

## 分子性結晶の電子状態の特徴：局在性の変遷

### Characteristics of electronic state of molecular crystal: Evolution of charge localization

分子研<sup>1</sup>, 総研大<sup>2</sup>, 千葉大<sup>3</sup>, 解良 聡<sup>1,2,3</sup>

IMS<sup>1</sup>, SOKENDAI<sup>2</sup>, Chiba Univ<sup>3</sup>, Satoshi Kera<sup>1,2,3</sup>

E-mail: kera@ims.ac.jp

分子間力で緩く束縛された分子固体では、その集合状態に依存して相互作用が顕著に異なり、相としての電子状態は大きく変化する。一方、電極金属界面において分子はしばしば組成変化を伴い、物質として明瞭な電子状態変化を示す。そのため分子材料の諸物性は極めて構造敏感であり、その自由度のもつ可能性が故に人々は夢を抱くのだともいえる。学術的にはこうした緩い束縛下の構造を非破壊で測定し、如何にして機能や物性を司る根幹情報を得るか、つまり集合構造と電子状態との相関を整理し「輸送する電子の姿」を見出すかは、未発展な重要課題である。

角度分解紫外光電子分光法(ARUPS)は、物質中の電子構造、電子エネルギーと運動量の関係(バンド分散  $E(k)$ )を測定することにより、有効質量やトランスファー積分等の物理量を評価できる手法である。一方、光電子の放出強度角度分布に着目することで、定性的に波長・偏光依存性と選択則による分子配向評価も行われる。さらに理論解析を経ることで、光電子強度運動量分布  $I(k)$ の定量的評価により始状態波動関数(分子軌道)に関する知見を得られることが指摘され、光電子分光のスペクトル測定から高速イメージング測定への技術的なパラダイムシフトが今まさに起きようとしている[1]。一方で、詳細な高分解能 ARUPS により準粒子状態の評価も可能な時代となった。分子を量子構造体として考えた時の電荷輸送現象は、古典的なホッピング伝導とバンド伝導の中間的描像で説明されるが、さらに重要な因子として分子振動や格子振動の影響(準粒子)について検討する必要がある。無機化合物では格子振動の電荷への結合が、多くのエキゾチックな物性を支配していることは自明だが、分子性結晶においてはその影響は複雑で、時空間応答スケールの異なる各種振動が電子状態に及ぼす影響は自明で無い[2]。

講演では、光電子分光法によるルブレン結晶における準粒子状態の評価について紹介する[3,4]。分子結晶の自由度として、格子点の変位に基づく集団振動であるエネルギーの小さいフォノンと分子内振動であるエネルギーの大きな局在フォノンが電荷運動と結合し、バンド分散関係の変調と有効質量の増大をもたらしていることがわかった[4]。これらの背景には実験技法としての光電子分光法の発展もさることながら、均質な試料作製法や試料への光損傷排除といった実験上のノウハウ蓄積によるところが大きい。見え始めた「輸送する電子の姿」から、分子材料の機能・物性の本質を理解するための糸口を提供したい。

[1] M. Graus et al., *Phys. Rev. Lett.* **116**, 147601 (2016).

[2] S. Kera and N. Ueno, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **204**, 2 (2015).

[3] S. Duhm, Q. Xin, S. Hosoumi, H. Fukagawa, K. Ssto, N. Ueno, S. Kera, *Adv. Mater.* **24**, 901 (2012).

[4] F. Bussolotti, J. Yang, T. Yamaguchi, Y. Nakayama, M. Matsunami, H. Ishii, N. Ueno, S. Kera, *Nat. Comm.* **8**, 173 (2017).