



**IMR** Institute for Materials Research

共同利用・共同研究ワークショップ



東北大学金属材料研究所共同利用・共同研究ワークショップ

# 「多自由度が協奏する 分子システムの科学」

2014年7月18日（金）— 20日（日）

東北大学金属材料研究所・2号館講堂



東北大学金属材料研究所共同利用・共同研究ワークショップ

## 「多自由度が協奏する分子システムの科学」

2014年7月18日—20日

東北大学金属材料研究所2号館講堂

### 7月18日(金)

13:30 はじめに 佐々木孝彦 (東北大金研)

[Session 1] 座長 山本浩史 (分子研)

13:40-13:10 「電子とプロトンが協奏する分子システムの開発」  
森初果 (東大物性研)

14:10-14:40 「有機強誘電体における $\pi$ 電子とプロトンの協奏」  
堀内佐智雄 (産総研)

14:40-15:10 「トライマー型酸化物絶縁体における電荷自由度」  
岡崎竜二 (名大理)

15:10-15:30 休憩

[Session 2] 座長 加藤礼三 (理研)

15:30-16:00 「有機磁性体による磁気格子設計と量子物性」  
細越裕子 (大阪府立大)

16:00-16:30 「フォトクロミック錯体の多重機能」  
西原寛(東大理)

16:30-17:00 「ヘムモデルと外部刺激の協奏により創出される多重安定な電子状態」  
大胡恵樹 (帝京大医)

17:00-17:30 「 $M(dmit)_2$ 単純塩の光で誘起される磁性と伝導性」  
内藤俊雄 (愛媛大理工)

### 7月19日(土)

[Session 3] 座長 澤博 (名大工)

9:00-9:30 「電荷秩序系におけるコストリッツ・サウレス転移」  
宇治進也 (物材機構)

9:30-10:00 「反強磁性量子臨界揺らぎと超伝導」  
芝内孝禎 (東大新領域)

10:00-10:30 「フラーレン超伝導体の超伝導発現機構の第一原理計算による研究」  
有田亮太郎 (理研)

10:30-10:50 休憩

[Session 4] 座長 石原純夫 (東北大大理)

10:50-11:20 「協奏する自由度が生み出す光誘起相転移と隠れた物質相」  
腰原伸也 (東工大理)

11:20-11:50 「相関電子系における光誘起相転移の新展開」  
岡本博 (東大新領域)

11:50-12:20 「多自由度系分子性導体の有効モデルによる理論研究」  
妹尾仁嗣 (理研)

12:20-14:00 昼食

- [Session 5] 座長 森初果 (東大物性研)  
14:00-14:30 「単一分子種伝導体  $M(\text{tmdt})_2$  における、 $d$  軌道とパイ軌道の協奏と分子運動自由度との結合の可能性」  
鹿野田一司 (東大工)  
14:30-15:00 「 $\theta$ -(ET) $_2$ X 塩における電荷フラストレーションと電荷ガラス形成能の相関」  
賀川史敬 (理研)  
15:00-15:30 「有機伝導体におけるディラック電子の輸送現象、電荷秩序」  
小形正男 (東大理)  
  
15:30-15:50 休憩

- [Session 6] 座長 鹿野田一司 (東大工)  
15:50-16:20 「有機スピン液体物質の熱容量」  
中澤康浩 (大阪大理)  
16:20-16:50 「量子スピン液体の素励起の研究」  
山下穰 (東大物性研)  
16:50-17:20 「1.5 サイクル瞬時強電場が拓く強相関電子の超高速限界駆動」  
岩井伸一郎 (東北大理)  
17:20-17:50 「ダイマーモット系における電荷揺らぎとスピン液体の可能性」  
石原純夫 (東北大理)  
  
18:00-20:00 ポスターセッション (軽食)

## 7月20日(日)

- [Session 7] 座長 佐々木孝彦 (東北大金研)  
9:00-9:30 「有機モット FET における相転移挙動」  
山本浩史 (分子研)  
9:30-10:00 「有機大電流発光素子」  
竹延大志 (早稲田大理工)  
10:00-10:30 「分子性ディラック電子系へのキャリア注入と量子伝導現象」  
田嶋尚也 (東邦大理)  
  
10:30-10:50 休憩

- [Session 8] 座長 佐々木孝彦 (東北大金研)  
10:50-11:20 「分子性結晶における分子軌道分布の自由度」  
澤博 (名大工)  
11:20-11:50 「光電子分光による分子性導体の研究」  
石坂香子 (東大工)  
11:50-12:20 「多バンド系分子性導体」  
加藤礼三 (理研)  
12:20-12:30 「まとめと提言 I」  
榎敏明 (科学技術振興機構)  
12:30-12:40 「まとめと提言 II」  
福山秀敏 (東京理科大)

ポスターセッション (7月19日(土) 18:00-20:00) (軽食 1500円)

(ポスターの掲示は初日から最終日まで可)

ポスターサイズ 横 80cm X 縦 100cm 程度で準備ください.

- P1 「水素結合ユニット型伝導体 $\beta'$ -[H<sub>3</sub>(Cat-EDO-TTF)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>; ユニット屈曲を伴う分子配列変化と連動した電子物性のスイッチング機能」 吉田順哉 (東大物性研)
- P2 「プロトンと $\pi$ 電子の協奏による電子物性スイッチング」 上田顕 (東大物性研)
- P3 「プロトンダイナミクスによる電子系への影響」 松浦弘泰 (東京大学)
- P4 「ダイマーモット系における電荷自由度と非磁性状態の理論」 中惇 (理化学研究所)
- P5 「 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Xにおける長周期ストライプ型電荷揺らぎ」 中惇 (理化学研究所)
- P6 「ダイマー内自由度を有する拡張ハバード模型の電子状態」 渡邊努 (千葉工業大学)
- P7 「 $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>(ICl<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(AuCl<sub>2</sub>)<sub>x</sub>の磁化率と誘電率測定」 米山直樹 (山梨大学)
- P8 「高圧下におけるダイマーモット絶縁体 $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>の光学伝導度スペクトル」  
橋本顕一郎 (東北大学)
- P9 「フラストレート電荷秩序系における光誘起ダイナミクス」 橋本博志 (東北大学)
- P10 「 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>TlZn(SCN)<sub>4</sub>における電荷ガラス的低周波ダイナミクス」  
佐々木智 (東北大学)
- P11 「配向制御による導電性高分子PEDOT/PSS膜の高電気伝導化」 本間優太 (東北大学)
- P12 「分子性導体 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Brのモット転移に対する乱れの効果」  
斉藤みく (東北大学)
- P13 「準一次元強相関電子系有機導体(BPDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>の赤外分光測定」  
小林亮太 (東北大学)
- P14 「ダイマーモット絶縁体 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>における光誘起相転移とテラヘルツ応答」  
伊藤 桂介 (東北大学)

## 電子とプロトンが協奏する分子システムの開発

森 初果<sup>A</sup>, 上田 顕<sup>A</sup>, 磯野貴之<sup>A,B</sup>

<sup>A</sup> 東京大学物性研究所, <sup>B</sup> 物材機構

### Development of Electron-Proton Concerted Molecular System

Hatsumi Mori<sup>A</sup>, Akira Ueda<sup>A</sup>, and Takayuki Isono<sup>B</sup>

<sup>A</sup> ISSP, Univ. of Tokyo, <sup>A,B</sup> NIMS

近年、筆者のグループでは、固体中で、電子とその次に軽い粒子であるプロトンが協奏した機能性有機物質の開拓を行っている[1-3]。これまで、有機物質も $\pi$ 電子の物性として、有機(超)伝導性、有機(反)強磁性や非磁性など、またプロトンの関与した物性として有機(反)強誘電性などが精力的に研究されてきたが、前者の遍歴電子と後者のプロトンダイナミクスがカップルした有機固体では、これまででない新たな物性が期待できる。

本講演では、(i)半導体である有機物質を原料として、プロトン脱離とホール注入を行い、金属状態を与える単成分純有機物質 [1,2]、(ii) 2次元伝導層を連結する水素結合プロトンの量子効果が効いて、ギャップレスの量子スピン液体状態を示す純有機物質 [3、図1]、また(iii)重水素化により、置換したデューテロンが動いて、水素結合およびカップルした $\pi$ 電子系が非対称化し、180Kに及ぶ巨大な重水素効果を示す純有機物質など、プロトンと電子が協奏した分子性物質を紹介する。

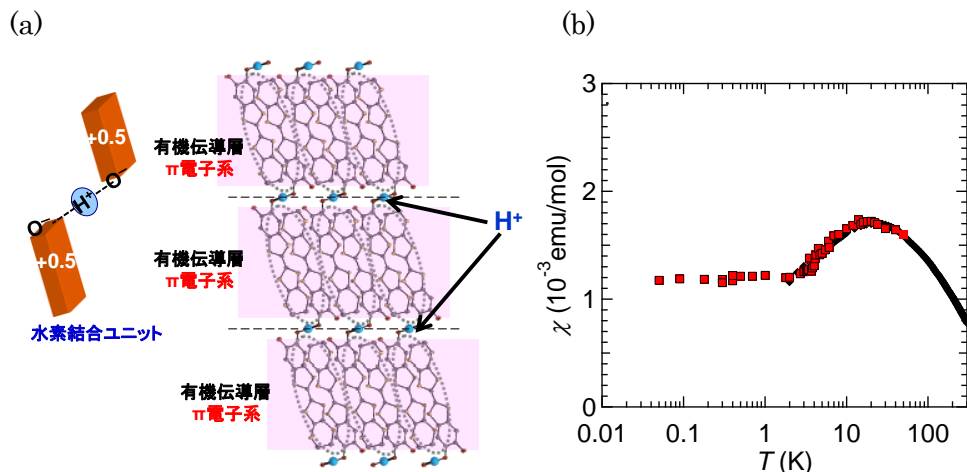


図 1.(a)プロトン-電子相関係 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ は2次元層が水素結合で連結された構造をとり、(b)ギャップレスの量子スピン液体状態を示す[2, 3]。

山田翔太, 沼尾竜太郎, 畠山あかり, 磯野貴之, 宇治進也, 中尾朗子, 熊井玲児, 中尾裕則, 村上洋一, 山本 薫, 西尾 豊各氏との共同研究である。

[1] H. Kamo, A. Ueda, T. Isono, H. Mori et al., *Tetrahedron Lett.*, 53, 4385-4388 (2012).

[2] T. Isono, A. Ueda, H. Mori et al., *Nature Commun.*, 4, 1344(1-6) (2013).

[3] T. Isono, A. Ueda, H. Mori et al., *Phys. Rev. Lett.*, 112, 177201(2014).

## 有機強誘電体における $\pi$ 電子とプロトンの協奏

堀内佐智雄<sup>A</sup>, 小林賢介<sup>B</sup>, 熊井玲児<sup>B</sup>, 賀川史孝<sup>C</sup>, 石橋章司<sup>A</sup>

<sup>A</sup>産業技術総合研究所, <sup>B</sup>高エネルギー加速器研究機構, <sup>C</sup>理化学研究所

### Concerted $\pi$ -electrons and protons in organic ferroelectrics

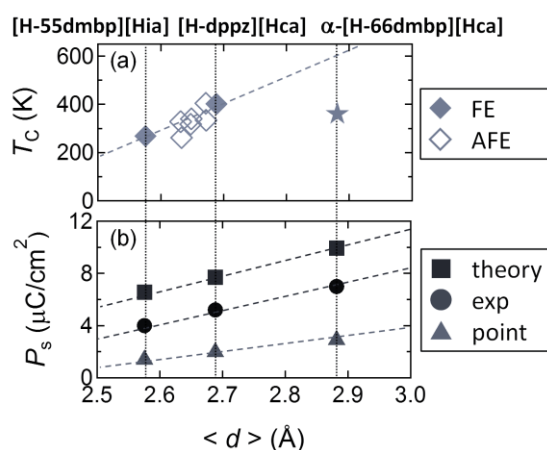
Sachio Horiuchi<sup>A</sup>, Kensuke Kobayashi<sup>B</sup>, Reiji Kumai<sup>B</sup>, Fumitaka Kagawa<sup>C</sup>, Shoji Ishibashi<sup>A</sup>

<sup>A</sup>AIIST., <sup>B</sup>KEK, <sup>C</sup>RIKEN

塗布/印刷技術によるデバイス製造に適合した電子材料の創出を目指し、有機強誘電体の新材料開発に取り組む中で、我々は、フェナジンクロラニル酸等の酸-塩基超分子系、イミダゾール等の単一成分系を見だし、低分子の分極性能や動作温度に著しい向上を見出した。そのうち酸-塩基2成分系は、多成分系ならではの化学修飾の自由度の高さにより12種類もの強誘電体の発見に至り、一連の物質群の構造-物性相関について検証を始めている。

そのきっかけとなったのが、昨年度強誘電性を報告したクロラニル酸-6,6'-ジメチル-2,2'-ビピリジニウム塩である。強誘電相が380Kまで保持される。高温の常誘電相を一度経験した試料では、分極反転が数倍程度効率化し、それによりポリフッ化ビニリデン系高分子と肩を並べる高分極 ( $P_s=8\mu\text{C/cm}^2$ ) が得られた。ピエゾ応答力顕微鏡 (PFM) による観察の結果、アニール前後でド

メイン構造が著しく変化していることが判明した[1]。PFMにより分極反転過程を可視化したことで、常温有機強誘電体における不完全な電気分極反転の要因が、結晶成長時に生じている荷電ドメイン壁によるドメインピン止めにあることも明白となった。こうした経緯を踏まえ、一連の強誘電体については、熱処理や電場処理、およびその併用により荷電ドメイン壁の消去を図り、分極反転の最適化による自発分極性能の再検討を行った。最適化した実験値については、第一原理計算による理論分極値との乖離が解消された。さらに転移温度、自発分極値とも、水素結合長(O...N距離)と良い相関性(上図)が現れ、大変有用な物質設計指針も得られた[2]。当日は、分極に対するプロトンと $\pi$ 電子の寄与についても議論する。



[1] F. Kagawa, S. Horiuchi, N. Minami, S. Ishibashi, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, Y. Tokura, *Nano Lett.* 14, 239 (2014).

[2] K. Kobayashi, S. Horiuchi *et al.* unpublished.

## トライマー型酸化物絶縁体における電荷自由度

岡崎竜二, 五十嵐太一, 伊藤駿, 谷口博基, 寺崎一郎

名古屋大学大学院理学研究科

### Internal Charge Degree of Freedom in the Trimer-type Oxide Insulators

Ryuji Okazaki, Taichi Igarashi, Shun Itou, Hiroki Taniguchi, Ichiro Terasaki

Department of Physics, Nagoya University

遷移金属イオンの  $d$  電子が有する多自由度やそれらの間の相関効果は、遷移金属酸化物が示す多彩な電子状態を理解・制御するための基本的概念である。一方、複数の酸素八面体が辺共有・面共有した多量体構造を有する酸化物では、そのような  $d$  電子のもつ自由度だけでなく、多量体形成によって新たに生じる自由度も系の電子秩序を理解する上で重要視される。最近私たちは、3つの酸素八面体が面共有で結合した三量体（トライマー）構造を内包する酸化物絶縁体に注目しており、そのような物質群における特異な電子物性とトライマー構造に起因した内部自由度との相関を明らかにするという目的のもと、本物質群に対して輸送係数測定や放射光 X 線回折実験を進めている。本講演では、特徴的なトライマー構造を有する2つの酸化物の電子・構造物性について紹介する。

1つ目の物質は、3つの  $\text{RuO}_6$  八面体が面共有で連結した  $\text{Ru}_3\text{O}_{12}$  トライマーを内包する酸化物  $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$  である。本物質は、 $T_N = 105 \text{ K}$  にて並進対称性の破れを伴わない特徴的な反強磁性転移を示すと同時に、金属絶縁体転移を引き起こす[1]。私たちは本物質の単結晶 X 線構造解析を行い、トライマーを構成する酸素八面体の Ru-O 間距離が中心と両端の八面体で大きく異なることを見出した[2]。Bond valence sum 法からは、中心と両端とで Ru の価数が 0.5 程度異なっていることが見積られる。この結果は、本物質のトライマー内において、その電荷自由度に起因した大きな電荷不均化が起きていることを示唆している。

2つ目の物質は、 $\text{Ir}_3\text{O}_{12}$  トライマー構造を有する  $\text{BaIrO}_3$  である。本物質では、それらトライマー同士が頂点共有して  $c$  軸方向にジグザグに並び、擬一次元的鎖を形成している。本物質は、 $T_c = 180 \text{ K}$  において弱強磁性を伴った金属絶縁体転移を示すが[3]、その微視的機構については分かっていない。私たちは、本物質に対して放射光 X 線回折実験を進め、結晶を構成する2つの非等価なトライマーの内、1つのトライマーだけが降温に伴って  $c$  軸方向に伸びていることを見出した。この結果は、2つのトライマーの非等価性が低温で増大していることを意味しており、トライマー間の電荷自由度がこの系において重要であることを示唆している。講演では、輸送係数や元素置換効果の実験結果と合わせて、両物質における相転移現象とトライマー構造に由来した内部自由度との相関について議論する。

[1] Y. Klein *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 054439 (2011).

[2] T. Igarashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 104603 (2013).

[3] G. Cao *et al.*, Solid State Commun. **113**, 657 (2000).

## 有機磁性体による磁気格子設計と量子物性

細越裕子

大阪府立大学理学系研究科

### Designing of magnetic lattices by organic radical crystals and their quantum magnetic properties

Yuko Hosokoshi,

Department of Physical Science, Osaka Prefecture Univ.

近年、量子スピン系としての有機磁性体研究が注目されている。有機ラジカルは磁気異方性が極めて小さい理想的なハイゼンベルグスピン系を形成する。安定有機ラジカルとして知られるフェルダジルは、嵩高いアルキル基を含まない $\pi$ 共役平面性分子であり、スピン密度が分子全体に広く分布することが特徴である。特にフェルダジル窒素原子に直接連結するフェニル基には大きなスピン密度が分布することを利用して、多方向に磁気相関を実現することができる。分子内に複数のラジカルスピン源を配することで50 Kに及ぶ強い磁気相関を二次元的に実現した[1]。分子内スピン配置のトポロジーに応じて二重鎖系[2]や三次元格子も形成される。多次元磁気格子の形成には、 $\pi$ 共役平面の単結合周りの回転の自由度も要因となる。モノラジカル系においても、 $\pi$ 共役平面の捻じれを利用した二次元磁気格子形成を行った[3]。フッ素原子は水素原子と同程度の原子半径であるが電子豊富であるために、その置換位置によって、ラジカル平面と $\pi$ 共役平面の大きな二面角に寄与するほか、分子間配置における分子積層様式の変化要因としても作用する。 $\pi$ 共役系のスピン密度分布は正と負が交互に現れるため、分子積層様式のずれは磁気相互作用の符号をも変化させる。強磁性鎖を基盤とする二重鎖および二次元磁性体を実現した。強磁性鎖を基盤とする系で初めて量子現象を観測することに成功した[4]。

[1] H. Yamaguchi, S. Nagata, M. Tada, K. Iwase, T. Ono, S. Nishihara, Y. Hosokoshi, T. Shimokawa, H. Nakano, H. Nojiri, A. Matsuo, K. Kindo, and T. Kawakami, *Phys. Rev. B*, **87**, 125120/1-8 (2013).

[2] K. Iwase, H. Yamaguchi, T. Ono, T. Shimokawa, H. Nakano, A. Matsuo, K. Kindo, H. Nojiri, and Y. Hosokoshi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 074719/1-6 (2013).

[3] H. Yamaguchi, A. Toho, K. Iwase, T. Ono, T. Kawakami, T. Shimokawa, A. Matsuo, and Y. Hosokoshi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 043713/1-5 (2013).

[4] H. Yamaguchi, K. Iwase, T. Ono, T. Shimokawa, H. Nakano, Y. Shimura, N. Kase, S. Kittaka, T. Sakakibara, T. Kawakami, and Y. Hosokoshi, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 157205/1-5 (2013).



## フォトクロミック錯体の多重機能

西原 寛

東京大学大学院理学系研究科化学専攻

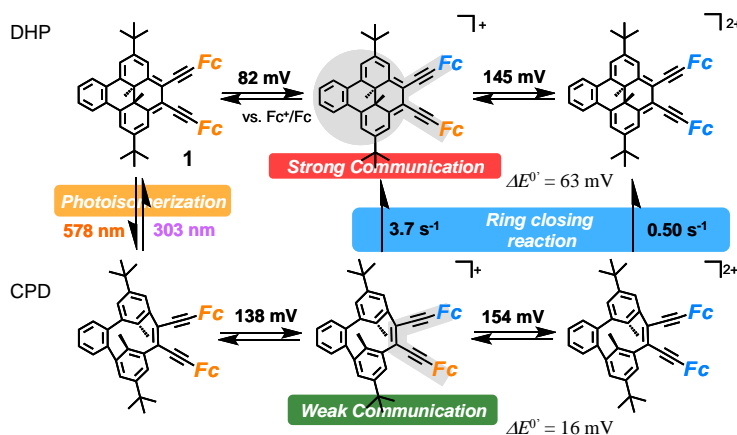
### Multi-functions of Photochromic Complexes

Hiroshi Nishihara

Dept. of Chem. School of Science, Univ. of Tokyo

光や電子は分子素子を駆動する要素であり、それらを思い通りに操ることができる分子の構造や組合せの設計・構築は、興味深く重要なテーマである。フォトクロミック分子とレドックス錯体や磁性錯体を融合した系—フォトクロミック錯体—では、1) 錯体のレドックス変化によるフォトクロミック分子の光学的性質の制御、2) 錯体とフォトクロミック分子の融合による新規物性（特に光学特性）の発現、3) フォトクロミック配位子の光反応による金属イオンとの結合の可逆的制御、などの新現象が発現する。これまで、フォトクロミック分子として、アゾベンゼン、スチルベン、ジエチルエテン、スピロピラン、ジメチルジヒドロピレン（DHP）など、錯体としてフェロセンなどを用い、上記の多重機能の発現を見出した<sup>1</sup>。

一例を示すと、閉環体のDHPと開環体のシクロファンジエン(CPD)の異性化は可視光照射と紫外光照射により高収率で可逆的に進行するが、2個のエチルフェロセニル基を有する**1**では、光異性化に伴ってフェロセン部位間の電子相互作用の強さがスイッチするとともに、フェロセン部位の酸化によりDHPからCPDへの閉環反応が瞬時に進行するなどの多重機能を示す (Scheme 1)<sup>2</sup>。これらの性質と構造との相関<sup>3</sup>、ならびにDHP自身のレドックスを利用した光電変換特性<sup>4</sup>も明らかにした。



Scheme 1. Multiple isomerization paths of **1**.

## 文献

- 1) R. Sakamoto and H. Nishihara, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, edited by V. W. W. Yam, Chapter 8.14, Pages 919-967 (2013), and the references therein.
- 2) S. Muratsugu, S. Kume, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7204-7205.
- 3) S. Muratsugu, M. Kishida, R. Sakamoto, H. Nishihara, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17314-17327.
- 4) M. Kishida, T. Kusamoto, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4809-4812.

## ヘムモデルと外部刺激の協奏により創出される多重安定な電子状態

大胡恵樹<sup>A</sup>, 橋爪大輔<sup>B</sup>, 木村尚次郎<sup>C</sup>, 高橋一志<sup>D</sup>, 森初果<sup>E</sup>,  
原田慈久<sup>E</sup>, 小中 尚<sup>F</sup>, 生天目 由起子<sup>F</sup>, 根矢三郎<sup>G</sup>

<sup>A</sup>帝京大学大学院医学研究科, <sup>B</sup>理化学研究所 <sup>C</sup>東北大学金属材料研究所, <sup>D</sup>神戸大学理学部, <sup>E</sup>東京大学物性研究所, <sup>F</sup>リガク, <sup>G</sup>千葉大薬

## Multistable Electronic Structure Established by Combination of Nonplanar Heme and External Stimuli

Yoshiki Ohgo<sup>A</sup>, Daisuke Hashizume<sup>B</sup>, Shojiro Kimura<sup>C</sup>, Kazuyuki Takahashi<sup>D</sup>, Hatsumi Mori<sup>E</sup>, Hisasi Konaka<sup>F</sup>, Yukiko Namatame<sup>F</sup>, Saburo Neya<sup>G</sup>

<sup>A</sup>Grad. Sch. of Med., Teikyo Univ., <sup>B</sup>RIEKN, <sup>C</sup>IMR, Tohoku Univ., <sup>D</sup>Kobe Univ., <sup>E</sup>ISSP, Univ. of Tokyo, <sup>F</sup>RIGAKU, <sup>G</sup>Chiba Univ.

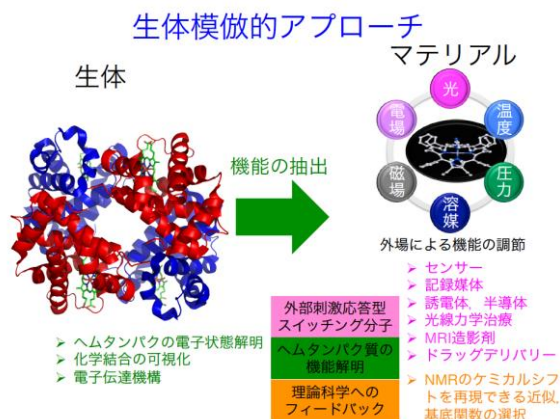
ヘムタンパク質はポルフィリンを補欠分子としてもち、そのヘムの構造はほぼ同じにも関わらず、その機能は非常に多岐に渡り、酸素の運搬や貯蔵、様々な基質の酸化、電子伝達、ヘム自身の酸化的分解などに関わっている。このような多彩な機能を1つの分子にもたせることが可能な理由は、大きく分けて次の二つの理由から成る。

- ① ヘムの電子状態が非常に近接したいくつかのエネルギー準位をもっており、結果として多重安定性を有すること。
- ② ヘム周辺に存在するタンパクマトリクスによって、配位子場の非対称的なコントロールが可能であり、また様々な外部刺激が与えられること。

このような多重安定状態を有する機能性分子は他にはあまり例をみないため、この優れた生体由来の機能性分子を模倣し、バイオインスパイアード機能性マテリアルとして、研究を行ってきた。研究の方向性としては大きく分けて次の3つである。

- ① 外部刺激応答型機能性マテリアルの開発
- ② ヘムタンパク質の機能解明
- ③ 電子状態解明による理論科学へのフィードバック

ここで扱ってきた鉄(III)ヘムモデル錯体は高スピン( $S=5/2$ )中間スピン( $S=3/2$ )低スピン( $S=1/2$ )の3つのスピン状態をとることが可能である。このヘムを非平面化、もしくはポルフィリン類縁体を用いることで、多重安定な電子状態を創出した。これをマテリアルとしてさらに応用し、薄膜や3次元のネットワーク錯体にする事で、非常に得意な物性が期待できる。本講演ではこれまでの研究に関して概説する。



## M(dmit)<sub>2</sub> 単純塩の光で誘起される磁性と伝導性

内藤俊雄

愛媛大学大学院理工学研究科

### Magnetism and Conduction of Simple Salts of M(dmit)<sub>2</sub> Induced by Light Irradiation

Toshio Naito

Ehime University

Molecular simple salts are usually diamagnetic as well as insulating, and thus have been considered unsuitable for electrical and magnetic materials. However, depending on the salts, their charge transfer (CT) transitions sometimes involve a larger amount of transferred electrons as well as larger oscillator strengths than those of the conducting molecular charge transfer salts. In addition the insulating materials comprised of  $\pi$ -donor and  $\pi$ -acceptor molecules generally have narrow and nearly degenerated band structures, which enables us sharp and fine selection of optical transition by wavelength for desired excited states (transient band structures). These features allow us reversible control of their band filling and thus their physical properties through the CT transitions in an effective and facile way, which can be hardly done utilizing other kinds of methods and materials. Appropriate combination of shapes, sizes and redox activities are necessary for the constituent  $\pi$ -molecules for the purpose above. Based on this idea, we have examined a series of molecular simple salts in terms of the structural and physical properties under light irradiation.

Among them some Ni(dmit)<sub>2</sub> monoradical anion salts exhibit the following interesting properties. Cat[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Cat = MV<sup>2+</sup>, BPY<sup>2+</sup>) are diamagnetic insulators under dark conditions, yet exhibit practically metallic conduction with localized spins under UV irradiation (375 nm) [1, 2]. NMQ[Ni(dmit)<sub>2</sub>] is also a diamagnetic insulator under dark conditions, yet exhibits ~40 times higher conductivity under UV

irradiation (375 nm, 15.7 mWcm<sup>-2</sup>) ( $\sigma_{UV}$ ) than it does under dark conditions ( $\sigma_{dark}$ ) [3]. The ratio  $\sigma_{UV}/\sigma_{dark}$  rapidly increases with decreasing temperature and reaches ~880 at 200 K. In common to all these salts, the calculated band structures and UV-Vis spectra all indicate that CT takes place upon exposure to the UV light. The CT transition is expected to provide a larger number of carriers than are usually associated with HOMO-LUMO interband transitions, thus accounting for the unusually large photoconductivity of these [Ni(dmit)<sub>2</sub>] salts.

[1] T. Naito et al., *Adv. Mater.*, 24, 6153-6157 (2012).

[2] T. Naito et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 134, 18656-18666 (2012).

[3] T. Naito et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, in press.

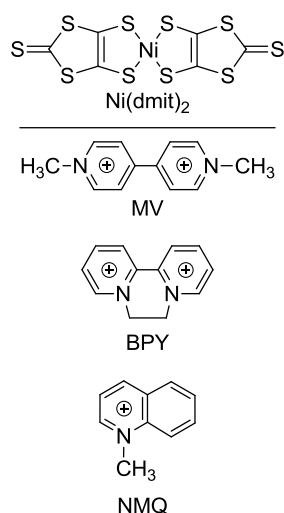


Fig. 1. Molecular structures.

## 電荷秩序系におけるコスタリッツ・サウレス転移

宇治進也<sup>AB</sup>, 小玉恒太<sup>AB</sup>, 寺嶋太一<sup>A</sup>, 土屋聡<sup>A</sup>, 杉井かおり<sup>A</sup>,  
山本薫<sup>C</sup>, 薬師久彌<sup>D</sup>

<sup>A</sup>NIMS, <sup>B</sup>筑波大数理物質, <sup>C</sup>岡山理科大, <sup>D</sup>豊田理化学研究所

### **Kosterlitz-Thouless Transition in Charge Ordered States of Two Dimensional Organic Conductors**

S. Uji<sup>AB</sup>, K. Kodama<sup>AB</sup>, T. Terashima<sup>A</sup>, S. Tsuchiya<sup>A</sup>, K. Sugii<sup>A</sup>,  
K. Yamamoto<sup>C</sup>, K. Yakushi<sup>D</sup>

<sup>A</sup>NIMS, <sup>B</sup>Univ. of Tsukuba, <sup>C</sup>Okayama Univ. of Sci. <sup>D</sup>Toyota Rikagaku Lab.

The current-voltage characteristics in the charge order state of the two-dimensional organic conductor  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> exhibit power law behavior at low temperatures as shown in Fig. 1. The power law is understood in terms of the electric-field-dependent potential between electrons and holes, which are thermally excited from the charge order state.[1] The power law exponent steeply changes from 1 to 3 in the range from 30 to 45 K with decreasing temperature, thereby suggesting the occurrence of a Kosterlitz-Thouless-type transition; many(few) unbound electron-hole pairs are thermally excited above (below) the transition.[2] The effects of the finite size and interlayer coupling on the power law behavior are discussed.

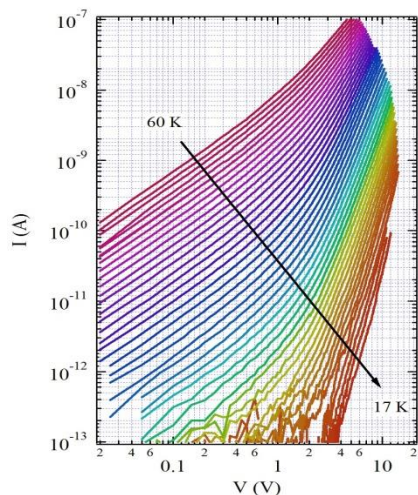


Fig. 1 I-V characteristics at different temperatures.

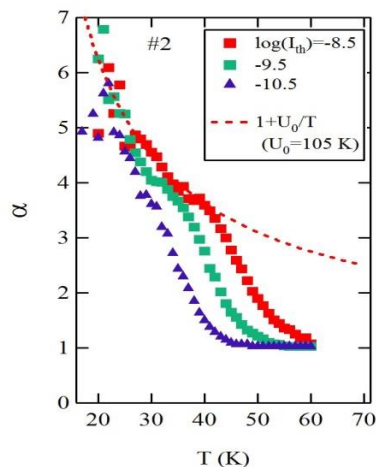


Fig. 2 Temperature dependences of the power law exponent at different current levels.

[1] Y. Takahide, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 136602, Phys. Rev. B **81** (2010) 235110, Phys. Rev. B. **84** (2011) 035129

[2] Uji, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110** (2013) 196602

## 反強磁性量子臨界揺らぎと超伝導

芝内孝禎

東京大学新領域創成科学研究科物質系専攻

Antiferromagnetic quantum critical fluctuations and superconductivity

Takasada Shibauchi

Department of Advanced Materials Science, University of Tokyo

有機超伝導体、重い電子系超伝導体、鉄系高温超伝導体などの物質群では、超伝導相に隣接して反強磁性相が存在し、その量子臨界点の有無や、量子臨界ゆらぎと超伝導との関連性が議論されている。最近我々は、鉄系超伝導体  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  において反強磁性量子臨界点が超伝導ドーム内に存在することを示唆する実験結果を得ており[1-4]、その量子臨界点の組成  $x=0.3$  付近で超伝導転移温度が最も高くなることから、反強磁性量子臨界ゆらぎが超伝導を増強する一因となっている可能性を報告した[5]。このような量子臨界ゆらぎは常伝導状態の電子の有効質量を増大させ、量子臨界点近傍で Fermi 液体理論からの逸脱などの振る舞いがしばしば観測されている。しかし、量子ゆらぎが超伝導状態にどのような影響を及ぼすかは、あまり調べられてこなかった。我々は、反強磁性秩序近傍の超伝導体で磁場侵入長の温度依存性を測定したところ、重い電子系、鉄系、有機超伝導体のいずれにおいても共通して温度の  $3/2$  乗に比例する振る舞いを観測した[6]。この温度依存性は超伝導ギャップにラインノードを持つ場合に期待される温度に比例するものとは異なり、量子臨界ゆらぎが波数空間により異方性を示し、特にノード方向で有効質量の増大を顕著にさせるような機構があることを示唆している。また、超伝導臨界磁場にも予想と異なる異常な結果を得ており[7]、このような超伝導特性の異常は、量子ゆらぎと超伝導の関連性を明らかにする上での重要な指針を与える可能性があると考えられる。

[1] S. Kasahara *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 184519 (2010).

[2] H. Shishido *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 057008 (2010).

[3] K. Hashimoto *et al.*, Science **336**, 1554 (2012).

[4] P. Walmsley *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 257002 (2013).

[5] See, for a review, T. Shibauchi, A. Carrington, and Y. Matsuda, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **5**, 113 (2014).

[6] K. Hashimoto *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **110**, 3293 (2013).

[7] C. Putzke *et al.*, arXiv:1402.1323 (2014).

## フラーレン超伝導体の超伝導発現機構の第一原理計算による研究

有田亮太郎

理化学研究所 創発物性科学研究センター

### First-principles study on the pairing mechanism of doped fullerenes

Ryotaro Arita

RIKEN Center for Emergent Matter Science

フラーレン超伝導体は、1000Kものエネルギースケールをもつフォノン、0.5eV程度の運動エネルギー(バンド幅)とそれと同程度の電子相関の三者が拮抗する特異な系である。超伝導転移温度はCsをドーピングしたもので40Kに迫る系もあるが、その超伝導発現機構はよくわかっていない。本講演ではこの問題についての我々の最近の第一原理計算による研究成果[1,2,3]をご紹介します。

超伝導を密度汎関数理論の枠組みの中で取り扱うアプローチに超伝導密度汎関数理論(SCDFT)というものがある。この枠組では、正常密度の他に異常密度を考える。異常密度が有限になる温度を見積もると超伝導転移温度を第一原理的に評価できる[4]。これまで、単純金属やグラファイト層間化合物、 $MgB_2$ といった従来型超伝導体の転移温度が1K程度の精度で精密に再現することが示されてきた。そこでSCDFTがフラーレン超伝導体の転移温度を何度と見積もるかによって標準的なBCS機構がどの程度成立しているかを検討することができる。SCDFTはこれまで小さなユニットセルの系にのみ適用されてきたが、最近、我々はフラーレン超伝導体に対する計算を行った[1]。その結果、転移温度は実験値の半分以下に見積もられ、 $MgB_2$ などと状況が大きく異なることがわかった。このことはフラーレン超伝導体が単純な従来型超伝導体ではないことを示すものである。

銅酸化物高温超伝導体のような電子相関の強い非従来型超伝導体に対しては、密度汎関数理論の結果をもとに低エネルギー有効モデルを構築して、それを精密に解析するというアプローチが採用される。フラーレンについても同様のアプローチで解析を行うことが考えられるが[2]、フォノンの自由度を含む有効モデルの導出方法が存在しなかった。我々は最近制限密度汎関数摂動論と呼ばれる方法を開発した[3]ので、これをフラーレン超伝導体に適用した。フラーレン超伝導体については、モット転移近傍でフォノン媒介超伝導が特異的に増強されるというシナリオが提案されているが[5]、これまで信頼出来る低エネルギー有効モデルが存在しなかったのでその検証ができなかった。我々が導出したモデルを解析すると、確かにこの機構がフラーレン超伝導体で有効に働いている可能性があることがわかった。

[1] R. Akashi and R. Arita, Phys. Rev. B 88, 054510 (2013)

[2] Y. Nomura, K. Nakamura and R. Arita, Phys. Rev. B 85, 155452 (2012).

[3] Y. Nomura, K. Nakamura and R. Arita, Phys. Rev. Lett. 112 027002 (2014).

[4] M. Lueders et al., Phys. Rev. B 72, 024545 (2005).

[5] M. Capone et al., Science 296 2364 (2002)

## 協奏する自由度が生み出す光誘起相転移と隠れた物質相

腰原伸也

東京工業大学 理工学研究科 物質科学専攻

CREST, JST

### Role of the hidden phase in photo-induced phase transition based on cooperative interactions

Shinya Koshihara

Department of Materials Science, Tokyo Institute of Technology

&

CREST, JST

ソフトな有機結晶では、電子-構造(軌道)-磁性(スピン)といった多彩な自由度の間のエネルギー的な協奏ないし競合を反映した様々な相転移が知られている。特に、強い電子-格子相互作用を内在させている有機電荷移動錯体結晶(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>では、光による局所的電荷移動励起をきっかけとして、100fs以内に電荷秩序状態の組み換えを伴う相転移が、その後約100ps程度をかけて電荷秩序の融解による金属相化が起きることが、分光学的観測から報告されてきた[1,2]。このような平衡状態の相図には現れない「隠れた物質相、秩序状態」が、光誘起相転移にともなう光学特性をはじめとする顕著な物性変化に大きな役割を果たしていると期待されている。ところが一方で、どのような構造変化をともなつて、この「隠れた物質相」が出現しているかの知見は、有機結晶特有のX線回折強度の弱さから全く得られていなかった。我々は、フェムト秒レーザー誘起パルス電子線回折法を用いた実験から、光誘起相転移に伴う構造変化の観測に初めて成功した。結果はその時間変化は高速分光測定結果ともよく一致している[3]。一方で、構造変化はコヒーレントフォノン構造から予測されたものとはかなり様相を異にしていることも明らかとなった。この成果は、直接的構造観測と分光観測の組み合わせが、今後の超高速光応答材料開発の上で鍵となることを明確に示している。講演ではこの種の過渡的な「隠れた物質相」の探索研究を中心に、動的構造研究の現状も含めて紹介する。

[1] M. Chollet et al., *Science* 307, (2005) 86.

[2] K. Onda et al., *Phys. Rev. Lett.* 101, (2008) 067403

[3] M. Gao et al., *Nature* 496, (2013) 343

## 相関電子系における光誘起相転移の新展開

岡本 博

東京大学 大学院新領域創成科学研究科

New Aspects of Photoinduced Phase Transitions in Correlated Electron Materials

Hiroshi Okamoto

Department of Advanced Materials Science, Univ. of Tokyo

Ultrafast control of phase transitions and related macroscopic properties in solids by light is attracting much attention as a novel mechanism for photo-switching of optical, transport, and magnetic properties. Correlated electron materials are good targets for the exploration of ultrafast photoinduced phase transitions, because charge-transfer excitations and/or carrier injections by lights can enhance the instabilities inherent to strong electron-electron (or spin-spin) interactions and then induce drastic phase changes in sub-picosecond time scale. In most photoinduced phase transitions previously reported in correlated electron materials, an ordered phase is destabilized by photoirradiation and a non-ordered phase appears. A photoinduced Mott insulator to metal transition is a most typical example of such transitions [1-5]. A realization of a photoinduced phase transition to an ordered phase with a lower symmetry is important in order to achieve bidirectional switching between two phases using light. However, such transitions are generally very difficult to realize.

In this talk, we report new attempts to realize such photoinduced phase transitions to an ordered or a lower symmetry phase, focusing on the following two topics.

- (1) Photoinduced transition of a one-dimensional Mott insulator to a charge-density-wave state in a bromine-bridged Pd-chain compound,  $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{C}_5\text{-Y})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (en=ethylenediamine and C<sub>5</sub>-Y=dialkylsulfosuccinate) [6].
- (2) Photoinduced neutral to ionic phase transition and recovery of ferroelectricity in an organic molecular compound with quantum paraelectricity, DM<sub>2</sub>TTF-2,6QBr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [7].

Terahertz-field induced control of electronic states is another interesting subject [8, 9]. We also report the following study as an attempt to form new electronic phases by terahertz-fields.

- (3) Production of ferroelectric polarization by terahertz-fields in an organic molecular compound, TTF-CA.

This work has been done in collaboration with T. Miyamoto, H. Yada, H. Yamakawa, T. Morimoto, T. Terashige (Univ. of Tokyo), S. Takaishi, M. Yamashita (Tohoku Univ.), and S. Horiuchi (AIST).

[1] S. Iwai, M. Ono, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 057401 (2003).

[2] H. Okamoto *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 037401 (2007).

[3] H. Uemura, H. Matsuzaki, Y. Takahashi, T. Hasegawa, and H. Okamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 113714 (2008).

[4] H. Okamoto *et al.*, *Phys. Rev. B* **82**, 060513R (2010).

[5] H. Okamoto *et al.*, *Phys. Rev. B* **83**, 125102 (2011).

[6] H. Matsuzaki *et al.*, submitted.

[7] T. Miyamoto, K. Kimura, T. Hamamoto, H. Uemura, H. Yada, H. Matsuzaki, S. Horiuchi, and H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 187801 (2013).

[8] H. Yada, T. Miyamoto, and H. Okamoto, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 091104 (2013).

[9] T. Miyamoto, H. Yada, H. Yamakawa, and H. Okamoto, *Nature Commun.* **4**, 2586 (2013).



## 多自由度系分子性導体の有効モデルによる理論研究

妹尾仁嗣  
理化学研究所

### Effective Model Studies of Multi-Degree-of-Freedom Molecular Conductors

Hitoshi Seo  
RIKEN

複数の分子軌道が電子状態に寄与する分子性導体群の理論研究、特に *ab initio* 計算と有効モデル計算を連携させた最近の、単一成分導体  $M(\text{tmtd})_2$  [1,2] および HOMO-LUMO 混成系  $\beta'$ - $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  [3,4] に関する研究を紹介する。ここでは、フェルミ面近傍に位置する複数の分子軌道を、分割し「フラグメント分子軌道(fragment molecular orbital, fMO)」を基底波動関数とした有効モデル化ができ、*ab initio* 計算からモデルパラメータ導出を行うことができる。このようなモデル化によって、より局在化した波動関数を元に議論できるため、電子状態や相互作用効果を議論する上で実空間での直観的な描像を与える。

それぞれの物質に対する fMO モデルを解析することにより、従来単一軌道系では得られなかった複数の自由度が絡んだ秩序状態が実現可能となることがわかってきた。 $M(\text{tmtd})_2$  においては、異種の fMO 間の混成が鍵となり、分子内反強磁性状態や多軌道モット絶縁体が中心金属原子  $M$  を変化させると得られる。 $\beta'$ - $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  に対するモデルにおいては、分子内反強磁性モット絶縁体と、格子自由度と強く結合した特徴的な電子格子秩序が、相互作用パラメータやカチオン  $X$  によって競合し、そのパターンも変化しえる。

講演では、多自由度系分子性導体の研究が、基礎科学的に持つ意義を考えたい。

#### references

- [1] S. Ishibashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 843 (2005); **77**, 024702 (2008).
- [2] H. Seo *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 023714 (2008); **82**, 054711(2013).
- [3] T. Tsumuraya *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 033709 (2013).
- [4] H. Seo, T. Tsumuraya, M. Tsuchiizu, T. Miyazaki, and R. Kato, in preparation.

## 単一分子種伝導体 $M(\text{tmdt})_2$ における $d$ 軌道とパイ軌道の協奏と分子運動自由度との結合の可能性

高木里奈<sup>A</sup>, 雁木比呂<sup>A</sup>, 宮川和也<sup>A</sup>, 鹿野田一司<sup>A</sup>, 周彪<sup>B</sup>, 小林昭子<sup>B</sup>, 小林速男<sup>B</sup>

<sup>A</sup> 東京大学大学院工学系研究科, <sup>B</sup> 日本大学文理学部

### $\pi$ - $d$ Cooperation and its Possible Coupling to Molecular Dynamics in Single-Component molecule conductors $[M(\text{tmdt})_2]$

R. Takagi<sup>A</sup>, H. Gangi<sup>A</sup>, K. Miyagawa<sup>A</sup>, K. Kanoda<sup>A</sup>,

B. Zhou<sup>B</sup>, A. Kobayashi<sup>B</sup>, H. Kobayashi<sup>B</sup>

<sup>A</sup>Applied Phys. UTokyo, <sup>B</sup>Dept. of Chem., Nihon Univ.

Orbital degrees of freedom are among sources to give novel properties to strongly correlated electron systems. A family of organic  $\pi$ - $d$  hybrids,  $[M(\text{tmdt})_2]$ , are multi-orbital correlated electron systems, where a transition-metal ion,  $M$ , are coordinated by organic ligands  $\text{tmdt}$  from both sides. The orbitals near the Fermi level are a  $d$ -orbital in  $M$  and  $\pi$ -orbitals in  $\text{tmdt}$ . The energy-level difference between the  $d$  and  $\pi$ -orbitals depends on  $M$ , leading to the diverse ground states; paramagnetic metals for  $M=\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$  and  $\text{Pt}$ , an antiferromagnetic metal ( $T_N=110\text{K}$ ) for  $M = \text{Au}$  and a one-dimensional antiferromagnetic Mott insulator ( $T_N=13\text{K}$ ) for  $M = \text{Cu}$ .

We present  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR studies on  $[M(\text{tmdt})_2]$  for  $M = \text{Ni}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Cu}$  and  $\text{Au}$  under ambient and hydrostatic pressures. The  $\text{Ni}$  and  $\text{Pt}$  systems with negligible  $d$ -orbital contribution follow the Korringa law ( $1/T_1T=\text{constant}$  with  $T_1$  NMR relaxation rate), as expected in paramagnetic metals. The magnetic ordering in the  $\text{Au}$  and  $\text{Cu}$  systems, where  $d$  orbitals are close to  $\pi$  orbital around Fermi level, are found to have distinctive features and vanish abruptly at a certain pressure. All the members show extraordinarily slow molecular dynamics, which is argued to originate from twisting motions of the  $\text{tmdt}$  ligands. Noticeably, the disappearances of the magnetic transitions are accompanied by a drastic change in the molecular vibrations. In this workshop, we discuss the electronic states in the light of the degeneracy of the  $d$  and  $\pi$  orbitals controlled by  $M$  and a possible effect of molecular dynamics on the electronic states

## $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>X 塩における電荷フラストレーションと電荷ガラス形成能の相関

賀川史敬<sup>A</sup>, 佐藤拓郎<sup>B</sup>, 小林賢介<sup>C</sup>, 上田顕<sup>D</sup>, 森初美<sup>D</sup>,  
宮川和也<sup>B</sup>, 鹿野田一司<sup>B</sup>, 熊井玲児<sup>C</sup>, 村上洋一<sup>C</sup>, 十倉好紀<sup>A,B</sup>,  
<sup>A</sup> 理化学研究所 創発物性科学研究センター (CEMS), <sup>B</sup> 東京大学工学部,  
<sup>C</sup> 高エネルギー加速器研究機構 KEK, <sup>D</sup> 東京大学物性研究所

### Systematic variations in the charge-glass-forming ability of geometrically frustrated $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>X

F. Kagawa<sup>A</sup>, T. Sato<sup>B</sup>, K. Kobayashi<sup>C</sup>, A. Ueada<sup>D</sup>, H. Mori<sup>D</sup>, K. Miyagawa<sup>B</sup>, K. Kanoda<sup>B</sup>,  
R. Kumai<sup>C</sup>, Y. Murakami<sup>C</sup>, Y. Tokura<sup>A,B</sup>,

<sup>A</sup>RIKEN CEMS, <sup>B</sup>Department of Appl. Phys., Univ. Tokyo, <sup>C</sup>KEK, <sup>D</sup>ISSP, Univ. Tokyo

有機導体 $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>X は、低温でウィグナー型の電荷秩序（電荷の“結晶化”）を起こすが、急冷下ではこの転移は抑制され、長距離秩序を示さないまま電荷がガラス的に凍結するという、一見特異な振る舞いを示す[1]。このような、冷却速度に依存した電荷ガラス／電荷結晶の形成過程には、実は通常の液体が示す（構造）ガラス／結晶の形成過程と多くの共通点が見受けられ、両者が共通の枠組みで理解できる可能性を示唆している。我々はこれまでに2つの $\theta$ 型塩[X = RbZn(SCN)<sub>4</sub> 及び CsZn(SCN)<sub>4</sub>]において、その電荷ガラス的性質を個別に明らかにしてきたが[1, 2]、本発表では、3例目となる物質[X = TlCo(SCN)<sub>4</sub>]における最近の結果を併せて紹介した上で、3つの $\theta$ 型塩における電荷ガラスの系統性について包括的に議論する。これにより、格子の幾何学的フラストレーションが強い程、電荷秩序の秩序化ダイナミクスが減速し、結果として、有限の実験時間においては電荷が非平衡な配置に凍結しやすくなる（電荷自由度におけるガラス形成能が高くなる）という描像を提唱する (Table I) [3]。幾何学的フラストレーション下で起こり得る新奇物性は凝縮系物理学における主要な研究テーマの1つであるが、「フラストレーションと秩序化ダイナミクス」という視点は、このような文脈に対し新たな切り口を与えるかもしれない。

[1] F. Kagawa, T. Sato *et al.*, Nat. Phys. **9**, (2013) 419.

[2] T. Sato, F. Kagawa *et al.*, Phys. Rev. B **89**, (2014) 121102(R).

[3] T. Sato, F. Kagawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. *submitted*.

Table I.  $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>X における電荷ガラス形成能の系統性

	$\theta$ -TlCo	$\theta$ -RbZn	$\theta$ -CsZn
Charge frustration, $V_p/V_c$	0.835	0.871	0.917
Charge-ordering temperature under 0.1-0.3 K/min cooling	~245 K	~195 K	N/A
In-plane wave vector ( $q_a, q_c$ ) of charge cluster in the charge liquid	~(1/3, 1/6)	~(1/3, 1/4)	~(2/3, 1/3)
Critical cooling rate required for charge-glass formation, $R_c$	>150 K/min	~5 K/min	<0.1 K/min
Relative charge-glass-forming ability	low	medium	high

## 有機伝導体におけるディラック電子の輸送現象、電荷秩序

小形正男<sup>A</sup>, Igor Proskurin<sup>A,B</sup>, 鈴木順三<sup>C</sup>

<sup>A</sup>東京大学理学部物理, <sup>B</sup>Ural Federal University, <sup>C</sup>名古屋大学理学部物理

### Transport properties and charge order in the Dirac electron system in organic conductor

Masao Ogata<sup>A</sup>, Igor Proskurin<sup>A,B</sup>, Yoshikazu Suzumura<sup>C</sup>

<sup>A</sup>Department of Physics, University of Tokyo, <sup>B</sup>Department of Theoretical Physics, Ural Federal University, <sup>C</sup>Department of Physics, Nagoya University

われわれは以前、 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>系の massless ディラック電子を念頭にネルンスト係数などを解析的に求め、鴻池らの実験をよく再現することを示した[1]。その後、有機ディラック系特有の **tilting** (ディラックコーンの傾き) を考慮した面内輸送現象を調べている。いくつかの興味ある結果が得られた。まず **static conductivity** に関して

1. 電場が **tilting** に平行な場合と垂直な場合で電気伝導度が顕著に異なる。電場が垂直な場合(下図左の  $\sigma_2$ )、**tilting** が大きいと電気伝導度は発散していく。[2]
2. 電場の方向が **tilting** の主軸と平行であれば、生じる電流は電場方向と同じだが、主軸からずれた場合は生じる電流と電場は平行ではなくなる。その角度  $\phi$  は電場と **tilting** のなす角  $\alpha$  に依存する(下図右)。このため電場を面内で回転させて  $\phi$  を調べれば **tilting** の方向と **tilting** の大きさが分かることを示した。[2]

また、**tilting** がある場合の Landau レベルを調べ、磁場下での電荷秩序発生を調べた。

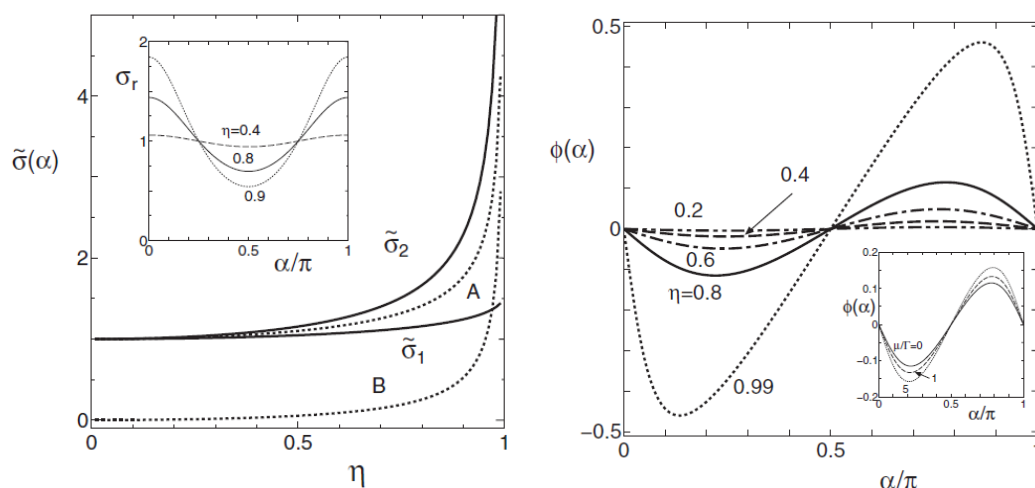


図1(左)  $\sigma_1$  は電場が **tilting** と平行な場合 ( $\alpha=0$ )、 $\sigma_2$  は電場と垂直な場合 ( $\alpha=\pi/2$ ) の電気伝導度 ( $\alpha$  は電場と **tilting** 方向のなす角度)。  $\eta=0$  が **tilting** なし、  $\eta=1$  はディラックコーンが寝てしまう場合。(右) 電場と生じる電流のなす角度  $\phi$  の  $\alpha$  依存性。 ([2]から)

[1] I. Proskurin and M. Ogata: J. Phys. Soc. Japan **82**, 063712 (2013).

[2] Y. Suzumura, I. Proskurin and M. Ogata: J. Phys. Soc. Japan **83**, 023701 (2014).

## 有機スピン液体物質の熱容量

中澤康浩, 吉元 諒, 山下智史

大阪大学大学院理学研究科 化学専攻

### Heat Capacity of Molecules-based Spin Liquid Compounds

Yasuhiro Nakazawa, Ryo Yoshimoto, and Satoshi Yamashita

Dept. of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University

有機スピン液体物質は、二次元  $S = 1/2$  のフラストレート系の物理と強相関電子系の物理が相互に関連しあい、スピンの自由度だけでなく電荷、格子の自由度に基づく量子物性が多彩なかたちで現れる系として物性研究の魅力的な舞台となっている。本発表では有機系のスピン液体物質の代表例である $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ , EtMe $_3$ Sb[Pd(dmit) $_2$ ] $_2$ の低温における熱力学的測定結果を中心に、その基底状態とスピン系の励起構造、スピンとその他の自由度との相関、スピン液体相とその周辺相との相関という観点から議論する。[1-3]

低温での熱容量の温度依存性から、二つの物質では金属と同程度の有限の電子熱容量係数 $\gamma$ が存在することが明らかになっている。さらに、詳細な低温熱容量の解析から、基底状態からのギャップレスな励起構造は、強磁場下、重水素化などの化学圧力制御下でも存在し、スピン液体状態は相として存在すること、[4, 5] ダイマー内自由度に関連すると思われる微細な熱容量の異常構造を示すことなどが示唆されている。EtMe $_3$ Sb[Pd(dmit) $_2$ ] $_2$ 系では、カチオン部位にサイズの異なるカチオンを置換することによって、三角格子性を示すダイマー間トランスファーの比 ( $t'/t$ ) を連続的に変化させることができる。このカチオン固溶した試料を系統的に調べることで相の内部の変化を調べることができる。EtMe $_3$ Sb $^+$ カチオンサイトに、よりサイズの小さいMe $_4$ Sb $^+$ を固溶させた場合と、サイズの大きなEt $_2$ Me $_2$ Sb $^+$ を固溶させた場合、前者で約36%、後者で約50%程度まで、無置換の塩と同様のギャップレスな性質を示すが、 $\gamma$ ,  $\beta$ 値などの熱力学パラメータは系統的に変化していくことが明らかになった。置換による乱れの効果はそれ程大きくなく、基底状態で決めた熱力学的パラメータは低温での液体状態での励起を反映していると思われる。一方、カチオン部位を重水素化した塩では電子熱容量係数 $\gamma$ が増加し $\gamma = 46 \text{ mJK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ 程度になる。この $\gamma$ の増加は、重水素化した系での本質的な特徴であり、さらに重水素塩の固溶系の結果は、低温での $C_p T^{-1}$ の温度依存性はショットキー型の寄与だけでなく、スピン液体の電子熱容量の温度変化の寄与が相内部で大きく変化していることを示している。他の有機スピン液体物質と対比しながら議論を進める。本研究は、東大 鹿野田グループ、理研 加藤グループ、物性研 森グループとの共同研究である。

[1] Y. Nakazawa and S. Yamashita, *Chem. Lett.* 42, 1446 (2013).

[2] S. Yamashita et al. *Nature Phys.* 4, 459 (2008).

[3] S. Yamashita et al. *Nature Commun.* 2, 275 (2011).

[4] D. Watanabe et al/ *Nature Commun.* DOI:10.1038/ncomms2082 (2013).

[5] R. Kato and H. B. Cui, *Crystals* 2,861 (2012).

## 量子スピン液体における素励起の研究

山下 穰

東京大学物性研究所

### Study of elementary excitations of 2D quantum spin liquids

Minoru Yamashita

ISSP, the University of Tokyo

Study of disordered states of quantum spins in two-dimensions, so-called quantum spin liquids (QSLs), has been attracting attention because 2D QSL can be a new state of matter characterized by unknown quasiparticles. The ground states of QSLs and its exotic phenomena, such as fractionalized excitation with an artificial gauge field, have been extensively discussed for decades, yet to be identified by lack of any real materials. This is why the recent discoveries of materials possessing an ideal 2D triangular or a kagomé lattice have spurred a great deal of interest. Especially, identifying the elementary excitation characterizing the ground state has been the central focus of attention.

In this presentation, I will introduce our studies of elementary excitations of an organic Mott insulator with 2D triangular lattice  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ , in which no magnetic ordering has been observed down to very low temperature ( $T \sim J/10,000$ ) [1]. From our thermal transport measurements, we have reported that a sizable temperature-linear term of thermal conductivity is clearly resolved in the zero-temperature limit [2], showing gapless excitation with long mean free path ( $\sim 1,000$  lattice distances). Further, from our magnetic torque measurements, we've found that the gapless excitation is a magnetic excitation [3]. Moreover, this gapless QSL state is found to be stable against reducing the strength of frustration. I will discuss that these results point toward the emergence of a quantum critical phase in which the spins of electrons remain mobile, despite the frozen charge degree of freedom.

I will also present our recent study of thermal transport measurements of kagomé material Volborthite  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . From NMR studies of the slightly distorted kagomé material, multiple ordered phases have been found in low temperatures and under high fields [4]. Upon entering one of the ordered phases under field, we've found an increase of the thermal conductivity, showing an additional thermal transport due to spin wave excitations. I will also talk about our attempts to observe a thermal-Hall effect of spinons suggested from the theory [5].

#### References

- [1] K. Kanoda and R. Kato, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2**, 167 (2011).
- [2] M. Y. et al. *Science* **328**, 1246 (2010).
- [3] D. Watanabe, M. Y., *et al.*, *Nature communications* **3**, 1090 (2012).
- [4] M. Yoshida *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 024703.
- [5] H. Katsura *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **104**, 066403 (2010).

## 1.5 サイクル瞬時強電場が拓く強相関電子の超高速限界駆動

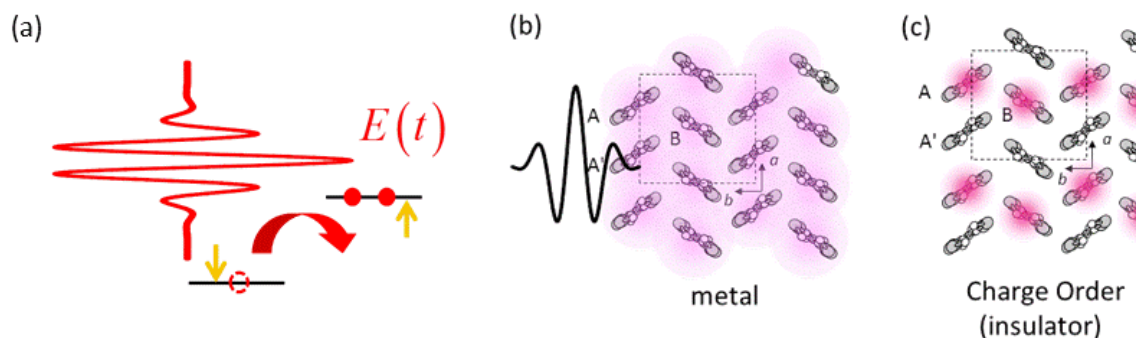
東北大理 岩井伸一郎

E-mail: [s-iwai@m.tohoku.ac.jp](mailto:s-iwai@m.tohoku.ac.jp)

Recent theoretical studies using dynamical mean field theory (DMFT) have shown dramatic highly non-equilibrium phenomena such as a photo-generation of negative temperature state and superconducting state [1, 2]. In those highly-non-equilibrium phenomena, a reduction of transfer integral  $t$  under high-frequency ( $\omega > t/\hbar$ ) AC electric field  $E(\omega)$  [3-5] plays an important role for cw light (Fig. 1(a)), although similar non-equilibrium effects can be also expected for asymmetric near single-cycle pulse by different mechanism [2].

In this study, we have investigated the optical response of the metallic phase of a layered organic conductor  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> (ET; bis[ethylenedithio]-tetrathiafulvalene) exhibiting metal (Fig. 1(b))-ferroelectric CO insulator (Fig. 1(c)) transition (transition temperature  $T_{CO}=135$  K) using near infrared 7 fs (1.5-cycle) pulse. Photoinduced metal to insulator change, that is a reverse process of photoinduced insulator to metal transition [6-7], will be discussed in terms of the reduction of transfer integral driven by 10 MV/cm high-frequency ac field.

[1] N. Tsuji, T. Oka, P. Werner, and H. Aoki, Phys. Rev. Lett. 106, 236401(2011).



**Figure 1:** (a) Schematic illustration of the reduction of  $t$  induced by high-frequency strong ac field, (b)(c) Schematic illustrations of (b) metallic and (c) charge ordered phases of  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>.

[2] N. Tsuji, T. Oka, H. Aoki, and P. Werner, Phys. Rev. B, 155124(2012).

[3] D. H. Dunlap and V. M. Kenkre, Phys. Rev. B34, 3625(1986).

[4] Y. Kayanuma and K. Saito, Phys. Rev. A77, 010101(2008).

[5] K. Nishioka and K. Yonemitsu, J. Phys. Soc. Jpn. 83, 024706 (2014)

[6] S. Iwai, K. Yamamoto, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, H. Nakaya, Y. Kawakami, Y. Yakushi, H. Okamoto, H. Mori, and Y. Nishio, Phys. Rev. Lett. 98, 097402(2007).

[7] Y. Kawakami, T. Fukatsu, Y. Sakurai, H. Unno, H. Itoh, S. Iwai, T. Sasaki, K. Yamamoto, K. Yakushi, and K. Yonemitsu, Phys. Rev. Lett. 105, 246402(2010).

## ダイマーモット系における電荷揺らぎとスピン液体の可能性

石原純夫<sup>A,B</sup>, 中惇<sup>C</sup>, 渡邊努<sup>D</sup>, 那須譲治<sup>E</sup>,

<sup>A</sup>東北大理, <sup>B</sup>JST-CREST, <sup>C</sup>理研 CEMS, <sup>D</sup>千葉工大, <sup>E</sup>東工大院理工,

Possibility of Spin Liquid State and Charge Fluctuation  
in dimer-Mott insulating systems

Sumio Ishihara<sup>A,B</sup>, Makoto Naka<sup>C</sup>, Tsutomu Watanabe<sup>D</sup>, Joji Nasu<sup>E</sup>,

<sup>A</sup>Department of Physics, Tohoku University, <sup>B</sup>JST-CREST

<sup>C</sup>RIKEN CEMS, <sup>D</sup>Chiba Institute of Technology, <sup>E</sup>Tokyo Institute of Technology

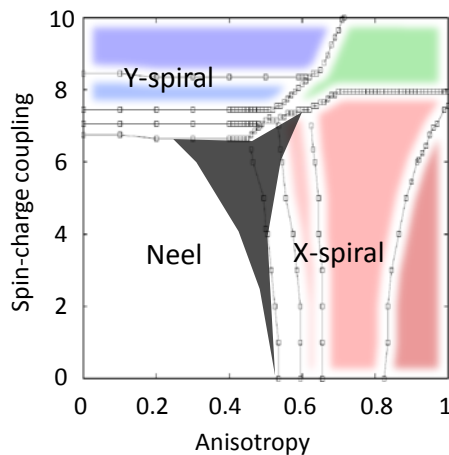
低温までスピンの長距離秩序が生じないスピン液体状態は、有機物質や遷移金属酸化物などの多数の物質で見出されており、その新規な量子状態の可能性から多くの研究者の興味を引いている。特に有機物質においては $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>、 $\beta'$ -

EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ならびに $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub>などの広い物質群で見出されており、その起源と普遍性について解明することが早急の課題として求められている。理論的には三角格子上の(拡張された)ハイゼンベルグ模型やハバード模型に基づいて多くの計算や理論考察がなされてきた。他方、これらの物質のスピン液体相近傍には電荷秩序相や金属相、あるいは誘電率の異常が観測されており、スピン液体状態の出現について広い意味での電荷の揺らぎを取り入れた視点から再考察する必要性が生じている。

上記の背景を踏まえて、本研究では特にダイマーモット系に焦点を当て、ダイマー内電荷揺らぎとスピン状態の相関について調べ、スピン液体状態の可能性について考察した。

ここでは分子ダイマー内の電荷の自由度を考慮した拡張ハバード模型をもとに導出した有効擬スピン模型に基づいた解析を行う。この模型ではスピン自由度と電荷自由度を表現する擬スピンの積として両者の相互作用が取り入れられる。この模型をスピン波近似法により解析し、励起とスピン・モーメントの量子揺らぎによる縮みを求めた。交換相互作用の異方性を調整することでNeel状態から三角格子の一つのボンド方向(x軸)のスパイラル状態へ移行するが、その相境界近傍で、電荷スピン結合によりスピン・モー

メントが消失する領域が出現することを見出した(図の黒色の領域)。これと相補的な解析として、変分モンテカルロ法によりダイマー自由度を取り入れた拡張ハバード模型を解析したので、講演ではこの結果についても触れる予定である。



スピン・電荷擬スピン模型における磁気状態の模式図。



## 有機モットFETにおける相転移挙動

山本浩史<sup>AB</sup>

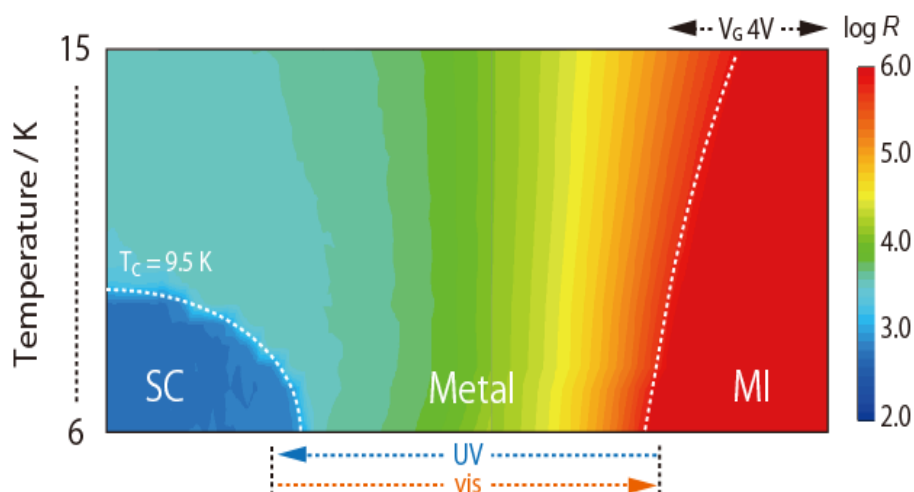
<sup>A</sup>分子科学研究所, <sup>B</sup>理化学研究所

### Phase-transitions observed in organic Mott-FETs

Hiroshi Yamamoto<sup>AB</sup>

<sup>A</sup>AIMS, <sup>B</sup>BRIKEN

有機モット絶縁体は、電荷・スピンおよび様々な分子内/分子間の格子など、豊富な内部自由度が協奏して働く系であり、そこから現れてくる物性もまた非常に興味深い。こうした物性を制御するための外部自由度としては、これまで主に温度と磁場・圧力が用いられてきたが、我々は近年のデバイス工学の発展を取り入れて、バンドフィリグ変調や歪みの効果を新たなパラメータとして加えることにより、これまでとは異なる環境下での電子相挙動解明や、相制御を用いた新機能・新デバイスの提案が可能ではないかと考えて研究を進めている。現在主に扱っているデバイスは $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X ( $\kappa$ -X; X = Cl or Br) をチャンネル材料に用いた有機モット FET (FET = Field Effect Transistor) であり、このようなデバイスでは静電キャリアドーピングによるモット転移を実際に観測することが出来る(PRL **103**, 116801)ほか、ボトムゲート基板の材質を適切に選ぶことにより低温での歪みを調節し、超伝導トランジスタ(Nature Commun.**4**, 2379)を実現することが可能となっている。我々はさらに最近、こうしたトランジスタに連続的な一軸歪みをかけることに成功した(Adv.Mater. **26**, 3490)。一軸歪みは静水圧と同じような効果を有しており、デバイスのパラメータ制御を非常に精細に行うことが出来る。また、光制御型の電気二重層をデバイスに組み込むことによって、光による超伝導転移の制御にも成功したので (図)、本講演にて紹介する。



図：有機超伝導 FET の光による相制御。紫外光照射により、ホールを注入し、ゲート電圧を負側にシフトさせることができる。

## 有機大電流発光素子

坂上知<sup>A</sup>, 丸山健一<sup>A</sup>, 竹延大志<sup>A,B</sup>

<sup>A</sup>早稲田大学 先進理工, <sup>B</sup>早稲田大学 各務記念材料技術研究所

### Extremely High-Current Density in Organic Light-Emitting Devices

Tomo Sakanoue<sup>A</sup>, Kenichi Maruyama<sup>A</sup>, Taishi Takenobu<sup>A,B</sup>

<sup>A</sup>Waseda Univ., <sup>B</sup>Zaiken, Waseda Univ.

有機発光物質における EL 現象は、1953 年に A. Bernanose により初めて見出され、明確な電流励起発光は 1963 年に M. Pope、H. P. Kallmann らによりアントラセン結晶において実現した。その後しばらくは低電圧化と高輝度・長寿命化が大きな課題であったが、1987 年の T. C. Tang らによる薄膜積層構造の実現により劇的な性能向上に成功し、近年では類似構造の素子がスマートフォンにも採用されている。このような有機材料を用いた発光素子における短期間での急速な発展は、素子構造と材料（分子構造）の改善に牽引されており、詳細な物理現象が必ずしも解明されているわけではない。

有機材料では狭いバンド幅により一般的にはフレンケル励起子を形成し、閉じ込め効果による高効率発光と波動関数の重なりによる伝導が競合している。加えて、ジュール熱・電極金属・電荷・励起子間相互作用などにより、発光を担う一重項励起子が失活すると考えられており、伝導特性・電流密度・発光効率が複雑に絡み合っている。特に、 $1 \text{ A/cm}^2$  を超える大電流密度下では発光効率が指数関数的に減少することが知られており、背景の物理が未開拓であるだけでなく、レーザー素子に代表される大電流素子実現は極めて困難であった。我々のグループは、このような状況を明らかにすべく、従来の有機 EL 素子ではなく、新しい発光素子の作製と特性解明を行ってきた。具体的には、electro-static carrier doping により *pn* 接合を実現した発光トランジスタ<sup>1-5</sup> (Light-Emitting Transistor、LET) と electro-chemical carrier doping により *pn* 接合を実現した電気化学発光セル<sup>6</sup> (Light-emitting Electrochemical Cell、LEC) に着目、特に高電流密度下での発光特性を明らかにした。

その結果、驚くべきことに LET・LEC においては有機 EL の限界を大きく超える  $1 \text{ kA/cm}^2$  程度まで発光効率の減少が観測されなかった。両者の決定的な違いは、① doping による低抵抗化およびジュール熱の減少、② 素子構造による電極金属の影響抑制があげられる。つまり、電荷もしくは励起子間相互作用の大きな効果を浮き彫りにし、詳細な現象理解に近づきつつある。

[1] T. Takenobu, et al., Physical Review Letters 100, 066601 (2008).

[2] S. Z. Bisri, T. Takenobu, et al., Advanced Functional Materials 19, 1728-1735 (2009).

[3] S. Z. Bisri, T. Takenobu, et al., Advanced Materials 23, 2753-2758 (2011).

[4] K. Sawabe, T. Takenobu et al., Advanced Materials 24, 6141-6146 (2012).

[5] S. Z. Bisri, T. Takenobu et al., Scientific Reports 2, 985/8 pages (2012).

[6] T. Sakanoue, T. Takenobu et al., Appl. Phys. Lett. 100, 263301 (2012)

## 分子性ディラック電子系へのキャリア注入と量子伝導現象

東邦大理<sup>A</sup>, 理研<sup>B</sup>, 分子研<sup>C</sup>,

A, B 田嶋尚也, A 山内貴弘, A 小澤拓弥, C 須田理行, B 川相義高,

B, C 山本浩史, B 加藤礼三, A 西尾豊, A 梶田晃示

## Quantum Transport Phenomena in Molecular Dirac Fermion Systems

N. Tajima<sup>A, B</sup>, T. Yamauchi<sup>A</sup>, T. Ozawa<sup>A</sup>, M. Suda<sup>C</sup>, Y. Kawasugi<sup>B</sup>,

H. M. Yamamoto<sup>B, C</sup>, R. Kato<sup>B</sup>, Y. Nishio<sup>A</sup> and K. Kajita<sup>A</sup>

<sup>A</sup>Toho Univ., <sup>B</sup>BRIKEN, <sup>C</sup>IMS

近年、環境にやさしい優れた電子機能をもつ新奇物質開発とその基礎的な研究が強く求められている。その中で、有機導体は「ものづくり」としては奥行深い可能性をもつので、多くの研究者は無機物質にはない新しい機能性を示す新規物質創成を期待している。そのような有機導体を舞台に最近の発展は目覚ましい。

その中で我々は、有機導体 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> (図 2) に見られる特異な電気伝導性に着目し、徹底した実験・解析から「質量ゼロの電子 (ディラック電子と言う) をもつゼロギャップ電気伝導体」を世界で初めて 3 次元結晶で発見した。ゼロギャップ電気伝導体としてはグラフェンで大変有名であるが、これはグラファイトを一層だけにした特殊な物質である。3 次元結晶のゼロギャップ伝導体としては $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> が世界で唯一である。

しかしこの系では、フェルミ準位が常にディラック点にあるために、磁場下でゼロモード以外のランダウ準位を観測できていなかった。そのために、ディラック電子系に特徴的なランダウ準位の観測、量子ホール効果の観測が大きな課題の 1 つであった。この物質に適した担体注入法が今まで確立していなかったためである。ところが最近、我々はブレイクスルーを起こし、図 1 のように PEN 基板に薄片試料を固定しただけで正孔注入に成功し、特別なランダウ準位構造に起因した、量子抵抗振動と量子ホール効果の観測に初めて成功した (図 2)。高圧下にある $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> がディラック電子系であることを直接証明する成果である。

重要なことは、この進展により、この系ならではのあるいはグラフェンでは観測困難な興味深い問題点 (物理現象) が幾つか明らかになってきたことである。講演では、界面およびバルクの輸送現象等から、今後この系の物理がどう発展するかなど議論する。

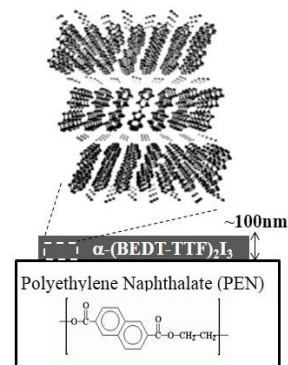


図 1: PEN 基板デバイス

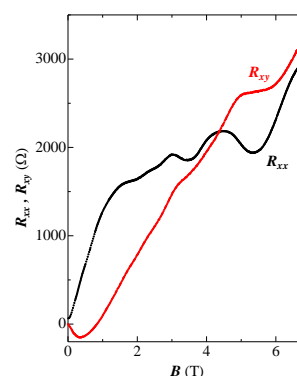


図 2: SdH と量子ホール効果

## 分子性結晶における分子軌道分布の自由度

澤 博

名古屋大学 工学研究科 応用物理

Molecular Orbital Distribution Degrees of Freedom in a Molecular Crystal

Hiroshi Sawa

Department of Applied Physics, Nagoya University

分子性結晶の物性を議論するためには、分子の持つ性質とその配列による分子間の相互作用を明らかにする必要がある、通常はX線構造解析によってその結晶構造を決定するところから始まる。強結合近似の範囲では、分子を一つのサイトとみなしてサイト間の遷移積分、サイト上の電子相関を考慮したモデルで物性を議論する。一方、分子の自身の持つ自由度には、分子の変形、価数、内部振動、スピン分布などがあげられる。環境変化や外場によって分子の配列は変化するが、更に分子の内部自由度が変化することとの相乗効果で単純には予測できない応答を示すこともある。この内部自由度の制御こそが分子性物質における分子設計の指針を与える。我々は、放射光X線を用いた超精密電子密度解析を行うことによって分子性結晶中の分子のフロンティア軌道の分布状態を明らかにして、分子軌道の自由度に迫ろうと試みている。

分子の軌道状態は分子自身の持つ最も重要な性質を反映するため、例えば分子内の結合長、結合角度、振動モードの特定、電気化学的な性質など多角的に精密に測定する必要がある。しかし、結晶中では分子自身は結晶場の中に捉えられており、孤立した分子として扱うことが出来るとは限らない。我々は、静電ポテンシャルを手掛かりにしてこの分子の置かれている環境を考察することで、分子軌道分布の不均化の原因を探ろうと試みている。まだ荒削りではあるが、この分子軌道分布の不均化がどのような条件で顕在化するかについて、いくつかの分子性結晶の系について議論する。

## 光電子分光による分子性導体の研究

石坂香子<sup>A</sup>, 小泉健二<sup>B</sup>, 木須孝之<sup>C</sup>, 辛埴<sup>B</sup>

<sup>A</sup> 東京大学工学系研究科, <sup>B</sup> 東京大学物性研究所, <sup>C</sup> 大阪大学基礎工学研究科

### Investigation of Organic Conductors using Photoemission Spectroscopy

Kyoko Ishizaka<sup>A</sup>, Kenji Koizumi<sup>B</sup>, Takayuki Kiss<sup>C</sup>, Shik Shin<sup>B</sup>

<sup>A</sup> School of Engineering, Univ. of Tokyo, <sup>B</sup> ISSP, Univ. of Tokyo,

<sup>C</sup> School of Engineering Science, Osaka University

光電子分光は高エネルギー（紫外～X線）の光照射による外部光電効果を用いて、物質中の状態密度やフェルミ面、バンド分散といった電子状態を直接的に調べる手法である。近年その高精度化（エネルギー・波数分解能、励起光強度、バルク敏感性、試料冷却性能などの向上）により、固体内や表面の電子物性を明らかにするうえで非常に有力なプローブとなっている。しかしながら、光電子分光は無機物固体においては成功を収めている一方で、分子性試料においては高エネルギー光照射による深刻な劣化の影響が指摘されており、研究が進んでいない経緯がある。

このなかで、近年我々は、比較的エネルギーの低い真空紫外レーザー（6-7 eV）を光源に用いる[1]ことにより、分子性結晶を対象とした高精度の光電子実験に着手している。これまでに擬2次元分子性結晶における角度分解光電子分光（ARPES）に初めて成功し、フェルミ面やバンド分散を第一原理計算と比較し、キャリアの性質やフォノンとの相互作用を議論することが可能となった[2]。そのほか電荷密度波やスピン密度波を示す擬一次元系試料[3]や、強い相関を示す擬二次元系試料などをはじめとする幾つかの測定例を中心に、現状と今後の展望について述べる。

[1] T. Kiss et al., Rev. Sci. Instrum. 79, 023106, (2008)

[2] T. Kiss et al., Nature Commun. 3, 1089-1-6 (2012)

[3] K. Koizumi et al., J.Phys. Soc. Jpn. 82, 2, 025004-1-2 (2013)

## 多バンド系分子性導体

加藤礼三

理化学研究所

### Multi-band Molecular Conductors

Reizo Kato

RIKEN

分子性導体の伝導バンドは、フロンティア分子軌道の一つ (HOMO あるいは LUMO) のみから形成されることが多く、これが電子構造の明快さをもたらしていた。しかし、最近では、複数のバンドがフェルミ準位近傍に位置する「多バンド系分子性導体」の存在が明らかとなり、新しい物性が議論されている。今回は、「多バンド系分子性導体」の観点から、 $M(\text{dmit})_2$  系、 $\pi$ - $d$  系、単一成分分子性金属を整理する。いずれも金属錯体系分子性導体である。

$X[M(\text{dmit})_2]_2$  ( $X$  はモノカチオン、 $M=\text{Pd, Pt}$ ) では、フェルミ準位近傍に、 $M(\text{dmit})_2$  分子の HOMO および LUMO から形成されるバンドが存在し、HOMO バンドと LUMO バンドの逆転が起こり、これが物性の発現において重要な役割を果たしている [1, 2]。また、 $\text{Pt}(\text{dmit})_2$  塩では対カチオンによって、両バンドの位置関係を調整することができる。

$(R_1, R_2\text{-DCNQI})_2\text{Cu}$  ( $R_1, R_2 = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) は、DCNQI の LUMO と Cu の  $d$  軌道が伝導バンドを形成する  $\pi$ - $d$  系である。その中でも、 $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Cu}$  ( $R_1 = R_2 = \text{I}$ ) は、ヨウ素原子を介した鎖間相互作用により、他の DCNQI-Cu 塩とは異なる性格を有する。常圧では金属であるが、加圧によって常圧金属相→絶縁相→高压金属相と相変化する。また、各相境界で、リエントラント的振る舞いが見られる。第一原理バンド計算は、高压金属相では LUMO バンドと  $d$  バンドに加え、HOMO バンドがフェルミ準位を横切るようになり、特異的なフェルミ面が出現することを示す。

単一成分分子性金属を実現するためには、HOMO バンドと LUMO バンドとが重なることが必要である。その観点から、これも多バンド系分子性導体ととらえることができる。HOMO-LUMO ギャップの小さいジチオレン-金属錯体は、単一成分分子性金属を得る上で適した系である。(常圧で) HOMO バンドと LUMO バンド間にギャップが存在する場合は、圧力を印加してギャップを無くすことができるが、この過程で、ディラックコーンが形成される可能性がある。この点に関して、最初の単一成分分子性超伝導体 $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$ を含め[3]、いくつかの例について述べる。

1. R. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**(3), 355 (2014).
2. 加藤、固体物理、**49**(4), 265 (2014).
3. H. Cui et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(21), 7619 (2014).

## 水素結合ユニット型伝導体 $\beta'$ -[H<sub>3</sub>(Cat-EDO-TTF)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>;

### ユニット屈曲を伴う分子配列変化と連動した電子物性のスイッチング機能

吉田順哉<sup>A</sup>, 上田 顕<sup>A</sup>, 中尾朗子<sup>B</sup>, 熊井玲児<sup>C</sup>, 中尾裕則<sup>C</sup>, 村上洋一<sup>C</sup>, 森初果<sup>A</sup>

<sup>A</sup> 東京大学物性研究所, <sup>B</sup> 総合科学研究機構, <sup>C</sup> KEK 物構研 PF/CMRC

## Hydrogen-bonded-unit-type Organic Conductors $\beta'$ -[H<sub>3</sub>(Cat-EDO-TTF)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>; Switching of the Electronic Properties Coupled with Change of Molecular Arrangement Accompanied with Unit Bending

Junya Yoshida<sup>A</sup>, Akira Ueda<sup>A</sup>, Akiko Nakao<sup>B</sup>, Reiji Kumai<sup>C</sup>, Hironori Nakao<sup>C</sup>, Youichi  
Murakami<sup>C</sup>, Hatsumi Mori<sup>A</sup>

<sup>A</sup>ISSP, Univ. of Tokyo, <sup>B</sup>CROSS, <sup>C</sup>KEK

近年、水素結合によるプロトンダイナミクスを電子物性に取り込むことを目的として、水素結合を有した分子性物質の開発に注目が集まっている。我々の研究室では TTF (テトラチアフルバレン) にカテコールが縮環した新規 TTF 誘導体 (Cat-TTF) を用いて、ドナー分子間が [O...H...O] 型の強い水素結合で繋がれたユニット型伝導体の開発をおこなってきた [1]。これまでに、エチレンジチオ基を有する Cat-EDT-TTF 分子 (Fig. 1, X = S) を用いて、単一ユニットからなる水素結合ユニット型伝導体  $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> の合成に成功している [2]。

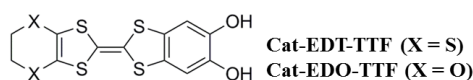


Fig. 1 カテコール縮環型TTFドナー分子

今回、新規水素結合ユニット型伝導体として、エチレンジオキシ基を有する Cat-EDO-TTF 分子 (Fig. 1, X = O) を用いた有機伝導体 [H<sub>3</sub>(Cat-EDO-TTF)<sub>2</sub>]Y (Fig. 2, Y = BF<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) を合成し、結晶構造、伝導性、磁性を調べた。興味深いことに、Y = BF<sub>4</sub> は 210 K 付近で、より安定なスピンシングレット状態の形成をトリガーとして、伝導性のスイッチングおよび水素結合ユニットの屈曲 (180°→147°) を伴う  $\beta'$  から  $\alpha$  型への劇的な分子配列変化を起こす (Fig. 3)。一方で、同形構造の Y = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub> では構造相転移は観測されず、対アニオンの違いによる分子間相互作用の変化と相転移に関係性が存在することが示唆された。

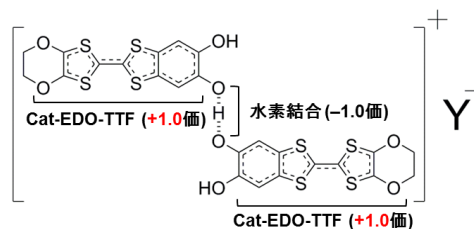


Fig. 2 水素結合ユニット [H<sub>3</sub>(Cat-EDO-TTF)<sub>2</sub>]Y (Y = BF<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>)

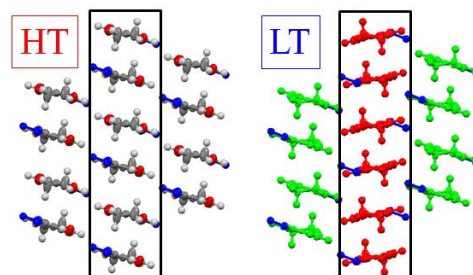


Fig. 3 [H<sub>3</sub>(Cat-EDO-TTF)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> の  $\beta'$  型高温相 (HT) と  $\alpha$  型低温相 (LT) の分子配列

本発表では得られた伝導体の結晶構造と物性について紹介し、Y = BF<sub>4</sub> にみられる特異な相転移や対アニオンの変化が及ぼす水素結合ユニット型伝導体への影響について議論する。

[1] H. Kamo, A. Ueda, T. Isono, K. Takahashi, and H. Mori, *Tetrahedron. Lett.* **53**, 4385, (2012).

[2] T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, K. Kobayashi, Y. Murakami, and H. Mori, *Nat. Commun.*, **4**, 1344 (2013).

## プロトンと $\pi$ 電子の協奏による電子物性スイッチング

上田 顕<sup>A</sup>, 山田翔太<sup>A,B</sup>, 沼尾竜太郎<sup>A</sup>, 畠山あかり<sup>A</sup>, 磯野貴之<sup>A</sup>, 中尾朗子<sup>C</sup>,  
 熊井玲児<sup>D</sup>, 中尾裕則<sup>D</sup>, 村上洋一<sup>D</sup>, 山本 薫<sup>E</sup>, 西尾 豊<sup>B</sup>, 森 初果<sup>A</sup>

<sup>A</sup>東大物性研, <sup>B</sup>東邦大院理, <sup>C</sup>総合科学研究機構, <sup>D</sup>KEK 物構研 PF/CMRC, <sup>D</sup>岡山理大理

### Switching of Electronic Physical Properties

#### by Utilizing Cooperation between Proton and $\pi$ -Electron

Akira Ueda<sup>A</sup>, Shota Yamada<sup>A,B</sup>, Ryutaro Numao<sup>A</sup>, Akari Hatakeyama<sup>A</sup>, Takayuki Isono<sup>A</sup>,  
 Akiko Nakao<sup>C</sup>, Reiji Kumai<sup>D</sup>, Hironori Nakao<sup>D</sup>, Youichi Murakami<sup>D</sup>, Kaoru Yamamoto<sup>E</sup>,  
 Yutaka Nishio<sup>B</sup>, Hatsumi Mori<sup>A</sup>

<sup>A</sup>ISSP, Univ. of Tokyo, <sup>B</sup>Toho Univ., <sup>C</sup>CROSS, <sup>D</sup>KEK, <sup>E</sup>Okayama Univ. of Sci.

プロトンと電子の相関あるいは協奏現象は、生体系における化学反応やエネルギー変換プロセスにおいてよく見られ、化学や生物学の分野において古くから注目を集めてきた。これらの系では、分子間（または分子内）での電子移動がプロトン移動と連動して起こり、これが反応過程の進行にとって本質的に重要な役割を果たしている。

このような研究はこれまで主に溶液状態の系を対象としており、固体中におけるプロトンと電子の協奏現象・機能については未開拓の部分依然数多く残されている。プロトン移動と電子移動を分子性固体中でうまく協奏させることができれば、例えば、下図に示したように、プロトンの熱的な移動（ダイナミクス）に基づく電子物性のスイッチングあるいはコントロールが可能となると考えられる。本発表では、我々が開発したカテコール縮環 TTF 系水素結合型有機伝導体におけるプロトンと $\pi$ 電子の協奏による電子物性スイッチング現象について紹介する。

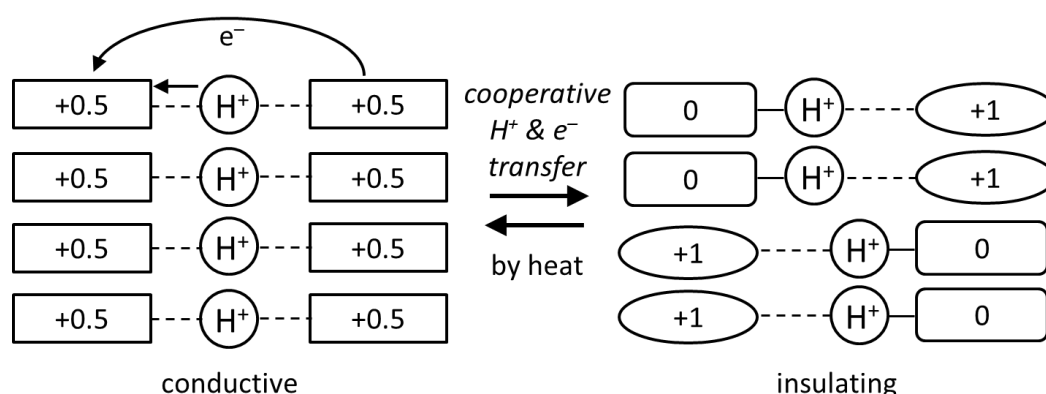


図. 水素結合型 $\pi$ 電子系有機固体中におけるプロトン移動と電子移動の協奏を利用した熱的な導電・絶縁スイッチングの模式図



## プロトンダイナミクスによる電子系への影響

松浦弘泰, 小形正男

東京大学理学系研究科

### Effect on Electronic States due to Proton Dynamics

Hiroyasu Matsuura and Masao Ogata

The University of Tokyo

分子間がプロトンで結合した物質の多くは誘電性を示すことが知られており、古くから研究されている。特に近年、クロコン酸など単一成分結晶による室温強誘電体などが合成され注目を集めている[1]。最近、このような分子性結晶において、分子上に存在するスピン間の相互作用にプロトンダイナミクスが影響を及ぼしていることを示唆する実験が報告されている [2,3]。さらに、遷移金属を含む分子において、その分子間を繋ぐプロトン運動が、遷移金属間の電子移動に影響を与えることが報告されている[4]。しかしながら、プロトンダイナミクスが電子系に与える影響について理論的には十分に研究されていないように思える。

そこで、本研究では、プロトンダイナミクスによる電子系への影響を明らかにするため、分子が作る外場（フォノン場）と結合するプロトン二準位系を考え、その二準位系が電子系に及ぼす影響を議論する。二準位の2つの状態の違いはプロトンの位置の違いに対応している。この状態の違いにより、プロトン上の波動関数(1s軌道など)と周りの分子が構成する波動関数との混成の大きさの変化が現れる。結果として、この効果によりプロトン振動と電子系が相関を持つことになる。本研究では、特に、外場と結合する1つのプロトンに着目し、そのプロトン上を動く電子への二準位振動の効果を数値くりこみ群を用いて解析する。さらに、磁気相関に関するプロトン二準位振動の影響を議論する予定である。

[1] S. Horiuchi et al, : NATURE **463** (2010) 789.

[2] T. Isono et al : Nature Commun. **4** (2013) 1344.

[3] 森初果、上田顕、磯野貴之、固体物理 vol. **49** No. 4 (2014) 3.

[4] M. Tadokoro et al ; Angew. Chem. **119** (2007) 6042.

## ダイマーモット系における電荷自由度と非磁性状態の理論

中惇<sup>A</sup>, 渡邊努<sup>B</sup>, 那須讓治<sup>C</sup>, 石原純夫<sup>D,E</sup>

<sup>A</sup>理研 CEMS, <sup>B</sup>千葉工大, <sup>C</sup>東工大院理工, <sup>D</sup>東北大理, <sup>E</sup>JST-CREST

### Theory of charge degree of freedom and nonmagnetic state in dimer-Mott insulating systems

Makoto Naka<sup>A</sup>, T. Watanabe<sup>B</sup>, J. Nasu<sup>C</sup>, Sumio Ishihara<sup>D,E</sup>

<sup>A</sup>RIKEN CEMS, <sup>B</sup>Chiba Tech., <sup>C</sup>Tokyo Tech., <sup>D</sup>Dept. of Phys. Tohoku Univ., <sup>E</sup>JST-CREST

擬二次元分子性導体  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2\text{(CN)}_3$  は, ET 分子がダイマーを形成し三角格子上に整列した構造を持つ。ダイマー当りホール数が 1 つ存在し, これが各ダイマーの反結合軌道に局在することでモット絶縁体となる。低温(32mK)まで磁気的な長距離秩序を示さず, フラストレーションによるスピン液体の実現が期待されている。近年, この物質が誘電異常を示すことが明らかになった[1]。ダイマー構造を持つ他の物質においても同様の振る舞いが観測されていることから, この誘電異常はダイマー内のホールが分子の一方に局在する電荷の自由度によって生じている可能性が考えられる。これは, 一軌道の系として考察されてきた多くのダイマーモット系の電子状態を多軌道系として再考察する必要があることを意味する。電荷の自由度はダイマー間の交換相互作用を通してスピンの自由度と結合するため, 電荷とスピンが量子的に絡み合うことで磁気秩序を抑制し, 非磁性状態が実現する可能性が考えられる。

上記のことを踏まえ, 本研究では  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2\text{(CN)}_3$  をはじめとしたダイマーモット絶縁体を対象として, ダイマー内の電荷自由度により磁気的な長距離秩序が抑制される可能性を探る。ダイマー内の電荷自由度を考慮した拡張ハバードモデルを出発点として, ダイマー内の電子状態を擬スピンにより表し, ダイマー間の相互作用を摂動として導出した有効擬スピンモデルを用いる[2]。平均場近似を用いて安定なスピン・電荷構造を求め, ここにスピン波近似を適用することでスピン励起・電荷励起・スピン電荷結合励起のエネルギー分散とスピン磁気モーメントの量子的な縮みを計算する。得られた結果を以下にまとめる。スピン自由度と電荷自由度の間の結合がないハイゼンベルグ極限においては, スピン構造が Neel 状態から Spiral 秩序状態に転移する点のごく近傍において磁気モーメントが大きく減少し, ゼロに到達する。ここにスピン電荷結合を導入すると, 磁気モーメントが減少する領域が大きく広がることを明らかにした。磁気モーメントの減少は, スピン電荷結合により低エネルギーのスピン励起の数が増加することによって生じる。これはダイマー内電荷自由度により磁気的な長距離秩序が不安定化することを示唆する結果である。

[1] M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, Y. Uesu and C. Hotta, Phys. Rev. B **82** 125119 (2010).

[2] M. Naka and S. Ishihara, J. Phys. Soc. Jpn. **79** 063707 (2010).

## $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X における長周期ストライプ型電荷揺らぎ

中惇, 妹尾仁嗣

理研 CEMS

## Long-period stripe type charge fluctuation in $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X

Makoto Naka, Hitoshi Seo

RIKEN CEMS

分子性導体  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X は, BEDT-TTF(=ET)分子が異方的三角格子状に配列した構造を持つ層状物質である。ET 分子当りホールが 0.5 個存在し, 長距離クーロン相互作用によってホールが自発的に整列する電荷秩序不安定性を示すが, 三角格子構造に起因する幾何学的フラストレーションのため電荷パターンは一意に決まらない。そのため, 多様な空間構造を持った電荷秩序・電荷揺らぎが出現し, 実際  $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub> においては, 2 つの異なるパターンの電荷揺らぎが共存する[1]。一つは電荷秩序絶縁体で見られる horizontal-stripe 型, もう一方はより長周期の電荷構造であり, これらと最近議論されている電荷ガラス的挙動[2]との関連は興味深い問題である。長周期の電荷相関は複数の  $\theta$  型塩で見つかっており, その安定性と電荷励起を理論的に調べるのが本研究の目的である。

長周期構造の発達には, 長距離クーロン相互作用が重要な役割を果たすことが指摘されており[3], 本研究では, クーロン相互作用を第三近接分子間まで考慮した異方的三角格子上の拡張ハバード模型および spinless fermion 模型に対し, 厳密対角化による電荷構造と電荷励起の解析を行った[4]。既知のように, 最近接サイト間のクーロン相互作用が異方的な場合は stripe 型, 等方的な場合は三角格子に特徴的な 3-fold 型の電荷相関関数が発達する。ここに次近接・第三近接のクーロン相互作用を導入すると, 3-fold 型が強く抑制され, 実験で見られている長周期の電荷相関が発達することが分かった。その電荷構造は vertical-stripe 型と diagonal-stripe 型のハイブリッド構造と解釈でき, 3-fold 型とは本質的に異なる。各状態における光学伝導度スペクトルを調べると, 3-fold 型の場合の電荷ギャップは揺らぎに対してほとんど変化しないのに対し, 長周期の場合は量子揺らぎに影響され電荷ギャップは小さい。実験において光学伝導度には温度低下に伴って電荷ギャップ内のスペクトル強度が発達する様子が観測されており[5], これは長周期構造に起因する低エネルギー電荷励起であると解釈できる。これらから, 長周期電荷相関が発達した状態は“揺らぎやすいストライプ型電荷秩序”への不安定性を示していると考えられる。

[1] M. Watanabe *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2654 (1999).

[2] F. Nad *et al.*, J. Phys.:Condens. Matter. **20**, 485211 (2008); R. Chiba *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 115113 (2008); F. Kagawa *et al.*, Nat. Phys. **9**, 419 (2013).

[3] T. Mori, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 1469 (2003); K. Kuroki, *ibid.* **75**, 014710 (2006).

[4] M. Naka and H. Seo, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 053706 (2014).

[5] K. Hashimoto *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 085107 (2014).

## ダイマー内自由度を有する拡張ハバード模型の電子状態

渡邊努<sup>A</sup>, 阿部峻大<sup>B</sup>, 中惇<sup>C</sup>, 那須譲治<sup>D</sup>, 石原純夫<sup>B,E</sup>

<sup>A</sup>千葉工業大学教育センター, <sup>B</sup>東北大学大学院理学研究科, <sup>C</sup>理化学研究所 CEMS,

<sup>D</sup>東京工業大学大学院理工学研究科, <sup>E</sup>JST-CREST

### Variational Monte Carlo study on an extended Hubbard model with intradimer charge degree of freedom

Tsutomu Watanabe<sup>A</sup>, Takahiro Abe<sup>B</sup>, Makoto Naka<sup>C</sup>, Joji Nasu<sup>D</sup>, Sumio Ishihara<sup>B,E</sup>

<sup>A</sup>Chiba Inst. of Tech., <sup>B</sup>Tohoku Univ., <sup>C</sup>RIKEN CEMS, <sup>D</sup>Tokyo Inst. of Tech.,

<sup>E</sup>JST-CREST

有機層状物質である  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> [ $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>] は常圧下で絶縁体であるが、極低温 (32mK) まで磁性を示さないことが実験で報告されており、スピン液体である可能性が指摘されている[1]。この物質の伝導面では ET 分子の二量体 (ダイマー) が三角格子を形成しており、その幾何学的なフラストレーション効果がスピン液体の実現に寄与していると考えられ、これまで三角格子ダイマー模型を用いた多くの理論が報告されてきた。その一方で、 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> の誘電率が低温下 (30K 付近) でリラクサー的なピーク構造を示すことが、最近の実験により報告された[2]。これはダイマー内に電荷の偏りが生じていることを示唆しており、このようなダイマー内の電荷自由度がこの物質のスピン液体の機構にどのような寄与をもたらすかは、明らかにすべき課題である。

この目的のために、本研究ではダイマー内の2分子間の遷移積分や各分子間の遷移積分、クーロン斥力を考慮した、拡張ハバード模型の解析を行った。この模型を、バンド幅変化による Mott 転移を相関強度によらず評価できる、変分モンテカルロ法を用いて解析を行った。試行波動関数としては、ダイマー内の電荷の偏りにより生じる電子型誘電状態 (電荷秩序) と反強磁性の長距離秩序を平均場近似で仮定した固有ベクトルに、クーロン斥力の効果をもたらす Jastraw 相関因子、さらにはダイマー間のダブロン-ホロン相関因子を作用させた試行波動関数を仮定した。本研究の主な結果は以下の通りである。

- (1) ダイマリゼーションが強いと三角格子ダイマー模型の結果に一致して 120 度構造の反強磁性秩序が安定化するが、ダイマリゼーションが弱いとダイマー間の分極相関が 120 度反強磁性秩序を不安定にし、別の長周期の磁気秩序が安定化する。
- (2) ダイマリゼーションが弱い場合に、電子型誘電状態に相当する電荷秩序がノーマル状態に対して安定化する。

[1] Y. Shimizu et al.: Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 107001

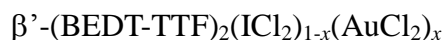
[2] M. A. Jawad et al.: Phys. Rev. B 82 (2010) 125119

## $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>(ICl<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(AuCl<sub>2</sub>)<sub>x</sub> の磁化率と誘電率測定

A 米山直樹, A 黒部貴秀, B 三浦章, B 武井貴弘, B 熊田伸弘, C 佐々木孝彦

A 山梨大学, B 山梨大学クリスタル科学研究センター, C 東北大学金属材料研究所

### Magnetic susceptibility and dielectric constant of



Naoki Yoneyama<sup>A</sup>, Takahide Kurobe<sup>B</sup>, Akira Miura<sup>B</sup>, Takahiro Takei<sup>B</sup>

Nobuhiro Kumada<sup>B</sup>, and Takahiko Sasaki<sup>C</sup>

<sup>A</sup>Univ. of Yamanashi, <sup>B</sup>CCST. Univ. of Yamanashi, <sup>C</sup>IMR, Tohoku Univ.

有機伝導体 $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X (X=ICl<sub>2</sub>, AuCl<sub>2</sub>) はドナー分子BEDT-TTFからなる伝導層とアニオン X からなる絶縁層が交互積層した構造を持つ。ドナー分子は強い二量体 (ダイマー) を形成しており, ダイマー当たり 1 つ存在するホールキャリアが強い電子相関によって局在したダイマーモット絶縁体である。ダイマー上の S=1/2 局在スピンは  $T_N = 22$  K (X=ICl<sub>2</sub> 塩), 28 K (AuCl<sub>2</sub> 塩) で反強磁性相転移を示す。最近, ICl<sub>2</sub> 塩の誘電率において約 150 K 以下でキュリーワイス則的な比誘電率が緩和型の周波数依存性を持つことが報告された<sup>1)</sup>。これはダイマーを構成する二つのドナー分子の間で電荷の揺らぎが存在し, 電気双極子モーメントが誘起していることを示唆する。このように $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X にはそのダイマー上にスピンと電荷の二つの自由度が存在し, 両者の間の相関性は有機マルチフェロイクス物質のモデルケースとしても興味深い。そこで本研究では $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X の ICl<sub>2</sub> 塩と AuCl<sub>2</sub> 塩の混晶試料を育成し, その磁化率と誘電率を調べた。磁化率測定は金研佐々木研究室所有の SQUID 磁束計を用いて c 軸 (磁化容易軸) 方向に 0.5T, 5T の磁場を印加して, 誘電率測定は a\* 軸方向に 500 Hz – 1 MHz の交流電場を印加して行った。Fig. 1(a) に磁化率測定から求めた  $T_N$  の x 依存性, Fig. 1(b) に 500 Hz での誘電率のピーク温度  $T_{\max}$  の x 依存性を示す。 $T_N$  は  $x = 0.5$  付近まで一定で  $x = 1$  に向けて増加する。一方で混晶試料の  $T_{\max}$  は低温側に抑制され,  $x \sim 0.5$  で最小値を取る。 $T_N$  と  $T_{\max}$  の x 依存性は, x の増加に伴う面間方向への実効的な化学圧力の効果と  $x \sim 0.5$  付近で最大となるアニオン置換に起因した乱れの効果で定性的に理解できる。面間方向の一軸圧縮に相当する化学圧力によって  $T_N$  は  $x = 0$  から  $x = 1$  に向けて直線的に増大すると予想されるが, アニオンの乱れが長距離秩序を抑制し x に対し  $T_N$  は下凸の振る舞いを持つと考えられる。一方で  $T_{\max}$  には伝導面内の誘電特性への乱れの影響が顕著に現れていると考えられる。

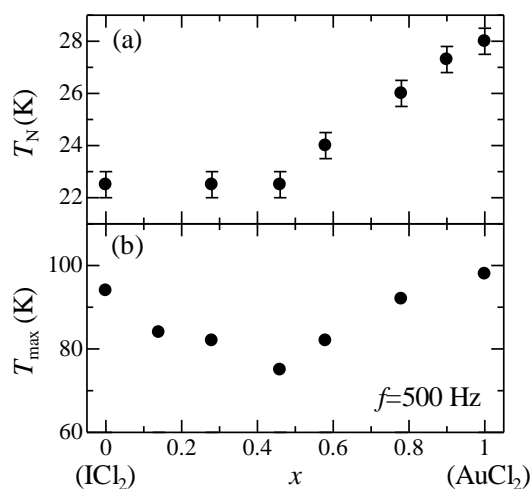


Fig. 1(a)  $T_N$  と (b)  $T_{\max}$  の x 依存性。  
 $T_{\max}$  は  $f=500$  Hz での値。

## 高圧下におけるダイマーモット絶縁体 $\beta'$ -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の光学伝導度スペクトル

橋本顕一郎<sup>A</sup>, 小林亮太<sup>A</sup>, 井口敏<sup>A</sup>, 谷口弘三<sup>B</sup>,  
岡村英一<sup>C</sup>, 森脇太郎<sup>D</sup>, 池本夕佳<sup>D</sup>, 佐々木孝彦<sup>A</sup>

<sup>A</sup>東北大学金属材料研究所, <sup>B</sup>埼玉大学理工学研究科, <sup>C</sup>神戸大学理学研究科, <sup>D</sup>SPRING-8/JASRI

### Optical conductivity spectra of a dimer-Mott insulator $\beta'$ -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ under high pressure

K. Hashimoto<sup>A</sup>, R. Kobayashi<sup>A</sup>, S. Iguchi<sup>A</sup>, H. Taniguchi<sup>B</sup>,  
H. Okamura<sup>C</sup>, T. Moriwaki<sup>D</sup>, Y. Ikemoto<sup>D</sup>, and T. Sasaki<sup>A</sup>

<sup>A</sup>AIMR, Tohoku Univ., <sup>B</sup>Saitama Univ., <sup>C</sup>Kobe Univ., <sup>D</sup>SPRING-8/JASRI

$\beta'$ -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$  は 22 K で反強磁性転移を示す典型的なダイマーモット絶縁体であるが、圧力印加により反強磁性転移温度が 50 K まで上昇し(3-4 GPa)、その後、さらに圧力を印加することで、8 GPa で 14.2 K の超伝導転移を示す。したがって、圧力下における研究により、ダイマーモット絶縁体における電荷とスピン自由度の相関(電荷-スピン交差相関)や反強磁性と超伝導の関係を調べる事が可能である。しかしながら、これまで実験上の制約から圧力下における電荷ダイナミクスの研究報告例はほとんどない。

そこで本研究では $\beta'$ -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$  において、圧力下における光学伝導度測定を高輝度放射光施設 SPRING-8 において行った。図 1(a), (b) に低温 (6 K) における  $\beta'$ -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$  の面内二軸方向( $E \parallel b^*$ ,  $E \parallel c$ )に対する光学伝導度スペクトルを示す。常圧下における  $E \parallel b^*$  での光学伝導度スペクトルにはそれぞれハバードバンド( $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ )とダイマーバンド( $\sim 4500 \text{ cm}^{-1}$ )に対応したブロードな構造が見られ、典型的なダイマーモット絶縁体であることが分かる。一方、 $E \parallel c$  の光学伝導度はエネルギー依存性をほとんど示さず、一次元的な電子構造を反映している。しかし、圧力印加に伴い、 $E \parallel b^*$  で見られた  $4500 \text{ cm}^{-1}$  付近のダイマーバンドは 3 GPa 以上では消失し、かわりに  $2000 \text{ cm}^{-1}$  以下の低エネルギー領域に電子遷移に対応したバンド構造が出現する(図 1(c)-(f))。また  $3000 \text{ cm}^{-1}$  付近のハバードバンドは圧力印加に伴い抑制され、高圧下における光学伝導度スペクトルは  $\beta'$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  と非常によく似ている。これは圧力印加により  $\beta'$ -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$  の電子構造が実効的 1/2 充填バンド系

であるダイマーモット絶縁体から 1/4 充填バンド系へと変化していくためと考えられる。 $\beta'$ 系と同様に BEDT-TTF 分子がダイマーを構成し、圧力印加により超伝導相が出現する  $\kappa$ 系では、金属相(超伝導相)でもダイマーバンドが観測されており、 $\kappa$ 系と  $\beta'$ 系における圧力下での電子相図は質的に異なる可能性がある。また、 $E \parallel c$  では高圧下においてブロードな構造が見られ、電子構造の次元性が一次元から二次元へと変化していることが明らかとなった。

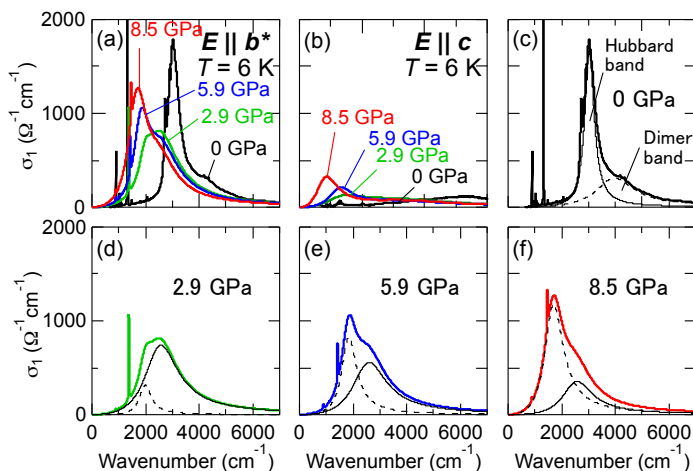


図 1: (a), (b) 圧力下における  $E \parallel b^*$  と  $E \parallel c$  に対する最低温度 (6-8 K)での光学伝導度と(c)-(f)  $E \parallel b^*$ での各圧力における光学伝導度のフィッティング結果.

## フラストレート電荷秩序系における光誘起ダイナミクス

橋本博志<sup>A</sup>, 松枝宏明<sup>B</sup>, 妹尾仁嗣<sup>C</sup>, 石原純夫<sup>A,D</sup>

<sup>A</sup>東北大学物理学専攻, <sup>B</sup>仙台高等専門学校, <sup>C</sup>理化学研究所, <sup>D</sup>JST-CREST

### Photo-induced dynamics in frustrated charge ordered systems

Hiroshi Hashimoto<sup>A</sup>, Hiroaki Matsueda<sup>B</sup>, Hitoshi Seo<sup>C</sup>, Sumio Ishihara<sup>A,D</sup>

<sup>A</sup>Dept. of Phys., Tohoku Univ., <sup>B</sup>Sendai NCT, <sup>C</sup>RIKEN, <sup>D</sup>JST-CREST

電子が自発的に整列する電荷秩序状態は有機物質や遷移金属酸化物、重い電子系物質など多数の物質群において観測されている。電荷移動型錯体  $ET_2X$  ( $ET=BEDT\cdot TTF$ ) は三角格子構造に起因した幾何学的フラストレーションを有することが多く、非ストライプ型の電荷秩序を含む多数の電荷秩序パターンが強く競合した状況がみられる[1]。一方で近年、ポンプ・プローブ分光法を用いた非平衡状態の研究が盛んに行われており、強い電子相関による競合、協奏関係は、平衡状態における新奇な物性現象を引き起こすのみならず、光照射による超伝導転移や平衡状態では実現しない隠れた相の発現の起源として注目を集めている。これまで電荷秩序を示す分子性物質では秩序融解を伴う光誘起絶縁体金属転移に代表される多彩な現象が観測されている[2]。また最近のレーザー技術の進歩に伴い、短パルス X 線、電子線を用いた分光、回折実験が可能になっており、非平衡状態における電子構造変化が現代的な視点から再注目されている。

我々は電荷秩序系における光誘起ダイナミクスへのフラストレーション効果、相競合の影響を調べることを目的に、厳密対角化法を用いて 2 次元三角格子スピンレスフェルミオンモデルにおける実時間ダイナミクス計算を行った。平衡状態では、**horizontal**, **3-fold**, **vertical** の 3 つの異なる電荷秩序状態が実現するが[3]、それぞれ光照射による電荷相関関数の時間変化を見た。**horizontal** 電荷秩序状態への光照射においては、**horizontal** 型の電荷相関の減少と共に **3-fold** 電荷相関の顕著な増大が見られた。一方で、**3-fold**, **vertical** 電荷秩序状態への光照射の場合には、それぞれの電荷相関の減少のみが見られ、その他の相関の顕著な増大は見られなかった。**horizontal** 電荷秩序状態での結果は光誘起 **3-fold** 電荷秩序転移を、**3-fold**, **vertical** 電荷秩序状態での結果は光誘起電荷秩序融解を示唆しており、光励起による転移が不可逆であることを表している。発表では、時間発展計算結果の詳細と共に光励起状態におけるフラストレーション効果について議論する予定である。

#### Reference

- [1] H. Seo, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 051009 (2006)
- [2] S. Iwai, Crystals **2**, 301 (2012)
- [3] C. Hotta, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 123704 (2006)

## $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>TlZn(SCN)<sub>4</sub>における電荷ガラス的低周波ダイナミクス

佐々木智, 井口敏, 工藤純, 黒子めぐみ, 佐々木孝彦

東北大学金属材料研究所

Low-frequency glassy charge dynamics in  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>TlZn(SCN)<sub>4</sub>

S. Sasaki, S. Iguchi, J. Kudo, M. Kurosu, and T. Sasaki

IMR, Tohoku Univ.

$\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>XはBEDT-TTF分子が異方的三角格子状に配列した構造を持つ準2次元層状化合物である。この系においては電子間クーロン斥力による電荷秩序絶縁体状態が実現し、多くの物質が水平型のストライプ電荷秩序を基底状態として持っている。一方で、 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub>や、急冷状態での $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub>においては電気抵抗のエージング現象や抵抗ノイズ測定、X線散漫散乱の結果等から電荷のガラス的な挙動が報告されている[1, 2]。この電荷ガラス状態は異なる空間構造を持った電荷秩序・電荷揺らぎの共存/競合によるものと考えられており、三角格子構造に起因した電荷フラストレーションの効果として多くの興味を集めている。

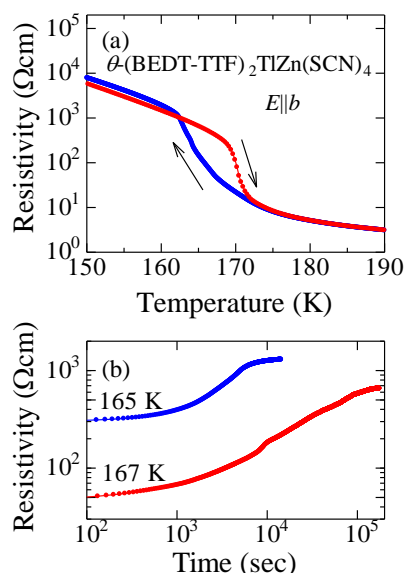
同じく $\theta$ 型の分子配列を持っている $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>TlZn(SCN)<sub>4</sub>は165 K付近で多くの $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Xと同様に電荷秩序転移を起こすが、この際の電荷秩序パターンは他の物質とは異なり、対角型のストライプ電荷秩序であることが知られている[3]。そのため、RbZn塩、CsZn塩とは性質の異なる電荷秩序間共存/競合が期待できる。今回我々は、この物質において電気抵抗のエージング現象を観測し、この物質が電荷秩序転移温度付近で電荷ガラス的な挙動を示すことを見出したので報告する。

図1(a)は今回測定を行った試料の電気抵抗率の温度依存性である。160-170 K付近で温度ヒステリシスを伴った電気抵抗の急激な変化が観測され、電荷秩序転移が起こっていることが示唆される。図1(b)はこの温度ヒステリシス内で温度を一定に保った際の電気抵抗の時間変化を示したものである。165 K, 167 K共に、10<sup>3</sup>-10<sup>5</sup> 秒程度の緩和時間を持った遅い電荷ダイナミクスが観測されている。緩和時間の温度依存性については今後解析を進めるつもりである。また、抵抗ノイズ測定による緩和時間の観測も合わせて進めている。

### 参考文献

- [1]F. Kagawa, et al., Nature Physics **9**, 419 (2013).
- [2]T. Sato et al., Phys. Rev. B **89**, 121102 (2014).
- [3]K. Suzuki, et al., Phys. Rev. B **69**, 085114 (2004).

図 1





## 配向制御による導電性高分子 PEDOT/PSS 膜の高電気伝導化

本間優太, Milena A. Guziak, 西寄照和<sup>A</sup>, 増永啓康<sup>B</sup>, 藤原明比古<sup>B</sup>, 佐々木孝彦  
低温電子物性学研究部門, 九産大工<sup>A</sup>, JASRI/SPring-8<sup>B</sup>

### Improvement of Electrical Conductivity of Conductive Polymer PEDOT/PSS Film by Orientation Control

Y. Honma, M. A. Guziak, T. Nishizaki<sup>A</sup>, H. Masunaga<sup>B</sup>, A. Fujiwara<sup>B</sup>, and T. Sasaki

Low Temperature Condensed State Physics Division, Kyushu Sangyo Univ.<sup>A</sup>, JASRI/SPring-8<sup>B</sup>

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate)(PEDOT/PSS)は最も成功した導電性高分子の一つであり, 高い導電性や可視光透過性, 優れた耐熱性と安定性, 水分散性等を有することから, 帯電防止材や固体電解コンデンサ, 有機 EL のホール注入層などに幅広く用いられている. レアメタルを用いた透明電極材料である酸化インジウムスズ(ITO)の代替として有力な候補物質であり, さらなる導電性向上を目指した研究が精力的に進められている. これまで, PEDOT/PSS 水分散液へのエチレングリコール(EG)等の溶媒を添加した成膜や, 膜を溶媒に浸漬し加熱乾燥する処理により, 導電性が劇的に向上することが知られている[1]. この変化は, PEDOT/PSS コアシェル構造のコア部にある PEDOT ナノ結晶の結晶性の向上によることが, 最近行われた放射光を利用した構造解析から明らかとなった[2]. また, 膜面内で PEDOT ナノ結晶はランダムに配向していることが示唆されている. そこで, 本研究では PEDOT ナノ結晶の配向制御手法を確立し, 導電性の高い固体膜の作製を試みた.

これまで, 低分子有機半導体単結晶膜の作製手法として, 溶液保持構造を用いて一方向から結晶を析出する塗布結晶化法が用いられている[3]. この手法を基に, 溶液保持構造付の基板を用いて PEDOT/PSS 膜を一方向から析出する一方向性析出法(Unidirectional deposition method(UDM))を開発した. PEDOT/PSS 水分散液は Heraeus 社製の PH1000 を使用し, 質量比 3% の EG を添加して UDM により配向膜を作製した. また, 比較のため同様の条件でキャスト法により無配向膜を作製した. SPring-8 のビームライン BL40B2 を使用し, X線広角回折法により配向性の評価を行い, 電気抵抗の温度依存性測定と紫外可視近赤外域における偏光反射率測定により, 異方的特性の評価を行った.

図 1 に配向膜と無配向膜の電気抵抗の温度依存性の測定結果を示す. 配向膜において, PEDOT 鎖方向が積層方向に対し低い電気抵抗率を示しており, 無配向膜はその中間の値を示した. 低温において弱い  $T^{-1/2}$  依存性を示しており, 弱局在として電気伝導機構が説明された. 発表では, 配向構造の詳細と輸送特性の相関について議論する.

#### 参考文献

- [1] Y. H. Kim *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 1076 (2011).
- [2] T. Takano *et al.*, *Macromolecules*, **45**, 3859 (2012).
- [3] T. Uemura *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **2**, 111501 (2009).

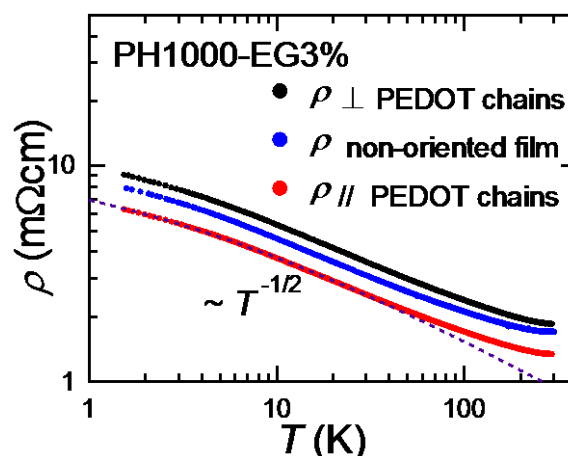


図 1 配向膜と無配向膜の電気抵抗の温度依存性. 破線はフィッティングを表す.

## 分子性導体 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br のモット転移に対する乱れの効果

齊藤みく<sup>A</sup>, 原口智樹<sup>A</sup>, 米山直樹<sup>B</sup>, 佐々木孝彦<sup>A</sup>

<sup>A</sup>東北大学金属材料研究所, <sup>B</sup>山梨大医工

Disorder effect on Mott transition in the organic conductor  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br

Miku Saito<sup>A</sup>, Tomoki Haraguchi<sup>A</sup>, Naoki Yoneyama<sup>B</sup>, Takahiko Sasaki<sup>A</sup>

<sup>A</sup>IMR, Tohoku Univ., <sup>B</sup>Univ of Yamanashi

金属-絶縁体転移の代表例としてモット転移とアンダーソン局在による絶縁体化がある。モット転移は電子間のクーロン相互作用によって引き起こされる金属-絶縁体転移である。一方で、アンダーソン局在による絶縁体化は金属に乱れが導入されることで起こる。これまでの研究でそれぞれの背景となる物理について多くのことが分かってきたが、乱れとクーロン相互作用両者が顔を出すモット-アンダーソン転移についてはまだ十分に理解されていない。そこでモット転移物質群である  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Y (Y:ハロゲン原子) にエックス線を照射し乱れを導入することでモット-アンダーソン転移について調べている。先行研究でモット転移点に対して金属側の  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br と絶縁体側の  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl にエックス線を照射し乱れを導入した場合の金属-絶縁体転移が調べられている[1]。金属側では乱れによって電気抵抗率が増加していくのに対し、モット絶縁体側では減少していく。この異なる振る舞いの境界と予想されるモット転移近傍での乱れの効果はまだ検証されていない。そこで本研究では BEDT-TTF 分子中の水素を重水素化することによる負の圧力効果に注目し、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br を一部重水素置換した  $\kappa$ -[(h-BEDT-TTF)<sub>1-x</sub>(d-BEDT-TTF)<sub>x</sub>]<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br を用いることによりバンド幅を変化させてモット転移点近傍における乱れの効果を調べることが可能にした。エックス線照射により乱れを導入し、電気抵抗を測定することによりモット転移近傍でのモット-アンダー

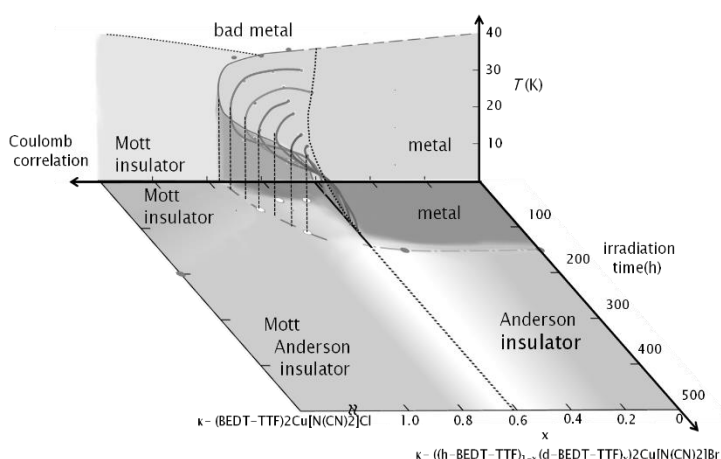


図1 金属-モット絶縁体-アンダーソン絶縁体相図

ソン転移について検証した。その結果、金属-モット絶縁体の相境界は乱れによって金属領域が小さくなるように変化することがわかった。また110時間以上の照射では一次転移が観測されない。これは金属が強相関アンダーソン絶縁体に、モット絶縁体がモット-アンダーソン絶縁体に変化することによって考えられる。

[1] “強相関電子系分子導体のモットアンダーソン転移”, 佐々木孝彦, 日本物理学会誌 67, 504 (2012)

## 準一次元強相関電子系有機導体(BPDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>の赤外分光測定

小林亮太<sup>A</sup>, 橋本顕一郎<sup>A</sup>, 米山直樹<sup>B</sup>, 谷口弘三<sup>C</sup>, 佐々木孝彦<sup>A</sup>

<sup>A</sup>東北大学金属材料研究所, <sup>B</sup>山梨大学, <sup>C</sup>埼玉大学

### Infrared spectroscopy of quasi-one-dimensional strongly-correlated organic conductor (BPDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>

Ryota Kobayashi<sup>A</sup>, Kenichiro Hashimoto<sup>A</sup>, Naoki Yoneyama<sup>B</sup>, Hiromi Taniguchi<sup>C</sup>,  
Takahiko Sasaki<sup>A</sup>

<sup>A</sup>AIMR, Tohoku Univ., <sup>B</sup>Univ. of Yamanashi, <sup>C</sup>Saitama Univ.

分子性有機化合物(BPDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>には、 $\alpha$ 型、 $\alpha'$ 型と呼ばれる二種類の結晶多形があることが知られている[1]。二種類の結晶はどちらも擬一次元 1/4-filling 系であり、室温で絶縁体である。X線構造解析の結果から結晶中の BPDT-TTF 分子の軌道の重なりを計算すると、 $\alpha'$ 型塩ではとくに軌道の重なりが強い 2 分子が二量体を形成しているとみなせるのに対して、 $\alpha$ 型塩では軌道の重なりがほぼ一様であることが分かった。このことから、 $\alpha'$ 型塩は実効的に 1/2-filling 系とみなすことができ、オンサイトクーロン斥力を避けるために電子が局在するダイマーモット絶縁体となる。一方で $\alpha$ 型塩は長距離クーロン斥力によって電子が互いに避けあうことによる電荷秩序絶縁体であると予想される。

図 1 に、(BPDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>の $\alpha$ 型塩と $\alpha'$ 型塩それぞれの分子積層方向(c軸)の光学伝導度スペクトルを示す。 $\alpha'$ 型塩の光学スペクトル(図 1(a))には、およそ 1000 - 5000 cm<sup>-1</sup>の領域にブロードなピークが観測される。このブロードなピークは、二量体の結合軌道から反結合軌道への励起と、隣の二量体への電子の移動による励起に対応するふたつのピーク構造の重ね合わせでよく説明される。

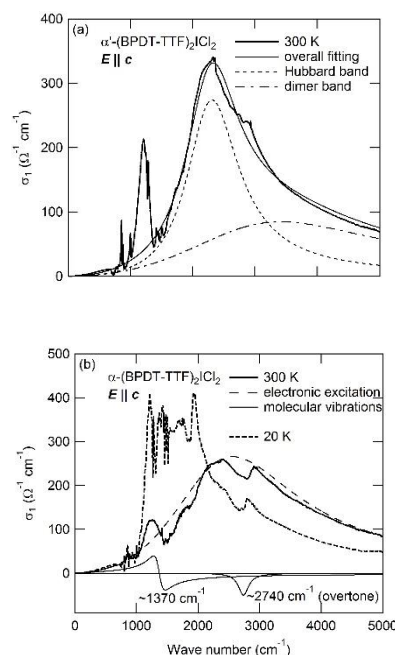
一方、室温の $\alpha$ 型塩の光学スペクトル(図 1(b))では、1000 - 5000 cm<sup>-1</sup>の領域に電子遷移によるブロードなピークが観測される。さらに~2740 cm<sup>-1</sup>に特徴的なディップ構造が見られる。このディップ構造は、電荷不均化によって分子振動のポテンシャルが非対称になり~1370 cm<sup>-1</sup>の分子振動の倍音が現れたものであると考えられる。また低温では、 $\alpha$ 型塩の電子遷移のピークは非対称な形になり、ピーク位置が低エネルギー側にシフトする。一次元電荷秩序系ではドメイン壁が実効的な分数電荷として振舞うような素励起が提案されており、理論計算による光学スペクトルは、 $\alpha$ 型塩の電子遷移ピークの温度依存性をよく説明する[2],[3]。

以上の結果から、本研究では結晶中の分子配列のわずかな違いにより、 $\alpha'$ -(BPDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>ではダイマーモット絶縁体状態が実現され、 $\alpha$ -(BPDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>は電荷秩序絶縁体状態となっていることを明らかにした。

[1]R.P.Shibaeva *et al.*, Sov. Phys. Crystallogr., **33**, 685 (1988)

[2]M. Mayr and P. Horsch, Phys. Rev. B, **73**, 195103 (2006)

[3]S. Fratini and G. Rastelli, Phys. Rev. B, **75**, 195103 (2007)



## ダイマーモット絶縁体 $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ における 光誘起相転移とテラヘルツ応答

伊藤桂介<sup>A</sup>, 伊藤弘毅<sup>A,B</sup>, 齋藤伸吾<sup>C</sup>, 米山直樹<sup>D</sup>, 佐々木孝彦<sup>D,B</sup>, 石原純夫<sup>A</sup>, 岩井伸一郎<sup>A,B</sup>

<sup>A</sup> 東北大院理, <sup>B</sup>JST-CREST, <sup>C</sup>情通機構, <sup>D</sup> 東北大金研

Terahertz response of photo-induced phase transition in  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$

Keisuke Itoh<sup>A</sup>, Hirotake Itoh<sup>A,B</sup>, Shingo Saito<sup>C</sup>, Naoki Yoneyama<sup>D</sup>,

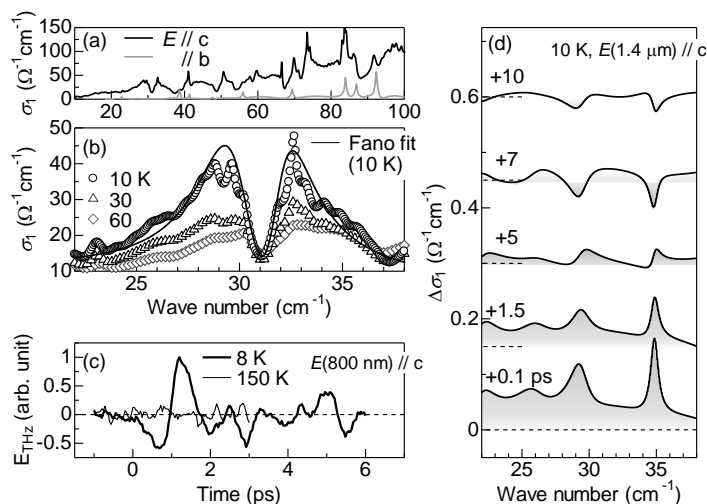
Takahiko Sasaki<sup>D,B</sup>, Sumio Ishihara<sup>A</sup>, Shinichiro Iwai<sup>A,B</sup>

<sup>A</sup>Tohoku Univ., <sup>B</sup>JST-CREST, <sup>C</sup>NICT, <sup>D</sup>IMR

$\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  (以下 $\kappa$ -CN) において特異な誘電応答が観測され[1]、ダイマー内の電荷不均化に起因する“電子型誘電性”の可能性が指摘されている。X線構造解析、赤外/ラマン分光、NMRでは明確な異常が観測されないことから、電荷の偏りは時間的・空間的に揺らいだ分極クラスター(短距離秩序)として存在することが示唆されている。我々はテラヘルツ (THz) 分光を用い、電荷の揺らぎによる電荷や格子の特異なダイナミクスや、 $\kappa$ -CN特有の光誘起相転移について報告してきた[2]。今回はこれらの結果に加え、空間反転対称性の破れを直接検出できる THz 発生実験の結果も併せて発表する。

THz 光学伝導度スペクトルを図(a)に示す。c軸偏光 $\sim 30$  cm $^{-1}$ の領域に、低温で顕著に増大するブロードなピークが観測された(図(b))。偏光依存性や低周波誘電応答の温度依存性との比較から、この構造は分極クラスター内の電荷の集団励起によるものと考えられる。なお中央のディップ構造は、格子振動とのファノ干渉(黒線はフィッティング)によるものである。また図(c)に、フェムト秒パルス(波長 800 nm、パルス幅 25 fs)照射によって $\kappa$ -CNから放射された THz 波の電場波形を示す。低温・無電場下(ZFC)にて明確な THz 波の発生が確認され、自発分極の存在が強く示唆される。最後に、近赤外光励起により観測された光学伝導度スペクトルの過渡変化を図(d)に示す。励起直後(0.1 ps後)に、分極クラスターの集団励起に対応するスペクトル強度が増大しており、光励起による分極クラスターの成長を示している。

これらの結果から、誘電異常を示す三角格子ダイマーモット絶縁体 $\kappa$ -CNの THz 光学応答について議論する。



図(a)テラヘルツ光学伝導度スペクトル、(b)c軸偏光 $\sim 30$  cm $^{-1}$ の集団励起、(c)フェムト秒パルス照射により発生した THz 波形、(d)光励起(1.4  $\mu$ m)に伴う集団励起の増強。

[1] Abdel-Jawad, Terasaki, Sasaki *et al.*, PRB **82**, 125119 (2010).

[2] Itoh, Ishihara, Sasaki, Iwai *et al.*, PRL **110**, 106401 (2013); PRB **88**, 125101(2013).