

【領域番号】 2009

【領域略称名】 新分子物質科学

【領域代表者（所属）】 鹿野田一司（東京大学工学系研究科・教授）

A01：分子配列自由度を利用した新規電子相の開拓

【設定目的】 本新学術領域研究は、物性科学を担う様々な物質群の中で分子性物質が持つ特徴である分子の自由度を利用することで物質科学の新しい展開を図るものであるが、研究項目A01では、分子配列が物性を支配する重要なパラメータであるとの認識のもと、分子配列自由度を化学圧力及び物理圧力を駆使して制御することにより、強相関物性科学、半導体物性科学、及び誘電物性科学に関わる問題に実験的及び理論的に挑むとともに、新しい電子相の開拓を目指した。

【成果および達成度】 加圧下の分子性導体 α -(ET)₂I₃で発見された有効質量ゼロのDirac電子系の物理学をどう発展させるかがA01班の重要な課題の一つであった。A01計画班と公募班の半数を超える7グループがこのテーマに取り組んだ結果、Dirac電子系発現のためのバンドパラメータ条件の導出、Dirac電子系の新規な強相関効果（通常とは逆の状態密度の減少）の発見、巨大ネルンスト効果の観測、さらに強磁場下においては、ランダウゼロモード準位と強磁性量子ホール状態の検証、新しい電子相の提唱とその端緒となる核磁気共鳴信号分裂の観測、ヘリカル端電流発現の実験的な示唆など、実験、理論共に予想だにできなかった多くの知見が得られ、強相関Dirac電子系の物理学が当初の想定を遥かに越える広がりを持って進展した。

モット転移の実験研究は、従来、加圧によって電子相関の強さを制御することで行われてきたが、本研究の狙いは、格子の幾何学的フラストレーションというもう一つの自由度がこの転移に与える影響を明らかにすることにあつた。フラストレーションの度合いが異なる物質について研究を行い、反強磁性絶縁体とスピン液体では低温の金属絶縁体転移に質的な違いがあることが予想通り検証された。さらに、公募班が中心となり、電子相関効果で起こるモット転移と乱れによる波動関数の干渉で起こる電子の局在化との協奏/競合を実証することにも成功し、モット物理学が分子配列の幾何学と乱れを新たな自由度に取り込んで大きく進展した。三角格子を有するモット絶縁体に発現するスピン液体については、その磁性、熱力学的性質が詳細に調べられる一方で、誘電異常や赤外吸収が観測され、モット転移近傍で起こるスピン液体の発現機構に電荷自由の関与を示唆する予想外の研究の展開が見られた。

誘電物性に関連しても、擬1次元系におけるアニオンの双極子モーメントと伝導電子の相互作用や、中性-イオン性転移に伴う新規な誘電相の磁性が明らかになり、ほぼ計画通りに研究が進んだ。また、A01班のキーワード"圧力"に関して、特に公募班を中心に挑戦的な実験（加圧環境下での電解結晶成長、加圧下での走査型トンネル顕微鏡による電子相の観察、微小結晶の加圧下比熱測定）が果敢に試みられ、困難な目標に向かって着実な進展があつた。

A02：分子軌道設計による新規電子相の開拓

【設定目的】 本研究では分子の軌道の環境の変化に対する高い感受性を利用して、以下のような伝導性、磁性、誘電性にわたる広い領域におよぶ、従来の電子相研究とは趣を異にする物質研究をめざし、物質開発、理論計算、電子密度精密解析の3つのグループが連携し分子軌道設計による新規電子相の開拓を目指した。

【成果および達成度】 単一成分系分子クロコン酸では、 π 電子系と陽子移動が結合して強誘電性を室温で発揮でき、自発分極値として有機系で最高かつ無機材料BaTiO₃に迫る性能を得た。また優れた性能や斬新な動作機構をもつ有機強誘電体が次々と開発された結果、「有機系では強誘電体が稀で実現

困難」という従来の認識は180度転換できた。更に分子の振動運動の自由度が引き金となり出現した無機物を超える巨大な誘電率($\epsilon > 10^5$)を持つ分子性リラクサーの実現、モット絶縁体である金属錯体が「絶対零度まで凍らないスピンの液体」量子スピン液体であることの発見、従来の分子性伝導体では不可能と思われていた強い π - d 相互作用に基づく分子性Kondo系の発見がなされた。当初の計画を越えた成果が得られている。これらの物質開拓を第一原理計算による電子状態や物性予測の計算と放射光と遺伝子アルゴリズムによる大容量の観測データ処理による精密電子密度解析が支え本研究は順調に進展したと考えられる。本研究を通して、物性発現の最も基本となる分子間の相互作用が、分子内部の自由度によって整理され、第一原理計算に基づく電子状態の解明と精密解析による実験的なデータを直接比較することが出来るようになってきたことの意義は大きい。

A03：スピン自由度を利用した電子相制御

[設定目的] 分子の内部自由度の中で、Feなどの局在3d電子(または局在 π 電子)のスピン自由度を持つ有機導体に注目し、局在磁気モーメントの向きを静的外場や電子スピン共鳴などの手法で変化させ、 π - d 相互作用を通して、 π 電子相を積極的制御することを目的とした。

[成果および達成度] 典型的な π - d である λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄では、平面型のBETS分子は ac 面内に積層し伝導層を形成し、アニオン分子FeCl₄はBETS層の間に配置して絶縁層を形成する。Fe³⁺は高スピン($S=5/2$)状態にあり、 π - d 相互作用を通して、伝導 π 電子相はFe3dスピンの作る大きな内部磁場を見る。3dスピンの電子スピン共鳴を起こすことで、この内部磁場はかく乱される。その結果、本物質で出現する磁場誘起超伝導相が抑制されることを発見した。また、鉄フタロシアニン伝導体TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂において、特異な非線形伝導と π - d 相互作用が引き起こす、4桁にもおよぶ巨大磁気抵抗効果を発見した。またこの π - d 相互作用の発現機構について理論的に調べ、その微視的機構を解明した。これらの研究成果は、本研究目的に合致したものであり、期間内に十分な成果を上げたと言える。

A04：光による電子相制御

[設定目的] テラヘルツから真空紫外域にわたる広い帯域の超短パルス光を積極的に利用し、分子性固体の電子相制御と電子・分子ダイナミクスの検出を行う。具体的には、高時間分解能ポンププローブ分光、時間分解テラヘルツ分光、レーザー光電子分光測定系を新規に構築し、分子性固体の光応答検出の手法として最適化する。それを用いて、電子系と分子自由度との相互作用に基づく集団光応答を検出するとともに、その機構を解明する。更に、物質の最適化によって超高速かつ高効率の光誘起相転移とそれに伴う物性制御を実現する。光電子分光については、バンド構造、フェルミ面の直接観測を目指す。

[成果および達成度] 時間分解能15~20フェムト秒の高時間分解能ポンププローブ分光測定系を構築した。それを用いて、交互積層型分子結晶TTF-CAの光誘起中性-イオン性転移が、電子的過程による中性からイオン性への転換と、それに引き続いて起こる分子変形・分子変位及び電荷分布の再構成によって生じることを明らかにした。また、電荷秩序相にある α -(BEDT-TTF)₂I₃の光誘起金属化が、電荷秩序状態にある電荷のコヒーレントな振動と、その電荷の振動と分子内振動との相互作用を通して進行することを見出した。新規光誘起相転移に関しては、時間分解テラヘルツ分光を用いて、(TMTSF)₂PF₆の光励起によるスピン密度波(SDW)融解現象を見出した。そのダイナミクスは、テラヘルツ領域にあるSDWギャップの検出によって直接観測した。更に、当初計画にはなかった研究として高強度テラヘルツ電場パルスによる強誘電分極の高速・高効率制御に初めて成功した。光電子分光に関しては、真空紫外レーザー光源を用いた角度分解光電子分光の手法を確立し、擬二次元導体(BEDT-TTF)₃Br(pBIB)のバンド構造やフェルミ面の直接観測を実現した。結果を解析し、バンド構造とフェルミ液体状態を特徴づ

ける準粒子特性を明らかにした。これらの成果は、Phys. Rev. Lett. 誌(5報)、Nature Phys. 誌(1報)、Nature commun. 誌(1報)を含む主要国際誌にて多数公表した。以上のように、最先端のレーザー分光法を分子性固体に適用し、それらの手法でしか成し得ることができない超高速の電子応答と分子ダイナミクスの検出、新規光誘起相転移の実現、及び、電子構造の精密検出に成功した。これらを踏まえ、当初の計画を上回る成果が得られたと考えている。

A05(a)：新しい電子機能を目指した分子内自由度の開発

[設定目的] π 共役電子系を持つ分子を用いて、電子機能性を持つ新規な物質を開拓する事を目的とした。温度、磁場、圧力、光照射等の外場変化に敏感に応答し、その電子物性に大きな変化を起こす機能性物質を主たる開拓対象とし、外場応答の解析・機構解明も目的とした。

[成果および達成度] 多重不安定性を持つ(EDO-TTF)₂PF₆の相転移の制御と解析を行った。EDO-TTFの一部をそのメチル誘導体で置換した混晶を作製し、多重不安定性要因の部分的抑制に成功した。また、この物質が示す光誘起相転移について、分光学的な実験と電子線回折により、電子状態と結晶構造の経時変化をサブピコ秒の時間分解能で決定した。また、EDO-TTFにふたつのメチル基を導入したDMEDO-TTFを用いて(DMEDO-TTF)₂XF₆ (X = P, As, Sb)を得た。これらが陰イオンの変位と連動してドナー配列が際立った変化を起こす金属-金属転移を起こす事を見出した。(DIETSe)₂FeX₄ (X = Cl, Br)を検討し、磁場印加後ゼロ磁場に戻しても磁気抵抗が消失しないスピントロポロジー現象を見出した。比較的大きな π 共役系を持つ分子として、一連のテトラチアペンタレン(TTP)誘導体を合成し、その陽イオンラジカル塩の構造と物性に対する置換基や π 共役系の化学修飾による効果を検討し、分子内で電荷不均化を起こす物質を得た。さらに、純粋有機物としては世界で第3番目となる超伝導体を得た。光応答部位を持つTTF誘導体を合成し、光伝導性を観測するのみならず、A03班と共同して光励起後の電子状態の変化を解析した。また、光応答部位の窒素原子を利用した遷移金属との配位錯体も開拓した。6つのベンゼン核を正三角形に縮合した共役系に3つのカルボニル基、さらにアルキル基などの置換基を導入した中性ラジカル種、TOT誘導体を開拓した。嵩の小さな置換基を持つ場合でも、室温・大気下で安定に中性ラジカルとして存在し得る化学種が得られた。これらの成果は、研究目的に合致したものであり、期間内に十分な成果を上げたと言える。

A05(b)：新しい電子機能を目指した分子間相互作用の制御

[設定目標] 電子物性創出の根幹をなす物質開発の中で、本課題は、多彩な分子間相互作用に注目し、ファンデルワールス力、水素結合、配位結合などの化学結合制御と、温度、圧力、電場、磁場、光等の外場制御により、従来では見られない電子機能性を有した物質開発および機能性開拓を目的としている。

[成果および達成度] 前者の化学結合制御では、強い水素結合と伝導電子がカップルした新しいモット絶縁体を開発し、50mKまで磁気秩序化しないギャップレスの量子スピン液体であること、またその類塩体は、対称性の良い水素結合を生かして、単ユニット純有機物としては大変珍しい金属状態を示すことを見出した。また、分子の化学修飾で分子間相互作用、ひいては強相関パラメータを制御し、ダイマーモット相と電荷秩序相が競合する系を見出した。たとえば、 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆は温度変化で、 β -(BDA-TTF)₂I₃は圧力印加でダイマーモット相から電荷秩序相へ変化し、更なる圧力で超伝導相が出現すること、また従来のスピン揺らぎでなく、他にも β -(DODHT)₂MF₆も含めて電荷揺らぎが関係した超伝導であることを見出した。系統的に開発された超伝導体について、第一原理計算により微視的有効モデルを構築し、機構解明を行った。後者の外場制御については、電場印加で、準安定状態を作り出し、また電荷秩序がスライディングして直流-交流発振する系を発見した。このように、化

学結合制御および外場制御で、分子間相互作用の自由度を十分に生かした物質開発、および機能性開拓ができ、当初の目標を十分に超える成果を得ることができた。また公募班では、多彩な分子内外自由度を利用した新規機能分子性物質が開発され、着実に成果を上げた。