

## 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と隣接する電子相の研究
- b) 分子導体における電子強誘電性の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

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。我々はこの境界領域に位置する物質の多彩な電子状態を主に振動分光法を用いて研究している。

- a) これまでの数年間蓄積してきた  $\beta'$ -type BEDT-TTF 塩のデータを整理して、電荷不均化率と超伝導発現との関係を局在モデルを用いて精査した。分子配列に由来する不均一なクーロン力によって基底状態近傍に複数の電子配置が発生するが、これらの非等価な電子配置が不均化の原因であると解釈した。この考えによると、僅かなエネルギー差の電子配置間を時間的にゆらいでいる状態が小さな不均化率をもたらす、この小さな（しかしゼロではない）不均化率をもつ状態が超伝導相に隣接していることを見出した。また、本年度より  $\alpha$ -型の BEDT-TTF 塩の電子状態を系統的に調べる研究を開始した。まずバンド幅の狭い  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> の相転移の研究を行い、この物質の低温相が電荷秩序相であることを明らかにした。この他、多数の超伝導体を有する BDA-TTP 錯体の研究も新たに開始し、まず、この分子の基準振動解析を行い、電荷鋭敏モードの帰属を行った。
- b) 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。強誘電性に関する研究では  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> について非線形分光法を用いて第二高調波の観測や対向分極した分域の観測などの研究を行ってきた。本年度は自作した SHG 顕微鏡を用いて新たに  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Br と  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> において自発分極の観測に成功した。前者の物質は  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> に類似しているが、後者の物質では電気抵抗が跳ぶ温度よりかなり低い温度で不均一な強誘電相を示すなど異常な結果が得られた。

B-1) 学術論文

M. TANAKA, K. YAMAMOTO, M. URUICHI, T. YAMAMOTO, K. YAKUSHI, S. KIMURA and H. MORI, "Charge-Ordering Phase Transition in  $\beta$ -(DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> Neighboring on a Superconducting State," *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 024714 (8 pages) (2008).

S. IWAI, K. YAMAMOTO, F. HIRAMATSU, H. NAKAYA, Y. KAWAKAMI and K. YAKUSHI, "Hydrostatic Pressure Effect on Photoinduced Insulator-to-Metal Transition in Layered Organic Salt  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>," *Phys. Rev. B* **77**, 125131 (5 pages) (2008).

**T. YAMAMOTO, H. M. YAMAMOTO, R. KATO, M. URUICHI, K. YAKUSHI, H. AKUTSU, A. SATO-AKUTSU, A. KAWAMOTO, S. S. TURNER and P. DAY**, “Inhomogeneous Site-Charges at the Boundary between the Insulating, Superconducting, and Metallic Phases of  $\beta'$ -Type ET Molecular Charge-Transfer Salts, (ET = bisethylene-dithiatetrafulvalene),” *Phys. Rev. B* **77**, 205120 (14 pages) (2008).

**H. NAKAYA, F. HIRAMATSU, Y. KAWAKAMI, S. IWAI, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI**, “30 fs Infrared Spectroscopy of Photo-Induced Phase Transition in 1/4 Filling Organic Salt,” *J. Luminescence* **128**, 1065–1068 (2008).

**K. YAMAMOTO, S. IWATI, S. BOYKO, A. KASHIWAZAKI, F. HIRAMATSU, C. OKABE, N. NISHI and K. YAKUSHI**, “Strong Optical Nonlinearity and Its Ultrafast Response Associated with Electron Ferroelectricity in an Organic Conductor,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 074709 (6 pages) (2008).

**T. MURATA, G. SAITO, Y. ENOMOTO, G. HONDA, Y. SHIMIZU, S. MATSUI, M. SAKATA, O. DROZDOVA and K. YAKUSHI**, “Complex Formation between a Nucleobase and Tetracyanoquinodimethane Derivatives: Crystal Structures and Transport Properties of Charge-Transfer Solids of Cytosine,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 331–344 (2008).

**K. KUBO, A. NAKAO, Y. ISHII, T. YAMAMOTO, M. TAMURA, R. KATO, K. YAKUSHI and G. MATSUBAYASHI**, “Electrical Properties and Electronic States of Molecular Conductors Based on Unsymmetrical Organometallic-Dithiolene Gold(III) Complexes,” *Inorg. Chem.* **47**, 5495–5502 (2008).

**M. URUICHI, C. NAKANO, M. TANAKA, K. YAKUSHI, T. KAIHATSU and J. YAMADA**, “Infrared and Raman Spectroscopic Study of BDA-TTP [1,5-bis(1,3-dithian-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene] and Its Charge-Transfer Salts,” *Solid State Commun.* **47**, 484–489 (2008).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**I. SHIROTANI, J. HAYASHI, K. TAKEDA, H. KAWAMURA, M. INOKUCHI, K. YAKUSHI and H. INOKUCHI**, “Effects of Pressure and Shear Stress on the Absorption Spectra of Thin Films of Pentacene,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **461**, 111–122 (2007).

**Y. NAKANO, H. YAMOCHI, G. SAITO, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, “Isotope Effect on Metal–Insulator Transition of (EDO-TTF)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (X = P, As) with Multi-Instability of Metallic State,” *Solid State Sci.* **10**, 1780–1785 (2008).

**Y. YUE, C. NAKANO, K. YAMAMOTO, M. URUICHI, K. YAKUSHI and A. KAWAMOTO**, “Charge-Ordering Phase Transition in  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>,” *J. Phys.: Conf. Series* **132**, 012007 (7 pages) (2008).

**A. A. KOWALSKA, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI**, “Ferroelectric Polarization in  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Br Studied by Second-Harmonic Generation Microscopy,” *J. Phys.: Conf. Series* **132**, 012006 (5 pages) (2008).

#### B-4) 招待講演

薬師久弥, 「赤外・ラマン分光法でみた分子導体の電荷秩序状態」分子研ナノフォーラム, 岡崎, 2008年3月.

**K. YAKUSHI**, “Infrared and Raman studies of  $\alpha$ -type BEDT-TTF salts,” International Symposium of Molecular Conductors ISMC2008, Okazaki, July 2008.

山本 薫, 「電子の結晶化で分極する有機強誘電体: その光学非線形性と超高速光応答」分子研コロキウム, 2008年10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

学協会役員等

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).

学会の組織委員等

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, 大学共同利用機関等の委員等

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, 2007-2008).

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) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「物性化学」2008年10月14日-11月25日.

B-10) 競争的資金

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

特定領域研究(B), 「 $\pi$ -dおよび $\pi$ 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

電荷秩序相に隣接する電子相で重要な課題は電荷密度ゆらぎと超伝導の関係で、これまでに我々の研究を含めて超伝導相に電荷密度ゆらぎの発達した電子状態が隣接しているとの研究が発表されているが、まだ電荷密度ゆらぎを直接観測した例はない。ゆらぎを直接観測するにはより局在性の強い物質が有利である。今後は $\alpha$ -型BEDT-TTF 塩における電荷密度ゆらぎと超伝導との関係を調べる方向へ向かう。局在性の強い $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>の遠赤外領域の反射率は広い温度範囲での相転移のゆらぎ現象を示唆している。 $\theta$ -型BEDT-TTF 塩その他の物質の高温相で発生する遅いゆらぎと共通の現象である。このような物質で温度変調反射率の測定を試み、可視領域で十分な反射率変化を確認した後、ゆらぎを観測する手段として動的光散乱法を適用することを計画している。

電荷秩序相の電子状態で残された課題は強誘電相である。現在強誘電相の確定しているのは $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> だけであるので、できるだけ多くの物質で強誘電相を見出すことが重要であるとの視点で研究を進めている。本年度 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Br において強誘電相を発見できたのは有意義であった。ただし、この物質のその他の物性については何も分かっていない。電気、磁気、熱などの基本的な物性を明らかにすべきである。また、同型ではないが類似の構造をもつ $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> において不均一な強誘電相を発見した。巨視的な分極が発生する温度がこの物質の電気抵抗に現れる相転移温度よりかなり低いなど、この物質についてはさらに詳しい研究が必要である。