

有機分子錯体 TTF-CA における光誘起中性-イオン相転移の非断熱分子動力学シミュレーション

(早大先進理工¹・早大理工総研²) ○花田 達希¹・浦谷 浩輝¹・中井 浩巳^{1,2}

Nonadiabatic molecular dynamics simulations of photo-induced transition from neutral to ionic phases in TTF-CA organic molecular complex (¹*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, ²*Waseda Research Institute for Science and Engineering, Waseda University*) ○Tatsuki Hanada,¹ Hiroki Uratani,¹ Hiromi Nakai^{1,2}

TTF-CA is a quasi-one-dimensional organic charge-transfer complex composed of a donor molecule, TTF, and an acceptor molecule, CA. TTF-CA exhibits a photoinduced N-I phase transition (N-I PIPT), in which the paraelectric neutral (N) phase and ferroelectric ionic (I) phase are mutually switched¹⁾. This study examined the dynamics of an N phase TTF-CA in response to the oscillating electric field using non-adiabatic molecular dynamics simulations with Ehrenfest technique. Time-course changes of ionicity, i.e., degree of charge transfer from TTF to CA, demonstrated that the ionicity gets closer to 0.60, corresponding to the N-I PIPT, when the electric field amplitude is 0.50 V/Å. Moreover, Fourier analyses of ionicity clarified the significant contribution of face distortional vibration in TTF/CA, C-S stretching vibration in TTF, and C=O stretching vibration in CA.

Keywords : Photoinduced Phase Transition; TTF-CA; *Ab initio* Molecular Dynamics; Nonadiabatic Molecular Dynamics; Ehrenfest Molecular Dynamics

TTF-CA はドナー分子の TTF とアクセプター分子の CA が交互に積層した擬一次元有機電荷移動錯体であり、常誘電性の中性(N)相と強誘電性のイオン(I)相が切り替わる光誘起 N-I 相転移(N-I PIPT)を示す¹⁾。本研究では、Ehrenfest 法に基づく非断熱分子動力学シミュレーションにより、TTF-CA (Fig. 1)に対して振動電場を印加した際のダイナミクスを解析した。TTF から CA への電荷の移動量でイオン性の定量的な時間変化を調べた(Fig. 2)。電界強度が 0.50 V/Å のとき、電解移動量が 0.60 に漸近することから、N-I PIPT が起こっていることがわかる。また、イオン性に対する Fourier 解析により、TTF, CA 分子面湾曲振動、TTF 内 C-S 伸縮振動、CA 内 C=O 伸縮振動が大きく寄与することを明らかにした。

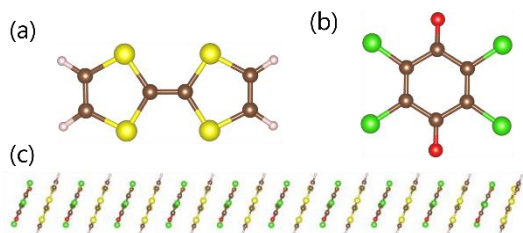


Fig. 1 Structures of (a) TTF, (b) CA, (c) (TTF-CA)₁₀ stacking model for simulations.

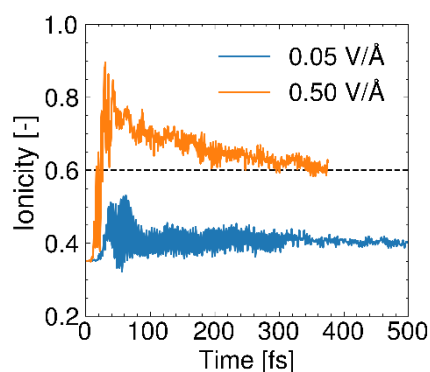


Fig. 2. Time-course changes of ionicity.

- 1) T. Morimoto, T. Miyamoto, and H. Okamoto, *Crystals*, **7**, 132 (2017).