

3-5 分子集団研究系

物性化学研究部門

薬 師 久 彌（教授）（1988 年 5 月 16 日着任）

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秩序相の研究
- b) 電荷移動を伴う相転移の研究

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、クーロン反発エネルギーを最小にするために、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秩序状態をとる。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。電荷秩序相をもつ物質の中には強誘電性の物質があり、電荷秩序相と隣接する超伝導性は電荷ゆらぎを媒介とする超伝導機構が提案されている。

我々はこのような電荷秩序状態の配列様式と不均化率を振動分光法を用いて研究してきた。本年度は θ 型 BEDT-TTF 塩の相転移温度以上の高温相を電荷に敏感な振動モードを用いて研究した。この高温相は便宜的に金属相とよばれているが、金属とは大きく異なる電子状態であり、振動分光法で眺めると電荷がほとんど止まって見え、空間的に不均一な電荷密度分布をもつ状態に見える。つまり、金属と電荷秩序相の中間に位置する状態である。平行して、 β'' 型 BEDT-TTF 塩の電子状態の研究を行った。 β'' -(BEDT-TTF)₃(HSO₄) と β'' -(BEDT-TTF)₃(ClO₄)₂ は同型の物質で金属絶縁体転移を示す。低温相は電荷秩序状態で、電荷配列は最も近い位置にある BEDT-TTF 分子同士に電荷が集まることを避けるように配列するという単純な考え方で説明できる。この物質の高温相も θ 型 BEDT-TTF 塩程ではないが、局在状態に近い電子状態をとっている。最後に、 β'' -(BEDT-TTF)(TCNQ) においてこれまでと異なる電荷秩序相転移を発見した。この物質は高温相が電荷秩序状態で、170 K 付近で相転移して、 θ 型 BEDT-TTF 塩の高温相に相当する電子状態へ移行する。この相転移は秩序化した電荷の格子が温度を下げることによって融解する量子力学的現象である。さらに温度を降下させると金属性が強くなり、約 20 K 以下でフェルミ液体として振舞うようになる。

- b) イオン結晶であるビフェロセン-(F₄TCNQ)₃ はイオンの価数を変化させる相転移を起こす。この物質の相転移が広い温度範囲で連続的に発現していることに興味を持ち、研究を開始した。昨年度は幅広い相転移の温度領域では高温相と低温相の分域が共存し、この分域の大きさが巨視的な大きさであることを明らかにした。今年度は何故相分離状態が発生するのかについて考察し、低温相が熱励起状態であるとの模型を提唱した。低温相が容易に熱励起されるのは高温相とのエネルギー障壁が低いからで、この低い障壁は分子間距離に鈍感なクーロン力がこの相転移を支配しているからである。

B-1) 学術論文

- T. KUBO, A. SHIMIZU, M. SAKAMOTO, M. URUICHI, K. YAKUSHI, M. NAKANO, D. HIOMI, K. SATO, TAKUI, Y. MORITA and K. NAKASUJI**, “Synthesis, Intermolecular Interaction, and Semiconductive Behavior of a Delocalized Singlet Biradical Hydrocarbon,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 6564–6568 (2005).
- A. KOWALSKA, R. WOJCIECHOWSKI, J. ULANSKI, M. MAS-TORRENT, E. LAUKHINA, C. ROVIRA and K. YAKUSHI**, “Evaluation of Charge Transfer Degree in the Bis(ethylenethio) Tetrathiafulvalene Salts by Raman Spectroscopy,” *Synth. Met.* **156**, 75–80 (2006).
- T. YAMAMOTO, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, “Charge Ordering State of β ”-(ET)₃(HSO₄) and β ”-(ET)₃(ClO₄)₂ by Temperature-Dependent Infrared and Raman Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **73**, 125116 (12 pages) (2006).
- T. TAKAHASHI, K. YAKUSHI and Y. NOGAMI**, “Charge Ordering in Organic Conductors,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051008 (17 pages) (2006).
- M. URUICHI, K. YAKUSHI, H. M. YAMAMOTO and R. KATO**, “Infrared and Raman Study of the Charge-Ordering Phase Transition at ~170 K in a Quarter-Filled Narrow-Band System, β ”-(ET)(TCNQ),” *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 074720 (10 pages) (2006).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- T. YAMAMOTO, M. URUICHI, K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI and A. KAWAMOTO**, “Vibrational Spectra of β ”-(ET)₃X₂ (X = HSO₄, ClO₄) Salts,” *Synth. Met.* **155**, 628–630 (2005).
- I. SHIROTANI, J. HAYASHI, K. TAKEDA, H. KAWAMURA, M. INOKUCHI and K. YAKUSHI**, “Shear Stress Effect on the Absorption Spectra of Organic Thin Films under High Pressure,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **455**, 73–77 (2006).
- K. YABUUCHI, D. KAWAMURA, M. INOKUCHI, I. SHIROTANI, J. HAYASHI, K. YAKUSHI, H. KAWAMURA and H. INOKUCHI**, “Raman Spectroscopic Study of Bis(diphenylglyoximate)metal Complexes under High Pressure,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **455**, 81–85 (2006).
- M. INOKUCHI, Y. SAKKA, K. YABUUCHI, I. SHIROTANI, J. HAYASHI, K. YAKUSHI, H. KAWAMURA and H. INOKUCHI**, “Shear Stress Effect on Thin Films of Molecular Crystals,” *J. Low Temp. Phys.* **143**, 211–214 (2006).
- A. KAWAMOTO, Y. HONMA, K. KUMAGAI, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI**, “Incoherent-Coherent Crossover Behavior of Electron on κ -(BEDT-TTF)₂X System, Probed by ¹³C-NMR and Optical Studies,” *J. Low Temp. Phys.* **143**, 519–522 (2006).
- M. URUICHI, K. YAKUSHI and T. MOCHIDA**, “Phase Separation in the Monovalent-to-Divalent Phase Transition of Biferrocenium-(F₁TCNQ)₃,” *J. Low Temp. Phys.* **143**, 655–658 (2006).
- K. YAKUSHI, K. SUZUKI, K. YAMAMOTO, T. YAMAMOTO and A. KAWAMOTO**, “Unusual Electronic State of Layered θ -(ET)₂X Studied by Raman Spectroscopy,” *J. Low Temp. Phys.* **143**, 659–662 (2006).

B-4) 招待講演

- K. YAKUSHI**, “Infrared and Raman studies of charge ordering in organic conductors,” The 20th international conference on Raman spectroscopy, Yokohama (Japan), August 2006.

B-7) 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 (2002-2006).

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-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」, 葉師久弥 (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」, 葉師久弥 (1997年-1997年).

基盤研究(B), 「金属フタロシアニンを主とする π -d 電子系の研究」, 葉師久弥 (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」, 葉師久弥 (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」, 葉師久弥 (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」, 葉師久弥 (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」, 葉師久弥 (2003年-2007年).

特別研究員奨励費, 「電荷秩序する分子導体における光非線形現象の研究」, 葉師久弥 (2006年-2008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).

若手研究(B), 「伝導性電荷移動錯体の電荷秩序相における非調和分子振動と非線形光学効果」, 山本 薫 (2005年-2006年).

C) 研究活動の課題と展望

θ -型BEDT-TTF 塩の金属相と電荷秩序相の中間的な状態で、電荷のゆらぎが観測されているが、この電荷は短距離秩序をもつクラスターあるいは分域を形成している可能性がある。このゆらぎのサイズや時間スケールは高温相の電子状態を理解する上で重要な情報である。電荷ゆらぎは可視領域の屈折率のゆらぎも引き起こすと考えられるので、光散乱の実験を開始し、最適の条件を探している。

電荷秩序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。今年度は大きな不均化率をもつ β -(DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の研究に着手し、高圧下超伝導転移前後の状態をラマン分光法で研究しつつあるので、来年度はこの研究を完結させ、電荷秩序と超伝導が隣接している電子系の電子相図を完成させる。

電荷秩序系における強誘電的性質についての研究はまだ始まったばかりである。(TMTTF) $_2$ Xにおける誘電率の発散が電荷秩序系における強誘電性の有名な例であるが、この実験では電荷秩序相において巨視的な分極が形成されているという直接的な証拠は得られていない。昨年度、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の電荷秩序相において、14 μ mを基本波とする強い第二高調波の発生を観測した。本年度は吸収スペクトルを測定して二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ を決定したところ、 β -BaB $_2$ O $_4$ (BBO)の40倍に相当する高い値が得られた。この様な大きな $\chi^{(2)}$ はこの物質の電荷秩序相で巨視的な分極が発生していることを強く示唆する。来年度はこの巨視的な分極の分域構造の観測を計画している。巨視的なサイズに分域構造が観測されれば、巨視的な分極が発生していることを証明できる。さらに、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の結晶を高分子膜中で成長させる方法が報告されているので、この高分子膜を用いた第二高調波発生の実験を計画している。室温で電荷秩序相をとる物質も知られているので、室温で第二高調波を発生する高分子膜の作成を目指す。

これまでに報告されている電荷秩序系物質の中で、 β ''-(BEDT-TTF)(TCNQ)は冷却によって電荷秩序相が融解する唯一の物質である。融解温度付近の詳細な赤外・ラマン分光の実験と融解後温度の降下と共に金属へ近づいて過程の赤外・遠赤外分光の実験はバンド充填率1/4の金属的電子状態を理解する上で極めて重要であると考えており、より詳細な実験を進めている。