

研究種目：科学研究費補助金（学術創成研究費）

研究期間：平成 18 年度～平成 22 年度

課題番号：18GS0208

研究課題名（和文）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

研究課題名（英文）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

研究者番号：90212034

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. 研究計画の概要

本研究では、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。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。特に、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。

#### 2. 研究の進捗状況

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、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、2 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](#)）。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る。さらに、このようなダイナミクスは相互作用する 2 種類のイジング擬スピンをもちいた数理モデルに

より説明されることを明らかにした。数理モデルの構築は「非平衡物性物理学」形成へ 1 歩踏む出すものである。さらに、複数の秩序変数が動的に変化する様子を実験的に秩序変数空間上で表わすことにも成功した。これは、いわゆる「ポテンシャルランドスケープ」上での系の動きを可視化したものであり、今後の光誘起相転移ならびに非平衡統計力学に新たな展開をもたらす可能性がある。この成果は、電子状態の分光測定と赤外振動分光、X 線構造解析を組み合わせた統合的構造解明の賜物である。

##### ② ED0-TTF 系における光誘起の動的相スイッチ機構の全貌解明

(ED0-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> 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 200 kV/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)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の類縁物質を検討した(発表論文 6、8、9、10)。(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の部分重水素化体、ならびに、AsF<sub>6</sub>、SbF<sub>6</sub>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)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (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)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>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)ReO<sub>4</sub>において存在することを明らかにした。

#### 3. 現在までの達成度

スピנקロスオーバー錯体と EDO-TTF 系の 2 つの系で統合的動的構造解明をおこなった。その結果、「非平衡物性科学」形成のために極めて重要な知見を得ることに成功した。すなわち、光励起によってつくられた準安定相がいかなる電子状態、構造を持つかを明らかにする一方、準安定相が基底状態へ緩和する経路を可視化した。さらに、準安定相からの緩和ダイナミクスの記述が可能な数理モデルも提案し、実験を再現することに成功している。この数理モデルはまだ一つの系の動的スイッチ過程を記述することに成功しているだけであるが、他の系、例えばマルチフェロイクスにおける相転移現象、光誘起相転移現象にも適用可能な普遍性を秘めている。当初は、数理モデルの構築は後半に行う予定であったが、現時点でこのような成果が得られているのは予定以上の進展であり、今後の研究展開により予定以上の研究成果が期待される。以上の経過から、自己評価として、ほぼ 100% の達成率であると考えている。

#### 4. 今後の研究の推進方策

スピנקロスオーバー錯体、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。

#### 5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 62 件)

1. A. Bousseksou, G. Molner, 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. Molnár, 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. Molnár, 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. Ichiyanagi, 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).

[学会発表] (計 105 件) (招待講演、国際学会のみの発表数)

[図書] (計 17 件)

[産業財産権]

○ 出願状況 (計 2 件)

#### ホームページ:

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