

理化学研究所

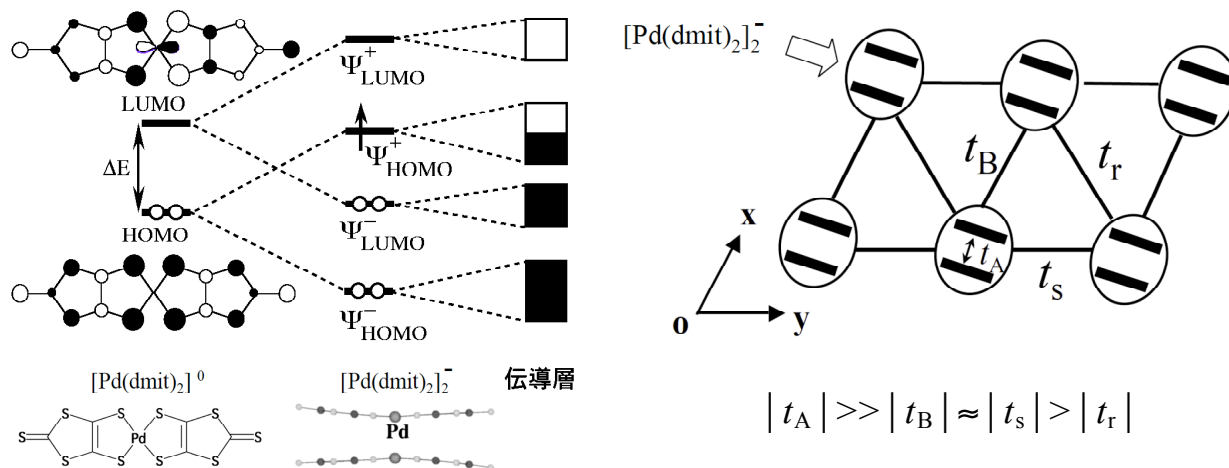
加藤 礼三

Order and conduction in frustrated molecular systems

RIKEN

Reizo Kato

三角格子を持つ分子系モット絶縁体におけるフラストレーションと伝導性について述べる。有機分子や金属錯体分子等の平面 π 共役系分子が伝導を担う分子性導体は、電子が分子のフロンティア軌道（HOMOあるいはLUMO）間を跳び移るという tight-binding 近似の描像に基づく明快な電子構造を持つ。多くの場合、伝導を担う分子は+1/2 価あるいは-1/2 価のイオンになっているので伝導バンドは3/4 あるいは1/4-filled となるが、しばしば分子が2量体を形成して伝導バンドが2つのサブバンドに分かれ実質的に half-filled 系となることがある。さらに2量体が平面内で（2量体間相互作用のネットワークから見て）三角格子をつくるように充填され、この三角格子層と絶縁性の対イオン層とが交互に繰り返された層状結晶が多く存在する。 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩はその一つであり、最も多様性に富んだ分子フラストレーション系である。

図 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩の電子構造と三角格子

金属錯体 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ は、閉殻カチオン $\text{Et}_x\text{Me}_{4-x}\text{Z}^+$ ($\text{Et}=\text{C}_2\text{H}_5^-$, $\text{Me}=\text{CH}_3^-$, $\text{Z}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $x=0, 1, 2$) とアニオンラジカル塩 $\text{Et}_x\text{Me}_{4-x}\text{Z} [\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ を形成する。これらは常圧ではモット絶縁体である。各2量体 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2^-$ に1個ずつ局在した電子のスピンは、2量体が三角格子を形成しているために、磁氣的フラストレーションを示す。実際、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩の静磁化率の温度依存性は、室温から広範な温度範囲でスピン 1/2 ハイゼンベルク 2次元三角格子反強磁性モデルで良く記述できる。

Pd(dmit)₂ 塩の特徴の一つは、対カチオンの選択によって三角格子からのずれを系統的に制御できる点であり、それに伴って様々な基底状態が出現する。格子が正三角形に近く（あくまでも 2 量体間のトランスファ積分 t_B , t_S , t_r の関係であって空間的に正三角形に配列する訳ではない）EtMe₃Sb 塩は、少なくとも 1.37K まで磁気秩序を示さず、ギャップレスのスピン液体基底状態を持つと考えられる。一方、格子が正三角形からずれてくる（Me₄P, Me₄As 塩等）と、低温で反強磁性秩序状態に転移してフラストレーションを解消する。この時、正三角形からのずれが大きくなる程、ネール温度は高くなる。

Pd(dmit)₂ 塩の重要な特徴は、反強磁性転移だけではなく、量子反強磁性スピン系に特徴的なスピン-重項対（原子価結合、valence bond : VB）の生成によってもフラストレーションが解消される点である。Et₂Me₂Sb 塩は、70K で非磁性相への 1 次相転移を示す。これは、転移前はすべて -1 価だった 2 量体の間で電子が移動し、ゼロ価の 2 量体と -2 価の 2 量体が生じる完全電荷分離転移である。つまり、電荷の移動を伴った 2 量体「内」での VB 生成であり、HOMO と LUMO の両者が関与している。

一方、EtMe₃P 塩（単斜晶系）は 25K で常磁性-非磁性（スピンギャップ）転移を示すが、この時、格子変形が起こり 2 量体間の相互作用に強弱交替が生じる（Et₂Me₂Sb 塩と異なり 2 量体はすべて等価）。これは格子歪みを伴った 2 量体「間」での VB 生成への 2 次相転移であり、1 次元スピン系で知られているスピンパイエルズ転移と良く似ているが、2 次元系では非常に珍しい。さらに、EtMe₃P 塩（三斜晶系）も常磁性-非磁性転移を示すのであるが、この場合は、2 量体「内」での電荷分離と 2 量体「間」での VB 生成とが連動した転移が起こっている。

以上述べてきたように、Pd(dmit)₂ 塩のモット絶縁体状態は実に多様な秩序化を示す。このモット絶縁体状態は圧力によって解消され、金属状態さらに超伝導を示す。常圧で反強磁性転移を起こす塩は、静水圧あるいは 1 軸性歪みの下で超伝導を示す。金属相は、電子相関が弱くかつフラストレーションが強い状況で出現する。また、EtMe₃P 塩（単斜晶系）の VB 秩序相は超伝導相と隣接するが、このような例は初めてである。

Pd(dmit)₂ 塩は電子相関とフラストレーションとの関係を理解する上で格好の系であり、スピン、電荷、格子、軌道の自由度が絡んだ多様な現象を提供している。

本研究は、理研の田嶋陽子、田嶋尚也、中尾朗子（現 KEK）、深谷敦子（現 IHI）、石井康之、山本貴、清水康弘（現名大）、田村雅史の各氏との共同研究である。