

## 研究課題別研究評価

1. 研究課題名: 分子配列の精密制御による分子性伝導体の研究

2. 研究者名: 鹿野田 一司

3. 研究のねらい:

銅酸化物における高温超伝導の発見に始まり、今や電子物性の宝庫となるに至った遷移金属酸化物に新たなパラダイムをもたらしたものは、キャリアー数の制御であった。分子を構成要素とする分子性伝導体の多くは、このようなキャリアー数の制御は困難であるが、それに代わって“分子の修飾”や“圧力”によって分子配列すなわち伝導電子の舞台を容易に変え得るという特徴を持つ。本研究では、分子性伝導体の分子配列にいくつかの方法で連続に近い変化を与え、従来物質各論的に調べられてきた分子性伝導体の多様な電荷、スピン秩序状態を統一的に理解することを目指す。対象は擬2次元系として(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X系を、擬1次元系として(DCNQI)<sub>2</sub>Mを取り上げる。前者については、超伝導の発現とモット絶縁体転移との関連、後者については(スピン)パイエルズ転移と電子のウイグナー結晶化との競合について包括的に理解することを目指す。

4. 研究の成果及び自己評価:

本研究プロジェクトで、私は、分子性固体を形成する分子の配列を精密に制御して、小さな分子配列の変化で電子集団の劇的な変化を引き起こすことを目指した。研究計画として、2つの物質に対して以下のような戦略を立て、研究に臨んだ。

(1) 層状構造をもつ擬2次元物質; (BEDT-TTF)<sub>2</sub>X

- i) BEDT-TTF 分子の水素を順次重水素に置換することにより、超伝導状態から絶縁体への相変革を従来の物性科学に見られなかった劇的同位体効果として実証する。
- ii) 上記相変革の過程、及び超伝導相の電子構造を核磁気共鳴実験で明らかにする。
- iii) 圧力を印加することにより、同様な相変革を引き起こす。

(2) 柱状構造をもつ擬1次元物質; (R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>-DCNQI)<sub>2</sub>M

- i) DCNQI 分子の中の部位 R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> を異なる置換基で置きかえることにより、DCNQI 分子配列を微妙に変化させ、電子状態の変化を起こさせる。
- ii) 圧力印加による電子集団相変革

3年間の研究期間を終了した現在、上述の計画がどの程度達成されたか、あるいは新たな研究の展開があったか、という観点で私が行ってきた研究を振り返ってみる。

### 計画通りに研究が進んで得られた成果

まず上記(1)の(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Xに関する研究では、i)とii)の研究項目が順調に遂行された。すなわち、分子中の水素を部分的に重水素化することで、超伝導相から絶縁体相への状態の変

革を起こすことを実証し、その過程を明らかにすることに成功した。超伝導相が従来超伝導とは異なる電子対状態にあることも、核磁気共鳴で明らかにした。(2)の $(R_1, R_2\text{-DCNQI})_2M$ については、i), ii)ともに遂行することができた。 $R_1$ と $R_2$ を異なる置換基で置き換えたり圧力を印加することにより、分子配列を微妙に調節し、電子の結晶相を融解させ、それに伴いスピン状態も変えることができた。

#### 計画通りに進まなかったこと

(BEDT-TTF) $_2X$ に関しては、iii)の加圧化の実験が進まなかった。これは、圧力を100気圧程度の比較的低压で精密に制御する必要があったからである。この目的には、ヘリウムガスを圧力媒体として用いる必要があり、現在、装置を製作している。一方、(DCNQI) $_2M$ では、加圧によるWigner結晶の融解を電気抵抗で観測したが、この過程のNMR観測はまだ出来ていない。Wigner結晶が融解する様子をNMRで観測することは、融解の過程を微視的(分子)スケールで理解する上で是非必要な実験であり、今年中の実験開始に向けて現在準備をしている。

#### 予想外の成果

特に、(BEDT-TTF) $_2X$ に関して2つの予想外の展開があった。一つは、磁場によって、電子集団を超伝導相から絶縁体相にスイッチできることを示したことである。しかも、このスイッチングは1次転移であることもわかった。第2に、試料の冷却速度を調整することによっても、超伝導体から絶縁体へスイッチすることを明らかにした。この現象は、応用への展開の可能性を持つ。

#### 本研究に対する助言とそれに対する私の取り組み

本プロジェクト期間内に幾度か開かれた領域会議で、いくつかの助言をいただいた。特に、光で超伝導体-絶縁体のスイッチングができないかとの指摘は、私には十分に刺激的であった。しかしながら、私は、光を扱う経験が無かったこともあり、その研究に一步踏み出せなかった。今後、共同研究者を見つけ、光制御の可能性を追求したいと思っている。

もう一つ、領域アドバイザーからの「研究のスタイル、現象の理解の仕方、研究方針に対して、従来の型にはまるな」とのご批判は、傾聴すべき最も重要なコメントであったが、私がこれに応えるような研究が出来たとは残念ながら言いがたい。本研究は状態の変化あるいは変革を狙った研究ではあったが、従来の固体物理の「相転移」から抜け出せなかった感が強い。最近、酸化物超伝導体など電子相関のある電子集団は、自己秩序化などの一種の複雑系として捕らえるべき現象を表しつつある。電子集団の挙動はもはや従来の固体物理で確立された概念から脱すべき時に来ているように思う。本研究でこれに類する現象を見出し、従来の固体物理学の枠を広げる概念を提案し、複雑系やソフトマテリアルなど他の科学領域と接続を持ち、一方で基礎研究に閉じることなく応用に道を開く研究ができれば、「変革」と命名された領域に相応しい研究ということになったであろうが、この研究期間では果たせなかった。今後の研究で何とかしたい。

#### 5. 領域総括の見解:

本領域の10名の第1期研究者の中でも最も大きな成果を挙げた少壮気鋭の研究者である。代表的な成果は、多くの高温超伝導体の中から、水素置換効果が決定的な知見を与えると推定した有機超伝導体系に狙いを定めて、試料合成と実験に精力的に取り組み、一見、複雑多様な物性に

性に統一的な理解を与えるモデルを提唱することに成功した。その成果は、他の分野の本領域研究者に対しても感動的な刺激を与えたと思われる。それだけに止どまらず、外部磁場による超伝導体相 - 絶縁相のスイッチング現象という予想外の発見もあった。今後は、本研究者自身が反省点として記しているように、基礎物性物理学の視点の枠を超えて、応用を含む広い物質科学への展開を期待したい。

## 6. 主な論文など

平成 10 年 11 月 日本 I B M 科学賞受賞

「分子性固体の金属 - 絶縁体転移と超伝導の研究」

### <論文、解説記事>

- (1) “Wigner-Crystal Type of Charge Ordering in an Organic Conductor with a Quarter-Filled Band;  $(DI-DCNQI)_2Ag$ ”, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) pp. 4737-4740.
- (2) “ $^{13}C$ -NMR Study of Metal-Insulator Transition in  $(DMe-DCNQI)_2Cu$  with partial deuteration”, Phys. Rev. B 58 (1998) pp.1243-1251.
- (3) “Superconductor-Insulator Transition controlled by partial deuteration in BEDT-TTF salt”, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) pp. 10984-10985.
- (4) “Reply to the Comment on “Wigner-Crystal Type of Charge Ordering in an Organic Conductor with a Quarter-Filled Band;  $(DI-DCNQI)_2Ag$ ””, Phys. Rev. Lett.(1999) p.2412.
- (5) “Superconductor-Insulator Phase Transformation in partially deuterated  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2Cu[N(CN)_2]Br$  by control of the cooling rate”, Phys. Rev. B 59 (1999) pp.8424-8427.
- (6) “Thermodynamic Investigation of the Electronic States of Deuterated  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2Cu[N(CN)_2]Br$ ”, Phys. Rev. B 60 (1999) pp.4263-4267.
- (7) “Charge Ordering in Organic Conductors”, J. de Physique IV 9 (1999) p. Pr10-353 - 355.
- (8) “Metal-Insulator Transition in Partially Deuterated  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2Cu[N(CN)_2]Br$ ”, Synth. Met. 103 (1999) p.2250.
- (9) “Magnetization and ac Susceptibility in the Vortex State of  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2Cu[N(CN)_2]Br$ ”, Synth. Met. 103 (1999) pp.1967-1968.
- (10) “Spin Dynamics in the Charge Ordered State of  $(DI-DCNQI)_2Ag$  with a Quasi-One-Dimensional Quarter-Filled Band”, Synth. Met. 103 (1999) p.1806.
- (11) “Variation of Electronic Phases in  $(R^1, R^2-DCNQI)_2Ag$ : Systematic Change of the One-Dimensional Band by Chemical Substitution of  $R^1$  and  $R^2$ ”, Synth. Met. 103 (1999) pp.2090-2091.
- (12) “Thermodynamics of BEDT-TTF Based Dimeric Salts”, Synth. Met. 103 (1999) pp.1903-1904.
- (13) “Two Types of Charge Ordering in DCNQI-Metal Complexes Studied by  $^{13}C$ -NMR”, Synth. Met. 103 (1999) pp.1825-1826.
- (14) “ $\pi$ -d Orbital Hybridization in the Metallic State of the Organic-Inorganic Complexes seen by  $^{13}C$  and  $^{15}N$  NMR at Selective sites”, Phys. Rev. B 60 (1999) p.14847-14851.
- (15) “有機導体系の金属 絶縁体転移”、日本物理学会誌 54 (1999) pp.107-114.
- (16) “ $^{13}C$  NMR study of an organic conductor,  $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2RbZn(SCN)_4$ ”, Physica B 281&282 (2000) pp. 680-681.
- (17) “Commensurate magnetic structure in  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2X$ ”, Physica B 284-288 (2000) pp. 1589-1590.
- (18) “Phase control of strongly correlated organic conductor”, Physica B 284-288 (2000) pp.

519-520.

- (19) "Electronic specific heat at the boundary region of the meta-insulator transition in the two-dimensional electronic system of  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>Br]", Phys. Rev. B 61 (2000) pp.R16295-R16298.
- (20) "Charge ordering in a quasi-two-dimensional organic conductor", Phys. Rev. B 62 (2000) pp.R7679-R7682.