

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 16 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19K05405

研究課題名（和文）軌道自由度を有する分子性超伝導体における電子対形成の研究

研究課題名（英文）Study on Electron Pair Formation in Molecular Superconductors with Orbital Degrees of Freedom

研究代表者

山本 貴（Takashi, Yamamoto）

愛媛大学・理工学研究科（理学系）・准教授

研究者番号：20511017

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：分子性伝導体・磁性体は、固体物理学において有用なモデル化合物である。本研究では、軌道準位が近い超伝導体等でも、モデル化合物として有用なのか検討した。HOMOとLUMOの準位が近い金属ジチオレン錯体塩を対象に分光学的手法により、占有（非占有）軌道とその準位を決定できた。三種類の白金錯体塩の金属-絶縁体相転移において、半数の分子の軌道準位が入れ替わるといふ、軌道自由度に基づく相転移を見出した。圧力下超伝導体であるパラジウム錯体塩では、最外殻軌道の不安定性のため、部分的なValence Bond Orderを伴う基底状態を見出した。また、軌道の不安定性をX線回折でも検知できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、近接した準位の軌道による効果が物性に影響を及ぼすと考えられている系の電子状態を探る本格的な実験的研究が可能になる。例えば、単一成分の分子性超伝導体における電子対の探索や、分子性のディラック電子系において光速に近いキャリアの源を探る研究などに着手できるようになる。無機物のd軌道とは異なり、HOMOとLUMOという二準位のみから成る単純な電子系を用いることで、磁性と伝導性や光学特性を絡めた新奇現象を探索することが可能になる。

研究成果の概要（英文）：Molecular conductors and magnets are useful model compounds in solid state physics. In this study, we investigated whether superconductors and other compounds with close orbital levels are also useful as model compounds. We were able to determine the occupied (unoccupied) orbitals and their levels by spectroscopic methods for metal-dithiolene complex salts with close HOMO and LUMO levels. In the metal-insulator phase transition of three platinum complex salts, an orbital degree-of-freedom-based phase transition was found in which the orbital levels of half of the molecules are swapped. In the palladium complex salt, a superconductor under pressure, a ground state with a partial Valence Bond Order was found due to instability of the outermost orbital. The orbital instability was also detected by X-ray diffraction.

研究分野：物理化学 機能物質科学 物性物理学

キーワード：軌道自由度 分子性固体 超伝導体 金属-絶縁体転移 反強磁性 近赤外分光法 振動分光法 四次元X線回折

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

伝導性や磁性を示す分子結晶の中でも、**HOMO** あるいは **LUMO** に由来するバンドのどちらか一方にフェルミエネルギーが位置している物質の基礎的理解は進んできている。その一方で、**HOMO** と **LUMO** の準位が近く、両者に由来するバンドが交差する可能性がある条件において、電子の占有状態を実験的に検証した例は少ない。どの軌道に電子が占有されるのか、確証を持つだけの実験的事実を得ることができれば、超伝導現象、磁性転移、単一成分金属伝導や、理論的に予想されているディラック電子系の研究を本格的に行うことが可能になる。

特に本研究では、分子性超伝導体において未解決である、反強磁性相に近いとされる超伝導相における電子対の発生要件に重点を置いて研究を行う。**HOMO** と **LUMO** の役割を分光学的手法で得たデータを用いて考察し、電子対の形成に適した条件を見出す。

## 2. 研究の目的

本申請者は、**HOMO** と **LUMO** の準位が近いという特徴を持つ金属ジチオレン錯体を用いて、フェルミエネルギー近傍の軌道準位と電子の収容状況を分光学的に決定できるのか検証する。伝導性や磁性の相転移現象において、軌道準位や電子の収容状況がどう変化するのか決定できるのか検証する。検証した手法を超伝導体や類縁体に適用し、電子対の形成や軌道の選択について考察する。

## 3. 研究の方法

何十種類もある金属ジチオレン錯体のうち、中心金属  $M=Pt$  のジチオレン錯体分子の結晶中の分子間距離は、 $M=Ni$  と  $Pd$  の分子間距離の中間であり、隣接分子同士の軌道の重なり程度が小さくもなく、極端に大きくもない。この事実に着目し、白金ジチオレン錯体塩の相転移において、縮退軌道に関連した変化を観測できるのではないかと考えた。近赤外吸収スペクトルと分子内振動の観測を行い、軌道準位と電子の収容状況の変化をモニターできるのか、検証した。

上記の研究手法が検証できた後に、スピン  $1/2$  が擬三角格子を取り圧力下で超伝導体になる磁性物質である  $M=Pd$  の塩について、どの属性の軌道が電子対を形成するのか考察する研究を行った。更に、分子の配列構造が類似している  $\kappa$ -型 **BEDT-TTF** に対しても、同様の研究手法を利用できないのか検討した。

## 4. 研究成果

(1) 金属絶縁体転移を示す  $Me_4N[Pt(dmit)_2]_2$  の金属相では、分子二量体が繰り返し単位であり、**HOMO** 由来の分子軌道が二分子組み合わせることで最外殻軌道を形成し、スピン  $1/2$  のラジカルアニオンになる (図1 矢印より左側)。この軌道は、温度低下に伴い、直下の準位にある **LUMO** 由来の軌道の準位と近くなる。より低温の半導体相では、全ての分子で (擬) ヤーンテラー歪みを起こすのではなく、半数の分子のみ (擬) ヤーンテラー歪みを起こした (図1 矢印より右側)。半数の分子では二分子間の距離が、金属相であったときに比べて、ほとんど変わらず、軌道準位の並び替えは起こらない。ところが、残り半数の分子では、**HOMO** 由来の二量体の軌道が、**LUMO** 由来の二量体の軌道よりも準位が低くなるという、軌道準位の並び替えが起こった。準位の並び替えの結果、二量体毎にスピン  $1/2$  の価電子が存在していた状態から、**LUMO** 軌道から電子が抜けた二量体と、**HOMO** 軌道にも **LUMO** 軌道にも二電子ずつ詰まった二量体が交互に並ぶことが判明した。 $Me_4P[Pt(dmit)_2]_2$  と  $Me_4Sb[Pt(dmit)_2]_2$  でも同様の結果を得た。

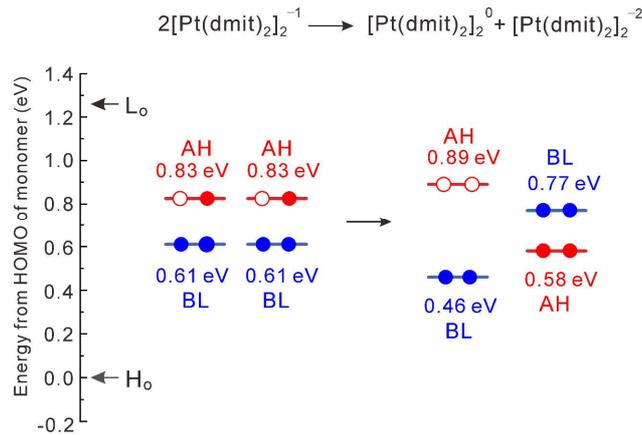


図 1 :  $\text{Me}_4\text{N}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$  における軌道準位の並び替え

(2)  $\text{Me}_4\text{N}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$  と同型の結晶構造を持つ  $\text{M}=\text{Pd}$  では、二量体内の距離が伸びることに限界があるため、相転移があっても軌道準位の入れ替わりは起こり難いことが判明した。その後、圧力誘起超伝導体である  $\text{EtMe}_3\text{As}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  が、スピン 1/2 が擬三角格子を取り常圧では磁性転移を示すと考えられてきたことに着目し、 $\text{Me}_4\text{N}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$  と同様の実験を行った。その結果、 $\text{Me}_4\text{N}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$  と同様に HOMO 由来の最外殻軌道が不安定ではあるが、軌道準位の並び替えができないため電子の占有状態に大きな変化を示すことができず、一部の二量体でのみ VBO を形成し、残りの二量体ではスピン 1/2 の価電子を持つことが判明した。部分的ではあるが VBO が形成されるということは、 $\text{Me}_4\text{N}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$  とは同型ではない異方的な結晶構造を持つ  $\text{M}=\text{Pd}$  の圧力誘起超伝導体が常圧で VBO を示すという以前の研究結果と一致していた。つまり、二量体化が極端で形式的にモット絶縁体と見做せる圧力誘起超伝導体において、磁気揺らぎの機構でしか超伝導を説明できないという既存の考え方に、疑問を投げかける結果となった。

(3) 圧力誘起超伝導体である  $\text{EtMe}_3\text{As}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  と分子の配列構造が類似している  $\kappa$ -型 BEDT-TTF に対しても、同様の研究手法を利用できないのか検討した。超伝導体に近い  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{I}$  や、三角格子に近い類縁体 2 種類を中心に振動スペクトルを測定したところ、本来は一本のピークのみ現れるべき箇所に二本ないし三本のピークが現れた。この現象は、(2) と同様に、異なる電子状態が共存していることを示唆している。

(4)  $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  も、二量体  $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  における HOMO 由来の最外殻軌道が不安定であることは分光実験により知られていたが、分光以外の手法である四次元 X 線構造解析でもはじめて不安定性に由来する揺らぎを観測することができた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 6件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yamamoto Takashi, Hiraga Daiki, Arashi Ikumi, Takasugi Koh, Naito Toshio, Ishikawa Tadahiko, Okimoto Yoichi, Koshihara Shin-ya, Nomura Mitsushiro, Kato Reizo	4. 巻 92
2. 論文標題 Orbital Degree of Freedom in Conducting Platinum-Dithiolene Complex Salts	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 024701/1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.92.024701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takashi Yamamoto, Toshio Naito, Mikio Uruichi, Hiroki Akutsu, and Yasuhiro Nakazawa	4. 巻 90
2. 論文標題 Lattice and Charge Fluctuations in a Molecular Superconductor	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 063708/1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.90.063708	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuichi Okii, Takashi Yamamoto, Toshio Naito, Kensuke Konishi, Hiroki Akutsu, and Yasuhiro Nakazawa	4. 巻 91
2. 論文標題 Enhancements of Superconductivity and Insulating Electrical Resistivity under the Same Uniaxial Strain in a Molecular Conductor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 034707/1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.91.034707	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takashi Yamamoto, Daiki Hiraga, Ikumi Arashi, Koh Takasugi, Toshio Naito, Mikio Uruichi, Fumitsuna Teshima, Kiyohisa Tanaka, Mitsushiro Nomura, and Reizo Kato	4. 巻 90
2. 論文標題 Coexistence of Interchanged and Normal Orbital Levels in a Molecular Conductor Consisting of a Metal-Dithiolene Complex	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 114704/1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.90.114704	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toshio Naito, Hayato Takeda, Yusuke Matsuzawa, Megumi Kurihara, Akio Yamada, Yusuke Nakamura and Takashi Yamamoto	4. 巻 3
2. 論文標題 Organic charge transfer complex at the boundary between superconductors and insulators: critical role of a marginal part of the conduction pathways	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 1506-1511
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1MA00933H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsuchiya Satoshi, Kuwae Ryota, Kodama Takumi, Nakamura Yusuke, Kurihara Megumi, Yamamoto Takashi, Naito Toshio, Toda Yasunori	4. 巻 89
2. 論文標題 Electronic Inhomogeneity in Organic Charge Transfer Salt $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{I}$ Probed by Polarized Femtosecond Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 064712 ~ 064712
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/jpsj.89.064712	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsuchiya Satoshi, Kuwae Ryota, Kodama Takumi, Nakamura Yusuke, Kurihara Megumi, Yamamoto Takashi, Naito Toshio, Toda Yasunori	4. 巻 89
2. 論文標題 Electronic Inhomogeneity in Organic Charge Transfer Salt $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{I}$ Probed by Polarized Femtosecond Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 064712 ~ 064712
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.064712	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Okii Yuichi, Yamamoto Takashi, Konishi Kensuke, Naito Toshio	4. 巻 89
2. 論文標題 Electrical Resistivity under Uniaxial Pressures of $-(\text{bis-ethelenedithio-tetrathiafulvalene})_4\text{Pd}(\text{CN})_4\text{H}_2\text{O}$	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 034709 ~ 034709
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.034709	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Guerin Laurent, Trzop Elzbieta, Ishikawa Tadahiko, Koshihara Shinya, Yamamoto Takashi, Toudic Bertrand, Kato Reizo	4. 巻 108
2. 論文標題 Frustrated competitive forces in the Et <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> Sb[Pd(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> molecular conductor	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 134104/1~8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.108.134104	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 山本貴*、立花侑果、内藤俊雄、新名亨、入船徹男
2. 発表標題 NPDおよびType-IIaダイヤと液体媒体で加圧した分子結晶の赤外偏光反射スペクトル
3. 学会等名 第63回高压討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本貴*
2. 発表標題 伝導性分子結晶における軌道自由度
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takashi Yamamoto,* Yuichi Okii, Toshio Naito, Kensuke Konishi, Mikio Uruichi, Hiroki Akutsu, Yasuhiro Nakazawa
2. 発表標題 Unidirectional Tetramer Formed in Molecule-Based Superconductor
3. 学会等名 The 14th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 立花侑果, 山本貴, 内藤俊雄
2. 発表標題 液体圧力媒体を使った伝導性分子結晶の赤外反射スペクトル
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本貴, 内藤俊雄, 売市幹大, 坏広樹, 中澤康浩
2. 発表標題 超伝導状態で四量体化揺らぎと電荷揺らぎを示すペータダブルブライム塩
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本貴, 内藤俊雄, 石川忠彦, 沖本洋一, 腰原伸也, 加藤礼三
2. 発表標題 白金ジチオレン錯体塩の電子スペクトル
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 山本 貴, 沖井 優一, 東澤 玲央, 内藤 俊雄, 坏 広樹, 中澤 康浩
2. 発表標題 非ダイマーモット型の有機超伝導体 における 一軸圧縮効果
3. 学会等名 高圧討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 土屋聡、桑江良太、児玉匠、戸田泰則、中村祐介、栗原芽来美、山本貴、内藤俊雄
2. 発表標題 時間分解分光による $k$ -(BEDT-TTF) $2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]$ Iにおける不均一な電子状態の観測
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Yamamoto
2. 発表標題 Inhomogeneity of Intermolecular Interaction in Molecule-Based Superconductor
3. 学会等名 Workshop of Thermal and Entropic Science - Interplay of Condensed Matter Chemistry and Physics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本 貴、売市幹夫、小林 拓矢、谷口弘三、齋藤 陸丸、河本 充司
2. 発表標題 -(BEST) $2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ に観測される線幅の広いラマンピークの解析
3. 学会等名 日本物理学会 第78回 年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本貴、L. Martin, 売市幹夫
2. 発表標題 新規カップー型ET塩における電子不均一相
3. 学会等名 日本物理学会 2024年 春季大会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	Universit#233; de Rennes			
英国	Nottingham Trent Univ.			