

### 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

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、電流担体が局在化を起こす際に不均化を起こして電子密度の濃淡（電荷整列）を発生する現象がある。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このような電荷整列を伴う相転移現象の研究に取り組んでいる。昨年  $\theta$ -(BDT-TTP)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> の二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によって明らかにした。また磁化率と光学伝導度スペクトルより、電荷整列の様式が縦縞であることを示唆した。ESRの実験より 5 K付近にスピンパイエルス的な相転移を見出したが、比熱には異常がみられず、この点はまだ明らかでない。 $\theta$ -(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伸縮振動の全ての帰属を行い、相転移温度以下で電荷の不均化が発生している事を証明した。また、電荷は0.85と0.15に不均化し、電荷整列様式は横縞である事を明らかにした。また、BEDT-TTFの電荷を見積もるには $\nu_2$ モードが適しており、整列様式を判断するには $\nu_3$ モードが適している事を明らかにした。この方法を(ET)<sub>3</sub>CuBr<sub>4</sub>に応用し、電荷が(ET<sup>0.9+</sup>ET<sup>0.9+</sup>ET<sup>0.2+</sup>) (CuBr<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>のように不均化している事を明らかにした。(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>のは氷点付近で一次相転移を起こすが、この相転移に伴ってほぼ完全な電荷不均化が発生する事を赤外・ラマン分光法によって明らかにした。
- b) 分子導体のバンド構造の研究：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 - 可視領域の反射率およびラマン散乱を測定して、(i)バンドパラメーターを実験的に決定し、(ii)伝導電子の緩和速度が古典的な金属と同じ周波数依存性をもつこと、(iii) C=C伸縮振動のバイブロニックモードが顕著な異方性を示すことを見出した。(BDTFP)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>と(BDTFP)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>における構造相転移に伴う磁性的の違いが低温構造の違いに基づくものである事を明らかにした。

B-1) 学術論文

J. OUYANG, K. YAKUSHI, Y. MISAKI and K. TANAKA, "Raman spectroscopic evidence for the charge disproportionation in a quasi-two-dimensional organic conductor  $\theta$ -(BDT-TTP)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>," *Phys. Rev. B* **63**, 54301(6) (2001).

M. SIMONYAN, Y. YONEHARA, Y. DING and K. YAKUSHI, "Hyperfine structure and exchange coupling between local and itinerant magnetic moments in quasi-one-dimensional organic metal Co<sub>0.01</sub>Ni<sub>0.99</sub>Pc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>," *Phys. Rev. B* **63**, 113103(4) (2001).

- Y. HARUYAMA, T. KINOSHITA, K. TAKIMIYA, T. OTSUBO, C. NAKANO and K. YAKUSHI**, “Electronic structures of organic salt DMTSA-BF<sub>4</sub> using photoelectron spectromicroscopy,” *J. Electron Spectrosc.* **114-116**, 1013 (2001).
- M. J. KONSTANTINOVIC, J. DONG, M. E. ZIAEI, B. P. CLAYMAN, J. C. IRWIN, K. YAKUSHI, M. ISOBE and Y. UEDA**, “Charge ordering and optical transitions of Li<sub>2</sub>VO<sub>5</sub> and NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,” *Phys. Rev. B* **63**, 121102(4) (2001).
- L. MARTIN, S. S. TURNER, P. DAY, P. GUIONNEAU, J. A. K. HOWARD, D. E. HIBBS, M. E. LIGHT, M. B. HURSTHOUSE, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, “Crystal Chemistry and Physical Properties of Superconducting and Semiconducting Charge Transfer Salts of the Type (BEDT-TTF)<sub>4</sub>[A<sup>I</sup>M<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]•PhCN (A<sup>I</sup> = H<sub>3</sub>O, NH<sub>4</sub>, K; M<sup>III</sup> = Cr, Fe, Co, Al; BEDT-TTF = Bis(ethylenedithio) tetrathiafulvalene),” *Inorg. Chem.* **40**, 1363 (2001).
- S. HASEGAWA, T. HORIGOME, K. YAKUSHI, H. INOKUCHI, K. OKUDAIRA-KAMIYA, N. UENO, K. SEKI, R. J. WILLICUT, R. L. McCARLEY, E. MORIKAWA and V. SAILE**, “Angle-resolved photoemission measurements of ω-(*n*-pyrrolyl)alkanethiol self-assembled monolayers using in-situ sample preparation apparatus,” *J. Electron Spectrosc.* **113**, 101 (2001).
- Y. DING, M. SIMONYAN, Y. YONEHARA, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, “Preparation and characterization of organic alloy Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Pc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub> (0 ≤ *x* ≤ 1),” *J. Mater. Chem.* **11**, 1469 (2001).
- O. DROZDOVA, G. SAITO, H. YAMOCCHI, K. OOKUBO, K. YAKUSHI, M. URUICHI and L. OUAHAB**, “Composition and structure of the anion layer in the organic superconductor κ'-(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>: optical study,” *Inorg. Chem.* **40**, 3265 (2001).
- I. SHIROTANI, J. HAYASHI, K. YAKUSHI, K. TAKEDA, T. YOKOTA, K. SHIMIZU, K. AMAYA, A. NAKAYAMA and K. AOKI**, “Pressure-induced insulator-to-metal transition and superconductivity in iodanil, C<sub>6</sub>I<sub>4</sub>O<sub>2</sub>,” *Physica B* **304**, 6 (2001).

## B-2) 国際会議のプロシーディングス

- J. ULANSKI, K. YAKUSHI, H. YAMOCCHI and G. SAITO**, “Observation of plasmons in 2-D organic metal BO<sub>2.4</sub>I<sub>3</sub> by reflection spectroscopy,” *Synth. Met.* **120**, 721-722 (2001).
- O. DROZDOVA, H. YAMOCCHI, K. YAKUSHI, M. URUICHI, S. HORIUCHI and G. SAITO**, “Raman spectroscopy as a method of determination of the charge on BO in its complexes,” *Synth. Met.* **120**, 739-740 (2001).
- K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI**, “Electronic ground state of θ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> studied by Raman spectroscopy,” *Synth. Met.* **120**, 791-792 (2001).
- J. OUYANG, K. YAKUSHI, Y. MISAKI and K. TANAKA**, “Phase transition of θ-(BDT-TTP)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>,” *Synth. Met.* **120**, 843-844 (2001).
- T. YAMAMOTO, H. HANASAKI, J. YAMAURA, S. AONUMA, H. TAJIMA, K. YAKUSHI, M. URUICHI and R. KATO**, “Phase diagrams of (DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Li<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub> system,” *Synth. Met.* **120**, 873-74 (2001).
- T. KAMBE, N. FUJIMURA, Y. NOGAMI, K. OSHIMA, K. YAKUSHI, J. DONG, K. TAKIMIYA and T. OTSUBO**, “Low temperature X-ray and ESR study of Quasi-1D DMTCA-BF<sub>4</sub> (C = S, Se) with half-filled band,” *Synth. Met.* **120**, 931-932 (2001).
- M. MEMEGHETTI, C. PECILE, K. KANODA, K. HIRAKI and K. YAKUSHI**, “Study of the phase transitions of (DI-DCNQI)<sub>2</sub>X using vibronic and vibrational spectra,” *Synth. Met.* **120**, 1091-1092 (2001).

X. CHEN, C. YANG, J. QIN, M. INOKUCHI, Y. FUJII, M. KINOSHITA, K. YAKUSHI, K. ICHIMURA and Y. LIU, "Nanocomposite system of N-methylstilbazoliums intercalated into lamellar FePS<sub>3</sub>," *Synth. Met.* **121**, 1307-1308 (2001).  
C. YANG, X. CHEN, J. QIN, K. YAKUSHI, Y. NAKAZAWA, K. ICHIMURA and Y. LIU, "Novel Inorganic-organic magnet: intercalation compound of  $\alpha$ -aminopyridine into layered MnPS<sub>3</sub>," *Synth. Met.* **121**, 1802-1803 (2001).

B-3) 総説、著書

K. YAKUSHI, M. SIMONYAN and Y. DING, "Spectroscopic Studies of Solid Phthalocyanines and their Charge-transfer Salts," *J. Porphyrins Phthalocyanines* **5**, 13-24 (2001).  
薬師久弥, 「光と化学の事典」, 分担執筆, 丸善(2001).

B-4) 招待講演

K. YAKUSHI, "Charge ordering and phase transition in  $\theta$ -(BDT-TTP)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>," The 7<sup>th</sup> China-Japan joint symposium on conduction and photoconduction in organic solids and related phenomena, Guangzhou (China), November 2001.

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(1999-2000).

学会誌編集委員

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、7回は日本側代表 )(1989, 1992, 1995, 1998, 2001).  
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).

文部科学省、学術振興会等の役割等

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員(2000- ).

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, 2001- ).  
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

東京工業大学, 物質電子化学特別講義( 集中講義 ), 2001年5月.

### 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  $\pi$  電子の局在性と  $\pi$  電子の遍歴性である。、は電子相関の強い分子性導体における二つの顔である。は電荷整列を伴う物質に特に興味をもっている。は後述するように温度によって伝導電子の性格が変化してゆく物質があるようであり興味深い問題である。次年度から始める新しい課題として強電場によって誘起された電流担体の赤外分光の研究を計画している。

最近、我々はダイヤモンドアンビルを用いて、低温高圧下の良質なラマンスペクトルを測定する方法を開発した。この方法を用い、C=C伸縮振動を探針として、金属領域・絶縁体領域がP-Tの広い範囲でどのように分布しているかを明らかにしたい。特に、 $\mu$ -(BEDT-TTF) $_2$ MM'(SCN) $_4$  (MM'=CsCo, RbCo, TlCo, TlZn) におけるP-T相図の作成を計画している。また、(DI-DCNQI) $_2$ Agの相転移はウィグナー結晶化との指摘がなされているが、赤外・ラマンの結果はこれと相容れないため、この点を突き詰めてゆきたい。この問題は(TMTTF) $_2$ AsF $_6$ 、(TMTTF) $_2$ PF $_6$ における相転移と同質の問題をはらんでいる重要な課題である。また、 $\lambda$ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ の80 Kにおける誘電異常の問題も分光法で明らかにできると考えている。

昨年度 $\kappa$ -(d $_8$ -ET) $_2$ Cu(CN)[N(CN) $_2$ ]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。これは分子導体に広く見られる現象なのかを明らかにするために、遠赤外領域の反射率の絶対精度向上させるとともに、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。

化学量論的な組成を好む分子導体においては電流担体の濃度を自由に制御することは極めて困難であった。しかし、昨年ベル研のグループが発表したFETデバイスを用いた電流担体濃度の制御は、困難な点が依然あるものの、極めて魅力ある物理的な手法である。導電性高分子では低濃度領域ではあるが、CMS (Charge Modulation Spectroscopy) が電界誘起電流担体を観測するための強力な手法として用いられている。しかし、未だ赤外領域で変調分光は行われていない。この領域でMISデバイスの電場変調分光を行い、赤外スペクトルの電流担体濃度依存性をかなり高濃度領域まで実施する事を計画している。