

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) 電場誘起赤外分光

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相転移の研究:電荷の局在化に起因する金属・絶縁体転移では、不均化を起こして電子密度の濃淡(電荷整列)を発生する。この現象は分子導体の伝導電子が遍歴性と局在性の境界領域に位置しているためであり、多くの分子導体で普遍的に起こる現象である。我々は遍歴的、局在的、あるいはその中間の状態を赤外・ラマン分光法により識別できることを見出した。この方法を用いて一連の分子導体の相転移の研究を系統的に行っている。 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$:この物質の135 Kにおける相転移が電荷整列を伴う電荷の局在化による相転移であることを明らかにした。また、相転移後反転対称性が失われ、積層方向と垂直な方向に横縞を形成して整列することを明らかにした。さらに、高圧力をかけることによってこの相転移が抑制されるが、これが整列した電荷の融解に基づくものであることを明らかにした。 θ -(BEDT-TTF) $_2$ TIZn(SCN) $_4$:この物質に斜方晶系と単斜晶系の多形が存在することを明らかにし、単斜晶系の物質では相転移温度よりも80 Kも高い温度から不均化のゆらぎが観測された。これは α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ や昨年研究した θ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(SCN) $_4$ と大きく異なる点であり、バンド幅が狭くより局在性の強い物質であることと整合している。また、ラマン線の形状は電荷密度が約10 ps程度の時間スケールで揺らいでいる事を示唆している。 θ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(CN)[N(CN) $_2$] $_2$:この物質は θ -型BEDT-TTF塩の相図で最もバンド幅が狭いと考えられている。実際に不均化のゆらぎはすでに室温から観測されており、 ν_3 モードの分裂幅もバンド幅の狭いことと整合している。分裂したラマンスペクトルに対する我々の解釈が正しいことを裏付ける結果である。(DI-DCNQI) $_2$ Agおよび(DMe-DCNQI) $_2$ Ag:(DI-TCNQI) $_2$ Agはウィグナー型の電荷整列状態が提唱された最初の物質である。最初、BEDT-TTF塩と同様な結果を期待して振動分光法による研究を始めたのであるが、ことごとく期待が外れる結果となった。この物質および関連物質について単結晶の偏光赤外、偏光ラマンを高圧・低温下で徹底的に調べた結果、(DI-DCNQI) $_2$ Agの相転移は構造相転移であるとの確信を得た。一次元導体(TTM-TTP)I $_3$ の金属・絶縁体相転移は電荷の不均化を伴う模型が提唱されていた。我々は赤外・ラマン分光法によりこの物質を調べ、この相転移が分子の対称性を崩し、分子内で電荷の不均化の起こす新しい型の相転移であることを明らかにした。
- b) 電場誘起キャリアの赤外分光:FT-IR、パソコン、パルス電場発生装置を組み合わせ、一回のスキャン毎に試料へ電場を印加した状態と切った状態の赤外スペクトルを測定し、それらを別々に積算するシステムを製作した。この方法によって空気中の水や二酸化炭素のゆらぎの影響を除くことに成功し、約5時間の積算で800–5,000 cm $^{-1}$ の領域のS/Nを10 $^{-5}$ 程度に抑えることができた。 $\Delta T/T \sim 10^{-4}$ 程度の信号を検出できると考えている。

B-1) 学術論文

M. MAKSIMUK, K. YAKUSHI, H. TANIGUCHI, K. KANODA and A. KAWAMOTO, “The C=C Stretching Vibrations of κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br and its Deuterated Analogues,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3728 (2001).

K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI, K. MIYAGAWA, K. KANODA and A. KAWAMOTO, “Charge Ordering in θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄ Studied by Vibration Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **65**, 85110 (2002).

J. OUYANG, K. YAKUSHI, T. KINOSHITA, N. NANBU, M. AOYAGI, Y. MISAKI and K. TANAKA, “The Assignment of the In-Plane Molecular Vibrations of the BDT-TTP Electron-Donor Molecule Based on the Polarized Raman and Infrared Spectra, where BDT-TTP is 2,5-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene,” *Spectrochim. Acta, Part A* **58**, 1643 (2002).

G. SAITO, H. SASAKI, T. AOKI, Y. YOSHIDA, A. OTSUKA, H. YAMOCHI, O. O. DROZDOVA, K. YAKUSHI, H. KITAGAWA and T. MITANI, “Complex Formation of Ethylenedioxyethylenedithio-tetrathiafulvalene (EDOEDT-TTF: EOET) and its Self-Assembling Ability,” *J. Mater. Chem.* **12**, 1640 (2002).

T. YAMAMOTO, H. TAJIMA, R. KATO, M. URUICHI and K. YAKUSHI, “Raman Spectra of (Me₂-DCNQI)₂Cu_xLi_{1-x} (0 < x < 1). The Evidence of Charge Separation at Room Temperature in a One-Dimensional Conductor Having a Quarter-Filled Band,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1956 (2002).

T. NAKAMURA, K. TAKAHASHI, T. SHIRAHATA, M. URUICHI, K. YAKUSHI and T. MORI, “Magnetic Investigation of Possible Quasi-One-dimensional Two-Leg Ladder Systems, (BDTFP)₂X(PhCl)_{0.5} (X = PF₆, AsF₆),” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2022 (2002).

M. URUICHI, K. YAKUSHI, T. SHIRAHATA, K. TAKAHASHI, T. MORI and T. NAKAMURA, “Structural Phase Transition in Quasi-1D Conductors, (BDTFP)₂X(PhCl)_{0.5} (X = PF₆, AsF₆) [BDTFP = 5,7-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-5,7-dihydrofuro[3,4-*b*]pyrazine],” *J. Mater. Chem.* **12**, 2696 (2002).

K. YAKUSHI, K. YAMAMOTO, M. SIMONYAN, J. OUYANG, C. NAKANAO, Y. MISAKI and K. TANAKA, “Charge-Ordering and Magnetic Phase Transitions in θ -(BDT-TTP)₂Cu(NCS)₂,” *Phys. Rev. B*, **66**, 235102(5) (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. NAKAMURA, K. TAKAHASHI, T. ISE, T. SHIRAHATA, M. URUICHI, K. YAKUSHI and T. MORI, “Magnetic Properties of Organic Spin-Ladder Systems, (BDTFP)₂X(PhCl)_{0.5},” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376**, 95 (2002).

O. DROZDOVA, H. YAMOCHI, K. YAKUSHI, M. URUICHI and G. SAITO, “Charge Transfer Degree of BO Complexes,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376**, 135 (2002).

Y. YAMASHITA, M. TOMURA, M. URUICHI and K. YAKUSHI, “Synthesis and Properties of π -Extended TTF Analogues and their Cation Radical and Dication Salts,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376**, 19 (2002).

K. YAKUSHI, J. OUYANG, M. SIMONYAN, Y. MISAKI and K. TANAKA, “Charge Order in θ -(BDT-TTP)₂Cu(NCS)₂,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 53 (2002).

Y. DING, M. SIMONYAN, Y. YONEHARA, M. URUICHI and K. YAKUSHI, “Formation of Mixed Crystal System Co_xNi_{1-x}Pc(AsF₆)_{0.5},” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 283 (2002).

K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI, M. INOKUCHI, M. KINOSHITA and G. SAITO, “Charge Disproportionation and its Ordering Pattern in θ and α Types of BEDT-TTF Salts Studied by Raman and Infrared Spectroscopy,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 221 (2002).

B-3) 総説・著書

山本薫、薬師久弥、「サファイアアンビルセルを用いた高圧ラマンスペクトル測定」, 分光研究 **51**, 72-73 (2002).

B-4) 招待講演

K. YAKUSHI, “Charge ordering in organic conductors studied by infrared and Raman spectroscopy,” ConCOM2002, International Workshop on Control of Conduction Mechanism in Organic Conductors, SHONAN VILLAGE CENTER, Kanagawa (Japan), January 2002.

K. YAKUSHI, “Charge disproportionation in the charge-transfer salts of TTP,” ISCM2002, International Symposium on Science and Technology of Synthetic Metals, Shanghai (China), June 2002.

K. YAKUSHI, “Phthalocyanine-based Organic Alloy, $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ ($0 < x < 1$): Electronic Structure of Quasi-One-Dimensional π - d System,” ICPP2, Kyoto (Japan), June 2002.

K. YAKUSHI, “Spectroscopic studies of the charge ordering system in organic conductors,” ERPOS 9, Prague (Czech), July 2002.

K. YAKUSHI, “Phthalocyanine-based Organic Alloy, $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ ($0 < x < 1$): Electronic Structure of Quasi-One-Dimensional π - d System,” Phthalocyanine Symposium, Tokyo (Japan), December 2002.

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-).

科学研究費委員会専門委員 (2002, 2003).

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, 2001-2002).

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).

C) 研究活動の課題と展望

電荷整列に関係した課題は大きな広がりをもっているが、当面以下の三つの課題を念頭において研究を進める。分子導体において広くみられる電荷の局在性と遍歴性の中間に位置する状態を明らかにする。この中間状態は電子の整列した電子固体とフェルミ液体の中間に位置していると考えられる。この状態は電気抵抗がほとんど温度に依存しない領域に現れ、ラマン散乱には電子密度の強い不均化のゆらぎが現れる。これは伝導電子がコヒーレントに動いているのかあるいはインコヒーレントに動いているのかという問題に帰着される。この問題を解決するためには伝導電子が一つの分子にいる滞在時間と緩和時間を比較しなければならない。遠赤外領域の光学伝導度 $\sigma(\omega)$ は伝導電子の緩和時間についての情報を与えるので、ラマン散乱と $\sigma(\omega)$ とを比較することによって中間状態の性格を明らかにできると考えている。特に温度によりコヒーレントな状態とインコヒーレントな状態をクロスオーバーする物質に注目してこのような研究を進めてゆくことを計画している。

電荷整列に伴う反転対称性の破れは強誘電的な状態を引き起こすと考えられる。点電荷近似による粗い計算では α -(BEDT-TTF)₂I₃の単位格子は1デバイ程度の永久双極子を発生する。相転移点近傍の強誘電性ゆらぎを誘電率の実験で明らかにすることが二番目の課題である。これは電子が担う変移型の強誘電性であり、従来のイオンの変位による強誘電性と異なる性質をもつことが期待される。また、分極反転の速度の問題なども興味深い。電荷整列状態と金属相との境界領域には超伝導相が存在するとの理論がある。高圧力を用いて電荷整列相近傍で超伝導物質を探索するのが三番目の課題である。

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、絶縁体との界面に電荷を誘起する技術を使い、モット絶縁体として特徴付けられているBEDT-TTF塩の表面近傍に電荷を誘起し、それを赤外分光法で検出することを計画している。具体的にはBEDT-TTF塩の結晶にアルミナ等の絶縁膜を蒸着し、アルミナと結晶との界面に発生する電荷を反射法で検出し、モット絶縁体がどの程度の電荷の注入で壊れるかを探る。