

加藤分子物性研究室 Condensed Molecular Materials Laboratory

主任研究員 加藤 礼三 (理博)
KATO, Reizo (Dr. Sci.)



キーセンテンス：

1. 新しい超分子構造を開発し、その電子物性を解明する
2. 分子性固体における、結晶構造と電子物性との相関を解明する
3. 物理的あるいは化学的手法によって、分子性導体の電子状態を制御する

キーワード：

分子性固体、分子性導体、分子素子、超分子、結晶構造、電子構造、電気・磁氣的性質、光誘起相転移、誘電特性、超伝導、強相関電子系

研究概要

当研究室は、純粋な有機物から遷移金属錯体まで多岐にわたる「分子」を構成成分とする、機能性物質、特に超伝導体を含む電気伝導体の開発を行っている。分子性導体は、みかけの複雑さに反して、明快で見通しの良い電子構造を持つ。その多様な物性は、低次元性、強い電子相関、格子の柔らかさなどに由来している。分子性導体では、多様な分子修飾が可能であり、分子修飾による物性の精緻な制御が可能である。我々は、分子集合体の物性を合成化学的手法で制御することによって新しい物質を創造し、分子の特性を反映した新しい機能や現象を見いだすことを目指している。

1. 金属錯体系分子性導体の開発

金属-ジチオレン錯体は、伝導性や磁性の観点から非常に興味深い物質群である。その特徴の一つは、HOMOとLUMOのエネルギーが小さい点にある。単一成分分子性金属の実現もこの性質に由来する。また、Pd(dmit)₂ (Scheme) のアニオンラジカル塩では、この性質と強い二量体形成とが相まって、HOMOとLUMOの準位交叉が起こり、軌道の自由度が物性に反映される。

(1) 分子性導体β'-Pd(dmit)₂混晶塩におけるスピン液体状態 (加藤、崔、上田、山下 (穰) ; 山下 (智)、山本 (浩)、田嶋 (陽)、田嶋 (尚)、石井、福永、久保)

金属錯体Pd(dmit)₂のアニオンラジカル塩β'-Et_xMe_{4-x}Z[Pd(dmit)₂]₂ (Z= P, As, Sb; x= 0, 1, 2) は、二量体[Pd(dmit)₂]₂が三角格子 (近似的に二等辺三角形) を形成し、電子相関とフラストレーション、さらに軌道の自由度が生み出す多様な物性が観測されるMott系である。常圧ではMott絶縁体であるが、対カチオンに依存して、三角格子の異方性 (t'/t ; t, t' は二量体間の遷移積分、図1) が変化し、その基底状態も多様に変化する。例えば、Z=Sbの場合、Me₄Sb→ EtMe₃Sb→Et₂Me₂Sbと対カチオン中のエチル基の数が増加するにしたがって、二量体の格子は正三角形 ($t'/t=1$) に近づき、基底状態は反強磁性秩序→量子スピン液体→電荷秩序 ($2[\text{Pd(dmit)}_2]_2^- \rightarrow [\text{Pd(dmit)}_2]_2^0 + [\text{Pd(dmit)}_2]_2^{2-}$) と変化する。量子スピン液体相の熱容量と熱伝導率の温度依存性には、この物質が絶縁体であるにもかかわらず金属 (フェルミ液体) と同様に、温度比例項 γT が存在する。これは、最低励起がギャップレスであることを意味している (一方、¹³C-NMRのスピン-格子緩和率は、ノードのあるギャップの存在を示唆している。しかし、磁場を弱くすると「ギャップ」が生じる温度は低温側へシフトしていく)。本研究では、三角格子の異方性を精密に制御して相境界における物性を明らかにするために、これらの混晶を作製し、その物性を検討している (図1)。

得られた混晶系における、結晶内でのカチオン比は、単結晶1個を溶解させた溶液に対して質量分析 (ESI法) を行うことで、結晶1個ごとに決定した (図2)。結晶間の混晶比のばらつきが1%程度の均質なものであった。格子定数の混晶比依存性は、二種のカチオンの平均個数の変化が異方的化学圧力として作用していることを示している。

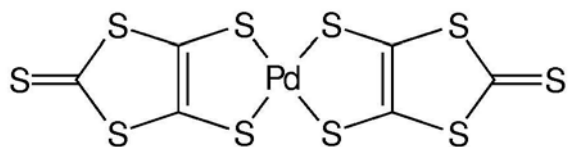
昨年度までに、EtMe₃Sb塩 (量子スピン液体) と、Et₂Me₂Sb塩 (電荷秩序) およびMe₄Sb塩 (反強磁性秩序) との混晶系を系統的に合成し、その物性を評価した。EtMe₃Sb⁺を含む混晶は、混晶化によって異方性 (t'/t) をEtMe₃Sb塩に近付けることで、急速に電荷秩序転移、磁気秩序転移温度が低下し、スピン液体様の振る舞いが見いだされることを報告してきた。EtMe₃Sb⁺を含む混晶上での量子スピン

液体様の振る舞いが、異方性 (t/t') で制御されたフラストレーション電子系の本質的性質であるか、それとも、 EtMe_3Sb^+ カチオンの偏在や、カチオンの混合による乱れの効果などによるものかは、未だ明らかでない。そこで新たに、(1)異なるネール温度 T_N を与える、 Me_4As 塩 (反強磁性秩序: AFLO) と、 Me_4Sb 塩 (反強磁性秩序) の混晶系と、(2) $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}$ 塩 (反強磁性秩序) と、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ 塩 (電荷秩序: CO) の混晶系を合成し、その物性を評価した。(1) 15 K に T_N を持つ Me_4Sb 塩に、35 K に T_N を持つ Me_4As 塩を混ぜて行ったところ、組成にほぼ比例して、 T_N が変化した。 Me_4Sb 塩に EtMe_3Sb 塩を混ぜた時に、 T_N が急激に低下して量子スピ液体が実現したことと対照的である。量子スピ液体近傍の T_N の急激な低下が、カチオンの混合による乱れの効果などによるものではなく、電子状態を反映したものであることを示唆する。(2) EtMe_3Sb^+ カチオンを含まない $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x$ [$\text{Pd}(\text{dmit})_2$]₂ 混晶塩でも、異方性 (t/t') を適切に制御することで、量子スピ液体が実現した。磁化率測定によると、 $0.25 \leq x \leq 0.65$ の領域では、AFLO、CO 転移ともに検出されなかった。この混晶比の領域では、量子スピ液体特有のギャップレス励起を示す熱容量の温度比例項も観測され、量子スピ液体状態が発現しているものと理解され、三角格子の異方性制御によって量子スピ液体が実現していることがわかった。

また、これらの $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩の熱容量には、1 K 以下に対カチオンのプロトン ($-\text{CH}_3$ ローテーション) 由来と考えられる異常が存在し、極低温での電子スピ熱容量の決定が妨げられていた。カチオン内の水素原子を完全に重水素に置換した混晶塩を合成し、現在熱容量測定を進めているところである。これによって純粋な電子スピ熱容量をとらえることが可能になると期待される。

極低温までの量子スピ液体状態の素励起を求めるため、希釈冷凍機温度までの熱伝導率測定と磁気トルク測定を $(\text{Me}_4\text{Sb})_{1-x}(\text{EtMe}_3\text{Sb})_x$ 混晶塩に対して行った。磁気トルク測定から混晶比 x が 0.50 の試料について純粋な EtMe_3Sb 塩と同様のギャップレスの磁気励起を確認した。一方、低磁場側の領域において不純物の影響を示唆する急激な磁化の立ち上がりを観測した。混晶塩の熱伝導率測定もギャップレスの磁気励起が観測されたが、純粋な EtMe_3Sb 塩と比べると平均自由行程が短くなっており、磁気トルクと同様の不純物の影響を示唆するものである可能性がある。

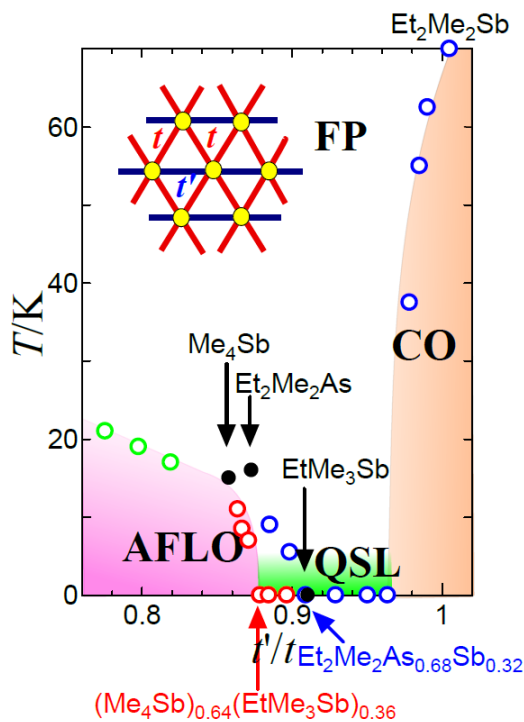
($\text{dmit} = 1,3\text{-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate}$)



$\text{Pd}(\text{dmit})_2$

Scheme : $\text{Pd}(\text{dmit})_2$

図 1 : β' - $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 系の相図 : t, t' は二量体間の遷移積分、FP; Frustrated paramagnetic state, AFLO; Antiferromagnetic long-range ordered state, QSL; Quantum spin liquid, CO; Charge ordered state, \circ ; $(\text{Me}_4\text{Sb})/(\text{EtMe}_3\text{Sb})$ 塩, \circ ; $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}/\text{Sb}$ 塩, \circ ; $\text{Me}_4\text{As}/\text{Sb}$ 塩。



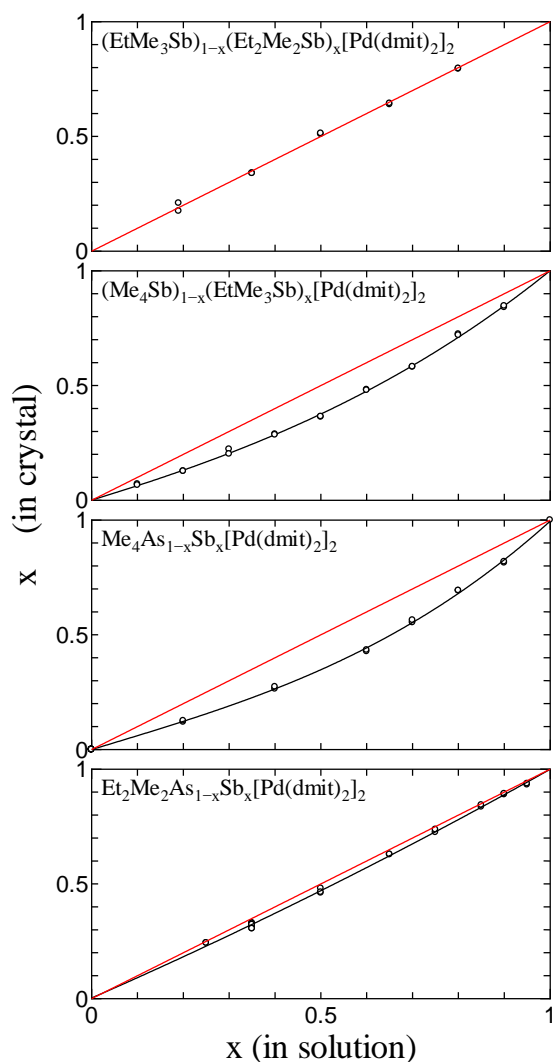
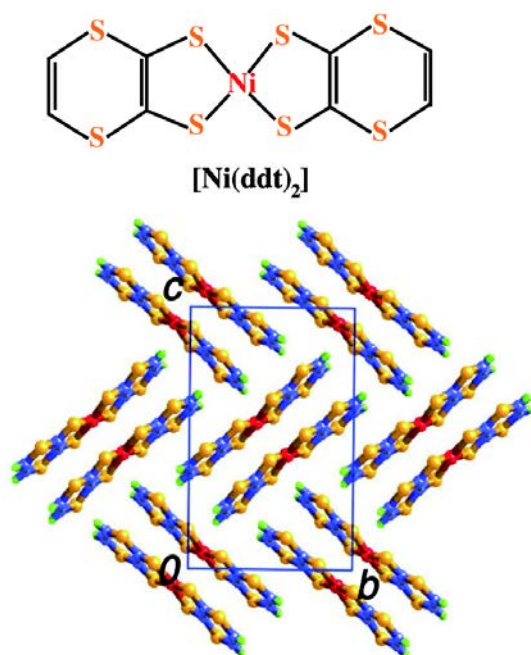


図 2 : 各混晶系の仕込み比と混晶比

(2) 超高压下における単一成分分子性結晶[Ni(ddt)₂]の電気的性質 (崔、圓谷、加藤 ; 宮崎)

[Ni(ddt)₂]の単結晶は、(*n*-C₄H₉N)₂[Ni(ddt)₂]から室温においてアセトン中でヨウ素酸化することによって作成した。結晶内では [Ni(ddt)₂]分子が強いダイマーを形成し、ダイマーが*b*軸方向に積層し、Ni···Ni距離は3.0798 Åである (図)。そのため、高い圧力を印加するとHOMOバンドとLUMOバンドのバンド幅が各々広がり、両者が重なることによって新しい金属状態が実現すると考えられる。高压下での電気抵抗率の測定は、ダイヤモンドアンビルを用い、圧力媒体としてDaphne Oil 7373、10μmの金線と金ペイントを用いて4端子を配線して直流法で行った。[Ni(ddt)₂]は常圧では半導体で、室温電気伝導度は0.004 S cm⁻¹である。電気抵抗率は加圧とともに著しく減少し、9GPaでは常圧に比べ四桁ほど小さくなり、温度変化が非常に小さい半導体である。さらに11GPaでは金属になり、25Kまで金属状態を保った。

(ddt= 1,4-dithiin-2,3-dithiolato)



図： [Ni(ddt)₂]の分子および結晶構造

(3) Multiple Band を有する白金 dmit 系分子性導体 (野村、圓谷、崔、Abdel Jawad、Guilhem、大島、加藤)

パラジウムジチオレン錯体Pd(dmit)₂のラジカルアニオン塩は、常圧では通常モット (Mott) 絶縁体であり、加圧下においては金属/超伝導状態を示す。この錯体分子の二量化によって形成されるエネルギーギャップ (二量化ギャップ = 2|t_H| or 2|t_L|) は、単量体のHOMO-LUMOギャップ (ΔE) よりも大きい (図 1)。このため、二量体ユニット[Pd(dmit)₂]₂⁻の形成においては反結合性HOMOペアと結合性LUMOペアとのレベルの逆転が起こる。また、二量体[Pd(dmit)₂]₂⁻ユニットが二次元三角格子を形成し、その電子物性は、物理的外部刺激や化学修飾 (化学圧力) などの効果により緻密に制御することが可能である。四級オニウムカチオンR₄Z⁺を有する(R₄Z)[Pd(dmit)₂]₂塩 (R = Me, Et) においては、アルキル基Rを修飾することで基本的な結晶構造を変えることなく、二量体[Pd(dmit)₂]₂間のHOMO…HOMO遷移積分、つまり三角格子の異方性を制御できることがわかっている。一方、二量体内のHOMO…HOMOトランスファ積分 (t_H) に関しては、カチオン修飾の効果が小さい。しかし、t_Hの値を制御することは、上記の二量化ギャップあるいはHOMOバンドとLUMOバンドの重なりなどを制御できることを意味しており、2次元モット系分子性導体の緻密な電子物性制御のために重要な要素の1つである。我々は昨年度、Pd(dmit)₂分子の中心金属を白金に変えることで、結晶の基本構造を保持したまま|t_H|を効果的に小さくできることを見いだした。さらに、対カチオンのテトラメチルオニウムカチオンMe₄Z⁺ (Z = N, P, As, Sb)の種類を変えることで、二量体[Pt(dmit)₂]₂内の|t_H|はカチオンのサイズに対して柔軟に変化することも報告している。そこで今年度の研究では、エチル基を含む対カチオンおよびフッ素化された対カチオン (図 1) をPt(dmit)₂塩に導入し、その構造制御と物性、バンド構造について、以前行ったMe₄Z⁺塩のデータと合わせて検討した。

対カチオンとしてEtMe₃Z⁺ (Z = P, As, Sb)、Et₂Me₂Z⁺ (Z = P, As)および(FCH₂)Me₃Z⁺ (Z = N, P)を有するPt(dmit)₂塩を、電解酸化あるいは空気酸化によって作成した (図 2)。EtMe₃P⁺塩の主生成物は空間群P2₁/mを有する結晶であり、2つの等価な伝導層を持ち、各層における分子積層方向は互いに平行である。一方、他のカチオン塩は空間群C2/cを有するβ、γあるいはβ型の結晶であり、2つの伝導層は等価であり、立体交差型カラム構造である (図 2)。また、作成したすべてのPt(dmit)₂塩は対応するPd(dmit)₂塩と同形であった。

結晶中における二量体[Pt(dmit)₂]₂内のPt-Pt距離は、P2₁/m-EtMe₃P⁺塩の 3.156 Åが最も短く、β'塩の中では 3.182 Å (Et₂Me₂P⁺塩) から 3.308 Å (Me₄P⁺塩) まで柔軟に変化することがわかった。それに伴い、二量体内遷移積分t_Hは、413 meV (EtMe₃P⁺塩) から 359 meV (Me₄P⁺塩) まで幅広く変化する。一方、Pd(dmit)₂の場合は、t_Hが 436 meVから 449 meVの比較的狭い範囲内で変化する (図 3)。

β 塩の中では、カチオンのサイズが小さいほど t_H が小さくなることより、Pt(dmit)₂の $\beta^2\text{Me}_4\text{P}^+$ および $\beta^2\text{Me}_4\text{As}^+$ 塩においては、その二量化ギャップが他の塩に比べて小さい。第一原理計算の結果、双方の塩においては反結合性HOMOペアと結合性LUMOペアのレベルが互いに接近し、HOMOバンドとLUMOバンドが重なったMultiple Bandを形成することがわかった (図 1(a))。一次元性の強いLUMOバンドがフェルミ準位近傍に位置することより、 $\beta^2\text{Me}_4\text{P}^+$ および $\beta^2\text{Me}_4\text{As}^+$ 塩におけるMultiple Band由来のフェルミ面は擬一次元性を示す。一方、二量化が比較的強くMultiple Bandを形成しない他の塩においては、フェルミ面は二次元的である。以上の結果は、対カチオンの選択 (化学修飾) により二量化ギャップ、HOMO-LUMOバンドの重なり、および次元性の制御が可能であることを示す。

今回得られたPt(dmit)₂の $\beta^2\text{EtMe}_3\text{Z}^+$ 塩および $\beta^2\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Z}^+$ 塩は、常圧下・高温領域において金属的振る舞いを示した。これらの結果は、以前報告したPt(dmit)₂の $\beta^2\text{Me}_4\text{Z}^+$ 塩 (Z = P, As, Sb) の金属的挙動と類似している (図 4)。すなわち、Pt(dmit)₂塩の電氣的性質は、常圧下モット絶縁体であるPd(dmit)₂塩のそれとは大きく異なる。Pt(dmit)₂塩は 150-220 K の範囲内で金属-絶縁体転移を起こすが、低温領域では電荷秩序状態を形成していることがわかった。また、その相転移温度は対カチオンの種類によって異なる。低温領域では中性の二量体[Pt(dmit)₂]₂⁰とマイナス 2 価の二量体[Pt(dmit)₂]₂²⁻が交互に並んだCheckerboard型の分子配列を示す (図 5)。すべてのPt(dmit)₂塩は数kbarの静水圧により絶縁化する (図 4)、これは圧力効果により二量化が強くなることで、モット絶縁状態に移行するものと示唆される。第一原理計算によって得られた圧力下バンド構造 ($\beta^2\text{Me}_4\text{P}^+$ 塩) によると、二量化ギャップが大きくなることでMultiple Bandが個々のHOMOバンドとLUMOバンドに分離することを示唆している。また、一次元的なLUMOバンドがフェルミ準位から離れることで、HOMOバンドが形成するフェルミ面は二次元的になる (図 1(b))。以上の結果は、物理的な圧力効果によっても二量化ギャップ、HOMO-LUMOバンドの重なり、および次元性の制御が可能であることを示す。

(dmit = 1,3- dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)

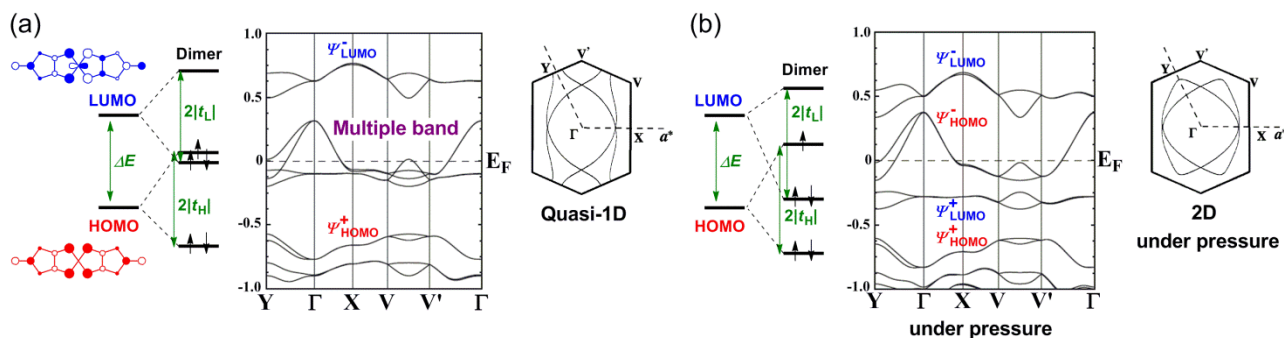


図 1 : (a) $\beta^2\text{Me}_4\text{P}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ 塩のバンド構造とフェルミ面、(b) 圧力下における $\beta^2\text{Me}_4\text{P}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ 塩のバンド構造とフェルミ面。

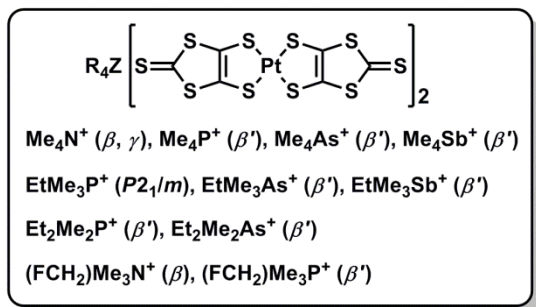


図 2 : 白金 dmit 錯体塩 : カッコ内は結晶形あるいは空間群を示す。

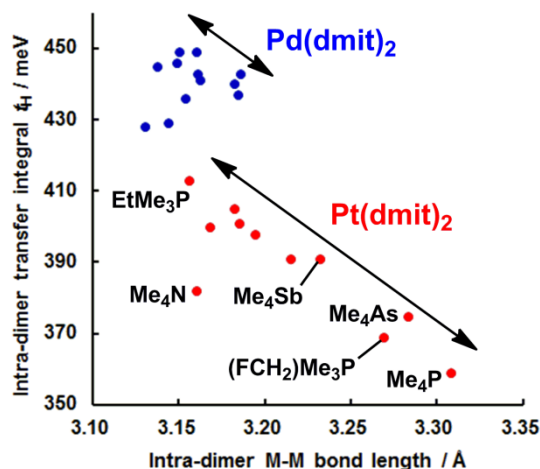


図 3 : 二量体内金属間距離、二量体内遷移積分(t_H)に与える対カチオンの効果。

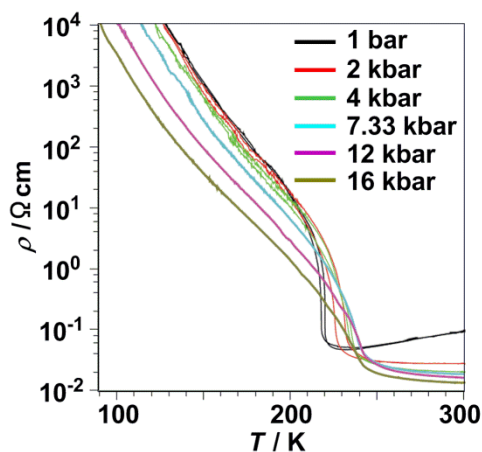


図 4 : β' - $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ における電気抵抗率の温度依存性および圧力依存性

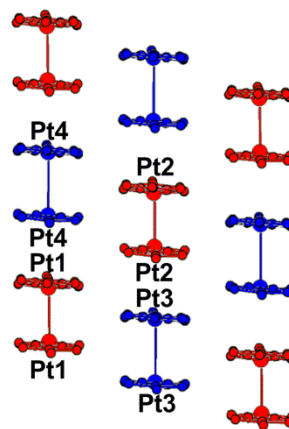


図 5: 電荷秩序状態における Checkerboard 型分子配列 (赤は中性の二量体、青はマイナス 2 価の二量体)

(4) $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩の誘電特性 (Abdel Jawad、加藤 ; 田嶋 (尚))

β' - $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩の誘電特性を系統的に調べ、この種のダイマーモット絶縁体に見られる異常な誘電応答を検討している。この誘電異常の周波数および温度依存性は、リラクサー誘電体に見られる誘電分散と良く似ており (図)、分極がそろった領域が不均一に生じていることを示唆している。このような誘電異常は同じくダイマーモット絶縁体で、ダイマー間の相互作用にフラストレーションが存在する κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ で最初に報告されており、これが多くのダイマーモット絶縁体に共通の現象であり、電気双極子モーメントの起源は二量体に内在する電荷の自由度であると考えている。

β' -型 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩では、双極子-双極子相互作用と電子相関効果との間に相関関係が見られるが、幾何学的フラストレーションがこの相関関係を弱めるように作用しているようである。また、直流および交流伝導率は緊密に相関しており、交流伝導率に、乱れのある固体で見られるようなユニバーサリティを示す振る舞いが見られる。

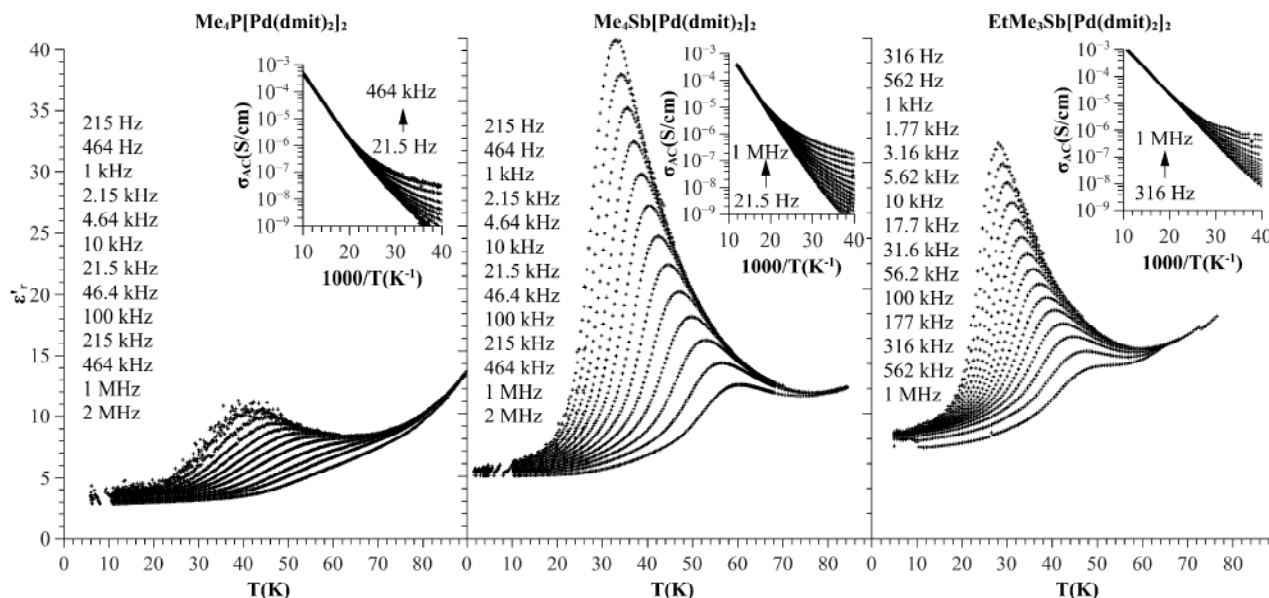


図 : $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$, $\text{Me}_4\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$, $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の誘電率 (面間方向) の実部および交流伝導率の温度・周波数依存性。

(5) EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂におけるモット転移の臨界性 (Abdel Jawad、加藤 ; 田嶋 (尚) 、渡邊、石井)

モット (Mott) 転移は、イジング (Ising) ユニバーサリティクラス (普遍性クラス) に属すると考えられている。これは、CrをドーブしたV₂O₃における高温域での圧力掃引から求めた臨界指数(δ, β, γ)=(3,1/2,1)から検証されている。しかし、同様の測定を有機導体κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Clにおけるモット転移に対して行くと、臨界指数(δ, β, γ)=(2,1,1)が得られることが報告された。このような従来見られなかった臨界指数は、低温域で量子揺らぎが重要となることに由来していると考えられる。我々は、別のダイマーモット系EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂において、温度一定で圧力掃引して電気伝導度を測定し、異常な臨界指数を見いだすことに成功した (図)。 δ 値は 7/4 に近く、 β および γ については、さらに実験を重ねて値を絞り込む予定である。

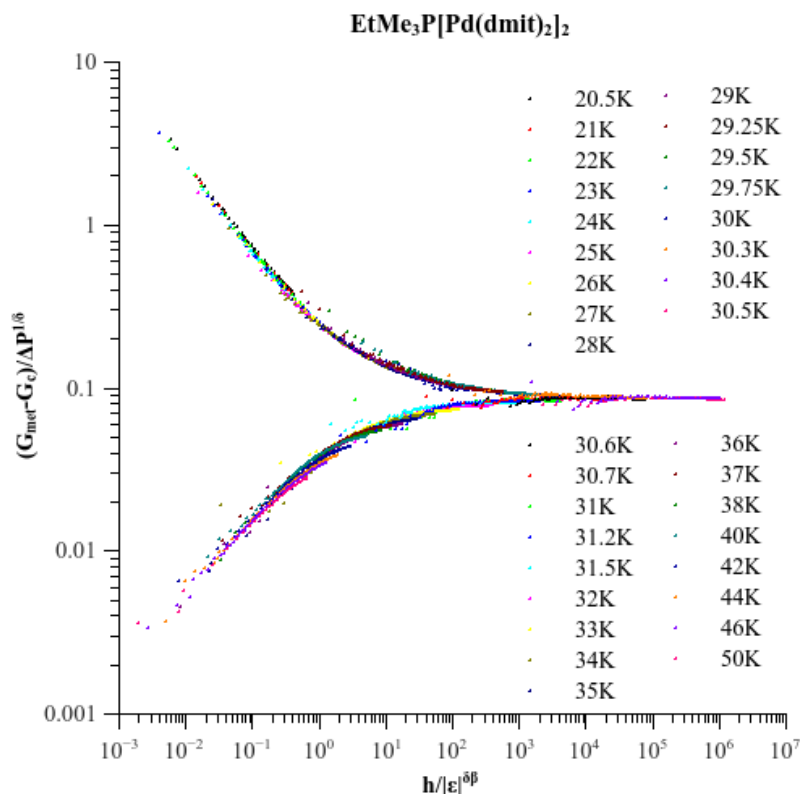


図 : EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ の金属相における電気伝導のスケールリング。 ΔP は 1 次相転移境界線 ($T < T_c$)あるいはクロスオーバーライン ($T > T_c$)からの圧力差。 $\Delta \epsilon$ は臨界温度からの温度差。 G_c は電気伝導の臨界値 ($T < T_c$)。

(6) 第一原理計算による(Cation)[Pd(dmit)₂]₂の構造と電子状態 (圓谷、加藤 ; 妹尾、土射津、宮崎)

金属ジチオレン錯体Pd(dmit)₂のアニオンラジカル塩 (Cation)[Pd(dmit)₂]₂ (Cation= Et_xMe_{4-x}Z, x= 0, 1, 2, Z= P, As, Sb; Et= C₂H₅, Me= CH₃)は、二量体 [Pd(dmit)₂]₂-を含むモット絶縁体である。カチオンの異なる一連のβ'型Pd(dmit)₂塩に対し、密度汎関数理論に基づく第一原理計算手法を用いて、電子状態を調べた。これまで、カチオンの違いによりPd(dmit)₂の二量体内と二量体間の構造が少しずつ異なり、この物質群のバンド幅やフェルミ面の異方性が制御されるということを拡張ヒュッケル法に基づくtight-binding近似計算と第一原理計算によるバンド計算で示してきた。今回、本研究では、電子構造に見られる異方性を定量的に評価するために、第一原理計算で得られたフェルミエネルギー付近のバンド構造へのフィッティングから有効ダイマーモデルを構築し、二量体間の有効遷移積分を導出した。その結果、図 1 に示すように、3 方向で遷移積分は異なる値を示し、いかなるカチオンに対してもダイマーの積層方向の遷移積分 (t_B) が一番大きいことがわかった。他の 2 方向は、反強磁性状態を示す物質においては、(積層方向に対し) 横方向の遷移積分 (t_S) が斜め方向の値 (t_r) よりも大きい、ネール温度が低い物質ほど、斜め方向の遷移積分の値が増加する。そして、量子スピン液体状態を示すCation

= EtMe₃Sbの周辺でこれら 2 つの値が逆転することがわかった。これらの傾向は低温構造を用いた場合にも当てはまる。実験的には、この領域では、スピン液体状態と反強磁性状態、電荷秩序状態との競合が起きている。以上の点から、(Cation) [Pd(dmit)₂]₂の描像として、一次元スピン鎖が 2 つの鎖間相互作用によってフラストレートしている系の可能性を新たに提案した。

さらに、これまで、この系では、HOMOとLUMOの準位差が小さいことと強い二量化によりPd(dmit)₂分子のHOMOの反結合性ペアとLUMOの結合性ペアとが逆転し、フェルミ準位にかかるバンドはHOMO由来の軌道になっていると理解されてきた。今回、第一原理計算手法を用いて、そのバンドの局所状態密度、Kohn-Sham軌道、および、結晶中のPd(dmit)₂二量体を孤立させた場合の分子軌道を求めた結果、Pdを挟んだ左と右のdmitリガンドで電子密度に偏りがみられることがわかった (図 2)。これは、フェルミ準位にかかるバンドはPd(dmit)₂分子のHOMOだけでなく、(対となるPd(dmit)₂分子の)LUMOの混成があることを示している。このことは、固体中で二量体の対称性が低下していることと密接に関わっている。

(dmit= 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate)

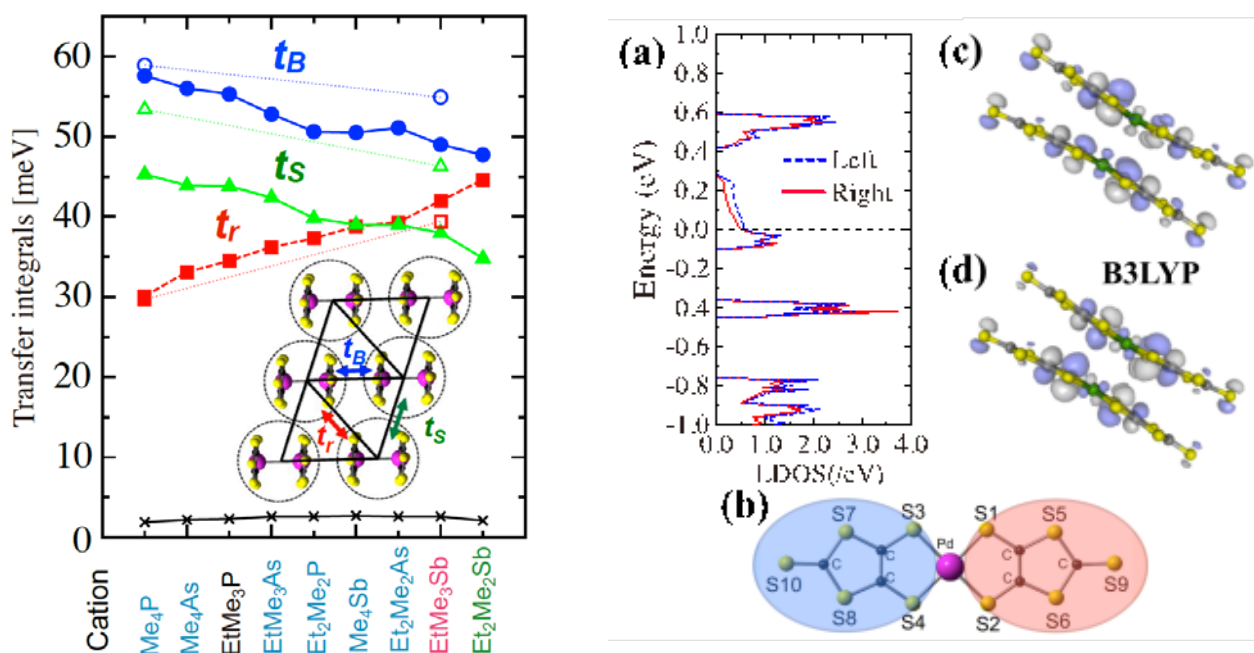


図 1 (左) : (Cation)[Pd(dmit)₂]₂ における二量体間の有効遷移積分。塗りの印は室温の結晶構造を白抜きは低温構造を用いた場合の遷移積分値。

図 2 (右) : (a) β'-Et₂Me₂Sb[Pd(dmit)₂]₂の局所状態密度。青破線は左側のリガンドを構成するCと、S3、S4、S7、S8、S10を、赤線は右側のリガンドを構成するCと、S1、S2、S5、S6、S9の部分状態密度をそれぞれ足し合わせたもの。(b)孤立二量体[Pd(dmit)₂]₂の分子軌道。(c) SOMO。(d) HOMO。

(7) bi-layer構造を有する新奇なNi(dmit)₂アニオンラジカル塩の開発 (草本、大島、加藤 ; 山下、山本 (浩)、田嶋 (尚))

我々は(Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂がBi-layer Mott systemであり、30 K以下の温度領域ではスピン間相互作用が反強磁性的である層と強磁性的である層が共存していること、さらに 1 GPaの圧力下、4 Kにおいて、大きな負の磁気抵抗 (-75% at 7 T) を示すことを明らかにしている。本年度はEt-4BrTの臭素原子をヨウ素および塩素原子に置換したカチオンを有するNi(dmit)₂アニオンラジカル塩(Et-4IT)[Ni(dmit)₂]₂および(Et-4ClT)₂[Ni(dmit)₂]₅ (図 1) を新規に合成し、その結晶構造、電子状態、伝導性および磁性を調べた。

(Et-4IT)[Ni(dmit)₂]₂は(Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂と同形構造であり、bi-layer systemを形成していた。

バンド計算および電気磁気特性測定の結果、この塩は両層ともにMott絶縁化状態にあるbi-layer Mott systemであることがわかった。磁気測定の結果、この塩の低温における強磁性的な磁気挙動は、(Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂のそれよりも弱いことがわかった(図2)。我々は(強磁性を担っていると予想される)アニオンA層におけるアニオンの配列とスピン分極に注目した(図3)。その結果、この系が示す特徴的な低温磁気特性は、スピン分極に基づく強磁性相互作用と、分子間の重なりに起因する反強磁性相互作用の競合に起因することが示唆された。

(Et-4ClT)₂[Ni(dmit)₂]₅はmono-layer構造を有し、(Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂とは異なった結晶構造であった。結晶中ではカチオン上の臭素原子-アニオンの硫黄原子間のハロゲン結合のみならず、カチオンの硫黄原子とアニオンの硫黄原子間にも原子間接触が見られた。バンド計算および電気磁気特性の結果、バンド絶縁体であることが確認された。

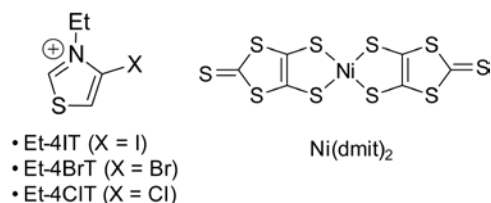


図1: (Et-4XT)[Ni(dmit)₂]₂

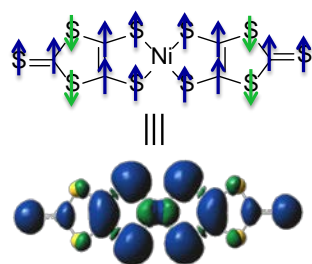


図3: [Ni(dmit)₂]₂のスピン分極

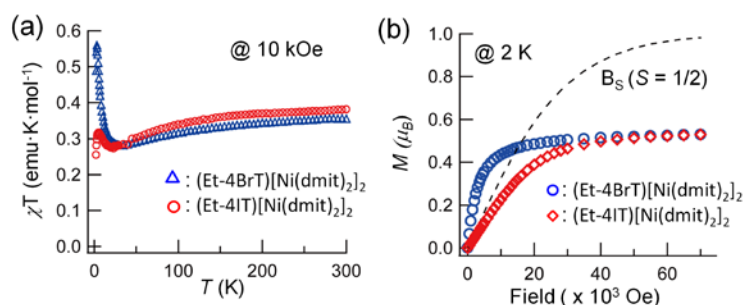


図2: (Et-4XT)[Ni(dmit)₂]₂ (X = I, Br)の(a)10 kOeにおける χT の温度依存性および(b)2 Kにおける磁化曲線

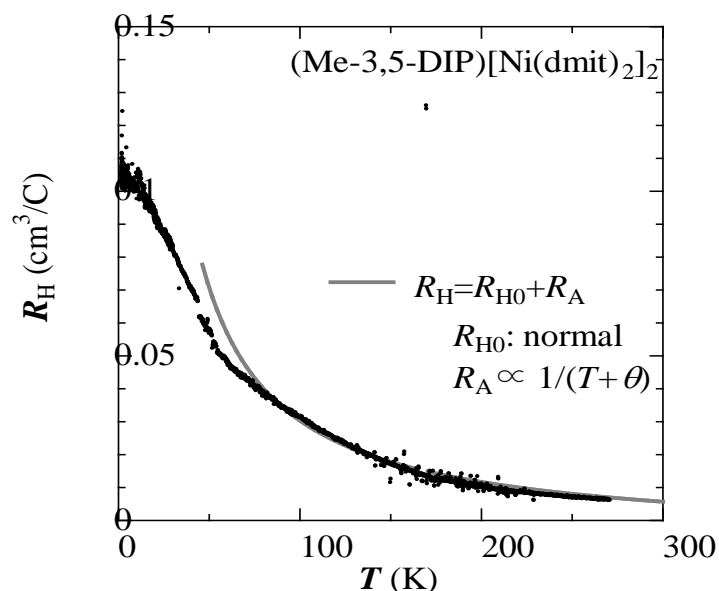
(8) 分子性導体(Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂における異常ホール効果(加藤; 田嶋(尚)、田嶋(陽)、高坂、山本(浩))

分子性導体(Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂は、大きなフェルミ面を有する金属層とMott絶縁化による局在スピンを有する層とが単一結晶内に共存するデュアル機能電子系である。この物質の金属層フェルミ面は、宇治らのグループの量子磁気抵抗振動と角度磁気抵抗振動測定から、バンド計算結果とほぼ同じである。興味深いことに、内部磁場が約14Tもある。一方、磁化率は局在スピンによるキュリー・ワイス的な温度依存性を示す。

本研究では、この系の局在スピンの電気伝導性へ与える影響を調べることを目的にホール効果を測定した。その結果、以下に述べる異常なホール効果を観測した(図)。

- ① 電子的なフェルミ面を有するのに、ホール係数は室温から低温まで正である。
- ② 大きなフェルミ面を有する金属であるが、ホール係数は強く温度変化する。ホール係数からキャリア濃度を見積もると、低温では第一ブリルアンゾーンの約6%程度であり、この占める割合はフェルミ面の大きさと矛盾する。

一般に、スピンが関与した系では、ホール係数は通常のホール係数 R_{H0} と磁化率に比例したホール係数 R_A の重ね合わせで表される。面白いことに、この系も50K以上で $R_H = R_{H0} + R_A$ に従う。したがって、この異常なホール係数は局在スピンによると推察され、局在スピンと伝導電子との間の相関があることが期待される。



図：ホール係数の温度変化

(9) フェロセン-TTF 融合ドナーを用いた新奇な分子性磁性伝導体の創成 (草本、加藤)

我々は、フェロセン (Fc) -テトラチアフルバレン(TTF)融合ドナーである $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$ が、置換基 R に依存した酸化還元挙動および電子状態を示すことを明らかにしてきた (図 1)。本年度は、 $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{SMe})_2$ 、 $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{SMe})_2$ のカチオンラジカル塩である $[\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{SMe})_2]^+(\text{F}_4\text{TCNQ})^-$ 、および $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{CF}_3)_2$ のジカチオンラジカル塩 $[\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{CF}_3)_2]^{2+}(\text{BF}_4)^- \cdot (\text{solvent})$ の単結晶 X 線構造解析および磁気測定を行った。その結果、 $[\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{SMe})_2]^+$ カチオンでは、TTF 部位が酸化されて、 π -ラジカルとなっている一方、 $[\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{CF}_3)_2]^{2+}$ ジカチオンでは、TTF 部位のみならずフェロセン部位も酸化され、分子内に d -spin と π -spin の両方が共存していることが明らかとなった。興味深いことに、これらのラジカル塩のスピン状態が、各々の分子構造に敏感に反映されていることがわかった (図 2)。

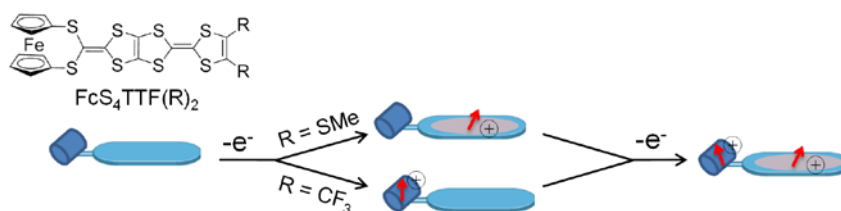


図 1 : $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$ の酸化還元挙動

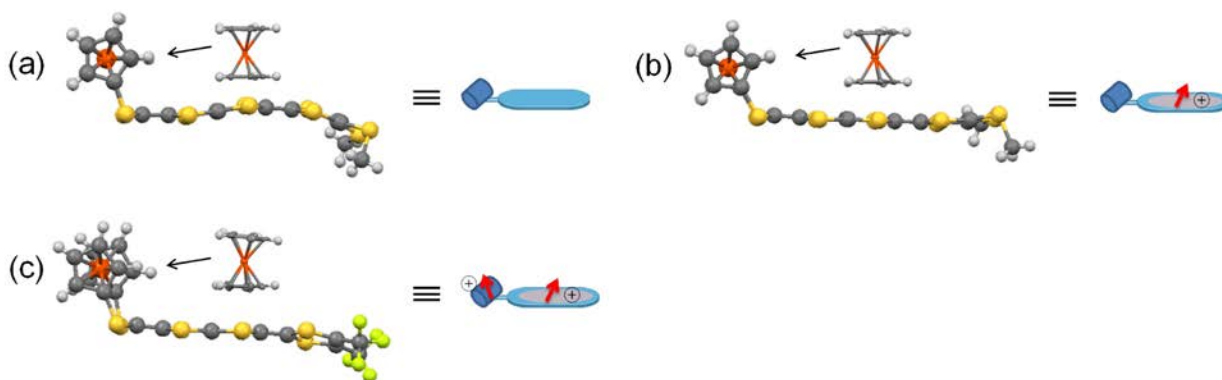


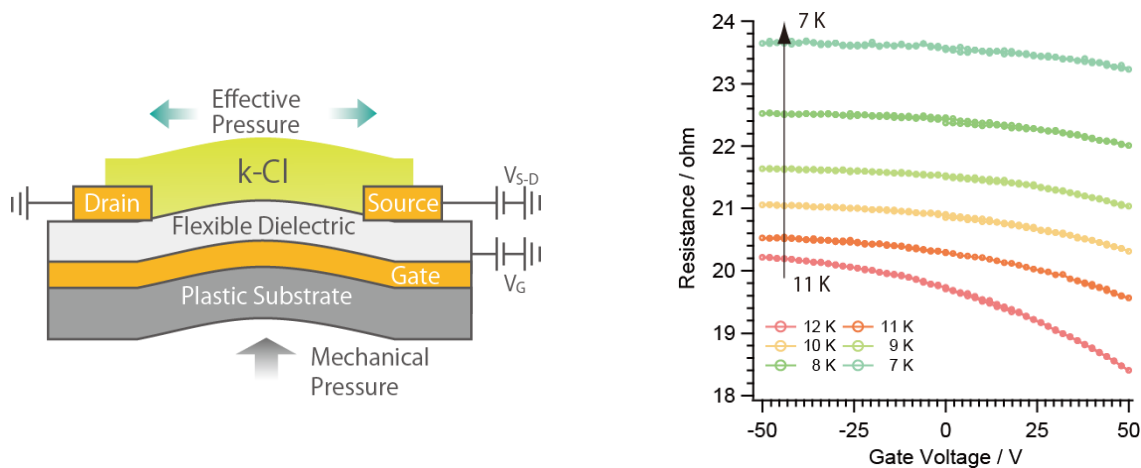
図 2 : 結晶中における各分子の構造とスピン状態。(a) $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{SMe})_2$ 、(b) $[\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{SMe})_2]^+$ 、(c) $[\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{CF}_3)_2]^{2+}$

2. 分子性導体の基板上電界効果測定と有機モット・トランジスタの実現

(1) モット転移近傍へと導いた分子性導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Clにおける電界効果 (須田、加藤；山本 (浩))

強相関分子性導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl(κ -Cl)は、低温においてモット絶縁相に位置し、圧力の印加により超伝導相へとバンド幅制御型のモット転移を起こす。一方、我々はこれまでに κ -Clの薄片単結晶を用いた電界効果トランジスタ (FET) デバイスにおいて、電界効果によりバンドフィリング制御型モット転移が誘起されることを見いだした。本年度は新たに、バンド幅とバンドフィリングの同時制御により、バンド幅制御型モット転移近傍の κ -Clに対する電界効果測定を目的とした。フレキシブルなプラスチック基板上に κ -Clの薄片単結晶FETを作製し、基板の湾曲による歪み (圧力) 効果と電界効果とを併用することで、歪み印加下における電界効果測定を試みた。基板上的 κ -Clは、歪みの印加に伴う実効的負圧により、超伝導から絶縁体へと歪み誘起相転移を示した。続いて、歪み印加下における電界効果測定を行った。興味深いことに、本デバイスでは絶縁相のみでなく、モット転移過程で生じた超伝導相と絶縁相の混合相においても電界効果が観測され (図)、ON/OFF 比は10 %程度ながら、約280 cm²/Vs の非常に高いデバイス移動度を得た。さらに、この電界効果は外部磁場 (7 T) に印加によってほぼ消失した。このことは、混合相中の部分的絶縁相に対するキャリア注入により、超伝導相のフラクションが増加していることを強く示唆する。今後は、注入キャリア数の増加などにより、電界誘起超伝導の実現を目指す予定である。

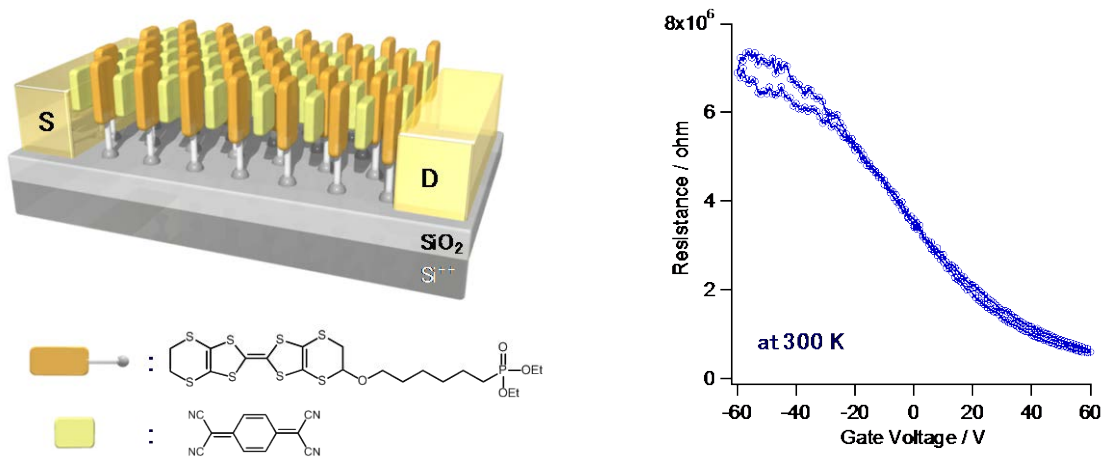
(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)



図：FET デバイスの模式図(左)およびモット転移近傍の κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl に対する電界効果(右)

(2) 自己組織化プロセスを用いた単分子膜モットFETの開発 (須田、加藤；山本 (浩))

一般に、有機FETデバイスにおいて電荷蓄積層は界面 1~2 分子層程度に留まる。一方で、有機単分子膜をチャンネル層としたFETが実現されれば、電荷蓄積層の厚みはチャンネル層と同程度となることから、ON/OFF比の向上やデバイス界面におけるトラップ準位の低減などデバイス性能の向上が期待される。こうした観点から、新たなモット転移型FETとして、BEDT-TTF誘導体およびアクセプター分子 (TCNQ) からなる自己組織化単分子膜をチャンネル層とした単分子膜モット FETの可能性に着想した。(BEDT-TTF)(TCNQ)結晶は室温付近にモット絶縁相を有するため、単分子膜化によるモットFETの実現が期待される。実際のデバイスは、Si⁺⁺/SiO₂上にギャップ電極を作製した後、基板をBEDT-TTF誘導体およびTCNQの混合溶液に浸漬することで作製した (図)。本デバイスは、室温(300 K)においてn型の電界効果を示し、2 桁以上のON/OFF比と移動度:~0.1 cm²/Vsが得られた (図右)。これらの値は(BEDT-TTF)(TCNQ)バルク結晶のFETと比較しても格段に大きな値である。通常のFETにおいて、単分子膜化による移動度の大幅な向上は予測されておらず、本デバイスにおいてモットFETが実現している可能性が期待されるが、現時点では明らかではない。今後は、ホール効果によるキャリア挙動の追求とともに、分子・デバイス構造の最適化を行い、単分子膜モットFET実現の可能性を検討する。



図：単分子膜 FET の模式図(左)および 300 K における電界効果(右)

3. 有機導体における Massless Dirac Fermions (須田、加藤；田嶋 (尚)、山本 (浩))

我々は高圧下にある有機導体 α -(BEDT-TTF)₂I₃ で質量ゼロの Dirac 電子系を見いだしてきた。質量ゼロの Dirac 電子系は最近 graphene で大きな話題になっているが、これは graphite を一層だけにした特殊物質である。それに対し、 α -(BEDT-TTF)₂I₃ は最初のバルク Dirac 電子系である。また小林 (名大) らのバンド計算によると、 α -(BEDT-TTF)₂I₃ の Dirac 電子系は graphene とは異なり、Dirac cone が大きく傾いている。したがって、新しいタイプの Dirac 電子系が期待できる。本研究では分子性導体における Dirac 電子系の特徴を見だし、その背景にある物理探索を目指している。

ディラック電子系の特徴の1つを磁場下で見ることができる。通常、磁場をかけると固体中の電子のエネルギーは、とびとびの値をとり、これをランダウ準位と呼ぶ。通常の導体のランダウ準位は $E_{nLL} \propto nB$ と表されるが、ディラック電子系では $E_{nLL} \propto (|n| |B|)^{1/2}$ で記述される特別な構造をとるのである。しかし、この系はフェルミ準位が常にディラックコーンの接点にあり、これまでに十分なキャリア注入を実現する手法が見いだされていないために、ゼロモード ($n=0$) 以外のランダウ準位は未だ観測されていないのが現状であった。

本研究では、以下の研究計画で述べる簡単な手法でキャリアをこの物質に注入し、ディラック電子系に特有の量子磁気抵抗振動と量子ホール効果を観測することに初めて成功した。

この物質は低温で、1層あたりのキャリア濃度は 10^8 cm^{-2} と非常に低い。ヘリウム液面上の電子濃度に匹敵する値である。したがって、わずかに負に帯電した基板に試料を固定しただけで、接触帯電法による正孔注入の効果を電気伝導性に検出されると期待できる。

実際、ディラック電子系の特徴である、ベリー位相 π を含む SdH 振動 (図a) と充填率 $\nu = \pm 4(n+1/2)$ に半整数の因子が存在する量子ホール効果 (図b) をそれぞれ観測することに成功した。

(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

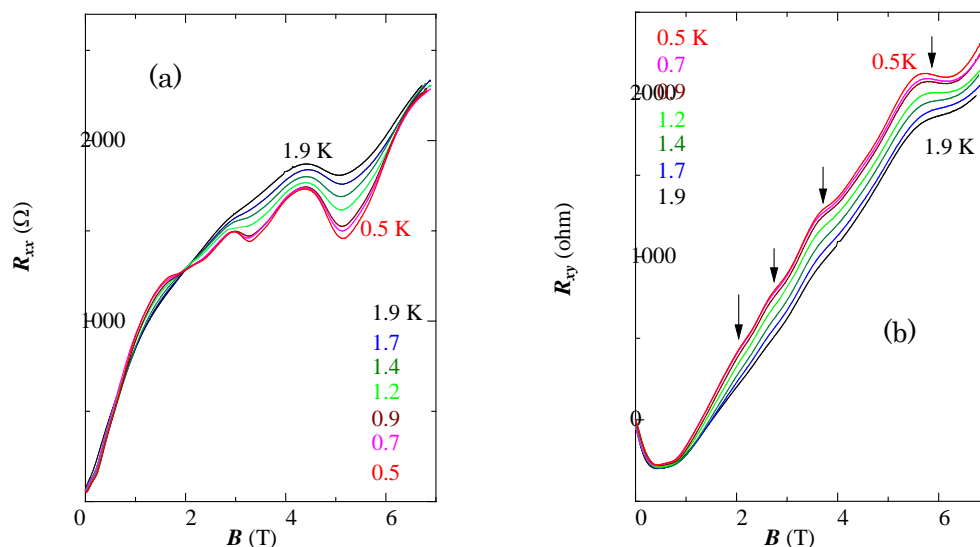


図 (a) SdH 振動。(b) 量子ホール効果。

4. BEDT-TTF 塩における光誘起相転移 (田久保、加藤 ; 田嶋 (尚)、山本 (浩))

我々は、電荷秩序状態を示す様々なBEDT-TTF塩に着目し、光励起による電荷秩序の融解という観点から光誘起相転移の研究を行ってきた。前年度までに、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 、(BEDT-TTF) $_3$ (ClO $_4$) $_2$ 、(BEDT-TTF) $_5$ Te $_2$ I $_6$ 、 θ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(CNS) $_4$ (fast cooling) の電荷秩序状態において巨大光電流を観測した。さらに、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 薄片単結晶試料においてコンダクタンス変化とCTバンド近傍の透過率変化の同時測定を行い、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ における巨大光電流は光誘起絶縁体-金属転移(PIMT)に起因することを明らかにした。今年度は、PIMTの発現条件を調べるため、同じ分子配列とサイト平均価数を持ち、電子-格子相互作用の異なる2つのBEDT-TTF塩 ((BEDT-TTF) $_3$ (ReO $_4$) $_2$ 、(BEDT-TTF) $_3$ (ClO $_4$) $_2$) において照射時のコンダクタンスと透過率変化の同時測定を行った。電荷秩序形成に格子歪みを伴う一次転移系の(BEDT-TTF) $_3$ (ReO $_4$) $_2$ はPIMTを示すが、格子歪みを伴わない二次転移系の(BEDT-TTF) $_3$ (ClO $_4$) $_2$ ではPIMTは起こらなかった (図1)。これより、PIMTの発現には格子歪みが本質的な役割を担うことが明らかになった。また、(BEDT-TTF) $_3$ (ClO $_4$) $_2$ における光電流は、図2に示すように励起光強度に対し閾値を示す。この非線形光電流は、光励起により生じるエキシトンが、高密度励起により融けるエキシトン-モット転移に起因すると考えられる。

また、我々は、分子性導体におけるテラヘルツ帯のスペクトル構造の解明および分子性導体では初めてとなるフォノン励起による光誘起相転移の発現を目指している (東京大学との共同研究)。具体的には、超伝導状態を示す κ -(BEDT-TTF) $_2$ [Cu(CN) $_2$]Brを対象とし、テラヘルツ光による光誘起超伝導の研究を行った。テラヘルツ帯は、分子振動モードや超伝導に関係するモードなどが多数存在することが知られており、フォノン励起超伝導転移の励起光として有用である。本年度は、テラヘルツ分光測定用の大型単結晶薄片試料の作製およびテラヘルツ帯の分光測定を行った。温度の減少とともにテラヘルツ帯の透過率は減少し、金属的なDC伝導度を反映する結果となった。一方、超伝導ギャップ構造は透過率には現われないことが明らかとなった。

(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

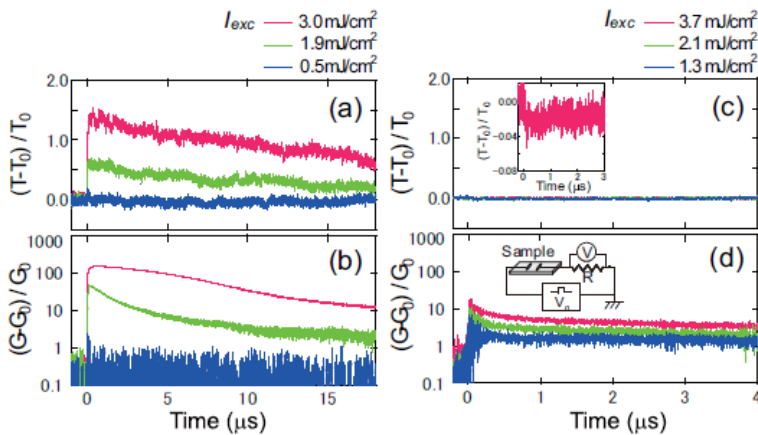


図1: (BEDT-TTF) $_3$ (ReO $_4$) $_2$ における(a) 透過率 (b) コンダクタンスおよび(BEDT-TTF) $_3$ (ClO $_4$) $_2$ における(c) 透過率 (d) コンダクタンスの時間発展 (40 K)。

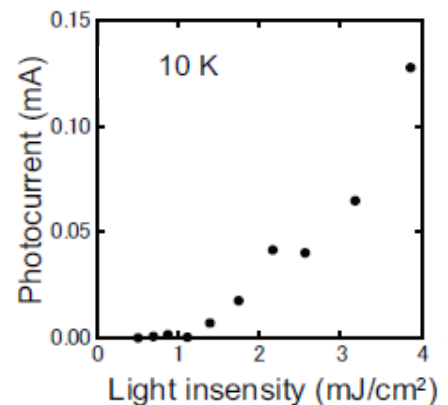


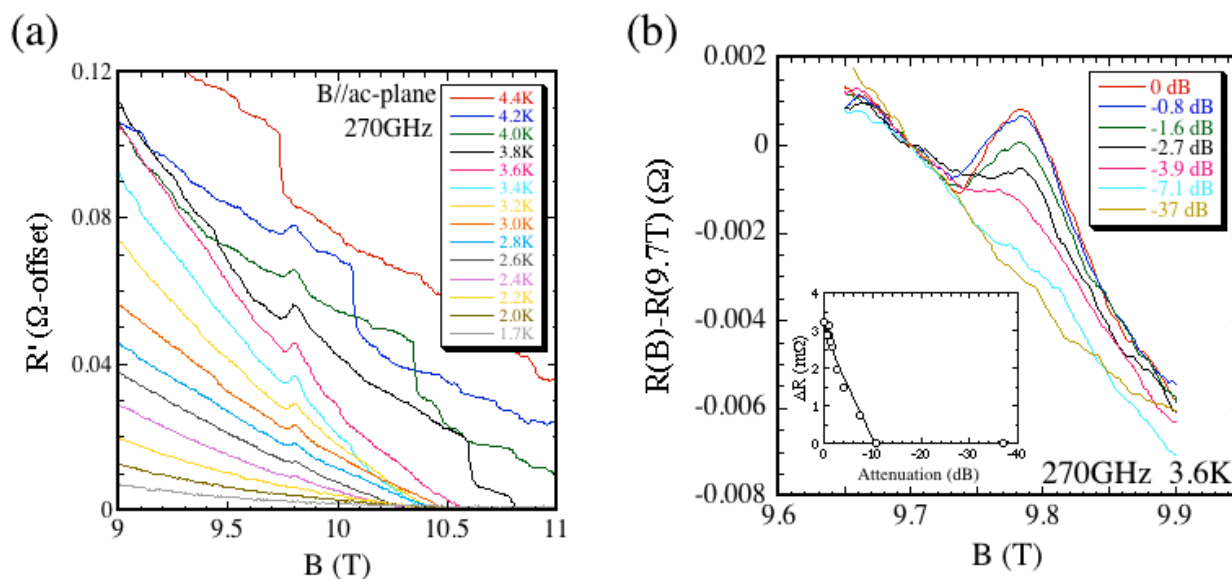
図2: (BEDT-TTF) $_3$ (ClO $_4$) $_2$ における光電流の励起光強度依存性 (10 K)。

5. 動的外場を用いた分子性導体の相制御 (大島、崔、加藤)

本研究ではFe $^{3+}$ などの局在3d電子や局在 π 電子を持つ分子性導体に注目し、電子スピン共鳴 (ESR) を用いて局在スピンを反転させることにより π 電子が感じる内部磁場を変動させ、 π -d相互作用を起源とする物性 (磁場誘起超伝導や巨大磁気抵抗など) を制御することに挑戦している。昨年度我々は磁場誘起超伝導を示す分子性導体 λ -(BETS) $_2$ Fe $_x$ Ga $_{1-x}$ Cl $_4$ ($x=0.5$ および 0.6) においてESRおよび抵抗の同時測定を行い、ESR励起にともなう抵抗の変化を観測した。また、詳細な温度依存性をとり、ESRが磁場誘起超伝導相においても観測されることを発見した。これは磁場誘起超伝導状態が不均一な状態であることの証拠である。今回、我々は他の混晶塩 ($x=0.34$) でも同様の振る舞いを観測し再現性を確認するとともに、 $x=0.5$ 塩においてESRで使用するミリ波の出力依存性を評価することにより、純粋なスピン反

転に依る磁場誘起超伝導状態の破壊であることを明らかにした。

(BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene)



図： λ -(BETS) $_2$ Fe $_x$ Ga $_{1-x}$ Cl $_4$ ($x=0.5$)におけるミリ波照射時の(a)磁気抵抗の温度依存性と(b)3.5Kにおけるミリ波出力依存性。ミリ波の減衰に対して超伝導の破壊に依る抵抗の変化がリニアな関係を示す。

6. 水素結合性分子結晶における誘電物性のモンテカルロ計算 (大滝)

5-ブロモ-9-ヒドロキシフェナレノン(BHP; 図1)は分子内に O-H \cdots O 型の水素結合を有する零次元水素結合系であり、分子内水素移動により双極子モーメントの O \cdots O 方向の成分が反転する。この物質は水素体では相転移を起こさないが、重水素置換により約 38K で双極子モーメントが秩序化し反強誘電相に転移する。我々はこれまでに、フラグメント分子軌道(FMO)法による分子間相互作用の解析から、 π - π 相互作用と C-H \cdots O 型の分子間水素結合が分子の双極子モーメントを誘起すること、その誘起効果が水素の相対的な位置に対して大きく変動することを見いだした。さらに、FMO 法の結果を用いることで双極子の誘起効果を効率的に取り込んだモンテカルロ法を開発し、それらが重水素体の転移温度に決定的な寄与をすることを明らかにしている。

本年度は BHP の同位体効果を調べるために、水素のトンネル効果を導入して上記のモンテカルロ法を量子モンテカルロ法へ拡張した。水素体と重水素体の混合比を変えてシミュレーションを行った結果、水素体では相転移が起こらず、混晶系では重水素体の場合と比較して転移温度が低下するという実験結果と同様の傾向が見られた。得られた転移温度を実験で得られている相図と比較したところ、水素体/重水素体の混合比に対する転移温度の減少率を実験結果と同程度の曲率で再現できていることがわかった(図2)。この結果は平均場理論では説明しきれない結果であり、本手法が(重)水素配置の秩序化と水素の量子効果との競合を適切に記述できていることを示している。

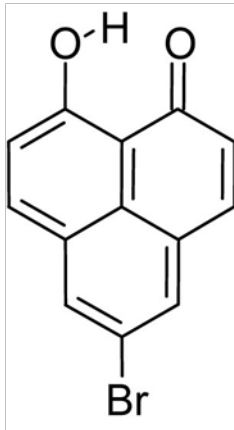


図 1 : 5-ブromo-9-ヒドロキシフエナレノン

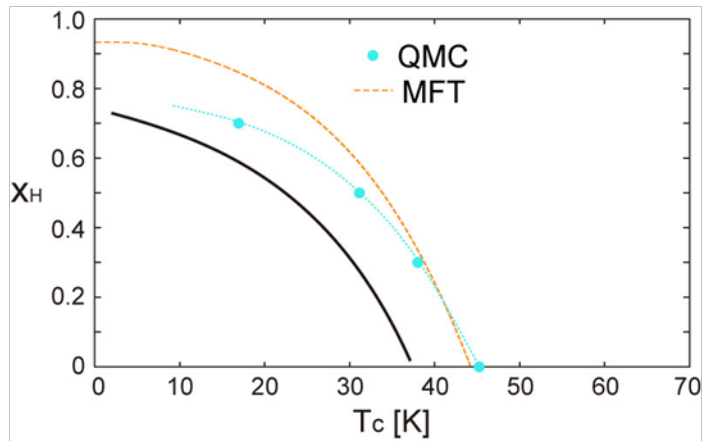


図 2 : BHP の相図。横軸は転移温度、縦軸は水素体/重水素体の混合比 ($H : D = x_H : 1 - x_H$)。黒線 : 実験結果、QMC : 量子モンテカルロ計算、MFT : 平均場理論

Key Sentence :

1. Synthesize new supramolecular assemblies and explore their electronic properties
2. Clarify the interrelation between crystal structures and electronic properties in molecular solids
3. Control electronic states by means of chemical and physical methods

Key Word :

molecular solids, molecular conductors, molecular devices, supramolecules, crystal structures, electronic structures, electrical and magnetic properties, photo-induced phase transitions, dielectric property, superconductivity, strongly correlated electron systems

Outline

Synthesis, characterization, and design of molecular materials, especially molecular conductors (including superconductors), have been undertaken. Molecular conductors exhibit a variety of physical properties which can be systematically understood on the basis of "simple" and "clear" electronic structures. From a chemical point of view, the most fascinating character of the molecular conductor is its "designability", that is, we can finely control solid state properties with chemical modifications of the molecule. The newly synthesized materials are characterized by the X-ray diffraction method and physical measurements (electrical conductivity...etc.). The electronic structure is investigated by the simple band structure calculation. All these results are devoted to the design of new molecular materials.

1. Development of molecular conductors based on novel metal dithiolene complexes

Metal dithiolene complexes have provided a variety of molecular conductors. Among them, most of anion radical salts of Pd(dmit)₂ (Scheme) belong to a strongly correlated two-dimensional system with a quasi triangular lattice of [Pd(dmit)₂]₂⁻ dimers. The conduction band originates from HOMO, which is associated with the strong dimerization and a small HOMO-LUMO energy splitting. Their electronic state is associated with various degrees of freedom (including charge, spin, orbital, and lattice) and can be tuned by pressure and counter cations.

(1) Quantum spin liquid state in a molecular conductor β'-Pd(dmit)₂ mixed salts (Kato, Cui, Ueda, M. Yamashita; S. Yamashita, H. Yamamoto, A. Tajima, N. Tajima, Ishii, Fukunaga, Kubo)

The interplay between frustration and strong electronic correlations in quasi-two-dimensional molecular conductors with triangular lattices generates a wide range of exotic phases including spin liquid, valence bond solid, charge order, and unconventional superconductivity. The series of anion radical salts β'-X[Pd(dmit)₂]₂ (X: closed-shell monovalent cations Et_xMe_{4-x}Z⁺, where x = 0–2 and Z = P, As, Sb) represents an important class of model systems for investigating quantum frustration. At ambient pressure, all these salts are Mott insulators and belong to a spin-1/2 system with antiferromagnetic Heisenberg interactions. The Pd(dmit)₂ molecules in the β'-type crystal structure are strongly dimerized. Interdimer transfer integrals between the frontier molecular orbitals indicate that the dimer units form a quasi-triangular lattice within the anion layer and that spin frustration occurs. The ground states of these salts vary drastically depending on the choice of cation. The Me₄Sb salt exhibits antiferromagnetic long-range order (AFLO). The Et₂Me₂Sb salt undergoes a charge order (CO) transition. The EtMe₃Sb salt exhibits no indication of spin ordering/freezing down to 19.4 mK (less than 0.01% of the exchange coupling *J*) and there is strong evidence for a quantum spin liquid (QSL) ground state. Interdimer transfer integrals *t* and *t'* are key parameters in β'-X[Pd(dmit)₂]₂. The ground state is classified by the ratio *t'/t*, which can be tuned by the choice of cation *X* (Figure 1). Tuning *t'/t* from 0.6 (*X* = Me₄P) to 1.0 (*X* = Et₂Me₂Sb), changes the ground state from AFLO to CO through QSL so that the QSL state of this system is situated between AFLO and CO. These three states compete around *X* = EtMe₃Sb (*t'/t* = 0.9). This study seeks to fine tuning of *t* and *t'* by mixing Me₄Sb or Et₂Me₂Sb into the EtMe₃Sb site. Since these three stibonium cations are similar to each other, we expect homogeneously mixed crystals

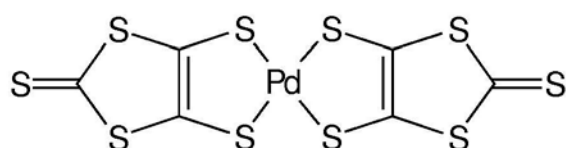
and fine tuning of the lattice parameters. The mole fraction of each cation in the mixed crystal was determined by ESI-MS (Figures 2). Mass spectrometric analysis revealed that the molar ratios of different crystals vary very little (variability was c.a. 1%) and that the mixed crystals are homogeneous. Increasing molar fraction of relatively larger cation at the cation site reduces the anisotropy of the triangular lattice, and the dimer units form an almost regular triangular lattice.

In the $\text{EtMe}_3\text{Sb}/\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ mixed crystals and $\text{EtMe}_3\text{Sb}/\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ mixed crystals, phase transition temperature was suppressed rapidly, and the crystals, the t/t' of which was close to t/t' of the EtMe_3Sb salt showed QSL-like behavior. However, there remains a problem to solve. Which parameter is essential for the QSL state in the mixed crystals, t/t' or disproportionation induced by alloying? This year, we synthesized and characterized $\text{Me}_4\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ mixed crystals as a controlled experiment for QSL in mixed crystals. We also studied $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ mixed crystals, which do not contain EtMe_3Sb^+ , to reveal an essential factor for the QSL state. (1) In the $\text{Me}_4\text{As}/\text{Me}_4\text{Sb}$ mixed crystals, T_N was directly proportional to the Me_4As^+ molar fraction. This behavior is in contrast to the boundary behavior of AFLO/QSL in the $\text{Me}_4\text{Sb}/\text{EtMe}_3\text{Sb}$ mixed crystals. This suggests that strong suppression of transition temperature near QSL is not due to the disorder effect at cation sites, but is intrinsic nature of this frustrated spin system. (2) QSL was observed in magnetic susceptibility and heat capacity measurements within the region between AFLO and CO for the $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}/\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ mixed crystals. This suggests that t/t' is essential for the QSL state.

For these $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ salts, determination of the electronic heat capacity was hindered by thermal anomaly below 1 K which originates from quantum methyl rotation in the cation. Deuteration will remove this difficulty. We are now proceeding to synthesize and measure fully deuterated $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ salts. Deuterated samples will make it possible to measure pure electronic heat capacity.

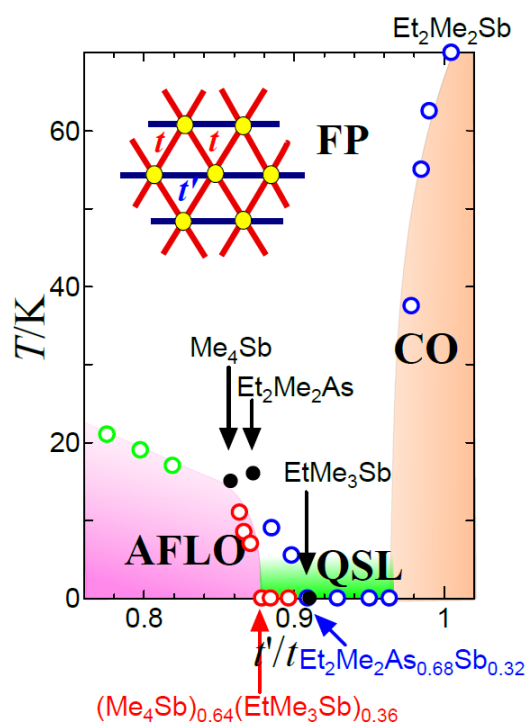
Thermal conductivity and magnetic torque measurements have been performed down to very low temperatures to determine the elementary excitation of the QSL state in the mixed compounds. From the magnetic torque measurements of the $(\text{Me}_4\text{Sb})_{1-x}(\text{EtMe}_3\text{Sb})_x$ mixed crystal ($x = 0.50$), a gapless magnetic excitation has been observed down to 30 mK. This gapless excitation is very similar to that observed in the pure EtMe_3Sb salt. However, a steep rise of the magnetization is observed in the mixed crystal. This steep rise is not observed in the pure EtMe_3Sb salt, indicating the presence of magnetic impurities in the mixed-cation crystals. From thermal conductivity measurements of the mixed crystals, a gapless excitation is also observed with a short mean free path. This shortened mean free path also indicates an effect of impurities in the mixed salts.

($\text{dmit} = 1,3\text{-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate}$)



Scheme: $\text{Pd}(\text{dmit})_2$

Figure 1: Phase diagram of β' - $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ system where t and t' are interdimer transfer integrals. FP; Frustrated paramagnetic state, AFLO; Antiferromagnetic long-range ordered state, QSL; Quantum spin liquid, CO; Charge ordered state, \circ ; $\text{Me}_4\text{Sb}/\text{EtMe}_3\text{Sb}$ mixed salts, \circ ; $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}/\text{Sb}$ mixed salts, \circ ; $\text{Me}_4\text{As}/\text{Sb}$ mixed salts, \circ .



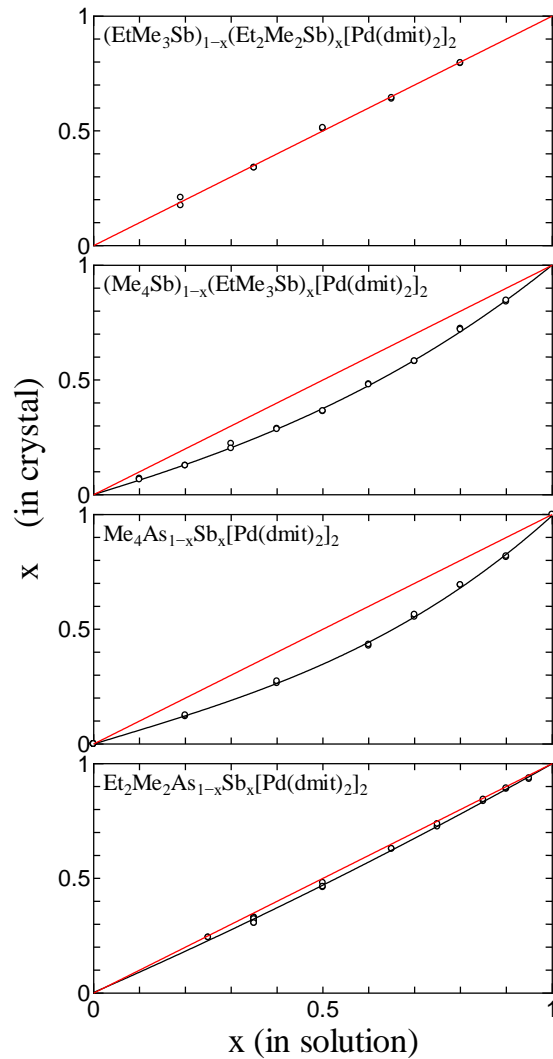


Figure 2: Mole fraction in crystal (x) as a function of that in reaction solution for each mixed crystals

(2) High pressure electrical properties of a single component molecular crystal [Ni(ddt)₂] (Cui, Tsumuraya, Miyazaki, Kato)

Because the molecular system has soft lattice, an application of high pressure to molecular crystals is a very effective way to discover new single component molecular metals. Single crystals of [Ni(ddt)₂] were freshly prepared from [(*n*-C₄H₉)₄N]₂[Ni(ddt)₂] by I₂ oxidation. In crystal, the [Ni(ddt)₂] molecules are strongly dimerized, the Ni···Ni distance was 3.0798 Å. (See Figure) Because of strong dimerization, the HOMO-LUMO band inversion would occur. Due to the band widening by pressure, these two bands will overlap each other to form a new type of metallic state under high pressure. We measured the high pressure electrical resistivity up to 15GPa by using a diamond anvil cell. The room temperature resistivity abruptly decreased with increase in pressure. When pressure reached 11GPa, a metallic state was observed down to 25 K.

(ddt= 1,4-dithiin-2,3-dithiolato)

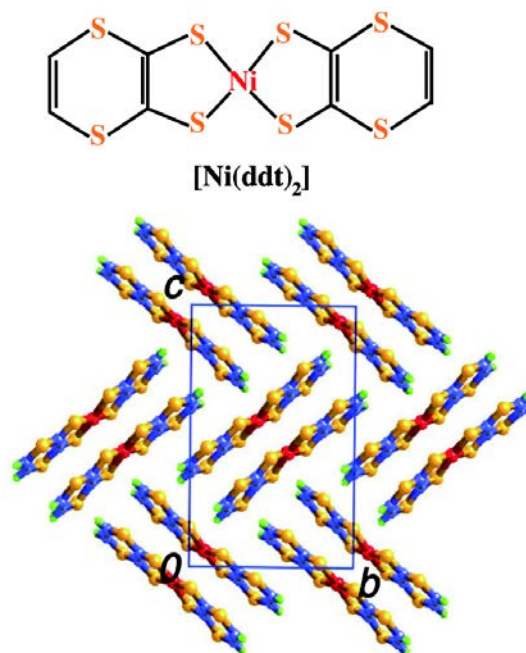


Figure Molecular and crystal structure of [Ni(ddt)₂]

(3) Multiple band molecular conductors based on Pt(dmit)₂ complex (Nomura, Tsumuraya, Cui, Abdel Jawad, Guilhem, Oshima, Kato)

A series of anion radical salts derived from Pd(dmit)₂ complex are Mott insulators at ambient pressure and show metallic/superconducting properties under pressure. Since the energy gap formed by a dimerization of the metal complex (dimerization gap = 2|*t_H*| or 2|*t_L*|) is larger than the HOMO-LUMO gap of the monomer complex (ΔE), the bonding LUMO pair is located below the antibonding HOMO pair. The [Pd(dmit)₂]₂⁻ dimer units form a two-dimensional (2D) triangular lattice where interplay of electron correlation and spin frustration operates. One can precisely control the electronic properties by applying physical stimuli and chemical modification (chemical pressure) of the molecule. In the R₄Z[Pd(dmit)₂]₂ (R = Me, Et) salts with quaternary onium cations, chemical modifications of the R group systematically control the interdimer HOMO···HOMO transfer integrals and thus anisotropy of the triangular lattice, whereas these fundamental crystal structures are maintained. The cation modifications, however, do not significantly control the intradimer HOMO···HOMO transfer integral (*t_H*). The modification of *t_H* may be further possibility to precisely control the electronic property of a 2D dimer Mott system, because we can control the dimerization gap and degree of HOMO-LUMO band overlap. In the last fiscal year, we reported that the replacement of the Pd with Pt in the dimer complex effectively reduced the |*t_H*| value. Furthermore, the *t_H* value in the Pt(dmit)₂ salt was largely modified by use of various tetramethylonium cations (Me₄Z⁺; Z = N, P, As, Sb). In this work, we also prepared several Pt(dmit)₂ salts with ethylated or fluorinated onium cations (Figure 2), and investigated their structures, physical properties, and band structures, comparing with those of the Me₄Z⁺ salts.

A series of Pt(dmit)₂ salts with EtMe₃Z⁺ (Z = P, As, Sb), Et₂Me₂Z⁺ (Z = P, As) and (FCH₂)Me₃Z⁺ (Z = N, P) cations were obtained by electrochemical or aerial oxidations. A main product in the EtMe₃P⁺ salt was a crystal with the space group *P2₁/m*, having two equivalent and parallel conducting layers. The other onium cation salts crystallized in the space group *C2/c* exhibiting β , γ or β' morphology (Figure 2), which includes two equivalent conducting layers with different stacking directions (solid crossing column structure). All the Pt(dmit)₂ salts prepared in this work were isostructural with those of the corresponding Pd(dmit)₂ salts.

The *P2₁/m*-EtMe₃P⁺ salt showed an intradimer Pt–Pt bond of 3.156 Å, which is the shortest bond length of all the Pt(dmit)₂ salts prepared in this work. In the β' -crystals, the Pt–Pt bond lengths were largely modified from 3.182 Å (Et₂Me₂P⁺ salt) to 3.308 Å (Me₄P⁺ salt). The values of

the intradimer transfer integral t_H were also largely changed from 413 meV ($\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}^+$ salt) to 359 meV (Me_4P^+ salt). On the other hand, the t_H values of $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ salts are slightly modified by cation effect (Figure 3). In the $\beta^2\text{Me}_4\text{P}^+$ or $\beta^2\text{Me}_4\text{As}^+$ salt, there is a relatively small dimerization gap, because use of a small cation provides reduction of the t_H value. First-principles density-functional theory calculations revealed a multiple band character where HOMO-based and LUMO-based bands overlap in the vicinity of the Fermi level (Figure 1(a)). The Me_4As^+ and Me_4P^+ salts show quasi 1D open Fermi surface derived from the multiple band. This is because the 1D LUMO-based band is located around the Fermi level in these salts. On the other hand, other onium cation salts demonstrated 2D Fermi surface, because strong dimerizations in these salts do not show the multiple band character. We conclude that the choice of counter cation (chemical modification) controls the dimerization gap, degree of the HOMO-LUMO band overlap and dimensionality of Fermi surface.

The $\beta^2\text{EtMe}_3\text{Z}^+$ and $\beta^2\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Z}^+$ salts of $\text{Pt}(\text{dmit})_2$ salts showed metallic behavior in high temperature region under ambient pressure. These results are similar to those of the $\beta^2\text{Me}_4\text{Z}^+$ salts ($\text{Z} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) as shown in Figure 4. It is quite different than most $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ salts demonstrate Mott-insulating behavior under ambient pressure. The $\text{Pt}(\text{dmit})_2$ salts underwent metal-insulator transitions in the temperature range of 150-220 K. Charge ordered states were observed in the low temperature region. Choice of the cation modified the phase transition temperature. In the low temperature region, the neutral dimer $[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2^0$ and divalent dimer $[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2^{2-}$ are alternatively arranged with a checkerboard-type structure (Figure 5). All the $\text{Pt}(\text{dmit})_2$ salts became insulating under several kbars of hydrostatic pressure (Figure 4). These results explain that a pressure effect enhances degree of the dimerization giving a Mott-insulating state. A band structure of the $\beta^2\text{Me}_4\text{P}^+$ salt under pressure obtained by a first-principles calculation indicated that the enhanced dimerization gap induces the band separation into the individual HOMO and LUMO bands. In addition to the band separation, the Fermi surface of the $\beta^2\text{Me}_4\text{P}^+$ salt derived from the HOMO band becomes 2D under pressure (Figure 1(b)). This is because the 1D LUMO band is shifted apart from the Fermi level by the enhanced dimerization gap. We conclude that physical pressure also controls the dimerization gap, degree of the HOMO-LUMO band overlap as well as dimensionality of Fermi surface.

(dmit = 1,3- dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)

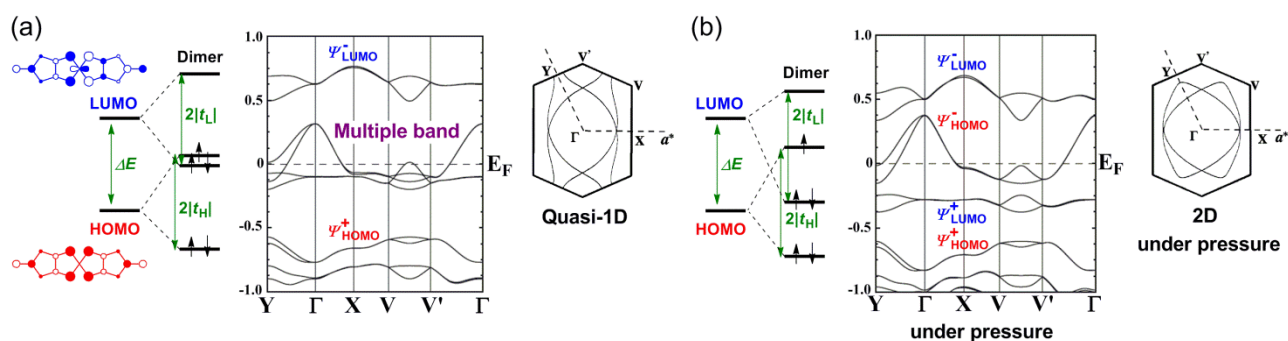


Figure 1: (a) Band structure and Fermi surface of the $\beta^2\text{Me}_4\text{P}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ salt and (b) band structure and Fermi surface of the $\beta^2\text{Me}_4\text{P}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ salt under pressure

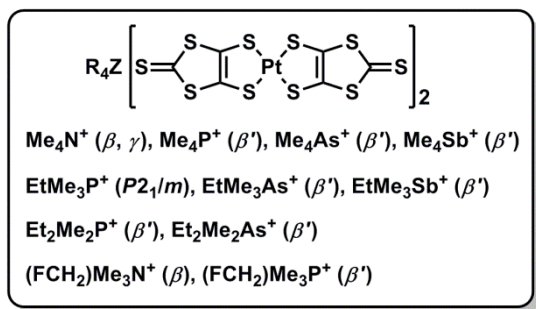


Figure 2: $\text{Pt}(\text{dmit})_2$ salts studied in this work (Crystal morphology or space group)

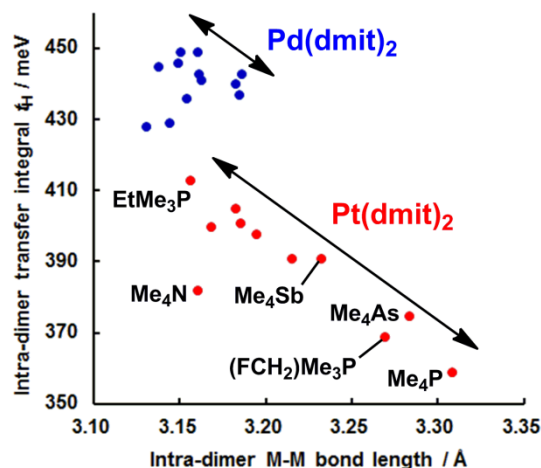


Figure 3: Cation effect on intradimer M–M distance and intradimer transfer integral (t_H)

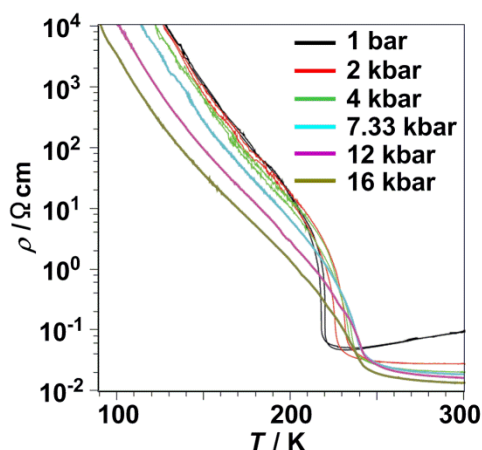


Figure 4: Temperature and pressure dependent electrical resistivity of the β' - $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ salt

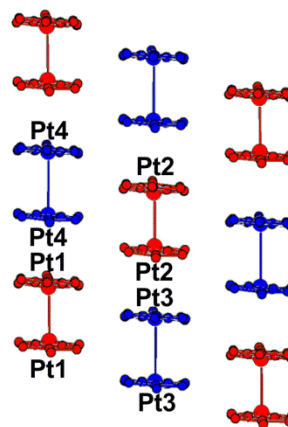


Figure 5: Checkerboard-type molecular arrangement at charge ordered state (Red: neutral dimers, blue: divalent dimers)

(4) Dielectric constant of $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ salts (Abdel Jawad, Kato; N. Tajima)

A systematic study of the dielectric constant in the β' -type $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ salts shows anomalous behavior throughout this class of highly dimerized charge transfer salts. The anomaly is best described as a relaxor-like response of the dielectric constant implying the presence of both electrical dipoles and substantial amount of disorder. This anomaly was first reported in $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$, another dimer Mott insulator known for its highly frustrated lattice of dimer unit. We suspect that this behavior is common to most dimer-Mott insulator and that the origin of the dipole moment is the charge confined between the two large molecules of the dimer unit.

An analysis of the dielectric data (Figure) shows a clear relation between electronic correlation and the dipole-dipole interaction; also, geometrical frustration appears to weaken this interaction. Furthermore, the DC and AC conductivities are shown to be closely correlated and follow the same universal AC conductivity as disordered solids.

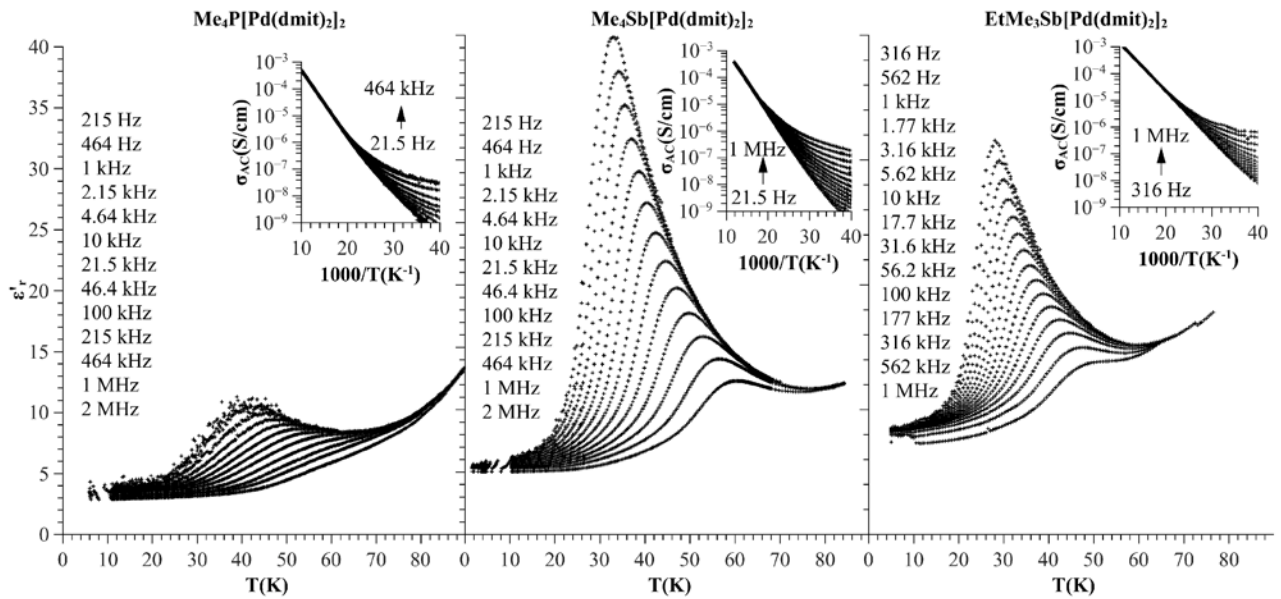


Figure: Frequency and temperature dependence of the dielectric constant and the AC conductivity (top left) of $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$, $\text{Me}_4\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ and $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$.

(5) Critical exponents of the Mott transition in $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (Abdel Jawad, Kato, N. Tajima, Watanabe, Ishii)

The Mott transition is thought to belong to the Ising universality class. This was proven to be true at high temperature from the values of the critical exponents $(\delta, \beta, \gamma) = (3, 1/2, 1)$ found by isothermal pressure sweeps measurements of the conductivity in Cr-doped V_2O_3 . However, identical measurements of the Mott-transition in $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$, found critical exponents $(\delta, \beta, \gamma) = (2, 1, 1)$ which do not fit within the Ising universality class. Those unconventional values of the critical exponents are thought to arise from the low temperature of the critical exponents where quantum fluctuations are important. We have recently succeeded in measuring the isothermal pressure dependence of the conductivity in $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ another dimer-Mott insulator and found unconventional critical exponents (Figure). For instance, δ value is close to $7/4$. Further work is under way to narrow down the values of β and γ .

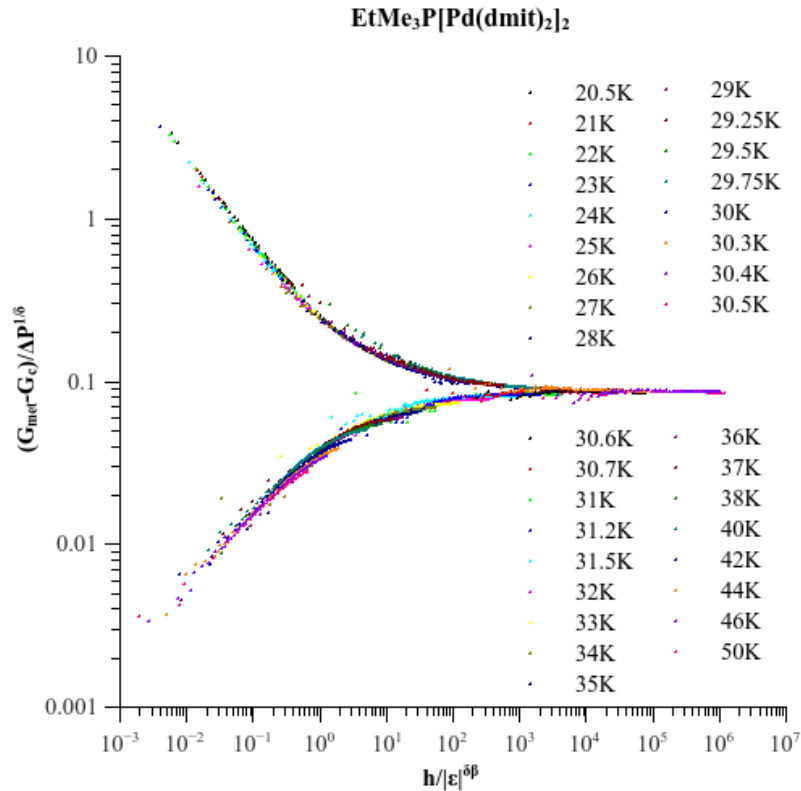


Figure: Scaling plot of the conductance in the metallic region of the phase diagram of EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂. ΔP is the pressure difference to the first order line ($T < T_c$) or the crossover line ($T > T_c$). $\Delta \varepsilon$ is the temperature difference to the critical point temperature. G_c is the critical conductance of the metallic region for $T < T_c$.

(6) First-principles study on the electronic structure of (Cation)[Pd(dmit)₂]₂ (Tsumuraya, Kato; Seo, Tsuchiizu, Miyazaki)

Most of β' -Pd(dmit)₂ salts are Mott insulators at ambient pressure. Electronic structure of β' -Pd(dmit)₂ salts with various kinds of cations has been investigated on the basis of first-principles calculations based on the density functional theory (DFT). It was reported that anisotropy of the electronic structures are closely related to the structure of Pd(dmit)₂ dimers by performing band structure calculations using both the tight-binding model with the extended Hückel method and the DFT method; crystal structures determined by experiments show that inter atomic distances of Pd(dmit)₂ molecules and an anisotropy of the two-dimensional quasi triangular networks in terms of the Pd(dmit)₂ dimers are slightly different depending of the counter cation.

In this fiscal year, we performed a tight-binding (TB) fit of the DFT bands and obtained the TB model using a single orbital of each dimer, with three interdimer transfer integrals, t_B , t_S , and t_r , in the Pd(dmit)₂ layer, as defined in Figure 1. We find systematic variation in the anisotropy of the transfer integrals along the three directions of the triangular lattice taking different values. As plotted in Figure 1, the transfer integral along the face-to-face stacking direction of Pd(dmit)₂ dimers, t_B , is always the largest. This implies a one-dimensional (1D) character as a first approximation. The 1D chains are connected by t_S , and t_r . Around the two salts showing the competing ground states (the EtMe₃Sb salt shows the quantum spin liquid state and the Et₂Me₂Sb salt shows the charge order state), the other two transfer integrals become comparable. Such a tendency indicates a possible relevance of effective 1/2-filled electronic models or Heisenberg models where 1D chains are coupled via two frustrated interactions on an anisotropic triangular lattice.

Furthermore, it was suggested that the bands at the Fermi level and the bands located around -0.4 eV mainly come from the antibonding pair of HOMOs and the bonding pair of the lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs) of the $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ molecule, respectively. By analyzing the local density of states and Kohn-Sham orbitals of the solids, and the MOs of the isolated dimer (Figure 2), we revealed noticeable differences in charge distribution between the right and left dmit ligands of the $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ unit. This implies that the HOMO of the $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ monomer hybridizes with the LUMO of the other monomer within the dimer. This is possible since the HOMO-LUMO gap of the $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ monomer is relatively small and the symmetry with respect to the left and right dmit ligands is broken upon dimer formation in the solids. This intramolecular degree of freedom may play important roles that clarify the various physical properties observed in the β' - $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ salt series.

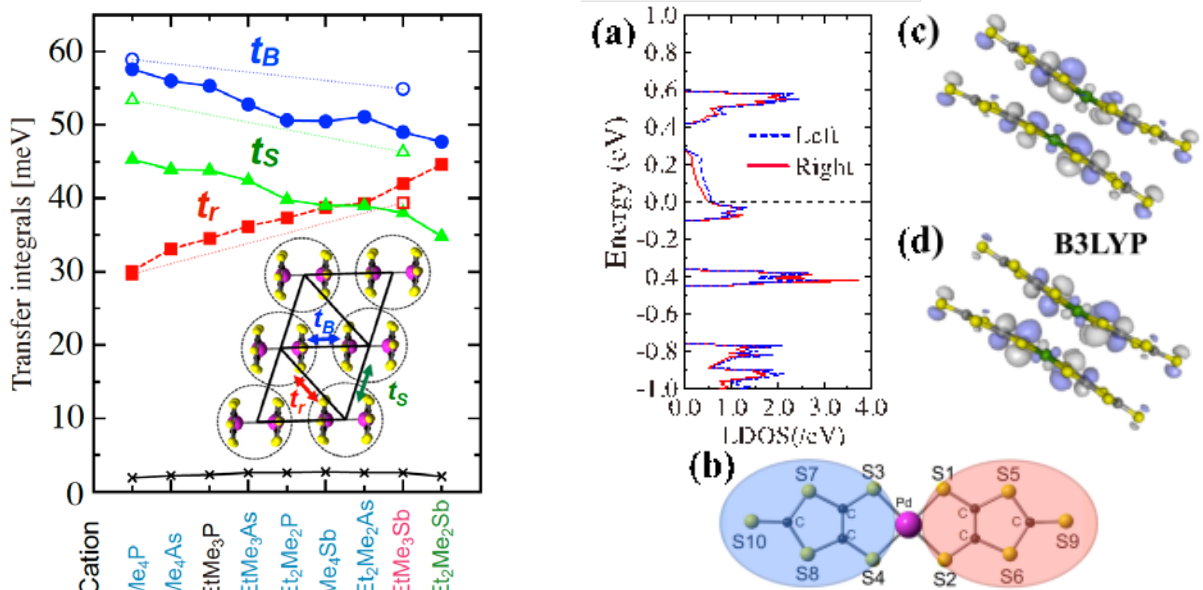


Figure 1(left): Cation dependence of interdimer transfer integrals, t_B , t_s , and t_r and interlayer transfer integral shown by solid circles, solid triangles, and solid squares, and crosses, respectively. The corresponding open marks indicate the transfer integrals obtained using the low-temperature structures.

Figure 2(right): (a) Local density of states (LDOS) of β' - $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$. Dashed curves indicate the LDOS from the left ligand, and solid curves, that from the right dmit ligand. A vertical dashed line represents the Fermi level. The LDOS of the left ligand includes partial DOS from C1–3, S3, S4, S7, S8, and S10, while that from the right includes from C4–6, S1, S2, S5, S6, and S9 atoms shown in (b). Contour plots of molecular orbitals for an isolated dimer, $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2^-$, calculated using (c) the singly occupied molecular orbital (SOMO) and (d) HOMO within B3LYP.

(7) Development of novel bi-layer $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ anion radical salts (Kusamoto, Oshima, Kato; S. Yamashita, H. Yamamoto, N. Tajima)

We have revealed that $(\text{Et-4BrT})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ is a Bi-layer Mott system, which realizes co-existence of antiferromagnetic (AFM) and ferromagnetic (FM) short-range ordering layers below 30 K as well as large negative magnetoresistance (-75% at 7 T) at 4 K under 1 GPa. This year, we developed new $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ anion radical salts $(\text{Et-4IT})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ and $(\text{Et-4ClT})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_5$, (Figure1), in which Et-4IT and Et-4ClT contain I and Cl atoms respectively, in place of Br atom on Et-4BrT. The crystal and electronic structures, conductivity and magnetic properties of the salts were investigated.

$(\text{Et-4IT})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ was isostructural with $(\text{Et-4BrT})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ and formed a bi-layer

structure. Band structure calculation and the conducting and magnetic measurements indicated that this salt is a bi-layer Mott system, where both of two crystallographically independent anion layers form Mott insulating states. The magnetic studies revealed a low temperature FM behavior that was weaker in this salt than in $(\text{Et-4BrT})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$. (Figure 2) We focused on the arrangement and spin polarization of the anion in the layer A (Figure 3), which is expected to exhibit the FM behavior. It was suggested that the unique low temperature magnetic properties of these bi-layer Mott salts originate from a competition between the FM interaction based on the spin polarization and the AFM interaction based on the intermolecular overlap integrals.

$(\text{Et-4ClT})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_5$ formed a mono-layer structure, which was different from bi-layer structure of $(\text{Et-4BrT})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$. The halogen bonds between $\text{Cl}_{\text{cation}} \cdots \text{S}_{\text{anion}}$ as well as $\text{S}_{\text{cation}} \cdots \text{S}_{\text{anion}}$ atomic contacts were detected in the crystal. The band insulating nature was confirmed by the band structure calculation and electric and magnetic measurements.

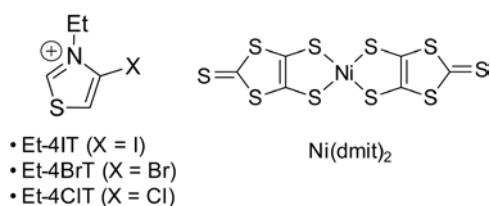


Figure 1: $(\text{Et-4XT})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$

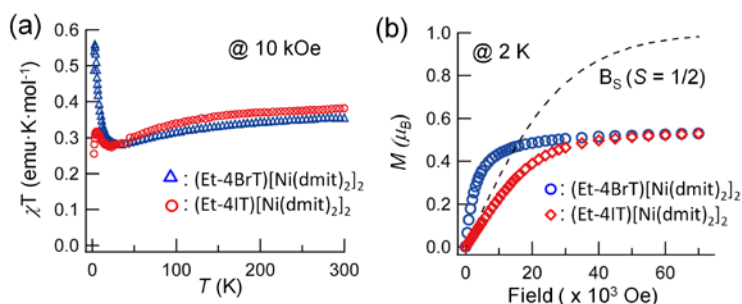


Figure 2: Temperature-dependent χT at 10 kOe (a) and magnetization curve at 2 K (b) of $(\text{Et-4XT})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ (X = I, Br)

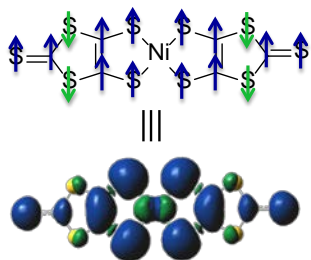


Figure 3: Spin density distribution of $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$

(8) Anomalous Hall effect in $(\text{Me-3,5-DIP})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ (Kato; N. Tajima, A. Tajima, Kosaka, H. Yamamoto)

Bi-layer electron system which consists of metallic layers with large Fermi surface and Mott-insulating layers with localized spins was realized in $(\text{Me-3,5-DIP})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$. In this work, we investigated Hall effect in this system. The purpose is to clarify the characteristic transport phenomena associated with the localized spins.

We succeeded in detecting the anomalous Hall effect originated from the localized spins. The temperature dependence of the Hall coefficient R_H obeys Curie-like law. It is written as, $R_H = R_{H0} + R_A$, where R_{H0} is a normal Hall coefficient and R_A is an anomalous Hall coefficient which depends on magnetic susceptibility.

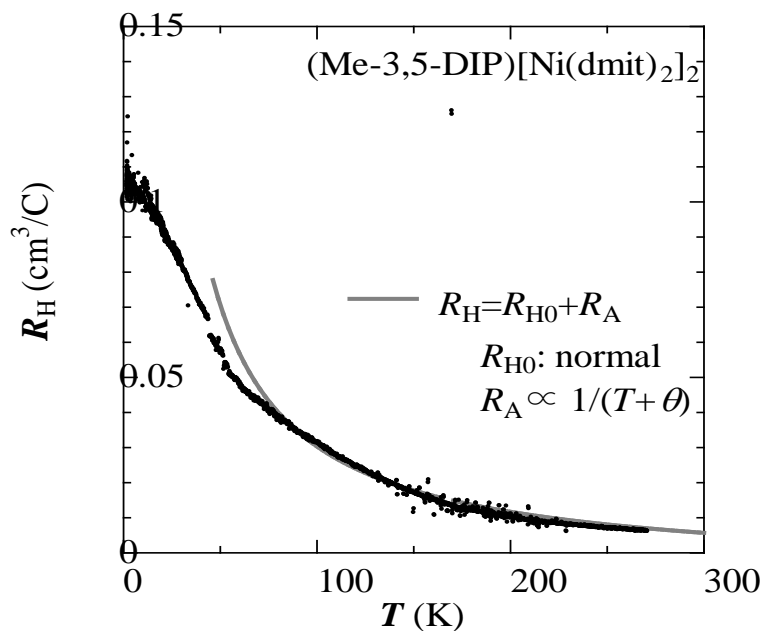


Figure: Temperature dependence of the Hall coefficient.

(9) Development of novel molecular magnetic conductors with Ferrocene-TTF hybridized organic donors. (Kusamoto, Kato)

We have revealed that the redox behavior and electronic structure of Fc (Ferrocene)-TTF(tetrathiafulvalene) hybrid molecule $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$ depend on the substituent R (Figure 1). We performed single-crystal structure analyses and magnetic measurements of $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{SMe})_2$, $[\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{SMe})_2](\text{F}_4\text{TCNQ})$, which contains monocation radical of $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{SMe})_2$, and $[\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{CF}_3)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot (\text{solvent})$, which is a dication salt of $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{CF}_3)_2$. We revealed that the TTF moiety is oxidized to form π -radical for the $[\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{SMe})_2]^+$ cation, while both Fc and TTF moieties are $1e^-$ oxidized to realize co-existence of d^1 and π -spin for the $[\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{CF}_3)_2]^{2+}$ dication. Interestingly, the molecular structure of each molecule appreciably reflects the spin state (Figure 2).

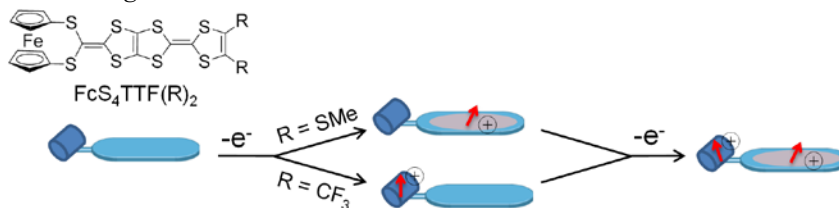


Figure 1: Molecular structure and redox behavior of $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$.

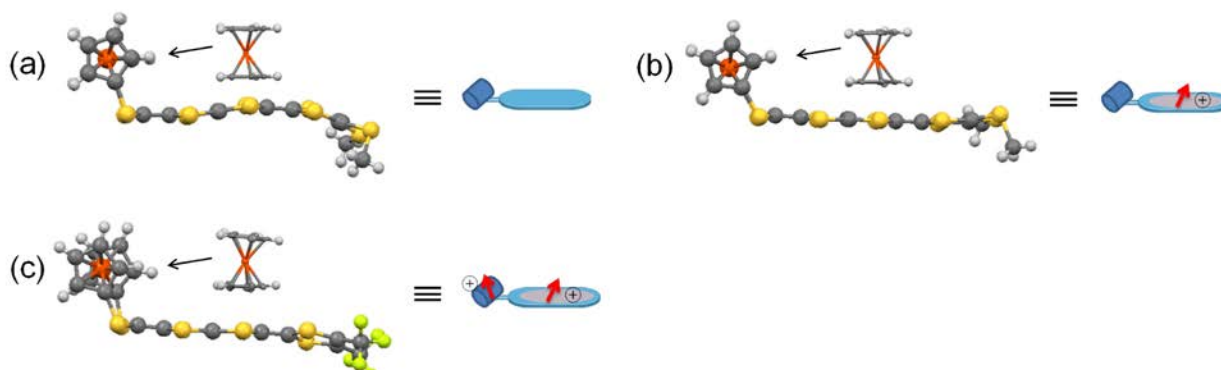


Figure 2: Molecular structures and spin states of $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{SMe})_2$ (a), $[\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{SMe})_2]^+$ (b), and $[\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{CF}_3)_2]^{2+}$ (c), in the crystals.

2. Field effect measurement of molecular conductors on substrates and organic Mott-FET

(1) Field-effects in κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl near the Mott transition (Suda, Kato; H. Yamamoto)

κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl(κ -Cl) is a strongly-correlated molecular conductor and the competition between the electron-electron Coulomb repulsion and the kinetic energy is highlighted, resulting in the pressure-induced bandwidth-controlled Mott transition. Recently, we have demonstrated an electric field-induced Mott transition in a thin-single crystal of κ -Cl. We report here the electrostatic carrier doping (ESD) into κ -Cl near the band-width-controlled Mott transition. We fabricated a single crystal FET of κ -Cl with a plastic substrate. The combination of ESD and strain effects induced by bending the substrate enables co-regulation of "bandwidth" and "band-filling" in κ -Cl. The κ -Cl on the substrate exhibited a superconducting behavior due to the positive pressure from the substrate. The κ -Cl showed a superconductor-to-insulator transition by applying the strain-effects (effectively negative pressure). Successively, we tried ESD into the κ -Cl under the strain. Interestingly, we found the field-effects also in the mixed state occurred during the Mott transition (Figure). Remarkable device mobility, ca. 280 cm²/Vs was obtained in this region although the ON/OFF ratio was only 10 %. Furthermore, this field-effect was almost compressed by applying external magnetic field (7 T). This means that the superconducting fraction emerged by ESD into the insulating phase in the mixed state. This result suggests that the field-induced superconductivity will be possible by increasing the number of injected carriers. (BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

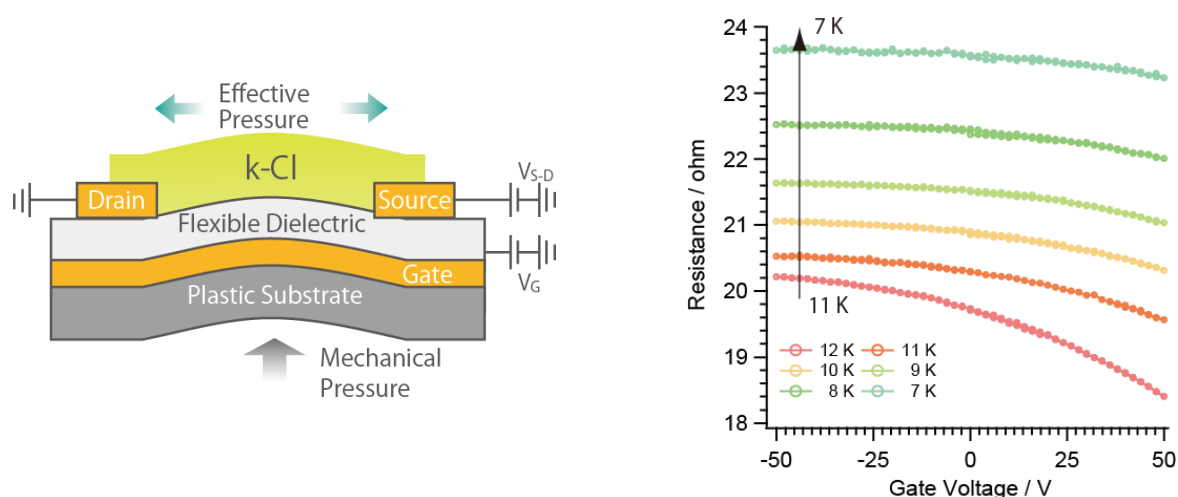


Figure : Schematic illustration for the FET device(left) and Field-effects in κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl near the Mott transition(right)

(2) Development of monolayer Mott FET utilizing self-assembly process (Suda, Kato; H. Yamamoto)

Generally, charge carriers in a field-effect transistor are confined by the gate field as a thin accumulation layer at the semiconductor-gate dielectric interface. When we use a molecular monolayer as a channel layer, the layer thickness is comparable to that of the accumulation layer. Hence, the monolayer FET, if realized, will have great possibilities to improve device performances. Here, we have designed self-assembled monolayer transistor composed by (BEDT-TTF)(TCNQ) charge transfer complexes. (BEDT-TTF)(TCNQ) would be a good candidate for the monolayer FET, because this compound has Mott insulating phase near room temperature. The device was fabricated by immersion of Si⁺⁺/SiO₂ substrate into mixed solution of BEDT-TTF derivative and TCNQ (Figure left). The superior device performance (ON/OFF ratio > 10¹, mobility = 0.1 cm²/Vs) compared to the device with bulk-crystal was obtained (Figure right). At present stage, it is not clear whether this device works as Mott FET or not. We will investigate the Hall Effect to clear this point.

(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

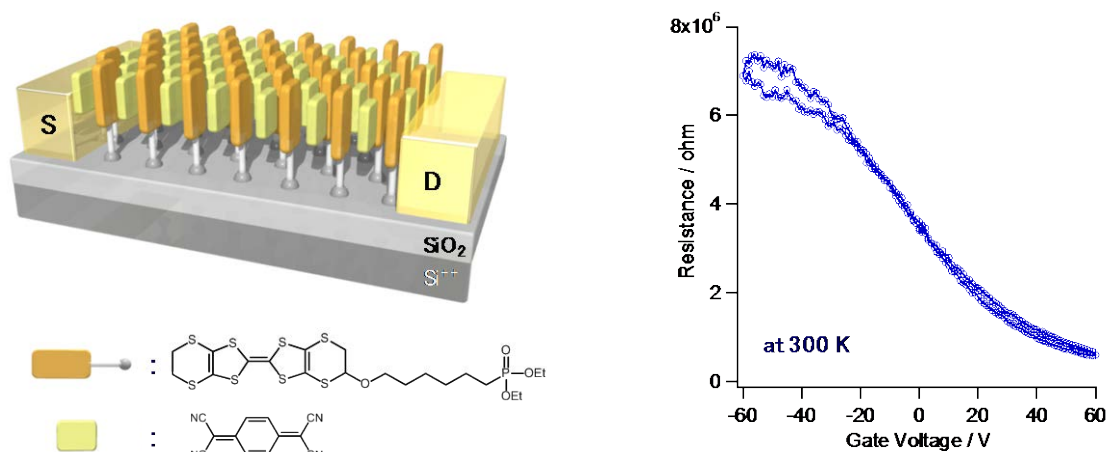


Figure : Schematic illustration for the Monolayer FET device(left) and Field-effects at 300 K (right)

3. Massless Dirac Fermions in Organic Conductors (Suda, Kato; N. Tajima, H. Yamamoto)

We have discovered 2D massless Dirac Fermions system in organic conductor α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ under high pressures.

This material with layered structure and tilted Dirac cones belongs to a broader category of 2D massless Dirac fermion system. However, the relativistic Landau level, which is the most important characteristic feature in the Dirac fermion system, has not directly been obtained yet. Both SdH oscillations and QHE have not been observed yet in this system until now, because the Fermi level is always located at the Dirac point. Moreover, the multilayered structure makes control of the Fermi level by the field-effect-transistor (FET) method much more difficult than the case of graphene. In order to clarify the primitive properties of our Dirac Fermion system, however, the detection of SdH oscillations and QHE are crucial. In this work, we made a breakthrough in the detection of SdH and QHE in the multilayered massless Dirac fermion system α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ under high pressure. Our idea is the following.

According to our investigation of the Hall effect in α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$, the carrier density at low temperature is only 10^8 cm $^{-2}$ /sheet. Yet, the carriers are not localized but mobile with high mobilities. Thus, by fixing a crystal on a substrate weakly negatively charged by contact electrification, the effects of hole doping can be detected in the transport. Indeed, we succeeded in detecting SdH oscillations and QHE by fixing a crystal onto a polyethylene naphthalate (PEN) substrate.

(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

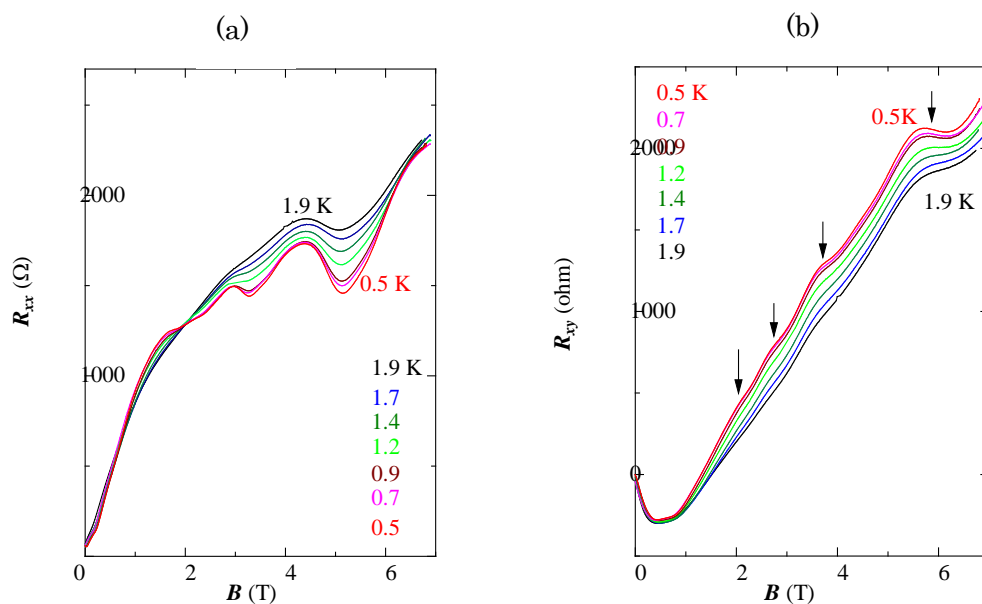


Figure: (a) SdH oscillations. (b) quantum Hall effect.

4. Photo-induced phase transition in BEDT-TTF salts (Takubo, Kato; H. Yamamoto, N. Tajima)

We have studied photo-induced phase transition (PIPT) by focusing on photo-induced charge-order (CO) melting in BEDT-TTF salts. Previously, large photocurrent caused by nanosecond pulsed laser irradiation have been observed in α -(BEDT-TTF)₂I₃, (BEDT-TTF)₃(ClO₄)₂, (BEDT-TTF)₅Te₂I₆ and θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(CNS)₄ (fast cooling). In addition, we have confirmed that large photocurrent was photo-induced insulator-to-metal transition (PIMT) by simultaneously conductance and transmittance measurement. This year, we demonstrated simultaneous conductance and transmittance measurement in (BEDT-TTF)₃(ReO₄)₂ and (BEDT-TTF)₃(ClO₄)₂ in order to investigate effect of electron-lattice interaction in PIMT. PIMT was observed in (BEDT-TTF)₃(ReO₄)₂ where the CO state is associated with the lattice distortion. On the other hand, no PIMT was noted in (BEDT-TTF)₃(ClO₄)₂ where the CO state is not accompanied by the lattice distortion (Fig. 1). This comparative study suggested that the lattice distortion plays a key role in the stabilization of the photo-induced phase. In addition, we observed nonlinear photocurrent with threshold of excitation light intensity (Fig. 2). This nonlinear photocurrent indicates that excitons are formed by electron-electron Coulomb interaction below the threshold and that high-density photoexcitation induces Coulomb screening, which results in exciton decoupling above the threshold.

Moreover, we have studied spectroscopy in terahertz (THz) wave region and PIPT induced by THz wave irradiation in collaboration with Univ. of Tokyo. Specifically, we focused on superconducting transition in κ -(BEDT-TTF)₂[Cu(CN)₂]Br. We have prepared large thin crystals and have observed spectra for the THz region in the superconducting state. As a result, transmittance decreased as temperature decreased, which reflects metallic DC conductivity. Superconducting gap was not observed in transmittance.

(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

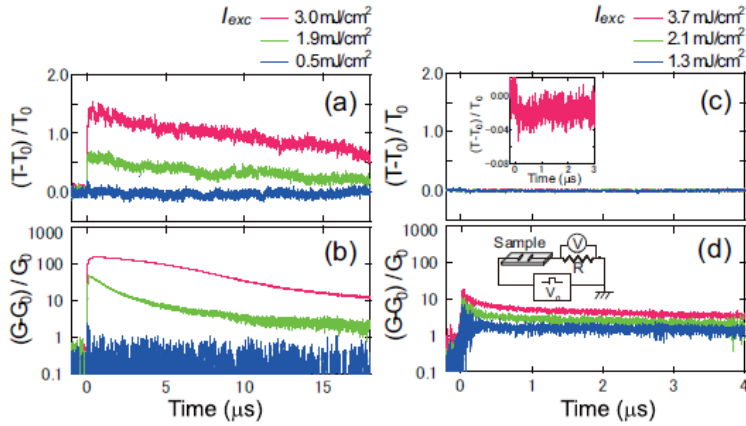


Figure 1: Time evolution of (a) transmittance and (b) conductance in $(\text{BEDT-TTF})_3(\text{ReO}_4)_2$ and (c) transmittance and (d) conductance in $(\text{BEDT-TTF})_3(\text{ClO}_4)_2$ at 40 K for various excitation light intensities I_{exc} .

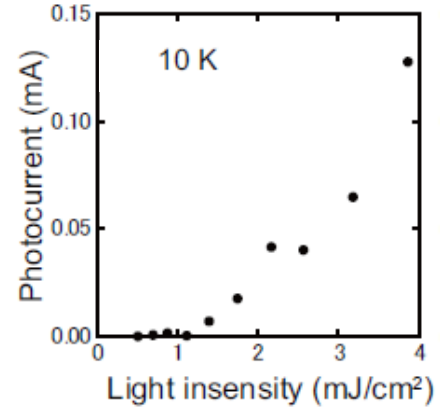


Figure 2: Correlation between excitation light intensity and photocurrent immediately after light irradiation in $(\text{BEDT-TTF})_3(\text{ClO}_4)_2$ at 10 K.

5. Control of the electronic states in molecular conductors by use of dynamical external fields (Oshima, Cui, Kato)

The π -d molecular conductors show interesting physical phenomena, such as field-induced superconductivity or giant magneto-resistance, due to its non-negligible π -d interaction. The aim of this study is to control such interesting phenomena by flipping the local d spins or disturbing itinerant π -electrons by the use of electron spin resonance (ESR). Here, we have focused on the λ -(BETS) $_2\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Cl}_4$ system which shows field-induced superconductivity (FISC) at high magnetic fields, and have studied whether the FISC state can be controlled by ESR transitions, which correspond to the spin-flips of d-electrons. Previously, simultaneous ESR and transport measurements were performed on λ -(BETS) $_2\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Cl}_4$ ($x=0.5$ and 0.6), and we have observed a change in the resistance due to the ESR transitions since the resistance anomaly occurs at the same field position of the resonance field. To see the reproducibility of this above-mentioned behavior, we have also tried the $x=0.34$ mixed compound. Moreover, we have checked the power dependence of the irradiated millimeter wave as shown in Figure (b). The resistance change due to the breakdown of the FISC shows a linear relation with the attenuation of the irradiated millimeter wave. Such power dependence is the evidence that the breakdown of FISC is not due to the heat effect but due to the spin-flip of d-spins. Due to the skindepth and weak power of the millimeter-wave irradiation, the resistance change by ESR is very limited since only the FISC state at the surface is destroyed. (BETS= bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene)

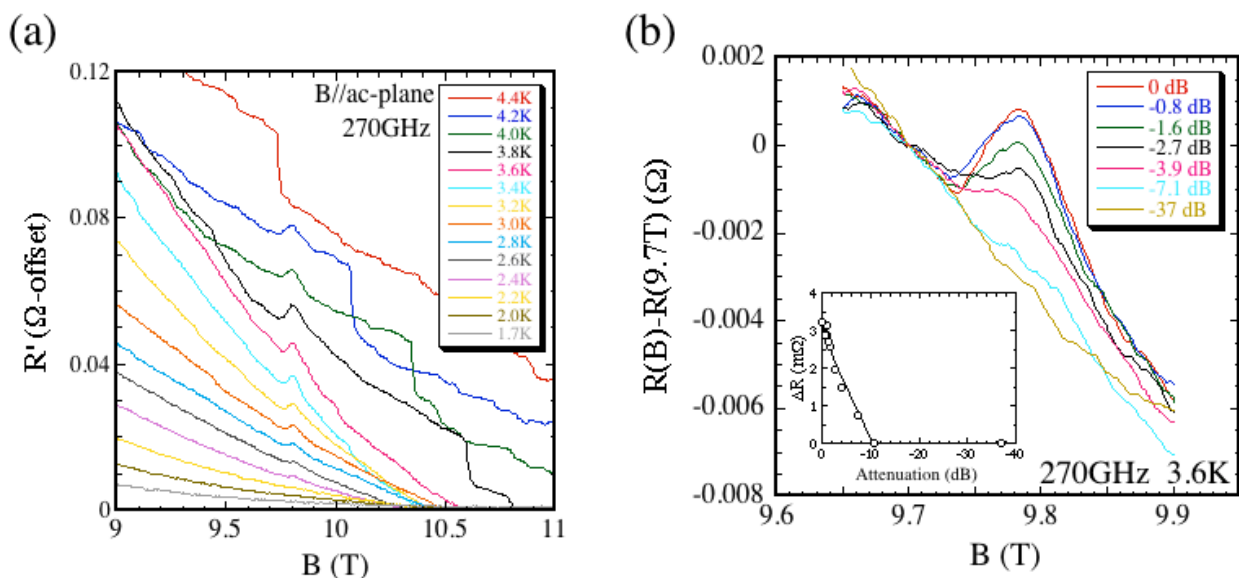


Figure: (a) The temperature dependence of resistance peak for λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄ ($x=0.5$). (b) The power dependence of the irradiated millimeter wave for 270 GHz at 3.6K. The attenuation diagram of the resistance change, due to the partial breakdown of the FISC, shows linearity.

6. Monte Carlo study on dielectric properties of hydrogen-bonded molecular crystal (Otaki)

5-Bromo-9-hydroxyphenalenone (BHP; Figure 1), which has O-H...O type intramolecular hydrogen bond, belongs to zero-dimensional hydrogen-bonded system. The transition of the hydrogen atom in the intramolecular hydrogen bond inverts the transverse component (along the direction of O...O) of the dipole moment. This material exhibits a paraelectric-antiferroelectric phase transition in the D-compound around 38K, while the H-compound exhibits no phase transition. In the previous study, we have shown that the induction effect of the molecular dipole moment due to C-H...O type intermolecular hydrogen bond and π - π interaction depends on the relative configurations of hydrogen atom by using the Fragment Molecular Orbital (FMO) method. Furthermore, we have developed a new Monte Carlo method with FMO-derived dipole corrections as the induction effect and shown that the induction effect notably affects the phase transition temperature in the D-compound.

In this year, we have extended our Monte Carlo method to quantum Monte Carlo (QMC) method in order to describe the quantum nature of the hydrogen atom by introducing the tunneling effect. Figure 2 shows a phase diagram obtained by performing the QMC simulations with changing the proton concentration ratio (x_H) in the crystal, which is compared with those of the experiment and mean field theory (MFT). Our results show similar curvature to the experimental results in the phase diagram; this indicates that our method adequately describes the balance between the tunneling and ordering of hydrogen (or deuterium) atom.

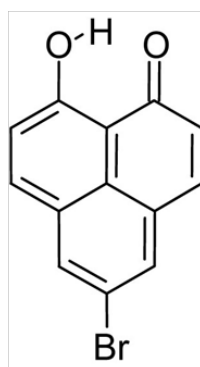


Figure 1: 5-Bromo-9-hydroxyphenalenone

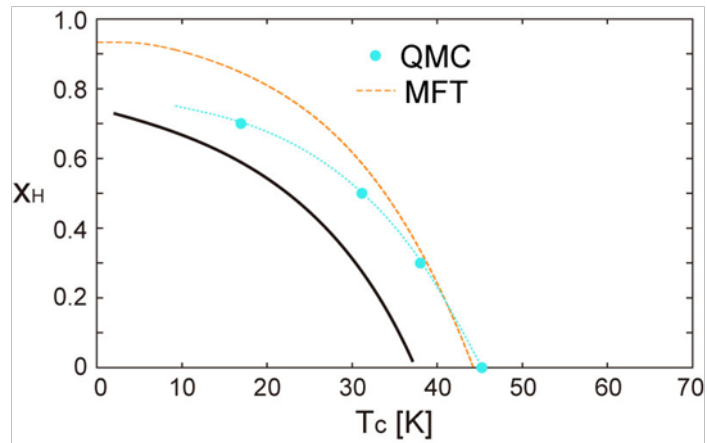


Figure 2: Phase diagram of BHP. The horizontal axis corresponds to the phase transition temperature and the vertical axis corresponds to the proton concentration ratio ($H:D = x_H:1 - x_H$). Black solid line: Experimental result, QMC: Quantum Monte Carlo simulation, MFT: Mean field theory

Principal Investigator

加藤 礼三 Reizo Kato

Research Staff

大島 勇吾 Yugo Oshima
山下 穰 Minoru Yamashita
崔 亨波 Cui Hengbo
野村 光城 Mitsushiro Nomura
草本 哲郎 Tetsuro Kusamoto
須田 理行 Masayuki Suda
大滝 大樹 Hiroki Otaki

Abdel Jawad Majed

田久保 直子 Naoko Takubo
上田 康平 Kouhei Ueda
圓谷 貴夫 Takao Tsumuraya
直江 洋一 Yoichi Naoe

Students

木村 弘志 Kouji Kimura
土屋 大岳 Hirotaka Tsuchiya
梶田 初葉 Hatsuha Kajita

Guilhem Aubin

Assistant

倉片 由紀子 Yukiko Kurakata

Visiting Members

柏木 浩 Hiroshi Kashiwagi
田村 雅史 Masafumi Tamura
渡邊 功雄 Isao Watanabe
山本 浩史 Hiroshi Yamamoto
田嶋 尚也 Naoya Tajima
宮崎 剛 Tsuyoshi Miyazaki
妹尾 仁嗣 Hitoshi Seo
山浦 淳一 Jun-ichi Yamaura
谷口 弘三 Hiromi Taniguchi
久保 和也 Kazuya Kubo
山本 貴 Takashi Yamamoto
石井 康之 Yasuyuki Ishii
福永 武男 Takeo Fukunaga
山下 智史 Satoshi Yamashita
高坂 洋介 Yosuke Kosaka
土射津 昌久 Masahisa Tsuchiizu
田嶋 陽子 Akiko Tajima