

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月31日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2012

課題番号：21540334

研究課題名（和文）第一原理的固体光物性の提唱：分子性結晶の特徴づけとその光誘起相転移

 研究課題名（英文）Solid state photophysics from first principles theory:
 Characterization of molecular crystals and their photo-induced
 phase transitions

研究代表者

下位 幸弘 (SIMOI YUKIHIRO)

独立行政法人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

研究者番号：70357226

研究成果の概要（和文）：光誘起相転移現象を中心に分子性結晶における固体光物性について、現実の分子構造、分子配列に立脚して、第一原理計算を用いて解明することを目的に、本課題従事者が開発した「自己無撞着環境場法」を、電子励起に伴う局所的な構造緩和を扱えるように発展させた。この手法を用い、(EDO-TTF)₂PF₆における光誘起相転移の初期ダイナミクスを理論的に解明した。

研究成果の概要（英文）：In this project, we developed a new theoretical framework based on “self-consistent environment” to make possible to calculate the structural relaxation induced by photoexcitation. This framework was originally innovated by us and the development makes possible to clarify, from first principles theory, the solid-state photophysics in molecular crystals like photo-induced phase transitions. Using this method, we clarified the early stage dynamics of photo-induced phase transition in (EDO-TTF)₂PF₆.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2400,000	720,000	3120,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
総計	3900,000	1170,000	5070,000

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：光物性、分子性固体、物性理論、計算物理、有機導体

1. 研究開始当初の背景

分子性固体は、個々の分子の個性とともに分子間に働く相互作用、つまり周りの分子が作る環境場のために、孤立した分子や溶液状態と異なった、多彩で興味ある物性や現象を示す。分子間の協同的な相互作用が際立って現れる現象として、1個のフォトンで数百の

分子の状態を変えることができる光誘起相転移があげられる。この現象は、日本をはじめ欧米で活発な研究が行われている研究テーマである。

光誘起相転移現象を示す物質の中で注目されるものとして、超高速で光応答する(EDO-TTF)₂PF₆と略称される物質がある (図

1 参照)。この物質中で、EDO-TTF 分子は 1 次元的に配列している。室温では、すべての EDO-TTF 分子は結晶学的に等価で、対イオン PF_6^- からの電荷移動により価数は 0.5 となり、金属的な性質を示す。ところが、低温にすると、分子構造や結晶構造が変化するとともに、価数が一次元分子鎖にそって、 $\dots 0110\dots$ と特異な電荷秩序状態が形成される。(EDO-TTF) $_2\text{PF}_6$ の光誘起相転移では、この電荷秩序が融解し金属化するというシナリオが提案されている。

本課題の従事者である岩野と下位は、3 節で説明する、「環境場を自己無撞着に取り込んだ密度汎関数 (DFT) 法」を提案し、(EDO-TTF) $_2\text{PF}_6$ の電荷秩序相に適用した。その結果、特異な電荷秩序パターンを安定化させる起源の解明や光学吸収スペクトルの再現に成功している (K. Iwano and Y. Shimoi, Phys. Rev. B, 77, 075120 (2008))。

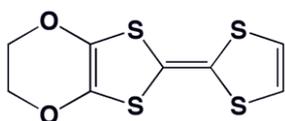


図 1
EDO-TTF 分子

2. 研究の目的

本課題では、光誘起相転移現象を中心に固体光物性について、周りの分子が作る環境場を取り入れて、第一原理計算を用いて解明することを目的にしている。そのために、「自己無撞着環境場法」を確立させる。とくに、このアプローチを、電子励起に伴う局所的な構造緩和を扱えるように発展させ、光誘起相転移現象の初期ダイナミクスについて、現実の分子構造、分子配列に立脚して明らかにする。

3. 研究の方法

「自己無撞着環境場法」では、結晶構造から切り出した有限の分子数で構成されるクラスターに対して、第一原理的に電子状態を計算する。その際、環境場として重要と考えられる静電相互作用をクラスターの周囲に点電荷を置くことで取り込む。点電荷をクラスター内部の各原子の価数と自己無撞着にすることで、結晶状態により近い状況で計算することができる。

構造緩和を取り扱うためには、基底状態における安定構造が、実験で求められた結晶構造に近い構造である必要がある。このために、環境場として点電荷に加えて、ファンデルワールス相互作用を導入した。絶縁体-金属転移で特徴的な構造変位を座標軸に選び、様々な励起状態に対して断熱ポテンシャルエネルギー曲面を計算した。励起状態の計算には、時間依存 DFT 法を採用した。さらに、重要な励起状態に対し、特定の変形を仮定せずに、

構造緩和の計算をおこなった。

光誘起相転移の理論研究の多くは、大胆に簡略化したモデルハミルトニアンを用いた計算方法を採用しており、ここで手がけた手法は対極的・相補的な関係にある独自の手法である。

4. 研究成果

(1) (TMTTF) $_2\text{PF}_6$ の電荷秩序状態

擬 1 次元有機固体 (TMTTF) $_2\text{PF}_6$ について自己無撞着環境場法を用い、電荷秩序状態を研究した。この物質は、(EDO-TTF) $_2\text{PF}_6$ に類似した構造にもかかわらず、電荷秩序相のパターンなど様相が異なることが知られている。計算結果では、電荷秩序がかなり小さく、これまでに報告されている実験と定性的に同様の結果が得られた。また、電荷秩序の大きさが反電場により実質的な影響を受けることについて初めて認識された。

(2) (EDO-TTF) $_2\text{PF}_6$ 室温金属相

(EDO-TTF) $_2\text{PF}_6$ の室温金属相に対する自己無撞着環境場法を適用したスピン偏極 DFT 計算では、ダイマー内でスピンの偏極し、このスピンのダイマー間で反強磁性的に配列する。この結果をもとに、この系の室温金属相が「ダイマーモット状態」であるという新規描像を提案した。

(3) (EDO-TTF) $_2\text{PF}_6$ 絶縁相の構造安定性

環境場としてレナード・ジョーンズ型のファンデルワールス相互作用を加えることにより、(EDO-TTF) $_2\text{PF}_6$ 電荷秩序相の結晶構造が安定構造として良く再現することをしめた。さらに、赤外及びラマン活性な振動モードを計算し、特に C=C 伸縮振動数分布を顕著な electron-molecular-vibration (EMV) 結合も含めて実験をほぼ再現することに成功した。

(4) (EDO-TTF) $_2\text{PF}_6$ 光誘起相転移の初期ダイナミクス

(EDO-TTF) $_2\text{PF}_6$ の絶縁体-金属相転移に特徴的な構造変化として、4 量体内の分子間距離の変化 (d 座標) と分子内の flat-bend 変形 (s 座標) を考え、様々な励起状態に対し、構造緩和を計算した。このうち、CT2 と呼ばれる吸収バンドに対応する比較的高い励起状態が、大きな構造緩和を引き起こすことがわかった。一方、他の励起状態では、あまり大きな構造緩和を起さず、励起状態により構造緩和の様子が大きく異なることがわかった。図 2 に、CT2 状態に対する断熱ポテンシャルエネルギー面を示す。図 2 は、光励起前の安定構造から、一種の不安定な状態を経て、金属状態へ向かう構造緩和が生じることを理論的に示している。特に分子間距離の変化が重要であることがわかった。

さらに、このCT2励起を詳しく調べるため、配位座標を仮定せず時間依存密度汎関数法で得られるエネルギー勾配を用いて構造緩和の計算を行ったところ、全体で0.2 eV以上の緩和エネルギーの利得があることがわかった。この研究により、CT2励起緩和が、実験で観測される1.5eVの光励起による光誘起相転移の前駆体であると結論づけた。

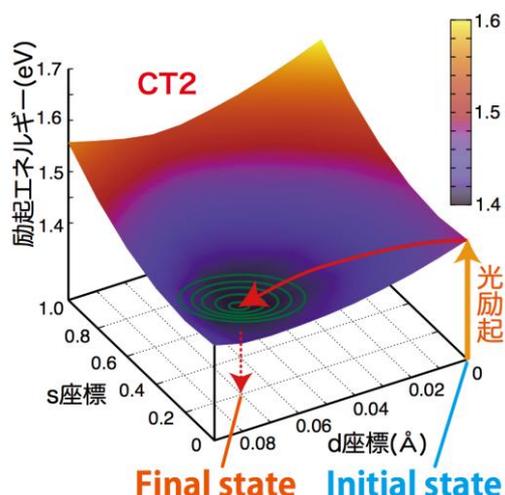


図2 CT2励起状態の断熱ポテンシャル面

(5) (BEDT-TTF)₂I₃の電荷秩序状態

2次元有機導体(BEDT-TTF)₂I₃について周期境界条件下でのDFT計算を行った。この物質は、低温で水平ストライプ型電荷秩序状態を形成することが知られている。低温相の結晶構造を用いてDFT計算した結果、実際の分子構造や分子配列を基にした計算として初めて、この型の電荷秩序が得られることに成功した。さらに、用いる汎関数により電荷秩序状態に違いがあることがわかった。ハイブリット汎関数であるB3LYPを用いると、電荷秩序の大きさが実験と同程度であり、反強磁性スピン構造を伴うことがわかった。

(6) その他

水素結合型強誘電物質であるクロコニック酸に対し、密度汎関数法を用いたクラスター計算を行った。この物質の励起状態と非線形光学効果に関し分子軌道からの知見をうることができた。その他、(チオフェン/フェニレン)コオリゴマーやナフチルヘキサトリエンなど有機材料について密度汎関数法計算などを行い、実験研究者と論文発表をおこなった。

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5件)

- ① R. Sawada, H. Uemura, M. Sotome, H. Yada, N. Kida, K. Iwano, Y. Shimoi, S. Horiuchi, and H. Okamoto, “Large second-order optical nonlinearity in a ferroelectric molecular crystal of croconic acid with strong intermolecular hydrogen bonds”, *Applied Physics Letters*, 102, 査読有, 2013, 162901-1-4.
DOI:10.1063/1.4802727.
- ② K. Iwano and Y. Shimoi, “Revealing the Photorelaxation Mechanism in a Molecular Solid Using Density-Functional Theory”, *Physical Review Letters*, 110, 査読有, 2013, 116401-1-5.
DOI:10.1021/jp306103a
- ③ Y. Sonoda, Y. Shimoi, M. Goto, N. Tohnai, and M. Kanesato, Fluorescence Properties of (E, E, E)-1, 6-Di(n-naphthyl)-1, 3, 5-hexatriene (n = 1, 2): Effects of Internal Rotation” *Journal of Physical Chemistry A*, 117, 査読有, 2013, 566-578.
DOI:10.1021/jp306103a
- ④ Y. Kawaguchi, F. Sasaki, H. Mochizuki, T. Ishitsuka, T. Tomie, T. Ootsuka, S. Watanabe, Y. Shimoi, T. Yamao, and S. Hotta, “Electronic states of thiophene/phenylene co-oligomers: Extreme-ultra violet excited photoelectron spectroscopy observations and density functional theory calculations”, *Journal of Applied Physics*, 113, 査読有, 2013, 083710-1-7.
DOI: 10.1063/1.4793505
- ⑤ K. Iwano and Y. Shimoi, “Strong Electron Correlation in the High-Temperature Phase of (EDO-TTF)₂PF₆ as a Quasi-One-Dimensional Molecular Conductor” *Journal of the Physical Society of Japan*, 79, 査読有, 2010, 103705-1-4.
DOI: 10.1143/JPSJ.79.103705

[学会発表] (計24件)

- ① K. Iwano and Y. Shimoi, “Large Relaxation from a Higher Excitation in (EDO-TTF)₂PF₆: Precursor of the Insulator-to-Metallic Photoinduced Phase Transition Predicted by First-Principles Calculation”, *Electronic States and Phases Induced by Electric or Optical Impacts*, 2012年09月12日, Pierre

- Lehmann Auditorium, Laboratoire de l' Accélérateur Linéaire (Orsay, フランス)
- ② S. Watanabe, Y. Shimoi and K. Iwano, “Charge Ordering in α -(BEDT-TTF)₂I₃: DFT Calculations”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2012 (ICSM 2012) 2012年07月12日 Hyatt Regency Atlanta (ジョージア州, アメリカ)
- ③ K. Iwano and Y. Shimoi, “Large Relaxation from a Higher Excitation in (EDO-TTF)₂PF₆ as a Precursor of the Photoinduced Insulator-to-Metal Phase Transition”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2012 (ICSM 2012), 2012年07月09日 Hyatt Regency Atlanta (ジョージア州, アメリカ)
- ④ K. Iwano and Y. Shimoi, “Large Relaxation from a Higher Excitation in (EDO-TTF)₂PF₆ as a Precursor of the Insulator-to-Metallic Photoinduced Phase Transition”, 10th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, Nanostructured and Molecular Materials (EXCON2012), 2012年07月05日, de Oosterpoort (Groningen, オランダ).
- ⑤ K. Iwano and Y. Shimoi, “Development of First-Principles Optical Properties of Solids: Photoinduced Phase Transition in (EDO-TTF)₂PF₆”, 4-th International Conference on Photoinduced Phase Transitions and Cooperative Phenomena (PIPT4), 2011年06月29日, University of Technology (Wrocław, ポーランド).
- ⑥ K. Iwano and Y. Shimoi, ” Exploration of Solid-State Optical Properties by First-Principles Calculations: Toward the Photoinduced Phase Transition of (EDO-TTF)₂PF₆”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM 2010), 2010年07月08日, 京都国際会議場 (京都).
- ⑦ K. Iwano and Y. Shimoi, “Photoinduced Phase Transitions in Organic Materials: Two Complementary Theoretical Approaches”, 5th International

Symposium on Molecular Materials: Electronics, Photonics and Spintronics, 2009年10月29日, University Rennes 1 (Rennes, フランス)

- ⑧ Y. Shimoi and K. Iwano, “Charge Ordering in (TMTTF)₂X: A Density Functional Theory Approach”, The 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, 2009年09月14日, ヒルトンニセコビレッジ (北海道).
- ⑨ K. Iwano and Y. Shimoi, “Electronic Structure of (EDO-TTF)₂PF₆ in its High Temperature Metallic Phase: Indications of Inherent Strong Electron Correlation”, The 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, 2009年09月13日, ヒルトンニセコビレッジ (北海道).

〔図書〕 (計1件)

- ① K. Iwano, Section8: “Theory of MX Chain Compounds”, in “Material Designs and New Physical Properties in MX- and MMX-Chain Compounds” edited by M. Yamashita and H. Okamoto, Springer, 2012.

〔その他〕

- ① プレスリリース
「分子性固体 (EDO-TTF)₂PF₆ の光誘起相転移のメカニズムを理論によって解明ー光が当たった物質の変化がスパコンによって計算可能にー」高エネルギー加速器研究機構、2013年3月7日
<http://www.kek.jp/ja/NewsRoom/Release/20130312103000/>
<http://legacy.kek.jp/intra-e/press/2013/032611/>
<http://www.lightsources.org/press-release/2013/03/26/revealing-mechanism-photoinduced-phase-transition-molecular-solid-edo>
(web公開 和文: 2013年3月12日
英文: 2013年3月26日)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下位 幸弘 (SHIMOI YUKIHIRO)
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
研究者番号: 70357226

(2)研究分担者

岩野 薫 (IWANO KAORU)

高エネルギー加速器研究機構 ・ 物質構造

科学研究所 ・ 研究機関講師

研究者番号：10211765