

電子物性研究部門

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) 電子間のクーロン反撥エネルギーが電子の運動エネルギー利得を上回るとき電子は局在化する。分子導体の多くの物質では両エネルギーが拮抗する境界領域にあるために、電子の局在化に起因する金属・絶縁体転移が数多く観測されている。このような絶縁状態では、クーロン反発エネルギーを最小にするために、電荷分布に規則正しい濃淡が発生する。電荷秩序相をもつ物質の中には反転対称性を失って自発分極を発生する強誘電性の物質がある。また、電荷秩序相を圧力等で壊すと超伝導性が発現する物質がある。このような物質における超伝導の対生成には電荷ゆらぎがかかっているとの提案がある。我々はこのような電荷秩序状態を振動分光法を用いて研究している。本年度は β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の金属絶縁体転移が電荷秩序状態への相転移であることを明らかにした。また、この構造変化を伴う電荷秩序相転移は電気抵抗が上昇に転ずる温度より低いいため、電荷均一な金属状態から、電荷均一な非金属状態を経て、電荷不均一な電荷秩序状態（絶縁体）へと変化することが明らかになった。ラマン分光法を用いて圧力・温度相図を作成したところ、超伝導状態は電荷秩序状態に隣接しているのではなく、電荷均一な非金属状態と接していることが分かった。電荷均一な非金属状態の詳細はまだ良く分かっていないが、異なる配列を持つ電荷秩序状態がフラストレートしながら高速でゆらいている状態ではないかと推測している。強誘電性に関する研究では α -(BEDT-TTF)₂I₃ について非線形分光法を用いた研究を行ってきたが、本年度は SHG 顕微鏡を自作して自発分極をもつ対向分域の観測に成功した。分域の大きさは大きいもので数百 μm 程度ある。主な分域壁は *a* 軸に沿っており、*b* 軸方向に配列した電荷秩序状態と整合している。この実験結果は強い SHG 信号と共に電荷秩序相が強誘電体であることを強く指示している。
- b) イオン結晶であるピフェロセン-(F₄TCNQ)₃ は価数変換相転移を起こす。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。広い温度幅でこのような相分離状態が発生するとき、通常はスピנקロスオーバー錯体やリラクサー強誘電体のように、高温相と低温相の分域はナノメートル以下の非常に小さなサイズをもつ。この物質は 50 度という広い温度範囲でマクロなサイズの相分離状態をとるのが特徴である。何故、このような相分離状態が発現するのか分かっていないが、たとえば結晶内に生ずる大きな歪に原因を求める模型を提唱した。大きな歪は高温相と低温相の体積差が 3% にも及ぶ大きな値をもつために発生すると考えている。

B-1) 学術論文

S. IWAI, K. YAMAMOTO, A. KASHIWAZAKI, H. NAKAYA, K. YAKUSHI, H. OKAMOTO, H. MORI and Y. NISHIO, “Photoinduced Melting of Stripe-Type Charge Order and Metallic-Domain Formation in Layered BEDT-TTF Based Salt,” *Phys. Rev. Lett.* **98**, 09740 (4 pages) (2007).

T. YAMAMOTO, J. EDA, A. NAKAO, R. KATO and K. YAKUSHI, “Charge Ordered State and Frustration of the Site-Charges in $(\text{ET})_3\text{Te}_2\text{I}_6$ and $(\text{BETS})_2\text{Te}_2\text{I}_6$,” *Phys. Rev. B* **75**, 205132 (17 pages) (2007).

M. URUICHI, Y. YUE, K. YAKUSHI and T. MOCHIDA, “Two-Phase Coexistence in the Monovalent-to-Divalent Phase Transition in Dineopentylbiferrocene-Fluorotetracyanoquinodimethane, $(\text{npBifc}-(\text{F}_1\text{TCNQ})_3$), Charge-Transfer Salt,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 124707 (6 pages) (2007).

T. KUBO, Y. GOTO, M. URUICHI, K. YAKUSHI, M. NAKANO, A. FUYUHIRO, Y. MORITA and K. NAKASUJI, “Syntheses and Characterizations of Acetylene-Linked Bisphenalenyl and Metallic-Like Behavior in Its Charge-Transfer Complex,” *Chem. -Asian J.* **2**, 1370–1379 (2007).

B-4) 招待講演

葉師久弥, 「Electronic structure of one-dimensional phthalocyanine conductors: Comparison between $(\text{NiPc})_2\text{AsF}_6$ and $(\text{CoPc})_2\text{AsF}_6$ 」 $d-\pi$ 系の物理と化学に関する研究会, 北陸先端大学, 2007年9月.

葉師久弥, 「赤外・ラマン分光法による α -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ の電荷秩序相転移の研究」基礎研究会「分子性ゼロギャップ物質の新物性」京都大学基礎物理学研究所, 2007年12月.

葉師久弥, 「赤外ラマン分光法による分子導体の電荷秩序状態の研究」東京工芸大学ナノ科学センターナノ科学セミナー, 東京工芸大学, 2007年12月.

B-6) 受賞、表彰

山本 薫, ISCOM2007 (International Symposium on Crystalline Organic Metals, superconductors, and ferromagnets) Poster Prize (2007).

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, 9回日中合同シンポジウム組織委員(第5回, 7回, 9回は日本側代表, 6回, 8回は組織委員長)(1989, 1992, 1995, 1998, 2001, 2004, 2007).

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, 2007–).

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), 「 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主とする 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).

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」 薬師久弥 (2006年–2008年).

基盤研究 (B), 「電荷秩序系を中心とする不均一な電子状態をもつ電荷移動塩の研究」 薬師久弥 (2007年–2009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).

萌芽研究, 「有機伝導体の電子強誘電転移における分域成長の観測と分域壁への光電荷注入」 山本 薫 (2007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相で発生する遅い電荷のゆらぎを観測するために光散乱の実験を試みているが、未だ成功していない。光の波長や温度、また物質を変えて、引き続き最適の条件を探している。

遠赤外用の反射分光法の装置がほぼ立ち上がったので、 α -、 β -、 κ -(BEDT-TTF)₂I₃ の光学伝導度の温度依存性また、懸案の β'' -(BEDT-TTF)(TCNQ) の遠赤外領域の光学伝導の温度依存性を測定し、温度と共に変化する充填率 1/4 の電子系の電子状態を解明することを計画している。

β -(DMBEDT-TTF)₂PF₆ の電荷均一非金属相における速い電荷ゆらぎを観測するためには伝導面の発達した大きな単結晶が必要である。伝導面での光学スペクトル(できれば遠赤外領域まで)とラマン分光法における幅広い 10 meV モードの観測で速い電荷ゆらぎの存在を示唆できると考えている。

従来の強誘電体はその発現機構から BaTiO₃ のようなイオン変位型と NaNO₂ のような秩序無秩序型に大別されている。いずれもイオンの動きが強誘電性発現を担っている。 α -(BEDT-TTF)₂I₃ の強誘電性は電荷秩序化が引き金になっているため、我々は電子強誘電性の可能性が強いと主張している。今後、電子-格子相互作用の役割を明らかにするために遠赤外領域のソフトモードの有無を確認しようと考えている。さらに、非線形分光法を用いて強誘電性を発現する物質の探索も計画している。これに関連して、操作型円二色性 (CD) 顕微鏡を自作して、強誘電分域を観測する手法の開発を計画している。