

## 分子導体の物性化学



## 薬師 久彌 (教授)

1968年東京大学卒 1972年同大学院理学系研究科中退、理学博士 東京大学理学部化学科助手、講師、助教授、1988年分子科学研究所教授 この間、1982年より一年間IBMサンホセ研究所(現アルマーデン研究所)において客員研究員  
TEL: 0564-55-7380 FAX: 0564-54-2254  
電子メール: yakushi@ims.ac.jp

専  
門  
領  
域

構造分子科学専攻

分子導体の研究はわが国で生まれた有機半導体の研究に端を発するが、1970年代に飛躍的に発展して以来、有機超伝導をはじめとする大きな成果が得られている魅力あふれる分野である。この研究の面白さは分子の個性を集合体の物性へいかに反映させるかということにあり、これまでに積み上げられた分子設計上の指導原理に基づく物質開発や、その指導原理の枠を超える新しい物質の開発を目指す研究が行われている。

物質開発を行うには物質の合成と物性の解明という車の両輪が必要である。われわれの研究グループは後者の物性解明に重きを置きながら、物質合成グループとの共同研究を通して、新しい物質を探索している。主な研究手法としては、紫外から赤外領域にわたる偏光顕微反射分光法、遠赤外領域の反射分光法、顕微ラマン分光法などの分光学的方法を用いている。特に、顕微ラマン分光法ではサファイア・アンビルを用いて、4.2 K、5万気圧下の低温・高圧下の実験を行っている。この他、電気抵抗、熱電能、比熱、磁化率、ESRなどの測定も併用して以下のような電子の局在性と遍歴性に関する研究を行っている。

## 振動分光法による電荷秩序状態の研究

分子導体中の分子間の原子間距離は結合距離に比べてはるかに長い(約3.5 Å)のために、多くの物質で電子は遍歴性と局在性の境界領域に位置し、僅かな配列の変化(温度・圧力)によって相転移を起こして状態を変える。分子導体では伝導電子あるいは正孔の数が分子の数よりも少ないので、電子の局在

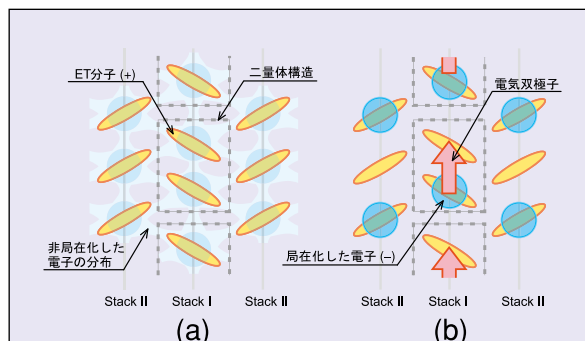
化に伴って電子密度の濃淡(電荷の不均化)が発生する。この局在状態は現在多くの物質において発見され、超伝導状態にも隣接している。我々のグループでは電荷の不均化を伴う相転移を示す物質の赤外・ラマンスペクトルを系統的に研究している。不均化に伴い電子スペクトルと振動スペクトルが共に劇的に変化するが、このスペクトルの変化を利用してBEDT-TTF塩を始めとするさまざまな電荷移動塩の低温・高圧下の状態(P-T相図)調べている。

## 非線形分光法による電荷秩序状態の研究

電荷秩序状態にある物質の中には反転対称性を失って、自発分極を発生する物質がある。我々のグループではこのような物質の中にはイオンの代わりに電子の変位が原因となって発現する電子強誘電体が存在することを見出した。近赤外領域の基本波を用いた非線形顕微鏡を製作して、第二高調波を観測し、強誘電相の温度発展や強誘電相ドメインの空間分布を観測している。非線形分光法は電気抵抗が低いために電気的な実験が困難な電荷秩序系の強誘電性を研究するのに極めて有効な方法である。

## 参考文献

- 1) M. Tanaka, K. Yamamoto, M. Uruichi, T. Yamamoto, K. Yakushi, S. Kimura and H. Mori, "Charge-ordering phase transition in  $\beta$ -(DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$  neighboring on a superconducting state," *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 024714 (2008).
- 2) T. Yamamoto, H. M. Yamamoto, R. Kato, M. Uruichi, K. Yakushi, H. Akutsu, A. Sato-Akutsu, A. Kawamoto, S. S. Turner and P. Day, "Inhomogeneous site-charges at the boundary between the insulating, superconducting, and metallic phases of  $\beta$ "-type ET molecular charge-transfer salts, (ET = bisethylenedithiatetrafulvalene)," *Phys. Rev. B* **77**, 205120 (2008).
- 3) K. Yamamoto, S. Iwata, S. Boyko, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, C. Okabe, N. Nishi and K. Yakushi, "Strong optical nonlinearity and its ultrafast response associated with electron ferroelectricity in an organic conductor," *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 074709 (6) (2008).



二次元分子導体  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  における (a) 金属相と (b) 電荷秩序相の模式図。黄色の楕円が BEDT-TTF 分子を表し、青丸が正の電荷(正孔)を表す。(a) 金属相では平均してほぼ +0.5 の電荷が均一に分布しているのに対し、(b) 電荷秩序相では正孔が特定の分子に局在している。このような電荷分布の変化に伴って、(b) 電荷秩序相では赤の矢印で示した電気双極子が発生する。この物質ではこの電気双極子の長距離秩序が発達して、巨視的な自発分極が発生する強誘電体になっている。