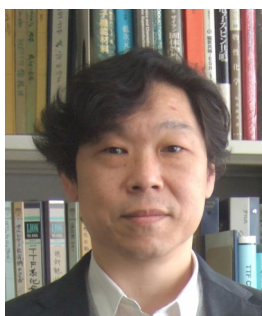


機能性有機導電体の開拓と解析

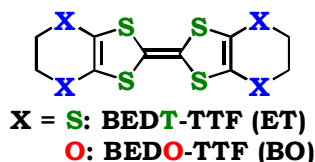
矢持 秀起



矢持 秀起 (やもち ひでき)

昭和 32 年生。昭和 54 年神戸大学理学部化学科卒業。昭和 59 年大阪大学大学院理学研究科博士課程後期課程単位修得退学後、学位取得(理学博士)。同年、東京大学物性研究所助手(この間、昭和 63 年 4 月から 1 年間は、米国で博士研究員)。平成 2 年、京都大学理学部化学科助手、理学研究科化学専攻への配置換えの後、平成 7 年、同助教授。平成 16 年、低温物質科学研究センター教授。平成 28 年、理学研究科化学専攻教授へ配置換え (現職)。

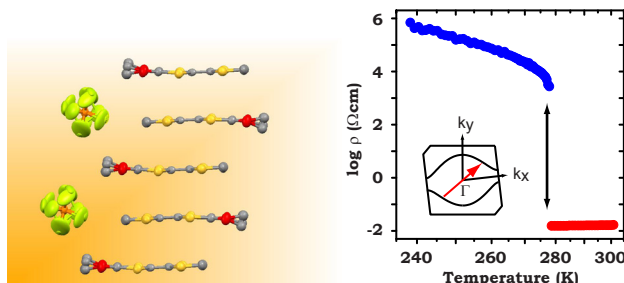
低分子量有機分子に基づく機能性物質の開拓と解析を行い、新規機能性物質の設計指針導出を目指した研究を行っている。比較的小さな π -電子共役系を用いて分子性導体(金属的挙動や超伝導性を示す物質)やその関連物質を合成し、バルクの構造と機能性の相関を研究している。初期に検討した BEDT-TTF(ET)超伝導体や BEDO-TTF(BO)錯体の研究成果に基づき、多重不安定性を示す分子性導体(下記)の開拓を行い、さらに電子相関を考慮した物質開拓を行っている。機能性として、導電性、結晶構造、磁性、光学的性質等に加え、良き共同研究者を得て光照射等の外場刺激に対する応答も研究した。本稿ではその代表例として、金属状態に多重不安定性を持つ(EDO-TTF)₂PF₆について紹介する。



(EDO-TTF)₂MX₆の開拓: 上記 BO 分子の研究において、この導電性成分分子は安定な金属状態を示す錯体を与える能力が極めて強い事が判った。一方で、これらの錯体は、超伝導転移や金属-絶縁体転移等の相転移を示すことは希であった。相転移を有機物の機能性のひとつとして捉え、その発現を目指した分子設計を行った。BO 分子の自己凝集能の源のひとつである、エチレンジオキシ基の一方を取り去った分子、EDO-TTF を検討した。



EDO-TTF を導電性成分とする無機閉殻陰イオンとの電荷移動錯体の検討を行い、8 面体型陰イオン MF₆ (M = P, As, Sb)と 2:1 の組成を持つ錯体を得た。それらは、擬 1 次元的な電子状態を持ち、Fig. 1 に示す様に 280 K 付近で比抵抗が数桁の飛びを見せる金属-絶縁体(MI)転移を示した。室温相と低温相の結晶構造の比較から、この転移に際しては導電性成分分子である EDO-TTF の π -電子系の際だった変形が伴うことが判った(Fig. 2 左半分)。室温相では総てのドナー分子がほぼ平面的な構造を取っていたが、低温相では半数の分子が湾曲した形状(B)を、残り半数の分子が室温相よりも平面性の向上した形状(F)を取っていた。低温相では、[BFFB]を周期とするドナーカラムが形成されていた。転移の機構は、Peierls 転移、対成分の秩序-無秩序転移、電荷秩序化転移の 3 種の機構が協同したものであると推定された。転移に伴う分子の変形が、この様な転移機構の混合を引き起こしたものと推測している。また、低温相での電荷分離は、[BFFB]の周期に対応した[0110]型である事が判った。

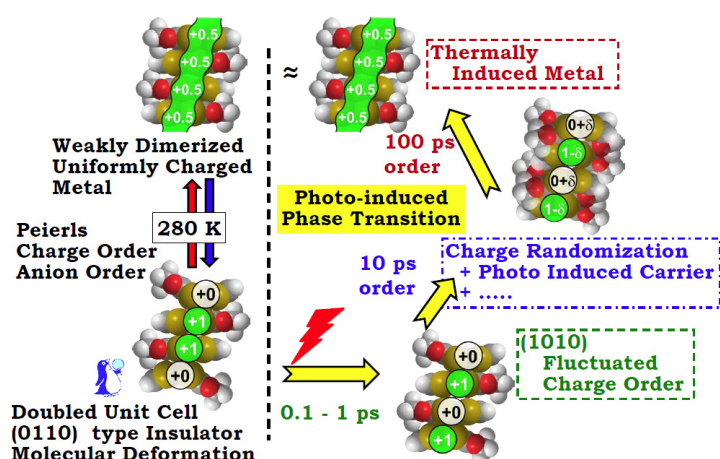


(Fig. 1) Crystal structure at room temperature (left) and temperature dependence of resistivity (right) of (EDO-TTF)₂PF₆. The inset for the right panel shows the calculated Fermi surface with the expected nesting vector (red arrow).

(EDO-TTF)₂PF₆は温度変化に伴う MI 転移が特異的であるのみならず、低温相への光照射により超高速・高効率光誘起

相転移を示すことも判った。 $D^+D^+ \rightarrow D^{2+}D^0$ の電荷移動吸収帯の遷移エネルギーに対応する 120 fs の時間幅を持つレーザーパルス光を低温相試料に照射すると、1 光子あたり 50 - 500 個のドナー分子が 0.1 ps 内に応答し、その後、1.5 ps 以内に準安定相に転移することが判った。この過程は反射率と電気伝導度の時間変化から確認されており、理論解析を含めた検討から準安定状態においては [0101] 型の電荷秩序状態が格子構造とともに時間的に揺らいだ状態にある事が解った (Fig. 2 右半分)。さらに時間分解電子線回折実験によって、準安

定状態の構造を含む動的な結晶構造変化の過程が明らかになった。本物質は、光照射により局所的に始まった転移がバルク結晶の中でどの様に広がって行くかを検討する非平衡状態の基礎科学の観点から興味ある材料となっている。



(Fig. 2) Schematic representation of the modulations of molecular shape and charge distribution at the thermally- (left) and photo-induced (right) phase transitions for $(EDO-TTF)_2PF_6$.

Publications (http://mms.ltm.kyoto-u.ac.jp/yamochi/list_pub.pdf に全リストがあります)

- "Ultrafast electron diffraction study of single-crystal $(EDO-TTF)_2SbF_6$: Counterion effect and dimensionality reduction", L.C. Liu, Y. Jiang, H.M. Mueller-Werkmeister, C. Lu, G. Moriena, M. Ishikawa, Y. Nakano, H. Yamochi, R.J.D. Miller, *Chem. Phys. Lett.*, **683**, 160-165 (2017)
- "Local Response to Light Excitation in the Chargeordered Phase of $(EDO-TTF)_2SbF_6$ ", M. Servol, N. Moisan, E. Collet, H. Cailleau, W. Kaszub, L. Toupet, D. Boschetto, T. Ishikawa, A. Moréac, S. Koshihara, M. Maesato, M. Uruichi, X.F. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, M. Lorenc, *Phys. Rev. B*, **92**(2), 024304/1-9 (2015)
- "Structural and Physical Properties of $(EDO-TTF-Cl)_2XF_6$ (X = As, Sb): Geometrical Aspects for Monosubstituted EDO-TTF (EDO-TTF = 4,5-ethylenedioxytetrathiafulvalene)", M. Ishikawa, Y. Nakano, M. Uruichi, A. Otsuka, K. Yakushi, H. Yamochi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**(24), 3941-3948 (2014)
- "Coherent Dynamics of Photoinduced Phase Formation in a Strongly Correlated Organic Crystal", Y. Matsubara, S. Ogihara, J. Itatani, N. Maeshima, K. Yonemitsu, T. Ishikawa, Y. Okimoto, S. Koshihara, T. Hiramatsu, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, K. Onda, *Phys. Rev. B*, **89**(16), 161102(R)/1-5 (2014)
- "Diverse Photoinduced Dynamics in an Organic Charge-Transfer Complex Having Strong Electron-Phonon Interactions", K. Onda, H. Yamochi, S. Koshihara, *Acc. Chem. Res.*, **47**(12), 3494-3503 (2014)
- "Mapping Molecular Motions Leading to Charge Delocalization with Ultrabright Electrons", M. Gao, C. Lu, H. Jean-Ruel, L.C. Liu, A. Marx, K. Onda, S. Koshihara, Y. Nakano, X.F. Shao, T. Hiramatsu, G. Saito, H. Yamochi, R.R. Cooney, G. Moriena, G. Sciaini, R.J.D. Miller, *Nature*, **496**(7445), 343-346 (2013)
- "Tuning of Multi-instabilities in Organic Alloy, $[(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]_2PF_6$ ", T. Murata, X.F. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, M. Uruichi, K. Yakushi, G. Saito, K. Tanaka, *Chem. Mater.*, **22**(10), 3121-3132 (2010)
- "Gigantic Photoresponse in 1/4-Filled-Band Organic Salt, $(EDO-TTF)_2PF_6$ ", M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, H. Shimoda, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Hasegawa, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, R. Tazaki, S. Adachi, S. Koshihara, *Science*, **307**(5706), 86-89 (2005)