J. Luminescence*, vol. 133 (2013) 86-90. (査読有)

(2) Aya Nagahori, Nobuhiko Kubota, Chihiro Itoh, "Time-resolved Fourier-transform infrared reflection study on photoinduced phase transition of tetrathiafulvalene-p-chloranil crystal", *The European Physical Journal B*, VOL. 86 (2013) 109-1 - 109-6. (査読有)

〔学会発表〕(計 13 件)

- (1) 久保田信彦, 伊東千尋  
“時間分解フーリエ変換赤外分光法による TTF-CA 結晶の光励起誘起振動スペクトル変化測定”, 日本物理学会 2011 年秋季大会 (22aTC-3, 22, Sept., 2011, 富山)
- (2) 福原雄揮, 前川祐樹, 伊東千尋  
“ジフルオロフェニルウレタン鎖を有するポリジアセチレン主鎖構造の共鳴ラマン散乱による研究”, 第 22 回光物性研究会 (IA-16, 9, Dec., 2011, 熊本)
- (3) 谷村克己, 伊東千尋  
“中性相 TTF-CA 結晶における分子内励起状態からイオン性電荷移動状秩序の形成過程 II”, 日本物理学会第 67 回年次大会 (24aBL-4, 24, Mar., 2012, 西宮)
- (4) Nobuhiko Kubota, Aya Nagahori, and Chihiro Itoh  
“Time-resolved Fourier-transform infrared reflection study on photoinduced phase transition of tetrathiafulvalene-chloranil crystal”, The 10th International Conference on Excitonic Processes in the Netherlands Condensed Matter, Nanostructured and Molecular Materials (EXCON2012, P-041, 3, July, 2012).
- (5) Chihiro Itoh and Aya Nagahori  
“Time-resolved Fourier transform infrared spectroscopy: an application to photo-induced phase transition in TTF-CA crystal”, International Symposium on Advanced Materials Having Multi-Degrees-of-Freedom. (O-4, 2, Nov., 2012, Kumamoto)
- (6) Sachi Okamoto and Chihiro Itoh  
“Raman Scattering Study on Thermochromism of Poly 5,7-Dodecadyne -1,12-Diole Bis[Diffuorophenyl Carbamate] Thin Film”, International Symposium on Advanced Materials Having Multi-Degrees-of-Freedom. (P-9, 2, Nov., 2012, Kumamoto)
- (7) 長堀 彩, 伊東千尋  
“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”, 第 23 回光物性研究会 (II A-52, 7, Dec., 2012, 大阪)
- (8) 岡本紗知, 伊東千尋  
“ジフルオロフェニルウレタン鎖を有するポリジアセチレン薄膜のラマン散乱”, 第 23 回光物性研究会 (III A-77, 8, Dec., 2012, 大阪)
- (9) 岡本紗知, 伊東千尋  
“ジフルオロフェニルウレタン鎖を有するポリジアセチレン薄膜のラマン散乱”, 日本物理学会 2012 年秋季大会 (18aPSB-42, 18, Sept., 2013, 横浜)
- (10) 岡本紗知, 伊東千尋

- “ジフルオロフェニルウレタン鎖を有するポリジアセチレン薄膜における光照射効果”, 日本物理学会第 68 回年次大会 (28pPSB-44, 28, Mar., 2013, 広島)
- (11) 長堀 彩, 伊東千尋  
“TTF-CA 薄膜結晶における光誘起 I-N 転移の時間分解赤外吸収測定”, 日本物理学会第 68 回年次大会 (28pPSB-56, 28, Mar., 2013, 広島)
- (12) 長堀 彩, 伊東千尋  
“時間分解赤外吸収測定による TTF-CA 薄膜結晶の光励起状態”  
第 24 回光物性研究会 (IA-22, 13, Dec. 2013, 大阪)
- (13) 岡本紗知, 伊東千尋  
“サーモクロミズムを示す両親媒性ポリジアセチレンの可視紫外分光測定”  
第 24 回光物性研究会 (II A-58, 14, Dec. 2013, 大阪)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伊東 千尋 (ITOHI CHIHIRO)  
和歌山大学・システム工学部・教授  
研究者番号: 60211744

### (2) 研究分担者

木曾田 賢治 (KISODA KENJI)  
和歌山大学・教育学部・教授  
研究者番号: 90243188