

## 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

電子間クーロン斥力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) 昨年度より  $\alpha$ -型の BEDT-TTF 塩の電子状態をバンド幅の狭い物質から広い物質まで系統的に調べる研究を開始した。今年度はバンド幅の著しく狭い  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> の相転移の研究を行った。振動分光法、反射分光法、電気抵抗、磁化率の実験を通して、この物質の伝導電子が相転移温度以上でスモールポーラロンのような局在性の強い状態をとっており、ホッピング機構で移動しているが、相転移を境にウィグナー結晶化して電荷秩序状態を形成することを明らかにした。そして、この相転移機構が電荷の秩序・無秩序相転移的な機構でよく理解できることを明らかにした。また、遠赤外 - 近赤外領域の反射率を測定して運動エネルギーを見積もり、他の  $\alpha$ -型の BEDT-TTF 塩と比較して、バンド幅が著しく狭いことを実験的に検証した。
- 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。昨年度に自作した SHG 顕微鏡を用いて、 $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> の SHG 信号を観測し、巨視的な自発分極が形成されることを確認した。今年度はアルゴンガスを圧力媒体とした低圧の顕微圧力セルを作成して、歪みのない状態で SHG マップを観測することに成功し、昨年度観測された不均一な強誘電相が結晶内歪みに由来することを明らかにした。この物質は  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> に比べて相転移に伴う分子変位が小さいことが予想され、より理想に近い電子強誘電体である可能性が高い。

B-1) 学術論文

X. SHAO, P. Y. NAKAO, M. SAKATA, H. YAMOCHI, Y. YOSHIDA, P. M. MAESATO, M. URUICHI, K. YAKUSHI, T. MURATA, A. OTSUKA, G. SAITO, S. KOSHIHARA and K. TANAKA, "Room Temperature First-Order Phase Transition in a Molecular Conductor (MeEDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>," *Chem. Mater.* **20**, 7551–7562 (2008).

Y. YUE, C. NAKANAO, K. YAMAMOTO, M. URUICHI, R. WOJCIECHOWSKI, M. INOKUCHI and K. YAKUSHI, "Charge Order–Disorder Phase Transition in  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>," *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 044701 (10 pages) (2009).

A. SHIMIZU, M. URUICHI, K. YAKUSHI, H. MATSUZAKI, H. OKAMOTO, M. NAKANO, Y. HIRAO, K. MATSUMOTO, H. KURATA and T. KUBO, "Resonance Balance Shift in Stacks of Delocalized Singlet Biradicals," *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 5482–5486 (2009).

N. MORINAKA, K. TAKABAYASHI, R. CHIBA, F. YOSHIKANE, S. NIIZEKI, M. TANAKA, K. YAKUSHI, M. KOEDA, M. HEDO, T. FUJIWARA, Y. UWATOKO, Y. NISHIO, K. KAJITA and H. MORI, “Superconductivity Competitive with Checkerboard-Type Charge Ordering in Organic Conductor  $\beta$ -(*meso*-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>,” *Phys. Rev. B* **80**, 092508 (4 pages) (2009).

Y. ETO, A. KAWAMOTO, N. MATSUNAGA, K. KUMAGAI, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, “Evidence for an Exchange Interaction between Donor and Acceptor Layers in  $\beta'$ -(BEDT-TTF)(TCNQ),” *Phys. Rev. B* **80**, 174506 (2009).

R. ŚWIETLIK, A. ŁAPIŃSKI, M. FOURMIGUÉ and K. YAKUSHI, “Flexibility of Paramagnetic (d<sup>1</sup>) Organometallic Dithiolene Complex [Cp<sub>2</sub>Mo(dmit)]<sup>+</sup> Studied by Raman Spectroscopy,” *J. Raman Spectrosc.* **40**, 2092–2098 (2009).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. NAKANO, H. YAMOCHI, G. SAITO, M. URUICHI and K. YAKUSHI, “Anion Size and Isotope Effects in (EDO-TTF)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub>,” *J. Phys.: Conf. Series* **148**, 012007 (4 pages) (2009).

M. MAESATO, Y. NAKANO, X. SHAO, Y. YOSHIDA, H. YAMOCHI, G. SAITO, A. MOREAC, J. -C. AMELINE, E. COLLET, M. URUICHI and K. YAKUSHI, “Control of Metal–Insulator Transition in (EDO-TTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>,” *J. Phys.: Conf. Series* **148**, 012004 (4 pages) (2009).

H. NAKAYA, Y. TAKAHASHI, S. IWAI, K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI and S. SAITO, “Ultrafast THz Response of Photo-Induced Insulator to Metal Transition in Charge Ordered Organic Conductor  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>,” *J. Phys.: Conf. Series* **148**, 012039 (4 pages) (2009).

#### B-3) 総説，著書

薬師久弥, 「赤外ラマン分光法で観た分子導体の電荷秩序状態」*表面* **47**, 45–56 (2009).

山本 薫, 「電子の結晶化で分極する強誘電体——その光学非線形性と超高速光応答」*固体物理* **44**, 117–125 (2009).

#### B-4) 招待講演

山本 薫, 「光学SHGによる $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の強誘電分極観測」基礎科学研究所研究会「分子導体における質量ゼロのディラック粒子とその新展開」2009年7月.

山本 薫, 「SGH顕微鏡観測による $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>および $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>」分子研研究会「新規な誘電体最前線——電子と強誘電性——」2009年10月.

山本 薫, “Ferroelectric polarization in organic conductors generated by Wigner crystallization of electrons,”理研シンポジウム “Molecular Ensemble 2009,”2009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).

### 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).

### 学会誌編集委員

日本化学会欧文誌編集委員 (1985–1986).

### 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, 「アジア冬の学校」2009年12月3日.

## B-9) 学位授与

Yue Yue, “Spectroscopic study of the charge-ordering phase transition of  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> and  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>,” 2009年9月, 博士(理学)

## B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(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).

文部省科研費特定領域研究(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).

科研費特別研究員奨励費, 「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).

科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究, 「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).

科研費特別研究員奨励費, 「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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

科研費奨励研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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).

科研費萌芽研究,「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).

文部科学省科研費新学術領域研究,「分子自由度が拓く新物質科学」山本 薫 (2009年-2010年).

### C) 研究活動の課題と展望

電荷秩序相に隣接する金属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ある。対称性の高い $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Xでは電荷秩序相で単位格子が2倍に拡大するために、金属相において電荷秩序相の構造子ゆらぎがX線散漫散乱で観測されている。 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Xでは金属相ですでに格子が拡大しているために、構造ゆらぎをX線回折で観測することができず、ゆらぎを観測するのは困難である。しかし、分子の価数に応じて大きく振動数をシフトするC=C伸縮振動を用いれば、電荷秩序に伴う電荷密度ゆらぎを直接的に観測できると考えており、今後はよりバンド幅の広い $\alpha$ -型BEDT-TTF塩における電荷秩序ゆらぎと超伝導との関係を調べる方向へ向かいたい。また、金属相における電荷秩序ゆらぎは伝導電子のコヒーレントな運動を阻害するので、金属特有のドレーデ応答を過減衰状態へと導く可能性が高い。このような観点から、遠赤外領域のドレーデ応答と電荷秩序ゆらぎの関係を実験的に調べてゆく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>,  $\alpha$ -(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>のみである。最後の物質は分子変位の小さい電子強誘電性を示すので、電場による分極反転の実験を試みる。また、化学圧や物理圧を用いて強誘電性の制御をおこない、分極相周辺の相図探索を行う。理想的な電子強誘電体は超高速の光応答や低い閾値電場による分極反転など応用面からの期待がもてる。この物質の巨視的な分極が発生する温度(約160 K)は電気抵抗に現れる相転移温度(約200 K)より40度近く低いなど不明な点があり、この物質についてはさらに基礎的な研究が必要である。