

令和 2 年 6 月 25 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2019

課題番号：15K05478

研究課題名(和文) 軌道・電荷・スピン自由度が共存する分子固体の研究

研究課題名(英文) Orbital, charge and spin degrees of freedom in molecular solids

研究代表者

山本 貴 (Yamamoto, Takashi)

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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：二次元系の分子性結晶にも軌道自由度が存在するのか検証した。(1)白金ジチオレン錯体分子からなる三種類の伝導体は約200 Kで相転移が起こる。約200K以下では、HOMO準位とLUMO準位の逆転が半数の二量体で起こり、残りの半数の二量体では起こらなかった。この現象は、軌道の縮退が回避されたことを意味する。(2)価数と磁性の変化が軌道準位の変化と連動した。(3)パラジウムジチオレン錯体分子からなる伝導体では、二量体同士の相互作用に任意性があった。この任意性は、スピン液体の候補として注目される物質でも観測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、無機物のような軌道自由度と、大きな格子揺らぎといった分子由来の特性を組み合わせ、新しい物性を開拓できる可能性が広がった。軌道の縮退は分子同士の距離に比例する尺度で評価できることを明らかにしたので、今後の研究の進展により、単一成分の分子結晶を始めとする様々な伝導体・超伝導体における伝導機構の解明が期待される。スピン液体として注目されてきた現象の作動原理を明らかにし、スピンだけでなく格子や電荷の自由度も重要であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Orbital degeneracy in the two-dimensional molecular solids were examined. (1) $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ exhibited the phase transition around 200 K. HOMO and LUMO levels in 50 % of dimers were interchanged below 200 K. The same phenomena were observed in $\text{Me}_4\text{N}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ and $\text{Me}_4\text{Sb}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$. This result indicates the orbital degeneracy was canceled below the phase transition temperature. (2) The magnetic transition and charge disproportionation were observed at the same transition temperature. (3) In contrast, the interchange of the HOMO and LUMO levels remained below the phase transition temperature of $\text{Cs}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$. The vibrational spectroscopy revealed that the competition between several kinds of inter-dimer interactions was canceled below the phase transition temperature. This competition was also observed in $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ at the liquid helium temperature. This result suggests that charge and lattice fluctuation is the driving force of the geometrical frustration.

研究分野：機能物質化学

キーワード：分子固体 軌道自由度 縮退軌道 電荷自由度 電荷再配列 スピン自由度 スピン液体 伝導性

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト型遷移金属酸化物のような無機固体では、d 軌道が縮重している。このため、電子が収容される軌道に任意性が生じる。これは「軌道自由度」と呼ばれ、巨大負磁気抵抗や高温超伝導の観点から注目されている。一方、超伝導や磁性を示す分子固体では、どの分子に電子が収容されるのかという「電荷自由度」と、電子スピンの向きに任意性が生じる「スピン自由度」という特徴がある。ところが、軌道自由度まで絡めた研究例は少ない。ジチオレン錯体分子からなる分子固体は、HOMO 準位と LUMO 準位が近接するどころか、逆転している。そこで、条件さえ揃えば「軌道・電荷・スピン」の3つの自由度の共存による新奇な物性が期待できる。そこで、幾つかの候補物質を用いて、軌道自由度の存在を検証した。

2. 研究の目的

ジチオレン錯体塩 $Q[M(dmit)_2]_2$ ($M=Pd \cdot Pt$ など、 $Q=+1$ 価陽イオン)において、HOMO 軌道は π 電子から構成され、d 軌道の寄与が無い。本研究では、d 軌道による直接的な縮重が無い環境において、軌道自由度の存在を実験的に見出す。この結果を基に、「軌道・電荷・スピン」という、三種類の自由度が共存できる状況を見出す。

電荷やスピンの自由度を示す $Q[M(dmit)_2]_2$ ($M=Pd, Pt, Q=+1$ 価陽イオン)は、HOMO と LUMO の準位が既に逆転しているという特徴がある。この準位逆転は、 $[M(dmit)_2]_2$ の二量体内距離の短縮によって引き起こされるので、 $[M(dmit)_2]_2$ の二量体内距離を上げれば、HOMO と LUMO の準位が一致するはずである。陽イオン Q や中心金属 M のサイズ変更により二量体内距離を上げる「化学的手法」と、強制的に二量体内距離を延伸する「物理的手法」を併用することで、縮重を実現させることを計画した。

3. 研究の方法

初年度は、陽イオン Q や中心金属 M のサイズ変更により結晶を作製する「化学的手法」を検討した。しかし、既存の測定法に堪えられる結晶を得ることが難しかった。そこで、二年目の途中から、 $M=Pd$ に属する既知物への「物理的手法」の適用、あるいは、あくまでも「化学的手法」によって縮重を見出すこと、どちらを行うべきか、再検討した。 $M=Pt$ に属する既知物の結晶サイズは小さいものの、常圧における電気抵抗率が、約 200 K で急激に変化することに着目した。そこで、 $M=Pd$ に「物理的手法」を利用するのではなく、 $M=Pt$ の小さな結晶でも可能な実験を行うことにした。分子間相互作用の大きさを、振動分光学的手法と電子スペクトルにより定量化し、約 200K 前後における分子軌道準位の評価を行った。また、分光測定と磁気測定から、電荷とスピンの自由度も評価した。

4. 研究成果

$Me_4P[M(dmit)_2]_2$ では、磁化率は約 200 K 以下で有限値からゼロに変化する。同じ温度域で、隣接二量体同士の価数が不均化を起こした (スピン自由度と電荷自由度の存在)。超高速分光により電子遷移と格子振動を解析したところ、相転移において分子間距離が変化して、HOMO 準位と LUMO 準位に大きな変化があることが分かった。

次に、軌道準位の変化には縮退が関与することを検証するため、分子振動の測定を行い、分子間相互作用を見積もった。約 200K 以下では、半数の二量体において軌道準位の逆転が解消されていることを見出した。残り半数は逆転したままであった。この現象は、相転移温度直上において HOMO 軌道と LUMO 軌道の準位が一致してしまい、不安定な縮重状態を解消するために半数の二量体の準位が大きく変わったと解釈できる。

この現象を確定させるため、粉末試料を用いて近赤外吸収スペクトルを測定した。単量体由来の電子遷移は、1eV 付近 (図 1(a) (b) の Δ) に存在し、相転移温度以上・以下でも 1eV 付近に留まる。二量体由来の電子遷移は、転移温度以上 (図 1(a)) では 1eV よりも高エネルギー側 (図 1(a) の B) に存在する。一方、相転移温度以下では、1eV よりも低エネルギー側 (図 1(b) の A) にも、高エネルギー側 (図 1(b) の B) にも観測された。この現象は、転移温度以下で縮退が解消されたことと一致する。従って、転移温度では、電荷とスピンの変化と軌道自由度が連動することを見出した。 $Me_4N[M(dmit)_2]_2$ と $Me_4Sb[M(dmit)_2]_2$ に対して、分子振動の測定と近赤外スペクトルの測定を行ったところ、同様の結果を得た。

上述の研究により、 $M=Pt$ よりも平均二量体間距離が小さい $M=Pd$ のグループでは、二量体の距離に由来する軌道の縮退が起こり難いことが判明した。しかし、 $Cs[Pd(dmit)_2]_2$ の磁化率は $M=Pt$ と類似しており、何らかの自由度が潜んでいると考え、分子間相互作用を評価した。その結果、今度は二量体間の相互作用に任意性があることを見出した。量子スピン液体として注目されている $EtMe_3Sb[Pd(dmit)_2]_2$ にも、同様の実験を行ったところ、少なくとも三通りの任意性が存在し (図 2)、この任意性が極低温まで残存して揺らぐことを見出した。従って、 $M=Pd$ においては、

格子揺らぎと軌道準位が連動し、しかも、電荷とスピンも連動することを見出した。

本研究により、軌道という隠れた自由度を見つける手段を獲得したので、単一成分の分子結晶を始めとする様々な伝導体における伝導機構の解明への展望が開けた。また、粉末結晶の分子性伝導体でも、分子間相互作用を定量的に評価できるノウハウを獲得した。

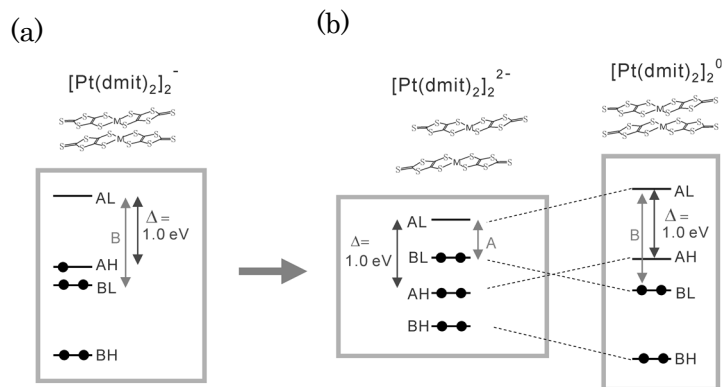


図1 実験結果に基づいた $Q[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ における軌道準位の変化。
 (a) 相転移温度以上の軌道準位。(b) 相転移温度以下における二種類の二量体の軌道準位。

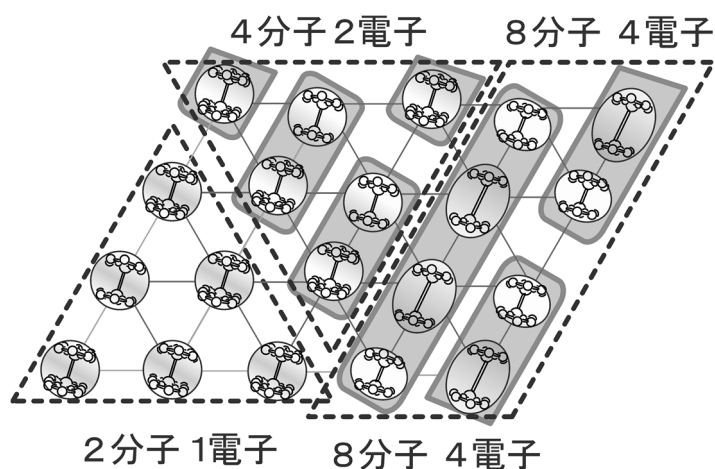


図2 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ における三種類の電子状態。楕円は二量体、楕円内の濃淡は電荷量の濃淡を表している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 4件）

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Yamamoto Takashi, Fujimoto Takashi, Naito Toshio, Nakazawa Yasuhiro, Tamura Masafumi, Yakushi Kyuya, Ikemoto Yuka, Moriwaki Taro, Kato Reizo | 4. 巻 7 |
| 2. 論文標題 Charge and Lattice Fluctuations in Molecule-Based Spin Liquids | 5. 発行年 2017年 |
| 3. 雑誌名 Scientific Reports | 6. 最初と最後の頁 1~10 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-017-13118-4 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Yamamoto Ryoma, Yamamoto Takashi, Ohara Keishi, Naito Toshio | 4. 巻 3 |
| 2. 論文標題 Dye-Sensitized Molecular Charge Transfer Complexes: Magnetic and Conduction Properties in the Photoexcited States of Ni(dmit) ₂ Salts Containing Photosensitive Dyes | 5. 発行年 2017年 |
| 3. 雑誌名 Magnetochemistry | 6. 最初と最後の頁 1~16 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/magnetochemistry3020020 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Fukuoka Shuhei, Yamashita Satoshi, Nakazawa Yasuhiro, Yamamoto Takashi, Fujiwara Hideki | 4. 巻 86 |
| 2. 論文標題 Anisotropic Field Dependence of the Superconducting Transition in the Magnetic Molecular Superconductor $(\text{BETS})_2\text{FeBr}_4$ | 5. 発行年 2017年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan | 6. 最初と最後の頁 1~6 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.86.014706 | 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 T. Yamamoto, M. Tamura, K. Yakushi and R. Kato | 4. 巻 85 |
| 2. 論文標題 Intra- versus inter-dimer charge inhomogeneity in the triangular lattice compounds of $\text{Cs}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$: A degree of freedom characteristic of an interchange of energy levels in the molecular orbitals | 5. 発行年 2016年 |
| 3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn. | 6. 最初と最後の頁 104711-13 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.85.104711 | 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 T. Ishikawa, S. A. Hayes, S. Keskin, G. Corthey, M. Hada, K. Pichugin, A. Marx, J. Hischt, K. Shionuma, K. Onda, Y. Okimoto, S. Koshihara, T. Yamamoto, H. Cui, M. Nomura, Y. Oshima, M. Abdel-Jawad. R. Kato and R. J. Miller | 4. 巻 350 |
| 2. 論文標題 Direct observation of collective modes coupled to molecular orbital-driven charge transfer | 5. 発行年 2015年 |
| 3. 雑誌名 Science | 6. 最初と最後の頁 1501-1505 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/science.aab3480. | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 該当する |

| | |
|--|---------------------|
| 1. 著者名 N. Nagayama, T. Yamamoto, and T. Naito | 4. 巻 2 |
| 2. 論文標題 Activation energy for photoconduction in molecular crystals | 5. 発行年 2015年 |
| 3. 雑誌名 Chem | 6. 最初と最後の頁 74-80 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 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 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 - |

[学会発表] 計20件(うち招待講演 2件/うち国際学会 4件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 Takashi Yamamoto, Toshio Naito, Yasuhiro Nakazawa, Masafumi Tamura, Kyuya Yakushi and Reizo Kato |
| 2. 発表標題 Hidden Ordered States Characteristic of Interchange of MO Levels in Molecule-Based Conductors |
| 3. 学会等名 The 8th TOYOTA RIKEN International Workshop, Nagakute, Aichi, Japan, Oct. 24-26, 2018 (招待講演)(国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Takashi Yamamoto, Toshio Naito, Yasuhiro Nakazawa, Masafumi Tamura, Kyuya Yakushi and Reizo Kato |
| 2. 発表標題 Interplay between spin, charge, lattice and orbital in molecule-based frustrated spin system |
| 3. 学会等名 The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2018), Sendai, Miyagi, Japan, Jul. 30-Aug. 4, 2018 (招待講演)(国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 嵐育未、山本 貴、中村 祐介、内藤 俊雄 |
| 2. 発表標題 kappa-型(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]I 塩の物性と二次元電子構造 |
| 3. 学会等名 第12回分子科学討論会2018福岡(2018年9月10日(月) 13日(木);福岡国際会議場) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 内藤俊雄、山本澗馬、張明揚、山本貴 |
| 2. 発表標題 分子結晶の電荷の揺らぎを利用した光励起状態に固有の金属状態 |
| 3. 学会等名 2018年日本化学会中国四国支部大会 愛媛大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 平賀 大貴、山本 貴、内藤 俊雄、売市 幹大、加藤 礼三 |
| 2. 発表標題 Me ₄ Sb[Pt(dmit) ₂] ₂ のラマンスペクトル |
| 3. 学会等名 2018年日本化学会中国四国支部大会 愛媛大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 木下 直哉、Mohamad Safuwan bin Alias、白旗 崇、山本 貴、内藤 俊雄、山田 順一、御崎 洋二 |
| 2. 発表標題 共役系を縮小した新規TTP, DTEDT 系導体の合成、構造と物性 |
| 3. 学会等名 2018年日本化学会中国四国支部大会 愛媛大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 山本 貴、高杉 滉、内藤 俊雄、加藤 礼三 |
| 2. 発表標題 振動分光によるMe ₄ N[Pt(dmit) ₂] ₂ およびMe ₄ P[Pd(dmit) ₂] ₂ の分子非対称化の研究 |
| 3. 学会等名 第11回分子科学討論会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 山本 貴・内藤 俊雄・藤本 尚史・中澤 康浩・田村 雅史・池本 夕佳・森脇 太郎・葉師 久弥・加藤 礼三 |
| 2. 発表標題 HOMO-LUMO逆転した二次元系に特有な磁性と電荷の協奏現象 |
| 3. 学会等名 日本化学会第98春季年会2018 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 山本貴, 中村祐介, 内藤俊雄 |
| 2. 発表標題 型(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]I塩の物性と二次元電子構造 |
| 3. 学会等名 日本物理学会 第73回年次大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Koh Takasugi, Takashi Yamamoto, Toshio Naito, Reizo Kato |
| 2. 発表標題 Vibrational Spectra of [M(dmit) ₂] Salts |
| 3. 学会等名 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017) (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 高杉澁, 山本貴, 内藤俊雄 |
| 2. 発表標題 (C ₇ H ₁₃ NH)[Pd(dmit) ₂] ₂ およびMe ₄ N[Pt(dmit) ₂] ₂ の分子振動 |
| 3. 学会等名 日本化学会中四国支部大会 |
| 4. 発表年 2016年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 石川忠彦, 卜澤陽平, 田中誠一, 恩田健, 沖本洋一, 腰原伸也, 山本貴, 野村光城, 加藤礼三 |
| 2. 発表標題 振動領域時間分解分光から見たMe ₄ P[Pt(dmit) ₂] ₂ の光誘起ダイナミクス |
| 3. 学会等名 日本物理学会 第72回年次大会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Tadahiko Ishikawa, Takashi Yamamoto, et. al. |
| 2. 発表標題 Photo-induced dynamics of $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ |
| 3. 学会等名 6th international Conference on Photoinduced Phase Transtions (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 OKII, Yuichi; YAMAMOTO, Takashi; NAITO, Toshio; KONISHI, Kensuke |
| 2. 発表標題 Uniaxial Strain Effects on Pt^{II} -type BEDT-TTF salts |
| 3. 学会等名 日本化学会第96春季年会 |
| 4. 発表年 2016年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 中村祐介、山本 貴、内藤俊雄、小西健介 |
| 2. 発表標題 Pt^{II} -(ET) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ Iの多様な物性 |
| 3. 学会等名 第9回分子科学討論会2015 |
| 4. 発表年 2015年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 野間博貴, 小原敬士, 山本 貴, 内藤俊雄 |
| 2. 発表標題 光照射下の銅 (II)ジチオレン錯体塩の磁性・伝導 |
| 3. 学会等名 2015年 日本化学会中国四国支部大会 |
| 4. 発表年 2015年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 山本 澗馬, 山本 貴, 内藤 俊雄 |
| 2. 発表標題 光照射下におけるBPY[Ni(dmit)2]6・3CH3CN単結晶の伝導挙動 |
| 3. 学会等名 2015年 日本化学会中国四国支部大会 |
| 4. 発表年 2015年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 長山直樹、山本貴、内藤俊雄 |
| 2. 発表標題 高い光伝導を示すNMQ[Ni(dmit)2]の伝導機構に関する研究 |
| 3. 学会等名 2015年 日本化学会中国四国支部大会 |
| 4. 発表年 2015年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 山本貴, 高杉滉, 平賀大貴, 内藤俊雄, 売市幹大, 手島史綱, 田中清尚, 加藤礼三 |
| 2. 発表標題 縮退に近い軌道を有する 白金ジチオレン錯体塩の相転移 |
| 3. 学会等名 日本物理学会秋季大会 |
| 4. 発表年 2019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 高压討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計1件

| | |
|---|-----------------|
| 1. 著者名 T. Yamamoto | 4. 発行年 2018年 |
| 2. 出版社 Pan Stanford Publishing | 5. 総ページ数 73 |
| 3. 書名 “Diversity in the Electronic Phase due to Interchange of MO Levels in [M(dmit) ₂] Anion Salts (M = Pd and Pt)” in Functional Materials: Advances and Applications in Energy Storage and Conversion | |

〔産業財産権〕

〔その他〕

| |
|--|
| 分子結晶におけるスピン液体の起源を解明 https://www.ehime-u.ac.jp/data_relese/data_relese-64678/ 分子結晶におけるスピン液体の起源を解明 http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2017/171010/ 分子結晶におけるスピン液体の起源を解明 http://www.riken.jp/pr/press/2017/ 分子が変形する様子を2兆分の1秒刻みでコマ撮り撮影 光機能性物質の動作メカニズム解明に成功 http://www.titech.ac.jp/news/2015/032959.html |
|--|

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 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|