

擬1次元分子性結晶 (EDO-TTF)₂PF₆ における光誘起相転移の理論的解明

岩野薫¹, 下位幸弘²

¹高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, ²産業技術総合研究所ナノシステム研究部門

Theory for Photoinduced Phase Transition in Quasi-One-Dimensional Molecular Solid (EDO-TTF)₂PF₆

Kaoru IWANO¹, Yukihiro SHIMO²

¹Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK),
²Nanosystem Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Abstract

光によって物質の相をマクロスコピックに変化させる「光誘起相転移」が近年注目を集めている。そのような現象を理論的に明らかにすることがこれまで試みられてきたが、いずれもいわゆるモデル計算に基づいており、物質の特性や複雑さの取り扱いにおいて信頼性が十分でなかった。これに対して筆者等は「第一原理的固体光物性」というアプローチを近年提唱しており、今回具体例として擬1次元分子性結晶 (EDO-TTF)₂PF₆ における低温相電荷秩序状態からの光融解という現象を特に初期過程に注目して扱ったので、それをまとめて報告するとともに放射光による今後の研究への期待を述べる。

1. はじめに

1-1. 光誘起相転移とは

最近、「光誘起相転移」という言葉を比較的頻繁に耳にするようになった。その研究の始まりの頃から携わっている筆者には嬉しい限りだが、一方で近年のめざましい実験的研究の発展を目の当たりにすると理論側の新しい手法や概念の開拓の必要性を痛感する。概念的な事についてはまた機会がある時に述べたいが、本稿では特に手法的な事に絞って最近の筆者等の成果を中心に説明したい。

まず、具体的な話に入る前に、あまり馴染みのない方のために「光誘起相転移とは何か？」について答える必要があるだろう。実のところ、研究者によって少しずつ意味合いが違うが、おそらく共通するところは「光照射によって物質の状態がマクロスコピックに変化する」という事である。もちろん、それは「溶けた」とか「壊れた」という意味ではなく、相として意味のある別の状態に変化した、という事を念頭に置いている。一方、それはいわゆる色素分子系におけるフォトクロミズム (photochromism) とも異なる。なぜなら、後者においては個々の分子が光励起によってほぼ独立に構造変化をし、色が変わったからであり、たとえ全体の色が変わったように見えてもそれは個々の変化の蓄積に過ぎないからである (つまり、そこには「相」と呼べるものがない)。対照的に光誘起相転移においては極限的には1光子の吸収でもそれを元に空間的に大きなサイズの変化が起きることが可能であり、それは基底状態とは異なる「隠された」相に向かって電子や原子配置が一気に変化する事を意味するし、もっと突き詰めて言えば、原子同士、電子同士、さらには原子と電子が互いに強く相互

作用し合い、いわばドミノ倒し的な現象が起きていることを意味する。

1-2. (EDO-TTF)₂PF₆

少し抽象的になりすぎたので、本稿の具体的な研究対象、擬1次元分子性結晶 (EDO-TTF)₂PF₆ に話題を移そう。この物質は、ethylenedioxy-tetrathiafulvalene (EDO-TTF) 分子が1次元的に積み重なった構造をとり、対イオン (PF₆⁻) から EDO-TTF あたり平均で 0.5 個のホール (正孔) が電荷移動する。この系は Fig. 1 右に示すように2つの相を持ち、右上が絶縁 (電荷秩序) 状態である低温相、右下が金属状態である高温相である [1]。電荷秩序状態とは電子の電荷自由度が秩序化して配列したものであり、金属酸化物でも見られる状態である。ただし、後者においては原子単位で

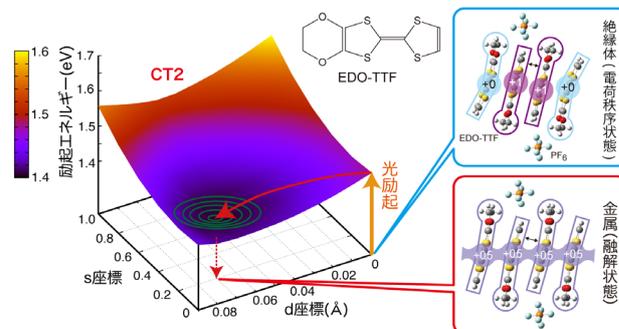


Figure 1 Two thermal equilibrium phases of (EDO-TTF)₂PF₆ (left) and the relaxation path predicted to occur after the photoexcitation to CT2 (right).

秩序化するのに対し、分子性結晶では分子単位で秩序化する。すなわち、ホールは各分子に一樣に分布するのではなく、右上のように1次元方向に4量体を形成した4個のEDO-TTF分子に0個、1個、1個、0個、というようにホールが局在している。これにより、系は絶縁体になるとともに、分子の価数に応じて各分子内に分子変形が生じている。なお、このようなタイプの電荷配置(0110型)はかなり特異であり、電荷間の斥力相互作用により(0101)型になるのが通常である。特徴的な4量体構造と相まってこの系の基底状態はそれ自体このように興味深い。一方、右下に示される高温相ではこのような4量体構造は解消しており、また電子状態もすべてのEDO-TTF分子が平均価数(+0.5価)を取り金属状態に相応しい状況になっている。

このような系において光励起の結果どのような変化が起きるかを最初に発見したのはChollet等であった[2]。彼らの結果によると低温相に光を照射すると比較的短い時間(100ピコ秒程度)内に可視光学スペクトルに大きな変化が現れ、それは変化の形状の吟味(低温相と高温相のスペクトルの比較)から金属状態への光誘起相転移と解釈された。この解釈はその後同じグループによって少し修正を受け、直接金属状態へ転移というよりはもっと時間の早い段階で(光励起後0.1ピコ秒程度)で別の電荷秩序状態((0101)型)を経由していることが示唆されたが[3]、いずれにしても元々の電荷秩序状態が大域的に融解して新しい状態が出来る事には間違いない。我々はこのような変化の起きる原動力に興味があり、それを探るべく理論計算を行いFig. 1左図のような結果を得たので、それについて以下順々にお話ししたい。

2. 「自己無撞着環境場」

まずこのような固体中の光励起緩和の問題を扱う場合は一定の信頼性がある光励起状態の計算手法が必要なことは容易に想像出来ると思う。まずその点については、我々はバンド計算でよく知られた密度汎関数理論(DFT)に時間依存性を持たせるよう拡張した時間依存密度汎関数法(TD-DFT)[4]を用いる。この手法は本当の意味での実時間発展も扱うことが出来、近い将来の光誘起相転移への応用も期待されるが、今回はむしろ励起状態計算という目的で用いる。ひょっとしたら「時間依存と励起状態とどういう関係?」と疑問を持たれる方もおられるかも知れないが、理論的には励起状態というのは電子系の1種の「振動」であり、その基準振動が個々の状態に相当する。ただし、そのような記述(広い意味でのRPA計算)にも一定の限界があり、例えばいわゆる強相関電子系に直接は適用出来ない。しかしながら、光励起状態として最も基礎的な励起子状態などを扱うことが出来、有用性が高い。また、そもそもモデル計算とは異なりDFT法は第一原理計算に基づいているので、基底・光励起状態両方の原子配置依存性などを詳しく調べられるという利点は複雑な分子内および分子間構造を有する分子性結晶に特に有効と考える。

次に、取り扱う系の形態の問題がある。対象が固体なの

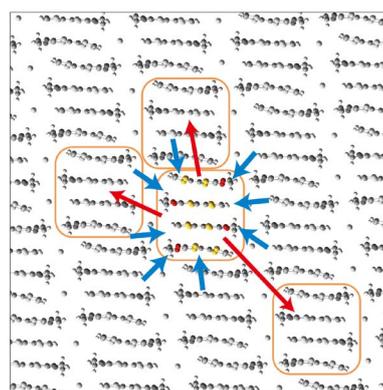


Figure 2 Schematic picture showing the system cluster and its self-consistent environment. The blue arrows means that the environment works as a potential source for the cluster and the red arrows means that the valencies of the cluster are "copied" to the environment to fulfill the self-consistency.

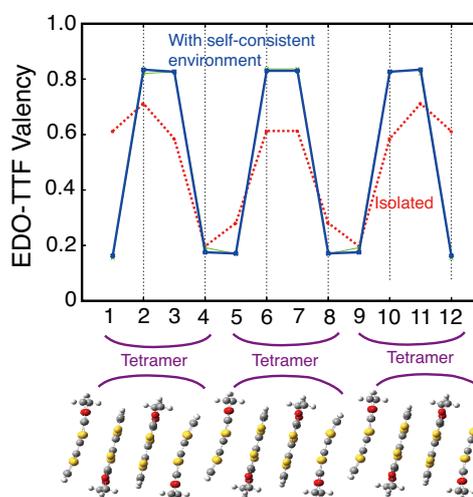


Figure 3 Patterns of the molecular valencies. The blue (red) one corresponds to that calculated with (without) the environment. K. Iwano and Y. Shimoi, "Large electric-potential bias in an EDO-TTF tetramer as a major mechanism of charge ordering observed in its PF₆ salt: A density functional theory study", *Physical Review B* 77, 075120 (2008). Copyright 2008 by the American Physical Society.

で理想的には並進対称性がある周期的境界条件が好ましいが、その場合通常だとユニットセルを計算のセルとして計算すれば済む。しかしながら、今回のような構造変化を扱う場合はその変化までも周期的に並べいわゆる「スーパーセル」を作る必要がある。そのようなやり方は将来的には視野に入ってくると期待されるが現状では計算機パワーの問題で難しい。そこで、有限個の分子の集まりであるクラスターを用いて計算することを考えた。その場合問題となるのは、真空中に剥き出しのクラスターでは固体の中の環境と随分異なり結果として採用出来ないということである。そこでFig. 2にあるように、例えば中央4量体の計算をする際に周りをアニオン(PF₆)も含めた点電荷で囲み、擬似的に固体環境をシミュレートすることを考えた。ここで、基底状態の場合、周りも自分(4量体)と同じであるので、各点電荷の価数は中央4量体を量子力学的に計算して求め

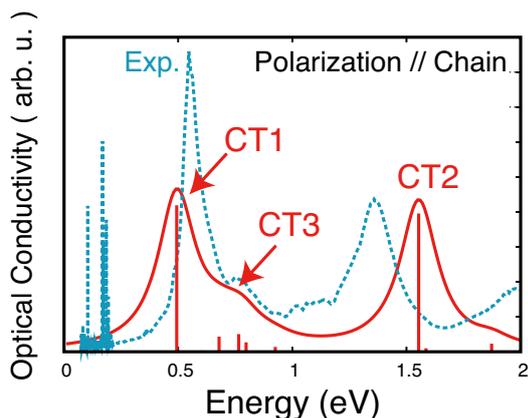


Figure 4 Calculated spectrum (red solid curve) and the experimentally observed spectrum (blue dotted curve). K. Iwano and Y. Shimoi, "Large electric-potential bias in an EDO-TTF tetramer as a major mechanism of charge ordering observed in its PF₆ salt: A density functional theory study", *Physical Review B* 77, 075120 (2008). Copyright 2008 by the American Physical Society.

たものと一致させる。このような自己無撞着性は繰り返し法によって価数にして5桁程度の高い精度で実現されており、このようなアプローチを「自己無撞着環境場」と名付けている [5]。

Fig. 3に4量体3個（計12分子）の系に対してそのような手法で求めた分子価数分布を青線で示す。なお、ここで原子配置はX線構造解析で求められたものを使った。自己無撞着場を用いない孤立系の場合（赤線）と対照的にクラスターの端での乱れや全体的な不規則性が無くなり、予想される(0110)型価数分布が再現されている。特に定量的にも hole-rich および hole-poor なサイトでの価数は、それぞれ約 +0.8, +0.2 と計算され、最大エントロピー法を用いたX線回折実験の結果とも良く一致し、全体的に本手法の有効性を示している。なお、このような電荷秩序を与えるメカニズムは幾つか複合しているものの、最も支配的な要因は4量体内に発生した静電ポテンシャル、言い換えれば、長距離クーロン相互作用であると考えられる。

以上は基底状態における求められた電子状態の信頼性を示しているが、光励起状態も十分信頼出来るものでないといけない。一般的にはそれを細かく確認するというのは難しいが、我々は「可視および近赤外領域の光学伝導度スペクトル形状が十分特徴を捉えて再現出来ているかどうか？」を overall な判断基準にしている。Fig. 4に Fig. 3でも用いた4量体3個の系に対して計算された光学伝導度スペクトル（赤線）を測定結果（青線）とともに示す [5]。もちろん細かい違いはあるが全体的に特徴を捉えていると考えている。特にCT1～CT3と名付けられた3つの主要な電荷移動（CT）吸収帯が再現されており、この事は大変重要であると思われる。なお、測定結果には1 eV程度の所に微弱な吸収帯があるように見えるが、類似物質の(EDO-TTF)₂AsF₆においてはこの部分は確認出来ない [6]、これはクラマースクローニツヒ変換を行う際のノイズの可能性があると思われる。

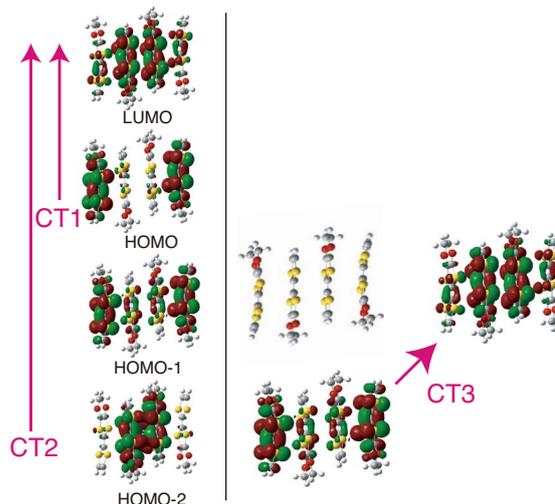


Figure 5 Three principal optical transitions. The CT1 and CT2 occur within the tetramer, while the CT3 is an inter-tetramer transition.

一方、スペクトル幅については、まず、計算においては均一幅を仮定しており、その理由で測定結果に見られるピークごとに幅の違いを再現出来ないのは当然である。むしろ興味深いのは、この幅の違い、特に「CT1のシャープな形状とCT2の幅広い形状の違いが何を物語っているか？」である。我々はこの事はこれらの励起状態の本性と直接関係していると考えている。すなわち、Fig. 5に示されるようにCT1は4量体の外側2分子から内側2分子への遷移であるのに対し、CT2は内側2分子間結合軌道から反結合軌道への遷移である。従って、CT1の方が相対的に空間的に広がった性質を持っており、それが motional narrowing の機構を通してスペクトルの先鋭化につながっている解釈される。

本節の最後のコメントとして、以上はすべて低温相構造についてであったが、高温相構造についても同様の手法による計算を行い、その場合はモデル計算の援用のもと基本的には高温相の性質の再現に成功している [7]。

3. 光誘起緩和の計算結果

ここまでの研究で本手法を用いて基底・励起状態が十分信頼性を持って記述出来ることが分かったが、しかし、光励起緩和を扱うためにはそれだけではまだ十分とは言えない。実際、第2章で触れたクラスターに対して基底状態において構造最適化を行うとクラスターは壊れてしまう。これの主たる原因は、例えば周りの点電荷がマイナスに帯電している場合、クラスター内の水素原子（プラスの価数になっていることが多い）がそこに吸引されてしまうなどの振る舞いである。我々は光励起されて初めて生じる不安定性を議論したいのであるからこのままでは実用にならない。これを防ぐにはクラスター周りの環境のうち、とくにクラスターに近い部分にいわゆるレナードジョーンズポテンシャルを原子単位で加えれば良く、実際そのようにしたところ、後述のように多少のズレはあるものの、ほぼX線

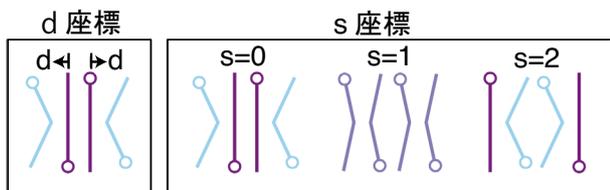


Figure 6 Schematic picture of the two assumed deformation modes, s and d.

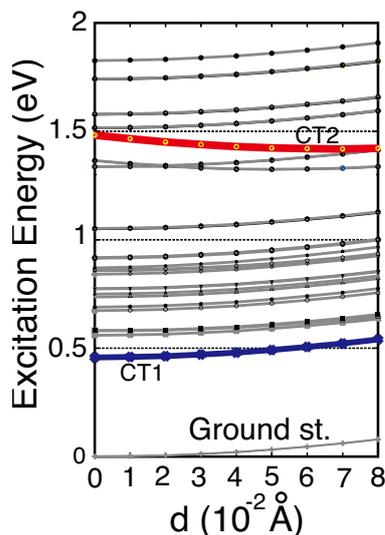


Figure 7 Adiabatic potential curves as functions of the coordinate d. K. Iwano and Y. Shimoi, "Revealing the Photorelaxation Mechanism in a Molecular Solid Using Density-Functional Theory", Physical Review Letter 110, 116401 (2013). Copyright 2013 by the American Physical Society.

構造解析で決定された構造を維持出来ることが分かった [8]。

また、より詳しくクラスターの安定性を調べるために振動計算も行った。詳細は省くが特に C=C 伸縮振動について赤外およびラマン分光を通して詳細な解析が行われているので [6], それらと比較をしたところかなり良い一致が得られた [8]。なお、クラスターあるいは結晶中では、たとえ分子内振動であっても分子間の相互作用（電子の分子間ホッピングなど）を通じてその振動数は変調を受ける。孤立分子の振動解析は広く行われているが、分子集団としての解析は限られている。その意味でも今回の成果は意義があると考えている。

さて、以上で準備はほぼ整ったので、いよいよ励起緩和について話を進める。まず、計算の仕方としては、引き続き 4 量体 3 個の系 (+ 自己無撞着環境) を用い、その中央の 4 量体のみに対して構造変化を許した。特におおその様子を把握するために、Fig. 6 の概略図に示されるような 2 つの変形モードを仮定した。まず 1 つは分子の価数変化に伴う形状変化 (bending= 折れ曲がり) を表す「s 座標」であり、s=0, s=1 がそれぞれ低温相、高温相の構造に相当する (s=2 は s=0 とは逆位相の低温相に対応する)。ちなみに高温相構造では弱い 2 量体化が存在し、詳しい説明は省くがその程度も電子相間効果との関係から重要であ

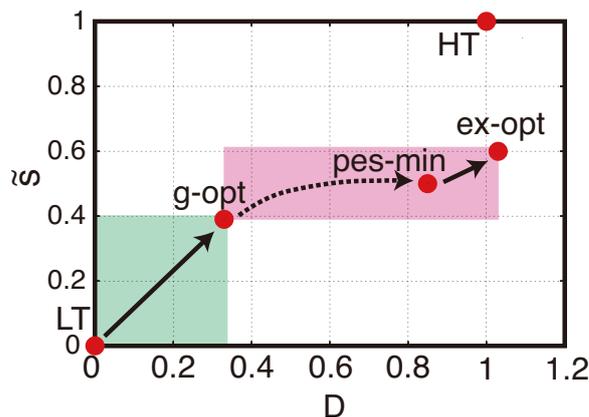


Figure 8 Trajectories found in this work. The abbreviations, LT, g-opt, pes-min, ex-opt, and HT mean the configurations of the low-temperature phase, the state optimized at the ground state, the state at the potential minimum of Fig. 1, the state optimized at the CT2 excited state, and the high-temperature phase, respectively. K. Iwano and Y. Shimoi, "Revealing the Photorelaxation Mechanism in a Molecular Solid Using Density-Functional Theory", Physical Review Letter 110, 116401 (2013). Copyright 2013 by the American Physical Society.

る。もう一方のモードは、4 量体内の内側 2 分子の間の距離が伸びるモードであり、それを「d 座標」と呼ぶことにする。

まず、s 座標を 0 に固定し、d 座標についてのみその影響を見よう。Fig. 7 に約 2 eV までの励起エネルギーの状態に対していわゆる断熱ポテンシャル曲線を描いた [8]。すると、一見して分かるように CT2 状態に対してのみ不安定性が生じ左下がりになり、それ以外の状態は安定のままである。このような CT2 における不安定性は実は理解は容易で、既に説明したように本質的にこの励起は結合軌道から反結合軌道への遷移になるので 2 原子分子の例のように距離が増えるとエネルギーは下がる。次にこの CT2 だけ取り出して s 座標も含めてポテンシャル面を描いたのが冒頭の Fig. 1 の左側の図であり、光励起直後の状態 (s=d=0) から赤矢印で示されるような緩和が起きると解釈される。今回の計算は扱っている計算サイズが限られているので、このような緩和状態は文字通り金属的なドメインが形成されているわけではないが、しかし、低温相に特有の 4 量体構造が融解しかけているという意味でこれはいわば光誘起相転移の前駆現象 (precursor) と言うべき状態である。

以上のようなポテンシャル面解析は扱っている自由度が限られているので、我々は励起状態に対して制限を付けずに構造最適化の計算も試みた。特に CT2 に対する構造最適化の結果を基底状態における構造最適化などの結果も含めてまとめたのが Fig. 8 である [8]。そこでは横軸、縦軸は前述の s, d 座標と意味は似ているが、s, d 座標はパラメータであるのに対し、ここではクラスター内の規格化された実測値を表している。まず、g-opt は低温相 (LT) から出発して得られた基底状態における最適構造に対応する。従って、薄緑色の部分は理想的には全く無い方がよいので今回のクラスターの設定における技術的境界を意味する。

一方、ピンクの部分が励起状態における構造緩和に対応し、点線がポテンシャル面解析から予想されるトラジェクトリー、実線が構造最適化の結果を意味し、これらの終点は比較的近くに位置する。特に重要と考えられるのは、後者の終端 (ex-opt) と高温相構造 (HT) との位置関係で、D 座標 (4 量体内側 2 分子間の平均距離に相当) については両者ほぼ一致するが、 δ (分子の折れ曲がり角度から計算) については 0.6 程度と必ずしも一致しない。この結果から我々は本系の光誘起相転移の主要なモード (反応座標) が D 座標であると解釈する。このような解釈は他の計算結果、例えば、EDO-TTF 分子の形状を変化させても分子価数がほとんど変わらない事とも符合し、分子内変形のモードはいわば原因と言うより結果と思われる。

4. 残された問題と今後の展望

最後に残された問題を整理してそれを含めた上で今後の展望を述べたい。まず、現段階では冒頭で触れた (0101) 型電荷秩序はまだ計算では再現出来ていない。これについては今回考慮しなかったアニオンの変位が重要なのではないかと考えており、それを計算に取り込むべく検討中である。

また、上記の議論では CT1 励起からの緩和についてあらわに述べなかった。今回の計算では Fig. 7 に示されるように CT1 については d 座標での緩和は確認できず、それは s 座標を考慮しても変わらないことも確認済みである。さらに励起状態における構造最適化によっても有意な緩和は確認できなかった。このことは一見不思議で、Fig. 5 に示されるように CT1 は分子価数を変化させるのでその意味でいわゆる Holstein モデル的な電子格子相互作用 (例えば、分子内の bending や伸縮など) を通して励起子の自己束縛的な緩和が起きそうである。このことに関してはまず bending は電子状態にあまり効いていない事は既に述べた。また振動数解析の結果から分子の伸縮振動に関してはその電子格子相互作用の結合定数の絶対値が大体見積もれ、それによるとやはり緩和がほとんど起きない程度に小さいことが判明した。しかしながら、一方実験事実としては CT1 からでも光誘起相転移することが分かっている [9]。従って、現在の理論にはまだ欠けている要因があることが考えられる。それについては少なくとも二つの可能性を考えており、まず一つは前述のアニオンの変位であり、またもう一つは空間的にもっと広範囲にわたる原子変位のもたらす 4 量体内のポテンシャル変化である。これらの問題についても喫緊の課題として現在検討中である。

今後の展望として以下のように考えている。まず理論的には、今回用いた手法はその他の系、分子性結晶のみならず、他の様々な系、例えば、金属酸化物や金属錯体などに適用可能であり、今後も様々な系の光誘起相転移に適用していきたい。実験的には今回のような速い時間領域で光誘起相転移を構造変化の観点から放射光によって捉えた例はまだ少なく、その意味で理論と実験が密接に連携した今後の研究の進展に強く期待する次第である。

謝辞

本研究を行うにあたり、結晶構造データは田崎涼子博士、光学伝導度スペクトルは石川忠彦博士にご提供を頂きました。さらに、これらお二方に加え、星野学博士、恩田健准教授、腰原伸也教授にも幅広く有益なご教示を頂きました。また、分子性結晶の振動数解析については山本薫准教授、薬師久弥教授に有益な実験的情報を頂きました。本研究は基盤研究 (C) (No. 21540334) によって行われ、かつ、基盤研究 (C) (No. 25400334) によっても現在も遂行中です。

引用文献

- [1] A. Ota, H. Yamochi, and G. Saito, *J. Mater. Chem.* **12**, 2600 (2002).
 - [2] M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, H. Shimoda, T. Ishikawa, H. Yamochi, G. Saito, R. Tazaki, S. Adachi, and S. Koshihara, *Science* **307**, 86 (2005).
 - [3] K. Onda, S. Ogihara, K. Yonemitsu, N. Maeshima, T. Ishikawa, Y. Okimoto, X. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, S. Koshihara, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 067403 (2008).
 - [4] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **109**, 8218 (1998).
 - [5] K. Iwano and Y. Shimoi, *Phys. Rev. B* **77**, 075120 (2008).
 - [6] O. Drozdova, K. Yakushi, K. Yamamoto, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, H. Tashiro, and D. B. Tanner, *Phys. Rev. B* **70**, 075107 (2004).
 - [7] K. Iwano and Y. Shimoi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 103705 (2010).
 - [8] K. Iwano and Y. Shimoi, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 116401 (2013).
 - [9] S. Ogihara, K. Onda, M. Shimizu, T. Ishikawa, Y. Okimoto, X. F. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, and K. Koshihara, *J. Phys.: Conf. Ser.* **148**, 012008 (2009).
- (原稿受付日: 2013 年 10 月 1 日)

著者紹介

岩野薫 Kaoru IWANO



物質構造科学研究所 研究機関講師
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 029-864-5593 FAX: 029-864-5623
e-mail: kaoru.iwano@kek.jp

最近の研究: 光誘起相転移理論。強磁性材料現象論。

趣味: 世界の美味しいもの探し。

下位幸弘 Yukihiko SHIMOI



産業技術総合研究所ナノシステム研究部門
上級主任研究員
〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1
TEL: 029-861-5376 FAX: 029-861-5547
e-mail: y.shimoi@aist.go.jp

最近の研究: 有機物質を中心とした物性理論, 計算科学的研究。