

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750127

研究課題名(和文) 分子性超伝導体における揺らぎの普遍性と動的組成比の解明

研究課題名(英文) Study for the repeating unit in the charge fluctuated state for the molecular superconductors

研究代表者

山本 貴 (Yamamoto, Takashi)

愛媛大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：20511017

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：分子性の超伝導体は、2分子が強く結合して二量体を組む物質群と、弱く結合する物質群に分けられる。後者は電荷揺らぎとの関連性が示されているが、前者では磁気揺らぎ以外の検証例はほとんど無い。そこで前者における電荷揺らぎの検証実験を行った。振動分光学的手法を'-型[Pd(dmit)₂]₂塩、非'-型[Pd(dmit)₂]₂塩、'-型ET塩、'-型ET塩に適用した。中性的分子とイオンの分子の所在と、それぞれの時間平均価数を決定し、繰り返し単位を求めた。二量体1個と4個の場合は絶縁体であるのに対し、超伝導体は2個であり、弱く結合する物質群における条件と一致した。

研究成果の概要(英文)：The two-dimensional molecular superconductors are classified into two groups from the viewpoint of their structures: Group A) the two-dimensional layer consists of a tightly bounded dimer, Group B) any tightly bounded dimer is not formed in the layer. It is accepted that the charge fluctuation plays an important role in the superconducting phase transition for Group B. However, the charge fluctuation has not been elucidated for Group A. The number of the molecule in the repeating unit, where charges show the fluctuation, N, has been examined by applying the vibrational spectroscopy to the '-type [Pd(dmit)₂]₂ salts, non-'-type [Pd(dmit)₂]₂ salts, '-type ET salts and '-type ET salts. It is found that the superconductor shows N = 4 whereas N = 2 and 8 for the semiconductors. This result is consistent with the previous result for the Group A.

研究分野：機能分子化学

キーワード：分子性導体 有機導体 電荷揺らぎ 振動スペクトル 電子相関 応力実験 軌道準位逆転

1. 研究開始当初の背景

分子性の超伝導体は、2分子が強く結合して二量体を組む物質群と、弱く結合する物質群に分けられる。前者では、1つの電荷が二量体を共有するという、モット絶縁体に近いモデルであり、高温超伝導と同様に磁気揺らぎ超伝導機構が検証されてきた。一方、後者では、この前提がそもそも成立しない。後者では、電荷揺らぎとの関連性が示されている。

2. 研究の目的

前者の物質群でも、磁気的特性だけでなく、電荷揺らぎも検証することで、分子性物質における超伝導転移の共通した特徴を見出せないのか、検討した。

3. 研究の方法

分子性物質の電荷揺らぎを検証するには、振動スペクトル(赤外・ラマンスペクトル)は極めて有用である。測定したスペクトルから、中性的分子とイオンの分子の所在と、それぞれの分子の時間平均価数を決定できる。その結果から、電荷が動的に存在できる分子数(繰り返し単位)を求めることが出来る。この振動スペクトルの測定を、 β' -型 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 塩、非 β' -型 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 塩、 β -型 ET 塩、 κ -型 ET 塩に適用した。これらの物質は、二量体を組むという点では共通しているが、二量体化の度合いや、二量体の並び方が異なる。これらの測定結果を比較検討することで、物質に依存しない共通性を抽出することが期待できる。また、特定の物質グループや、特定物質における特異性も見出す事が出来る。

4. 研究成果

まず全体に共通した結果を述べる。超伝導になる場合は4分子で2電荷を共有する条件であり、2分子1電荷や8分子4電荷では絶縁体であった。この傾向は、顕著な二量化を示さない β'' -型 ET 塩の研究結果とも共通している。

次に、特定の物質グループの特徴として、 β' -型 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 塩と非 β' -型 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 塩の特性を述べる。二量化が顕著なため、単量体の HOMO と LUMO の準位、二量体では逆転することは既に知られている。本研究では、この逆転する効果の意味を見出した。4分子や8分子が集合したとき、電子間斥力と分子間結合が協奏的に作用することが分った。このため、三角格子に極めて近い二種類の $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 塩は、なかなかスピン液体にはならない。一方、低温まで秩序化をしないスピン液体的な物質では、その2次元構造は三角格子から少しずれている。秩序化しない理由は、上記の協奏的作用によって生ずる複数の基底状態が競合するからである。また、電荷整列と反強磁性が共存する物質も見出した。

特定の物質の特異性として、

κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]I 塩の結果を述べる。面白いことに、結晶構造が同型かつ同一組成ながら、単位格子サイズが異なる結晶を得ることができた。それぞれの結晶における電気抵抗・磁化率・振動スペクトル・伝導度スペクトルまで異なった。一部の結晶は常圧・低温にて完全反磁性まで示した。この結果は、 β'' -型 ET 塩の研究結果から得た温度-圧力(分子間距離)相図と同じであると考えられ、時間平均電荷量と基底状態が関連していることを示唆している。

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7件)

“Property of the valence-bond ordering in molecular superconductor with a quasi-triangular lattice”, T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, A. Nakao, A. Fuykaya, R. Kato, and K. Yakushi, J. Phys. Soc. Jpn., 83, 053703/1-053703/5 (2014) 査読有

“Time-resolved infrared vibrational spectroscopy of the photoinduced phase transition of Pd(dmit)₂ salts having different orders of phase transition”, N. Fukazawa, T. Tanaka, T. Ishikawa, Y. Okimoto, S. Koshihara, T. Yamamoto, M. Tamura, R. Kato, and K. Onda, J. Phys. Chem. C, 117, 13187-13196 (2013) 査読有

“Magnetic transition in dimerized radical cation salt of (BPDT-TTF)₂ICl₂ studied by heat capacity measurements”, G. Guan, S. Fukuoka, S. Yamashita, T. Yamamoto, H. Taniguchi, and Y. Nakazawa, J. Therm. Anal. Calorim, DOI: 10.1007/s10973-013-3015-5, 5 pages (2013). 査読有

“Vibrational Spectra of β'' -Type BEDT-TTF Salts: Relationship between Conducting Property, Time-Averaged Site Charge and Inter-Molecular Distance”, T. Yamamoto, Crystals 2, 893-924 (2012). 査読有

“Rich variety in the ground states of $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ salts, and the methodology for analysing intra-dimer interactions, inter-dimer interactions and MO levels”, T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Yakushi and R. Kato, Phys. Status Solidi B, 249, 971-974 (2012). 査読有

“ Magnetic heat capacities of κ -(BETS)₂FeBr₄ measured by a micro-chip calorimeter ”, S. Fukuoka, S. Yamashita, T. Yamamoto, Y. Nakazawa, A. Kobayashi and H. Kobayashi, Phys. Status Solidi C, 9, 1174-1176 (2012). 査読有

“ Microchip-calorimetry of organic charge transfere complex which shows superconductivity at low temperatures ”, Y. Muraoka, S. Yamashita, T. Yamamoto, and Y. Nakazawa, Thermochimica Acta, 532, 88-91 (2012). 査読有

[学会発表](計 28 件)

- 1) 野間博貴, 小原敬士, 山本貴, 内藤俊雄. 光照射によって不對電子の局所性が変わる銅(II)ジチオレン錯体塩の電気・磁氣的挙動. 日本化学会第95回春季年会, 2015年3月27日, 日本大学船橋キャンパス(千葉県・船橋市)
- 2) 長山直樹, 小原敬士, 山本貴, 内藤俊雄. 高い伝導性を示すNMQ[Ni(dmit)₂]₂の伝導機構に関する研究. 日本化学会第95回春季年会, 2015年3月27日, 日本大学船橋キャンパス(千葉県・船橋市)
- 3) 石川忠彦, 塩沼健太, 沖本洋一, 恩田健, 腰原伸也, Stuart A. Hayes, Sercan Keskin, Gaston Corthey, 羽田真毅, Kostyantyn Pichugin, Alexander Marx, R.J. Dwayne Miller, Wawrzyniec Kazub, Maciej Lorenc, 山本貴, 野村光城, 崔亨波, 加藤礼三. 時間分解電子線回折によるMe₄P[Pt(dmit)₂]₂における光誘起構造変化ダイナミクスの直接観測II. 日本物理学会第80回年次大会, 2015年3月22日, 早稲田大学(東京都・新宿区)
- 4) 山本貴. 電子相関と分子軌道準位が織り成す基底状態. 短期研究会「有機固体化学の最前線 2014」, 2014年12月11日, 愛媛大学(愛媛県・松山市)
- 5) 長山直樹, 小原敬士, 山本貴, 内藤俊雄. Ni - dmit錯体の高い光伝導の光応答機構. 第8回分子科学討論会, 2014年9月24日, 広島大学(広島県・東広島市)
- 6) 山本貴, 藤本尚史, 内藤俊雄, 田村雅史, 加藤礼三, 薬師久弥, 池本夕佳, 森脇太郎. 軌道準位が逆転するX[Pt(dmit)₂]₂における遠隔的相互作用. 第8回分子科学討論会, 2014年9月22日, 広島大学(広島県・東広島市)
- 7) 野間博貴, 小原敬士, 山本貴, 内藤俊雄. Cu(II)ジチオレン錯体が持つ不對電子の電気・磁氣挙動. 第8回分子科学討論会, 2014年9月22日, 広島大学(広島県・東広島市)
- 8) 塩沼健太, 石川忠彦, 恩田健, 沖本洋一, 腰原伸也, 羽田真毅, Seracan Keskin, R. J. Dwayne Miller, 山本貴, 野村光城, 加藤礼三. 電荷分離相転移を起こす超薄分子性導体結晶 Me₄P[Pt(dmit)₂]₂ の光学的特性評価. 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014年9月10日, 中部大学(愛知県・春日井市)
- 9) T. Yamamoto, T. Fujimoto, T. Naito, R. Kato, T. Moriwaki, and Y. Ikemoto. Charge fluctuation in the antiferromagnetic state of EtMe₃As[Pt(dmit)₂]₂. International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2014) (2014年7月4日, Turuku, Finland)
- 10) T. Ishikawa, K. Onda, Y. Okimoto, S. Koshihara, S. Hayes, S. Keskin, G. Corthey, M. Hada, K. Pichugin, A. Marx, R. J. D. Miller, A. Moreac, W. Kaszub, M. Lorenc, T. Yamamoto, N. Nomura, and R. Kato. Photo-induced dynamics pf Pt(dmit)₂ salts studied by optical spectroscopy and electron-diffraction technique. 5th International Conference on Photoinduced Phase Transition and Cooperative Phenomena PIPT5. (2014年6月8日, Bled, Slovenia)
- 11) 石川忠彦, 沖本洋一, 恩田健, 腰原伸也, Stuart A. Hayes, Sercan Keskin, Gaston Corthey, 羽田真毅, Kostyantyn Pichugin, Alexander Marx, R.J. Dwayne Miller, Wawrzyniec Kazub, Maciej Lorenc, 山本貴, 野村光城, 加藤礼三. 時間分解電子線回折による Me₄P[Pt(dmit)₂]₂ における光誘起構造変化ダイナミクスの直接観測. 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014年3月27日, 東海大学(神奈川県・平塚市)

- 12) 山本貴, 藤本尚史, 内藤俊雄, 加藤礼三, 森脇太郎, 池本夕佳. 反強磁性を示す分子性導体の分子振動分光. 日本物理学会第69回年次大会, 2014年3月27日, 東海大学(神奈川県平塚市)
- 13) 福岡脩平, 山下智史, 中澤康浩, 山本貴, 藤原秀紀. κ -(BETS)₂FeBr₄の超伝導状態の熱的研究. 日本物理学会第69回年次大会, 2014年3月27日, 東海大学(神奈川県平塚市)
- 14) 山本貴. 高輝度赤外光で分かる分子性導体の電子状態. 第27回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 招待講演, 2014年1月12日, 広島国際会議場(広島県・広島市)
- 15) 山本貴, 渡邊あかり, 山下智史, 中澤康浩. 分子固体の電気抵抗測定に適した異方的弱圧印加法. 日本物理学会2013, 秋季大会, 2013年9月27日, 徳島大学(徳島県・徳島市)
- 16) 福岡脩平, 山下智史, 中澤康浩, 藤原秀紀, 山本貴, 白旗崇, 高橋かず子. π - d 系分子性導体BETS塩の低温電子状態. 日本物理学会2013年秋季大会, 2013年9月26日, 徳島大学(徳島県・徳島市)
- 17) 山本貴, 大西功二, 松下幸一郎, 中澤康浩, 加藤礼三, 池本夕佳, 森脇太郎, 薬師久彌. 二量体化したユニットをもつ分子性導体における動的電荷不均一性の研究. 日本物理学会2013年秋季大会, 2013年9月25日, 徳島大学(徳島県・徳島市)
- 18) 進藤泰貴, 細田亮介, 石川忠彦, 恩田健, 沖本洋一, 腰原伸也, 野村光城, 加藤礼三, 山本貴, Alain Moreac, Wawrzyniec Kaszub, Maciej Lorenc. Me₄P[Pt(dmit)₂]₂における光励起応答ダイナミクスの観測. 日本物理学会2013年秋季大会, 2013年9月25日, 徳島大学(徳島県・徳島市)
- 19) T. Yamamoto, K. Onishi, K. Matsushita, Y. Nakazawa, R. Kato, M. Tamura, and K. Yakushi. Experimental study on the mechanism of the charge frustration in the molecular superconductors. The 10th International Symposium on Crystalline Organic Metals Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2013) (2013年, 7月, Montréal, Canada)
- 20) 薬師久彌, オルガ・ドロズドバ, 清水康弘, 斎藤軍治, 河本充司, 山本貴. κ -BEDT-TTF塩のラマン分光. 日本物理学会第68回年次大会, 2013年3月29日, 広島大学(広島県・東広島市)
- 21) 石川忠彦, 恩田健, 沖本洋一, 腰原伸也, 野村光城, 加藤礼三, 山本貴, Alain Moreac, Wawrzyniec Kaszub, Maciej Lorenc. 光学スペクトルから見た X[Pt(dmit)₂]₂(X=Me₄P, Me₄Sb)における電荷分離相転移. 日本物理学会第68回年次大会, 2013年3月29日, 広島大学(広島県・東広島市)
- 22) 山本貴. 分子性導体の電荷整列と電荷揺らぎの研究. 日本物理学会第68回年次大会, 招待講演, 2013年3月29日, 広島大学(広島県・東広島市)
- 23) 福岡脩平, 山下智史, 山本貴, 中澤康浩, 藤原秀紀, 白旗崇, 高橋かず子. π - d 系分子性導体BETS塩の面内磁場下熱測定. 日本物理学会第68回年次大会, 2013年3月26日, 広島大学(広島県・東広島市)
- 24) 薬師久彌, オルガ・ドロズドバ, 清水康弘, 斎藤軍治, 河本充司, 山本貴. -(BEDT-TTF)₂Cu₂CN₃のラマンスペクトル. 日本物理学会2012年秋季大会, 2012年09月18日~2012年09月21日, 横浜国立大学(神奈川県・横浜市)
- 25) 山本貴, 松下幸一郎, 中澤康浩, 薬師久彌. κ -型ET塩における電荷不均一性の起源. 日本物理学会2012年秋季大会, 2012年09月18日~2012年09月21日, 横浜国立大学(神奈川県・横浜市)
- 26) 大西功二, 山本貴, 中澤康浩. 圧力下超伝導体 β -(ET)₂(ReO₄)の電荷整列状態の観測. 第6回分子科学討論会, 2012年09月18日~2012年09月21日, 東京大学(東京都・文京区)
- 27) 渡邊あかり, 山本貴, 山下智史, 中澤康浩. 分子性固体を対象とした、弱圧印加

装置の開発. 第6回分子科学討論会, 2012年
09月18日 ~ 2012年09月21日, 東京大学 (東
京都・文京区)

28) T. Yamamoto, K. Matsushita, Y. Nakazawa,
K. Yakushi, M. Tamura, R. Kato. CHARGE
FLUCTUATION IN VARIOUS ORGANIC
SUPERCONDUCTORS. ICSM2012. (2012年
07月08日 ~ 2012年07月13日, Atlanta, USA)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 貴 (YAMAMOTO Takashi)
愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：20511017

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：