

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) 電荷秩序相に隣接する金属相の電子状態の特徴は電荷密度ゆらぎである。対称性の高い θ -(BEDT-TTF)₂X では、金属相において短距離電荷秩序に由来する構造ゆらぎが X 線散漫散乱で観測されている。 α -(BEDT-TTF)₂X の金属相ではこのような構造ゆらぎを X 線回折で観測することができないが、振動分光法を用いれば、電荷密度の時間度ゆらぎを観測することができる。このような観点から α -(BEDT-TTF)₂I₃ の金属相における電荷密度ゆらぎの相関時間を求めた。そして、相関時間が長い事からこのゆらぎは金属相において様々な配列の短距離電荷秩序が熱励起されている事に由来すると解釈した。この解釈は 遠赤外領域の光学伝導度にドルーデ応答が観測されない事で裏付けられた。この他、 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ の相転移に同位体効果のある事を見出し、この物質でポーラロン効果が働いていることを明らかにした。さらに、電荷秩序状態にある物質の電子遷移に現れる特徴的な窪み (dip) が C=C 伸縮振動の倍音であり、なぜ電荷秩序状態でのみ現れるかを理論的に明らかにした。
- 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。この種の物質は電子が整列する事に起因して自発分極が発生する事から電子強誘電体と呼ばれている。今年度は α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ の SHG 信号を丁寧に測定し直し、相転移温度 210 K より低温の 160 K から自発分極が急速に発達する事を見出した。160 K の異常は比熱でも観測された。また、低温で自発分極が飽和せず、発散する様に振舞う異常な現象を見出した。さらに、圧力と共に二つの相転移温度が融合することも見出した。

B-1) 学術論文

H. NAKAYA, K. ITHO, Y. TAKAHASHI, H. ITOH, S. IWAI, S. SAITO, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, "Terahertz Responses of High-Temperature Metallic Phase and Photoinduced Metallic State in Ferroelectric Charge-Ordered Organic Salt," *Phys. Rev. B* **81**, 15511 (6 pages) (2010).

K. YAMAMOTO, A. KOWALSKA and K. YAKUSHI, "Direct Observation of Ferroelectric Domains Created by Wigner Crystallization of Electrons in α -[bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene]₂I₃," *Appl. Phys. Lett.* **96**, 122901 (3 pages) (2010).

T. MURATA, X. SHAO, Y. NAKANO, H. YAMACHI, M. URUICHI, K. YAKUSHI, G. SAITO and K. TANAKA, "Tuning of Multi-Instabilities in Organic Alloy, [(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]₂PF₆," *Chem. Mater.* **22**, 3121–3132 (2010).

S. HIROSE, A. KAWAMOTO, N. MATSUNAGA, K. NOMURA, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, “Reexamination of ^{13}C -NMR in $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$: Comparison with Infrared Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **81**, 205107 (6 pages) (2010).

Y. YUE, K. YAMAMOTO, M. URUICHI, C. NAKANO, K. YAKUSHI, S. YAMADA, T. HIEJIMA and A. KAWAMOTO, “Non-Uniform Site Charge Distribution and Fluctuation of Charge Order in the Metallic State of α -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$,” *Phys. Rev. B* **82**, 075134 (8 pages) (2010).

K. MURATA, K. YOKOGAWA, K. KOBAYASHI, K. MASUDA, T. SASAKI, Y. SENO, N. R. TAMILSELVAN, H. YOSHINO, J. S. BROOKS, D. JEROME, K. BECHGAARD, M. URUICHI, K. YAKUSHI, Y. NOGAMI and R. KATO, “Field-Induced Successive Phase Transitions in the CDW Organic Conductor HMTSF-TCNQ,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 103702 (4 pages) (2010).

K. KAWAKAMI, T. FUKATSU, Y. SAKURAI, H. UNNO, H. ITOH, S. IWAI, T. SASAKI, K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI and K. YONEMITSU, “Early-Stage Dynamics of Light-Matter Interaction Leading to the Insulator-to-Metal Transition in a Charge Ordered Organic Crystal,” *Phys. Rev. Lett.* **105**, 246402 (4 pages) (2010).

A. SHIMIZU, T. KUBO, M. URUICHI, K. YAKUSHI, M. NAKANO, D. SHIOMI, K. SATO, T. TAKUI, Y. HIRAO, K. MATSUMOTO, H. KURATA, Y. MORITA and K. NAKASUJI, “Alternating Covalent Bonding Interactions in One-Dimensional Chain of Phenalenyl-Based Singlet Biradical Molecule Having Kekule Structures,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 14421–14428 (2010).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

R. MORGUNOV, A. DMITRIEV, A. CHERNENKAYA, K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI and Y. TANIMOTO, “Charge Order–Disorder Phase Transition Detected by EPR in α' -(BEDT-TTF) $_2\text{IBr}_2$,” *Physica B* **405**, S138–S140 (2010).

T. HIEJIMA, S. YAMADA, M. URUICHI and K. YAKUSHI, “Infrared and Raman Studies of α -(BEDT-TTF) $_2\text{MHg}(\text{SCN})_4$ with $\text{M} = \text{K}$ and NH_4 at Low Temperature—the Charge Ordering Fluctuation with Breaking of the Inversion Symmetry,” *Physica B* **405**, S153–S156 (2010).

M. HIGA, R. KONDO, A. MURATA, S. KAGOSHIMA, H. NISHIKAWA and K. YAKUSHI, “Electronic States of Organic Quasi-Two Dimensional Conductor β' -(DODHT) $_2\text{PF}_6$: Charge Ordering and Superconductivity,” *Physica B* **405**, S172–S175 (2010).

Y. YUE, K. YAMAMOTO, C. NAKANO, M. URUICHI, K. YAKUSHI, M. INOKUCHI, T. HIEJIMA and A. KAWAMOTO, “Order–Disorder Type of Charge-Ordering Phase Transition in Narrow-Bandwidth Compound, α' -(BEDT-TTF) $_2\text{IBr}_2$,” *Physica B* **405**, S232–S236 (2010).

T. YAMAMOTO, Y. NAKAZAWA, R. KATO, K. YAKUSHI, H. AKUTSU, A. S. AKUTSU, H. YAMAMOTO, A. KAWAMOTO, S. S. TURNER and P. DAY, “Charge Fluctuation of the Superconducting Molecular Crystals,” *Physica B* **405**, S237–S239 (2010).

K. YAMAMOTO, A. KOWALSKA, C. NAKANO and K. YAKUSHI, “Inhomogeneous Ferroelectric Polarization in α' -(BEDT-TTF) $_2\text{IBr}_2$ Revealed by Second-Harmonic Generation Microscopy,” *Physica B* **405**, S363–S364 (2010).

K. MURATA, K. YOKOGAWA, J. S. BROOKS, A. KISMARAHARDJA, E. STEVEN, M. KANO, Y. SENO, N. R. TAMILSELVAN, H. YOSHINO, T. SASAKI, D. JEROME, P. SENZIER, K. BECHGAARD, M. URUICHI and K. YAKUSHI, “Transport Properties of HMTSF-TCNQ up to 8 GPa and a Novel Hysteresis and Quantum Oscillatory Behavior in Magnetoresistance in Magnetic Field up to 31 Tesla,” *J. Phys.: Conf. Series* **215**, 012064 (5 pages) (2010).

K. TAKEDA, S. SASAKI, J. HAYASHI, S. KAGAMI, I. SJOROTANI and K. YAKUSHI, “X-Ray and Optical Studies of One-Dimensional Bis(dimethylglyoximate)Pd(II), Pd(dmg)₂ at High Pressures,” *J. Phys.: Conf. Series* **215**, 012065 (5 pages) (2010).

T. MURATA, X. SHAO, Y. NAKANO, H. YAMOCHI, G. SAITO, M. URUICHI, K. YAKUSHI and K. TANAKA, “Metal–Insulator Transition of Alloyed Radical Cation Salts, (Me_xEDO-TTF)₂PF₆,” *Physica B* **405**, S45–S48 (2010).

Y. NAKANO, T. NISHI, M. URUICHI, K. YAKUSHI and H. YAMOCHI, “Synthesis, Crystal Structure, and Physical Property of Radical Cation Salt of 2-(thiopyrana-4-ylidene)-4,5-ethylenedithio-1,3-dithiole (TP-EDTT): (TP-EDTT)₂SbF₆,” *Physica B* **405**, S49–S54 (2010).

X. F. SHAO, Y. NAKANO, G. SAITO, K. YAKUSHI, S. KOSHIHARA, K. TANAKA and H. YAMOCHI, “The Effect of a Methyl Group Incorporated in EDO-TTF,” *Physica B* **405**, S75–S78 (2010).

K. MURATA, K. YOKOGAWA, J. S. BROOKS, A. KISMARAHARDJA, E. STEVEN, M. KANO, Y. SENO, N. R. TAMILSELVAN, H. YOSHINO, T. SASAKI, D. JEROME, P. SENZIER, K. BECHGAARD, M. URUICHI and K. YAKUSHI, “Successive Bi-Stable Quantum Phases in HMTSF-TCNQ Induced by Field-Sweep,” *Physica B* **405**, S111–S112 (2010).

K. KODAMA, M. KIMATA, Y. TAKAHIDE, T. TERASHIMA, H. SATSUKAWA, A. HARADA, K. HAZAMA, S. UJI, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, “Non-Linear Current–Voltage Characteristics in α -(BEDT-TTF)₂I₃,” *Physica B* **405**, S176–S178 (2010).

Y. NAKANO, Y. MISAKI, M. URUICHI, K. YAKUSHI and H. YAMOCHI, “Charge Disproportionation in Semiconducting θ -Type Salt of BTM-TTP,” *Physica B* **405**, S198–S201 (2010).

B-3) 総説, 著書

K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, “Second-Harmonic Generation Study of Ferroelectric Organic Conductors α -(BEDT-TTF)₂X (X = I₃ and I₂Br),” in *Molecular Electronic and Related Materials—Control and Probe with Light*, T. Naito, Ed., Transworld Research Network; Kerala, 185–201 (2010).

B-4) 招待講演

K. YAKUSHI, “Charge-ordering phase transition in α' -(BEDT-TTF)₂I₂Br₂,” ISSP-MDF “Spin-related phenomena in organic materials,” Kashiwa (Japan), July 2010.

K. YAKUSHI, “Charge-ordering phase transition in α' -(BEDT-TTF)₂I₂Br₂,” 10th Japan–China Joint Symposium, “Conductive and photo-conductive organic solids and related phenomena,” Kyoto (Japan), October 2010.

山本 薫, 「電荷秩序による有機導体の強誘電相転移」日本物理学会第65回年次大会, 岡山, 2010年3月.

山本 薫, 「 α' -(BEDT-TTF)₂I₂Br₂ 塩の強誘電体転移に対する圧力効果」研究会「相関電子系における電荷秩序と誘電異常」東京, 2010年11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, 10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, 2010).

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物理学研究科, 「物性化学」2010年10月-11月.

B-10) 競争的資金

科研費特定領域研究(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).

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).

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).

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).

科研費基盤研究(C), 「分子導体における電荷密度ゆらぎの研究」薬師久弥 (2010年-2013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).

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).

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).

科研費新学術領域研究「分子自由度が拓く新物質科学 (公募研究)」 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂における電子型強誘電相の不均一分布」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高伝導相の電子状態を特徴づけているのは電荷密度ゆらぎである。電荷に敏感なC=C伸縮振動モードの線形を解析するとによりサイト電荷の時間ゆらぎの相関時間を知ることができるが、二つの系統の物質があることが分かってきた。一つは α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂に代表される局在性の強い物質で、個別的に運動するスモールポーラロンのサイト間ホッピングによって理解する事ができる。相転移温度の同位体効果はスモールポーラロンを強く示唆する実験事実であるので、この方向を裏付ける実験が重要である。もう一つは α -(BEDT-TTF)₂X₂に代表される遍歴性の強い物質で、金属相における相関時間はバンド充満率 1/4 の拡張ハバードモデルにおける電荷相関関数 $C(q, \omega)$ の相関時間と対応させる事ができる。このような観点からこれまでの電荷秩序系物質の金属相の電子状態を統一的に理解する道が開けると考えている。

電荷秩序相の電子状態で残された課題は強誘電性である。現在強誘電性の確定しているのは α -(BEDT-TTF)₂I₃, α -(BEDT-TTF)₂I₂Br と α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ のみである。これらの物質は電子の配列が自発分極を発生する電子強誘電性として認知されつつある。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。さらに、室温付近で電荷秩序相をとる物質も多数あることから、室温における電子強誘電体の発見が期待できる。この他、一軸圧によって強誘電相を崩壊させる事により、低温における超伝導の発現が期待される。