

物性研短期研究会「 π 電子系物性科学の最前線」

2016年8月8-10日 物性研大講義室@ 東大柏キャンパス

【口頭発表】8月8日(月)				
	座長	澤 博	名大院工	
13:00	所長挨拶	瀧川 仁、	物性研	はじめに
[強相関・量子スピン液体・不均一系]				
13:10	PL1	佐々木孝彦	東北大金研	分子性物質に発現する本質的不均一電子状態が生み出す物性
13:40	IN1	加藤 礼三	理研	2-バンド系分子性導体におけるスピン液体相と周辺電子相
14:05	IN2	伊藤 哲明	東理大	ランダムネス下特異Mott転移、三角格子特異超伝導、反転対称の破れた系における電流誘起磁性
14:30	IN3	堀田 知佐	東大総合文化	三角格子系の磁化率の問題
14:55	IN4	齋藤 軍治	名城大	有機スピンフラスト系の物質設計(ET, EOET, C60)
15:20	Coffee Break			
[量子スピン液体・フラストレーション・光物性・ディラック電子]				
	座長	堀田 知佐	東大総合文化	
15:30	IN5	広井 善二	物性研	無機化学系のフラストレーション物質探索の現状
15:55	IN6	那須 謙治	東工大	量子スピン液体の有限温度ダイナミクスと分数励起
16:20	IN7	川村 光	阪大院理	フラストレーションと不均一性が生成する「量子スピン液体」
16:45	IN8	岩井 伸一郎	東北大院理	光の瞬時強電磁場が拓く超高速光物性
17:10	IN9	小形 正男	東大院理	有機ディラック電子系の電荷秩序とディラック電子への電子相関の効果
8月9日(火)				
[電界効果、ディラック電子]				
	座長	森 健彦	東工大	
9:00	PL2	山本 浩史	分子研	強相関有機トランジスタにおける界面相転移
9:30	IN10	田嶋 尚也	東邦大	分子性ディラック電子系におけるクーロン相互作用とベリー位相の異常
9:55	IN11	長田 俊人	物性研	基板上有機ディラック電子系の電子状態と磁場中バレー分裂
10:20	Coffee Break			
[d- π 系・電荷不均一系]				
10:30	IN12	宇治 進也	物材機構	低次元有機超伝導体の強磁場電子相
10:55	IN13	西尾 豊	東邦大理	λ, κ -BETS ₂ FeX ₄ の相転移
11:20	IN14	高木 里奈	理研	単一分子性導体[M(tmdt) ₂]における強い電子相関
11:45	IN15	前田 京剛	東大総合文化	分子性物質と他の物質の電荷ダイナミクスやガラス状態の比較
12:10	IN16	東 正樹	東工大	ビスマス・鉛ペロブスカイトの系統的な電荷分布変化
12:35	lunch			
[電荷秩序/不均一系]				
	座長	小林晃人	名大院理	
13:35	PL3	賀川 史敬	理研	急冷を基軸とした電子物性研究と展望
14:05	IN17	妹尾 仁嗣	理研	ET系の電荷秩序と揺らぎ: θ 型と κ 型
14:30	IN18	鹿野田 一司	東大院工	電子結晶成長と遍歴電子の動的不均一
14:55	IN19	寺崎 一郎	名大院理	ダイマーモット絶縁体とトライマーモット絶縁体の電荷秩序
15:20	Coffee Break			
[物質開発・超伝導]				
15:30	IN20	矢持 秀起	京大院理	陰イオン部位を持つTTF誘導体を用いた電荷秩序錯体の作製
15:55	IN21	川本 正	東工大	電荷秩序層をもつ層状有機超伝導体の構造と電子物性
16:20	IN22	陰山 洋	京大院工	複合アニオン化合物の創製と新機能
16:45	Poster懇親会			
8月10日(水)				
[水素系・誘電体]				
	座長	山下 穰	物性研	
9:00	IN23	上田 顕	物性研	水素結合- π 電子系連動型有機伝導体の開発研究の最近の進展
9:25	IN24	橋本 顕一郎	東北大金研	プロトン- π 電子相関系有機導体 κ -H ₃ (Cat-EDT-TTF) ₂ における量子常誘電
9:50	IN25	下澤 雅明	物性研	量子スピン液体候補物質 κ -H ₃ (Cat-EDT-TTF) ₂ の熱輸送測定
10:15	IN26	石原 純夫	東北大院理	低次元性分子性導体における電荷自由度と過渡ダイナミクス
10:40	IN27	原田 潤	北大院理	柔粘性イオン結晶の示す特異な強誘電性
11:05	Coffee Break			
[光誘起・光物性]				
11:15	IN28	岡本 博	東大院新領域	テラヘルツ強電場パルスによる電荷制御と相転移
11:40	IN29	岸田 英夫	名大院工	有機三角格子系の光学伝導度とラマン散乱
12:05	IN30	内藤 俊雄	愛媛大院理	光照射でスピン分布を操れる錯体分子
12:30	Lunch			
[光プローブ・物質開発・超伝導・まとめ]				
	座長	森 初果	物性研	
13:30	IN31	堤 潤也	産総研	分子デバイスにおける電荷キャリアの光プローブ
13:55	IN32	山田 順一	兵庫県大	キラル体とラセミ体のドナー分子を用いた分子性導体の電子相関制御
14:20	IN33	白旗 崇	愛媛大院工	酸素官能基を導入した電子供与体を成分とする新規分子性導体の開発
14:45	IN34	井原 慶彦	北大院理	¹³ C NMR分光法による電荷秩序を持つ有機超伝導体の研究
15:10		福山 秀敏	東理大	この分野を概観して(仮)
		佐々木孝彦	東北大金研	終わりに

PL: 25+5分、 IN: 20+5分

分子性物質に発現する本質的不均一電子状態が生み出す物性

佐々木孝彦（東北大金研）

1980年代から現在に至る分子性導体の研究—パイ電子系物性研究—においては、分子軌道概念による単純明快な電子構造と欠陥・不純物が少ない清浄な結晶試料を舞台とした「美しく」「わかりやすい」電子物性研究が大きな成功を収めてきた。超伝導、フェルミオロジ—研究からディラック電子状態、量子スピン液体、強誘電性、モット絶縁体、電荷秩序状態などに至るエキゾチックな物性がパイ電子系において（も？）、次々と実験的に見出され、理論・計算研究との良い連携により理解が進み、今後とも着実に発展するであろう。これら物性を生み出す物質も、単一成分分子性導体、有機強誘電体をはじめ多様な物質群が開発されてきた。このような研究領域の「進化」の過程で、十分に「深化」しきれなかった重要な研究課題が残されていると考えている。きれいでやわらかい分子格子の上に発現するマクロな大きさと遅い時間スケールを有する不均一な電子状態と外場印加により生ずる巨視的巨応答である。具体的な例として、**K-TCNQ**に発現する大きな非線形伝導・負性抵抗状態でのマクロサイズの縞状構造（巨視的相分離）の発現[1]や θ -**(BEDT-TTF)₂MM'(SCN)₄**の非線形伝導と電流振動現象—有機サイリスター—[2]などである。これらは、ミクロな背景としての電荷、スピン、軌道、分子変形、格子変調等の多様な自由度間の相互作用の競合とマクロな外場印加による非平衡状態、非線形状態が結びついた本質的な電子系の散逸構造—時間空間的な非一様性—に起因すると考えられる。本研究会で扱う一見多岐にわたる各主題—ミクロ電荷不均化とマクロ誘電性、電荷ガラスと長時間緩和、電子秩序（電荷、スピン）のフラストレーションやゆらぎと不均一性、局所的分子構造ダイナミクス、光誘起状態など—も、時間空間的非一様性が深く関係している。このような多様な物性も、ミクロ起源から中間階層を経て巨視的応答に渡るマルチスケール性や非線形・非平衡・非一様の視点からアプローチすることで体系化できれば、これまでの電子物性研究に新しい概念を付与できると期待できる。

[1] R. Kumai *et al.*, *Science* **284**, 1645 (1999). [2] F. Sawano *et al.*, *Nature* **437**, 522 (2005).

2-バンド系分子性導体におけるスピン液体相と周辺電子相

加藤 礼三 (理研)

金属ジチオレン錯体は、同一分子の HOMO と LUMO の各々に由来するエネルギーバンドが共にフェルミ準位近傍に位置する 2-バンド系分子性導体を構築することが可能で、この特徴に由来する多様な電子物性を示す。特に、三角格子を有するモット絶縁体 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ では量子スピン液体相が形成される。この量子スピン液体相の周辺には、反強磁性相、電荷分離相、Valence bond 秩序相等が存在し競合している。これらの周辺電子相の性格を明らかにすることによって、量子スピン液体相の本質が浮かび上がってくることが期待できる。例えば、量子スピン液体相との境界付近の反強磁性相は、磁気異方性を示さない、スピフロップ転移的振舞いが無い、キュリー則に従う常磁性的な磁気成分（フリースピン）の濃度が急激に増大する等の異常な性格を示す[1]。また、反強磁性相では、分子内電荷秩序の可能性が $^{13}\text{C-NMR}$ から指摘されている[2]。

本講演では、多様な電子物性を支配する要因（フラストレーション、電子相関、二量化、スピン軌道相互作用等）の解析と化学的・物理的制御について議論する。

[1] 上田、崔、山本、加藤、日本物理学会秋季大会 9pAG-5 (2014)

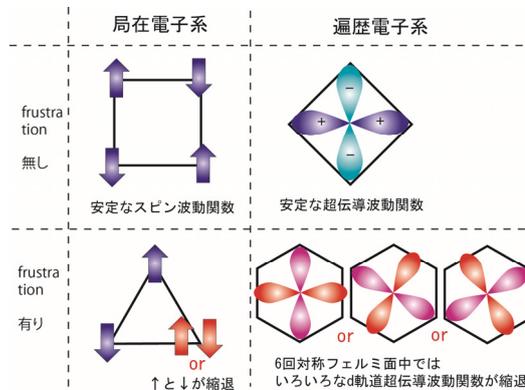
[2] 藤山、上田、加藤、日本物理学会秋季大会 18aAH-12 (2015)

ランダムネス下特異 Mott 転移、三角格子特異超伝導、反転対称の破れた系における電流誘起磁性

伊藤哲明（東京理科大学）

1. 三角格子特異超伝導

強相間超伝導では一般に非 s 波の波動関数を実現し、基本形は d 波となることが知られている。しかしながら三角格子系では、スピン系の議論と同様、安定な d 波はせず、複数の状態の縮退が生じる。従って、縮退した状態間の線形結合で表される d+id カイラル超伝導や、f 波トリプレット超伝導等の特異波動関数の実現が生じる可能性があるはずである。この点を念頭に置きながら、三角格子系 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の圧力下超伝導状態における ^{13}C -NMR 測定を行い、超伝導波動関数構造の追求を行った。結果、 T_c 以下でナイトシフトが減少を示さず、トリプレット波動関数を実現している兆候が現在見出されつつある。



2. 反転対称の破れた系における電流誘起磁性

ブロッホ電子に対し、スピン軌道相互作用は、軌道運動に対する有効磁場（ベリー曲率）を与えることが現在盛んに議論されている。一方、反転対称の破れた系においては、スピン軌道相互作用は上記に加え、「スピンに対する有効磁場」も与え、バンドがスピン分裂することとなる。このスピン有効磁場による新たな電気磁気物性の開拓・提案・実証を目標とし、反転対称を持たない単体 Te (5p 電子系) に対し、パルス電流印加下の ^{125}Te -NMR 測定を行った。この結果、非磁性半導体と認識されてきた単体 Te において、「電流を印加すると磁化が発生する」という新奇電気磁気効果を見出すことに成功した。

主として、上記 1、2 の最近の発展の発表を行う予定である。また時間が許せば、**3. ランダムネス下の Mott 転移描像 ---Electronic Griffiths Phases---** にも触れたい。

三角格子系の磁化率の問題

堀田知佐（東京大学総合文化研究科）、浅野建一（大阪大学理学系研究科）

分子性導体の分野において、重要な課題の一つとして、 κ - ET_2X 系のモット絶縁相で実現するとおぼしきスピン液体の同定とその性質の解明がある。しかし、スピン液体はもともと熱力学量を秩序変数に持たないため、実験でどのようにその存在を検出するかは指針も未だ十分明らかになってはいない。このような中で、これまで κ - ET_2X 系について、比熱や磁化率を測定する際、その低温での振る舞いは、前者は現象論をベースにした温度依存性、後者は高温展開による局在スピン系の磁化率と、各々比較するという処理がなされていた。

実際、磁化率に関しては、100 K 付近までのデータは、 $S=1/2$ の局在スピンの異方的三角格子上のハイゼンベルグモデルの高温展開の結果によってよく再現できることも、我々自身、確かめている[1]。しかし、実際にスピン液体的な振る舞いをする可能性のある低温領域における unbiased なモデル計算による結果は未だに得られていない。

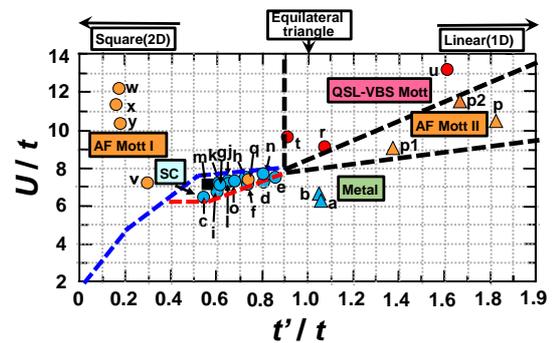
今回我々はグランドカノニカル法という堀田・柴田で数年前に開発した方法論[2]の考え方をベースに、有限温度におけるよりバルクに近い、磁化率及び比熱の計算を行った。この方法は、特に厳密解のある1次元系においては、わずか10サイト程度の計算によって 10^{-3} 程度の誤差で熱力学極限と非常によく一致を示していることも確かめた。その上で、2次元三角格子系の結果について議論したい。

[1] Y. Yoshida, et al. *Nature Phys.* (2015) doi:10.1038/nphys3359

[2] C. Hotta and N. Shibata, *Phys. Rev. B* **86**, 041108 (2012).

有機スピンプラスト系の物質設計 (ET, EOET, C₆₀)
 齋藤軍治 (名城大学、豊田理化研)

ET 二次元導体の κ -(ET)₂X は、ET 分子二量体上に一個のスピンのあり、 $U/W > 1$ でダイマー型 Mott 絶縁体である。ほぼ直交する ET 二量体は三角形スピン格子をとり、その幾何構造 (t'/t で表示) がスピンプラストレーションの大きさの目安である。 U/t vs. t'/t プロット物質設計図を用いると、新規 ET 錯体開発が容易である。一般に、平面ポリマー陰イオンでは絶縁層内に存在する陰イオン穴と ET 二量体との配置関係 (鍵と鍵穴の関係) により t'/t が規定される ($0.5 < t'/t < 1.3$, 二次元三角格子スピン: 基底状態は反強磁性体、量子スピン液体や超伝導体、図中の SC, metal, QSL(r,t)). discrete 陰イオンの κ -(ET)₂X の場合、二量体中の ET 分子は互いに長軸方向にずれ、非平面 ET 層を形成し、小さな U や W 、大きな t'/t (一次元スピン格子、 $t'/t > 1.3$) を与える (基底状態は反強磁性体や valence-bond solid, 図中の AF Mott II, VBS(u)). t'/t の小さな領域の錯体は、二次元正方スピン格子で β' -(ET)₂X が相当する ($t'/t < 0.3$, 図中 AF Mott I(w-y)). 陰イオン穴サイズが大きく、一個の ET 分子のみが取り込まれたモノマー型錯体(ET)Ag₄(CN)₅ は鍵と鍵穴の関係で、ダイヤモンド格子を与える。講演では、ダイマー型 ET、EOET 錯体、モノマー型 ET, C₆₀ 錯体のスピン格子 (三角、ダイヤモンド、梯子、六角) 作成および U/W , t'/t の制御法、得られた錯体の物性を比較する。



無機化学系のフラストレーション物質探索の現状

広井善二 (物性研)

「パイ電子系物性科学の最前線」短期研究会において無機化学系の話をするのも何であるが、両者の比較を通して見えてくる未来があるかもしれない。フラストレーション磁性という観点からスピンを担うのは、パイ電子系化合物では空間的に広がった分子軌道であり、無機化合物では遷移金属イオンに局在する原子軌道となる。ただし、無機化合物にも「分子軌道結晶」[1]と呼ぶべき物質群があり、そこではパイ電子系と同様に分子軌道上のスピンの磁性を担い、時には分子軌道内の自由度が問題となる[2]。本講演では主に量子スピнкаゴメ反強磁性体の物質探索に関する研究を紹介し、無機化合物におけるフラストレーション磁性研究の一端を紹介したい。

[1] Z. Hiroi, *Progress in Solid State Chemistry* **43**, 47 (2015); 広井善二, *固体物理* 51, 1 (2016).

[2] Y. Haraguchi et al. *Phys. Rev. B* **92**, 014409 (2015).

量子スピン液体の有限温度ダイナミクスと分数励起

那須讓治（東工大理）

極低温まで磁気秩序を示さない量子スピン液体は P. W. Anderson による理論提案以降、およそ半世紀にわたって磁性物理学の主要な研究テーマのひとつになっている。この状態にはあらゆる秩序変数が存在しないため、それをどのような特徴づけるかが議論となっている。近年では、量子スピン液体においてスピンの分数化によってフェルミ励起が生じるとして、極低温での比熱の漸近的な振る舞いなどが実験的に調べられている。このような実験結果と比較するためには有限温度の理論計算が必須となるが、量子スピン液体の性質を理論的に理解するのは絶対零度ですら困難であることが知られている。

本研究では、量子スピンの顕著な特徴である分数励起を捕らえるため、厳密に量子スピン液体を基底状態に持つキタエフ模型に対して、有限温度の熱力学量と動的磁気応答を計算した。この模型はスピン軌道相互作用の強いイリジウム酸化物に代表される $5d$ 電子系において実現されると考えられている。数値計算の結果、比熱に 2 つのピーク構造を見出した[1,2]。この 2 つのピークのそれぞれでエントロピーが半分ずつ解放される。これは、量子スピン液体の特徴であるスピンの分数化を反映したものである。さらに、ラマンスペクトルの温度依存性を計算し、実験結果とよい一致を示すことを見出した[3]。この結果は、現実の物質においても分数化されたフェルミ励起が存在する直接的な証拠となる。加えて当日は、動的スピン構造因子、磁化率、NMR 磁気緩和率において分数化がどのように現れるかも議論する[4]。

本研究は、求幸年氏(東大工)、宇田川将文氏(学習院大理)、吉竹純基氏(東大工)、J. Knolle (Univ. of Cambridge)、D. L. Kovrizhin (Univ. of Cambridge)、R. Moessner (Max Planck Inst.)との共同研究によるものである。

[1] J. Nasu, M. Udagawa, and Y. Motome: Phys. Rev. Lett. **113**, 197205 (2014).

[2] J. Nasu, M. Udagawa, and Y. Motome: Phys. Rev. B **92**, 115122 (2015).

[3] J. Nasu, J. Knolle, D. L. Kovrizhin, Y. Motome, and R. Moessner: Nat.Phys. nphys3809 (2016).

[4] J. Yoshitake, J. Nasu, and Y. Motome: arXiv:1602.05253.

フラストレーションと不均一性が生成する「量子スピン液体」

川村光、下川統久朗（阪大理）

P.W. Anderson の RBV 状態の理論的提案以来、長らく探し求められていた「量子スピン液体状態」が、 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ や EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ 等の $S=1/2$ 有機 3 角格子ハイゼンベルグ反強磁性体や $S=1/2$ カゴメ格子ハイゼンベルグ反強磁性体・ハーバースミサイト ZnCu₃(OH)₆Cl₂ で実験的に報告され、注目されている。どちらの系も、極低温までスピンの秩序化しない量子スピン液体的挙動を示すことは実験的に確立しているが、量子スピン液体挙動の真の起源については、未だ明らかではない。

通常、これら量子スピン液体的挙動はクリーンな理想系の属性と広く期待され、ほとんどの理論も、クリーンな規則系を対象に提案されてきた。一方では、特にハーバースミサイト等の無機系においては、量子スピン液体的挙動は、しばしば何らかの乱れ（ランダムネス）を含む系で観測される傾向がある。これらランダムネスは、理想的極限で実現する量子スピン液体に対する邪魔者として扱われてきた嫌いがあるが、本当にそうなのであろうか？

我々は、3 角格子有機ダイマー系、カゴメ・ハーバースミサイトの双方とも、その「量子スピン液体状態」出現に際しては系のランダムネスないしは不均一性が本質的に重要な役割を果たしており、これらの系の低温の非磁性状態はギャップレスの「ランダム・シングレット状態」ではないかと提案している [1-3]。前者は通常の意味での不純物が乱れの原因と考えられるが、後者においては、有機系特有のスピンと電荷（誘電）自由度のカップリングを通して系に動的に自己生成された空間的な不均一性が、スピン自由度に対し実効的なランダムネスとして働いている可能性がある。実際、有機ダイマー系では、電荷秩序の近傍で量子スピン液体状態が出現する傾向が報告されており、また上記 ET 塩や dmit 塩においては、スピン液体的挙動が観測される領域でリラクサー的な顕著な誘電異常が観測されている。

我々は、分子ダイマー内の電荷分布が、あるタイムスケールで空間的に不均一になると想定し、有効モデルとして 3 角格子上のボンドランダムな $S=1/2$ 反強磁性量子ハイゼンベルグを提案、厳密対角化法等による数値計算により、比熱、帯磁率、磁化過程、NMR 緩和率等の諸量を計算し、実験結果とコンシステントなギャップレスのスピン液体的挙動を得た [1,3]。最近では、小野らにより、無機系の $S=1/2$ 3 角格子混晶 Cs₂Cu(Br_{1-x}Cl_x)₄ においても、スピン液体的な挙動が実験的に観測されている。

カゴメ・ハーバースミサイトにも、Cu と Zn の置換に伴うランダムネスが内包されていることが知られている。特に Zn 面を置換した Cu のヤーン・テラー歪みに伴うカゴメ面の Cu-Cu 間のボンドランダムネスが重要と思われる。我々は、この系の理論モデルとして、ボンドランダムネス有する $S=1/2$ カゴメ格子反強磁性ハイゼンベルグモデルを提案、その低温量子状態を厳密対角化法等を用いて調べた結果、臨界値を超えるランダムネスについて、やはりランダムシングレット状態が安定化されることを見出した [2,3]。最近では、より強いランダムネスを内包した、歪んだ $S=1/2$ カゴメ格子反強磁性体 Zn-brochantite ZnCu₃(OH)₆SO₄ においても、極低温まで量子スピン液体的挙動が報告されている。

計算結果の詳細および実験結果との比較検討については講演中で述べたい。

- [1] K. Watanabe, H. Kawamura, H. Nakano and T. Sakai, JPSJ 83, 034714 (2014).
- [2] H. Kawamura, K. Watanabe and T. Shimokawa, JPSJ 83, 103704 (2014).
- [3] T. Shimokawa, K. Watanabe and H. Kawamura, Phys. Rev. B 92, 134407 (2015).

光の瞬時強電磁場が拓く超高速光物性

岩井伸一郎（東北大理）

高速な情報処理や通信に必要とされる固体光スイッチの動作速度（～サブピコ秒($ps=10^{-12}$ 秒））は電子のホッピングや電子間相互作用（電子相関）、スピン - 軌道相互作用などの時間スケール（数百アト（ 10^{-18} ）秒～20 fs）で決まる物理限界に比べ遥かに遅い。その理由は、従来、光スイッチの動作原理が、電磁場の1サイクル（近赤外光では～5 fs）より十分長いパルス幅の光が物質に対して摂動として作用することを前提としているからである。ペタヘルツ光スイッチ実現のためには、この「多数回の電磁場振動サイクル」という概念に縛られない単一サイクル、あるいはそれ以下の時間領域における「瞬時電場、磁場」としての光の使い方へ、パラダイムシフトする必要がある。こうした～単一サイクルの瞬時強電磁場による非摂動、非平衡物理は、かつて冷却原子を対象にしてきたが、最近固体への展開が注目されている[1]。散逸の速い固体においては、電子間や電子 - 格子間の散乱による分極コヒーレンスの消失や電子/格子温度の上昇が数十フェムト秒以内に始まるが、そうした散逸が起きる以前の「光と物質の相互作用」の姿が数フェムト秒領域で明らかになりつつある。本講演では、パルス幅～6 fsのキャリアエンベロープ位相を制御した赤外パルス（～1サイクルパルス）によって、数十MV/cm以上に及ぶ瞬時強電場が誘起する非平衡電子応答について議論したい[2, 3]。

[1] Aoki et al. , *Rev. Mod. Phys.* 86, 779(2014)

[2] Ishikawa, et al. *Nature commun.* 5, 5528(2014)

[3] Naitoh et al. *PRB93*, 165126 (2016)

有機ディラック電子系の電荷秩序とディラック電子への電子相関の効果

田中康寛（中央大理工）、小形正男（東大理）

圧力下で massless ディラック電子系を生じる擬 2 次元有機導体 α -(BEDTTTF) $_2$ I $_3$ における電子相関の効果、オンサイトと最近接サイト間クーロン斥力を考慮した拡張ハバードモデルに対して変分モンテカルロ法を用いて調べた [1]。常圧下のパラメータでは、磁気秩序を伴わない水平方向のストライプ型電荷秩序 (CO) が得られた (図 1)。これは平均場近似による扱いでは磁気秩序を伴ってしまうのと対照的である。さらに変分モンテカルロ法で得られた電荷秩序状態では、charge rich のストライプ中の飛び移り積分が大きいボンド上でスピナー重項が形成されることがわかった。これは妹尾 [2] によって考えられたメカニズムと同じであり、また NMR 実験から得られた描像 [3] と一致している。

また一軸圧力下でのパラメータを用いて基底状態を調べたところ、上記電荷秩序状態から 1 次転移でゼロギャップ状態 (ZGS) へ移ることが示された (図 2)。得られた分散関係から massless ディラック電子の分散の傾き (tilting) や速度を調べることができる。その結果、傾きパラメータは 0.9~0.8 程度、速度は相互作用が増加するにつれて減少する傾向があることが分かった。この振舞いは長距離クーロン相互作用によるものと逆である。

また低圧側での電荷秩序状態の基底状態において、スピン相関関数を調べることによりスピナー重項によるスピニングャップの大きさを評価した。その結果、スピニングャップの大きさは圧力にほとんど依存しないことが分かった。これは、電荷秩序の振幅が圧力によって抑えられることと異なる振舞いであり、最近の NMR の鹿野田グループの実験の結果 [4] を説明することができる。この系のスピニングャップは、ストライプ電荷秩序上の交替 J によるスピニングャップとみなせるが [2]、そのギャップの大きさは大体 $J \sim 4t \langle n_1 n_2 \rangle / U$ で決まるといえる [5,6]。圧力が上がると、飛び移り積分 t は増加するが、それとともに電荷秩序が抑えられるために隣り合うサイトでの電荷の期待値 $\langle n_1 n_2 \rangle$ が減少する。この両者の効果が打ち消しあって J は変わらず、その結果スピニングャップの大きさも変わらないと解釈される。

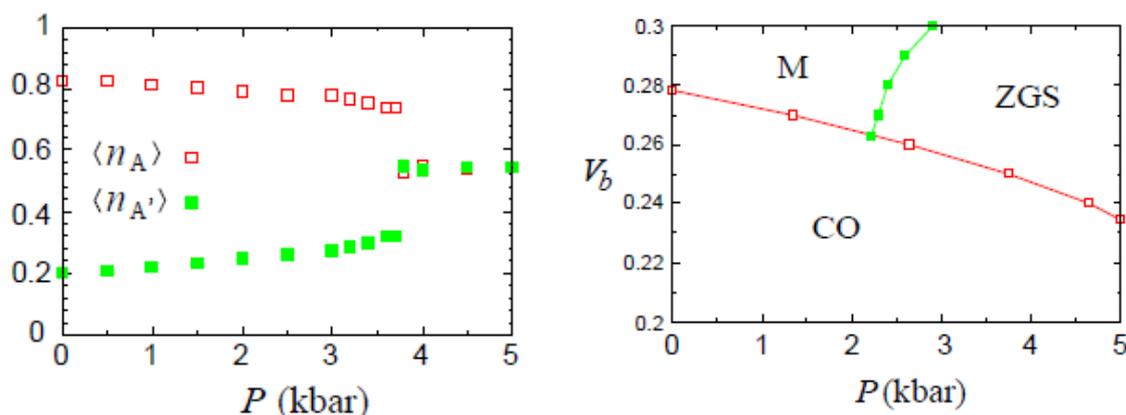
図 1. 電荷秩序の圧力依存性 ($V_b=0.25$)

図 2. 得られた相図。縦軸は相互作用の強さ

[1] Y. Tanaka and M. Ogata, submitted to J. Phys. Soc. Japan

[2] H. Seo, J. Phys. Soc. Japan **69**, 805 (2000).[3] T. Kawai and A. Kawamoto, J. Phys. Soc. Japan **78**, 074711 (2009).[4] D. Liu *et al*, Phys. Rev. Lett. **116**, 226401 (2016).[5] Y. Tanaka and M. Ogata, J. Phys. Soc. Japan **74**, 3283 (2005).[6] M. Ogata and H. Shiba, Phys. Rev. B **41**, 2326 (1990).

強相関有機トランジスタにおける界面相転移

山本浩史 (分子研)

近年 π 電子によって構成される有機電子デバイスや massless Dirac fermion が注目を集めている。電界効果トランジスタ (FET) はこれらの物質のフェルミ準位を直接制御することができるため、物性制御・探索ツールとしての重要性は非常に高い。さらに、フェルミ準位を上下させることによって金属-絶縁体転移や超伝導転移など、種々の相転移を起こすことが出来れば、これまで明らかになっていなかった物質系の相図を解明することも可能であろう。また、このような相転移現象を逆にデバイス動作に利用できれば、将来的には効率的な電子制御が期待できる。 π 電子系機能物質のひとつである分子性導体では、しばしば電子の運動エネルギーと電子間クーロンエネルギーが拮抗する「強相関電子系」が発現する。強相関電子系は、モット絶縁体・電荷整列絶縁体・超伝導体を含めた多様な電子状態を示し、温度・圧力や電子密度 (フェルミ準位) などの熱力学パラメーター制御によって電子系相転移を起こすことが知られており、相制御と FET 動作との関連が興味を持たれる。本講演では、有機モット絶縁体を用いた電界効果トランジスタにおいて見られる界面相転移挙動と、その電子デバイスとしての特徴について紹介する。

なお、本研究は須田理行 (分子研)、川相義高 (理研)、関和弘 (理研)、枝川祐介 (早稲田)、佐藤慶明 (理研)、蒲江 (早稲田)、竹延大志 (名大) 柚木清司 (理研)、加藤礼三 (理研) 各氏との共同研究である。

[1] H. M. Yamamoto, et al, *Nature Commun.* **4**, 2379 (2013).

[2] M. Suda, et al, *Science*, **347**, 743-746 (2015).

[3] Y. Kawasugi, et al, *Nature Commun.* **7**, 12356 (2016).

分子性ディラック電子系におけるクーロン相互作用とベリー位相の異常

田嶋尚也（東邦大理 A、理研 B）

高圧下にある α -(BEDT-TTF)₂I₃ は最初のバルクな（多層状構造）ディラック電子系である。さらに、電荷秩序絶縁相に隣接していることから、電子間相互作用が強い系であることが期待できる。従って、電子間相互作用が強いディラック電子系の層が多層状に結合することが、どのような物理現象を提供するのかという問題に取り組むことができる系である。

本研究では、通常バルク結晶と正孔注入した基板上薄片試料を用いて、クーロン相互作用が確かに強いことをランダウ準位の磁場下バレー分裂から実証したことが最初のステップである。次に、正孔を注入した薄片試料の低温・磁場下で、SdH 振動の角度依存性から上記問題に取り組んだ。最も驚くべきことは、ある磁場角度でベリー位相が π から 0 へ突然転移することである。講演では、このことについて議論する。

本研究は、林頌也、秋田百合香、小川健太郎、西尾豊、梶田晃示（東邦大理）、川相義高、加藤礼三（理研）、須田理行、山本浩史（分子研）との共同研究である。

基板上有機ディラック電子系の電子状態と磁場中バレー分裂

長田 俊人 (東大物性研)

有機ディラック物質 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の薄膜結晶片を PEN 基板に接触させて固定すると、界面で電荷移動が起こり、ドーパされた 2 次元 Dirac 正孔系が 2 枚現れる [1]。この系の電子状態を調べるために、層間トランスファーを考慮した α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の 2 層系に垂直電場を印加したモデルを考える。本系では層内の分子間トランスファーは一樣ではなく、積層方向の結晶軸は伝導層と直交していない。そのため層間トランスファーを取り入れると、各伝導層の電子状態の 2 次元反転対称性が破れる。2 層系全体では反転対称性は保持されるが、これを垂直電場により破ると、2 層ディラック電子系の 4 枚のバンドの間にはギャップが開き (右図)、ギャップ近傍には有限のバレー曲率が発生する。このバレー曲率は波数空間の 2 つのバレーで符号が異なるため、バレーホール効果やランダウ準位のバレー分裂が生じる可能性がある。電場下の 2 層グラフェンと比較しながら、現実の系での層間結合やディラックコーンの傾斜がどのように影響するかを議論する。

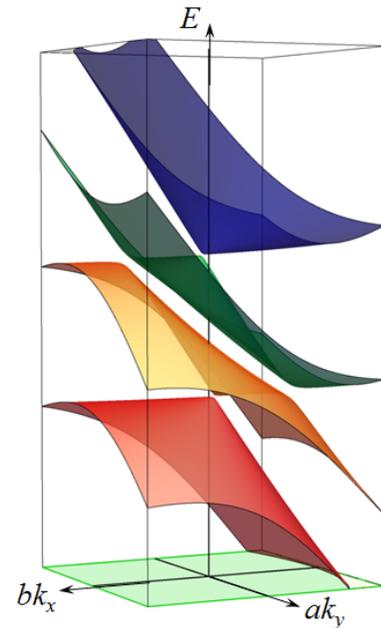


図 電場下 2 層系の電子構造

[1] N. Tajima et al., Phys. Rev. B **88**, 075315 (2013).

低次元有機超伝導体の強磁場電子相

宇治進也^{AB}、飯田頼嗣^{AB}、杉浦栞理^{AB}、磯野貴之^A、菊川直樹^A、寺嶋太一^A、
安塚周磨^C、坪広樹^D、中澤康浩^D、D. Graf^E、P. Day^F

物材機構^A、筑波大数理物質^B、広工大^C、大阪大^D、NHMFL^E、UCL^F

極めて2次元性の強い超伝導体では、面内方向でパウリ常磁性極限(H_{Pauli})を超える大きな臨界磁場 H_{c2} が観測されることがある。そこでは、超伝導秩序変数 $\Delta(\mathbf{r})$ が実空間で振動するFFLO超伝導が発現していると期待されている。FFLO超伝導相では、ゼーマン分裂したフェルミ面の $\uparrow\downarrow$ スピンのCooperペアを形成するため、Cooperペアが有限の重心運動量ベクトル \mathbf{q} を持ち、 $\Delta(\mathbf{r}) = \Delta_0 \cos(\mathbf{q}\mathbf{r})$ となる。一連の2次元有機超伝導体の中で、 β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)X(C₂O₄)₃]Y, X=Ga, Fe Y=Nitrobenzene (β'' 塩)はアニオンが大きいために、2次元性が極めて強い超伝導体($T_c = 6\text{K}$)である。このような系では、面内磁場方位で、複数の \mathbf{q} ベクトルを持つようなFFLO相の逐次相転移も理論的に期待されている。この系でのFFLO相の有無、逐次相転移の可能性、さらにその発現に伴うジョセフソンボルテックス(JV)のダイナミクスについての研究を行っている。 β'' 塩の面間抵抗は、磁場が伝導面に平行である時、特徴的なキック構造を示し、これはFFLO相でのJV格子と秩序変数の波長との整合効果と理解できる。 H_{c2} は、面内方向から垂直方向へ向けて急激に減少する。この現象は、2D Tinkhamモデルで予想される変化より急峻であり、FFLO相形成を示唆する。磁気トルクは、不可逆磁場が極めて大きな磁場方位依存性を持ち、やはりFFLO相形成を示唆している。当日詳細に議論する。

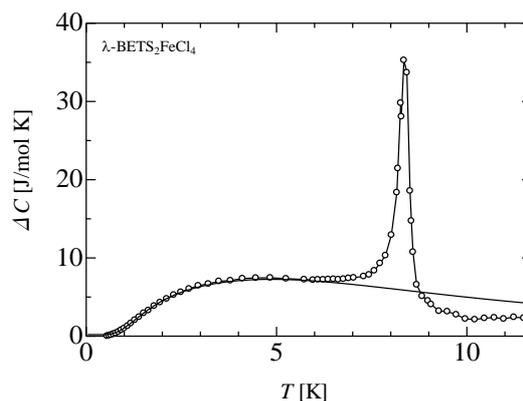
λ -BETS₂FeCl₄ の相転移

西尾 豊 (東邦大学・理学部)

有機伝導体 λ -BETS₂FeCl₄ は 20T 以上の高磁場中で初めて超伝導になるが、ゼロ磁場下の基底状態では反強磁性絶縁体を形成する。この反強磁性絶縁体相の起源が未だ不明である。近年、我々が行った低温比熱測定の実験^[1]から、Fe の 3d スピンは転移の直下でも大部分のエントロピーを保持していることわかってきた。このため、従来考えられていた Fe の 3d スピン主体の反強磁性秩序ではなく、本来超伝導を担うはずの π 電子自身が局在化と同時に反強磁性秩序を形成していると考えられた。

我々は Fe の 3d スピンを用いて反強磁性の秩序形成の起源を明らかにするため、1) π スピンが作る自発磁化の成長過程の観測、2) 3d スピン濃度を稀薄化させ、稀薄化が転移に与える影響、3) Cl を Br で部分置換した置換系を用いた π -3d スピン間の相互作用の転移に対する効果、4) 磁場を用いた反強磁性絶縁体相の抑制、等々を調べてきた。

[1] H. Akiba et al.; J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 033601



単一分子性導体 $M(\text{tmdt})_2$ における強い電子相関

理研 CEMS^A, 東大工^B, 日大文理^C

高木里奈^{A,B}、雁木比呂^B、浜井貴将^B、宮川和也^B、鹿野田一司^B、周彪^C、小林昭子^C

$M(\text{tmdt})_2$ は、金属元素 M が有機配位子 tmdt で挟まれた構造をした 1 種類の分子の集積のみで伝導体を形成している。この系では金属元素 M を変えることで、常磁性金属、反強磁性金属、反強磁性絶縁体、非磁性絶縁体と、多様な電子相が現れる[1-4]。この系の電子状態は、 M の d 軌道と tmdt の π 軌道のエネルギーレベル差、それぞれの軌道を主体とするバンドの幅、そして電子数によって主に特徴づけられている。

本発表では、まず d 軌道が関与しない π 軌道系 ($M=\text{Ni, Pd, Pt, Zn}$) の物性を紹介し、 π 軌道の強い電子相関の可能性[5]とその多様な電子状態 (強相関金属、反強磁性 Mott 絶縁体、非磁性 Mott 絶縁体) について議論する。そして π 軌道に加えて d 軌道も関与する場合 ($M=\text{Au, Cu}$) にどのような電子状態が現れるのか議論する。

- [1] A. Kobayashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 051002 (2006).
- [2] B. Zhou *et al.*, Inorg. Chem. **49**, 6740 (2010).
- [3] R. Takagi *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 184424 (2012).
- [4] S. Ogura *et al.*, Inorg. Chem. accepted.
- [5] R. Takagi *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 024403 (2016).

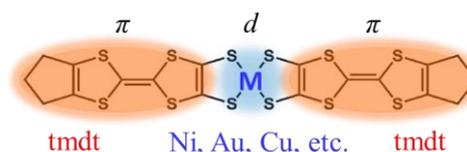


図. $M(\text{tmdt})_2$ の分子構造と軌道

ビスマス・鉛ペロブスカイトの系統的な電荷分布変化

東 正樹 (東工大フロンティア材料研)

ビスマス・鉛はしばしばバレンススキッパーと称されるように、 $6s^2, 6s^0$ の電子配置に応じてそれぞれ Bi^{3+} (Pb^{2+})と Bi^{5+} (Pb^{4+})の電荷の自由度を持つ。これらの $6s$ 軌道は $3d$ 遷移金属酸化物の d 軌道、酸素 $2p$ 軌道と準位が近いため、 BiMO_3 , PbMO_3 (M : $3d$ 遷移金属) は周期表に沿った価数状態の変化を示す。

BiCrO_3 から BiCoO_3 までは $\text{Bi}^{3+}\text{M}^{3+}\text{O}_3$ だが、 BiNiO_3 は $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ という特徴的な価数状態を持つ。加圧すると約 4GPa で Bi^{5+} と Ni^{2+} の間で電荷移動が起こり、 $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ へと転移する。 Bi の一部を La^{3+} 、又は Ni の一部を Fe^{3+} で置換すると、昇温によって $(\text{Bi,L a})^{3+}(\text{Ni,Fe})^{3+}\text{O}_3$ が出現するようになる。この際、 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ の酸化によって Ni-O 結合が収縮するため、昇温すると体積が減少する、負の熱膨張が観測される[1,2]。

電荷分布の変化は PbMO_3 においては複数回観察される。 PbVO_3 は PbTiO_3 と同じく $\text{Pb}^{2+}\text{V}^{4+}\text{O}_3$ なのに対し、 PbCrO_3 は $\text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$ ではなく、 $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$ であることが判明した[3]。最近 PbCoO_3 の合成に成功、 A サイトの鉛と B サイトの Co のどちらもが電荷秩序した $\text{Pb}^{2+}\text{Pb}^{4+}_3\text{Co}^{2+}_2\text{Co}^{3+}_2\text{O}_{12}$ ($\text{Pb}^{2+}_{0.25}\text{Pb}^{4+}_{0.75}\text{Co}^{2+}_{0.5}\text{Co}^{3+}_{0.5}\text{O}_3$) である事が分かった[4]。一方 PbNiO_3 は、 $\text{Pb}^{4+}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ の電荷分布を持つ[5]。つまり、 PbMO_3 は周期表を左から右へ、 d レベルが深くなるに従って、 $\text{Pb } 6s$ 軌道と $M 3d$ 軌道間で電荷移動が起こり、 $\text{Pb}^{2+}\text{M}^{4+}\text{O}_3$ から $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{M}^{3+}\text{O}_3$ ($\text{Pb}^{3+}\text{M}^{3+}\text{O}_3$)、 $\text{Pb}^{2+}_{0.25}\text{Pb}^{4+}_{0.75}\text{Co}^{2+}_{0.5}\text{Co}^{3+}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{Pb}^{3.5+}\text{Co}^{2.5+}\text{O}_3$)そして $\text{Pb}^{4+}\text{M}^{2+}\text{O}_3$ へと電荷分布が変化する。

[1] M. Azuma *et al.*, *Nat. Commun.* **2**, 347 (2011).

[2] K. Nabetani *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 061912 (2015).

[3] R. Yu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 12719 (2015).

[4] Y. Sakai *et al.*, *in preparation*.

[5] Y. Inaguma *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 16920 (2011).

急冷を基軸とした電子物性研究と展望

賀川 史敬 (理研 CEMS)

物性科学において熱平衡相図とその物性の微視的理解及び制御は中心的な命題の一つであり、多くの研究がその枠組みの中で行われている。これに対し我々は、熱平衡相図を理解の基盤とした上で、空間的不均一や過冷却状態に代表される広義の非熱平衡状態の物性に着目し、新しい概念や相制御手法の創出を模索し始めたところである[1]。そのような熱平衡状態から少し外れた電子/磁気状態を実現させる手法として、我々は「急冷」を用いている。通常の実験においては $10^{-3} \sim 10^{-1}$ K/s 程度の冷却速度が用いられているが、我々のこれまでの研究からは、従来のもを遥かに超える冷却速度 ($>10^2$ K/s) を適用することで、熱平衡相図の背後に隠れていた準安定電子/磁気状態や、圧力・磁場などを用いた自由エネルギーバランスの制御とは異なった発想での相制御が、強相関電子系、磁性体を含む様々な系で実現できることが明らかになりつつある。本講演では、冷却速度を物性の制御パラメータの一つとして見なすことでどのような展開が見込めるのか、 θ -ET 塩における急冷下で発現する電荷ガラス[2-5]や MnSi における急冷下準安定スカーミオン[6]やその相制御、相転移経路の問題、及び「隠れた準安定秩序相」への相転移などの例を紹介しながら議論したい。

[1] 総説として、F. Kagawa and H. Oike, *Adv. Mat.*, DOI: 10.1002/adma.201601979. [2] F. Kagawa, et al., *Nat. Phys.* **9**, 419 (2013). [3] T. Sato, et al., *Phys. Rev. B* **89**, 121102(R) (2014). [4] T. Sato, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 083602 (2014). [5] H. Oike, et al., *Phys. Rev. B* **91**, 041101(R) (2015). [6] H. Oike, et al., *Nat. Phys.*, **12**, 62 (2016).

ET 系の電荷秩序と揺らぎ： θ 型と κ 型

妹尾仁嗣（理研）

ET (=BEDT-TTF) 分子を構成要素に持つ分子性導体系 ET_2X は多くの結晶型を持ち、それぞれが興味深い物性を示す。特に、 θ - ET_2X は電荷秩序(CO)系として、 κ - ET_2X はモット転移系として、強相関電子系に特徴的な振る舞いを見せるため多くの研究がなされてきた。これらに関する最近の我々の理論的進展を紹介する。

A) 実験的に θ - ET_2X では、水平ストライプ型 CO 絶縁体相の近傍で、これとは異なるパターンの電荷揺らぎが発達する。しばしば後者は「3 倍周期 CO」と関連付けられてきたが、適切な長距離クーロン相互作用まで考慮するとむしろ「斜めストライプ型 CO」が安定化する[1]。これは電荷フラストレーションの効果でありそこでの有限温度物性も興味深い[2]。

B) κ - ET_2X に対して ET 分子の 2 量体化と分子間の電荷揺らぎの自由度を加味したモデルに対する基底状態相図を決定し[3]、2 量体を 1 サイトと見なしたダイマーモデルとの違いを議論する。特に、超伝導相はサイト間クーロン相互作用によってはじめて安定化することを見出し、電荷揺らぎの重要性を示唆する結果を得た。

[1] M. Naka, H. Seo, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 053706 (2014).

[2] K. Yoshimi, M. Naka, H. Seo, 本研究会.

[3] H. Watanabe, H. Seo, S. Yunoki, 本研究会.

ダイマーモット絶縁体とトライマーモット絶縁体の電荷秩序

寺崎一郎 (名大理)

BEDT-TTF 分子を基本骨格とする分子性導体は、10 K を超える高い転移温度の超伝導を示す系として、またその周辺に反強磁性絶縁体や電荷秩序絶縁体を基底状態にもつ系として四半世紀を超えて精力的に研究されてきた。なかでも κ 型と呼ばれる物質群では BEDT-TTF 分子がダイマー(二量体)を形成している。そこでは二量体を一つのユニットとみなし、そこに一個のホールが局在しているという描像(ダイマーモット絶縁体)を通じて、物性が説明されてきた[1]。しかし我々は、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ にモット絶縁体にはない誘電応答を見出し、二量体間で電荷が不均一化するような電荷励起があることを示した。さらに、 β 型と呼ばれる系の一つ β -(meso-DMBEDT-TTF)₂PF₆ において、ダイマーモット絶縁体と電荷秩序絶縁体との相の競合を観測し、それが実空間上に不均一パターンを形成することを実験的に明らかにした[2]。こうした分子性導体の研究を参考にして、我々は遷移金属酸化物 BaIrO₃ がトライマー(三量体)を一つのユニットとしたモット絶縁体と考えられること、またそこに生じた金属絶縁体転移はトライマー間での電荷秩序と考えられることを結晶構造解析から明らかにした。当日はこれらの結果を相互に関連付けつつ、総合的に議論したい。

上の研究は多くの人々との共同研究です。特に、岡崎竜二、Majed Abdel-Jawad、佐々木孝彦、森初果、上江洲由晃、堀田知佐、池本夕佳、中尾裕則、村上洋一各氏に感謝します。

[1] M. Abdel-Jawad *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 125119 (2010).

[2] R. Okazaki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **111**, 217801 (2013).

[3] I. Terasaki *et al.*, Crystals **6**, 27 (2016).

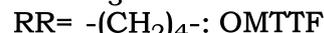
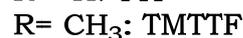
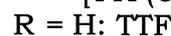
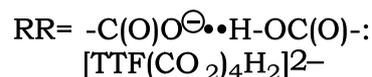
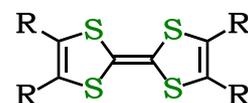
陰イオン部位を持つ TTF 誘導体を用いた電荷秩序錯体の作製

上中 敬太^a, 石川 学^{a,b}, 中野 義明^{a,b}, 矢持 秀起^{a,b} (a京大・院理)(b京大・物科セ)

電荷秩序相は強相関電子系がとる電子状態のひとつであり、外部刺激に対して電子状態の変化を伴う応答を示す可能性を持つ。一般に陽イオンラジカル塩における電荷秩序相は、対イオンとの相互作用の差異に応じてドナーサイトごとに異なる正電荷をもつことによって実現されている。従って新規な電荷秩序相の開拓は偶然に頼る部分が少なくはなかった。本研究では自在な電荷秩序相の構築を行うため、複数種のドナー分子を周期性を持たせて結晶に組み込み、それぞれのドナー性の強さに応じた電荷を持つ電荷秩序錯体を得る事を目標とした。異種ドナー分子がランダムに置換した結晶の生成を避ける方法として、陰イオン部位を持つドナー分子を成分とし、これとランダム置換しない形状・性質を持つ第二のドナー分子との錯体を作製することが考えられる。この指針に対応する物質として(Bu₄N)₂[TTF(CO₂)₄H₂]を用いた電解合成から得られる(TTF)₂[TTF(CO₂)₄H₂]が知られている。[1] 一方で、カルボキシル基を持つ TTF 誘導体の電解合成条件下での分解も報告されている。[2]

今回は、[TTF(CO₂)₄H₂]²⁻を用いた電解合成が適用できる範囲の検証を兼ねて、本陰イオンと第二のドナー分子を含む新規陽イオンラジカル塩の作製を試みた。現段階で(TMTTF)₃[TTF(CO₂)₄H₂]、および陰イオンの分解によって生じたと考えられる母核 TTF を含む(OMTTF)₂(TTF)[TTF(CO₂)₄H₂]・2H₂O が得られている。何れもランダム置換型ではない結晶であり、電荷秩序状態にあった。本講演では、これらの結晶構造、電子状態、および分子間相互作用の特徴を報告する。

[1] N, Mercier, M. Giffard, G. Pilet, M. Allain, P. Hudhomme, G. Mabon, E. Levillain, A. Gorgues, A. Riou, *Chem. Commun.*, 2722-2723 (2001), [2] A. Dolbecq, M. Fourmigue, P. Batail, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **133**, 83-88 (1996).



電荷秩序層をもつ層状有機超伝導体の構造と電子物性

川本正^A, 森健彦^A, 寺島太一^B, 宇治進也^B, J. A. Schlueter^C^A東工大物質理工, ^B物材機構, ^Cアルゴンヌ国立研

(BEDT-TTF)₂M(CF₃)₄(TCE) ($M = \text{Cu, Ag}$)には多形があり, T_c の低い相は通常の κ 型構造である. 一方, T_c の高い相は κ 型と α' 型の2種類のドナー層があり, α' 層は電荷秩序を形成している(図1). この $\kappa\alpha'$ 型構造での伝導層間距離はおよそ 25 \AA と大きく, 2次元性がきわめて強い超伝導体である[1,2]. 本研究会ではこれらの物質の構造・フェルミ面・超伝導特性などについて発表する.

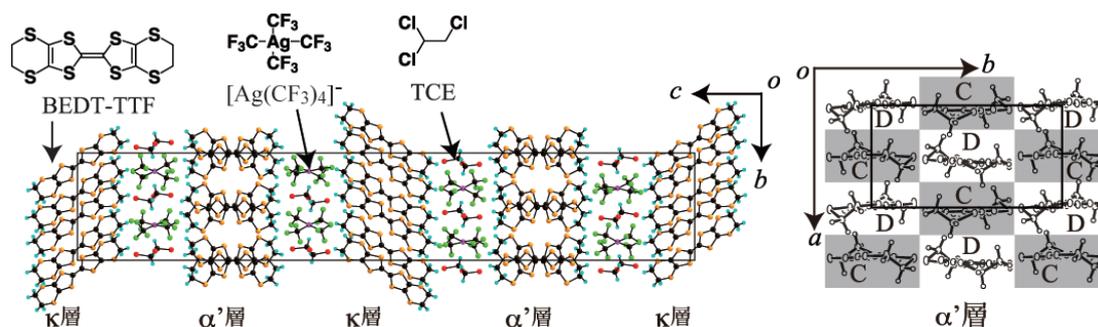


図1. $\kappa\alpha'_2$ -(BEDT-TTF)₂Ag(CF₃)₄(TCE)の結晶構造($T_c = 11.0 \text{ K}$). α' 層ではC分子がほぼ+1価でD分子はほぼ0価である.

[1] J. A. Schlueter et al., J. Am. Chem. Soc. **132**, 16308 (2010). [2] T. Kawamoto et al., J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 023705 (2012); **82**, 024704 (2013).

複合アニオン化合物の創製と新機能

陰山 洋（京大院工）

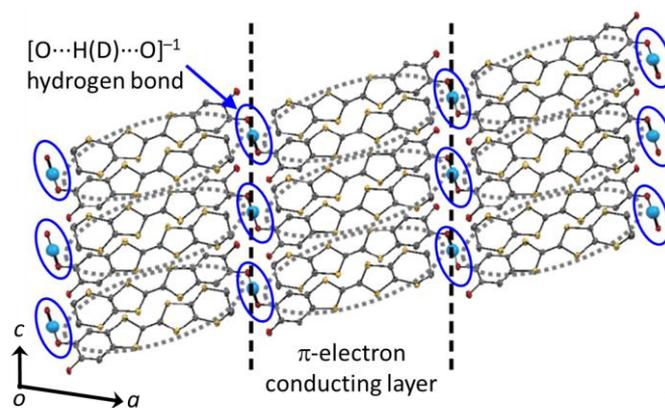
固体化学における大きな研究対象である遷移金属酸化物では、銅系の高温超伝導、鉄系の磁石、マンガン系の巨大磁気抵抗、コバルト系の熱電特性、チタン系の光触媒のように、金属イオン（カチオン）を主語（主役）にして語られるのが一般的である。では、金属イオンに配位している相棒の酸化物イオン（アニオン）は単なる脇役にすぎないのであろうか？上に示した遷移金属で分類された華やかな物性をみるとそれは正しいと思わざるを得ない。

一方で、錯体化学や有機金属化学では、カチオンだけでなく、配位子としてのアニオンに大きなウェイトが置かれていることに気づく。すなわち、金属に配位する配位子の種類を変えることによって、様々な機能を引き出すだけでなく、化学に多様性と設計性を与えていることがわかる。したがって、酸化物においてもアニオンにもっと着目することで、従来の酸化物の枠組みを超えた機能開拓や材料設計ができるのではないか。このような発想に基づいて最近行なっている複合アニオン化合物（複数のアニオン種が存在する物質のこと）の研究を紹介するとともに将来を展望したい。

水素結合 - π 電子系連動型有機伝導体の開発研究の最近の進展

上田 顕 (東大物性研)

最近我々は、新奇な純有機伝導体 $\kappa\text{-X}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ ($X = \text{H}, \text{D}$) の開発に成功した [1,2]。この系は、二次元三角格子型の電気伝導層が $[\text{O}\cdots\text{X}\cdots\text{O}]^{-1}$ 型の強い水素結合で連結された特異な結晶構造を有しており (右図)、 π 電子構造・物性と水素結合ダイナミクスが強く相関・連動している。これに起因して、水素体 ($X = \text{H}$) は極低温まで磁気秩序・相転移せず量子スピン液体状態を与えるのに対し[3]、



重水素体 ($X = \text{D}$) では 185 K で $[\text{O}\cdots\text{D}\cdots\text{O}]^{-1}$ 重水素の変位とこれに伴う電荷秩序化・物性スイッチングが生じる [2] など興味深い現象・物性・機能が次々と見いだされている。

これらの知見を基に現在我々は、この系の構成有機分子に化学修飾を施すことで、水素結合や π 電子構造、そしてこれらの相関に変調を与え、新たな水素結合 - π 電子系相関現象・物性の発現を目指している。本発表では、この物質開発研究の最近の進展について紹介する。

なお、本発表で新たに報告する内容は、森 初果 (東大物性研)、熊井玲児、村上洋一 (KEK 物構研) 各氏との共同研究によって得られたものです。

[1] T. Isono, et al. *Nature Commun.* **4**, 1344 (2013). [2] A. Ueda, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12184 (2014). [3] T. Isono, et al. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 177201 (2014).

プロトン- π 電子相関係有機導体 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂における量子常誘電

橋本顕一郎、佐々木孝彦（東北大金研）、上田顕、森初果（東大物性研）

近年になって実験的に報告されるようになった量子スピン液体物質の多くは分子性有機導体であるが、これらはいずれも三角格子構造をもつダイマーモット絶縁体である。理論的にはダイマー内/間の電荷揺らぎにより量子スピン液体が安定化すると指摘されており、盛んに量子スピン液体の発現機構が議論されている。その中で最近、単一分子から成る二次元三角格子有機導体 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂が量子スピン液体の候補物質として注目されている[1,2]。この有機導体の最大の特徴は、 π 電子が作る二次元三角格子が水素結合を介して面間方向に連結している点である。この系では水素原子の強い量子効果により低温まで水素結合が秩序化しないことが構造解析・第一原理計算などから指摘されているが、水素結合部分を重水素置換した κ -D₃(Cat-EDT-TTF)₂では水素結合の秩序化が生じ、その結果、 π 電子が作る二次元面は電荷秩序とともに非磁性相へ相転移することが明らかになっている[3,4]。したがって κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂では水素結合と π 電子が協同的に働くことで量子スピン液体状態が実現している可能性が指摘されている。

そこで我々は κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂の誘電率測定を0.4 Kまで行い、水素結合による誘電応答を低温まで調べることでプロトン自由度が π 電子のもつスピン自由度にどのような影響を及ぼすかを詳細に調べた。その結果、 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂では20 K以下の低温において、誘電率が温度減少に伴い発散的に増大したのち、低温において飽和する“量子常誘電体”に特徴的な振る舞いを示すことを明らかにした。この量子常誘電性は水素原子と π 電子が強く相互作用することにより、水素原子のポテンシャル曲線が単一井戸型の非調和な零点振動となり顕著な量子効果が働いた結果、水素結合の秩序化が抑制されたために生じたと考えられる。この系では水素結合と π 電子の電荷自由度はお互いに強く結合しているため、水素原子の量子揺らぎが π 電子系の1/2 スピンに大きな量子揺らぎをもたらしている可能性が高く、このことが量子常誘電・量子常磁性状態の実現に大きく寄与していると考えられる。

- [1] T. Isono *et al.*, Nat. Commun. **4**, 1344 (2013). [2] T. Isono *et al.*, PRL **112**, 177201 (2014).
[3] A. Ueda *et al.*, JACS **136**, 12184 (2014). [4] T. Tsumuraya *et al.*, PRB **92**, 035102 (2015).

量子スピン液体候補物質 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂の熱輸送測定

東大物性研

下澤 雅明、鈴木 喜貴、杉井かおり、今井 悠介、山田 章悟、
上田 顕、森 初果、山下 穰

近年、スピン 1/2 の二次元三角格子をもつ有機モット絶縁体で量子スピン液体状態が実現している可能性がいくつか報告されている。その中でも最近発見された量子スピン液体候補物質 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ (H-Cat) は、二次元三角格子面が水素結合により互いに架橋された特異な構造を有している[1]ため、この水素(プロトン)が低温で量子的に揺らぎ、その結果として量子スピン液体状態が安定化する新しい系であると予想されている。本研究では、プロトンなどの揺らぎ(散乱)の効果に敏感で、しかも極低温までスピン励起の有無を検出できる熱伝導率測定に着目し、H-Cat の熱輸送特性の研究を行った。

H-Cat の熱伝導率 (κ_H) はスピンとフォノンの寄与の足し合わせで書けるのに対して、重水素置換体である D-Cat (185 K で電荷秩序相転移を伴って非磁性になる[2]) の熱伝導率 (κ_D) はフォノンの寄与のみで書けると期待される。しかし、1 K より高温側の幅広い温度領域で κ_H は κ_D の半分以下の大きさしか観測されなかった。この結果は、H-Cat のフォノンの熱伝導が抑制されていることを示唆しており、その原因としてプロトンの揺らぎが関与しているものとして説明できる。また H-Cat では、絶対零度外挿で有限の κ/T 項が観測されており、D-Cat で $\kappa/T \rightarrow 0$ ($T \rightarrow 0$ K) になることと大きく異なる。このことは、量子スピン液体状態にギャップレスの準粒子励起が存在する強い証拠であり、磁気トルクによる先行研究の結果と一致する[3]。

[1] T. Isono *et al.*, Nat. Commun. **4**, 1344 (2013).

[2] A. Ueda *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **136**, 12184 (2014).

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

低次元分子性導体における電荷自由度と過渡ダイナミクス

石原純夫、中惇、佐藤直道、橋本博志（東北大理）、渡邊務（千葉工大）、
那須讓治（東工大理）、松枝宏明（仙台高専）妹尾仁嗣（理研 CEMS）

分子性導体の大きな特徴は、低エネルギーの電子状態を司る分子軌道の広がりや d 軌道や f 軌道などの原子波動関数と比較してはるかに大きく、電子間相互作用などのエネルギー・スケールが小さいこと、ならびに格子や分子構造がフレキシブルに変形しやすいことである。このために、電子や格子構造に空間的な不均一を形成しやすく、光パルスなどの外場の印加に対して巨大な応答を示すことが知られている。このような観点から、我々はこれまで κ -(BEDT-TTF)₂X におけるダイマー内電荷自由度や κ -X₃(Cat-EDT-TTF)₂ におけるプロトンの自由度に着目し、磁性や誘電性における役割を調べてきた。本講演では特に以下の項目について最近の理論研究を紹介する。1) κ -X₃(Cat-EDT-TTF)₂ において基底状態の電荷、スピン構造、ならびに光学スペクトルに対して、プロトンの自由度の役割について調べた[1]。この系が電子・プロトン結合系として捉えることを提案した。2) κ -(BEDT-TTF)₂X において、ダイマー内電荷自由度が電気磁気効果や磁気秩序の不安定性をもたらすことを見出した[2,3]。また変分モンテカルロ法により電荷・スピン相図を作成し、金属相の電荷相関を議論した[4]。3) 三角格子電荷秩序系における光誘起実時間ダイナミクスについて数値的に調べ、光誘起電荷秩序現象を見出した[5,6]。

[1] M. Naka and S. Ishihara (in preparation).

[2] M. Naka and S. Ishihara, Phys. Rev. B **93**,195114 (2016).

[3] M. Naka and S. Ishihara, Scientific Report **6**, 20781 (2015).

[4] N. Sato, M. Naka, T. Watanabe, and S. Ishihara (in preparation).

[5] H. Hashimoto, H. Matsueda, H. Seo, and S. Ishihara, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 113702 (2015).

[6] H. Hashimoto, H. Matsueda, H. Seo and S. Ishihara, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 123703 (2014).

柔粘性イオン結晶の示す特異な強誘電性

原田潤, 下条啓文, 大山口英明, 長谷川裕之, 高橋幸裕, 稲辺保 (北大院理・院総化)

自発的な電气的分極を持ち, その分極の向きを外部電場によって反転できる物質は強誘電体と呼ばれ, 数多くの応用例が知られている. 我々は最近, イオン性有機分子からなる柔粘性結晶に着目して分子性強誘電結晶の開発を行っている. 柔粘性結晶は加圧によってワックスのように展延する特異な性質を示し, 分子は等方的に回転して配向が乱れ, 通常, 等方的な立方晶系の構造となる. 我々は, 過レニウム酸キヌクリジニウムの結晶が, 367 K 以上では柔粘性結晶相となり, それ以下の温度では, 極性を持つキヌクリジニウムイオンの回転に由来する強誘電性を示すことを見いだした^[1]. この結晶は, 高温の常誘電相(柔粘性結晶相)が立方晶系の構造となるため, これまで報告されてきた分子性強誘電結晶とは異なり, 電場印加により結晶の分極方向を 3 次元的に変更することが出来る. 実際, 微結晶粉末試料からなるディスクに電場印加すると, 試料全体の分極は著しく増大した(図 1). また, 柔粘性結晶相で結晶を加圧すると, 粉碎されずに展延することが確認できた. 柔粘性結晶相をもつ強誘電体のこれらの特異な性質は, 薄膜デバイス作製において非常に有用であり, 有機エレクトロニクス材料としての活用が期待できる.

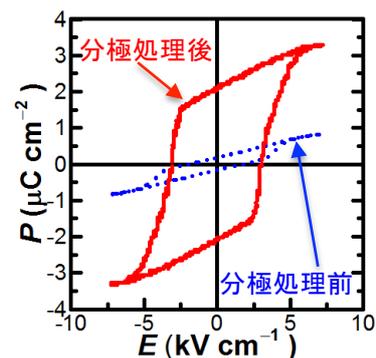


図 1 分極処理による粉末ディスクの分極増大

[1] J. Harada *et al.* *Nature Chem.* Published online. DOI: 10.1038/NCHEM.2567

テラヘルツ電場パルスによる電荷制御と相転移

岡本 博（東大新領域）

近年の超短パルスレーザー技術の進歩によって、テラヘルツ光の発生や検出が比較的容易にできるようになってきた。特に、最近、電場振幅が 100 kV/cm を越える高強度のテラヘルツ光の発生が可能となり、それを使って固体の電子状態を制御し、伝導性 [1]、誘電性 [2, 3]、磁性 [4]、光学特性 [5] の変化を誘起しようという試みが盛んに行われている。本研究では、分子性物質を対象とし、テラヘルツ電場パルスを使った巨大分極生成とモット転移の実現を目指した。

○ テラヘルツ電場パルスによる巨大分極生成

常誘電性である TTF-CA の中性相に 400 kV/cm を超える電場を瞬間的に印加したところ、イオン性相における自発分極の約 20% に相当する巨大な分極を高速で生成することに成功した [6]。この巨大分極生成は、中性相中に熱励起されている微視的なイオン性ドメインが、分子間電荷移動によって拡大あるいは縮小することによるものであることがわかった。一方、ダイマーモット絶縁体である κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ においては、テラヘルツ電場によってダイマーを構成する二分子の電荷に偏りが生じ、それが広範囲に渡って整列することで強誘電的な巨視的分極が生じることを明らかにした。

○ テラヘルツ電場パルスによるモット絶縁体－金属転移

モット転移近傍にあるダイマーモット絶縁体（ダイヤモンド基板上の κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br）にテラヘルツ電場パルスを照射することによって、dielectric breakdown 機構に基づく金属化を誘起することに成功した [7]。これは、純粋なモット転移をテラヘルツパルスで誘起したはじめての結果である。また、このテラヘルツパルスによる金属化は、光励起による金属化に比べ高速かつ高効率で生じることがわかった。

本研究は、山川、森本、戸部、宮本、寺重、木下、貴田（東大新領域）、須田、山本（分子研）、加藤（理研）、宮川、鹿野田（東大工）各氏との共同研究である。

[1] M. Liu *et al.*, *Nature* **487**, 345 (2012).

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

[3] H. Yamakawa, T. Miyamoto, T. Morimoto, H. Yada, Y. Kinoshita, M. Sotome, N. Kida, K. Yamamoto, K. Iwano, Y. Matsumoto, S. Watanabe, Y. Shimoi, M. Suda, H. M. Yamamoto, H. Mori, and H. Okamoto, *Sci. Rep.* **6**, 20571 (2016).

[4] T. Kampfrath *et al.*, *Nature Photonics* **5**, 31 (2011).

[5] H. Yada, T. Miyamoto, and H. Okamoto, *Applied. Physics Letters* **102**, 091104 (2013).

[6] T. Morimoto *et al.*, submitted.

[7] H. Yamakawa *et al.*, submitted.

有機三角格子系の光学伝導度とラマン散乱

岸田英夫（名大院工）

有機スピン三角格子系を舞台に、磁氣的フラストレーションに由来した量子スピン液体状態に関する議論が行われている。本講演では、量子スピン液体状態について議論されている κ -(BEDT-TTF)₂X、Pd(dmit)₂ 塩の光学スペクトルを紹介する。ラマン散乱分光を用いると、格子振動の励起に限らず有機電荷移動錯体に関する電子（電荷）の励起も観測できることを明らかにしてきた[1]。そこで、これらのスピン三角格子系におけるラマン分光法による電子励起の観察を目的に研究を行った。その結果、 κ -(BEDT-TTF)₂X において磁気励起によるラマン信号が観測されること、さらに磁氣的フラストレーションの程度を示すパラメータ t'/t （三角格子を形成する構成ダイマー間のトランスファーエネルギーの比）により磁気ラマンスペクトルが変化することを明らかにした[2]。さらに Pd(dmit)₂ 塩においても磁気ラマン信号が観測されることを明らかにした[3]。

有機三角格子系においてはパラメータ t'/t の値が電子物性を支配する。この値は光学伝導度にも反映されると考えられる。最近 t'/t が 1.4 を超える物質 (κ -(BEDT-TTF)₂B(CN)₄) が開発された[4]。この物質では、格子定数の温度変化の測定結果から、 t'/t が顕著に温度変化すると考えられる。そこで、この物質の光学伝導度の異方性の温度変化を測定し、 t'/t の温度変化と光学伝導度の関係について明らかにした[5]。

本講演で紹介する内容は、主に中村優斗、水越和志、中村新男、米山直樹、佐々木孝彦、遠山貴己、加藤礼三、平松孝章、吉田幸大、齋藤軍治、各氏との共同研究に基づいています。

- [1] A. Ito, Y. Nakamura, A. Nakamura, and H. Kishida, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 197801 (2013).
- [2] Y. Nakamura, N. Yoneyama, T. Sasaki, T. Tohyama, A. Nakamura, and H. Kishida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 074708 (2014).
- [3] Y. Nakamura, R. Kato, and H. Kishida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 044715 (2015).
- [4] Y. Yoshida, H. Ito, M. Maesato, Y. Shimizu, H. Hayama, T. Hiramatsu, Y. Nakamura, H. Kishida, T. Koretsune, C. Hotta, and G. Saito, *Nature Phys.* **11**, 679 (2015).
- [5] K. Mizukoshi, H. Kishida *et al.*, in preparation.

光照射でスピン分布を操れる錯体分子

内藤俊雄（愛媛大院理工）

固体の伝導性と磁性は、その物質中に含まれる不対電子の局在性・非局在性といった分布の様子とその異方性で決まる。分子結晶においては、これらの電子物性を制御するにあたり、構成分子の種々の化学的修飾を用いて分子構造と配列に“摂動”を加え、それによって結晶構造の制御を図るといった間接的な方法で永年行われてきた。しかし分子結晶であれば、簡単なバンド計算と固体分光によって、そのバンド構造が半定量的にわかるため、不対電子が特定の軌道やバンドに入った際の異方性や局在性、場合によっては電子相関の強弱までかなりの程度予想がつく。したがって、適切な軌道やバンドを選んで不対電子をそこに入れ、不対電子の異方性や局在性を制御することは、上記の結晶構造を通じた制御よりも、電気磁気物性の制御に関してはより効果である場合も考えられる。本講演ではそうした例として、ス

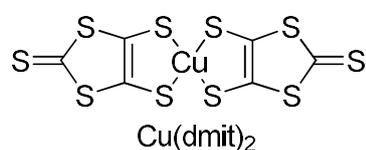


図 1. 本研究の錯体分子

ピン $1/2$ を持つ銅 (II) 錯体 ($[\text{Cu}(\text{dmit})_2]$; 図 1) の塩^[1,2]を取りあげる。ESR の測定から、これらの化合物はすべて、未照射の状態では異方的だが分子全体に広がったスピン分布を、紫外線照射下では自由電子のように等方的なスピン分布を示す。後者のスピンの状態はいかなる銅(II)の化合物でも報告がない、光照射下で初めて実現できる高励起状態である。

[1] H. Noma, K. Ohara, T. Naito, *Chem. Lett.*, **2014**, 43(8), 1230.

[2] H. Noma, K. Ohara, T. Naito, *Inorganics*, **2016**, 4(2), 7.

分子デバイスにおける電荷キャリアの光プローブ

堤 潤也 (産総研), 松岡 悟志 (産総研), 長谷川 達生 (産総研, 東大工)

半導体に電荷が注入されると、半導体のエネルギーギャップ近傍の光透過（反射）率がごくわずか（ $\sim 0.01\%$ ）に変化することが知られている。ゲート変調分光（GMS）法とよばれる手法では、このような微弱変化を利用し、トランジスタにゲート電圧を印加して半導体チャネルに蓄積された電界誘起キャリアを光学的に検出することができる。我々の研究グループでは、有機薄膜トランジスタ（OTFT）のデバイス動作機構・性能律速要因を明らかにすることを目的として、GMS法を用いてOTFTに蓄積したキャリアを調べる研究を進めている[1]。最近我々は、移動度・構造秩序の異なる様々な有機半導体材料のGMS測定を系統的に行うことで、これまで明らかになっていなかったGMスペクトルの構造の起源を明らかにした。さらに、GMS法の原理を応用したゲート変調イメージング（GMI）法を新たに開発し、電界誘起キャリアの空間的な疎密を可視化することに成功しており、これを用いてOTFTの性能を律速するとされる結晶グレイン間の局所伝導の様子を調べる研究を進めている[2]。本発表では、上記の一連の研究について紹介する。

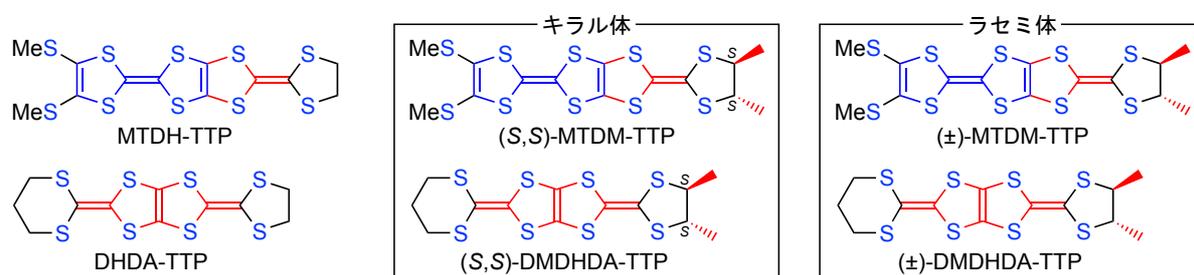
[1] S. Haas, H. Matsui, and T. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **82**, 161301(R) (2010).

[2] J. Tsutsumi, S. Matsuoka, T. Yamada, and T. Hasegawa, *Org. Electron.* **25**, 289 (2015).

キラル体とラセミ体のドナー分子を用いた分子性導体の電子相関制御

山田 順一 (兵庫県大院物質理)

我々は、金属状態を発現するドナー分子の化学修飾により分子性導体の電子相関を制御して、強相関電子系の構築を目指している[1]。このような化学修飾として、二つのメチル基をトランスで導入する合成法を検討している。この合成法では不斉炭素が生じるため、キラル体とラセミ体の誘導体を別々に合成することがポイントである。本講演では、金属的電荷移動塩を形成する MTDH-TTP のトランス-ジメチル誘導体であるキラル体(*S,S*)-MTDM-TTP とラセミ体(\pm)-MTDM-TTP のドナー分子を用いたキラル伝導体とラセミ伝導体の構造と物性について述べる。また、DHDA-TTP のトランス-ジメチル誘導体である(*S,S*)-DMDHDA-TTP と(\pm)-DMDHDA-TTP に基づくキラル伝導体とラセミ伝導体の構造と物性についても述べる。

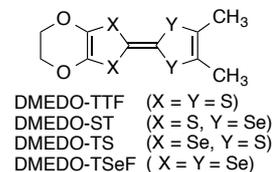


[1] J. Yamada, H. Akutsu, *Crystals*, **2**, 812–844 (2012).

酸素官能基を導入した電子供与体を成分とする新規分子性導体の開発

白旗 崇、岡 優佑、御崎洋二 (愛媛大院理工)

メチル基とエチレンジオキシ基が置換したドナー-DMEDO-TTF および DMEDO-TSeF (右図) は超伝導転移を含む様々な相転移を示す分子性導体を与える [1-4]。一方、分子内に三種のカルコゲン原子 (O, S, Se) が含まれる誘導体 (DMEDO-ST, DMEDO-TS) からなる分子性導体の構造や物性はこれまでほとんど報告されていない。本講演では既知ドナー-DMEDO-ST [5] を成分とする新規分子性導体の構造と物性、さらに新規ドナー-DMEDO-TS の合成とその導電性錯体の構造と物性について報告する。



電解結晶化法によって新たに (DMEDO-ST)₂X (X = PF₆, AsF₆, SbF₆, BF₄, ClO₄, Au(CN)₄)、(DMEDO-TS)₂X (X = PF₆, AsF₆) を得ることに成功した。

(DMEDO-ST)₂X (X = PF₆, AsF₆) これらの塩は DMEDO-TTF の PF₆, AsF₆ 塩と同様に金属-金属 (MM) 構造相転移と金属-絶縁体 (MI) 転移を示す [3]。MI 転移温度は DMEDO-TTF 塩と同様に対イオンに依存せず約 50 K である。一方、MM 転移温度 (PF₆: 147 K, AsF₆: 260 K) は対応する DMEDO-TTF 塩の転移温度 (PF₆: 130 K, AsF₆: 222 K) よりも高い。

(DMEDO-ST)₂X (X = BF₄, ClO₄) ClO₄ 塩は (DMEDO-TTF)₂X (X = BF₄, ClO₄) と同型 (均一な積層様式) で伝導性・磁性ともに類似している [4]。一方、BF₄ 塩の室温構造は二量化した積層様式であり、PF₆, AsF₆ 塩に類似している。しかしながら、MM 転移は観測されず、MI 転移はかなり高温 (286 K) で起こる。

(DMEDO-TS)₂X (X = PF₆, AsF₆) AsF₆ 塩では、金属-金属 (MM) 転移と考えられる結晶の崩壊をともなった抵抗の飛びが観測されるが、低温相の構造に関する知見はまだ得られていない。一方、PF₆ 塩は MM 転移を示さずに、50 K において MI 転移を示す。室温から転移直前までは構造変化が見られず、(DMEDO-TTF)₂X (X = PF₆, AsF₆, SbF₆) の高温金属相と同型である。すなわち、PF₆ 塩では低温金属相を経由せずに、高温金属相から絶縁化が起こっている。

[1] T. Shirahata et al., *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4399.

[2] T. Shirahata et al., *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7619.

[3] T. Shirahata et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13330.

[4] S. Kumeta et al. *J. Phys. Soc. Jpn. in press.*

[5] J. M. Fabre et al., *Synth. Met.* **1993**, *60*, 295.

^{13}C NMR 分光法による電荷秩序を持つ有機超伝導体の研究

井原慶彦（北大院理）

有機超伝導体 β'' -(BEDT-TTF) $_4$ [(H $_3$ O)Ga(C $_2$ O $_4$) $_3$] \cdot C $_6$ H $_5$ NO $_2$ (β'' -Ga)塩は $T_c = 7$ K で超伝導転移を示すが[1]、 ^{13}C NMR 測定から $T_{\text{CO}} = 8.5$ K で電荷秩序転移を示すことが明らかになっており[2]、転移温度が非常に近いことから電荷秩序転移近傍で発達する電荷揺らぎと超伝導発現機構の関係に興味を持たれる。特に、常圧での ^{13}C NMR 測定の結果から β'' -Ga 塩では T_{CO} に向けて核スピン - 格子緩和率を温度で割った $1/T_1T$ に増大が見られており、電荷秩序点近傍で低励起揺らぎが発達していることが示されている。さらに圧力下 ^{13}C NMR 測定を行った結果、常圧で増大していた $1/T_1T$ は圧力下で抑制され、最終的には $1/T_1T$ が温度に依存しなくなるフェルミ液体的振る舞いが観測されることが明らかになった。(図 1) また、 $1/T_1T$ が抑制される 0.3 GPa 程度の圧力により同時に超伝導転移も抑制されていることから、 T_{CO} 近傍で発達する低励起揺らぎが超伝導発現に深く関わっていると考えられる。このような $1/T_1T$ の増大は、電荷密度波状態が超伝導転移近傍で実現する α 型の BEDT-TTF 塩では観測されない[3]。講演では α 型塩と β'' 型塩の結果を比較し、電荷秩序近傍で実現する超伝導の発現機構について議論する予定である。

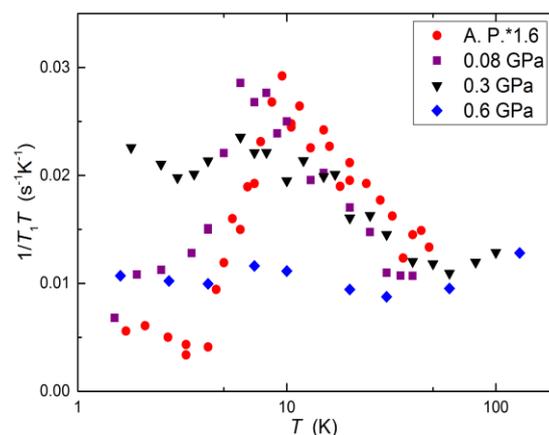


図 1 : $1/T_1T$ の圧力依存性。常圧では電荷秩序点近傍で $1/T_1T$ の増大が観測されたが、圧力により抑制され高圧下ではフェルミ液体的振る舞いが観測される。

[1] H. Akutsu *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **124**, 430 (2002).

[2] Y. Ihara, *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 121106(R) (2014).

[3] Y. Ihara, *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 041107(R) (2014).

物性研短期研究会「 π 電子系物性科学の最前線」

【ポスター発表】物性研6F@ 東大柏キャンパス
8月9日(火) 16:45-

P1	吉見一慶	東大物性研	電荷フラストレーション系における長距離クーロン相互作用の効果
P2	藤山茂樹	理研	分子性導体におけるスピン軌道相互作用の効果
P3	杉浦菜理	筑波大・NIMS	beta ⁻ -(ET) ₂ SF ₅ CH ₂ CF ₂ SO ₃ の強磁場超伝導相図と磁束状態
P4	佐藤 俊	東邦大理	kappa-(BETS) ₂ Fe _x Ga _{1-x} Br ₄ の相転移近傍の電子状態
P5	宇都宮一広	東邦大理	Thermal Property of kappa-(BETS) ₂ FeBr ₄ and kappa-(BETS) ₂ FeCl ₄ under Magnetic field
P6	大嶋 一樹	東邦大理	alpha-D ₂ I ₃ (D = BEDT-TTF, BEDT-TSF, BEDT-STF) の熱的性質
P7	林 頌也	東邦大理	Coulomb interaction in molecular Dirac fermion systems
P8	兼松佑典	広島市立大	液相と固相の Picolinic acid N-oxide に現れる H/D 同位体効果の理論解析
P9	吉田幸大	名城大	分子回転が内在する導電性コロネン陽イオンラジカル塩
P10	大沼晃浩	北大院理	alpha-(BEDT-TTF) ₂ RbHg(SCN) ₄ の超伝導相と電荷密度波相における一軸圧下 ¹³ C-NMR法を用いた研究
P11	吉村健太	東大物性研	有機導体alpha-(BEDT-TTF) ₂ I ₃ の電荷秩序相とディラック電子相の境界近傍における金属状態
P12	圓谷貴夫	NIMS	ハイブリッド汎関数法による分子性導体の電子状態
P13	佐藤直道	東北大院理	有機導体kappa-(ET) ₂ Xにおける電荷相関とスピン相関
P14	吉岡英生	奈良女大院理	局在スピンを含む次元分子性導体における電荷秩序とそれに対する外部磁場の効果
P15	加藤岳生	東大物性研	電荷秩序転移近傍におけるガラス的電荷状態—Ginzburg-Landau理論による緩和時間解析—
P16	中 惇	東北大院理	ダイマー構造を持つ分子性固体における電気磁気効果
P17	山本魁知	横浜市大	水素結合型有機導体におけるH/D同位体効果の理論的解析
P18	佐藤慶明	理研	分子性導体kappa型 ET 塩をチャンネルとした Mott-FET におけるフィリング制御型金属・絶縁体転移と量子臨界性
P19	柿崎貴央	東大院新領域	フェムト秒反射分光による有機一次元モット絶縁体(BEDT-TTF)-(F ₂ TCNQ)のバイエキシトンの観測
P20	川相義高	理研	kappa-ET ₂ Cu[N(CN) ₂]Clにおけるドーピング非対称性
P21	森本剛史	東大院新領域	高強度テラヘルツ電場を用いたNI転移系電荷移動錯体における強誘電的分極の高速生成
P22	山川大路	東大院新領域	テラヘルツ波による電荷秩序系有機強誘電体の高速分極制御の研究
P23	山川大路	東大院新領域	テラヘルツ時間領域分光によるダイマーモット系kappa型 BEDT-TTF 塩の電子誘電性の研究
P24	戸部 光	東大院新領域	有機モット絶縁体kappa型 BEDT-TTF 塩のテラヘルツ電場による超高速分極制御
P25	貴田貴明	東大院新領域	有機強誘電体からのテラヘルツ電磁波発生を利用した強誘電ドメインの可視化
P26	鈴木俊成	東大院新領域	有機強誘電体alpha-(BEDT-TTF) ₂ I ₃ におけるフェムト秒レーザー誘起テラヘルツ電磁波発生とその機構解明
P27	宮本辰也	東大院新領域	可視光・テラヘルツ波励起による水素結合型強誘電体クロロン酸の超高速分極制御
P28	真崎勇介	東大院新領域	フェムト秒レーザー照射によるTTF-CAからのテラヘルツ電磁波発生
P29	福岡脩平	北大院理	NMR測定によるlambda型塩の絶縁相の研究
P30	三澤貴宏	東大物性研	フラストレートしたハバード模型における量子スピン液体の有限温度の性質について
P31	土射津昌久	名大院理	中性イオン性転移系における相競合とソリトン・ドメインウォール励起
P32	渡部 洋	早大高等研	kappa-(BEDT-TTF) ₂ Xの磁性と超伝導の解析: ダイマー近似を超えて
P33	鬼頭俊介	名大院工	放射光X線回折による分子性結晶の精密解析の研究
P34	嶋原 浩	広大院先端	π -d電子系の磁気相転移の理論
P35	小林拓矢	北大院理	¹³ C-NMR法を用いたlambda-(BETS) ₂ GaCl ₄ の金属状態の研究
P36	岸本幸樹	東大物性研	水素結合プロトン- π 電子相関系有機導体kappa-H ₃ (Cat-EDT-TTF) ₂ の非線形伝導
P37	土居諒平	東大物性研	カテコール縮環型TTFを用いた水素結合型電荷移動錯体の合成と構造、物性
P38	平郡 諭	東北大AIMR	Mott転移近傍におけるフラーレン超伝導体の電気輸送特性
P39	清田泰裕	東工大物質理工	Alloyed Organic Conductors beta ⁻ -(ET) ₃ (CoCl ₄) _{2-x} (GaCl ₄) _x as Thermoelectric Materials
P40	相澤啓仁	神奈川大工	擬一次元有機導体(TMTSF) ₂ ClO ₄ における超伝導ギャップとアニオン秩序化ポテンシャルの関係
P41	東野 寿樹	東大物性研	水素結合型BTBT誘導体を用いた擬一次元分子性導体の構造と物性
P42	藤田貴敏	分子研	有機半導体の励起子移動・電荷移動
P43	寺師拓也	東大物性研	水素結合性ドナー分子ベンゾ縮環Cat-TTFを用いた新規有機導体の開発
P44	松本祐樹	AIST	alpha-(BEDT-TTF) ₂ I ₃ の電荷秩序相における電子型強誘電分極に対する密度汎関数理論研究
P45	松野元樹	名大院理	分子性ディラック電子系における新奇秩序状態の可能性
P46	大森有希子	豊田高専	分子性ディラック電子系におけるエッジ状態とドメインウォールの伝導特性
P47	安藤耕司	京大院理	誘起双極子を取り入れた量子モンテカルロ法による水素結合性分子結晶の誘電相転移と同位体効果
P48	吉田順哉	東大物性研	新規純有機導体の開発と構造、物性: 脱プロトン化による特異な水素結合と電子構造
P49	Dita Puspita Sari	RIKEN-Osaka Univ.	Superconducting Pairing Symmetry of Organic Superconductor lambda-(BETS) ₂ GaCl ₄ Studied by μ SR
P50	Fahmi Astuti	RIKEN-Hokkaido Univ.	Muon Spin Relaxation Study on the Magnetic Order of π -electrons in the Cesium and Sodium Superoxide
P51	伊東 裕	名大院工	モット絶縁体kappa-(BEDT-TTF) ₂ CF ₃ SO ₃ の圧力下超伝導転移と電子相図
P52	江浦悠介	名大院工	イオン液体ゲートトランジスタを用いたBEDT-TTF塩への常圧および圧力下キャリア注入
P53	枝川祐介	早大院理工	圧力・電場を用いた有機モット絶縁体の広範囲キャリア制御
P54	砂入允哉	東大物性研	水素結合ネットワークを有するイミダゾール-ジカルボン酸共結晶系におけるプロトン伝導性と結晶構造の相関

電荷フラストレーション系における長距離クーロン相互作用の効果

吉見一慶（東大物性研）、中惇（東北大理）、妹尾仁嗣（理研）

擬二次元有機伝導体 θ 型 BEDT-TTF 塩は、複数の電荷秩序パターンの競合により幾何学的電荷フラストレーション系として考えられ、有効量子多体モデルに対する多くの理論解析が行われ、近年では最近接より遠くの相互作用の重要性も認識されている[1]。一方、古典模型において長距離クーロン相互作用がガラス的挙動を引き起こす可能性が指摘されている[2]。本研究では、幾何学的電荷フラストレーションの強い量子系に対する長距離クーロン相互作用の効果について、数値厳密対角化法による有効模型ソルバーパッケージ $H\Phi$ [3]を用いた解析を行った。発表では、基底状態及び熱的純粋量子状態法を利用した有限温度での電荷感受率、電子比熱などの解析結果を中心に、長距離クーロン相互作用が与える影響について報告する。

[1] M. Naka and H. Seo, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 053706 (2014).

[2] S. Mahmoudian *et al.*, Phys. Rev. Lett. **115**, 025701(2015).

[3] <http://ma.cms-initiative.jp/ja/listapps/hphi>

分子性導体におけるスピン軌道相互作用の効果

藤山茂樹、加藤礼三 (理研)

固体中の電子運動とそのスピン自由度の相対論的結合に起因するスピン軌道相互作用は、近年トポロジカル電子相やスピン輸送などの興味深い現象の起源として注目されている。一方、炭素と水素などの軽い元素を基本構成要素とする分子性導体においてはこれまで、スピン軌道相互作用は大きなエネルギーを持たず、物質の性質を決定づける主役とはなりえない、と考えられてきた。

5d 遷移金属が 2 つの dmit 配位に挟まれた金属錯塩(Cation)[Pt(dmit)₂]₂ は電気抵抗と磁化率測定から $T = 160 \sim 220\text{K}$ で金属絶縁体転移を示すことが知られる。これは構造の低対称化に伴い half-filled の電子状態をとっていた [Pt(dmit)₂]₂ 二量体が +2 価と 0 価の二量体に電荷分離するバンド絶縁化であると解されている。転移温度以下の磁化率はほとんどゼロとなり、この描像と矛盾がない。一方、転移温度以上の磁化率は温度降下にもない有意な漸減が観測され、典型的な金属状態とはいえない。われわれはこの物質群のうち、転移温度が $T \sim 220\text{K}$ となる Me₄P[Pt(dmit)₂]₂ をとりあげ ¹³C-NMR 測定を行った。核スピン格子緩和率 ($1/T_1$) は 210K 以下で大きなエネルギーギャップを感じながら抑制され、バンド絶縁体となっていることを示す。一方、220K 以上では $1/T_1$ はほとんど温度に依存せず、金属というよりむしろ磁性絶縁体と考える方が自然である。これは、電気抵抗測定から示唆される金属的電子状態と矛盾し、この物質の転移温度以上のバルク電子状態がスピン軌道相互作用と電子間クーロン反発の協奏によって生じた新奇なものであることを示唆する。第一原理計算によるこの物質のバンド構造は Pt サイトにはたらくスピン軌道相互作用の有無によって大きく変化することがわかっており、上述の議論を支持する。

β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ の強磁場超伝導相図と磁束状態

杉浦栞理 (A 筑波大数理物質、^BNIMS), 磯野貴之 ^B, 寺嶋太一 ^B, J. A. Schlueter
(アルゴンヌ国立研究所), 安塚周磨 (広島工業大), 宇治進也 ^{A,B}

第2種超伝導体では、下部臨界磁場 H_{c1} 以上の磁場を印加すると、試料に磁束が侵入し、渦糸 (Vortex) が形成され、一般的に Vortex はアブリコソフ三角格子を組み、Vortex Solid 状態を成す。特に高温超伝導体や有機超伝導体では、この Vortex Solid が3相からなることが指摘されており、超伝導面に対して垂直方向の磁場下ではその詳細が盛んに研究されている。一方で、面内方向の高い臨界磁場ゆえに、面平行磁場下での Vortex 状態の詳細は未だ明らかとなっていない。そこで本研究では、 β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ の極低温における磁気熱量効果の測定から面内磁場方位における Vortex の相転移を調べた。本物質は大きなアニオン層を持つために非常に2次元性の強い有機超伝導体で、強磁場下では秩序変数が実空間中で振動する FFLO 状態が発現することが知られている。

実験の結果、ほぼ面内方向の磁場下において一次相転移による鋭いピークを観測した。このピークは広い角度範囲で観測され、温度・角度に対して系統的な変化を持つことから、Vortex の融解転移を捉えたものであると考えられる。また、FFLO 状態と均一な超伝導状態では面内付近におけるピーク磁場の磁場方位依存性が異なることから、FFLO 状態が Vortex 相図に何らかの影響を示すことも考えられる。講演ではこの結果について詳細に議論する。

$\kappa - (\text{BETS})_2\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Br}_4$ の相転移近傍の電子状態

佐藤俊, 宇都宮一広, 田嶋尚也, 梶田晃示, 西尾豊 (東邦大理), 加藤礼三 (理研)

表題物質は BETS 分子と Anion 分子が交互に積層した構造を持ち、反強磁性と超伝導の共存や磁場誘起超伝導などの特異な物性を示す有機超伝導体である。[1][2] 本研究では Anion 分子の Fe 原子を Ga 原子に置換することで、d スピン系に変動を与えた混晶系試料での相転移温度における臨界現象を測定した。その結果、約 20%ほど置換を行っても磁気転移は観測され、系統的に転移温度が低温側へ抑制される傾向などが明らかとなった。これらの結果の定量的な考察から $\pi - d$ 系の電子相関や相転移の起源となる相互作用の様態の解明を試みていく予定である。

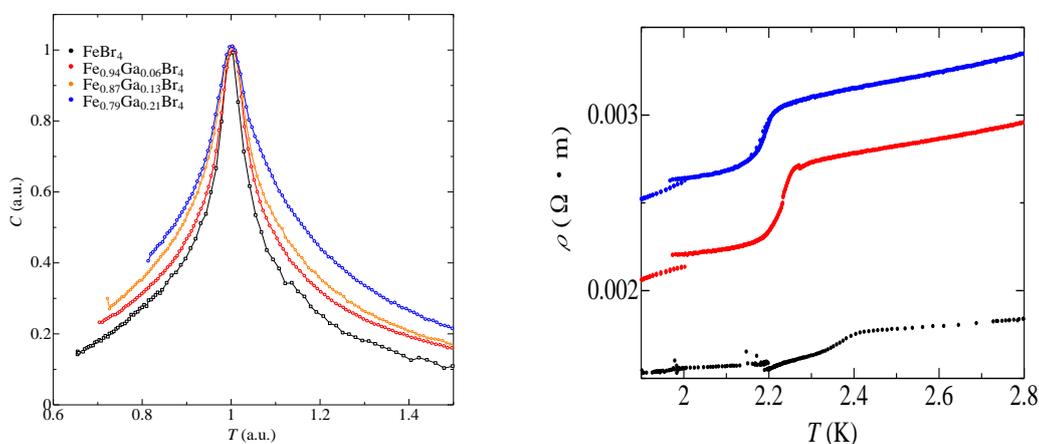


図. $\kappa - (\text{BETS})_2\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Br}_4$ ($x = 1.0, 0.94, 0.87, 0.79$) の T_N 近傍での比熱(左)と電気抵抗(右)

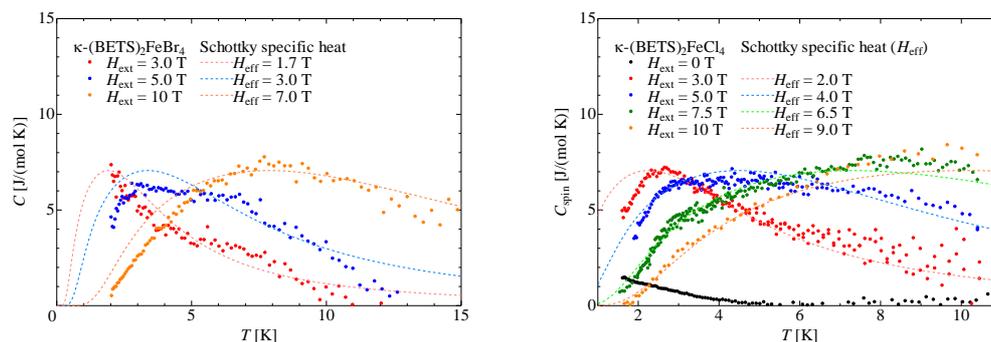
[1] H.Kobayashi et al., Chem. Rev. **104**, 5265, 2004

[2] H.Fujiwara et al., Chem. J. Am. Chem. Soc. **123**, 306, 2001

Thermal Property of κ -(BETS)₂FeBr₄ and κ -(BETS)₂FeCl₄ under Magnetic Field

宇都宮一広、佐藤俊、田嶋尚也、梶田晃示、西尾豊（東邦大理）

磁性有機超伝導体 κ -(BETS)₂FeBr₄ および κ -(BETS)₂FeCl₄ は低温において反強磁性相と超伝導相が共存し、外部磁場の増大に伴い両相とも消失するが、強磁場下にて再度超伝導相を発現する。^[1] こうした相転移の起源を探るため、磁場下での比熱を測定し、ショットキー比熱とのフィッティングを行った。2つの物質における結果の比較から、 π -d 電子間の相互作用の大きい系では、より大きな内部磁場が作られていることが推察される。

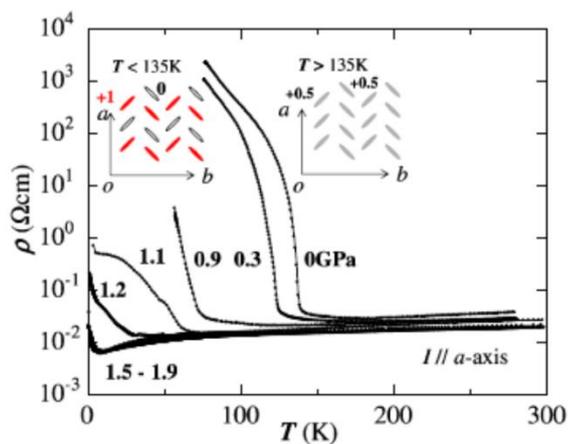


図： κ -(BETS)₂FeBr₄（左）および κ -(BETS)₂FeCl₄（右）の磁場下での比熱。

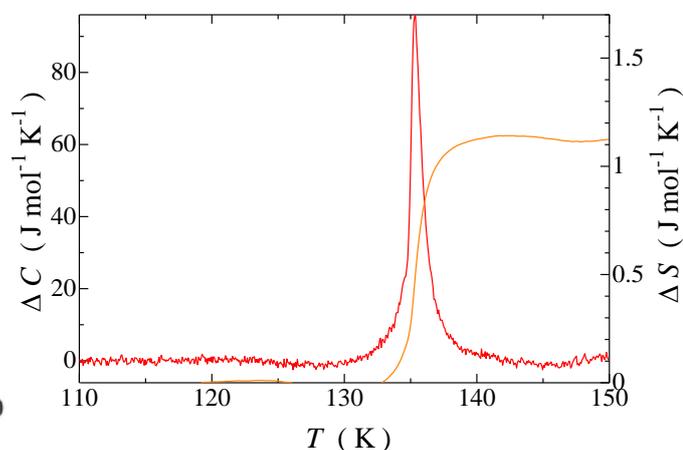
[1] H. Kobayashi, H. B. Cui: Chem. Rev., **104**, 5265, 2004

α -D₂I₃ (D = BEDT-TTF, BEDT-TSF, BEDT-STF) の熱的性質

大嶋一樹、木田悠斗、田嶋尚也、梶田晃示、西尾豊
内藤俊雄（愛媛大理工）、加藤礼三（理研）



[1] α -(BEDT-TTF)₂I₃ 電気抵抗率



α -(BEDT-TTF)₂I₃ 比熱・エントロピー

α -(BEDT-TTF)₂I₃ は高圧下でディラック電子系を有する物質であり、この系に最も特徴的な線形のバンド構造を熱的実験で明らかにできる唯一の物質であるが、未だに熱的実験の定量的なデータが少ない。本研究では測定方法を改良して比熱測定を行い、表題物質の電子構造を明らかにすることが目的である。予備実験では無加圧下で BEDT-TTF, BEDT-TSF, BEDT-STF の比熱を測定し熱的特性を観測することに成功した。講演では表題物質の比熱の測定結果について議論する予定である。

[1] K. Kajita, et al. J. Phys. Soc. Jpn. 83, 072002 (2014)

Coulomb interaction in molecular Dirac fermion systems

林頌也、小川健太郎（東邦大理）、秋田百合香（東邦大理）、田嶋尚也（東邦大理、理研）、川相義高（理研）、須田理行（分子研）、山本浩史（理研、分子研）、加藤礼三（理研）、西尾豊（東邦大理）、梶田晃示（東邦大理）

高圧力下にある α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ で電荷秩序絶縁体相に隣接した質量ゼロのディラック電子系が実現した [1]。従って、電子間相互作用が強いディラック電子系なのである。本研究では、電子間相互作用効果を層間磁気抵抗の磁場・角度依存性に観測することに成功した。この系は 2 つのバレーが縮退しているが、低温・磁場下ではバレー間の相互作用によりゼロモードがバレー分極するのである。面白いことに、ゼロモード分裂の主起源がスピン分極かバレー分極なのかを、磁場方位あるいは温度で行き来させることができるのである。講演では、この系のゼロモードのバレー分極効果とその圧力依存性について議論する。

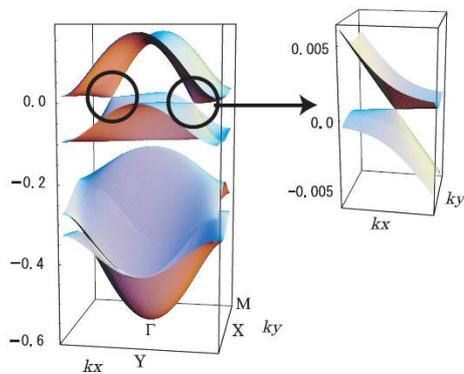


図 1 : α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ のバンド構造 [2]

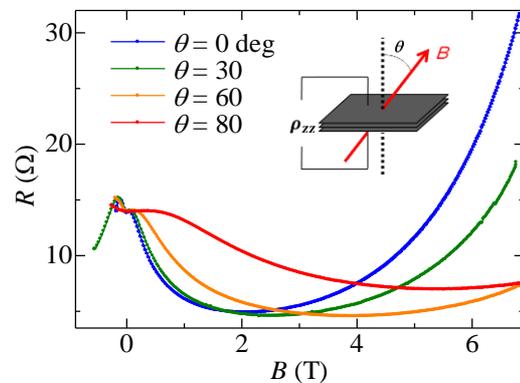


図 2 : $T = 1.6$ K, $P = 18$ kbar での層間磁気抵抗の磁場・角度依存性

- [1] K. Kajita, Y. Nishio, N. Tajima, Y. Suzumura and A. Kobayashi, J. Phys. Soc. Jpn. 83, 072002 (2014).
 [2] S. Katayama, A. Kobayashi and Y. Suzumura, J. Phys. Soc. Jpn. 75, 054705 (2006).

液相と固相の Picolinic acid *N*-oxide に現れる H/D 同位体効果の理論解析

兼松佑典（広市大院情報）

picolinic acid *N*-oxide (PANO, 図 1) は、分子内に短距離水素結合と芳香環とを併せ持つ小分子である。水素結合中の軽水素を重水素に置換することにより芳香環の ^{13}C NMR において強い二次の H/D 同位体シフトが現れることから¹、水素結合中の水素と π 電子の挙動が相関していることが期待される。本研究では、水素原子核の量子性が PANO の構造パラメータと NMR 化学シフトに与える影響を多成分系密度汎関数 (MC_DFT) 法によって計算し、実験値との比較を行った。

表 1 に気相及び結晶中の PANO の OH 結合長の計算値と実験値を示す。ここで R_{eq} は DFT で計算した平衡結合長であり、 $\langle R \rangle_{\text{H}}$ は MC_DFT で計算した振動平均結合長である。気相と結晶の平衡長の比較から、結晶のパッキングの効果によって OH 結合長がわずかに伸長することがわかる。さらに MC_DFT によって水素原子核の量子効果を併せて取り込むことでさらに結合伸長が起き、実験値に近い値が得られた。当日は NMR の解析結果についても報告する。

[1] J. Stare, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4437-4443 (2004)

[2] T. Steiner, Unpublished work.

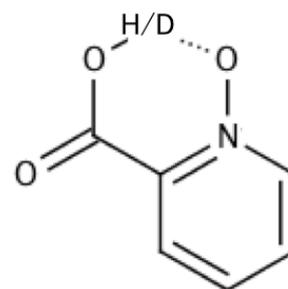


図 1 picolinic acid *N*-oxide (PANO)

表 1 気相、および結晶中の OH 結合長の計算値と計算値 [Å]

Gas	$R(\text{OH})_{\text{eq}}$	1.02
Crystal (PBC)	$R(\text{OH})_{\text{eq}}$	1.04
	$\langle R(\text{OH}) \rangle_{\text{H}}$	1.08
	$R(\text{OH})_{\text{exptl.}}^2$	1.09

分子回転が内在する導電性コロネン陽イオンラジカル塩

吉田幸大、齋藤軍治（名城大学）、前里光彦（京都大学）、
水野元博（金沢大学）、岸田英夫（名古屋大学）

有機鉍物 (Karpatite) の一種としても知られる多環芳香族炭化水素コロネン (図 1) は、その高い対称性 (D_{6h}) に起因して、局在系においてはスピンプラストラーションの舞台であるスピン三角格子を、遍歴系においては軌道縮重による高 T_c 超伝導体を与えうる分子である[1]。さらに、コロネン分子は非常に小さな面内回転障壁 (約 15 kJ mol^{-1}) を有するために、 π 共役平面の動的性質が内在する π 集積体を与えることが可能である。我々は、TCNQ 誘導体との中性電荷移動錯体において、分子間相互作用と回転挙動の相関を見出してきた[2-4]。さらに、逆ペロブスカイト型コロネン陽イオンラジカル塩 (図 2) [5] や、部分酸化コロネン[6]・完全酸化コロネン[7]・電荷不均一コロネン[7]から構成された π 積層の構築に成功している。本研究では、これらの物質の結晶構造 (分子配列、Jahn-Teller 歪み)、分子回転挙動、電子物性、さらにはコロネン類縁分子を用いた物質開発[8]について報告する。

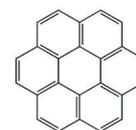


図 1 コロネン分子

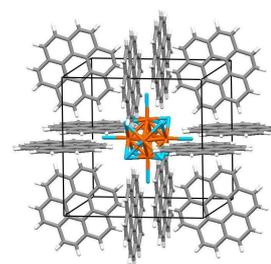


図 2 逆ペロブスカイト型 $(\text{coronene})_3\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ の結晶構造

- [1] Y. Yoshida *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 304001 (2016). [2] Y. Yoshida *et al.*, *Chem. Eur. J.* **19**, 12313 (2013). [3] Y. Yoshida *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **15**, 1389 (2015). [4] Y. Yoshida *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **15**, 5513 (2015). [5] Y. Yoshida *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3871 (2014). [6] Y. Yoshida *et al.*, *Chem. Eur. J.* **22**, 6023 (2016). [7] Y. Yoshida *et al.*, submitted. [8] Y. Yoshida *et al.*, *Chem. Lett.* **44**, 709 (2015).

α -(BEDT-TTF)₂RbHg(SCN)₄ の超伝導相と電荷密度波相における 一軸圧下 ¹³C-NMR 法を用いた研究

大沼 晃浩、井原 慶彦、河本 充司 (北大院理)

α -(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄ ($M=K, Rb, NH_4$)は、同型で類似したバンド構造を持つにも関わらず、**K** 塩は約 8 K で電荷密度波転移を起こし[1]、**NH₄** 塩は約 1 K で超伝導転移を起こす[2]。2つの塩の関係を調べるために一軸圧下の電気抵抗率測定が行われており、伝導面である a - c 面内へ一軸圧を印加することにより基底状態が制御されることが明らかにされた[3]。**NH₄** 塩では a 軸圧の印加により電荷密度波状態が誘起され、**K** 塩では c 軸圧の印加により超伝導状態が誘起される。特に、**NH₄** 塩では c 軸圧の印加により超伝導転移温度が約 7 K まで上昇することが発見された。基底状態へ与える一軸圧の効果を微視的視点から明らかにするために、**K** 塩同様に電荷密度波状態が基底状態である **Rb** 塩を対象に、 c 軸圧下の ¹³C-NMR 測定を行った。 α 型塩は4つの結晶学的に非等価な ¹³C サイト **A, A', B, C** を持つが、¹³C-NMR 測定の分光学的特徴を用いることで、各サイトの電子状態を分離して測定することができる[4]。

T_1 測定から得られた **A, B** サイトの状態密度、及び転移温度の c 軸圧依存性から、 c 軸圧により電荷密度波状態が抑制され超伝導状態が誘起されること、超伝導状態の誘起に伴い **B** サイトの状態密度が増加していることが明らかになった。 α 型塩は伝導面内に一次元バンドと二次元バンドを持つが、**A** サイトが両方のバンドに寄与するのに対し、**B** サイトは主に一次元バンドに寄与している。よって超伝導の発現に伴い **B** サイトの状態密度が増加することは、一次元バンドが超伝導の発現と密接に関係していることを示している。

[1] T. Sasaki *et al* Solid State Communications **75**, 93(1990)

[2] H. H. Wang *et al* Physica C **166**, 57(1990)

[3] M. Maesato *et al.* PRB **64**, 155104(2001)

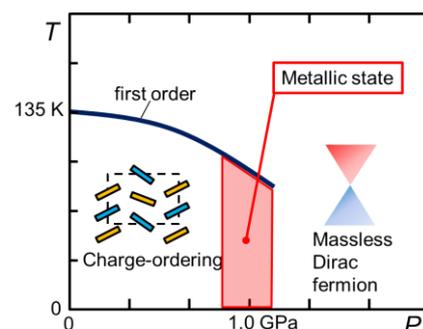
[4] Y. Ihara *et al.* PRB **90**, 041107 (2014)

有機導体 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の電荷秩序相とディラック電子相の境界近傍における金属状態

吉村健太、佐藤光幸、田縁俊光、長田俊人（東大物性研）

有機導体 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ は常圧で電荷秩序絶縁体状態、1.5 GPa以上の静水圧下で質量ゼロのディラック電子状態となる[1]。二つの状態の境界近傍では電荷秩序誘起の質量有限のディラック電子状態が実現すると期待される。これを確かめる目的で、電荷秩序が弱く存在する圧力領域（1 GPa程度）において α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の面内電気抵抗の温度依存性および磁場依存性の測定を行った。実験の結果、電荷秩序転移後にもかかわらず、電気抵抗の金属的な温度依存性およびシュブニコフ・ドハース振動を観測した。上述の二つの状態のいずれでもない、フェルミ面を持った電荷秩序状態が実現していると考えられる。

[1] K. Kajita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 072002 (2014).



図： α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の概念的な相図。網掛け領域に注目する。

ハイブリッド汎関数法による分子性導体の電子状態

圓谷 貴夫 (物材機構), 妹尾 仁嗣 (理研), 宮崎 剛 (物材機構MANA)

第一原理計算において、密度汎関数理論(DFT)の枠組みで一般的に用いられている局所密度近似(LDA)や一般化密度勾配近似(GGA)に基づく計算をMott絶縁体や電荷秩序相といった強相関絶縁体物質に対して実行すると、電子を過剰に非局在化させる傾向があるため、実験結果に反して金属的なバンド構造が得られてしまうことが多い。これはLDAやGGAにおける自己相互作用の問題として知られており、分子性導体においては解決されていない。

一方で、量子スピン液体系 $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ に対する以前の我々の第一原理計算手法においては、複数軌道間の混成により、2つのdmit配位子で電子密度に偏りがみられることを示し、この系は多軌道系であることを示した[1]。その際、GGAによる計算では、その偏りは小さいが、ハートレーフォック法の交換項を部分的に取り入れる「ハイブリッド汎関数」を用いて孤立二量体に対して量子化学計算を行うと、偏りはより顕著に表れることを見出している。

そこで、本研究ではDFTの短距離交換項にのみハートレーフォック法の厳密な交換項を取り入れるハイブリッド汎関数 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)[2]に基づく第一原理計算手法を用いて強相関系分子性導体の電子状態を調べた。その結果、電荷秩序を示す α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ および κ -D $_3$ (Cat-EDT-TTF) $_2$ の低温構造において、絶縁体的な電子構造が得られた。本発表では、擬1次元 (TMTTF) $_2$ X系の電荷秩序絶縁相に対する取り組みも紹介したい。

[1] T. Tsumuraya, H. Seo, M. Tsuchiizu, R. Kato, and T. Miyazaki, J. Phys. Soc. Jpn, **82**, 033709 (2013).

[2] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **124**, 219906 (2006).

有機導体 κ -(ET)₂X における電荷相関とスピン相関

佐藤直道（東北大理）、渡邊努（千葉工大）、中惇（東北大理）、石原純夫（東北大理）

分子性導体 κ -(ET)₂X（Xはアニオン分子）は、ET分子がダイマーを形成し三角格子状に配列した伝導層とアニオン分子からなる絶縁層が交互に積層した構造をしている。X = Cu₂(CN)₃の物質では、幾何学的フラストレーションと電子相関の効果によりスピン液体状態や超伝導など多彩な相が出現することが知られている。近年、ダイマー内の電荷の自由度の存在が誘電率の測定などから示唆されており[1,2]、超伝導などにおける役割を明らかにすることが大きな課題として認識されている。

本研究では、分子性導体 κ -(ET)₂X における電子状態と電子相関の効果を調べることを目的として、ダイマー内自由度のある拡張ハバード模型を変分モンテカルロ法により解析した。ここでは反強磁性秩序と強誘電的電荷秩序を考慮し、ダイマー間クーロン相互作用とダイマー強度をパラメータとして相図を作成した。金属相からダイマー間クーロン相互作用の増大により反強磁性を伴った電荷秩序相へ、ダイマー強度の増大により反強磁性相に転移する。金属相から反強磁性・電荷秩序共存相へ近づくにつれて、電荷相関が増大する一方でスピン相関はほとんど変化しないことを見出した。数値計算の結果をもとに κ -(ET)₂X のモット転移近傍におけるスピンゆらぎと電荷ゆらぎについて議論する。

[1] M. Abdel-Jawad *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 075107 (2010).

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

局在スピンを含む一次元分子性導体における電荷秩序と それに対する外部磁場の効果

榎野茜、吉岡英生（奈良女子大理）

電荷移動錯体 $\text{TTP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ は局在スピンを含む擬一次元分子性導体であり、近年その性質が精力的に研究されている。例えば、中心金属が Co に置換された局在スピンがない系に比べ大きな電気抵抗を示し、またそれは低温において外部磁場の印加により減少する（負の磁気抵抗効果）ことが観測されている[1]。このような性質は、中心金属 Fe のもつ局在スピンと Pc 環の伝導を担う π 電子間の相互作用であると考えられる。本研究では、上記の実験結果に触発され、一次元イジング模型と充填率 $1/4$ の一次元拡張ハバード模型が相互作用 J_H によって結合したモデル[2,3]

$$H = H_{1dEHM} + H_{1dIsing} - H_z \sum_j (s_j + S_j) - J_H \sum_j S_j s_j$$

の考察を行なう。ここで、 s_j と S_j はそれぞれ j 番目のサイトの電子スピンと局在スピンであり、 H_z は外部磁場である。上記のモデルに対して平均場近似を適用し、電荷秩序状態ならびにそれに対する外部磁場の効果を調べる。

[1] 例えば、M. Ishikawa *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 104709 (2009)

[2] C. Hotta: Phys. Rev. B **81**, 245104 (2010)

[3] Y. Otsuka, H. Seo and Y. Motome: Physica B **405**, S317 (2010)

電荷秩序転移近傍におけるガラス的電荷状態
—Ginzburg-Landau 理論による緩和時間解析—

小西優祐、吉見一慶、加藤岳生（東大物性研）

擬二次元有機伝導体 θ -ET₂MM'(SCN)₄(M=Rb,Cs, M'=Zn,Co)塩では、電荷秩序転移近傍でのガラス的な振る舞いが観測されている[1]。先行研究では、電荷秩序転移近傍で相分離現象が現れること、さらに長距離クーロン相互作用との競合を考慮することで電荷ガラスが出現する可能性が指摘されている[2]。この議論では、有効的な Ginzburg-Landau(GL)方程式

$$F = \frac{1}{2} \int dr [r_0 \phi^2 + \frac{u}{2} \phi^4 + \kappa (\nabla \phi)^2] + \frac{Q}{4\pi} \int dr \int dr' \frac{\phi(r) \phi(r')}{|r - r'|}$$

のもと、高温超伝導体での Schmalian らの議論[3]に基づき相関長 ξ と有効ドメインサイズ λ の比から、ガラス相の出現可能性について考察している。

本研究では、温度 T の熱ノイズ下で GL 方程式を数値的に解き緩和時間を算出することで、電荷秩序転移近傍におけるガラス的挙動の詳細を調べた。発表では、各パラメータにおける電荷密度の時間発展およびその緩和時間の解析結果について、詳しく述べる予定である。

[1] F. Kagawa, T. Sato, K. Miyagawa, K. Kanoda, Y. Tokura, K. Kobayashi, R. Kumai and Y. Murakami, Nat. Phys. **9** (2013) 419.

[2] K. Yoshimi and H. Maebashi, J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 063003.

[3] J. Schmalian and P. G. Wolynes, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 836.

ダイマー構造を持つ分子性固体における電気磁気効果

中惇、石原純夫（東北大理）

電気磁気効果とは、静電場により磁化が、静磁場により電気分極がそれぞれ変化する、古典電磁気学の枠組みを超えた現象である。電気磁気効果は電子デバイスへの応用にも高いポテンシャルを持つことから、基礎学術・応用の両観点から注目されている。電気磁気効果の発現には「磁性と誘電性の共存」ならびに「時間と空間の反転対称性の破れ」を満たす物質が必要となる。このため、磁性誘電体を豊富に含む遷移金属化合物を中心にこれまで研究が行われてきた[1,2]。一方で近年、分子性固体の物性開拓は著しく発展し、分子性の磁性体や超伝導体だけでなく誘電体にもその研究領域は拡大しており、“分子性のマルチフェロイクス”を探索する研究基盤が整いつつある[3,4]。

本研究では、ダイマー構造を持つ分子性固体が電気磁気効果を生じる有力な候補物質であることを、対称性の考察とモデル計算を用いて理論的に示す。具体的には、代表的なダイマーモット系である κ 型BEDT-TTF塩を念頭に置き、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から摂動展開により導出した強結合モデル[5]を平均場近似により解析した。その結果、時間と空間の反転対称性が同時に破れた磁気・電荷秩序相が低温で実現することを示した。さらにこの磁気・電荷秩序相において電場(磁場)を印加すると、外場強度に比例した磁化(電気分極)が生じる線形の電気磁気効果が発現することを示した[6]。この電気磁気効果はダイマー内の電気・磁気双極子の積で表される秩序変数により特徴付けられる。このため、分子構造の乱れなどにより磁気・電荷の長距離秩序が破壊された場合においても、この秩序変数が有限の値を持つ限り電気磁気効果が生じることを示した。

[1] D. N. Astrov, Sov. Phys. JETP **13**, 729 (1961).

[2] T. Kimura et al., Nat. **426**, 55 (2003).

[3] M. Adbel-Jawad et al., Phys. Rev. B **82**, 125119 (2010).

[4] P. Lunkenheimer et al., Nat. Mater., **11** 755 (2012).

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

[6] M. Naka and S. Ishihara, Sci. Rep., **6** 23611 (2016).

水素結合型有機伝導体における H/D 同位体効果の理論的解析

山本魁知 (横浜市大院)、兼松佑典 (広島市大)、長嶋雲兵 (FOCUS)
上田顕 (物性研)、森初果 (物性研)、立川仁典 (横浜市大院)

近年森グループにより、図 1 に示すようなテトラチアフルバレン(TTF)骨格に基づいた水素結合型有機伝導体、 κ -H₃(Cat-EDT-TTF/ST)₂ (以下 H-TTF/H-ST)、及びその重水素置換体 κ -D₃(Cat-EDT-TTF/ST)₂ (以下 D-TTF/D-ST)が開発された^[1-3]。X 線構造解析により、TTF 体においては H 体の R_{OO} の方が長く (H-TTF:

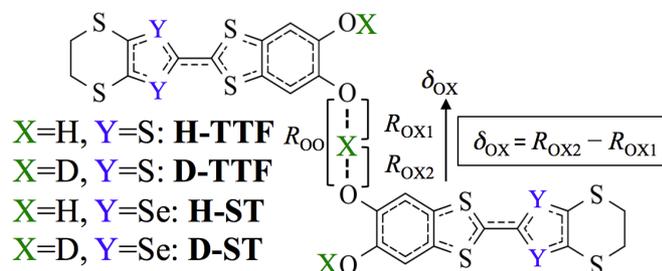


図 1. H(D)-TTF/ST の分子構造と R_{OO} 、 δ_{OX} の定義

2.486(5) Å, D-TTF: 2.501(2) Å)、一方で ST 体においては D 体の R_{OO} の方が長い(H-ST: 2.509(8) Å, D-ST: 2.497(6) Å)ことが報告されている。この様に同位体効果が逆転する原因を理論的に解明する為に、我々は隣接ユニット(サイト)との相互作用を効果的に取り込んだいくつものモデル系を用いて、水素結合中の水素の移動に関する有効ポテンシャルエネルギー曲線(PEC)と、水素結合中の水素の位置(δ_{OX})と R_{OO} に関する有効ポテンシャルエネルギー曲面(PES)を作成した。計算には水素原子核の量子効果を考慮でき、かつ H/D を区別できる多成分密度汎関数法(MC_DFT)を用い、汎関数には M05-2X を用いた。電子に対する基底関数には、水素結合部位[O...H...O]には 6-31++G(d,p)を、その他の原子には 6-31G(d)を用いた。また水素原子核には 1s Gauss 型基底関数を用いた。

ST 体の PEC を比較したところ、 π 電子系に起因するユニット間相互作用と、水素原子核の量子効果は、PEC 形状を劇的に変化させることが明らかとなった。また、有効 PES において、H-ST と D-ST とともに、minimum は $\delta_{OH(D)}=0.00$ の位置に得られた。 $\delta_{OH(D)}=0.00$ における R_{OO} の変化に対するエネルギーの変化を図 2 に示す。二次の多項式近似により minimum を見積もった結果、H-ST では 2.42 Å, D-ST では 2.37 Å となり、実験値の R_{OO} の大小関係を定性的に再現することができた。これは、水素原子核の量子効果と、 π 電子による相互作用を効果的に取り込んだことに起因していると考えられる。

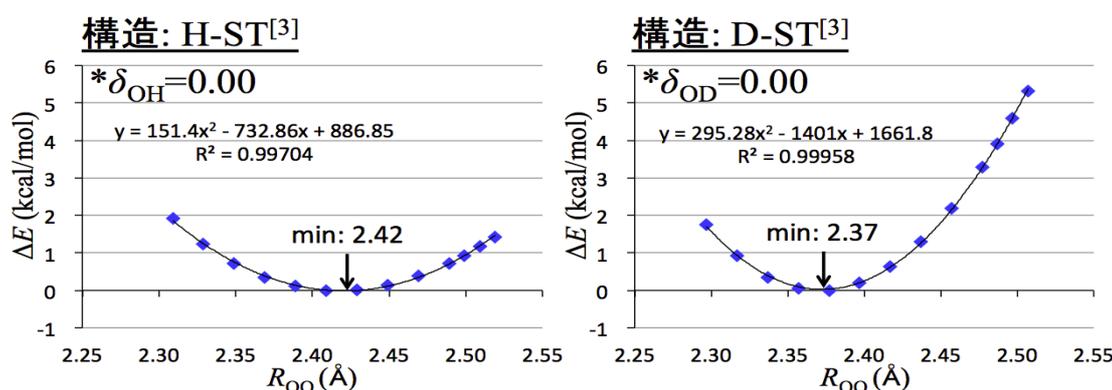


図 2. H-ST と D-ST の 3-unit モデルにおける、 $\delta_{OX}=0.00$ の位置での R_{OO} の変化に伴うエネルギー変化

[1] T. Isono, A. Ueda, H. Mori *et al.*, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1344

[2] A. Ueda, H. Mori, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12184–12192

[3] A. Ueda, H. Mori, *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 1-10

分子性導体 κ 型 ET 塩をチャネルとした Mott-FET における フィリング制御型金属・絶縁体転移と量子臨界性

○佐藤慶明[†]、川相義高[†]、山本浩史^{†,‡}、加藤礼三[†] ([†]理研、[‡]分子研)

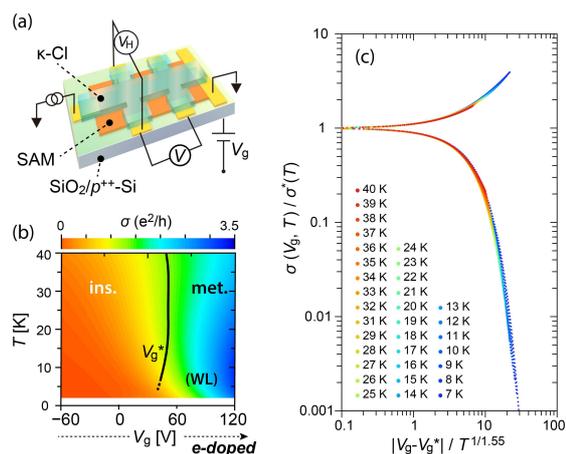
分子性導体 κ -(BEDT-TTF)₂[CuN(CN)₂]Cl (κ -Cl)は、強い電子相関により低温で Mott 絶縁体となる擬 2 次元強相関物質である。我々は、電界効果トランジスタ(FET)構造を用いることで、 κ -Cl の薄片単結晶に対し精密かつ不純物導入を伴わないキャリアドープが可能である点に着目し、フィリング制御型 Mott 転移近傍におけるキャリア輸送特性の詳細を調べている。

中温～低温における伝導度(σ)測定において観測された、金属・絶縁体クロスオーバーの様子を図(b)に示す。Mott-Ioffe-Regel 限界($\sigma \sim e^2/h$)付近から金属的伝導に移行し、いわゆる bad metal 挙動は観測されない。一方、クロスオーバー近傍の伝導度は量子臨界スケール則に従っており(図(c))、バンド幅制御型 Mott 転移と共通の性質が見られる。これらの結果は DMFT による理論的予測[2,3]ともよく対応しており、クロスオーバー領域での量子臨界性が Mott 系における普遍的現象であることを示唆する。

[1] T. Furukawa *et al.*, *Nat. Phys.* **11**, 221 (2015)

[2] J. Vučičević *et al.*, *PRL* **114**, 246402 (2015)

[3] H. Terletska *et al.*, *PRL* **107**, 026401 (2011)



図：(a) κ -Cl 単結晶 FET デバイスの模式図。(b)フィリング制御型 Mott 転移の相図。V_g^{*}は金属・絶縁体クロスオーバーライン。(c)シート伝導率に対する量子臨界スケールリングプロット。

フェムト秒反射分光による有機一次元モット絶縁体 (BEDT-TTF)-(F₂TCNQ)のバイエキシトンの観測

柿崎 貴央, 宮本 辰也, 遠山 貴巳^A, 高橋 幸裕^B, 長谷川 達生^{C,D}, 岡本 博
(東大新領域, 東京理科大学^A, 北大理^B, 産総研^C, 東大工^D)

ET-F₂TCNQ は、ドナーである ET 分子とアクセプターである F₂TCNQ 分子からなる分離積層型電荷移動錯体である。この物質では F₂TCNQ⁻ 分子は孤立しており、ET⁺分子が a 軸方向に配列した一次元鎖が電子物性を担う half-filled の一次元モット絶縁体となっている。この物質の吸収ピークは、0.69 eV にあり、これが光学ギャップ (モットギャップ) に対応する。このピークより十分に高いエネルギー (1.55 eV) のパルス光を照射することで、ドルーデモデルに従う金属的な応答が生じることが報告されている [1]。一方、0.69 eV の吸収ピークを共鳴励起した場合は、キャリアではなく励起子が生成され则认为られている。

本研究では、フェムト秒ポンプ - プローブ分光を用いて、共鳴 (0.69 eV) 励起の場合の過渡反射率変化スペクトルを測定した。共鳴励起では、吸収ピーク付近の反射率の減少の他、その低エネルギー側に、励起子の生成に対応すると考えられるピーク構造が観測された。詳細な測定から、このピーク構造はバイエキシトン生成によるものと結論された。実際に、拡張ハバードモデルを使った理論解析によって、この構造ともとの吸収ピークとのエネルギー差や、過渡スペクトルの形状を再現することができる。これは、強相関一次元電子系にバイエキシトンを観測したはじめての結果である。

[1] H. Okamoto, *et al.*, PRL **98**, 037401 (2007).

κ -ET₂Cu[N(CN)₂]Cl におけるドーピング非対称性

川相義高^A, 関和弘^{A,B}, 枝川祐介^C, 佐藤慶明^A, 蒲江^C, 竹延大志^D,
 柚木清司^{A,B,E}, 山本浩史^F, 加藤礼三^A

理研^A, 理研 AICSB^B, 早大先進^C, 名大院工^D, 理研 CEMSE^E, 分子研^F

電気二重層トランジスタ(EDLT)の原理を用いると、精緻な化学ドーピングが難しい分子性導体に対しても、高密度のキャリアドーピングを行うことができる。我々は有機モット絶縁体 κ -ET₂Cu[N(CN)₂]Cl (κ -Cl) に対して EDLT ドーピングを行い、両極性モット転移の観測に成功した。同一試料において、電子ドーパされた状態と正孔ドーパされた状態のホール係数を比較すると、正孔ドーパ側ではフェルミ面の形状が電子ドーパ側のものとは大きく異なっていることが示唆された。これを検証するため、 κ 型 ET 塩を模した異方的三角格子ハバードモデルに対してクラスター摂動論を用い、それぞれのドーパ状態のスペクトル関数を計算した。

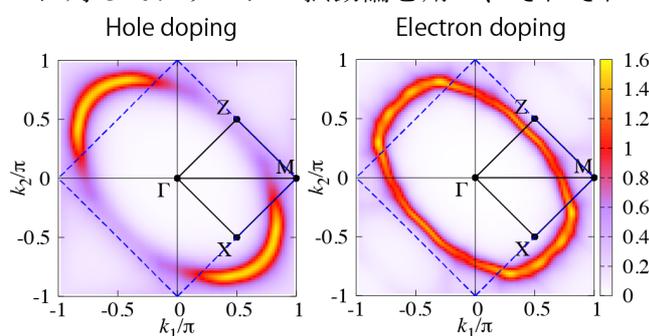


図: κ -Cl に正孔と電子をそれぞれ 17%ドーピングしたときの、クラスター摂動論によるフェルミ面の計算結果

その結果、電子ドーパ側では電子相関がない状態に近い形状のフェルミ面が現れるのに対し、正孔ドーパ側ではフェルミ面の一部に擬ギャップが開き、レンズ状の閉じた軌道が形成されることがわかった。この擬ギャップは van Hove 臨界点付近に現れることから、ドーピング非対称性はバンド構造に起因していると考えられる。

[1] Y. Kawasaki, K. Seki, Y. Edagawa, Y. Sato, J. Pu, T. Takenobu, S. Yunoki, H. M. Yamamoto, and R. Kato, Nat. Commun. 7, 12356 (2016).

高強度テラヘルツ電場を用いた NI 転移系電荷移動錯体 における強誘電的分極の高速生成

森本剛史、宮本辰也、山川大路、寺重翼、貴田徳明、堀内佐智雄^A、岡本 博
(東大院新領域、産総研^A)

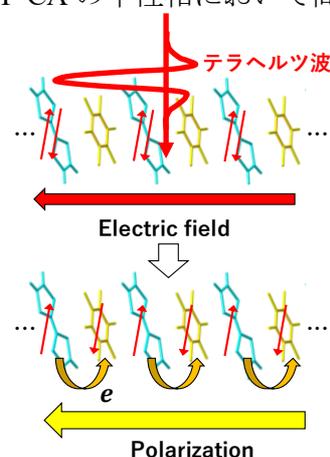
有機電荷移動錯体 TTF-CA は、常温では中性のファンデルワールス結晶であるが、81 K 以下では、ドナー分子の TTF からアクセプター分子の CA へ電子が移動し、イオン性の結晶となる。これを中性イオン性転移 (Neutral Ionic transition; NI 転移) という。また、この際の電子の移動により自発分極が生じ、TTF-CA はイオン性相において強誘電体となる。このような電荷分布の変化に起因する強誘電性は「電子型強誘電性」と呼ばれ、新しいタイプの強誘電性として注目を集めている。我々のグループでは、最近、1 ps 程度の周期をもつテラヘルツ電磁波 (以下テラヘルツ波) の電場成分を用いて、電子型強誘電体における強誘電分極の振幅を制御することに成功した [1,2]。本研究では、常誘電性である TTF-CA の中性相において高強度のテラヘルツ波を照射することにより、分極の生成を試みた。

そして、400 kV/cm を超える電場を瞬間的に印加することで、イオン性相における自発分極の約 20% に相当する巨大な分極を高速で生成することに成功した [3] (図)。この巨大な分極の生成は、テラヘルツ波の電場成分により、TTF 分子から CA 分子への電荷移動が引き起こされることに関係している。電荷と分極の詳細なダイナミクスの測定から、中性相中に熱励起されている微視的なイオン性ドメインが、分子間電荷移動によって拡大あるいは縮小することがこの分極生成の起源になっていることが明らかになった。

[1] T. Miyamoto, *et al.*, *Nat. Commun.* **4**, 2586 (2013).

[2] H. Yamakawa, *et al.*, *Sci. Rep.* **6**, 20571 (2016).

[3] T. Morimoto *et al.*, submitted.



テラヘルツ波による電荷秩序系有機強誘電体の高速分極制御の研究

山川大路, 宮本辰也, 森本剛史, 五月女真人, 木下雄斗, 矢田祐之, 貴田徳明, 須田理行^A,
山本浩史^A, 森初果^B, 岡本 博 (東大新領域, 分子研^A, 物性研^B)

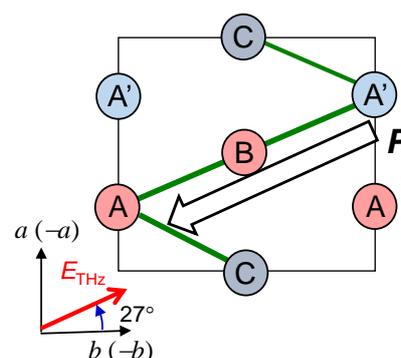
有機伝導体 α -(ET)₂I₃ (ET = BEDT-TTF) は、転移温度 135 K で電荷秩序相に転移し、電荷の偏りが生じるとともに空間反転対称性が破れ、電子型の強誘電性を示す [1]。電子型強誘電体では、テラヘルツ電場を照射することで高速に分極を変調できると期待される [2]。本研究では、テラヘルツ電場によって α -(ET)₂I₃ の分極を制御すること、またテラヘルツ波の偏光依存性を測定することにより、分極の方向や発現機構を明らかにすることを目的とした。テラヘルツ波をポンプ光とし、電荷移動遷移に対応する近赤外光、または、第二高調波発生(SHG)をプローブとしてポンプ・プローブ分光測定を行った。その結果、近赤外光反射率と SHG がともにテラヘルツ波に対して瞬時に追従する応答を示しており、電荷秩序、すなわち強誘電分極が高速に変調されることがわかった [3]。

また、テラヘルツ波の電場方向を 2 次元面内で回転させ、反射率変化の偏光依存性を測定した。その偏光依存性は、図のように b 軸から 27 度傾いた方向で最大値をとる。この物質では、電荷秩序相で図中の A と A' 分子の等価性が破れており、分極は a 軸に平行であると考えられていた。しかし、この結果は、分極は a 軸方向ではなく斜め方向を向いていることを明確に示している。このような斜めの向きは、分子間のトランスファーエネルギーが大きい方向と一致する。このことから、電荷秩序転移が生じるとき、分子間の電荷移動がおこり、その電荷移動によって分極が発現しているものと結論できる [3]。

[1] K. Yamamoto *et al.*, JPSJ **77**, 074709 (2008).

[2] T. Miyamoto *et al.*, Nat. Commun. **4**, 2586 (2013).

[3] H. Yamakawa *et al.*, Sci. Rep. **6**, 20571 (2016).



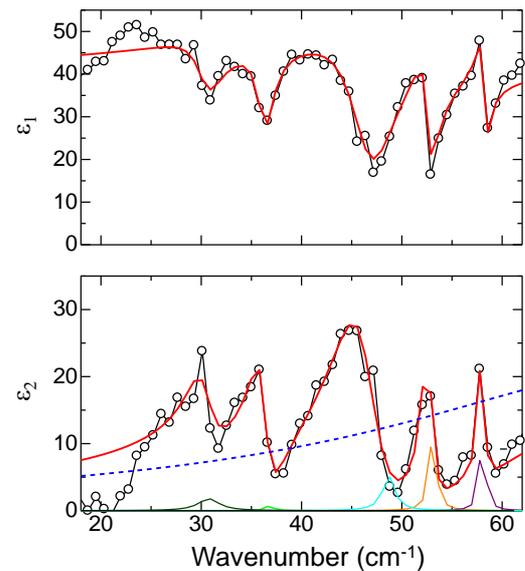
テラヘルツ時間領域分光によるダイマーモット系 κ 型 BEDT-TTF 塩の電子誘電性の研究

山川大路, 鈴木啓史^A, 戸部光, 宮本辰也, 木下雄斗, 貴田徳明,
宮川和也^A, 鹿野田一司^A, 岡本 博 (東大新領域, 東大工^A)

ダイマーモット系 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ (ET = BEDT-TTF) では、ダイマー内の電荷の自由度に起因すると考えられる誘電応答が観測されている[1]。先行研究において、テラヘルツ領域の光学伝導度スペクトルには 30 cm^{-1} にピークをもつ電子遷移（分極の集団励起）と格子振動とのファノ干渉による構造があることが指摘されているが、その詳細は明らかでない[2]。本研究では、テラヘルツ時間領域分光を行い、 60 cm^{-1} 以上の周波数の電子遷移と複数の格子振動を仮定し、ファノ干渉を正確に考慮した表式に基づいてスペクトルの詳細な解析を行った。右図は、 4 K における複素誘電率スペクトル（黒丸）と、そのフィッティング解析の結果（実線）である。中心周波数 76 cm^{-1} の電子遷移（破線）を仮定し、それと5つのローレンツ振動子（実線）とのファノ干渉によって、スペクトルを完全に再現することができる。電子遷移のスペクトル形状によっては、周波数がより高い場合にもファノ干渉による特徴的な振動スペクトルはほぼ再現できることもわかった。このように、分極と関係すると予想される電子遷移は、 30 cm^{-1} ではなく、 60 cm^{-1} 以上の高周波領域にあることが明らかとなった。

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

[2] K. Itoh *et al.*, PRL **110**, 106401 (2013).



有機モット絶縁体 κ 型 BEDT-TTF 塩の テラヘルツ電場による超高速分極制御

戸部光^A, 山川大路^A, 鈴木啓史^B, 宮本辰也^A, 寺重翼^A, 森本剛史^A,
貴田徳明^A, 宮川和也^B, 鹿野田一司^B, 岡本博^A (A 東大新領域, B 東大工)

κ -(ET)₂X (ET=BEDT-TTF) は、ET 分子がダイマーを形成する擬二次元有機導体であり、バンド幅とダイマー内クーロン斥力が拮抗する系である。ダイマーが等方的な三角格子を形成する κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ は、特異な誘電異常が報告されており、電子型誘電体である可能性が指摘されている。我々は、テラヘルツ電場 (E_{THz}) によって、電荷の自由度を制御し分極を生成することを目的として、テラヘルツ波ポンプ・赤外光プローブ分光測定を行った。得られた反射率変化 (図 1 中の白丸) には、テラヘルツ電場の二乗 (図 1 中青線) に比例する初期応答、および、その後に残る振動成分 (図 1a および b) や緩和成分 (図 1c) が観測された。これらは、テラヘルツ電場によってダイマーを構成する二分子の電荷に偏りが生じることで、近赤外にあるダイマー内遷移や中赤外にあるダイマー間遷移のエネルギーが変化すること、および、それに引き続いて二分子の距離がさらに離れる方向に変位し、それをきっかけとして二分子がコヒーレントに振動することによって説明することができる。さらに、テラヘルツ波照射によって第二高調波が発生することを見出した。これは、テラヘルツ電場によるダイマー内の二分子での電荷の偏りが広範囲に渡って整列し、強誘電的な巨視的分極が生じたものと解釈できる。このように、常誘電体である ET 塩において、テラヘルツ電場パルスによる巨視的な電荷整列と強誘電的な分極生成にはじめて成功した。

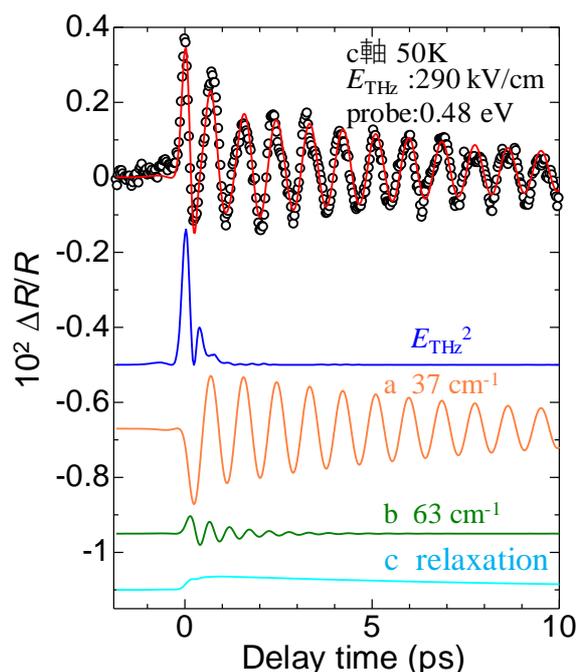


図 1 反射率変化(○プロット)とフィッティング(赤線)。下部の各線はフィッティングの各成分を表す。

有機強誘電体からのテラヘルツ電磁波発生を利用した 強誘電ドメインの可視化

貴田徳明^A、五月女真人^A、木下雄斗^A、宮本辰也^A、堀内佐智雄^B、岡本博^A
(東大新領域^A、産総研^B)

強誘電体では、外部電場がなくても巨視的な分極が生じるが、試料内には、試料全体の自由エネルギーを最小にするために、分極の方向が互いに異なる微視的な多数のドメインが形成される。このようなドメインは、試料の形状、表面状態によっても影響を受ける。すなわち、強誘電体の分極特性や光学特性を高精度で評価するには、従来行われているような抵抗率、誘電率、分極値などの物理量の平均値を測定することだけでは不十分であり、高時間分解能で、測定試料の表面及び内部の強誘電ドメインを実空間で観察し、そのドメイン構造が外場によって変化するダイナミクスを明らかにすることが重要な課題である。そのためには、従来の測定では実現できない高い時間分解能で、強誘電ドメインのベクトル方向やドメイン壁を決定できる新たな観察手法の開発が必要不可欠である。このような現状の中、我々は、数々の有機強誘電体 (クロコン酸、2-フェニルマロンジアルデヒド、ジメチルビピリジン酸など) に、Ti:sapphire パルスレーザー (パルス幅 100 fs、中心波長 800 nm、繰り返し周波数 80 MHz) を照射すると、①二次の非線形光学効果を介して高効率にテラヘルツ電磁波が発生すること [1, 2]、②放射したテラヘルツ電磁波の振幅ならびに位相を測定することで、強誘電ドメインやドメイン壁を簡便に可視化できることを明らかにしてきた [1, 3]。他の強誘電ドメイン観察手法に比べて、テラヘルツ電磁波を利用したイメージング法の長所は、電気分極をベクトルとして測定できること、多軸性強誘電体にも適用できることである。最近では、ジメチルビピリジン酸のテラヘルツ帯の吸収異方性を利用することで、3次元強誘電ドメインの観察手法を新たに開発し、表面ならびにバルクにおいて強誘電ドメイン構造が全く異なっていることを見出した。

[1] M. Sotome *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 041101 (2014).

[2] W. Guan *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 09PD07 (2014).

[3] M. Sotome *et al.*, *ACS Photonics* **2**, 1373 (2015).

有機強誘電体 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ における フェムト秒レーザー誘起テラヘルツ電磁波発生とその機構解明

鈴木俊成, 五月女真人, 木下雄斗, 山川大路, 宮本辰也, 貴田徳明
森 初果^A, 岡本 博 (東大新領域,^A 東大物性研)

α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ (α -I $_3$)は代表的な二次元有機導体であり、135 K 以下で反転対称性の破れた電荷秩序相 (CO 相) へ転移することが知られている。我々は、CO 相においてフェムト秒レーザー光を照射すると、複数の鋭いピークを持つ狭帯域テラヘルツ電磁波が発生すること、さらに、発生したテラヘルツ電磁波を利用することで、非線形伝導状態における伝導パスの可視化が可能であることを報告してきた [1]。この研究では、透過配置において実験を行っている。 α -I $_3$ のテラヘルツ帯には、赤外活性な分子振動ピークが多数現れることが報告されている [2]。その結果、透過配置の測定では、対応する分子振動による吸収の効果により正確なテラヘルツ電磁波放射スペクトルが得られていない可能性がある。本研究では、新たに反射配置でテラヘルツ電磁波を検出する光学系を構築し、吸収の効果を受けない正確なテラヘルツ電磁波放射スペクトルを決定した。 α -I $_3$ 結晶の b 軸方向に偏光したフェムト秒レーザーパルス (パルス幅 100 fs, 中心波長 800 nm, 繰り返し周波数 80 MHz, 照射光強度 0.001 mJ/cm 2) を照射したところ、放射されたテラヘルツ電磁波の電場波形には、約 60 ps 続く振動構造が観測された。この振動構造は、テラヘルツ帯に存在にする赤外活性分子振動に関係している。この結果から、狭帯域のテラヘルツ電磁波の発生は、分子のコヒーレント振動に由来することが明らかとなった。

[1] 五月女 他, 日本物理学会 2013 年秋 25aDA-1; 五月女 他, 日本物理学会 2014 年春 27aAS-1; 五月女 他, 日本物理学会 2016 年春. [2] H. Yamakawa *et. al.*, *Sci. Rep.* **6**, 20571 (2016)

可視光・テラヘルツ波励起による 水素結合型強誘電体クロコン酸の超高速分極制御

宮本辰也、秦大樹、森本剛史、山川大路、貴田徳明、
五月女真人^A、岩野薫^B、下位幸弘^C、堀内佐智雄^C、岡本博
(東大院新領域、理研^A、KEK 物構研^B、産総研^C)

水素結合型分子性結晶であるクロコン酸は、室温で強誘電性を示す[1]。クロコン酸の強誘電分極は、水素結合によるプロトンの集団的移動と、それに伴う分子内の π 結合の切り替えに由来する。これまでに我々は、フェムト秒パルス光を照射した場合の第二高調波発生 (SHG) やテラヘルツ放射を検出することによって、クロコン酸が巨大な非線形光学特性を持つことを明らかとしてきた[2, 3]。本研究では、ポンププローブ分光測定を行うことによって、可視光やテラヘルツ波を照射したことによる強誘電分極の過渡変化を調べた。SHG 強度は π 電子系の分極の大きさにほぼ比例すると考えられるので、これをプローブとして用いることによって、巨視的な強誘電分極の変化を捉えることができる。また、 π - π^* 遷移に対応するエネルギーの光をプローブ光として利用することで、電子状態の変化も調べることができる。

クロコン酸を可視光で励起し、 π - π^* 遷移を引き起こした場合、光照射直後 (<200 fs) に一光子あたり約 30 分子という高い効率で分極が消失することが分かった。このような巨大な光応答は水素原子の移動が隣の分子にも連動して生じるという現象に起因するというのを、密度汎関数理論に基づいた理論計算を行うことによって明らかとした。また、高強度のテラヘルツ波 (ピーク電場強度: ~ 150 kV/cm) を照射した場合、テラヘルツ波の電場波形に追従する形で SHG 強度が変化することが分かった。これは、テラヘルツ波によって直接強誘電分極の大きさが変調されていることを示している。SHG 強度変化の大きさは最大で約 20%という大きな値となったが、これは π 電子系の分極が約 10%変化したことに対応する。

このように、本研究では、クロコン酸に可視光やテラヘルツ波を照射することによって、その強誘電分極の大きさを巨大かつ高速に制御できることを明らかとした。これは、 π 電子系とプロトンが強く結合して強誘電分極が発現するクロコン酸の特徴であると言える。

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

[2] R. Sawada *et al.*, Appl. Phys. Lett. **102**, 162901 (2013).

[3] M. Sotome *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105**, 041101 (2014).

フェムト秒レーザー照射による TTF-CA からの テラヘルツ電磁波発生

真崎勇介, 木下雄斗, 貴田徳明, 森本剛史, 宮本辰也, 岡本博 (東大新領域)

TTF-CA は、ドナー (D) の TTF 分子と、アクセプター (A) の CA 分子からなる交互積層型の電荷移動錯体であり、81 K 以下で中性相からイオン性相への相転移を起こす典型的な物質である。低温のイオン性相では、分子間の電荷移動によって自発分極が生じ、強誘電性を示すことが明らかにされている。また、イオン性相において電荷移動遷移 (0.65 eV) 以上の光子エネルギーの光を照射すると、イオン性相から中性相へ光誘起相転移を起こすことが知られている [1]。特徴的なことは、光照射後、瞬時にイオン性-中性転移を起こすと同時に、自発分極が消失することである。そのため、自発分極の変調によるテラヘルツ電磁波の発生が期待できる。TTF-CA のテラヘルツ帯には、赤外活性な分子振動構造が存在しており、他の有機強誘電体で行われているような透過配置 [2]でのテラヘルツ電磁波の検出が難しい。そこで、本研究では、反射配置でテラヘルツ電磁波を検出する測定系を新たに構築した。15 K (イオン性相) において、TTF-CA の単結晶に対して DA 積層軸 (a 軸) 方向に偏光したフェムト秒レーザーパルス (パルス幅 130 fs, 中心波長 1169 nm, 繰り返し周波数 1 kHz, 照射光強度 0.12 photon/DA pair) を照射したところ、 a 軸方向に偏光したテラヘルツ電磁波が発生することを見出した。さらに、テラヘルツ電磁波発生の励起密度依存性を測定したところ、過去に報告されているポンププローブ分光測定における反射率変化の励起密度依存性とおおむね一致していた [1]。このことから、テラヘルツ電磁波の発生機構が光誘起相転移に伴う分極変調に起因していることが示唆される。

[1] H. Okamoto *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 165202 (2004).

[2] M. Sotome *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105**, 041101 (2014).

NMR 測定による λ 型塩の絶縁相の研究

齋藤 洋平、小林 拓矢、福岡 脩平、河本 充司、山崎 俊隆、
松永 悟明、野村 一成（北大院理）、森 初果（東大物性研）

λ -(BETS) $_2$ GaCl $_4$ 塩は常圧下 8 K で超伝導転移を示す。一方で、ドナー分子に BEDT-TTF, us-BEDT-STF(図)を用いた λ 型塩は低温で絶縁体的挙動を示す。圧力下での電気抵抗の温度依存性などから BEDT-TTF, us-BEDT-STF の両塩は BETS 塩と比較して負の圧力状態にあり、 λ 型塩の統一的相図において、超伝導相に隣接した絶縁相領域に位置することが指摘されている[1,2]。この超伝導相に隣接した絶縁相は λ 型塩の超伝導の起源を議論する上でも興味を持たれる。本研究ではこの λ 型塩の超伝導相に隣接する絶縁相の磁氣的性質について明らかにするため、NMR を用いて研究を行った。その結果、BEDT-TTF 塩では 13 K で $(T/T)^{-1}$ に明確なピーク構造が現れた。この結果は、 λ 型塩の超伝導相が κ -(BEDT-TTF) $_2X$ 塩と同様に反強

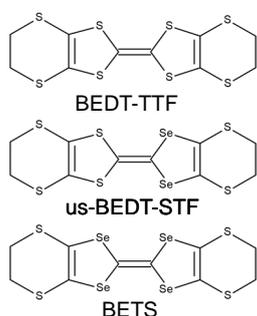


図 ドナーの分子構造

磁性絶縁相に隣接していることを示唆している。一方で、us-BEDT-STF 塩では低温 1.6 K までの範囲で磁気秩序を示すような異常は観測されず、低温域まで反強磁性揺らぎが増大する振る舞いが観測された。また、NMR スペクトルからは低温域でピークがブロード化する振る舞いが観測された。us-BEDT-STF は分子が非対称であることから、分子配置によって伝導層に本質的に乱れが導入されており、この乱れによって磁気秩序形成が阻害されている可能性が考えられる。

[1] H. Mori *et al.*, Phys. C Supercond. **357-360**, 103 (2001).

[2] T. Minamidate *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 063704 (2015).

フラストレートしたハバード模型における量子スピン液体の有限温度の性質について

三澤 貴宏（東大物性研）、山地洋平（東大物工）

量子スピン液体が有限温度でどのような性質を示すかは、実験的に量子スピン液体を同定する上で非常に重要な情報である。そこで我々は、量子スピン液体を基底状態にもつと期待されている、最近接のホッピング(t)と次近接のホッピング(t')を持つ正方格子上的ハバード模型(t - t' ハバード模型)に対して有限温度計算を行った。用いた手法は、近年提案された有限温度に対する厳密な計算手法である熱的純粋量子状態である[1]。 t - t' ハバード模型に対して系統的な計算を行った結果、 $t'/t \sim 0.75$ のパラメータ領域で、長距離のスピン相関が低温でも発達せず低温までエントロピーが残りつづけるという、量子スピン液体と整合する振る舞いを見つけた。また、最近接のホッピング t の $1/10$ という比較的高温における残留エントロピーの値が、対象としている系が基底状態で量子スピン液体になれるかどうかを判定する基準として有用であることを見出した結果についても報告する。発表では、実験で量子スピン液体が報告されている[2]有機導体 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の第一原理有効模型[3]に対しても有限温度計算を行った結果についても発表する。本研究の計算の一部はオープンソフトウェア $\text{H}\Phi$ [4] を用いて行ったものである。

[1] S. Sugiura and A. Shimizu, Phys. Rev. Lett. **108**, 240401 (2012).

[2] T. Itou *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 104413 (2008).

[3] K. Nakamura, Y. Yoshimoto, and M. Imada, Phys. Rev. B **86**, 205117 (2012).

[4] <https://github.com/QLMS/HPhi>.

中性イオン性転移系における相競合とソリトン・ドメインウォール励起

土射津昌久(名大理)、吉岡英生(奈良女大理)、妹尾仁嗣(理研)

中性イオン性転移系 TTF-CA において、中性(N)相-強誘電イオン性(I_{ferro})相の相転移点近傍における光誘起ダイナミクス[1]や、高温・高圧下での N 相-常誘電イオン性(I_{para})相クロスオーバー領域における特異な伝導特性の振る舞い[2]が観測され、新たな注目を集めている。これまでの理論解析において、位相ハミルトニアンに基づいて、各相内でのソリトン励起の議論がされてきたが、N 相- I_{ferro} 相転移が 1 次転移であることが再現できない等、境界での相競合を正しく記述できていなかった。本研究では、先行研究で無視されていた高次のコメンシュラビリティ効果に注目し、半古典近似を用いて解析を行った。その結果、N 相- I_{ferro} 相転移が 1 次転移となることを再現することに成功した[3]。さらにこの効果により、位相のポテンシャルが **multi-stable** 構造となり、従来のソリトン励起に加えて、相境界上で N 相- I 相ドメインウォール(NIDW)が安定な励起として存在しうることを示した[3]。発表では、N 相、 I_{para} 相、 I_{ferro} 相の相図を示し、相境界におけるソリトンおよび NIDW 励起の特性を明らかにし、実験との対応を議論する。

[1] S. Iwai *et al.*: Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 057402.

[2] R. Takehara *et al.*: Physica B 460 (2015) 83; R. Takehara: PhD Thesis, University of Tokyo (2014).

[3] M. Tsuchiizu, H. Yoshioka, and H. Seo: arXiv:1606.02528.

κ -(BEDT-TTF)₂X の磁性と超伝導の解析：ダイマー近似を超えて

渡部洋（早大高等研）、妹尾仁嗣（理研）、柚木清司（理研）

分子性導体系 κ -(BEDT-TTF)₂X は、構成アニオン X を変えることで磁性・非磁性モット絶縁体や超伝導など様々な物性を示すことが知られている。この系では向かい合った二つの BEDT-TTF 分子（ダイマー）の軌道が強く混成しているため、ダイマーを一つのサイトと見なすダイマー近似が広く用いられてきたが、スピン液体や超伝導を正しく記述できるか否かについては結論に至っていない。また、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ などいくつかの系においてはダイマー近似で無視されているダイマー内電荷自由度が誘電異常を引き起こすことが提案されており、注目を集めている。

我々はダイマー内電荷自由度と分子間の長距離クーロン相互作用を考慮した 3/4-filled 拡張ハバード模型を用いて、 κ -(BEDT-TTF)₂X 全般をカバーできるモデルを構築し、変分モンテカルロ法によって精密な基底状態相図を得た。常圧超伝導物質 X=Cu[N(CN)₂]Br に対応するパラメータを用いた結果、電子相関の度合いにより常磁性金属、反強磁性ダイマーモット絶縁体、反強磁性電荷秩序、三倍周期電荷秩序、超伝導など様々な相が拮抗することが分かった。超伝導相関は広く安定化し、その秩序変数の対称性は extended-s+d_{x²-y²} 的であり以前のダイマー近似を超えた弱結合的なアプローチと合致する。発表では各秩序相の発現機構について詳しく議論する。

放射光 X 線回折による分子性結晶の精密解析の研究

鬼頭 俊介 藤井 達也 澤 博 中村 敏和^A名大院工 分子研^A

擬 1 次元有機導体(TMTCF)₂X (C=S,Se; X=PF₆,AsF₆,SbF₆) は温度や圧力の変化により超伝導を含む多彩な秩序状態を形成することが知られている[1]。我々は一連の系の中でも構造的な研究が様々な角度から最も多く行われてきた(TMTTF)₂PF₆に注目した。この系は降温と共に、金属状態から 250K で Mott 絶縁体へと転移し、更に 65K で電荷秩序転移、18 K でスピンパイエルズ転移を起こす。この電荷秩序転移は、誘電率測定[2]、NMR 測定[3]により確認されているものの、その小さな電荷移動量の空間的な決定は困難であった。我々は(TMTTF)₂PF₆の電荷秩序状態を直接観測することを目指し、放射光施設 SPring-8 の BL02B1 で単結晶 X 線回折により、超精密解析を行ってきた。しかしながら、電荷密度解析と構造データの傾向の整合が取れず、完全な解とは判断できなかった。本発表では、価電子の電子分布を含めた非球状原子散乱因子を用いた多極子展開法による解析の結果について報告する。

[1] D. Jerome, *Science*, **252** (1991) 1509-1514.

[2] F. Nad *et al.*, *PRB*, **62.3** (2000) 1753.

[3] T. Nakamura *et al.*, *JPSJ*, **76.6** (2007) 064715.

π d 電子系の磁気相転移の理論

嶋原 浩 (広島大院先端)

π d 電子系 λ -(BETS)₂FeCl₄ は、2 種類の対照的な磁気自由度が相互作用する磁性体としても興味深い物性を示すことで知られている。低温の絶縁体相では、 π 電子系も局在的とみなすことができ、大きさの小さい等方的な 2 次元スピン系に、大きさの大きい異方的局在スピンの結合している反強磁性ハイゼンベルグ模型を、この物質の有効模型として考えることができる。本講演では、この模型に基づき、反強磁性秩序の安定化機構ならびに磁場中のスピン・フロップ転移について発表する。前者については、2 次元等方的ハイゼンベルグ模型に対して、異方性をもつスピンのドーピングによる反強磁性秩序の安定化は極めて有効であり、微量であっても平均場転移温度と同じオーダーの転移温度が実現することを示す。また、後者については、磁気容易化軸に平行な磁場中であっても、反強磁性の軸が磁場に対して垂直ではない、非対称な傾角スピン構造が安定化されるパラメーター領域があることを示す。

- [1] H. Shimahara and K. Ito, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 114702 (2014).
- [2] K. Ito and H. Shimahara, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 024704 (2016).
- [3] H. Shimahara and K. Ito, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 043708 (2016).

^{13}C -NMR 法を用いた λ -(BETS) $_2$ GaCl $_4$ の金属状態の研究

小林 拓矢、河本 充司 (北大理)

擬二次元有機伝導体 λ -(BETS) $_2$ GaCl $_4$ は常圧ゼロ磁場下で超伝導を示し、また高磁場では FFLO 超伝導相が示唆されている[1]。この特異な超伝導の起源を理解するには、直接超伝導状態を観測するだけでなく、超伝導転移温度以上での金属状態を調べる必要があると考えられるが、今のところ十分な研究が進んでいない。その原因としては電子状態を調べる最適なプローブが存在しないことが挙げられる。そこで本研究では、 ^{13}C 置換した BETS 分子を作製し、 λ -(BETS) $_2$ GaCl $_4$ 単結晶の ^{13}C -NMR 測定を行った。 ^{13}C 核は π 電子との結合が強く、共鳴線幅が狭い高感度な核種であるため、電子系の情報を精密に観測することができる。核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ を測定したところ、80 K 以上の高温領域では $1/T_1T$ が大きく変化する振る舞いを示した。最近、斉藤らによりこの物質の類縁体である λ -(STF) $_2$ GaCl $_4$ で反強磁性ゆらぎが観測されていることから[2]、 λ -(BETS) $_2$ GaCl $_4$ においても反強磁性ゆらぎの影響が残っていることを示唆する。当日は $1/T_1$ の結果に加え、NMR シフトの結果と合わせて報告する。また、類縁体の λ -(STF) $_2$ GaCl $_4$ 、 λ -(ET) $_2$ GaCl $_4$ における NMR 測定の結果とも比較して議論する。

[1] M. A. Tanatar *et al.*, PRB **66**, (2002) 134503, W. A. Coniglio *et al.*, PRB **83**, (2011) 224507, S. Uji *et al.*, JPSJ **84**, (2015) 104709.

[2] Y. Saito *et al.*, to be submitted.

水素結合プロトン- π 電子相関係有機伝導体 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂の 非線形伝導

岸本 幸樹、上田 顕、砂入 允哉、森 初果

我々は、 π 電子と水素結合プロトンが相関する有機伝導体の開発および構造物性研究を行っている。代表的物質である κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂は、伝導層内で三角格子を形成するダイマーモット絶縁体であり、その基底状態は量子スピン液体状態である [1]。最も重要な点として、本物質ではこの κ 型伝導層が水素結合で連結されており [2]、水素結合部のダイナミクスが電子状態と強く連動していると考えられている。実際に、水素結合部を重水素置換した κ -D₃(Cat-EDT-TTF)₂においては、185 K で重水素の移動（秩序化）を引き金とする電荷秩序化が観測される[3]など、従来の BEDT-TTF 塩とは異なる特徴を有する興味深い系である。

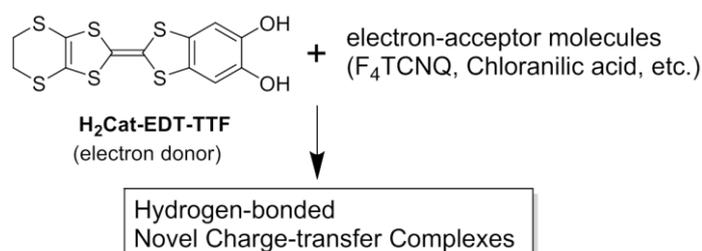
そこで今回、この系の新たな外場応答を探索するために、 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂について I - V 特性をいくつかの温度下で調べたところ、非線形伝導が出現することを見出した。広い温度域でオームの法則から外れた伝導特性が得られ、180 K 以下では負性微分抵抗が出現した。低温になるにつれて電場印加による効果が大きくなり、125 K においては 3 桁近い抵抗率の減少を観測した。この特異な電場応答の起源について、異方性の測定による結晶構造との相関関係や、類似物質との比較を基に現在考察中であり、当日はその現況を報告する。

[1] T. Isono, et al. Phys. Rev. Lett. **112**, 177201 (2014). [2] T. Isono, et al. Nature Commun. **4**, 1344 (2013). [3] A. Ueda, et al. J. Am. Chem. Soc. **126**, 12184 (2014).

カテコール縮環型 TTF を用いた水素結合型電荷移動錯体の合成と構造、物性

(東大物性研) 土居 諒平、上田 顕、森 初果

我々は、水素結合能を有するカテコールをテトラチアフルバレン (TTF) に縮環させた電子ドナー分子を基盤とした有機伝導体の開発研究を行っている[1-6]。これまでに、エチレンジオ (EDT) 基を有する誘導体 **H₂Cat-EDT-TTF** (右上図) を用いて、ドナー分子のみからなる純有機伝導体 [2-4, 6] や閉殻無機アニオンとの電荷移動塩 [1] の合成に成功し、水素結合と π 電子の相関に由来する興味深い物性・現象を見いだした。



これらの研究をさらに発展させるために、続いて我々は、**H₂Cat-EDT-TTF** と電子アクセプター分子からなる電荷移動錯体に着目した。特に、水素結合能を有する電子アクセプター分子との錯体において、ドナー・アクセプター分子間での電子移動と水素結合の共存・連動に興味を持たれる。本発表では、合成に成功した新規電荷移動錯体の構造と物性について報告する。

[1] Kamo, H.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 4385. [2] Isono, T.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Nature Commun.* **2013**, 4, 1344. [3] Ueda, A.; Mori, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12184. [4] Isono, T.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, 112, 177201. [5] Yoshida, J.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15557. [6] Ueda, A.; Mori, H. et al. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 15020.

Mott 転移近傍におけるフラーレン超伝導体の電気輸送特性

平郡 諭,¹ 松田祐貴,² 谷垣勝己,^{1,2}¹ 東北大 AIMR, ² 東北大院理

C₆₀ フラーレン分子は既知の分子の中で最も高い I_h 対称性持ち、その LUMO は三重に縮退している。固体 C₆₀ はファンデルワールス力により凝集しており、分子性固体に特有の低い体積弾性率を示す。これらの性質は C₆₀ 化合物における興味深い特性の起源となっている。固体 C₆₀ 格子の空隙にアルカリ金属をドーピングした fcc A₃C₆₀ は分子性固体では最高の T_C を示し、1990 年代初頭より盛んに研究されてきた。近年、格子定数が最も拡張された Cs₃C₆₀ において、常圧で Mott 絶縁体となり超伝導を示さないこと、T_C は格子定数に対し単調増加ではなくドーム状の曲線を描くこと、が報告された[1-4]。この BCS 理論の枠組みでは説明できない特異な振る舞いは、強い電子相関に起因していると考えられ実験的解明が待たれている。一方でよく知られたフラーレン超伝導体であるが、系統的な電気輸送特性の報告例はない。

我々は Mott 転移近傍相において絶縁体から金属への転移を電気抵抗率の変化として初めて観測することに成功した。組成・圧力を制御した系統的な電気抵抗率測定の結果をもとにこれまでの磁化率などの実験結果、及び理論予測の報告と比較し本質的な電子相図を提案する。

[1] A. Y. Ganin *et al.*, *Nature* **466**, 221 (2010).

[2] A. Y. Ganin *et al.*, *Nat. Mater.* **7**, 367 (2008).

[3] Y. Takabayashi *et al.*, *Science*, **323**, 1585 (2009).

[4] R. H. Zadik *et al.*, *Sci. Adv.* **1**, e1500059 (2015).

Alloyed Organic Conductors $\beta'-(\text{ET})_3(\text{CoCl}_4)_{2-x}(\text{GaCl}_4)_x$ as Thermoelectric Materials

^A清田 泰裕、^A川本 正、^B森 初果、^A森 健彦
東工大物質理工学院 ^A、東大物性研 ^B

近年有機物を用いた熱電材料が盛んに研究されているが、我々は最近、有機トランジスタ材料として高い移動度を示す[1]benzothieno[2,3-*b*]benzothiophene(BTBT)を用いた分子性導体(BTBT)₂X₆ (X=P, As, Sb, Ta)がその高い伝導度のために熱電材料として高い性能を示すことを見出し[1]、分子性導体の熱電応用の可能性を示唆した。熱電材料の性能を示す指標であるパワーファクターは電気伝導度とゼーベック係数の二乗の積で表され、ある一定のキャリア数で極大の値を取ることが分かっている。一部の有機半導体においてはトランジスタ構造を用いたキャリア注入によってこのことが確かめられている[2]。

表題物質である $\beta'-(\text{ET})_3(\text{CoCl}_4)_{2-x}(\text{GaCl}_4)_x$ は2価のアニオンである CoCl_4^{2-} と1価のアニオンである GaCl_4^- を持つ分子性導体であり、その組成比に応じた様々なフィリングを取る[3]。今回我々はこの物質の抵抗率とゼーベック係数の温度依存性を各組成ごとに測定し、従来の理論との比較検討を行った。また強結合近似を用いて求められたバンド構造からゼーベック係数の温度依存性を計算し、実験結果との比較検討を行った。

[1] Y. Kiyota *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**(11), 3920-3925 (2016). [2] F. Zhang *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 3004 (2015). 他 [3] H. Mori *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**(7), 1251-1260 (2002).

擬一次元有機導体(TMTSF)₂ClO₄における 超伝導ギャップとアニオン秩序化ポテンシャルの関係

相澤 啓仁 (神奈川大工)、黒木 和彦 (阪大理)

本研究では、有機導体(TMTSF)₂ClO₄の超伝導ギャップとアニオン秩序化ポテンシャルの関係を調べる。対象物質は、徐冷により約24Kでアニオン秩序化し、約1Kで超伝導転移する。対象物質群の超伝導相がスピン密度波相に隣接していることから、異方的超伝導の可能性が議論されてきた。最近の実験[1]や理論 [2, 3]でも同様な報告がある。一方、対象物質では、アニオン秩序化ポテンシャルが超伝導ギャップに及ぼす影響も指摘されている。

これらを踏まえ、本研究では、第一原理計算と最局在ワニエ軌道により一電子モデルを導出する。そこに電子間相互作用を導入し、二体自己無撞着法により電子相関を考慮する。エリアシュベルグ方程式の固有値のアニオン秩序化ポテンシャル E_{AO} 依存性を図 1 に示す。 E_{AO} の増加でフェルミ面上のノードが増加し、超伝導は抑制されることがわかった。当日はこれらの詳細を議論する。

[1] S. Yonezawa *et al.*, Phys. Rev. B **85** 140502(R) (2012).

[2] Y. Nagai *et al.*, Phys. Rev. B **83** 104523 (2011).

[3] H. Aizawa and K. Kuroki, Phys. Proc. **81** 21 (2016).

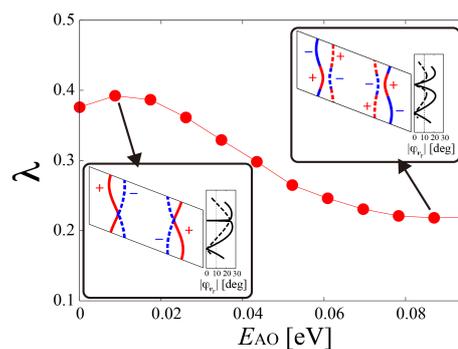


図 1 : スピン一重項超伝導の固有値のアニオン秩序化ポテンシャル依存性。挿入図はそれぞれの E_{AO} での超伝導ギャップの符号。

水素結合型 BTBT 誘導体を用いた擬一次元分子性導体の構造と物性

東野寿樹¹, 吉田順哉¹, 上田 顕¹, 小林賢介², 熊井玲児², 村上洋一², 山川大路³,
宮本辰也³, 岡本 博³, 山本 薫⁴, 森 初果¹
(¹東大物性研, ²高エネ研, ³東大新領域, ⁴岡山理大)

ベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) は高移動度と高安定性を示す優れた p 型半導体材料として注目を集めている[1]. BTBT 誘導体を電子アクセプター材料と組み合わせた電荷移動錯体も半導体として振る舞い, その薄膜・単結晶トランジスタは高移動度かつ熱・大気安定な n 型動作を示す[2]. 一方で, 無機アニオンとの電荷移動塩は金属的に振る舞い, 高い電気伝導度と熱電性能を示す[3]. しかしながら, この塩は一次元不安定性を抱えているため, 低温で不連続な電気抵抗ジャンプを経由して絶縁化する. そこで, 次元性向上による BTBT 塩の金属相安定化を狙い, 水素結合相互作用を導入することで分子配列の制御を検討した. 我々の研究室で開発したカテコール縮合型テトラチアフルバレン (Cat-TTF) 誘導体からなる水素結合型有機伝導体[4]についての系拡張を同時に検討するために, カテコール部位を有する新規 BTBT 誘導体 (BTBT(OH)₂) を設計した.

合成した BTBT(OH)₂ を電解酸化し, OH 基とアニオンとの水素結合の効果で擬一次元配列を有する有機伝導体 β -[BTBT(OH)₂]₂ClO₄ を開発した. 電気抵抗率は室温から金属的に振る舞い, 電子構造の次元性向上により抵抗ジャンプは抑制された (図1). 60 K 付近で金属—絶縁体転移を生じるが, 静磁化率は 2 K まで Pauli 常磁性を示し, その基底状態に興味もたれる. 本発表では, 放射光を用いた低温結晶構造解析 (~4 K), Raman 分光測定, ESR 測定の結果とあわせて基底状態について考察したので, その詳細を報告する.

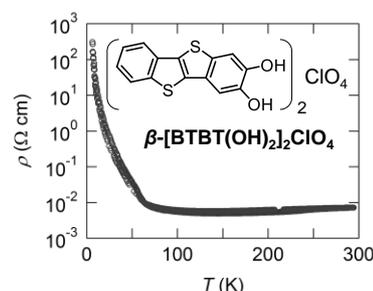


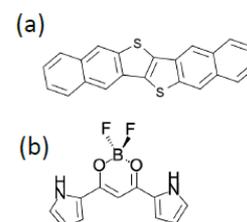
Fig. 1 The temperature dependence of the resistivity of β -[BTBT(OH)₂]₂ClO₄.

- [1] K. Takimiya *et al.*, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 4347.
 [2] a) J. Tsutsumi *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 1976; b) Y. Shibata *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, 106, 143303; c) T. Higashino *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 5981.
 [3] a) T. Kadoya *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 17818; b) T. Higashino *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3895; c) Y. Kiyota *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 3920.
 [4] a) T. Isono *et al.*, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1344; b) A. Ueda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12184; c) T. Isono *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2014**, 112, 177201; d) J. Yoshida *et al.*, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15557.

有機半導体の励起子移動・電荷移動

藤田 貴敏 (分子科学研究所)

有機半導体は有機薄膜太陽電池や有機 EL 等への応用から注目されている。合理的物質設計のためにはエネルギー移動・電荷移動・電荷分離/再結合などの素過程を分子レベルから理解する必要がある。特に有機半導体結晶では励起子や電荷の波動関数が非局在化する効果と、分子振動・格子振動により局在化する効果が競合するため、電子状態のダイナミクスについて正しい描像を得るためには、電子カップリングと電子-格子相互作用を両方考慮する必要がある。我々は第一原理電子状態計算、分子動力学法、量子動力学法等



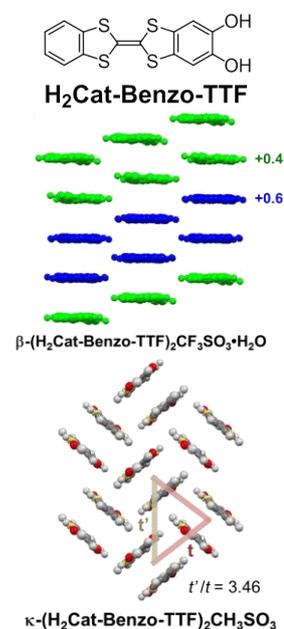
を用いて有機半導体結晶の励起子/電荷ダイナミクスを取り扱える手法を開発してきた。本ポスター発表では(1)p型有機半導体(図 a)の励起子ダイナミクスと[1]、(2)アニオン応答性分子(図 b)の電荷移動の研究を紹介する[2]。(1)最近の時間分解分光法の解析によると、DNTT 薄膜の励起ダイナミクスにおいてフレンケル型励起子と電荷移動型励起子が混じった状態が生成すると報告されている。本発表では DNTT 薄膜の光物性における電荷移動型励起子の役割について議論し、特に電子/正孔の局在化/非局在化について着目する。(2)(b)はアニオン応答性分子の基本骨格である。この分子やその誘導体はアニオン会合能を有し、 π 共役系の対カチオンとイオンペア集合体を形成することが知られている。本研究ではアニオン応答性分子の結晶多形に着目し、異なる分子パッキングによる電子物性・光物性の変化を議論する。

[1] T.F. et al., J. Phys. Chem. Lett. 7 (2016) 1374. [2] H. Maeda et al., hem. Eur. J. 16 (2010) 16. 10994.

水素結合性ドナー分子ベンゾ縮環 Cat-TTF を 用いた新規有機伝導体の開発

寺師 拓也、上田 颯、森 初果 (東大物性研)

近年我々は、テトラチアフルバレン (TTF) に水素結合能を有するカテコールを直接縮環させた種々の電子ドナー分子 (Cat-TTF 誘導体) を合成し、これらを用いて水素結合と π 電子が関連した新規有機伝導体の開発研究を行っている^{[1]-[7]}。この系におけるドナー分子の立体構造ならびに π 電子系の変化が電子物性や集合体構造に及ぼす影響を調査するため、最近3種の新規Cat-TTF系水素結合性ドナー分子を設計・合成し、これらを用いた有機伝導体結晶の作製を試みた。その結果、これまでにベンゼン環を縮環させた Cat-TTF 誘導体 ($\text{H}_2\text{Cat-Benzo-TTF}$, 右図上) を用いて $\beta\text{-(H}_2\text{Cat-Benzo-TTF)}_2\text{CF}_3\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (右図中) ならびに $\kappa\text{-(H}_2\text{Cat-Benzo-TTF)}_2\text{CH}_3\text{SO}_3$ (右図下) の作製に成功した。これらは CF_3SO_3^- と CH_3SO_3^- という同形の対アニオンを含んでいるにもかかわらず、ドナー分子配列はそれぞれ β 型、 κ 型と大きく異なっている。この配列の違いの起源を探るため、両者の構造を詳細に調査したところ、ドナー分子のベンゾ縮環構造が水素結合とともに効果的に働いていることが判明したので報告する。また $\kappa\text{-(H}_2\text{Cat-Benzo-TTF)}_2\text{CH}_3\text{SO}_3$ は、非常に大きな異方性 ($t'/t = 3.46$) を有する擬一次元 κ 相という特異な電子構造を有するため、その基底状態を現在磁化率測定等で調査中である。



- [1] Kamo, H.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 4385. [2] Isono, T.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Nature Commun.* **2013**, 4, 1344. [3] Ueda, A.; Mori, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12184. [4] Isono, T.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, 112, 177201. [5] Yoshida, J.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15557. [6] Ueda, A.; Mori, H. et al. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 15020. [7] Ueda, A.; Mori, H. et al. *Chem. Lett.* **2015**, 44, 1538.

α -(BEDT-TTF)₂I₃ の電荷秩序相における 電子型強誘電分極に対する密度汎関数理論研究

松本祐樹 (AIST CD-FMat)、岩野薫 (KEK 物構研)、下位幸弘 (AIST CD-FMat)

分子性結晶 α -(BEDT-TTF)₂I₃ は π 電子系分子 BEDT-TTF による二次元伝導面を持ち、近年その低温電荷秩序相において電子自由度に起因した電子型強誘電性を示すことが報告された [1, 2]。我々は本物質の強誘電分極を、スピン分極と非分極の二つの電子状態について密度汎関数理論により研究した。

(1) スピン分極解では、実験で観測された誘電分極の方向をおおむね再現し、大きな電子移動積分を持つ BEDT-TTF 分子間方向と誘電分極の向きが対応することが示唆された [2]。

(2) スピン非分極解では、ブリルアンゾーン内の一軸方向に沿って計算した Berry 位相が特異な波数依存性を示すことを見出した (図 1)。この振る舞いは、反転対称性を持つ仮想的結晶構造 ($\lambda=0$) ではバンド分散にディラックコーンを持ち、gap の開いた現実の結晶構造 ($\lambda=1$) においてもその影響を及ぼしているためである [3]。

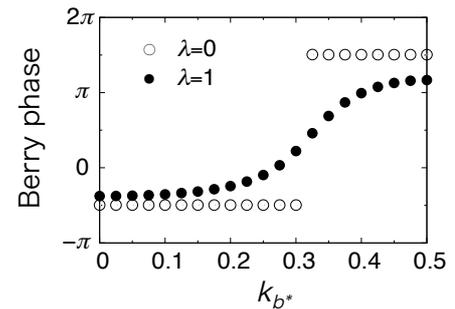


図 1: a^* 方向積分による Berry 位相のブリルアンゾーン内波数依存性 ($k_{c^*}=0$)

- [1] K. Yamamoto, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 77, 074709 (2008).
 [2] H. Yamakawa, et al., Sci. Rep. 6, 20571 (2015).
 [3] Y. Matsumoto, K. Iwano, and Y. Shimoi, in preparation.

分子性ディラック電子系における新奇秩序状態の可能性

松野 元樹、小林 晃人 (名大理)

分子性導体 α -(BEDT-TTF)₂I₃ は常圧において 135K の電荷秩序転移を示すが、11kbar 以上の圧力を印加すると転移が抑えられ、質量ゼロのディラック電子系を実現することが知られている[1]。しかしながら、より高圧下(~40kbar)の電気伝導測定によって、この系は電荷秩序転移が十分抑制されたと考えられる圧力域においても絶縁体的な性質を示すことが明らかにされた[2]。

本研究では、比較的大きなクーロン相互作用によって系が常圧下の電荷秩序相とは異なる新奇絶縁体相へ転移している可能性を検討する。ディラック電子系に特有の長距離クーロン相互作用と波動関数の位相構造に注意しつつ、平均場近似を用いて様々な秩序状態への転移温度を計算して比較する。傾いたディラックコーンをもつ連続体模型を用いた予備的な計算では、電子バンドと正孔バンドの対称性により二つのコーンを結ぶ波数 Q の変調を伴う秩序状態が安定化することがわかっている。強束縛模型に基づく今回の計算では、波数 Q の秩序状態が実空間においてどのような秩序パターンを持つかを可視化して提示することができると考えている。

[1] K. Kajita et al., J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 072002 (2014).

[2] D. Liu et al., Phys. Rev. L **116**, 226401 (2016).

分子性ディラック電子系における エッジ状態とドメインウォールの伝導特性

大森有希子（豊田高専）、松野元樹、小林晃人（名大理）

分子性固体 α -(BEDT-TTF)₂I₃ は、およそ $P_c \approx 11$ kbar 以上の加圧によって電荷秩序状態からディラック電子状態への相転移を起こすことが知られているが、近年、面内抵抗から得られる電荷ギャップが P_c よりも数 kbar 低圧で閉じることが観測された[1]。これは何らかの伝導チャンネルが存在することを示唆しており、相転移近傍の電荷秩序相で **gapless** のエッジ状態が存在することを示した理論計算[2,3]と矛盾しない結果である。しかしながら、これらの先行研究ではエッジ近傍の電荷密度がバルクでの値から変化することを考慮していない。エッジ近傍における電子状態の再構成はグラフェンナノリボンなどでよく知られており、分子間斥力の大きな本物質では無視できない効果である。

本研究では、 α -(BEDT-TTF)₂I₃ のシリンダー格子に対して平均場近似を行い、相転移近傍におけるエッジ状態を詳しく調べた。その結果、相転移近傍において、電気伝導を担うエッジ状態の存在が確認された。また、相転移近傍で出現すると期待される電荷秩序のドメインウォールについて調べ、その束縛状態も高い電気伝導度を持つことを明らかにした。以上の結果から、実験結果との対応を議論する予定である。

[1] D. Liu et al., Phys. Rev. L **116**, 226401 (2016).

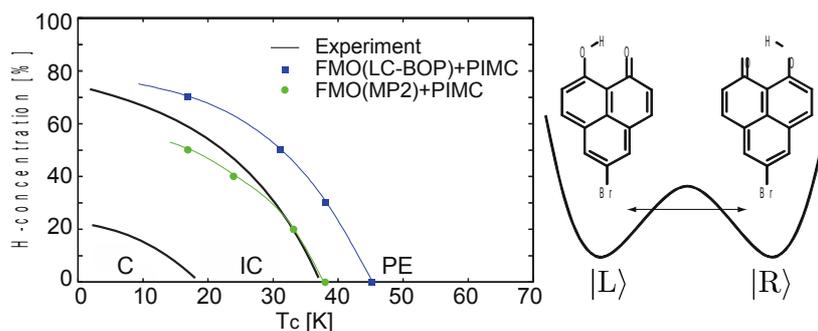
[2] Y. Hasegawa and K. Kishigi, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 054707 (2011).

[3] Y. Omori, G. Matsuno and A. Kobayashi, JPS Conf. Proc. **1**, 012119 (2014)

誘起双極子を取り入れた量子モンテカルロ法による 水素結合性分子結晶の誘電相転移と同位体効果

大滝大樹(長崎大院・医歯薬)、安藤耕司(京大院・理)

5-ブromo-9-ヒドロキシフェナレノン(BHP)は分子内にO-H...O水素結合を有する π 電子系である。この物質は重水素体では常誘電-反強誘電相転移を起こす一方、水素体では相転移を起こさないことが知られている[1]。本研究では、同位体効果を加味したBHPのモデル化を行った。双極子モデルにトンネル項を導入することで水素の量子効果を取り入れた。さらに、フラグメント分子軌道法を用いた相互作用解析から分子間水素結合による双極子モーメントの誘起効果を定量化し、この効果を効率的に取り込んだ量子モンテカルロ法を開発した[2]。水素体と重水素体の混合比を変えて行った計算結果は実験で得られた相図をよく再現しており、本手法が(重)水素の配置に起因する双極子の秩序化の効果と水素のトンネル効果の競合をよく記述できていることが分かる。



[1] T. Mochida et al., J. Chem. Phys. **101**, 7971 (1994)

[2] H. Otaki, K. Ando, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 10719 (2011); H. Otaki, K. Ando, Int. J. Quantum Chem. **113**, 386 (2013); H. Otaki, K. Ando, Chem. Phys. **446**, 118 (2015)

新規純有機伝導体の開発と構造、物性：
脱プロトン化による特異な水素結合と電子構造

吉田順哉^A、上田 顕^A、熊井玲児^B、村上洋一^B、山川大路^C、宮本辰也^C、岡本 博^C、
森 初果^A

(^A東大物性研、^BKEK、^C東大新領域)

近年、電子構造と水素結合相互作用が関連した分子性物質の合成とその物性開拓に注目が集まっている。これまでに我々は、TTFの片側にカテコールが縮環したドナー分子を基盤とした有機伝導体を作成し、カテコール部位に起因する水素結合が結晶構造や物性に重要な役割

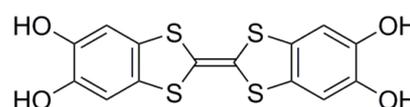


図 1 (H₂Cat)₂-TTF の化学構造

を果たしていることを明らかにした[1-5]。そこで、この系において水素結合の多様化や多次元化を目的として、カテコールが TTF 両端に縮環したドナー分子(H₂Cat)₂-TTF を設計・合成し (図 1)、これを基盤としてアニオンを含まない新奇な純有機伝導体の開発に成功した。興味深いことに、この伝導体では、ドナー分子の脱プロトン化した水素結合の形成によって、TTF 骨格の酸化状態が制御されており、“セルフドープ型”の有機伝導体を構築していた。本発表では、この伝導体の結晶構造解析およびラマン分光測定、物性測定の結果を基に、脱プロトン化と酸化による特異な水素結合様式や電子構造について議論する。

- [1] T. Isono, *et al.*, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1344–1349.
 [2] A. Ueda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12184–12192.
 [3] T. Isono, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **2014**, *112*, 177201.
 [4] J. Yoshida, *et al.*, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15557–15560.
 [5] A. Ueda, *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15020–15028.

Superconducting Pairing Symmetry of Organic Superconductor

λ -(BETS)₂GaCl₄ Studied by μ SR

Dita Puspita Sari^{1,2)}, Retno Asih^{1,2)}, Koichi Hiraki³⁾, Yasuyuki Ishii⁴⁾, Adrian Hillier⁵⁾,
Toshihiro Takahashi³⁾, Isao Watanabe^{1,2,6)}, Takehito Nakano²⁾, and Yasuo Nozue²⁾

¹RIKEN Nishina Center, ²Osaka U., ³Gakushuin U., ⁴Shibaura Institute of Technology,
⁵ISIS-STFC, ⁶Hokkaido University

The quasi two-dimensional organic superconductor, λ -(BETS)₂GaCl₄, (BGC), is composed of conductive BETS and insulating GaCl₄ layers which are alternatively stacked. It is expected that the low-dimensional crystal structure and the hybridization of the 3d character on the Fermi surface would cause an exotic superconducting state in BGC. The magnetic phase diagram has similarities to that of HTSC Cuprates and the Fe based superconductor when we gradually change the insulating layer to be FeCl₄, (BFC) [1-2]. A study of the superconducting state of BGC is important in order to reveal the presence of unconventional superconductivity. Muon spin rotation (μ SR) is an ideal tool for such investigation.

We have carried out muon-spin-relaxation (μ SR) measurements in the zero-field (ZF) and transverse-field (TF = 30 and 60 G) conditions at the RIKEN-RAL Muon Facility in the UK. We investigated the Cooper pairing symmetry in the superconducting state of BGC from the muon-spin relaxation behavior. The relaxation rate of the muon-spin polarization in ZF was independent of temperature below T_c. This result would reject a possibility to break the time-reversal symmetry of the Cooper pair. The temperature dependence of the damping rate of the muon-spin rotation in TF increased with decreasing temperature below T_c and seemed to keep gradually decreasing down to 0.3 K (Figure 1 a.). In order to understand our results, we calculated the Fermi surface by means of the density functional theory (DFT) calculation as shown in Fig. 1 b. We are going to present the experimental analysis in conjunction with DFT calculations to discuss the superconducting state.

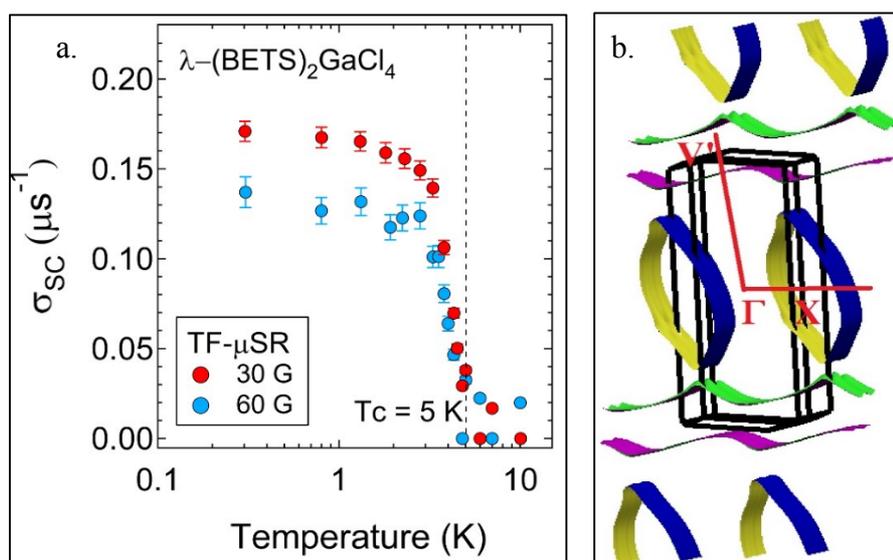


Figure 1 a. Temperature dependence of damping rate of TF- μ SR
b. 3D image of Fermi surface of λ -(BETS)₂GaCl₄ in the Brillouin zone calculated at the room temperature. $\Gamma = (0, 0, 0)$; $X = (0.5, 0, 0)$; $V' = (-0.5, 0, 0.5)$

References:

1. M. Tokumoto *et al.*, Synth. Met. **86**, 2161-2162 (1997), and L. Bossard *et al.*, European. Phys. J. **1**, 439-452 (1998).
2. S. Uji and J. Brooks, J. Phys. Soc. Jpn., **75**, 051014 (2006).

Muon Spin Relaxation Study on the Magnetic Order of π -electrons in the Cesium and Sodium Superoxide

Fahmi Astuti^{1,2}, Dita P. Sari^{1,3}, Retno Asih^{1,3}, Greame Blake⁴, Takashi Kambe⁵, Mizuki Miyajima⁵, Takeshi Kakuto⁵, Takehito Nakano³, Yasuo Nozue³, and Isao Watanabe^{1,2,3}

*RIKEN Nishina Center¹, Hokkaido University², Osaka University³,
University of Groningen⁴, Okayama University⁵*

Alkali metal superoxides (AO_2) are one of ideal model systems to investigate the π -electron magnetism. The KO_2 and RbO_2 systems exhibit the antiferromagnetic (AF) order at temperature of 7 K and 15 K, respectively. Meanwhile, CsO_2 and NaO_2 have been less studied due to the difficulty in synthesizing samples. All AO_2 compounds undergo structural distortions splitting the degeneracy of π^* orbitals causing an magnetic ordered state, so that a magnetically ordered state is expected to appear below in CsO_2 as well [1,2]. In the case of NaO_2 , very little is known about spin states at low temperature while a 1D AF spin chain has again been predicted to form [3].

We have carried out muon-spin-relaxation (μ SR) measurements on CsO_2 and NaO_2 at the RIKEN-RAL Muon Facility in the UK and at the Paul Scherrer Institut (PSI) in Switzerland in order to investigate the magnetic properties of these superoxides. Figure 1 shows the μ SR time spectrum of CsO_2 in the zero-field condition. The appearance of the spontaneous muon-spin precession was observed below 10K indicating the formation of a magnetically ordered state. With further decreasing temperature below 10K, the frequency of muon spin precession became larger indicating the growth of internal fields at muon sites. At this moment, we did not observe any strong signs of the appearance of the magnetic order in NaO_2 down to 0.3K.

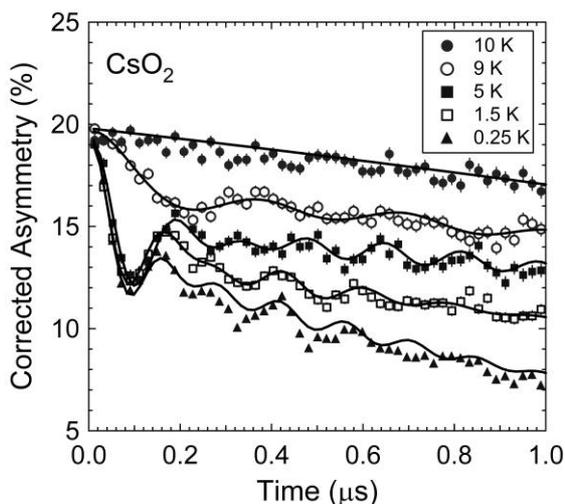


Figure 1: μ SR time spectrum of CsO_2 measured in the zero-field condition at various temperatures.

References

- [1] M. Klanjsek, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **115**, 057205 (2015).
- [2] S. Riyadi, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **108**, 217206 (2012).
- [3] I. Solovyev, *et al.*: Cryst. Eng. Commn. **16**, 522 (2014).

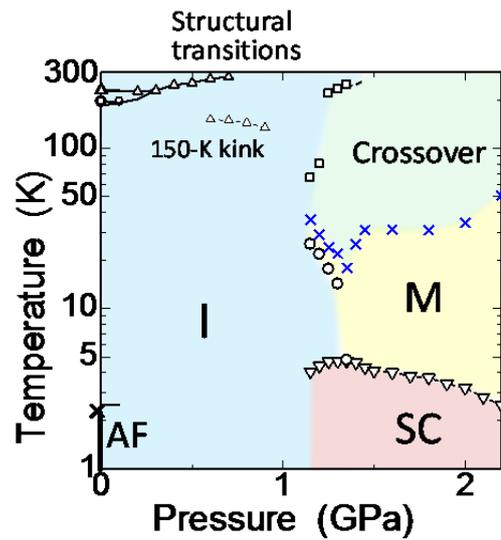
モット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂CF₃SO₃ の圧力下超伝導転移と電子相図

伊東 裕 (名大院工)、清水康弘 (名大院理)、
巴山洋美、吉田幸大、齋藤軍治* (名城大農)

モット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂CF₃SO₃ は、スピン三角格子を形成するダイマー間の移動積分比が $t'/t = 1.79$ (室温でのヒュッケル計算) と、三角格子相図上で未解明の擬一次元領域に位置し注目される。図に、電気抵抗の測定結果から描いた温度圧力相図を示す。常圧では絶縁相(I)を示し 2.5 K 以下で反強磁性(AF)秩序を示す。また 230 K および 190 K においてアニオン秩序転移を示し、230 K 以下では、空間群が $C2/c$ から $P2_1/c$ に変化して t'/t の値が異なる 2 層構造が現れ、190 K 以下ではさらに b 軸方向に 6 倍周期が現れる。1.1 GPa 以上の圧力下では絶縁挙動が抑えられ金属相 (M) が現れ $T_c = 4.8$ K の超伝導転移 (SC) を示す[1]。三角格子の擬一次元性と反強磁性との関係、および圧力下超伝導転移の性質について、主に電気抵抗の測定結果をもとに議論する。

*豊田理研

[1] H. Ito et al., Phys. Rev. B 94, 020503(R) (2016).



イオン液体ゲートトランジスタを用いた
BEDT-TTF 塩への常圧および圧力下キャリア注入
 江浦悠介, 佐藤奎斗, 伊東裕, 竹延大志 (名大院工)
 平松孝章, 吉田幸大, 齋藤軍治* (名城大農) (豊田理研*)

ゲート絶縁体にイオン液体を用いた電界効果トランジスタは、従来の固体絶縁膜の場合よりも広範囲でのフィリング制御が可能であり、物性探索の手法として期待されている。我々は強相関電子系物質である BEDT-TTF(ET)塩に注目し、イオン液体ゲートトランジスタを用いて電荷を注入したときの電気伝導特性を研究している。まず κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ に対して図 1 のようなトランジスタを作製し、常圧下での負電荷を注入したところ、温度の低下に伴いドレイン電流が増加する金属的挙動が 16 K 以下で観測された。[1]

一方 κ -(ET)₂Ag₂(CN)₃ において、常圧で金属挙動は観測できなかった。そこで図 2 のようにイオン液体を圧力媒体としても用いたトランジスタを作製した。[2]

0.75 GPa の静水圧下で負電荷を注入することにより、7.3K で金属的挙動を観測した。圧力下イオン液体トランジスタは静水圧とフィリングを同時に制御できる新たな物性探索の手法として期待できる。

[1] 佐藤奎斗 他

日本物理学会第 70 回年次大会(2015).

図 1

[2] W. Shi et al. Adv. Funct. Mater. 24, 2005 (2014).

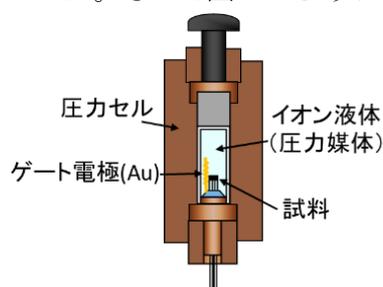
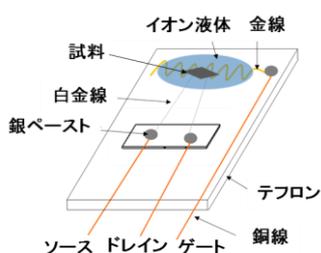


図 2

圧力・電場を用いた有機モット絶縁体の広範囲キャリア制御
 枝川祐介、伊東裕（名大院工）、須田理行（分子研）、坪広樹（大阪大院）、
 山本浩史（分子研）、竹延大志（名大院工）

電気二重層トランジスタ(EDLT)は、厚さ 1nm 程度のキャパシタによる広範囲なキャリア密度制御($\sim 10^{14}/\text{cm}^2$)が可能であり、フィリング制御による物性探索の手法として注目されている。分子性導体は格子欠陥が少なく、かつキャリア密度が小さいため広範囲フィリング制御が期待でき、EDLT の対象として魅力的である。一方、分子性導体では圧力誘起のバンド幅制御による相転移は盛んに研究されており、EDLT と組み合わせれば、今まで到達できなかった電子状態の実現が期待できる。本研究では、超伝導転移が観測されていない $\kappa\text{-B}''\text{-(BEDT-TTF)}_2(\text{PO-CONHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)$ に圧力と電界効果による広範囲なキャリア制御と相転移現象の観測を目指した。

基板に単結晶を貼り付け、基板の曲げにより一軸性の圧力を加えた[1]。歪みを加えた際の抵抗の温度依存性を測定した結果、歪みによる抵抗減少を観測した(図1)。次に歪みを加えたまま電解質を塗布し、電気二重層トランジスタを作製した。温度 240K において、負のゲート電圧を印加した結果、正孔蓄積による抵抗減少を確認した(図2)。今後はゲート電圧下での温度依存性測定により、超伝導をはじめとする相転移現象を探索する。

[1] M. Suda *et al.*, *Adv. Mater.*, 26, 3490–3495 (2014)

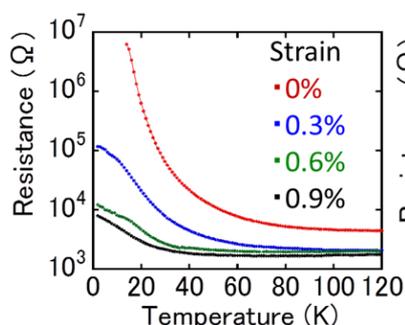


図1 抵抗の歪み依存性

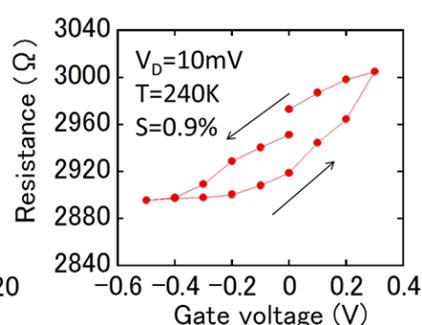


図2 抵抗のゲート電圧依存性

水素結合ネットワークを有する イミダゾール-ジカルボン酸共結晶系における プロトン伝導性と結晶構造の相関

砂入 允哉、吉田 順哉、上田 顕、森 初果（東大物性研）

無水固体純有機プロトン伝導体のイミダゾール-ジカルボン酸共結晶系は水素結合で繋がるネットワーク構造を有しており、無水固体であるにも関わらず、比較的高いプロトン伝導度を示す [1]。しかし、これまでの調査は粉末成型試料を用いたものであり、観測されたプロトン伝導性は粒界を含む上に、その異方性は平均化されていると考えられる。そのため、高プロトン伝導性の起源について十分な理解がなされているとは言えない。

そこで本研究では単結晶試料を用いて、プロトン伝導度の異方性を測定し、結晶構造との相関を詳細に調べている。右図は、一次元水素結合鎖構造のイミダゾール-ドデカンニ酸系 (Im-DDDA) に対する測定結果であり、鎖内において常に鎖間より高い値が得られ、水素結合の寄与が確認された。これまでに、Im-DDDA に加え、二次元ネットワーク構造のイミダゾール-コハク酸系 (Im-Suc) とイミダゾール-グルタル酸系 (Im-Glu) におけるプロトン伝導度の異方性を測定した。本発表では、これらの物質におけるプロトン伝導性と水素結合ネットワークの相関について議論する。

[1] K. Pogorzelec-Glaser *et al.*, *Mater. Sci. Poland.* **24**, 1 (2006).

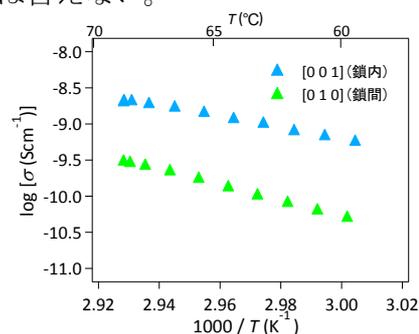


図: Im-DDDA における
プロトン伝導度 σ の異方性