

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) 分子導体における電荷整列相転移の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 電荷の局在化に起因する金属・絶縁体転移では、電子の局在化に伴い、電子のいる所とない所ができるために電荷分布に濃淡が発生する。この濃淡は通常格子の変形と結合しており、ある特定の方向に電荷が配列する電荷整列状態をとる。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。我々はこのような物質を振動分光法を用いて研究する方法を開発して研究を続けているが、本年度は以下のような結果を得た。

(i)BEDT-TTF赤外活性モード：従来BEDT-TTF電荷移動塩の電荷整列状態を研究するのにラマン分光法を主として用いていた。昨年の分子研リポートに報告したようにラマン活性モードは分子上の電荷だけでなく振電相互作用のよって大きく分裂する。赤外活性モードは振電相互作用をしないので、BEDT-TTF分子の二つの5員環のC=Cが反位相で伸縮する振動モード(ν_{27})の価数依存性について検討した。その結果、BEDT-TTF⁺の ν_{27} の帰属が従来のものと異なること、また、平面構造のBEDT-TTF⁰の ν_{27} の振動数は舟型のBEDT-TTF⁰に比べて25 cm⁻¹も高波数側へシフトすることを見出した。この二つの新しい結果を踏まえてBEDT-TTFの価数と ν_{27} の振動数との直線関係を示す式を決定した。この式は電荷整列状態にある様々なBEDT-TTF塩の価数を矛盾なく説明できる事が分かった。ラマン活性な ν_2 についても同様な式を得た。 θ -型のBEDT-TTF塩では中性分子に近い価数の分子の ν_2 が直線から外れるが、これは最高波数の ν_3 モードとの混成現象のためであることを理論模型を用いて半定量的に説明する事に成功した。

(ii) θ -型BEDT-TTF電荷移動塩：電荷整列相転移を示す電荷移動塩と超伝導転移を示す θ -(BEDT-TTF)₂I₃の中間に位置する θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄を振動分光法を用いて研究した結果、この物質は室温から低温6 Kに至るまで、大きな不均化を起こさないことが分かった。また、 θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄の急冷相と高温相はいずれも電荷整列相と同様に不均化を起こしている事が分かった。電荷整列相との違いは不均化率で、両者ともかなり広い不均化率の分布をもっている。高温相は金属で期待されるフェルミ速度より100以上遅い速度で揺らいでいるという異常な電子状態である事が分かった。

(iii) β'' -型BEDT-TTF電荷移動塩：昨年の β'' -(BEDT-TTF)₃(ReO₄)₂に続いて、今年度は β'' -(BEDT-TTF)₃(HSO₄)₂、 β'' -(BEDT-TTF)₃(ClO₄)₂、 β'' -(BEDT-TTF)₃Cl₂(H₂O)の金属・絶縁体転移を赤外・ラマン分光法で調べ、電荷整列状態への相転移であることを明らかにした。電荷整列相転移が α -型や θ -型だけでなく β'' -型のBEDT-TTF塩においても発現していることを証明した。

(iv) β'' -(BEDT-TTF)(TCNQ)の赤外・ラマン分光： β'' -(BEDT-TTF)(TCNQ)は温度を下げることにより、不均化した電子状態から均一なバンド的電子状態へと変化することを昨年見出した。高圧下においても同じ現象が観測されることから、これが

移動積分の増加によるものであることを証明できた。また、室温において 2 倍の単位格子に相当する超格子を発見した。このことは、室温における電子状態が動的な電荷整列相であり、集団的に揺らいでいる可能性を示唆している。

(v) 電荷整列相では、多くの電荷移動塩の電荷移動吸収帯の 3000 cm^{-1} 付近に大きな窪みが観測される。これが、大きな振電相互作用を持つ振動モードの倍音によるパイロニックバンドであることを理論模型を用いて証明した。特に、この窪みが強く観測されるためには電荷の不均化が必要であるので、この倍音による窪みは電荷整列状態が発現していることを示す有力な証拠となる。

B-1) 学術論文

K. SUZUKI, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, “Charge-Ordering Transition in Two Crystal Modifications of θ -(BEDT-TTF)₂TiZn(SCN)₄ Studied by Vibrational Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **69**, 085114 (11 pages) (2004).

R. SWIETLIK, K. YAKUSHI, K. YAMAMOTO, T. KAWAMOTO and T. MORI, “Infrared and Raman Studies of TTM-TTP and TSM-TTP Charge-Transfer Salts,” *J. Mol. Struct.* **704**, 89–93 (2004).

O. DROZDOVA, K. YAKUSHI, K. YAMAMOTO, A. OTA, H. YAMOCHI, G. SAITO, H. TASHIRO and D. B. TANNER, “Optical Characterization of $2k_F$ Bond-Charge-Density Wave in Quasi-One-Dimensional 3/4-Filled (EDO-TTF)₂X (X = PF₆ and AsF₆),” *Phys. Rev. B* **70**, 075107 (8 pages) (2004).

T. YAMAMOTO, K. YAKUSHI, Y. SHIMIZU and G. SAITO, “Infrared and Raman Study of the Phase Transition of θ -(ET)₂Cu₂(CN)[N(CN)₂]₂,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2326–2332 (2004).

T. YAMAMOTO, M. URUICHI, K. YAKUSHI, J. YAMAURA and H. TAJIMA, “Infrared and Raman Evidence for the Charge-Ordering in β'' -(BEDT-TTF)₃(ReO₄)₂,” *Phys. Rev. B* **70**, 125102 (11 pages) (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

R. SWIETLIK, L. OUAHAB, J. GUILLEVIC and K. YAKUSHI, “Infrared and Raman studies of the charge ordering in the organic semiconductor κ -[(Et)₄N](ET)₄Co(CN)₆·3H₂O,” *Macromolecular Symposia* **212**, 219–224 (2004).

P. TOMAN, S. NESPUREK and K. YAKUSHI, “Quantum chemical study of oxidation processes in metal-phthalocyanines,” *Macromolecular Symposia* **212**, 327–334 (2004).

R. SWIETLIK, K. YAKUSHI, K. YAMAMOTO, T. KAWAMOTO and T. MORI, “Phase transition in the organic conductor (TTM-TTP)₃I₃ studied by infrared and Raman spectroscopy,” *J. Phys. IV France* **114**, 87–90 (2004).

K. YAKUSHI, M. URUICHI, H. M. YAMAMOTO and R. KATO, “Dynamical Fluctuation of the site-charge density in metallic β'' -(BEDT-TTF)(TCNQ),” *J. Phys. IV France* **114**, 149–151 (2004).

K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, “Electron-molecular vibration coupling effect on the Raman spectrum of organic charge-transfer salts,” *J. Phys. IV France* **114**, 153–155 (2004).

K. SUZUKI, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, “Charge-ordering in θ -(BEDT-TTF)₂MM'(SCN)₄ [M = Cs, Rb, Tl, M' = Zn, Co],” *J. Phys. IV France* **114**, 379–381 (2004).

R. WOJCIECHOWSKI, A. KOWALSKA, J. ULANSKI, M. MAS-TORRENT, E. LAUKHINA, C. ROVIRA, V. TKACHEVA, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, “Raman studies of the charge ordering and semiconductor-metal phase transition in polymorphic forms of (BEDT-TTF)₂Br_{1.3}I_{1.1}Cl_{0.6},” *J. Phys. IV France* **114**, 393–395 (2004).

T. YAMAMOTO, M. URUICHI, K. YAKUSHI, J. YAMAURA, H. TAJIMA and A. KAWAMOTO, “Charge disproportionate state of BEDT-TTF β ”-salts,” *J. Phys. IV France* **114**, 397–399 (2004).

H. YAMOCCHI, T. HANEDA, A. TRACZ, J. ULANSKI, O. DROZDOVA, K. YAKUSHI and G. SAITO, “Humidity sensitive conductivity of (BEDO-TTF)₂Br(H₂O)₃ as a bulk property,” *J. Phys. IV France* **114**, 591–593 (2004).

B-3) 総説、著書

K. YAKUSHI, K. YAMAMOTO, R. SWIETLIK, R. WOJCIECHOWSKI, K. SUZUKI, T. KAWAMOTO, T. MORI, Y. MISAKI and K. TANAKA, “Spectroscopic studies of charge-ordering system in organic conductors,” *Macromolecular Symposia* **212**, 159–168 (2004).

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, 1997-1998).

日本化学会職域代表 (1995-).

日本分光学会東海支部支部長 (1999-2000).

学会の組織委員

第3, 4, 5, 6, 7, 8回日中合同シンポジウム組織委員(第5回, 7回は日本側代表, 6回, 8回は組織委員長)(1989, 1992, 1995, 1998, 2001, 2004).

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).

学会誌編集委員

日本化学会欧文誌編集委員 (1985-1986).

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2000-2001).

科学研究費委員会専門委員 (2002-2004).

その他

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).

B-8) 他大学での講義、客員

名古屋大学理学部, 「分子機能化学特別講義Ⅱ(分光学的手法による分子導体の電子構造研究法)」, 2004年11月24日-25日.

B-9) 学位授与

鈴木研二, 「Vibrational spectroscopic study of quasi-two-dimensional organic conductors, θ -(BEDT-TTF)₂MM'(SCN)₄ [M = Cs, Rb, Tl; M' = Zn, Co]」, 2004年3月, 博士(理学)

B-10) 外部獲得資金

特定領域研究(A), 「分子性物質の電子相関と電子構造」, 薬師久弥 (1994年-1996年).

特定領域研究(A), 「 π -d電子系分子導体の固体電子物性の研究」, 薬師久弥 (1997年-1997年).

基盤研究(B), 「金属フタロシアニンを中心とする π -d電子系の研究」, 薬師久弥 (1997年-2000年).

特定領域研究(B), 「 π -dおよび π 電子系分子導体の磁性・電気伝導性の研究」, 薬師久弥 (1999年-2001年).

特別研究員奨励費, 「分子性導体における電荷整列現象のラマン分光法による研究」, 薬師久弥 (2001年-2002年).

基盤研究(B), 「分子性導体における電荷整列現象の研究」, 薬師久弥 (2001年-2003年).

特定領域研究, 「分子導体における電荷の局在性と遍歴性の研究」, 薬師久弥 (2003年-2007年).

奨励研究(A), 「顕微赤外共鳴ラマン分光法による種々の分子配列様式をもつ有機伝導体の電荷状態観測」, 山本 薫 (2000年-2001年).

若手研究(B), 「遠赤外反射スペクトルによる二次元電荷整列系の電子構造解」, 山本 薫 (2002年-2003年).

C) 研究活動の課題と展望

電荷整列状態を研究する上で、電荷整列相と超伝導相の関係を明らかにすることは大きな課題である。 θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄は電荷整列相、金属相、超伝導相がどのように現れるかを統一的に理解する上で重要な位置を占めている物質である。今年度、我々は θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄が大きな不均化を示さないことを明らかにした。しかし、 β -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄に僅かな不均化ゆらぎが見えたとの報告もあり、この物質の低温電子相に対する理解はまだ定まっていない。一つの有力な説は電荷フラストレーションによって電荷整列相が抑えられた電子状態と見る説である。この問題については光学伝導度の計算を含む理論的な研究が現在進展しつつある。次年度はこれらの理論と比較できる低エネルギー領域の光学伝導度を丁寧に調べることを計画している。さらに、電荷整列状態と金属相との境界領域にある超伝導相では電荷ゆらぎを媒介とする新しい超伝導機構の理論が提案されている。電荷整列相が超伝導相に隣接している可能性のある物質として β'' -(ET)₄Ga(C₂O₄)₃PhNO₂があるので、この物質のラマンスペクトルの実験を超伝導転移温度の上下で実施することを計画している。

θ -型BEDT-TTFに限らず、分子導体一般に共通する問題として、 β -型BEDT-TTFの高温相の電子状態をどう理解するかという課題がある。現在分かっていることは電荷密度が非常にゆっく(10^{-11} Hz以下)揺らいでいるということである。遅いゆらぎの観測できるNMRでは相転移温度より先かなり高い温度領域で数kHz程度の遅いゆらぎが報告されている。しかし、振動分光法とNMR法で同じものを見ているかどうかはまだ確認されていない。例えば θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ではNMRで観測されている遅いゆらぎが振動分光法では見えていない。両方法とも、ある周波数の窓を通過する信号を見ているだけなので、各温度におけるゆらぎの速さを実時間で観測する必要がある。人手が得られれば、温度ジャンプ法をもちいた時間分解ラマン分光を行いこの速さに関する情報を得たいと考えている。

電荷整列に伴う反転対称性の破れは強誘電的あるいは反強誘電的な状態を引き起こすと考えられる。今年度、誘電率測定装置を立ち上げ、 α -、 β -、 θ -型の代表的な物質の誘電率の温度依存性を測定した。三つとも異なった挙動を示しており、相転移点に向かってゆらぎが発達するという単純な図式では理解できない。この問題をさらに追及することを計画している。ま

た、反転対称性の破れに伴いSHGに大きな変化が期待できる。山本薫助手がこの点に着目し、 α -(ET) $_2$ I $_3$ について実験を行ったところ相転移温度以下で急激なSHG信号の増大を観測した。相転移点以上の温度でも弱いながら信号が見えるなど、不均化のゆらぎに対応するものが観測されており、相転移に伴う電子状態の変化を検出する探針となりうる。次年度は、波長依存性や $\chi^{(2)}$ の絶対値の決定も視野にいれた詳細な実験を計画している。