

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. 新しい分子性導体の開発とその電子物性の解明
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、分子性固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. 振動分光学的手法により判明した分子性量子スピン液体におけるスピン・電荷・格子・軌道の連動性 (加藤 ; 山本、藤本、内藤、中澤、田村、薬師、池本、森脇)

スピン液体とは、電子のスピンが低温でも秩序化しない状態である。三角格子・カゴメ格子・パイロクロア構造を持つ結晶において、スピン液体の量子性に由来する磁気的状態の探索が行われてきた。分子結晶のスピン液体は、図1で示した β' -EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ の結晶構造で代表されるように、三角格子系に属する。研究の進展に伴い、明らかになった特性 ((1) 正三角格子からずれたスピン液体や、正三角格子でも秩序化する物質が存在する。(2) ヘリウム温度近傍で若干のエントロピー放出を起こす。) は、スピンの幾何学的フラストレーションだけでは説明できない。私達は、電荷・格子・分子軌道のフラストレーションにも着目し、これらを振動分光学的手法により探索した。本測定により、(1)(2)の原因と、電子スピンの秩序化しない原因を明らかにした。

分子内振動の中でも C=C 伸縮振動 (図2) に着目した。これらの因子群分裂・波数・励起光依存性は、分子間結合 (= 格子) と、電子密度 (= 電荷)、および、フェルミエネルギー近傍の軌道準位 (= 分子軌道) に鋭敏である。振動モードの数え漏らしを減らすために、赤外反射法では単結晶の三つの主軸方向の偏向測定を行った。ラマン法では伝導面垂直偏向の励起光を照射して、ラマンテンソルの対角と非対角成分の両方を観測し、これに加えて、励起光依存性も検討した。伝導面垂直偏向の赤外反射スペクトルは、SPring-8 の BL-43 にて測定し、他のスペクトルは分子研で測定した。同様の実験を、反強磁性絶縁体である β' -Me₄P[Pd(dmit)₂]₂、 β' -Et₂Me₂P[Pd(dmit)₂]₂、および、 β' -Me₄Sb[Pd(dmit)₂]₂ にも行った。過去に行った電荷分裂を伴う非磁性絶縁体の結果と比較することにより、スペクトルの詳細な帰属と解析を行うことができた。

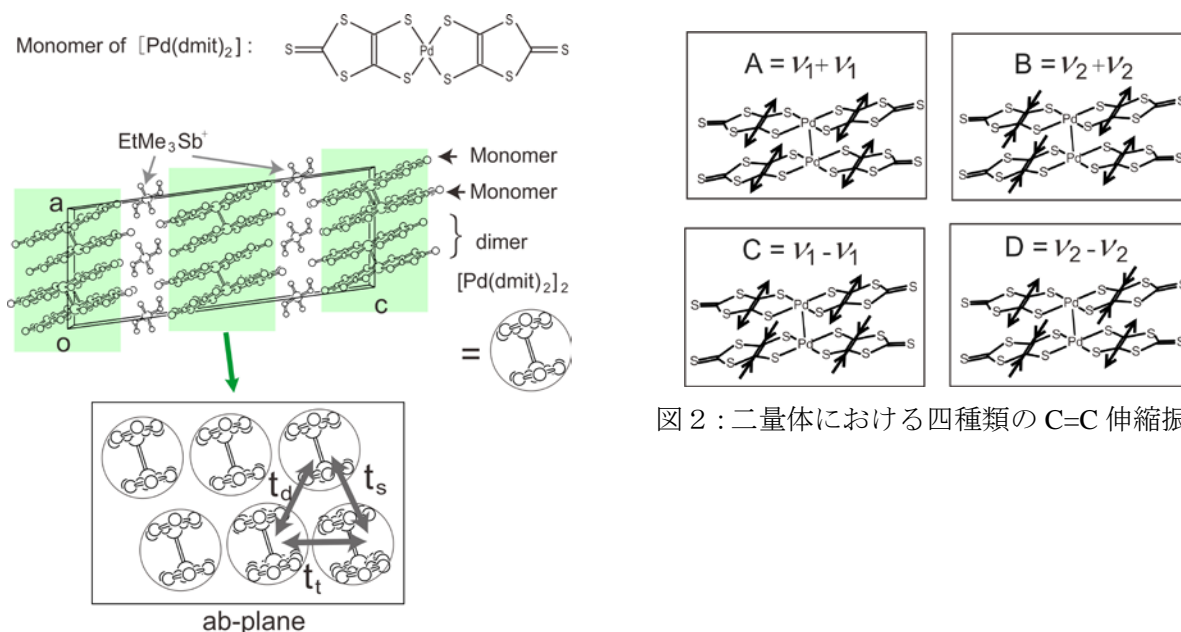


図2 : 二量体における四種類の C=C 伸縮振動

図1 : [Pd(dmit)₂]単量体、b 軸方向から眺めた β' -EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ の結晶構造、二次元面における分子配列 (二量体が三角格子を形成)

図3に β' -EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ のみの測定結果を示す。対称二量体が二次元伝導面内で等間隔に並ぶのであれば、赤外では B_{IR}・C_{IR}、ラマンでは A_R・D_R、とそれぞれ二種類の C=C 伸縮振動のみが観測される。しかし、実際には、これより多くの C=C 伸縮振動が観測された。A_{IR}と D_{IR}は、*monoclinic*-EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ や *triclinic*-EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ と同様に、二量体間の結合による四量化 (= 二量体内電荷整列) を示唆している。一方、C_{O4}と D_Rの肩は、 β' -Et₂Me₂Sb[Pd(dmit)₂]₂ や β' -Cs[Pd(dmit)₂]₂ と同様に、イオンの二量体と中性的二量体から構成される八量体 (これは二量体間電荷整列に属する) を示唆

している。ところが、これら四量体と八量体由来の C=C 伸縮振動の強度はいずれも弱く、本来の二量体由来の C=C 伸縮振動も残っている。スピン液体では四量体や八量体が秩序化することは無く、二量体・四量体・八量体が動的に入れ替わっていることが示唆される。また、波数が電荷量に鋭敏である B_{IR} の線幅は約 10 cm^{-1} と異常に広いので、分子の電荷量は不均一である。しかも、電荷分裂に特有なピーク分裂を示さないので、 B_{IR} の挙動も、動的な入れ替わりを支持している。

図4に本研究から得たフラストレーションの機構を示す。ここで取り上げている全ての分子結晶では二量体化が強いため、単量体の HOMO (LUMO) が二量体の LUMO (HOMO) を形成している。四量体と八量体では、フェルミエネルギー近くの被占有軌道の中に、結合を担う結合性軌道とその直下の電荷分裂を担う反結合性軌道が存在する。こうして、Valence Bond Order と電子間反発が協奏作用する。孤立二量体よりも四量体や八量体は安定なので、ともに基底状態の候補になる。これらに加えて、強い二量体が整然と並びモット絶縁体として反強磁性秩序を示す状態も、基底状態の候補である。 β' - $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ では、四量体・八量体・反強磁性が縮退してフラストレーションを起こす。こうして、スピン・電荷・格子・軌道が連動する。この機構では、(1) 厳密に正三角格子である必要はない。また、(2) 常磁性状態よりも準位の低い状態間による縮退へ移行するので、エントロピー放出を起こす。

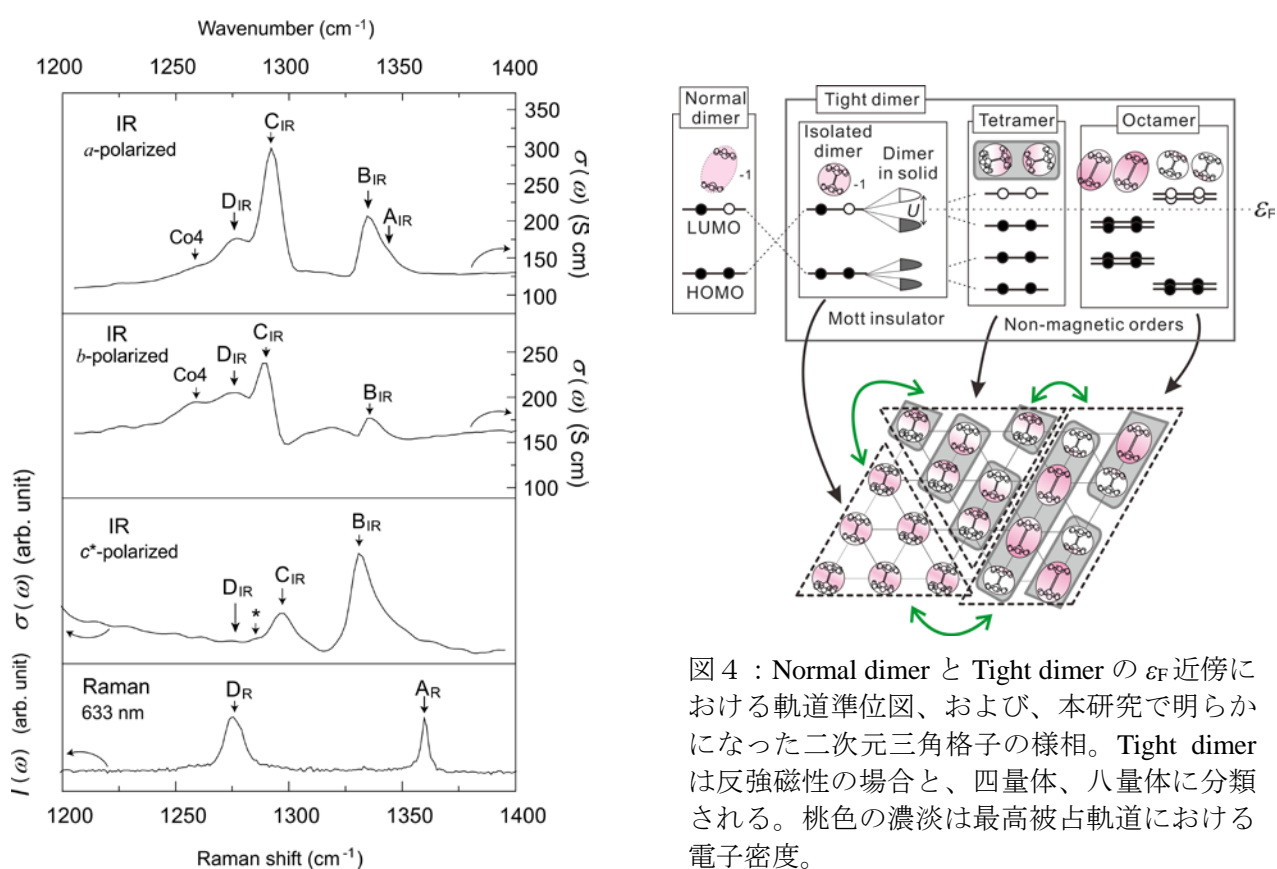


図3： β' - $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の 5 K における赤外反射スペクトルから得た伝導度スペクトル (a, b, c^* -偏光)、および、ラマンスペクトル

【参考文献】

[1] T. Yamamoto, *et. al.*, *Sci. Rep.*, **7**, 12930 (2017).

2. 有機三角格子磁性体 $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の磁気秩序—量子スピン液体相境界近傍における磁気状態の系統的研究 (磯野、加藤；杉浦、寺嶋、宇治)

「量子スピン液体」は、強い量子効果により電子スピンの極低温においてさえ秩序化せずに揺らぎ続ける磁性体の“新たな量子凝縮状態”と考えられており、精力的な探索がなされている。通常のスピンは、低温で反強磁性などの磁気秩序を形成してしまうが、例えば、三角格子の各サイト上に反強磁性的に相互作用するスピンを配置すると、相互作用に競合（フラストレーション）が生じ、通常の磁気秩序を不安定にすることができる（図 1a 内挿図）。加藤分子物性研究室で合成された有機三角格子磁性体 $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ は、カチオン X の種類を精緻に変えることで、フラストレーション（三角格子の異方性 t'/t ）の大きさを制御できるという特徴を持つ。図 1a に示すように t'/t を徐々に大きくすると、反強磁性秩序が抑制されていき、 $X = \text{EtMe}_3\text{Sb}$ において量子スピン液体的振る舞いが現れる [1]。このような系統的な相図が得られている物質群は、我々が知る限り、 $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ のみである。図 1a の相図を眺めてみると、反強磁性秩序がどのように消失するのか鮮明でない。もし、連続的に磁気秩序が抑制されて量子相転移によりスピン液体が現れるならば、量子臨界点近傍で臨界現象が見られると期待される。また、フラストレート系ではしばしば非自明な磁気秩序が実現することを考えると、反強磁性相と量子スピン液体状態の間に、磁気構造の異なる未知の状態が存在することもあるかもしれない。

我々はこれまでに、有機系の微小な単結晶一つで測定可能であり、等方的な不純物スピンの影響を受けない磁気トルクを用いて、図 1a の相図中で最も t'/t の小さい $X = \text{Me}_4\text{P}$ ($T_N \sim 40$ K)、および t'/t が大きく磁気転移温度 T_N が抑制された $X = \text{Me}_4\text{Sb}$ ($T_N \sim 15$ K) の磁気状態を調べ、両者ともに T_N 以下で一軸異方的な反強磁性状態が実現していることを明らかにしてきた。

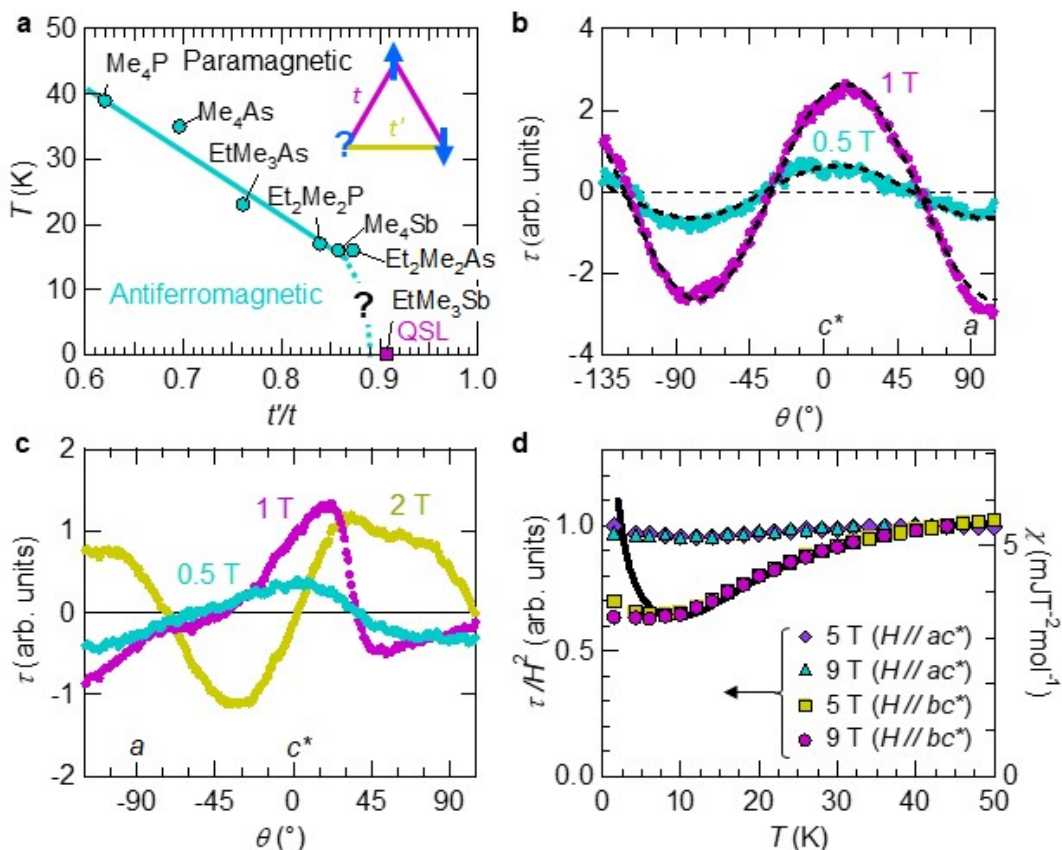


図 1 : (a) $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の相図。三角格子の幾何学的フラストレーション(三角格子の異方性 t'/t)を大きくすると、反強磁性転移温度が抑制される。(b) $X = \text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ の低磁場における磁気トルク τ の磁場方位依存性。破線は $\tau = A \sin 2(\theta + \theta_0)$ によるフィッティングカーブ。(c) $X = \text{Me}_4\text{Sb}$ の低磁場における磁気トルクの磁場方位依存性。(d) $X = \text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ の磁気トルク曲線の振幅を磁場の二乗で割った値 τ/H^2 、および静磁化率 χ の温度依存性。実線は上田らによって測定された静磁化率を示す。

本研究では、磁気秩序相内で最も t'/t の大きい $X = \text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}$ に $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ を混ぜることで t'/t を僅かに大きくした $X = \text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ 、および $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{0.65}\text{Sb}_{0.35}$ の磁気トルク測定を行った。両者の測定結果は定性的に同様であったため、以下では $X = \text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ の結果のみを示す。図 1b は、 $X = \text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ の $T = 1.5 \text{ K}$ における磁気トルク τ の磁場方位依存性である（磁場は、結晶の ac^* 面内に印加している）。本実験の最低温度 $T = 1.5 \text{ K}$ において、 τ は二倍周期の正弦曲線で描かれる振る舞いを示すことがわかった。この振る舞いは、相対的に高温領域においても観測され、正弦曲線の振幅が磁場の二乗に比例することもわかった（図 1d）。 bc^* 面内で磁場を回転した場合も、磁気トルクは $\tau \propto H^2 \sin 2\theta$ の振る舞いを示した。これらの磁気トルク曲線の特徴は、典型的な常磁性状態において見られるものである ($\tau \sim \Delta\chi H^2 \sin 2\theta$)。比較として、以前に測定した $X = \text{Me}_4\text{Sb}$ の反強磁性秩序相内 ($T = 1.5 \text{ K}$) での磁気トルクカーブを図 1c に示す。 $\theta \sim 30^\circ$ 近傍で生じるスピントロップ現象の影響（スピントロップ磁場は 1.1 T ）により、 τ が複雑な磁場方位依存性を示すことがわかる。以上の結果から、 $X = \text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ は、少なくとも $T = 1.5 \text{ K}$ まで常磁性的であり、 $X = \text{Me}_4\text{Sb}$ 等で見られる反強磁性状態は存在しないと考えられる。今後、As の混晶比を大きくして磁気秩序相に近づけた物質、例えば $X = \text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ の測定を行い、磁気状態を調べる予定である。

図 1d は、 $X = \text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ の磁気トルク曲線の振幅を磁場の二乗で割った値 τ/H^2 の温度依存性である。 bc^* 面内の磁場回転では、 τ/H^2 は温度減少に伴い単調に減少し、 5 K 以下であり温度に依存しなくなる。この振る舞いは、上田らによって測定された静磁化率 χ の温度変化と対応関係があるように見える（低温でのずれは不純物スピンの寄与）。一方で、 ac^* 面内の磁場回転では、 τ/H^2 がほとんど温度に依存しないことがわかった。量子スピン液体的振る舞いを示す有機三角格子系物質 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ では、いずれの磁場回転においても τ/H^2 の温度変化が $\chi(T)$ にスケールすることから、磁気トルクを基に極低温での磁化率を精密に議論することができた [2]。一方で $X = \text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ では、おそらく Pd(dmit)_2 分子カラムの積層方向の g 因子の温度変化が、他の主軸方向の温度変化とかなり異なるために、単純に τ/H^2 が $\chi(T)$ にスケールしないと予想される。

【参考文献】

- [1] R. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **87**, 355 (2014).
- [2] T. Isono et al., *Nat. Commun.* **7**, 13494 (2016).

3. 量子スピン液体 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の幾何的電荷揺らぎ (藤山、加藤)

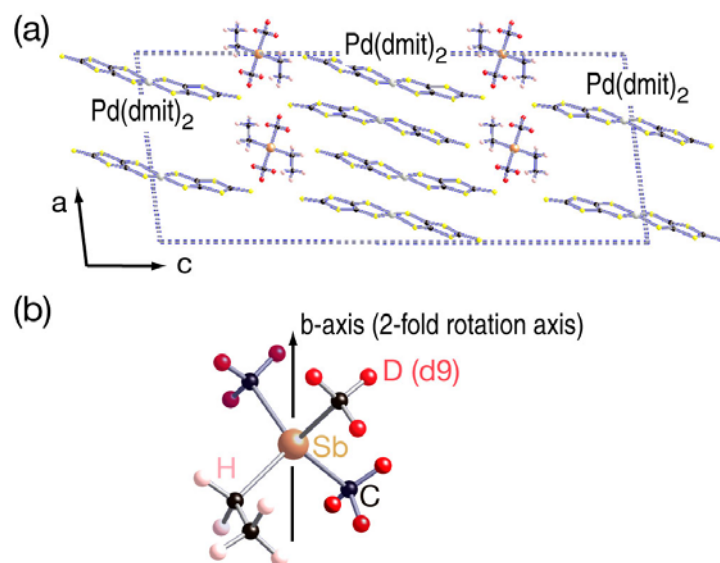
最低温度まで古典的磁気秩序が生じない磁性体は量子スピン液体と呼ばれる。反強磁性相互作用が三角格子ネットワークをなす分子性物質である $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ はこれまでに希釈冷凍機温度に至るまで古典的磁気秩序を示さず、量子スピン液体物質の候補として精力的に研究されている。

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である $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 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[1]。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。

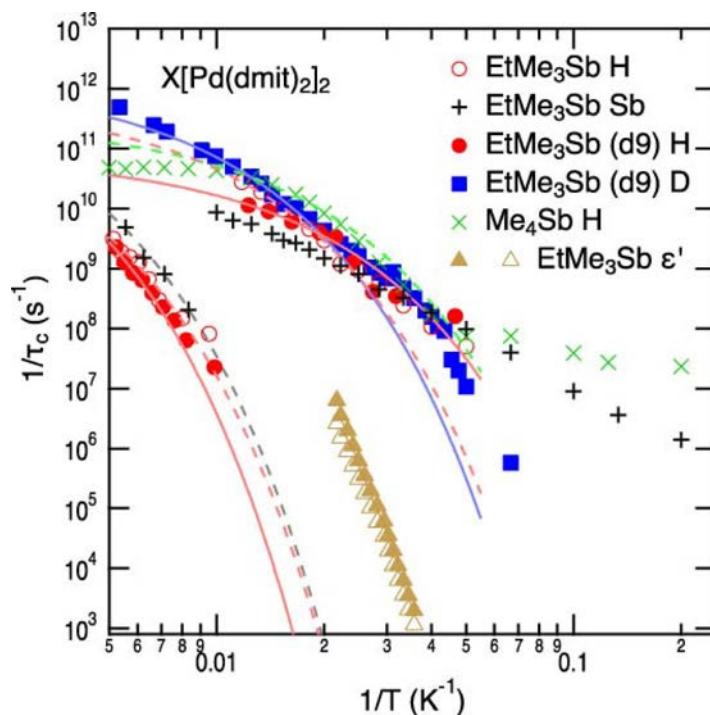
微視的な電子状態の研究を行うために有効である NMR は、適した原子核を選ぶことで電荷揺らぎを観測することが可能である。しかし、 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ のうち、電子スピンの生きている $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 層においては電荷揺らぎと結合する原子核の観測が困難である。

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、活性な電子スピンを有さないが、アルキル基の回転の存在が明らかな EtMe_3Sb カチオンの原子核を用いた NMR を測定した[2]。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伴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、誘電異常は回転運動によるものではないことを明らかにした。



(a) $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の結晶構造。
(b) EtMe_3Sb カチオンと重水素置換位置。

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。



さまざまなカチオン X(=EtMe₃Sb, EtMe₃Sb 重水素, Me₄Sb)の H, D, および Sb 位置での電荷揺らぎの相関時間の温度依存性。誘電率の増強ピーク温度の観測周波数依存性をプロットしている。

【参考文献】

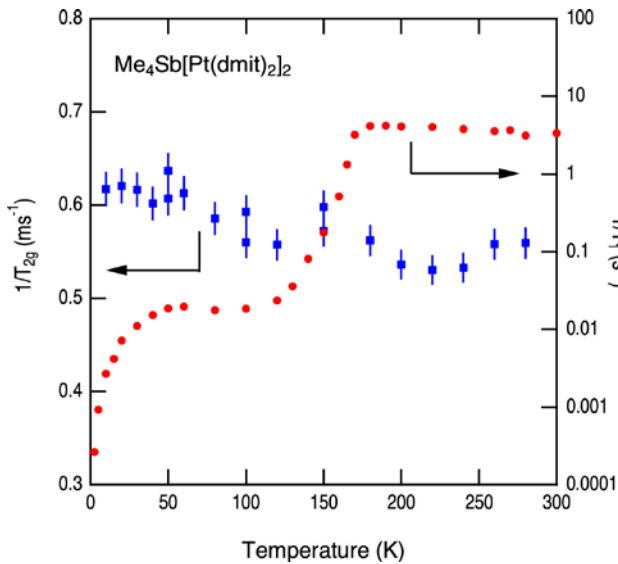
- [1] Majed Abdel-Jawad, Naoya Tajima, Reizo Kato, and Ichiro Terasaki, *Phys. Rev. B* **88**, 075139 (2013).
 [2] Shigeki Fujiyama and Reizo Kato, *Phys. Rev. B* **97**, 035131 (2018).

4. (Cation)[Pt(dmit)₂]₂の核スピンスピン緩和 (藤山、加藤)

炭素や水素などの軽元素により構成される分子性導体では、スピン軌道相互結合はそれほど大きくはならず、実際に磁気モーメントの測定からも g -因子が 2 からほとんどずれない ($g < 2.02$, 3d 遷移金属である銅などは $g \sim 2.2$)。これは、分子性導体のスピン相関が等方的であることを担保し、たとえば三角格子様の反強磁性スピネットワークをもつ分子性導体の基底状態として発現する量子スピン液体の安定化に有利に働くと考えられてきた。

(Cation)[Pt(dmit)₂]₂ は、量子スピン液体の候補物質である Pd(dmit)₂ 塩の中心金属を Pd から 5d 遷移金属である Pt に置換した類縁物質群である。この物質は $T = 160 \sim 220$ K で構造変化を伴う金属-絶縁体転移を示す。低温絶縁相は交代鎖の形成に由来するバンド絶縁体であると解されてきた。しかし、¹³C NMR による核スピンスピン緩和率($1/T_1$)は $T < 50$ K で温度に比例し、フェルミディラック統計に従う磁気励起の存在を強く示唆する。コリンガレート($1/T_1 T \propto \text{DOS}(\epsilon_F)$) は他の dmit 錯体塩の金属相での値の半分程度もあり、非自明な凝縮が起こっている。これらは、分子の中間位置に 5d 遷移金属を有することによりはじめて生じる状態である。

この非自明電子状態の解明のため、構造相転移に伴い電子相関に強い異方性が現れ、反強磁性ネットワークが一次元的になっているのではないか、という仮説を立てた[1]。



擬一次元反強磁性鎖に対しては、NMR で観測することのできる二つの緩和率、 $1/T_1$ と $1/T_{2G}$ がスケールすることが知られる。

核崩壊曲線はよくガウス型関数でフィットすることができ、精度のよい $1/T_{2G}$ を得ることができている。 $1/T_{2G}$ は構造転移を伴う 1 次相転移が起こる温度領域で結晶構造のソフト化に起因すると思われる小さな増強があることをのぞくとほとんど温度に依存せず、 $1/T_{2G}$ を支配する相互作用が原子核どうしの直接双極子相互作用であることを示唆する。一方、 $1/T_1$ が温度降下に伴い強い現象を示す領域において $1/T_{2G}$ がそれに追従する振る舞いは観測されず、反強磁性磁気相関のネットワークが一次元的になっているのではないか、という仮説を棄却する。

一方、 $1/T_1$ が温度に比例する 30 K 以下の温度領域においても $1/T_{2G}$ はまったく抑制を受けず、この物質の低温領域で観測される量子液体的挙動が磁気励起に有限のエネルギーギャップを持たない、という結果を支持する。

[1] H. Fukuyama, J. Kishine, and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 13706 (2017).

5. 三量体構造を持つ単一成分分子性結晶[Ni(ddt)₂] (ddt = 1,4-dithiin-2,3-dithiolate)の圧力印加による金属化 (崔、加藤；圓谷、Hamish、Chloe)

単一成分分子性伝導体の開発において、ジチオレン金属錯体は HOMO と LUMO のエネルギー差が小さく、多様な化学修飾および中心金属の置換が比較的容易であることから注目を集めている[1, 2]。また、分子性結晶は格子が柔らかいので、圧力印加が新しい単一成分分子性金属や超伝導体開発などの非常に有効な手法となる。我々は最近、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた四端子法電気抵抗測定技術を改良し、圧力印加による単一成分分子性金属の探索を行い、[Ni(ptdt)₂] (ptdt = propylenedithiotetrathiafulvalenedithiolate) [3]、[Cu(dmdt)₂] (dmdt = dimethyltetrathiafulvalene dithiolate) [4]、

[Ni(dmit)₂] (dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) [5]がそれぞれ 19.4 GPa、4.7 GPa、15.9 GPa の圧力下で金属になることを発見した。特に、[Ni(hfdt)₂] (hfdt = bis(trifluoromethyl)tetrathiafulvalenedithiolate)は常圧では半導体であるが、8.1 GPa に加圧すると 5.5 K において超伝導体になる[6]。また、小さい分子からなる単一分子性結晶 [Pd(dddt)₂] (dddt= 5,6-dihydro-1,4-dithiin- 2,3-dithiolate)は常圧では絶縁体であるが、圧力を印加すると 4.2 GPa の圧力から測定可能となり、室温抵抗と活性化エネルギー(E_a)が加圧とともに急激に減少し、12.6 GPa の圧力下では抵抗がほとんど温度変化を示さないという実験結果が得られた。第一原理バンド計算を行った結果、8 GPa の圧力下でディラック電子系になることが判明した。強結合近似バンド計算手法を用いてその起源について考察した結果、ディラックコーンは、各々異なる伝導層に属する HOMO バンドと LUMO バンドから形成されるが、伝導層間には直接的な HOMO-LUMO 相互作用がなく、伝導面内と伝導面間を経由する二次摂動的な HOMO-LUMO 相互作用を介していることが判明した[7]。今回、DAC を用いた四端子法により、特異な三量体構造を持つ単一成分分子性結晶 [Ni(ddt)₂] (図 1 a) の電気的性質を 13.6 GPa まで測定し、圧力誘起金属化について検討した。

[Ni(ddt)₂]単結晶は、(*n*-C₄H₉N)[Ni(ddt)₂]をアセトン中においてヨウ素酸化することにより作製した。二量体構造と三量体構造の二種類の針状結晶が同時に析出し、X 線構造解析により区別した。原料である(*n*-C₄H₉N)[Ni(ddt)₂]結晶では二種類の独立した Ni(ddt)₂分子が存在するが、末端ビニレン基はそれぞれ 28.2° と 38.2° で上下に曲がっている[8]。三量体構造を持つ中性[Ni(ddt)₂]結晶は、単位格子内に二種類の独立した分子 (A, B) が存在し、分子 A のビニレン基末端はほぼ水平であるが、分子 B は片方のビニレン基だけが 6.1°曲がっている (図 1 b)。図 1 c に示すように、三つの[Ni(ddt)₂]分子が平行に並ぶ三量体を形成し、三量体は互いにほぼ直交し、チェッカーボード型に配列している。

三量体構造を持つ[Ni(ddt)₂]単結晶の常圧伝導度は $7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、活性化エネルギー (E_a) は58 meV である。ガスケットはステンレスSUS301、10 μm あるいは5 μm の金線と金ペーストを用いて単結晶に四端子配線を行った。測定に用いた結晶の太さが約10 μm と非常に細かったため、配線した結晶の外側をアラルダイトとアルミナの混合物で薄い膜で覆って保護した。圧力媒体はDaphne Oil 7373を使用し、圧力は室温においてルビー蛍光のR₁ラインのシフトを測定することにより決定した。図 2、図 3 に圧力下電気抵抗率の温度依存性を示す。電気抵抗率は加圧とともに著しく減少し、8.9GPaでは常圧に比べ4桁ほど小さくなり、温度変化が非常に小さい半導体となる ($E_a=0.4 \text{ meV}$)。さらに11GPaでは金属状態になり、25Kまで金属状態を保ち、さらに高い圧力では再び半導体になる。第一原理バンド計算では、6 GPa で金属的バンド分散が現れ実験結果とよく一致した。また、圧力下单結晶構造解析を行った結果、7 GPa まで構造相転移が起こらないことが確認された。

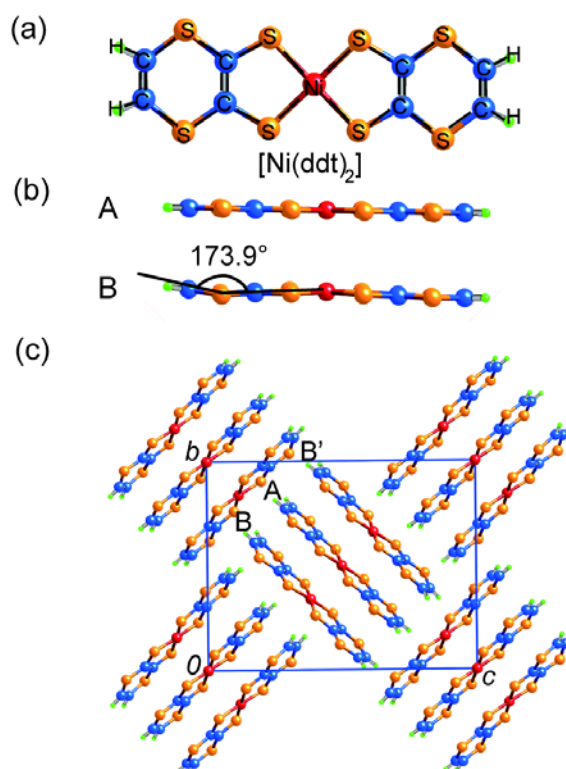


図 1 : [Ni(ddt)₂]分子および結晶構造

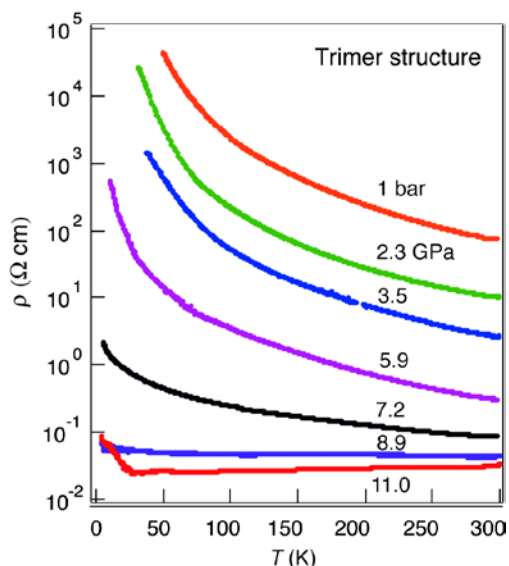


図 2 : 圧力 (< 11.0 GPa) 下における [Ni(ddt)₂]結晶の電気抵抗率の温度依存性

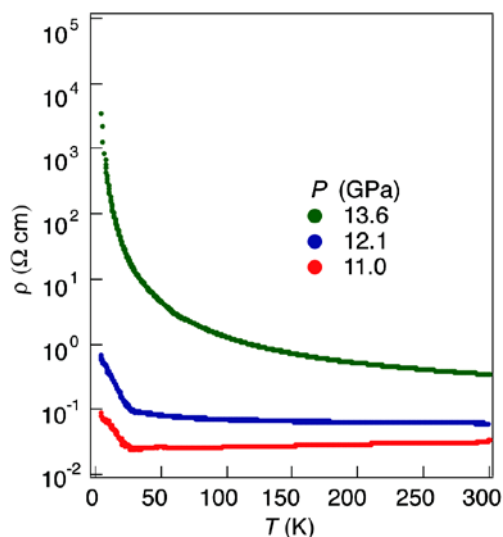


図 3 : 圧力 (> 11.0 GPa) 下における [Ni(ddt)₂]結晶の電気抵抗率の温度依存性

【参考文献】

- [1] H. Tanaka, Y. Okano, H. Kobayashi, W. Suzuki, A. Kobayashi, *Science*, **291**, 285 (2001).
- [2] W. Suzuki, E. Fujiwara, A. Kobayashi, Y. Fujishiro, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Fujiwara, H. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1486 (2003).
- [3] H. B. Cui, J. S. Brooks, A. Kobayashi, H. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6358 (2009).
- [4] B. Zhou, Y. Idobata, A. Kobayashi, H. B. Cui, R. Kato, R. Takagi, K. Miyagawa, K. Kanoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 12724 (2012).
- [5] H. B. Cui, T. Tsumuraya, T. Miyazaki, Y. Okano, R. Kato, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **24**, 3837 (2014).
- [6] H. B. Cui, H. Kobayashi, S. Ishibashi, M. Sasa, F. Iwase, R. Kato, A. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 7619 (2014).
- [7] R. Kato, H. B. Cui, T. Tsumuraya, T. Miyazaki, Y. Suzumura, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 1770 (2017).
- [8] H. Kim, A. Kobayashi, Y. Sasaki, R. Kato, H. Kobayashi, T. Nakamura, T. Nogami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2559 (1988).

6. 電子スピン共鳴による λ -(BETS)₂FeCl₄ の反強磁性絶縁体相の研究 (大島、Lee、崔、加藤)

過去 10 数年、分子性導体において d 電子の磁性スピンを導入し、 π - d 相互作用を利用することにより新規物性を発現させようとする試みが行われてきた。 λ -(BETS)₂FeCl₄ は、その π - d 相互作用がもたらす興味深い物性を示す物質群の 1 つである。この物質は磁場を伝導面方向に印加すると 17 T 以上で超伝導状態になることがよく知られているが[1]、低温での基底状態も興味深い。 λ -(BETS)₂FeCl₄ は、常磁性的な金属である高温相 (以下、PM 相) を持ち、 $T_M=8.3$ K で金属-絶縁体転移し反強磁性化 (以下、AFI 相) する。この AFI 相の基底状態についてはこれまでに多くの議論がなされてきたが、転移温度以下で観測されるブロードな余剰比熱が、約 4 T の内部磁場でゼーマン分裂した 6 準位のショットキー比熱でフィットできることから、現在では反強磁性絶縁化するのには π 電子のみで、Fe³⁺ の d 電子は常磁性的なままであると考えられている (以下、Fe 常磁性モデル) [2]。しかしながら、これまでの ESR 測定では、AFI 相において常磁性共鳴 (EPR) の観測は報告されておらず反強磁性共鳴 (AFMR) のみが観測されているため[3-5]、この Fe 常磁性モデルとの不一致は未解決の問題となっている。そこで我々は ESR の詳細な角度依存性と温度依存性を ESR 測定装置で調べることにより、これらの問題の解明を試みている。

昨年度は、PM 相における詳細な EPR 測定を行い、EPR の g 値と線幅は系の強い π - d 相互作用を反映した特徴的な角度依存性を持つことを確認した。また、その特徴的な角度依存性から、反強磁性容易軸を簡便に導出する方法を見いだした。今年度はこの手法を用い、反強磁性容易軸に磁場を印加することによって、詳細な AFMR 測定を行った。

図 1 は、容易軸方向に磁場を印加した時の ESR スペクトルの温度依存性である。この方向では ESR 信号が 2 つ観測された。約 1150 mT において観測されている高磁場側の ESR 信号の共鳴磁場は温度に依存しないが、低磁場側の ESR 信号は温度の増加とともに共鳴磁場がシフトし T_M 近傍で EPR 信号へと変化する。なお、高磁場側の共鳴磁場は、これまで磁化測定で観測されているスピントロップ磁場 (約 1.2 T) と一致する[6]。よって、その特徴的な振る舞いから、高磁場側と低磁場側の ESR 信号は各々 AFMR のスピントロップ共鳴と容易軸モードであると結論づけられる。興味深いことに、スピントロップ共鳴は $T_M=8.3$ K より温度の高い 11 K においても観測されている。これまで反強磁性転移および金属-絶縁体転移は同時に起こると考えられていたが、この結果は、 T_M より高い温度の PM 相において系が反強磁性状態に転移していることを示唆している。ただし、 T_M 以上の AFMR 信号は微小であるため、その温度領域における反強磁性状態は部分的であることが考えられる。

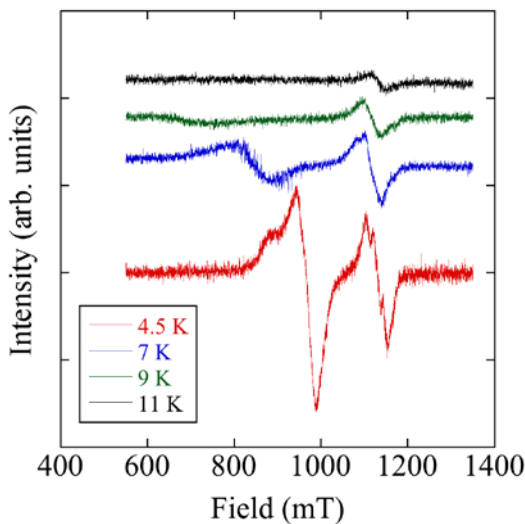


図 1 : AFMR スペクトルの温度依存性

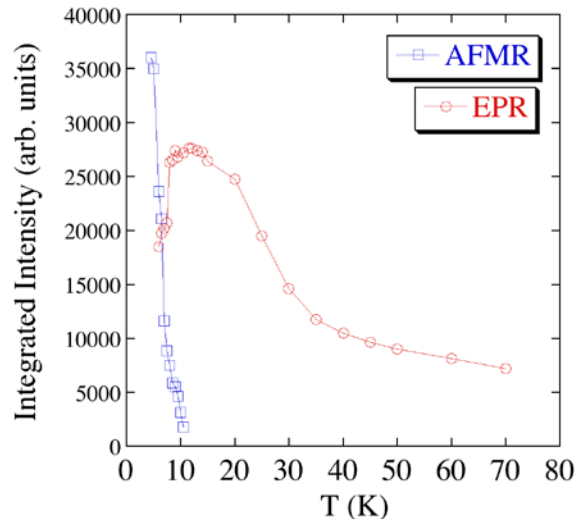


図 2 : AFMR および EPR 積分強度の温度依存性

AFMR が PM 相で観測されたことから、EPR が AFI 相でも観測されているかを確認するべく、詳細な温度依存性を調べた。図 2 に EPR と AFMR 信号の積分強度の温度依存性の結果を示す。磁場は容易軸方向に印加しており、AFMR はスピントロップ共鳴の積分強度である。AFMR 信号は約 11 K から観測され始めて、温度の低下にしたがって、積分強度が徐々に上昇する。一方で、EPR の積分強度は、高温側でキュリー常磁性的な振る舞いを見せつつ、約 12 K で最大となり、それ以下の温度で強度が小さくなっていく。しかしながら、 T_M 以下でも EPR 信号は観測され続け、6 K 以下で EPR がようやく消失する。これは PM 相と AFI 相の境界で常磁性状態と反強磁性状態が共存していることを示唆している。このような T_M 近傍における常磁性状態と反強磁性状態の共存は、メスバウアー測定でも観測されており、我々の結果と対応している[7]。この結果は、これまで考えられていた 1 次転移的な反強磁性的長距離秩序化が、2 次的な磁気転移であることを示唆している。

一方で、 T_M 近傍で AFMR 積分強度の急激な変化は観測されなかった。熱容量測定では T_M において明白な転移ピークが観測されており、今回得られた ESR の結果との不一致を理解する必要がある。今後は、試料依存性、冷却速度を変化させながらの積分強度の温度依存性を調べていく予定である。

【参考文献】

- [1] S. Uji *et al.*, *Nature* **410**, 908 (2001).
- [2] H. Akiba *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 033601 (2009).
- [3] L. Brossard *et al.*, *Eur. Phys. B* **1**, 439 (1998).
- [4] T. Suzuki *et al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 020408(R) (2003).
- [5] I. Rutel *et al.*, *Phys. Rev. B* **68**, 144435 (2003).
- [6] T. Sakaki *et al.*, *Synth. Met.* **120**, 759 (2001).
- [7] J. C. Waerenborgh *et al.* *Phys. Rev. B* **81**, 060413 (2010).

7. 分子性ディラック電子系における電子 - 正孔対称性 (川根、加藤：田嶋、須田、山本浩)

2004年にガイムとノボセロフらがグラフェンを実現し、彼らは2010年に異例の早さでノーベル物理学賞を受賞した。理由は、2つの円錐型バンドが上下から角突き合わせた特殊なエネルギー構造（ディラックコーン）をもつことにより、素粒子ニュートリノと似た性質の質量ゼロの電子を完全な2次元シート内に閉じ込め、通常の金属や半導体では見られない新奇量子現象を発見したことにある。この大事件以来、グラファイト、ビスマス、トポロジカル絶縁体、さらには鉄系超伝導体などでもディラック電子が発見され、固体中のディラック電子が多く研究者に着目されている。

その中で我々は、1.5 GPa以上の静水高圧力下にある有機導体 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ で質量ゼロのディラック電子系を発見した。世界初のバルクな（多層）ディラック電子系である。最近、この系へのキャリア注入する方法を確立し、ディラック電子特有の量子ステップをもつ明瞭な量子ホール効果を検出することに成功し、有機ディラック電子系の物理が急速に進展してきた。

一方で、このディラック電子系は圧力-温度相図上で電荷秩序状態に隣接する。電荷秩序絶縁体相のように強相関電子系に隣接したディラック電子系はこの物質が初めてなのである。強相関電子と質量ゼロのディラック電子との協奏関係は未開拓な分野であり、この物質を舞台にして、強相関ディラック電子の物理展開が期待できる。強い電子間相互作用効果は、ディラックコーンを再形成することがグラフェンで既に報告されている[1]。また、平田らはNMR測定からこの系のディラックコーン再形成の可能性を示唆した[2]。

本研究では、強相関ディラック電子の物理展開を目指して、この系にキャリア注入し、ディラックコーン対の対称性は保たれているのかを調べた。具体的には、正または負に帯電したプラスチック基板上に薄片試料を固定して接触帯電法によるキャリア注入を行い[3]、低温で量子磁気抵抗振動の観測からディラックコーン対のフェルミ速度 v_F^e, v_F^h を調べた。ここで、 v_F^e はディラック点より高エネルギー側のフェルミ速度、 v_F^h は低エネルギー側のフェルミ速度である。結果、 $v_F^e/v_F^h \sim 1.3$ であり、これがこの系の電子-正孔対称性である。

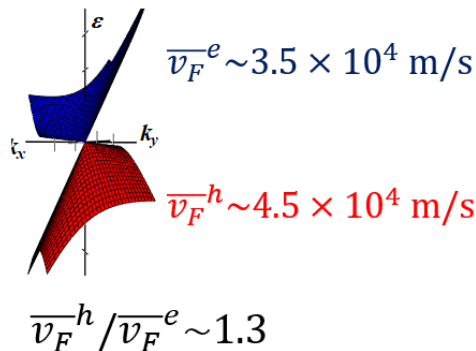


図1. α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ のディラックコーン対称性

【参考文献】

- [1] D. C. Elias, R. V. Gorbachev, A. S. Mayorov, S. V. Morozov, A. A. Zhukov, P. Blake, L. A. Ponomarenko, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, F. Guinea and A. K. Geim, *Nature Phys.* **7**, 701 (2011).
 [2] M. Hirata, K. Ishikawa, K. Miyagawa, M. Tamura, C. Berthier, D. Basko, A. Kobayashi, G. Matsuno and K. Kanoda, *Nature Comm.*, **7**, 12666 (2016).
 [3] N. Tajima, T. Yamauchi, T. Yamaguchi, M. Suda, Y. Kawasugi, H. M. Yamamoto, R. Kato, Y. Nishio, and K. Kajita, *Phys. Rev. B*, **88**, 075315 (2013).

Key Sentence :

1. Synthesize new molecular conductors and explore their electronic properties
2. Clarify the interrelation between crystal structures and electronic properties in molecular solids
3. Control electronic states of molecular solids 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 band structure calculation. All these results are devoted to the design of new molecular materials.

1. Interplay between Spin, Charge, Lattice and Orbital in Molecule-Based Spin Liquid Revealed by Vibrational Spectroscopy (Kato; Yamamoto, Fujimoto, Naito Nakazawa, Tamura, Yakushi, Ikemoto, Moriwaki)

Molecule-based quantum spin liquids (QSLs) attract growing interest since any spin ordering is hindered below liquid helium temperature. In the crystal structures of β' -EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ (in Fig. 1), two-dimensional (= 2D) layers consisting of [Pd(dmit)₂]₂ dimer units belong to the triangular lattice. The recent studies revealed the following properties: 1) 2D layer is not always equilateral triangular lattice. 2) A subtle but non-negligible entropy release occurs near liquid helium temperature. These properties are not straightforwardly ascribed to the geometrical frustration in equilateral triangular lattice. We examined charge, lattice, and orbital frustrations in the QSL state by using the vibrational spectra of the C=C stretching modes. We observed the IR and Raman spectra in the QSL state of β' -EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ along with those in the antiferromagnetic states of β' -Me₄P[Pd(dmit)₂]₂, β' -Et₂Me₂P[Pd(dmit)₂]₂ and β' -Me₄Sb[Pd(dmit)₂]₂. The experimental results were compared with those in the non-magnetic and charge-ordered (NMCO) states associated with formation of tetramers or octamers.

Figure 2 shows the IR and Raman spectra in the QSL state of β' -EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ at 5 K. A_{IR} and D_{IR} belong to the C=C stretching modes of tetramers because similar modes are observed in the NMCO states of *monoclinic*-EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ and *triclinic*-EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂. C_{O4} and the shoulder of D_R belong to the C=C stretching modes of octamers because similar modes are observed in the NMCO states of β' -Et₂Me₂Sb[Pd(dmit)₂]₂ and β' -Cs[Pd(dmit)₂]₂. However, the intensities of four vibrational modes in the QSL state are significantly smaller than those in the NMCO states. The C=C stretching modes belonging to dimers (= B_{IR}, C_{IR}, A_R, and D_R) are also observed at 5 K. These results indicate that dimers, tetramers and octamers are frustrated in the QSL state (= lattice frustration). The linewidth of the charge sensitive mode (= B_{IR}) is significantly larger than those in the AF states, which indicates inhomogeneous molecular charges. However, any peak separation characteristic of the NMCO states was not observed in B_{IR}. These phenomena are ascribed to the charge frustration between dimers, tetramers and octamers.

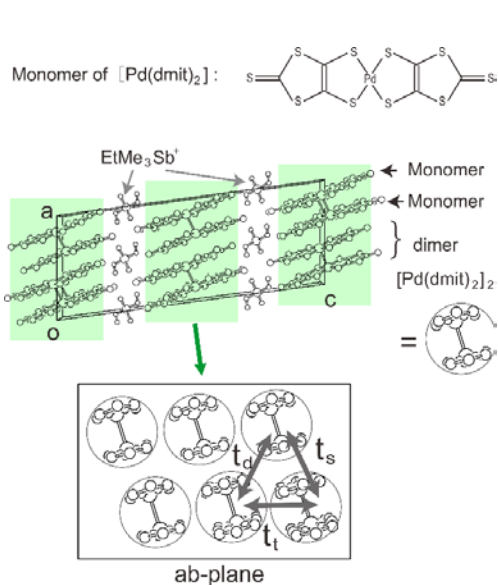


Figure 1: Monomer of [Pd(dmit)₂], crystal structure of β' -EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ viewed along the *b* axis, and two-dimensional triangular lattice consisting of tight dimer.

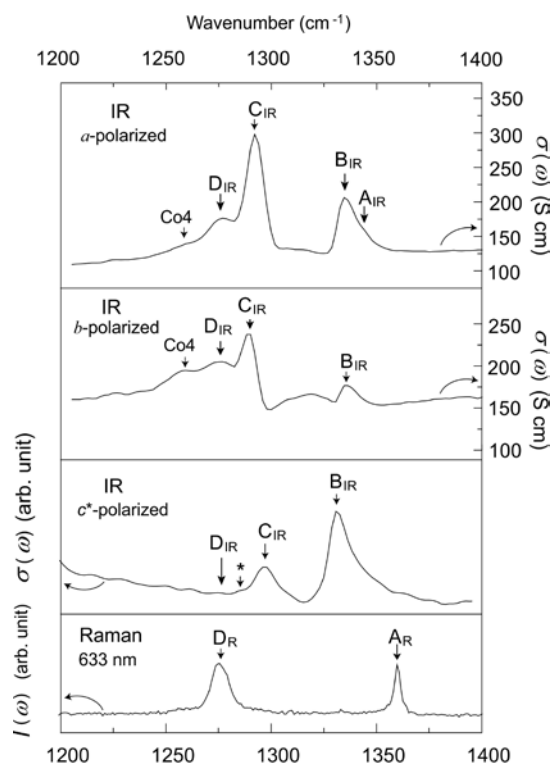


Figure 2: IR-conductivity and Raman spectra in the QSL state of β' -EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ at 5 K.

Figure 3 shows the mechanism of the QSL state in β' -EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂. Due to the strong dimerization, HOMOs and LUMOs in monomers constitute LUMO and HOMO in the dimer, respectively. In the NMCO states where tetramers or octamers are formed, the inter-molecular bond formation cooperates with charge separation. Not only magnetic order as a Mott insulator, but also tetramer and octamer become candidates for the ground state. The QSL state of β' -EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ is ascribed to the frustration between degenerated three states. Due to this mechanism, the QSL state survives even in the non-equilateral triangular lattice. The highest occupied energy levels of these states are lower than that of the isolated dimer. This degenerated states leads to an entropy release. Therefore, the interplay between spin, charge, lattice, and orbital plays a crucial role in the QSL state in β' -EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂.

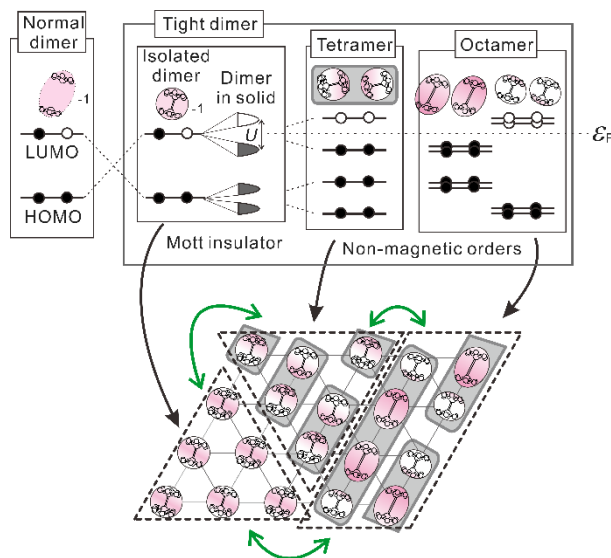


Figure 3: (top) Correlation diagram between energies in normal dimer, tight dimer, tetramer and octamer. (bottom) Schematic view of the triangular lattice consisting of dimers, tetramers and octamers.

References

- [1] T. Yamamoto, *et. al.*, *Sci. Rep.*, **7**, 12930 (2017).

2. Magnetic-Torque Study on Organic Triangular-Lattice Magnets, $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$, Located Near the Phase Boundary between Magnetic Order and Spin Liquid (Isono, Kato; Sugiura, Uji)

A quantum spin liquid (QSL) is an exotic novel ground state in magnetic materials, where electron spins continue to fluctuate even at zero temperature, because of strong quantum fluctuations. As is well known, conventional spin systems generally develop magnetic order such as ferromagnetic and antiferromagnetic (AF) states at low temperatures. However, these states are destabilized by a competing interaction (spin frustration), for instance, antiferromagnetically-coupled spins on a triangular lattice cannot satisfy the antiparallel pairing on all bonds, as shown in the inset of Fig. 1a. Organic triangular-lattice antiferromagnets, $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$, were first synthesized in Kato Lab. A characteristic feature of these materials is that a degree of frustration (an anisotropy of a triangular lattice, t'/t) can be precisely controlled by chemical substitution of a cation X^+ . This feature allows us to study an exotic QSL state in a systematic phase diagram; as shown in Fig. 1a, as t'/t is increased, the AF state is gradually suppressed, and the QSL state appears in $X = \text{EtMe}_3\text{Sb}$ [1]. An important question here is how the AF order is disappeared. Possibly, the strong frustration effect may lead to a novel magnetic state between the AF and QSL states, or if the AF order is continuously suppressed to 0 K, critical phenomena may be observed near the quantum critical point.

Recently, we have performed torque magnetometry on AF materials, $X = \text{Me}_4\text{P}$ ($T_N \sim 40$ K) and Me_4Sb ($T_N \sim 15$ K), and found that the uniaxial AF state is realized below the transition temperature, T_N . In the present study, we have measured the magnetic torque on $X = \text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ and $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{0.65}\text{Sb}_{0.35}$, in which the t'/t values are slightly larger than $X = \text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}$. As the experiments for the two materials give the qualitatively same results, the results for $X = \text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ are shown below. Figure 1b depicts the field-angle dependence of the magnetic torque τ for $X = \text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$. Here, a magnetic field is applied parallel to the crystallographic ac^* plane. At $T = 1.5$ K, τ shows two-fold sinusoidal behavior even in the low-field region. This behavior is also observed in the relatively high-temperature region, where the amplitude of the sinusoidal curve is proportional to the square of magnetic field (Fig. 1d). The similar $\tau \propto H^2 \sin 2\theta$ behavior is observed for the bc^* field rotation, as well. This behavior is a characteristic of conventional paramagnetic states ($\tau \sim \Delta \chi H^2 \sin 2\theta$). For comparison, we present the torque curve at $T = 1.5$ K ($< T_N$) for $X = \text{Me}_4\text{Sb}$ in Fig. 1c. Because of the spin-flop transition, τ exhibits complicated field-angle dependence in the low-field regime. The above results suggest that $X = \text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ is paramagnetic, and the uniaxial AF state is not realized down to $T = 1.5$ K. Torque magnetometry on $X = \text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, having the slightly smaller t'/t value than the present materials is needed in the future.

Figure 1d presents the temperature dependence of τ/H^2 for $X = \text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$. For bc^* field rotation, τ/H^2 is monotonically decreased with decreasing temperature, and becomes nearly temperature-independent below $T \sim 5$ K. This behavior is scaled to the static magnetic susceptibility χ , measured by Ueda et al. The deviation at low temperatures is attributed to impurity spins. On the other hand, for the ac^* field rotation, τ/H^2 shows nearly temperature-independent behavior from $T = 50$ K down to 1.5 K. In case of another organic spin-liquid candidate, $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$, the temperature dependence of τ/H^2 is scaled to $\chi(T)$ for every field rotation, which allows us to discuss χ at very low temperatures, based on the torque data [2]. By contrast, in $X = \text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$, τ/H^2 is not simply scaled to χ . A possible explanation for this is that the temperature variation in the g factor along the principal axis, the stacking direction of $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ columns, may be much different from that along the other principal axes.

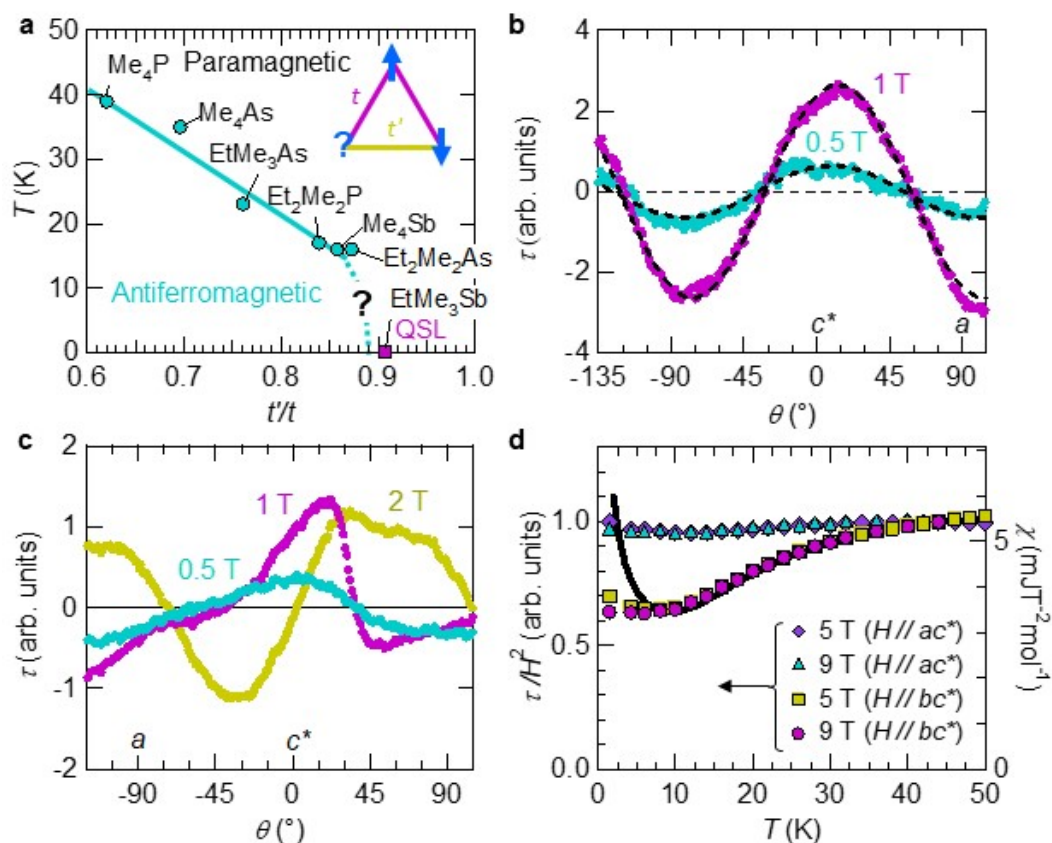


Figure 1: (a) Temperature-frustration (t'/t) phase diagram of $\text{X}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$. (b) Field-angle dependence of the magnetic torque τ in low-field regions for $\text{X} = \text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$. Dashed line represents a sinusoidal fitting curve, $\tau = A \sin 2(\theta + \theta_0)$. (c) Field-angle dependence of the magnetic torque in low-field regions for $\text{X} = \text{Me}_4\text{Sb}$. (d) Temperature dependence of the magnetic torque divided by the square of magnetic field, τ/H^2 , and the magnetic susceptibility, χ . Solid line represents the magnetic susceptibility measured by Ueda et al.

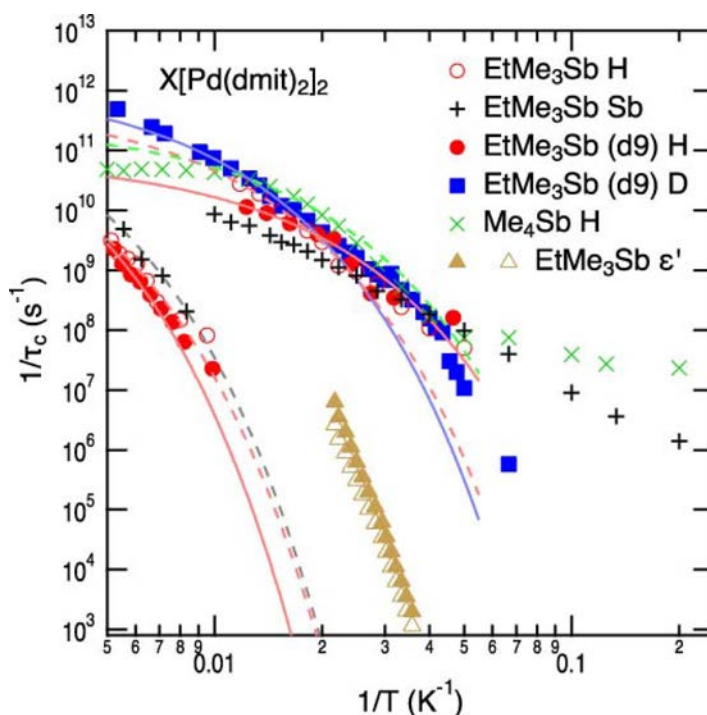
References

- [1] R. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **87**, 355 (2014).
- [2] T. Isono et al., *Nat. Commun.* **7**, 13494 (2016).

3. Algebraic Charge Dynamics in Quantum Spin Liquid (Fujiyama, Kato)

Quantum spin-liquids have attracted considerable attention in condensed matter physics. Geometrical frustration of the antiferromagnetic network in triangular or Kagome lattices is known to prevent classical Néel-type magnetic ordering with two sublattices and stabilize novel magnetic states. It was previously found that the ac responses of the dielectric constants of the molecular-based quantum spin liquids, β' -EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ and κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃, show similar anomalies[1]. 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 for ¹H, ²D, and ¹²¹Sb in the cation of β' -EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂. The nuclear spin-lattice relaxation rates ($1/T_1$) and nuclear spin-spin relaxation rates ($1/T_2$) of the three elements have maxima caused by low-energy electronic fluctuations. We assign the temperature dependent correlation times with activation energies of $\Delta = 2 \times 10^2$ and $= 1.2 \times 10^3$ to the rotations of methyl (CH₃) and ethyl (C₂H₅) groups by comparing $1/T_1$ of ¹H and ²D for pristine and d9-deuterated [C₂H₅(CD₃)₃Sb] crystals. At the Sb site, on the other hand, 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 [2].



Temperature dependent correlation times of the enhanced $1/T_1$ of H, D, and Sb in the cation of a quantum spin liquid, EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ and Me₄Sb[Pd(dmit)₂]₂. Macroscopic characteristic time of the ac conductance is shown as a reference.

References

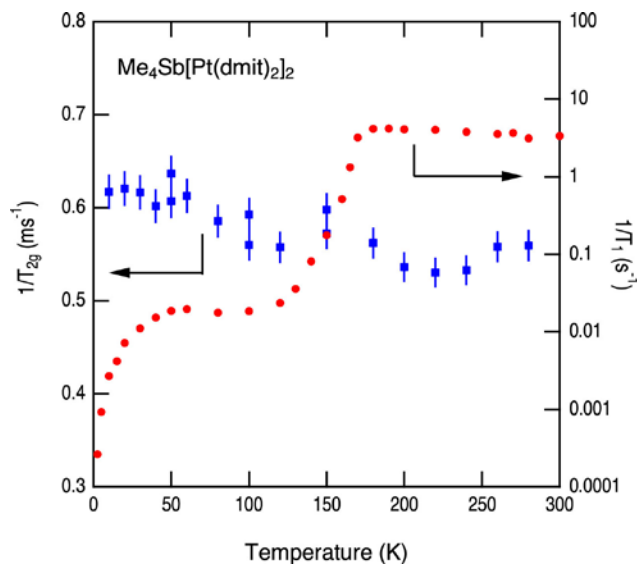
- [1] Majed Abdel-Jawad, Naoya Tajima, Reizo Kato, and Ichiro Terasaki, *Phys. Rev. B* **88**, 075139 (2013).
- [2] Shigeki Fujiyama and Reizo Kato, *Phys. Rev. B* **97**, 035131 (2018).

4. Nuclear Spin-Spin Relaxation of ^{13}C in (Cation)[Pt(dmit) $_2$] $_2$ (Fujiyama, Kato)

Spin-orbit coupling in molecular solids has been recognized to offer minor effect on the electronic properties because molecules are composed of light elements.

A metal complex (Cation)[Pt(dmit) $_2$] $_2$ containing 5d transition metal has an opportunity to study the effect of spin-orbit coupling in molecular solids. This material shows a metal-insulator transition at $T_c = 160 - 200$ K (depending on cations) associated with structural phase transition. Below T_c , the susceptibility becomes much smaller than that above T_c , and the electronic state has been considered as a band insulating state with a charge ordering. Below 50K, however, the $1/T_1$ shows strong temperature dependence. The $1/T_1$ is nearly proportional to temperature showing continuous spin excitation spectra following the Fermi-Dirac statistics.

We measured nuclear spin-spin relaxation rate $1/T_{2G}$ of ^{13}C of $\text{Me}_4\text{Sb}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ to study the real part of the dynamical susceptibility at the lowest frequency with ~ 100 kHz. An assumption that quasi one-dimensional antiferromagnetic network is established below the phase transition temperature would expect the $1/T_{2G}$ scaled with $1/T_1$. The obtained $1/T_{2G}$ is nearly independent of temperature, which shows $1/T_{2G}$ is dominated by direct dipolar interaction of nucleus. No scaling relation between $1/T_{2G}$ and $1/T_1$ is found for the whole temperature range, and no positive indication of an establishing of quasi one-dimensional antiferromagnetic correlation. For $T < 30\text{K}$, where $1/T_1$ follows a Korringa relation, $1/T_{2G}$ continues to enhance upon cooling. This result shows a gapless magnetic excitation in the ground state of this material.



5. Pressure-Induced Metallic State of a Single-Component Molecular Crystal with a Trimer Structure, [Ni(ddt)₂] (ddt = 1,4-dithiin-2,3-dithiolate) (Cui, Kato; Tsumuraya, Hamish, Chloe)

In the development of single-component molecular conductors, metal dithiolene complexes, with a small energy gap between HOMO and LUMO, have formed an important category [1,2]. On the other hand, molecular crystals have a soft lattice, and thus an application of pressure to insulating single-component molecular crystals is very efficient way to discover new single-component molecular metals or superconductors. Indeed, we have modified the four-probe resistivity measurement technique by using a Diamond Anvil Cell (DAC), and successfully found that insulating [Ni(ptdt)₂] (ptdt = propylenedithiotetrathiafulvalenedithiolate) [3], [Cu(dmdt)₂] (dmdt = dimethyltetrathiafulvalenedithiolate) [4], and [Ni(dmit)₂] (dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) [5] turned metallic at 19.4 GPa, 4.7 GPa, and 15.9 GPa, respectively. Recently, we also found the first single-component molecular superconductor based on metal dithiolene complex [Ni(hfddt)₂] (hfddt = bis(trifluoromethyl)tetrathiafulvalenedithiolate) at 8 GPa ($T_c = 5.5$ K) [6]. We have employed density functional theory (DFT) calculations for single-component molecular crystal [Pd(dddt)₂] (dddt=5,6-dihydro-1,4-dithiin-2,3-dithiolate) that exhibits temperature independent resistivity at 12.6 GPa. The result indicates that Dirac cones emerge in [Pd(dddt)₂] under high pressure. [7]. Here, we report the crystal structure and the pressure dependent resistivity of [Ni(ddt)₂] (ddt = 1,4-dithiin-2,3-dithiolate: Fig. 1a) with trimer-based structure.

Black needle-like single crystals of both trimer-based and dimer-based [Ni(ddt)₂] were prepared by I₂ oxidation from an acetone solution containing [(*n*-C₄H₉)₄N][Ni(ddt)₂] and acetic acid for two weeks. It was reported that the unit cell of [(*n*-C₄H₉)₄N][Ni(ddt)₂] contains two crystallographically independent Ni(ddt)₂ molecules and the vinylene moieties were folding out from almost planar Ni(ddt)₂ skeleton with folding angles of 28.2° and 38.2° [8]. In trimer-based structure, one and half Ni(ddt)₂ molecules (A and B) are crystallographically independent. In nonsymmetrical Molecule B, one of the vinylene moieties is slight folding with dihedral angle of 6.1°, whereas the other vinylene moiety was almost planar. Molecular A is symmetric and the vinylene moiety is almost planar. (Figure 1b) Three Ni(ddt)₂ molecular are parallel to each other forming a trimer unit, and neighboring trimer unit are perpendicular to each other to make a checkerboard type arrangement (Figure 1c).

Figure 2 shows the temperature dependence of resistivity under pressure for [Ni(ddt)₂] with the trimer-based structure. The system was semiconducting at ambient pressure, the room temperature conductivity (σ_{rt}) and activation energy (E_a) were 7×10^{-3} S cm⁻¹ and 58 meV, respectively. With increasing pressure, the room temperature resistivity and E_a rapidly decreased. At 8.9 GPa, σ_{rt} increased by four orders of magnitude (11 S cm⁻¹) and the temperature dependence of resistivity was still semiconducting with very small E_a (0.4 meV). The metallic behavior appeared at 11 GPa, and the system remained metallic down to ~ 25 K, then a small upturn of the resistivity was observed. At the lowest temperature (3.9 K), the resistivity was only twice as high as the room temperature value. Above 11 GPa, however, the system turned semiconducting again, and both resistivity and E_a increased with increasing pressure (Figure 3) To understand the electronic state under high pressure, the first-principles DFT calculations were performed. The single crystal structure analysis under high pressure was also performed using synchrotron radiation. Both results show good agreement with resistivity measurement results.

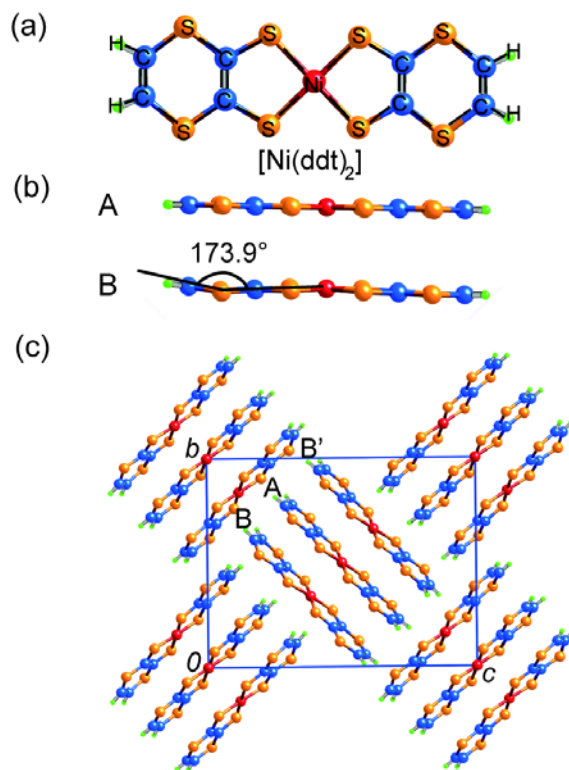


Figure 1: Molecular and crystals structure of trimer structure [Ni(ddt)].

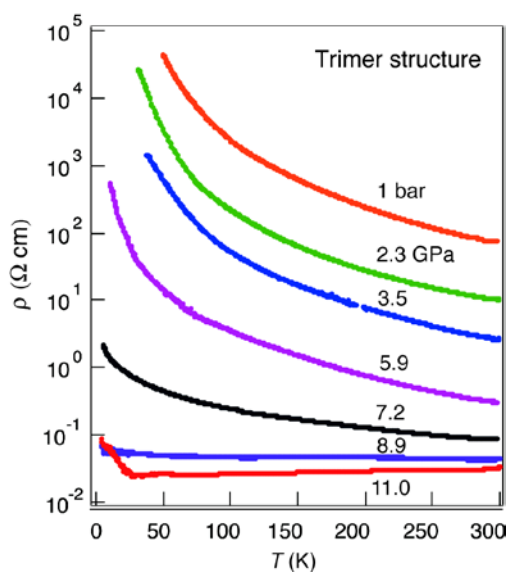


Figure 2: Temperature and pressure (< 11.0 GPa) dependences of the resistivity of [Ni(ddt)₂] with the trimer-based structure.

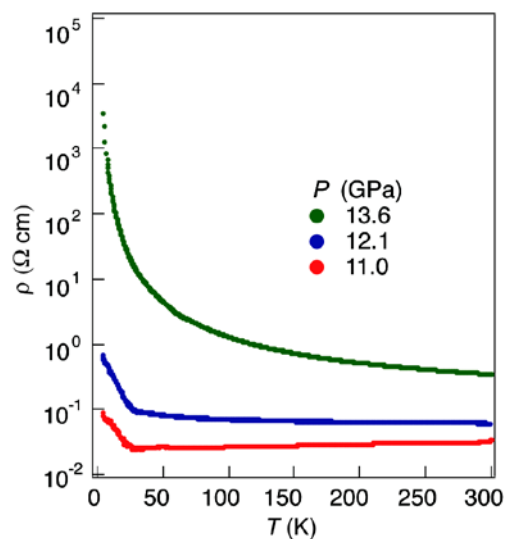


Figure 3: Temperature and pressure (>11.0 GPa) dependences of the resistivity of [Ni(ddt)₂] with the trimer-based structure.

References

- [1] H. Tanaka, Y. Okano, H. Kobayashi, W. Suzuki, A. Kobayashi, *Science*, **291**, 285 (2001).
- [2] W. Suzuki, E. Fujiwara, A. Kobayashi, Y. Fujishiro, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Fujiwara, H. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1486 (2003).
- [3] H. B. Cui, J. S. Brooks, A. Kobayashi, H. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6358 (2009).
- [4] B. Zhou, Y. Idobata, A. Kobayashi, H. B. Cui, R. Kato, R. Takagi, K. Miyagawa, K. Kanoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 12724 (2012).
- [5] H. B. Cui, T. Tsumuraya, T. Miyazaki, Y. Okano, R. Kato, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **24**, 3837 (2014).
- [6] H. B. Cui, H. Kobayashi, S. Ishibashi, M. Sasa, F. Iwase, R. Kato, A. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 7619 (2014).
- [7] R. Kato, H. B. Cui, T. Tsumuraya, T. Miyazaki, Y. Suzumura, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 1770 (2017).
- [8] H. Kim, A. Kobayashi, Y. Sasaki, R. Kato, H. Kobayashi, T. Nakamura, T. Nogami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2559 (1988).

6. Antiferromagnetic Insulating Phase of λ -(BETS)₂FeCl₄ Studied by Electron Spin Resonance (Oshima, Lee, Cui, Kato)

Molecular conductors with finite π - d interaction have attracted considerable interests for the past few decades since the interaction between the itinerant π -electron and localized d -electron yields some intriguing physical phenomena. A molecular conductor λ -(BETS)₂FeCl₄ is one of the such materials which shows interesting physical properties. Although it is well known that this salt shows superconducting state above 17 T when the magnetic field is applied along the conducting plane, [1] the ground state at low temperature is also interesting. Although its high-temperature phase is paramagnetic and metallic (hereafter, PM phase), this salt shows a metal-insulator (MI) transition, and becomes simultaneously antiferromagnetic at $T_{MI}=8.3$ K known as the antiferromagnetic insulating (AFI) phase. The origin of the antiferromagnetic state, whether the d -electrons or the π -electrons trigger the antiferromagnetic state, has been discussed for a long time. However, recent specific heat measurements revealed that the broad excess specific heat observed below T_{MI} can be fit with the Schottky peak in which the energy level of Fe³⁺ ($S=5/2$) is split into six levels by an internal field of 4 T. Therefore, it is now considered that only π -electrons become antiferromagnetic (inducing an internal field of 4 T), and the d -electrons of Fe³⁺ remain paramagnetic. [2] However, previous ESR studies did not observe electron paramagnetic resonance (EPR) in the AFI phase, and only antiferromagnetic resonance (AFMR) was reported. [3-5] To resolve these issues, we are performing ESR measurements with λ -(BETS)₂FeCl₄, and studying its angular and temperature dependences in detail.

Last fiscal year, we studied EPR of λ -(BETS)₂FeCl₄ in the PM phase, and reported that the angular dependence has some characteristic feature owing to the strong π - d interaction. Moreover, we proposed a method to find the antiferromagnetic easy-axis from the angular dependence of EPR. This fiscal year, we applied the magnetic field along the easy-axis by using this method, and studied the AFMR in detail.

Figure 1 shows the temperature dependence of ESR spectra for B //easy-axis. Two absorption lines were observed for this direction. While the ESR absorption line observed at higher magnetic field is temperature independent, the absorption line for lower magnetic field shifts as the temperature increases, then, merges with the EPR line around T_{MI} . The resonance field for the higher ESR absorption line is observed around 1150 mT, which corresponds to the spin-flop field observed in magnetic torque measurements [6]. Hence, from its characteristic behavior, the higher and lower ESR absorption lines are attributed to the spin-flop resonance and easy-axis mode of AFMR, respectively. It is noteworthy that the spin-flop resonance is observed up to 11 K, which is higher than the MI transition temperature, $T_{MI}=8.3$ K. Although the antiferromagnetic long-range order and the MI transition are considered to occur simultaneously, our result suggests that the magnetic transition occurs above T_{MI} in the PM phase. Note that the spin-flop resonance above T_{MI} is very small, hence, it is considered that the antiferromagnetic state above T_{MI} is only partial.

Since AFMR was observed in the PM phase, we verified whether EPR can be observed in the AFI phase or not. The integrated intensities of AFMR and EPR are presented in Fig. 2. The magnetic field is applied parallel to the easy-axis and the integrated intensity of AFMR was taken from the spin-flop resonance. AFMR was observed below 11 K, and its intensity gradually increased with decreasing temperature. On the other hand, EPR's integrated intensity showed a Curie-like behavior in the high temperature region, and started to decrease below 12 K. Below T_{MI} , EPR absorption line was still observed and vanished below 6 K. This suggests that the paramagnetic and antiferromagnetic states coexist at the boundary between the PM and AFI phases. Such coexistence of two magnetic states around T_{MI} was also reported from the Mössbauer measurement [7].

It was considered that the antiferromagnetic long-range order of λ -(BETS)₂FeCl₄ is a first order transition. However, our results suggest a second-order like transition where a slow transition from paramagnetic to antiferromagnetic state is observed. Moreover, the integrated intensity of AFMR only showed a gradual increase with decreasing temperature, and no drastic change was observed around T_{MI} . This result is quite surprising since there is a clear divergence of the specific heat at T_{MI} , and this discrepancy needs to be explained. We are planning to study the sample dependence and the cooling dependence of the integrated intensity.

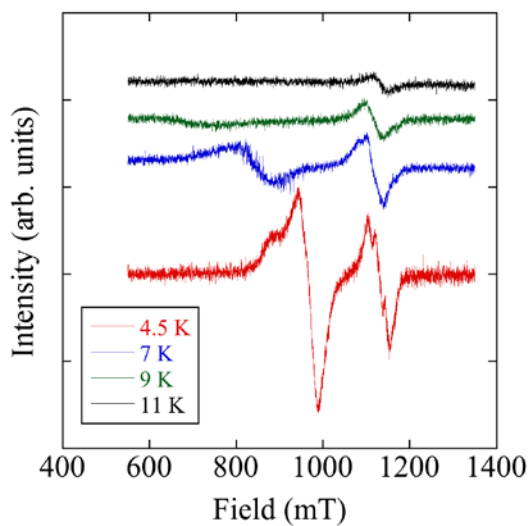


Figure 1: Temperature dependence of AFMR spectra.

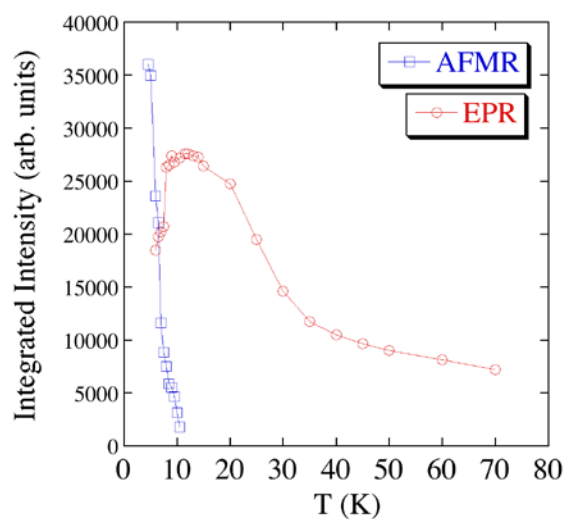


Figure 2: Temperature dependence of AFMR and EPR integrated intensity.

References

- [1] S. Uji *et al.*, *Nature* **410**, 908 (2001).
- [2] H. Akiba *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 033601 (2009).
- [3] L. Brossard *et al.*, *Eur. Phys. B* **1**, 439 (1998).
- [4] T. Suzuki *et al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 020408(R) (2003).
- [5] I. Rutel *et al.*, *Phys. Rev. B* **68**, 144435 (2003).
- [6] T. Sakaki *et al.*, *Synth. Met.* **120**, 759 (2001).
- [7] J. C. Waerenborgh *et al.* *Phys. Rev. B* **81**, 060413 (2010).

7. Electron-Hole Symmetry in Molecular Massless Dirac Electron Systems (Kawasugi, Kato; Tajima, Suda, Yamamoto)

Since the discovery of graphene, condensed matter physics based on massless Dirac particles has attracted considerable attention. Linear energy dispersion structures have led to such the novel phenomena as the half integer quantum Hall effect and the Klein tunneling effect. Recently, a number of materials with massless Dirac particles have been discovered, resulting in the rapid development of the physics of Dirac fermion systems. Among them, we have discovered the massless Dirac electron system next to the charge ordered insulating phase in the temperature-pressure phase diagram of an organic conductor α -(BEDT-TTF)₂I₃. Thus, this system provides a testing ground for the investigation of physical phenomena in strongly correlated Dirac particles. According to Elias, the Dirac cones were reshaped by the effects of the Coulomb interaction [1]. The reshaped Dirac cones by the Coulomb interaction were reexamined in α -(BEDT-TTF)₂I₃ under the high pressure approximately 2.3 GPa by Hirata [2].

Is the electron-hole symmetry of the strongly correlated Dirac electron system maintained? To address this question, thin crystals which holes or electrons were injected by the contact electrification were prepared so that the quantum transport phenomena were investigated [3]. The Fermi velocities v_F^e and v_F^h of upper and lower Dirac cones were examined from the detection of the Shubnikov-de Haas oscillations. The ratio v_F^e/v_F^h is estimated to be approximately 1.3. This is the electron-hole symmetry of this system.

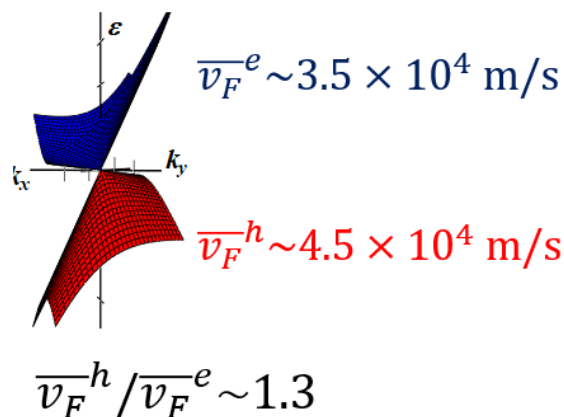


Figure 1: Dirac cone symmetry in α -(BEDT-TTF)₂I₃.

References

- [1] D. C. Elias, R. V. Gorbachev, A. S. Mayorov, S. V. Morozov, A. A. Zhukov, P. Blake, L. A. Ponomarenko, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, F. Guinea and A. K. Geim, *Nature Phys.* **7**, 701 (2011).
- [2] M. Hirata, K. Ishikawa, K. Miyagawa, M. Tamura, C. Berthier, D. Basko, A. Kobayashi, G. Matsuno and K. Kanoda, *Nature Comm.*, **7**, 12666 (2016).
- [3] N. Tajima, T. Yamauchi, T. Yamaguchi, M. Suda, Y. Kawasugi, H. M. Yamamoto, R. Kato, Y. Nishio, and K. Kajita, *Phys. Rev. B*, **88**, 075315 (2013).

Principal Investigator

加藤 礼三 Reizo Kato

Research Staff

藤山 茂樹 Shigeki Fujiyama
大島 勇吾 Yugo Oshima
崔 亨波 Cui Hengbo
川相 義高 Yoshitaka Kawasugi
磯野 貴之 Takayuki Isono

Students

李 泰勳 Taehoon Lee
金 星賢 Sunghyun Kim
田島 聖士 Satoshi Tajima

Assistant

倉片 由紀子 Yukiko Kurakata

Visiting Members

山本 浩史 Hiroshi Yamamoto
田嶋 尚也 Naoya Tajima
山本 貴 Takashi Yamamoto
久保 和也 Kazuya Kubo
須田 理行 Masayuki Suda
野村 光城 Mitsushiro Nomura
上田 康平 Kouhei Ueda
圓谷 貴夫 Takao Tsumuraya