

有機強誘電体[H-dppz][Hca]の超高速ダイナミクス

(東工大院理工¹, JST-PRESTO², JST-CREST³, 産総研⁴)

馬ノ段月果¹, 沖本洋一¹, 成瀬卓¹, 田中誠一¹, 恩田健^{1,2}, 石川忠彦¹,
腰原伸也^{1,3}, 堀内佐智雄^{3,4}

Ultrafast dynamics in organic ferroelectric [H-dppz][Hca]

(Tokyo Tech¹, JST-PRESTO², JST-CREST³, AIST⁴)

Tsugumi Umanodan¹, Yoichi Okimoto¹, Suguru Naruse¹,
Sei'ichi Tanaka¹, Ken Onda^{1,2}, Tadahiko Ishikawa¹,
Shin-ya Koshihara^{1,3}, Sachio Horiuchi^{3,4}

【序】強誘電性は重要な基本的固体物性であるとともに、多様なデバイス応用という材料工学的側面でも重要視されている。中でも有機材料をベースとした強誘電体は、柔軟性、安価などの利点から注目を集めている。

近年では、プロトン(H⁺)アクセプターである塩基とドナーである酸を組み合わせ、水素結合により超分子構造を形成し強誘電性を発現する、水素結合型有機強誘電体が開発されている^[1]。中でも、アクセプターにプロトン化したジピリジルピラジン(H-dppz⁺)、ドナーに脱プロトン化したクロラニル酸(Hca⁻)を用いた有機強誘電体[H-dppz][Hca]は、室温で反転対称性の破れと大きな自発分極をもち、強誘電性を示す^[2]。室温では図1のように水素結合をにな

うプロトンが長距離秩序を形成するため、分極が発生し強誘電性を示すが、転移温度(402 K)以上ではプロトンが無秩序化してしまうため、分極が消失し強誘電性を示さず常誘電相となる。

これまでに水素結合型有機強誘電体を用いた、光照射による強誘電性制御や光励起状態の緩和ダイナミクスを調べる研究は行われていない。本研究では、[H-dppz][Hca]を研究対象とし、この系の光励起状態と緩和ダイナミクスを調べ、光による強誘電性制御の可能性を探るために、ナノ秒パルスレーザーを用いた時間分解赤外振動分光を行い、本系の光励起ダイナミクスについて研究を行った^[3]。

【実験】本研究ではポンププローブ型時間分解赤外振動分光測定を行い、[H-dppz][Hca]のドナー分子であるHca分子のC-O伸縮振動およびC=O伸縮振動が光励起によってど

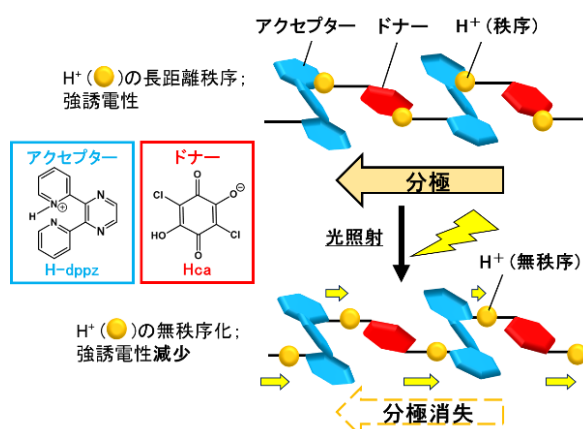


図1. [H-dppz][Hca]の強誘電性起源と研究概要

のように変化するかを調査した。試料は、アセトン溶液から拡散法によって得られた [H-dppz][Hca] 単結晶を用いた。

Hca 分子は 530 nm 付近に分子間遷移 ($\pi-\pi^*$) に帰属される強い吸収バンドを示すことが知られており^[4]、本研究ではポンプ光としてパルス幅 0.6 ns である Nd:YVO レーザの 2 倍波 (532 nm) を用いて測定を行った。プローブ光にはモードロックチタンサファイアレーザの基本波 (800 nm) を OPA と DFG で変換して得られた 6250 nm を用いた。このプローブ光のパルスのバンド幅 (約 150 cm^{-1}) を利用し、試料の反射光を回折格子で分光させ 64 チャンネル MCT 検出器で一括検出することにより、光励起後の相対反射率変化 ($\Delta R/R$) スペクトルを得た。

【結果と考察】 図 2(a) は、[H-dppz][Hca] 結晶の室温下での反射スペクトルである。1530、1670 cm^{-1} に見られる反射バンドはそれぞれ、 C-O^- (\blacktriangle)、 C=O 伸縮振動 (\triangle) に帰属される。

図 2(b) は、赤外振動分光により得られた、室温下光励起後の相対反射率変化 ($\Delta R/R$) スペクトルである。 C-O^- 、 C=O 伸縮振動モードのどちらも、光励起直後に反射率の減少を示した。一方、図 2(a) に見られる反射率の低い領域では、光励起後に反射率の増加が見られる。また、時間経過とともに、変化量の大きさが徐々に減少していることが分かる。

このように、我々は本研究により、光励起によるマイクロ秒スケールにわたる振動ピークの反射率変化観測に成功した。

さらに、 $\Delta R/R$ スペクトルから過渡反射スペクトルを求め、Lorentz モデルを用いたフィッティングを行うことで、光励起後のスペクトル変化について定量的な解析を行った。加えて、本系が強誘電相で反転対称性が破れていることを利用し、非線形光学現象の一つである第二次高調波発生をポンププローブ型時間分解分光測定で観測することにより、光励起後の本系の強誘電性の変化を測定した。発表では、赤外振動分光と第二次高調波発生分光で得られた、測定結果と解析結果をあわせて議論する。

【参考文献】 [1] S. Horiuchi *et al.*, Nat. Mater. **4**, 163 (2005). [2] S. Horiuchi *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **135**, 4492 (2013). [3] T. Umanodan *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 073707 (2015). [4] R. Kumai *et al.*, J. Chem. Phys. **125**, 084715 (2006)

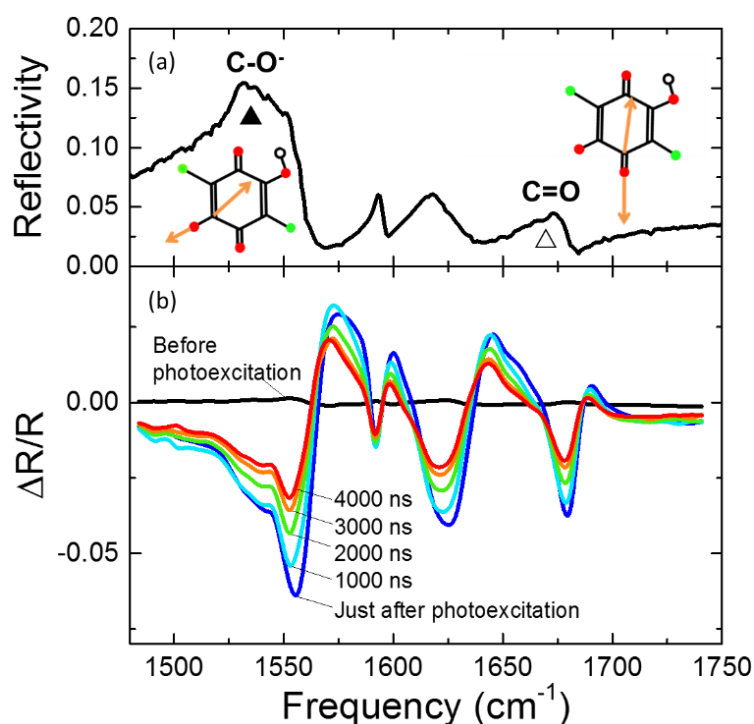


図 2. (a) 基底状態での赤外振動スペクトル
(b) 光励起後の相対反射率変化スペクトル