

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26400378

研究課題名(和文) ニッケルジチオレン錯体を用いた非自明電子相の微視的解明と制御

研究課題名(英文) Unconventional electronic states in Nickel dithiolate compounds

研究代表者

藤山 茂樹 (Fujiyama, Shigeki)

国立研究開発法人理化学研究所・加藤分子物性研究室・専任研究員

研究者番号：00342634

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：最低温度まで古典的磁気秩序が生じない磁性体を量子スピン液体という。分子性物質である $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ は量子スピン液体の候補物質である。

この物質の電荷揺らぎを定量化するためNMRを測定した。メチル基の水素原子を重水素原子に置換することで、エチル基とメチル基の回転運動を分離し、これらが温度降下にともない有限のエネルギーギャップを感じながら遅延する。

一方、対称性の高い位置に存在するSb核での電荷揺らぎは、熱活性型のものとは異なり、温度の2.5乗というべき乗則に従い遅延する。分子性量子スピン液体の起源として、古典的長距離秩序を阻害し得る電荷の強い揺らぎが存在することを示唆する。

研究成果の概要(英文)：Quantum spin-liquids (QSL) have attracted considerable attention in condensed matter physics. It was previously found that the ac responses of the dielectric constants of the molecular-based quantum spin liquids,  $-\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  and  $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ , show similar anomalies. However, the macroscopic dielectric constants cannot be compared with theoretical results, which limits quantitative understanding of the charge dynamics of QSL materials.

We measured the NMR in the cation of  $-\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ . The nuclear spin-lattice relaxation rates and nuclear spin-spin relaxation rates have maxima caused by low-energy electronic fluctuations. We assign the temperature dependent correlation times with activation energies of  $\tau = 200$  and  $\tau = 1200$  K to the rotations of methyl and ethyl groups. At the Sb site, we found unknown glassy slowing down of the charge fluctuation with a weakly temperature-dependent correlation time, which remains active down to the lowest temperatures.

研究分野：物性物理学

キーワード：量子スピン液体 有機導体 金属錯体

## 1. 研究開始当初の背景

分子性結晶は、20 程度の大きさをもつ分子が自己組織的に集合し、その配列によって様々な物性を示す。分子間の結合は分子間力であるため、分子性結晶の電子状態には「結合の柔らかさ」に起因した特長が顔を出す。たとえば近年精力的に研究されている、三角格子量子スピン液体もその一例であり、大きな磁氣的相互作用 ( $J$ ) があるにもかかわらず  $T \sim J/1000$  K という低温まで磁気秩序を示さない理由も分子特有の「柔らかさ」がスピン波をダンプさせ古典的秩序を阻害すると理解される。

量子スピン液体的磁氣的挙動を示す  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  を構成するパラジウムジチオレン  $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  分子が電子波動関数の空間的広がりの大きい 4d 元素である Pd を含むために、2 つの分子が容易に二量体ユニット化を起こしやすいのに対し、中心金属を 3d 金属である Ni に置換した  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  は分子どうしの自己凝集力が弱く、より多様性に富む構造を取る。

われわれはこれまでに、ニッケルジチオレン錯体  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  を基本構成分子に持つ  $(\text{Me}-3,5\text{-DIP})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  や  $(\text{Et}-4\text{BrT})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  などの結晶化に成功し、基礎物性を測定してきた。これらの物質群は全て、単位胞中に 2 種類の配列法をもつ  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  層を有する。これまでの研究から、この物質群の顕著な特長として、同じ  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  分子を構成要素とするにもかかわらず、2 つの層の電子状態が全く異なり、電子が遍歴運動する層と反強磁性相関をもつ局在スピン層に分かれたり、反強磁性相関を有する磁性層と強磁性相関を有する層に分かれたりすることを見いだした。

これら「一人二役」の二面性を有するニッケルジチオレン錯体の特長は、これまで分子性導体研究で対象とされてきた (BEDT-TTF) や  $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  分子では観測

されなかった極めてユニークなものである。二つの役割を同一分子が果たすことから両層の電子状態の混成も期待され、物性物理学上の新しい舞台を与える。

## 2. 研究の目的

同一分子が固体中で異なる電子状態をとる分子性固体における非自明電子相を探索する。われわれは最近、ニッケルジチオレン錯体  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  が化合物中の単位胞内で 2 種類の分子配列をもつ層が交互積層し、各層内での電子相関が全く異なる物質を見いだした。エネルギー的に拮抗し強い混成が期待される、(i) 遍歴電子層と反強磁性モット絶縁体層の隣接した物質 (金属-絶縁体相関)、および (ii) 反強磁性および強磁性相関をもつ層の隣接した絶縁体 (AF-F 相関) の基底状態を明らかにし、(iii) 分子の二面性の起源となる分子内部自由度が巨視的物性に顕著なインパクトを与える機構を解明する。

## 3. 研究の方法

ジチオレン錯体  $\text{M}(\text{dmit})_2$  化合物を対象として選び

(i) 金属-絶縁体相関および (ii) AF-F 相関により生じる非自明基底状態を磁化率、電気抵抗、 $^{13}\text{C}$  NMR から探索する。

(iii) 分子内自由度に起因する強磁性相関を  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  分子内の 2 ヶ所の  $^{13}\text{C}$  ラベリングを行った試料の NMR を測定し、両者の比較から分子内でのスピン分極を明らかにする。

## 4. 研究成果

有機導体  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  はこれまでに希釈冷凍機温度に至るまで古典的磁気秩序を示さず、量子スピン液体物質の候補として精力的に研究されている。

一方理論的には、三角格子ハイゼンベルグ模型の基底状態は非磁性ではなく、磁気モー

メントがお互いに 120 度の関係を持つ磁気構造が安定であることが示されている。このため、 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  における量子スピン液体状態は、局在した  $S=1/2$  スピン間の反強磁性相互作用のみでは実現し得ず、これ以外の相互作用が重要な役割を果たしている、と考えられている。たとえば、電子状態がモット転移に近いことに起因する電子の遍歴性や、分子性導体の電子スピンの分子二量体に空間的に広がっていることによる電子スピンの内部自由度の存在などが古典的磁気秩序を阻害する要因として議論されている。

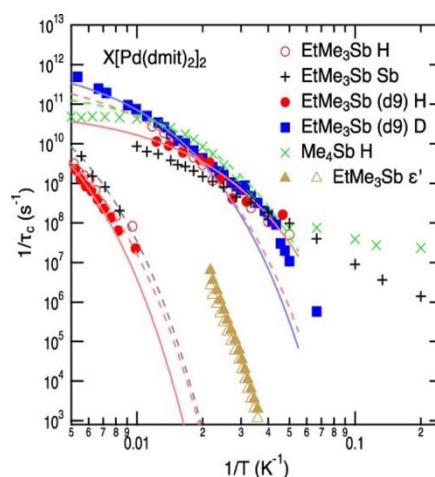
分子性量子スピン液体物質  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  と  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  はともに、30~50K の温度領域においてリラクサー的誘電異常を示す。この結果は、これらの物質のスピンの電子のクーロン反発に起源を持つ電荷偏極があり古典的磁気秩序を阻害する、といういくつかの理論研究との親和性があるものの、巨視的測定である誘電率から微視的な電荷の揺らぎを定量化することは困難である。特に、分子の振動や局所的回転など、電子物性と直接の関係のない分子運動からの影響を切り分けることができない。

微視的な電子状態の研究を行うために有効である NMR は、適した原子核を選ぶことで電荷揺らぎを観測することが可能である。しかし、 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  のうち、電子スピンの生きている  $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  レイヤーには電荷揺らぎと結合する原子核の観測が困難である。

我々は、量子スピン液体  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の電荷揺らぎを定量化するため、 $\text{EtMe}_3\text{Sb}$  カチオンの原子核を用いた NMR を測定した。このカチオンでは 1 つのエチル基と 3 つのメチル基が Sb 原子の周りで回転運動をしている。Sb 原子は結晶単位胞の 2 回回転軸上にあり対称性の高い位置にある。メチル基の水素原子を重水素原子に置換

することで、エチル基とメチル基の回転運動を分離することに成功した。これら回転運動は温度降下にもない有限のエネルギーギャップを感じながら遅延する。NMR による水素核および重水素核の核スピン格子緩和率の温度依存性からそれぞれのエネルギーギャップを 1200 K (エチル基)および 200 K (メチル基)と評価した。カチオンに存在するこれらの回転運動は、誘電率で観測され量子スピン液体発現との関連が指摘されてきた誘電率の温度周波数依存性とはエネルギーが  $10^5$  倍異なることを明らかにし、誘電異常の起源は分子振動によるものではないことを明らかにした。

一方、結晶中で対称性の高い位置に存在する Sb 核においても電荷揺らぎを観測したが、その温度依存性はメチル基およびエチル基の熱活性型のものとは異なり、温度の 2.5 乗というべき乗則に従い遅延することを見出した。この比較的小さなべきの温度依存性をもつ電荷揺らぎはとりわけ 10 K 以下の低温領域で重要となるものであり、カチオンの回転運動が有限のエネルギーギャップのため低温ではほぼ凍結するふるまいとは決定的に異なる。この物質が量子スピン液体挙動を

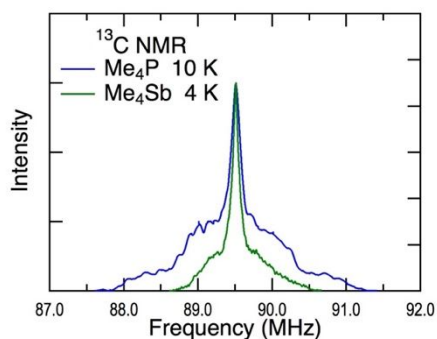


量子スピン液体  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$  内の各原子位置における電荷ゆらぎの相関時間。

示す起源として、古典的長距離秩序を阻害し

得る電荷の強い揺らぎが存在することを示唆する。

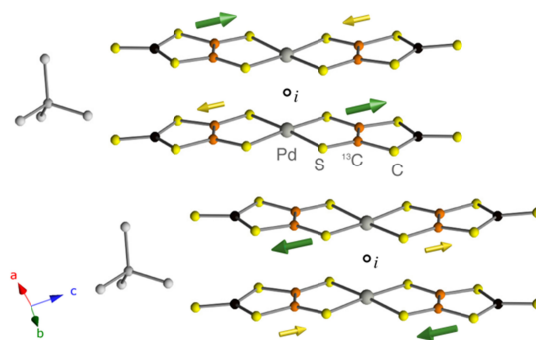
(Cation)[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 系は[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 二量体が三角格子を形成し、反強磁性相関に拮抗が生じる。トランスファー積分の異方性  $t_x/t_y$  をパラメータとする磁気相図が提案され、 $t_x/t_y \sim 1$  で議論されている量子スピン液体相をはじめとして磁気秩序相や電荷秩序相などの多様な電子状態をとることが知られる。これまで  $t_x/t_y < 1$  に属する(Cation)=Me<sub>4</sub>Sb( $T_N = 11$ K) や Me<sub>4</sub>P ( $T_N = 40$ K) は単純な反強磁性秩序相であると考えられ、磁気秩序相の系統性はほとんど議論されてこなかった。我々はこの系の磁気秩序状態の詳細を調べるため、Pd(dmit)<sub>2</sub> 分子の中心に近い、内側炭素サイトを <sup>13</sup>C で置換した試料の NMR 測定をおこなった。第一原理計算パッケージ PWscf を用いた部分状態密度の評価から、<sup>13</sup>C 核と電子系との超微細結合定数の異方的成分は 2.16 ないし 2.61 kOe/ $\mu_B$  と評価される。この値は <sup>13</sup>C 以外の原子位置に広がる全電子からくる双極子磁場の総和の 10 倍と見積もられ、NMR のスペクトルや緩和率は <sup>13</sup>C サイトに存在する電子スピンの静的および動的性質に支配されると結論される。図に (Cation) = Me<sub>4</sub>P および Me<sub>4</sub>Sb の磁気秩序状態の <sup>13</sup>C NMR スペクトルを示す。両者とも秩序モーメントが十分に成長した温度領域での測定であるが、



Me<sub>4</sub>P のスペクトル幅は Me<sub>4</sub>Sb のその 2 倍ほどの大きさを持つ。局在磁気モーメントは Me<sub>4</sub>P で最大 0.6  $\mu_B$  と評価され、二次元的磁気相関を持つ反強磁性体の値として典型的

な値をとる。一方、量子スピン液体相に近い反強磁性体である(Cation) = Me<sub>4</sub>Sb の磁気モーメントは 0.27  $\mu_B$  と評価され、反強磁性-量子スピン液体相の相転移線をまたいでいるにもかかわらず、非自明な強い量子揺らぎがこの領域に存在していることを示す。

また、反強磁性スペクトルには非自明な階段状の構造が観測された。この構造は  $T_N$  の温度以上での常磁性領域においては観測されず、反強磁性相転移に伴い電荷秩序が誘起されたことを示唆する。最近、Pd(dmit)<sub>2</sub> 分子の持つ電子が一体のコヒーレントなものと捉えるのではなく、Pd 金属を挟んだ左右の dmit が独立の電子相関を持つ、と考える理論が提案されている。この計算によると、反強磁性状態秩序変数が大きくなっている Me<sub>4</sub>P 物質において、反強磁性状態においてのみ電荷分離が誘起されることが示されている。この電荷秩序は、これまで有機導体において議論されてきた電子間クーロン反発に起因するものではなく、Pd(dmit)<sub>2</sub> 内部の電子自由度



量子スピン液体近傍の反強磁性状態の磁気構造。緑色と黄色の矢印は分子内電子相関により電子スピンの分割される。

が物性に現れた稀有な例である。NMR 反強磁性スペクトルで観測された階段状の構造は、分子内部自由度を露わに取り入れた近年の新しい電子状態の理解を強くサポートするものである。

## 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 8 件)

Fujiyama Shigeki, Kato Reizo, "Algebraic charge dynamics of the quantum spin liquid  $\beta'$ -EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>", Physical Review B, 97, 35131 (2018) (査読有).

Kimura Shun, Tanushi Akira, Kusamoto Tetsuro, Kochi Shuntaro, Sato Tohru, Nishihara Hiroshi, "A luminescent organic radical with two pyridyl groups: high photostability and dual stimuli-responsive properties, with theoretical analyses of photophysical processes", Chemical Science, 9, 1996 (2018) (査読有).

Hattori Yohei, Kimura Shun, Kusamoto Tetsuro, Maeda Hiroaki, Nishihara Hiroshi, "Cation-responsive turn-on fluorescence and absence of heavy atom effects of pyridyl-substituted triarylmethyl radicals", Chemical Communications, 54, 615 (2018) (査読有).

C. Ohde, T. Kusamoto, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, and H. Nishihara, "Supramolecular Two-Dimensional Network Mediated via Sulfur's  $\sigma$ -Holes in a Conducting Molecular Crystal: Effects of Its Rigidity on Physical Properties and Structural Transition", Cry. Growth. Des. **17**, 2203 (2017) (査読有).

Y. Ogino, T. Kusamoto, Y. Hattori, M. Shimada, M. Tsuchiya, Y. Yamanoi, E. Nishibori, K. Sugimoto, and H. Nishihara, "Solvent-Controlled Doublet Emission of an Organometallic Gold(I) Complex with a Polychlorinated Diphenyl(4-pyridyl)methyl Radical Ligand: Dual Fluorescence and Enhanced Emission Efficiency", Inorg.

Chem. **56**, 3909 (2017) (査読有).

Y. Hattori, T. Kusamoto, T. Sato, and H. Nishihara, "Synergistic Luminescence Enhancement of a Pyridyl-substituted Triarylmethyl Radical Based on Fluorine Substitution and Coordination to Gold", Chem. Comm. **52**, 13393 (2016) (査読有).

〔学会発表〕(計 17 件)

Shigeki Fujiyama, "Low temperature magnetic continuum excitation in spin-orbit entangled (Cation)[Pt(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>", International Workshop on Organic Molecular Systems, Malaysia(招待講演)(国際学会) (2017).

Shigeki Fujiyama, "Fragmented S=1/2 magnetic ordered moment in (Cation)[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> near the quantum spin-liquid", International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets, Sendai(国際学会) (2017).

T. Kusamoto, "Stimuli-Responsive Fluorescent Radicals", International Symposium on Pure & Applied Chemistry(招待講演)(国際学会) (2017).

T. Kusamoto, "Luminescent Open-Shell Organic Radicals and the Metal Complexes", International Conference on Coordination Chemistry(招待講演)(国際学会) (2016).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

藤山 茂樹 (FUJIYAMA, Shigeki)

国立研究開発法人理化学研究所・加藤分子  
物性研究室・専任研究員

研究者番号：00342634

### (2)研究分担者

草本 哲郎 (KUSAMOTO, Tetsurou)

東京大学・理学系研究科・助教

研究者番号：90585192