

# 物性研だより

第39卷  
第2号

1999年7月

## 目 次

「物性研を離れて」	高増 正	1
「物性研に着任して」	木下豊彦	3
「研究室だより」	上田和夫	5
物性研究所短期研究会報告		
○ 「強相関電子系としての分子性伝導体」		10
世話人	田島裕之, 斎藤軍治, 小林速男, 薬師久彌, 鹿野田一司,	
三谷洋興, 永長直人		
物性研究所談話会		76
物性研ニュース		
○ 安岡前所長英国アン王女より名誉賞受賞		79
○ 人事異動		82
○ テクニカル・レポート 新刊リスト		83
編集後記		

東京大学物性研究所

ISSN 0385-9843

## 物性研を離れて

金属材料技術研究所 高 増 正

6年半お世話になった物性研を離れて、科学技術庁金属材料技術研究所に移ってから早3年が経ちました。物性研での研究生活は、私にとって多面にわたって有益なものであり、三浦先生をはじめとする多くの方々から様々なことを学ばせて頂きました。遅れ馳せながらこの場を借りてお礼を申し上げます。

さて、物性研で強磁場施設を用いた研究や開発を行って来た私の現在の仕事は、定常強磁場を中心とした強磁場施設での研究開発であり、いわば同じ“業界”内の転勤のようなものであります。金属材料研究所の強磁場施設には、最高磁場36Tのハイブリッドマグネットをはじめ、水冷銅マグネット、各種超伝導マグネットおよびパルスマグネットがあり、これらを用いた材料研究、物性研究が行われています。私の所属する機能特性研究部は、強磁場を利用した電子物性研究を行う内部ユーザーグループとして各種の実験研究を行う一方、共同利用施設としての強磁場施設の窓口として、外部ユーザーが利用するための測定機器の整備と開発を行っています。施設が共同利用、共同研究に対して門戸を開放してからまだ日が浅いため研究成果はまだ限定されますが、磁化測定、輸送現象、光学測定といった基本的な物性測定が行えるようになっています。また、金属材料技術研究所の特色は材料研究にもあり、磁性材料の評価や実用超伝導線材の開発評価にも強磁場施設が利用されています。私自身の仕事も、物性研の時と連続性を持って行えており、研究開発の経験もほぼ全てを活かすことのできる状況にあります。

仕事の内容が非常に似通っている一方で、その研究環境は大学と国立研究所という組織の違いを反映して随分なっているように感じています。金属材料技術研究所に異動して直面した違いのひとつに“研究の有効質量”的の違いがあります。研究者個人が研究活動をするとき、有形無形の手続きが必要となります。それは、研究費の申請や物品の購入、共同研究者との打ち合せといったすべての事柄を含みます。こうした手続きが簡便であれば、研究者は動きやすい、研究がしやすいと感じることができます。物性研では、多くの手続きをかなり簡便に行うことができたと思っています。これは、過去の経緯から勝ち取られた自治や事務官の努力により研究者をサポートする体制ができているためでしょう。一方、国立研究所では、研究者が厳密な手続きを要求されることが大学に比べ数多く、その分、一つ一つの研究活動が重くなっているように感じられるのです。もちろん、その分研究費が豊富である等のメリットも多く、現状の選択肢の中でどちらが良いと即断することはできません。しかしながら、真に研究だけの効率を考える限り、“研究の有効質量”は小さいに越

したことはありません。こうした研究環境の変化は、これまであまり真剣に考えたことのない私に、良い研究環境を得るにはどうすべきかを考えさせる契機となりました。もちろん、すぐに答えのできるような問題ではありませんが、学生、post-docを含めた研究者一人一人が真剣に考えなければならぬ問題であることを感じています。

最後に宣伝をさせていただきます。金属材料技術研究所強磁場施設では、定常強磁場の共同利用、共同研究を募集しています。物性研究者には、まだなじみの薄い研究施設かもしれませんが、少しずつ研究体制も整ってきつつありますのでお気軽にお問い合わせください。

## 「物性研に着任して」

附属軌道放射物性研究施設 木下 豊彦

平成10年11月1日付けで附属軌道放射物性研究施設（SOR施設）に着任いたしました。よろしくお願いいたします。本来でしたら3月号に執筆された廣井先生よりも早い着任でしたので、この原稿も早々に書かなければならなかつたはずでしたが、あとで述べますように職務がらほとんど六本木のキャンパスにいることは少なく、今日まで御挨拶がおくれましたことをおわび申し上げます。

物性研究所にお世話になるのは4年ぶりになります。昭和63年の4月から平成6年の9月まで、附属軌道放射物性研究施設の助手として勤務しており、いわば出戻りです。前任地は岡崎国立共同研究機構の分子科学研究所極端紫外光実験施設(UVSOR)で、東北大学の大学院を修了して以来、もっぱら放射光施設のスタッフとして全国共同利用のお世話と、放射光を使った分光研究を生業としております。自分自身では角度分解やスピニン分解をした光電子分光実験によって、固体や、表面の電子状態を研究することを専門としており、最近では位置分解能もか兼ね合わせた電子顕微鏡実験を行っています。

さて、先程ほとんど六本木キャンパスにいることはないと書きましたが、それは、我々が仕事をする場である、放射光の施設が六本木キャンパスにはないためです。11月から3月までは併任の続いているUVSORで仕事をしておりますし、現在は茨城県つくば市にある分室勤務となり、そちらにいる時間が圧倒的に長くなっています。

日本は世界の中でも放射光施設を数多く保有する国一つですが、皆様御存じのとおり、田無キャンパスにおいて長らく物性研究所保有の全国共同利用施設として活躍してきたSORリングが先頃そのシャットダウンを迎えました。私が助手をしていた当時より、石井前施設長を中心にSORリングの次に来る施設を何とかしようと皆ががんばっていましたが、そのうちの一つとして建設したのがつくば市の物質構造科学研究所のフォトンファクトリーの中にある3本のビームラインBL18A, 19A, 19Bです。昭和62年の予算で建設が始まり、今は順調に光電子分光、軟X線発光分光等のデータを出しています。構内の片隅にはプレハブが立ち、多くのユーザーが研究をし、また学生さんがD論、M論のデータを出して巣立っていっております。しかしながら、それらのビームラインも当初の予算措置のあと10年が経過して、維持費が大幅に減額される事態になっています。あと数年後には維持費がゼロということにもなるでしょう。10年前には最先端の装置を立ち上げるんだという意気込みで働いておりましたが、今後はそれらの装置を、いかに生きのばさせるか、どうやってActivityを維持するか、ということに頭を悩ませることになると思います。

そうした施設にあえて戻ってきたのは、現在東京大学を挙げての計画になっている「高輝度光源=VSX」計画を実現させるメンバーの一人となって働くためです。この計画の詳しい推移については、先頃（3月号）の安岡前所長の詳しい離任のあいさつにも書かれておりますし、神谷施設長

以下、高輝度光源計画の推進メンバーがいろいろなところで報告をしておりますので省かせていただきます。

物性研究所の柏移転が順調に進む中、SORだけが取り残されていくことは是が非でも避けたいところです。私にしても、せっかく4年在籍して、データが出始めた分子研のポストを捨てて出てきたわけですので、背水の陣だと思っています。

六本木で私の隣の部屋におられる福山新所長は大変精力的に動いてくださっており、非常に心強い限りです。10年前、つくば分室を建設した時以上に希望に満ちて仕事ができる日も近いと信じて努力する所存ですので、この拙文を読んでくださった皆様方からも、大きなサポートをお願いしたいと思います。

というわけで、物性研に在職して以来、実は7年目に入っておりますが、あまり六本木のことを知らないまま、六本木最後の日を迎てしまいそうです。ときどきは六本木にも顔をだしますので、その際にはぜひよろしくお願ひします。又、つくばのビームラインでやってみたい実験がありましたら御相談をいただければ幸いです。

## 「研究室だより」

物性理論研究部門 上田研究室

上田和夫

私が物性研に着任したのは平成6年4月ですから、ついこの間「物性研に着任して」を書いたところだと思っていたのですが、もう丸5年が経過し「研究室だより」を書く時期が来てしましました。この分では、気がつかないうちに「物性研を離れて」を依頼されるような時を迎えててしまうのではないかと不安がよぎります。なにはともあれ、小稿は「研究室だより」ですから、これまで私の研究室で行なわれた研究をなるべく客観的に、科学的スタイルを離れずに書きたいと思います。

### 1. 近藤格子模型の研究

重い電子系の理論的研究は、良く知られているように、1980年台の半ばに一つのピークを迎えた。スレーブボゾンの平均場理論、グツツヴィラー型の変分理論、 $1/N$ 展開、フェルミ液体論などが相次いで登場し、重い準粒子の記述に一応の成功を収めます。しかし、重い電子の超伝導、量子揺らぎの顕著な磁気秩序などを議論するには、もう少し精密な理論が必要なことを誰しも感じていたと言えます。

我々は、近藤格子模型や、周期的アンダーソン模型の種々の極限を調べ、また計算物理的手法も併用することによってその方向を模索し始めました。現在京大基研のManfred Sigrist氏、同じく筑波大物質工学系の常次宏一氏、また同じく神戸大理学部の西野友年氏の参加を得て研究が進展し、一次元近藤格子模型の基底状態相図を決定し、各相の特徴も次第に明らかになってきました。一次元では三つの相があることが明らかになりました。ハーフフィリングの所は、交換相互作用の大きさによらず励起にギャップがあるスピニ液体相で、近藤絶縁体の一次元版になっています。弱結合領域からハーフフィリングの極限にかけては、常磁性金属相が広がっています。低密度極限から強結合極限にかけて金属強磁性相が広がっているのは予想外のことでの、多体系の精妙さを感じさせることでした。

物性研に着任してすぐ、東京理科大学理学部物理石井研究室の柴田尚和君がこの問題の研究に加わってくれました。最初厳密対角化などを使っていくつかの仕事をした後、西野氏の協力を得て密度行列繰り込み群を用いた一次元近藤格子模型の研究を始めました。最初に手掛けた問題は、ハーフフィリングのスピニ液体相のスピニギャップと電荷ギャップの問題でした。厳密対角化では10サイトが扱える最大のサイト数ですから、数十サイトまで容易に扱える密度行列繰り込み群は有力でスピニギャップと電荷ギャップを弱結合領域まで決定することができました。密度行列繰り込み群の本格的応用は、その性質があまり良く分かっていなかった常磁性金属相を対象とし

ました。有限系の両端から誘起されるフリーデル振動の周期を調べることにより、一次元近藤格子模型のフェルミ面が、伝導電子と局在スピンを合わせた密度で決まっている大きなフェルミ面であることがはっきりしました。また、この常磁性相のラッティンジャー液体としての性質も明らかにすることことができました。

これで、一次元近藤格子模型の基底状態の基本的性質はすべて分かったことになります。この時点までの研究成果をまとめた総合報告を常次、Sigrist両氏と共にReview of Modern Physicsに書きました。

密度行列繰り込み群で有限温度の性質を議論しようとするアイディアは、密度行列繰り込み群の開発当初からあり、現にいくつかの試みもありましたが余り成功したとはいえない状態でした。量子転送行列の最大固有値を密度行列繰り込み群によって求め、バルクの系の熱力学量を求める有限温度DMRGがWang氏と柴田君によってほぼ同時に完成します。いずれもテストケースとしてXXZスピン系を最初の対象としました。柴田君は、本格的応用の対象として、再び近藤格子のスピン液体相を選び、帯磁率、電荷感受率、比熱の温度依存性を明らかにしました。さらに、有限温度DMRGでは動的相関関数を温度の関数として求めることができます。当時COE研究員として研究室にいた武藤君と協力して最大エントロピー法と組み合わせることによって、一次元近藤絶縁体のギャップが温度の低下とともに形成されていく様子をつぶさに調べることができました。これで、一次元量子多体系の動的相関関数の有限温度における計算手法が確立されたことになります。

DMRGを用いた一次元近藤格子模型の研究については、柴田君と共にJournal of Physics: Condensed Matterのレビューとして総合報告をまとめました。柴田君は、平成10年度の4月から筑波大学に移り、常次氏と一緒に一次元近藤格子の常磁性金属相の有限温度における性質の研究を続けており、さらなる成果が期待されます。

## 2. 量子スピン系の秩序無秩序転移

1995年4月助手の紺谷氏が着任し、外国人特別研究員のMike Zhitomirsky氏がつくばから東京に住所を移し、物性研における本格的な研究を始めたころ、名古屋大学の佐藤正俊氏のグループが新しいスピンギャップ系として $\text{CaV}_4\text{O}_9$ を発見しました。当時は、高温超伝導体の擬ギャップがまだギャップと呼ばれていたところで、本当のギャップと擬ギャップの違いをはっきりさせる必要を感じていた我々は、早速その研究を始めました。その構造の特徴は4個のスピンからなるプラケットが二次元的につながった構造を持っていることがあります。我々は、この簡単な構造上のハイゼンベルグ模型を考え、ギャップ形成には次近接相互作用によるフラストレーションが重要であることを指摘しました。

さらに同年9月には、量子モンテカルロシミュレーションの専門家であるMatthias Troyer氏

もボスドクとして私達のグループに加わり、早速フラストレーションのない場合の量子相転移を調べました。その結果は、我々の予想通り、等方的な結合定数に対してはネール秩序があることを確認し、そこからダイマー型とプラケット型二種類の無秩序相への量子相転移点を決定することができました。このシミュレーションはTroyer氏がループアルゴリズムを用いて開発した汎用性のあるプログラムと当時東大計算センターに導入されたばかりの超並列計算機の威力をまざまざと感じさせてくれるものでした。

ここで決定したネール秩序とプラケット型無秩序相間の転移は、量子相転移の臨界現象を調べるのに格好の対象です。その議論には今田正俊氏にも加わって貰い、Troyer氏に言わせると延べCPUが世紀のオーダーに達する計算の結果、二次元の量子相転移の臨界指数が三次元古典ハイゼンベルグモデルの臨界指数と一致することを明確にすることができます。この後も、Troyer氏は次々とスピニ系の量子モンテカルロシミュレーションのワールドレコードを塗り代えていきます。いろいろな問題が議論されましたのが一つとして、 $\text{LaCuO}_{2.5}$ という系の基底状態が量子臨界点に近い秩序状態にあるとして帯磁率の温度依存性が矛盾なく説明できることをあげておきます。

こうした研究の発端を作った $\text{CaV}_4\text{O}_9$ は $\text{CaV}_n\text{O}_{2n+1}$ という、正方格子から規則的にサイトを除いた二次元構造を持つ酸化バナジウムの一つですが、 $n=2$ にはスピニギャップがあり、 $n=3$ の場合は磁気秩序があります。 $n=3$ の場合の磁気秩序は、普通のネール秩序とは違う一風変わった構造を持つ秩序ですが、それを理解するのに量子効果が重要であることを紺谷氏とZhitomirsky氏が明らかにしました。その後、佐藤氏達は中性子非弾性散乱によって、 $\text{CaV}_4\text{O}_9$ の交換相互作用がその幾何学的構造から予想されるものとはかなり外れていることを明らかにしました。従って $\text{CaV}_n\text{O}_{2n+1}$ 系の研究はスピニのみでなく軌道の自由度を含めた新たな展開が必要とされる状況と考えられます。

スピニ系の量子相転移については、1998年から新たな対象の研究を推めています。上田寛研究室の陰山氏を中心とするグループが $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ という物質で、スピニギャップの存在と磁化プラトーを見つけたことが発端となりました。これも $\text{CuBO}_3$ 面が重要な役割を果たしている二次元的物質です。現在D2の宮原君と研究を進める内に、その基底状態が約20年前ShastryとSutherlandが見い出した厳密なダイマー基底状態と同じものであることに気付きました。さらに驚くべきことには、 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の三次元構造を考えても猶かつ、ダイマー状態が厳密な基底状態であることが分かりました。この系の特徴はその励起状態にも現れ、トリプレット励起がほとんど局在し掛かっています。トリプレット励起の結晶化が磁化プラトーの原因と考えられ、現在その研究を進めています。

### 3. 高温超伝導の理論

高温超伝導に関してずっと気に掛かっていたことは、擬ギャップの問題と、ホール係数の問題です。ギャップが擬ギャップかは、 $\text{LaCuO}_{2.5}$ に関連して前項で触れたようにハイゼンベルグ系でも微妙な問題で、遍歴電子系ではなおさらのことです。秋光さん達は、スピンドラーダー系にキャリアーをドープすると高圧下で超伝導になることを見出しました。このラダー系といわれるものは、ラダーが単位胞の半分ずれて並んだトレスス格子と呼ばれる構造をしています。スピンドラーダー系に対しては、半分ずれて並んでいることがフラストレーションの原因となり、独立なラダーとして扱う近似が良い出発点になっていると考えられます。

我々が注目したことは、超伝導が起きるような組成・圧力領域では、面内の伝導は、ラダーに平行な方向も、垂直な方向もともにメタリックな伝導を示していることでした。これは二つのことを意味しています。ひとつは、ラダー系の超伝導も二次元のメタリックな状態から出発する考えが、そんなに的はずれでないであろうということです。もう一つは、ラダー系のハーフフィーリングでは正方格子とは異なりギャップが開くことが分かっていますから、擬ギャップの研究には理想的系です。こうした考え方で紺谷氏は、トレスス格子上のハーバードモデルを、FLEX近似で解いてみました。いうまでもなく、FLEXはミクロなモデルを用いてスピンドラーダーを扱う一つの方法です。

その結果、擬ギャップの形成と更に超伝導の出現が得られました。トレスス格子で起きる超伝導の秩序変数はd波的であることも分かりました。

FLEX近似はBaym - Kadanoff流の定式化が可能ですから、帯磁率や伝導度などの二体相関関数に対しても保存則を満たす取り扱いをすることが、原理的には可能です。紺谷氏は、電流の相関関数に対するバーテックス補正を調べ、その中に反強磁性スピンドラーダーが発散する点で特異的な寄与を見出しました。このバーテックス補正の影響は、伝導度そのものに対してはフェルミ面上で平均され定量的な補正を与えるのみですが、ホール係数は準粒子の運ぶ電流の方向依存性を反映するため、特異的な寄与が強く現れ、ホール係数に温度依存性を生じることが明らかになりました。この温度に依存した寄与の符号がホールドーピングと電子ドーピングで異なることも自然に導かれます。

現在私は、高温超伝導の理論的理解に対しては楽観的に考えています。もちろん擬ギャップの問題は依然難しい問題として残されています。しかし、ホール係数の定性的説明が出来たことで、どう考えたら良いか分からぬという物理量が、高ドーピング領域からアプローチする限り、なくなつたと考えられるからです。

### 4. 一次元スピンドラーダー系の臨界状態

だいぶ長くなつきましたが、もう一つ面白いと思っているのは、軌道とスピンドラーダーの絡みであった

量子効果の研究です。CeB<sub>6</sub> や LaMnO<sub>3</sub> 系などいろいろなところに軌道の自由度が顔を出しています。通常、軌道の自由度は格子変形と結合し、比較的高い温度で凍結してしまいがちですが、その量子揺らぎが顕著な現象があるとすれば大変面白いことです。ハミルトニアンに交換相互作用型のスピンと軌道部分が積の形で入って、SU(4)対称性を持ったモデルは、その高い対称性のために量子揺らぎの特に顕著な系になっています。現在D1の山下君はこのモデルを一次元で調べ、その臨界的性質を研究しました。このSU(4)対称な交換模型はバーテ可解で、漸近領域での臨界指数も共形場理論で求められていますが、DMRGを用いて実空間の相関関数を求めました。さらに、このモデルのスピンに磁場を掛けていくと、SU(4)極限からスピンが完全に分極したSU(2)極限へとクロスオーバーしていくますが、その様子も明らかにすことができました。以上は、一次元のモット絶縁体を対象としたものですが、もっと一般に軌道縮退の効果がどのような現象をもたらすか、今後も考えていきたい問題と思っています。

## 5. おわりに

この小稿を準備している時、東大出版会から定期的に送られてくるUPという雑誌の「始まりをなさんがために人は作られた」というエッセーのタイトルが目に止りました。アウグスティヌスの言葉だそうですが、一緒に研究を進めてくれた、あるいは今後一緒に研究に携わるであろう若き学友達にふさわしい言葉だと感じています。

## 物性研究所短期研究会報告

### 「強相関電子系としての分子性伝導体」

日 時：平成11年5月11日(火) 12:50 開始

5月13日(木) 17:50 終了

場 所：東京大学物性研究所 Q棟1階講義室

世話人 田 島 裕 之 (東大・物性研)  
齋 藤 軍 治 (京 大 ・ 理)  
小 林 速 男 (分 子 研)  
薬 師 久 彌 (分 子 研)  
鹿野田 一 司 (東 大 工)  
三 谷 洋 興 (北陸先端大)  
永 長 直 人 (東 大 ・ 工)

一時期のフェルミオロジー全盛時を過ぎ、強相関電子系としての物性の追求が、分子性伝導体の研究で最近の流行となっている。現実には、単純なバンドモデルに従う分子性伝導体は極めてまれであるから、そのような物性の探索自体はそれほど難しいことではない。ただ、これまで、多くの場合未解決の問題として封印されていたものが、実験、理論の両面で解決の糸口が現ってきたのである。

本研究会は、このような状況のもとで、第一線で活躍中の研究者による最近の研究成果の発表を中心に行われた。学会直後にもかかわらず、またタイトなスケジュールであったにもかかわらず、非常に多くの参加者による活発な研究発表、報告があった。詳細は、以下の報告を見ていただくことにして、今回の研究会で見られた熱気が、21世紀における新たなbreakthroughにつながることを、世話人一同確信している。

プロ グ ラ ム

5月11日

座長 三谷 洋興

12:50 開会

13:00 岡本 博(東大・工) 30分

「強相関一次元系の光物性」

13:30 北川 宏(北陸先端大) 30分

「複核構造を有する電導性金属錯体の電荷分極と電荷整列」

14:00 熊井 玲児(JRCAT) 20分

「有機Mott絶縁体の電流誘起スイッチング」

14:20 小島憲道(東大・総合文化) 30分

「遷移金属混合原子価錯体における外場応答原子価転移と異常な輸送現象」

14:50 休憩

座長 大嶋 孝吉

15:05 小林 昭子(東大・理) 20分

「中性金属錯体Ni(ptdt)<sub>2</sub>の構造と高圧下伝導度」

15:25 大久保 貴志, 北川 進(京大・工) 15分

「新しい平面型パイ系配位子を用いた錯体集合系の物性」

15:40 加藤 礼三(理研) 30分

「金属ジチオレン錯体系分子性導体の開発」

16:10 山下 正廣(都立大・理) 20分

「擬1次元鎖金属錯体における電子相関と電子格子相互作用の競合」

16:30 野上由夫(岡山大・理学部) 30分

「(DIDCNQI)<sub>2</sub>Agの4k<sub>F</sub>電荷変調と(DIDCNQI)<sub>2</sub>Cuの2k<sub>F</sub>格子歪」

17:00 休憩

座長 薬師 久彌

17:15 太田 仁(神戸大・理) 20分

「強相関DCNQI系のESR」

- |            |  |     |
|------------|--|-----|
| 17:35      | 堀 田 知 佐, 福 山 秀 敏 (東大・理, 物性研)   | 20分 |
|            | 「(R <sub>1</sub> ,R <sub>2</sub> -DCNQI) <sub>2</sub> Cuの圧力変化に伴う多様な基底状態」 |     |
| 17:55      | 岩 佐 義 宏 (北陸先端大)  | 30分 |
|            | 「フーレン系におけるモット転移」   |     |
| 18:25      | 森 道 康 (分子研)  | 20分 |
|            | 「Pd(dmit) <sub>2</sub> 塩の基底状態に対するカチオン依存性」                                |     |
| <18:45 終了> |  |     |

5月12日

- |       |   |     |
|-------|---|-----|
| 座 長   | 守 谷 亨   |     |
| 9:00  | 小 形 正 男 (東大・総合文化)                             | 30分 |
|       | 「多バンド1次元系の金属絶縁体転移の可能性」                        |     |
| 9:30  | 米 満 賢 治, 岸 根 順一郎 (分子研)                        | 30分 |
|       | 「擬1次元電子系の量子揺らぎと次元性が引き起こす相転移とクロスオーバー, 及び乱れの効果」 |     |
| 10:00 | 鈴 村 順 三 (名大・理)                                | 30分 |
|       | 「Bechgaard塩における電荷ギャップと閉じ込め」                   |     |

10:30 休憩

- |       |   |     |
|-------|---|-----|
| 座 長   | 中 村 貴 義   |     |
| 10:40 | 薬 師 久 彌 (分子研)   | 30分 |
|       | 「フタロシアニン導体混晶Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> Pc(AsF <sub>6</sub> ) <sub>0.5</sub> の物性」 |     |
| 11:10 | 稻 辺 保 (北大・理)  | 25分 |
|       | 「フタロシアニン導電体-構造・電気・磁気物性」   |     |
| 11:35 | 花 咲 徳 亮 (東大・物性研)  | 15分 |
|       | 「フタロシアニン伝導体の磁性と伝導性」   |     |
| 11:50 | 中 澤 康 浩 (分子研)   | 30分 |
|       | 「有機強相関電子系の比熱」   |     |
| 12:20 | 澤 博 (千葉大・自然)  | 10分 |
|       | 「結晶構造から見たMott絶縁体 Pd(dmit) <sub>2</sub> の圧力-温度相図」  |     |

<12:30から13:30 休憩>

座 長 森 健 彦

13:30 神 取 秀 樹 (京大・理) 40分

「光受容蛋白質のダイナミクス研究における進展と課題: フェムト秒からペタ  
秒まで」

14:10 森 初 果 (超工研) 30分

「 $\theta$ 型と $\lambda$ 型ET塩の電子状態」

14:40 中 村 敏 和 (分子研) 25分

「 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MZn(SCN)<sub>4</sub> (M=Cs,Rb) の低温電子構造(冷  
却速度依存性と不純物効果)」

15:05 宮 川 和 也 (東大・工) 25分

「有機伝導体 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MZn(SCN)<sub>4</sub>の<sup>13</sup>C-NMR (M=Rb,Cs)」

15:30 高 橋 利 宏 (学習院・理) 25分

「 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MZn(SCN)<sub>4</sub> (M=Cs,Rb)における電荷分離」

15:55 休憩

座 長 梶 田 晃 示

16:10 妹 尾 仁 翠 (東大・物性研) 30分

「BEDT-TTF系における電荷秩序」

16:40 田 島 裕 之 (東大・物性研) 30分

「分子性伝導体における電荷(あるいはスピノン)秩序相と光学スペクトル」

17:10 米 山 直 樹, 宮 崎 章, 檻 敏 明, 桑 谷 善 之,

小 倉 英 史, 伊与田 正 彦, 斎 藤 軍 治 (東北大・金研) 20分

「モット絶縁体としての電荷移動塩の物性におけるdimer構造とキャリアの  
局在性」

17:30 森 健 彦 (東工大・工) 30分

「BEDT-TTF系伝導体におけるスピノンギャップと超伝導相の理論的予測」

18:00 長谷川 達 生 (北大・電子研) 30分

「ドナーアクセプター型・BEDT-TTF系錯体の構造と物性」

<18:30より懇親会>

5月13日

座 長 徳 本 圓

- |   |  |     |
|---|--|-----|
| 8:50  | 小 林 速 男 (分子研)  | 30分 |
| 「磁性イオンを含むBETS伝導体」   |  |     |
| 9:20  | 野 村 一 成 (北大・理)   | 30分 |
| 「有機超伝導体の S T M 分光」  |  |     |
| 9:50  | 宮 崎 章, 坂 田 淳一郎, 加 藤 健 廣, 榎 敏 明,<br>小 倉 英 史, 栄 谷 善 之, 伊与田 正 彦 (東工大・理) | 15分 |
| 「局在磁性を示す分子性金属」  |  |     |
| 10:05   | 榎 本 真 哉, 宮 崎 章, 榎 敏 明  | 15分 |
| 「C <sub>1</sub> TEX - TTF・FeBr <sub>4</sub> (X=S, Se) の構造と磁性」 |  |     |
| 10:20   | 西 川 浩 之, 菊 地 耕 一, 山 田 順 一(都立大院理・姫路工大理)                               | 10分 |
| 「縮小π系を有する伝導体の性質」  |  |     |

10:30 休 憇

座 長 田 村 雅 史

- |                              |                                |     |
|------------------------------|--------------------------------|-----|
| 10:40                        | 阿波賀 邦 夫 (東大・総合文化)              | 30分 |
| 「分子スピinnラダーに対する不純物効果」        |                                |     |
| 11:10                        | 石 田 尚 行, 野 上 隆 (電通大, 量子・物質工学科) | 30分 |
| 「π共役系化合物を利用した分子性磁性体の開発」      |                                |     |
| 11:40                        | 今久保 達 郎 (東大・総合文化)              | 30分 |
| 「含ヨウ素ドナー系の物質開発—分子設計から結晶設計へ—」 |                                |     |
| 12:10                        | 矢 持 秀 起 (京大・理)                 | 20分 |
| 「BEDO-TTFを用いた金属的薄膜形成とその構造」   |                                |     |

<12:30から13:30 休憩>

座 長 小 林 速 男

- |                           |                |     |
|---------------------------|----------------|-----|
| 13:30                     | 齋 藤 軍 治 (京大・理) | 30分 |
| 「エキゾチックな電荷移動錯体の作成」        |                |     |
| 14:00                     | 内 藤 俊 雄 (北大・理) | 30分 |
| 「磁性・伝導性の両面から興味ある新物質開発の試み」 |                |     |

14:30 御 崎 洋 二 (京大・工) 30分  
「TTP系ドナーを用いた強相関電子系の開拓」

15:00 休 憇

座 長 米 満 賢 治

15:15 石 黒 武 彦, 増 井 孝 彦 (京大・理) 30分  
「中間ドープ濃度ポリアセチレンにおけるスピニギャップと相分離」  
15:45 村 田 恵 三 (大阪市大・理) 25分  
コメント 青 木 秀 雄 (東大・理) 5分  
「 $\tau$ 型導体の磁性と伝導」

16:15 永 長 直 人 (東大・工) 30分  
「有機超伝導体における臨界現象」

16:45 重 城 貴 信, 山 田 耕 作 (京大・理) 20分  
「有機超電導体の理論」

17:05 近 藤 恒, 守 谷 亨 (東京理科大・理工) 20分  
「2次元有機導体における超伝導の理論—スピニゆらぎの機構」

17:25 豊 田 直 樹 (東北大・理) 25分  
「準2次元電子系の音響的ドファース・ファンアルフェン効果」

<17:50 終了>

## 強相関一次元系の光物性

東大新領域創成科学研究所 岡本 博  
岸田 英夫

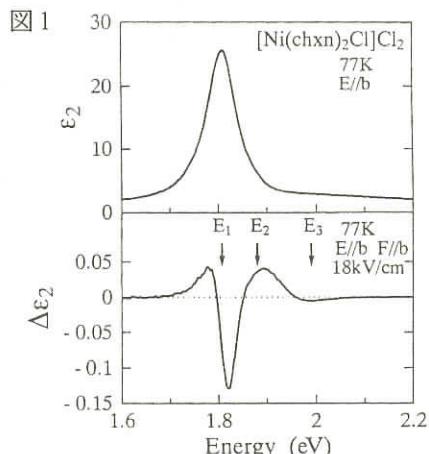
ハロゲン架橋Ni錯体では、ハロゲン(X=Cl,Br)とNiが交互に並んだ一次元鎖



がその物性を支配している。3価のNiイオン(d<sup>7</sup>: s = 1/2)はd<sub>z</sub><sup>2</sup>軌道に不対電子を持っており、このd<sub>z</sub><sup>2</sup>軌道がハロゲンのp<sub>z</sub>軌道を介してhalf-filledの一次元電子系を作っている。この系は、強相関一次元系の典型的なモデル物質とみなすことができる。このNi錯体は、一次元銅酸化物(Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>等)と同様ないわゆる電荷移動(CT)絶縁体であるが、この種の系の光励起状態の性質については十分な理解がなされていないのが現状である。そこで、電場変調反射分光、光誘起吸収分光、光伝導度測定によって光励起状態の性質を研究した。

Ni錯体において、電場変調反射分光によって電場による吸収スペクトルε<sub>2</sub>の変化分Δε<sub>2</sub>を測定したところ、正負の信号が交互に現れる特徴的な信号が得られた。このスペクトルは、三つの励起子準位(二つの一光子許容、二光子禁制準位、および一つの一光子禁制、二光子許容準位)を仮定するとほぼ再現することができる。Ni錯体系において電場変調スペクトルから見積もられた3次の非線型光学定数(|Imχ<sup>(3)</sup>(-ω; 0, 0, ω)|)の最大値は、10<sup>-7</sup>をから10<sup>-5</sup>esuの大きさであり、他の一次元系、すなわち、バンド絶縁体であるポリシラン(PDHS)、パイエルス絶縁体であるポリジアセチレン(PDA)やハロゲン架橋Pt錯体のそれ(10<sup>-10</sup>から10<sup>-8</sup>esu)に比べて著しく大きいことがわかった。強相関系におけるこのようなχ<sup>(3)</sup>の増大は、大きなpd混成によって励起状態間の遷移強度が増大していることによると考えられる。

このNi錯体では、光励起によって、解離した光キャリアに起因するミッドギャップ吸収が観測された。光キャリアの生成過程について調べるために、このミッドギャップ吸収および光伝導の励起スペクトルを測定した。その結果、光キャリアの生成効率は、励起エネルギーの増加とともに励起子吸収ピーク付近から急激に増大することがわかった。以上の結果は、光キャリアが、解離の過程でスピン間相互作用や電子格子相互作用の効果で大きく安定化することを示唆している。



	max  Imχ <sup>(3)</sup> (-ω; 0, 0, ω)  / esu
PDHS	1.8x10 <sup>-10</sup>
PDA	2.1x10 <sup>-8</sup>
[Pt(en) <sub>2</sub> ][Pt(en) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	5.5x10 <sup>-10</sup> a)
[Pt(en) <sub>2</sub> ][Pt(en) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	1.7x10 <sup>-9</sup> a)
[Pt(en) <sub>2</sub> ][Pt(en) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	3.7x10 <sup>-8</sup> a)
Sr <sub>2</sub> CuO <sub>3</sub>	1.2x10 <sup>-8</sup>
[Ni(chxn) <sub>2</sub> Cl](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7.3x10 <sup>-8</sup>
[Ni(chxn) <sub>2</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>	9.3x10 <sup>-7</sup>
[Ni(chxn) <sub>2</sub> Br]Br <sub>2</sub>	3.1x10 <sup>-5</sup>

a) Y.Wada et al.

## 複核構造を有する電導性金属錯体の電荷分極と電荷整列

北陸先端大 北川 宏

## I はじめに

純一次元系においては、電子状態の“ゆらぎ”が本質的な役割を演じることが期待される。しかし実際には、弱い三次元的な相互作用の存在によってゆらぎは抑えられて、その相互作用の内容に応じた多様な秩序相が現われている。本研究では、一次元混合原子価金属錯体における単核骨格の複核化によりスピン-電荷ゆらぎの導入を行い、価数不安定性に基づく新電子相の創出を探っている。無限中性鎖構造により金属電導性を実現している白金二核錯体についての我々の最近の研究を以下に紹介したい。

## II MMX型複核白金混合原子価錯体の特徴

ハロゲン架橋一次元混合原子価金属錯体(MX-chain)は、一次元系に特有な強い電子-格子相互作用を有する。そのため十数次にわたる共鳴ラマン散乱や大きなストークシフトをともなう発光が観測され、ここ十数年主に光物性の立場から研究がなされてきた。基底状態では絶縁体で静的電子状態にあるが、電荷移動励起状態では逆に動的電子状態にあるためである。他方、一次元鎖内に金属間結合を有する複核型ハロゲン架橋混合原子価金属錯体(MMX-chain)は、基底状態において価数ゆらぎ等の動的電子状態が期待される。最近我々は、MMX-chain錯体の  $\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}$  ( $\text{dta}=\text{CH}_3\text{CS}_2^-$ )において、金属伝導性を見いだした。電導性を担う $\pi$ 電子系を配位子に持たない純粋d電子系金属錯体としては、KCP(Br)に統いて2例目(常圧下)となる。

さてこの複核系の最大の特徴は、金属イオンの形式的な酸化数は+2.5であり [ $\text{Pt}^{2+}(d^8)$  -  $\text{Pt}^{3+}(d^7)$ ]、单核のMX-chainに比べ以下のように予想される電子状態の自由度がより幅広いことにある。金属間結合と混合原子価を有するMMX-chainでは、MX-chainと比較して、単核ユニットの多核化により、ユニット内の電荷分布の自由度が上がり、多様な電子状態をとることが予想される。以下に予想される電荷整列モードの例の幾つかを挙げる(□はユニットを示す)。なお、価数は形式酸化数であり、実際には電荷移動が起こっており、例えばMX系では $(2+\delta)+$ ,  $(4-\delta)+$ , MMX系では $(2+\delta)+$ ,  $(3-\delta)+$ と表記すべきである。

## MX-chain

- |           |  |
|-----------|--|
| (1) モット相  | $\cdots - \text{X} - \boxed{\text{M}^{3+}} - \text{X} - \cdots$                                    |
| (2) C DW相 | $\cdots - \text{X} - \boxed{\text{M}^{2+}} - \text{X} - \boxed{\text{M}^{4+}} - \text{X} - \boxed{\text{M}^{2+}} - \text{X} - \boxed{\text{M}^{4+}} - \text{X} - \boxed{\text{M}^{2+}} - \text{X} - \boxed{\text{M}^{4+}} - \text{X} - \cdots$ |

## MMX-chain

- |             |  |
|-------------|--|
| (1) 電荷均一相   | $\cdots - \text{X} - \boxed{\text{M}^{2.5+}-\text{M}^{2.5+}} - \text{X} - \boxed{\text{M}^{2.5+}-\text{M}^{2.5+}} - \text{X} - \boxed{\text{M}^{2.5+}-\text{M}^{2.5+}} - \text{X} - \cdots$                                      |
| (2) C DW相   | $\cdots - \text{X} - \boxed{\text{M}^{2+}-\text{M}^{2+}} - \text{X} - \boxed{\text{M}^{3+}-\text{M}^{3+}} - \text{X} - \boxed{\text{M}^{2+}-\text{M}^{2+}} - \text{X} - \boxed{\text{M}^{3+}-\text{M}^{3+}} - \text{X} - \cdots$ |
| (3) 電荷分極相   | $\cdots - \text{X} - \boxed{\text{M}^{2+}-\text{M}^{3+}} - \text{X} - \boxed{\text{M}^{2+}-\text{M}^{3+}} - \text{X} - \boxed{\text{M}^{2+}-\text{M}^{3+}} - \text{X} - \boxed{\text{M}^{2+}-\text{M}^{3+}} - \text{X} - \cdots$ |
| (4) 交互電荷分極相 | $\cdots - \text{X} - \boxed{\text{M}^{2+}-\text{M}^{3+}} - \text{X} - \boxed{\text{M}^{3+}-\text{M}^{2+}} - \text{X} - \boxed{\text{M}^{2+}-\text{M}^{3+}} - \text{X} - \boxed{\text{M}^{3+}-\text{M}^{2+}} - \text{X} - \cdots$ |

### III 電荷分極を伴う電荷整列

Pt<sub>2</sub>(dta)<sub>4</sub>Iは300Kで金属-半導体転移し、それ以下の温度では半導体的挙動を示す。この系の一次元バンドはダイマー内のd<sub>σ</sub>結合より3/4-filled:(d<sub>z<sup>2</sup></sub>)<sup>2</sup>(d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>)<sup>1</sup>から有効的に1/2-filled:(d<sub>σ</sub>)<sup>2</sup>(d<sub>σ\*</sub>)<sup>1</sup>になっていることが熱電能から予想される。赤外吸収からは、金属相が電荷均一相(1)であるのに対し、半導体相は混合原子価相(2)～(4)の何れかであることが強く示唆される。磁化率は、T>T<sub>M1</sub>ではしばしば一次元分子性導体で観られる正の温度依存性を示し、転移点以下で逆の温度依存性を示すことから、半導体相は電子間反発に由来するモット絶縁体であると考えられ、(3)の電荷整列状態をとっているものと考えられる。したがって、半導体相は(3)のダイマー内の電荷分極を伴った電荷整列状態と考えられる。また、90K以下で静磁化率に異常が観測され、その温度領域での<sup>129</sup>Iメスバウアーフィルタ光実験の結果から架橋ヨウ素に2サイト存在することがわかった。したがって90K以下の電荷秩序状態は(4)の交互電荷分極相であることが強く予想される。最近鳥海らの低温X線構造解析により、Pt<sub>2</sub>(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Iでは、200K以下で二倍周期の三次元的秩序化が起こり、(4)の構造へ相転移することが明らかになっている。

### 有機Mott絶縁体の電流誘起スイッチング

アトムテクノロジー研究体(JRCAT) 熊井玲児

各ドナー(アクセプター)サイトにキャリアが存在するものの、強い電子相関によってそれらの運動が凍結された分子性モット絶縁体では、外部からの刺激によって電荷を動かすことができれば、協奏的にすべてのキャリアが動き抵抗の低い状態が実現できる可能性がある。このような観点に基づき、典型的なモット絶縁体であるK-TCNQ、単結晶に高電圧のパルスを印加した条件下での伝導性を観測した。

スピンドライバ型の絶縁体K-TCNQは転移温度(T<sub>c</sub>=390K)前後で共に絶縁体的挙動を示し、T<sub>c</sub>以下ではわずかにTCNQ分子が二量化した構造を有している。転移温度以下でこの結晶の電流-電圧特性を測定したところ、巨大な非線形性が観測され、数百Vで高抵抗状態から低抵抗状態へのスイッチングと見られる現象が観測された。低抵抗状態のサンプルの抵抗値を温度変化で実現するにはサンプルの分解温度以上に発熱させる必要があり、この抵抗の減少は単純な発熱でないことは明らかである。また、スイッチングの挙動がサンプルの冷却能力に依存しないことからも本質的に電流の注入によってこの変化が起こっていることがわかる。また、定電圧を印加しながら流れ電流値の温度変化を測定したところ、誘起された低抵抗状態が低温まで安定であることを見いだした(図1)。これは、電流によって生じた抵抗の低い伝導パスが金属的であることを示唆している。伝導パスの観測ために、顕微鏡下で結晶に高電圧を与えて直接観察を行ったところ、電流の方向

と垂直に数  $\mu\text{m}$  の縞状の模様が観測された(図2)。この部分の赤外スペクトルを測定したところ、縞状の模様の部分では TCNQ分子の二量化に伴って生じる  $a_g$  モードのシグナル( $V_{CN}$ )強度が減少しており、TCNQ分子のスタックが均一になっていることがわかった。このことは電流の注入によって構造変化を起こしたのちにキャリアの運動(電流)が生じていることを示している。伝導パスが縞状に見える理由は現在のところ不明であるが、キャリア(電子)密度の違う部分が結晶格子に沿って生じ、一種の相分離が起こっているのではないかと考えられる。

本研究はJRCATにおいてATPがNEDOから委託を受けて実施した。

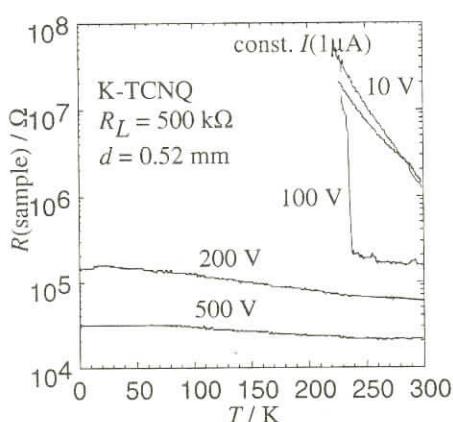


図1. K-TCNQ の抵抗率の温度依存性

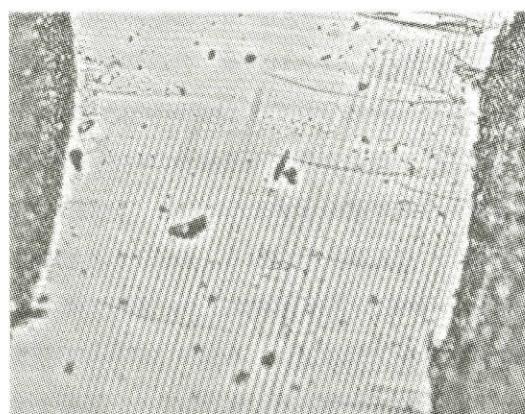


図2. 抵抗状態の結晶表面

### 遷移金属混合原子価錯体における外場応答原子価転移と異常な輸送現象

東大院・総合文化 小 島 憲 道

#### Au混合原子価錯体

ペロブスカイト型構造を有するハロゲン架橋金混合原子価錯体 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{X}_6$ ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )は、常圧では分子性結晶の性格を持つ物質であるが圧力下で半導体・金属転移や金属・金属転移を起こすなど、バンドモデルで解釈される物質に姿を変える。この様な興味から我々は、SR光を用いた超高压下X線回折、超高压下低温及び高温電気伝導度、低温超高压下 $^{197}\text{Au}$ メスバウア一分光などの実験により、金属・非金属境界領域における $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{X}_6$ の電子状態および結晶構造について系統的な研究を行ってきた。 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{X}_6$ は正方晶に歪んだペロブスカイト構造をとる。この系は $\text{Au}^{\text{I,III}}$ の混合原子価状態を示し、 $\text{Au}^{\text{I}}$ は直線二配位的な八面体サイト、 $\text{Au}^{\text{III}}$ は平面四配位的な八面体サイトにある。即ち、 $\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_6$ はc軸方向に縮んだ八面体で、逆に $\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_6$ はc軸方向に伸びた八面体である。

$\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{X}_6$ の混合原子価状態および結晶構造に関するこの様な特徴は、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ など酸化物超伝導体の母結晶である $\text{BaBiO}_3$ の特徴と酷似している。この系ではP-T相図において、立方晶および二種類の正方晶が共通して存在する。圧力誘起正方晶(I) - 正方晶(II)転移は金属相で起こる一次相転移であり、この転移は可逆的である。高温高圧下で現れる立方晶は、準安定相として常温常圧下で取り出すことができる。我々は、低温高圧下 $\text{Au}$ メスバウアーフルクス測定により、高圧下で出現する $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ の正方晶(II)の $\text{Au}$ 原子価が、極めて稀な $\text{Au}^{II}$ 状態であること、 $\text{Au}$ 原子価状態と結晶構造との間に密接な相関関係があり5.5GPaで起こる圧力誘起正方晶 - 正方晶転移が $\text{Au}^{I,III} \rightarrow \text{Au}^{II}$ 原子価転移に誘起されたものであることを初めて証明した。

ところで、 $\text{Au}^{I,III} \rightarrow \text{Au}^{II}$ 原子価転移の直前即ち正方晶(I) - 正方晶(II)転移の低圧側では $\text{Au}$ 原子価の価数揺動が予想されるが、この領域ではどのような物性現象が現れるであろうか。 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ では、相転移前の圧力下では複数の抵抗異常が現れる。3.0GPaでは200Kに抵抗の極大が観測され、この圧力下で既に金属的な温度依存性を示す領域が存在している。4.0GPaでは200Kから4.2Kまで金属的伝導挙動を示すようになる。4.2GPaでは200~220K付近の抵抗極大は抑制され、100K付近に新しい抵抗極大が現れる。4.4GPa以上になると200~220K付近の抵抗異常は完全に消失するが、100~130Kの抵抗異常は圧力の増加に伴って相転移直前まで著しく増幅される。しかし、相転移点以上の圧力領域では、もはやこの様な抵抗異常は現れない。 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ では、5.0GPaで250K付近に抵抗極大が現れる。6GPaでは、250K付近から5Kまで金属的挙動を示す。7GPa以上になると250K付近の抵抗極大も消失し、測定の全温度領域で完全な金属的挙動を示している。 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ の低温高圧下における抵抗率の挙動も、 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ の場合と極めて酷似している。 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ および $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ においては、 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ の約100Kで観測された抵抗異常に相当するものがいる。それ故、 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ の低温高圧下において観測された二種類の抵抗異常はそれぞれ独立した現象と解釈される。 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ の約100Kで観測された抵抗極大の値は正方晶(II)の抵抗率の値に近いことから100K付近の抵抗異常は正方晶(I)のリエントラント現象によるものと考えられる。伝導機構という観点から興味深いのは、正方晶(I)の金属領域である。0GPa、4.2Kにおける $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ は絶縁体であるのに対し、6.8GPa、4.2Kにおける $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ は金属であり、伝導率は $1.0 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ に達する。ところが、0GPaおよび6.8GPaにおける $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ の $\text{Au}$ メスバウアースペクトルは殆ど酷似している。これは正方晶(I)における金属的挙動が $\text{Au}^I - \text{Au}^{III}$ 間の価数揺動に起因していることを示唆している。今後、高圧下における様々な輸送現象の実験が望まれる。

ところで、この系では圧力下で $\text{Au}^{I,III} \rightarrow \text{Au}^{II}$ 原子価転移を起こし2種類の金属相が出現するが、このうち立方晶金属相は準安定相として常温常圧下で取り出すことができる。このことは、 $\text{Au}^I \rightarrow \text{Au}^{III}$ 電荷移動相互作用に相当する光照射によって $\text{Au}^{I,III}$ 混合原子価状態から均一な $\text{Au}^{II}$ 状態に転移・凍結する可能性を示唆するものであり、光誘起絶縁体・金属転移の可能性を持っている。現在ペロブスカイト型 $\text{A}_\text{u}$ 混合原子価錯体、梯子型 $\text{A}_\text{u}$ 混合原子価錯体など集積型 $\text{A}_\text{u}$ 混合原子価錯体

を対象に光誘起原子価転移とそれに起因する光応答多重機能性を探査している。

### Fe 混合原子価錯体

非対称配位子 $\text{dto} (= \text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2)$ で架橋したFe混合原子価錯体 $[(n-\text{Pr})_4\text{N}] [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ は、室温から温度を下げてゆくと $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ 電荷移動転移を起こし、 $\text{Fe}^{\text{II}}$ 、 $\text{Fe}^{\text{III}}$ のスピン状態が $\text{Fe}^{\text{II}}(S=2), \text{Fe}^{\text{III}}(S=1/2)$ から $\text{Fe}^{\text{II}}(S=0), \text{Fe}^{\text{III}}(S=5/2)$ に変化する一次相転移を起こすことを見いだした。また、この物質は $T_c = 6\text{ K}$ で強磁性を示すことが磁化率および $^{57}\text{Fe}$ メスバウアーフィルタにより明らかになった。120K以下では、 $\text{Fe}^{\text{II}}$ のスpin状態が $S=0$ であることから、強磁性発現には $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-}\text{Fe}^{\text{III}}$ 電荷移動相互作用が重要な役割を演じているものと思われる。

### 中性金属錯体 $\text{Ni}(\text{ptdt})_2$ の構造と高圧下伝導度

東大院理 小林昭子

最近拡張ジチオフルバレンジチオラート配位子の金属錯体合成が注目されている。これらは分子を長軸方向に拡張してπ電子共役系を広げ、分子内のクーロン斥力を小さくし高い伝導性を示す金属ないし超伝導体を期待するものであるが、配位子が長いために新しい結晶内での分子の積相様式も期待される。溶解性の向上を考慮し、末端が propylene の配位子 ptdt(propylenedithiotetrathiafulvalenedithiolato)を合成し、これまでに中心金属がNi, PdおよびCuの錯体を得てその積層構造について検討を行ってきた。

中性Ni錯体 $[\text{Ni}(\text{ptdt})_2]$ の構造： $\text{Me}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{ptdt})_2]$ の電解酸化の過程で、中性Ni錯体 $[\text{Ni}(\text{ptdt})_2]$ の単結晶が得られ、その結晶構造を調べた。 $\text{Ni}(\text{ptdt})_2$ は末端のプロピレンジチオールを除きほぼよい平面をなしている。中性錯体は配位子を大きく重ねて（末端のSと金属に配位したSが重なっている）長軸方向に階段状に積層している。分子間には分子の短軸方向にも短いS...Sの接触がみられS...Sの二次元シート構造が形成されている。最短S...S距離は $3.34\text{ \AA}$ である。

電気伝導度：電気伝導度は室温で $7\text{ Scm}^{-1}$ で、抵抗の温度変化は室温から60Kまでゆるやかに抵抗が上昇し( $E_a=0.03\text{ eV}$ )60K以下で急激に増大した。伝導度の振る舞いは半導体的であるが、中性錯体としては異常に高い伝導度を示した。高圧下での金属化を期待して、ダイアモンドアンビルを用いた単結晶四端子法による高圧下伝導度測定を24kbar, 41kbar, 72kbarで行った。結果はヒステリシスを伴う金属的な伝導度の振る舞いを示す領域が確認されたが、更に圧力をあげると、抵抗が上昇することがわかった。

$\text{Ni}(\text{ptdt})_2$ 中性錯体の電子状態：この錯体の高い伝導度は特異的な中性錯体の電子状態によるものであると考えその検討を行った。軌道の対称性やエネルギーを正しく求めるために $\text{Ni}(\text{ptdt})_2$ 錯体

の $ab initio$ 計算をGaussian 94を用いて試みた。HF/3-21G\*及びHF/6-311G\*レベルで求めた最適化構造での計算の結果によりHOMO, LUMO波動関数の係数の対称性を求めるとき、これまでのM(dmit)<sub>2</sub>錯体と同様であった。またHF/3-21G\*及びCIS/3-21G\*レベルで、最低一重項状態より低エネルギー側に三重項状態が存在しHOMO->LUMO電子配置が支配的になっているという興味深い結果が得られた。従ってHOMO, LUMOのエネルギー差は少なくとも小さいと考えられる。

バンド構造計算：HOMO-LUMOギャップを変化させ、簡単なHückel法によるバンド計算を行って、高圧下でのフェルミ面の変化を推定した。この系では一次元性が強くHOMO-HOMO, LUMO-LUMOの重なり積分の符号が異なるため、crossing bandが形成され、中性では絶縁体となるはずであるが、横方向の相互作用があるためにフェルミ面がわずかに残ることがわかった。バンドエネルギーの計算から、ギャップが大きいところでは、フェルミ面は存在しないが、ギャップを通常のNi(dmit)<sub>2</sub>錯体位になると半金属的なフェルミ面が見られるようになり、更にギャップを無限に小さくしていくと、逆にフェルミ面も小さくなることがわかった。この様子は高圧下伝導度測定とよく対応するものである。

ESRの測定を室温から10Kまで行った。260Kでg=2.024で幅88Gの信号が観測された。100K以下でもう一つの信号が現れ、10Kまでその成長がみられた。また80K以下で4倍周期の超格子構造の発達がみられた。これは常圧60Kの相転移に対応するものである。

### 新しい平面型 $\pi$ 系配位子を用いた錯体集合系の物性

京大院工 北川 進  
大久保 貴志\*

従来の有機導体系に磁性金属錯体を導入した、いわゆるd- $\pi$ 系の、新物質、新物性を目指した研究が盛んに行われている。現在、伝導カラム構築のためにTTF骨格を持つ分子系、DCNQI系、dmit系を用いて行われている。我々は新しい物質探索を行うために、多座配位能を有する新しい $\pi$ 系配位子と磁性金属イオンを用いた分子モジュールを用いて集合系を合成し、その性質を調べている。今回、HAT-(CN)<sub>6</sub>という平面性多座配位子を用いた系について、得られたラジカル錯体の構造と性質、更にこの様なアクセプター性分子を利用したd- $\pi$ 系構築に関してのいくつかの可能性等を議論する。

平面性アクセプター配位子(HAT-(CN)<sub>6</sub>)、銅一価、リン系キレート配位子dppeから三核構造を有する金属錯体[(Cu-dppe)<sub>3</sub>{HAT-(CN)<sub>6</sub>}](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>が得られた<sup>1)</sup>。ESRの測定からこの錯体の中心のHAT-(CN)<sub>6</sub>は一電子還元をうけ[HAT(CN)<sub>6</sub>]<sup>·-</sup>になっていること、更にCVの測定からこの三核錯体のHAT-(CN)<sub>6</sub>の酸化還元電位がfreeのHAT-(CN)<sub>6</sub>に比べて0.52V正の方

向にシフトしていることが明らかとなった。これは正電荷を有する三つの銅一価イオンがアクセプター配位子HAT-(CN)<sub>6</sub>に配位しているためであり、別の見方をすると金属イオンの配位がHAT-(CN)<sub>6</sub>のアニオンラジカルを安定化していることを表している。実際、この錯体は空气中でも非常に安定である。この様に金属イオンの配位はアニオンラジカルを安定化させるため、アクセプターを伝導パスとする物質を開発する際には有用である。

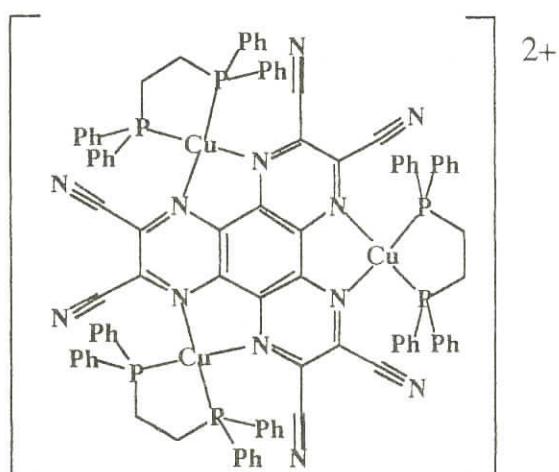
またHAT-(CN)<sub>6</sub>自身はD<sub>3h</sub>の対称性を有し

ているためにLUMOに二重縮退した軌道をもっている。このことはDV-X $\alpha$ の計算からも確認された。この様な縮退したLUMOをより積極的に利用することによって新しい物性を有する物質開発の可能性があるのではないかと考えている。

また、HAT-(CN)<sub>6</sub>にヨウ化銅(I)を混ぜた系は、粉末試料において約10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup>の伝導度を与えた。この系の構造一部分還元度と伝導性、磁性の検討は極めて興味深い。

\*) 現在の所属、理研

- 1) T. Okubo, S. Kitagawa, 他, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 38, 931-933(1999).



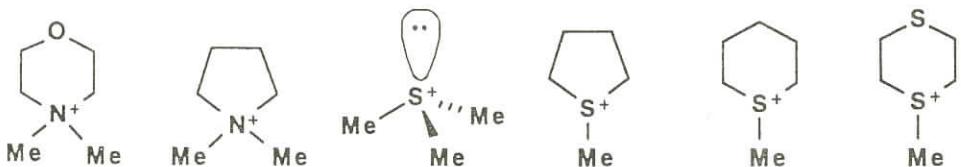
### 金属ジチオレン錯体系分子性導体の開発

理化学研究所 加藤 礼三

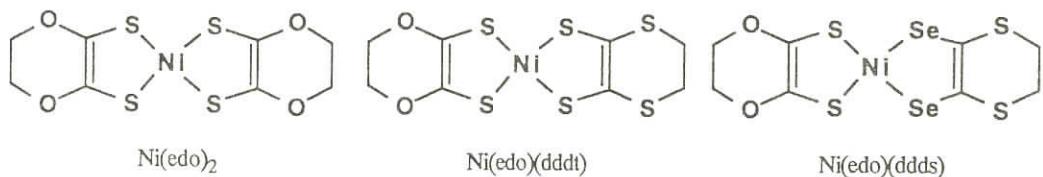
金属ジチオレン錯体は分子性導体の構成成分として重要な位置を占めるが、TTF系ドナー分子と比較すると未開拓の部分が多い。金属ジチオレン錯体は、アクセプター分子とドナー分子の両方を含む。今回は、アクセプター系のPd(dmit)<sub>2</sub>塩、および新しいドナー系としてNi(edo)<sub>2</sub>塩について報告した。

- (1) 金属錯体Pd(dmit)<sub>2</sub>のアニオンラジカル塩は、常圧ではMott絶縁体であるが、圧力下では対カチオンに依存して超伝導を含め様々な物性を示す。その伝導バンドは、(通常のアクセプターからなる伝導体と異なり) HOMOの形成する2次元的なバンドであるが、そのすぐ下に1次元性の強いLUMOバンドが存在し、これら2つのバンドの競合が圧力下での物性を理解する上で重要である。我々は、四面体形のMe<sub>4</sub>Z<sup>+</sup> (Z=N, P, As, Sb), Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Z<sup>+</sup> (Z=P, As, Sb) を対カチオンとする一連の $\beta'$ ( $\beta$ )-型アニオンラジカル塩の電気伝導、結晶および電子構造について

系統的な研究を行なっている。我々が強調したいのは、2つのバンドの重なりだけでこの系の物性を統一的に説明することは難しく、電子構造の異方性等も重要なパラメータとして考慮しなければならない、という点である。最近は、新たなカチオンのシリーズとして、スルホニウム、セレノニウム、テルロニウムイオン $R_3Z^+$  ( $Z=S, Se, Te$ ; Rはアルキル基)等に注目している。



(2) ドナー系ジチオレン錯体はTTF系有機ドナー分子の中央のC=C結合を遷移金属イオンに置き代えた系であり、通常2次元的性格の強いHOMOバンドが伝導バンドとなると考えられる。また、(1)で述べたHOMO-LUMO逆転が起こると、圧力によって伝導バンドが、アクセプター系の場合とは逆にLUMOバンドからHOMOバンドへと変化するような系をつくることができるであろう。ドナー系ジチオレン錯体の中でも、dddt錯体は有機ドナー-BEDT-TTFに対応し、多くの伝導体を与える。しかし、中性のdddt錯体は、有機溶媒に対する溶解度が非常に小さく、このことが単結晶作成の際の障害となっていた。我々は、BEDT-TTFと同様に超伝導体を与える有機ドナー-BOに対応するジチオレン錯体M(edo)<sub>2</sub>(edo=ethylenedithiolate)に注目している。最近、このedo錯体の簡便な合成法を見出し、また、edo配位子を持つ「非対称」型ジチオレン錯体を合成した。



本研究は、渡部英司、山浦淳一、樋村吉晃、岡野芳則（東大物性研）の各氏との共同研究である。

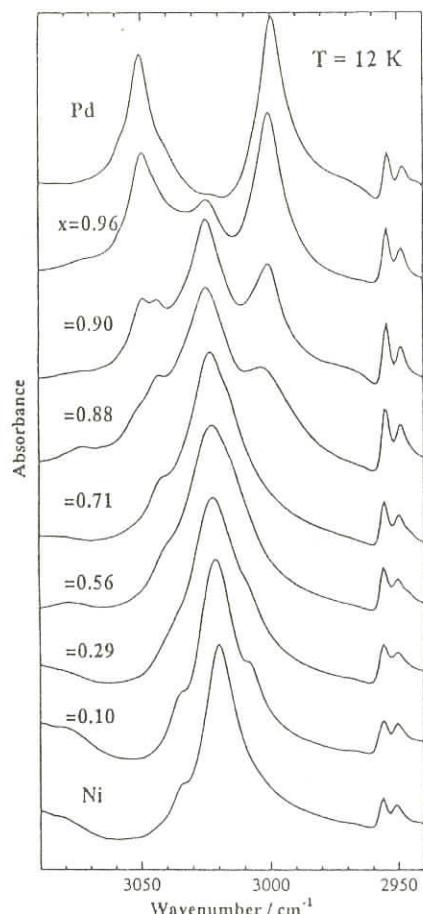
## 擬一次元鎖金属錯体における電子相関と電子格子相互作用の競合

都立大理学研究科・科学技術振興事業団さきがけ研究21 山下正廣

擬一次元鎖ハロゲン架橋白金系混合原子価錯体は一般式  $M(chxn)_2XY_2$  ( $M=Pt, Pd, Ni; X=Cl, Br, I; AA=diamines; Y=ClO_4, X, \text{etc.}$ )を持ち、平面型の  $[M(AA)_2]$  がハロゲンで架橋された一次元電子系の化合物群である。大きな電荷移動吸収帯、大きなストークスシフトを持つ発光、高次の共鳴ラマンスペクトル、ソリトンやポーラロンに基づく物性、大きな三次非線形光学効果、酸化物銅高温超伝導体の一次元モデル等のことから注目を集めている。この系は、電子相関と電子格子相互作用と電子移動の競合するパイエルス・ハバード系の化合物群である。構成成分である金属イオン、架橋ハロゲン、面内有機配位子、カウンターイオンを組み合わせることによりバンドギャップの大きさを紫外から赤外まで変えることができ、また鎖間の水素結合の違いを利用することにより電荷密度波状態の次元性を1次元から3次元まで制御できることなど、これまでの無機半導体や有機共役高分子化合物にはない特徴を持っている。

金属がPdの場合は電子格子相互作用が強いために架橋ハロゲンが金属間の中央から2倍周期でズレて  $Pd^{II} - Pd^{IV}$  混合原紙状態(CDW状態...  $Pd^{II} \dots X - Pd^{IV} \dots X \dots$ )をとるのに対して、Niの場合は電子相関が非常に強いため架橋ハロゲンは金属間の中央にあり  $Ni^{III}$  状態(SDW状態、 $-Ni^{III}-X-Ni^{III}-X-$ )をとる。これらは架橋ハロゲンの位置の違いはあるものの同型晶系をとる。その点に注目し、我々は電気化学的方法により一連の Ni-Pd 混晶系  $Ni_{1-x}Pd_x(chxn)_2Br_3$  ( $chxn=1R, 2R$ -diaminocyclohexane)を単結晶として得ることに成功した。この系においてはNi上の電子相関とPd上の電子格子相互作用が競合することにより新しい電子状態が期待される。これらの粉末X線、単結晶反射、赤外、ラマン、XPS、Auger、ESRスペクトル等により電子状態について検討した。

赤外スペクトルにおける  $\nu(N-H)$  は一次元電子系の電子状態と強くカップリングすることから電子状態を評価するのに有効な手段である。すなわち純粋な  $Ni^{III}$  錯

図1  $Ni_{1-x}Pd_x(chxn)_2Br_3$  のIR

体では $\nu$ (N-H)は1本であるが、純粋なPd<sup>II</sup>-Pd<sup>IV</sup>錯体では2本観測される。一方、今回のNi-Pd混晶系では $x=0.96$ で $\nu$ (N-H)が3本観測される。中央のシグナルはNi<sup>III</sup>状態に帰属され、両サイドの2本はPd<sup>II</sup>-Pd<sup>IV</sup>混合原子価状態に帰属される。この両サイドのシグナルは純粋なPd錯体に比べて $10\text{cm}^{-1}$ ほどお互いに近づいてきている。さらに $x$ が小さくなるにつれて両サイドのシグナルはお互いに近づき $x=0.56$ でほぼ1本になっている。このことはNi成分の増加に従い、Pd<sup>II</sup>-Pd<sup>IV</sup>状態がPd<sup>III</sup>状態に近づくことを示している。つまりNiの強い電子相関のためにPdの電子格子相互作用が弱められて単独では存在しなかったPd<sup>III</sup>状態をとることになったものと考えられる。この結果はラマン、XPS、Auger、ESRスペクトルの結果とも一致している。またこの結果は岩野(高エネ研)の拡張パイエルス・ハバードモデルを用いた理論計算とも良い一致を示している。

### (DI-DCNQI)<sub>2</sub>Agの $4k_F$ 電荷変調と(DI-DCNQI)<sub>2</sub>Cuの $2k_F$ 格子歪

岡山大理 野上由夫

これまで、DCNQI錯体では $\pi-d$ 相互作用に着目しDCNQI-Cu銅錯体について集中的に研究がおこなわれてきた。これらでは、3cの超格子によりCuサイトでのMott転移とDCNQIサイトでの $2k_F$ パイエルス転移( $2k_F$ CDW)が協同的に起こり、絶縁化が生じる。しかし他のDCNQI錯体にも、電子相関と関連する興味深い未解決問題が残っている。

DCNQI-Ag錯体は $\pi-d$ 相互作用が無視でき擬一次元導体とみなせるが、その絶縁状態の理解は充分ではなかった。最近、(DI-DCNQI)<sub>2</sub>AgでDCNQI分子の価数秩序が生ずることが<sup>13</sup>CNMR測定により示され、 $4k_F$ ウェイグナー結晶であるという提案がされたが[1]、別周期の電荷変調の可能性を指摘する反論もあった。

擬一次元導体での $4k_F$ 変調構造は、TTF-TCNQ系物質ではじめて観測され、電子相関との関連で興味を集めてきた。その解釈には、1)長距離クーロン反発によりウェイグナー結晶化が起こるもの、2)局所クーロン反発により伝導バンドが分裂し、分裂後のバンドでnestingメカニズムにより $4k_F$ のパイエルス転移が起こるとするもの、の2通りが存在した。1)のメカニズムでは電荷変調のみが期待され、2)では電荷変調と格子変調が期待される。しかし、TTF-TCNQのような不整合波数では電荷変調が必然的に格子変調を誘起するので、変調モードからはメカニズムの特定ができない。またTTF-TCNQ系では一次元鎖が2種類あり、その間に複雑な相互作用が働くため、問題を更に複雑にしていた。

DCNQI-Ag錯体では以下に述べる要因から、 $4k_F$ 変調構造の研究に特に適している：1)一次元鎖は1種類のみ、2)陰イオン秩序化や構造的な要因による外部ポテンシャルがない、3)1/4

フィリングであり、電荷変調が格子変調を誘起しない可能性がある。

我々は低温領域および高圧領域で使用可能な、高感度X線計測システムを新たに開発し、 $\text{TTF-CA}$ ,  $\alpha'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Br}_2$ ,  $\kappa-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{X}$ ,  $\theta-(\text{BEDT-TTF})_2\text{MM}'\text{X}$ , などを題材として電荷変調や電子相関の研究をおこなってきた。4種類のDCNQI-Ag錯体( $(\text{DCNQI})_2\text{Ag}$ )のX線回折パターンを比較する事により、以下の結果が得られた。 $\text{X=DM, DBr}$ では、温度降下により $4k_F(2c)$ の格子歪が発生し、さらに低温で $2k_F(4c)$ の格子歪と共存する。 $\text{X=DI}$ では、 $4k_F(2c)$ の電荷変調が発生するが分子変位はない。ただし電荷変調振幅は大きく分子変型を誘起している。 $\text{X=BrI}$ ではdisorderの効果により一次元的な $4k_F$ 揺らぎのみが生じる。このことから、 $\text{X=DM, DBr}$ では $4k_F$ パイエルス転移、 $\text{X=DI}$ では $4k_F$ ウィグナー結晶化が生じていることが示された。ただし、DCNQI-Ag錯体においても、フェルミ波数とは無関係に3倍の超格子構造が観測され、3c超格子は結晶構造とも強くカップルしていることが明らかになった。

一方、DCNQI-Cu錯体中で $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Cu}$ のみは複数の高圧絶縁状態を示す。この物質について高圧下でX線超格子測定および構造解析をおこなった結果、低压側では3cの超格子構造を伴うMott+ $2k_F$ CDWの絶縁状態であるが、高压側では超格子構造の存在しない絶縁状態をとっていることを示した。

[1] K. Hiraki and K. Kanoda, *Phys Rev. Lett.* 80(1998)4737.

### 強相関DCNQI系のESR

神戸 大理 太田 仁  
中川 宣子  
櫻井 敬博  
神戸大自然 大久保 晋  
東大工 鹿野田 一司  
学習院大理 開 康一

$(\text{R}_1, \text{R}_2-\text{DCNQI})_2\text{M}$ はDCNQI分子が2量体構造をとらずc軸方向に1次元カラムを形成している一連の物質群である。これらの物質では、 $\text{M=Ag, Li}$ の系では $\text{M=Cu}$ の系のようなπ軌道とd軌道の混成がほとんどなく、DCNQIバンドは1次元的で $\text{R}_1$ や $\text{R}_2$ を $\text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ の順で変えていくと1次元性が弱まっていき、オンサイトクーロン相互作用Uからサイト間クーロン相互作用Vが重要となっていき、2倍周期格子変調絶縁体から2倍周期電荷変調絶縁体に転移すると考えられている。[1] そこで我々は、これらの系の電子状態を、普通のX-band ESRと強磁場ESRをもち

いて系統的に研究し、明らかにしていこうと考えている。まず我々は、(I,I-DCNQI)<sub>2</sub>Agをとりあげた。この系はpolycrystalのNMR測定から、220K以下で電子密度の異なる2種類のDCNQI分子に別れ(2倍周期電荷変調絶縁体)，5.5K以下で磁気秩序することがわかっている。[2] 我々は異方性の情報を得るために、微小結晶をならべてESR測定をおこなった。温度変化測定では220K付近に異常はみられなかったが、5.5K以下では反強磁性共鳴が観測され、5.5Kにおける磁気秩序が反強磁性転移であることがはっきりするとともに磁化容易軸がDCNQI分子の積層方向であるc軸であることがわかった。スピンフロップ磁場が反強磁性共鳴の解析から約1.3Tと見積もられたので、現在磁化測定からこの点を検証しようとしている。また室温における常磁性共鳴の線型はLorentz型で、温度変化で1次元磁性体に特有なgシフトも観測されないことから、この系はESRからみてもかなり3次元的だと考えられる。またこの系の常磁性共鳴の線幅は200Gと異常に広く、Iによるスピン-軌道相互作用を反映しているものと考えられる。一方、約50Kでスピン-パイエルス転移を示し、より1次元性が強いと考えられている(CH<sub>3</sub>,CH<sub>3</sub>-DCNQI)<sub>2</sub>LiについてのESR測定が現在進行中で、(I,I-DCNQI)<sub>2</sub>Agの結果と比較検討して議論する予定である。

[1] 鹿野田一司: 日本物理学会誌 54 (1999) 107.

[2] K. Hiraki and K. Kanoda: Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 4737.

### (R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>-DCNQI)<sub>2</sub>Cu の圧力変化に伴う多様な基底状態

東大物性研 堀 田 知 佐  
福 山 秀 敏

(R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>DCNQI)<sub>2</sub>Cu系の基底状態は加圧によって次の(A),(B)の二通りの相転移をすることが実験的に明らかにされている[1]。(B)はヨウ素を置換基R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>に含む塩、(A)はその他の塩である。

(A) Metal→Insulator (3倍周期)→Insulator

(B) Metal→Insulator (3倍周期)→Metal(M<sub>II</sub>)→Insulator

我々はこの(DCNQI)<sub>2</sub>Cu系の基底状態に現れる様々な相の電子状態や磁気秩序を調べるために6-chain periodic Anderson modelを導入してHartree-Fock計算を行なった。(DCNQI)<sub>2</sub>M(M=Cu,Ah,Li)系の結晶構造は鎖方向にDCNQI分子とCuの繋がりから成るらせん構造が7つ積み重なった複雑な構造をもつ[2]。6-chain model(Fig.1)はこの構造における鎖間のCuとDCNQIのサイト間の繋がりを、特に鎖方向に3倍周期の長距離秩序が立っている場合に忠実に再現できるモデルである。

まず、我々は圧力効果をCu d準位の上昇に対応させて基底状態の推移を調べた。その結果、前

述の(A)と(B)の違いは中間に Metal 相  $M_{II}$  を含むか否かであり、Cu と DCNQI の一次元鎖の間の nearest neighbor Coulomb 斧力  $V_M$  の相対的な大きさがその違いを決定づける ( $V_M/t \leq 0.8$  for (B)) という結論に達した (Fig.2)。(この結果は我々が以前 3-chain model での計算で得たもの [3] と一致する)

更に、基底状態の高圧下の相でまだ明らかになっていない物性について次の 4 点の提案を行なった。

- (1) 3 倍周期の絶縁相での DCNQI 分子上での電荷秩序のパターン,
- (2) Peierls 転移を起こす原因となっている DCNQI 鎖上で電子 - 格子相互作用が一般的な縦方向の格子の歪みによるものではなく、分子の回転によるもの (libron) である (DCNQI 分子面の傾きの周期的な相違がもたらす  $\pi$  軌道の overlap の違いにより DCNQI 間の transfer integral が変化する) という指摘,
- (3) ヨウ素を含む系に見られる中間的な金属相の超格子構造の否定,
- (4) 高圧での絶縁相がモット絶縁体であり、各々のサイト間にあるスピン間の磁気秩序の可能性 (鎖方向に反強磁性で鎖間では二つのタイプの磁気秩序が競合している)。

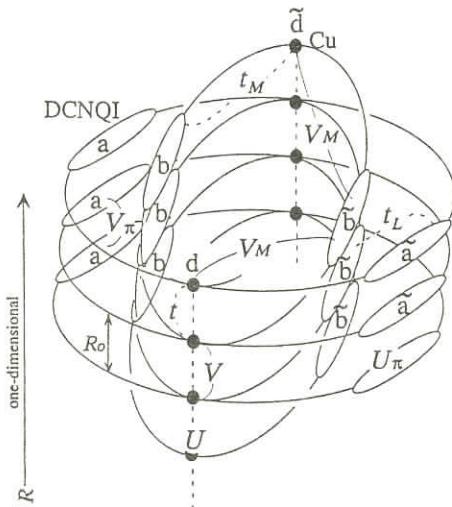


Fig.1 : The 6-chain model.

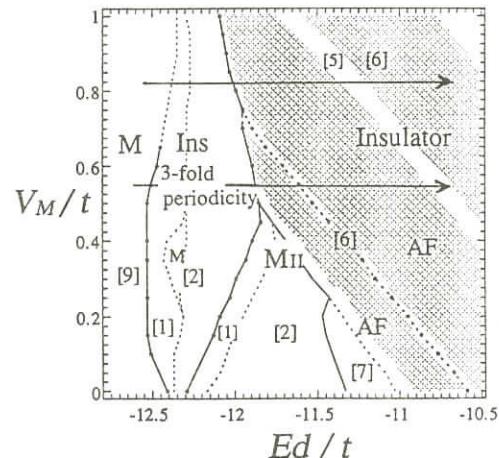


Fig.2 : The phase diagram on the plane of  $E_d$  and  $V_M/t$ .

## 参考文献

- [1] H. Sawa, S. Aonuma, Y. Kashimura and R. Kato: Synth. Met 86(1997)2091.
- [2] H. Kobayashi et. al. : Phys. Rev B47(1993)3500.
- [3] C. Hotta and H. Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. 68(1999)941

## フラー・レン系におけるモット転移

北陸先端大 岩佐義宏

フラー・レンC60は、固体に凝集することによって0.5eV程度の幅のせまい伝導帯を形成する。そのため、バンド幅、電子間相互作用、電子格子相互作用などがサブeVのスケールで拮抗し、その結果様々な電子基底状態が現れる。その意味ではBEDT-TTFをはじめとする分子性導体と類似した性質を有していると考えられる。一方フラー・レン固体はその分子形状ゆえに、従来の分子性導体の系にはない以下のユニークな特徴も兼ね備えている。

- (1) 非常に広い範囲でバンドフィーリングを制御できる。
- (2) 縮退軌道を有し、軌道の自由度を持っている。

これらの特徴がどのような形で現れるのかを概観し、その中で電子相関の効果が果たしている役割について議論する。

固体中におけるC60分子の電子状態を $(C60)^n$ と表現した場合、分子価数n、すなわちバンドフィーリングはアルカリ金属、アリカリ土類などのインターハイドによって0から12まで変化させることができることである。この際の固体の電子状態を非常に大まかにまとめると、nの値が大きいときには金属状態が非常に安定化され、比較的Tcの低い超伝導がしばしば観測される。一方、nが6より小さいときにはn=3で30Kを越す高いTcの超伝導が現れる反面、フラー・レン特有の不安定性が顕を出し金属状態は多くの場合不安定となる。とくに、n=1とn=3の奇数の価数状態で磁気的絶縁相が現れることが明らかになっている。ここでは、n=3の超伝導相と関連した反強磁性絶縁相に注目する。

n=3の超伝導相（A3C60; Aはアルカリ金属）は非常によく知られているが、実はこの超伝導相はある種の摂動に対して非常に不安定である。超伝導は結晶構造fccあるいはそれに近い構造に限って発現し、そこから少し歪ませただけでも超伝導は失われる。その代表的な例は、アンモニアをドープしてわずかに結晶構造を歪ませたNH3K3C60で、その基底状態は反強磁性絶縁体である。

フラー・レンのオンラインサイト・クーロンエネルギーは約1eVと見積もられており、単純にはフラー・レン固体はモット絶縁体になるべきである。ところが実際に超伝導が現れる状況は、以下のシナリオによって理解される。fcc構造で金属状態が保たれるのは軌道縮退の効果によって有効トランスマッターエネルギーが大きくなるためである。結晶構造の歪みがおこると軌道縮退が解かれため、有効トランスマッターエネルギーが減少しモット絶縁体となる。すなわちn=3フラー・レン系では、結晶の対称性の変化によってモット転移が誘起されるのである。

Pd(dmit)<sub>2</sub> 塩の基底状態に対するカチオン依存性

分子研 森 道 康

米 満 賢 治

JRCAT 木 野 日 織

(Et<sub>n</sub>Me<sub>4-n</sub>Z)[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Z=N,P,As,Sb)は、2次元的な伝導面を持っており、その中に強いダイマー構造がある。そのため、LUMO（最低非占有分子軌道）とHOMO（最高占有分子軌道）とのエネルギー差が比較的小さいこの物質では両方の軌道を考慮しておく必要がある。この系は低温常圧下では絶縁体であるが、圧力下での電子相はカチオンに依存して金属になったり超伝導になったりする。結晶構造が同じであるにも関わらず、なぜこのようなカチオン依存性があるのかを議論するのが目的である。

我々の出発点は2バンドHubbardモデルである。移動積分にはRouziere達による拡張Hückel分子軌道法に基づいて得られた値を用いた。また相互作用項は、同じ軌道内における斥力 $U$ 、HOMO-LUMO間の斥力 $U'$ 、Hund結合 $J$ を考えた。この系の絶縁相はMott絶縁体だと考えられることから、この系は強相関系とみなすことが出来る。そこで、我々は強結合展開を行いダイマーを単位とした有効ハミルトニアンを導き基底状態について調べた。

強結合展開を行う際に、最初に必要なのは非摂動項であるダイマー1個の基底状態である。 $U$ と $U'$ をパラメータとして $J=0.2U'$ を選んだ場合、図1のように2種類の基底状態があり得ることが分かった。A<sub>H</sub>(A<sub>L</sub>)はHOMO(LUMO)間のダイマー内移動積分である。また、DはHOMOとLUMOとのエネルギー差である。このようにして得られた2種類の基底状態それぞれに対して、ダイマー間の有効移動積分と有効斥力を計算した。有効移動積分の各サイトの粒子数依存性を無視する範囲で、有効バンド幅、フェルミ面、状態密度を調べた。その結果、L相では擬1次元的フェルミ面がカチオンに依らず得られた。

一方、H相では2次元的フェルミ面が得られた。ただし、カチオンのサイズが小さいほど、フェルミ面は部分的にネストし、フェルミ準位における状態密度の特異性が大きいことが分かった。この傾向は、小さいカチオン程金属になりにくいという実験結果と符合し

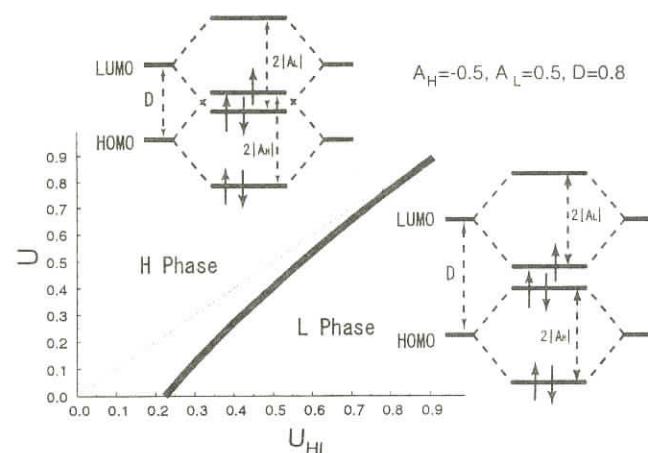


図1

ている。Pd(dmit)<sub>2</sub> 塩では  $\kappa$  - BEDT - TTF 塩の場合と異なり、有効斥力とバンド幅の比ではなく、上記のようないわば次元性の違いが系の輸送特性を決めていると考えられる。

次に絶縁相での磁気秩序を調べた。L相、H相それぞれに対して有効交換相互作用をダイマー間の移動積分について2次摂動の範囲で調べ、線形スピン波近似で各秩序の安定性を調べた。その結果、L相では図2のCaseAの反強磁性秩序がカチオンの種類に依らず存在し、H相ではCaseBの反強磁性秩序が存在し得ることが分かった。しかし、H相では大きいカチオンで磁気的フラストレーションが大きく反強磁性秩序は存在せず、実験結果と符合する。

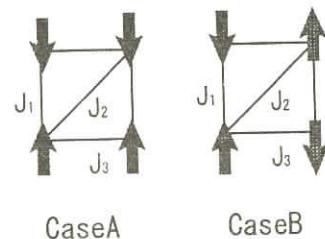


図2

### 多バンド1次元系の金属絶縁体転移の可能性

東大・総合文化研究科 小形正男

(DCNQI)<sub>2</sub>Cu塩は、置換基の組合せを変えたり置換基とDCNQI分子内のHを重水素置換したり構成原子を置換したり圧力を加えることによって、金属絶縁体転移を起こす。高温の金属状態から1次相転移を起こしてCDWを形成し、同時にCuサイト上に局在スピンが現れて絶縁化すると考えられている。つまりパイエルス転移とモット金属絶縁体転移が同時に起こるという興味ある系である。さらに低温まで金属である相と絶縁体転移する相の中間にリエントラント転移が見出されている。つまり、温度を下げるにしたがって金属-絶縁体-金属という変化をするパラメータ領域がある。とがわかっている。

このリエントラント転移に関しては、福山先生のメチル基の量子トンネルによるものではないかという議論がなされたが、今のところ山田先生のグループの現象論とスレーヴボソン平均場によって理解できるのではないかと考えられている。我々はこの問題に対し、1次元強相関電子系という立場から微視的に理解できないかというアプローチを行なった[1]。

- リエントラント転移の原因に関しては、山田先生のグループの現象論と同じである。つまり、
- (1) 基底状態ではかろうじて金属相のエネルギーが低い。しかし、CDWが形成されて銅サイトの電子が half-filling となり局在スピン系となった絶縁体状態も、エネルギー的にすぐ近くに存在する。
  - (2) 有限温度になると、スピン系のエントロピーによる自由エネルギーの下がりが大きくTに比例する)，絶縁体状態に転移する。
  - (3) もっと高温になると、対称性を回復した金属状態になる。

というメカニズムである。

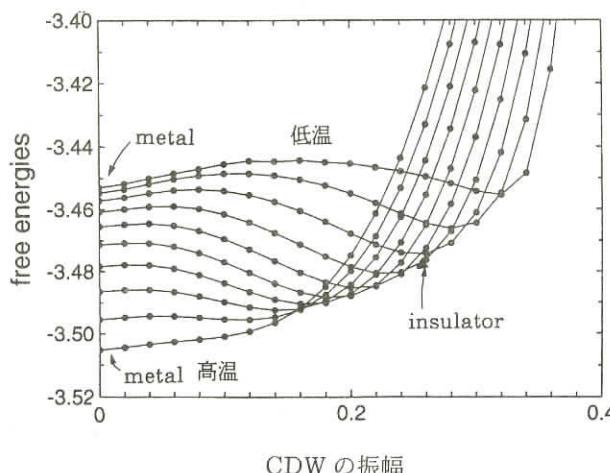
DCNQI系の相図を理解するために、我々はCDWが形成されると同時に局在スピンが出現するようなメカニズムを探求した。そのためにCuサイトの電子系が、強相関のハバードモデルで記述できると仮定する。オンサイトの斥力 $U$ が非常に大きければ、電荷の自由度はスピンレスフェルミオンとして振舞い、スピンの自由度は自由な局在スピンとして振舞う。この状態では、スピンによる自由エネルギーが $F_s = -k_B T \ln 2$ となるので、上記の現象論における絶縁体状態を記述することができる。さて一般にCDWが形成されてバンドにギャップができると、バンド幅は狭くなつてCuサイトの電子が局在しがちになる。このために自由なスピンを持つスピンレスフェルミオン状態が安定化する可能性がでてくる。

一方CDWが形成されない金属状態では、Cuサイトの電子が隣り合ったサイトにくる確率が高くなる。この場合には、スpinレスフェルミオンのモデルから出発しても、スpin間に比較的大きなハイゼンベルグ型の交換相互作用( $J > T$ )が働くので、金属状態に近いものが記述できる。

この考えに基づいて、非常に簡単化されたモデルに対して自由エネルギーを計算したものを見示す。あるパラメータ領域では、確かにリエントラント転移が起こることがわかる。Cuサイトの電子がCDWのためにhalf-fillingとなって1次相転移がCDWと局在スピンの発生、リエントラントが起こるためには、DCNQI系のように2つまたは3つの1次元バンドが存在して、バンドの相対的な位置やフェルミ面の位置が丁度よいところにくることが必要であるとわかる。これによってself-dopingが起こることが重要である。

さらに強相関のCuバンドが1/4または1/6充填であるということも本質的である。つまりCuサイトの電子が局在したときに、隣合う確率が低くなることが必要である。これはTMTSFにおけるCDWとSDWの共存の可能性の場合と同じように、二量体化またはCDWの形成によってできる新しい単位胞内部の内部自由度の働きであるといつてもよい。

[1] 石原博史、東京大学大学院修士論文。



## 擬1次元電子系の量子揺らぎと次元性が引き起こす相転移とクロスオーバー

分子科学研究所 岸根 順一郎  
米満 賢治

擬1次元有機導体系において、電子相関と量子揺らぎが本質的役割を果たす相転移とクロスオーバー現象について、乱れの効果を含めて「インコヒーレント金属相からの相転移をどう理解するか」という視点に立って、関連する理論研究の現状と展望を述べる。

### 1. TMTTF系金属相における準粒子コヒーレンスの有無とSDW転移

擬1次元有機導体( $\text{TMTTF})_2\text{Br}$ と( $\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ は、わずかの構造の違いにもかかわらず、常圧下スピン密度波転移点より高温側の金属相が質的に異なっている。前者は電荷ギャップ発達をともなうインコヒーレント金属であるのに対して、後者は（少なくとも転移点直上では）フェルミ液体であり、ここでのスピン密度波転移はフェルミ面の不安定化によるSDWであると考えられている[1]。この問題に対して、電子相関の引き起こす強い量子揺らぎと次元性の効果を摂動的繰り込み群の手法によって扱い[2]、( $\text{TMTTF})_2\text{Br}$ でのインコヒーレント金属相からの相転移、および鎖間1粒子ホッピングの増大による準粒子コヒーレンス回復を議論する。また、( $\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ でのSDW転移を乱雑位相近似に基づいて再考し、TM系SDW転移のグローバル相図を提案する。インコヒーレント金属相からの相転移に対して鎖内の電子間ウムクラップ散乱が本質的役割を果たすことを強調し、ウムクラップ散乱の効果と低温へ向けての電荷ギャップ形成による電荷閉じ込め機構[3]、これに基づく反強磁性転移のシナリオ[4]との関連を議論する。

電荷ギャップ形成と鎖間コヒーレンス及び密度相関関数の関連を密度行列繰り込み群の手法を用いて数値的に調べた。二量化を大きくするまたは鎖間1粒子ホッピングを小さくすると、電荷ギャップが成長し、鎖間1粒子ホッピング相関関数は強く敏感に抑制されると同時に、磁気相関が振幅の小さい滑らかなSDWから振幅は大きいが鎖間相関の弱いSDWへ変化することがわかった。これらに比べて、 $4k_F$ の電荷相関はゆっくり増大している。

### 2. 擬1次元系での“モット的”反強磁性相とアンダーソン局在の競合

乱れたハーフフィリングの1次元電子系では、乱れによる前方散乱がモットギャップを破壊することが知られている[5]。ここでは、弱い鎖間1粒子ホッピングで繋がれた乱れるハーフフィリングの電子系で、モット転移と局在の競合に次元性効果がどう現れるかを、レプリカトリークによって得られた系の有効作用に対して摂動的繰り込み群の手法を用いて考察する。

「鎖間2粒子コヒーレンスによる反強磁性秩序化（モット的反強磁性）」、「1次元的局在相」および「3次元の乱れた金属相」の間の競合を議論し、最近報告されているDCNQI混晶系の実験相図[6,7]との関連を述べる。

## References

- [1] V. Vescoli et al, Science 281(1998)1181.
- [2] J. Kishine and K. Yonemitsu, J. Phys. Soc. Jpn. 67(1998)2590.
- [3] Y. Suzumura, M. Tsuchiizu and G. Gruner, PRB57(1998) R15040.
- [4] C. Bourbonnais, Synth. Met. 84(1997) 19.
- [5] S. Fujimoto and N. Kawakami, PRB54(1996)11018.
- [6] T. Yamamoto, H. Tajima, J. Yamaura, S. Aonuma and R. Kato, J. Phys. Soc. pn. 68(1999)1384.
- [7] 伊藤, 開, 鹿野田, 日本物理学会講演概要集第54巻第1号第2分冊p.265

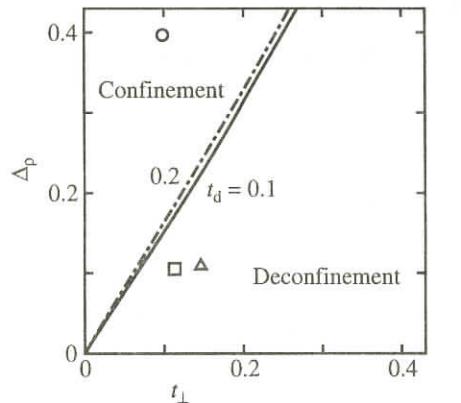
## Bechgaard 塩における電荷ギャップと閉じ込め

名 大 理 鈴 村 順 三  
土 射 津 昌 久

擬1次元有機導体Bechgaard塩では低温でスピン密度波状態を示す物質が知られており、クーロン斥力による電子相関が重要である。TMTTF塩はTMTSF塩に比べて、伝導(鎖)軸に垂直方向の電子のトランスマッパーが小さく有効圧力が小さい。最近、このTMTTF塩の光学電気伝導度の実験で、鎖間の電子移動が消失し、電子が鎖内に閉じこめられる振る舞いが報告された。[Vescoli et al., Science281, 1181 (1998)]これについて理論的に考察する。[Suzumura et al., Phys. Rev.B 57, 15040 (1998); Tsuchiizu et al., Phys. Rev.B 59 No.19 (1999)]  $(\text{TMTSF})_2X$  及び  $(\text{TMTTF})_2X$  で与えられるBechgaard塩は、伝導電子(ホール)は1/4-fillingであるが、2量体化のため有効的に1/2-fillingと見なすことができ、クーロン力による弱いウムクラップ散乱のため電荷ギャップが現れる。この電荷ギャップにより擬1次元系では電子が鎖内に閉じ込められる可能性がこれまで指摘されている。[Giamarchi 1997]我々は、この物質でこの考え方が成り立つかどうか定量的研究を行った。1次元鎖のハミルトニアンとして  $\mathcal{H} = - \sum_j \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (t + (-1)^j t_d) (c_{j\sigma}^\dagger c_{j+1\sigma} + h.c.) + \sum_j U_{jj}^\dagger c_{j\uparrow} c_{j\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} c_{j\uparrow}$ 。但し、 $c_{j\sigma}$  は格子点  $j$  での電子の演算子、 $t \pm t_d$  は2量体化による2種類のホッピングエネルギー、 $U$  はon-siteクーロン斥力を示す。鎖間のホッピングエネルギーを  $t_\perp$  とし、 $2t_\perp \sum c_{j\sigma,1}^\dagger c_{j\sigma,2}$  の鎖間結合をもつ2鎖を考え、繰り込み群を用いて解析する。繰り込まれた  $t_\perp$  が低エネルギーの極限で零になると電子が鎖内に閉じ込められる。閉じ込め(confinement) - 非閉じ込め(deconfinement)の境界における電荷ギャップ  $\Delta_\rho$  と  $t_\perp$  の比を調べる。 $t=1$  として  $t_d$  を固定し  $U$  を変化させて得られる  $t_\perp - \Delta_\rho$  平面での境界を図示する。 $t_d=0.1$  の境界上で、 $t_\perp=0.1$  で  $U \approx 4.7$ 。 $\Delta_\rho$  が境界の値より大きと閉じ込めが生じる。上記のBechgaard塩において

(TMTTF)<sub>2</sub>Br, (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>及び(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>に対応する場所をそれぞれ○、△及び□で示した。TMTTF塩では閉じ込めを、TMTSF塩では非閉じ込めを示すという実験結果を説明することができる。但し、TMTTF塩(TMTSF塩)でU~8(U~5)である。

閉じ込めが生じるのは電荷ギャップによるエネルギーの得が鎖間ホッピングによる得にくらべて大きくなるためである。つまり、電荷ギャップが鎖間に垂直方向のエネルギーと同程度になると( $\Delta_p/t_\perp = 1.5 \sim 2$ )、このような状態変化が生じることが分かった。



#### フタロシアニン導体混晶Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Pc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>の物性

分子科学研究所 薬 師 久 猛

NiPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>とCoPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>はほぼ同形の構造をもつにもかかわらず、前者が40K付近まで金属的であるのに対して後者が半導体的な挙動を示すなど、非常に異なる物性を示す。両者の違いを考える上で遷移金属上のスピント配位子上の伝導電子とのπ-d相互作用が何らかの役割を果たしているのではないかとの仮説の下に研究を進めている。NiPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>とCoPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>の混晶Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Pc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>では伝導バンドを形成する配位子の構造を変えることなく中心金属のみを混ぜることができる。これらの混晶の性質がどのように変化して行くのか実験事実について紹介する。

混晶の形成の確認にはEPMAによるNiとCoの分析、結晶構造解析、ESR、ラマン散乱を用いたが、いずれもほぼ均一な混晶が形成されている事を示している。NiPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>は斜方晶系、CoPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>は正方晶系に属するが、x=0.25の物質は斜方晶系、x=0.45の物質は正方晶系に属しており、両晶系を分かつ組成はこの中間にあるもと思われる。ただし、一次元バンドの形成されているc軸方向は晶系の変化にも拘らず連続的に変化している。250 K付近から頻発する抵抗ジャンプのために電気抵抗の測定は困難であるが、250-300 K付近で金属的な抵抗減少が抵抗増加へと転ずる組成は上記の結晶構造の変化とは無関係で、x=0.55のあたりが境界になっている。

金属的な反射率に現れるプラズマ端はNi(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>で5500 cm<sup>-1</sup>、CoPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>で8000 cm<sup>-1</sup>と非常に異なっている。CoPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>の $\sigma(\omega)$ はNiPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>に比べて2000-6000 cm<sup>-1</sup>の領域に余分なスペクトル重みをもっている。CoPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>ではCoの3d<sub>z<sup>2</sup></sub>軌道に不対電子があるために、この軌道の重なりを通して一次元のバンドを形成している可能性があるが、この反射率は3d一次

元バンドの形成を示唆している。混晶 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$  ( $x=0.09, 0.25, 0.45, 0.55$ ) の反射率が $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ に良く似ている事は $\text{Co } 3d_{z^2}$  軌道の一次元バンドの形成を強く支持している。現在 $x>0.55$ の反射率測定を計画している。

一連の混晶についてラマンスペクトルを測定したところ、励起光の偏光を伝導軸に平行に偏光させると、すべての混晶において $\text{Ni}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ でも $\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ でも観測されない強い振動バンドを $370 \text{ cm}^{-1}$ と $740 \text{ cm}^{-1}$ に見出した。 $\text{Ar}^+$ レーザーに変えると消失する事から共鳴効果を示唆しているが、 $\text{He}-\text{Ne}$ レーザー ( $15803 \text{ cm}^{-1}$ ) のエネルギー近くに新たな電子遷移が出現しているものと思われる。おそらく $\text{Ni}3d_{z^2}$  軌道から $\text{Co}3d_{z^2}$  軌道への電荷移動遷移と考えている。偏光反射スペクトルの結果と合わせてパイ電子系と d 電子系の状態密度を推定すると、一電子模型では説明できない結果となる。

$\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ においてはCoにおける大きなスピント軌道相互作用と双極子相互作用のために配位子上の $\pi$ 電子のESR信号が観測されない。この事自体、 $\pi$ 電子とコバルト上のd電子との間に強い交換相互作用が働いている事を示している。しかし混晶 $\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ においてはニッケルによってコバルトの濃度が薄められるために、コバルト上の電子スピント間の双極子相互作用が弱くなり、ESR信号が観測されるようになる。さらに仕込み値で $x=0.01$ の混晶においては50K以下でコバルトの局在不対電子の超微細構造を観測する事ができた。この温度は金属・絶縁体転移の温度に近く、伝導電子がコバルト上のスピント相互作用している状況を直接観測したものと考えている。

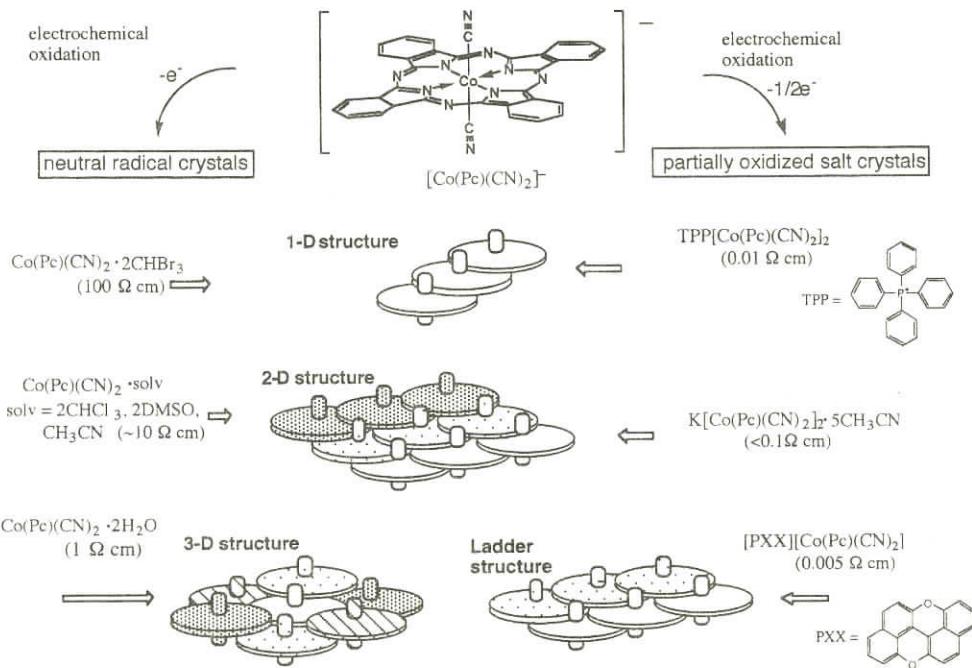
#### フタロシアニン導電体－構造・電気・磁気物性

北大・院理 稲辺 保

我々は、軸配位子を導入した金属フタロシアニン誘導体を用い、下図に示すように、 $\pi$ 共役平面部分が階段状に積層した導電体の構築を行なっている。平面部が大きくずれて重なることで複数の分子にまたがった $\pi$ 共役系の分子間相互作用が可能になり、電子系は単純な一次元系だけではなく、多次元化も可能となる。中心が3価の金属イオンでアニオン性の軸配位子を導入するとフタロシアニン(Pc)ユニットはアニオンになり、これを電気化学的に酸化することで、Pcの $\pi$ 電子系が酸化され、カチオンを含む部分酸化塩やカチオンを含まない中性ラジカル結晶が得られる[1~4]。上記の構造・次元性は、前者ではカチオン、後者では結晶化溶媒を変えることで制御が可能となる。特に中性ラジカルで結晶溶媒を含まない場合は、 $\pi$ 系の相互作用も不充分で導電性が低いのに対して、結晶溶媒が入ることで $\pi-\pi$ 相互作用が補強され、導電性も増加する。一方、より高伝導性の部分酸化塩結晶については、一次元系[4]、二次元系[1]に加え、これらの中間となるラダー型[5]の構

造をもつ導電性結晶も得られている。電子系の次元性については、構造データをもとに重なり積分の計算から評価しており、結晶中の $\pi$ 電子系の積層構造とよく一致している。

この系のもう一つの利点は、Pcユニットの構成成分の置換に対する柔軟性で、中心金属を変えることで局在磁気モーメントを導入したり、Pc環の $\pi$ 共役系を拡張して次元性の増加を容易にすることが可能である。



- [1] T. Inabe and Y. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 2273 (1990).
- [2] K. Morimoto and T. Inabe, *J. Mater. Chem.*, 5, 1749 (1995).
- [3] K. Morimoto and T. Inabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 284, 291 (1996).
- [4] H. Hasegawa, T. Naito, T. Inabe, T. Akutagawa and T. Nakamura, *J. Mater. Chem.*, 8, 1567 (1998).
- [5] S. Takano, T. Naito and T. Inabe, *Chem. Lett.*, 1249 (1999).

## フタロシアニン伝導体の磁性と伝導性

東大物性研 花 咲 德 亮

伝導電子と局在スピンとの相互作用は近藤効果などこれまでに様々な興味深い物理現象を発現させてきた。分子性導体は構成分子の構造に起因した伝導性の低次元性（特に1次元性）に特徴があり、分子性導体に局在スピンを導入することによって伝導の低次元性と局在スピンとの相関効果が期待される。しかしながら1次元系についてはこれまでにDCNQI系など数限られた物質系でしか研究が進んでいない。

本講演で述べるフタロシアニン分子性導体 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ は、フタロシアニン分子が直線状に積層し1次元的な $\pi$ 電子系を形成しているが、分子中心に鉄などの遷移金属を挿入することで1次元 $\pi$ 電子系にd電子の局在スピンを導入することができる。これまでの報告によれば、局在スピンを持たない同型物質Co塩と異なり、局在スピンを有するFe塩は低温で顕著な抵抗の増大が観測される。局在スピンの有無によって電気抵抗の振る舞いが大きく異なることから、1次元電子系と局在スピンとの相互作用が示唆され、新たな電子状態の発現が期待できる。さらに、フタロシアニン分子自体が高い対称性を有することから多くの分子軌道の縮退が期待され、分子軌道の縮退がもたらす物性という観点にからも興味深い。

$\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の磁性ならびに磁気抵抗について紹介する。図1に磁化率の異方性を示す。磁場の印加方向によって磁化率の大きな異方性が観測される。この大きな異方性は、分子軌道の縮退によるg値の異方性に起因したものであると現在のところ考えている。さらに、20K以下では反強磁性転移による異常が見られる。図2に磁気抵抗の温度依存性を示す。低温になるにつれて抵抗が増加しているが、40K付近で活性化エネルギーの増加が見られる。強磁場の印加(a軸)によって40K以下の抵抗増加が抑圧されるが、電気抵抗は磁場強度に比例して減少している（負の磁気抵抗）。図1でc軸垂直(a軸)方向の磁化率が大きいことを考慮すれば、磁場によるスピン整列によって伝導電子のスピン散乱効果が小さくなつたと解釈することができ、伝導電子と局在スピンとの間の相互作用を実験的に示唆している。

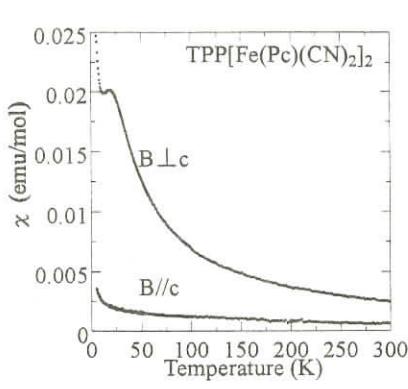


図1 TPP[Fe(Pc)(CN)2]2の磁化率の異方性

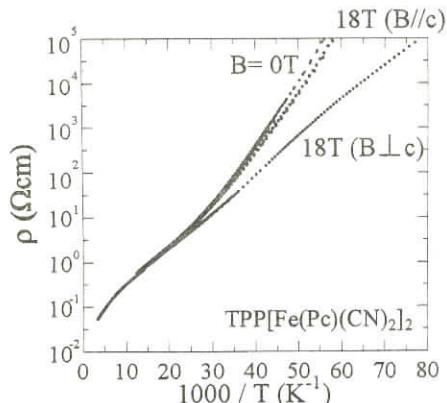


図2 TPP[Fe(Pc)(CN)2]2の磁気抵抗の温度依存性

## 有機強相関電子系の比熱

分子研 中澤 康浩

BEDT-TTF分子からなる有機伝導体では、層内のドナー分子の配列の仕方と、多様な基底状態の系統だけた理解が実験、理論の両側面から進みつつある。それに従って、これらの系では、電子間の相関効果が低次元的な電子状態とあいまって、多様な物性を発現させている事が明らかになってきた。ここでは、この電子相関効果が最も顕著なかたちで現れている、 $\kappa$ -型の2:1塩 ( $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X X=Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl, Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br, Cu(NCS)<sub>2</sub>) における金属（超伝導）絶縁体転移近傍での電子状態の変化を比熱測定によって調べた結果を中心に報告する。2:1の組成を持つ有機伝導体での比熱測定の現状についてもふれたいと思う。

この系の金属-絶縁体転移は、ダイマーあたりで見たオンサイトクーロン( $U_{eff}$ )と、圧力効果によって変化すると考えられるバンド幅(W)の競合によって起こるバンド幅制御型のMott転移(BC-MIT)であると考えられる。同様の転移は、遷移金属元素の化合物V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やNi(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>2</sub>系などでも知られているが、ここで扱っている有機化合物の場合、系の電子状態が比較的弱い外部圧力もしくは分子修飾による化学圧力という単一パラメーターによる制御効果のみを理想的に反映していると思われるため、二次元強相関電子系の基本問題、特に両相の境界領域における電子状態に関して有力な情報を提供してくれると思われる。金属相側からのアプローチとして、ハバードモデルを変分法で扱ったBrinkman-Riceの理論があり、転移点に向けて状態密度が発散していく事が示唆されており、実際、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で、圧力下比熱の測定により、その発散傾向が確認されている。最近、河本、谷口らにより、BEDT-TTFの両端のエチレン基の水素を部分的に重水素化する事により、h8, d8体（以下、分子内の両サイドのエチレン基の重水素置換数を用いて、d[0,0], d[4,4]と表記する。）のCu[N(CN)<sub>2</sub>]Br 塩の丁度間に存在する境界域の物性を系統的に調べる事が可能になった。d[0,0], d[1,1], d[2,2], d[4,4]の分子を用いて作成した、Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br 塩について、磁場中の比熱測定を面垂直方向に関して行った。Hc2までの磁場を印可して超伝導を完全に壊して得られた比熱カーブから見積もられる $\gamma$ 値（ノーマル金属状態の電子比熱の寄与を反映していると思われる）はd[0,0]からd[1,1], d[2,2], d[4,4]と重水素化が進につれて、それぞれ、22mJ/molK<sup>2</sup>, 20mJ/molK<sup>2</sup>, 12mJ/molK<sup>2</sup>, 1mJ/molK<sup>2</sup>と連続的に減っている。驚くべき事に、バルクで超伝導を示す、d[0,0], d[1,1], d[2,2]の試料でもこの減少傾向は明らかであり、この系でのピークはCu(NCS)<sub>2</sub>塩の $\gamma = 25$ mJ/molK<sup>2</sup>あたりにあると考えられる。この境界域での $\gamma$ 値の変化は、Brinkman-Rice型とは大きく異なり、むしろドーピング量を変化させて生じる、酸化物超伝導体(LSCO)で見られるような単調減少の傾向であり、この事は超伝導相に深く侵入している領域（例えば、h8-Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br塩）で既に、Fermi流体的な描像が崩れ始め、磁気的な描像が侵入している事を示唆しているものと思われる。超伝導と反強磁性の競合、共存に関する微妙な力関係

がこの境界域を支配していると考えられる。

一方、Mott 絶縁体領域に入っていくと、測定したすべての塩で、明確な電荷ギャップのあいた、 $\gamma = 0 \text{ mJ/molK}^2$  の絶縁体状態が実現されている。

本研究は、東大(工)鹿野田グループ、北大(理)河本氏との共同研究である。

### 結晶構造から見たMott 絶縁体 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ の圧力-温度相図

千葉大自然 澤 博

仁 宮 恵 美

分子性伝導体  $\beta, \beta' - ((\text{XZ})[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2)$  ( $\text{X}=\text{Me}_4, \text{Et}_2\text{Me}_2; \text{Z}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) はほぼ同型の結晶構造を持ち、常圧では強い二量化によって HOMO バンドが half-filled となった Mott 絶縁体である。圧力下での電気抵抗の温度依存性をみると、室温以下の比較的高温領域では圧力により金属相が安定化するが、基底状態はカチオンの種類によって超伝導から絶縁体まで様々である。この系を特徴づけるパラメータのひとつが  $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  分子の二量化の度合いである。二量化が強いほど dimerization gap が大きいためにフェルミレベル付近のバンドは二次元的な HOMO の性格を強く反映すると推測される。一連の系を系統的に調べると、常圧室温でのこの二量化の度合いが結晶学的に強い（二量体内と二量体間の分子間距離の差が大きい）ものほど圧力により金属状態が安定化しやすく、また圧力下で超伝導を示す傾向にある。一方、二量化の度合いが小さいものは、ある圧力領域までは金属状態が安定化されるものの更に高圧では逆に絶縁化が進む。しかしながら、圧力効果はカチオンによる chemical pressure では説明出来ず、基底状態に何故このような違いが生じるのかは明らかではない。

本研究では圧力下での基底状態の差異の原因を調べるために、高圧下での結晶構造を粉末 X 線回折により測定した。

$\beta' - (\text{Me}_4\text{P})[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の結果を下図に示す。この系は圧力により絶縁体転移温度が押さえられ金属状態が安定化するが、13 kbar 附近を境にして圧力と共に転移温度は上昇し再び絶縁化が進む。格子定数の圧力依存性を見ると 10~15 kbar 附近を境に圧縮率が変化している。結晶構造は  $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  分子が [110] 方向と [11̄0]

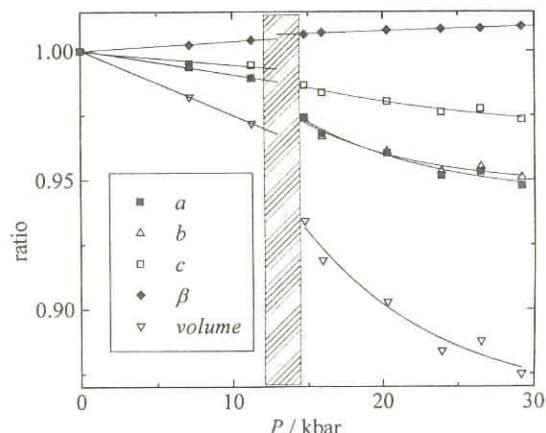


図1.  $\beta' - (\text{Me}_4\text{P})[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の格子定数の圧力依存性

方向に立体交差型に積層しており、*a*, *b*方向は同等とみなせる。圧力依存性が両者で一致していることは、この圧力効果が主に伝導を担うアクセプター分子の積層構造に起因していると推測され、二つの圧力領域で電子状態に何らかの差異があることが示唆される。

一方、圧力下で超伝導を示す $\beta'$ - $(Et_2Me_2P)[Pd(dmit)_2]_2$ は格子定数の圧力依存性にこのような傾向は見られず一様に滑らかに変化しているように見える。このことは高圧下での絶縁化と超伝導転移とは異なる機構に支配されていることを示している。

### 光受容蛋白質のダイナミクス研究における進展と課題：フェムト秒からペタ秒まで

京大・理学研究科 神取秀樹

広義の「分子性固体」であり、「機能性固体」である蛋白質は、さまざまな機能を発現できるという点で物性論の立場からみても興味深い対象であろう。特に光をエネルギーや情報に変換する光受容蛋白質は、視覚や光合成といった我々に馴染みの深い重要な機能をもつため、これまでにさまざまな手法を用いた活発な研究が行われてきた。さらに近年、構造生物学の進展により、光を吸収する発色団が蛋白質の内部にどのように組み込まれているかという、立体構造の情報が得られるようになり、新たな展開をみせつつある。すなわち、立体構造をもとにそのダイナミクスを原子のレベルで解析することが可能になったのである。もはや蛋白質場というの、固体や液体よりも詳細な解析ができる系かもしれない。

光エネルギー変換に関する光受容蛋白質には、励起エネルギー移動を行うアンテナ系、光誘起電子移動を行う光合成反応中心、光誘起プロトン移動を行うバクテリオロドプシン、光誘起塩素イオンポンプを行うハロロドプシンなどが挙げられる。励起移動、電子移動を行う蛋白質では、蛋白質部分が発色団を堅く固定し、超高速の時間スケールで反応が進行する。一方、より質量の大きいプロトンや塩素イオンを輸送する蛋白質では、初期反応こそフェムト秒の時間スケールで起こるもの、実際の輸送にはマイクロ秒からミリ秒の時間を要する。遅い時間スケールから予想されるように、これらの蛋白質では、かなり大きな蛋白質の構造変化が起こっていることが報告されている。構造とダイナミクスに関する理解が深まる中、どのように反応の方向性が生み出されているのか、というのが大きな問題である。本研究会においては、広義の「分子性導体」であるポンプ蛋白質のダイナミクスについて得られた知見や課題を紹介する。可能であればペタ秒の時間スケールで起こる進化の問題も含め、30桁の時間軸で展開する「生体分子光科学」について議論したい。

## 参考文献

- 神取秀樹「生物物理学における超高速分光の挑戦：レチナール蛋白質を例として」生物物理, 34, 149 - 155 (1994).
- 神取秀樹「生物の中で起こる化学反応をフェムト秒の光で観測する一光受容蛋白質の超高速分光」化学と工業, 48, 111 - 114 (1995).
- 神取秀樹, 前田章夫「バクテリオロドプシンはどのようにして光をエネルギーに変換するのか?」蛋白質核酸酵素, 42, 821 - 833 (1997).
- 山崎洋一, 神取秀樹「バクテリオロドプシン：光エネルギーを利用するプロトンポンプ」シリーズ ニューバイオフィジックス II, 印刷中.

## $\theta$ 型と $\lambda$ 型ET塩の電子状態

超工研 森 初果

有機超電導の起源について知見を得るために、これまで超電導相周辺の電子状態が詳細に調べられている。 $\kappa$ 型のドナー配列をもつ有機超電導体については、二量化により上部と下部モットーハードバンドに分かれ、実効的1/2充填バンドをもつモット絶縁体においてバンド幅が化学的あるいは物理的压力で広がると、金属になる途上で超電導相が出現することが見い出されている。<sup>1)</sup>また $\theta$ 型塩はこの数年我々によって勢力的に調べられたが、1/4充填バンドをもち、構造不安定性とカップルした電荷秩序化により電荷ギャップが開き絶縁化するが、バンド幅が広がるとその電荷揺らぎと内在する磁気揺らぎを抑えて超電導が出現することが解かりつつある。<sup>2)</sup>

最近我々は、4倍周期構造をもつ $\lambda$ 、 $\delta$ 型ET塩の電子状態を知るために、 $\lambda$ -ET<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>他を新規に作製した。 $\lambda$ -ET<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub><sup>3)</sup>は $\lambda$ -D<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>[D=BETS<sup>4)</sup>, STF<sup>5)</sup>]と同型であり、類似のフェルミ面が計算される。 $\theta$ 型はET塩を同型のBETS塩にすると、金属-絶縁体転移温度が一様に低下する<sup>6)</sup>のに対して、 $\lambda$ 型はBETS<sup>4)</sup>, STF<sup>5)</sup>, ET塩を並べると[図1]超電導体から半導体にまで劇的に変化している。ESR測定[図2]より $\lambda$ -ET<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>は20K以下で反強磁性体であることが示唆されている。 $\lambda$ -ET<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>は三斜晶系で単位胞に4個のET分子含む低対称体であり、半導体相が常磁性であるのは今までの経験則に反するが、強い2量化のためモットーハードバンドに分かれ、電子相関[U(intradimer)/W(upper band)=1.09]が強いためであると考えている。

なおこの研究は、NEDOから委託を受けて実施したものである。

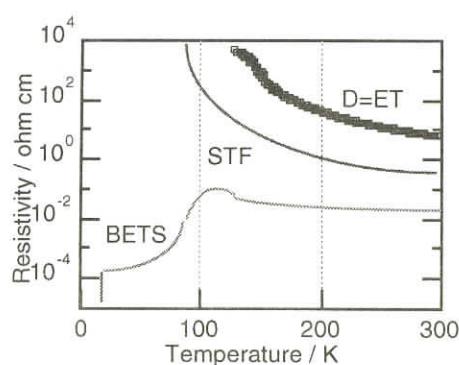


図1.  $\lambda$ -D<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>[D=ET,STF,BETS]の抵抗率

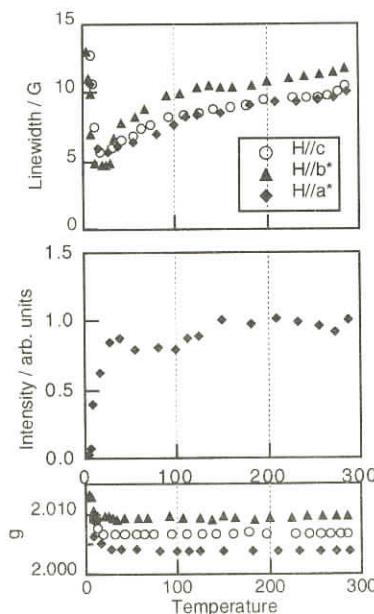


図2.  $\lambda$ -ET<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>のESR

[参考文献]

- 1) K. Kanoda, Hyperfine Interactions, 104, 235(1997).
- 2) H. Mori et al., Phys. Rev. B57, 12023(1998).
- 3) monoclinic, P1̄, a=16.246(5), b=18.027(5), c=6.533(7) Å,  
 $\alpha=98.20(5)$ ,  $\beta=97.48(6)$ ,  $\gamma=112.29(2)^\circ$ ,  $V=1716(1)\text{Å}^3$ ,  
 $Z=2$ ,  $R=0.085$ .
- 4) H. Kobayashi et al., J. Am. Chem. Soc., 118, 368(1996).
- 5) T. Naito et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 70, 107(1997).
- 6) H. Mori et al., Synth. Met., in press.

$\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MZn(SCN)<sub>4</sub> ( $M=\text{Cs}, \text{Rb}$ ) の低温電子構造：冷却速度依存性と不純物効果

分子研 中村敏和  
学習院大学 高橋利宏

表題の塩は超工研の森らによって開発された有機導体で、室温では1/4filled-band系と考えられている。バンド計算によれば二次元的な電子構造をとると期待されているが、低温では絶縁体的に振る舞う。我々は微視的な観点から、その低温電子状態について研究を行っている。

Cs塩は20K近傍で金属-絶縁体転移を起こす。金属相でPauli的に振る舞っていたスピinn磁化率は、20K以下でCurie-Weiss的に転ずる。<sup>1</sup>H-NMR- $T_1^{-1}$ はそれと同時に急激に増大する。

Curie定数から見積もったスピン密度は1%程度で、単純なMott - Hubbard絶縁体とは考えにくい。EPRのgテンソルの主軸は室温から徐々にその方向を変え、二つの配向をもつBEDT - TTF分子間に電荷の不均一が生じていることを示唆している。さらに20Kで、主軸の方向が、急に元に戻ることから、別な電荷局在状態に移行するのに伴い、二つの配向をもつBEDT - TTF分子間の電荷不均一が解消されたものと考えている。

同型のRb塩は冷却速度に依存した異なる電子状態をもつ。190K近傍を徐冷すると、磁化率は190K付近でなだらかな山を持った後、20K近傍でspin - singlet状態に転移する。急冷するとCs塩で見られたような磁化率・ $^1\text{H}$ -NMR -  $T_1^{-1}$ の顕著な増大が80K以下で観測される。EPR線幅・電気抵抗の温度変化の挙動から、190K近傍で一次転移があり、急冷相は室温の高伝導状態がQuenchされた状態であるとわかる。 $^{13}\text{C}$ -NMR吸収曲線は、190K以下でBEDT - TTF分子が非等価になっていることを示している。詳細については高橋の講演で紹介する。

Rb塩は特異な不純物効果を示す。不純物としてBMDT - TTF(MT)を2%以上ドープすると、徐冷条件下でも室温高伝導状態が安定化する。急冷・ドープといった構造的な乱れがcoherentに電子状態に影響を与えており興味深い。さらに低濃度の0.5%, 1%MTドープした時には、ドープしないものと同じく冷却速度に依存した電子状態を示すが、徐冷条件における20K近傍のspin - singlet転移が抑制される。EPR緩和率 $T_1^{-1}$ を調べてみると、ドープの有無にかかわらず20K以下で顕著な減少が観測され、spin - gapは存在している。つまり、spin - gapは短距離秩序としては生成しているが、導入した乱れにより長距離秩序が抑制されている事を意味している。

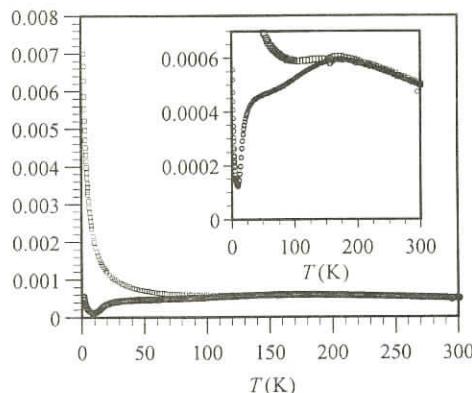


Fig.1 磁化率の温度依存性（徐冷□，急冷○）

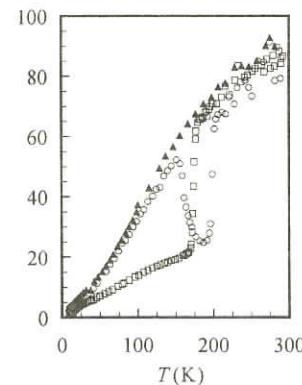


Fig.2 EPR線幅の温度依存性  
(□徐冷, ○急冷, ▲MT5% ドープ)

有機伝導体  $\theta$  - (BEDT-TTF)<sub>2</sub>MZn(SCN)<sub>4</sub> の <sup>13</sup>C NMR (M=Rb,Cs)

東大工 宮川和也  
北大理 河本充司  
東大工, 科技団さきがけ21 鹿野田一司

M=Rb塩はバンド計算では金属となることが予想されるが、実際には  $T_{MI}=190\text{K}$  付近において金属状態から高抵抗状態へと一次転移する[1]。この転位と同時にc軸方向に2倍周期をもつ構造転移が観測されている[1]。この転移は試料の冷却速度をはやめることによって(徐冷、急冷と呼び分ける)抑制され、そのときの電子状態はM=Cs塩と同じと考えられている[2]。

我々は、この物質の単結晶試料を用いて<sup>13</sup>C NMR測定を行った。M=Rb塩の徐冷した試料では、NMRスペクトルは  $T_{MI}$  を境に変化し、室温でのスペクトルはBEDT-TTF 1サイトで説明可能であったのに対し  $T_{MI}$  以下では2つの成分に分かれた。ひとつは大きなシフトと短いT<sub>1</sub>を持ち、もう一方は、シフトが小さくT<sub>1</sub>も30~40倍程度長かった。これら大きな差は電荷の不均衡によって生じていると考えられ、分子間長距離クーロン力がこの物質の転移において重要であることを示している。

試料を急冷して  $T_{MI}$  における転移を抑制した状態でのスペクトル線幅は単結晶試料にもかかわらずブロードに広った。これは、この物質では系に本質的な乱れが生じていることをあらわしている。

さらに低温では、帯磁率測定およびNMR shiftや線幅が有限値にあることからスピン磁化率有限に存在しているにもかかわらず、1/T<sub>1</sub>は4Kぐらいいから著しく減少していくことが分かった。

M=Cs塩でも振る舞いは基本的な部分ではM=Rb塩の急冷と近いが、線幅の大きさの程度や1/T<sub>1</sub>が急速に減少し始める温度に違いが見られる。

[1] H. Mori *et.al*, Phys. Rev. B 57, 12023 (1998) およびそのreference

[2] T. Nakamura *et.al*, Synth. Metals 86, 1991 (1997), 中村敏和, 高橋利宏, 固体物理 32, 929 (1997)

$\theta$  - (BEDT-TTF)<sub>2</sub>MZn(SCN)<sub>4</sub> (M=Cs,Rb) の電荷分離

学習院大学 千葉亮  
高橋利宏  
分子研 中村敏和

$\theta$  - (BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> は190K近傍で構造変化を伴う金属絶縁体転移を起こす。この温度域を徐冷すると、190Kで絶縁相に転移し、30K以下でspin-singlet状態になることが知られている。X線の実験から190K以下でBEDT-TTF分子が二量化することが森らにより報告され

ている。また、低温では電荷の分離が起きていることが指摘されている。標題物質の徐冷相における低温での電荷分布を調べるために、NMR吸収線の測定を行った。

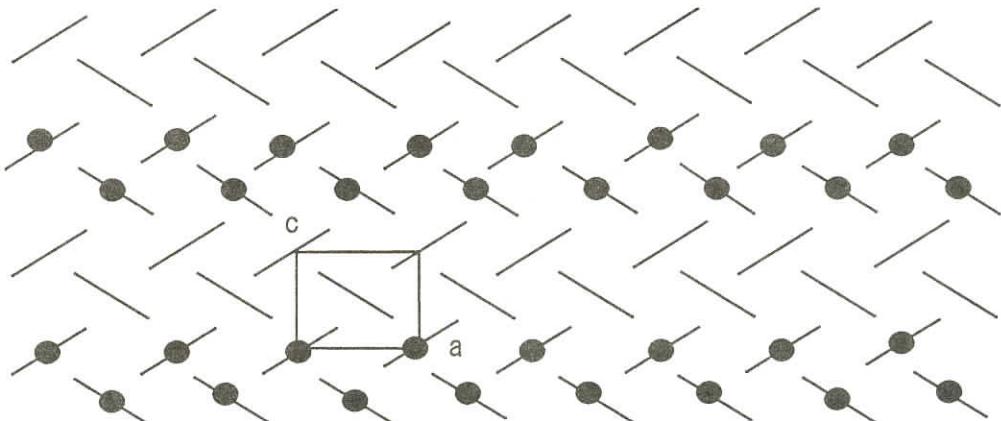
測定には<sup>13</sup>Cで選択的置換をした単結晶試料を用い、<sup>13</sup>C-NMRの吸収線の角度依存性を調べた。外部磁場をab面内でまわした場合のNMR吸収線の角度依存性より次のことが分かった。

- 1) 5Kでは4本のピークが観測される。ピークの間隔は角度とともに変化するが、重心は変化しない。この温度域でspin-singlet状態なので、ピークの角度依存性にナイトシフトの寄与はなく、中央二重結合部の<sup>13</sup>C対の双極子相互作用とケミカルシフトによるものとして説明される。
- 2) 12Kでは、相対的に線幅の狭い2本のピークと幅広い2本のピークが観測される。狭いピークの角度依存性は、中性のET分子のケミカルシフトとほぼ等しい振舞をする。このことから、この2本のピークは電荷が少ないET分子によるものと予想される。また、広い2本のピークは、スピンの局所モーメントがでてきたことによる線幅の増大によるもので電荷の多いET分子に対応するものと考えられる。
- 3) 高温になると狭い2本のピークは高周波側にシフトする。これは磁化率の振舞いとほぼ等しいことから、ナイトシフトによるものと考えられる。電荷の少ないET分子と電荷の多いET分子の存在することが微視的に確認された。

次に電荷分布のさらに詳しい知見を得るためac面内の角度依存性の測定を行った。ケミカルシフトの角度依存性およびナイトシフトの温度依存性を考慮してピークの解析を行い、図に示すような電荷の分布が実現していると結論づけた。即ち、

- 1) a軸方向にStripe状に電荷がならんでいる。
- 2) c軸方向に分子一枚おきに電荷の多寡が存在する。

この結果は、構造の対称性と矛盾がなく30K以下のspin-singlet状態がスピニエ尔斯相であるとするモデルと符合する。



BEDT-TTF系における電荷秩序  
Charge Ordering in Organic ET Compounds

ISSP, Tokyo University     Hitoshi Seo

The effect of intersite Coulomb interaction on the charge ordering (CO) phenomena in 1/4-filled organic ET compounds is investigated within the Hartree approximation at absolute zero temperature, with emphasis on the ‘stripe’ type CO analogous to that seen in perovskite transition metal oxides. Our goal is to understand the electronic properties observed in two-dimensional charge transfer salts  $\theta$ - $(ET)_2X$  and  $\alpha$ - $(ET)_2X$ , as well as to present a unified view of the  $(ET)_2X$  compounds.

By studying the  $\theta$ -type and  $\alpha$ -type structures, it is found that various kinds of stripes appear when the anisotropy of the transfer integrals and that of the intersite Coulomb energies are varied. It will be discussed that the magnetic properties observed experimentally in the insulating phases of  $\theta$ -type and  $\alpha$ -type compounds can be understood based on the calculations.

The unified view of the electronic properties of  $(ET)_2X$  is also pursued, based on the formulation of Kino and Fukuyama[1]. A fictitious model introduced by them is considered, where the degrees of dimerization and of band overlap can be controlled by few parameters, and it is found that by introducing the intersite Coulomb interaction the CO phase appears in a considerable parameter range.

[1] H. Kino and H. Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1996) 2158.

## 分子性伝導体における電荷（あるいはスピン）秩序相と光学スペクトル

東大物性研 田 島 裕 之

多くの分子性伝導体においては、単純なバンドモデルでは記述できない電子遷移が、赤外領域に現れることはよく知られている。とりわけ、この挙動がはっきりしているのは一次元分子性伝導体であり、電気抵抗率が金属的か否かに関わらず、例外なく光学スペクトルにはギャップが現れることが知られている。

我々は、この問題を解くために、 $(Me_2DCNQI)_2Li_{1-x}Cu_x$  の研究を行い、

- 1) 赤外領域の電子遷移の起源はなにか
- 2) 1)の解釈のもとで、金属的な電気伝導性を、どのようにして説明するか

について考察した。その結果、この現象は以下のようにして解釈すると、矛盾なく統一的に説明できることがわかった。[1]

- 1) 赤外領域の電子遷移の起源は、本質的にはSeo - Kino - Fukuyamaの平均場近似で説明できるものであり、電子相関によってできた準粒子ギャップに対する、一粒子励起に相当する。
- 2) 電子相関による準粒子ギャップの生成は、結晶対称性の破れを伴うため、ドメインの生成を促す。金属的な電気伝導性は、このようにして生成したドメイン壁の運動によるものである。
- 3) このような試料における金属-絶縁体転移は、単にドメイン壁の運動が遅くなったことを意味しており、したがって熱力学的な意味の相転移ではない。
- 4) ドメイン中の秩序パラメーターが室温でNMRにより観測されない理由は、ドメイン壁の移動速度が、NMRの観測周波数よりも高いためである。

上記の解釈は、一言で言えば、「クーロン相互作用による準粒子ギャップ・密度波の生成」であり、一次元分子性導体においては、室温付近において、既に密度波が生成していると仮定している。この仮定は光学スペクトルで観測されるギャップが金属-絶縁体転移温度の10倍程度あることと矛盾しない。

### <二次元系への適用>

上記の解釈が正しければ、(中) 赤外領域の電子遷移は、Seo - Kino - Fukuyamaの平均場近似と、それに基づく準粒子ギャップを超えた遷移により、大筋としては説明できるはずである(それらに加えてcollective modeによる寄与があるはずだが、それはここでは無視する)。さらにもう一步進んで考えれば、秩序パラメーターによってできる周期ポテンシャルは、光学遷移に関する選択則を通して、光学スペクトルの形状に反映されることが予想されるから、光学スペクトルに関する詳細な解析からどのような秩序相ができているかが判断できるはずである。以上のような観点から、

$\theta$ -(ET)<sub>2</sub>MM' (SCN)<sub>4</sub> [MM' = CsZn, RbZn, RbCo]の反射スペクトルを測定し、理論計算との比較を行った。その結果、下図に示した結果を得た。興味深いのはMM' = RbZn, RbCoの場合であり、徐冷した場合、電荷秩序の形式が190 Kを境にして異なることを示唆している。

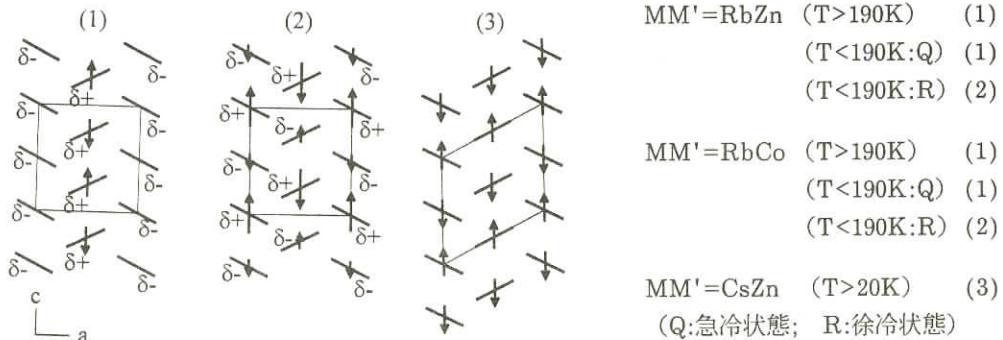


図 光学スペクトルと理論計算の比較から得られた $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>MM' (SCN)<sub>4</sub>の秩序相

- [1] T. Yamamoto, H. Tajima, J. Yamaura, S. Aonuma, R. Kato, J. Phys. Soc. Jpn., in press.

#### Mott絶縁体としての電荷移動塩の物性におけるdimer構造とキャリアの局在性

東北大金研	米山直樹
東工大理	宮崎章
	樋敏明
都立大理	桑谷善之
	小倉英史
	伊与田正彦
京大理	齋藤軍治

$\pi$ 電子性のTTF骨格を持つ有機分子をドナーとした電荷移動塩(CT塩)の中には、強い電子相関の影響により伝導キャリアが分子上に局在した物質群があり、Mott絶縁体の状態にあると考えられる。これら局在性の強い一連のCT塩の構造的な特徴はドナー分子が二量体(dimer)を形成している点で、dimer性が強いほどキャリアは局在的な振る舞いをすることが予想されるが、このdimer構造の強弱と電気的、磁気的性質との間の関連性は興味深い。そこでTable 1に挙げた4種類のMott絶縁体的な2:1のCT塩について、電気抵抗率、静磁化率、ESR等の実験を行った。

まず dimer の強弱の目安として、 $U_{\text{eff}}/W \sim 2t_{\text{intra}}/W$  ( $U_{\text{eff}}$ : dimer に対する on-site Coulomb エネルギー,  $W$ : バンド計算から見積もったバンド幅,  $t_{\text{intra}}$ : dimer 内の transfer integral) を見積もったところ、Table 1 のような順で dimer 性が弱くなっていることがわかる。 $\alpha'$  塩のみ、バンド構造がいわゆる effective half-filled な状態になっておらず、 $2t_{\text{intra}}/W$  がかなり小さな値になる。磁化率 ( $\chi$ ) の測定結果から高温領域での Curie - Weiss 則によれば、effective half-filled 状態にある CT 塩では dimer 構造の強弱によらず dimer 当たりほぼ 1 個の  $S=1/2$  スピンが存在するとして見積もられるが、 $\alpha'$  塩では 1 割程度小さな値になっている (Table 1)。これはキャリアの非局在性との関連を示唆していると思われるが、いずれの塩でも静磁化率の温度変化の振る舞いについては dimer をユニットにした低次元的磁気構造と対応付けて説明できる [1]。ESRにおいては effective half-filled な CT 塩で室温下 10-20 Oe 程度の狭い線幅を持ち、その温度変化についてそれぞれ室温で規格化した  $\chi T$  プロットとの相関関係を見ることができる。ESR 線幅が  $\chi T$  に比例することは無機化合物の低次元磁性体において知られているが [2]、局在性の強い CT 塩でこのような特徴を示すことは、緩和過程における exchange narrowing の寄与が支配的であることを示している。一方 dimer 性の弱い  $\alpha'$  塩では室温で 60 Oe 程度になっており、温度依存性も  $\chi T$  プロットとの相関性は乏しい。このことから、 $\alpha'$  塩の比較的広い ESR 線幅はキャリアの非局在性を反映し、スピン - 格子相互作用による緩和機構の寄与を示唆すると考えられる。このように、他の 3 種類に比べて  $\alpha'$  塩は特徴的な振る舞いをしており、弱い dimer 上での on-site Coulomb 斥力以外に dimer 間での nearest-Coulomb 斥力が寄与することで、キャリアが局在化していると思われる。

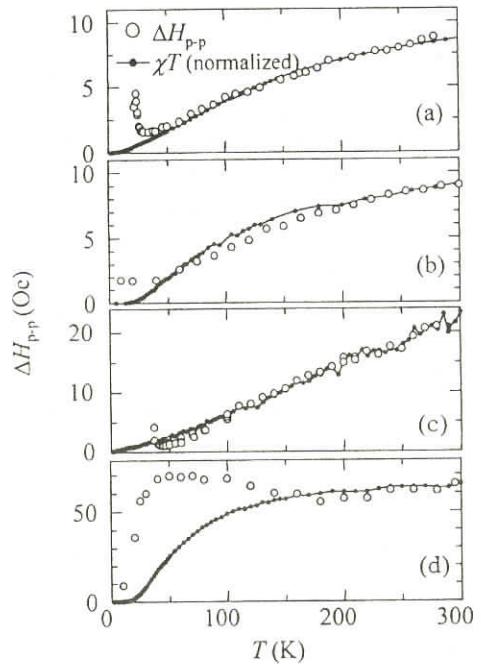


Fig.1 ESR peak - to - peak 線幅の温度変化 (○) と室温での線幅に規格化した  $\chi T$  プロット (●)。(a)  $\beta'$ -ET<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>, (b) ET<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>, (c) (EDO-TTFBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>, (d)  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>

Table 1: Mott 絶縁体的な CT 塩の dimer 性と磁気的性質

	$2t_{\text{intra}}/W$	magnetic structure	$S=1/2$ spin	$\rho_{\text{RT}}$ ( $\Omega \text{cm}$ )
$\beta'$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> ICl <sub>2</sub>	1.9	2D square-lattice	1.06	20
(BEDT-TTF) <sub>2</sub> GaCl <sub>4</sub>	1.6	two-leg ladder	1.03	10
(EDO-TTFBr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsF <sub>6</sub>	1.1	quasi 1D chain	~1	0.06
$\alpha'$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> IBr <sub>2</sub>	0.3	1D alternating chain	0.93	0.5

1. N. Yoneyama, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72 (1999) 619.

2. Y. Ajiro, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 39 (1975) 259.

### BEDT-TTF系伝導体におけるスピングャップと超伝導相の理論的予測

東工大院理工 森 健 彦

BEDT-TTF塩などの二次元伝導体には金属-半導体転移温度以下でボンナーフィッシャー的常磁性を示すものと、シングレット-トリプレット型非磁性になるものとが存在する。我々は、この違いが電子を局在させたと仮定した時にupスピンとdownスピンが結晶構造の対称性によってペアを作るか否かによって決まるこことを提唱した。これを一般的に簡単に判断するには、単位格子中の分子の数に独立な分子の数を掛けたものを対称数 $\eta$ と定義すると、1/4-filledの場合には $\eta$ が4以下のものは常磁性、4を超えるものは非磁性とすると、予測は実験とよい一致を示す。2倍周期構造が生ずる場合には $\eta$ は2倍になるが、一度の転移でそれ以上は増えない。一般に1/n-フィルドの場合には $\eta=n$ が境目となる[1]。

以上は絶縁相が非磁性になることの必要条件であって、(1)対称性からは異なるはずの $t_1$ と $t_2$ が偶然一致する、(2)電荷分離が起こる、といった原因で対称性からはシングレット-ペアができるものが常磁性になる可能性も考えられる。とくに(1)の可能性について調べるために、非磁性な物質について $t_1$ と $t_2$ の差と、磁化率から求めたスピングャップの大きさとを図1. にプロットした。両者はおおむね比例しており、上記の機構が正しいことを示唆している。とくに $\lambda$ -ET<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>は $t_1$ と $t_2$ の差が小さく、例外的に非磁性ではなく、常磁性から反強磁性相へと転移する[2]。幸いこのように対称数の法則を破る例は非常にわずかである。

対称数は絶縁相をもたない物質についても定義することができるので、超伝導体についても潜在的に常磁性的なものと非磁性的なものとに分類することができる(表1.)。ここで421のような添字は四量体中に2つの断層があるカラム構造を示す[3]。特に潜在的に非磁性的なものについては、このように複雑な構造を持つ塩が何故超伝導を示すのか長年の謎であったが、いずれも「二量体が二量化した」構造を持っており、この特徴に従って、ほぼ超伝導になるものを予測しうる。相図の上では潜在的に常/非磁性的な超伝導体は常/非磁性的絶縁相と接しており、超伝導の対生成に関しても何らかの違いがある可能性も考えられる。

- [1] T. Mori, 日本物理学会秋の分科会, 98(沖縄) 29p - N - 1; 年会, 99春(広島) 29p - XB - 7; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, to be published.
- [2] H. Mori, in preparation.
- [3] T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71 (1998) 2509.

表1. 有機超伝導体の分類

ET - Based	Other Donors
潜在的に常磁性	
$\beta$ - Phase	(TMTSF) <sub>2</sub> X
$\kappa$ - Phase	(DMET) <sub>2</sub> X (DTEDT) <sub>3</sub> Au(CN) <sub>2</sub>
潜在的に非磁性	
$\beta''_{21x2}$ - (ET) <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub>	$\beta''_{20x2}$ - (BO) <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O
$\beta''_{211x2}$ - (ET) <sub>2</sub> SF <sub>5</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	
$\beta''_{421}$ - (ET) <sub>2</sub> Pt(CN) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	
$\beta''_{421}$ - (ET) <sub>2</sub> Pd(CN) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	
$\beta''_{321x2}$ - (ET) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)	
$\beta''_{32?x3}$ - (ET) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O[Fe(ox) <sub>3</sub> ]PhCN	
$\alpha$ (ET) <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> Hg(SCN) <sub>4</sub>	
$\theta$ - (ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	

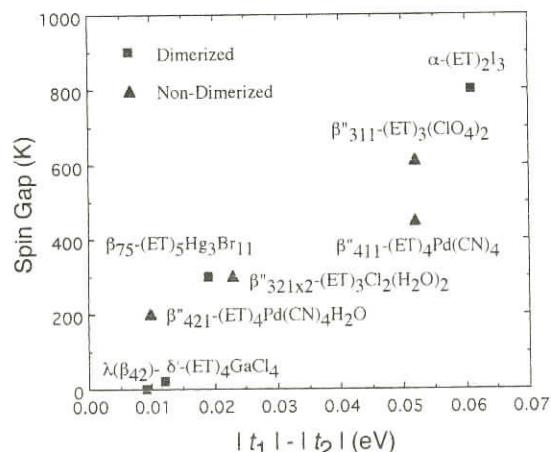


図1. 非磁性的なET塩のスピンギャップ  
Dimerized: 二量体間で第一, 第二番目に  
大きい $t_1$ と $t_2$   
Non Dimerized: 第一, 第二番目に大  
きい $t_1$ と $t_2$

### ドナー - アクセプター型・BEDT-TTF系錯体の構造と物性

北大・電子科学研究所 長谷川 達 生

BEDT-TTF系分子を有機ドナーとして用いたドナー - アクセプター型錯体では、構成分子の組み合わせによって多彩な結晶構造と物性を示すものが得られ、最近では超伝導体[1]も得られるようになってきた。これらドナー - アクセプター型錯体の最大の特徴は、有機ドナー、有機アクセプターの両者が電荷移動により電気的・磁気的に活性となって、そのいずれもが物性に寄与し得るという点にある。本講演では、BEDT-TTF系ドナー - アクセプター型錯体の中でも特に、ドナーとアクセプターの特性の微妙なバランスが系の物性を支配するという、ドナー - アクセプター型特有の現象—価数不安定性—を示す、交互積層型錯体の物性を中心に紹介する。

BEDT-TTF系錯体では、図1に模式的に示した交互積層型構造をとる錯体として、現在のところ、(BEDT-TTF)(ClMeTCNQ), (BEDO-TTF)(Cl<sub>2</sub>TCNQ)等、同形構造を持つ錯体単結晶が数種類得られている。この様な系の中心的課題は、電荷移動のない中性状態と、電荷移動により分子が開殻構造をとるイオン化状態がエネルギー的に近接した際に見られる臨界的振舞、その電気（誘電）的・磁気的挙動を明らかにすることである。特にBEDT-TTF系を用いる利点として、イオン化状態でスピン-パイルス的二量化歪みが抑制されると期待されることから、その中性からイオン性への転移は、従来の一次元性の強い錯体と比較して、磁気的な性格を持ち、また転移近傍において、より低エネルギーの集団励起が可能な、高伝導状態が実現すると期待出来る。

得られた錯体のうち、(BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)は常温・約10kbarの圧力下で、分子内吸収スペクトル等の大きな変化を伴なった中性-イオン性転移を示す。図2上に、常温における(BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)単結晶の電気抵抗率の圧力依存性を示す。電気抵抗率は、転移点近傍に向かって、四桁以上の減少を示すことが分かる。また、図2下には、直流電気抵抗率の温度依存性から求めた、圧力-温度相図を示す。転移前後における活性化エネルギーの振舞から、低温・低圧側においては、転移はより連続的なものに近づくという結果が得られた。BEDT-TTF系交互積層型錯体が示す電気的、磁気的、光学的挙動をもとに、その中性-イオン性転移について議論する。

- [1] R.Kondo, T.Hasegawa, T.Mochida, S.Kagoshima, and Y.Iwasa, Chem. Lett., 333 (1999).

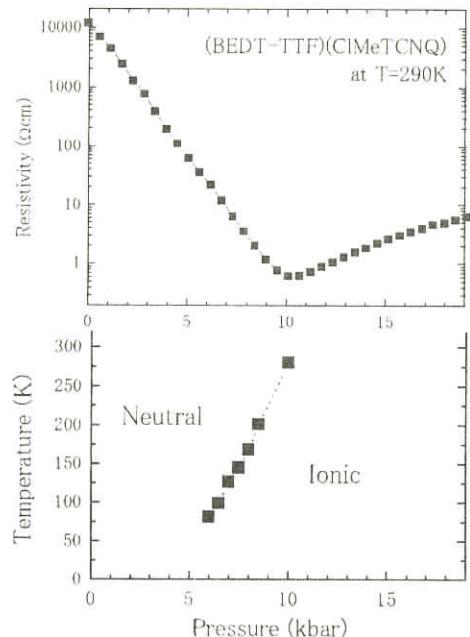
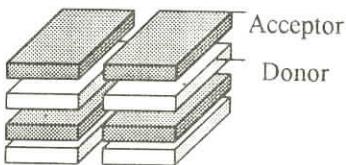


図2 (BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)錯体単結晶の性質

上：電気抵抗率の圧力依存性(常温)

下：圧力-温度相図

## 磁性イオンを含むBETS伝導体

分子科学研究所 小林 速男

BETSは金属性化合物を作り易いという点で、分子性伝導体の設計上大きな利点を持つ分子である。10年ほど以前の調査でこの特徴が判ったので、BETSを用いて磁性有機分子性金属を作る試みを開始した。最近このBETS系から幾つかの前例のない有機超伝導体が出現している。それらは、

(1a)  $\lambda$  - 型構造をもつ一連の超伝導体と同型構造をもつが、常圧では反強磁性絶縁体転移や、一種の巨大磁気抵抗現象を示し、高圧では超伝導体となるもの、(1b) (1a)と同じ系であるがアニオノの組成比の調節によって超伝導 - 絶縁体転移や超伝導 - 金属転移を示す組成をもつもの、(2) (TTF)(TCNQ)以来の有機伝導体の代表的構造である分離積層型カラム構造を持つもつ初めての純有機超伝導体 (R. Kondo et al.)、および (3) 反強磁性金属相に転移し、更に低温で超伝導相に転移する  $\kappa$  - 型構造を持つ伝導体などである。ここでは我々の見出した(1, 3)に関するデーターを紹介する。

### [I] $\lambda$ - BETS<sub>2</sub>Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Br<sub>y</sub>Cl<sub>4-y</sub>

BETSと4面体アニオノMX<sub>4</sub><sup>-</sup> (M=Ga, Fe,..; X=Cl, Br)からなる2:1錯体結晶は多型である ( $\kappa$ ,  $\lambda$ ,  $\lambda'$ )。半金属状のフェルミ面を持つ $\lambda'$  塩に対して、 $\lambda$ 型結晶は強結合近似バンド計算ではBZ境界での折り返しの為に1次元と2次元のフェルミ面が出来るが、基本的には大きな円筒フェルミ面を与える2次元金属である。 $\lambda$  - BETS<sub>2</sub>Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Br<sub>y</sub>Cl<sub>4-y</sub>の低温 (<10K) 状態はx (Fe/Ga比) に強く依存するが、 $\pi$ 電子の状態を反映するとと思われる電気抵抗の温度変化の全体的な様子は、低温部分を除くとxにはあまり依存しない。しかし、Brの含量yには強い依存性を示す。yの増大に伴う電気抵抗の温度依存性の変化は「負の圧力効果」に相当し、近似的には圧力を変化させることによって再現できる。y>0.7以上では、「負の圧力」による $\pi$ 電子系の電子相関の増大を反映し半導体となるが、高圧下ではxの広い範囲でy<0.7, x≈0.0の場合と同様、超伝導体となる。x≈0.4, y≈0.0の近傍では、結晶は一度超伝導転移 (T<sub>c</sub>≈4.5 K) を示した後、更に低温で絶縁化する。この時超伝導状態はほぼ完全反磁性状態にある。低温絶縁相は $\pi$ -d系がカップルした反強磁性絶縁相となる。xとyを共に変化させると更に多くの相が出現する。

### [II] $\kappa$ - BETS<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>

$\kappa$  - BETS<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>は最初に合成した、磁性アニオノを含む安定 $\pi$ 金属伝導体であったが、伝導電子と局在磁気モーメント間に $\pi$ -d相互作用が存在するか否かは不明であった。最近類似系、 $\lambda$  - BETS<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>の磁化率と電気抵抗を調べた。この系は我々のこの種の物質開発の最終標的化合物（磁性有機超伝導体）の特徴を持ち、2.5Kで反強磁性金属に転移した後、1.0Kで超伝導に転移する。磁化の異方性から、ラセン磁性の可能性を予想している。磁性と超伝導の共存、競合の関係は今後の課題である。

---

本研究は、小島、佐藤（現、阪大）、坪（現、姫工）、藤原、加藤、中澤（分子研）、田中（現、分子研）、小林（東大）、徳本（電総研）、Brossard, Cassoux（仏）氏等との共同研究である。

## 有機超伝導体のSTM分光

北大院理 野村一成

10Kクラスの転移温度を示す有機超伝導体  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>の超伝導発現の機構を明らかにすることは、強相関電子系としてのこの物質の電子状態の理解にとって興味深い。この超伝導ギャップの対称性を、トンネル顕微鏡(STM)を用いた分光測定を行い調べた。この物質の超伝導はBEDT-TTF分子の分子軌道からなる二次元的電子バンドで起こることから、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>単結晶試料を用いて、二次元的伝導面(b-c面)の種々の方向からトンネル探針をたてることによりトンネル微分コンダクタンスを測定した。トンネル微分コンダクタンスは局所的な電子状態密度を反映するが、その関数形はトンネル電流の方向に依存して系統的に変化した。このことは、STM測定においてもトンネル微分コンダクタンスがトンネル電流の方向に依存することを示すと同時に、この物質の超伝導ギャップが二次元面内で極めて異方的であることを示している。結晶軸(b軸, c軸)の方向では比較的に開いたギャップ構造が見えるのに對して、これと45度の方向では極めて小さい尖ったギャップ構造を示す。トンネル遷移確率の波数依存をWKB法で取り入れたこれらの結果の解析から、この物質の超伝導ギャップはb軸とc軸から45度の方向にノードを持つ $d_{x^2-y^2}$ 波の異方性を持つことで統一的に説明される。一方、a軸方向にトンネル電流を流した測定では、d波に特徴的なエネルギーに線形の状態密度が観測された。この方向の場合には、二次元的電子バンドを考慮すると、ほぼ全状態密度を反映することが期待されることから、この結果も $d_{x^2-y^2}$ 上の波の描像と一致することが理解される。しかし、超伝導ギャップがノードを持つことの別の証拠とされる銅酸化物超伝導体で観測されるゼロバイアスのコンダクタンスピークは観測されていない。このことは、トンネル電流の方向が必ずしもギャップのノードの方向で測定されていないという実験上の問題もあるが、この物質のフェルミ面がちょうどノードの方向に開いていることによる可能性も考えられる。この点に関しては、今後さらに詳細な測定が必要である。しかし、いずれにせよ超伝導ギャップは極めて異方的であり、超伝導をもたらす引力が非局所的であることが理解される。

一方、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>と比較的似た構造骨格を持つ(MDT-TTF)<sub>2</sub>AuI<sub>2</sub>の超伝導相においても同様の測定を行った。この物質はNMR緩和率の温度依存の測定よりs波の対称性を持つことが報告されているが、トンネル分光スペクトルの比較は興味深い。STM分光測定の結果、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>の場合と同様に極めて異方性が大きい超伝導ギャップを示唆するトンネルスペクトルを得た。トンネル分光測定の結果だけからは、この物質においてもd波の超伝導が実現しているように見える。今後、これらの不一致を解明するため、ゼロバイアスコンダクタンスピークの観測の有無も含めて、種々の有機物超伝導体での測定が必要である。

## 局在磁性を示す分子性金属

東工大院理工 宮崎 章

坂田 淳一郎

加藤 健廣

榎 敏明

都立大院理 小倉 英史

桑谷 善之

伊与田 正彦

強相関電子系からみた分子性導体の特徴として、系の電子状態を特徴付けるオンサイトクーロン反発と移動積分の比 ( $U/t$ ) が分子設計を通じて制御可能なことがあげられる。この観点に着目しつつ我々はこれまでいくつかのラジカル塩について研究を進めてきており、本講演ではそのうち二つの話題について紹介する。

### 【カルコゲン置換による $U/t$ の制御】

$\beta'$ - (BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> は、結晶中のドナー分子の強い二量化により Mott 絶縁体となっている。これら二量体が二次元的に配列することにより系は低次元的磁性を示し、 $T_N=22\text{K}$ にて反強磁性相に転移する。この系の分子間の重なりを変化させたときの物性変化を検討するため、ドナー分子外側六員環の硫黄をセレンに置換した  $\beta'$ - (BEDSe-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> を合成した。Se 体は S 体と比較して局在  $\pi$  電子スピン間により大きな交換相互作用をもつ一方、反強磁性転移点は低下した ( $T_N=18\text{ K}$ )。これは S → Se 置換によるドナー層間の距離が広がったためというよりは、ドナー層内での移動積分の異方性が増加し系の次元性が低下したためと解釈するほうが妥当である。また伝導度・磁化率測定からそれぞれ得られた活性化エネルギー・交換相互作用から移動積分、 $U/t$  比を実験的に見積もったところ、S → Se 置換により分子間移動積分の値はダイマー内・ダイマー間ともに大きくなっている一方、 $U/t$  比は殆ど変化しないことが明らかになった。

### 【金属的伝導性と局在 $\pi$ 電子磁性とが共存する系】

ラジカル塩中の  $\pi$  電子の振舞いは一般的には、 $U/t$  比が大きい系では絶縁体・局在磁性、小さい系では金属・Pauli 常磁性と記述できる。ところが金属的な電気伝導を示すにもかかわらず局在磁性的な磁化率を示す系がいくつか見出されている。

(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Br · CH<sub>2</sub>(OH)CH<sub>2</sub>OH は  $T_{MI}=200\text{K}$  以上で電気伝導度・熱起電力ともに金属的挙動を示す。熱起電力の挙動は強結合近似モデルから求めた値とも矛盾しない。ところが磁化率は  $T_{MI}$  以上で Curie - Weiss 的挙動 (1 spin/dimer) を示し、金属的挙動にもかかわらず  $\pi$  電子が局在していることを示している。この塩は  $T=T_{MI}$  で倍周期構造の発生を伴う構造相転移を示し、転移点以下では絶縁体かつ低次元磁性的挙動を示す。

(EDO-TTFBr<sub>2</sub>)<sub>3</sub>I<sub>3</sub>は室温から120K付近までは金属的な電気伝導度を示し、熱起電力は値が通常の金属と比べて大きいもののやはり金属的である。一方磁化率は温度の低下に伴って増加し、70K付近に緩やかなピークを持つ。この結果は一次元的Heisenberg反強磁性モデル( $|J| = 62$  K, 0.23 spin/donor)で解析でき、金属相においても実測とモデルとのずれは小さく、 $\pi$ 電子の局在性をうかがわせる。

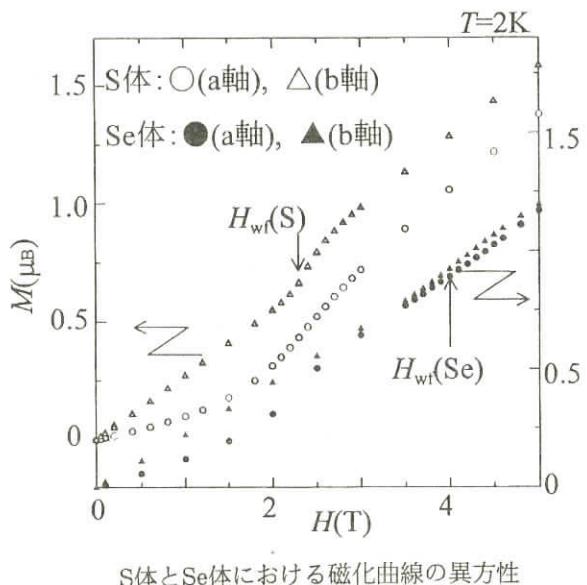
### C<sub>1</sub>TEX-TTF・FeBr<sub>4</sub> (X=S, Se) の構造と磁性

東工大理 榎本真哉  
宮崎章  
榎敏明

TTF誘導体であるC<sub>1</sub>TEX-TTF(X=S, Se)をドナー分子として用い、d電子を持つFeBr<sub>4</sub><sup>-</sup>とのラジカルイオン塩を合成し、構造解析、磁化率測定、比熱測定を行なった。S体、Se体の二つの塩は互いに同型構造を取り、アニオン一次元鎖をドナーダイマーが架橋するような二次元シート状構造を基本としている。S体からSe体への置換によって、アニオン一次元鎖のハロゲン間距離は2%増大し、逆にアニオンドナー間は3%減少した。さらに、ダイマー内の重なり積分は3%程度の減少を見せた。磁化率測定からは、両塩共に反強磁性転移を示し、Néel温度はS体、Se体各々  $T_N=4.2$ K, 3.6K, Weiss温度は $\theta=-18$ K, -13Kであった。また、得られたCurie定数から、この磁性の要因はFe<sup>3+</sup>( $S=5/2$ )のみによるものであることがわかり、ドナー由来のスピンは観察できなかった。 $T_N$ 以下の磁化測定からは、両塩はa軸を容易軸として転移磁場 $H_{st}=2.3$ Tにおいてスピントップ転移を見せることが明らかとなった。これに加えて、アニオン一次元鎖方向に磁場を加えた場合、ある磁場以上で磁化が増大する、弱強磁性的性質を示すことがわかった。各々の転移磁場は $H_{wf}=2.3$ T, 4.0Tであり、誘起される磁化は $0.21\mu_B$ ,  $0.04\mu_B$ であった。また、比熱測定からは、転移点までに消費されるエントロピーが各々40%, 45%程度と見積もることができた。

以上の結果を用いて本物質の磁気構造を推定する。この時モデルとして、一次元鎖内のFe-Br-Br-Fe( $J_1$ ), Fe-Br-D-Br-Fe( $J_2$ ), 一次元鎖間のFe-Br-D-D-Br-Fe( $J_3$ ) (D:donor)のような相互作用を持つアニオンサイトの四副格子を仮定する。Weiss温度と主要な相互作用になると考えられる $J_1$ ,  $J_2$ の関係からは、SからSeに置換した結果、 $J_1/J_2$ が減少し、より二次元性が強くなったことが明らかとなった。この結果は、構造解析による、アニオン間距離とアニオンドナー間距離の変化に対応し、さらに比熱測定のエントロピー消費の結果からも支持される。また、零磁場での基底状態として、一次元鎖内ではスピンがキャントすることにより、強磁性成分が残るが、隣接する鎖間ではこの成分同士が反平行に整列し、全体として磁化を生じない状

態を考慮すると、弱強磁性が発生する磁場以上ではこの反平行配列が解消され、全体に強磁性成分を生じるために、磁化のかさ上げが生じるものとして、弱強磁性の発生を説明することができる。この時発生する磁化と転移磁場との関係から、転移に要するエネルギーを見積もると、Se体はS体と比較して  $J_3$  が  $1/3$  程度に減少していることがわかった。この結果は構造解析によって明らかとなった重なり積分の減少に対応し、本磁気構造モデルが適切なモデルであることを示唆するものと考えられる。この弱強磁性を発生する要因は、アニオンサイト間に反転中心が無いことから、Dzyaloshinski - Moriya相互作用と考えられる。



S体とSe体における磁化曲線の異方性

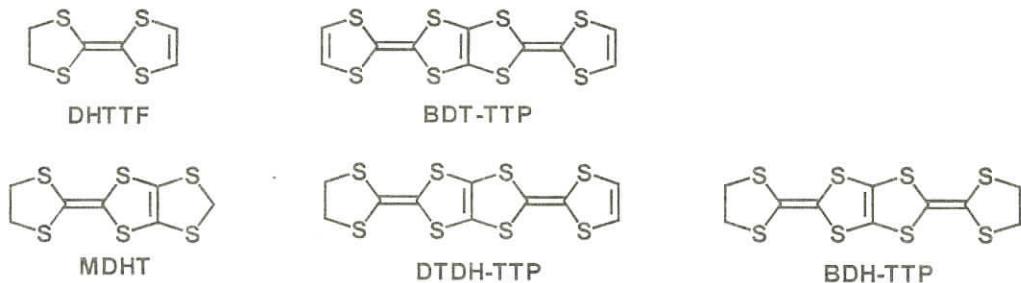
### 縮小 $\pi$ 系を有する伝導体の性質

都立大院理 西川 浩之  
菊地 耕一  
姫路工大理 山田 順一

我々は、TTF骨格やTTP骨格中の末端の二重結合を飽和させることにより、従来のドナー分子に比べ  $\pi$  電子系が縮小しているドナーに着目し研究を行っている。TTFより  $\pi$  電子系が拡張しているTTP系伝導体では、分子内クーロン反発エネルギー  $U$  が小さく、低温まで安定な金属が多数見出されている。このことから金属的なラジカル塩を与えるドナーの設計指針は確立されたと言える。しかし、TTPのような拡張  $\pi$  電子系においては、TTPのビニローグ体であるDTEDTを除いて超伝導体は得られていない。従って、超伝導体および新たな強相関系の開発には、ドナーの分子内クーロン反発エネルギーをコントロールすることが重要であると考えられる。我々は、ドナー分子の  $\pi$  電子系を化学的にコントロールすることにより、分子内クーロン反発エネルギー  $U$  をパラメータとし、うる伝導体の探索を行っている。そのような分子として、TTF骨格が一部飽和したDHHTTFやTTP骨格の末端が飽和したDHDT-TTP, BDH-TTPについて、そのラジカル塩の構造と物性を明らかにしてきた。

TTFの一部が飽和したDHTTFは、酸化還元電位の測定から分子内クーロン反発が、大きくなっていることが分かっている。この誘導体からはMDHTのみが金属的なラジカル塩を与えるだけであった。TTFの $\pi$ 電子系を縮小させることにより、分子内クーロン反発を増大させることはできるが、金属的なものを得るにはひが大きくなりすぎていると考えられる。

一方、BDT-TTPの片側の二重結合が飽和したDHDT-TTPや、両側が飽和したBDH-TTPでは、第一酸化電位と第二酸化電位の差が、BDT-TTPとBEDT-TTFの間の値をとっており、分子内クーロン反発エネルギーがBDT-TTPに比べ大きくなっている。DTDH-TTPは対アニオンによらず低温まで金属的なラジカル塩を与える。このドナーの $\text{ReO}_4^-$ 塩の構造は、ドナー分子が均一なカラムを形成しており、カラム間にイオウ原子による接触が見られる。BDT-TTPの両側が飽和したBDH-TTPは、酸化電位はDTDH-TTPより大きく、ドナー性は低下しているが、第一酸化電位と第二酸化電位の差には大きな違いは見られない。このドナーも対アニオンの形状によらず、すべてのラジカル塩において2 Kまで金属的である。現在 $\text{PF}_6^-$ 塩、 $\text{BF}_4^-$ 塩の構造が解けているが、両塩とも $\pi$ タイプのドナー配列をとっている。これら $\pi$ 電子系を縮小したドナーにおいては、分子内クーロン反発エネルギーが従来のTTP系ドナーよりに比べ増大しているが依然金属相が安定である。



#### 分子スピンラダーに対する不純物効果

東大・総合文化研究科 阿波賀 邦夫

等間隔に並んだ  $S=1/2$  Heisenberg 反強磁性スピン鎖が、スピン波の励起にエネルギーギャップを持たないことは周知の事実である。このようなスピン鎖を2本並べてスピンラダーを作った場合、RVB状態が実現され、スピンギャップが生じることが理論的に指摘されている。

このような状況下我々は、 $p$ -N-エチルピリジニウムニトロニルニトロキサイド ( $=p$ -EPYNN $^+$ ) と  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  の塩の結晶中で、 $S=1/2$  の  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  が非常にきれいなスピンラダー構造をつくるとともに、 $S=1/2$  の  $p$ -EPYNN $^+$  がラダーと平行に1次元的にスタッ

することを見いだした。*p*-EPYNN<sup>+</sup>の構造は、ニトロニルニトロキサイド系の化合物の結晶構造中にしばしば登場するもので、ここには弱い強磁性的相互作用が働くことが経験上分かっている。結晶中では [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> のスピニラダーが *p*-EPYNN<sup>+</sup> にサンドウィッチされた構造になっており、各スピニラダーは互いに隔離されている。その磁性は、スピニギャップをもつ [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> の熱励起化型の寄与と *p*-EPYNN<sup>+</sup> の強磁性的寄与のたしあわせでうまく説明できる。[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> ラダー上のスピニギャップの存在を確認することができた。

本研究では、この分子スピニラダーに対する不純物効果を調べるために、[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> の代わりに非磁性の [Au(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> を混入した結晶を作成した。*(n*-Bu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> • [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> と *(n*-Bu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> • [Au(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> の混合溶液に、*p*-EPYNN<sup>+</sup> • I<sup>-</sup> を加えて複分解を行い、溶媒を徐々に蒸発させることにより固溶体の結晶を得た。混合比を変えることにより、組成の異なる数種類の固溶体を得ることができた。元素分析などより、Ni/Au の仕込み量と析出した固溶体の組成が概ね一致することが分った。

*(p*-EPYNN<sup>+</sup>) • [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup><sub>1-x</sub> • [Au(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup><sub>x</sub> 固溶体について磁気測定を行ったところ、固溶体では、[Au(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> とペアをつくる [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> に由来すると考えられるキュリースピンが増加した。これは、ラダー内の 2 種類の相互作用  $J_{\parallel}$  と  $J_{\perp}$  において、 $|J_{\parallel}| \ll |J_{\perp}|$  なる関係を示唆している。また低温域では、*p*-EPYNN<sup>+</sup> 間の強磁性的相互作用のため、*(p*-EPYNN<sup>+</sup>) • [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> が  $\chi_P T$  値の増加を見せるのに対して、不純物濃度を増していくと  $\chi_P T$  値が減少に転じることが分った。1 K以下の極低温磁気測定の結果、その値は絶対 0 度でゼロに漸近することが示された。これは、ラダーに対する不純物ドープとともに、*p*-EPYNN<sup>+</sup> までも巻き込んで反強磁性的相互作用が誘起されることを意味している。ラダー上の常磁性格子欠陥は、スピニ分極によってある広がりをもつことが理論的に予想されている。そのスピニ分極が *p*-EPYNN<sup>+</sup> と [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 間の相互作用を通じて、*p*-EPYNN<sup>+</sup> ラジカル鎖上の反強磁性スピニ相関として転写されたという解釈が成り立つ。

本研究は、(北大理院) 稲辺保教授のグループとの共同研究である。同グループに感謝する。

#### π 共役系分子を用いた分子性磁性体の開発

電通大量子・物質工学科 石田尚行  
野上隆

我々は TEMPO ラジカル強磁性体の開発を進めてきたが、その磁気相転移温度は 0.3 K 程度と大変に低いものであった<sup>1)</sup>。そこで、分子間における磁気的相互作用の増大、更には高  $T_c$  の純有機

強磁性体の開発を目指して、 $\pi$ 共役系にスピンが非局在化できるようなラジカル結晶における磁性を調べている。ドナー・アクセプター分子と共にラジカル部位を導入すれば、電導性と磁性とをカップルさせた物質群を構築できる可能性がある。 $\pi$ 共役系ラジカルを研究対象として検討を進め、ビフェニルや、アクリジン、フェナントリジン骨格を有するニトロキシラジカル類の中から、強磁性的相互作用を示すものを見出した。相互作用の働くメカニズムを、X線結晶構造解析から見出される比較的距離の近い分子間の相対配置に基づいて提案することができた<sup>2,3)</sup>。

一方、純有機物としての開発を離れて、遷移金属イオンによるスピンを導入した分子性磁性体も、新規物質の開発の面から興味深い。我々はすでにピリミジン架橋遷移金属錯体の開発を進めてきたが<sup>4)</sup>、強い磁気的相互作用を獲得するためには、配位子が架橋性であり、かつそれが $\pi$ 共役系であることが必然的に要求される。トリシアノメタニドやジシアナミド錯体が近年盛んに研究されており、我々は、ジ(2-ピリジル)アミンアニオン( $\text{Py}_2\text{N}^-$ , dpa)やシアナミドアニオン( $\text{NCNH}^-$ , ca)に着目した。

dpaHと $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ とをDBU(1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセ-7-エン)存在下錯形成して得られた物質は、交流磁化率などの測定から磁気的相転移温度19Kを有することがわかった。 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ の替わりに $\text{Co}(\text{OAc})_2$ を用いて得られた物質も同様の測定から、転移温度7Kを持つことがわかった。アルコキシドを塩基として用いて、caHと $\text{NiCl}_2$ あるいは $\text{CoCl}_2$ との錯形成によりそれぞれ相転移温度25Kと13Kの物質が得られた。一例として、 $\text{NiCl}_2$ とcaHから得られた物質のFCM, RM, ZFCMを図1に示す。25KでFCMが立ち上がり、RMの消失が見られることから、転移温度25Kの物質であることがわかった。転移温度以下でいかなる磁性体であるかを調べるために磁化曲線の測定を行った。いずれの物質も転移温度以下でヒステリシスループが描けるものの、自発磁化は理論値に比べてかなり小さかった。一見して、これらの物質が常磁性成分と転移を見せる成分との混合物であるか、あるいは弱強磁性体であるかの二つの解釈が可能である。現在、これらの物質の結晶構造解析の可能性を探っている。

### 参考文献

- 1) Bull. Chem. Soc. Jpn., 69, 1841(1996).
- 2) Chem. Lett., 1997, 743.
- 3) Chem. Phys. Lett., 302, 125 (1999).
- 4) Synth. Met., 85, 1655 (1997).



BTAO:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$

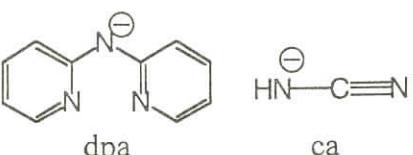
DPAO:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = n\text{-C}_3\text{H}_7$

C13PAO:  $\text{R}^1 = n\text{-C}_{13}\text{H}_{27}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$

BTAO:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$

DPAO:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = n\text{-C}_3\text{H}_7$

C13PAO:  $\text{R}^1 = n\text{-C}_{13}\text{H}_{27}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$



dpa

ca

含ヨウ素ドナー系の物質開発  
—分子設計から結晶設計へ—

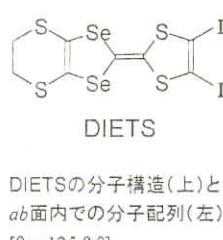
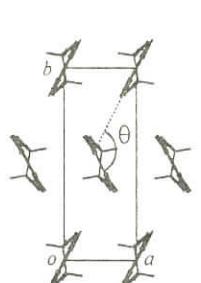
東大院総合 今久保 達郎

分子性伝導体における有力構成成分の一つであるTTF系ドナー分子の開発では、「硫黄-セレン置換」「カルコゲン原子数の増加による共役系の拡張」の2点を基本原理とした手法が過去20年あまり広範に用いられてきた。しかし、これらの方法論でコントロールできる（設計可能な）領域は「分子」のレベルにとどまっており、バルクの物性と密接に関わってくる結晶中の分子配列のコントロール、すなわち「結晶設計」の手法の確立が今後の物質開発において必須の課題となっている。

結晶中の分子配列を設計・制御していくためには何らかの強制力を分子間に導入する必要があるが、我々はこの強制力として $p$ -Iodobenzonitrile結晶中で見られるヨウ素-窒素型の分子間相互作用に着目し、分子性伝導体の物質設計を分子レベルから結晶レベルへと拡張することを

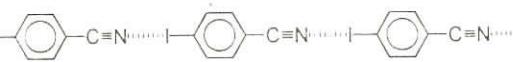
目標として、含ヨウ素TTF誘導体を用いた物質開発を行ってきた。その結果、ヨウ素原子を用いた分子間相互作用は分子性伝導体の結晶中でも十分に機能し、ドナー分子とアニオンの組み合わせを考慮することにより、高分子状のネットワーク構造あるいはドナー分子が正三角形を形成した六方晶系といったユニークな構造が構築可能であることが判ってきている。

本講演では、含ヨウ素ドナー分子を用いた物質群の特徴を従来型のTTF系物質群と比較しながら概観し、現時点での「結晶設計」の可能性について物質作成者の立場から議論する。また、含ヨウ素ドナー分子を用いた新結晶として $\theta$ -(DIETS)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>4</sub>]をとりあげ、既報のDIETS系M(CN)<sub>4</sub>塩および他の $\theta$ 型BEDT-TTF塩と比較しながら構造と物性について報告する。

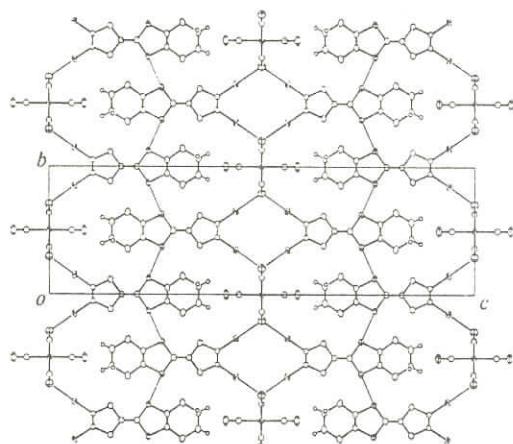


DIETSの分子構造(上)と  
ab面内での分子配列(左)  
[ $\theta = 125.8^\circ$ ]

Crystal Data: C<sub>20</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>AuI<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, FW = 1581.21,  
Orthorhombic, Pmm (#58),  $a = 4.274(4)$ ,  
 $b = 11.114(3)$ ,  $c = 37.426(4)$  Å,  $V = 1777.6(12)$  Å<sup>3</sup>,  
 $Z = 2$ ,  $R = 0.033$ ,  $R_{w} = 0.041$



$p$ -Iodobenzonitrileの結晶中に見られる1次元鎖の形成

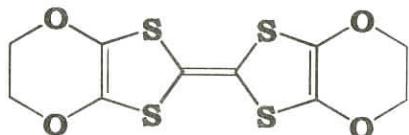


$\theta$ -(DIETS)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>4</sub>]の結晶構造 ( $d_{I-N} = 3.018(7)$  Å)

## BEDO-TTFを用いた金属的薄膜形成とその構造

京大・理 矢持秀起

BEDO-TTF(BO)は、その部分酸化状態において自己凝集能を示す。本研究会の主題である強相関電子系を与える事は希であり、むしろ、金属的錯体を与える能力が大きなドナー分子である。本講演では、BOを用いて得られた、金属的薄膜について紹介する。



BEDO-TTF

< Langmuir-Blodgett(LB)膜 > 北大電子科学研 中村貴義らとの共同研究

(BO)<sub>10</sub>(C<sub>10</sub>TCNQ)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)の粉末加圧形成試料は、室温伝導度( $\sigma_{rt}$ )3.5 Scm<sup>-1</sup>で、150 K付近まで金属的挙動を示す。この錯体と長鎖カルボン酸(C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>COOH)の混合物から得られるLB膜は、累積膜形成後の二次処理を行なわない状態で、金属的挙動を示した( $\sigma_{rt}=10$  Scm<sup>-1</sup>)。伝導度測定からは、 $\sigma_{rt}=10$  Scm<sup>-1</sup>で約250 K迄、冷却に伴い伝導度が増大した。熱電能、及び、ESRの測定からは、少なくとも50K以上で金属的状態が保たれている事が示された。池上(電総研)による、ESRの角度依存性、及び、赤外スペクトルの測定から、基板に対して、BO、及び、アクセプターのTCNQ部分の長軸はほぼ垂直に立っている事が判った。また、このLB膜は基板上への累積を行わず、水面上に浮遊している状態のまま伝導度測定が可能であった( $\sigma_{rt}\approx 0.8$  Scm<sup>-1</sup>)。

長鎖アルキル基を持たないアクセプター分子との錯体、(BO)<sub>2</sub>[(MeO)<sub>2</sub>TCNQ]は、粉末加圧形成試料で $\sigma_{rt}=15$  Scm<sup>-1</sup>、5 Kまで金属的挙動を示す錯体である。この錯体も、C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>COOHと混合することにより、二次処理無しで金属的挙動を示すLB膜を基板上に累積できた( $\sigma_{rt}=11.3$  Scm<sup>-1</sup>、京大・小笠原ら)。この場合、伝導度測定による金属的挙動は、約180 K迄観測された。ESR測定からは、約50 K迄、金属的挙動が保持されていると考えられた。また、それ以下の温度では絶縁化している可能性も示唆された。

最近、講演者以外のグループからもBOを用いたLB膜について報告が出された(東京商船大 大貫ら)。興味有ることに、彼らのLB膜は、BOと長鎖カルボン酸(C<sub>21</sub>H<sub>43</sub>COOH)のみを水面上に展開・累積した膜でありながら、低温まで金属的挙動が観測されている。BOをイオン化させるに必要なアクセプター分子(対イオン)が組成として含まれて居らず、今後、物性と共に、組成をも詳細に検討されるべき材料である。

< Reticulate Doped Polymer (RDP) Film > Poland Lodz工科大 Jacek Ulanskiらとの共同研究

RDPフィルムは、伝導性錯体を有機溶媒に可溶なポリマーと共に溶解し、キャストして得られる導電性膜である。添加する錯体の量が1-5%と低濃度でも、膜全体が導電性を持つ特徴がある。

BOの場合、先ずポリカーボネート中に重量比1%のBOを分散させた膜を作成し、これをヨウ素、或いは、臭素を含む溶媒蒸気に曝すことで、表面にのみ伝導性を持つポリマー膜を形成した。いずれの場合も、ポリマー膜の表面抵抗は、蒸気に曝す時間に応じて、一旦、低下した後、再び大きくなることが判った。また、溶媒蒸気中のハロゲン濃度を高くすると、この変化に要する時間が短くなることも判った。最も伝導性の良い状態で、このハロゲンドープを停止すると、それぞれ、10K及び100K迄、金属的な伝導挙動を示す薄膜が得られた。

最も興味有る現象は、臭素蒸気に曝したポリマー膜が、外見上ほぼ透明な事である。紫外可視吸収スペクトルの入射光の角度依存性は、BO分子が薄膜内で一軸配向(分子長軸が薄膜面に垂直)の状態を持つ事を示した。従って、この金属的薄膜の光透過性は、膜面に垂直に入射する光に対して、可視部に吸収帯を持たないウィンドウを持つためと解釈されている。

### エキゾチックな電荷移動錯体

京大院理 齋 藤 軍 治

1 Tuning of Tc in the Range of 3.0K and 11.2K in  $\kappa - (\text{ET})_2(\text{Cu}^{+1})_{2-x-y}(\text{Cu}^{+2})_x(\text{CN})_{3-2y}[\text{N}(\text{CN})_2]_y$

Kyoto University G.Saito, K.Ookubo, O.O.Drozdova

During the course of the preparative investigation of ambient pressure superconductors of  $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}(\text{CN})[\text{N}(\text{CN})_2]$  ( $T_c=11.2\text{K}$ ) and  $\kappa' - (\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ , which has been thought to be yielded by substituting part of  $\text{Cu}^{+1}$  by  $\text{Cu}^{+2}$  in a Mott insulator of  $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ [1], we have observed followings: 1) Out of 92 batches so far studied, we have obtained 17 superconducting batches (by SQUID measurements). The  $T_c$ 's of them range from 3.0K to 11K (some of them were confirmed by LFMA). 2) The Raman spectra of them indicated the coexistence of CN and  $\text{N}(\text{CN})_2$  in the anion layers. Therefore  $\kappa' - (\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  should be represented as  $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_{3-2y}[\text{N}(\text{CN})_2]_y$ , with  $y$  being mainly 0.05, 0.3~0.35 and 0.8 in the samples so far studied. 3) The hexagonal plate crystals of  $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_{3-2y}[\text{N}(\text{CN})_2]_y$  exhibited  $\text{Cu}^{2+}$  ESR signals except  $y=0$  (Mott insulator) and 1( $T_c=11.2\text{K}$ ). Hence, they should be represented as  $\kappa - (\text{ET})_2(\text{Cu}^{+1})_{2-x-y}(\text{Cu}^{+2})_x(\text{CN})_{3-2y}[\text{N}(\text{CN})_2]_y$ . The batches at  $y=0.3 \sim 0.35$  have different  $T_c$ 's (6.5, 7.5, 8.8, 10.2K) suggesting the importance of the content of  $\text{Cu}^{2+}$ .

[1] T. Komatsu et al., J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1996) 1340

2 First Metallic DA Alternating Charge Transfer Complex Having No Fermi Surface:  
 $(\text{HMTTeF})(\text{Et}_2\text{TCNQ})(\text{THF})_x$

Gunzi Saito and Sang - Soo Pac

The 1:1 complex of hexamethylenetetratellurafulvalene (HMTTeF) with 2,5-diethylTCNQ ( $\text{Et}_2\text{TCNQ}$ ),  $(\text{HMTTeF})(\text{Et}_2\text{TCNQ})(\text{THF})_x$ , has a DADA type alternating stack. The ethyl groups of the  $\text{Et}_2\text{TCNQ}$  molecules are disordered. The overlap integrals calculated based on the crystal structure by extended-Hückel method indicated that the overlap integral between the neighboring donor (D) and acceptor (A) molecules in the alternating stack ( $-4.7 \times 10^{-3}$ ) exceeds others such as oblique DD or AA overlaps by more than one order of magnitude. The charge transfer absorption energy from HMTTeF to  $\text{Et}_2\text{TCNQ}$  was observed at low energy ( $5.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) and the IR spectrum indicated the coexistence of neutral and ionized species. It is known that the complex having DA alternating stack cannot be a conventional metal having Fermi surfaces, except the degree of CT is 0.5, since the valence band of the complex is completely filled regardless the degree of charge transfer. However, a metallic temperature dependence has been observed in its conductivity ( $\sigma_{RT} = \sim 10 \text{ Scm}^{-1}$ ) above 200K as shown in Fig. 2. The transport mechanism of this material may be ascribed to the motion of soliton or domain wall.

Fig. 1

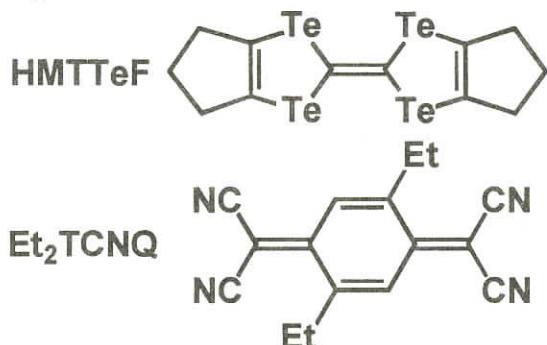
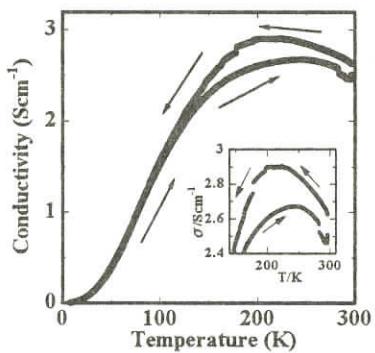


Fig. 2



## 磁性・伝導性の両面から興味ある新物質開発の試み

北大院理 内 藤 俊 雄

我々が最近着手した新物質開発の試みの内、表題の内容に関する研究の現状をいくつか取り上げて、化学的側面を中心に紹介する。まず、カルコゲンドナー型配位子と架橋配位子とからなるポリマー金属錯体結晶について述べる。上述の2種類の配位子で、2種類の常磁性金属イオンを配位結合によるネットワークで結び、個々のカルコゲンドナー配位子は部分酸化を受けた状態で、カルコゲン接触しているような（下図に模式的に示した）結晶構造が実現できれば、分子性のフェリ磁性金属が実現できるのではないかと考え、ここ2年ほどその具体的候補を模索している。遷移金属イオンが、ジアミンのような架橋配位子でポリマーネットワークを形成した強磁性体の例は数多く報告されており、一方、カルコゲンドナーが磁性・非磁性の金属錯イオンのポリマーネットワークとともに超伝導等、興味ある物性を示す例は、 $\kappa$ -型BEDT-TTF錯体を筆頭に枚挙に暇がない。これらの研究例をふまえてさらに発展させるために、錯イオンポリマー部分と伝導経路（カルコゲンラジカル）とを化学結合で結ぶことを考えた。こういった物質の意義は、単に強磁性体と伝導体を強い相互作用で合体させることのみならず、そこから生まれてくる未知の現象・物性に対する期待や、配位結合により両者の結晶内での位置関係を積極的に予測・制御出来る可能性にもある。

現在いろいろな配位子や中心金属でまず单核の錯体分子を合成し、それを適当な条件下で第二の遷移金属イオンと電荷移動錯体の単結晶に導くという方法を取っている。研究会ではこうしたアプローチでの問題点や打開策について議論する。

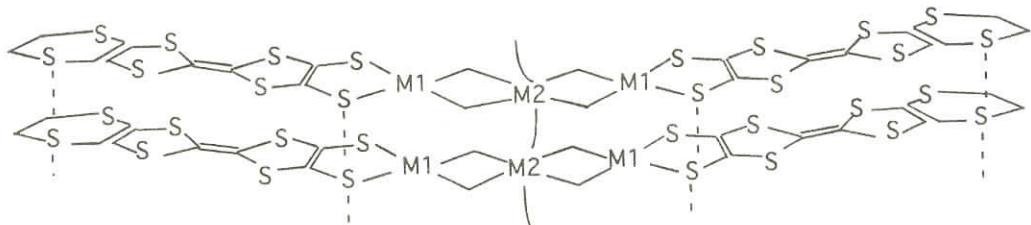


図1 目的とする結晶構造の模式図

上記以外にも、 $\text{CuX}_4^{2-}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ )とアミンからなる層状ペロブスカイトや、 $\text{Mn}(\text{III}, \text{IV})$ の12核クラスターアニオンを含むドナーとの塩なども合成を手がけている。前者（層状ペロブスカイト）は、銅のヤーン・テラー効果や水素結合、ハロゲン原子Xと銅(II)の相互作用、アミンの大きさなど化学的要因が多数絡み合って、複雑だが系統的な磁性のバリエーションを示す。我々はさらにアミンの層を伝導パスに出来ないかと試みた。後者は、 $S=9-10$ という高スピングクラスターで、特有の磁性を示す。これと伝導電子を共存させた分子性結晶を合成しようと試みている。

## TTP系ドナーを用いた強相関電子系の開拓

京大院工 御 崎 洋 二

二分子のTTFが融合したTTPは酸化還元ユニットである1,3-ジチオール-2-イリデン部を4つ持つため、TTFに比べ分子内クーロン反発が大きく減少している。そのせいか、低温まで金属的な塩を数多く与えるものの、超伝導体はほとんど得られていない。本研究会では、電子相関の強いTTP系導体を探索するにあたって、より effectiveな half-filled 状態や狭いバンド幅を持つと考えられる物質を幾つか紹介する。

### (1) (ST-TTP)<sub>3</sub>Br

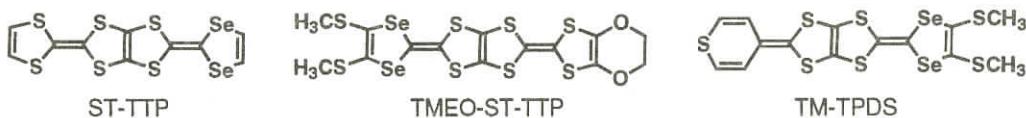
この塩は低温まで金属的な伝導性を示す。結晶学的に独立したドナーA, Bが存在し、分子Bは分子Aに垂直に並んで side-by-side 相互作用に基づく分子1枚から成る伝導面を、分子Aはカラムを形成している(Fig. 1)。分子Aのつくるカラムは他のST-TTP塩に見られるようなユニフォームなものではなく、強く二量化している。電荷分離を考慮せずにバンド計算を行うと一番上のバンドが effectiveにhalf-filled となっている。またフェルミ面は二次元的である。

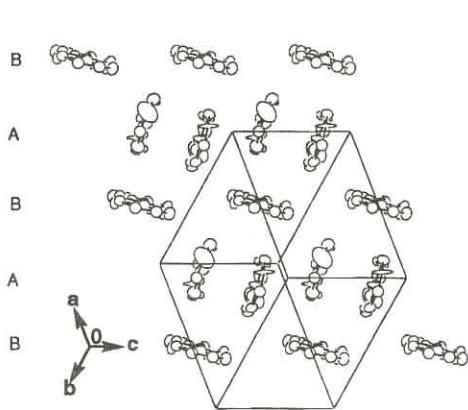
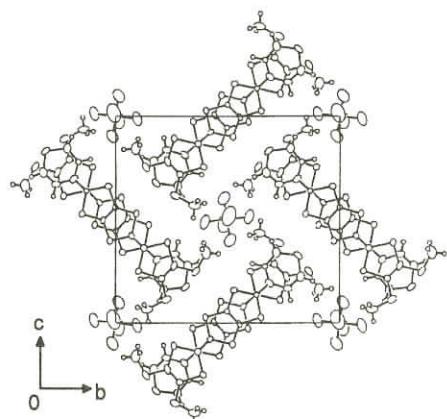
### (2) (TMEO-ST-TTP)<sub>2</sub>X

四面体アニオン(ClO<sub>4</sub>)、八面体アニオン(PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, TaF<sub>6</sub>)を持つラジカルカチオン塩の構造が明かとなっている。いずれも  $\beta$ 型のドナー配列を有しており、スタック内に比較的強い二量化が見られる(p1/p2 = 2.3)。バンド計算により得られたフェルミ面は擬一次元的である。これらの塩は互いにほぼ同じドナー配列をもつにも拘らずClO<sub>4</sub>塩は室温から半導体、PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>塩は4.2 Kまで金属的である。

### (3) (TM-TPDS)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>

ドナー分子がbc面内で互いに直交した“風車型”構造をとり、アニオンは風車の中心に位置する(Fig. 2)。一方、a軸方向にはドナー分子が head-to-tail 型に積層している。バンド計算の結果、bc面内にもスタック方向の1/10程度の相互作用を持った擬三次元的な電子構造を持つことが示唆された。この塩は100 K付近まで金属的で、その後絶縁化するが、磁化率には転移点付近に異常は見られず低温までほぼ一定の値をとる。



Fig. 1. Donor sheet structure of  $(ST\text{-}TTP)_3\text{Br}$ .Fig. 2. Crystal structure of  $(TM\text{-}TPDS)_2\text{AsF}_6$ .

## 中間ドープ濃度ポリアセチレンにおけるスピングャップと相分離

京大院理 石 黒 武 彦  
増 井 孝 彦

ドープしていない状態のポリアセチレンは相関効果により誘起された絶縁体状態になっており、格子変調を伴い結合交替を生じる Peierls 状態となっている。このようなポリアセチレンにドープすると電荷を持つ準粒子が形成される。Kivelson らは相関により形成された commensurate 絶縁体状態に、ドーピングにより導入された電荷を持つ準粒子は群集する傾向を持ち、準粒子の凝集する部分と準粒子の少ない部分に相分離しやすいが、長距離 Coulomb 相互作用が強い場合には frustrate された dilite 系が形成され、そこでは電子間に実効的な引力が働く可能性があることを主張している。ドープされた銅酸化物における超伝導との対比から、高ドープ濃度ポリアセチレンで実現される Fermi 液体的状態では超伝導を示さないポリアセチレンも、中間ドープ濃度では銅酸化物に類似した高温超伝導が見られる可能性があるとしている。

ポリアセチレンは電子格子相互作用の強い系であるが電子間相互作用も強くオンサイト並びにサイト間 Coulomb energy  $U, V$  はそれぞれ  $U/t \sim 2.5, V/t \sim 1.2, t \sim 2.5 \text{ eV}$  ( $t$  は transfer energy) と評価されている。即ち、長距離 Coulomb 相互作用の働く correlated indulator にドープした系として frustration による引力が働くか否か、更にそれが超伝導に結びつくか否かは興味深い。

ドープされたポリアセチレンで相分離を促す要因の一つにドーパントイオンの移動がある。これを抑制する策として急冷することが考えられる。このような意図の基に我々は中間ドープ濃度試料

を作成し、低磁場ESRにより超伝導が現れるか否かを調べた。ポリアセチレンとしては配向性がよく高濃度にドープすれば高導電性の得られる塙本法により合成されたものを使用したが、超伝導を示す兆候を捕らえるには至らなかった。

しかし、注意深くドーピングを施した試料ではESRで見出される磁化率が200 K付近で急減することを見出した。言わばスピンギャップが見られたことになるが、熱起電能及び電気抵抗の温度依存性のデータを得て、これはスピン電荷分離を伴うソリトンが形成されたことによるものであることを結論した。同時にESR線形の解析よりソリトン相と金属相に相分離していることも見出した。相分離はスピノダル分解よりは核生成によるものと考えられる。

ポリアセチレンでは不均質性を避けがたいことと共に、一次元性に由来するCDWの形成され易さも超伝導を実現することを妨げていると考えるべきであろうか。

### τ型導体の磁性と伝導

大阪市大・理学研究科 村田 恵三

τ型有機導体は、有機ドナーとアニオンの組み合わせによって2次元性が大きな数種の塩が得られている ( $\rho_{\perp}/\rho \parallel > 10^3$ )。さらに面内でも、バンド構造は高温超伝導体LSCOに類似な、4等配の強い異方性がある。これらは、室温以下、金属的電気伝導性を示すが、30-40 K以下で抵抗の上昇がある(図1)。30-40 K以下の電子状態は特に磁気抵抗に特色が現れており、負の磁気抵抗、磁気抵抗の異方性、磁場掃引、磁場角度掃引によるヒステリシスがみられる。さらには5 T程度の磁場の掛け方によって低磁場磁気抵抗の異方性の対称性が変換され、それが記憶されるという極めて新規な現象が発見された(図2)。

上記の記憶効果等の特性は、この物質に低温でドメインが発生するような磁性が生じていること、磁性と伝導特性が密接に関わりあっていることを示唆している。最近、この物質群中の典型物質、 $\tau$ -(EDO-S, S-DMEDT-TTF)<sub>2</sub>(AuBr<sub>2</sub>)(AuBr<sub>2</sub>)<sub>y</sub> ( $y \sim 0.75$ )を中心NMR、帯磁率の研究に進展があった。<sup>1</sup>H-NMR(多結晶、2T)の測定により40 K以下で線幅の増大が見られ、15-20 K付近で反強磁性が起こっている。温度域は、磁場による磁気抵抗の記憶効果が15-20 K付近以下から顕著になると符合している。また、多結晶の静帯磁率は強磁性成分があることを示しており、M-H曲線の1 T以下の傾きが30 K以下で急激な成長がみられた。しかし、「飽和磁化」が温度変化することが見られ、異方性エネルギーで説明できるような、単純な弱強磁性ではなさそうである(図3)。

現在、1. 低温の電子状態は金属状態か非金属常態か？ 2. 低温の磁性はどのようなものか？ 3. 磁性の起源に何か？ 4. 磁気抵抗の異方性の起源を追求している。

本結果は本学の鴻池貴子、吉野治一、ギリシャのPapavassiliou、学習院大の高橋利宏、開康一氏との共同研究による。SQUID測定では、大阪府大の杉本豊成、植田一正氏の協力を得た。

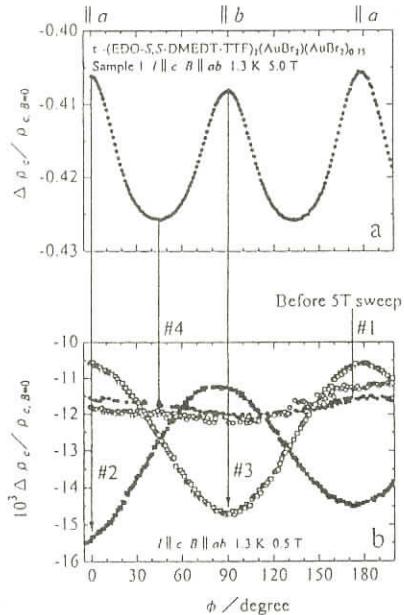


図2：磁気抵抗の異方性の記憶効果。

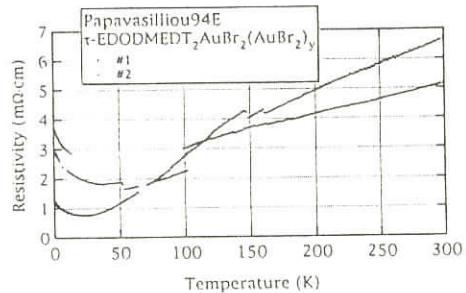


図1： $\tau$ -(EDO-S, S-DMEDT-TTF)<sub>2</sub>(AuBr<sub>2</sub>)<sub>1+y</sub> ( $y \sim 0.75$ ) の電気抵抗の温度依存性。

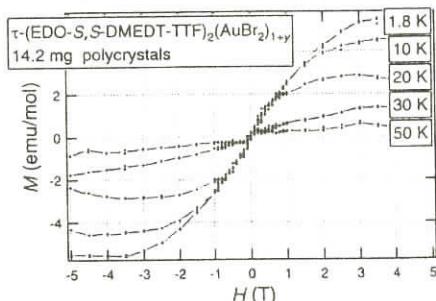


図3： $M$ - $H$ 曲線（多結晶）。

## SO(5) Multicritical Phenomena of Superconductivity and Antiferromagnetism

*Department of Applied Physics, University of Tokyo*

Shuichi Murakami and Naoto Nagaosa

We study the multicritical phenomena in the system showing both the superconductivity and antiferromagnetism by changing some parameter, e.g., pressure. An example is the recently found bi-critical phenomena in  $\kappa$ -BEDT salts. A renormalization group (RG) analysis is given for a generic GL model with the three-component order parameter  $\vec{s}$  for the antiferromagnetism and two-component one  $\vec{\sigma}$  for the singlet superconductivity. The RG flow are classified into three types; (i) the run-away trajectory corresponding to the first order transition and the tricritical phenomenon, (ii) converging to the anisotropic

stable fixed point describing the tetracritical phenomenon, and (iii) on the separatrix between (i) and (ii) the trajectory converge to the isotropic fixed point with  $SO(5)$  symmetry, which describes the bicritical phenomenon. Therefore the bicritical phenomenon strongly suggests the dynamical  $SO(5)$  symmetry of the underlying quantum model.

## 有機超伝導体の理論

京 大 理 重 城 貴 信

山 田 耕 作

$\kappa$ 型BEDT-TTF塩は、10K程度の $T_c$ を持った超伝導体であるが、NMRの実験により $T_c$ より高温で、スピン磁化率や $1/T_1T(1/T_1)$ は核スピン-格子緩和率、 $T$ は温度)が温度とともに減少することがわかっている。このことはスピンの低エネルギー励起が抑制されていることを示唆していて、上の量は正常状態で一定であるとするフェルミ液体論は成り立っていない。

このような現象は、 $\kappa$ 型BEDT-TTF塩の他に銅酸化物高温超伝導体においても観測されている。よく知られているように、この二つの物質は相図上において超伝導相が反強磁性モット絶縁体に隣接しているという点も類似しているが、二つの相を繋ぐ外部パラメータが圧力とフィーリングという違いもあり、両者の超伝導の発現機構や上記の非フェルミ液体的な振舞いが同じであるのかは自明ではない。

最近の $\kappa$ 型BEDT-TTF塩におけるFLEX近似、三次摂動論やモンテカルロ計算による超伝導の議論により、この物質はフラストレーションを弱めてドーピングをすることにより銅酸化物高温超伝導体と連続的につながり、両者の超伝導を反強磁性スピン揺らぎにより議論できることが明らかになりつつある。

銅酸化物高温超伝導体のアンダードープ領域における擬ギャップについては、実験、理論による研究が活発に行なわれている。理論による研究は大別して磁気的なものに起源を求めるものと、超伝導揺らぎに起源を求めるものがあり、まだ結論を得るに至っていない。上記の有機導体と銅酸化物高温超伝導体の類似性から、このスピンギャップ(あるいは、擬ギャップ)の起源についても両者は同じである可能性が考えられる。

そこでこの研究会では、我々が最近行なった超伝導揺らぎに対するone-loopの計算について報告する。この簡単な計算から、擬ギャップの出現の条件として擬2次元性やインコヒーレント金属といった性質を持つことが必要であることがわかった。

## 2次元有機導体における超伝導の理論－スピンゆらぎの機構

東理大・理工 近 藤 恒  
守 谷 亨

近年の研究によれば有機超伝導体  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X[X=CuN(CN)<sub>2</sub>X', X'=Br, Cl]は銅酸化物と同様に異方的な超伝導を示すものと考えられる。X'=Clのとき、常圧の反強磁性絶縁体が圧力下で超伝導に転移するが、銅酸化物と異なってバンドは常にhalf-filledであるから、このモット転移の金属側は中間結合領域である。この超伝導の機構として現在考えられるものはスピンゆらぎの機構のみと思われる。

( $t$ -Jモデルではhalf-filledの場合絶縁体状態しか記述できない。)

ここではとび移り積分( $-\tau, \tau' = -0.8\tau$ )とon-siteのCoulomb相互作用( $U$ )で記述される三角格子的なダイマー・ハバードモデル(half-filled)を考える(図1)。これは電子の占有されている最もエネルギーの高い分子軌道のうち反結合性軌道のみを考えたモデルであり、対象にしている物質を表すのに有効なモデルであると考えられている。

まず、このモデルにfluctuation exchange (FLEX) 近似を適用して常伝導状態における動的帶磁率および自己エネルギーを自己無撞着に決定し、さらに線形化したEliashberg型の方程式を解くことにより転移温度 $T_c$ を求める。その $T_c$ は  $U/\tau \approx 9.5$  で最大値をもち(図2)、そのときの温度は  $T_c/\tau \sim 0.0157$  であった。これは  $\tau \sim 0.07\text{eV}$  なので約13Kとみつもることができ、実験値の約12Kとよく一致している。 $T_c$ の  $U/\tau$  依存性は実験で得られている圧力依存性を定性的によく再現している。また、ここで得られた超伝導状態の対称性は  $d_{x^2-y^2}$  型であった。

更に、同じ近似で記述されたEliashberg型の方程式を解くことにより、 $T_c$ 以下の超伝導状態の様子を調べる。ただし、相互作用の大きさはバンド幅とほぼ同じ  $U/\tau = 8.0$  の場合を調べた。求められた  $d_{x^2-y^2}$  型の超伝導ギャップの温度依存性をみると、温度の減少とともにBCSモデルよりも急速に発達することがわかった。また、核磁気緩和率の逆数は  $T^3$  に比例し、実験結果をよく再現する。動的スピン帶磁率には波数空間の  $(\pi, \pi)$  と  $(\pi, -\pi)$  の近傍に銅酸化物高温超伝導体でみられているような共鳴ピークがみられると予想される。

また、 $\tau'/\tau$ を0から1で変えることにより、正方格子と三角格子が内挿される。三角格子( $\tau'/\tau = 1$ )ではスピン帶磁率が発達せず、その結果一重項超伝導は現われないことがわかった。 $\tau'/\tau = 0$  で電子数を減らしたものは近似的に銅酸化物高温超伝導体にあたり、すでに研究されているが、有機系と銅酸化物の  $\tau$  の値の比を2~4にとることによって両者の  $T_c$  の値が大体コンシスティントに説明される。また、低温では  $\tau'/\tau$  を0.3より大きく選ぶと  $(\tau'/\tau) - (U/\tau)$  の平面で超伝導状態が有利であろう領域が存在し(図3)、その領域から  $U/\tau$  を大きくしていくと圧力下の実験で観測されているように超伝導状態から反強磁性状態への1次転移がみられると予想される。

最後に、 $T_c$ のドーピング数依存性の計算結果についても報告し、銅酸化物との関係についても述べる予定である。

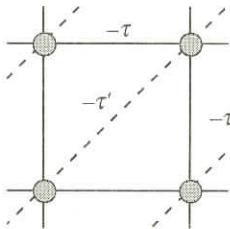


図1：単位胞ととび移り積分

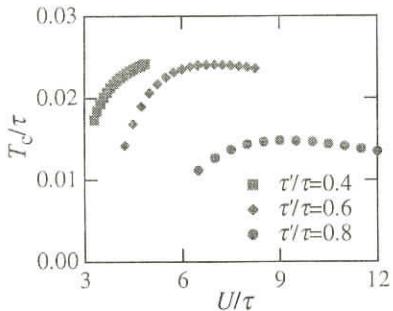


図2： $T_c / \tau$  の  $U / \tau$  依存性

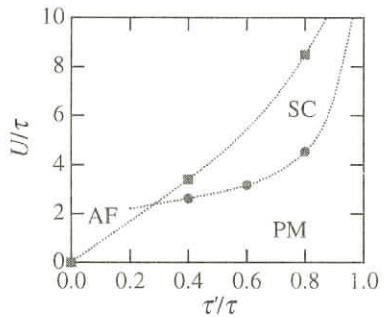


図3：低温で期待される常磁性状態よりも超伝導状態または反強磁性状態の方が安定な領域

## 準2次元電子系の音響的ドハース・ファンアルフェン効果

東北大物理学研究科 豊田直樹  
松井広志

ここで取り上げる音響的ドハース・ファンアルフェン効果（通称、音響ドハース）とは、超音波音速( $v_s$ )、あるいは弾性定数( $C = \rho v_s^2$ )に現れる磁場中量子振動効果のことである。この振動現象は歴史的には錫の超音波吸収の量子振動として最初に観測された。近年、特にこの測定手段が注目され始めたのは、Ce化合物で形成される重い電子系とその周辺物質のフェルミオロジーにおいてである。高密度近藤物質CeB<sub>6</sub>の参照系LaB<sub>6</sub>において、幾つかの基準モードの音速に現れる振動強度の角度依存性を詳細に調べた結果、結晶学的には等価であっても超音波の進行方向と変位方向に依存する異方性が観測された。この現象は、片岡一後藤により提出された理論により説明され、橢円体フェルミ面に対してはよく適用できる。また、低キャリア密度近藤系CeSbにおいて長年問題とされていた $\beta_4$ プランチを解明したことが、もう一つの大きな成果である。

位相比較法による超音波測定の実験上の優れた点として、相対分解能が $\Delta v/v \sim 10^{-6}$ に及ぶ高感度測定が行えること、低入力パワー ( $\mu\text{W}$ のオーダー) のため希釈冷凍機温度でも測定可能であること、変調磁場を用いないため振動強度の絶対値を測定できることである。得られる情報の最もユニークな点は、振動強度の大きさとその角度依存性から、面積係数と呼ばれる電子-格子相互作用と関連した物理量を決定できることにある。面積係数は、異なるフェルミ面間で生じる電荷移動によるマルチバンド項と、有効質量の歪み依存性に起因する変形項から構成されている。

超伝導をはじめとした様々な電子相転移が発現する有機伝導体や層状ペロブスカイト酸化物は準2次元電子系を形成するが、積層方向のトランスファーエネルギーが有限に存在するため、フェルミ面は少しワープした円筒状となる。こういった準2次元伝導体においては、ドハース・ファンアルフェン効果やシュブニコフ・ドハース効果によるフェルミ面の直接観測、およびワープした円筒状フェルミ面に特徴的な角度依存型磁気抵抗振動効果などの研究が盛んに行われてきた。上に述べたように、3次元的な橢円体状フェルミ面を持つ希土類化合物については、音響ドハース実験の蓄積があるが、準2次元電子系についてはこれまで測定例がなく、面積係数や振動強度の角度依存性がどのようになるか、興味が持たれていた。

我々は最近、大型の純良単結晶の育成に成功した $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>Hg(SCN)<sub>4</sub>を用いることにより、有機物においては初めて音響ドハースの観測に成功した。縦波超音波が伝搬する方向は、2次元伝導面が積層する方向に対して平行である。観測された振動は、 $\alpha$ プランチによるもので、振動強度の解析から面積係数を求めた。面積係数の起源としては、マルチバンド項が支配的と考えられ、フェルミ面極値断面積の圧力効果と比較検討を行っている。また最近、 $p$ 波的な超伝導体として話題を集めているSr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>において、3種類のフェルミ面の中で一番小さい $\alpha$ プランチに起因した音響ドハース振動を、縦波 $C_{33}$ と横波( $C_{11} - C_{12}$ )/2モードで観測した。この場合、体積歪み( $A_{1g}$ )に対応した面積係数が約20と求められ、極めて電荷移動の効果が大きいと考えられる。 $\beta$ 、 $\gamma$ プランチに対する面積係数を決定するために、目下、希釈冷凍機による実験を準備している。

## 物性研究所談話会

日 時 1999年5月24日(月) 午後1時30分～2時30分  
場 所 物性研究所 Q棟1階講義室  
講 師 Prof. Sergey K.Nemirovskii  
(所属) (Institute for Thermophysics, Novosibirsk, Russia)  
題 目 Chaotic quantized vortices and hydrodynamic processes in superfluid helium  
要 旨

The lecture is concerned with the pretty old but still open problem of chaotic vortex filaments in the superfluid turbulent HeII. Interest to this system extends beyond the theory of superfluidity to include the field of statistical physics of extended objects. In spite of large amount of work devoted to this topic there is practically no advanced theory of this phenomenon. Formally it is due to extreme complexity of the vortex line dynamics. At the same time there are several approaches such as phenomenological theory of superfluid turbulence, direct numerical simulations of the vortex line dynamics and gaussian model of the vortex tangle giving some notions of the vortex tangle structure and allowing to describe a number of physical phenomena. These approaches as well as their numerous applications are reviewed in the lecture.

日 時 1999年6月21日(月) 午後1時30分～2時30分  
場 所 物性研究所 Q棟1階講義室  
講 師 長谷川 幸雄 助教授  
(所属) (東京大学物性研究所)  
題 目 走査トンネル顕微鏡(STM)による局所仕事関数分布測定  
要 旨

走査トンネル顕微鏡(STM)は、表面の原子構造を観察することのできる顕微鏡として知られている。しかしながら、STMを用いることにより原子構造以外にもさまざまな情報をナノスケールの空間分解能で得ることができる。ここではそうした研究の中で、STMによる局所仕事関数測定、X線照射STMによる元素分析の試み、パリスティック電子放射顕微鏡(BEEM)による界面微細加工など、最近進めてきた研究について紹介する。

仕事関数は、表面から電子を一つ取り出すに要するエネルギーとして定義され、表面で電子が絡

む現象においては重要なパラメータである。金属薄膜の場合、膜厚を厚くすると最終的にはその金属本来の仕事関数を示すが、薄い場合はどう変化するか、何層ぐらいで本来の性質を示すか、興味が持たれる。必ずしも層状に金属薄膜は成長するわけではないので、これまでのマクロな仕事関数測定では層ごとの測定は困難であった。本研究ではSTMによる仕事関数測定を行い局所的に測定することにより、Au/Cu(111), Pd/Cu(111) 系での薄膜膜厚依存性を測定したのでその結果について報告する。

日 時 1999年 6月23日(水) 午後4時～5時

場 所 物性研究所 Q棟1階講義室

講 師 Professor Sébastien Balibar

(所属) (Ecole Normale Supérieure(Paris))

題 目 Cavitation in Liquid Helium: Quantum Nucleation.

要 旨

In very pure liquids, the nucleation of bubbles takes place at large negative pressure, near the “spinodal limit” which is the extreme limit of metastability of a liquid under stress. Liquid helium allows such studies in the limit of very low temperature where nucleation takes place by quantum tunneling.

日 時 1999年 7月12日(月) 午前10時～11時

場 所 物性研究所 Q棟1階講義室

講 師 Dr. Shuheng H. Pan

(所属) (Dept. of Physics, Univ. California, Berkeley, CA)

(present address: Dept. of Physics, Boston University, MA)

題 目 Probing High-T<sub>c</sub> Superconductivity on the Atomic Scale with High Resolution  
STM

要 旨

The microscopic fundamental of the high T<sub>c</sub> superconductors (HTSC) is still an enigma. Due to the complex and sensitive mechanical and electronic structure of these exotic materials, conventional tunneling techniques, which made great contribution in the research of conventional superconductivity, appeared to have difficulties. Furthermore, the extremely short coherence-length of the HTSC, posed the necessity of

studying their properties on atomic size scale.

Scanning tunneling microscopy (STM), with its vacuum tunneling nature, its unprecedented spatial resolution, and its capability to simultaneously measure both topographically and spectroscopically, has the unique potential to obtain a microscopic view of those intriguing properties.

In our research, using a high resolution, low temperature STM, we have performed extensive studies of the electronic and magnetic structures in some of the HTSCs and related materials. I will concentrate on  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , and describe the discovery of some new spectroscopic features, atomic scale scattering centers that generate localized, low energy, quasiparticle states, the sub-gap quasiparticle states associated with the magnetic vortices, and the order of the vortex solid in the field range has not been studied by other techniques.

日 時 1999年7月19日(月) 午後1時30分～3時

場 所 物性研究所 Q棟1階講義室

講 師 松 田 雅 昌 氏

(所属) (理化学研究所)

題 目 Srを低濃度ドープした $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における磁気相関

要 旨

高温超伝導体における磁性の役割を明らかにするために様々な研究がなされており、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ においても動的スピン相関のSr濃度依存性が詳細に調べられている。最近、超伝導を示す $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ において低温で磁気 Bragg 反射が観測されており、これは $\text{La}_{2-y-x}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ で提唱されているCDWとSDWのStripe orderとの関連で興味深い現象である。

今回、我々は上に示した磁気秩序相とSr低濃度ドープ領域で見られるスピングラス相の磁気的性質の関連を調べるために $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ( $x=0.02, 0.024$ )を用いて中性子散乱実験を行った。これらの物質はホールドープにより長距離反強磁性秩序が消失し、低温でスピングラス的振る舞いが見られる物質である。実験の結果、このスピングラス相においてもstripe orderと思われる磁気相関が存在することが確認された。この磁気秩序は静的であるが、相関は短距離的である。他のSr濃度の試料で得られた結果も合わせて報告する予定である。

## 安岡前所長英國アン王女より名誉賞受賞

安岡弘志前所長は去る3月9日(火)，英國大使館において英國王室のアン王女からミレニアム・サイエンス・フォーラム名誉賞(Honorary Prize of Millenium Science Forum)を授与された。同日英國大使館で開かれたミレニアム・サイエンス・フォーラム(Millenium Science Forum)の第1回会合の開会式であることである。

このミレニアム・サイエンス・フォーラムというのは，凝縮系物理科学(Condensed Matter Science)に関して，(1)日英科学者間の交流を促進する (2)我が国の科学者間の交流の場を増やすこと (3)若手研究者に対してインセンティヴとモーティベーションを与えることなどを目的として，このほど設立されたものである。超伝導マグネットや低温装置などで有名なオクスフォード・インスツルメンツ株式会社がスポンサーとなって，毎年日本において優れた研究業績をあげた40歳以下の若手研究者にSir Martin Wood\*賞が授与されることになっている。

英國大使館内のニューホールで開かれた第1回のフォーラムの会合にはアン王女をはじめ，駐日英國大使のSir David Wright氏，科学参事官Dr. Michel Norton氏，有馬朗人文部大臣／科学技術庁長官，また凝縮系科学の分野の指導的研究者が多数出席された。開会式では，アン王女がフォーラムの設立を宣言され，引き続いて日英の科学技術交流についてスピーチをされた。その後，安岡前所長に対してミレニアム・サイエンス・フォーラム名誉賞がアン王女から直接手渡された。



アン王女よりミレニアム・サイエンス・フォーラム名誉賞を受ける安岡前所長

---

\*Sir Martin WoodはOxford Instruments picの創始者で，マグネット開発の分野で世界的に有名な技術者である。

受賞の理由は、NMRによる物性研究において卓越した業績をあげられたことと、物性研究所所長として全国の凝縮系科学の発展へ多大の貢献をされたことに対するものである。ご本人はもとより、物性研究所にとってもたいへん名誉なことである。

フォーラムでは、さらに小林俊一理化学研究所理事長と、Oxford Instruments picの会長であり、英国のParticle Physics and Astronomy Research Councilの会長でもあるSir Peter Williams氏の講演があり、その後和やかな雰囲気のうちに懇親会が行われた。



アン王女と歓談する安岡前所長と令嬢の潤子さん。

ミレニアム・サイエンス・フォーラムは今後も毎年2回程度の頻度で英国大使館で開かれる。“Millenium”とは、「至福千年期」、「待ち望まれる理想的な時代」という意味であり、21世紀に向けて、さらなる科学技術の発展を期して名付けられたものである。

毎年1-2名の若手研究者に贈られるSir Martin Wood賞は、7名の委員から成るSteering Committeeによって選考が行われ、フォーラムの会合の際に、表彰式が行われる。受賞者には賞状、賞金の他、英国のいくつかの大学への講演旅行の機会が与えられることになっている。今年度の推薦要項は次頁の通りである。

(三浦 登 記)

## 第1回（1999年度）サー・マーティン・ウッド賞 受賞候補者推薦要項

1. 趣 旨 凝縮系科学に係わる若手研究者に対して研究のインセンティヴ、モティベーションを与える。
2. 対象分野 広い意味の凝縮系科学（例：固体物理学、固体化学、材料科学、表面物理）
3. 候補者 日本における研究機関で、凝縮系科学における優れた業績をあげた40歳以下（1999年4月1日現在）の若手研究者。国籍は問わない。
4. 賞の内容 授賞は毎年1ないし2件とし、受賞者には賞状、賞金50万円と英国のいくつかの大学への講演旅行の機会が与えられる。
5. 推薦依頼先 関係専門分野の有識者、関連諸学会
6. 推薦件数 各推薦者、推薦団体からそれぞれ1件
7. 推薦方法 所定の推薦用紙に必要事項を記入の上、締切期日までに到着するよう下記事務局に送付する。自薦の場合には、候補者の業績内容をもっともよく知っていると考えられ、フォーラム側より問い合わせ照会のできる2名の方の氏名、所属、職名、連絡先を記入する。
8. 締切期日 1999年8月31日（火）
9. 選考 ミレニアム・サイエンス・フォーラム実行委員会にて審査、選考する。
10. 決定 本年10月ないし11月の予定。選考結果は直ちに関係者に通知する。
11. 賞の贈呈 1999年11月に東京英國大使館で行う。
12. 推薦書提出及び連絡先  
〒135-0047 東京都江東区富岡2-11-6  
オクスフォード・インスツルメンツ株式会社  
ミレニアム・サイエンス・フォーラム事務局  
Tel. 03-5245-3261 Fax. 03-5245-4472  
e-mail oikkri@mbf.sphere.ne.jp

## 人 事 異 動

研究部門等

(採 用)

所 属	職・氏名	発令日	備 考
物性理論研究部門	助手 佐藤昌利	11.6.1	

(命・柏分室勤務)

所 属	職・氏名	発令日	備 考
低温液化室	技官 金子和行	11.6.16	

## Technical Report of ISSP 新刊リスト

### Ser. A

- No. 3472** Growth of Thin Ag Islands on  $Ge(001)$ -2x1 Surfaces below Room Temperature, by F. Komori, K. Kushida, K. Hattori, S. Arai and T. Iimori.
- No. 3473** Crystal Growth of the Two-Dimensional Spin-Gap System  $Sr_2(BO_2)_2$ , by H. Kageyama, K. Onizuka, T. Yamauchi and Y. Ueda.
- No. 3474** Structural Aspects of  $NaV_2O_5$  under High Pressure, by K. Ohwada, H. Nakao, Y. Fujii, M. Isobe and Y. Ueda.
- No. 3475** Nuclear Spin-Spin Coupling in  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  Studied by Stimulated Echo Decay, by Shigeki Fujiyama, Masashi Takigawa, Yutaka Ueda, Tomoyuki Suzuki and Nobuyoshi Yamada.
- No. 3476** Quasiparticle Density of States Clean and Dirty  $d$ -Wave Superconductors: Mixed-State Specific Heat of  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  Single Crystals, by Minoru Nohara, Masanobu Isshiki, Hiroaki Suzuki, Nikorn Mangkorntong, Fumiko Sakai and Hidenori Takagi.
- No. 3477** Superconducting and Magnetic Properties of Filled Skutterudite Compounds  $RE Ru_4Sb_{12}$  ( $RE=La, Ce, Pr, Nd$  and  $Eu$ ), by Naoya Takeda and Masayasu Ishikawa.
- No. 3478** Nuclear Magnetic Relaxation of a Quantum Linear Chain with Alternating Spins  $S=1$  and  $1/2$ ,  $NiCu(pba)(H_2O)_32H_2O$ , by Naoki Fujiwara and Masayuki Hagiwara.
- No. 3479** Spin Dynamics in  $S = 3/2$ , One-Dimensional Heisenberg Antiferromagnets,  $CsVCI_3$  and  $CsVBr_3$ , by Shinichi Itoh, Yasuo Endoh, Kazuhisa Kakurai, Hidekazu Tanaka, Steve M. Bennington, Toby G. Perring, Kenji Ohoyama, Mark J. Harris, Kenji Nakajima and Chris D. Frost.
- No. 3480** Antiferromagnetic Ordering in the Spin Singlet State of the Ladder/Chain Material:  $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ , by Takashi Nagata, Hirokazu Fujino, Jun Akimitsu, Masakazu Nishi, Kazuhisa Kakurai, Susumu Katano, Masahiko Hiroi, Masafumi Sera and Norio Kabayashi.

**No. 3481** Stripe Order at Low Temperatures in  $La_{2-x}Sr_xNiO_4$  for  $\frac{1}{3} \lesssim x \lesssim \frac{1}{2}$ ,  
by H. Yosizawa, T. Kakeshita, R. Kajimoto, T. Tanabe, T. Katsufuji and Y.  
Tokura.

**No. 3482** Orbital Magnetism and Current Distribution of Two-Dimensional Elec-  
trons under Confining Potential, by Yasushi Ishikawa and Hidetoshi Fukuyama.

**No. 3483** Anormalous Magnetizations in Single Crystalline  $SrCu_2(BO_3)_2$ , by  
Hiroshi Kageyama, Kenzo Onizuka, Touru Yamauchi, Yutaka Ueda, Shingo  
Hane, Hiroyuki Mitamura, Tsuneaki Goto, Kazuyoshi Yoshimura and Koji  
Kosuge.

## 編 集 後 記

物性研だよりの7月号をお届けいたします。

今月号は物性研で助手をされて現在金属材料技術研究所で研究をされている高増先生、分子科学研究所から新しく赴任された木下先生、物性研に赴任されて数年たたれた上田(和)先生の御三方に執筆を依頼いたしました。この物性研だよりが刊行される頃には梅雨明けと共に連日暑い日々が続いていることと思いますが、これも六本木キャンパス最後の夏だと思うと少し寂しい気がいたします。

なお、次号の原稿締切りは8月10日です。

所属又は住所変更の場合等は事務部共同利用掛までご連絡願います。

松 田 祐 司

今 田 正 俊

