

# 物性研だより

第46巻  
第2号

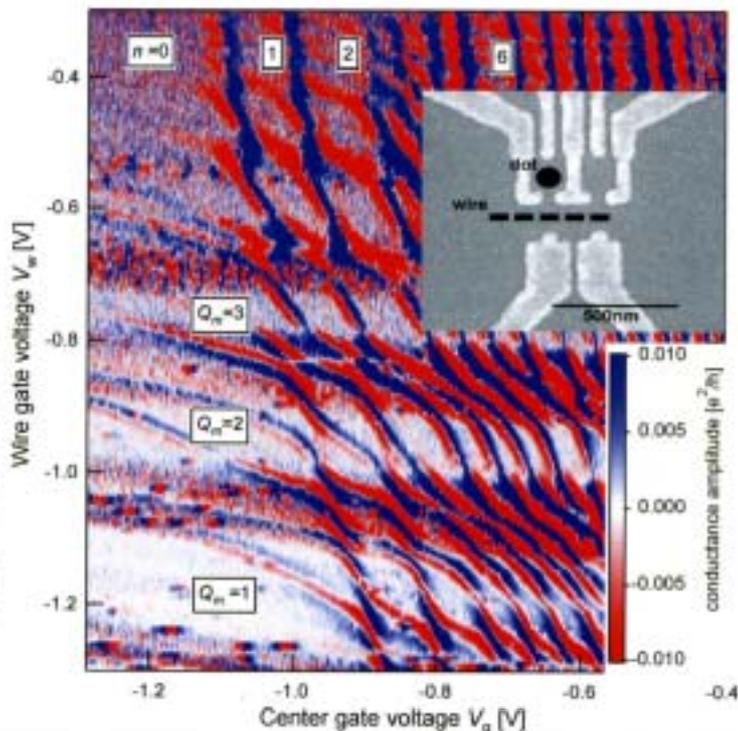
2006年7月

目次

- 1 量子ドットを含む系のコヒーレント伝導…………… 勝本信吾
- 9 物性研での研究について…………… 渡辺真仁
- 13 外国人客員所員を経験して  
Ara SEDRAKYAN  
Christoph JANOWITZ
- 物性研究所短期研究会報告
- 15 ○有機物質のナノ電子物性
- 51 ○特異物性発現を担うフォノンの研究における新展開
- 69 物性研究所談話会
- 物性研ニュース
- 71 ○人事異動
- 72 ○東京大学物性研究所教員公募の通知

編集後記

側面に量子ドットを結合させた量子細線の伝導度(ベースからの変化分)を量子細線自身のゲート電圧  $V_w$  と量子ドットのゲート電圧  $V_d$  の関数としてカラープロットしたもの。縦方向に流れている赤青2色の線がクーロンピークの所で生じているFano効果。振動が大きくなっている横向きの帯が階段のプラトー間の遷移領域。挿入図は試料の電子顕微鏡写真。



東京大学物性研究所

ISSN 0385-9843



# 量子ドットを含む系のコヒーレント伝導

ナノスケール物性研究部門 勝本 信吾

## 1 はじめに

以前に関連テーマで報告を「物性研だより」に書いてから3年余が経過した[1]。その中で、「Fano-近藤効果の実験的観測を目指している」と書いたが、幸いにしてこれを達成することができ、また、各方面の協力を得て物理的な理解も深まってきたので、ここで再び報告申し上げたい。この間、関連する解説記事が多数この「物性研だより」にも発表されたので[2]、3年前の記事と併せてご覧いただくとありがたいが、ここでも話の発端から一通りの解説を試み(多少の繰り返しは避けがたいが)、理解の助けとしたい。「研究室だより」のつもりで書き始めたため、我々の試行錯誤についても簡単に触れているが、ご寛願したい。

## 2 量子ドットのコヒーレント伝導

量子ドットは、(多くの場合人工的に)固体中に電子のゼロ次元量子閉じこめ構造を作ったもので、状態が空間的に局在するという意味で原子と同じであることから人工原子とも呼ばれる。量子ドットに連続したエネルギー準位(バンド)を持つ電極を接続して電気伝導を調べることを考える。電子はフェルミエネルギーでドットに入射し、反射または透過する。この際、ドット内でエネルギー緩和等を起こさずにこれらの過程が進めば、これらはすべて純粋状態の量子力学で記述することができ、すなわちコヒーレントな過程である。これに対して第ゼロ近似としてドットを取り囲む(格子振動、他の電子など)膨大な自由度をとりあえず無視して考えると、真空中に局在した閉じこめポテンシャルがある場合の典型的なポテンシャル散乱問題と見てしまうことができる。

真空中の散乱実験では多くの場合入射波のエネルギーを変化させるが、固体中の量子ドットの場合、多くの場合入射波はフェルミ準位に固定されており、ドットの共鳴エネルギー位置をゲート電圧によって変化させることが行われる。実験では前方散乱振幅が電流として検出される。前方散乱は、ドットを通過する際の様々な伝導チャネルの透過振幅と相互の間の量子干渉によって決まっている。3次元空間での散乱では、ポテンシャルを通過する散乱波と周囲を迂回する直接波との間に干渉が生じる。簡単のため、ポテンシャルの共鳴エネルギーを $\epsilon_0$ とし、入射波動関数 $\psi_{in}$ のエネルギーを $\epsilon$ とすると、透過波動関数 $\psi_{out}$ に対して $\psi_{out} = \alpha \psi_{in}$ で定義される複素透過率 $\alpha$ は一般に

$$\alpha = \frac{\gamma}{(\epsilon - \epsilon_0) + i\gamma} \quad (1)$$

と表される。 $\gamma$ は共鳴準位の幅を表す量である。 $\epsilon_0$ を変化させると<sup>1</sup>、量子ドットを透過する波の位相シフトは図1(a)のように、共鳴エネルギー付近で急速に $\pi$ だけ変化する。

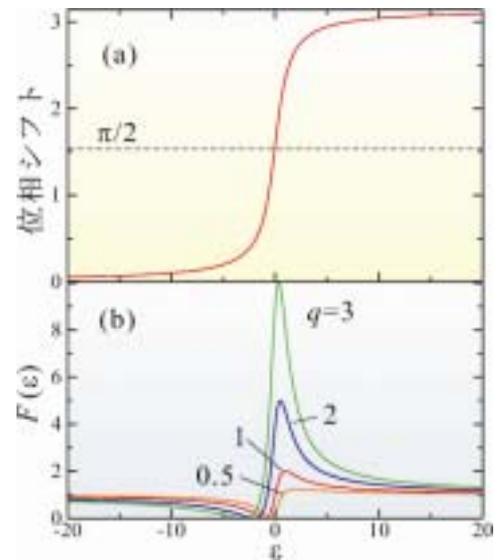


図1: 共鳴の幅 $\Gamma$ で規格化した、共鳴位置( $\epsilon_0$ )をゼロに取った入射粒子のエネルギー( $\epsilon$ )  $\epsilon_n = (\epsilon - \epsilon_0)$ に対する、(a) 位相シフトの変化、(b) 透過率に比例する量 $F$ (式(2)の右辺)。

<sup>1</sup>実験では $\epsilon_0$ が変化するわけだが、相対値のみが問題になるので、変数はどちらでも良い。

従って、この透過波と迂回波が干渉するような系では共鳴エネルギー前後で干渉の様子は大きく変化する。多重散乱の効果すべてを取り入れると、この  $\pi$  だけの变化の間に、図 1(b) のように前方散乱確率が共鳴ピークと反共鳴のゼロ (完全反射) とが生じ、

$$G(\epsilon_n) \propto \frac{(\epsilon_n + q)^2}{1 + \epsilon_n^2}, \quad \epsilon_n \equiv \frac{2(\epsilon - \epsilon_0)}{\Gamma} \quad (2)$$

のような透過線形を生じる。ここで、 $G$  は透過確率に比例する量で、電気伝導系では Landauer 公式から比例係数により系のコンダクタンスとすることもできる。透過確率に (2) のような特徴的な線形が現れる現象を Fano 効果と呼ぶ。 $q$  は、干渉系の特性によって決まるパラメーターで、Fano パラメーターと呼ばれる。

典型的な量子ドット回路では、真空中の散乱問題と異なり、ドットに電極が 2 点で接しており、ドット以外を通る経路が存在しないため、1 次のオーダーでは Fano 効果は生じない。明示的に Fano 効果を生じさせるためにはドットの外部に干渉回路を用意する必要がある。メゾスコピック系で最もポピュラーなものは、図 2(a) に示した AB リングである。

より簡単な構造として、(b) に示した「T 字配置」(マイケルソン型)あるいは「側面結合」の干渉計がある。

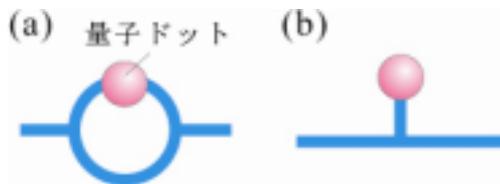


図 2 : 量子干渉計の模式図。(a)量子ドットを AB リングに埋め込んだ系。(b)量子ドットを量子細線の横に配置した(逆)T 字型配置

### 3 AB リング+量子ドット系の Fano 効果と「強結合」準位の影響

#### 3.1 実験系

このような系を実際に用意するため、AlGaAs/GaAs のヘテロ接合 2 次元電子系を使用した。量子ドットの形成法は様々であるが、エッチングによる物理的な削り出しと、表面に形成した微細ゲート電極から広がる空乏層を使用するのが一般的である。図 3(a) のラップゲート法はゲート間の静電結合が小さく、独立した制御に適している。一方、図 3(b) のようにゲートだけでドットを形成する方法は、独立性は低い一方、後で見るように電子数の少ない領域での実験に適している。

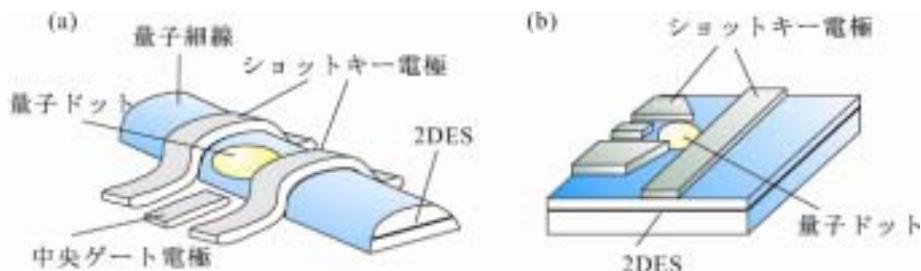


図 3 : (a)ラップゲート方式を用いた量子ドットの形成法。2DES はヘテロ接合 2 次元電子系。(b)通常のショットキーゲートを用いた横型量子ドットの形成法。

#### 3.2 AB リング系での Fano 効果

図 4 の挿入図に示した試料の伝導度に現れた Fano 効果の例が同図中のデータである[3]。このような人工系での実験の利点の一つは、様々な物理パラメーターを制御できることであり、図にも示したように例えば磁場によって AB 位相を制御し、干渉の符号を変えることで、Fano パラメーターを変化させることができる。

前節の説明からもわかるように、Fano パラメーター  $q$  の符号は、ドットを通過する電子波の位相シフトがどのように変化するか ( $0 \rightarrow \pi$  か、 $\pi \rightarrow 2\pi$  か) に依存し、従って電子がドットを通過する際に通る局在準位のパリティに依存する。ところが、実験的には、実際図 4 でも連続する 2 つのピークで同符号の  $q$  が現れているが、多数の連続する Coulomb ピークに対して同符号の  $q$  が現れることが、多くの場合観測される。この結果は、単純には同パリティの準位が多数連続し

て現れることを意味するが、それは物理的には非常に考えにくいことである。一方、イスラエル Weizmann 研究所の 4 端子素子を用いた実験でも、ほとんどすべての Coulomb ピークで位相シフト変化が同方向になるという結果が得られている[4]。

これを説明するためにいくつかの理論が発表されたが、その多くは、「強結合準位」の存在を仮定していた。強結合準位は単にドットの局在ポテンシャル問題を解いて固有状態を導いた段階では他の状態と何ら変わりはないものであるが、伝導系においては「電極」が付くために状態間に大きな差が生じる。すなわち、2 箇所電極部分にたまたま大きな確率振幅を持つ状態はそうでない状態に比べて電極間の透過確率が桁違いに大きくなりうる。このように電極との結合が強い状態は、状態の幅  $\Gamma$  も他より非常に大きくなる。このような少数の状態を「強結合状態」他を「弱結合状態」と呼ぼう。従って電極も含めた系においては他の状態との混合も大きくなるばかりでなく、特に他の状態が電極のフェルミ面と共鳴状態にある時 (Coulomb ピーク) の伝導において、電極間の透過複素振幅を決める遷移マトリクスはこの強結合状態からの混じり込みの成分で決まってしまう。すなわち 1 つの強結合状態のまわりの共鳴ピークでの伝導のパリティはこの強結合状態に支配されることになる。ドットと電極との結合強度がそれほど強くない状態では、強結合状態の存在だけでは同パリティのピークが連続することを説明することはできない。電子間相互作用を考慮すると、クーロンピーク付近では同一の状態が常にフェルミ面付近に停留する「状態ホバリング」などのいくつかのアイデアが考えられている。

我々は、強結合状態の影響が明確な形で出ると期待される、電極との結合が強くて解放型のドットにやや近い状況で強結合状態の存在を実験的に証明することを企画した。ちょうど、産総研中西氏らと理論的な議論を進めており、その理論計算結果[5]を参考に、ここでも Fano 効果を利用することを考えた。これは、外部干渉回路のない量子ドットにおいて Fano 効果が観測されるという実験事実に対して説明を与えることにもなる。すなわち、強結合状態を仮想的に通過する伝導 (いわゆるコトンネリング) が強い状態では、外部干渉回路がない量子ドットでも実質 2 チャネル (強結合状態チャネル+弱結合状態共鳴チャネル) の伝導があるのと同じである。この 2 チャネルをピックアップして干渉 (共鳴) を考えれば、Fano 効果が生じて不思議ではない。

この時、量子ドットを通したコンダクタンスおよび式(2)の  $q$  は次のように変化すると考えられる。まず、強結合状態の仮想通過によるコトンネリングは、クーロン共鳴振動のバックグラウンドとして働くので、強結合準位位置をピークとした緩やかな振動をするはずである。ひとつの共鳴ピークを通過する際の位相シフトの変化の方向 (パリティ) はその位置に近い強結合状態のパリティに従属する。強結合状態のパリティはおおよそ交互に変化すると考えると、結局共鳴ピークのパリティはバックグラウンド振動の谷付近で変化する。一方、干渉の相手である強結合状態を通した位相シフトは、バックグラウンド振動の頂点付近で式(1)に従って  $\pi$  だけ急速に変化する。 $q$  の符号は全体として干渉の符号によって変わるため、以上よりバックグラウンド振動の頂点と谷の両方で  $q$  の符号が変化すると予想される。

図 5 に実験結果を示す。予想通り、ややイレギュラーなバックグラウンド振動が現れ、クーロン振動に Fano 効果特有の歪みが現れている。それぞれの線形に式(2)をフィットして  $q$  を求めると、歪みの向きに従って図の上に示したように  $q$  の符号がバックグラウンド振動の頂上と谷の両方で振動する様子が明瞭に見られた[6]。

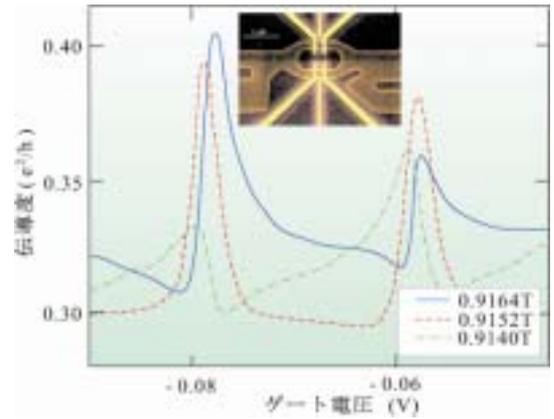


図 4: AB リングにラップゲート式の量子ドットを埋め込んだ系 (挿入図はその走査電子顕微鏡写真。黄色い部分が金属ゲート) に現れた Fano 効果。伝導度がゲート電圧に対して、図 1(b) にあるように特徴的な線形を示している。

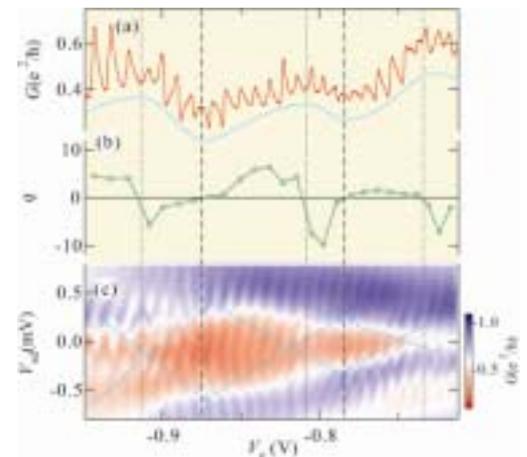


図 5: (a) 開放型量子ドット領域との境界付近の量子ドットのクーロン振動 (赤線)。ベースラインがゆるやかに振動している。青い線はベースラインの視線補助。こまかなクーロン振動はいずれも Fano 歪を伴っている。(b) Fano 線形にフィットして得られた Fano パラメータ  $q$  を (a) と同じゲート電圧の関数として表したものの。(c) 伝導度を、ゲート電圧とソース・ドレイン電圧の平面にカラープロットしたもの。細長く縦に伸びているのはいずれもクーロン・ダイヤモンド。(a) の青い線のピーク付近でダイヤモンドの縦の幅は小さく、ディップ付近で大きくなっていることがわかる。

ドット内のオンサイト相互作用によるクーロン閉塞(ブロッケード)は、ソースドレインバイアス電圧  $V_{sd}$  とゲート電圧  $V_g$  の両方に対して変化し、ブロッケード領域を  $V_{sd}$  と  $V_g$  の平面に対して描くと、菱形(クーロン・ダイヤモンド)となる。その大きさは、オンサイト相互作用を静電容量近似すると、図にも示したようにドットの自己容量  $C_0$  と、ソースドレイン容量  $C$  で決まる。ここで、強結合状態は、このように電極との結合が強い領域ではドット外にもかなり広がっていると考えられ、従って強結合状態からの混じりが大きいほど有効容量は大きくなる。すなわち、バックグラウンド振動の谷ではダイヤモンドは大きくなり山では小さくなると期待される。測定結果は図 5(c)で、予想通りの結果が見られた。

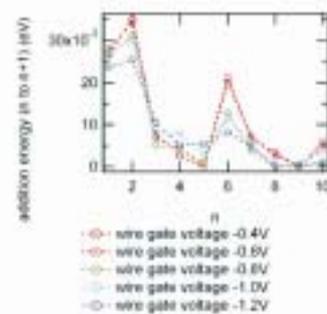
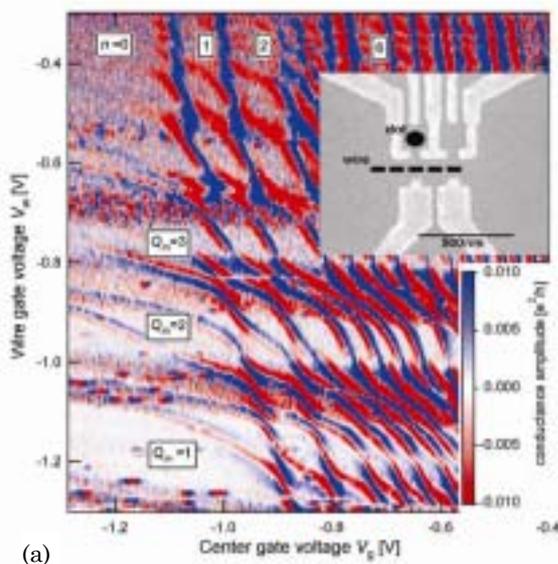
以上で強結合状態の存在を実験的に確認することができ、外部回路のない単一のドットで Fano 効果が現れる理由も解明できた、という予想して実験してその通りの結果が得られたように聞こえるが、実際の研究の過程は全く異なるものであったことを白状しておく。全く異なる目的で実験を始め、わけのわからない結果が出たと思って困り、色々とシミュレーションをしては悩んだ末に上に述べた考え方でデータを統一的に説明でき、その時初めて「実験の意味・目的」もわかったのであった。

#### 4 T 字配置干渉計と少数電子量子ドット

2次元電子系を Schottky ゲートで切り出して作るいわゆる横型量子ドットにおいては、電子数を減らしてゼロ近くまでにした時の伝導は測定困難と考えられている。これはドットサイズを小さくするためにゲートに負電圧を印加すると、ドットが電極から大きく離れて電子のトンネル確率がほとんどゼロになってしまうためである。そこで、伝導ではなくドット外に漏れる電気力線を測定することが盛んになっているが、これではコヒーレンスに関する情報は得られない。

そこで、通常の「2点接触」による伝導測定ではなく、1点接触による測定を考えた。これには、慶応大の理論家江藤幹雄氏のアドバイスをいただいた。これは、図 2(b)の T 字型干渉回路を使うもので、透過型の伝導を測定するのではなく、反射した波による干渉効果を測定する。1点接触であるため、接触点の反対側のゲート電圧を大きく取ってトンネル確率を減らすことなくドットサイズを小さくすることができる。

量子細線側のゲート電圧  $V_w$  とドットのゲート電圧  $V_g$  とを掃引して T 字型細線の伝導度を測定した結果を図 6(a) にカラープロットした。ただし、 $V_w$  に対して伝導度は量子化されて階段状に変化し、その上に  $V_g$  による小さな変化が乗った形となるため、階段状の変化はバックグラウンドとして差し引き、ドットによる干渉成分を強調して描いてある。赤青の濃淡が濃い帯が  $V_g$  軸に平行に走っているのは、量子化プラトーの間の遷移領域で、干渉効果と同時にドットの電子数変化による静電ポテンシャル変化の効果によっても伝導度が変わる。これに対して、色の薄い領域が量子化プラトーで、主に干渉効果によって伝導度が変化する。



(b)

図 6: (a) 側面に量子ドットを結合させた量子細線の伝導度(ベースからの変化分)を量子細線自身のゲート電圧  $V_w$  と量子ドットのゲート電圧  $V_g$  の関数としてカラープロットしたもの。縦方向に流れている赤青 2 色の線がクーロンピークの所で生じている Fano 効果。振動が大きくなっている横向き帯が階段のプラトー間の遷移領域。挿入図は試料の電子顕微鏡写真。(b) Fano ピークの間隔を電子数に対してプロットしたもの。

プラトー領域を見ると、赤青の筋が縦に伸びているが、これが、ドットのクーロン振動に対応する Fano ピークである。従ってその間隔を調べることでドットの電子数増加に必要なエネルギーがわかる(付加エネルギースペクトル)。ところが、図で  $n=0$  と書いた領域には明瞭な縦の筋が見られない。また、プラトー間遷移の振動もこの領域では非常に小さくなる。すなわちこれが、電子数ゼロの領域と考えられる。ここから電子数  $n$  に対してクーロンピーク間隔をプロットしたのが図 6(b) であり、明らかに  $n=2$  と  $6$  にピークが見られる。これは、等方的 2 次元調和振動子が閉殻構造となる  $N(N+1)$  ( $N$  は整数) に相当する領域であり、ドットの閉じこめポテンシャルがかなり対称性の良い円形であることを示している。

この傾向は、伝導度の高いプラトーにおいて顕著であり、細線が絞られてくると次第に間隔の差がなくなってくる。今のところ、これは、細線内の量子化状態とドットの状態とのモードマッチングの効果によるものと考えている。また、プラトー中央付近での Fano パラメーター  $q$  の符号反転現象など、興味深い現象が色々と観測される。

## 5 T 字配置干渉計における Fano-近藤効果

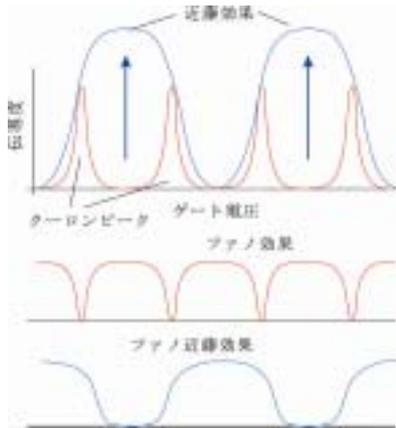
この T 字配置は、AB リングに比べて干渉距離を短く取ることができるため、コヒーレンスのより高い領域での実験が可能である。そこで、まずこの配置での Fano-近藤効果[7] 探しを行った。この系で実験を始めた動機としては、当時上田和夫研の院生だった丸山勲氏の理論研究に触発されたところが大きい[8]。量子ドットの近藤効果は、ドットの電子数が奇数状態でドット上に電子スピン  $1/2$  が残り、これが電極電子をスピン散乱することで生じる。バルクの希薄磁性合金での近藤効果では、スピン散乱確率の増大に伴い、温度低下と共に電気抵抗が増大するが、ドットの場合は、電子数固定領域はクーロン閉塞により伝導が押さえられるため、元々非常に抵抗が高くなっている。ところが、温度低下と共に近藤 1 重項状態がフェルミ面の所に生じるため、この状態を通した伝導が生じて、逆に温度低下と共に伝導度が増大する。ユニタリ極限に達すると、文字通り伝導度量子  $e^2/h$  の 2 倍(これはスピン自由度による)のユニタリ伝導度が得られる。

スピン  $1/2$  (SU(2)) の場合はよく知られているように、近藤状態はちょうどフェルミ面に張り付いて生じ、ドットのゲート電圧によらず常に共鳴的な伝導を起こすので、やや誇張して描くと図 7(a) 上のように、電子数奇数のクーロンの谷が逆に台地に変形する。問題は、この状態でドットを通る電子波の位相シフトがどうなるかであるが、よく知られているように、 $\pi/2$  となる。ユニタリ近藤状態が生じている間は、ゲート電圧を動かしても位相シフトは  $\pi/2$  にロックされる。これは、フェルミ面と「共鳴している」ことを反映している、と見ることもでき、近藤効果の「多体性」を端的に示す現象である。

位相シフトの測定は、コヒーレント伝導実験にとっては格好のテーマである。最初の実験はイスラエル Weizmann 研究所のグループによって 4 端子の AB 型干渉計を使って行われ、驚くべき事に否定的な結果が得られている。これに対する解釈は様々であるが、とにかく我々は他の系でも実験する価値のあるテーマだと考えた。干渉回路に近藤状態にある量子ドットが埋め込まれている場合、位相シフトロックは Fano-近藤効果の線形に現れる。T 字型干渉計の場合、ドットと量子細線が理想的に 1 点で接していれば対称性により  $q=0$ 、すなわち対称なディップ型の Fano 効果が生じる。これに図 7(a) 上の近藤効果が組み合わせられると、同図下のような「逆さ富士」形状の Fano-近藤効果が期待される。もし  $\pi/2$  位相シフトロックが生じないと、乱れた湖面に映った富士のようにその稜線は大きく歪むことになる。

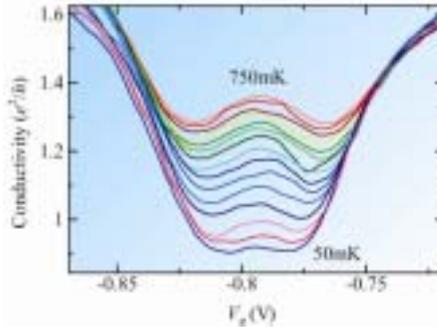
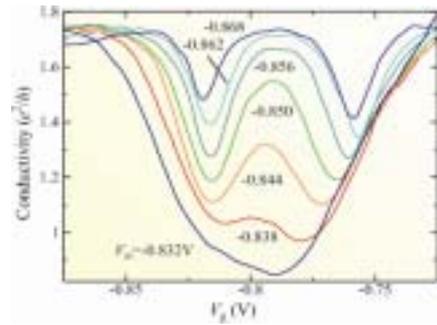
実験結果を図 7(b) に示す[9]。この試料では、4 つのクーロンの谷について近藤効果を確認することができたが、図ではそのうち最もクリアなものについてのデータを示している。ここでは、ドットと量子細線とを隔てるゲートの電圧によりその結合強度を変化させている。結合が強くなると近藤温度  $TK$  が上昇するので温度を低下させるのと同じ効果が得られる。2 つのディップが 1 つの広いディップに束ねられ、深くなっていく様子が観察された。いずれのディップでも定性的に同様な結果が得られるが、特にディップ A について実際に温度変化を調べると、下の図のようにやはりきれいな逆さ富士の結果が得られた。

この線形から最低温でのドットの位相シフトを簡単なモデルから計算してゲート電圧の関数として描くと図 7(c) のようになり、温度が下がって近藤状態がユニタリ極限に近づくにつれて位相シフトがクーロン谷の中央で  $\pi/2$  へとロックしていく様子が見られた。

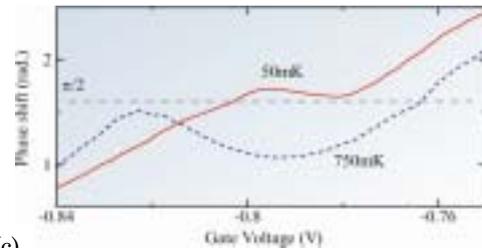


(a)

図 7: (a) T 字配置干渉計 ( $q = 0$ ) における Fano-近藤効果で期待される量子ドット伝導の模式図。上: 奇数電子状態で温度低下と共に近藤状態が成長すると、クーロンの谷で伝導度が増加する。中: T 字配置で  $q = 0$  (相殺的な干渉) の Fano 効果が生じると、クーロンピークはディップとして現れる。下: 2 つが同時に生じる Fano 近藤効果では、2 つのディップが束ねられ、「逆さ富士」構造が生じる。(b) 上: T 字配置で最低温 (30mK) で伝導度をゲート電圧の関数としてプロットしたもの。パラメーターは、ドットと細線の結合強度 (ゲートの電圧  $V_m$  により調整)。下: 結合が最も強い状態での伝導度をゲート電圧の関数として温度 750mK から 50mK まで 50mK 刻みに測定した結果。(c)(b) のデータに簡単な干渉回路モデルを適用して 750mK と 50mK での位相シフトを計算したもの。



(b)



(c)

## 6 位相固定の破れと複数経路効果

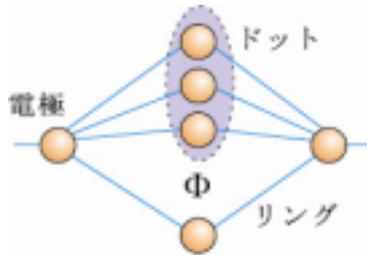
以上見たように、T 字結合型干渉計には様々な利点があるものの、量子位相を動かして様々な実験を行うには AB 位相を使うのが圧倒的に便利である。すなわち、AB 位相がいわゆる Berry 位相の一種で磁束と幾何学的な形状にのみ依存するため、他の条件をほとんど変えることなく位相のみを変化させることができる。AB リングを使って位相シフトに関する情報を得るためには、Weizmann グループが行っているように 4 端子のデバイスを用いるなど何らかの方法で「位相固定」を破らなければならない[10]。

ところが、実際に実験してみると、2 端子のデバイスでもしばしば位相固定が破れていることに遭遇する。これは Onsager 相反性が破れているわけではなく、ゼロ磁場に対して対称な磁気抵抗を示していながら、AB 振動の周期がわずかに変動するためにこれが生じている。このことは、我々のデバイスでは 1T 前後の中程度の磁場領域で顕著であり、最初に測定された Fano 効果の線形なども、実は細かな部分では理論的な説明が詰め切れないでいた。

そこで、客員で TelAviv 大の理論家 Amnon Aharony と Ora Entin 両氏の助けを得て、量子細線内に 2 つ以上の伝導チャネルがある場合に位相固定が破れる可能性を調べた。結果、単純に 2 チャネル考えるだけでも十分実験を説明するだけの AB 振動位相の連続シフトが得られることがわかったので、強結合状態の存在などドット内の多準位の効果も含めて実際の実験結果をどこまで説明できるか、フィッティングを試みた。使用する理論モデルは図 8(a) のようなもので、ドット内の多準位がそれぞれ独立な伝導チャネルを持っているとし、これらが共通の参照経路と干渉するとした。大幅な近似には違いないが、現象の本質的な部分を有効的に捉えているものと考えている。

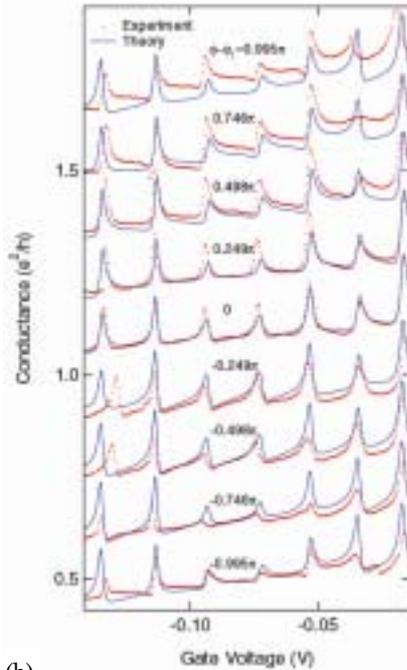
まず、リングの 2 つの経路の内ドットを含まない方 (参照経路) をゲートでカットしてクーロン振動を測定し、各準位のパラメーターを算出した。次に参照経路を開くと Fano 線形が現れるが、適当な磁場のところで、この各準位のパラメー

ターは固定して各経路の定数をフィッティングパラメーターとしてフィットすると、図 8(b)で  $\phi - \phi_1 = 0$  のデータのような結果を得た。Fano 線形が一方に裾を引いている様子など、良く再現していて「強結合状態」の効果が実効的に取り入れられていることがわかる。以上で得たパラメーターを元に、線形の磁場に対する変化をトレースすると、図 8(b) の他の曲線のように、実験結果が良く再現できることがわかった[11]。



(a)

図 8: (a) 複数経路効果により「位相固定」が破れることを示すための理論モデル。○は、強束縛サイトを表す。ドット中の多準位の効果を考慮する一方、各チャンネルは特定の準位との結合が強いと近似した。(b) AB リングに量子ドットを埋め込んだ系で実際に測定された伝導度(赤い点)に、(a) の理論モデルの結果(青線)をフィットしたもの。適当な磁場( $\phi_1$ )で最適化し、他はパラメーターを動かすことなく計算と合わせてみたもの。



(b)

## 7 AB リング系における Fano-近藤効果

複数経路効果により「位相固定」現象が破れることがわかり、2 端子 AB リング素子での近藤効果、すなわち Fano-近藤効果の探索を開始した。図 9(a) は 3 つの隣接する近藤ピークの 1 つである。この付近で参照経路を開けて AB 振動を測定すると、(b) のようになり、一見、AB 位相が連続的に流れているように見える。まず、これから、「位相固定」現象が破れていることが明らかである。

一方、磁場を固定してゲート電圧を掃引した結果を見ると、図 9(c) のように、まずクーロンの谷を挟むクーロンピーク付近でちょうど逆位相すなわち  $\pi$  のシフトが生じており、谷の中央付近で  $\pi/2$  への位相シフトロックによると思われる明らかなゲート電圧依存性の停留が見られる。以上の実験結果を説明するため、慶応大の江藤幹雄氏に理論計算をお願いして、様々なモデルを考えてトライした。色々アイデアを出すのは楽しかったが、毎度計算される江藤さんは非常に苦労されたことと思う。結果、中程度の磁場 (0.5T) がかかっているエッジ状態ができてきている、という事情を実効的に図 10(a) のような伝導チャンネルを考えて取り入れ、近藤状態をスレーブボゾン法で取り扱う方法で計算すると、図 10(b) のように実験結果を良く説明できることがわかった。またこれはパラメーターの取り方の問題ではあるが、ユニタリ極限でも  $\pi/2$  へのロックの見え方はかなりなまってしまうこともわかった。これを参考に、線形の微分を取って濃淡プロットすると、図 10(c) に示したように、 $\pi/2$  ロックの様子が明瞭に見えることがわかった[12]。

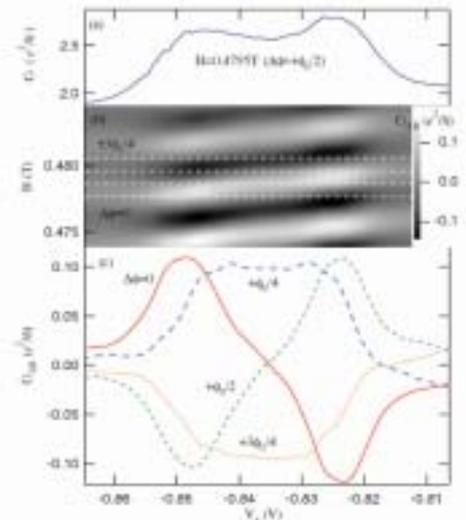


図9: (a) AB リングに埋め込んだ量子ドットに現れた近藤効果による特徴的な伝導度ピーク。(b) 磁場の掃引に対して現れた AB 振動を、伝導度のグレースケールプロットで表したものの。白い領域の動きが AB 振動のピークのゲート電圧に対する変化を示す。(c) (b) に示した 4 つの白い点線でデータをカット、ゲート電圧の関数として示したもの。特徴的な Fano 歪みが 2 つのクーロンピークにまたがって現れている。中央付近に位相シフト  $\pi = 2$  ロックに伴う伝導度の停留が見られる。

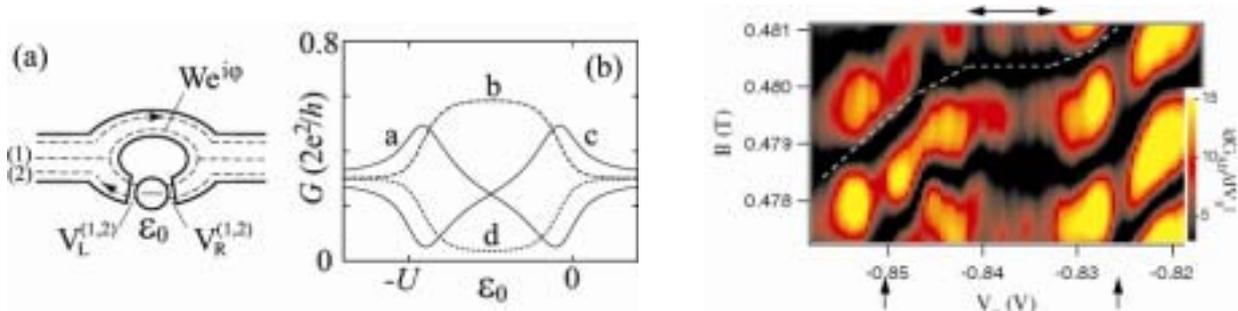


図10 : (a) AB リング Fano 近藤効果における「位相固定の破れ」を説明するための理論モデル。エッジ状態ができていないことを考慮している。(b)(a) のモデルで計算した伝導度のゲート電圧-磁場依存性。a-c は、磁場を  $\phi_0/4$  だけ変化させてゲート電圧に対する線形を計算したもの。図9(c) と比較せよ。(c) 伝導度変化率(ゲート電圧に対する微分)を磁場-ゲート電圧の平面にカラープロットしたもの。白い点線で示したように中央付近に明確な  $\pi/2$  ロックが見られる。

## 8 おわりに

物理の話から外れて恐縮だが、本稿で述べた研究およびそれ以前のコヒーレント伝導に関する実験研究を御評価いただき、本年(2006年)2月、筆者は井上賞を授与いただいた。このように基礎的で、どちらかと言えば地味な研究を評価していただいたことを大変嬉しく思う。共同研究者の皆様、貴重な助言を下さった皆様、その他研究活動を支えてくださった皆様にこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

この系の実験の今後であるが、電子数ゼロ付近での実験、複数量子ドット系、2次元正孔系からの量子ドット生成、量子 Hall 領域、QPC 検知等の静的な実験に加えて、マイクロ波や短時間のパルスゲートを加えることによる動的な応答の実験を開始している。希薄磁性半導体との組み合わせも考えられ、もうしばらく楽しめそうな気がしている。



図11 : 井上賞授賞式にて、家内、スタッフ、学生諸君と

## 参考文献

- [1] 勝本信吾, 他「量子ドット-AB リング複合系の量子コヒーレンス」物性研だより **43**, 8 (2003).
- [2] 上田和夫物性研だより **45**, 14 (2005); 中西毅. *ibid.* **45**, 4 (2006); 江藤幹雄, *ibid.* **46**, 1 (2006).
- [3] K. Kobayashi, H. Aikawa, S. Katsumoto, and Y. Iye, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 256806 (2002).
- [4] R. Schuster, E. Buks, M. Heiblum, D. Mahalu, V. Umansky, and H. Shtrikman, *Nature* **385**, 417 (1997).
- [5] T. Nakanishi, T. Ando, and K. Terakura, *Phys. Rev. B* **69**, 115307 (2004)
- [6] H. Aikawa, K. Kobayashi, A. Sano, S. Katsumoto, and Y. Iye, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 3235 (2004).
- [7] W. Hofstetter, J. König and H. Schoeller, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 156803 (2001).
- [8] I. Maruyama, N. Shibata, and K. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 3239 (2004).
- [9] M. Sato, H. Aikawa, K. Kobayashi, S. Katsumoto, and Y. Iye, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 66801 (2005).
- [10] A. Yacoby, M. Heiblum, D. Mahalu, and H. Shtrikman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4047 (1995).
- [11] A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Otsuka, H. Aikawa, and S. Katsumoto, *Phys. Rev. B*, in press.
- [12] H. Aikawa, Y. Iye, S. Katsumoto, and M. Eto, submitted to *Phys. Rev. Lett.*

# 物性研での研究について

東京大学大学院工学系研究科 助手 渡辺 真仁  
(元 東京大学物性研究所物性理論研究部門今田研究室 助手)

平成 17 年度の ISSP 学術奨励賞を頂いてから数か月が経ち、4 月に東京大学大学院工学系研究科に転出したこの機会に、受賞と転出の挨拶を兼ねて「物性研だより」の執筆をさせて頂くことになりました。私が物性研の理論部門の今田研究室の助手に着任したのは 2001 年の 4 月で、ちょうど 5 年で転出することになりました。このたび受賞の対象となった研究も含めて、この 5 年間の物性研での研究の内容を紹介させていただきます。

## 1 純粋なモット絶縁体

不純物の効果が無視できる、クリーンな系の絶縁体として、バンド絶縁体とモット絶縁体があります。バンド絶縁体はバンドが全部埋まって絶縁化していることから、単位胞あたり偶数個の電子が存在して絶縁体となっています。一方、電子間相互作用の効果のために単位胞あたり奇数個の電子が存在して絶縁体となっているものがモット絶縁体です。しかしながら、これまで実験的・理論的に知られている大部分のモット絶縁体は基底状態において、反強磁性秩序やダイマー秩序のように、並進対称性の破れを伴って実現しています。並進対称性が破れると、結果として単位胞あたりに偶数個の電子が入ってくるので、実はこれらの絶縁体はバンド絶縁体と断熱的につながった状態となり、上で定義した純粋なモット絶縁体とは呼べない状態になっています。それでは、純粋なモット絶縁体というものは存在しないのか？と問いますと、空間次元 1 次元のハイゼンベルグ模型、或いはハーフフィリングの 1 次元ハバード模型の基底状態では、単位胞あたり 1 個の電子が存在する純粋なモット絶縁体が実現しています。これらの系では強い量子ゆらぎのために絶対零度まで磁気秩序の形成が抑制されて量子力学的なスピン一重項基底状態が形成されています。そこで浮かんでくるのが、はたして 2 次元以上の系で純粋なモット絶縁体というものが存在するのだろうか？存在するとすれば、それはどのような状態か？という疑問です。この問いの歴史は古く、P. W. Anderson は三角格子のような磁氣的フラストレーションが強い系でそのような状態が実現するのではないかと考え、Resonating Valence Bond (RVB) 状態を提案しました [1]。その後の研究により、彼が当初考えた三角格子スピン系では基底状態で反強磁性秩序が実現すると考えられるようになり、ごく最近までそのような状態が本当に存在するの否か、未解明の問題でした。

次近接のホッピングをもつ正方格子 (図 1(a)) や異方的三角格子 (図 1(b)) のハバード模型は、磁氣的フラストレーションの効果によって、そのような状態の出現が期待される模型ですが、負符号問題や取り扱える格子点数の少なさなどの理論手法上の困難のために、基底状態の性質はよくわかっていませんでした。近年、これらの困難を克服する新しい数値計算のアルゴリズムが今田先生と学生の鹿島君によって提案されました [2]。それが、経路積分繰り込み群法です。私が物性研に着任したのは、まさにこの新しい方法論が産声をあげたばかりの時で、この方法を用いて、正方格子 [3] および三角格子 [4] ハバード模型のハーフフィリングの基底状態の相図が決定されました (図 2)。その結果、次近接ホッピングと相互作用のパラメータ空間で、反強磁性金属相と常磁性金属相の間に非磁性絶縁体相が存在することが見出されました。

こうして、絶縁体だけでも磁気秩序を示さない新しい相が発見されたわけですが、その性質は依然としてよくわかっていませんでした。特に重要なことは、この非磁性絶縁体相が並進対称性を破るの否か？という問題です。素朴には、低次元系でしばしば実現するパイエルス秩序のように、ダイマー一重項

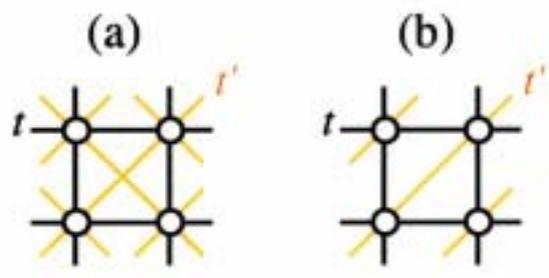


図 1 : (a) 正方格子と (b) 三角格子。t, t' はそれぞれ最近接、次近接ホッピング。

が秩序化した状態を形成するのではないかと予想されました。実際、図2で相互作用が大きい極限をとったスピン模型では、そのような状態が実現することを主張している理論グループもあります。もし非磁性絶縁体相でダイマー秩序が生じていたら、上で述べたバンド絶縁体と同じということになり、質的に新しいことは何もない、ということになってしまいます。そこで、経路積分繰り込み群法を用いてダイマー相関や電荷の相関などの種々の相関関数を計算しました(図3)。その結果、ダイマー一重項秩序や電荷秩序、プラケット一重項秩序やフラックス秩序などの、単純な並進対称性を破った秩序は実現していないことを見出しました[5]。この結果は、バンド絶縁体とは断熱的につながらない、質的に異なった絶縁体状態が非磁性絶縁体相において実現していることを示唆しています。

最近、有機化合物 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>[6]やヘリウム3[7,8]の系でごく低温まで磁気秩序を示さない、ギャップレスのスピン励起をもつ絶縁体相が相次いで報告され、非磁性絶縁体相の候補として注目を集めています。この非磁性絶縁体相の本性が一体どういうものなのかその全容を解明するべく、実験・理論両面から精力的な研究が現在も続いています。

## 2 大正準分布の経路積分繰り込み群法とバンド幅・フィリング制御のモット転移

経路積分繰り込み群法は、電子濃度を固定して、相互作用を変化させてシュミレーションを行う正準分布の枠組みとして開発されました。上で見出された非磁性絶縁体相は、電子濃度をハーフフィリングに固定したときに出現します。基底状態における量子相転移は、エネルギーの次元をもつ示強性のパラメータが制御パラメータとなり、有限温度の相転移における温度に対応した役割を果たします。電子濃度の制御パラメータはそれに共役な化学ポテンシャルですので、量子モット転移の基本的なパラメータは化学ポテンシャルとバンド幅です。しかしながら、これらのパラメータに対する基底状態の相図は、負符号問題をはじめとする理論手法の困難のために、空間次元が1次元や無限次元のほかは、これまで求められていませんでした。

経路積分繰り込み群法でさえも、電子濃度をハーフフィリングからずらしたときに、物理量の化学ポテンシャル依存性を精度よく求めるのに当初困難がありました。これは、正準分布の枠組みでは、化学ポテンシャルを求める際にエネルギーの差分をとらなければならないのですが、格子点数 $N$ が大きくなると差分の誤差が増大することが原因です。

そこで、入力パラメータとして化学ポテンシャルを与えて、アウトプットとして電子数を出力する大正準分布のもとの経路積分繰り込み群法の枠組みを開発しました[9]。これにより、任意の精度で化学ポテンシャルを指定できるので、上で述べた困難を克服することができるようになりました。行ったことは、まず系のハミルトニアンと波動関数に電子・正孔変換を施し、大正準分布の枠組みに演算子と基底の空間を拡張します。その上で、従来使われていた対角型のストラトノビッチ・ハバード変換の代わりに、電子と正孔を混成させる非対角型のストラトノビッチ・ハバード変換の恒等式を解析的に導出し、新しく導入することで、電子数が最適な状態を数値的に生成できるようにしました。一番やかいかだったのは、シュミレーションが進むにつれて電子数が変化していき、波動関数が基底状態に近づく途中で、しばしば準安定状態にトラップされてしまい、なかなか正しい基底状態に辿り着けない、という困難でした。この問題はフラストレーション系やスピングラス系など、状態が複数縮退した系で最低エネルギー状態を求めようとする際に、頻りに顔を出す問題です。この問題に対して、状態を生成する際に、インプットとして与える化学ポテンシャルからわざとずらした擬化学ポ

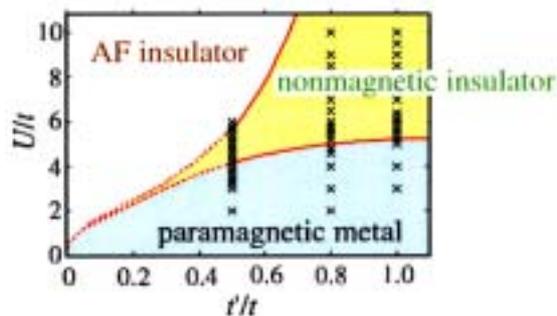


図2: 異方的三角格子ハバード模型のハーフフィリングの基底状態相図[4]。Uはオンサイトのクーロン斥力。計算は×のパラメータで行われた。

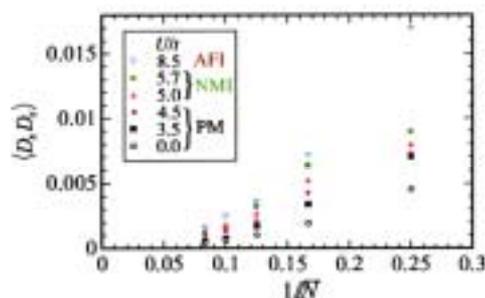


図3: 正方格子ハバード模型のハーフフィリングにおけるダイマー相関関数のシステムサイズ依存性[5]。AFI、NMI、PMはそれぞれ、反強磁性絶縁体相、非磁性絶縁体相、常磁性金属相。ダイマー相関関数は $\langle D_{ij} \rangle = \langle O_{ij} O_{ij} \rangle$ 、 $O_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\alpha, \beta} (-1)^{i+j} \mathbf{S}_{i\alpha} \cdot \mathbf{S}_{j\beta}$ で定義される。

テンソルを多数導入して波動関数を複数生成することで、局所準安定状態から素早く抜け出して、正しい電子数をもつ最低エネルギー状態へ効率よく到達する方法を考案しました。

また、どんなアルゴリズムでも（実験技術でもそうだと思いますが）、それを実際に実行するためには必要不可欠な技術を開発しなければならない場合が往々にしてありますが、この方法論の中で他の枠組みにも適用できる汎用性のあるものとして、グリーン関数の更新の際に計算時間を  $O(N)$  短縮する定式化があげられます [9]。この定式化は、系がフント結合や、ペア移動項などの相互作用をもつ場合にも適用でき、経路積分繰り込み群法のみならず、量子モンテカルロ法をはじめとする方法でも同様に使うことができます。

このようにして、大正準分布のアルゴリズムの定式化と大規模並列計算用のプログラムを開発することにより、フェルミオン系でフィリング、バンド幅、そして格子構造を統一的に取り扱うことが可能となりました。この方法はフェルミオン系の一般の模型に適用できるので、これまで未解明であったほかの理論模型の2次元系や3次元系での基底状態の解明に扉を開くものです。経路積分繰り込み群法のアルゴリズムとその後の発展についての詳細を、文献 [10] にまとめました。

このアルゴリズムを用いて、2次元系でフィリング制御とバンド幅制御のモット転移の熱力学極限の相図を決定しました。その結果、図4のようにV字型のモット絶縁体相が出現するというを見出しました。V字型の頂点がバンド幅制御のモット転移点で、へりの部分ではすべてフィリング制御のモット転移が生じます。バンド幅制御のモット転移は一次の量子相転移として生じるのに対し、フィリング制御のモット転移は、強い臨界ゆらぎを伴う連続転移として生じます。興味深いのは、これらの対照的な相転移の性質とV字型という特異な相図の間にはどのような関係があるだろうか？という疑問です。

この点を明らかにするため、相図の境界線傾きと、電荷圧縮率や二重占有率などの物理量の間になり立つ熱力学関係式を厳密に導出し、解析を行いました [9]。その結果、V字型の頂点からV字のへりの部分へと1次転移がつながることは、この関係式から許されないことを示しました。一方、U字型の相境界をもつ場合であれば、1次転移線がバンド幅制御からフィリング制御へとつながっていてもよい、ということを示すことができます。数値計算の結果は、 $N=100$  格子点までで取り扱えるフィリングの精度の範囲内で、前者を支持しています。このことは、図4で得られた結果は、1次転移（バンド幅制御）と連続転移（フィリング制御）という2つのルートの対照的な転移の性質の違いの表れであることを示しています。この顕著な違いは、ダブロン・ホロン間の引力に比べて、ダブロン間（ホロン間）の引力が、例え存在したとしても非常に小さいことに起因していると考えられます。

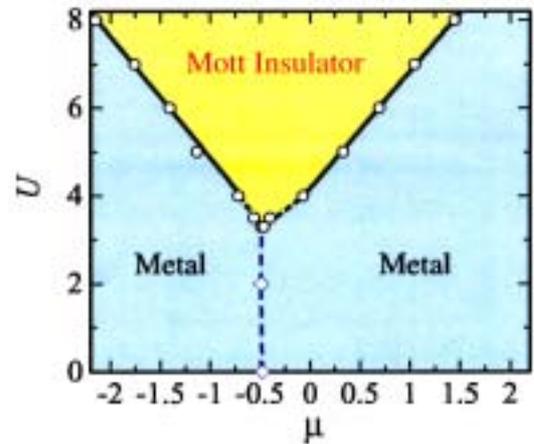


図4：正方格子ハバード模型における、バンド幅制御とフィリング制御のモット転移の基底状態の相図 [9]。 $\mu$  は化学ポテンシャル。青色の点線は金属相におけるバンド幅制御のモット転移のルートを示す。

### 3 熱力学関係式

上で導いた熱力学関係式は金属絶縁体転移に限らず、一般の相図の形と転移の次数の間関係を与えるもので、得られた結果はきわめて一般的なものです。この関係式を用いることにより、相図の形について、存在可能な場合と不可能な場合を明確に分類することができます [11]。この関係式の帰結として、例えば連続的なモット転移の場合には、電荷圧縮率が発散する時には、二重占有感受率も同時に発散することが示されます [11]。つまり、相図のどこかで何らかの感受率が発散し、強いゆらぎが存在している際に、それにひきずられて発散する別の感受率は何かを知ることができます。現実の物質では、磁気転移の臨界点近傍で超伝導相関が発達するという振る舞いがよく観測されますが、この熱力学関係式は、臨界点近傍でのゆらぎと、その結果としてもたらされる電子間の有効相互作用の間関係をあらわに与えます。

### 4 価数転移の量子臨界点と超伝導

この熱力学関係式を2つの軌道をもつ電子系に適用してみると、2軌道間の相対的な電荷のゆらぎが増大したときに、2軌道全体の電荷のゆらぎも増大する場合があります。ある時気づきました。全体の電荷ゆらぎが増大するという事は、電荷圧縮率が増大することを意味しており、電子間に有効引力がはたらくことを示唆しています。軌道間の相対的な電荷

のゆらぎが顕著に増大する系として、圧力下の単体のセリウム金属が挙げられます。この物質は  $\gamma$ - $\alpha$  転移として知られる 1 次の価数転移を示し、臨界点ではセリウムの価数の感受率が発散します。残念ながら単体のセリウムの場合には臨界温度が約 600K と高温で、臨界点近傍で超伝導は観測されていませんが、 $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$  や  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  などのセリウム化合物では価数転移の臨界点が絶対零度付近まで強く抑制され、Ce の価数が 3 価からシャープに増大する圧力領域で超伝導転移温度が増大することが観測されています [12,13]。

そこで、熱力学関係式の予言に元気づけられて、上記のセリウム系をモデル化した 1 次元拡張周期アンダーソン模型に密度行列数値繰り込み群法を適用し、基底状態の性質を調べました [14]。その結果、基底状態において、価数の 1 次転移が量子臨界点をもち、量子臨界点近傍で超伝導相関が増大することを見出しました。この系では電子相関と強い量子ゆらぎの効果によって相分離は実現せず、非常にゆらぎの強い価数クロスオーバーの領域が安定化されることを見出しました。超伝導相関はまさにその領域で増大します。この起源は、価数ゆらぎをもつ電子の有効バンド幅が増大することによると考えられます。この結果は  $t$ - $J$  模型などの既存の理論模型で知られている、相分離に誘発されて生じる超伝導機構とは異なる機構であり、価数転移の秩序変数である  $f$  電子数が系の保存量でないことに起因しています。さらに、価数転移の性質について、いくつかの厳密な結果を導き、セリウム化合物で臨界温度が抑制される理由について、考察を行いました [14]。

## 5 おわりに

以上、物性研での研究の流れを順を追って参りました。物性研での 5 年間はあっという間に過ぎたというのが正直な感想です。その中でも特に、物性研ソフトボール大会で理論部門として 2 度優勝できたことは、とても楽しい思い出です。また夏の暑い日も冬の寒い日もほとんど毎週テニスが続けられたことも、とても楽しい思い出です。今年の 3 月に今田研究室が物性研から工学部へと引越しを行いました。研究室の引越しと、それに伴うコンピュータ室の移転・立上げが無事に済んで、今はほっと一安心しています。

最後になりましたが、物性研時代から現在に至るまで、ご指導頂き、様々な経験を積ませて頂いた今田正俊教授に感謝申し上げます。また、藤井恭子さんや理論部門の秘書さん、健康体操でお世話になった森多美子さん、そのほかにも多くの方々へ直接・間接にお世話になりました。ここに感謝いたします。また大正準分布の経路積分繰り込み群法の計算は、物性研のスーパーコンピュータの D クラスで大規模並列計算を行うことで初めて可能となりました。併せて謝意を表します。

## 参考文献

- [ 1 ] P. Fazekas and P. W. Anderson: *Philos. Mag.* **30** (1974) 423.
- [ 2 ] M. Imada and T. Kashima: *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** (2000) 2723.
- [ 3 ] T. Kashima and M. Imada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) 3052.
- [ 4 ] H. Morita, S. Watanabe and M. Imada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 2109.
- [ 5 ] S. Watanabe: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 2042.
- [ 6 ] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Masato and G. Saito: *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 107001.
- [ 7 ] K. Ishida, M. Morishita, K. Yawata and H. Fukuyama: *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 3451.
- [ 8 ] R. Masutomi, Y. Karaki and H. Ishimoto: *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 025301.
- [ 9 ] S. Watanabe and M. Imada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 1251.
- [10] 「経路積分繰り込み群法」 渡辺真仁、水崎高浩、今田正俊: *固体物理* **39** (2004) 9 月号 p565.
- [11] S. Watanabe and M. Imada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 3341.
- [12] D. Jaccard, H. Wilhelm, K. Alami-Yadri, and E. Vargoz: *Physica B* **259-261** (1999) 1.
- [13] K. Miyake, O. Narikiyo and Y. Onishi: *Physica B* **259-261** (1999) 676.
- [14] S. Watanabe, M. Imada and K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 043710.

# 外国人客員所員を経験して — What I found in ISSP —

Ara SEDRAKYAN

Theoretical Division, Yerevan Physics Institute

My impressions about ISSP can be divided into two parts: scientific and general. I will start from the scientific impressions.

Long before the arrival to ISSP, about 10 years ago, when I have started my investigations in Quantum Hall Effect and, in connection with this, in Hofstadter problem, I have read few excellent articles of Professor M. Kohmoto and found deep coincidence of interests in this subject. Applying for visiting professorship in ISSP I had an intention to establish a collaboration with M. Kohmoto and enlarge it in a future. My expectations were fully realized.

Our scientific contacts have started a few month ago. Upon my arrival to ISSP at November 31 we have began intensive discussions in group of Prof. Kohmoto connected with plateau-plateau transitions in Quantum Hall effect on the basis of Chalker-Coddington model and unconventional Hall effect on graphene. Our efforts have resulted in the article, which we have finished in February and have submitted for the publication in Phys.Rev.B [1]. Moreover, our common investigations reveal a set of new interesting problems in connection with unconventional Hall effect on graphene, which we are going to investigate further. Summarizing I would like to emphasize that my collaboration with Prof. Kohmoto and his group was very productive and efficient and will be continued in the future.

Visit to ISSP has opened for me also an excellent possibility to meet with my old colleagues (Junichi Shiraishi from the mathematical department at the Tokyo University and Paul Wiegmann from Chicago) and establish new contacts (M. Sato and T. Aoyama from ISSP, Y. Avishai from Israel, Hasegawa and Y. Hatsugai). I had a seminar in Ochanamizu University and very productive discussions there.

I should mention also discussions with with Prof. Kato on Quantum Hall effect in anti-dot systems. It looks that in this area we have common interests and can establish some investigations. After return to Yerevan I will seriously elaborate this line of problems as well.

My impression about ISSP in general complement scientific impressions. ISSP is attractive scientific place where very nice and supportive people are working. I felt continuous support from all secretaries working in the theory department.

Especially I would like to emphasize the support from Akiko Kameda in the International Office. The tea ceremony, organized by her in March was very important for me to reveal Japan and understand Japanese people.

I always had support also from the computer department and library.

It is very hard to find weak points in the organization of ISSP, but I think it would be right to make one comment. The amount of available electronic journals is very impressive but it would be much efficient for the work to have also more books in the library, especially new ones.

In general the visit to ISSP has revealed for me Japan and I will remember it forever.

## References

- [1] M. Kohmoto, A. Sedrakyan, Hofstadter Problem on the Honeycomb and Triangular Lattices: Bethe Ansatz Solution, cond-mat/0603285, submitted to Phys. Rev. B

# 外国人客員所員を経験して — Informal essay about ISSP —

**Christoph JANOWITZ**

**Institute of Physics of the Humboldt University Berlin**

I was given the opportunity to stay as a guest professor from February to April 2006 at the Institute for Solid State Physics of the University of Tokyo. My general impression was, when I first studied the homepage of the ISSP prior to my application for the guest professorship, that nearly all branches of modern solid state physics are represented. This stimulated me to try and apply for the program, since I wanted to get in touch with one of the leading research institutes in Japan. Especially in my field, the investigation of the electronic structure of solids by means of high resolution photoemission, the group of Professor Kakizaki has a very good reputation. Since my field is experimental, also the equipment has to be state of the art. Prof. Kakizaki's experimental stations, which are located at the Photon Factory, a medium energy storage ring based at KEK in Tsukuba, fulfill this condition easily. Before doing experiments at the Photon Factory I had to characterize my samples, that I had brought from my home institute, the Institute of Physics of the Humboldt University Berlin.

For these characterizations it was very helpful that I was easily granted access to the Material Design and Characterization Laboratory (MDCL). In the laboratory of Prof. Ueda from the Materials Synthesis and Characterization Division Dr. Isobe did magnetization measurements on the crystals. The magnetic susceptibility was determined for number of Bi-Cuprates by a SQUID magnetometer. Due to his good skills and the equipment the measurements could be performed within just two days. Later I was introduced to Dr. Yamaura, who helped me in the operation of his equipment for Laue diffraction. Again I was supported by a very friendly and competent scientist, so that I could perform the orientation of the crystals within few days. We also did characterization of our crystals on a modern EDX machine. Here we were also able to determine the oxygen content of the samples, a measurement that is very difficult, since oxygen is a very light element with only few electrons.

Besides these first measurements which were performed in the first month of my stay at ISSP, I could also gain some insight into the life at Kashiwa campus. Mrs. Kameda from the International Liaison Office provided much help by preparing everything for my arrival, and supported me for very friendly in all the details that appear in daily life in Japan, but also when dealing with the immigration authority or with the bank.

In the second and third month I spent four weeks at the beamline 18A in Photon Factory, which is operated by the group of Professor Kakizaki. Here Dr. Okuda, Mr. Kura and Mrs. Harasawa helped me a lot by setting up of the experiment and by active participation in the measurements. The beamline and the photoelectron spectrometer were state of the art and provided the high resolution necessary to perform the experiments. We were able to obtain very important results on the disappearance of the Fermi surface on BiSrLaCuO- high temperature superconductors in a special region of hole doping, the so called static stripe phase. It was found that in this stripe phase the maximum intensity near the Fermi energy occurs in the second Brillouin zone. This makes the results similar to that from the other HTc superconductor with the stripe phase (Nd)LaSrCuO and proves the universal behaviour of high Tc's in the doping regime of this stripe phase. The results will be published and presented at the international ECOSS conference and on other conferences and occasions.

By mediation of Professor Kakizaki I was also given the opportunity to visit the Spring-8 storage ring and the synchrotron in Hiroshima and to present my results there. I could talk to other scientists in the field about our results and also about possible future cooperation. Also I gave a talk at the ISSP seminar to present my research to the scientists from ISSP. Especially Prof. Fujimori was very interested, since in part he is working on very similar systems. He also showed me his three very modern high resolution photoemission stations at Kashiwa Campus.

In conclusion I can say that my three month stay at the ISSP has given me many new insights and will also lead to publications from the results achieved in four weeks beamtime at the Photon Factory and further cooperation. I have met many distinguished scientists and found very friendly incorporation into the scientific community at ISSP.

## 物性研究所短期研究会

### 有機物質のナノ電子物性

日時：2006年4月24日(月) 13:00 開始

4月26日(水) 15:00 終了

会場：柏図書館メディアホール

#### 提案代表者

阿波賀 邦夫 名古屋大学物質科学国際研究センター・教授

#### その他の提案者

山下 正廣 東北大学大学院理学研究科・教授

松本 卓也 大阪大学産業科学研究所・助教授

西川 浩之 筑波大学大学院数理物質科学研究科・助教授

田島 裕之 東京大学物性研究所・助教授

分子性物質の物性研究は、これまでの結晶を利用した精密物性解析を基盤にしながら、ソフトマテリアルとしての有機半導体の特性を活かしたナノ電子物性研究への展開が世界的な規模で起こっている。新有機半導体研究とでも呼ぶべきこの分野は、物性物理、固体化学、表面化学、応用物理、応用化学が交差する典型的な境界領域に位置し、先端的な基礎研究の成果が応用へと直結する可能性を秘めている。

本研究会では、1)有機薄膜デバイス、2)薄膜作成技術、3)ナノクラスターの電子物性・磁性・電池 4)生体系の電子物性、というトピックスを中心に、主に基礎物性研究の立場から、依頼講演と一般参加者による口頭ならびにポスター発表により構成された。初日は午後からはじめ、ナノ磁性・電気伝導や単分子計測、電界効果トランジスタなどに関する発表があった。その後、一般参加者による口頭およびポスター発表があった。2日目の午前中は、センサー機能に関する理論および実験研究、発光ダイオード特性、光エレクトロニクスなどに関する発表があった。この日の午後にはトランジスタ機能についてさらに発表があり、その後、金属ナノ粒子研究や有機スピン研究に話題を移した。夕刻には懇親会が開催され、議論を深めるとともに、懇親の場を持った。最終日の午前中には、主に物質開発や電子構造計測の立場からのアプローチが紹介され、午後には非線形電気伝導、光電変換、微粒子作成に関する発表があり、研究会を締めくくった。このように、新物質合成、薄膜化を中心としたデバイス作成技術、特性計測からものづくりへのフィードバックと、多角的な視点から議論を深めることができ、この分野の研究の現状と課題が明らかになった。

この研究会は、非常に有意義な情報交換の場となったばかりでなく、いくつかの新しい共同研究の萌芽さえ見られ、より大きな研究コミュニティの形成に向けて大変貴重な機会となった。

## プログラム

4月24日

座長 阿波賀 邦夫

- 13:00 阿波賀 邦夫 (名大・物産セ) はじめに  
13:05 山下 正廣 (東北大・理) Multi-Functional Nano-Sciences of Advanced Metal Complexes: Photo-Induced Switching between Single-Chain Quantum Magnet and Paramagnet, and Conducting Single-Molecule and Single-Chain Quantum Magnets  
13:30 岡本 博 (東大・新領域) 強相関系微結晶分散薄膜の作成と光物性  
13:55 松本 卓也 (阪大・産研) ナノスケール電気伝導：フタロシアニン、DNA、チトクロム *c*  
14:20 小川 琢治 (分子研) Construction of Organic Nano-Structures and Studies on Their Electronic Properties

14:45~15:05 休憩

座長 山下 正廣

- 15:05 桑原 裕司 (阪大・工) 一次元有機分子鎖の電気・電子物性とその機能制御  
15:30 瀬川 浩司 (東大・先端研) ポルフィリン J 会合体のナノ構造構築と光電子機能  
15:55 岩佐 義宏 (東北大・金研) 有機電界効果トランジスタと界面制御  
16:20 豊田 直樹 (東北大・理) 準 2 次元分子磁性金属  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> における複合的電子機能  
- 伝導、磁性、誘電性 -

座長 山下 正廣

16:45~17:45 一般講演 (口頭発表一人 10 分 [質問無] +ポスター)

- O1 竹谷 純一 (阪大・理) 有機単結晶電界効果トランジスタのホール効果  
O2 山本 昌司 (北大・理) 環状ナノ磁性クラスターの核磁気緩和率  
O3 尾上 順 (東工大・原子炉工学研) ビーナッツ型フラーレンポリマーの電子構造と電子輸送特性  
O4 岩野 薫 (物構研) 梯子形ハロゲン架橋白金錯体の光学スペクトル -第一原理計算を用いて  
O5 三浦 康弘 (桐蔭横浜大・工) ジアルキルジメチルアンモニウム - Au(dmit)<sub>2</sub> 塩に基づくラングミュア・プロジェクト膜の構造と電気的性質  
O6 生駒 忠昭 (東北大・多元研) 分子固体におけるナノスピンドイナミクスを基盤とした磁気抵抗効果

18:50~20:50 ポスターセッション

- P1 横田 泰之 (東工大・理) テトラチアフルバレン誘導体アイランドの STM 像における電極電位依存性  
P2 井口 弘章 (東北大・理) 新規 MMX-chain 錯体の電子状態 ~常温でのスピン・パイエルス状態の観測~  
P3 竹延 大志 (東北大・金研) 有機単結晶トランジスタ  
P4 高村 光仁 (東北大・理) 長鎖アルキルスルホコハク酸塩の導入による擬一次元ハロゲン架橋 Pd 錯体のバンドギャップ制御  
P5 Hasanudin Abdurakhman (東北大学際) DNA の物性研究における水の問題  
P6 藤田 渉 (名大・物質科学国際研究センター) 二次元磁気ネットワークを有する有機ラジカル結晶  
P7 細田 深雪 (東北大・理) 非対称配位子を有する新規擬一次元ハロゲン架橋白金混合原子価錯体の合成と物性  
P8 水関 博志 (東北大・金研) 第一原理計算によるフェロセン分子およびワイヤーの電気伝導性評価  
P9 下谷 秀和 (東北大・金研) 電気二重層ゲート FET によるルブレン単結晶表面のキャリア数制御  
P10 小囊 剛 (東大・物性研) Electrical and Optical Properties of Organic Light-emitting Devices Fabricated from Biomolecular Porphyrins  
P11 磯崎 晶 (東大・物性研) ポルフィリン遷移金属錯体を用いた有機 EL 素子の電子物性測定  
P12 土井 章孝 (東大・物性研) Hemin 薄膜の NEXAFS  
P13 大久保 貴志 (北陸先端大) 強誘電性混合原子価配位高分子の合成と評価  
P14 平岡 牧 (産総研) インクジェット法による有機電荷移動型金属電極の作製と薄膜トランジスタの動作特性

4月25日

座長 松本 卓也

- 9:30 下位 幸弘 (産総研) 単分子膜を用いたイオン捕捉：高感度分子センサーに向けて  
9:55 吉澤 一成 (九大・先導物質研) 量子化学計算による金属酵素の構造活性相関  
10:20 西原 寛 (東大・理) PSI を FET 上に分子配線した光検出デバイスの創製

10:45~10:55 休憩

- 10:55 田島 裕之 (東大・物性研) 生体発光ダイオード  
11:20 山下 敬郎 (東工大・理工) 高い FET 特性を示す有機半導体の開発

11:45~13:00 昼食

座長 三谷 忠興

- 13:00 横山 士吉 (情報通信研・関西先端研究センター) デンドリマーの光エレクトロニクスの応用  
13:25 近松 真之 (産総研) フラージェン誘導体の電界効果トランジスタ応用  
13:50 中村 雅一 (千葉大・工) 有機半導体/誘電体界面におけるキャリアドーピング現象  
14:15 芳賀 正明 (中央大学・理工) 表面での錯体分子積層膜の作製とその光・電子機能

14:40~15:05 休憩

座長 瀧宮 和男

- 15:05 時任 静士 (NHK 技研) ペンタセン TFT における基板表面処理効果  
15:30 杉本 学 (熊大・自然) 超分子光物性の環境応答に関する電子状態シミュレーション  
15:55 寺西 利治 (筑波大・数理) 金クラスター・ナノ粒子の合成と電子・磁気物性  
16:20 山内 美穂 (九大・理) 金属ナノ粒子中における水素のダイナミクス  
16:45 黒田 新一 (名大・工) 有機薄膜デバイス中の電荷キャリアの電子スピン共鳴観測  
17:10 阿波賀 邦夫 (名大・理) 環状チアジラジカルおよび関連物質の電子物性

懇親会 17:50~

4月26日

座長 西川 浩之

- 9:30 瀧宮 和男 (広大・工) 高性能有機トランジスタ材料の開発  
9:55 山口 茂弘 (名大・理) ラダー  $\pi$  電子系の合成化学  
10:20 野呂 真一郎 (北大・電子研) 酸化還元両性配位子を有する金属錯体薄膜の構造及び化学的・物理的ドーピング

10:45~10:55 休憩

- 10:55 斉木 幸一郎 (東大・新領域) In situ 測定による有機電界効果トランジスタの物性評価  
11:20 佐藤 直樹 (京大・化研) 有機半導体蒸着薄膜の構造とフロンティア電子構造

11:45~13:00 昼食

座長 田島 裕之

- 13:00 森 健彦 (東工大・理工) 有機伝導体の巨大非線形伝導とサイリスタ効果  
13:25 松下 未知雄 (東大・総合文化) 金ナノ粒子-分子ワイヤーネットワークにみられる特異な導電挙動  
13:50 西川 浩之 (筑波大・数理) フラージェン-テトラチアフルバレン系の合成と光電変換特性  
14:15 三谷 忠興 (北陸先端大) 有機・無機融合システムの自己秩序形成  
—カーボンナノチューブ上のナノ白金クラスター形成—

# Multi-Functional Nano-Sciences of Advanced Metal Complexes: Photo-Induced Switching between Single-Chain Quantum Magnet and Paramagnet, and Conducting Single-Molecule and Single-Chain Quantum Magnets

M. Yamashita

Graduate School of Science, Tohoku University & CREST(JST), Sendai 980-8578, Japan  
[yamasita@agnus.chem.tohoku.ac.jp](mailto:yamasita@agnus.chem.tohoku.ac.jp)

In the fields of the molecule-based magnets, the quantum molecular magnets have been attracting much attention. While the bulk magnets or classic magnets are based on the 3D ferro- or ferromagnetic interaction, the quantum molecular magnets are based on the double-well potential barrier defined with  $DS^2$ , where D and S are uni-axial anisotropy and spin quantum number, respectively. Therefore, while the memory capacity of the bulk magnets such as floppy disc is  $10^9$  bits, the quantum magnets may have the memory capacity of  $10^{23}$  bits if one quantum molecule magnet works as one memory. The realization of the quantum molecular magnets may make a huge progress in memory devices as well as quantum computers.

Recently many single-molecule quantum magnets such as  $Mn_{12}$  have been reported and attracting much attention from the viewpoints of both basic sciences and applied sciences, while only a few nano-wire quantum molecular magnets or single-chain quantum magnets have been reported. So far 11 single-chain magnets have been reported. Among them, we have synthesized seven types of single-chain magnets so far. More recently, we have synthesized the novel single-chain quantum magnet formed by a twisted arrangement of easy-plane magnetic anisotropy ( $D>0$ ) for the first time. The compound consists of an alternating high-spin Fe(II) and low-spin Fe(III) mixed-valence chain complex, *catena*- $[Fe^{II}(ClO_4)_2\{Fe^{III}(bpc)_2\}]ClO_4$ , which shows the frequency dependence of AC susceptibility and semi-circle of Cole-Cole plot, and obey the Arrhenius law. The parameters of J and D are estimated to be -10.0 and 14.9 K, respectively. The  $D>0$  is also evidenced by HF-EPR measurement. The compound shows the photo-induced switching between a single-chain quantum magnet and a paramagnetic state reversibly for the first time.

Moreover, we have tried to synthesize the bi-functional nano-materials with single- molecule magnets (or single-chain magnets) and conductivities, because the conducting electrons will make the spin flops difficult in the single-molecule magnets or single-chain magnets, due to the longer coherence of the quantum magnets. According to such a strategy, we have synthesizes the conducting single-molecule magnets such as  $[Mn_4(hmp)_6(MeCN)_2][Pt(mnt)_2]_6(MeCN)_6$  and conducting single-chain magnets such as  $Li_x[Mn(napc)]$ .

- 1) R. Clerac, H. Miyasaka, M. Yamashita, et al., J. Am. Chem. Soc., 124, 12837(2002)
- 2) H. Miyasaka, M. Yamashita, et. al., Angew. Chem. Int. Ed., 43, 707(2004)
- 3) H. Miyasaka, M. Yamashita, et. al., Angew. Chem. Int. Ed., 43, 2801(2004)
- 4) T. Kajiwara, M. Yamashita, et al., J. Am. Chem. Soc., 127, 100150(2005)

## 強相関係微結晶分散薄膜の作成と光物性

東京大学新領域創成科学研究科 岡本 博

電子間のクーロン反発がその電子物性を支配する強相関電子系は、これまで、伝導性や磁性の観点から盛んに研究されてきた。最近、電子相関によって電子が各サイトに局在したモット絶縁体において、特に一次元的な電子構造を持つ物質が、大きな三次の非線形光学応答[1-6]や超高速の光誘起相転移（光誘起絶縁体—金属転移[7,8]や光誘起スピンパイエルス相融解[8-10]）を示すことが報告され注目を集めている。このような三次の光学非線形性や光誘起相転移を使った超高速光スイッチング機能の研究をさらに発展させるには、薄膜試料の作成と薄膜試料における光スイッチングのデモンストレーションが必要である。ごく最近、我々のグループでは、一次元的な電子構造を持つ強相関電子系物質（ハロゲン架橋ニッケル錯体、および、有機電荷移動錯体 K-TCNQ）において、良質なポリマー分散微結晶薄膜の作成にはじめて成功した。

臭素架橋ニッケル錯体微結晶薄膜に Z スキャン法を適用し、通信波長帯（1.55  $\mu m$ ）において光スイッチングに対応する三次非線形感受率  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$  を評価したところ、 $10^{-9}$  esu を超える大きな値を示すことがわかった。この値は、単結晶における電場変調反射スペクトルの解析から推定される  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$  とほぼ等しく、単結晶と同様な良質な微結晶からなる薄膜が作成されていることが示唆される。一方、K-TCNQ の微結晶薄膜においては、微結晶サイズが数ナノメートルと非常に小さく、その光物性や相転移挙動に顕著なサイズ効果が現れることが明らかとなった。講演では、これらの系における微結晶薄膜の作成法、吸収スペクトル、非線形光学応答、過渡光学応答等について紹介する。

本研究は、筆者の研究室の田尾祥一、東郷 淳、宮越達三、小野健介、前田充史、松崎弘幸、岸田英夫（東大新領域）、および、大津英揮、高石慎也、山下正廣、（東北大理）、山本剛久（東大新領域）各氏との共同研究である。

- [ 1 ] H. Kishida *et al.*, *Nature* **405**, 929 (2000).  
 [ 2 ] H. Kishida *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 177401 (2001) .  
 [ 3 ] H. Kishida *et al.*, *Phys. Rev. B* **68**, 75101 (2003).  
 [ 4 ] A. Maeda *et al.*, *Phys. Rev. B* **70**, 125117 (2004).  
 [ 5 ] M. Ono *et al.*, *Phys. Rev. B* **70**, 85101 (2004).  
 [ 6 ] M. Ono, H. Kishida, and H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 87401 (2005).  
 [ 7 ] S. Iwai *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 57401 (2003).  
 [ 8 ] S. Iwai and H. Okamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 11007 (2006).  
 [ 9 ] H. Matsuzaki *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 17403 (2003).[10] H. Okamoto *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 37405 (2006).

## ナノスケール電気伝導：フタロシアニン、DNA、チトクロム *c*

阪大産研 松本 卓也  
 matsumoto@sanken.osaka-u.ac.jp

ナノスケールにおける有機物質の電気伝導測定は、伝導機構の本質を明らかにするという基礎的な側面だけでなく、ナノデバイスへの展開や電極近傍の劣化層の問題との関連など、応用的側面からも重要である。ナノスケールの電気伝導計測を行うには電極界面の構造的、力学的、電子的制御が重要である。意味あるデータを得るためには測定手法の開発が欠かせない。電流画像化原子間力顕微鏡やレジストを用いないトップコンタクトナノギャップ電極の形成など、有機物質の電気伝導度測定のための新規手法を開発し、これを用いて、フタロシアニンやポルフィリンの微結晶、DNA やチトクロム *c* などの生体関連分子の電気伝導測定を行っている。

### 1. 電流画像化原子間力顕微鏡 (PCI-AFM)

AFM を用いたこれまでの測定では、探針と試料が接触した状態で走査を行いながら電流を検出するため、試料の劣化が激しく、有機分子やバイオ分子の測定は困難であった。ソフトマテリアルを破壊することなく、ナノサイズの形状と電気特性を同時に測定する方法として、タッピングモード AFM 観察とポイントコンタクト I-V 測定を組み合わせた電流画像化原子間力顕微鏡 (PCI-AFM) を開発した。<sup>1</sup>

### 2. トップコンタクトナノギャップ形成

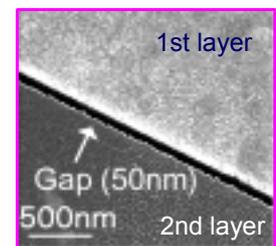
通常の微細加工技術を用いて作製したナノギャップ電極の間隙に、有機分子を含む溶液を滴下し、分子の電気伝導度を測定する研究が広く行われている。しかし、この方法では、分子と電極との接合を規定するのは難しい。そこで、基板上に有機分子を固定した後、その上からトップコンタクト型のナノギャップ電極を形成する方法を開発した。有機分子の劣化を防ぐために、レジストプロセスを一切使用しない傾斜蒸着法<sup>2</sup>やナノトランスファープリンティング技術<sup>3</sup>を開発した。

### 3. 有機導体、バイオ分子のナノ電気伝導

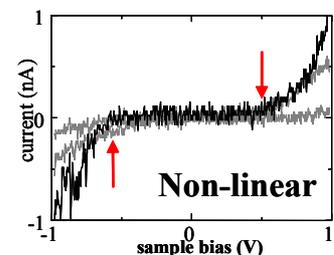
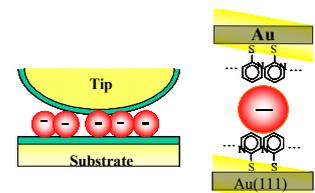
鉛フタロシアニン薄膜について、マイクロからナノサイズでの測定における伝導特性の比較検討を行った。マイクロメートルレベルでは、オーミック特性が得られるが、電極間距離がナノスケールになると、I-V カーブは非線形になった。さらに、PCI-AFM を用いて単一ドメイン内の電圧-電流特性を測定した結果、空間電荷制限伝導 (SCLC) であることがわかった。

DNA は薄膜や微小凝集体において、ドーピングが可能でホッピングメカニズムによる伝導が観測されている。これらの結果は、 $\pi$  電子を含む高分子の電気伝導として一般的で理解しやすい。ところが、DNA は塩基分子がスタック構造をとり、溶液中での長距離電荷移動が観測されていることから、単一分子やナノスケールにおいて1次元ナノワイヤーとしての物性が期待されてきた。PCI-AFM やトップコンタクトナノギャップ電極を用いて信頼性の高い測定を行い、水の伝導や電極金属のマイグレーションなどアーティファクトを生む要因を排除した測定を行った。

電子伝達蛋白質であるチトクロム *c* について、ナノギャップ測定、サンドウィッチ接合、単分子レベル測定を行い比較検討した。単分子レベル測定では二重トンネル接合となっていることが明らかになり、電子的には単電子デバイスと同様に考えて良いことが明らかになった。



トップコンタクトナノギャップ電極



AFMを用いたチトクロム *c* の単分子レベル I-V 特性

- 1) Y. Otsuka, Y. Naitoh, T. Matsumoto, T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** L742-L744 (2002).  
 2) Y. Otsuka, Y. Naitoh, T. Matsumoto, W. Mizutani, H. Tabata, T. Kawai, *Nanotechnology*, **15**, 1639-1644, (2004)  
 3) K. Ojima, Y. Otsuka, T. Matsumoto, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 234110 (2005)

# Construction of Organic Nano-Structures and Studies on Their Electronic Properties

Takuji Ogawa,<sup>1,2,3</sup> Wei Huang,<sup>1,4</sup> Hirofumi Tanaka,<sup>1,2,3</sup> Hiroaki Ozawa,<sup>1,3</sup> Masahiro Kawao,<sup>1,3</sup> and Takashi Yajima<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Research Center for Molecular-Scale Nanoscience, Institute for Molecular Science, Okazaki,  
Aichi 444-8787, Japan

<sup>2</sup> CREST, JST, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

<sup>3</sup> The Graduate University for Advanced Studies, Okazaki, Aichi 444-8787, Japan

<sup>4</sup> State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing  
210093, China

e-mail: ogawat@ims.ac.jp

Molecular electronics is a relatively new and fascinating area of research. However, as most single organic molecules are not conductive in a classical sense, long-range electronic transport through single molecules is unlikely to be useful for practical electronic circuits. Our group is interested in composites of conductive nano-materials as attractive bases for molecular electronics. Structures such as carbon nanotubes and metal nanoparticles<sup>1</sup> incorporating functional organic molecules have been shown to be possible candidates.

In a previous paper, homogeneous films formed by the simple mixing of organic dithiols with gold nanoparticles were shown to exhibit semi-conductor like electrical properties.<sup>2</sup> We have been studying the system precisely to show that the films are composed of 2 ~ 4 layers of the gold nanoparticles, and analyzed their electronic properties using several kind of mechanistic models.<sup>3, 4</sup>

We are also interested in preparation of one dimensional gold nanoparticles array by utilizing the specially designed structure of porphyrin molecules. In order to perform the reaction, very reactive gold nanoparticles were indispensable. Such gold nanoparticles were successfully prepared by modifying the method by Brust.<sup>5</sup> They reacted rapidly with less reactive functional groups such as pyridinyl group, while conventional gold nanoparticles were almost inert to them. With using the nanoparticles one dimensional gold nanoparticles were successfully constructed.

Carbon nanotube / organic molecule composites are also an interesting target of the molecular electronics. We have succeeded to show that combination of carbon nanotubes and PCI-AFM method<sup>6</sup> is a good tool to analyze electronic properties of single or a bunch of molecules while observing their molecular-scale image of the targets.<sup>7</sup>

## References

1. Hassenkam, T.; Moth-Poulsen, K.; Stuhr-Hansen, N.; Norgaard, K.; Kabir, M. S.; Bjornholm, T., *Nano Lett.* **2004**, 4, (1), 19-22.
2. Ogawa, T.; Kobayashi, K.; Masuda, G.; Takase, T.; Maeda, S., *Thin Solid Films* **2001**, 393, 374-378.
3. Huang, W.; Masuda, G.; Maeda, S.; Tanaka, H.; Ogawa, T., *Chem.-Eur. J.* **12**, 607-619 (2006).
4. Ogawa, T.; Huang, W.; Tanaka, H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, in press.
5. Araki, K.; Mizuguchi, E.; Tanaka, H.; Ogawa, T., *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, in press.
6. Otsuka, Y.; Naitoh, Y.; Matsumoto, T.; Kawai, T., *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 1944 - 1946.
7. Tanaka, H.; Yajima, T.; Matsumoto, T.; Ogawa, T., *Adv. Mater.* in press.

## 一次元有機分子鎖の電気・電子物性とその機能制御

桑原 裕司<sup>a,c,d</sup>、赤井 恵<sup>a,b</sup>、齋藤 彰<sup>a,c,d</sup>、青野 正和<sup>e</sup>

<sup>a</sup>大阪大学、<sup>b</sup>科学技術振興機構さきがけ、<sup>c</sup>科学技術振興機構 ICORP、<sup>d</sup>理化学研究所播磨研、<sup>e</sup>物質材料研究機構ナノマテ研

有機分子によるデバイス構築は、その多岐にわたる機能性、軽量性、柔軟性等、有機分子特有の性質を積極的に利用した応用を目指して、近年勢力的に研究・開発が行われている。しかしながら、ナノメートルオーダーの分子あるいは分子集合系における電子物性はまだ謎が多く、ナノスケールにおける直接計測手法が十分整備されていないこともあいまって、基礎科学としての研究の域を抜けていない。本発表では、 $\pi$ 共役系の重合分子鎖であるポリジアセチレンに注目し、その一本での電子状態の解析<sup>1</sup>、局所電界操作による単一重合鎖の電子特性の制御<sup>2</sup>、さらには独立に駆動する2つのSTM探針<sup>3</sup>を用いたポリジアセチレン超薄膜の電気伝導特性評価<sup>4,5</sup>等、ナノスケールから、マイクロスケールまでの電子物性、電荷輸送特性について、一次元分子鎖特有の興味深い特徴が得られたことを報告する。また、単分子、分子アセンブリの電荷輸送特性を評価するための微細電極システムの構築<sup>6</sup>およびそれを用いたポリジアセチレン超薄膜有機 FET の特性についても言及する。

参考論文

- 1) M. Akai-Kasaya, K. Shimizu, Y. Watanabe, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara; *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 255501.
- 2) M. Akai-Kasaya, Y. Yamamoto, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara; *Jpn. J. Appl. Phys.* (2005) in press.
- 3) K. Takami, M. Akai-kasaya, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara; *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L120.
- 4) K. Takami, J. Mizuno, M. Akai-kasaya, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara; *J. Phys. Chem. B* **108**(42) (2004) 16353.
- 5) K. Takami, Y. Kuwahara, T. Ishii, M. Akai-Kasaya, A. Saito and M. Aono; *Surf. Sci.* **591**(1-3) (2005) L273.
- 6) Y. Higuchi, N. Ogami, M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) L145.

ポルフィリン J 会合体のナノ構造構築と光電子機能

東京大学先端科学技術研究センター 瀬川 浩司

色素が遷移双極子モーメントを head-to-tail 方向に揃えて自己組織化した J 会合体は、励起子相互作用により低エネルギーシフトした先鋭な吸収スペクトルを示す。われわれは、プロトン化した非水溶性テトラアシルポルフィリン誘導体が、界面で自己組織化し J 会合体ナノ結晶<sup>1)</sup> やナノファイバー<sup>2)</sup> を生じることを報告した。また、気液界面で T(4-MeOP)P J 会合体単分子膜を形成し、ポルフィリン平面が基板に対しほぼ垂直に配向した J 会合体ナノシートが得られることを明らかにした<sup>3)4)</sup>。これらの J 会合体内の分子間相互作用は、いずれもメソ位置換基に依存する構造的要因で著しく変わる<sup>1)</sup>。一方、われわれは水溶性ポルフィリンについても、スルホン酸置換位置の異なるテトラキススルホチエニルポルフィリン(TSThP)異性体を系統的に合成し、そのマクロな散逸構造がやはり置換基に著しく依存することを見出した<sup>5)</sup>。さらに、これまで最も安定と考えられてきた TSPP の J 会合体について、湿度に依存する構造相転移がおこること<sup>6)</sup>、ドーピングによる電子伝導性の発現<sup>7)</sup> など、新しい物理化学的な機能について研究を進めている。これらのポルフィリン J 会合体の 3 次元ナノ構造制御と光電子機能について報告する。

非水溶性テトラアシルポルフィリンの塩化メチレン溶液に硫酸水溶液を加えると、J 会合体が生じる。AFM 像(Fig.1.)から、J 会合体は幅数十 nm、長さ数百 nm 程度の平板状ナノ結晶であることがわかる。この J 会合体の吸収スペクトルは置換基に強く依存し特に Q バンドの変化が大きい。その原因は、メソ位の電子密度の大きな a<sub>2u</sub> 軌道の準位がシフトするため S<sub>1</sub> の振動子強度が変化することと、隣接分子間のスタック構造の違いで説明できる。

T(4-MeOP)P の非水溶性ポルフィリンのクロロホルム溶液を大過剰に 25%硫酸水溶液上に滴下すると J 会合体ナノファイバーが容易に生成する(Fig.2)。一方、水面を覆う分子数を単分子以下になるよう制限して溶液を展開すると、気液界面に薄膜が生成する。TThP と T(4-MeOP)P はどちらも気液界面上で J 会合体を形成するが、TThP は速やかに微結晶を生じ凝集するのに対し、T(4-MeOP)P は安定な J 会合体単分子膜となる。この単分子膜を 20mN で疎水基板上に水平付着法で採ったものは、一定方向に配向した J 会合体がドメインをつくり、これがさらにモザイク状に集合した構造である(Fig.3)。この T(4-MeOP)P J 会合体単分子膜は LB 法により少なくとも 20 層まで層内の分子配向を乱さずに累積できた。また、置換基の異なるポルフィリンの J 会合体の多層積層にも成功した<sup>4)</sup>。

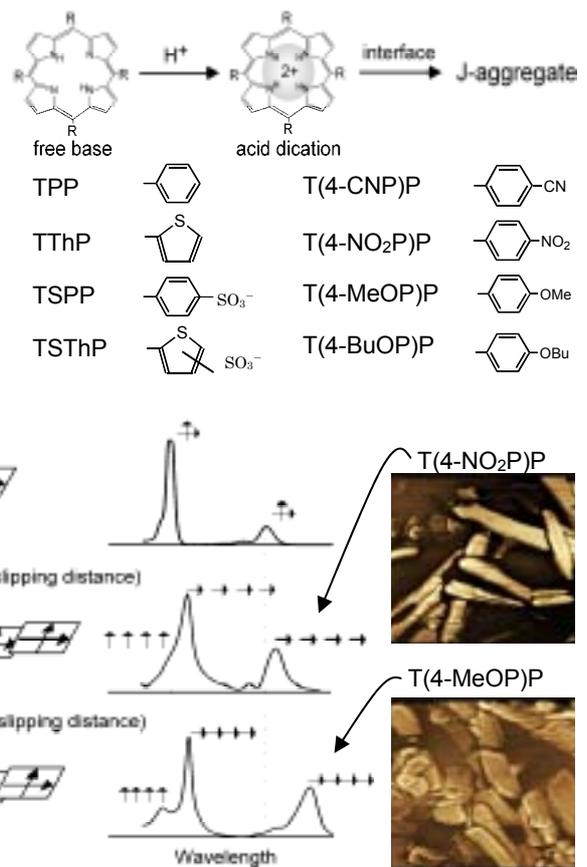
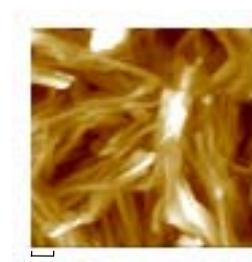
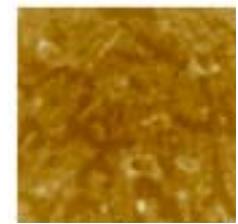


Fig. 1. Schematic relationship between the slipping distance, absorption feature, and crystal shape of porphyrin J-aggregates. TM-AFM images (1µm×1µm) are of protonated T(4-NO<sub>2</sub>)P (top) and T(4-MeOP)P (bottom) J-aggregate.



1 µm  
Fig.2. TM-AFM image of protonated T(4-MeOP)P J-aggregate prepared at air-water interface.



200 nm  
Fig. 3. TM-AFM image of protonated T(4-MeOP)P J-aggregate LB film.

一方、われわれは、スルホン酸置換位置の異なるテトラキススルホチエニルポルフィリン(TSThP)異性体を系統的に合成した<sup>5)</sup>。TSThPの塩酸水溶液のキャストで形成したJ会合体は、スルホン酸置換位置、溶液濃度、温度等に依存し大きく変化した。特にスルホン酸が4位に置換したものでは、J会合体が湾曲したファイバー状に大きく成長した散逸構造も観察された。一方、TSPPJ会合体では、硫酸酸性条件化で形成したJ会合体が、湿度に依存し2種の構造の異なるJ会合体間で可逆な相転移を起こすことを見出した<sup>6)</sup>。発表では、これらにキャリアドープしたものの導電性についても報告する。

- 1) S. Okada, H. Segawa, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2792 (2003).
- 2) H. Segawa, S. Okada, N. Horikawa, and J. Nakazaki, *Trans. Mater. Res. Jpn.*, **29**, 907 (2004).
- 3) 阪井、中崎、瀬川、光化学討論会 2P-90 (2003). 日本化学会第 84 春季年会 1PA-055 (2004).
- 4) 阪井、堀河、中崎、瀬川、第 57 回コロイドおよび界面化学討論会 1A15(2004). 第 53 回高分子討論会(本大会).
- 5) 新井、中崎、瀬川、光化学討論会 2P91(2003). 新井、堀河、中崎、瀬川、日本化学会第 84 春季年会 1PA-034 (2004).
- 6) 新井、瀬川、第 57 回コロイドおよび界面化学討論会 3D04(2004).
- 7) 根立、東大院総合修士論文(2004).

## 有機電界効果トランジスタと界面制御

東北大金研、CREST-JST 岩佐 義宏

有機エレクトロニクス研究は、有機材料の新しい挑戦である。有機発光ダイオード (OLED) に続き、現在、有機電界効果トランジスタ (OFET) の研究が、化学から物理にわたる広い領域で非常に盛んに行われている。平行して、シリコンにない有機材料の特徴、大面積、可とう性、低温プロセス、低環境負荷、可印刷性などを生かした新しい応用の探索も行われている。現在の研究をリードする OLED と OFET を比べると、キャリアの伝導と言う意味では大きな違いがある。OLED におけるキャリアは有機半導体材料の全体を流れるバルク電流である、一方、OFET デバイスでは、ゲート電圧によって蓄積されたキャリアが、バルク全体ではなく絶縁体との界面を界面に平行に流れる。そのため、有機半導体-絶縁体の界面が OLED 以上に非常に大きな役割をはたす。したがって、OFET の制御は OLED に比べて一段と難しいものになっており、研究ステージとして、OLED が 1 歩も 2 歩も先を行っているのは、単純に歴史的な前後関係だけの理由ではないと考えられる。

それでも OFET は、この数年間の間に、易動度の向上はもとより、基礎特性とその制御に限っても飛躍的な進歩を遂げつつある。たとえば、粒界の影響のない単結晶トランジスタが開発され、易動度は、 $20\text{cm}^2/\text{Vs}$  に達した。それだけではなく、最近、有機単結晶 FET においてホール効果が始めて観測され[1]、その結果、少なくとも有機単結晶界面のキャリアは、自由キャリアに近い性質を持っていることが明らかになった。本講演では、トランジスタに本質的な界面の制御技術に焦点を絞り、この技術の発展が OFET の動作特性の理解、制御性の向上に飛躍的な進歩をもたらしている現状について紹介する。

(1) キャリヤ符号の制御：現状では多くの OFET における有機半導体は、Si や GaAs などと異なり、意図的なドーピングを行うことなく用いられている。そのため、FET 動作が n 型か p 型で起こるかという問題は、必ずしも自明なものでなかった。最近、電極の仕事関数を変化させることによって、従来典型的な p 型半導体として知られていたペンタセンやポリチオフェンが n 型として振舞うことが明らかになったが、われわれは、電極の修飾により、従来 n 型の典型材料として知られていた  $\text{C}_{60}$  薄膜トランジスタを両極性動作させることに成功した[2]。また、p 型材料であるルブレ単結晶も、適切な電極金属の選択により両極性から n 型に変換できることを示した[3]。これらの結果は、半導体/絶縁体界面の最適化によりトラップ準位を軽減することが本質的な役割を演じていることを明確に示した。

(2) キャリヤ密度の制御：トランジスタの特性制御には、伝導チャンネル部分のみのキャリア数制御が、非常に重要な役割をはたす。われわれは極性を持った絶縁体表面 (具体的には極性をもつ自己組織化単分子膜) を用意すれば、その双極子が形成する静的な電界によってゲート電圧が有効的に印加されている状態となり、界面だけに局在したドーピング状態を形成できることを見出した[4]。

このように、本研究は、竹延大志、小林慎一郎、高橋哲生(東北大)、竹谷純一(阪大)、塚越一仁(理研)らとの共同研究である。

### 参考文献

- [1] J. Takeya, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu, and Y. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1393 (2005).
- [2] T. Nishikawa, S. Kobayashi, T. Nakanowatari, T. Mitani, T. Shimoda, Y. Kubozono, G. Yamamoto, H. Ishii, M. Niwano, and Y. Iwasa, *J. Appl. Phys.* **97**, 104509 (2005).
- [3] T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, and Y. Iwasa, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 033505 (2006).
- [4] S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa, Y. Iwasa, *Nat. Mater.* **3**, 317 (2004).

## 準 2 次元分子磁性金属 $\lambda$ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ における複合的電子機能

### — 伝導、磁性、誘電性 —

東北大学大学院理学研究科 豊田 直樹

#### Abstract:

Low-dimensional organic conductors have been extensively studied since early 1970's when the first metallic compound TTF-TCNQ was found to exhibit metal-to-insulator transition due to Peierls instability. It has taken rather long way of about two decades before a fundamental problem concerning conductivity and magnetism as a long term *s-d* problem in a magnetic metal is noticed really in low dimensional organic conductors. In this workshop I will overview<sup>1)</sup> the current status of research on a quasi two-dimensional conductor  $\lambda$ -(BEDT-TSF) $_2$ FeCl $_4$  first synthesized by Prof. H. Kobayashi and his collaborators.

The system with the tetrahedral FeCl $_4$  anion, where Fe $^{3+}$  ions take a high spin 5/2, exhibits a phase transition at  $T_{MI}$ =8.3 K from a paramagnetic metal (PM) to an antiferromagnetic insulator (AFMI). This is caused by an antiferromagnetic exchange interaction between the localized 3*d* spin and  $\pi$ -spin 1/2. In contrast, the purely nonmagnetic system with GaCl $_4$  undergoes a superconducting (SC) transition at  $T_c$  = 5 K. To note, in the mixed system with 0.3 < x < 0.5 (x = Fe concentration), a successive phase transition occurs, with lowering temperature, from PM to SC and finally to AFMI. Recent our studies indicate that (1) unusual metallic states may be phase-separated that highly dielectric domains emerge in the metallic background below 70 K, and (2) AFMI is associated with drastic nonlinear transports with a negative resistance and switching effects, and a colossal magnetodielectricity. X-ray diffraction studies provide an evidence for the domains in the metallic phase, and also for the structural phase transition at  $T_{MI}$  strongly suggesting that the insulating phase may lose the inversion symmetry. Discussions will be made for our model of a charge-ordering polarization in AFMI. These phenomena are found to be totally caused by a multifunctional interplay among metallic conductivity, magnetism, and dielectricity which are sensitively controlled by magnetic fields.

1) N. Toyota and T. Suzuki, (in press) Comptes Rendus Chimie (2006), and Solid State Physics (in Japanese).

## 有機単結晶電界効果トランジスタのホール効果

大阪大学 理学研究科 竹谷 純一

### 1. はじめに

ゲート電界によって有機半導体中のキャリア量を制御する有機電界効果トランジスタは、比較的低温での製作が可能なので、容易な製造工程によってプラスチック基板にも作製できるなどのメリットが期待できる次世代デバイスとして、盛んに研究開発が進められている。一方で、有機半導体の表面近傍に導入されるキャリアの伝導機構など基本的な物性が未解明であるため、その適用限界や開発目標を科学的に規定するのが困難になっている。

最近、報告者のグループなどによって有機単結晶を用いた電界効果トランジスタが作製されるようになったので、物性物理学の強力なツールのひとつである精密輸送特性測定の手法を有機トランジスタ研究に持ち込んで、結晶粒界などの非本質的要因を排除した有機半導体中キャリアの本質的な電子状態を議論できる局面になってきた。

### 2. 有機電界効果トランジスタのホール効果測定

有機単結晶トランジスタは薄片状結晶を独立に作製して、ゲート電極やゲート絶縁膜、ソース・ドレイン電極というトランジスタの構成要素を組み込んだ基板に静電引力によって静かに貼り合わせて作製する。この方法によって、界面作製時に伝導チャンネルとなる半導体表面に与えるダメージを少なくして、良好なトランジスタ特性が得られている。さらに、キャリア伝導度やホール係数を精密に測定するためには、レーザードライエッチングによって単結晶の形状を精度よく成型する。磁場中で高インピーダンスにおける微小電圧を安定化する工夫によって引加電圧の0.1%程度の微小なホール電圧の検出が可能となった。

### 3. ホール効果測定の結果

ホール係数は、電子輸送現象の最も基本的な物理量であるにもかかわらず、有機トランジスタにおいて測定されたのは、今回が初めてであった。得られたホール係数の逆数は、通常の金属のホール効果と同様にキャリアの電荷量の逆数とほぼ同じであったことから、有機単結晶トランジスタに注入されたキャリアが分子間に広がった電子状態を実現していることが明らかになった。また、ポリマーゲート絶縁膜を用いたデバイスでは、低いゲート電圧の領域において移動度が極めて高くなることも、ホール効果と精密4端子伝導度測定を組み合わせることによって明らかになった。このことは、結晶内部に高移動度のキャリアチャンネルがあることを示唆しているので、高移動度有機トランジスタの開発への指針につながる可能性がある。

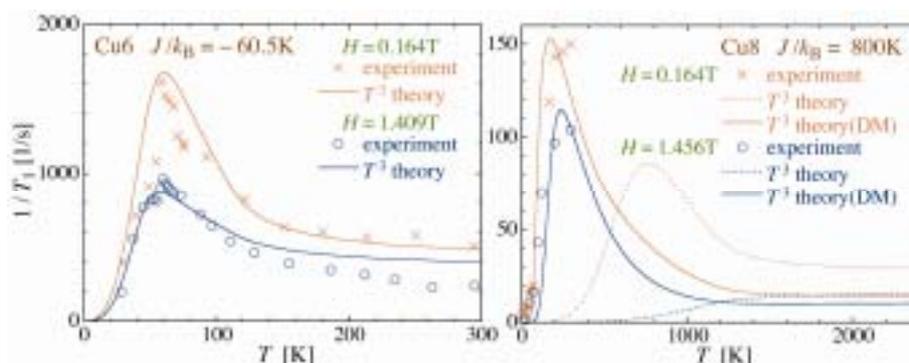
## 環状ナノ磁性クラスターの核磁気緩和率

北海道大学大学院理学研究科 山本 昌司

ナノ磁性クラスターは、新規磁性材料、量子力学の実地検証、量子コンピュータ、生体内磁性微粒子などさまざまな応用と背景をもち、次々と新奇物質が合成されている。その中に Mn<sub>4</sub>, Cu<sub>6</sub> (強磁性)、Cu<sub>8</sub>, Cr<sub>8</sub>, Fe<sub>6</sub> (反強磁性) など環状クラスター群があり、NMR を用いた物性観測[1]が盛んである。クラスター内相互作用の強磁性・反強磁性を問わず、 $1/T_1$  の温度依存性に  $k_B T = J$  程度でピークが観られ、興味を呼んでいる。この起源については、フォノンの寄与を示唆する優れた現象論[2]があるものの、クラスターの磁気構造に立脚した微視的理論構築は未だ途上である。

そこで我々は、クラスターの微視的ハミルトニアンを全対角化し、緩和率の直接数値計算を試みる。図は Cu<sub>6</sub> 及び Cu<sub>8</sub> についての計算結果を実験[3]と比較している。ここでは、核磁気緩和を促す電子スピン・レベル間遷移寿命の逆数(レベルないし吸収ピークの広がり)を  $T^3$  に比例する、すなわち Debye 型フォノンを仮定して計算している。観測ピークが双方ともよく再現されることがわかる。寿命の逆数は温度に依存しないとすると、ピーク構造は全く現れない。クラスターと結晶格子の結合が、この温度依存性解釈に本質的である。またこれに加えて、Cu<sub>6</sub> では単イオン異方性、Cu<sub>8</sub> では Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用が本質的役割を果たしている可能性が高い。自由度を制限する観点から、しばしば等方的磁気相互作用が仮定されるが、これは物性の本質を見落とす可能性がある。今後の物質合成・実験観測に指針を提供すべく、系統的・効率的理論計算を紹介する。

- [1] A. Lascialfari et al.: Phys. Rev. **57** (1998) 1115.
- [2] S. H. Baek et al.: Phys. Rev. B **70** (2004) 134434.
- [3] A. Lascialfari et al.: J. Appl. Phys. **83** (1998) 6946.



## ピーナッツ型フラーレンポリマーの電子構造と電子輸送特性

東工大原子炉研、JST さきがけ・CREST 尾上 順\*

### Abstract

When a C<sub>60</sub> film was irradiated with electron-beam with an energy of 3 keV, a peanut-shaped C<sub>60</sub> polymer with metallic properties was formed [1–4]. To elucidate the origin of the metallic properties of the peanut-shaped polymer, we examined the valence photoelectron spectra of the polymer using *in situ* high-resolution photoelectron spectroscopy and found that the density-of-states (DOS) of the polymer came across the Fermi edge in a similar manner to that of Au film used as a reference. In addition, the DOS of the peanut-shaped polymer around the Fermi edge is very similar to that of quasi-one-dimensional materials with metallic phase. This predicts that the peanut-shaped polymer has quasi-one-dimensional structure and exhibits Peierls transition at a given temperature. We do not still examine the change in the valence DOS at the Fermi edge as a function of temperature but did the temperature-dependence of the electrical conductivity of the polymer. It is interesting to note that the electron transport mechanism was changed at about 90 K, suggesting that the valence electronic structure around the Fermi edge was changed at this temperature.

To confirm whether or not such a low-dimensional peanut-shaped C<sub>60</sub> polymer exhibits metallic character, we have performed first-principle calculations of the band structure for two kinds of quasi-one-dimensional peanut-shaped C<sub>60</sub> polymers [5]: one has the cross-linkage consisting of 6- and 7-membered rings and the other has that consisting of 5- and 8-membered rings. It was found that the former is a semiconductor, while the latter is a semi-metal, indicating that the latter model structure is one of possible candidates to explain the experimental results described above.

- [1] J. Onoe *et al.*, Appl. Phys. Lett. **82**, 595 (2003).  
 [2] J. Onoe *et al.*, Appl. Phys. Lett., **85**, 2741 (2004).  
 [3] J. Onoe *et al.*, J. Phys. Chem. Solids **65**, 343 (2004).  
 [4] T. Beu *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 155416 (2005)  
 [5] S. Ueda *et al.*, Phys. Rev. B, submitted.

## 梯子形ハロゲン架橋白金錯体の光学スペクトル – 第一原理計算を用いて

物構研 岩野 薫

タイトルに挙げたような物質に限らず、理論的に「ナノ電子物性」を扱うアプローチはごく大雑把に分けるとモデル理論か第一原理計算であると思われる。出来るだけ絞った自由度で電子相関を出来るだけ厳密に扱うのが前者の方針だが、一方で全く未知の系の場合、後者のようなアプローチが必要になるのは当然である。特に筆者自身の観点として、基底状態もさる事ながら、光学的励起状態、ひいては光誘起相転移現象に興味がある。その場合、観測されたスペクトルをまず再現し、そしてその上で各吸収ピーク（バンド）の nature を明らかにし、協力現象を引き起こしうるような励起状態が存在するかどうかを吟味する、そんな手法をこれからのアプローチとして考えている。

具体的には、最近新たに合成されたばかりで、その意味で「未知」の系である標記物質の吸収スペクトルを理論的に考察する。梯子形でない単一鎖の系はこれまで拡張ハバード・パイエルモデルを用いて研究されてきた。その種のモデルを単純に梯子系に拡張すると、そのスペクトルを十分説明することが出来ない。梯子系になると、単に梯子になっただけでなく、例えば、梯子内の鎖をつなぐ役割を果たす単一鎖になかった配位子が登場しており、その HOMO/LUMO の軌道など新しい要素が入りうる。そこで、そういうことも含めて考察するために Gaussian03 による時間依存 Density Functional Theory (DFT) 計算を試みた。

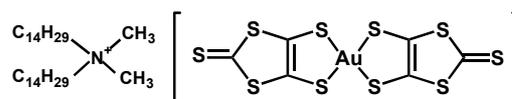
これまでのところ、塩素架橋の系において実験のスペクトルの特徴をかなり再現している。特に、最低光学励起は電荷密度波による白金間（白金 2 価–4 価）の遷移でなく、白金 2 価から上述の新しい配位子 (bpym) への遷移であることが分かった。このことは言い換えると、配位子から白金–ハロゲン鎖への光（ホール）ドープであり、光誘起の絶縁体金属転移の可能性も示唆している。一方、臭素系においてはスペクトルの再現は必ずしも上手くいっていない。これは臭素系は電子の遍歴性が強いのでそのために白金 4 核のクラスター計算が適さないためであると考えられるが、上述の bpym 関与の新しい遷移に関しては定性的に同じである。

## ジアルキルジメチルアンモニウム - Au(dmit)<sub>2</sub> 塩に基づく ラングミュア・プロジェクト膜の構造と電気的性質

桐蔭横浜大院工 ○三浦 康弘、喜多尾 聖秋、松井 春樹、盛田 伸一、杉 道夫  
東大物性研 辺土 正人、上床 美也

### 【はじめに】

我々は、ジテトラデシルジメチルアンモニウム-Au(dmit)<sub>2</sub> (2C<sub>14</sub>-Au(dmit)<sub>2</sub>) 塩の LB 膜が二次処理（電解酸化処理）の後、室温で 40-100 S/cm という高い電気伝導性を示すことを報告してきた[1]。さらに 3.9 K 以下に超伝導相が存在する可能性も報告した[2-4]。我々は、既に、赤外分光法を用いて、この膜の導電性を担う Au(dmit)<sub>2</sub> アニオン部分の赤外域の振動モードの評価を行ってきた[5]。しかしながら、LB 膜の巨視的な導電性はアルキル鎖によるところも大きく、アルキル鎖の運動性の評価も重要と考えられる。今回、我々は、赤外分光法を用いてアルキル鎖の運動性を評価し、導電性との相関について検討した結果を報告する。



Molecular structure of the 2C<sub>14</sub>-Au(dmit)<sub>2</sub> salt.

### 【実験方法】

金を真空蒸着した PET フィルム基板上に累積した 2C<sub>14</sub>-Au(dmit)<sub>2</sub> LB 膜を LiClO<sub>4</sub> 水溶液に浸漬し、0.8 μA の定電流を用いて電解酸化処理を行ない、処理を一旦中断し、電解溶液から取り出して赤外吸収スペクトルを測定した後、再開するという方法で、この間のスペクトルの変化を追跡した。

### 【結果及び考察】

Fig. 1(a)に電気伝導度の電解酸化時間 (T<sub>ox</sub>) 依存性の一例を示す。電気伝導度は T<sub>ox</sub> とともに徐々に上昇し、T<sub>ox</sub>=180 min で最大となり、その後、下降している。Fig. 1(b)に、この試料の T<sub>ox</sub>=0 min（電解酸化前、I）、T<sub>ox</sub>=30 min (X)、および

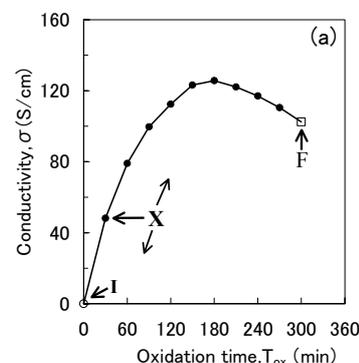


Fig.1(a) The room-temperature conductivity vs. oxidation time, T<sub>ox</sub>.

$T_{\text{ox}}=300 \text{ min}$  (F) における赤外反射吸収スペクトルを示す。赤外入射光は偏光板を通さずに基板平面に対して  $78^\circ$  で入射しており、スペクトルから得られる情報は透過法に近く、遷移モーメントが基板面に平行に近いほど、大きな吸光度が得られると考えられる。

$\text{CH}_2$  逆対称伸縮振動( $\text{CH}_2 \nu_{\text{as}}$ ,  $2919 \text{ cm}^{-1}$ )及び、 $\text{CH}_2$  対称伸縮振動( $\text{CH}_2 \nu_{\text{s}}$ ,  $2850 \text{ cm}^{-1}$ )の吸光度は、 $T_{\text{ox}}=30 \text{ min}$  までの間に顕著に増加している。例えば、 $\nu_{\text{as}}$  および  $\nu_{\text{s}}$  の増加は、それぞれ、2.3 倍、および 4.0 倍である。しかしながら、 $T_{\text{ox}}=30-300 \text{ min}$  の間の増加は 1.2 倍 ( $\text{CH}_2 \nu_{\text{s}}$ )、および 1.3 倍 ( $\text{CH}_2 \nu_{\text{as}}$ ) 程度と緩やかである。さらに、この変化は、バンド形状の先鋭化も伴う。したがって、電解酸化処理により、アルキル鎖の主鎖が基板平面に対して、より垂直に近い配向となり、秩序も向上すると考えられるが、それらの変化は処理の初期段階において大きいと言える。

多くの試料についてデータを収集したところ、アルキル鎖の配向と秩序の変化は、電気伝導度が最高値を示す時点 ( $T_{\text{ox}}=120-180 \text{ min}$ ) より、かなり前 ( $T_{\text{ox}}=0-30 \text{ min}$ ) に大きく、その後、ほぼ一定か、緩やかである。

### 【まとめ】

$\text{CH}_2 \nu_{\text{as}}$ 、および  $\text{CH}_2 \nu_{\text{s}}$  の両バンドとも、吸光度が電解酸化の初期段階に著しく増加し、その後、ほぼ一定か、緩やかに増加する。この変化は、アルキル鎖の秩序の向上を伴っており、試料の質を向上させるための大きなヒントとなると考えられる。これらから、我々は、電解酸化処理中に  $\text{Au}(\text{dmit})_2$  アニオンの振動モードとアルキル鎖由来のバンドの両者を追跡することによって、アニオン層の部分酸化状態とアルキル鎖の秩序を精緻にコントロールできるのではないかと考える [6-8]。

### 【参考文献】

- [1] Y. F. Miura, Y. Okuma, H. Ohnishi, T. Kawasaki and M. Sugi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) L1481-L1483.
- [2] Y. F. Miura, M. Horikiri, S.-H. Saito and M. Sugi, *Solid State Commun.* **113** (2000) 603-605.
- [3] Y. F. Miura, M. Horikiri, S. Tajima, T. Wakaita, S.-H. Saito and M. Sugi, *Synth. Met.* **120** (2001) 727-728.
- [4] Y. F. Miura, M. Horikiri, S. Tajima, T. Wakaita, S.-H. Saito and M. Sugi, *Synth. Met.* **113-114** (2003) 663-664.
- [5] M. Horikiri, Y. F. Miura, Y. Okuma K. Ikegami and M. Sugi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 295-296.
- [6] S. Morita, A. Ikehata, Y. F. Miura, M. Sugi and Y. Ozaki, *Thin Solid Films* **464-465** (2004) 408-411.
- [7] S. Morita, A. Ikehata, Y. F. Miura, M. Sugi and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 19354-19360.
- [8] S. Morita, Y. F. Miura, M. Sugi and Y. Ozaki, *Chem. Phys. Lett.* **402** (2005) 251-257.

## 分子固体におけるナノスピンドイナミクスを基盤とした磁気抵抗効果

東北大学多元物質科学研究所 生駒 忠昭、荻原 俊成、高橋 裕、秋山 公男、手老 省三

【序】 次世代技術として期待されているスピントロニクスにおいて、磁気抵抗 (MR) 効果は必要不可欠な要素物性である。スピントロニクスの実用化のためには、室温環境で大きな MR 効果を発現する新しい材料の出現が強く望まれている。そこで、我々は、希薄磁性無機半導体および金属などに比べて長いスピン緩和時間を有する分子固体を用いれば巨大 MR (GMR) 効果が現れると展望し研究を行っている。

広い禁止帯 ( $3.5\text{eV}$  以上) を有する有機半導体ポリ-N-ビニルカルバゾール (PVCz) は、光照射でキャリア注入され導電性を示すことが知られている。我々はこれまでに、PVCz における光キャリア生成にとってナノメートル空間およびナノ秒スケールで起こる電子正孔 (e-h) 対が重要な役割を果たしていることを明らかにしてきた。<sup>1</sup>そして、近年、e-h 対のスピンドイナミクスを制御することで、マクロな GMR 効果を発現できることを見出したので発表する。

【結果と考察】 図 1 に室温大気中で観測された PVCz 薄膜の光抵抗率に対する磁場効果を示した。側鎖カルバゾール (Cz) を選択的に光励起したときは、磁場が印加されると抵抗率 ( $\rho$ ) は減少し、約 7% の負の MR 効果がみられた。-10% 程度の MR 効果は人工格子磁性金属膜やペロブスカイトマンガン酸化物においても観測されているが、PVCz の場合は 10 mT 程度で MR 効果が現われる点の特徴である。これらは、弱磁場ゼーマン相互作用でも e-h 対のスピン選択的再結合が抑制され、注入されたキャリア数が増加することに起因し

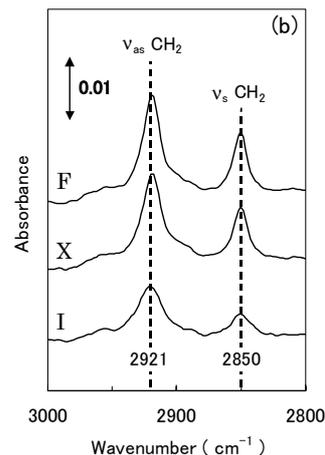


Fig.1(b) IR spectra of the  $2\text{C}_{14}\text{-Au}(\text{dmit})_2$  LB film; the spectra I, X, F were measured for the LB samples fabricated by the cases  $T_{\text{ox}}=0 \text{ min}$ ,  $30 \text{ min}$  and  $300 \text{ min}$ , respectively.

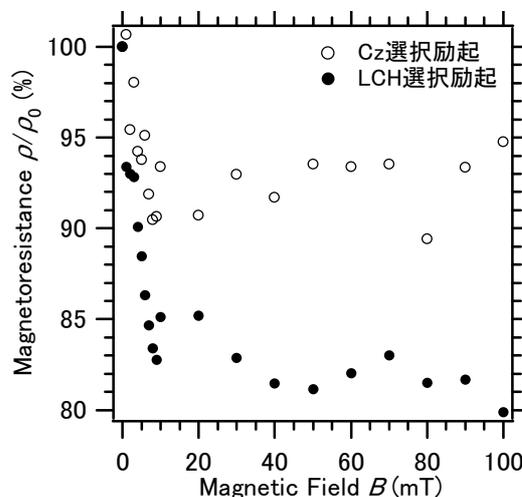


図 1 室温大気中で観測した PVCz の光伝導における MR 効果。

ている。一方、ルミクロム (LCH) を PVCz 薄膜にドープし LCH の選択的励起を行うと、MR 効果は-20%にも達した。発表では、その他の詳細な実験結果を基に、e-h 対のナノスピンドイナミクスと観測された室温 GMR との関係について考察する。

#### 【参考文献】

- 1 F. Ito, T. Ikoma, K. Akiyama, Y. Kobori and S. Tero-Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4722 (2003). F. Ito, T. Ikoma, K. Akiyama and S. Tero-Kubota, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 7208 (2005). F. Ito, T. Ikoma, K. Akiyama, S. Tero-Kubota and A. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8707 (2005) & *J. Phys. Chem. B*, **110**, 5161 (2006). T. Ikoma, K. Akiyama and S. Tero-Kubota, *Phys. Rev. B*, **71**, 195206 (2005). T. Ogiwara, T. Ikoma, K. Akiyama and S. Tero-Kubota, *Chem. Phys. Lett.*, **411**, 378 (2005). T. Ikoma, F. Ito, T. Ogiwara, K. Akiyama and S. Tero-Kubota, *Chem. Lett.*, **34**, 1424 (2005).

### テトラチアフルバレン誘導体アイランドの STM 像における電極電位依存性

東工大院理工<sup>1</sup>、理研フロンティア<sup>2</sup>、東工大院総合理工<sup>3</sup>  
 ○横田 泰之<sup>1,2</sup>、宮崎 章<sup>1</sup>、福井 賢一<sup>1</sup>、榎 敏明<sup>1</sup>、原 正彦<sup>2,3</sup>

近年、走査トンネル顕微鏡 (STM) と自己組織化単分子膜 (SAM) の技術を利用した機能性分子の伝導特性[1]及びそのスイッチ動作[2]等が注目されている。我々は、機能制御に分子の帯電効果を利用することを念頭に、酸化還元活性な機能性分子の振る舞いについて研究を行っている。本研究では、デカンチオール(C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>SH) SAM 中に埋め込まれたテトラチアフルバレン (TTF) 誘導体 (分子 1) のアイランドを作製し (図 1)、サイズと電極電位に依存した伝導特性について電気化学 STM (ECSTM) を用いて検討を行ったので、その結果を報告する[3]。

図 2a は、C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>SH SAM 中に埋め込まれた分子 1 の ECSTM 像 ( $E_{\text{sample}} = -0.8 \text{ V}$ ) である。点線で示した領域には C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>SH SAM では見られなかった高さ約 0.3 nm の輝点が確認され、分子 1 のアイランドが形成されたものと考えられる。この電位では、TTF 骨格は中性状態にあると考えられる。次に、TTF 骨格が+2 価になっていると推測される電位 ( $E_{\text{sample}} = -0.2 \text{ V}$ ) に変化させた時の ECSTM 像を図 2d に示す。新たに実線円内にもアイランドが生じ、そのサイズは点線内のアイランドより小さいことが分かる。サンプル電位を-0.8 V に戻すと、再び図 2a と同様な像が得られたことから、アイランドの明滅が電位操作に対して可逆であることが分かった。この小さなアイランドの挙動は、TTF 骨格が電荷を得ることによって誘起される配向変化によると考えている。すなわち、中性状態で横たわっていた TTF 骨格が、酸化によって水溶液中に突き出した配向を取るという挙動である。大きなアイランドで明滅現象が現れないのは、TTF 骨格間の相互作用によって配向が保たれているためと考えられる。一方、-0.6 V 及び-0.4 V (TTF 骨格は中性あるいは+1 価) に電位を変化させた時には、大きなアイランドが常に明るく観測されるのに対して、小さなアイランドは一定電位でも明滅を繰り返した (図 2b, 2c)。後者に関しては、個々の分子の酸化状態が不確定なこと、+1 価では水溶液中への指向性が十分ではないこと等が原因であると考えている。

#### References

- [1] L. A. Bumm *et al.*, *Science*, **271**, 1705 (1996).  
 [2] Z. J. Donhauser *et al.*, *Science*, **292**, 2303 (2001).  
 [3] Y. Yokota *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 23779 (2005).

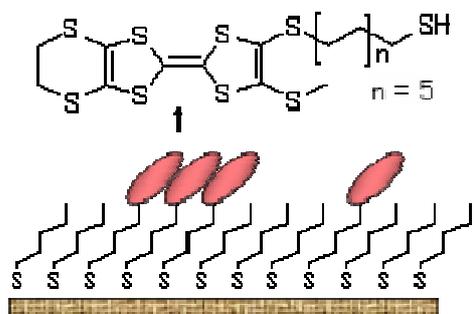


図 1. TTF 誘導体の分子構造と SAM の模式図

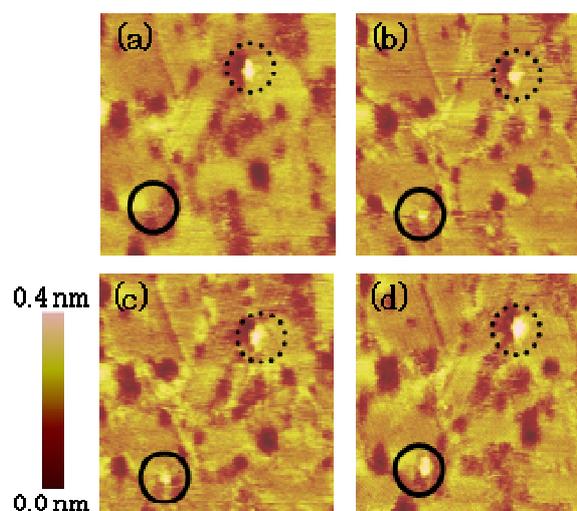


図 2. C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>SH SAM に埋め込まれた分子 1 アイランドの ECSTM 像。 (35 × 35 nm<sup>2</sup>,  $E_{\text{sample}} =$  (a) -0.8 V, (b) -0.6 V, (c) -0.4 V, (d) -0.2 V vs. Au/AuO<sub>x</sub>,  $E_{\text{tip}} = -0.3 \text{ V vs. Au/AuO}_x$ ,  $I_{\text{tip}} = 30 \text{ pA}$ ).

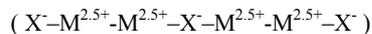
## 新規 MMX-chain 錯体の電子状態～常温でのスピン・パイエルス状態の観測～

東北大学大学院理学研究科 化学専攻 井口 弘章

**【序】** 擬一次元ハロゲン架橋金属錯体は、金属イオン(M)とハロゲン(X)が交互に配列した MX 型と、その金属が複核化した MMX 型の二種類が知られている。MX 型は2種類の電子基底状態を取りうるのに対して、MMX 型はより多彩な4種類の電子基底状態を取りうる。

○MMX 型錯体の取りうる4種類の電子状態

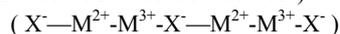
average valence (AV) 相



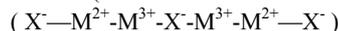
charge density wave (CDW) 相



charge polarization (CP) 相



alternative charge polarization (ACP) 相



※ACP 相はいわゆるスピン・パイエルス状態

**【研究内容】** pop ( $P_2O_5H_2^{2-}$ ) を架橋配位子、ヨウ素を架橋ハロゲンとした MMX 型錯体では、カウンターカチオンを換えて複核ユニット間距離を変えることで、電子状態が変化することが知られている。しかしながら、これまで合成されてきた錯体の電子状態はほとんど全てが CDW 相と CP 相であり、ACP 相の化合物は未発見であった。

本研究ではカウンターカチオンが2種類含まれる新しいタイプの錯体を合成し、単結晶 X 線構造解析などを行い、構造から電子状態を考察した。

**【結果と考察】**  $K_2(H_3NC_5H_{10}NH_3)[Pt_2(pop)_4] \cdot 4H_2O$  (1) と  $K_2(H_3NC_3H_6NH_3)[Pt_2(pop)_4] \cdot 4H_2O$  (2) は単結晶 X 線構造解析により構造を得ることができた。

(1) の複核ユニット間距離は 5.728 Å と短かった。架橋ヨウ素はユニット間の中心にあることから、電子状態は AV 相と考えられる。

(2) は2倍周期構造をとっており、ユニット間距離に注目すると、5.666 Å と 5.992 Å の2種類が交互に配列していた。これはそれぞれ  $Pt^{3+}-I-Pt^{3+}$  と  $Pt^{2+} \cdots I \cdots Pt^{2+}$  という2種類の距離に対応している。従ってこの電子状態は ACP 相であり、これが pop 系で観測されたのは初めてのことであり、ACP 相はいわゆるスピン・パイエルス状態であり、通常低温で安定とされるが、この錯体では常温においても安定であった。

## 有機単結晶トランジスタ

東北大金研<sup>1</sup>、CREST<sup>2</sup>、電中研<sup>3</sup>、理研<sup>4</sup>

竹延 大志<sup>1,2</sup>、高橋 哲生<sup>1</sup>、渡辺 一尋<sup>1</sup>、竹谷 純一<sup>1,3,4</sup>、岩佐 義宏<sup>1,2</sup>

無機材料に比べ、有機材料は『柔らかさ』『安価』『低環境負荷』等の特徴を持ち、次世代のエレクトロニクス材料として注目されている。特に、有機 EL が実用段階に入ったため、現在では有機電界効果トランジスタが次の研究ターゲットとなっている。その発展は目覚しく、有機薄膜トランジスタを用いたフレキシブルディスプレイが試作されるまでになっている。このように、応用面では大きな期待のもと急速な発展を遂げているが、基礎的な視点では有機トランジスタについては多くの事が明らかになっていない。例えば、本質的には真性半導体と思われる有機半導体が p 型や n 型伝導を示す理由ですら明確ではない。応用的な側面からはデバイス作製が容易な有機薄膜を用いたトランジスタが研究されているが、粒界が伝導特性に対して大きな影響を与えていることは明らかである。そのため我々は、結晶粒界の影響がなく、分子レベルで平坦な表面を利用できる低分子単結晶 FET を用いて、有機 FET 本来の特性を調べる研究を進行している[1]。

本発表では、我々が作製に成功したペンタセン ( $C_{22}H_{14}$ ) およびルブレン ( $C_{42}H_{28}$ ) 単結晶を用いたトランジスタについて報告したい。具体的には、薄片状単結晶を絶縁膜上に張り合わせる方法で単結晶電界効果トランジスタを作製した(図1)。このように作製したトランジスタは良好な p 型特性を示すが、決して n 型の伝導は確認されない。最近の研究から、この理由として  $SiO_2$  上に自然成長した水酸基が電子トラップとして働く可能性が報告されている[2]。事実、 $SiO_2$  上をポリマーで保護すると、p 型だけでなく n 型伝導を確認することが出来た(図1、図2)[3]。加えて、電極の仕事関数を変化させることによって伝導極性を任意に制御することも見出すことが出来た。つまり、有機トランジスタにおける p 型や n 型伝導は、絶縁体表面のトラップ密度や電極からのキャリア注入効率で決

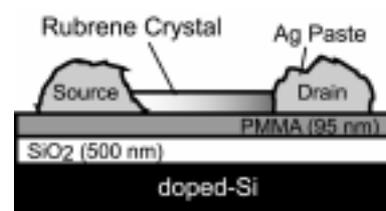


図1 ルブレン単結晶トランジスタの模式図

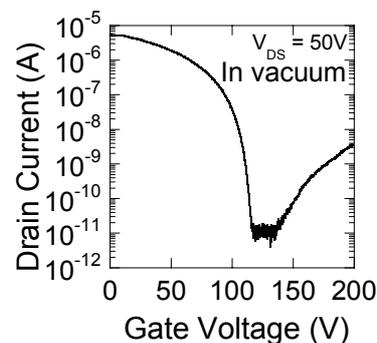


図2 単結晶トランジスタの伝導特性

定されており、有機・金属界面におけるフェルミ準位 pinning が非常に弱いことを意味している。さらに有機・絶縁体界面がデバイス特性に与える影響について明らかにした結果、単純に水酸基のみではなく、有機材料と絶縁体間での相対的な問題が複雑に影響していることを見出した。本成果は、有機トランジスタにおける極性制御を行う上で非常に大きな知見である。

- [1] J. Takeya, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Kobayashi, Y. Iwasa, T. Mitani, C. Goldmann, C. Krellner, and B. Batlogg, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 5078.  
 [2] L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E. C.-W. Ou, P. K.-H. Ho, H. Sirringhaus, and H. Friend, *Nature* **434** (2005) 194.  
 [3] T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, and Y. Iwasa, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 033505.

## 長鎖アルキルスルホコハク酸塩の導入による擬一次元ハロゲン架橋 Pd 錯体のバンドギャップ制御

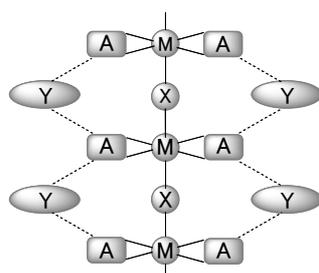
東北大院理<sup>1</sup>・CREST<sup>2</sup>・東大新領域<sup>3</sup>・名大院工<sup>4</sup>

○高村 光仁<sup>1</sup>・高石 慎也<sup>1,2</sup>・梶原 孝志<sup>1,2</sup>、山下 正廣<sup>1,2</sup>、岸田 英夫<sup>3</sup>、岡本 博<sup>3</sup>、田中 久暁<sup>4</sup>、黒田 新一<sup>4</sup>

**【序論】** 擬一元ハロゲン架橋金属錯体は、中心金属 M (M = Ni, Pd, Pt) をハロゲンイオン X (X = Cl, Br, I) が架橋した一次元構造をもつ化合物群(図 1)で、強い電荷移動吸収や高次の共鳴ラマン散乱、大きな三次非線形光学効果など、多様な物性を示すため多くの興味を集めている。中心金属の電子状態は 2 つあり、Ni 錯体では  $M^{III}-M^{III}$  の平均原子価状態を取る。一方、Pd, Pt 錯体では、電子格子相互作用により、格子が歪んでバンドギャップが生じるため、 $M^{II}-M^{IV}$  の混合原子価状態を取ることが知られている。これまで、多数のハロゲン架橋金属錯体が合成されてきているが、例外なく Ni 錯体は平均原子価状態、Pd, Pt 錯体は混合原子価状態である。もし、Pd, Pt 錯体において平均原子価状態を取ることが出来たならば、更なる新規の物性が期待される。従って、Pd, Pt 錯体において平均原子価状態の実現を目的とした。本研究では、カウンターイオン Y に長鎖アルキル基を導入したスルホコハク酸塩  $C_n-Y$  (図 2) を用いた。これは、長鎖アルキル基に起因する疎水性相互作用を利用した化学的な圧力を掛けることで、一次元鎖上の M-X 間距離を縮めるためである。このカウンターイオン  $C_n-Y$  を用いた  $[M(en)_2][M(en)_2X_2](C_n-Y)_4$  (M = Pd, Pt; X = Br, Cl; en = ethylenediamine) を合成し、その物性について調べたので報告する。

**【実験】**  $[Pd(en)_2][Pd(en)_2X_2](C_n-Y)_4$  (X = Cl, Br) については電解酸化法、化学酸化法により合成し、 $[Pt(en)_2][Pt(en)_2X_2](C_n-Y)_4$  (X = Cl, Br) は、液相拡散法によって合成した。

**【結果・考察】**  $[Pt(en)_2][Pt(en)_2Br_2](C_6-Y)_4$  の錯体は良質な結晶が得られたので単結晶 X 線構造解析を行った。さらに、UV-vis-NIR スペクトルを測定すると、 $M^{II}$ (HOMO) から  $M^{IV}$ (LUMO) への電荷移動吸収が観測された。この吸収からバンドギャップエネルギー ( $E_{CT}$ ) を見積もることが出来、カウンターイオン  $C_n-Y$  の炭素数が増えるにつれて  $E_{CT}$  は小さくなるのが観測された (図 3)。これは、 $C_n-Y$  の炭素数が増えると長鎖アルキル基に起因する疎水性相互作用が大きくなり、より平均原子価状態に近づいたためだと考えられる。よって、カウンターイオンによるバンドギャップ制御に成功した。



M: 中心金属  
 X: 架橋ハロゲン  
 A: 平面配位子  
 Y: カウンターイオン

図 1. ハロゲン架橋金属錯体の模式図

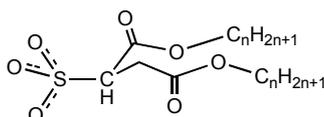


図 2.  $C_n-Y$  の模式図  
 (n = 6, 7, 8, 9, 12, 16)

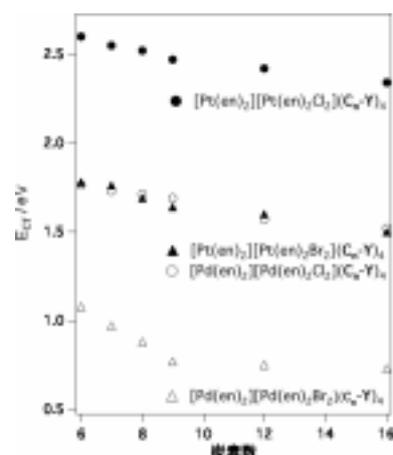


図 3. カウンターイオン  $C_n-Y$  の炭素数に対する  $E_{CT}$

## DNA の物性研究における水の問題

-----赤外分光と高周波電気伝導-----

<sup>1</sup>東北大学際センター、<sup>2</sup>熊大工、<sup>3</sup>東北大理、<sup>4</sup>阪大産研  
ハサヌディン<sup>1</sup>、田尻 健治<sup>2</sup>、黒田 規敬<sup>2</sup>、松井 広志<sup>3</sup>、谷口 正輝<sup>4</sup>、川合 知二<sup>4</sup>、豊田 直樹<sup>3</sup>

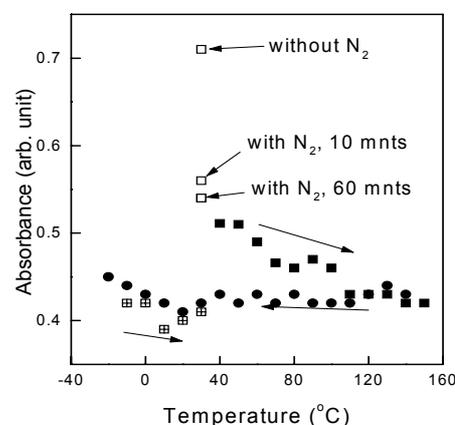
DNA は 1 次元な電気伝導が起きる期待がもたれ、伝導特性の研究が行われている。この課題について多数の論文が発表されたが、お互い矛盾の結果である。その原因として、素性がよく分からない試料であること、そして、制御不能でかつ評価不能の電極との接触抵抗や接触容量の問題がある。この問題に対して高周波を利用した非接触な実験手段が最適である。しかし DNA には水分子が吸着し、高波数にตอบสนองし、この方法で得られた電気伝導は DNA の本質として信用できない。DNA の電気伝導の研究には水についての知見が重要である。

水分子は DNA の構造を保持する役割を果たしている。DNA に吸着する水分子の数は湿度に依存する。湿度約 92% では DNA は B 型の構造をしているが、約 72% の湿度で A 型に変わる。湿度がさらに低下すると塩基のスタックが崩れる。水分子を DNA から完全に除去することは難しく、除去すると二重らせん構造が成り立たないことがよく知られている。

しかし DNA の構造を決める要素は水分子だけではない。塩基の配列、カチオン、なども寄与する。本研究では水分子が非常に少ないときそれらの要素の寄与を検討するために、低湿度における DNA を赤外吸収スペクトルに基づいて構造を評価する。

水分子は DNA の赤外吸収スペクトルで  $3400\text{ cm}^{-1}$  に OH stretching による強い吸収バンドとして現れる。このバンドの強度は DNA に吸着している水分子数に依存し、水分子数の特定によく利用される。図にそのバンドの強度の湿度と温度依存性を示す。大気中ではこのバンドはかなり強い強度を示す。この強度は湿度約 60% に相当し、DNA に約 5 個の水分子が含まれていることが示唆される。試料にドライ窒素を流すことによって強度が大きく減少する。このときの湿度は約 0% に相当し、DNA に約 2 個の水分子が含まれている。

温度の上昇によって水分子が DNA から蒸発し、水による吸収バンドの強度が更に減少する。120°C 以上の温度では強度は変化しない。これは水分子が DNA にほとんど吸着していないためと考えられる。室温や低温に戻しても強度は変わらない。この状態で塩基やリン酸の分子振動を観測したところ 2 重らせん構造が保たれていることが見られた。講演でこれについて詳しく述べる。



## 二次元磁気ネットワークを有する有機ラジカル結晶

Crystal Structures and Magnetic Properties of 2D Quadratic Lattices Formed by Organic Radical Cations RCMS,  
Nagoya Univ., Wataru Fujita and Kunio Awaga

名大物質国際研  
藤田 渉、阿波賀 邦夫

環状チアジラジカルは固体状態で興味深い磁気転移や構造相転移を示すことから、分子磁性物質の構成要素として有望視されている。我々はラジカルカチオン BBDTA<sup>+</sup>( $S = 1/2$ )について、様々な対アニオン ( $X$ ) を有する塩を作成し、分子配列と磁性との相関を検討している。本講演では主に二次元正方格子構造を有する 4 つの塩 ( $X = \text{GaBr}_4, \text{TlBr}_4, \text{InI}_4, \text{TlI}_4$ ) の結晶構造と磁気相転移について報告する。

BBDTA<sup>+</sup>・GaBr<sub>4</sub> は少なくとも 3 つの多形が存在することから、まず BBDTA<sup>+</sup>・Br と GaBr<sub>3</sub> とを窒素ガス雰囲気下、アセトニトリル中で反応させることによって粗結晶を調製し、次いでアセトンから相当する結晶 (a 相) を析出させた。他の塩は BBDTA<sup>+</sup>・BF<sub>4</sub> と相当するアニオンとをアセトニトリル中で複分解することによって得た。調製した塩結晶について X 線構造解析を行ったところ、いずれも同形 (空間群  $Pnma$ ) であった。

図 1 に BBDTA<sup>+</sup>・TlBr<sub>4</sub> 塩における BBDTA<sup>+</sup> の分子配列を示す。BBDTA<sup>+</sup> は分子の長軸を  $ac$  面に傾けており、互いに分子平面を直交するように配列していた。隣り合う分子間には  $S \cdots C$  間に比較的近い原子間距離が存在しており、 $ac$  面に二次元正方格子ネットワークを形成していた。反磁性の TlBr<sub>4</sub><sup>-</sup> アニオンはこの二次元ネットワーク間に存在していた。図 2 に常磁性磁化率の温度依存性を示す。GaBr<sub>4</sub> 及び TlBr<sub>4</sub> 塩は面内は反強磁性的相互作用が優勢に働いており、15.5 K 及び 11.8 K で反強磁性

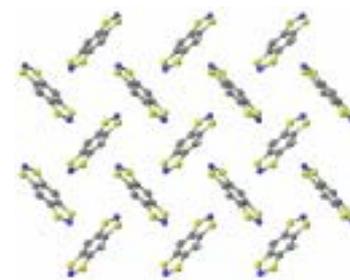
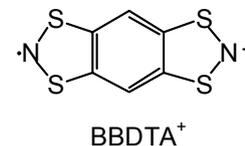


図 1

転移を、一方  $\text{InI}_4$  及び  $\text{TlI}_4$  塩では面内で強磁性的相互作用が、面間では反強磁性的相互作用が働き、10.6 K 及び 8.9 K でメタ磁性転移を示した。当日はこれらの磁氣的性質の相違についても紹介する予定である。

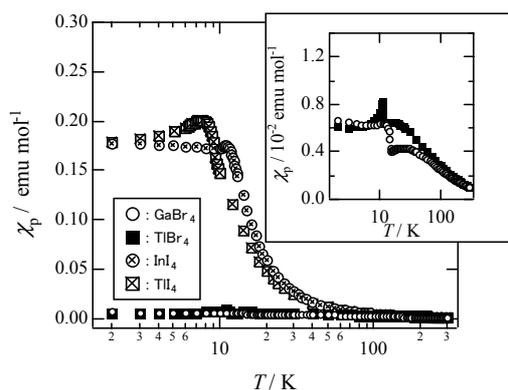


図 2

## 非対称配位子を有する新規擬一次元ハロゲン架橋白金混合原子価錯体の合成と物性

東北大学大学院理学研究科 化学専攻 細田 深雪

**【序】** 擬一次元ハロゲン架橋錯体 (MX 錯体) は、 $\text{M}-\text{X}-\text{M}-\text{X}-$  の繰り返し構造を有する化合物であり、その構成要素 (金属イオン M、架橋ハロゲン X、面内配位子 L、カウンターイオン Y) を変えることによって、容易に電子状態を制御することが可能である。また、一次元電子系に由来する様々な興味深い物性を示すことから盛んに研究が行われている。

**【研究内容】** MX 型錯体には 300 以上の報告例があるが、その全てが同じ面内配位子をもつユニット  $[\text{M}(\text{L}1)_2\text{X}]\text{Y}_2$  によって構築されたものであり、面内配位子の組み合わせを変えた MX 錯体  $[\text{M}(\text{L}1)(\text{L}2)\text{X}]\text{Y}_2$  についての研究は行われてこなかった。本研究では、意図的に構成ユニットの対称性を崩すことによって、構造・電子状態に現れる影響について考察した。

**【結果と考察】** 原料錯体  $[\text{Pt}(\text{L}1)(\text{L}2)](\text{NO}_3)_2$  を合成し、これをハロゲン酸化することで金属光沢をもった MX 錯体を得た。これらの単結晶に X 線構造解析を行った。X 線構造解析の結果から、非対称 MX 錯体には、面内配位子が同じ側に配列したオーダーした構造と、面内配位子の配列が乱れているディスオーダーした構造がみられた。また、光学伝導度スペクトルから  $\text{Pt}^{\text{II}}$  から  $\text{Pt}^{\text{I}}$  への電荷吸収エネルギーを見積もった。非対称 MX 錯体は、対称 MX 錯体では取り得なかった領域に CT エネルギーを持つことができた。このように非対称 MX 錯体は CT エネルギーの FINE TUNING に有効であるといえる。

## 第一原理計算によるフェロセン分子およびワイヤーの電気伝導性評価

東北大学・金属材料研究所

水関 博志、上原 朋樹、Rodion V. Belosludov, Amir A. Farajian, 川添 良幸

単一分子を用いて素子を作製する分子デバイスがポストシリコンテクノロジー候補の一つとして注目されている[1]。我々のグループでは  $\pi$  共役分子と金属原子からなる系の量子コンダクタンスに注目し、第一原理計算と非平衡グリーン関数法 (NEGF) を用いて評価している。本研究では金属原子を 2 つのシクロペンタジエニル環で挟んだ構造を持つメタロセン  $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{V}, \text{Cr}$  など) のように、内部に金属元素を有する  $\pi$  共役構造分子の金属元素による導電性制御の可能性を検討した[2]。さらに中心金属が Fe であるフェロセン分子から構成される分子ワイヤー (フェロセン二量体) の I-V 特性を算定した。

フェロセンは大きな HOMO-LUMO ギャップを持つために、分子軌道が電気伝導に寄与するために必要なバイアス電圧が高くなり、単一分子では分子ワイヤーとして用いることは不向きである。したがってフェロセンの 3d 軌道間の相互作用を用いることで  $E_F$  近傍に透過係数ピークを示す分子軌道を持つようなフェロセンオリゴマーを設計し、分子ワイヤー用分子を探索した。このようなフェロセンを用いた分子ワイヤー作製の際に重要となるフェロセン同士の接続方法について検討を行うためにフェロセン二量体の透過係数および I-V 特性を計算し、電気伝導性の評価を行った。計算モデルとしたのは Fig.1 のように硫黄原子を用いて分子を金電極に接続した系であり、フェロセン二量体として 2 つのフェロセンを -(CH)-基により共役で架橋した s- (bisferrocenyl) indacene-2,6-dithiolate と 2 つのシクロペンタジエニル環を直接縮合した bis (ferrocenyl) pentalene-2,5- dithiolate を計算対象とした。Fig.2 に示した 2 つのフェロセン二量体の透過係数から s- (bisferrocenyl) indacene-2,6-dithiolate の透過係数ピークがより  $E_F$  寄りへシフトしており、分子ワイヤーとして高い

特性を示すと考えられる。透過係数から計算された 2 つの二量体の I-V 特性を Fig.3 に示す。電極軌道の寄与により bis (ferrocenyl) pentalene-2,5- dithiolate は  $E_F$  近傍においてわずかな透過係数を示しているため、小さいバイアス領域では bis (ferrocenyl) pentalene-2,5- dithiolate の電流値が大きくなっているが、分子軌道が電気伝導に寄与するために必要なバイアス電圧は s- (bisferrocenyl) indacene- 2,6-dithiolate の方が小さいため、s- (bisferrocenyl) indacene- 2,6-dithiolate ではバイアス電圧の増加に伴い電流値の大きな増加が予測される。

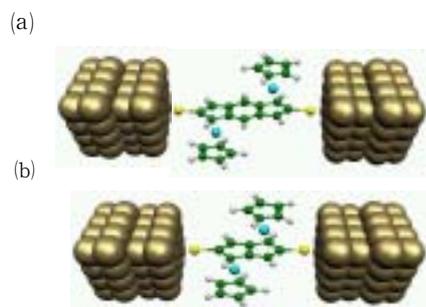


Fig.1. 硫黄原子を用いて Au 電極と接続したフェロセン二量体：(a) s- (bisferrocenyl) indacene- 2,6-dithiolate (b) bis (ferrocenyl) pentalene-2,5- dithiolate

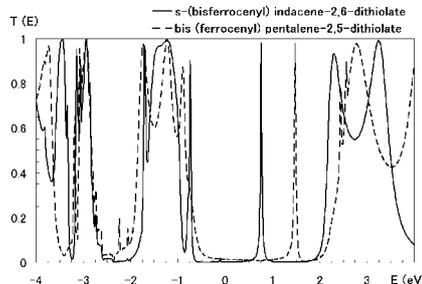


Fig.2 バイアス電圧 0V における s- (bisferrocenyl) indacene- 2,6-dithiolate および bis (ferrocenyl) pentalene-2,5- dithiolate の透過係数

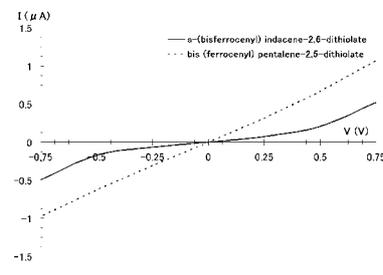


Fig.3 s- (bisferrocenyl) indacene- 2,6-dithiolate および bis (ferrocenyl) pentalene-2,5- dithiolate における I-V 特性

[1] A. Aviram and M. A. Ratner, Chem. Phys. Lett. **29** (1974) 277.

[2] T. Uehara, R. V. Belosludov, A. A. Farajian, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, Jpn. J. Appl. Phys. (in press)

## 電気二重層ゲート FET によるルブレ単結晶表面のキャリア数制御

<sup>1</sup> 東北大学金属材料研究所, <sup>2</sup>JST-CREST

下谷秀和,<sup>1,2</sup> 浅沼春彦,<sup>1</sup> 岩佐義宏,<sup>1,2</sup>

### 【背景・目的】

電界効果トランジスタ (FET) は、絶縁層を挟んで半導体にゲート電圧を印加することにより、半導体表面のキャリア密度を増減させ、伝導度の変化を測定する、分子性物質表面の物性制御・測定法である。これは、キャリア密度を連続的・可逆的に制御できるために強力な手法であるが、最大キャリア密度が小さいと言う限界がある。絶縁膜としてシリコン熱酸化膜 ( $\epsilon = 3.9$ ) が良く用いられるが、これに印加できるゲート電圧は 10 MV/cm 程度であり、キャリア密度の変化量にして 0.2 個/nm<sup>2</sup> にすぎない。本研究では、電解質をゲート電極として用いることにより、低電圧で大量のキャリアを有機半導体表面に蓄積することを目的とした。電解質を通してゲート電圧を印加すると、有機半導体表面に形成される厚さ約 1 nm の電気二重層がゲートキャパシタとして働き、大きなキャパシタンスを持つ。また、分子性物質の溶解を防ぎ、低温測定への展開を考え、高分子電解質を採用した。

### 【実験】

気相輸送法で作成したルブレ単結晶を基板に貼り付け、金を蒸着してソース・ドレイン電極とした。これを、高分子電解質 (LiClO<sub>4</sub>/polyethyleneoxide) 中に沈め、同じく電解質中の対極 (Pt コイル) からゲート電圧 ( $V_G$ ) を印加し、ソース・ドレイン間の伝導度を測定した (図 1)。

### 【結果と考察】

伝達特性を図 2 に示す。グラフ上部の x 軸は  $V_G = -0.6$  V を閾値電圧として別の測定から求めたキャパシタンスを用いて導出したルブレ単結晶表面のキャリア密度である。伝導度は正孔が 0.18 個/分子のときにピークを持ち、最大で 0.27 個/分子まで蓄積することが分かった。SiO<sub>2</sub> を絶縁層とした EFT では、最大でも 0.1 個/分子程度しか蓄積できず、その 3 倍近いキャリア密度を達成できた。

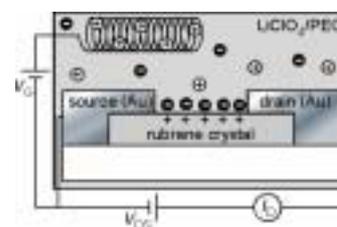


図 1. 電気二重層ゲート FET のデバイス構造。⊕: Li<sup>+</sup>, ⊖: ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>

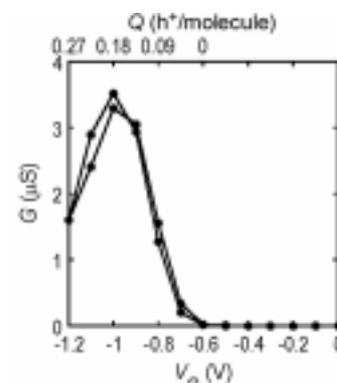


図 2. ルブレ単結晶電気二重層ゲート FET の伝達特性。G: 伝導度,  $V_G$ : ゲート電圧, Q: キャリア密度, h<sup>+</sup>: 正孔

# Electrical and Optical Properties of Organic Light-emitting Devices Fabricated from Biomolecular Porphyrins

The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwa 277-8581, Japan

E-mail: t-komino@issp.u-tokyo.ac.jp

Takeshi Komino, Kazuhiro Shimatani, Shingo Ikeda, Masaki Matsuda, Hiroyuki Tajima, Yoriko Ando, and Hidefumi Akiyama

有機発光デバイスは、ディスプレイデバイスとして広く研究されているが、最も単純な分子デバイスでもある。我々のグループでは、このことを考慮し、有機薄膜の基礎物性研究を行う手法として有機発光デバイスを用いている。

我々が有機発光デバイスの発光層として用いた物質は、生体分子として広く認知されているヘム(鉄ポルフィリン)を含む分子群である。これらの分子群は、中心金属の酸化状態とスピン状態が軸配位子の状況によって変化し、生体機能に関与しているため、ヘムを発光層に用いた発光素子において、ヘムの電子状態が変化すれば、電気的特性および発光特性に何がしかの変化を見出せるのではないかと考えた。

そこで、ヘム蛋白質である Cytochrome c、Myoglobin、Hemin の発光デバイスを作製し、電気的特性および発光特性を測定したところ、ヘムは光励起による発光を示さないにも関わらず、電荷注入による発光を示すことを見出した。また、スピン状態の変化を発光スペクトル変化として検出出来ることを発見した。

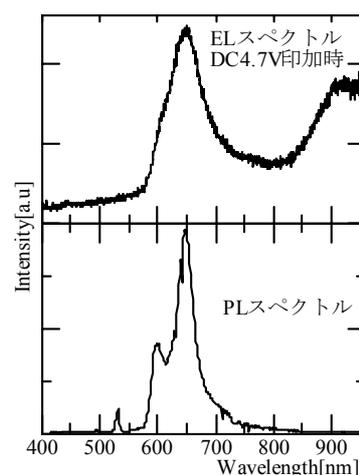
本報告では、これらの結果に加え、ポルフィリン類縁体である Vitamin B<sub>12</sub> と Chlorophyll *a* で得られた電気的特性及び発光スペクトルについても報告する。

## ポルフィリン遷移金属錯体を用いた有機 EL 素子の電子物性測定

東大物性研 磯崎 晶、小簀 剛、松田 真生、田島 裕之

我々は生体内ポルフィリン類縁体を用いた有機 EL 素子を作製し、発光スペクトル及び電流-電圧特性を報告してきた。一般にポルフィリンの Fe(II)または Fe(III)錯体は PL を呈さないにもかかわらず、我々の実験では電界発光を示し、発光スペクトルにいくつか興味深いバンドを観測している。発光機構にはポルフィリン類縁体とその中心金属が関与していることが推定される。そこで、中心金属の寄与をみるためにポルフィリン遷移金属錯体 M(TPP) [M= Co, Ni, Cu, Zn]、M(TPP)Cl [M=Mn, Fe]を合成し、それを用いて ITO/M(TPP) or M(TPP)Cl/Al の単層型有機 EL 素子を作製した。

図 1 に ITO/Zn(TPP)/Al の EL スペクトルと、Zn(TPP)のトルエン溶液の PL スペクトルを示す。EL スペクトルでは、溶液の PL スペクトルではほとんど見えない 900nm 付近にバンドが観測されるが、これは三重項からの燐光に帰属される。この発光バンドは、溶液の PL スペクトルでも報告されているが、EL では非常に強く観測される。これは EL では三重項励起子が効率生成されるためと思われる。また、同時にポルフィリン遷移金属錯体を用いた薄膜の吸収における偏光依存性測定も行い、EL における量子効率への影響についても検討したので合わせて報告する。

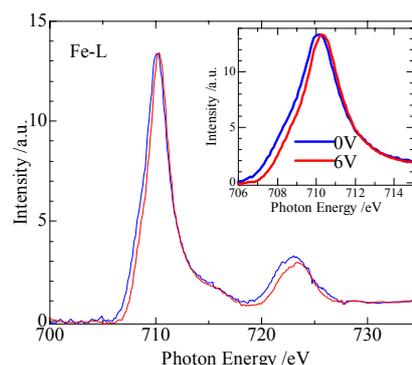


## Hemin 薄膜の NEXAFS

東大物性研 土井 章孝、小簀 剛、縞谷 和宏、松田 真生、田島 裕之  
東大院理 中井 郁代、近藤 寛、太田 俊明

これまで我々は生体分子の電子物性に注目し、その研究手法として生体分子を発光層に用いた単層型の電界発光素子を作製し、電気的特性および発光スペクトルの測定を行ってきた。その中で、ヘムタンパクは光励起による発光が観測できないほど微弱であるにも関わらず、電極からの電荷注入による励起過程では特徴的なバンドを持つ電界発光スペクトルが観測された。

これらのヘムタンパクの発光スペクトルは類似していることから発光はヘム(鉄ポルフィリン)によるものだと考えて低分子の Hemin で同様の測定を行ったところ、電気的特性と発光スペクトルに印加電圧によって不可逆的に変化する2つの状態が存在することがわかった。これまでに行ってきた磁化率、ラマンスペクトルの測定結果からこの2つ状態はスピン状態の違い(High-spin と Low-spin)に対応していると考えられる。



今回新たな試みとして、デバイス構造(ITO/Hemin/Al)でのNEXAFS測定を行い、中心金属である鉄の2p→3d遷移から電圧印加前後でHigh-spin→Low-spinに対応すると考えられる変化が観測された。

またこの状態変化において薄膜分子の配向変化も起きている可能性を考えて、電圧印加前後での配向測定を行ったところ、ランダムである分子が電圧印加によって配向する傾向にあるということもわかった。

## 強誘電性混合原子価配位高分子の合成と評価

北陸先端大材料 大久保 貴志、川尻 陵、三谷 忠興

強誘電体の研究は古くから無機化合物を中心に行われて来たが、最近では次世代不揮発性メモリとして有力な強誘電メモリ(FE-RAM)や圧電素子、非線形光学材料など種々の光電子デバイスへの応用に関する期待から、その研究の重要性が一段と高まりつつある。それに伴いここ数年、有機化学の領域でも新しい有機誘電体の合成が、特に日本の若手研究者を中心に活発に行われ、多大な関心を集めている。一方金属錯体の分野では液晶性金属錯体を除いて強誘電体に関する報告はほとんど無い。特に強誘電性配位高分子に関しては、最近報告された中国のグループによる3例のみである。この様な中、我々は強誘電性を示す混合原子価配位高分子(図1)の合成に成功した。強誘電性混合原子価配位高分子は、その強誘電体としての興味のみならず、原子価間電荷移動と強誘電体特有の非中心対称構造に基づいた二次非線形光学特性の発現や、原子価間の電荷移動に起因する外場誘起相転移の可能性など、従来の無機・有機材料とは異なる新たな複合機能性材料としての多大な可能性を有している。また最近同様の合成法にて新たに2種の新規強誘電性混合原子価配位高分子の合成にも成功した。そのうちの一つ、 $[\text{Cu}_7\text{Cl}_7(\text{Bu}_2\text{dte})_2]_n$ は室温でも巨大な比誘電率( $\epsilon_r' = 7000$ ; 20Hz)を示す強誘電体である(図3)。この錯体では結晶中に多数含まれる5配位銅イオン(図2)のアキシアル軸方向への変位が強誘電性の発現に寄与していると考えている。分子軌道計算の結果も同様のメカニズムによる強誘電性発現の可能性を示唆した。加えて、同様の二次元配位骨格を有するプロピルジチオカルバミン酸錯体よりも、アルキル鎖の一つ長いブチルジチオカルバミン酸錯体の方が桁違いに大きな比誘電率を示す事から、これらの強誘電性発現においてアルキル鎖の運動も重要な因子である事が推察される。言い換えると、アルキル鎖の運動は銅イオンの変位とカップルする事で強誘電性を増大させる役割を果たしており、これは従来の強誘電性無機化合物では実現し得ない、無機有機複合化合物である金属錯体特有の強誘電発現メカニズムであると考えられる。今回、これら一連の強誘電性混合原子価配位高分子に関して、合成、結晶構造、及びその誘電挙動を中心に報告する。

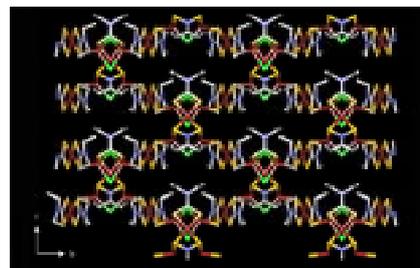


図1. 強誘電性混合原子価配位高分子

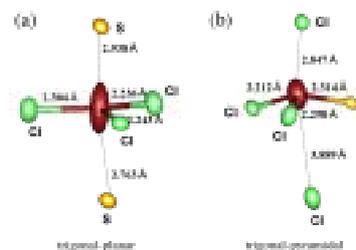


図2. 強誘電性混合原子価配位高分子に含まれる銅一価の配位構造

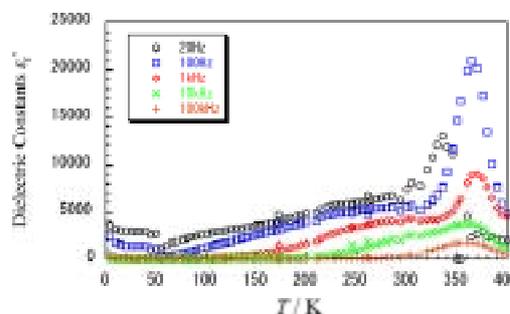


図3. 強誘電性混合原子価配位高分子の誘電性

## インクジェット法による有機電荷移動型金属電極の作製と薄膜トランジスタの動作特性

産総研 CERCA、東大工<sup>B</sup>、京大理<sup>C</sup>、北大電子研<sup>D</sup>

平岡 牧<sup>A</sup>、長谷川 達生<sup>A</sup>、阿部 恭<sup>A</sup>、山田 寿一<sup>A</sup>、堀内 佐智雄<sup>A</sup>、  
十倉 好紀<sup>A, B</sup>、矢持 秀起<sup>C</sup>、斎藤 軍治<sup>C</sup>、芥川 智行<sup>D</sup>、中村 貴義<sup>D</sup>

有機トランジスタでは、チャンネルとなる有機半導体への制御ドーピングが容易ではないなどの理由から、電極からチャンネルへのキャリア注入は、主に真性半導体-金属間の直接の接合が利用されている。このような接合界面におけるキャリア注入を制御/最適化するための方法として、我々は、分子の組み合わせによりフェルミ準位の精密な制御が可能な有機電荷移動型錯体を用いることが有望であると考えている。特に本研究では、昇華性の低い有機分子にも適用可能な電極形成法として、溶液プロセスであるインクジェット法に着目し、これを用いた有機金属電極の形成とパターンニングおよびこれらインクジェット有機金属電極を用いる TFT の素子特性について議論する。

図1(a)に、比較的高い導電性と溶媒への高い可溶性を持つ $\text{BO}_9(\text{C}_{14}\text{-TCNQ})_4$ 錯体をソース/ドレイン電極とし、プラス

チック基板（ゲート絶縁膜；polyimide）上に作製したペンタセン薄膜トランジスタ（TFT）の動作特性を示す。得られた TFT の移動度は金電極の場合とほぼ等しい一方、金電極の場合と異なり、トップ・ボトムコンタクトとも良好な特性を示すことが分かった。図 1 (b)に、BO 分子・C<sub>14</sub>-TCNQ 分子を個別にインクジェット印刷し、基板上で直接錯体を合成し薄膜化した写真を示す。また、薄膜の各部分の AFM 像を図 1 (c)に示す。得られた薄膜の電気伝導度は、錯体をインクジェット印刷した場合とコンシステントであり、インクジェット法が溶解性の低い導電性錯体にも適した電極形成法と成り得ることを示している。

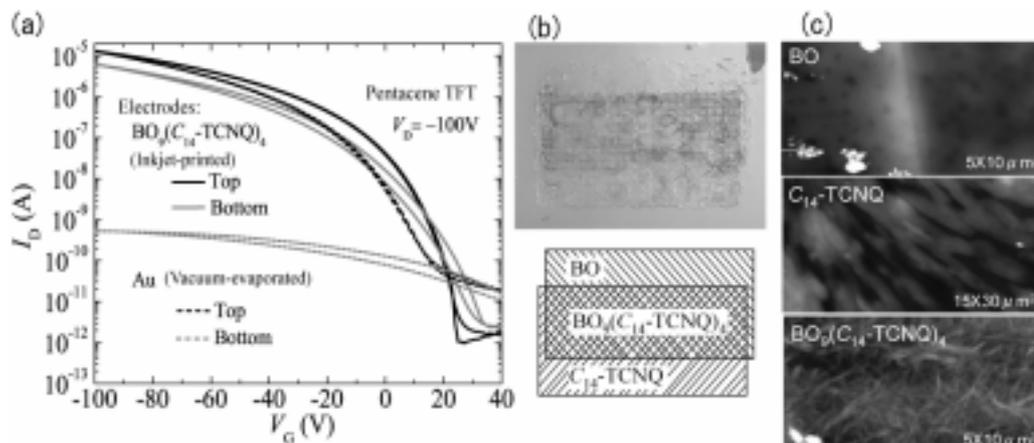


図 1 (a) BO<sub>9</sub>(C<sub>14</sub>-TCNQ)<sub>4</sub> および Au 電極からなるペンタセン TFT の伝達特性。  
 (b) 2 液打ち分けにより基板上で直接錯体を合成した BO<sub>9</sub>(C<sub>14</sub>-TCNQ)<sub>4</sub>。(下部模式図) 薄膜各部分の組成。  
 (c) (b)で示した薄膜各部分の AFM 像。

### 単分子膜を用いたイオン捕捉：高感度分子センサーに向けて

<sup>2</sup>産総研 界面ナノアーキテクトニクス研究センター

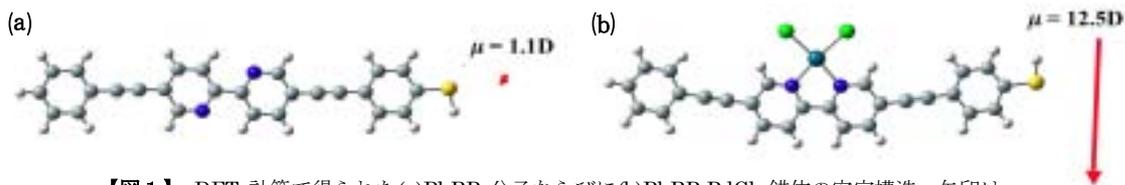
<sup>1</sup>産総研 ナノテクノロジー研究部門

中村 徹<sup>1</sup>、小山 恵美子<sup>2</sup>、○下位 幸弘<sup>1</sup>

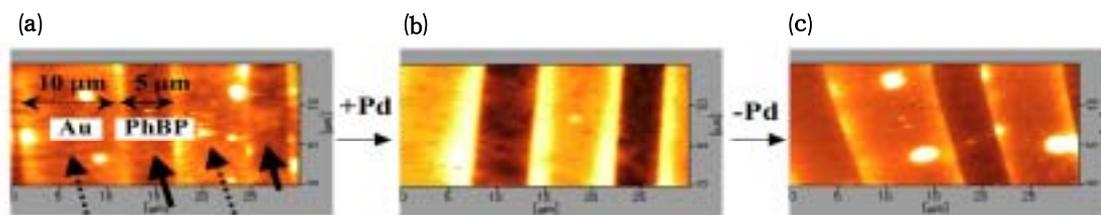
我々は、高感度分子センサーの開発を目標に、分子合成、機能評価、理論計算を組み合わせた研究を行ってきた。本発表では、このような目的のため新たに合成したビビリジンチオール誘導体 (PhBP;図 1 (a))を用いた単分子膜のイオン捕捉について報告する[1]。以下にターゲットの例として PdCl<sub>2</sub> を取り上げた結果を示す。

図 1(b)は DFT 計算により得られた PhBP-PdCl<sub>2</sub> 錯体の安定構造である。金属イオンの配位により大きな電気双極子モーメントが誘起されることが解った。図 2 に、マイクロコンタクトプリント (μ-CP) 法により作成した単分子膜に対し、ケルビンプローブ顕微鏡 (KFM) 測定を行なった結果を示す。Pd の吸脱着による表面電位の可逆的スイッチングが観測され、イオン捕捉とその検出が可能であることを示している。上述のダイポールの変化が表面電位のスイッチングの起源になっていると考えている。この表面電位変化は電気化学測定により、容易に検出できることも解った。当日は、XPS などの他の測定結果も合わせて、機能と構造に関してより詳しい報告をする。

[1] T. Nakamura et al, *J. Phys. Chem. B* (2006, in press).



【図 1】 DFT 計算で得られた(a)PhBP 分子ならびに(b)PhBP-PdCl<sub>2</sub> 錯体の安定構造。矢印は電気双極子モーメントを示す。

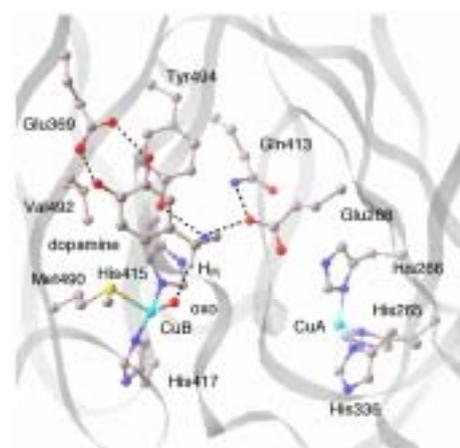


【図2】 $\mu$ -CP法により金(111)表面上にパターン化されたPhBP単分子膜のKFM像。(a)作製直後、(b) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 浸漬、リンス後の像、(c)エチレンジアミンにより洗浄後の像。

## 量子化学計算による金属酵素の構造活性相関

九州大学先導物質化学研究所  
吉澤 一成

呼吸、代謝、神経伝達、光合成、窒素固定、生体防御など、生命の活動を支えているのは酵素反応である。巨大な分子である酵素には1個か数個の遷移金属が含まれ、生体機能の制御において重要な役割を果たしている。我々はメタンモノオキシゲナーゼ(1)、シトクローム P450(2)、ジオールデヒドラターゼ(3)、フェニルアラニンヒドロキシラーゼ(4)、ヘムオキシゲナーゼ(5)、ドーパミン $\beta$ モノオキシゲナーゼ(6)といった酵素の活性構造と反応性について量子化学計算を用いて研究してきた。酵素反応に量子化学計算を適用する場合、従来は活性中心を切り出して作った100原子程度のクラスターモデルを用いてきたが、最近では量子力学と分子力学を融合させた、いわゆるQM/MM計算によりナノスケールを越えた酵素の全原子を扱うことが可能になっている。図に示すのは神経伝達物質であるドーパミンをノルエピネフリンに変換する酸化酵素の活性種である。この酵素のX線構造は得られていないが、親類筋に当たる別の酵素のX線構造をもとにQM/MM計算により構造を最適化したものである。このようにX線構造の得られていない生体系についても構造と反応の理論的研究が可能になっている。このような大規模計算により生体系における電子伝達などの物性研究も可能になると期待される。



量子化学計算により求めたドーパミン $\beta$ モノオキシゲナーゼ(約5000原子)の活性種の構造

- (1) (a) K. Yoshizawa and T. Yumura, *Chem. Eur. J.*, **9**, 2347 (2003); (b) K. Yoshizawa, *Acc. Chem. Res.*, in press.
- (2) T. Kamachi and K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4652 (2003).
- (3) T. Kamachi, T. Toraya, and K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16207 (2004).
- (4) Y. Shiota and K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17226 (2004).
- (5) T. Kamachi, A. F. Shestakov, and K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3672 (2004).
- (6) T. Kamachi, N. Kihara, Y. Shiota, and K. Yoshizawa, *Inorg. Chem.*, **44**, 4226 (2005).

## PSIをFET上に分子配線した光検出デバイスの創製

東大院理<sup>1</sup>、東理大<sup>2</sup>、静大電子研<sup>3</sup>、東工大資源研<sup>4</sup>、産総研<sup>5</sup>  
西原 寛<sup>1</sup>、山野井 慶徳<sup>1</sup>、米澤 徹<sup>1</sup>、井上 康則<sup>2</sup>、皆方 誠<sup>3</sup>、藤井 正明<sup>4</sup>、平賀 隆<sup>5</sup>

生物は40億年間の自然淘汰と突然変異の繰り返しにより、環境に最適で性能が最高なものだけが選別されたことで、人工では成し難い高機能システムを実現している。そこで生物を構成している機能単位(生体コンポーネント)を抽出・加工することにより部品化し、人工材料(分子・半導体)とハイブリッド化すれば、従来の手法では達成し得ない高機能システムが実現できると考えられる。本研究ではほぼ100%の光電変換効率を有する光合成ユニットと単電子カウンティングが可能な金属ナノ微粒子を分子電線により接合し、これをFETゲート上に配列接続して室温で微弱な光を高効率で検出可能なデバイスの実現を目指した研究開発を行った。

全デバイスの概略図はFig. 1に示した通りであり、以下の手順で構築した。まず、好熱性藍色細菌から光化学系I複合体(PSI)を単離したのち、ビタミンK1(VK1)を抽出して取り除いた。一方、①VK1との立体構造類似、②VK1とのレド

ックス電位類似、③長く柔軟なワイヤ構造、④金ナノ微粒子への結合力、を有する人工 VK1 分子ワイヤを合成した。この分子ワイヤに水溶性金ナノ微粒子を結合した後、VK1 を取り除いた PSI と処理することによって、PSI を再構成した。次に、PSI-人工 VK1 分子ワイヤ-金ナノ微粒子ハイブリッド体を電極基板上に固定して光電流の発生を確認した。最後に、上記ハイブリッド体を FET のゲート上に配列することにより、照射による電気化学変化を FET で検出し、それを利用した画像センサーを作製した。

本成果は、5 研究グループの共同で行った科学振興調整費プロジェクト「バイオ共役光受容ナノマテリアルの創生」(平成 14-16 年度)で得られたものである(東大以外の 4 グループは発表者に代表者のみを入れた)。

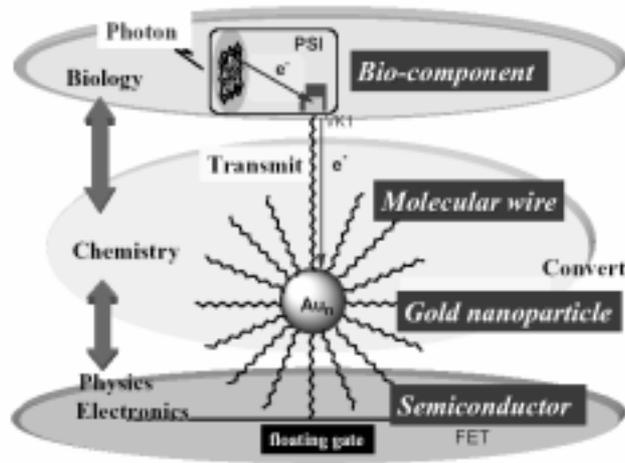


Fig. 1. Concept of the bio-conjugate photon-counting device

## 生体発光ダイオード

物性研究所 田島 裕之

生体物質の中には、それ自体がユニークな物理的、化学的機能性を有しているものが多い。これらの物質の機能性に着目した光学的、磁気的性質は以前から詳細に調べられてきた。また、最近では、微細加工技術あるいは STM を用いた、生体物質の電気物性測定が注目を集めている。

われわれは、数年前から生体物質を用いた有機 EL 素子の作成および物性測定を行ってきた [1-6]。有機 EL デバイスは、既に一部が実用化されているが、物性測定の観点から見ると、このデバイスは最も単純なナノデバイスであり、電気物性測定と分光測定を同時に行うことができるという長所を有する。

講演時には、電圧誘起の高スピン-低スピン転移と考えられる、Hemin の発光スペクトルの付加逆変化についても述べる [図 1; Ref. 5]。

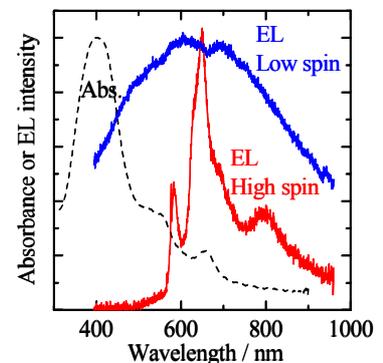


図 1 Hemin の電圧誘起転移に伴う発光スペクトルの変化

- 1) H. Tajima, S. Ikeda, M. Matsuda, N. Hanasaki, Ji-Won Oh, H. Akiyama, *Solid State Commun.*, **126**, 579 (2003).
- 2) K. Shimatani, H. Tajima, T. Komino, S. Ikeda, M. Matsuda, Y. Ando, and H. Akiyama, *Chem. Lett.*, **34**, 948(2005).
- 3) H. Tajima, S. Ikeda, K. Shimatani, M. Matsuda, Y. Anodo, J. Oh, H. Akiyama, *Synthetic Metals*, **153**, 29 (2005).
- 4) S. Ikeda, H. Tajima, M. Matsuda, Y. Ando, and Hideo Akiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 1608 (2005).
- 5) H. Tajima, K. Shimatani, T. Komino, M. Matsuda, S. Ikeda, Y. Ando, and H. Akiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 549 (2006).
- 6) H. Tajima, K. Shimatani, T. Komino, S. Ikeda, M. Matsuda, Y. Ando, and H. Akiyama, *Colloids and Surfaces A*, in press.

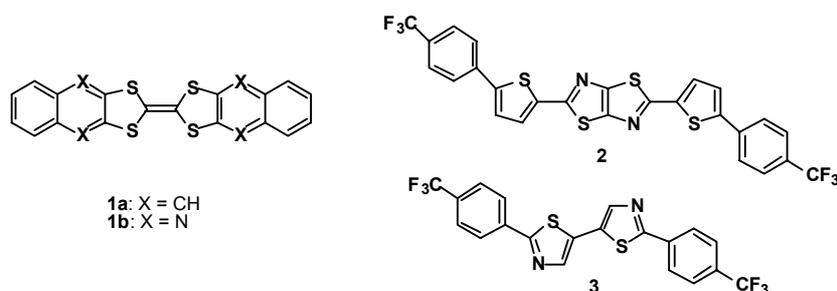
## 高いFET特性を示す有機半導体の開発

東工大院総合理工 山下 敬郎、西田 純一

近年、有機電界効果トランジスタ(OFET)が注目されており、新規な有機半導体が相次いで報告されている。通常、OFETは薄膜で作製されるが、微結晶薄膜であり、物性は半導体分子の結晶構造と強い相関がある。トランジスタ性能の指標となるキャリア移動度は分子間の相互作用の強さに依存することから、高い移動度を実現するためには強い分子間相互作用を有する半導体分子を設計することが重要である。こうした観点から、我々は分子間の $\pi$ - $\pi$ およびヘテロ原子間相互作用を有するヘテロ環化合物に着目し、これらを半導体に用いた高性能OFETを開発してきた。本発表ではいくつかのヘテロ環化合物の結晶構造とFET特性の相関を示して、高性能OFETの分子設計について述べる。

p型のOFETとしてテトラチアフルバレン(TTF)誘導体**1**を半導体に用いたFETを開発した。<sup>1)</sup>多環芳香族環を縮合させることで、系の安定化と分子間 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を強くすることが出来た。**1a**はヘリングボーン構造を有し、そのFETはホール移動度 $0.42\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示した。一方、キノキサリン誘導体は電子受容性のキノキサリン環と電子供与性のTTF骨格との分子間電荷移動相互作用で、 $\pi$ -スタック構造を取っており、そのFETのホール移動度は $0.20\text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。また、最近、**1b**のベンゼン環にフッ素などの電子求引基を導入するとn型に特性変換が起こることを見つけている。

さらに、n型のFETとしてはヘテロ環オリゴマーの末端にトリフルオロメチルフェニル基を導入して高性能化を実現した。例えば、チアゾロチアゾールをコアのヘテロ環とした**2**は $0.30\text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高い電子移動度を示した。<sup>2)</sup>**2**は $\pi$ -スタック構造をしており、他のチアゾロチアゾール誘導体の結晶構造解析の結果と合わせて、この二環性ヘテロ環は $\pi$ -スタック構造を与え易いことが示唆された。さらに、 $\pi$ 電子系をビスチアゾールとした**3**は、完全な平面分子であり、2次元カラム構造をしている。これを用いたFETはOTS処理した $\text{SiO}_2$ 基板を用いることにより電子移動度として $1.83\text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高い値を示した。<sup>3)</sup>



### References

- 1) Naraso, J. Nishida, S. Ando, J. Yamaguchi, K. Itaka, H. Koinuma, H. Tada, S. Tokito, and Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 10142.
- 2) S. Ando, J. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, and Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 10142.
- 3) S. Ando, R. Murakami, J. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, and Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 14996.

## dendリマーの光エレクトロニクスの応用

情報通信研究機構 未来 ICT 研究センター  
横山 士吉

微小空間をシステムとするデバイスの開発は、電子や光技術の応用として小さなものをより多機能に積層するために不可欠である。一方、有機材料や高分子材料などの多様な機能性をデバイスとして高精度に調整された光空間に複合することができれば、材料固有の特性に加えて新たなデバイス機能につながる応用展開が可能となる。本研究では、物質と光学空間を調整した dendリマーの光エレクトロニクスへの応用について検討し、分子発光の伝搬制御やレーザー発生などの下記の具体的な研究例について紹介する。

- (1) 有機物質と光空間の複合化と光伝搬制御、
- (2) 有機物質複合フォトニック結晶からのレーザー光の発生、
- (3) 非線形光学効果を利用した高分子光デバイスへの応用

dendリマーは、多段階な合成過程によって得られる物質であり、新規化合物としての興味から合成化学を主とした進展がなされてきたと言える。本研究では、dendリマーの特異な物理・化学的性質を光エレクトロニクス分野で活躍させるために、その機能ポテンシャルの追求と応用を目指している。有機・高分子材料を用いた光・電子特性において、物質が呈する発光、誘導放射、または非線形光学効果は、その電子共役構造と状態のコントロールが重要な因子になる。しかし、分子レベルで設計され希薄な条件下で合成された化合物と光が介在するようなマクロな空間における物質の特性は必ずしも一致するものではない。従って、物質の合成段階からマクロな空間における状態と化学・物理特性を予想しながら

ミクロな材料設計を行うことが重要である。個々の分子レベルで制御された分子機能をマクロ空間まで拡大する方法として、球形 dendrimer の分子空間を利用し、その合成や物理化学的な視点から光学特性について検討した。その結果、dendrimer のコア・シェル構造が分子キャビティとして働き、高ゲインな発光特性などエネルギー移動の制御性を高めるなどの知見を得た。また、応用物理的な視点から有機固体レーザーを目指し、dendrimer を用いた光機能と構造機能を相関的に組み合わせた研究成果について示す。この他、光学デバイスへの応用に関しても、dendrimer の特性を利用した微細加工性や光機能性について示す。

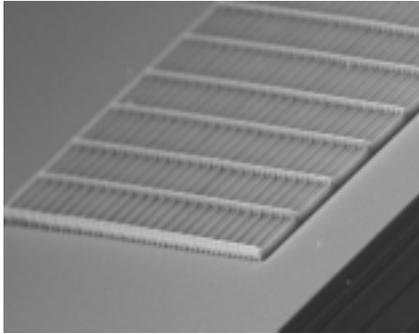


図 有機色素の非線形光学効果により光重合反応を誘発させて作製した光デバイス(SEM 像)。100nm 程度の線幅の微細構造を作製することが可能となる。サイズは、横幅が 100 ミクロン。Dendrimer を用いることによって、微細化と光機能化を可能にし、有機固体レーザーへの応用を示した。

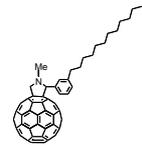
## フラーレン誘導体の電界効果トランジスタ応用

産業技術総合研究所 光技術研究部門  
近松 真之、吉田 郵司、阿澄 玲子、八瀬 清志

フラーレン C<sub>60</sub> を n 型有機半導体層とした電界効果トランジスタ (FET) は、超高真空中で製膜した高品質薄膜において、アモルファスシリコン並みの優れた電子移動度を達成することが報告されている。ただし、これらの C<sub>60</sub> 薄膜の作製には、高額かつ制御が難しい超高真空装置を使用するため、低コスト・大面積化を図るためには、塗布法による薄膜作製技術の確立が必要である。しかし、フラーレン類は有機溶媒に溶けにくいことから、塗布法 (スピンコート、インクジェット、スクリーン印刷など) による良質な薄膜の作製は困難である。そのため、フラーレンに置換基を導入し、有機溶媒に可溶なフラーレン誘導体を合成する必要がある。

我々は、有機溶媒に可溶で、スピンコート法などの塗布法でも自己凝集的に配列構造を示す材料の設計を行ってきた。その結果、フラーレン (C<sub>60</sub>) に炭素数 12 のアルキル鎖を導入したフラーレン誘導体 (C60-fused N-methylpyrrolidine-meta-C12 phenyl : C60MC12(図 1)) を合成することにより、有機溶媒に可溶、かつ自己凝集によりフラーレン頭部が配列することを見出した<sup>1),2)</sup>。

図 2 に C60MC12-FET のドレイン電流(I<sub>D</sub>)—ドレイン電圧(V<sub>D</sub>)特性を示す。良好な n チャネル—エンハンスメント型の特性が得られた。ドレイン電流の飽和領域から算出した電界効果電子移動度は 0.11 cm<sup>2</sup>/Vs であり、閾値電圧と電流のオン/オフ比はそれぞれ 26.9V, 10<sup>5</sup> であった。また、C60MC12 スピンコート膜の面内の X 線回折の結果から、C<sub>60</sub> 部位が面内で密にパッキングして二次元的に配列していることが明らかになった。このことから、C60MC12-FET は、C<sub>60</sub> の配列した結晶グレイン中を電子がスムーズに伝導するために、高移動度を実現できたと考えられる。



C60MC12

図 1. 可溶性フラーレンの分子構造

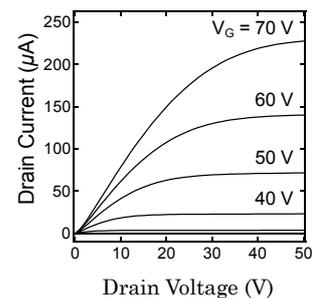


図 2. C60MC12-FET の I<sub>D</sub>-V<sub>D</sub> 特性

### 参考文献

- 1) M. Chikamatsu, K. Kikuchi, T. Kodama, H. Nishikawa, I. Ikemoto, N. Yoshimoto, T. Hanada, Y. Yoshida, N. Tanigaki, and K. Yase, Nanonetwork Materials: American Institute of Physics conference proceedings **590**, 455 (2001).
- 2) M. Chikamatsu, S. Nagamatsu, Y. Yoshida, K. Saito, K. Yase, and K. Kikuchi, Appl. Phys. Lett. **87**, 203504 (2005).

## 有機半導体/誘電体界面におけるキャリアドーピング現象

千葉大学工学部電子機械工学科 中村 雅一\*、高橋 勝美、工藤 一浩  
\*nakamura@faculty.chiba-u.jp

有機 EL 研究の活発化以降、有機半導体/金属界面現象は詳しく調べられてきた。一方、有機半導体/誘電体界面で起きる諸現象については、薄膜トランジスタ (TFT) などの横型半導体デバイスにおいて極めて重要であるにもかかわらず、現時点での我々の知識は十分とは言えない。

有機半導体/誘電体界面で起こりうる一つの現象として、両者の間での電荷移動によるキャリアドーピングが考えられる。これを調べるために、6 種類の Si および Al 酸化物表面 (シリコン熱酸化膜、劈開マイカ、スパッタアルミナ膜、原子フラットサファイア、粗面化サファイア 2 種) 上に成長した p 型半導体材料である銅フタロシアニン (CuPc) 針状微結晶の導電率を原子間力顕微鏡 (AFM) 電流測定によって評価し、微結晶の導電率に及ぼす基板表面水酸基および基板表面粗さの影響について研究を行ってきた。水酸基は、いずれの表面にも存在している官能基として注目した。その結果、以下の事実が判明した。

CuPc 微結晶は結晶高さが低くなるにつれて導電率が上昇する傾向にあり、基板ごとにその増加率が異なる。

界面の存在による余剰導電率は、基板表面粗さとの間に高い正の相関( $r=0.86$ )をもつが、表面水酸基密度との相関( $r=-0.3$ )は低い。

余剰導電率は粗面化サファイア上で最も大きく、 $1.47 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  であった。過去の研究から移動度を推定して余剰キャリア面密度を求めると約  $4.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  となり、TFT においてゲート電界によって誘起されるキャリアと同レベルである。

CuPc 微結晶表面は基板表面よりなめらかであり、微結晶は 10~20 nm 周期の基板凹凸には追従せずに保持されている。

これらの事実から、CuPc 微結晶は基板表面の 10~20 nm 以下の周期の凸部から局所的に強い力を受けており、そこにおける電子軌道の変調や混成によってキャリアドーピングが起こっている可能性が高いものと考えられる。一方、我々の別の方法による研究では、水酸基より電子吸引力の高いシアノ基によっても、ここで得られた凹凸より 5 桁程度小さい影響しか現れないという結果も得られつつある。近年、有機 TFT において、誘電体表面化学修飾によるドーパントやトラップの増減が議論され始めているが、基板表面微細形状の影響を無視することは危険であると考えられる。

## 表面での錯体分子積層膜の作製とその光・電子機能

中央大理工 芳賀 正明

分子デバイスを構築するためには、基板上の端子への機能性分子の固定化および端子間配線のために分子を望みの位置から縦および横方向に延長していく技術が重要となる。そこで、我々は縦方向へのナノ構造構築法として固体表面上での自立可能な分子の合成、およびその上での逐次的な「表面配位化学」による精密に制御された積層構造の作製を検討した。我々は、アンカー基として 4 個のホスホン酸基をもつ 4 脚型三座配位子 XP をもつ一連の金属錯体ユニット、単核錯体  $[\text{Ru}(\text{XP})_2]$ 、 $[\text{Ru}(\text{XP})(\text{tpy})]$ 、 $[\text{Ru}(\text{XP})(\text{btpb})]$  および二核錯体  $[\text{M}_2(\text{XP})_2(\text{btpb})]$  ( $\text{M} = \text{Ru}$  or  $\text{Os}$ ;  $\text{btpb} = 1,4$ -ビス(2,2':6',2'-ターピリジル)ベンゼン) を合成した。これらの単分子層から金属イオンを介して錯体分子を積み木を積み上げるように逐次的に積層化できることを明らかにした。表面固定された異核二核錯体  $[\text{Ru}(\text{XP})(\text{btpb})\text{Fe}(\text{btpb})]$  では最初の Ru(II)-Fe(II) の状態に光照射するとアノード過渡電流が流れるが、酸化可能なパルスを加えると外側の Fe が Fe(III) としてトラップされる。この状態に光照射すると、最初とはまったく反対のカソード過渡電流が観測された。これを利用すると、電位パルスでデータを書き込み、光で読み込む分子メモリが構築できる。また、構成単位となる錯体ユニットの配列の順番は基板の修飾の順番を変えることで可能となる。電位やエネルギーの異なる分子ユニットを組み合わせたコンビナトリアル化学により、表面に任意の電位勾配やエネルギー勾配を作り出すことで整流素子や分子メモリなど表面での分子デバイスへの応用が可能となる。さらに、横方向の二端子間の配線法として、DNA を配線材料として DNA を捕捉可能な分子を表面に固定し、溶液から DNA を捕捉することで、分子端子上への DNA 捕捉による配線する方法について検討した。また、表面分子を固定した Au/SiO<sub>2</sub> パターン基板上での Au 基板上での選択的な DNA 捕捉により Au-Au 間での DNA をテンプレートとしたナノ配線についても述べる。

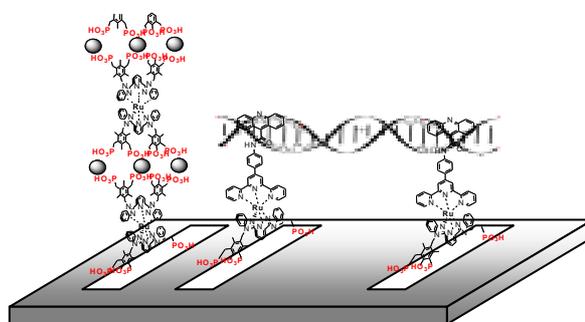


図1. 表面上での縦、横方向のナノ構造構築法

### 【文献】

(1) 芳賀正明、表面科学、27、pp138-144 (2006). (2) M. Haga, M. Ohta, *et al.*, Thin Solid Films, 499, 201-206 (2006)

## ペンタセン TFT における基板表面処理効果

NHK 放送技術研究所 時任 静士

ゲート絶縁層表面への単分子膜(SAM)の形成により有機 TFT の移動度が向上することは古くから知られている。しかし、その SAM の効果、TFT 特性の再現性や安定性などまだ明確にされていないのが現状である。我々は、これまでシランカップリング剤の SAM 形成がペンタセン薄膜の結晶成長やペンタセン TFT の特性にどのように影響を与えるか真空一貫システム(10<sup>-5</sup>Pa 以下)を用いて検討し、また、安定性や大気暴露の影響についても検討してきた。

表面処理したシリコン熱酸化膜(SiO<sub>2</sub>)表面の表面エネルギーを種々の有機溶媒を用いた Zisman プロットにより求めた結果、臨界表面エネルギーと移動度の関係が見出され、40mN/m 付近で最も高い移動度 1.4 cm<sup>2</sup>/Vs が達成できた。この表面エネルギーは我々が新しく見出した末端にフェニル基を有するβ-phenylethyltrichlorosilane(β-TPS)で得られた。ペンタセンの初期成長を観察するために膜厚 2nm 成膜後の AFM 観察を行った。未処理基板上では2層目以降が三次元的な成長を示すのに対し、HMDS では 2 次元となり、β-PTS では結晶サイズが大きくその 2 次元性がさらに強いことが観察された。

未処理基板の場合の I<sub>a</sub>-V<sub>g</sub> 特性の繰り返し測定を真空中で 2000 回連続行っても殆ど特性の変化は起こらなかった。しかし、大気暴露しての繰り返し測定では著しい off 電流の増大と移動度低下が生じた。しかし、驚くべきことに、β-PTS 処理基板の場合、初期に閾値と移動度の変化が生じるもののその後は安定化する傾向を示し、2000 回後でも移動度 1.1cm<sup>2</sup>/Vs と on/off 比 10<sup>5</sup> 以上を保持した。この理由としては、大きく緻密な結晶成長により SAM 界面の channel 部への酸素や水分の進入が抑制されるためと推測する。

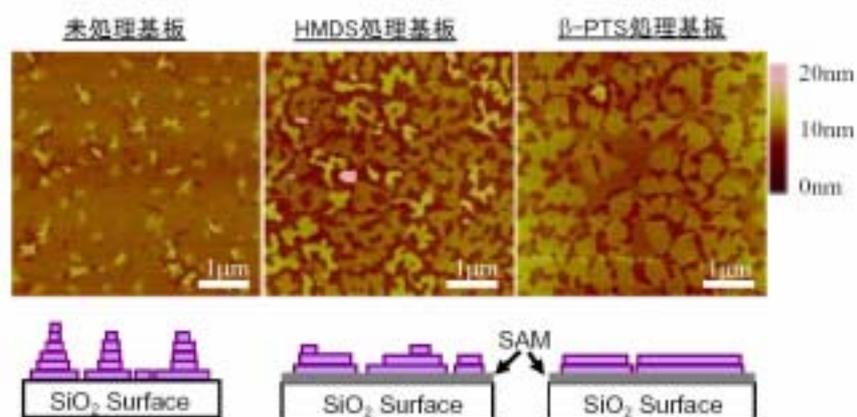


図1 表面処理した SiO<sub>2</sub> 表面上でのペンタセンの初期成長

## 超分子光物性の環境応答に関する電子状態シミュレーション

熊本大院自然科学 杉本 学  
sugimoto@kumamoto-u.ac.jp

特徴的な機能を有する分子部品を用いて複合的な分子機能を実現する超分子の開発が活発に行われている。本講演では、構築された超分子が当初の分子設計では想定されていない“外場応答性”によってその機能を実現していることを明らかにする電子状態シミュレーションの結果をいくつか紹介したい。一例として、ここではアザクラウンエーテルとアントラセンからなる超分子(1)のカチオン・センシング機能に注目した計算結果を紹介する。de Silva により合成された 1 (図 1)は(J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1709 (1986))は、368 nm(3.37eV)の励起光を吸収しても蛍光を発しないが、2(図 1)のように K<sup>+</sup>を捕獲すると蛍光を発する。このような機能を有する分子は、生体内での化学種の同定やブルー演算分子素子の構築に利用される点でも興味深い。

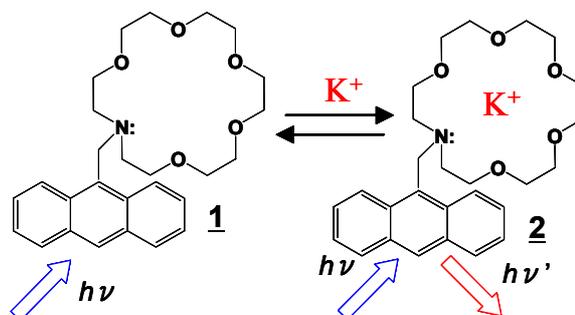


Fig. 1 K<sup>+</sup> recognition and its sensing by the anthracene-azacrown ether molecule.

本研究では、 $K^+$ との相互作用による **1** の電子状態の変化とセンサ機能の相関に注目して、電子状態計算による解析を行なった。計算では、DFT(B3LYP)法を用いて分子構造を最適化し、TDDFT 法によってその励起状態を計算した。励起状態計算では、溶媒(メタノール)の効果を PCM 法により考慮した。

最適化された構造での励起状態計算の結果(表 1)から、溶媒効果を考慮しなければ、**1**の第一励起状態は $\pi$ - $\pi^*$ 励起に帰属され、 $n$ - $\pi^*$ 励起はより高い位置に現れることが分かった。前者への遷移に対する振動子強度は 0.081 であり、遷移は光学許容である。従って、 $K^+$ の有無に係わらず常に $\pi$ - $\pi^*$ 励起状態が安定であるため、センシング機能を発現しないものと思われる。

一方、溶媒効果を考慮した計算を行ったところ、**1** では  $n$ - $\pi^*$ 励起が第一励起状態として計算された。この励起はほぼ禁制であった。**2** では第一励起状態は $\pi$ - $\pi^*$ 励起のままであった。この結果から、励起された分子が第一励起状態に速やかに失活すると**1**は蛍光を發せず、**2**は蛍光を生ずると考えられ、この分子によるカチオン・センシング機能を説明できる。従って、この分子のセンシング機能の実現には、(**1**) $K^+$ との相互作用による  $n$ - $\pi^*$ 励起状態の不安定化、(**2**)溶媒効果による  $n$ - $\pi^*$ 励起状態の安定化、の両方が必要であると言える。

アザクラウンエーテルを含む置換基を数種類のアミノ基に変えて計算を行ったところ、

溶媒効果による励起状態準位の入替わりが起こらなかった。従って、この系ではアザクラウンエーテル部位の導入によって溶媒効果が顕著になり、その結果カチオン・センシング機能が実現されたものと結論できる。

**Table 1.** Calculated excitation energies and their assignments for anthracene-azacrown ether dyad. A value in a parenthesis is oscillator strength.

state	In vacuum		In CH <sub>3</sub> OH	
	nature	$\Delta E$	nature	$\Delta E$
<b>1</b>				
S <sub>1</sub>	$\pi$ - $\pi^*$	3.148(0.081)	$n$ - $\pi^*$	3.022(0.002)
S <sub>2</sub>	$n$ - $\pi^*$	3.467(0.000)	$\pi$ - $\pi^*$	3.161(0.081)
<b>2 (1+K<sup>+</sup>)</b>				
S <sub>1</sub>	$\pi$ - $\pi^*$	3.147(0.077)	$\pi$ - $\pi^*$	3.042(0.066)
S <sub>2</sub>	$\pi$ - $\pi^*$	3.840(0.002)	$n$ - $\pi^*$	3.475(0.002)
S <sub>3</sub>	$n$ - $\pi^*$	4.156(0.002)	$\pi$ - $\pi^*$	3.820(0.000)

## 金クラスター・ナノ粒子の合成と電子・磁気物性

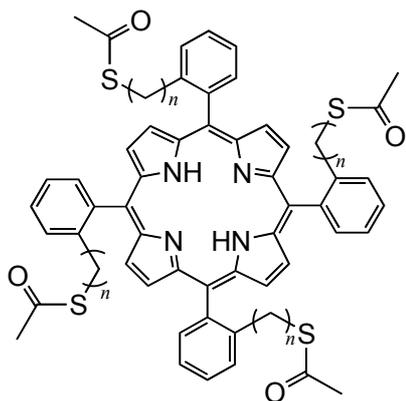
筑波大学大学院数理工学研究所 寺西 利治

静電容量の小さい粒径 2 nm 以下の金属クラスター・ナノ粒子では、室温でのクーロンブロッケード現象が発現するため、ナノ粒子が空間規則配列した一次元・二次元超格子は、単電子トンネル効果を利用したナノ電子デバイスへと展開できる。デバイス動作の基礎となる金属ナノ粒子超格子の電気伝導物性は、粒径、粒子間距離、超格子の周期性・対称性に依存することから、これらパラメーターの制御が重要な課題となる。これまでに、粒径、粒子間距離、超格子の対称性を制御した金ナノ粒子二次元超格子の創製 1-4、ならびに、電気伝導物性の評価について系統的な検討を行っているが 5,6、デバイスへの応用を考慮するとトンネル抵抗の大幅な低減が最も重要である。本研究では、配位子殻の厚さを薄くするために、金ナノ粒子表面に対しポルフィリン環を平行に配置させる手法について検討した。

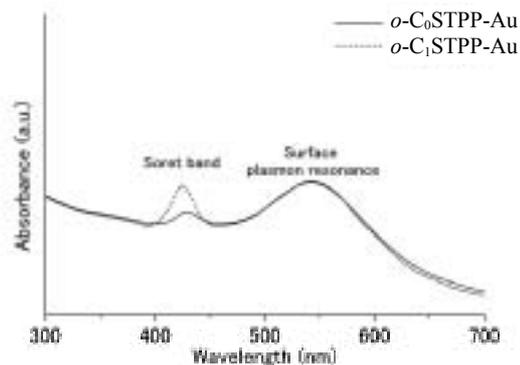
金ナノ粒子の保護配位子として、二種類のポルフィリン誘導体 (*o*-C0STPP, *o*-C1STPP; Fig. 1 参照) を設計・合成した。7.4 nm のクエン酸保護金ナノ粒子の配位子交換により *o*-C0STPP、*o*-C1STPP 保護金ナノ粒子 (*o*-C0STPP-Au、*o*-C1STPP-Au) の合成を行ったところ、*N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc) に安定に分散する粒子が得られた。これらの UV-vis スペクトル (Fig. 2) から、各 Au ナノ粒子のポルフィリン環帰属の Soret 帯吸収強度が配位子単独のものよりも弱く、長波長シフトしていることが分かった。さらに *o*-C0STPP-Au ナノ粒子の Soret 帯吸収強度が、*o*-C1STPP-Au ナノ粒子の強度よりも弱いことが確認された。この現象は金ナノ粒子の粒径 (3~10 nm) に依存せず、また、ラマン散乱測定によりポルフィリン環の存在が確認されていることから、ポルフィリン環が金ナノ粒子表面に対して平行に位置しており、ポルフィリン環と金ナノ粒子表面間の距離がポルフィリン環の電子状態や構造に影響していることが示唆される 7。現在、*o*-CnSTPP-Au 単一ナノ粒子の STS 測定、ならびに、*o*-CnSTPP-Au ナノ粒子超格子の作製・電気伝導物性の評価を行うとともに、粒径 2 nm 程度の *o*-CnSTPP-Au ナノ粒子の合成に取り組んでいる。また、Au ナノ粒子や FePt ナノ粒子の磁気物性についてもあわせて紹介する。

## References

- (1) T. Teranishi *et al.*, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1699-1701.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *11*
- (2) T. Teranishi, A. Sugawara, T. Shimizu, and M. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* **200**
- (3) B. H. Sohn, T. Teranishi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6368.
- (4) M. Kanehara, Y. Oumi, T. Sano, and T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *12*.
- (5) H. Zhang, Y. Yasutake, Y. Shichibu, T. Teranishi, and Y. Majima, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 205441.
- (6) Y. Azuma, M. Kanehara, T. Teranishi, and Y. Majima, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 016108.
- (7) M. Kanehara, H. Takahashi, and T. Teranishi, to be submitted.



$n = 0$ : *o*-C<sub>0</sub>STPP,  $n = 1$ : *o*-C<sub>1</sub>STPP  
**Fig. 1.** Chemical structures of porphyrin derivatives



**Fig. 2.** UV-vis spectra of DMAC solutions containing *o*-C<sub>0</sub>STPP-Au and *o*-C<sub>1</sub>STPP-Au nanoparticles

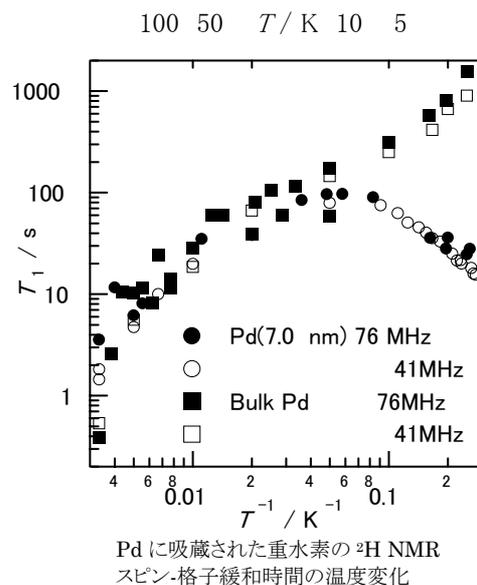
## 金属ナノ粒子中における水素のダイナミクス

九州大学理学研究院化学部門 山内 美穂、北川 宏

**【序論】** 直径数〜数十ナノメートルの金属はサイズに依存した物性変化を示すことが知られている。直径 2.6、7.0 nm 程度の Pd ナノ粒子の水素吸蔵特性を調べたところ、水素吸蔵量はサイズに依存して減少することが分かった。これは、サイズ減少にともなって Pd の電子状態が変化したためであると考えられる。また、金属中の水素の動的挙動には、ナノ粒子特有のサイズ効果が効くことにより量子波動性を示すことが期待される。本研究では Pd ナノ粒子に重水素を吸蔵させた試料について室温から極低温までの広い温度領域で <sup>2</sup>H NMR スピン-格子緩和時間を測定し、ナノ粒子中における重水素の拡散状態について調べた。

**【実験】** ポリ[N-ビニル-2-ピロリドン]共存下、H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>を水溶液中でアルコール還元することにより Pd ナノ粒子をえた。Pd ナノ粒子と 10<sup>5</sup> pa の重水素をガラス管に封じた試料について <sup>2</sup>H NMR スピン-格子緩和時間( $T_1$ )を測定した。オックスフォード社製マグネット、サムウェイ PROT10000 パルス発生器を用いて周波数 41.4 および 76.8 MHz で測定を行った。

**【結果と考察】** 重水素を吸蔵させた Pd ナノ粒子 (粒径 7.0±0.9 nm) の  $T_1$  の温度変化をバルク試料の結果とあわせて右図に示す。バルク試料では、200 K 以上で熱活性型の拡散運動による  $T_1$  の減少、200 K 以下で伝導電子の磁性による単調増加がみられた。一方、ナノ粒子試料の  $T_1$  は、50 K 以上ではバルク試料と同様な振る舞いを示したが、50 K 以下で大きく減少し、ナノ粒子特有の緩和機構が存在することが明らかとなった。重水素の古典的拡散は 50 K 以下では凍結しているので、ナノ粒子試料の極低温部での緩和は水素の量子トンネリングの運動によるものと期待される。直径 4.4、17.1 nm のナノ粒子試料について  $T_1$  測定を行ったところ、顕著なサイズ効果がみられ、水素の動的挙動には金属の電子状態が大きな影響を与えられとされる。



## 有機薄膜デバイス中の電荷キャリアの電子スピン共鳴観測

名古屋大学工学研究科 黒田 新一

近年、共役ポリマーや有機低分子を用いた薄膜デバイスが注目を集めている。それらの中で代表的なものは、電界発光素子、薄膜トランジスター、太陽電池などである。これらのデバイスを開発して行くとき、有機薄膜の電子状態や局所構造をマイクロなレベルで理解することは不可欠である。特に薄膜中の電荷キャリアの性質を解明することは、デバイスの動作原理を理解し、高効率化を図る上で極めて重要である。

共役ポリマー薄膜中の電荷キャリアである電子や正孔は、共役高分子鎖特有の電子格子相互作用によってナノメートルスケールに波動関数の広がったポーラロンとなることが理論的に予想される。ポーラロンは不対電子でありスピンを持

つ。電子スピン共鳴 (ESR) は高感度にスピンを検出する手法であり、共役ポリマーのソリトンやポーラロンの空間形状の研究 [1]、あるいは、一般に有機薄膜における局所的な電子状態や分子配向の研究に有効な役割を果たしてきた。ここでは、最近、自己組織化によるラメラ状秩序構造の形成による高い電荷移動度を示すことにより、薄膜トランジスター材料として注目されている、立体規則性ポリアルキルチオフェン薄膜を組み込んだ MIS (金属-絶縁体-半導体) 構造に電界注入されたポーラロンの、初めての ESR 観測の例を紹介する [2,3]。電荷注入量とスピン濃度との関係から、高濃度に電荷を注入した場合、電荷キャリアが、スピンを持つポーラロン (電荷 e、スピン 1/2) からスピンを持たないバイポーラロン (電荷 2e、スピン 0) へ移りかわって行く様子が観測された。また、デバイス界面における高分子のもつ高い分子配向秩序が確認された。

一方、低分子による MIS デバイスの例として、高電界移動度を示すペンタセンをもちいたデバイスの ESR の結果についても紹介する。ESR スペクトルから、キャリアの波動関数の広がりや分子配向に関する知見が得られる。

[1] S. Kuroda, *Appl. Magn. Reson.* **23** (2003) 455.

[2] K. Marumoto, Y. Muramatsu, S. Ukai, H. Ito, S. Kuroda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 1673.

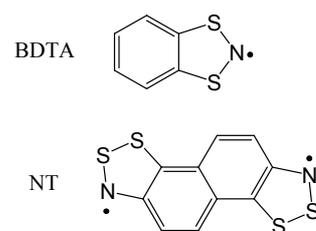
[3] K. Marumoto, Y. Muramatsu, Y. Nagano, T. Iwata, S. Ukai, H. Ito, S. Kuroda, Y. Shimoi, S. Abe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2005) 3066.

## 環状チアジラジカルおよび関連物質の電子物性

名古屋大学物質科学国際研究センター 阿波賀 邦夫

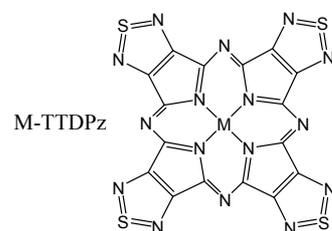
### はじめに

有機ラジカル結晶における物性探求の歴史は古いが、近年、ヘテロ元素の導入や曲がった  $\pi$  共役系の利用による、分子間相互作用の多次元化や強相関化が盛んに行われ、特異な物性発現が見られるようになった。我々は、無機物と有機物の境界に位置する環状チアジラジカルやその関連物質を研究対象に選び、電気伝導性や磁気特性、光学特性において新規物性の開拓を行っている。これまでの研究により、室温における磁気的安定性や比較的高い温度での有機強磁性の発現を実現しているが、最近、電子移動が関与する特性をいくつか見出したのでそれについて報告する。



### BDTA<sub>2</sub>[Co(mnt)<sub>2</sub>]の電荷移動相転移

BDTA<sub>2</sub>[Co(mnt)<sub>2</sub>]は、このユニットに一個の不對電子をもつ。室温では BDTA<sup>+</sup>と [Co(mnt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>のような状態に近いが、温度を減少とともに、200 K 付近で [Co(mnt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>から BDTA<sup>+</sup>へ 1 電子移動する一次相転移を起こした。この結果、両分子の g 値の違いにより、磁化率には顕著な飛びが生じる。両相の結晶構造解析を行ったところ、低温相では、この電荷移動が生じる分子間で配位結合が形成されることが分かった。これは、BDTA のカウンターカチオンおよび配位子としての相反性を反映したもので、どちらの特性が優先されるかは BDTA 上の電荷によって規定されることを示している。



### NT<sub>3</sub>[GaCl<sub>4</sub>]の電荷秩序状態と非線形電気伝導

ナフタレン環の両側にジチアゾール環を有する NT は、NT<sub>3</sub>[GaCl<sub>4</sub>]なる 3:1 塩をつくる。室温で結晶構造解析を行ったところ、S...N 接触によりつくられる 2 次元平面正方格子が強く  $\pi$  スタックしたネットワーク構造の中で、顕著な電荷の不均化が見出された。部分酸化塩にもかかわらず電気特性は半導体的で、この電荷秩序を反映したものと考えられる。パルス電源を用いて電流-電圧曲線を測定したところ、著しい非線形性が現れ、大きな負性抵抗現象を観測した。室温でこのような特性が観測される有機系はきわめて特異で、しかもその閾値は既存の物質に比べて著しく低かった。温度を下げると、閾値電場は著しく増加した。

### チアジアゾール環をもつポルフィラジン誘導体の薄膜作成

チアジアゾール環をもつポルフィラジン誘導体 M-TTDPz の薄膜作成を行った。我々は、これらの結晶構造は、中心金属 M に著しく依存する 3 種類の相があることを既に見出している。このうち S...N 接触によってつくられる 2 次元平面最密充填構造が  $\pi$  スタックした  $\alpha$  相を与える M=H<sub>2</sub> 体においては、基板に依存せずこのような構造が薄膜においても実現されることが分かった。100 nm 程度の厚さの膜を ITO 上につくり電気化学的に還元したところ、エレクトロクロミズムを示すことが分かった。

## 高性能有機トランジスタ材料の開発

広島大学 瀧宮 和男

最近、有機 EL (エレクトロルミネッセンス) と呼ばれる薄型ディスプレイが車載オーディオや携帯型オーディオプレーヤー、携帯電話などの表示素子として実用化され始めている。この有機 EL は有機半導体デバイスの一つであり、金属電極でサンドイッチした有機半導体薄膜に電界をかけ発光させるもので、無機半導体材料を用いる発光ダイオード(LED)の有機版とみなすことができる。有機半導体で LED を作ることもできるならトランジスタも出来るわけで、有機電界効果トランジスタ (有機 FET) と称される、まさに有機半導体の薄膜をチャンネルに用いたトランジスタが基礎・応用の両面から、ここ数年来、欧米を中心に世界的に研究されている。有機 FET は、有機材料の特徴を反映して、軽い、フレキシブル、低環境負荷など、従来のシリコン系無機半導体とは異なる特徴を持つ一方で、大気や光に対して不安定、経時劣化が大きいなどの信頼性が低いことに加えて、性能 (キャリア移動度) 自体が劣ることが大きな問題であり、これらの点を克服することが実用化に向けてのハードルと認識されている。

このようなことを背景に、発表者らは、高キャリア移動度と高い安定性をもつ有機 FET 材料の開発を目指し研究に取り組んできている。本講演では望ましい性能を発現するための分子設計、実際の材料合成、素子化と評価について述べてと共に、ごく最近得られた高性能材料を用いた FET 素子の特性についても紹介する。

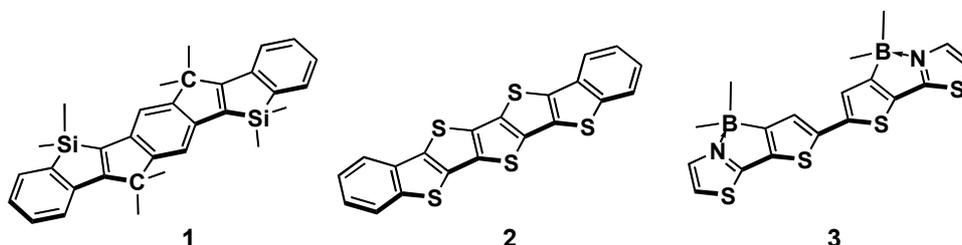
本研究は広島大学総合科学部・功刀義人氏(現東海大学工学部)との共同研究であり、また、本研究の一部は、NEDO 産業技術研究助成の支援を受け、行った。

## ラダーπ電子系の合成化学

大院理 山口 茂弘

有機 EL 素子や有機薄膜トランジスタに代表される有機エレクトロニクスにおいて主役となるのがπ電子系分子である。現在、新物質の開発競争が全世界をあげて熾烈に繰り広げられている。しかし、実際に優れた性能を発揮する分子は依然限られているのが現状であり、新しい概念に基づいたπ電子系の開発が強く望まれている。これに対し、我々は“典型元素化学からマテリアルサイエンスへのアプローチ”という切り口で研究に取り組んでいる。これは、典型元素の中でも、13 族から 16 族まで元素に注目し、それら個々の元素の特性を活かした分子設計を行うことにより、従来の有機化学では実現できない優れた物性をもつ有機材料の創製を目指すものである。我々は最近、典型元素を鍵元素として含む幾つかのタイプのラダー型π電子系の開発を進めている[1]。

我々の標的π電子系の一つがケイ素で架橋したオリゴ(p-フェニレンビニレン) **1** である。この骨格では、π共役系がケイ素によって平面に固定されπ共役が有効に作用するとともに、ケイ素 5 員環共役ジエン骨格におけるケイ素上の二つの環外σ結合のσ\*軌道とジエン骨格のπ\*軌道との間のσ\*-π\*共役により特異な電子構造をもつものと期待される。最近、アセチレン類の分子内還元的二重環化反応という新しい反応を見つけることにより、一連のケイ素架橋π電子系の合成が可能になっている。また、もう一つの標的ラダーπ電子系は、チオフェン環が縮環して一次元につながった縮環オリゴチオフェン **2** である。この化合物は、π共役平面上に全く置換基をもたず、有効なπスタッキングにより高い電荷輸送性をもつことが期待される。この一連の化合物も最近開発したジアセチレン類の分子内環化反応により合成が可能となった。また、平面構造をもつπ電子系を簡便につくることを考え、分子内での窒素-ホウ素配位結合を利用したπ電子系の合成にも最近取り組んでいる。この系では、分子内配位による電子的摂動により特異な電子構造をπ電子系にもたせることが可能となる。実際、最近合成に成功した誘導体 **3** は比較的高い電子輸送性を示した。本発表ではこれら一連のπ電子系の合成と基礎物性について紹介する。



### 参考文献

(1) S. Yamaguchi and K. Tamao, *Chem. Lett. (Highlight Review)*, **34**, 2-7 (2005).

# 酸化還元両性配位子を有する金属錯体薄膜の構造及び化学的・物理的ドーピング

北大電子研 野呂 真一郎、芥川 智行、中村 貴義

o-キノン配位子が配位した金属錯体は、金属及び配位子上における多様な電子状態に由来した興味ある物性を示す<sup>[1]</sup>。これまで、バルク結晶状態や液体状態において多くの研究が行なわれてきたが、応用・実用化を目指したデバイス作製のための鍵構造である薄膜状態に関する研究例は少ない。そこで、本研究では酸化還元両性配位子である o-ジイミノベンゾセミキノネートが配位した金属錯体 **1** (図 1) の真空蒸着膜を作製し、その薄膜構造及びドーピング効果について検討を行なった。

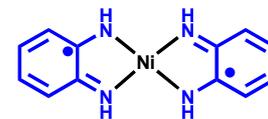


図 1. 金属錯体 **1** の分子構造

## (1) 真空蒸着膜の構造

**1** は中性分子であるために、真空蒸着法により薄膜を作製することができる。各種基板 (ガラス、石英、CaF<sub>2</sub>) 上に作製された薄膜に関して XRD、IR、UV、AFM 測定を行い、薄膜構造を調べた。その結果、**1** の薄膜は結晶性のグレイン (100nm) から構築されており、分子の長軸方向が基板の法線に対して約 20 度傾けて集積した 1 軸配向構造を形成していた。また、UV 測定から **1** の平面型構造を反映した分子間の相互作用が確認され、バンドギャップが約 0.8eV と見積もられた。

## (2) 電界効果トランジスタ (FET) を用いた物理ドーピング

ナローバンドギャップを有する **1** の薄膜を半導体層として利用した FET デバイスを作製し、電界効果によるキャリアドーピングを試みた。その結果、ボトムコンタクト型 **1**/Au-Ti/SiO<sub>2</sub>/n-Si デバイスにおいて p 型の半導体特性を示した (図 2 : 移動度 : 10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>/Vs, ON/OFF 比 : 10<sup>4</sup>)<sup>[2]</sup>。さらに、半導体-絶縁体界面を修飾することにより p 型・n 型特性の同時観測 (アンバイポーラー特性) に成功した。

## (3) I<sub>2</sub> による化学ドーピング

**1** の薄膜を I<sub>2</sub> 雰囲気下にさらすことで化学ドーピングを行なった。XRD の測定から **1** の薄膜はドーピング後も結晶性を保持しており、ドーピング前に比べ基板の法線に対する分子の傾きが大きくなっていることが明らかとなった。また、UV 測定から配位子ベースの混合原子価錯体の存在が確認された。

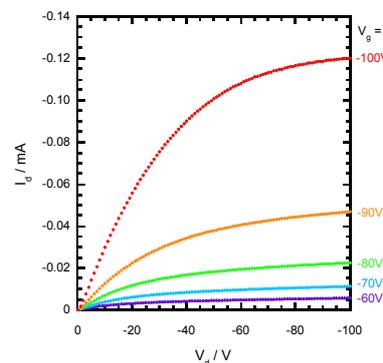


図 2. 電流電圧特性

[1] (a) Pierpont, C. C. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216-217, 99-125. (b) Kiriya, D.; Chang, H.-C.; Kamata, A.; Kitagawa, S. *Dalton Trans.* **2006**, 1377-1382.

[2] Noro, S.; Chang, H.-C.; Takenobu, T.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10012-10013.

## In situ 測定による有機電界効果トランジスタの物性評価

東大新領域 齋木 幸一朗、池田 進、吉川 元起、嘉治 寿彦、霍間 勇輝

有機電界効果トランジスタ (OFET) の研究は、新物質の開発、作製技術の改善、絶縁膜・電極材料の探索、パッシベーションによる安定性、など多岐にわたっているが、動作機構の詳細や、実際に FET 動作する薄膜の電子状態、界面状態をターゲットとした研究例は少ない。われわれの研究室では、in situ FET 測定装置を用いてあらかじめ作製した電極上に有機薄膜を成長させ、同一の薄膜の膜厚に依存する現象を抽出することにより、空乏層や蓄積層に関する情報を得てきたが<sup>[1,2]</sup>、最近、電子状態と FET 特性、構造と FET 特性を同一試料で測定する in situ FET 装置を開発したので、その成果を中心に紹介する

### 1) AlPcCl 薄膜の両極性動作機構

フタロシアニンの 1 種であるアルミニウムクロロフタロシアニン (AlPcCl) 分子の薄膜試料の FET 特性と電子状態を、電極の仕事関数をアニールにより連続的に変えることにより同一試料で測定した。その結果、電荷の極性変化が HOMO、LUMO の位置と電極のフェルミ準位の相対的エネルギー位置関係により決まることを見出した。光電子分光の結果、両極性状態では二次電子強度が強いこと、また、HOMO のバンド幅は p 型伝導状態で最も大きく、ambipolar, n になるにしたがって狭くなることを見出した。ホールの注入による HOMO バンド幅の増大は rigid band model が成り立たないことを示している。

### 2) SiO<sub>2</sub> 上ペンタセン薄膜の不安定性

OFET を実際のデバイスとして使用するには、物質としての安定性、動作の再現性が重要であるが、経時変化の起源についての研究例は少ない。SiO<sub>2</sub> 上に成長させたペンタセン薄膜の形態変化を成長直後から数 10 時間にわたって連続観察したところ、1.25 ML の薄膜では、1 - 2 層目の境界から 1 層目のペンタセン分子の剥離が始まって 2 層目以上に移動する様子が観測され、6 時間後には基板露出率が 40 % 程度に達し、同時に測定した移動度は 0 になって電流が流

れなくなった。10 nm 程度の厚膜では、成長直後から 2・3 時間は移動度は若干の増加あるいは変化しないが、その後徐々に減少する傾向が観測された。同時に観察した薄膜形態は、グレイン間の厚さが薄い領域で基板の露出が増大する傾向が見られ、界面 1 層の領域の減少が移動度の低下と関連していることを示唆する結果を得た。これらの現象は 2 層目のデンドライト状の島が不安定で 1-2 層目の境界にひずみを誘起するためと考えられる。

1) M. Kiguchi, M. Nakayama, T. Shimada, and K. Saiki: Phys. Rev. B. 71 (2005) 035332.

2) M. Kiguchi, M. Nakayama, K. Fujiwara, K. Ueno, T. Shimada and K. Saiki: Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) L1408.

## 有機半導体蒸着薄膜の構造とフロンティア電子構造

京都大学化学研究所 佐藤 直樹

有機エレクトロニクスの発展の一翼を担う有機半導体は、しばしば薄膜として取り扱われる。そのような薄膜の電子物性は膜中の分子の構造、配向、配置、配列などに依存し、それらは素子の設計・構築にとって重要なポイントとなるだけでなく、基礎的観点からも意義深い問題を提供している。有機薄膜の調製法といっても一通りではないが、熱的に安定な分子の場合には真空蒸着法が一般的であり、ことに芳香族性低分子の有機半導体ではそれが大半を占める。蒸着法による膜形成に当たっては、基板の材質・処理状況やそれに応じての表面構造、膜調製時の基板温度、蒸着速度、膜厚、蒸着圏の環境（減圧度または雰囲気ガス）さらには形成後の薄膜の（アニール、溶媒蒸気暴露等の）処理などが、得られる膜の構造や性質を決定づけることが多い。したがって、有機蒸着膜の調製やその特性把握に当たっては、これらを踏まえつつ膜の構造や電子構造に注意を払う必要がある。

我々もそのような観点から有機半導体蒸着薄膜の研究を行っており、分子の特徴を捉えつつ、とくに膜の構造、電子構造、電子物性との相関を明らかにすることを目指している。ことに、半導体特性を特徴づけるエネルギーギャップ直下直上のフロンティア電子状態の電子構造を、それぞれ紫外光電子分光法（UPS）と逆光電子分光法（IPES）により直接的に捉えて考察することに重点を置いている。加えて、これらの研究では、有機薄膜自体の問題だけではなく、素子形成に際して不可避な問題である（電極）基板界面のエネルギー論についても検討を加えている。

今回機会を与えられた講演では、縮合多環芳香族炭化水素、フタロシアニン化合物、その他の有機半導体薄膜を対象としてこれまでに行ってきた上述の研究の中から、主に薄膜中の分子配向と電子構造との相関に関わる問題について紹介したい。基板の選択や蒸着条件の違いが如実に薄膜構造やそれを通じて電子構造に差異を導いている状況を示す一方、分子特性がそのような状況にどのような関わりをもつかについても述べる予定である。基板界面が関与する現象に関しても、膜構造と電子構造の双方の観点から関心を導きうる実験結果を中心として、問題提起を含めて最近得られた情報について触れてみたい。

## 有機伝導体の巨大非線形伝導とサイリスタ効果

東工大院理工 森 健彦

Giant nonlinear resistance has been found in an organic charge-transfer salt  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub> [1]. The resistance of this compound drops by three to four orders when the applied voltage is increased, and the voltage-current characteristics have a negative resistance region (Figure 1). This phenomenon happens under a relatively small voltage and current. Since this  $V$ - $I$  curve has a close resemblance to that of a semiconductor thyristor, we have made this compound work as an inverter which generates an ac current when a static dc voltage is applied (Figure 2) [2]. Although a conventional semiconductor thyristor is made of a few  $p$ - $n$  junctions, the organic thyristor is a two-probe device made of a bulk organic crystal. Therefore the device structure is much simpler than other organic devices such as organic EL and FET devices. The giant nonlinear resistance is based on the competition of two inhomogeneous charge-order patterns. The melting of the insulating two-fold pattern to the conducting three-fold pattern explains the observed nonlinearity, in which the stability of the characteristic non-stripe three-fold charge order is associated with the nearly triangular nature of the  $\theta$ -phase crystals [3]. We will also mention exploration of nonlinear conduction in other organic charge-transfer salts. This work is a collaboration with Ichiro Terasaki (Department of Applied Physics, Waseda University) and Hatsumi Mori (Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo).

[1] K. Inagaki, I. Terasaki, H. Mori and T. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73**, 3364 (2004).

[2] F. Sawano, I. Terasaki, H. Mori, T. Mori, M. Watanabe, N. Ikeda, Y. Nogami, Y. Noda, *Nature*, **437**, 522 (2005).

[3] T. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **72**, 1469 (2003).

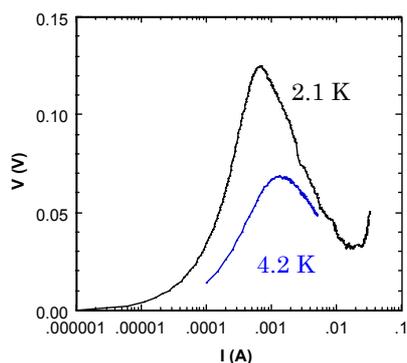


Figure 1 Nonlinear resistance in an organic

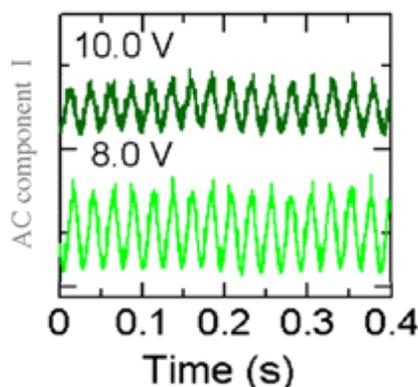


Figure 2 Output of an organic thyristor. conductor  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub>.

### 金ナノ粒子-分子ワイヤーネットワークにみられる特異な導電挙動

東大院総合 ○松下 未知雄、菅原 正

機能性分子の自己集合化・自己組織化によって、ナノスケールの電子回路を形成することは、有機物性科学の究極の目標の一つである。我々は、金属的性質を示す下限付近にある、平均粒径 4nm の金ナノ粒子を、導電性π共役系有機分子であるオリゴチオフェンと、Au-S 共有結合により自己集散的に連結した、ネットワーク状の構造体を形成した。これらのネットワークの導電特性を検討した結果、図 1 に示すように、室温付近では熱活性化型の温度依存性を示すのに対し、30K 以下の低温では活性化エネルギーが顕著に低下し、温度依存性がほとんど無くなることが見出された。

室温付近における活性化エネルギーは、**3T** 及び **9T** のネットワークそれぞれにつき、約 21 meV 及び 45 meV と求められた。これらの値は、ワイヤー分子のバルクの活性化エネルギー (~1 eV) に比べて非常に小さい。また、**3T** と同程度の長さの飽和炭化水素系ワイヤー分子 (デカンジチオール) のネットワークの活性化エネルギー (22 meV) は、**3T** と同程度である。一方で、これらの活性化エネルギーは、周囲をワイヤー分子と他の金ナノ粒子で囲まれた金ナノ粒子の荷電エネルギーの計算値と良い一致を示す。これらの事実から、このネットワークの室温域における導電特性は、クーロンアイランドとして機能するナノ粒子の荷電エネルギーに相当するエネルギーを熱浴から受け取りながら、電子がナノ粒子の間をワイヤー分子を通じてトンネリングする、熱励起型トンネリングモデル (図 2a) で良く理解される。

一方、このモデルは、低温域の導電挙動の理解にも有用である。すなわち、クーロンアイランドに対する電子の流入と流出の 2 つのトンネル伝導が量子力学的に干渉し、同時に起こる、コトンネリングという現象が知られている (図 2b)。この場合、ナノ粒子上の電荷は変化しないため、活性化エネルギーを必要としない。コトンネリング伝導の存在は、4.2K において、電流が電圧の 3 乗に比例する電流-電圧特性を示す事からも確認された。

これらの熱励起トンネリングとコトンネリングの両方の寄与を考慮した理論式(1)は、ナノ粒子間のトンネル抵抗と活性化エネルギーの 2 つのパラメーターを用いるだけで、ネットワークの温度依存性を、高温部及び低温部の全温度領域に渡って再現することができる。一方、このフィッティングから、ナノ粒子間のトンネル抵抗を見積もることも可能である。半導体のヘテロ接合界面に形成された 2 次元量子ドットにおけるコトンネリングの発現温度は数十 mK の領域であるが、自己集散的に形成された金ナノ粒子ネットワークで、数十 K という高温で発現したこと、及び、抵抗の温度依存性を計測するだけで、分子を通じたトンネル伝導の情報が得られることは、非常に興味深い。

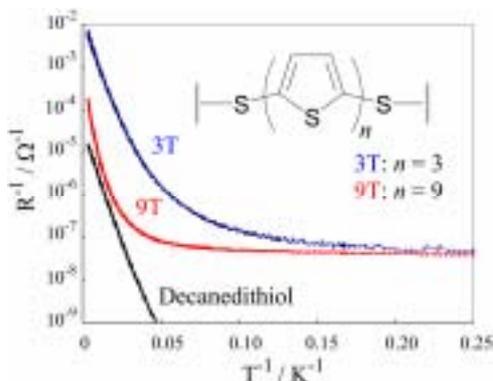


図 1 ネットワークのコンダクタンスの温度依存性 (アレニウスプロット)

$$I = \frac{1}{2R_t} \exp\left(-\frac{Ea}{k_B T}\right) V + \frac{h}{6\pi^2 e^2 R_t^2 E a^2} \left\{ (eV)^2 + (2\pi k_B T)^2 \right\} \gamma \quad (1)$$

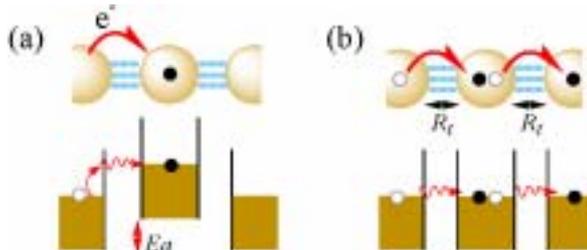


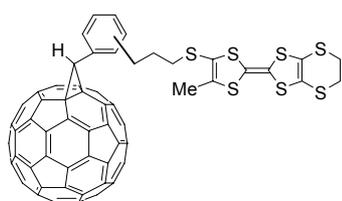
図 2 ナノ粒子ネットワークの伝導メカニズム (a) 熱励起トンネリング (b) コトンネリング

## フラーレン-テトラチアフルバレン系の合成と光電変換特性

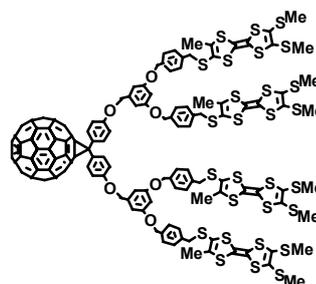
筑波大学大学院数理工学物質科学研究科 西川 浩之

近年、ドナーとアクセプターを共有結合によって連結した分子は、有機トランジスタや有機太陽電池など有機エレクトロニクス材料への応用の観点から注目を集めている。特に、フラーレン  $C_{60}$  をアクセプターとして用いた系は、ポルフィリンをはじめとして非常に多くのドナー分子との連結系が合成されており、高い変換効率を示す光電変換素子も開発されている。我々も、分子性導体の代表的な構成分子であるテトラチアフルバレン (TTF) 誘導体をドナーとして用いて  $C_{60}$  との連結系の開発研究を行っている。 $C_{60}$ -TTF についても種々のものが報告されているが、光電変換素子など有機デバイスへの応用例はさほど多くない。

これまで報告されている  $C_{60}$ -TTF 分子は、分子内電荷移動相互作用が大きくない。これに対して、 $C_{60}$ -X-TTF ( $X = ortho, meta, para$ ) は TTF の連結位置に依存して、基底状態においても分子内電荷移動吸収帯が確認でき [1]、ドナー-アクセプター間の相互作用が強い系である。しかしこのことは電荷の再結合を促進させてしまい、電荷分離状態の寿命を極端に短くしてしまっている。さらに、 $C_{60}$ -X-TTF はウェットプロセスによる成膜製が悪いという特徴を持っており、これらのことは有機デバイス、特に光電変換素子への応用に適していない。このような  $C_{60}$ -TTF 系の欠点を改良するため、 $C_{60}$  をコア分子とするマルチコンポーネントハイブリッド系の設計と合成を行った。この系では、 $C_{60}$  に複数の TTF 分子を dendrimer 構造で連結されることにより、ドナー-アクセプター間の相互作用を弱めるとともに、TTF 分子の数を増やすことにより、電荷分離の確率の増大が期待できる。 $C_{60}$ -TTF dendrimer のスピコート膜を用い光照射による電流-電圧特性を測定したところ、変換効率は非常に低いものの光電変換特性を示した。しかし、 $C_{60}$ -TTF 系は紫外領域にかけての特定の波長に対して吸収しか大きくないため、可視領域にかけての光応答性を改良することが今後の課題である。



$C_{60}$ -X-TTF ( $X = ortho, meta, para$ )



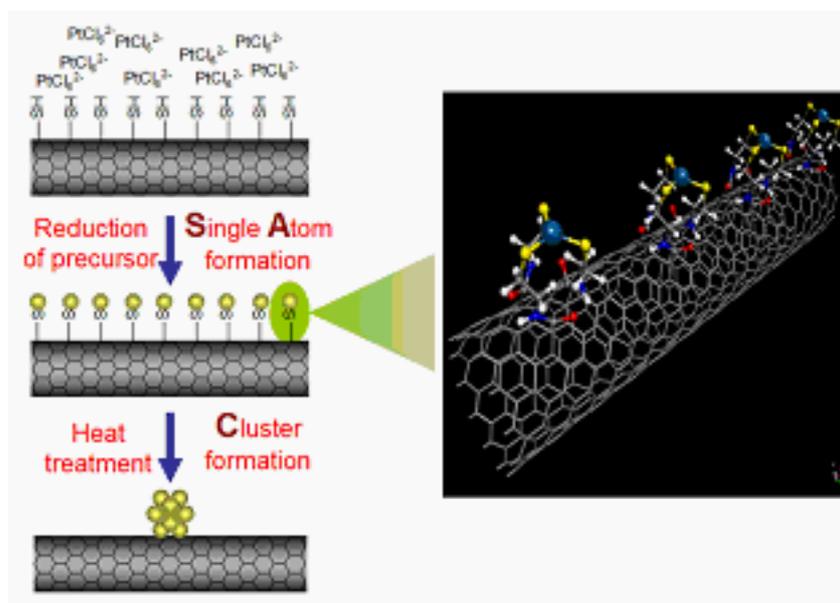
$C_{60}$ -TTF dendrimer

- [1] H. Nishikawa, S. Kojima, T. Kodama, I. Ikemoto, S. Suzuki, K. Kikuchi, M. Fujitsuka, H. Luo, Y. Araki, and O. Ito, *J. Phys Chem. A*, **108**, 1881-1890 (2004).

## 有機・無機融合システムの自己秩序形成 —カーボンナノチューブ上のナノ白金クラスター形成—

北陸先端科学技術大学院大学 材料科学研究科教授 三谷 忠興

ナノ領域で有機と無機が融合すると、そのシステムに独自の自己秩序形成能力が生まれる。最近、このナノ領域での自己秩序形成を利用した新しいナノ金属クラスター形成法を開発した\*。この手法では、まず多層カーボンナノチューブの表面を酸処理した後、この表面に金属と高い反応性をもつチオール基を修飾する。このチオール基に金属イオンを還元させながら反応させると、カーボンナノチューブ表面全体が金属錯体で覆われる。さらに  $H_2$  ガス雰囲気中で熱処理を行うことによって、カーボンナノチューブ表面に極めて均一な金属クラスターが分散する (図参照)。この手法を用いると、カーボンナノチューブ上で 1-4nm 領域の白金クラスターのサイズ制御が可能となる。熱処理しながらその場観測のできる Spring-8・シンクロトン軌道放射光実験施設において、XRD、XPS、XAFS、XANES、や HXPES 法による分光測定を行い、白金クラスターのサイズ効果に関わる貴重な情報 (構造、価数、原子間距離、d 電子欠損状態や状態密度等) を得ることができた。これらの情報を基にして、第一原理計算によって求めた有機・無機融合システム (金属錯体で覆われたナノチューブ) の例を図の右側に載せた。中央の青い原子が白金原子である。



ここでの有機・無機融合システムは反応させる際の金属イオン濃度等に極めて敏感である。さらに、白金のみならず、対象を Pd、Sn や PtRu 合金、さらには半導体の  $\text{RuO}_2$  に広げると、金属や半導体のそれぞれの個性に応じて様々なサイズや構造の異なるクラスターが得られ、このシステムでの“自己秩序形成”のユニーク性が浮き彫りになった。

\* Y.-T. Kim, K. Ohshima, K. Higashimine, T. Uruga, M. Takata, H. Suematsu and T. Mitani, “Fine Size Control of Platinum on Carbon Nanotubes: from Single Atom to Cluster,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 407.

## 物性研究所短期研究会

# 特異物性発現を担うフォノンの研究における新展開

日時：2006年6月5日(月) 10:20 開始

6月7日(水) 15:40 終了

場所：東京大学物性研究所 6階講義室

### 提案代表者

岩佐 和晃 東北大学大学院理学研究科・助教授

### その他の提案者

廣田 和馬 東京大学物性研究所・助教授(文責)

山室 修 東京大学物性研究所・助教授

筑紫 格 千葉工業大学教育センター・講師

近年、様々な分野で、新奇な物性の発現する舞台としてのフォノンの重要性が再び注目されるようになってきている。例えば、多彩な量子多電子状態や熱電性能を示すスカッテルダイトや $\beta$ パイロクロア超伝導体におけるラットリング・フォノン、巨大な誘電異常を示すリラクサーの特異なダンピングであるウォーターフォール現象、高温超伝導体におけるストライプ秩序とフォノンの関連などがあげられる。また、ガラス分野では1THz領域の状態密度の隆起であるボゾンピークの研究が長年にわたり行われてきたが、その分野は典型的なシリカガラスにとどまらず、分子ガラス、超イオン伝導ガラス、蛋白質なども含めた高分子ガラスにまで広がり、多くの測定手段と理論研究を巻き込んで展開している。さらに、フラーレン・クラスレート化合物・イオン液体などの機能性物質においても、フォノンダイナミクスの研究は、それらの物性を解明する上できわめて重要な位置をしめている。

このように「フォノン」研究は特異物性の発現における役割の追究も含めて大きな広がりをもつとともに、その測定手段も中性子非弾性散乱・ラマン散乱・ブリリュアン散乱・テラヘルツ分光・超音波測定・NMR/NQRなど多岐にわたっている。とくに最近の放射光技術の発達により、X線非弾性散乱もフォノンの測定に大きく貢献するようになってきた。本研究会では、フォノンをキーワードとして、研究領域と測定手段を縦糸と横糸として横断的に関連研究者を結集し、フォノンに関する物性研究と測定方法の最前線について討議をおこない、通常の研究区分では得られない情報にふれることで、新しい研究の方向性を打ち出すことを目指した。

幅広い分野にわたる研究を十分に網羅できるかという点が危惧されたが、幸いなことに依頼をした方のほぼ全員が快く講演を引き受けてくださった。そのおかげで、プログラムにあるように、研究分野や測定手法が相互にゆるやかな関連をもちながら、研究の視点が徐々に移り変わっていくというユニークで魅力的な研究会を構成することができた。十分な告知期間をとれなかったが12件のポスター発表の申し込みがあり、研究会参加者の活発な議論の場を提供することができた。事前の参加登録者は60名を超え、3日間の延べ参加人数はおよそ190名ほどであった。各講演の質も非常に高く、プログラム構成に余裕をもたせたこともあり、聴衆も熱意をもって質疑応答に参加するという活気にあふれた研究会となった。今後は、この研究会での成果を最大限に生かし、交流を通じて「フォノン」の新しい研究展開をはかっていきたい。

## プログラム

2006年6月5日(月)

10:20 はじめに—研究会の趣旨と目的 岩佐 和晃 (東北大)

セッションA 座長: 岩佐 和晃

10:30 中性子と熱測定で見た包接化合物におけるゲスト・ホストの運動 山室 修 (物性研)

11:00 ラマン散乱で見るカゴの中の原子運動 宇田川 眞行 (広島大)

11:30 中性子散乱によるカゴ状物質のフォノンの研究 李 哲虎 (産総研)

12:00  $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$ の弾性特性 ( $\text{R}=\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x, \text{Sm}$ ) 中西 良樹 (岩手大)

12:30 昼食

セッションB 座長: 宇田川 眞行

14:00 Laスクッテルダイト $\text{LaM}_4\text{X}_{12}$  ( $\text{M}=\text{Ru}, \text{Fe}, \text{Os}; \text{X}=\text{P}, \text{Sb}$ )におけるLa-NMR, P-NMR/Sb-NQRによる局所dynamics

石田 憲二 (京都大)

14:30 局所フォノン-電子相互作用による弾性異常と重い電子状態 服部 一匡 (大阪大)

15:00 充填スクッテルダイトおよびその関連物質のX線非弾性散乱および核共鳴非弾性散乱による研究

筒井 智嗣 (JASRI)

15:30 液体FeのX線非弾性散乱: 大きな比熱比はダイナミクスに影響するか? 細川 伸也 (広島工大)

16:00 Coffee Break

セッションC 座長: 吉沢 英樹

16:30 超音波で見える強相関量子系の物理 根本 祐一 (新潟大)

17:00 シリコンの点欠陥における強相関・強結合量子状態 大野 義章 (新潟大)

17:30 高分子薄膜のダイナミクス 金谷 利治 (京都大)

2006年6月6日(火)

セッションD 座長: 山室 修

09:00 ガラスの構造と協同的原子振動 大友 季哉 (物構研)

09:30 超イオン伝導体ガラスにおける特異な低エネルギー励起 中村 充孝 (JAEA)

10:00 中性子・X線非弾性散乱による液体金属ゲルマニウムのダイナミクス 川北 至信 (九州大)

10:30 Coffee Break

セッションE 座長: 廣田 和馬

11:00 Inelastic X-Ray Scattering: Notable features and Application to Superconductors

A.Q.R. Baron (RIKEN/JASRI)

11:40 高温超伝導体のフォノン 佐藤 正俊 (名古屋大)

12:10 高温超伝導体の電荷ストライプ秩序と低エネルギーフォノン 木村 宏之 (東北大)

12:40 NMRから見た $\beta$ バイロクロア超伝導体におけるアルカリイオンのラットリング 吉田 誠 (物性研)

13:10 昼食

14:00 ポスターセッション

P-01	中性子散乱から見たベータパイロクロア型超伝導体のラトリング	佐々井 健蔵 (物性研)
P-02	希土類充填スクッテルダイトのラマン散乱	荻田 典男 (広島大)
P-03	$\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{X}_6$ (X=Si, Ge) のラマン散乱	長谷川 巧 (広島大)
P-04	NMR/NQR による La 系充填スクッテルダイト $\text{LaT}_4\text{X}_{12}$ の電子構造とラトリングの研究	中井 祐介 (京都大)
P-05	I 型クラスレート化合物 $\text{X}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ (X=Eu, Sr, Ba) のラマン散乱	高須 雄一 (広島大)
P-06	亜鉛におけるコヒーレント光学フォノンの励起とファノ干渉のダイナミクス	長谷 宗明 (筑波大)
P-07	アモルファス気体水和物の低エネルギー励起と擬似的フォノン分散	菊地 龍弥 (物性研)
P-08	高分子薄膜のガラスダイナミクス	井上 倫太郎 (京都大)
P-09	$\text{SrTiO}_3$ のソフトモードにおける同位体置換効果	谷口 博基 (東工大)
P-10	テラヘルツ時間領域分光法によるイオン液体の低振動数モードの研究	山本 晃司 (大阪大)
P-11	テラヘルツ時間領域分光法によるアミノ酸及びペプチド結晶のフォノンモードの観測	山口 真理子 (大阪大)
P-12	励起電子状態を通して見た局在モードとバルクモード	小山 剛史 (物性研)

セッション F 座長：川北 至信

16:00	テラヘルツ時間領域分光法によるタンパク質のダイナミクス	萩行 正憲 (大阪大)
16:30	中性子散乱で見るタンパク質の低エネルギーダイナミクス	中川 洋 (JAEA)
17:00	超高分解能ブリュアン散乱	酒井 啓司 (東京大)
18:00	懇親会	

2006年6月7日(水)

セッション G 座長：上江洲 由晃

09:00	低振動数ラマン分光とフォノン — 振動と緩和 —	富永 靖徳 (お茶大)
09:30	アイソトープ置換された $\text{SrTiO}_3$ の強誘電相転移とフォノン	野田 幸男 (東北大)
10:00	Structure and Lattice Dynamics of Relaxors	S.B. Vakhruhev (物性研)
10:30	Coffee Break	

セッション H 座長：野田 幸男

11:00	リラクサー誘電体 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ の散漫散乱とダイナミクス	松浦 直人 (物性研)
11:30	リラクサー $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ のフォノン観測	大和田 謙二 (JAEA)
12:00	リラクサー強誘電体 KLT の原子シフトと微小分極領域	脇本 秀一 (JAEA)
12:30	昼食	

セッション I 座長：富永 靖徳

14:00	テラヘルツ時間領域分光法の原理とその誘電体研究への応用	武田 三男 (信州大)
14:30	超伝導体 $\text{CaAlSi}$ の低エネルギー $\text{B}_{1g}$ モード	吉沢 英樹 (物性研)
15:00	柔らかい固体の格子振動-膨張可能な固体のモデル	合田 正毅 (新潟大)
15:30	おわりに	廣田 和馬 (物性研)

近年、スクッテルダイトやパイロクロアなどの化合物のラットリング運動が電子物性などとの関連で注目されているが、化学の世界ではラットリング運動をもつ包接化合物の物性研究は 50 年上前から行われている。初期の頃に活発に研究されたヒドロキノンや尿素化合物、フラーレンなどの炭素化合物、そして近年メタンハイドレートなどで注目されている包接水和物などが例としてあげられる。本研究会では、それらの化合物について簡単にレビューするとともに、講演者がこれまで行ってきた包接水和物の研究、特にフォノンと関係の深い話題について紹介する。

包接水和物では、ゲスト分子とホスト分子（水分子）の両方が配向無秩序状態にあるため、ゲスト分子のラットリング運動以外にゲスト分子の回転運動や水分子の運動にも興味をもたれる。講演者はこれまでに、様々な包接水和物について断熱法による精密熱容量測定、誘電率測定、中性子回折測定などを行い、ゲスト分子とホスト分子に関わるガラス転移または秩序化転移が低温で起こること、両者の運動に強い相関があることを見いだした。また、ホスト格子の熱容量が氷の熱容量で近似されること、ゲスト分子のラットリング運動と回転運動がそれぞれ Poeschl-Teller ポテンシャルと Mathieu 関数で再現されることを明らかにした。最近では、新たに開発した低温蒸着法によりアモルファス状態の包接水和物を作成し、中性子非弾性散乱実験から低エネルギー励起（ボゾンピーク）や擬似的なフォノン分散挙動（どちらもアモルファス固体特有の現象）について研究を進めている。

カゴ中のゲスト原子の動的性質の解明を目的として、カゴ状物質  $R_8Ga_{16}Ge_{30}$ ,  $La_3Pd_{20}X_6$ ,  $RB_6$ ,  $RT_4X_{12}$  の単結晶について、格子振動の帰属と詳細な温度依存性を行い、カゴ中のゲストイオンのラマン散乱による観測がまとまった。以上の結晶のうち、ゲストイオンの位置がカゴの中心からずれているのは  $R_8Ga_{16}Ge_{30}$  で、他の結晶は中心に位置する。1 次のラマン散乱では、 $R_8Ga_{16}Ge_{30}$  と  $La_3Pd_{20}X_6$  でゲストイオン振動が観測された。 $RB_6$  と  $RT_4X_{12}$  では 1 次のラマン散乱にはゲストイオン振動は出現せず、2 次のラマン散乱にゲストイオンが観測された。以下ラマン散乱で得られた主な結果を紹介する。

**1 次のラマン散乱** :  $R_8Ga_{16}Ge_{30}$  では対称性低下により、ゲストイオンが持つ 3 個の自由度に対応する励起が観測され、ラットリングする場合には低温で振動数が低下する異常が観測された。 $La_3Pd_{20}X_6$  でもわずかな振動数低下が観測されており、事例数は少ないものの、ラットリングしているゲスト原子の普遍的な性質と考えている。振動数低下に対する 4 次の非調和項の寄与も評価できた。

**2 次のラマン散乱** :  $RB_6$  と  $RT_4X_{12}$  では R イオンの平らな分散関係に対応する 2 次のラマン散乱ピークが観測され、カゴの大きさと振動数・強度に明瞭な相関を得た。更に、キャリアがある場合には低温で強度と熱振動パラメータの良い相関を得た。これは独立な振動と考えられるラットリングに対して、ゲストイオン間の相互作用を抑制するための必要条件と考えられる。

Large vibration of an atom in an oversized atomic cage, so called rattling, has attracted a great interest since it can be the origin of some exotic physical properties. For example, the rattling can be responsible for an extremely low thermal conductivity. Electronic properties could also be affected via electron-phonon coupling. To clarify the relation between the rattling motion and exotic physical properties in materials having oversized atomic cages, it is very important to understand the nature of the rattling.

In this work, we have studied phonon of filled skutterudites  $CeRu_4Sb_{12}$  and type-1 clathrates  $(Ba, Sr)_8Ga_{16}Ge_{30}$  using neutron scattering. Being based on the results, we propose a new mechanism for suppressing the lattice thermal conductivity in these materials having oversized atomic cages. Previous works attribute the low thermal conductivity to incoherent rattling motions of rattling atoms. We have clarified the phonon dispersion of filled skutterudites and type-1 clathrates and concluded that the rattling atoms do not rattle incoherently but, in contrast, vibrate coherently even if they bound quite loosely to surrounding atoms. We propose an alternative mechanism that intensive Umklapp scattering originated from the characteristic phonon dispersion is responsible for the low thermal conductivity. We believe that our results attract great interest not only in viewpoint of improving the thermoelectric properties but also of clarifying other exotic physical properties related to the rattling.

岩手大 (院) 工、徳島大総合<sup>A</sup>、首都大教養<sup>B</sup>  
 中西 良樹、藤野 拓也、谷澤 知章、孫 培傑、吉澤 正人、菅原 仁<sup>A</sup>、菊地 大輔<sup>B</sup>、佐藤 英行<sup>B</sup>

充填スクッテルダイト化合物 ROs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (R = Pr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>, Sm) の超音波を用いた弾性特性の研究を行った。充填スクッテルダイト化合物は一般式 RTr<sub>4</sub>X<sub>12</sub> (R: 希土類、アルカリ金属、アクチナイド、Tr: 遷移金属、X: プニクトゲン) で記述される三元化合物である。この結晶構造の特徴は希土類等の R サイトがプニクトゲン X の 20 面体籠に緩い結合で内包されていることである。この環境が R 原子のインシュタイン振動 (rattling) を引き起こすポイントになると考えられている。極最近、この R 原子の得意な振動が超音波測定で観測されるようになった。取り分け、ROs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> シリーズで超音波分散を示す振る舞いが観測され注目を集めているが、まだその起源については不明な点が多い。特に比較的大きいプニクトゲンの籠を有することが、rattling 発現に重要な役割を担っていると考えられている。我々は ROs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> で希土類、特に 4f 電子状態が rattling にどう関与しているのか明らかにするために ROs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> について弾性特性の観点から研究を行っている。この R 原子の振動を特徴づける緩和時間、励起エネルギーについて、ROs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> シリーズで議論する。

### O-05 La スクッテルダイト LaOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> における La-NMR, Sb-NQR から調べた La サイトの局所 dynamics

京都大学<sup>A</sup>、徳島大学総合<sup>B</sup>、首都大学東京<sup>C</sup>  
 中井 祐介<sup>A</sup>、石田 憲二<sup>A</sup>、菅原 仁<sup>B</sup>、菊地 大輔<sup>C</sup>、佐藤 英行<sup>C</sup>

現在、充填スクッテルダイト化合物の物性について集中的に研究がなされている。中でも PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> や SmOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> に見られる新奇な重い電子状態について興味が集まっている。これらの物質では、1) 局在スピンの伝導電子による相互作用に起因する  $-\log T$  的な電気抵抗が見られないこと、2) 重い電子状態が磁場に対して抑制されないことなど Ce や Yb 化合物で見られる重い電子物質の振る舞いと大きく異なり、この重い電子状態の形成機構について興味が集まっている。我々は Os<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> で構成されるカゴ構造と希土類サイトの関係に原因があるのではないかと考え、希土類サイトを核磁気共鳴 (NMR) の可能な LaOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> に注目し研究を行ってきている。微視的な測定を活かし、希土類サイトの情報を La-NMR、カゴサイトの情報を Sb-NQR (核四重極共鳴) から調べることができる。Sb-NQR から測定した核スピン格子緩和率 ( $1/T_1$ ) は、帯磁率から期待される温度依存性を示し、Sb サイトは通常金属に見られる振る舞いである。これに対し La-NMR による  $1/T_1$  は温度低下に伴い増大し、50K に明確なピークを示しその後減少する。また 100K 以下から La-NMR の共鳴線が増大し始める。これらの La-NMR で観測された異常は、最近様々な測定で報告されている希土類イオンの局所的な運動と理解される「ラトリング」に起因するものと考えられる。今回の実験でわかった「ラトリング」の性質について発表するつもりである。

### O-06 局所フォノン—電子相互作用による弾性異常と重い電子状態

阪大院基礎工 服部 一匡、三宅 和正

近年盛んに研究が行われているかご構造をもつ物質群において、かごの中心に位置するイオン振動によると見られる様々な物性の理論的な解析は急務であると思われる。実験的には、超音波実験から、弾性定数に振動性依存性 (超音波分散) が見られ、そのイオン振動がオフセンター振動になっているのではないかと指摘され注目されている [1]。また充填スクッテルダイト化合物では SmOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> が磁場中 8-15T においても、その電子比熱係数が 820mJ/(mol·K<sup>2</sup>) と全く減少しないことが見出され、その重い電子状態の起源について議論を呼んでいるところである [2]。本研究において我々は、伝導電子と局所フォノンの相互作用を考慮し、これら二つの点—— (1) 超音波分散と (2) 重い電子状態——について、統一的な理解を得るための研究を行った。結果をまとめると以下のようである。

- (1) 超音波分散: これまで、この現象の理解はオフセンター位置をイオンが熱的に飛び移るという緩和が原因となって生じると考えられてきた。我々は本研究において、微視的な観点からデバイの式を再導出し、超音波分散には必ずしもオフセンター状態は必要ないことを見出した。
- (2) 重い電子状態: オフセンター状態を単純化した 4 つのオフセンター位置をもつ不純物 4 準位近藤模型を、摂動論的繰り込み群および数値繰り込み群を適用して解析した。解析の結果、この系では、純粋な軌道自由度 (オフセンター自由度) から生じる近藤効果が起こり得ることがわかった。この結果は磁場に鈍感な重い電子状態として、オフセンターの物理が関係することを示す [3]。

#### 参考文献

- [1] T. Goto et al.: Phys. Rev. B 69 (2004) 180511R.  
 [2] S. Sanada et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 74 (2005) 246.  
 [3] K. Hattori et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 74 (2005) 3306., K. Hattori et al.: to be published in J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.

## O-07 充填スクッテルダイトおよびその関連物質のX線非弾性散乱および核共鳴非弾性散乱による研究

JASRI/SPring-8 筒井 智嗣

充填スクッテルダイトをはじめとするカゴ状構造を有する物質群では、カゴに充填された原子による局在振動モードの存在が期待され、この局在振動モードは熱電特性などの物性に寄与していることが指摘されてきた。しかしながら、実際に充填された元素が局在振動モードを担っているかどうかを実験だけで直接証明することは従来の手法では困難であった。

一方、第3世代放射光源の出現は meV 分解能の X 線非弾性散乱を可能にし、フォノンの直接観測が X 線でも可能になった。X 線でフォノンを直接観測する手段は主に 2 つの方法が挙げられる。一つはフォノン分散が得られるという点で中性子非弾性散乱と相補的な高分解能 X 線非弾性散乱であり、もう一つはメスバウアー効果を利用して元素選択的フォノン状態密度が得られる核共鳴非弾性散乱である。この 2 つの放射光による非弾性散乱を組み合わせることにより、我々は充填スクッテルダイトにおける局在振動モードを直接観測することに成功した。

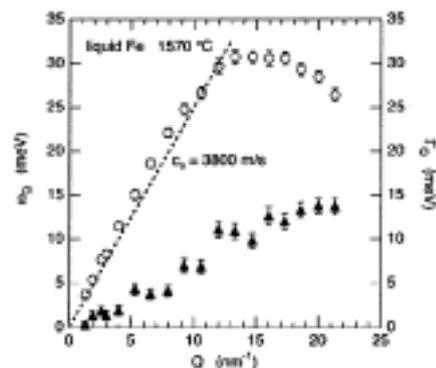
講演では、核共鳴非弾性散乱の原理について簡単に紹介し、最近の充填スクッテルダイトやその関連物質の X 線非弾性散乱に関する結果を述べる。

本研究は、小林寿夫(兵庫県立大学)、Alfred Q. R. Baron(理研/SPring-8)、John P. Sutter、依田芳卓(JASRI/SPring-8)、菊地大輔、佐藤英行(首都大学東京)、菅原 仁(徳島大学)、関根ちひろ、城谷一民(室蘭工大)、長谷川 巧、荻田典男、宇田川眞行、高島敏郎(広島大学)、松岡英一、吉野玄人、落合 明(東北大学)各氏との共同研究である。実験は SPring-8 の BL09XU (核共鳴非弾性散乱) および BL35XU (高分解能 X 線非弾性散乱) において行なった。

## O-08 液体 Fe の X 線非弾性散乱：大きな比熱比はダイナミクスに影響するか？

広島工大 細川 伸也

Fe は建造物や道具の素材として人類が長い間最も一般的に用いてきた金属で、その純化は液体状態を通してなされる。しかしながら液体状態についての研究は、その高い融点により阻害されてきた。液体 Fe は不完全な d 電子を最外殻に持つために二体ポテンシャルの斥力がソフトとなり、液体中に正二十面体クラスターが存在していることが示唆されている。本研究では、X 線非弾性散乱法を用いて液体 Fe の研究を行い、この液体金属の特徴的なダイナミクスを観測することを試みた。測定は SPring-8 の BL35XU で行った。エネルギー分解能は 1.5-1.7 meV で、 $1.3\text{-}21.3\text{nm}^{-1}$  の Q 範囲で測定を行った。図に、非弾性散乱モードの励起エネルギー (○) およびそのピーク幅 (▲) を示す。破線は、流体力学近似でのフォノンの分散関係であり、その傾きは音速を示す。非弾性ピークの励起エネルギーは流体力学的な分散よりわずかに (約 12%) 高くなっているが、これはポテンシャルが非常にソフトであることを、一般化された流体力学近似は示している。講演では、一般化された Langevin 形式による解析の結果をもとに、液体 Fe のマクロな性質、特に高い比熱比と、ミクロなダイナミクスの関係を記憶関数との関連から報告する。



## O-09 超音波で見える強相関量子系の物理—シリコン結晶の原子空孔直接観測—

新潟大院自然、富士通研 A、九州大応力研 B、東北大極低セ C  
根本 祐一、後藤 輝孝、金田 寛 A、斎藤 康裕、佐藤 幸治、柿本 浩一 B、中村 慎太郎 C

超音波は物質中に歪み場を作り出し、電気四極子をもつ量子系に摂動としてはたらく。超音波により測定された弾性定数は、歪み場に対する感受率である。私たちは 4f 電子系の四極子効果、Mn 酸化物の軌道秩序、価数揺動系の電荷秩序、カゴ状化合物のオフセンターラットリングとトンネリングなど、超音波による四極子感受率を積極的に活かして強相関量子系の物理の理解に寄与してきた。中でも最近、シリコン結晶の弾性定数の低温ソフト化を観測し、それが単一に存在する原子空孔の電荷状態に基づいたヤーン・テラー効果に起因していることを世界で初めて見いだした[1]。この成果はこれまで基礎物理として進めてきた電気四極子に関わる物理そのものである。原子空孔の観測は半導体物理の半世紀に及ぶ難問であり、シリコン結晶ウェーハの点欠陥制御に結びつくと期待される。基礎科学が産業に直結する極めて希少な例であり、今後の発展が注視されている。

[1] T. Goto, H. Yamada-Kaneta, Y. Saito, Y. Nemoto, K. Sato, K. Kakimoto and S. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) 044602.

新潟大理 大野 義章、山川 洋一、三本 啓輔

シリコンの格子欠陥は、半導体素子の性能を決定する重要な要因の一つであるが、点欠陥(vacancy)の集合である空洞(void)は観測できるのに対し、点欠陥それ自身の観測手段はこれまで存在しなかった。しかしごく最近、後藤らは極低温の超音波実験を用いて、点欠陥に起因すると思われる弾性定数の異常なソフト化を発見し[1]、点欠陥の観測装置の可能性も含めて注目を集めている。シリコン点欠陥に関する理論は、1980年代に Schlüter 等[2] によって完成されたと考えられてきたが、この理論は格子歪みの非断熱効果や電子相関効果を含んでおらず、低温でのソフト化を説明できない。そこで本研究では、電子軌道として dangling bond を構成する欠陥最近接の4軌道と、伝導バンド、価電子バンドを表す2軌道を考え、電子間のクーロン相互作用、及び tetragonal mode や breathing mode との電子格子相互作用を考慮に入れたクラスターモデルを導入した。このモデルは、電子間相互作用に対する平均場近似と歪みに対する断熱近似の範囲内で、Schlüter 等の結果を再現する。このモデルに対して厳密対角化法を適用することにより、これまで議論されなかった電子相関効果と非断熱効果(phonon dynamics)を正確に考慮し、シリコン点欠陥における量子状態を議論した。3重縮退の電子状態と3重縮退の tetragonal mode のフォノンが結合することにより、振動数ゼロのソフトフォノンモードが現れる。また、強結合効果に加えて電子相関効果も重要な役割を果たし、基底状態は2重縮退の強相関・強結合量子状態となる。得られた結果は、後藤らの実験結果とコンシステントであると考えられる。

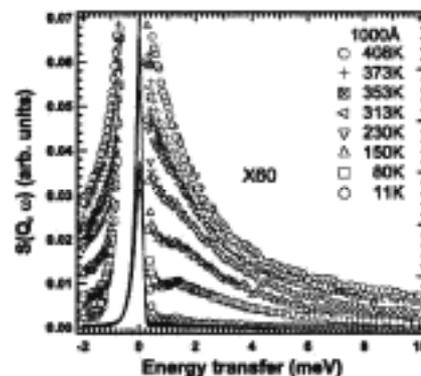
[1] T. Goto, H. Yamada-Kaneta, Y. Saito, Y. Nemoto, K. Sato, K. Kakimoto and S. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) 044602.

[2] G.A. Baraff., E.O. Kane and M. Schlüter, Phys. Rev. B 21 (1980) 5662.

京大化研、千葉工大<sup>A</sup>、原子力機構<sup>B</sup>金谷 利治、井上 倫太郎、西田 幸次、筑紫 格<sup>A</sup>、柴田 薫<sup>B</sup>

高分子を薄膜や細孔など分子のサイズよりも小さな空間に閉じ込めると、バルクとは違う性質を示すことはよく知られており、物質の新たな物性探索として近年注目されている。なかでも高分子薄膜研究は非常に精力的に行われ、幾つかの興味深い発見があった。その一つは、膜厚の低下に従う、ガラス転移温度の減少である。シリコン基板上にポリスチレンをスピコートにより製膜し、エリプソメトリーやX線、中性子の反射率でその膜厚の温度依存性を測定すると薄膜化に従い明らかなガラス転移温度の低下が観察された。しかし、ポリメチルメタクリレートなど基板と相互作用の強いと思われる高分子では、反対にガラス転移の上昇が観察された。これは、薄膜ガラス転移が高分子と基板の相互作用により大きく影響されていることを意味する。また、Si 基板と比較的相互作用が小さいと考えられるポリスチレンにおいては、膜厚の減少による膨張係数の減少が観察された。これらの特異現象およびガラス転移現象そのものの解明も含め、高分子薄膜の非弾性中性子散乱研究を行った。

測定は、高エネルギー加速器研究機構中性子散乱施設の LAM-40、ラザフォードアップルトン研究所 ISIS の MARI, OSIRIS 分光器を用いて行った。図に膜厚 100nm のポリスチレン薄膜の動的散乱則  $S(Q, \omega)$  を示す。これらのデータを解析することにより、薄膜の膜厚低下に従い、(1)平均自乗変位  $\langle u^2 \rangle$  が減少すること、(2) ガラス状態における振動状態密度  $G(\omega)$  が減少すること、(3)  $G(\omega)$  の減少はデバイモードでもボソンピークモードでも起こること、(4) 20nm 以下の膜厚になるとガラス状態の運動性に異方性が生じることなどが分かった。得られた観察事実は、基板との界面に層状化した動きにくい硬い層を考えると合理的に説明ができることが明らかとなった。



高エネルギー加速器研究機構 大友 季哉

金属ガラスは、カルコゲン系ガラスや高分子ガラスなど、多種多様なガラスの一員であり、ガラスの有する普遍的性質、低エネルギー原子振動励起やガラス転移を併せ持つ。金属ガラスにおいても、結晶と類似した短距離秩序と液体的な長距離構造、そして数個～数十個の原子からなる中距離構造を有し、このような構造の階層性が普遍的物性発現を担っていると考えている。しかしながら、全ての相関、とくに中距離構造を観測することは容易ではない。原子振動の伝播挙動を明

らかにすることで、ガラスの構造に対して新しい知見を得られる可能性がある。非常に長い波長の音波であればガラスも均質媒体と見なすことができ、原子配列の乱れに関係なく原子振動は伝播するが、波長が短くなるに従い、原子配列の乱れにより協同的原子振動は減衰し、個別原子振動のみとなる。つまり、原子の協同的振動を励起しうる波長が、中距離構造の大きさ、つまりガラスの階層構造を特徴づける動的相関長となる可能性がある。本研究では、中性子非弾性散乱実験により Ni-Zr 金属ガラスの動的構造因子  $S(Q,E)$  の測定を行った。これにより、Ni-Zr 金属ガラスにおいて音響フォノンの協同的原子振動が存在し、静的構造因子  $S(Q)$  が高  $Q$  領域で  $S(Q)=1$  に収束していくように、高  $Q$  領域では光学フォノンの ( $E=25\text{meV}$ ) になることがわかった。一方で、結晶相との直接的比較からは、結晶相にも存在する光学モードが短寿命化することが、ガラス相における原子振動状態の起源である可能性も見出されているおり、 $S(Q,E)$  に現れる擬似的なフォノン分散を定量的に解析するには至っていない。 $S(Q,E)$  における擬似的なフォノン分散は、他の金属ガラスやシリカガラス等でも見出されているが、高分子ガラスやアモルファスセレンには明瞭には観測されていない。今後、より体系的な実験や理論的な解釈が必須となるが、フォノン分散的原子振動挙動の観測により、ガラス研究の新しい展開が期待できる。

### O-13 超イオン伝導体ガラスにおける特異な低エネルギー励起

原子力機構、BATANA<sup>A</sup> 中村 充孝、新井 正敏、E. Kartini<sup>A</sup>

超イオン伝導体ガラスが示す室温での高いイオン伝導度は数多くの固体電解質としての応用が考えられ、極めて重要な物性である。これまで、直流伝導度や交流伝導度の測定、もしくは、NMR や中性子準弾性散乱のように拡散過程そのものの現象をとらえる研究が主に進められてきたが、超イオン伝導機構の本質的な理解には未だ到達していない状況である。

本講演では、中性子非弾性散乱測定による超イオン伝導体ガラス  $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{AgPO}_3)_{1-2x}$  の低エネルギーダイナミクスの研究について紹介する。これまで、超イオン伝導体ガラスのフォノンダイナミクスに関する研究はあまり例がないといえる。実験では、 $x=0.00$  の絶縁体相と  $x=0.33$  の超イオン伝導相の 2 つの試料について、低エネルギーダイナミクスの  $Q$  依存性およびエネルギー依存性を詳細に比較した。中性子非弾性散乱測定は英国ラザフォード・アップルトン研究所の ISIS 施設に設置されている直接配置型チョッパー分光器 MARI を用いて行った。実験の結果、超イオン伝導相では絶縁体相に比べて、 $4\text{meV}$  以下の低エネルギー領域で過剰な振動状態密度が存在することを見出した。さらに、このエネルギー領域での  $Q$  依存性から、超イオン伝導相では  $2.2\text{\AA}^{-1}$  付近に特徴的な振動が現れることも見出している。このことは、超イオン伝導相でのみ協同的な原子運動が低エネルギー領域で発現していることを意味している。このように、超イオン伝導体ガラスが示す高いイオン伝導度の問題は、その低エネルギー領域での特異なダイナミクスを理解することにより解決可能であると考えられ、現在もさらなる解析を進めている。

### O-14 中性子・X線非弾性散乱による液体金属ゲルマニウムのダイナミクス

九大院理 川北 至信

ゲルマニウムは固相では 4 配位共有結合で結ばれたダイヤモンド構造を有する典型的な半導体であるが、融解するとき約 5% の大きな体積収縮を伴って金属へと転移する。しかしその液体構造は、剛体球の高密ランダム充填で近似的によく表される単純液体金属の構造とは大きく異なり、最近接配位数は約 6.7 と固体よりは増加しているものの典型的な単純液体金属である液体ナトリウムの約 11 個に比べるとまだかなり少ない。静的構造因子  $S(Q)$  の第一ピークの高波数側に肩構造を有しており、剛体球モデルではうまく表せないことから何らかの三体相関が存在している証拠と考えられている。このような複雑金属液体である液体ゲルマニウムのマイクロ・ダイナミクスに焦点をあて、高エネルギー加速器研究機構パルス中性子施設 KENS の LAM-40 分光器を用いた中性子準弾性散乱測定と、SPRING-8・BL35XU ビームラインを用いた非弾性 X 線散乱測定の結果を基に、液体ゲルマニウムのダイナミクスについて報告する。

### O-15 Inelastic X-Ray Scattering: Notable features and Application to Superconductors

RIKEN/JASRI Alfred Q. R. Baron

Inelastic x-ray scattering provides unique opportunities to investigate dynamics of materials on meV energy scales and atomic length scales (momentum transfers of 1 to 100  $\text{nm}^{-1}$ ). Particularly notable are the possibility to investigate small samples ( $< 0.0001$  to  $1\text{ mm}^3$ ), and the possibility to investigate liquids without the kinematic constraints inherent in low-energy neutron scattering. I will provide an introduction to inelastic x-ray scattering, with an emphasis on its implementation at BL35 of SPRING-8 [1]. Now having completed nearly 5 years of operating time, it is the only such facility in Japan and, arguably, the world's most advanced IXS spectrometer, especially for phonon measurements. Specific advantages and notable features for phonon measurements, especially as compared

to neutron scattering, will be emphasized. I will then discuss the measurements of phonons in superconductors [2-7], focusing primarily on the copper-oxide high Tc materials. From a materials viewpoint, these samples are a fascinating test-bed for phonon behavior in highly correlated electron materials, while, experimentally, these measurements are some of the most challenging solid-state experiments now being carried out at BL35. Specific aspects of the in-plane bond-stretching mode and c-axis modes will be discussed, with an emphasis on the common and unique aspects visible in materials accessible only to IXS. Finally, I will show a direct path to improving the present state-of-the-art by an order of magnitude [9].

- [1] A. Q. R. Baron, et al, J. Phys. And Chem. Solids 61, (2000) 461-465.
- [2] A. Q. R. Baron, et al, Phys. Rev. Lett. 92, (2004) 197004.
- [3] H. Uchiyama, et al., Phys. Rev. Lett. 92, (2004) 197005.
- [4] T. Fukuda, et al, Phys. Rev. B 71, (2005) 060501(R).
- [5] T. Sasagawa, A. Q. R. Baron, S. Misawa and H. Takagi, et al, unpublished.
- [6] A. Q. R. Baron, T. Fukuda, J.P. Sutter, S. Tsutsui, H. Uchiyama, T. Masui, S. Tajima, et al, unpublished.
- [7] A. Q. R. Baron, H. Uchiyama, S. Tsutsui, et al, unpublished.
- [8] A. Q. R. Baron, T. Mochizuki, H. Ohasi, S. Soutome, H. Tanaka, T. Tanaka, S. Takahashi, T. Uruga, M. Yabashi and S. Goto, in progress.

## O-16

### 高温超伝導体のフォノン

名古屋大 佐藤 正俊

高温超伝導体の物性と超伝導発現機構が、その活性な磁性と密接に関連していることを、種々の実験結果をもとに示してきた。この磁性を特徴づける磁気励起スペクトルは、一般化磁化率  $c(q, w)$  に対する表式  $c(q, w) = c_0(q, w) / [1 + J_q c_0(q, w)]$  (交換相互作用  $J_q = \cos q_x a + \cos q_y a$ ; 他は通常の量を表す) を用いれば、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> (YBCO) の場合、バンド描像で求めた  $c_0(q, w)$  を使ってよく説明できる (ただし、スピングャップ等の考慮が必要であるが詳細は略する)。残された問題は、La<sub>2</sub>14 系の正孔濃度 1/8 付近でみられるいわゆる“ストライプ”と呼ばれる 1 次元的な電荷秩序とその揺らぎの、磁気励起スペクトルや超伝導そのものへの影響がどんなものか、ということである。よく知られたように静的秩序は超伝導を抑制するが、動的なゆらぎは La<sub>2</sub>14 系以外にどの程度存在するのか、また、存在するなら高温超伝導の発現機構へのその影響をどう考えるべきかについて、正しい知見を得ることが興味深い。ここでは、静的な“ストライプ”秩序が実際に生じている La<sub>1.48</sub>Nd<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.12</sub>CuO<sub>4</sub> に注目して、Pintschovius(Karlsruhe) や Reznik(Saclay) 氏らとともに、名大の学生であった伊藤雅典、飯久保智両君が Saclay に赴き実験を行った結果についてまず紹介する。そこでは、“ストライプ”とよく結合すると期待された面内の bond-stretching mode に異常が見られた。その後により Karlsruhe, Saclay グループと Yamada(東北大金研)らが進めた La<sub>1.875</sub>Ba<sub>0.125</sub>CuO<sub>4</sub> の結果は、その異常をより鮮明にしている。YBCO についての我々のこれまでの結果についても紹介したい。

## O-17

### 高温超伝導体の電荷ストライプ秩序と低エネルギーフォノン

東北大多元研、東北大金研<sup>A</sup>、JASRI<sup>B</sup>、ブルックヘブン国立研<sup>C</sup>  
 木村 宏之、野田 幸男、五加 秀人<sup>A</sup>、藤田 全基<sup>A</sup>、山田 和芳<sup>A</sup>  
 池田 直<sup>B</sup>、水牧 仁一朗<sup>B</sup>、大隅 寛幸<sup>B</sup>、白根 元<sup>C</sup>

La-214 系高温超伝導体の一つである La<sub>2-x-y</sub>Ba<sub>y</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (LBSCO) は、高温超伝導と電荷ストライプ秩序が競合する系として知られている。電荷ストライプ秩序とは、2 次元 CuO<sub>2</sub> 面にドーパされたキャリア(ホール)が自己組織化し、一次的に配列する現象である。我々はこれまで、放射光 X 線回折実験を用いて、様々な組成の LBSCO の電荷ストライプ秩序由来の超格子反射を測定してきた。その結果、電荷ストライプ秩序はこの系特有の結晶構造相転移と密接に関係しており、この相転移が起こらない限り、電荷秩序は安定化しない事が分かった。これは、相転移によって CuO<sub>2</sub> 面の凹凸のパターンが変わり、それが電荷ストライプのピンニングを引き起こす結果であると解釈されている。事実、我々の実験結果ではこの凹凸が大きいほど、超格子反射の強度が増大する事が分かっている。また、超格子反射の出現パターンも基本結晶構造の対称性を強く反映している。本講演では LBSCO の電荷ストライプ秩序に関して、最近の放射光実験の結果を紹介し、構造相転移や対称性との関係、そしてホール濃度との関係について議論する。また、この系の結晶構造相転移は、CuO<sub>6</sub> 八面体の回転運動に対応するソフトフォノンが強く関係しており、このフォノンと電荷ストライプ秩序との関係も議論する。

## O-18 NMR からみた $\beta$ パイロクロア超伝導体におけるアルカリイオンのラットリング

東大物性研 吉田 誠、新井 浩一、開道 竜太、瀧川 仁、米澤 茂樹、村岡 祐治、広井 善二

$\beta$ パイロクロア酸化物  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $A = \text{K, Rb, Cs}$ ) は  $T_c = 9.6, 6.3, 3.3 \text{ K}$  の超伝導を示す。加えて、アルカリイオンが  $\text{Os}_{12}\text{O}_{18}$  で構成される広いカゴの中を比較的自由に動きまわる、いわゆるラットリングの可能性が指摘されている。我々は、 $39\text{K}$  核の緩和率において *Korringa* の関係式から想定されるより非常に大きな  $(1/T_1T)$  の値と奇妙な温度依存性を見出した。さらに  $41\text{K}$  の NMR 測定を行ったところ、 $\text{K}$  サイトの緩和率はほぼ全てフォノンによる寄与であることが明らかとなった。フォノン緩和が支配的であるケースは、金属伝導をもつ物質としては極めて希である。しかし、NMR で見出された緩和率の異常は、単純なデバイモデルやアインシュタインモデルでは全く説明することはできない。すなわち  $\text{K}$  イオンの局所的な非調和振動が  $\text{K}$  核の異常な緩和の原因であると考えられる。詳細な温度依存性の解析から、 $\text{K}$  サイトの異常な緩和率を説明するには、局所的な  $\text{K}$  イオンの振動が寿命  $\tau$  で制限されていること、 $\tau$  が強い温度変化を持つこと等を考慮する必要があることがわかった。一つの可能性として、 $\text{K}$  イオンが準安定点を複数持ち、熱励起でホッピングするモデルを考えることが出来る。この場合、低温では  $\text{K}$  イオンは準安定点に固定され、そこで局所的な振動を持つが、高温では準安定点間のホッピング周波数がフォノンの周波数を上回り、フォノンはオーバーダンプされる。その過程で、フォノンの周波数とホッピング周波数が一致する温度で核緩和に特異な極大が現れることになる。我々はまた、超伝導転移点において  $\text{K}$  サイトの緩和率が大きく減少することを見出した。 $\text{K}$  サイトの緩和はほぼ全てフォノンの寄与と考えられるので、この減少は超伝導ギャップのためではなく、超伝導転移によりラットリングフォノンが大きく影響を受けていることを示唆するものである。

## O-19 テラヘルツ時間領域分光法によるタンパク質のダイナミクス

阪大レーザー研 萩行 正憲

タンパク質はゆらぎをうまく制御して機能を果たしているといわれている。近年の高精度 X 線結晶構造解析や NMR 溶液構造解析により、多くのタンパク質の構造が解明されつつあるが、その動的性質についてはまだよくわかっていない。しかし、中性子散乱やシミュレーションにより動的性質と機能発現の関係が明らかにされつつある。最近発達したテラヘルツ時間領域分光法は、中性子散乱に比べて小型で高速の測定が可能であり、しかも類似の物性量が得られる可能性があることから注目される。我々は、水分量を変えたリゾチームのテラヘルツスペクトルを  $10\text{K}$  から室温の温度範囲で測定し、これまでに報告されている中性子散乱の結果と比較した。その結果、水分量の多い試料では、中性子散乱で観測されている  $200\text{K}$  付近の動的転移が、テラヘルツスペクトルの低エネルギー領域でも明瞭に観測されることを見出した。すなわち、温度上昇とともに  $200\text{K}$  付近において吸収係数が急激に増加することがわかった。ただし、水分量の少ない試料や高エネルギー領域においてはこの特徴は失われる。これらの結果はタンパク質のエネルギー地形のモデルから理解できると考えられる。

## O-20 中性子散乱で見るタンパク質の低エネルギーダイナミクス

原子力機構量子ビーム、東大分生研 A、奈良先端大物質 B  
中川 洋、城地 保昌 A、北尾 彰郎 A、柴田 薫、郷 信広、片岡 幹雄 B

タンパク質のボゾンピークや動力学転移は、タンパク質に共通に見られるダイナミクスの特徴である。これまでの研究から、タンパク質のダイナミクスは水和による影響を強く受け、水和によって生じるダイナミクスが生理活性に関わっていることが示唆されている。我々は、試料として球状タンパク質であるスタフィロコッカス核酸ラーゼを用いて、タンパク質のボゾンピークや動力学転移の水和との関わりを非干渉性中性子弾性散乱によって調べている。まず弾性散乱強度の  $Q$  依存性から平均自乗変位  $\langle u^2 \rangle$  の温度変化を求めた。 $150\text{K}$  以下の  $\langle u^2 \rangle$  は温度に対して比例して増加し、その傾きから調和的なポテンシャルの力の定数を求めたところ、力の定数は水和することで大きくなることが明らかになった。このことは調和ポテンシャルの形状がより鋭くなることを示している。非弾性散乱スペクトルには、一般にボゾンピークといわれる  $2\sim 4 \text{ meV}$  付近に観測されるブロードなピークが観測された。このピークは水和することにより高振動側にシフトした。これらは、低振動モードのエネルギー地形の形状が水和により roughness になった結果生じたと考えている。一方、より広いエネルギー領域 ( $E < 2000\text{cm}^{-1}$ ) の非弾性散乱を測定したところ、 $2000\text{cm}^{-1}$  以上の分子基由来の振動スペクトルには水和による変化はほとんど観測されなかった。温度を上昇させると約  $240\text{K}$  で水和試料に動力学転移が観測された。このとき弾性散乱ピークの周りに、準弾性散乱が顕著にみられた。このことは緩和的あるいは拡散的な低エネルギーダイナミクスが動力学転移に関与していることを示唆している。講演ではタンパク質の水和水のダイナミクスについても紹介し、タンパク質のダイナミクスに対する役割を議論する。

我々はこれまで、ブリュアン散乱におけるスペクトル分光に光ヘテロダイン技術を用いることにより、その周波数分解能を 1kHz 程度にまで向上させることに成功した。これまでのファブリペロー干渉計を用いる方法では、光共振器によってフォノンにより変調された光の周波数を直接計測していたが、光ヘテロダイン法ではあらかじめ周波数のわかった光を散乱光と混合し、これによって生じるビート成分の周波数分析をスペクトラムアナライザなどの電子機器を用いて行うこの技術はこれまで、液体の分子緩和減少の精密測定、液晶分子等方相が示す流動場と分子配向のカップリングによる特異な散乱スペクトルの測定に利用されているこの手法の欠点は、散乱光を光子計数によって蓄積する従来法に比べてその検出感度が低いこと、さらに周波数帯域がビート成分を検出する光ダイオードの帯域によって制限され、現在 2GHz 程度が上限である、といった点にある。しかし近年、光源となるレーザーの高出力化と光学系の改良により検出感度については大幅な改良が加えられ、固体・気体材料についてもフォノンスペクトルの測定が可能になった。これにより例えば固体材料中では試料中のフォノンの共鳴を観察することにより、超音波測定を凌ぐ弾性率の測定精度が実現されている。

また最近の技術として、散乱光信号の FFT 処理により、1/10000 秒での迅速スペクトル測定が可能になり、化学変化などに伴うフォノンモードの高速変調観察が可能になりつつある。講演ではこれらの話題に加えて液体表面波の光分光などについても紹介する予定である。

低振動数ラマン分光とは、約 9THz (300  $\text{cm}^{-1}$ ) 以下の振動数領域のラマン分光を指し、最近急速に発展している「THz-TDS 分光」と振動数領域の重なる、相補的な分光法である。この領域で観測できるスペクトルは、(1) 固体に対しては格子振動や速い緩和型モードを含む、いわゆる、low-lying mode とされるモードによる応答、(2) 液体においては、分子間振動や高速の緩和モード、あるいは、分子間の衝突による特徴的な揺らぎの応答である。

いずれにしても、THz 領域には振動と緩和が複雑に混在し、それらのクロスオーバーや結合したダイナミクスが観測されるので、物質の動的な構造の解明における重要な鍵になっている。

特に、水素結合性の物質には、一般的に、この領域に特異な応答が存在しているので、これらのモードの起源を解明する事が、水素結合を理解するうえでのブレークスルーにつながると考えられている。

本報告では、水を代表とする水素結合性の液体や、KDP (リン酸二水素カリウム) を代表とする水素結合型強誘電体結晶において、THz 領域で観測されるラマンスペクトルから、振動と緩和に対して、何が分かるかについて検討してみたい。

$\text{SrTiO}_3$  は 110K の R25 モードのソフトニングによる相転移が大変有名であり、ペロブスカイト型物質の構造相転移を考える時の基本となっている。一方、低温では、 $\Gamma$  点のフォノンがソフトになり損なって常誘電相のまま残る「量子常誘電相」としても知られている。最近になり、酸素を同位元素の  $^{18}\text{O}$  に置換すると強誘電相が 25K 近くで出現することが発見され、再度見直しが行われている。 $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$  の 25K 付近における誘電率の異常と低温での分極発生に対応した低温強誘電相転移は、ドメインの関係からこれまでは解釈に関してかなり混乱してきた。さらに、ソフトフォノンが関与しているかどうかに関しても、様々な解釈が出されていた。本公演では、我々の行った中性子回折による構造研究とフォノン測定、光散乱のグループが出している測定結果などを概観して、何が難しいのか、現時点ではどのように考えられているかを概観する。

構造相転移に関しては、X 線の実験も、粉末中性子回折の実験も、何らその兆候を捕まえることに成功していない。また、収束電子回折によるナノスケールでの対称性の変化を調べても、今のところ全く相転移していないように見える。一方、単結晶中性子回折の実験を行うと、複雑なドメイン分布が 110K 以下で存在していて、いくつかの反射が 25K 近くで温度変化するのを捕まえることが出来る。強引に構造解析すると、スレーターモードの凍結として低温相を解釈することは出来ている。また、高分解能の中性子非弾性散乱では、非常に低エネルギーでのフォノン (準弾性散乱?) は、25K 近くで異常を示すことが見ついている。この分野で一番盛んに行われているのは光散乱実験である。光散乱の実験では、明らかなソフトフォノンが見ついている。しかしながら、測定グループによりその解釈はまちまちである。現在の解釈では、やはりドメインの問題が解決しておらず、偶然単分域での実験に成功した時のみ、きれいなデータが得られたと見るべきで、その対称性の解釈も確定していないのが現状と思われる。

Sergey B. Vakhrushev

Ioffe Physico-Technical Institute, Russia and ISSP, U. of Tokyo

Relaxor ferroelectrics were discovered more than 50 years ago. However the problem of the microscopic origin of their properties and remains to be unsolved. In this presentation we will report the results of the systematic study of the structure and dynamics of the cubic relaxors. Most of the results are obtained for the generic relaxor material  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN). Initial creation of the local polarization is due to the softening of the TO mode demonstrating twomode behavior. Lead ion displacements appear below the Burns temperature  $T_d$  (in PMN  $T_d \sim 635\text{K}$ ). On cooling below  $T_d$  the shift of the position of the probability density function for the Pb ion increases following  $(T_d - T)^{0.31}$  law. We have performed the energy analysis of the narrow central peak emerging below  $T_d$ . Measurements were carried out at the 3-axis spectrometer with spin-echo option. Polar nanoregions were found to be static with the precision of about 200MHz. This result leads to a conclusion that high-frequency dielectric dispersion is predominantly related to the relative alignment of the polar nanoregions. We have analyzed also the anisotropic component of the dielectric scattering that was also found to be elastic. Simulation of the  $q$ -dependence of the intensity of this component gives evidence on the developing of the elastic microdeformations below  $T_d$  (at about 400K in PMN). These microdeformations have tetragonal symmetry. Tetragonal deformations are diminished on doping PMN with lead titanate favoring the normal phase transition.

### O-25 リラクサー誘電体 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ の散漫散乱とダイナミクス

東大物性研、NIST<sup>A</sup>、Simon Fraser Univ.<sup>B</sup>、Brookhaven National Lab.<sup>C</sup>  
松浦 直人、廣田 和馬、P. M. Gehring<sup>A</sup>、Z. -G. Ye, W. Chen<sup>B</sup>、G. Shirane<sup>C</sup>

リラクサー (Relaxor) と呼ばれる物質群はその大きな誘電特性から、誘電または圧電素子として盛んに応用研究が行われている。リラクサー誘電体は通常の強誘電体と異なり、誘電率の温度変化はブロードな極大を示し、極大温度に顕著な周波数依存性を持つ。リラクサー結晶の平均的な空間対称性は誘電率の極大を示す温度領域において崩れていないことから、高温から局所的に分極、変位を起こしている領域 (polar nano region: PNR) が発生している事が示唆されている。誘電率が周波数依存性をもつことから、PNR の発現には lattice dynamics が深く関与している事が示唆されるが、未だその機構は十分理解されてはいない。本研究は典型的なリラクサー  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) と強誘電体  $\text{PbTiO}_3$  (PT) の固溶体  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  系において、PNR と深く結びついている散漫散乱、フォノンについて中性子散乱を用いて調べた。その結果、PT 置換量を増やすにつれ、PMN で観測されている butterfly-shape の異方的な散漫散乱が等方的に変化する事、散漫散乱が強く現れる方向の Transverse Optical (TO) phonon がソフト化し、TO モードのエネルギースペクトラムの幅が広がっている事を見出した。これらは散漫散乱と TO モードの coupling、例えば  $\text{SrTiO}_3$  で観測されているような central component : 格子の defect による phonon の pinning を示唆している。

### O-26

### リラクサー $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ のフォノン観測

原子力機構、東大物性研<sup>A</sup>、JASRI<sup>B</sup>、関西学院大学<sup>C</sup>、岐阜大学<sup>D</sup>  
大和田 謙二、廣田 和馬<sup>A</sup>、福田 竜生、筒井 智嗣<sup>B</sup>、寺内 暉<sup>C</sup>、大和 英弘<sup>D</sup>、安田 直彦<sup>D</sup>

これまでに知られている、典型的なリラクサー  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN、1:2 型と呼ぶ) 等のフォノン分散は通常の誘電体には見られない異常 (water-fall 現象と呼ばれる) を示す。この現象が発生する温度は結晶内部に極性ナノ領域 (Polar Nano Region: PNR) が発生し始める温度でもある。PNR の出現は散漫散乱の測定により確認できるがその出現にはフォノンが関与している事が中性子線を用いた研究によって明らかになった[1]。最近では、PNR の形成メカニズムに及ぼす B サイトの化学的秩序度の効果 (電場勾配、歪場など) の解明がリラクサー理解の一つの鍵と言われている。これらの効果の研究には幾つかのアプローチがあると考えられる。そのうちの一つとして化学的秩序度を直接制御する方法がある。この候補物質が今回の話題である  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  (PIN、1:1 型と呼ぶ) である。PIN は B サイトに In と Nb が 1:1 で入っておりその秩序度を熱処理によって制御出来る。熱処理で B サイトの秩序度を無くした結晶 (disordered-PIN) ではリラクサー的振る舞いを示し室温で誘電率最大を示す。これは PMN 同等の振る舞いである。一方、B サイトの秩序度を上げた結晶では、強誘電的振る舞いを、さらに高秩序度側では反強誘電的振る舞いを示す。しかし PIN 結晶は非常に小さくかつ中性子吸収断面積の大きな In 原子を含むため、PMN などのような高品質の中性子散乱データを取る事が (トライは何度かしてきたが) 困難であった。しかし、我々は最近 X 線非弾性散乱法を disordered-PIN に適用し S/N の良い音響学的、光学的フォノンスペクトルを得る事に成功した。詳細な解析は現在も継続中であるが現状で得られている特徴、つまりスペクトルの特徴、得られた分散の特徴はおよそ次の通りで、disordered-PIN は鉛ペロヴスカイト型リラクサーに共

通の特徴を備えていると言える。(1) 分散関係は標準的リラクサーPMNと同様。ただし、プロファイルはゾーン境界から既に減衰傾向を示し、かなりブロード。(2)  $\Gamma$  点に近づくにつれて各モードの減衰の度合いは強くなる傾向がある (water-fall like)。

我々はようやくスタートラインに立ったと言える。

[1] K.Hirota et al. Phys. Rev. B 65, 104105 (2002)

## O-27 リラクサー強誘電体 KLT の原子シフトと微小分極領域

原子力機構 脇本 秀一

リラクサー強誘電体である  $K_{1-x}Li_xTaO_3$  (KLT) は、プロトタイプリラクサーと呼ばれる  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (PMN) と対照的な系である。KLT は量子強誘電体である母物質  $KTaO_3$  にイオン半径の小さい Li を置換することで強誘電転移を誘起する過程でリラクサー状態が実現するのに対し、PMN は強誘電体である PT の B サイトを 2 種類の価数の異なるイオンでランダム置換することで強誘電転移を抑制する過程でリラクサー状態が実現する。これら 2 つの系に共通の性質を探ることはリラクサーの機構解明に重要である。本研究では KLT  $x = 0.05$  を用いて、中性子散乱測定を行った。中性子散乱で格子点周りに観測される散漫散乱の強度比較から、微小分極領域 (polar nano-region : PNR) での原子変位を求めた。結果、PMN などに見られた uniform phase shift が KLT にも存在することが明らかになった。これは、縦光学モードの凍結により分極した PNR が、周囲の cubic matrix に対して一定の方向にずれる現象で、全ての原子が同一方向に同じだけ変位することから uniform phase shift と呼ばれる。この結果は uniform phase shift がリラクサーに共通の現象であることを示し、これがエネルギーバリアとなって、バルクな強誘電転移を妨げリラクサー状態を形成する根本的原因であることを示唆する。

## O-28 テラヘルツ時間領域分光法の原理とその誘電体研究への応用

信州大学理学部 武田 三男

電磁波の電場強度の時間変化を測定し、その波形を時系列フーリエ変換することにより、電磁波のスペクトルを得ることができる。このような分光法が時間領域分光法である。時間領域分光法は光源がパルス的である必要があるが、近年、フェムト秒レーザーの開発研究に伴って電磁波パルスを生成する技術開発が積極的に行われ、パルス THz 光を利用することが可能になった。パルス THz 波はフェムト秒レーザーパルスを非線型光学結晶や光伝導アンテナに照射することによって発生される。非線型光学結晶の場合は光整流効果の分極過程により THz 波が放出される。また、光伝導アンテナの場合は電極間に発生する分極変化からパルス THz 光が放出される。THz 光の検出には、電気光学(E/O)サンプリングや発生素子に使用されているものと同型の光伝導アンテナが用いられる。これらの検出素子に照射されるプローブ光のタイミングを制御することにより、プローブ光が検出素子に照射された瞬間の THz 波電場に比例した信号を時系列で測定することができる。この時系列の電場強度の記録をフーリエ変換することにより、電場の振幅及び位相シフトスペクトルを同時に得ることができる。従来の分光法との本質的な違いは、この電場の振幅及び位相シフトスペクトルが同時に得られる点にある。したがって、Kramers-Kronig 解析などを行うことなく物質の誘電率 (屈折率) の実部と虚部を同時に決定することができる。さらに、位相シフトが電磁波の波数ベクトルと比例関係にあることから、物質中の電磁波の分散関係を決定することができる。

ここでは、テラヘルツ時間領域分光法の原理と測定装置を紹介する。また、その応用例として、強誘電体を取りあげ、結晶中での特異な分散関係であるフォノン・ポラリトン分散についての最近の測定結果を中心に紹介する。また、非晶質中の短距離秩序に起因すると考えられる誘電応答がテラヘルツ波領域に出現する。このボゾンピークについても紹介する。さらに、最近注目を集めている左手系物質を含むメタマテリアルと磁気光学効果の研究へのテラヘルツ分光の可能性についても考察したい。

## O-29 超伝導体 CaAlSi の低エネルギー $B_{1g}$ モード

東大物性研、東大院工 A、岡山大理 B  
為谷 榮太郎、佐藤 卓、吉沢 英樹、魚里 健太郎 A、徳永 将史 A、為ヶ井 強 A、町田 一成 B

最近の CaAlSi における超伝導 ( $T_c \gg 7.7$  K) の発見 [1] は記録的な  $T_c$  の高さを持つ  $MgB_2$  と結晶構造が類似しているために大きな注目を浴びている。 $MgB_2$  では、 $E_{2g}$  モードのコーン異常が X 線非弾性散乱実験棟により観測されて、このモードが超伝導の発現に関与していることがほぼ確実となった。一方、CaAlSi では、Huang らが行ったフォノン分散関係の計算結果によると、 $E_{2g}$  モードではなく、 $B_{1g}$  モードが電子系と強く相互作用すること、さらには  $B_{1g}$  モードは A-L の間で不安定化する可能性があることが強く示唆され、 $B_{1g}$  モードが CaAlSi の超伝導において重要な役割を果たしてい

ると提案されている[2]。これらの振舞いの予想は、他の理論的解析によっても支持されている。我々は、CaAlSi の超伝導のメカニズムを明らかにするために、単結晶を用いて中性子散乱実験を行い、フォノンの分散関係を測定した。室温においては、 $B_{1g}$  モードが A-L 間で 6 meV 程度のエネルギーを持つほぼフラットな分散を持つことがわかった。低温では、 $B_{1g}$  モードのエネルギーが 1 meV 程度ソフト化し、それは CaAlSi に特徴的なフェルミ面のネスティングとして解釈できることが明らかにされた。

- [1] M. Imai et al., Appl. Phys. Lett. 80, 1019 (2002).  
 [2] G. Q. Huang et al., Phys. Rev. B 69, 064509 (2004).

### O-30 柔らかい固体の格子振動－膨張可能な固体のモデル

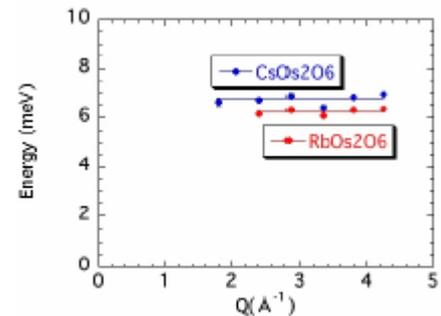
新潟大自然系工 合田 正毅

固体の音響フォノンの分散関係は、ガンマ点の付近で波数  $k$  に比例し、その比例係数は音速を与える。しかし稀に  $k$  の自乗に比例する分散関係が観測されることがある。グラファイトの、波数は面内で変位は面に垂直な、AT (垂直) フォノンと呼ばれる音響型の横波はその例である。Dresselhaus 達は負のバネ定数を含む調和振動子モデルでこのフォノンを記述出来ることを示している。一体このような特殊な分散関係はどのような状況下で出現し、どのような性格を持つのだろうか？この分散関係は振動数の自乗を波数で展開して 2 次の展開係数が消える条件下で現れる。ではその条件は何を意味するのだろうか？本講演では、その条件がフォノンの分散関係には無い“膨張モード”を不安定化させ“ソフト化”させることを報告する。この関係は一般的なものと思われ、まだ未完成であるが、一般論を考えている。この一般論が正しければ、この系は、線形近似の範囲では膨張不安定であるが、非線形項を入れると安定性を回復することが期待される。

### P-01 中性子散乱から見たベータパイロクロア型超伝導体のラトリング

東大物性研 佐々井 健蔵、廣田 和馬、長尾 洋平、米澤 茂樹、廣井 善二

ラトリング運動とは、固体中の原子が比較的自由に運動することを意味する。充填スクッテルダイト系などでは、この運動が格子熱伝導率の低下に寄与していることが報告されており、この運動が引き起こす異常な物性が近年注目されている。ベータパイロクロア型超伝導体  $AOs_2O_6$  ( $A=K, Rb, Cs$ ) にもラトリング運動が存在することが、比熱や X 線、第一原理計算などから示唆されている。ラトリング運動は局在性の高い運動なので、ほとんど分散のない励起として観測されることが予想される。また、他のフォノンモードとの混成を通じて異常な物性をもたらすことが充填スクッテルダイト系などで示唆されている。本研究の手法である中性子非散乱からは運動の分散関係、寿命、他のフォノンモードとの混成に関する情報を得ることができる。試料は  $A=Rb, Cs$  の 2 種の粉末試料、分光器は JAEA の JRR-3 内物性研三軸型分光器 PONTA を用いた。得られた分散関係からは、ほとんど分散のない励起であることが確認できた (図参照)。またラトリング運動の寿命は、 $A=Rb$  の場合の方が  $A=Cs$  の場合よりも短いことが判明した。これはより小さな原子である  $Rb$  の方が、運動の非調和性や他のフォノンモードとの混成が強いことを示唆している。この結果から  $A=K$  の試料ではさらに強い非調和性や混成が予想され、これら特性が  $A=K$  の試料のみに存在する原因不明な相転移を生み出す鍵となっていることが期待される。



### P-02 希土類充填スクッテルダイトのラマン散乱

広大院総合科、広大 VBLA、新潟大工 B、富山大理 C、徳島大総合科 D、首都大理 E、室蘭工大工 F  
 荻田 典男、小島 隆介、近藤 歳久 A、長谷川 巧、高須 雄一、宇田川 眞行、武田 直也 B、  
 石川 義和 C、菅原 仁 D、菊池 大輔 E、佐藤 英行 E、関根 ちひろ F、城谷 一民 F

希土類充填スクッテルダイト  $RT_4X_{12}$  ( $R=$ 希土類、 $T=Fe, Ru, Os$ 、 $X=$ プニコゲン ;  $P, As, Sb$ ) は、プニコゲン元素が 20 面体構造をなし、希土類イオンがその中心に位置する籠状結晶である。この籠状結晶構造とプニコゲン-希土類  $p-f$  混成が、スクッテルダイトの示す物性の多様性を担っている。我々はラマン散乱の手法を用いて、格子力学的な立場からスクッテルダイトの研究を行っている。これまでに得られた主な結果を以下に挙げる。

1. 結晶の対称性 (空間群  $Im\bar{3}$ ) から期待される 8 本のラマン活性フォノンピークすべてがスペクトル中に観測され、偏光依存性より振動の帰属を行った。(ラマン活性フォノンは、すべてプニコゲンの振動である。)

2. ラマン活性フォノンにはプニコゲンの振動でありながら、そのエネルギーは希土類の価数の影響を受ける。2 価の  $\text{Yb}^{2+}$  である  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ 、のフォノンエネルギーは、より大きい格子定数をもつ  $\text{R}^{3+}\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$  のフォノンエネルギーよりも低くなっている。
  3. 比較的大きい籠を持つ結晶のスペクトル中には、希土類イオンの振動が 2 次のラマン散乱過程として現れる。籠状結晶はフラットな希土類振動のフォノン分枝を持つ。これが高い状態密度を持つことに加えて、振幅の大きい希土類振動が強い非調和性を示すことが重なり、スペクトル中に高次の散乱過程が現れていると考えられる。
- 以上のようなスペクトル中に観測されるフォノンの応答は、同じ籠構造をもつ希土類 6 ホウ素化物 ( $\text{RB}_6$ ) にも観測されており、籠状結晶の示すスペクトルの大きな特徴であると考えられる。

## P-03 $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{X}_6$ ( $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$ ) のラマン散乱

広大院総合科、広大 VBL<sup>A</sup>、名大工<sup>B</sup>、新潟大院自然<sup>C</sup>  
長谷川 巧、高須 雄一、近藤 歳久<sup>A</sup>、荻田 典男、宇田川 眞行、山口 隆<sup>B</sup>、渡辺 智行<sup>C</sup>、根本 祐一<sup>C</sup>、後藤 輝孝<sup>C</sup>

近年カゴ状物質において、カゴに捕らわれたゲスト原子によるラットリング振動が盛んに研究されている。 $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  もまたカゴ状構造を持つ物質である。最近、超音波測定により弾性分散及び弾性定数のソフト化が観測され、それぞれカゴ内部の La 原子が中心からずれた安定位置を飛び回るラットリング振動が収まることと、安定位置間のトンネリングにより解釈されている。ラマン散乱ではラットリングが示唆されている La(1) 原子の振動は、原子がカゴの中央にいる場合観測されないが、中心からずれば対称性の破れとして観測が可能になる。また、同じくカゴに捕らわれている La(2) 原子の振動は対称性の破れが無くとも観測可能である。そこで我々は、本物質及び、同じ結晶構造を持つが弾性異常の観測されない  $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$  のラマン散乱スペクトルの温度変化を測定し光学振動としてのラットリングの振る舞いを調べた。その結果、両結晶ですべてのラマン活性モードを帰属でき、追加の振動モードは観測されなかった。すなわち、La 原子がカゴの中央からずれている証拠は見られず、La 原子はカゴの中央にいると考えられる。また、 $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  では、La(2) 原子の振動とみられる  $62\text{cm}^{-1}$  の  $T_{2g}$  モードのエネルギーが温度の減少とともに僅かに減少し、70K 以下で再び増大することが観測された。温度とともにエネルギーが減少する変化はラットリングが示唆されている  $\text{A}8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  ( $\text{A}=\text{Eu}, \text{Sr}$ ) や  $\text{KO}_8\text{S}_2\text{O}_6$  でも観測され、大きな振幅をもつラットリング振動に共通の、非調和相互作用に基づく現象と思われる。また、さらに低温でのエネルギーの増大は弾性分散の観測される温度 (20K) よりも高い温度から始まるが、ラットリングが収まることによりカゴが収縮することが原因として考えられる。

## P-04 NMR/NQR による La 系充填スクッテルダイト $\text{LaT}_4\text{X}_{12}$ の電子構造とラットリングの研究

京大理、徳島大総合<sup>A</sup>、首都大東京<sup>B</sup>  
中井 祐介、石田 憲二、真岸 孝一<sup>A</sup>、菅原 仁<sup>A</sup>、菊地 大輔<sup>B</sup>、佐藤 英行<sup>B</sup>

充填スクッテルダイト化合物  $\text{RT}_4\text{X}_{12}$  は大きなカゴ状構造を持つため、希土類原子 R はそのカゴの中で局所的なラットリングと呼ばれる運動をすると考えられている。このラットリングと  $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$  ( $\text{R}:\text{Pr}, \text{Sm}$ ) で見られる磁場に依存しない重い電子状態との関連も含め、ラットリングフォノンと電子状態との関係に注目が集まっている。NMR/NQR は電子状態の研究にはもちろん、観測核の微視的運動の検出にも有用である。我々は希土類原子のラットリングの微視的性質およびラットリングと電子構造との関係を明らかにするために、La 系充填スクッテルダイト化合物  $\text{LaT}_4\text{X}_{12}$  ( $\text{T}=\text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}; \text{X}=\text{P}, \text{Sb}$ ) に対して、ゲストサイトの La-NMR とカゴを構成するサイトの P-NMR/Sb-NQR 実験を行なった。その結果、 $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{LaOs}_4\text{P}_{12}$  では La サイトと X サイトのスピ格子緩和率  $1/T_1$  が異なる温度依存性をしめすことがわかった。これは La 原子の局所的運動が生んだラットリングフォノンが、La サイトの  $1/T_1$  に余分に寄与し、異なる温度依存性を生んだと考えられる。しかし、 $\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$  は  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  とほとんど同じ格子定数にも関わらず、 $\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$ 、 $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$  ではそのような異なる温度依存性は見られなかった。この結果はカゴの大きさが大きいほどラットリングフォノンが活性化されるとは限らず、カゴの大きさの他に重要な要因があることを示唆している。そこで、La 核スピンと電子構造との結合の様子を調べるために La 核のナイトシフトを測定し  $K-\chi$  プロットを行なった。その結果、ラットリングフォノンの影響が見られた  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{LaOs}_4\text{P}_{12}$  では遷移金属の d 電子の影響が見られた。これは、遷移金属 d バンドが電子-格子相互作用を通じてラットリングの発現に関わっていることを示唆する。

## P-05 I 型クラスレート化合物 $\text{X}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ( $\text{X}=\text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) のラマン散乱

広大院総合科、広大院先端研<sup>A</sup>  
高須 雄一、長谷川 巧、荻田 典男、宇田川 眞行、Marcos A. Avila<sup>A</sup>、高畠 敏郎<sup>A</sup>

I 型クラスレート化合物  $\text{X}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  ( $\text{X}=\text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) のラマン散乱を行った。クラスレート化合物は Ga-e が形成するケージの中にゲストイオン・X がトラップされた結晶構造をもつ。第一原理計算をガイドにして、偏光特性ラマン散乱

実験からラマン活性なすべてのフォノンモードを同定した。ゲストイオンがケージの中心に位置する場合に得られる本数以上のゲストモードが得られ、これによりゲストイオンがケージの中心からずれた位置に存在していることがラマン散乱で確認できた。ラマンスペクトルの温度依存性測定から、ケージ内のポテンシャル面に対して、平行な運動に関するゲストモード  $A_{1g}$ 、 $T_{2g}$  および  $E_g$  のうち、 $T_{2g}$  および  $E_g$  は降温に対してエネルギーが減少するという異常な振舞いをするのが分かった。さらに、この結果と他のグループによって求められた熱因子とを用いて、ポテンシャルの調和成分と非調和成分とを見積もることにより、ゲストモードのエネルギーの温度依存性は非調和成分が大きな影響を与えていることが分かった。またポテンシャル面の動径方向の運動に関するモード  $A_{1g}$  は、昇温に対してソフト化を起こすことが分かった。 $A_{1g}$  はゲストイオンのオフセンターの度合いを表していると考えられるので、ソフト化してモードが消失することはゲストイオンの平衡位置がケージの中心に一致することを意味する。フォノン分散がフラットであることから分かるように、ゲストイオンはケージのキャリアに遮蔽されて互いに相関のない独立な運動をしている。したがって、我々はこの転移を、これまで誘電体等で観測されてきたソフトモードとは異なる新しいタイプの転移であると考えている。

## P-06 亜鉛におけるコヒーレント光学フォノンの励起とファノ干渉のダイナミクス

筑波大数物<sup>A</sup>、PRESTO-JST<sup>B</sup>、物材機構<sup>C</sup>、J. Stefan Inst.<sup>D</sup>  
長谷 宗明<sup>A,B,C</sup>、J. Demsar<sup>D</sup>、北島 正弘<sup>A,C</sup>

フォノンの振動周期よりも十分短いパルス幅のフェムト秒レーザーを固体に照射すると、コヒーレントフォノン（位相の揃った格子振動）が瞬時に励起され、ポンプ-プローブ分光法（反射率変化測定等）によって観測できる。近年我々は、金属バルク結晶（Zn 等）におけるコヒーレント光学フォノンの温度依存性についてポンプ-プローブ分光の結果を得ているが、得られたフォノンの周波数や減衰率は、ラマン散乱から得られた結果と良く一致し相違なかった。そこで今回、光励起密度を従来の数  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  から数  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  まで上げ、強励起を行う事により、励起電子とコヒーレントフォノンのダイナミクスについて調べた。実験では、Ti:sapphire レーザーの再生増幅光（パルス幅 130fs）を光源として用い、ポンプ-プローブ法による反射率測定（ $\Delta R/R$ ）を行った。図 1 は、温度 7K において Zn (0001) で得られた  $\Delta R/R$  信号を 2 種類の励起密度について示す。時間ゼロ付近には電子応答が現れ、その後にコヒーレントフォノンが現れている。この時間応答を指数関数減衰（電子応答）と減衰振動（フォノン）の和でフィットしたところ、 $4.10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  では、 $1.5\text{ps}$  以内の信号を良く再現できなかつた。それらのフーリエスペクトル（挿入図）を見ると、 $E_{2g}$  モードの波形が  $4.10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  では非対称になっている事が分かり、ファノの関数で良く再現できた。金属では、自由電子による電子ラマン過程が起こることから、ファノ干渉の起源について電子連続準位と格子離散準位の結合の観点から議論する。

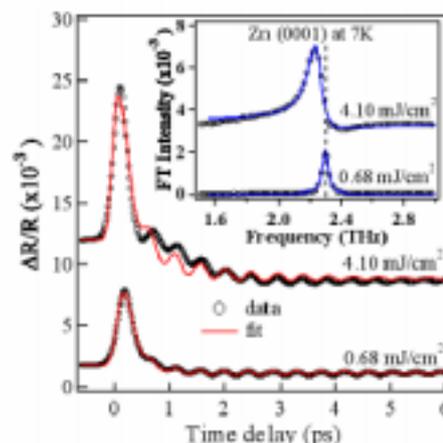


図 1 は、温度 7K において Zn (0001) で得られた  $\Delta R/R$  信号を 2 種類の励起密度について示す。時間ゼロ付近には電子応答が現れ、その後にコヒーレントフォノンが現れている。この時間応答を指数関数減衰（電子応答）と減衰振動（フォノン）の和でフィットしたところ、 $4.10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  では、 $1.5\text{ps}$  以内の信号を良く再現できなかつた。それらのフーリエスペクトル（挿入図）を見ると、 $E_{2g}$  モードの波形が  $4.10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  では非対称になっている事が分かり、ファノの関数で良く再現できた。金属では、自由電子による電子ラマン過程が起こることから、ファノ干渉の起源について電子連続準位と格子離散準位の結合の観点から議論する。

## P-07 アモルファス気体水和物の低エネルギー励起と擬似的フォノン分散

東大物性研、原子力機構<sup>A</sup>、東電大理工<sup>B</sup>、千工大工<sup>C</sup>、Rutherford Appleton Lab.<sup>D</sup>  
菊地 龍弥、山室 修、稲村 泰弘<sup>A</sup>、保坂 太樹、山室 憲子<sup>B</sup>、筑紫 格<sup>C</sup>、Joost Van Duijn<sup>D</sup>、Jon Talor<sup>D</sup>

近年、メタンハイドレート ( $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ ) などの気体水和物（ガスハイドレート）が、基礎・応用の両面で注目を集めている。気体水和物は水分子が作るホスト格子内の多面体ケージにゲスト分子が閉じこめられた包接化合物の一種である。我々は、水と数種のゲスト分子の混合気体を 10K で蒸着することにより、アモルファス状態の気体水和物を作成し、*in-situ* の中性子非弾性散乱の測定を行った。この物質は、通常は溶解度が低くて実現できない気体の水溶液ガラスと考えることもでき、新しい水素結合ガラスとしても興味深い。

今回の発表する 1 つめ主題は、アモルファス固体の特徴である低エネルギー励起（ボゾンピーク）である。ゲスト分子が大きくなるほど、またゲスト分子の濃度が増すほど、疎水性水和の効果により局所構造が形成され、低エネルギー励起は小さくなるのが分かった。この結果は、未だ解明されていないガラスのボゾンピークの起源を追求するうえで、非常に重要な情報である。

2 つめの主題は、アモルファス固体における擬似的フォノン分散である。本来アモルファス固体では、低  $Q$  領域にしかフォノンが存在しないが、最近シリカガラスなど結合性の高いガラスでは、擬似的な Brillouin ゾーンの折り返しとそのゾーン内での擬似的なフォノン分散が観測されることが分かってきた。シリカガラスより結合性が低い水素結合ガラスであるアモルファス氷とアモルファス Xe 水和物について測定を行った結果、明確とは言えないが、シリカガラスで見られたようなフォノン分散スペクトルが観測された。この結果について現在までの解析の結果を報告する。

京大化研、千葉工大<sup>A</sup>、原研<sup>B</sup>  
井上 倫太郎、金谷 利治、西田 幸次、筑紫 格<sup>A</sup>、柴田 薫<sup>B</sup>

高分子薄膜の熱的及び力学的物性がバルク状態と比較して大きく異なる事が知られている。特に興味深い現象として高分子薄膜のガラス転移温度の膜厚依存性が挙げられる。しかしながら、そのメカニズムについては多くは未だ理解されていない。その原因として高分子薄膜のダイナミクスに関する研究がそれほど進んでいないためだと考えた。そこで我々は非弾性及び準弾性中性子散乱法を用いる事により、ダイナミクスの観点から高分子薄膜の研究を行った。本研究では特にガラスに普遍的な性質と認識されている低エネルギー励起及び速い過程に注目し、これらのダイナミクスが膜厚が減少することによってどのような変化が見られるかについて考察した。その結果ボソンプークのピーク位置及び速い過程の半値半幅、つまり特性周波数に対応する物理量には膜厚依存性は観測されなかった。しかし、両ダイナミクスとも強度に対応する物理量の減少が確認された。この事から我々は薄膜と基板の間に存在する界面的な効果がこのような結果を示したのではないかと考えている。

東京工業大学応用セラミックス研究所 谷口 博基、伊藤 満

量子常誘電体 SrTiO<sub>3</sub> は極低温領域において量子ゆらぎがソフトフォノンの凍結を抑制することで常誘電状態を保つと考えられている物質である。最近 SrTiO<sub>3</sub> 中の酸素原子を同位体で置換することによって強誘電性が誘起されることが発見された。同位体置換は系を化学的に不変に保つことから、この現象はソフトフォノンのダイナミクスに対する純粋な力学的効果によって発現すると考えられる。我々は、SrTiO<sub>3</sub> において酸素同位体を系統的に置換した一連の試料を作成し、光散乱を用いて同位体置換がソフトフォノンの振動状態をどのように変化させるかを調べた。その結果、同位体置換率の増加による質量効果によってソフトフォノンの振動数が低下していくことが明らかになった。また SrTiO<sub>3</sub> の同位体誘起強誘電性における臨界置換率は約 33%と報告されているが、その臨界置換率近傍でソフトフォノンが酸素原子の不均一な質量分布によって空間的不均一に振動することを示す結果を得た。観測されたソフトフォノン振動数の温度変化が誘電率の温度依存性と非常によく対応することから、臨界置換率近傍の同位体置換試料が示す異常な誘電率の振る舞いはソフトフォノンの空間的不均一なダイナミクスに起因すると結論される。本研究によって量子常誘電体中の酸素原子質量の不均一分布がフォノンのダイナミクスを介してマクロスコピックな物性に影響するということが示された。

大阪大学レーザーエネルギー学研究センター 山本 晃司、谷 正彦、萩行 正憲

1 テラヘルツ (= 1 THz) とは 10<sup>12</sup> ヘルツであり、エネルギー単位で表すと、33.36 cm<sup>-1</sup> および 4.136 meV に等しい。テラヘルツ領域は分子間振動があらわれる振動数領域であり、分子間相互作用やそのダイナミクスと密接に関係している。我々は、イオン液体の局所構造に由来する振動モードについて、テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) によって調べた。イミダゾリウム塩をカチオンとするイオン液体および、カチオンと分子構造の似た中性分子 (アルキルイミダゾリウム) の THz-TDS 測定を行った。カチオン (EMI<sup>+</sup> と BMI<sup>+</sup>) およびアニオン (TfO<sup>-</sup> と BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) から成る 4 種類のイオン液体のテラヘルツ誘電率スペクトルに対して、50 cm<sup>-1</sup> よりも高周波数領域のスペクトルの線形がアニオン種に依存し、カチオン種に依存しないことが分かった。これらのスペクトルは、ひとつのデバイ緩和と 5 つから 6 つのブラウニアン振動子によって最もよく再現された。これらの振動子のうち 30 cm<sup>-1</sup> と 60 cm<sup>-1</sup> のモードは、アルキルイミダゾールの振動子モードに対応し、イミダゾリウムカチオンのライブレーションに関係していると考えられる。高周波数側のバンドは振動減衰するモードであり、カチオン-アニオン相互作用によってイオンの運動が強く制限されていることを示唆する。カチオンとアニオンの 2 量体からなるイオンペアの量子化学計算 (B3LYP/6-31G+(d)、真空中) から 30cm<sup>-1</sup> 付近のモードは EMI カチオンの回転、60cm<sup>-1</sup> 付近は EMI 側鎖の振れとアニオンのモードがカップルした分子間モード、120cm<sup>-1</sup> 付近はイオン間の伸縮振動モードに起因すること示唆された。この計算結果は、50cm<sup>-1</sup> よりも周波数領域のスペクトルと分子間モードが密接に関係していることに示唆している。

## P-11 テラヘルツ時間領域分光法によるアミノ酸及びペプチド結晶のフォノンモードの観測

阪大レーザー研 山口 真理子、山本 晃司、谷 正彦、萩行 正憲

アミノ酸分子やペプチド分子などの生体関連分子からなる結晶は、タンパク質の物性に重要な水素結合の性質を調べるためのモデル物質として、さまざまな方法によって研究されてきた。低振動ラマン分光法やフーリエ変換赤外分光法を用いたアミノ酸分子結晶のテラヘルツ (THz) スペクトルに関する研究では、アミノ酸分子結晶の非調和性の高さに起因するフォノンモードの特異な温度依存性が報告されている。一方ペプチド分子結晶の研究では、分子量を変化させながら THz スペクトルを測定し、ペプチド分子の構造が複雑になるにつれて結晶が乱れていく様子を観測している。これらの結果は、水素結合や生体関連分子の性質に対して有用な情報を与える。しかし、THz 領域には簡便で強力な光源がなく、多数のスペクトルを取得することが困難な為、これまでスペクトル変化と個々の分子結晶の性質との関係や、そこから示唆される生体関連分子に共通する物性に関してはあまり議論されなかった。そこで我々は近年開発された新しい分光法である THz 時間領域分光法を用いて生体関連分子の THz スペクトルを精密に測定し、スペクトル変化から水素結合の性質や生体関連分子の柔軟性について調べた。まず、重水素置換したアラニン分子結晶のバンドシフトから、THz 領域の吸収バンドは、アラニン分子全体が一体となって振動する分子間振動モードの寄与が非常に大きいことが分かった。またアラニンオリゴマー分子結晶の THz スペクトルの温度依存性から、結晶の安定性は個々の分子の複雑さよりも分子間水素結合ネットワークの形状に依存していることが分かった。この結果は、ペプチド分子結晶という簡単な系の性質が、タンパク質中のヘリックスやシートなどの二次構造の性質と類似していることを示しているといえる。

## P-12 励起電子状態を通して見た局在モードとバルクモード —核波束の実時間観測—

東大物性研 小山 剛史、高橋 陽太郎、中嶋 誠、末元 徹

局在系の基底状態と励起状態では、電子波動関数のサイズや対称性が違うため、電子と相互作用する格子振動モードは一般的に異なる。そのため、電子遷移を伴う分光測定では測定手法によって観測結果に違いが生じることがある。格子振動を観測する手法のうち、定常状態を測定するものとしてはラマン散乱測定法、実時間軸上で測定するものとしては過渡吸収・過渡反射測定法 (ポンプ・プローブ法) や発光測定法が知られている。手法の特性上、ラマン散乱測定法とポンプ・プローブ法では基底状態ダイナミクスが、発光測定法では励起状態ダイナミクスが主に観測される場合がある。近年、光誘起構造相転移が注目されているが、その例で重要とされているのは励起状態におけるダイナミクスである。

基底状態ダイナミクスと励起状態ダイナミクスの違いを示すデモンストレーションとして、局在系の典型であるアルカリハライド KBr 中の  $F$  中心を対象とした時間分解発光測定を我々は行った。観測された主な格子振動モードはバルクフォノンモードであるが、過去に行われたラマン散乱測定やポンプ・プローブ測定では局在モード  $A_{1g}$  が観測されている。また、KI 中の  $F$  中心に対しても同様な測定を行い、KBr の場合とは異なる結果を得ている。両者の違いは、格子定数に対する電子波動関数サイズの違い、陽イオンと陰イオンの結合定数の違いによると考えられる。

# 物性研究所談話会

日時：2006年4月10日(月) 午後4時～

場所：物性研究所本館6階 講義室

講師：Prof. C. Janowitz

(Berlin Humboldt University, Professor ベルリン・フンボルト大学助教授 性研究所外国人客員所員)

題目：Dimensionality effects and charge ordering in Bi-cuprates

要旨：

The experimental dispersion of the first removal state in the sparsely studied insulating regime of  $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$  for Yttrium concentrations of  $0.92 \geq x \geq 0.55$ , i.e. between the antiferromagnetic and the superconducting phase, is found to differ significantly from that of prototypical oxchlorides, generally assumed to represent the parent compound of the cuprates. While the widely applied and commonly accepted  $t - t' - t'' - J$  - or three-band Hubbard models are found unable to account for this, a theoretical treatment of the many body effects with the generalized tight binding (GTB) method and a five band Hubbard model, i.e. including non planar orbitals, show increased two hole spin triplet contributions and are in excellent agreement to our data. These findings deliver new insight on the issue of the appropriate description of HTc- parent compounds.

In the second part of the talk the modulation of the charge density in Pb-Bi2201 at optimum Pb doping will be discussed. Upon optimum doping with Pb it is well known that the  $(1 \times 5)$  superstructure of Bi cuprate superconductors is suppressed. Nevertheless, a Fermi surface map of  $Bi_{2-y}Pb_ySr_{2-x}La_xCuO_{6+\delta}$  with  $x=0.4$  and  $y=0.4$  determined by high-resolution photoemission reveals, regardless the optimum Pb content, besides the main Fermi surface centered at  $X(Y) (\pi, \pi)$  additional Fermi surface (FS) features. These are obviously due to modulations of the electron density beyond the detections limits discussed before.

Low energy electron diffraction of the samples taken at different electron energies showed no sign of any superstructure. Scanning tunneling microscopy with high depth resolution, on the other hand, revealed directly a long-range modulation of  $(1 \times 17)$  periodicity. In addition, a second weaker modulation of the electron density with  $(7 \times 7)$  periodicity has been derived from the autocorrelation of a large topological area of  $50nm \times 50nm$ . The corresponding k-vectors of both modulations have been extracted and used to simulate the corresponding Fermi surface which is compared with the experimental one from photoemission. The correspondence is strikingly good and opens the pathway to a reexamination and completion of results obtained on other Bi derived cuprates.

日時：2006年5月25日(木) 午後4時～

場所：物性研究所本館6階 大講義室

講師：押川 正毅

(東京大学物性研究所 物性理論研究部門)

題目：量子細線の接合と量子統計

要旨：

1次元電子系は、量子効果の強い多体系と言う物理学的な見地からも、また電子回路の微細化に伴い工学的にも興味深い問題である。

1次元電子系の理論的研究は長い歴史を持つが、接合部での電気伝導が相互作用によって本質的に影響を受けることは1992年に Kane と Fisher によって初めて指摘された。すなわち、電子間相互作用が斥力的な場合、2つの1次元電子系

の端点の接合では、後方散乱が低エネルギー極限で支配的となり、伝導度はゼロに漸近する。一方、引力的な場合は、逆に後方散乱は低エネルギー極限で消失し、1つの完全な1次元電子系に漸近する。

1次元電子系の低エネルギー有効理論は朝永・Luttinger 流体で与えられるが、これは1次元量子スピン系や1次元のボース粒子系についても適用される。従って、これらの系の接合でも上記の電子系と同様の現象が導かれる。

しかし、3つの1次元電子系の端点の接合では、電子のフェルミ統計が重要となり、接合の物理に大きな影響を与える。特にリング状の接合では、電子間相互作用が引力的な場合、磁場によって非対称な伝導が引き起こされるスイッチ的な挙動が導かれる。一方、電子系の代わりにボース粒子系を考えると、統計性の違いにより相図は大きく異なるが、接合部において電子系における Andreev 反射に類似した現象が予言される。

**日時：2006年6月2日(金) 午後3時～**

**場所：物性研究所本館6階 大講義室**

**講師：恩田 健**

(東京工業大学大学院理工学研究科、ERATO 研究員)

**要旨：**

固体表面における電子励起状態のダイナミクスは、触媒反応、エレクトロニクス、電気化学、腐食等多様な分野に関連する重要な過程である。しかしながらその観測はバルクへの緩和が非常に速いことから一般的に困難である。本研究では、10フェムト秒の超短パルスレーザーを用い、さらに2光子間の位相を制御した2光子光電子分光法(干渉2光子相関法)を用いることにより、10フェムト秒を切る時間分解能で固体表面における光励起ダイナミクスを観測することに成功した。これにより、光触媒として応用の面でも注目を集めている二酸化チタン表面においてキャリアの光励起直後に生成される2次元的水和電子(wet electron)状態を見出し[1,2]、また光電子顕微鏡(PEEM)と組み合わせて、サブミクロンオーダーの構造をもつ銀表面におけるプラズモンダイナミクスについても明らかにした[3]。さらに現在は、同様な干渉2光子パルスを用いて、有機伝導体における光誘起相転移(PIPT)現象を制御することを試みている。

[1] K. Onda, B. Li, J. Zhao, et al. *Science*, vol. 308, p1154 (2005).

[2] B. Li, J. Zhao, K. Onda, et al. *Science*, vol. 311, p1436 (2006).

[3] A. Kubo, K. Onda, H. Petek, et al. *Nano Lett.* vol. 5, p1123 (2005).

# 人 事 異 動

## 【研究部】

○ 平成18年7月1日付け

(採用)

氏名	所属	職名	異動内容
松尾 晶	附属国際超強磁場科学研究施設	技術職員	研究機関研究員から
澤部 博信	附属国際超強磁場科学研究施設	技術職員	新規採用

## 【事務部】

○ 平成18年7月1日付け

(転出)

氏名	所属	職名	異動内容
前田 哲男	給与・施設グループ	主査	附属図書館総務課主査(会計担当)へ
河原 博之	給与・施設グループ	施設管理チーム主任	施設部環境安全グループ係長へ
目黒 哲	経理担当課	契約チーム	薬学部・薬学系研究科会計チームへ
篠原 貴士	経理担当課	契約チーム	教養学部等経理課用度係へ

(転入)

氏名	所属	職名	異動内容
高田 範夫	給与・施設グループ	主査	総務部情報課開発チーム専門職員から
北山 寛	経理担当課	契約チーム係長	海洋研究所経理課経理係長から
小川 光明	経理担当課	契約チーム係長	工学系・情報理工学系等経理課経理チーム係長から
土田 淳美	給与・施設グループ	給与・旅費チーム係長	分子細胞生物学研究所会計係主任から
石川 治夫	給与・施設グループ	施設管理チーム係長	施設部環境安全グループ係長から
小林 茂	経理担当課	契約チーム主任	放送大学経理部調達用度グループ係主任から
沼尻 寛之	給与・施設グループ	施設管理チーム	医学部附属病院管理課施設設備チームから

「物性研だより」第46巻第1号43頁の人事異動の記事において、以下のとおり誤りがありました。

お詫びして訂正いたします。

(所内異動)

(誤) 川口 孝志 附属国際超強磁場科学研究施設 技術専門職員 工作室から

(正) 川口 孝志 附属国際超強磁場科学研究施設 技術専門職員 極限環境物性研究部門から

# 東京大学物性研究所教員公募の通知

下記により助手の公募をいたします。適任者の推薦、希望者の応募をお願いいたします。

1. 研究部門名等および公募人員数  
物性理論研究部門（加藤研究室） 助手 1 名
2. 研究内容  
メゾスコピック系や分子性導体の理論的研究を行う。非平衡統計力学やランダムネスなどの新しい問題にも積極的に取り組める方を希望する。
3. 応募資格  
修士課程修了、または、これと同等以上の能力を持つ方。
4. 任 期  
任期は 5 年とする。ただし、再任は可とし、1 回を限度とする。
5. 公募締切  
平成 18 年 7 月 21 日（金）必着
6. 着任時期  
決定後なるべく早い時期
7. 提出書類  
(イ) 推薦の場合  
○推薦書（健康に関する所見を含む）  
○履歴書（略歴で可）  
○業績論文リスト（特に重要な論文に○印をつけること）  
○主要論文の別刷（3 編程度）  
(ロ) 応募の場合  
○履歴書（略歴で可）  
○業績論文リスト（特に重要な論文に○印をつけること）  
○主要論文の別刷（3 編程度）  
○健康診断書  
○所属の長または指導教員等による応募者本人についての意見書（作成者から書類提出先へ直送）
8. 書類提出先  
〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5 丁目 1 番 5 号  
東京大学柏地区人事・労務グループ人事チーム  
電話 04-7136-3205  
e-mail [jijin@kashiwa-jimu.u-tokyo.ac.jp](mailto:jijin@kashiwa-jimu.u-tokyo.ac.jp)
9. 本件に関する問い合わせ先  
東京大学物性研究所物性理論研究部門 助教授 加藤岳生  
電話 04-7136-3255 e-mail [kato@issp.u-tokyo.ac.jp](mailto:kato@issp.u-tokyo.ac.jp)
10. 注意事項  
「物性理論研究部門（加藤研究室）助手応募書類在中」、または「意見書在中」の旨を朱書し、郵送の場合は書留とすること。
11. 選考方法  
東京大学物性研究所教授会にて審査決定いたします。ただし、適任者のない場合は、決定を保留いたします。

平成 18 年 4 月 20 日

東京大学物性研究所長  
上 田 和 夫

下記により助教授の公募をいたします。適任者の推薦、希望者の応募をお願いいたします。

1. 研究部門名及び公募人員数

附属国際超強磁場科学研究施設 助教授 1名

2. 研究内容

非破壊ロングパルスおよび100テスラマグネットを用い、強磁場フロンティアを切り拓く。金道所員と連携を取りながら国内外の共同研究も展開してもらう。

3. 任 期

下記の場合を除き任期はない。

着任後満55歳に達する年度の初めに任期制に入り、任期は5年とし再任は1回を限度とする。

なお、任期制の詳細については下記問い合わせ先までお尋ねください。

4. 公募締切

平成18年7月31日(月)必着

5. 就任時期

決定後なるべく早い時期を希望する。

6. 提出書類

(イ) 推薦の場合

- 推薦書(健康に関する所見を含む)
- 履歴書(略歴で可)
- 業績リスト(特に重要な論文に○印をつけること)
- 主要論文の別刷(5編以内)
- 研究業績の概要(2000字程度)
- 研究計画書(2000字程度)

(ロ) 応募の場合

- 履歴書
  - 業績リスト(特に重要な論文に○印をつけること)
  - 主要論文の別刷(5編以内)
  - 研究業績の概要(2000字程度)
  - 研究計画書(2000字程度)
  - 健康診断書
- 所属長・指導教官等による本人に関する意見書(作成者から書類提出先へ直送)

7. 書類提出先

〒277-8581 千葉県柏市柏の葉5-1-5  
東京大学柏地区人事・労務グループ人事チーム  
電話 04-7136-3205  
e-mail jinji@kashiwa-jimu.u-tokyo.ac.jp

8. 本件に関する問い合わせ先

東京大学物性研究所附属国際超強磁場科学研究施設 教授 金道浩一  
電話 04-7136-3336 e-mail kindo@issp.u-tokyo.ac.jp

9. 注意事項

「国際超強磁場科学研究施設助教授応募書類在中」、または「意見書在中」の旨を朱書し、郵送の場合は書留で郵送のこと。

10. 選考方法

東京大学物性研究所教授会で審査決定いたします。ただし、適任者のない場合は、決定を保留いたします。

平成18年4月20日

東京大学物性研究所長  
上 田 和 夫

下記により助手の公募をいたします。適任者の推薦、希望者の応募をお願いいたします。

1. 研究部門名等および公募人員数

先端分光研究部門（高橋敏男研究室） 助手 1 名

2. 研究内容

表面界面、X線光学、放射光構造物性などの分野において積極的に研究を進める意欲のある若手研究者を希望する。  
放射光利用の経験があることが望ましいが、特に経験の有無は問わない。

3. 応募資格

修士課程修了、または、これと同等以上の能力を持つ方。

4. 任 期

任期は5年とする。ただし、再任は可とし、1回を限度とする。

5. 公募締切

平成18年8月15日（火）必着

6. 着任時期

決定後なるべく早い時期

7. 提出書類

(イ) 推薦の場合

- 推薦書（健康に関する所見を含む）
- 履歴書（略歴で可）
- 業績論文リスト（特に重要な論文に○印をつけること）
- 主要論文の別刷（3編程度）

(ロ) 応募の場合

- 履歴書（略歴で可）
- 業績論文リスト（特に重要な論文に○印をつけること）
- 主要論文の別刷（3編程度）
- 健康診断書
- 所属の長または指導教員等による応募者本人についての意見書（作成者から書類提出先へ直送）

8. 書類提出先

〒277-8581 千葉県柏市柏の葉5丁目1番5号  
東京大学柏地区人事・労務グループ人事チーム  
電話 04-7136-3205  
e-mail [jinji@kashiwa-jimu.u-tokyo.ac.jp](mailto:jinji@kashiwa-jimu.u-tokyo.ac.jp)

9. 本件に関する問い合わせ先

東京大学物性研究所先端分光研究部門 教授 高橋敏男  
電話 04-7136-3370 e-mail [ttaka@issp.u-tokyo.ac.jp](mailto:ttaka@issp.u-tokyo.ac.jp)

10. 注意事項

「先端分光研究部門（高橋敏男研究室）助手応募書類在中」、または「意見書在中」の旨を朱書し、郵送の場合は書留とすること。

11. 選考方法

東京大学物性研究所教授会にて審査決定いたします。ただし、適任者のない場合は、決定を保留いたします。

平成18年4月20日

東京大学物性研究所長  
上 田 和 夫

下記により助手の公募をいたします。適任者の推薦、希望者の応募をお願いいたします。

1. 研究部門名等および公募人員数

新物質科学研究部門（中辻研究室） 助手1名

2. 研究内容

新しい強相関電子系・量子スピン系物質の開発を行う。物質の合成のみならず、極低温での物性測定を積極的に行う意欲のある若手研究者を希望する。

3. 応募資格

修士課程修了、または、これと同等以上の能力を持つ方。

4. 任 期

任期は5年とする。ただし再任は可とし、1回を限度とする。

5. 公募締切

平成18年10月10日（火）必着

6. 着任時期

決定後なるべく早い時期

7. 提出書類

(イ) 推薦の場合

○推薦書

○履歴書（略歴で可、写真貼付）

○業績論文リスト（特に重要な論文に○印を付けること）

○主要論文の別刷（3編程度）

○研究業績のまとめ（2000字程度）

○被推薦者の今後の研究の抱負（2000字程度）

(ロ) 応募の場合

○履歴書（略歴で可、写真貼付）

○業績論文リスト（特に重要な論文に○印を付けること）

○主要論文の別刷（3編程度）

○所属の長または指導教員等による応募者本人についての意見書（作成者から書類提出先へ直送）

○研究業績のまとめ（2000字程度）

○今後の研究の抱負（2000字程度）

8. 書類提出先

〒277-8581 千葉県柏市柏の葉5丁目1番5号  
東京大学柏地区人事・労務グループ人事チーム  
電話 04-7136-3205  
e-mail [jinji@kashiwa-jimu.u-tokyo.ac.jp](mailto:jinji@kashiwa-jimu.u-tokyo.ac.jp)

9. 本件に関する問い合わせ先

東京大学物性研究所新物質科学研究部門 助教授 中辻 知  
電話 04-7136-3240、075-753-3793  
e-mail [satoru@issp.u-tokyo.ac.jp](mailto:satoru@issp.u-tokyo.ac.jp)

10. 注意事項

「新物質科学研究部門（中辻研究室）助手応募書類在中」、または「意見書在中」の旨を朱書し、郵送の場合は書留とすること。

11. 選考方法

東京大学物性研究所教授会にて審査決定いたします。ただし、適任者のない場合は、決定を保留いたします。

平成18年5月16日

東京大学物性研究所長  
上 田 和 夫

## 編集後記

蒸し暑い日が続いています。日本代表のワールドカップの成績は残念でしたが、それなりに見所の多い大会でした。この編集後記を書く直前に外国に行っていましたが、ワールドカップの話と北朝鮮のミサイルのニュースは、各所で話題になっていました。ちなみに日本国内の研究者のもう一つの大きな話題は、某大学での科研費の不正使用の問題でした。事が起こった原点はよくわかりませんが、背景には構造的なきわめて日本的な側面がありそうです。

さて今回の「物性研だより」ですが、勝本先生と工学部に転出された渡辺さんにそれぞれ量子ドットに関する記事と 2 次元ハバードモデルに関する記事を依頼しました。なかなか読み応えのある記事となっています。また、外国人客員の Sedrakyan 先生と Janowitz 先生には物性研滞在中の印象に関する記事をお願いしました。そのほかには 4 月 24-26 日に柏図書館で行った短期研究会と 6 月 5-7 日に物性研講義室で行った短期研究会に関する記事が掲載されています。前者は、私自身が世話人の一人でしたのですべての講演を拝聴しましたが、非常にレベルの高い講演が続きました。研究会後も参加者から非常に有意義であったという話を各所で聞きました。後者に関しても、熱気のある内容が廣田先生の記事からは伝わってきます。

最後になりましたが、今回「物性研だより」の原稿をまとめるにあたり、共同利用係の関さんには非常にお世話になりました。この場を借りてお礼申し上げたいと思います。

田 島 裕 之