

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔平成31年度（2019年度）研究進捗評価用〕

平成28年度採択分  
平成31年3月22日現在

分子性強相関電子系における量子液体の探索と理解

Molecular quantum liquids  
in strongly correlated electron systems

課題番号：16H06346

加藤 礼三 (KATO, REIZO)

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・主任研究員



研究の概要

「量子液体」は、多様な自由度が拮抗する強相関電子系において電子が固相のような長距離秩序も気相のような完全な一様性も示さないで状態である。本研究では、3つのタイプの量子液体、1) 量子スピン液体、2) 多層ディラック電子系の分数量子ホール液体、3) 電場誘起モット転移近傍の非フェルミ液体について、その探索と理解を目指す。

研究分野：数物系科学

キーワード：分子性固体、有機導体、強相関電子系、分子デバイス

1. 研究開始当初の背景

多様な自由度が拮抗する強相関電子系では、電子は、固相のような長距離秩序も気相のような完全な一様性も持たない特殊な秩序状態である「量子液体」相を形成する。量子液体相は、高温超伝導体のRVBや分数量子ホール効果のように、強相関電子系の特徴を最も良く表すものであり、基礎学理とデバイス応用の両面から重要である。

2. 研究の目的

分子系の特徴である、単純明快な電子構造、柔らかな結晶格子、低キャリア密度、化学修飾による可制御性等を最大限に活かして、分子性強相関電子系における3つのタイプの量子液体、1) 量子スピン液体、2) 多層ディラック電子系の分数量子ホール液体、3) 電場誘起モット転移近傍の非フェルミ液体について、その探索と理解を目指す。

3. 研究の方法

研究代表者と分担者からなる物質合成・デバイス作製・物性評価（主に輸送現象、磁化率、ESR、NMR、結晶構造解析）の研究体制に、理論（第一原理計算、モデル計算）と振動分光（量子スピン液体系における電荷の秩序・揺らぎの解析）の連携研究者を加えて、研究代表者が全体を統轄する。上記の3つの課題を柱として、分子性強相関電子系における量子液体相を研究するために、課題間で緊密な試料・技術・情報の交換を行い、全体として、物質合成・デバイス作製・物性評価・理論の一貫体制を構築する。

4. これまでの成果

1) 分子性量子スピン液体

量子スピン液体候補物質 $\beta'$ -EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>において、三つの構造・状態（Pd(dmit)<sub>2</sub>分子の二量体、四量体、八量体）が絶えず組み替わっていることを振動（赤外・ラマン）スペクトル解析から見出した。二量体は常磁性相で、四量体および八量体は量子スピン液体と競合するValence bond秩序相と電荷秩序相で観測される。これは、量子スピン液体発現において、スピンだけでなく軌道・格子・電荷の自由度が重要な役割を担っていることを示す。一方、量子スピン液体相に隣接する反強磁性相では、<sup>13</sup>C-NMR測定によって、強い量子揺らぎ効果および二量体内でのS=1/2スピンの分裂が見出され、非自明なスピン状態にあることを明らかにした。

$\beta'$ -EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の圧力下におけるモット絶縁体から金属状態への転移を<sup>13</sup>C-NMRで観測することにより、この物質のモット境界においては、従来の常識に反して、モット絶縁体状態と金属状態の間を電子がゆっくりと(kHz以下のオーダー)行き来している現象を発見した。これは、圧力-温度相図上で、電子グリフィス相と呼ぶべき新たな電子相が実現していることを示唆している。

2) 分子性ディラック電子系

多層ディラック電子系 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の薄片試料をわずかに負に帯電した基板に固定するだけで電子および正孔を安定にドーピングできるユニークな手法（接触帯電法）を

確立し、明瞭な整数量子ホール効果を観測することに成功した。キャリアの種類およびドープ量は基板の種類を選定して制御できる。さらに、アニールによる電子ドープ法も確立した。

電子および正孔ドープした試料で、低温・高磁場下における非周期的な量子磁気抵抗振動を観測し、詳細な解析からこの系のディラックコーンの線型性を補正した。さらに、ディラックコーンの傾きパラメーター（フェルミ速度、傾き速度、傾き度、傾き方向）を実験的に決定した。

ジチオレン金属錯体系単一成分分子性導体[Pd(ddd)<sub>2</sub>]が高压下でラインノード半金属になることを見出した。この系のディラックコーンが形成されるメカニズムやトポロジカルな性質を明らかにした。

### 3) 電場誘起モット転移

電界効果トランジスタ (FET) を用いて分子性モット絶縁体の界面にキャリアドープを行った。その結果、電子ドープによってモット絶縁体からフェルミ液体に転移していく過程で伝導度の量子臨界スケールリングが可能であることが明らかとなった。これは絶対零度において、量子臨界点が存在することを示唆している。また、その際に観測された動的臨界指数の値から、この量子臨界現象が有限温度では境界線ではなく量子臨界「領域」で起きていることも示唆された。さらに電気二重層トランジスタ (EDLT) を用いて広範囲に相分布を調べたところ、この量子臨界領域は高温での Bad metal 領域と接続しており、非フェルミ液体相を形成していることも確認された。このような Bad metal 挙動は電子ドープ側・正孔ドープ側に共通して見られる普遍的な性質であることが明らかとなった。さらにこれらの非フェルミ液体相の近傍に、ドープされたキャリアの極性によらずに超伝導相が発達することを確認することができた。このように同一の物質を用いて、バンド幅とバンドフィリングを同時に広範囲制御できたのは初めてである。

### 5. 今後の計画

モット絶縁体としての分子性量子スピン液体およびその周辺電子相に対して、バンド幅制御およびフィリング制御を行い、電子相図を導き出す。

これまでの研究で、分子性多層ディラック電子系における分数量子ホール効果実現の準備が整ったので、(量子)輸送特性からこの系の多層(分数)量子ホール効果およびその層間相互作用がもたらす新規の量子ホール状態を探索する。さらに、外場による量子ホール効果の制御を行う。

[Pd(ddd)<sub>2</sub>]の解析で得た物質設計原理に基づいて、金属ジチオレン錯体から構成される単一成分分子性導体を用いたトポロジカ

ル物質の開発を進める。

電場誘起モット転移において観測される、電子ドープとホールドープに対する対称性/非対称性が分子配列やバンド構造とどの様に結びついているのかを解明する。最終的な目標として、量子スピン液体系と超伝導系を一つの相図上にプロットし、分子性モット絶縁体の量子液体に関する統一的な理解を目指す。

### 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- 1) \*Y. Sato, \*Y. Kawasugi, M. Suda, \*H. M. Yamamoto, and R. Kato, “Critical Behavior in Doping-Driven Metal-Insulator Transition on Single-Crystalline Organic Mott-FET”, *Nano Lett.*, **17**, 708 (2017) [査読有]
- 2) \*T. Yamamoto, T. Fujimoto, T. Naito, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Yakushi, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, and R. Kato, “Charge and Lattice Fluctuations in Molecule-Based Spin Liquids”, *Scientific Reports*, **7**, 12930 (2017) [査読有]
- 3) \*T. Itou, E. Watanabe, S. Maegawa, A. Tajima, N. Tajima, K. Kubo, R. Kato, and K. Kanoda, “Slow Dynamics of Electrons at a Metal-Mott Insulator Boundary in an Organic System with Disorder”, *Science Advances*, **3**, e1601594 (2017) [査読有]
- 4) \*R. Kato, H. B. Cui, T. Tsumuraya, T. Miyazaki, and Y. Suzumura, “Emergence of the Dirac Electron System in a Single-Component Molecular Conductor under High Pressure”, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 1770-1773 (2017) [査読有]
- 5) E. Tisserond, J. N. Fuchs, M. O. Goerbig, P. Auban-Senzier, C. Meziere, P. Batail, Y. Kawasugi, M. Suda, H. M. Yamamoto, R. Kato, N. Tajima, and M. Monteverde, “Aperiodic Quantum Oscillations of Particle-Hole Asymmetric Dirac Cones”, *EPL*, **119**, 67001/1-5 (2017) [査読有]
- 6) 日本化学会学術賞, 山本浩史, 2019年1月21日
- 7) 日本物理学会若手奨励賞(領域7), 磯野貴之, 2017年10月26日
- 8) 第8回分子科学会賞, 加藤礼三, 2017年9月15日
- 9) 第66回日本化学会進歩賞, 須田理行, 2017年3月1日

### 7. ホームページ等

[www.riken.jp/lab-www/molecule/index.htm](http://www.riken.jp/lab-www/molecule/index.htm)  
1