

擬二次元三角格子磁性体[Pd(dmit)₂]塩の 磁性と超伝導

理研

田村雅史

Magnetism and Superconductivity in Quasi-Two-Dimensional
Triangular Antiferromagnets, [Pd(dmit)₂] salts

RIKEN

M. Tamura

金属錯体分子[Pd(dmit)₂]は、Me₄P⁺のような四面体型一価陽イオンと組成 2:1 の塩をつくり、塩の結晶中では強く二量化して、全体として[Pd(dmit)₂]層と陽イオン層が交互積層した擬二次元電子系をつくっている [1] (Fig. 1). 加圧下で金属伝導を示すが、常圧では half-filling (二量体あたり不対電子 1 個) の常磁性 Mott 絶縁体で、[Pd(dmit)₂]₂⁻ がスピン 1/2 単位となっている。最大の特徴は二量体の層内三角格子型配列であり、室温～数十 K の範囲で、フラストレートした $S = 1/2$ 量子 Heisenberg 三角格子反強磁性系に特徴的な磁化率の温度依存性を示す [1].

[Pd(dmit)₂]塩では、3方向の二量体間交換相互作用 J のうち 2 つがほぼ等しくて残る 1 つがやや小さい、という空間異方的三角格子の二等辺三角形モデルがよく成り立っている (Fig. 1). このモデルは正方格子と三角格子を内挿しており、異方性が大きいと低温で正方格子類似の Néel 秩序が生じるが、異方性が小さくフラストレーションが強くなると磁気秩序が破壊される一方、量子効果が支配的になり、スピン一重項対、つまり valence bond (VB) の形成によってフラストレーションから逃れる可能性が出てくる。[Pd(dmit)₂]塩では、**対陽イオンの選択によって空間異方性を系統的に変化させ、このような過程を実験的に追跡することができる。**

多くの塩では若干の空間異方性があるために Néel 秩序が生じる。その転移温度は J/k_B (≈ 250 K) よりずっと低く、Me₄P 塩の 40 K から Me₄Sb 塩や Et₂Me₂P 塩の約 15 K まで J の空間異方性 (差) に応じて変化する [2]. さらに異方性が小さい (フラストレーションが強い) と Néel 秩序はもはや現れず、EtMe₃Sb 塩では κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ 類似のギャップレススピン液体状態が実現していることがわかってきた [3].

ところが同じくフラストレーションの強い EtMe₃P 塩 ($P2_1/m$ 相) が、25 K で格子周期が 2 倍になる二次相転移を経てスピンギャップ相になることを発見した [4] (Fig. 2). 一次元量子スピン系で生じるスピン Peierls 転移と同様、VB の定着により格子並

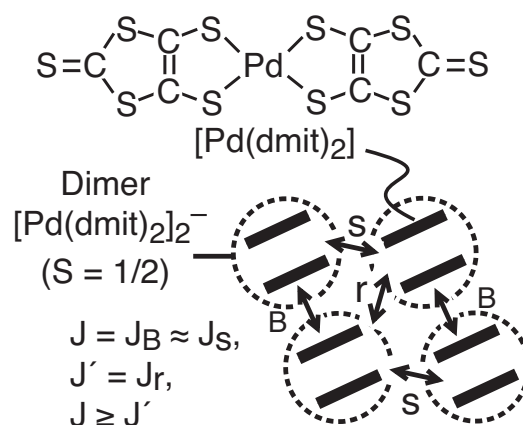


Fig. 1 [Pd(dmit)₂]の化学構造と、
塩の結晶内での二量体の三角格子配
列の模式図

進対称性が破られてスピンギャップ状態がつくられているが、Peierls 不安定性に起因するものではない。このような二次元性の強い系でのスピンギャップ相は類例がなく、フラストレーションが磁気秩序を取り去ったからこそ生じた現象だといえる。この EtMe₃P 塩では、VB を定着させる分子配列の変調方向が結晶全体で共通していることが、この VB 秩序状態の実現を容易にしたと考えられる。加圧すると VB 秩序は抑制され、低温では約 0.2 GPa 付近で Mott 転移を経て金属状態になる。興味深いことに Mott 境界付近では約 5 K 以下で超伝導になる ([Pd(dmit)₂]₂ 塩で最初のバルク超伝導)

[4,5]. この超伝導の対形成には、隣接する

VB 秩序相の一重項相関が関与していることを伺わせる実験結果もあり[5], 強相関電子系に特有の新しい超伝導機構が働いている可能性に興味もたれる。

Et₂Me₂Sb 塩では、二量体自身の変形と磁性・価数の変化を伴う「完全電荷分離転移」が約 70 K に現れる。この価数変化は、2 dimer⁻ → dimer⁰ + dimer²⁻ と表せるが、他の有機導体で見られるサイト間静電反発による電荷不均化と違って、HOMO と LUMO の 2 軌道が関与する局所量子効果に起因していて、中性二量体 [Pd(dmit)₂]₂⁰ 内の VB 形成・安定化によると考えることができる [6].

これらの例のように、**分子性三角格子 Mott 絶縁体でのフラストレーションは、単に秩序を壊して乱れた状態を与えるだけでなく、格子自由度などと協同して量子スピン系に特徴的な VB の物理を実現する役割も果たすことが明らかになってきた。**

本研究を進めるにあたり、特に理研の加藤礼三博士、中尾朗子博士 (現 KEK)、石井康之博士のご協力が不可欠であったことを記して感謝いたします。

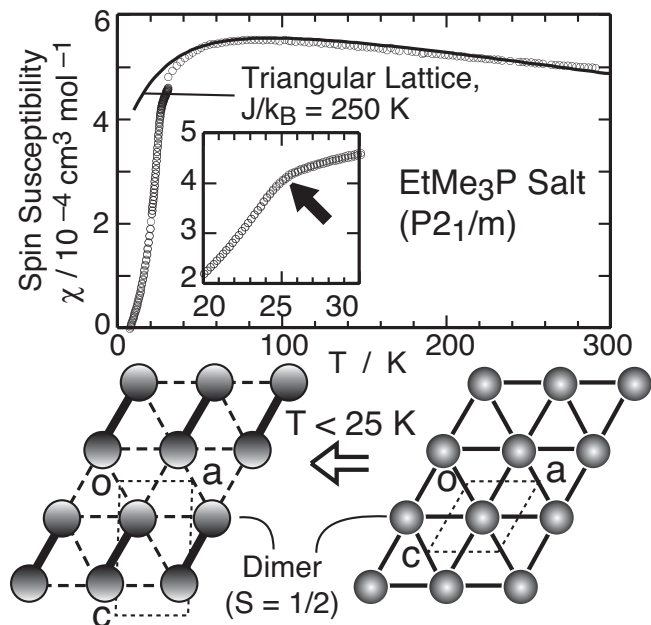


Fig. 2 EtMe₃P [Pd(dmit)₂]₂ の磁化率の温度依存性と、格子対称性の破れ (c 軸方向に 2 倍周期) を伴う VB の定着過程の模式図。

[1] M. Tamura and R. Kato: J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002) L729; R. Kato: Chem. Rev. **104** (2004) 5319.
 [2] M. Tamura and R. Kato: J. Phys. IV France **114** (2004) 383; Polyhedron **24** (2005) 2817.
 [3] T. Ito et al.: to be published.
 [4] M. Tamura, A. Nakao, and R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 093701; R. Kato et al.: J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 10016.
 [5] Y. Ishii, M. Tamura and R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) No. 3.
 [6] M. Tamura et al.: Chem Phys. Lett. **387** (2004) 448; *ibid.* **411** (2005) 133; A. Nakao and R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 2754.