

## 分子内自由度と結合したモット転移の観測

擬2次元有機伝導体は、モット転移、超伝導、スピン液体などの多彩な電子相を示し、強相関電子系の恰好の舞台として研究されてきたが、一方で有機物質特有の分子内自由度と電子相関由来の物性がどのように関連するのかはよくわかっていない。最近、上記物質群に属する $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の電気的磁気的性質が様々な圧力下で調べられた結果、低圧のモット絶縁体状態で活発であった分子末端の運動が、加圧による金属化と同時に抑制されることが観測された。これは、電子相関に起因する金属-絶縁体転移が分子内自由度と結びついていることを示している。

強く相互作用する電子の集団（強相関電子系）の研究は、高温超伝導体をはじめとする無機物質のみならず、有機物質でも盛んに行われてきた。特に、有機物質は無機物質に比べて柔らかいことから、電子相関をはじめとする種々の物質パラメータが圧力に敏感であり、小さな圧力で物性の劇的な変化を起こすことができる。また、有機物質のもう一つの大きな特徴が、分子が持つ構造的な自由度である。有機伝導体では、分子が結晶格子を構成しているため、各格子点に分子内自由度が存在することになる。このような新たな自由度の導入は新たな物性の発現への鍵となる。これまで、有機伝導体における電子相関の効果は、電荷やスピンの自由度を通して調べられて来たが、分子内自由度がどのような形で強相関電子物性に顔を出すのかはよく分かっていなかった。

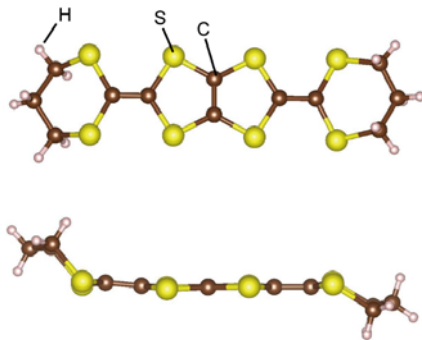


図 1. BDA-TTP 分子の構造

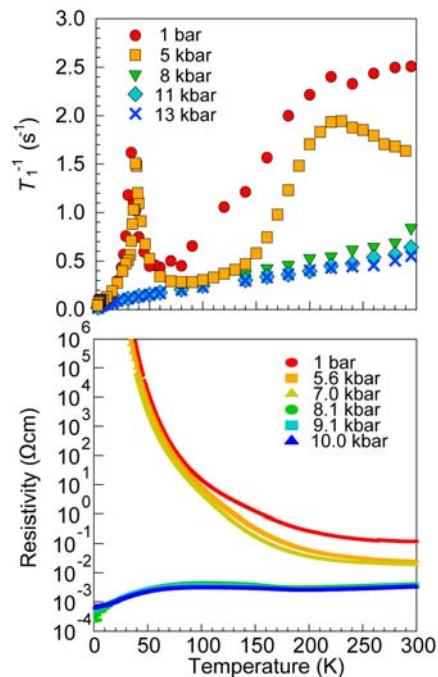


図 2. 各圧力における $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の<sup>1</sup>H-NMR核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ および電気抵抗率の温度依存性

有機伝導体 $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>は、絶縁層と伝導層が交互に積み重なった擬2次元物質で、伝導層はBDA-TTP二分子当たりひとつのホールを持つダイマーモット系となっている。一般的に、このよ

うなダイマーモット系は圧力印加によってモット転移を起こすが、実際にこの物質も加圧下でモット転移を起こすことが知られていた。一方、この物質の大きな特徴は伝導層を担う BDA-TTP の分子構造に起因する分子運動である。図 1 に示すように BDA-TTP 分子末端のトリメチレン基が分子面からずれて位置し、分子平面回りで動くことができる。この運動はフラッピング運動と呼ばれているが、これまでは、電子系で起こるモット転移とこの分子運動が特に関連性があるとは考えられていなかった。

最近、東京大学大学院工学研究科物理工学専攻と兵庫県立大学大学院物質理学研究科物質科学専攻の共同研究グループは、有機伝導体  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の圧力下における電子状態と分子運動を電気抵抗率および <sup>1</sup>H 核磁気共鳴(NMR)測定により詳細に調べた結果、分子運動とモット金属-絶縁体転移の間に明確な相関があることを見出し、モット転移と分子内自由度が強く結びついていることを明らかにした。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の 2018 年 9 月号に掲載された。

固体における NMR の実験は、物質を構成する原子の中の原子核を探針とする実験手法である。NMR 実験における測定量の中でも、核スピン - 格子緩和率は、原子核サイトでの内部磁場の揺らぎの強さを MHz 帯の窓を通して検出する。一般的に、この内部磁場の揺らぎは原子核まわりの電子スピンによるものであり、例えば反強磁性転移が起こる際には、電子スピンの揺らぎが遅くなることで MHz 帯に大きな揺らぎの強度を持つようになり、緩和率は大きく増大する。実際、 $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> においても、低圧のモット絶縁体相では、核スピン-格子緩和率が反強磁性転移温度において鋭いピークを形成する (図 2)。一方で、この緩和率は分子運動も捉えることができる。これは分子内で運動している部位にある原子核スピンの探針として原子核サイトに双極子磁場を作り、原子の運動に伴って双極子磁場も揺らぐからである。共同研究グループは、低圧のモット絶縁体領域において、反強磁性転移温度より高温側に異常に大きな緩和率の増大を観測した。この温度依存性が分子運動を良く記述する Bloembergen, Purcell, and Pound の式に従うことから、分子のフラッピング運動によるものであると結論づけられた。注目すべきことは、この分子運動による緩和率の増大が加圧下で突然消失する点である。研究グループは、この起源を探るために加圧下で電気抵抗率を測定し両者の結果を比較したところ、モット絶縁体から金属への 1 次相転移と分子運動の消失が同期していることが明らかになった。また電気抵抗率の結果は 1 次相転移が構造変化も伴っていることを示唆しており、加圧による分子運動の抑制と構造変化が分子間の飛び移り積分を増大させ、金属化を促進したと考えられる。

これらの結果は、モット転移と分子運動の繋がりを明確に示すものであると言える。このような分子内自由度は他の有機物質にも存在することから、分子運動と電子自由度の結合による新たな物性の発現が今後期待される。

## 原論文

[Mott Transition Coupled to Molecular Motion in a Quasi-Two-Dimensional Organic Material](#)

[Ryosuke Takehara, Kohei Nakada, Kazuya Miyagawa, Tomofumi Kadoya, Jun-ichi Yamada, and Kazushi Kanoda: \*J. Phys. Soc. Jap.\* \*\*87\*\* \(2018\) 094707.](#)

問合せ先：竹原 陵介 (東京大学大学院工学研究科)

鹿野田 一司 (東京大学大学院工学研究科)