

## 3-5 分子集団研究系

### 物性化学研究部門

#### 薬 師 久 彌（教授）

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整列相転移の研究

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、電子の局在化に伴い、電子のいる所といない所ができ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整列状態をとる。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。我々はこのような物質を振動分光法を用いて研究し、以下のような結果を得た。均一な電荷分布をもつ状態から電荷整列状態へ電子相が変化するとき、分子のもつ電荷に比例して振動数をシフトする振動バンドが劇的に変化する。また、振電相互作用の大きな振動モードを解析することにより、整列する電荷の対称性を知る事ができる。さらに、線形を解析することにより、遍歴的、局在的、あるいはその中間の状態を赤外・ラマン分光法により識別できる。この方法を用いて一連の分子導体の相転移の研究を系統的に行っている。

(i)振電相互作用によるモードの分裂：BEDT-TTF分子には二つのラマン活性なC=C伸縮振動モードがあり、それらの振動数は両方とも分子上の電荷（価数）に敏感であるが、振電相互作用の結合定数には大きな違いがある。電荷整列状態では分子上の電荷の違いでモードの分裂が起こるが、この他に振電相互作用を通してさらに大きなモードの分裂が起こる。結合定数の違いを反映して、結晶中では二つのC=C伸縮振動の分裂の仕方は大きく異なる。本年度は4分子クラスターに振電相互作用を取り入れた模型計算を行い、結合定数の違いによって分裂の仕方が大きく異なることを理論的に明らかにした。これは実験結果と良くあっている。

(ii)θ-型BEDT-TTF電荷移動塩：(iia)θ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>TlZn(SCN)<sub>4</sub>に斜方晶系と単斜晶系の多形が存在することを見出した。両物質とも電荷整列を伴う相転移を起こすが、斜方晶系では他の斜方晶系θ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Xと同様に横縞型の電荷配列をもつものに対し、単斜晶系の物質では斜め縞型の電荷配列をもつことを示した。斜め縞型の電荷配列が発見されたのはこの物質が初めてである。(iib)θ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(CN)[N(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>はθ-型BEDT-TTF塩の相図で最もバンド幅が狭いと考えられている。この物質も横縞型の電荷配列を示すことを明らかにした。(iic)θ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub>は最もバンド幅の狭いθ-型BEDT-TTF塩の相転移点以上の電子状態は通常の金属とは異なる。ν<sub>2</sub>バンドの線形と位置からこの電子状態は電荷がその価数を変化させながら、一つのサイトから隣のサイトへ拡散的に動いている状態であろうと考えている。

(iii)β"-型BEDT-TTF電荷移動塩：β"-(BEDT-TTF)<sub>4</sub>M(SCN)<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O (M = Ni, Pd, Pt)は高圧下で超伝導を示す物質であり、電荷整列状態と超伝導状態とが相を接している可能性のある物質群である。この型の物質の電子相を調べる目的でより単純な構造をもつβ"-(BEDT-TTF)<sub>3</sub>(ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の相転移を赤外・ラマン分光法で調べ、局在化に伴って電荷と結合の再配列が発生していることを明らかにした。この型の物質の相転移の機構についてはこれまで確定した説がなかったが、我々は電荷整

列を伴う相転移であることを実験的に確定した。

(iv)(DI-DCNQI)<sub>2</sub>Agの電子状態:(DI-TCNQI)<sub>2</sub>Agはウィグナー型の電荷整列状態が提唱された最初の物質である。この物質の単結晶の偏光赤外、偏光ラマンを高圧・低温下で徹底的に調べ、この相転移は構造相転移であるとの結論を得ている。本年度はパイロニックバンドの理論的な研究とC=C振動領域の赤外活性バンドの観測を行った結果、NMRと同様な電荷の不均化がある事が分かったが、この不均化した電荷はNMRの予言する対称性と異なる電荷分布をもつ。

(v)β<sup>+</sup>-(BEDT-TTF)(TCNQ)の赤外・ラマン分光:θ型のBEDT-TTF塩の高温相のラマンスペクトルはバンド幅に応じて系統的に変化する。β<sup>+</sup>-(BEDT-TTF)(TCNQ)は温度を変えることによってこの系統的な赤外・ラマンスペクトルの変化を一つの物質で再現することを見出した。温度を下げるにより実効的な移動積分が増大することにより、サイト間のホッピング速度が速くなり、運動による先鋭化で説明できる線形に変化してゆくものと考えている。

#### B-1) 学術論文

**O. DROZDOVA, K. YAKUSHI, Y. MISAKI and K. TANAKA**, “Optical Study of Two-Dimensional Organic Metal (EO-TTP)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> (EO-TTP = 2-(4,5-Ethylenedioxy-1,3-Dithiol-2-Ylidene)-5-(1,3-Dithiol-2-Ylidene)-1,3,4,6-Tetrathia-Pentalene),” *J. Solid State Chem.* **168**, 497–502 (2002).

**M. MENEGHETTI, C. PECILE, K. YAKUSHI, K. YAMAMOTO, K. KANODA and K. HIRAKI**, “Study of the Phase Transitions of (DI-DCNQI)<sub>2</sub>M (M = Ag, Li, Cu) through the Analysis of the Temperature Dependent Vibronic and Vibrational Infrared Absorptions,” *J. Solid State Chem.* **168**, 632–638 (2002).

**P. TOMAN, S. NESPUREK and K. YAKUSHI**, “Electronic States and Infrared Spectroscopy of Nickel and Cobalt Phthalocyanines: *Ab Initio* Calculations for the Neutral and Cation State,” *J. Porphyrins Phthalocyanines* **6**, 556–562 (2002).

**R. WOJCIECHOWSKI, K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI, M. INOKUCHI and A. KAWAMOTO**, “High-Pressure Raman Study of the Charge Ordering in α-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>,” *Phys. Rev. B* **67**, 224105 (11 pages) (2003).

**R. SWIETLIK, A. LAPINSKI, L. OUAHAB and K. YAKUSHI**, “Charge Ordering in the κ-Phase BEDT-TTF Salts with Co(CN)<sub>6</sub> and Fe(CN)<sub>6</sub> Anions Studied by Infrared and Raman Spectroscopy,” *C. R. Acad. Sci. (Paris) Chimie* **3/6**, 395–403 (2003).

**I. SHIROTANI, J. HAYASHI, K. HIRANO, H. KAWAMURA, M. INOKUCHI, K. YAKUSHI and H. INOKUCHI**, “Shear Stress Effects on Electronic Spectra on the One-Dimensional Bis(diphenylglyoximate)metal(II) Complexes, M(dpg)<sub>2</sub>[M = Ni and Pt] under High Pressure,” *Proc. Japan Acad.* **79**, Ser B, 267 (2003).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**O. DROZDOVA, K. YAKUSHI, H. YAMACHI, G. SAITO and D. B. TANNER**, “Infrared study of the properties of the normal (metallic) phase of κ-(ET-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cu(CN)[N(CN)<sub>2</sub>],” *Synth. Met.* **133-134**, 119–121 (2003).

**T. MIZUTANI, M. TOKUMOTO, T. KINOSHITA, J. S. BROOKS, Y. UWATOKO, O. DROZDOVA, K. YAKUSHI, I. TAMURA, H. KOBAYASHI, T. MANGETSU, J. YAMADA and K. ISHIDA**, “Effect of uniaxial strain in organic superconductor κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>,” *Synth. Met.* **133-134**, 229–231 (2003).

**K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI, K. MIYAGAWA, K. KANODA, A. KAWAMOTO, J. YAMAURA and T. ENOKI**, “Vibrational spectra of BEDT-TTF based 2D charge ordering systems,” *Synth. Met.* **133-134**, 269–272 (2003).

- O. DROZDOVA, K. YAKUSHI, A. OTA, H. YAMACHI and G. SAITO**, “Spectroscopic study of the [0110] charge ordering in (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>,” *Synth. Met.* **133-134**, 277–279 (2003).
- K. YAKUSHI, K. YAMOMOTO, J. OUYANG, M. SIMONYAN, C. NAKANO, Y. MISAKI and K. TANAKA**, “Charge ordering and phase transition in  $\theta$ -(BDT-TTP)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>,” *Synth. Met.* **133-134**, 287–289 (2003).
- T. YAMAMOTO, H. TAJIMA, R. KATO, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, “Thermoelectric power and Raman spectra of (Me<sub>2</sub>DCNQI)<sub>2</sub>Cu<sub>x</sub>Li<sub>1-x</sub>,” *Synth. Met.* **133-134**, 291–292 (2003).
- M. URUICHI, K. YAKUSHI, T. SHIRAHATA, K. TAKAHASHI, T. MORI and T. NAKAMURA**, “Characterization of quasi-1D conductors, (BDTFP)<sub>2</sub>X(PhCl)<sub>0.5</sub> (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>),” *Synth. Met.* **133-134**, 407–409 (2003).
- K. TAKEDA, I. SHIROTANI and K. YAKUSHI**, “Insulator to metal transition and electronic spectra of bis(1,2-benzoquinone dioximato)-platinum(II), Pt(bqd)<sub>2</sub> at high pressure,” *Synth. Met.* **133-134**, 415–416 (2003).
- K. SUZUKI, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI**, “Charge ordering in  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub> TlM(SCN)<sub>4</sub> (M = Co and Zn) studied by vibrational spectroscopy,” *Synth. Met.* **135-136**, 525–526 (2003).
- K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI, K. HIRAKI, T. TAKAHASHI, K. KANODA, M. MENEGHETTI and C. PECILE**, “Charge distribution and molecular arrangement in (DI-DCNQI)<sub>2</sub>Ag studied by high-pressure vibrational spectroscopy,” *Synth. Met.* **135-136**, 563–564 (2003).
- K. YAKUSHI, R. SWIETLIK, K. YAMAMOTO, T. KAWAMOTO, T. MORI, Y. MISAKI and K. TANAKA**, “Charge disproportionation in the charge-transfer salts of TTP,” *Synth. Met.* **135-136**, 583–585 (2003).
- R. WOJCIECHOWSKI, K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI and A. KAWAMOTO**, “Raman study of charge disproportionation in  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>,” *Synth. Met.* **135-136**, 587–588 (2003).

#### 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).
- 日本化学会職域代表 (1995-).
- 日本分光学会東海支部幹事 (1997-1998).
- 日本分光学会東海支部支部長 (1999-2000).

##### 学会誌編集委員

- 日本化学会欧文誌編集委員 (1985-1986).

##### 学会の組織委員

- 第3, 4, 5, 6回日中共同セミナー組織委員(第5回, 6回, 7回は日本側代表)(1989, 1992, 1995, 1998, 2001).
- 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 (2002-2003).

##### その他の委員

- 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).

### C) 研究活動の課題と展望

現在最終段階にきている $\theta$ -型BEDT-TTF塩の電子相図に対する統一的理解を完成させるのが第一の課題である。電荷整列に関係した課題は大きな広がりをもっているが、当面以下の三つの課題を念頭において研究を進める。分子導体において広くみられる電荷の局在性と遍歴性の中間に位置する状態を明らかにする。この中間状態はいわゆるbad metalに対応しており、電子の整列した電子固体とフェルミ液体の中間に位置していると考えられる。この状態は電気抵抗がほとんど温度に依存しない領域に現れ、ラマン散乱には電子密度に強い不均化のゆらぎが現れる。運動による先鋭化模型を用いた計算では2サイト間の飛び移りの速さは10 psよりも遅いと見積もられる。相転移温度以下からの温度ジャンプ法により実時間でこの速さを観測することを試みる。格子変形のダイナミクスも見えてくるかもしれないと考えている。電荷整列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。 $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$ M(SCN) $_4$ ·H $_2$ O (M = Ni, Pd, Pt)がこれらの候補となりうるので、今年度から実験を開始した。今後は常圧下の実験を終了させるとともに、高圧力を用いてこれらの物質の電荷整列相がどのように壊れてゆくかを調べる。電荷整列に伴う反転対称性の破れは強誘電的な状態を引き起こすと考えられる。点電荷近似による粗い計算では $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の単位格子は1デバイ程度の永久双極子を発生する。これは電子が担う変移型の強誘電性であり、従来のイオンの変位による強誘電性と異なる性質をもつことが期待される。今後、相転移点近傍の強誘電性ゆらぎを誘電率の実験で観測することを試みる。