

## 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) 振動分光法による電荷整列現象の研究
- b) 分子導体のバンド構造の研究
- c) 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

##### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 振動分光法による電荷整列現象の研究: 金属・絶縁体転移を起こす分子導体には、電荷の不均化を起こして電荷が整列する現象があることが分かりつつある。この現象は広範囲な分子性導体で普遍的に起こる現象であると考えられるので、赤外・ラマン分光法を用いて電荷整列を伴う相転移現象の研究に取り組んでいる。  $\theta$ -(BDT-TTP)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> の2次相転移が電荷の不均化を伴うものである事をラマンスペクトルの励起光依存性により明らかにした。また磁化率とESRの実験より、電荷整列の様式が縦縞であることを明らかにした。上記の振動スペクトルを解釈するためにBDT-TTPの基準振動解析を経験的な方法と非経験的な方法で実行した。  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X (X = CsCo(SCN)<sub>4</sub>, RbCo(SCN)<sub>4</sub>) の金属・絶縁体相転移を赤外・ラマン分光法によって研究した。偏光と同位体を用いた実験を併用して、電荷に敏感なC=C伸縮振動が相転移温度以下で発生する電荷の不均化に伴ってどの様に分裂して行くかを明らかにした。この解析方法は一般的で不均化を起こす全ての物質の適用できる。  $\kappa$ -(h<sub>x</sub>d<sub>8-x</sub>-ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Brの偏光赤外・偏光ラマンスペクトルの解析により、二量体間にEMV相互作用が存在する事を明らかにした。
- b) 分子導体のバンド構造の研究: 非平面分子(BEDT-ATD)<sub>2</sub>X(solvent) (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub>; 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。この物質における相転移の機構を明らかにするために、X線回折、反射率、磁化率、比熱を調べ、相転移を起こすものは対称性を崩して、4k<sub>F</sub>の構造変化(2量体化)を起こす事を明らかにした。また溶媒分子の秩序化はガラス的に凍結されて行く事が分かった。非対称TTP分子EO-TTPを電子供与体とする電荷移動塩(EO-TTP)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>単結晶の赤外・可視領域の反射率を測定し、この物質のバンド構造が二次元的というより擬一次的である事を明らかにした。  $\kappa$ -(d<sub>8</sub>-ET)<sub>2</sub>Cu(CN)[N(CN)<sub>2</sub>]の遠赤外領域の反射率を測定し、室温ではほとんど見えないドルーデ項が低温で著しく増大していることを見出した。強相関係酸化物でみられる“incoherent-coherent crossover”に良く似た現象である。
- c) 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: NiPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>とCoPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>の混晶Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Pc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>について、反射率、ラマン散乱、ESR、磁化率の測定を行なった。特にCo<sub>0.01</sub>Ni<sub>0.99</sub>Pc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>のESR信号の線幅とg値の温度依存性を解析して、Coに局在している3d電子と遷移性電子との交換相互作用を0.013 eVと見積もる事が出来た。またCoPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>においては電子のみならず、3d電子も次元バンドを形成している事を反射率の解析

より明らかにした。更に、NiPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>については遠赤外領域の反射率を測定した結果、TMTSF系で観測されている correlation gap が見出された。

#### B-1) 学術論文

**C. NAKANO, K. YAKUSHI, M. KOHAMA, K. UEDA and T. SUGIMOTO**, “Estimation of the Site-Energy difference In the crystal of Et<sub>4</sub>N(DMTCNQ)<sub>2</sub>,” *Solid State Commun.* **113**, 677 (2000).

**K. YAKUSHI, J. ULANSKI, H. YAMOCHI and G. SAITO**, “Observation of Plasmons by Normal-incidence Reflectivity in Two-dimensional Organic Metals,” *Phys. Rev. B* **61**, 9891 (2000).

**O. DROZDOVA, H. YAMOCHI, K. YAKUSHI, M. URUICHI, S. HORIUCHI and G. SAITO**, “Determination of the Charge on BEDO-TTF in its Complexes by Raman Spectroscopy,” *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4436 (2000).

**L. V. ZORINA, S. S. KHASANOV, R. P. SHIBAEVA, M. GENER, R. ROUSSEAU, E. CANADELL, L. A. KUSHCH, E. B. YAGUBSKII, O. O. DROZDOVA and K. YAKUSHI**, “A New Stable Organic Metal Based on the BEDO-TTF Donor and the Doubly Charged Nitroprusside Anion, (BEDO-TTF)<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO],” *J. Mater. Chem.* **10**, 2017 (2000).

**M. URUICHI, Y. YAMASHITA and K. YAKUSHI**, “Optical Properties and Metal-Insulator Transitions in (BEDT-ATD)<sub>2</sub>-X(solvent) (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub>; solvent=THF, DHF, DO) [BEDT-ATD=4,11-bis(4,5-ethylenedithio-1,3-dithiole-2-ylidene)-4,11-dihydroantra[2,3-c][1,2,5] thiadiazole],” *J. Mater. Chem.* **10**, 2716 (2000).

**K. TAKEDA, I. SHIROTANI and K. YAKUSHI**, “Pressure-Induced Insulator-to-Metal-to-Insulator Transitions in One-Dimensional Bis(dimethylglyoximate)platinum(II), Pt(dmg)<sub>2</sub>,” *Chem. Mater.* **12**, 912 (2000).

**K. TAKEDA, I. SHIROTANI, C. SEKINE and K. YAKUSHI**, “Metal to Insulator Transition of One-Dimensional Bis(1,2-benzoquinonedioximate) Platinum(II), Pt(bqd)<sub>2</sub>, at Low Temperatures and High Pressures,” *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, L483 (2000).

**X. CHEN, C. YANG, J. QIN, K. YAKUSHI, Y. NAKAZAWA and K. ICHIMURA**, “The Intercalation Reaction of 1,10-phenanthroline with Layered Compound FePS<sub>3</sub>,” *J. Solid State Chem.* **150**, 258 (2000).

**C. YANG, X. CHEN, J. QIN, K. YAKUSHI, Y. NAKAZAWA and K. ICHIMURA**, “Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Intercalation Compound of 1,10-Phenanthroline with Layered MnPS<sub>3</sub>,” *J. Solid State Chem.*, **150**, 281 (2000).

**D. ZHANG, J. QIN, K. YAKUSHI, Y. NAKAZAWA and K. ICHIMURA**, “Preparation of a New Nanocomposite of Conducting Polyaniline into Layered MnP<sub>3</sub>,” *Mater. Sci. Eng., A* **286**, 183 (2000).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**K. YAKUSHI, M. URUICHI and Y. YAMASHITA**, “Phase Transition in Narrow-Band Organic Metals (BEDT-ATD)<sub>2</sub>X-(solvent) (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub>; solvent = THF, DHF, DO),” *Synth. Met.* **109**, 33 (2000).

#### B-3) 総説・著書

**K. YAKUSHI**, “Reflection Spectroscopic Study of Organic Conductors,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 2643 (2000).

#### B-4) 招待講演

**K. YAKUSHI**, “Charge Order in  $\theta$ -(BDT-TTP)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>,” Pacifchem2000, symposium 109: Twenty Years of Organic Superconductors: New Materials – New Insights, Honolulu (U. S. A.), December 2000.

#### 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(1984-85).
- 日本化学会東海支部常任幹事(1993-94).
- 日本化学会職域代表(1995-).
- 日本分光学会東海支部幹事(1997-98).
- 日本分光学会東海支部支部長(1999-).

##### 学会誌編集委員

- 日本化学会欧文誌編集委員(1985-86).

##### 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, 92, 95, 98).
- 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, 95, 97).

##### 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(1993-96).
- 東京大学物性研究所 共同利用施設専門委員会委員(1997-98).
- 東京大学物性研究所 物質設計評価施設運営委員会委員(1998-99).

#### C) 研究活動の課題と展望

課題としては分子導体における 電荷整列を伴う相転移機構の解明と 電子の遍歴性の解明である。も も電子相関の強い分子性導体になりに普遍的に見られる現象である。

二次相転移を示す $\theta$ -(BDT-TTP)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>と一次相転移を示す $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X (X = CsCo(SCN)<sub>4</sub>, RbCo(SCN)<sub>4</sub>) について相転移後の偏光赤外・偏光ラマンスペクトルの劇的な変化を調べている。これらの物質については最低温度でどのような電荷整列状態になっているかを明らかにしたので、相転移後どのように相が変化して行くのか電荷に敏感な振動バンドを追跡する事によって明らかにしたい。さらに(DI-DCNQI)<sub>2</sub>Ag, (TMTTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>, (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>,  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, (ET)<sub>2</sub>CuBr<sub>3</sub>, (ET)<sub>3</sub>(ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,  $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)[N(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>など多くの物質が示す同様の相転移を同じ手法で検討する。この相転移にどのような事例があるのかのデータ集積する事によって相転移を総合的に捕らえる事ができると考える。またBEDT-TTF塩に限れば、 $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の低温・高圧下のラマン散乱の実験を通して、 $\theta$ -相のBEDT-TTF塩の相図を広い圧力範囲で作成・検証して行けると考えている。

本年度 $\kappa$ -(d<sub>8</sub>-ET)<sub>2</sub>Cu(CN)[N(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の遠赤外領域の反射率を測定し、室温でほとんど見えないドルーデ項が低温で著しく増大していることを見出した。これは伝導電子の遍歴性が温度によって変化することを意味する。このような現象が何に由来するのかを明らかにするために、もっと多くの物質で遠赤外領域の反射率の実験を行なう事を計画している。

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。物質開発の方向の一

つとして、対イオンの励起状態と伝導電子が強く結合する物質の設計が重要であろうと考えている。またFETデバイスを用いた超伝導探索やSTM等を用いた局所電子構造の解析などこの分野で使える新しい手法が確立されつつあるので、近い将来に新しい展開が始まると考えている。