

## 3-5 分子集団研究系

### 物性化学研究部門

#### 薬師久彌(教授)

##### A-1) 専門領域：物性化学

##### A-2) 研究課題

- a) フタロシアニン導体における電子・d電子相互作用の研究
- b) 分光法を主とする分子性導体の研究

##### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フタロシアニン導体における電子・d電子相互作用の研究：フタロシアニン導体  $\text{NiPc(AsF}_6\text{)}_{0.5}$  に高圧力をかける事によりフタロシアニン中心金属のd電子が配位子の軌道へ電荷移動を起こす。これに伴い、常圧 40 K に観測される金属・絶縁体転移温度が加圧に伴い上昇する事を加圧下の電気抵抗の実験により証明し、この現象を圧力誘起電荷移動により発生するニッケル鎖上の乱雑ポテンシャルによって説明した。また  $\text{NiPc(AsF}_6\text{)}_{0.5}$  と  $\text{CoPc(AsF}_6\text{)}_{0.5}$  の均一な混晶  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Pc(AsF}_6\text{)}_{0.5}$  ができる事を X線回折、反射分光法、ラマン分光法、ESRにより明らかにし、 $\text{Co}_{0.009}\text{Ni}_{0.991}\text{Pc(AsF}_6\text{)}_{0.5}$  の ESR信号に、コバルトの超微細構造を見出した。この実験によってコバルト上のスピンの  $3d_{z^2}$  軌道上の不对電子であること、またこの不对電子が金属絶縁体転移以上の温度で伝導電子と交換相互作用を起こしていることを直接捕らえることができた。また混晶にのみにおいて観測されるラマンバンドを見出し、これが共鳴効果によって強度が増大していることを証明した。
- b) 分光法を主とする分子性導体の研究：負のオンサイトクーロンエネルギーをもつ物質を求めて様々な電子系導体の物性を反射分光法とラマン分光法を用いて調べている。(1) 1:1の組成をもつ金属的な電荷移動塩  $\text{DMTSA-BF}_4$  の起源を探るべく、多バンド電子系と3次元電子系の可能性を分光法によって調べたが、いずれも否定的で、単一バンドをもつ擬一次元電子系であることが分かった。見かけのオンサイトクーロンエネルギーは極めて小さく、このことが金属性の起源と思われる。また  $\text{DMTSA}$  を電子供与体とする物質探索の過程で、 $\text{DMTSA-FeCl}_4$  が反強磁性状態へ転移 (12 K) することを見出した。(2) 非平面分子  $(\text{BEDT-ATD})_2\text{X}(\text{solvent})$  ( $\text{X} = \text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{BF}_4$ ; solvent = THF, DHF, DO) はほとんど同形の構造をとりながら、金属絶縁体転移を起したり、金属状態を低温まで保ったりと、微妙な構造の違いが基底状態を規定している。この物質の絶縁相の構造解析を行ない、一部の塩で溶媒分子が秩序化している事を明らかにした。(3) 擬二次元的な金属を多数作る  $\text{BDT-TTP}$  の電荷移動塩のバンド構造を反射分光法によって調べている。昨年までの  $(\text{BDT-TTP})_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{SbF}_6, \text{AsF}_6$ ) に加えて、 $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{ReO}_4$ 、さらに  $(\text{ST-TTP})_2\text{AsF}_6$ 、 $(\text{BST-TTP})_2\text{AsF}_6$  にも拡張して、移動積分に対して同様の結果を得た。また外側の硫黄をセレンに置換してもバンド構造に大きな変化が無いこともこの実験で明らかになった。また数多くの金属的な電荷移動塩を作る  $\text{BDT-TTP}$  塩の中で例外的に絶縁化する  $\theta\text{-(BDT-TTP)}_2\text{Cu(NCS)}_2$  の電気抵抗が相転移を示す事、そして相転移に伴って反射率とラマンスペクトルが劇的な変化を起こす事を見出した。また 1:1 の  $(\text{BDT-TTP})\text{Br}$  の電荷移動吸収遷移は  $2000\text{ cm}^{-1}$  という極めて低い位置に現れ、この分子のオンサイトクーロンエネルギーが小さいこ

とを実験的に証明した。(4)上記の現象を解明するために、諸性質が良く分かっており、かつ同様な構造を持つ  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X (X = CsCo(SCN)<sub>4</sub>, RbCo(SCN)<sub>4</sub>)について反射分光法とラマン分光法の実験を開始した。相転移に際して  $\theta$ -(BDT-TTP)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>と同様な変化を起こす事を明らかにしたので、現在現象の解明に取り組んでいる。(5)BEDO-TTFのバンド構造を反射分光法で調べている過程で、水分子の脱着現象を発見すると共に、プラズモンの観測に成功した。プラズモンを正反射法で観測したのは極めて稀であり、勿論有機導体では初めてである。(6)Et<sub>4</sub>N(DMTCNQ)<sub>2</sub>におけるサイトエネルギー差を反射分光法とラマン分光法を組み合わせることによって実験的に決定し、それをマードリングエネルギーの数値計算によって説明することに成功した。

#### B-1) 学術論文

**K. YAKUSHI, M. URUICHI and Y. YAMASHITA**, "Spectroscopic Study of Narrow-Band Metal (BEDT-ATD)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>(THF) without Dimerized Structure," *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 531-538 (1999).

**J. OUYANG, K. YAKUSHI, K. TAKIMIYA, T. OTSUBO and H. TAJIMA**, "Low-Energy Electronic Transition in Organic metal, DMTSA-BF<sub>4</sub>," *Solid State Commun.* **110**, 63-68 (1999).

**K. GOTO, T. KUBO, K. YAMAMOTO, K. NAKASUJI, K. SATO, D. SHIOMI, T. TAKUI, M. KUBOTA, T. KOBAYASHI, K. YAKUSHI and J. OUYANG**, "A Stable Neutral Hydrocarbon Radical: Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of 2,5,8-Tri-tert-butyl-phenalenyl," *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1619-1620 (1999).

**L. MARTIN, S. TURNER, P. DAY, P. GUIONNEAU, J. A. K. HOWARD, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, "Synthesis, crystal structure and properties of the semiconducting molecular charge-transfer salt (bedt-ttf)<sub>2</sub>Ge(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·PhCN [bedt-ttf = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene]," *J. Mater. Chem.* **9**, 2731-2736 (1999).

**J. OUYANG, J. DONG, K. YAKUSHI, K. TAKIMIYA and T. OTSUBO**, "Spectroscopic Study of Isostructural Charge-Transfer Salts: Non-metallic DMTTA-BF<sub>4</sub> and Metallic DMTSA-BF<sub>4</sub>," *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3708-3716 (1999).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**K. YAKUSHI, J. DONG, J. OUYANG, K. TAKIMIYA, T. OTSUBO and H. TAJIMA**, "Metallic properties of 1:1 Charge-Transfer Salt DMTSA-BF<sub>4</sub>," *Synth. Met.* **103**, 2208-2209 (1999).

**J. OUYANG, K. YAKUSHI, Y. MISAKI and K. TAKIMIYA**, "Band Structure of (BDT-TTP)<sub>2</sub>X (X = SbF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, ClO<sub>4</sub>) Studied by Reflection Spectroscopy," *Synth. Met.* **103**, 2207-2207 (1999).

**M. URUICHI, K. YAKUSHI and Y. YAMASHITA**, "Temperature-dependent Reflection Spectra of Metallic (BEDT-ATD)<sub>2</sub>-X(THF) (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>)," *Synth. Met.* **103**, 2206-2206 (1999).

**Y. YONEHARA and K. YAKUSHI**, "Optical Spectra of Phthalocyanine Salts," *Synth. Met.* **103**, 2214-2215 (1999).

**M. INOKUCHI, K. YAKUSHI, M. KONOSHITA and G. SAITO**, "Optical Properties of  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>," *Synth. Met.* **103**, 2101-2102 (1999).

**C. YANG, J. QIN, K. YAKUSHI, Y. NAKAZAWA and K. ICHIMURA**, "BEDT-TTF being inserted into a layered MnPS<sub>3</sub>," *Synth. Met.* **102**, 1482-1482 (1999).

#### B-3) 総説、著書

薬師久彌, 「電子スピンのもたらす新しい伝導物性」, *化学* **54**, 68 (1999).

#### B-4) 招待講演

薬師久彌, 「フタロシアニン導体混晶  $Ni_{1-x}Co_xPc(AsF_6)_{0.5}$  の物性」, 物性研短期研究会「強相関電子系としての分子性導体」, 東大物性研, 東京, 1999年5月.

**K. YAKUSHI**, “Spectroscopic Studies of Molecular Metals,” Czech-Japan Joint Seminar, Prague (Czech), June 1999.

**K. YAKUSHI**, “Phase Transition in Narrow-band Organic Metals (BEDT-ATD) $_2$ X(solvent) (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub>; solvent = THF, DHF, DO),” Electrical and Related Properties of Organic Solids, ERPOS-8, Szklarska Poreba (Poland), June 1999.

薬師久彌, 「フタロシアニン導体における  $\pi$ -d 相互作用」, 日本化学会秋季年会シンポジウム「電子機能分子性物質」, 北大, 札幌, 1999年9月.

薬師久彌, 「分光法による分子性導体の電子構造の研究」, 高分子学会シンポジウム「電子・磁気機能材料」, 新潟大学, 新潟, 1999年10月.

**K. YAKUSHI**, “Spectroscopic study of the metallic and non-metallic BDT-TTP charge-transfer salts,” Quasi-two-dimensional metal and superconducting system, Chernogolovka (Russia), December 1999.

#### B-6) 学会および社会的活動

##### 学協会役員、委員

日本化学会関東支部幹事(1984-1985).

日本化学会東海支部常任幹事(1993-1994).

日本化学会職域代表(1995-).

日本分光学会東海支部幹事(1997-1998).

日本分光学会東海支部支部長(1999-).

##### 学術雑誌編集委員

日本化学会欧文誌編集委員(1985-1986).

##### 学会の組織委員

第3, 4, 5, 6回日中共同セミナー組織委員(第5回, 6回は日本側代表)(1989, 1992, 1995, 1998).

第5, 6, 7回日韓共同シンポジウム組織委員(第6回, 7回は日本側代表)(1993, 1995, 1997).

##### その他の委員

新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)国際共同研究評価委員(1990).

チバ・ガイギー科学振興財団選考委員(1993-1996).

東京大学物性研究所 共同利用施設専門委員会委員(1997-1998).

東京大学物性研究所 物質設計評価施設運営委員会委員(1998-1999).

#### B-7) 他大学での講義

名古屋大学工学系研究科, 1999年2月.

熊本大学理学部, 1999年5月.

### C) 研究活動の課題と展望

課題としては「分子性導体」に新しい切り口を開き、この分野に新しい視点を導入することであるが、従来の電子系の中に遷移金属を導入した分子と負の電子間反発力つまり電子間引力を持つ分子性物質に新しい方向を見出せると考えて研究を推進している。

今や  $d$ -電子系という言葉が定着し、磁性との関連を念頭において多くの人が  $d$ -電子系物質の開発を行っている。金属フタロシアニン導体はバンドのフェルミ準位近傍に局在性の強い  $d$  バンドが存在するという2バンド電子系という特徴と、磁性金属を含むフタロシアニン導体が重い電子系に類似の電子構造を持つという特徴をもっている。特に後者で最も重要な役割を果たす電子と  $d$  電子の相互作用を非磁性分子のニッケルフタロシアニンと磁性分子のコバルトフタロシアニンの電荷移動塩の混晶の物性を系統的に調べてゆく事によって解明できると考えている。

細長い形状を持つ分子を中心にして様々な分子導体の物性を分光法を中心にして調べている。DMTSA- $\text{BF}_4$  や  $(\text{BDT-TTP})_2\text{X}$  では  $600\text{ cm}^{-1}$  より高波数側ではクーロン力が表に出てこない電子系になっているが、 $\theta$ - $(\text{BDT-TTP})_2\text{-Cu}(\text{NCS})_2$  や  $(\text{BEDT-ATD})_2\text{X}(\text{solvent})$  においては正のクーロン反発力が重要な役割を演じている。現在のところ、これらの物質全体を通して負の電子間反発力らしい現象は見つかっていない。しかし最近他の研究グループが  $(\text{TTM-TTP})\text{I}_3$  において電荷が0と2+に分離する絶縁状態をNMRで見つけている。今後  $(\text{BDT-TTP})\text{Br}$  の結晶構造を含めてより詳しい研究が必要である。いずれにしても長距離型クーロン力が強相関電子系における絶縁性基底状態を特定する重要な要素であり、電荷分離状態のような新しい電子相を出現させている。

分子導体の分野全体の成果として、現在では極めて安定な金属物質を合成できるようになっている。今後の方向の一つとして、対イオンの励起状態を低くして伝導電子と強く結合できる物質の設計が重要であろうと考えている。