

動的相スイッチ機構を内在する有機電子材料の開拓と 非平衡物性科学への展開

Exploitation of Organic Electronic Materials of Potential Dynamic
Switches for Non-equilibrium Condensed Matter Sciences

研究代表者

田中 耕一郎 (TANAKA KOICHIRO)

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・教授



推薦の観点：創造的・革新的・学際的学問領域を創成する研究

研究の概要：本学術創成研究では、電子機能が光照射等の外部刺激により変化する相転移物質、すなわち、動的相スイッチ機構を内在する有機電子材料を対象とし、その転移の動的過程と生成される終状態あるいは準安定状態の本質を解明することを目的とする。スピנקロスオーバー錯体や(EDO-TTF)₂PF₆において、光誘起相転移における電子状態変化に加えて格子振動や結晶構造の時間発展を観測する「統合的動的構造解明」をすすめた結果、新たな構造や新奇な動的過程を発見した。さらに幾つかの新規相転移物質の開拓もすすめた。今後、さらに実験を深め、数理モデルを構築することにより、“非平衡物性科学”と呼ぶべき研究分野の創成を目指す。

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：非平衡物性科学、テラヘルツ、有機電子材料、光誘起相転移

1. 研究開始当初の背景

有機電子材料の研究は、有機分子の多様性と柔軟性を活かした数多くの導電体や磁性体を生み出し、結晶構造と電子・スピン状態の相関、さらには秩序形成や機能発現機構が研究されてきた。これら有機電子材料の示す相転移は、電子の遍歴性、電子相関、電子格子相互作用、電子スピン相互作用などの相互作用の競合の結果として現れるものである。温度相転移が励起状態の熱的励起を含む動的過程であるにもかかわらず、これらの相転移物質を開拓する指針は静的な定常状態の考察からのみ導かれてきた。相転移現象の本質を知り、合目的な相転移物質を開拓するには、基底状態と励起状態の関係およびその動的過程の理解が不可欠であるが、ほとんどそのような研究はなされてこなかった。

2. 研究の目的

電子機能が光照射等の外部刺激により変化する相転移物質、すなわち、動的相スイッチ機構を内在する有機電子材料を対象とし、その転移の動的過程と生成される終状態あるいは準安定状態の本質を解明することを目的とする。最終的には“非平衡物性科学”と呼ぶべき研究分野の創成を目指す。

3. 研究の方法

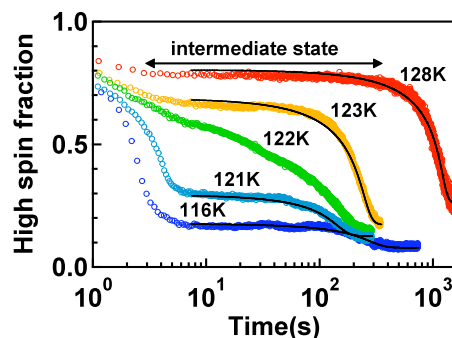
相転移過程における電子状態の時間変化のみならず、格子振動や結晶構造の時間発展を観測することにより、統合的に動的過程を研

究することを特色とする。さらに、既知物質のみならず新規相転移物質を同時に開拓する。

4. これまでの成果

この3年間で格段の進展が得られた代表的な成果は以下の通りである。

① 複数の秩序が絡み合ったスピנקロスオーバー錯体の動的緩和過程を解明



複数の秩序をもつスピנקロスオーバー錯体に対して、複数の秩序の動的変化に着目して温度相転移と光誘起相転移の実験をおこなった。その結果、①光誘起相転移においては熱的相転移には現れない状態が出現する場合があること、②2つの秩序が同時に変化する熱的相転移をもつ物質でも光誘起相転移によって得られた準安定状態からの緩和では2つの秩序が時間的に分離して転移が生じること、を明らかにした（発表論文1、5、

7)。図はFe(ptz)₆(BF₄)₂の光誘起相転移で得られた高温相からの緩和過程を表しており、スピンと構造の変化が時間的に分離しておこるために2段階の緩和をしている(発表論文7)。このような秩序変数の分離観測は、非平衡相転移の特徴を表すものであり、現象論的数理モデルを現在構築中である。

② EDO-TTF 系における光誘起の動的相スイッチ機構の全貌解明

(EDO-TTF)₂PF₆の絶縁相にフェムト秒レーザー照射をおこなうと高速で巨大な反射率変化が生じる。時間分解測定を精密化するとともにテラヘルツ分光やピコ秒領域からマイクロ秒にいたる赤外分光をおこなった。その結果、当初の予想と異なり電荷移動遷移の光励起により、低温の電荷秩序状態とも高温の金属相とも異なる別の電荷秩序状態が100フェムト秒程度の短い時間であらわれることがわかった。この結果は、1ピコ秒以下の時間領域で光誘起特有の相の存在及びダイナミクスを明らかにした最初の例である。

③ テラヘルツ技術の新展開

光誘起相に敏感なテラヘルツ領域の線形・非線形光学応答に資する全反射分光法(発表論文2、3、4)や新しい原理の高出力テラヘルツ電磁波発生法を提案した。光整流過程によって放出されたテラヘルツ電場が励起光パルスを変調し、それによって励起光がパルス圧縮することによって発生するテラヘルツ波が高強度広帯域化する。実際に、チタンサファイヤレーザーやYbドープファイバーレーザーを用いて、出力テラヘルツ光電場強度が200kV/cm、量子効率が30%に達する高強度高効率テラヘルツ波発生を実験的に示した。

④ 動的相スイッチ有機電子材料の探索

金属状態に多重不安定性を持ち、超高速・高効率光誘起相転移を示す(EDO-TTF)₂PF₆の類縁物質を検討した(発表論文6、8、9、10)。(EDO-TTF)₂PF₆の部分重水素化体、ならびに、AsF₆、SbF₆を対成分とした同形錯体は、総てがEDO-TTF分子の際立った変形を伴う金属-絶縁体(MI)転移および光誘起相転移を起こす事が判った。特に、(EDO-TTF)₂XF₆(X = P, As, Sb)を比較すると、陰イオンが大きくなるに従い転移温度は抑制され、転移温度のヒステリシス幅が増大した。また、何れの錯体もMI転移に伴い不連続的な単位格子体積の減少を示したが、その大きさは陰イオンが大きくなるにつれ増大する事が判った。また、(EDO-TTF)₂PF₆結晶中のEDO-TTFの一部を、この分子にメチル基をひとつ導入したMeEDO-TTFで置換した混晶ではMI転移温度が抑制されることがわかった。

また、TTF分子系やST-STP分子系の新しい有機電子材料の開拓をおこない(発表論文12、

13)、分子内の二つのドナーユニットが大きく異なる電荷状態をもつ分子内電荷秩序状態というべき新しい分子内秩序が(ST-STP)ReO₄において存在することを明らかにした。

5. 今後の計画

スピントロニクス系、EDO-TTF系における統合的動的構造解明を進めるとともに、新規材料の統合的動的構造解析を開始する。さらに、これまでに得られた動的相スイッチ機構の理解の普遍性を高めるために、現象論的数理モデルの改善や理論研究者との共同研究を模索し、「非平衡物性物理学」構築に向けた土台作りをすすめる。

6. これまでの発表論文等

1. A. Bousseksou, G. Molnar, J. A. Real, and K. Tanaka, *Coordination Chemistry Reviews*, **251**, 1822-1833 (2007).
 2. T. Arikawa, M. Nagai, and K. Tanaka, *Chemical Physics Letters* **457**, 12-17 (2008).
 3. H. Yada, M. Nagai, and K. Tanaka, *Chemical Physics Letters* **464**, 166-170(2008).
 4. K.R. Mavani, M. Nagai, D. S. Rana, H. Yada, I. Kawayama, M. Tonouchi, K. Tanaka, *Applied Physics Letters* **93**, 231908 (2008).
 5. S. Mouri, K. Tanaka, S. Bonhommeau, N. Ould Moussa, G. Molnar, and A. Bousseksou, *Phys. Rev. B* **78**, (17) 174308 (2008).
 6. X.F. Shao, Y. Nakano, M. Sakata, H. Yamochi, Y. Yoshida, M. Maesato, M. Uruichi, K. Yakushi, T. Murata, A. Otsuka, G. Saito, S. Koshihara, and K. Tanaka, *Chem. Mater.*, **20**, (24), 7551-7562 (2008).
 7. H. Watanabe, H. Hirori, G. Molnar, A. Bousseksou, and K. Tanaka, *Phys. Rev. B Rapid Comm.*, in press (2009).
 8. X.F. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, A.D. Dubrovskiy, A. Otsuka, T. Murata, Y. Yoshida, G. Saito, S. Koshihara, *J. Mater. Chem.*, **18**(18), 2131-2140 (2008).
 9. Y. Nakano, K. Balodis, H. Yamochi, G. Saito, M. Uruichi, K. Yakushi, *Solid State Sci.*, **10**(12), 1780-1785 (2008).
 10. X.F. Shao, Y. Yoshida, Y. Nakano, H. Yamochi, M. Sakata, M. Maesato, A. Otsuka, G. Saito, S. Koshihara, *Chem. Mater.*, **21**(6), 1085-1095 (2009).
 11. S. Nozawa, S. Adachi, J. Takahashi, R. Tazaki, L. Guerin, M. Daimon, A. Tomita, T. Sato, M. Chollet, E. Collet, H. Cailleau, S. Yamamoto, K. Tsuchiya, T. Shioya, H. Sasaki, T. Mori, K. Ichianagi, H. Sawa, H. Kawata and S. Koshihara, *J. Syn. Rad.* **14**, 313-319, (2007).
 12. M. Noda, M. Yasuda, Y. Nakano, A. Ito, H. Fueno, K. Tanaka, Y. Misaki, *Chem. Lett.*, **37**, 396-397 (2008).
 13. Y. Misaki, *Sci. and Technol. Adv. Mater.*, accepted for publication (2009).
- 以上を代表とし、雑誌論文(60件)、著書(17件)、招待講演(37件)、国際学会(68件)などで成果を発表した。

ホームページ:

<http://www.hikari.scphys.kyoto-u.ac.jp/jp/index.php?学術創成プロジェクト>