

## 有機電荷移動錯体 $M_2P-TCNQF_4$ の電子構造と 光誘起絶縁体—金属転移に関する研究

物質系専攻 096010 大倉 真明

指導教員：岡本 博（教授）

キーワード：光誘起相転移、電荷移動錯体、絶縁体—金属転移、フェムト秒分光

### 【背景・目的】

近年の超短パルスレーザー技術の発達により、フェムト秒パルスレーザーの物性研究への応用が進んでいる。その研究分野の一つとして、光誘起相転移が挙げられる。光誘起相転移とは、光照射によるミクロな励起状態が、物質に内在する多様な相互作用を介してマクロな相変化に発展する現象である。フェムト秒パルスレーザーを使えば、短い時間の中に高密度の光子注入が可能であり、巨大な応答を引き起こすことができるものと期待される。

本研究では、そのような光誘起相転移研究の対象として有機電荷移動錯体  $M_2P-TCNQF_4$  を選んだ。有機電荷移動錯体は、電子供与性の大きいドナー (D) 分子と電子受容性の大きいアクセプター (A) 分子からなる。各分子は、分子面を向かい合わせて積層するため、 $\pi$ 軌道が重なり、分子間の電荷移動が可能となる。D と A が別々に積層する分離積層型と D と A が交互に積層する交互積層型に分類される。これら有機電荷移動錯体は、一般に電子構造の低次元性によって電子 (スピン) 系・格子系の揺らぎが大きく、特徴的な相転移を起こすことが知られている。

本研究で対象とした  $M_2P-TCNQF_4$  は、図 1(a) に示された構造の通り、D 分子  $M_2P$  と A 分子  $TCNQF_4$  からなり、分離積層型と交互積層型の双方の性質を有する二次元系である。D から A に完全に電荷が移動し、イオン性となっている。この系は、図 1(b) に示すように、交互分子積層軸 (DA 軸) 方向と同種分子積層軸 (AA 軸) 方向で光学スペクトルに異方性が見られるが、それぞれの構造の起源は明らかでない。これまでの研究から、この系は、室温でフェムト秒レーザー光を照射すると、AA 軸方向において金属化が生じることが示唆されている。また、この系は、温度を下げると 122K 付近で構造相転移を起こし、AA 方向に強い二量体化を起こし、DA 方向には移動積分の増加がみられる [1]。したがって、温度の低下によって光誘起相転移の性質が大きく変化する可能性がある。以上を踏まえ、本研究では、

- $M_2P-TCNQF_4$  のスペクトル中の電子遷移の起源を明らかにすること
- 高温、低温、両相において光照射によって引き起こされる電子構造変化を解明することを目的とした。

### 【実験方法】

$M_2P-TCNQF_4$  およびその関連物質の定常反射スペクトル測定は、中赤外域はフーリエ変換赤外分光器、また、近赤外～紫外域は回折格子分光器による顕微分光装置を用いて行った。

光誘起相転移の超高速ダイナミクスの観測には、ポンププローブ分光法を用いた。図 2 に測定系の概念図を示す。光源は  $Ti:Al_2O_3$  レーザー (波長 $\sim$ 800nm、パルス幅 $\sim$ 130fs、繰り返し周波数

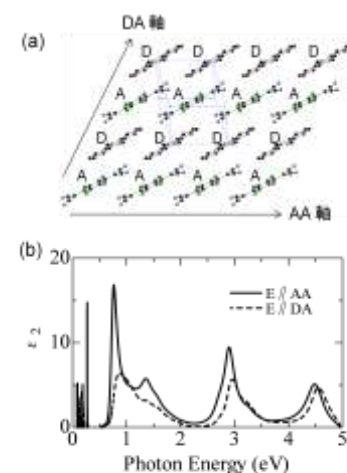


図1: (a)  $M_2P-TCNQF_4$  の結晶構造  
(b)  $M_2P-TCNQF_4$  の $\epsilon_2$ スペクトル ( $E \parallel AA$  &  $DA$ )

1kHz)であり、この光を試料の光励起に用いるポンプ光と、反射率測定に用いるプローブ光の二つに分け、それぞれ OPA によって波長変換を行う。ポンプ光路中の可変ディレイステージにより光路長を変え、ポンプ光パルスを照射するタイミングを徐々に変化させることで、照射後の反射率変化の時間発展を観測できる。この系の時間分解能はおよそ 180fs である。

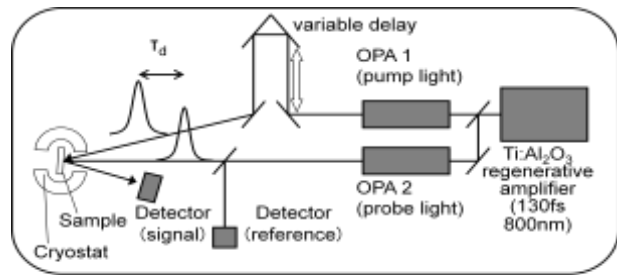


図2: ポンププローブ分光測定概念図

### 【実験結果】

まず、 $M_2P$ -TCNQF<sub>4</sub> の光学スペクトルのピークの起源を決定するために、 $M_2P$  塩 ( $M_2P$ -PF<sub>6</sub>、 $M_2P$ -I<sub>3</sub>) 及び TCNQF<sub>4</sub> 塩 (K-TCNQF<sub>4</sub>、Na-TCNQF<sub>4</sub>) の光学スペクトルとの比較を行った。 $M_2P$  塩については、スペクトルを実際に測定した。TCNQF<sub>4</sub> 塩については、文献[2, 3]のスペクトルを用いた。図 3 に、スペクトルの比較を示す。以下に、決定した  $M_2P$ -TCNQF<sub>4</sub> スペクトルのピークの起源について述べる。

- 0.8eV 付近(AA 方向) ⇒ A-A 間の CT 遷移  
(根拠: K-TCNQF<sub>4</sub> の吸収ピークが同じ位置にある。)
- 1.4~1.6eV 付近(AA 方向) ⇒ D-D 間の CT 遷移  
(根拠:  $M_2P$  塩の吸収ピークが 1.6~2.0eV 付近にある。)
- 0.9eV 付近(DA 方向) ⇒ D-A 間の CT 遷移  
(根拠: DA 方向で顕著に現れる。)
- 1.9eV、3.0eV 付近(両方向) ⇒ A の分子内遷移  
(根拠: 他の TCNQF<sub>4</sub> 塩が 1.9eV 付近に吸収ピークを持つ。

Na-TCNQF<sub>4</sub> が 3.3eV 付近に吸収ピークを持つ。)

- 2.7eV、3.3eV、4.5eV 付近(両方向) ⇒ D の分子内遷移  
(根拠: 他の  $M_2P$  塩の吸収ピークが同じ位置にある。)

次に、CT 遷移強度を支配する要因について調べた。このために、まず  $M_2P$ -TCNQF<sub>4</sub> と  $M_2P$ -TCNQCl<sub>2</sub> において移動積分を計算した。その結果を、以下に示す。

- AA 間:  $M_2P$ -TCNQF<sub>4</sub>: 45.0meV  $M_2P$ -TCNQCl<sub>2</sub>: 26.5meV
- DD 間:  $M_2P$ -TCNQF<sub>4</sub>: 26.8meV  $M_2P$ -TCNQCl<sub>2</sub>: 35.3meV
- DA 間:  $M_2P$ -TCNQF<sub>4</sub>: 65.5meV  $M_2P$ -TCNQCl<sub>2</sub>: 67.9meV

これらの移動積分は、概ねスペクトル強度の大小関係と合致している。また、分子間の  $\pi$  軌道の重なり具合を調べたところ、AA 間は  $M_2P$ -TCNQF<sub>4</sub> の方が大きく、DD 間はわずかに  $M_2P$ -TCNQCl<sub>2</sub> の方が大きい。また、DA 間はほぼ有意差が無いことがわかった。これらの傾向は、スペクトル強度や移動積分の傾向と一致する。したがって、分子の重なり具合がスペクトル強度や移動積分を支配しているものと考えられる。

次に、 $M_2P$ -TCNQF<sub>4</sub> の  $\epsilon_2$  スペクトルの形状の温度依存性を調べた。結果を図 4 に示す。AA 軸方向では、AA 間 CT 遷移のピーク位置は、室温から転移点へ温度を低下すると低エネルギーシフトを、また、転移点付近から 10 K へ低下すると高エネルギーシフトを示す。室温から転移点への低エネ

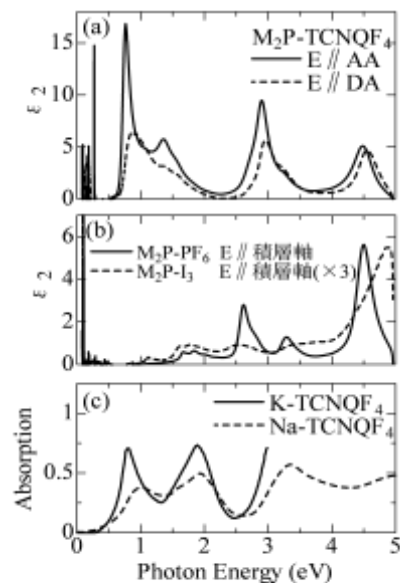


図3: 吸収スペクトル  
(a) $M_2P$ -TCNQF<sub>4</sub>  
(b)  $M_2P$ 塩 (c)TCNQF<sub>4</sub>塩

ルギーシフトは移動積分の増加によるもの、転移点以下での高エネルギーシフトは分子の二量体化によるものと考えられる。また、温度低下によりピークは先鋭化する。これは、スペクトル幅が光励起状態とフォノンの結合に支配されていることを示唆する。一方、DA 方向については、温度の低下とともに DA 間 CT 遷移の強度が増大している。これは低温での移動積分の増大の傾向と一致する。

次に、10K での光誘起相転移について述べる。励起は 0.96eV (DA 間 CT 遷移に共鳴) で行い、励起強度は 0.38ph./DA pair とした。反射率変化は DA、AA 両方向の偏光について調べた。反射率 (R) の変化 ( $\Delta R/R$ ) スペクトルを図 5 に示す。両方向において、低エネルギーに向けて  $\Delta R/R$  が単調に増加しており、励起直後に二次元的な金属状態が生成して

いることが分かった。 $\Delta R/R$  の時間特性を解析することにより、金属状態の寿命は約 200fs と見積もられた。また、AA 間 CT 遷移付近では、励起後少し時間がたつと  $\Delta R/R$  に微分形状が現れ、ピークが低エネルギーシフトすることを示している。これは、転移点以下の二量体化によるピーク位置の高エネルギーシフトの逆の現象と考えられ、二量体の融解を反映したものと考えられる。

#### 【まとめ】

$M_2P$ -TCNQF<sub>4</sub> のスペクトルにおいて、全ての CT 遷移及び分子内遷移の起源を解明した。CT 遷移の強度は、分子間の重なり具合に支配されることが分かった。また、低温にすると、AA 間の遷移は二量体化によりピークのシフトを示し、DA 間の遷移は移動積分の増加により強度の増大を示す。また、低温で光励起を行うと、励起直後に

DA 方向、AA 方向のいずれの方向においても金属状態が生成し、その後 AA 方向の二量体変位が融解することが分かった。これまでに、交互分子積層 (DA) 方向で金属化を示す系は知られていない。以上の結果は、光照射によって新しい物質相が実現できることを示す重要な結果である。

#### 【参考文献】

- [1] 伊藤他 物理学会 2006 年春季大会 30aRB-11
- [2] J.B. Torrance *et al.*, Phys. Rev. B 22, 4960 (1980)
- [3] T. Akutagawa *et al.*, Bull. Chem. Soc. Jpn 69, 2487 (1996)

#### 【論文・学会発表】

日本物理学会 2010 年春季年会 (ポスター発表)

「有機電荷移動錯体  $M_2P$ -TCNQF<sub>4</sub> における偏光反射スペクトルの温度依存性」

日本物理学会 2010 年秋季大会 (口頭発表)

「二次元的電子構造を持つ有機電荷移動錯体  $M_2P$ -TCNQF<sub>4</sub> の光誘起絶縁体-金属転移」

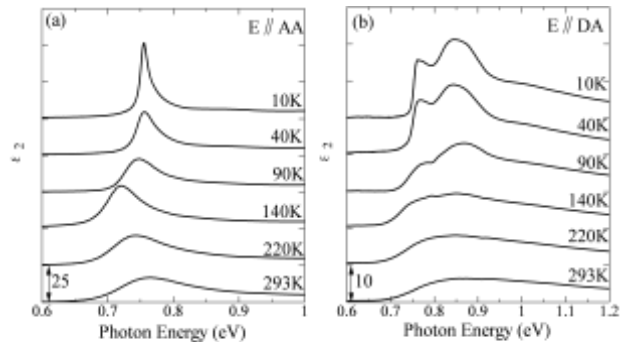


図4:  $M_2P$ -TCNQF<sub>4</sub> の  $E_2$  スペクトルの温度依存性 (a) AA 方向 (b) DA 方向

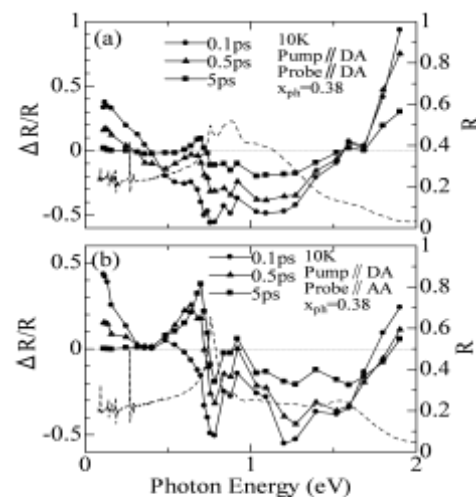


図5: 10Kにおける  $\Delta R/R$  スペクトル (a) Pump // DA Probe // DA (b) Pump // DA Probe // AA