

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：32689

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K17731

研究課題名(和文)分子ダイマー構造が創出する新奇な電気磁気効果の開拓

研究課題名(英文) Exploration of magnetoelectric effect in dimer-type molecular conductors

研究代表者

中 惇 (Naka, Makoto)

早稲田大学・高等研究所・講師(任期付)

研究者番号：60708527

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：これまで無機化合物を対象として研究が行われてきた電気磁気効果を、水素や炭素などありふれた元素からなる有機導体において発現させることを目的とした理論研究を行った。分子ダイマーや水素結合といった有機導体に特有の局所構造と電子相関効果による長距離秩序の協力効果によって、磁性と誘電性が強く結びついた多様な電気磁気結合現象が生じることを明らかにした。また、本研究の延長として有機導体を用いたスピントロニクスに繋がる着想を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の結果は、分子ダイマー構造や水素結合といった有機化合物に普遍的な構造が、物質の誘電性と磁性を結合させるカギとなることを示しており、有機化合物を用いたマルチフェロイクスの可能性を拓く成果である。有機物質は材料として無機物質にはない多くのメリット(軽量、柔軟、安価、希少元素を含まない)を持つため、希少資源に乏しい我が国にとってその機能開拓は重要な課題の一つである。本研究は有機材料において電気磁気効果という新たな機能の創発を可能にするものであり、応用の観点からも意義がある。

研究成果の概要(英文)：We conducted theoretical studies aiming to develop the magneto-electric effect, that had been studied only for inorganic compounds, in organic conductors composed of light elements such as hydrogen and carbon. We clarified that various types of magneto-electric coupling phenomena, in which magnetic and dielectric properties are strongly correlated, are caused by cooperative effects of spin and charge long-range orders and local structures peculiar to organic conductors, e.g., molecular dimer and hydrogen bond. In addition, as an extension of this study, we got the basic idea that leads to spintronics using organic conductors.

研究分野：固体電子論

キーワード：電気磁気効果 有機導体 分子性固体 マルチフェロイクス 電子相関

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電気磁気効果とは、静電場により磁化、または静磁場により電気分極が生じる古典電磁気学の範囲を超えた磁性と誘電性の結合現象である。電磁気効果の発現には磁性と誘電性が共存し、互いに強く結びついた物質が必要となるため、その研究対象は磁性体と誘電体を多く含む無機化合物が中心であった。これに対して近年、分子を構成単位とする有機導体の基礎物性開拓が我が国を中心に大きく発展し、磁性や超伝導だけでなく誘電性にもその研究領域が及んできたことで、分子性のマルチフェロイクス物質を探索する研究基盤が整いつつあった。応募者はこれらに先駆けて有機導体に特有の分子ダイマー構造に由来する誘電応答の研究を行う過程で、有機導体を用いた電気磁気効果の可能性を着想した。

2. 研究の目的

分子ダイマー構造を持つ有機導体を対象として、電気磁気効果の具体的な発現条件ならびにその静的・動的な応答の性質を理論的に明らかにし、具体的な候補物質の探索指針を提案する。

3. 研究の方法

分子ダイマー構造を持つ有機導体の電子状態を記述する拡張ハバードモデルならびにその強結合有効モデルを構築し、群論に基づく考察と数値解析を用いて磁性と誘電性の結合現象を探る。数値解析手法には平均場近似、モンテカルロ法、厳密対角化法、スピン波近似などを目的に応じて使い分ける。

4. 研究成果

(1) 分子ダイマー構造を持つ有機導体 κ -(BEDT-TTF)₂X の強結合有効モデルを構築し、電気磁気効果の解析を行った。強結合モデルの平均場解析から、ダイマー内の電荷が片方の分子に偏る電荷秩序と反強磁性の共存相では時間・空間反転の対称性が破れ、電場によって強磁性磁化が生じる発現する線形電気磁気効果が発現することを明らかにした。

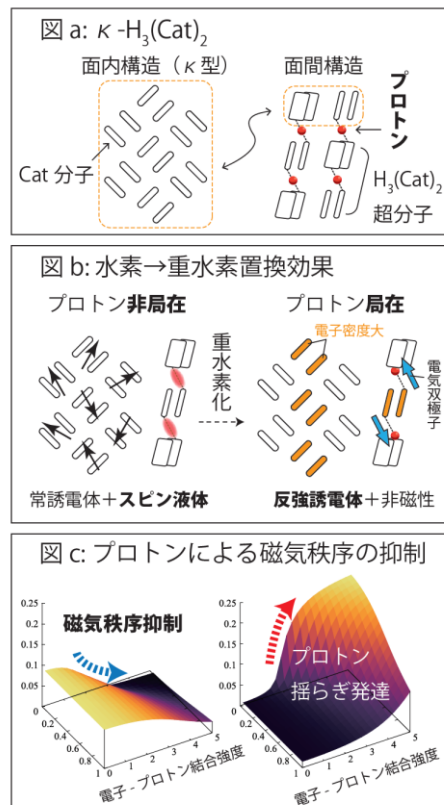
(2) 有機導体 κ -(BEDT-TTF)₂X のダイマーモット相におけるダイマー内電荷揺らぎと磁性の間の相関効果について、強結合モデルに基づきスピン波近似とシュインガーボソン平均場近似を相補的に用いた解析を行った。ダイマー内の電荷自由度とスピン自由度のエンタングルメントが強くなることで複数のスパイラル秩序相が競合し、これらの競合領域では磁気的な長距離秩序が著しく抑制されることを明らかにした。これはダイマー内電荷揺らぎが量子スピン液体状態の発現に重要な役割を果たすことを示唆する。

(3) 平均場近似を超えて電子相関効果を取り入れることが可能な変分モンテカルロ法を用いて、有機導体 κ -(BEDT-TTF)₂X におけるダイマーモット相、電荷秩序相、金属相の相競合について解析を行った。モット相ならびに電荷秩序相近傍の金属相においては、スピン揺らぎよりもダイマー内の電荷揺らぎの発達により支配的となることを明らかにした。これは従来の弱結合理論に基づく結果について再考察の必要性を示唆する結果である。

(4) 分子ダイマー構造が水素結合によって連結した新規有機導体 κ -H₃(Cat)₂[図 a]の電子・プロトン状態を記述する有効モデルを構築した。これを平均場近似ならびに厳密対角化法を用いて解析することで、実験で観測されている水素→重水素置換効果[図 b]による磁性と誘電性の劇的な変化を理論的に説明した。また光学応答の解析[図 b]から、プロトン揺らぎが発達することで磁気的な相関が強く抑制され、量子スピ液体状態が生じる可能性を提案し[図 c]、実験研究者と共同研究を展開した。

(5) 本研究で得られた局所構造と電気磁気効果の関係性についての知見を、スピנקロスオーバー現象を示すコバルト酸化物 BiCoO₃に拡張・応用することで、スピנקロスオーバーと強誘電転移が結合した非線形電気磁気効果を予言・提案した。

(6) 有機導体 κ -(BEDT-TTF)₂X の反強磁性相において特異なエネルギーバンドのスピンスplitを発見した。これは有機導体を用いたスピントロニクスの開拓に繋がる可能性がある。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10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 Naka Makoto, Ishihara Sumio	4. 巻 97
2. 論文標題 Electronic state and optical response in a hydrogen-bonded molecular conductor	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 245110/1-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.245110	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 Naka Makoto, Mizoguchi Eriko, Nasu Joji, Ishihara Sumio	4. 巻 87
2. 論文標題 Magnetoelectric Effect in a Spin-State Transition System	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 063709/1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.063709	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 下澤雅明、上田顕、橋本顕一郎、中惇	4. 巻 54
2. 論文標題 電子とプロトンの連動による新しい量子液体状態 絶対零度まで揺らぎ続ける電気・磁気双極子	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 固体物理	6. 最初と最後の頁 43-54
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 Sato Naomichi, Watanabe Tsutomu, Naka Makoto, Ishihara Sumio	4. 巻 86
2. 論文標題 Spin and Charge Fluctuations near Metal?Insulator Transition in Dimer-Type Molecular Solid	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 053701 ~ 053701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.86.053701	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 Shimozawa M., Hashimoto K., Ueda A., Suzuki Y., Sugii K., Yamada S., Imai Y., Kobayashi R., Itoh K., Iguchi S., Naka M., Ishihara S., Mori H., Sasaki T., Yamashita M.	4. 巻 8
2. 論文標題 Quantum-disordered state of magnetic and electric dipoles in an organic Mott system	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1821-1 ~ 1821-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-017-01849-x	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 Azuma Masaki, Sakai Yuki, Nishikubo Takumi, Mizumaki Masaichiro, Watanuki Tetsu, Mizokawa Takashi, Oka Kengo, Hojo Hajime, Naka Makoto	4. 巻 47
2. 論文標題 Systematic charge distribution changes in Bi- and Pb-3d transition metal perovskites	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 1371 ~ 1377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7DT03244G	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 Makoto Naka, Sumio Ishihara	4. 巻 93
2. 論文標題 Quantum melting of magnetic order in an organic dimer Mott-insulating system	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 195114-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.195114	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 Joji Nasu, Tsutomu Watanabe, Makoto Naka, Sumio Ishihara	4. 巻 93
2. 論文標題 Phase diagram and collective excitation in excitonic insulator: from the orbital physics viewpoint	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 205136-1-15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.205136	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 Taro Tatsuno, Eriko Mizoguchi, Joji Nasu, Makoto Naka, Sumio Ishihara	4. 巻 85
2. 論文標題 Magnetic Field Effect in a Correlated Electron System with Spin-state Degree of Freedom - Implication of an Excitonic Insulator -	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 083706-1-5
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.85.083706	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 中惇、妹尾仁嗣、水牧仁一朗、東正樹	4. 巻 72
2. 論文標題 バレンスキッパーが生み出す巨大な負の熱膨張 - 裏方が主役に -	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 日本物理学会誌	6. 最初と最後の頁 663-668
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 8件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 中惇
2. 発表標題 ・d電子系の電荷揺らぎと機能物性
3. 学会等名 第1回埼玉大学物性コロキウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中惇
2. 発表標題 Spin current generation in -type molecular compounds
3. 学会等名 4th International Conference on Functional Materials Science 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中惇
2. 発表標題 分子性反強磁性体におけるスピンの生成
3. 学会等名 物性研理論セミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Naka, S. Ishihara
2. 発表標題 Novel Proton-Electron Coupled State in an Organic Molecular Solid κ -X3(Cat-EDT-TTF)2
3. 学会等名 28th International Conference on Low Temperature Physics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐藤直道, 中惇, 石原純夫
2. 発表標題 固体酸素における強磁場下の分子・電子状態
3. 学会等名 2017年度日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. Naka, S. Ishihara
2. 発表標題 Electronic State and Charge Excitation in Proton-Electron Coupled System
3. 学会等名 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Super Conductors and Magnets (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 N. Sato, M. Naka, S. Ishihara
2. 発表標題 Electronic and Molecular Structures of Solid Oxygen
3. 学会等名 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Super Conductors and Magnets (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. Naka
2. 発表標題 Electronic State and Charge Excitation in Proton-Electron Coupled System
3. 学会等名 New Frontier of Molecular Materials (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中惇
2. 発表標題 電子-プロトン結合系の電子状態と光学応答
3. 学会等名 金研WS「多自由度が協奏する分子システムの科学」(招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐藤直道, 中惇, 石原純夫
2. 発表標題 固体酸素における電子・分子状態と光学応答
3. 学会等名 金研WS「多自由度が協奏する分子システムの科学」
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. Naka
2. 発表標題 Theory of valence transition in perovskite-type transition metal oxides with A-site valence skipping elements
3. 学会等名 The 2nd International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤直道, 中惇, 石原純夫
2. 発表標題 固体酸素における強磁場・高圧下の電子状態と光学応答
3. 学会等名 2017年度日本物理学会春季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Makoto Naka
2. 発表標題 Magnetoelectric effect in dimer-type molecular compounds
3. 学会等名 Gordon research seminar (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Makoto Naka
2. 発表標題 Magnetoelectric effect in dimer-type molecular compounds
3. 学会等名 Gordon research conference (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 中惇
2. 発表標題 バレンススキッパーを含む遷移金属酸化物における価数転移
3. 学会等名 豊田理化学研究所・特定課題研究「多元秩序制御による熱・体積機能の開拓」(招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 中惇
2. 発表標題 Bi・Pbペロブスカイト系の価数転移と磁気誘電現象
3. 学会等名 強相関電子系理論の最前線(招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 中惇
2. 発表標題 ダイマー構造を持つ分子性固体における電気磁気効果
3. 学会等名 平成28年度物性研究所短期研究会 パイ電子系物性科学の最前線
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 中惇, 妹尾仁嗣, 求幸年
2. 発表標題 原子価スキッパーを含むペロブスカイト型酸化物における価数転移の理論
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 中惇, 溝口瑛莉子, 那須謙治, 石原純夫
2. 発表標題 スピン状態自由度を持つ相関電子系における電子格子結合と磁気誘電性
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 中惇
2. 発表標題 分子性導体におけるスピン流生成
3. 学会等名 第8回強相関電子系理論の最前線 (招待講演)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>研究者個人ホームページ https://sites.google.com/site/nakamakotonaka/ リサーチマップ https://researchmap.jp/7000017782/</p>

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