

平成 22 年 5 月 12 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2008 ～ 2009

課題番号：20850024

研究課題名（和文）脆弱な分子凝縮体の延伸下物性及び、電荷整列・有機超伝導の新展開

研究課題名（英文）A new stages of the anisotropic extension for the fragile molecular solids, the charge ordering and the superconducting transition

研究代表者

山本 貴（YAMAMOTO TAKASHI）

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：20511017

研究成果の概要（和文）：

分子凝縮体に関する (1) ～ (3) の研究を行った。(1) 脆弱な単結晶を異方的に延伸することで、新奇相転移を誘発するテーマの一環として、延伸下磁化率測定法の開発に着手した。(2) 二量体の強い物質の電荷・格子の役割を調べ、超伝導転移を含めた伝導性・磁性のメカニズム再構築を示唆する結果を得た。(3) 電荷整列現象に至る新規メカニズムを探索するテーマの一環として、アミド結合に起因した水素結合をもつ物質を調べたところ、反強磁性状態と電荷整列の共存状態を見出した。

研究成果の概要（英文）：

(1) In the field of condensed molecular solids, the anisotropic extension is the new method exploring the notable phase transition. In the previous study, we have developed the methodology observing the temperature dependence of the electrical resistivity under the anisotropic extension and the magnetic field. As a next step, the measurement of the magnetic susceptibility has been tried. The epoxy resin often used for the low temperature physics is not appropriate for our purpose because of the chemical reaction with the sample crystal. The chemical reaction can be avoided by using another kind of resin for sample coating. Nevertheless, we find that this method is not suitable for the magnetic susceptibility measurement, because the sample is separated from the epoxy rod when the extension is applied to the epoxy rod. We have started from examining the resin which is free from chemical reaction and sample coating. We have found that the resin made from some chemicals satisfies above requirements. By using above resin and sample crystals, the temperature dependence of the magnetic susceptibility was successfully measured.

(2) The conducting molecular solids are roughly classified into two groups from the viewpoint of the structures of two-dimensional layer. In one group, two-dimensional layer consists of a tight dimer. In the other group, a loose dimer contributes to the two-dimensional layer. As for the former group, the role of charge and lattice have not been examined so far whereas the magnetic interaction is intensively studied. A series of  $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2\text{X}$  is a good model compound because not only anti-ferromagnetic state, characteristic of the tight dimer system, but also non-magnetic insulator state. We have developed the methodology evaluating the roles of charge and lattice in  $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2\text{X}$  using vibrational spectroscopy. After confirmation of the methodology, we have applied the vibrational spectroscopy to the some materials exhibiting the spin-liquid behavior and the phase transition from non-magnetic insulator to superconducting state. We have found that the electron-electron interaction and the electron-phonon interaction play an important roles in the physical properties of above materials. We have also observed

vibrational spectra of the  $\kappa$ -type ET salt exhibiting the spin-frustration. The experimental results strongly suggest the important role of the electron-electron interaction and the electron-phonon interaction in the ground state. These observations imply that the conducting and magnetic properties for both tight dimer and loose dimer materials can be understood from the generalized mechanism.

(3) The charge ordered transition requires the inter-molecular Coulomb interaction and an additional interaction. In the previous study, we have shown that the secondary strong Coulomb interaction and the electron-phonon interaction become an additional interaction. In order to explore other additional interaction, we have examined the role of the hydrogen bond using the molecular conductor containing an amide-group, which is synthesized by Prof. Batail's group. Applying the vibrational spectroscopy to the present material, we have found that the anti-ferromagnetic state is the charge ordering state. The observed spectra indicates the hydrogen bond can participate in the phase transition.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：分子凝縮体、延伸下物性測定法、特殊環境下に対応した材料開発、超伝導機構、電荷整列、スピンプラストレーション、分子内振動、電荷揺らぎの相分離

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 分子凝縮体は、軟らかい。弱い圧力印加だけで、伝導性や磁性等、機能性に劇的な変化が起こる。圧力下にて、輸送現象測定・光学的測定・磁性測定等々、様々な物性測定を行う工夫がなされてきた。また、圧力と強磁場、圧力と極低温と言った、多重極限環境下での物性測定も多くの研究者によって行われている。一部の圧力下測定では、ほとんどルーチンワークにまで至っている。一方、「負の圧力」の一形態である「異方的延伸」でも、これまでに無い相転移を誘発できる。ところが、分子性結晶は脆弱であるため、結晶の両端を掴んで延伸することはできない。そこで、結晶を特殊な形状の樹脂に封入することで延伸を行うことを思いついた。本申請者は、延伸下・低温・磁場中での抵抗率測定を成功させている。そこで以降の研究では、抵抗率以外の測定法の開発を行うことによって、延伸下物性の可能性を拡張させることを計画している。

(2) 分子凝縮体の絶縁体-超伝導転移は、温度-圧力相図の立場から、2種類に分類される。① 非磁性絶縁相に近接する、新しいタイプの超伝導相(例： $\beta''$ -型 ET 塩)と、② 反強磁性絶縁相に近接している超伝導相(例： $\kappa$ -型 ET 塩)である。 $\beta''$ -型 ET 塩では、電荷量が不均一に揺らいでいる状態が介在している。ところで、 $\kappa$ -型 ET 塩の電荷量も、必ずしも均一ではないことが、初歩的な分子内振動の測定により示唆されている。したがって、①と②は二律背反ではなく、伝導性を統一的に議論できる、何らかの重要な要因が潜んでいることが示唆される。この両者を繋ぐ因子を見出す実験的研究を行えば、分子凝縮体の作動原理を再構築を促すことになり、物性科学の分野において大きな前進を果たすことになるであろう。

(3) 分子凝縮体の電荷整列現象は、遠隔的斥力( $V$ )が主因である。ところが、遠隔的斥力が最大である2分子間に、電荷を配列さ

せないという条件だけでは、許容な電荷配列が複数種存在できる場合がある。このような場合、何らかの付加的要素が無ければ電荷整列転移が起こらない。別の言い方をすれば、遠隔的斥力と、付加的要素の協奏現象が電荷整列転移である。付加的要素として、例えば、電子-格子相互作用、2番目に強い遠隔的斥力、等が知られている。ところで、斥力が強くとも電荷が配列できない条件下において、化学的修飾を用いれば、電荷整列転移を制御できることが期待される。化学的修飾によって電荷整列転移を誘発するという例は、現在のところ存在しない。

## 2. 研究の目的

(1) 延伸下物性測定 of 拡張計画の第一段階として、どのような測定手段を選ぶべきか、考えたところ、磁化率測定を試みることにした。これは、低温・磁場下でも延伸の割合をコントロールせねばならないという、抵抗率測定に要求される条件と、磁化率に要求される条件が、同等であり、これまでのノウハウを生かせると考えたからである。

(2)  $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2\text{X}$  (Xは陽イオン) 物質群は、①に属する物質 (例:  $\text{X}=\text{EtMe}_3\text{P}$  (triclinic)), ②に属する物質 (例:  $\text{X}=\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ ) に加え、③スピンプラストレーションを示す物質 (例:  $\text{X}=\text{EtMe}_3\text{Sb}$ ) や、B-c) と B-a) の中間と見なせる物質 (例:  $\text{X}=\text{EtMe}_3\text{P}$  (monoclinic)) までもが存在する。これらの状態に対して、磁性測定は既に行われている一方、電荷と格子の役割はよく分かっていない。これは、 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2\text{X}$  が二量体化が強い物質群であるために、物性を決定する最大の要因はスピンの自由度である、という定説があるためである。そこで、本申請者は、電荷と格子の役割をより直接的に調べることを計画した。 $\beta''$ -型 ET 塩のように①に属する物質群では、電荷や格子の果たす役割は大きい。したがって、多様な基底状態をとる  $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2\text{X}$  を用いることにより、スピン・電荷・格子、各自由度が各基底状態に寄与する割合を求めることができるはずである。もし、スピンだけでなく、電荷や格子も寄与するのであれば、分子凝縮体の伝導性・磁性を統一的に議論できることが示唆される。

(3) 電荷整列を誘発する付加的要素のレパートリーを増やすことができれば、電荷整列を起源とする物質の機能性拡張 (超伝導・非線形光学・非線形伝導等) に貢献できる。化学的修飾法の中でも、置換基の誘起効果を利用する手法は、その効果を検証しやすいため、最初に着手するのに適している。そこで、

本申請者は、フランスのパタイク教授のグループが作成した、アミド結合を持つドナー分子から構成される伝導体に着目した。ある構造的特徴を持つ物質群では、二量化がある程度強く、低温で反強磁性状態になる。これは、多くの二量体化した伝導体と同じ挙動である。ところが、構造解析によると、何故か 4 量化を示唆する結果を得ている。したがって、本申請者は、電荷が整列している可能性を検討する余地があると判断した。この物質が、電荷整列であることを実験的に証明し、アミド基が整列転移に関与できるのかを検証することを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) 延伸を与える装置の原理は、抵抗率の手法を継承している。即ち、樹脂を用いた逆シリンダー式である。この形状を保ちながら、装置のサイズを、抵抗率の時よりも小さくした。この装置による磁化率の測定自体はたやすく、例えば YBCO の完全反磁性等の検知ができる。ところが、有機ラジカルから構成される結晶性物質の場合、簡単に測定できないことが判明した。何故なら、低温測定によく用いられている樹脂を利用すると、結晶試料と、樹脂の原材料が、互いに反応してしまうからである。一軸圧縮や、延伸下での抵抗率測定のように、結晶を他の樹脂でコーティングする手法も試みたが、ダウンサイジングのため、樹脂製の延伸棒と結晶試料が、コーティング剤を介して剥離してしまう。以降の研究では、この問題を解決する手段の見つける仕事を最優先とした。特に、コーティング剤を使わない手法を見出すことができれば、延伸下磁化率だけでなく、他の延伸実験や一軸圧縮の実験にも波及することが期待できる。

(2) 分子内振動は、電荷と格子 (分子間相互作用) の様相を調べるのに極めて強力な手法である。まずは、分光学的手法による  $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2\text{X}$  の解析法を確立させる研究を行った。この研究では、幾つかの標準物質の分子内振動測定と、量子化学計算を行った。次いで、目的欄に記した物質に対し、赤外顕微反射率測定、顕微ラマン測定を行い、分子内振動の温度依存性を調べた。これと並行して、スピンプラストレーションを示す  $\kappa$ -型 ET 塩の測定も行った。この結晶の側面の面積は極めて小さいため、SPring-8 にて高輝度の赤外放射光まで利用した。

(3) フランスのパタイク教授のグループから、 $\alpha'$ - $(\text{EDO-TTFCONMe}_2)_2\text{Br}$  とその  $^{13}\text{C}$  部分置換体、および、中性分子とその  $^{13}\text{C}$  部分置換体の提供を受けた。これらの、赤外顕微反射

率測定、顕微ラマン測定を行い、分子内振動の温度依存性を調べた。分子内振動は、電荷と格子（分子間相互作用）の様相を調べるのに極めて強力な手法である。この分子の最大の特徴であるアミド基に関する水素結合の様相も調べることが出来る。

#### 4. 研究成果

(1) 多くの樹脂と有機結晶の相性を検討した。1 液型の樹脂では、溶剤を加熱除去する過程や、粘性が高いという特徴のため、延伸棒の形成に支障をきたす。したがって、粘性が低く、高温で形成する必要の無い、2 液混合樹脂のように、複数の化合物の組み合わせを検討した。その結果、とある組み合わせが、結晶試料と反応も溶解もしないことを見出した。これは即ち、コーティング剤を使わない手法を見出したことになる。この樹脂を用いて、有機ラジカルからなる結晶試料を封入し、磁化率を測定したところ、ヘリウム温度以下でも測定できることを確認した。現在は、延伸の度合いをコントロールしながら測定する準備を行っている。この成果は、特許申請を検討しているため、現在のところ、詳細を公表することはできない。

(2) ①の物質だけでなく、③のスピンプラストラクションを示す物質、③と①の間と見なせる物質までもが、4 量化の揺らぎ（電荷-格子相互作用）と関係していることを突き止めた。更に、SPring-8 等にて、スピンプラストラクションを示す  $\kappa$ -型 ET 塩も調べたところ、4 量化の揺らぎ（電荷-格子相互作用）に関して同様の結果を得た。更に、同じスピンプラストラクション状態でも、 $\kappa$ -型 ET 塩は、 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2\text{X}$  よりも電荷が遅く揺らいでいることを示唆する結果を得た。それぞれの物質間では、「4 量化の度合い」や、「正三角格子からのズレ」、が異なることを見出した。これらの実験結果は、2 量体の強い系でも、スピンだけでなく、電荷・格子も重要な役割を果たすことを意味する。特に、 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2\text{X}$  の多様な基底状態と、電荷・格子・スピンの寄与の違いの相関は、分子凝縮体の伝導性・磁性全体を俯瞰できるようになる端緒となる結果である。

以上の研究は、系統的研究という性格上、余りにも広範囲の物質を対象にした。従って、解析には時間と手間がかかった。しかし、この成果はそろそろ投稿する予定である。

(3) 電荷量に鋭敏な伸縮振動モードを調べたところ、室温から既に電荷量は均一ではないことが分かった。つまり、電荷は反強磁性

転移温度（約 12 K）よりも高い温度から不均一である。電荷の整列に鋭敏なモードは、温度低下に伴い徐々に成長してくるが、抵抗率に大きな変化のある温度領域（100~150 K）での変化が比較的目立った。ところが、電荷の整列に鋭敏なモードは、最低温まで成長を続けていた。この事実は、反強磁性転移温度程度になって、ようやく電荷の揺らぎが失われることを意味する。つまり、反強磁性と電荷整列が結合できることを意味する。更に、C-H と C=O の伸縮振動モードを調べたところ、これらも最低温度まで、縮退が解ける変化を続けることが判明した。したがって、電荷・スピン・水素結合が、協奏的に相転移に寄与していることを示唆している結果を得た。分子内振動モードと電子遷移の偏光特性により、電荷の配列を調べたところ、イオンの分子と中性的分子が積層軸方向に交互に並んでいる構造を示すと推定される。更に、伝導面内では、（擬）対称的な 4 量体が形成されていない。ところで、この物質の磁性は、反強磁性であり、電荷整列状態を取る大部分の物質（非磁性）とは異なる。反強磁性である事実は、スペクトルから推定される電荷の 2 次元配列（ストライプ構造等）を考慮に入れば、説明できる。以上をまとめると、電荷整列を形成させる付加的要因として、化学的修飾を利用した場合、電荷整列の幾何学的パターンや磁性等にレパトリーを持たせることができることが判明した。研究協力者が長期休暇をとらざるを得ない状況に陥ったため、結果の公表に関する話し合いが大幅に遅れた。現在は、連絡が取れるようになったため、論文化に着手している。

#### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 3 件）

① T. Yamamoto, Y. Nakazawa, et. al.

Charge fluctuation of the superconducting molecular crystals, *Physica B*, Vol. 405, 2010, S237-S239. 査読有

② S. Fukuoka, T. Yamamoto, et. al.

Heat capacity measurements of chiral and racemic molecular magnets, *Physica B*, Vol. 405, 2010, S19-S22. 査読有

③ S. Yamashita, T. Yamamoto, et. al.

Low temperature heat capacity measurements of the spin-liquid states of hydrogenated and deuterated  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>, *Physica B*, Vol. 405, 2010, S240-S243. 査読有

〔学会発表〕（計 5 件）

① 山本貴、等、スピン液体的挙動を示す分子性固体の電荷および格子の揺らぎ、日本物理学会 第 65 回年次大会、2010/03/22、岡山大

② T. Yamamoto, et. al Charge Fluctuation of the Superconducting Molecular Crystals, The 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, Sep / 13 / 2009, Niseko, Japan

③ 山本貴、等、水素結合由来の構造揺らぎ持つ有機固体における磁気秩序と電荷秩序、日本化学会 第 89 回春季年会、2009/03/29、日本大

④ 山本貴、等、多様な基底状態を取る  $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$  塩の分光学的研究、第 2 回分子科学討論会、2008/09/27、福岡国際会議場

⑤ 山本貴、等、 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$  塩の電荷揺らぎと 4 量化、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008/09/20、岩手大

[図書] (計 1 件)

① 山本貴、アグネ出版センター、固体物理 トピックス 分子性導体の電荷整列と超伝導転移、2009 年 237 ページ~255 ページ

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山本貴 (YAMAMOTO TAKASHI)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号 : 20511017

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし