

## TTF-CA 光誘起相転移機構の理論的解明

(理研<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>, 東大院・工<sup>3</sup>) ○中塚 温<sup>1,2</sup>, 佐藤 健<sup>3</sup>, 常田 貴夫<sup>1,2</sup>, 平尾 公彦<sup>1,2</sup>

**【序】** 分子性結晶は、分子固有の性質と結晶の大域的性質の両者を併せ持ち、多様な性質を示す。代表的な交互積層型結晶である tetrathiafulvalene-*p*-chloranil(TTF-CA)は、圧力、温度、光などにより、中性状態(N相)とイオン性状態(I相)間で相転移するとされる。その光誘起相転移は局所的な励起が大域的な相転移を誘起する現象として知られ、多くの時間分解分光実験が行われてきた[1]。理論研究も行われてきたが、その多くは荒いモデルにもとづいて取り扱われ、光構造変化に対する詳細な検討は少ない。本研究は、最新の量子化学計算によって TTF-CA の光誘起相転移のメカニズムを解明することを目的とする。

**【理論】** 現在、量子化学計算で最も利用されている密度汎関数理論(DFT)は、適度な計算コストで化学的精度に近い結果を与えられる理論である。しかし従来の DFT では、電荷移動励起エネルギーを過小評価する上、分散力結合を再現できない欠点があった。TTF-CA 結晶は  $\pi$ スタッキングによる分散力結合で構成され、最低励起が電荷移動であるため、従来の DFT では全く取り扱えなかった。本研究では、電荷移動を高精度再現できる長距離補正(LC)時間依存 DFT (TDDFT)を分散力計算の線形応答分散(LRD)理論と組み合わせ、TTF-CA 光誘起相転移計算に適用した。

**【結果】** 90K での X 線実験構造[2]から、 $\pi$ スタッキングした 1 ペアの TTF-CA を切り出し、N相→I相の転移の初期構造のモデルとした(図1)。各分子の内部構造を固定したまま、TTF 分子を a 軸及び b 軸方向に平行移動させた、基底( $S_0$ )、励起( $S_1$ )状態のポテンシャルエネルギー面を図2に示す。まず  $S_0$  状態では、X 線結晶構造(+0.00,+0.00)と、1 ペアの TTF-CA の最安定構造(G)がほぼ一致した。もう1つの安定点(G')は、TTF分子とCA分子が slip 方向にずれた構造である。 $S_1$  状態はTTFからCAへの電荷移動励起状態であり、最安定構造(E)はTTFとCAの中心が重なる構造となった。このことは、相転移が分子面の角度変化によって起こる可能性を示唆する。

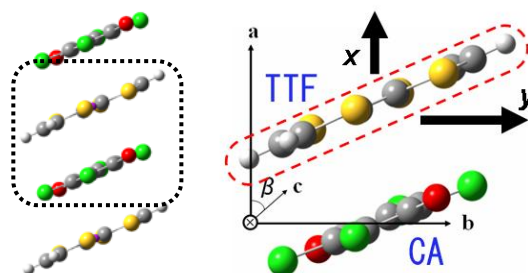


図1. モデルの構造とポテンシャル図の x,y 軸

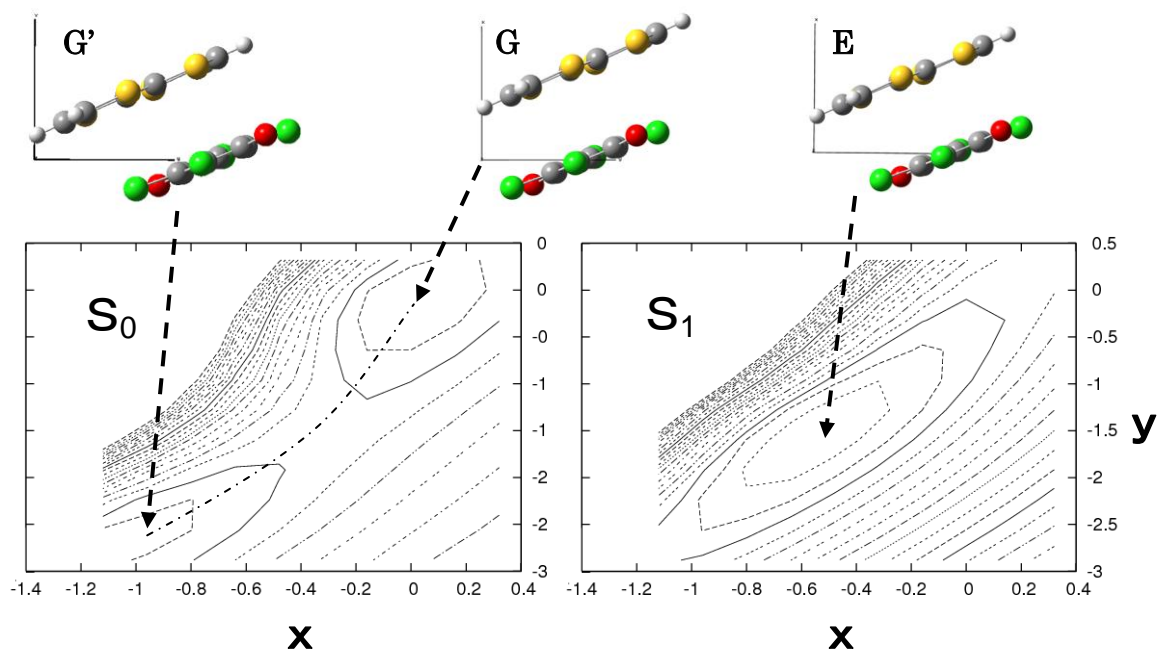


図 2. 基底( $S_0$ )、励起( $S_1$ )状態のエネルギー面と最安定点の構造 (等高線の刻みは  $0.05\text{eV}$ )

これらの結果は実験結果と矛盾しない。TTFとCAの中心間距離は、構造Gで  $3.57\text{Å}$ 、構造Eで  $3.39\text{Å}$ であり、励起前後で格子定数に変化がないという実験結果と合わせ、励起状態の構造変化によって二量体化が起こるとする実験結果と一致する。また、ここでは示さないが、計算した励起スペクトルにおけるピーク位置も実験スペクトルにかなり近い。以上の結果から、光誘起相転移が図 3 に示すようなメカニズムで進行すると予想される。二量体や周囲の電荷分布を考慮したモデルを使った場合の励起スペクトル計算などの結果の詳細については、当日報告する。

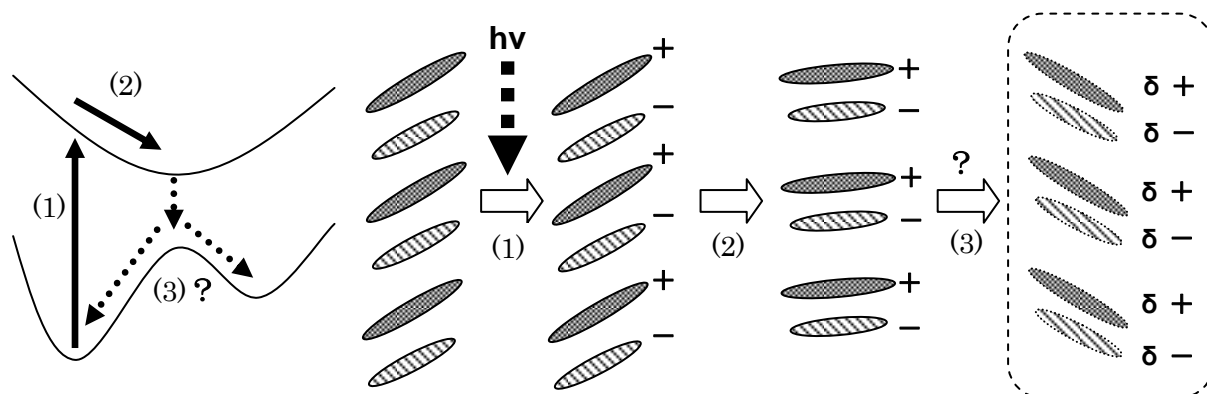


図 3. 予測される構造変化の模式図

【参考文献】

- [1]. E. Collet, et al., Science, 300, 612 (2003).
- [2]. M. Le Cointe, et al., Phys. Rev. B, 51, 3374 (1995).