

分子系機能物質における電子状態制御

理研 加藤礼三

分子性導体は、その電子構造の「明快さ」と電子物性の「多様性」を特質とする¹⁾。分子性導体の大部分は、電気伝導を担う電子の結晶内における運動が1次元（直線）や2次元（平面）に制限された「低次元電子系」であり、その電子状態は、フロンティア分子軌道（HOMO または LUMO）の重なり積分で評価される分子間相互作用によって支配されている。また、酸化物高温超伝導体と同様に、電子間のクーロン斥力が物性に本質的な役割を果たす「強相関電子系」に分類されるものが多い。さらに、結晶格子が柔らかく、圧力によって容易に変形することも大きな特徴である。分子性導体の基礎的な物性の研究は、これまで我が国を中心として精力的に行われており、深い奥行きを持つ物質科学的世界を生み出しつつある。分子性結晶を使って新しい電子機能を生み出す上で重要な点は、様々な形状および内部自由度を持つ分子を設計・合成し、それを結晶内に適切に配置して、電子状態をより能動的に制御することが基本的に可能なことである。本講演では、Pd(dmit)₂ 塩を例として、分子性導体の電子状態の多様性と、その化学的・物理的手法による制御について紹介する。

金属ジチオレン錯体は、種々の分子性導体を形成する²⁾。とりわけ Pd(dmit)₂ (dmit=1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) のアニオンラジカル塩は、豊富な物理を含む系である^{2,3)}。四面体型閉殻カチオン (Me₄Z⁺, EtMe₃Z⁺, Et₂Me₂Z⁺; Z=N, P, As, Sb) を対イオンとする 1:2 塩は、いずれも層状構造を有し、伝導層内で Pd(dmit)₂ 分子が強く 2 量化している。この強い 2 量化のため、HOMO バンドと LUMO バンドの逆転が起こり、half-filled の HOMO バンドが伝導バンドを形成している。伝導層内で準三角格子を形成している 2 量体 [Pd(dmit)₂]₂⁻ が電子状態を考える上での単位となり、2 量体内 (t_A) および 2 量体間 (t_B, t_r, t_s) の transfer integral が電子状態を基本的に支配している。 t_A は 2 量体上での実効的な on-site Coulomb energy U_{eff} の目安となり⁴⁾、 t_B, t_r, t_s はバンド幅 W および異方性を決める³⁾。カチオンの違いは、これらの transfer integral に影響を与え

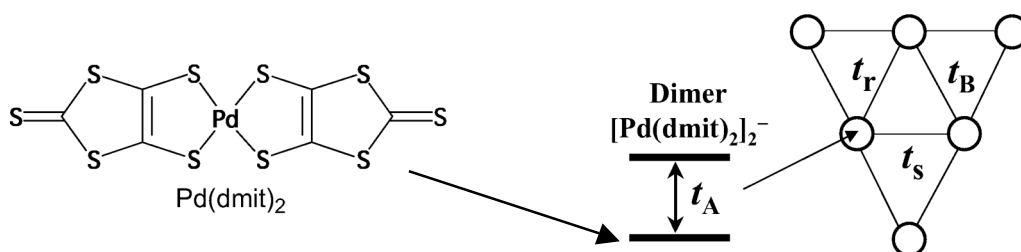


図1 2量体[Pd(dmit)₂]₂が形成する準三角格子のモデル

る。ほとんどの塩が、常圧ではモット絶縁体である。この時、各 2 量体に 1 個のスピンの分布し、多くは低温で反強磁性転移を示すが、静磁化率や μSR はスピンプラストレーションの存在を示す^{5,6)}。この 2 次元強相関電子系は、圧力（静水圧、1 軸性ひずみ）の印加によって超伝導を含む多様な物性を示す。特に、1 軸性ひずみは、2 量体内および 2 量体間の **transfer integral** を効果的かつ選択的に制御でき、静水圧とは全く異なる効果を起こす^{7,8)}。これらの圧力効果は、カチオンの化学修飾によって大きく影響される。静水圧下での X 線構造解析は、加圧によってバンド幅が増大し電子相関の効果 ($U_{\text{eff}}/W \rightarrow t_A/W$) が減少することを明らかにした⁹⁾。しかし、 t_A/W が最も小さい Me_4P 塩が圧力で最も金属化しにくい等、圧力効果に対するカチオンの影響を t_A/W だけで説明することは不可能である。そこで新たなパラメータとして 2 量体間相互作用の異方性 ($t'/t: t=t_B \approx t_S, t'=t_I$) を導入することによって、この系の電子状態の圧力およびカチオン依存性を説明できることを示した (図 2)^{2,3)}。 t'/t はプラストレーションの度合いに対応している。つまり、プラストレーションによって絶縁相よりも金属相が相対的に安定化する効果と電子相関効果とによって、この系の電子状態が制御されるというスキームである。前述の Me_4P 塩は、異方性が大きくプラストレーション効果が最小の系である。

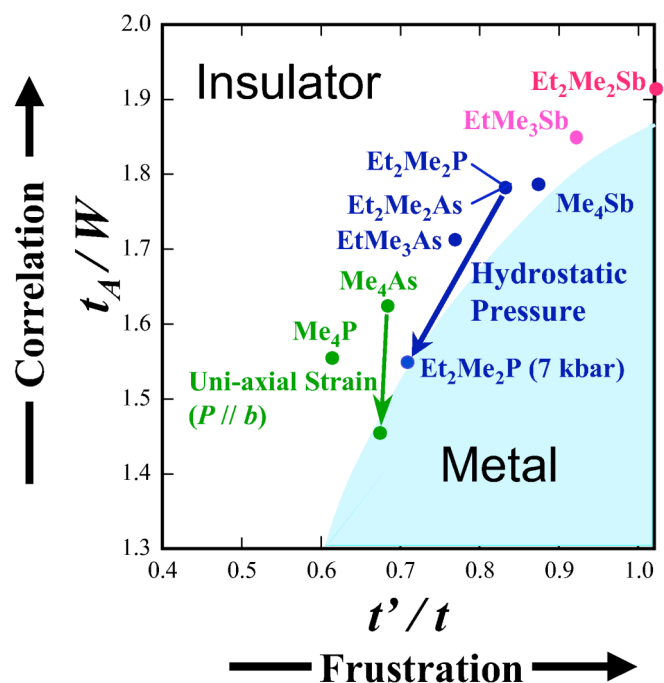


図 2 β' -Pd(dmit)₂ 塩の電子相図

ただし、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ 塩と Cs 塩は、常圧で電荷分離相転移 ($2\text{Dimer}^- \rightarrow \text{Dimer}^0 + \text{Dimer}^{2-}$) を示す。前者の高温状態は半導体、後者は金属であるが、共に低温では電荷分離を伴う絶縁体に転移する^{10,11)}。構造的には価数の変化に伴い 2 量化の度合いが異なる 2 種類の 2 量体が生じ、磁性は常磁性から非磁性へと変化する。この half-filling 系における電荷分離は、HOMO-LUMO 2 準位系である 2 量体内の量子化学的事情に起源を持ち、従来の分子間クーロン相互作用による電荷分離とは異なる。この電荷分離が、前述の t_A/W と t'/t をパラメータとするスキームとどのように関連するかは、未だ明らかでない。

さらに、最近、 EtMe_3P 塩で別のタイプの常磁性-非磁性転移を発見した¹²⁾。 EtMe_3P 塩は、25 K でスピギャップ基底状態への 2 次相転移を示す (図 3)。

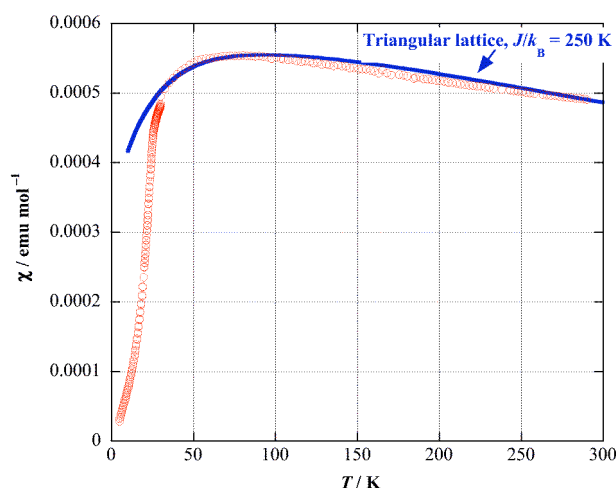


図 3 EtMe₃P 塩の磁化率

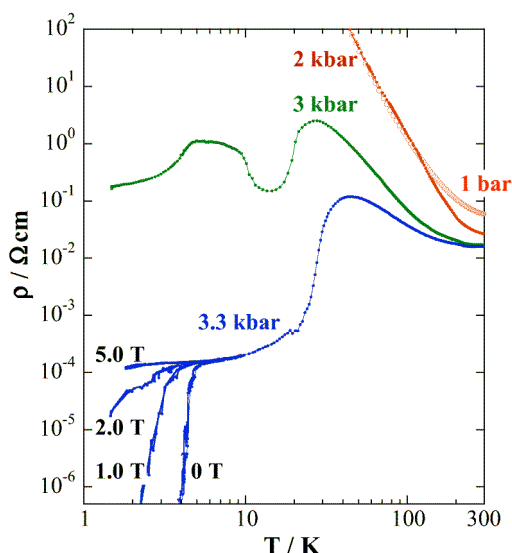


図 4 EtMe₃P 塩の電気抵抗

転移温度以下では、2 量体は室温同様すべて結晶学的に等価である（したがって、Et₂Me₂Sb 塩のような電荷分離相転移は起きていない）が、2 量体がペアを形成するように結晶格子が歪んでいる。このように格子歪みによってスピン 1 重項電子対が整列する点は、1 次元磁性体におけるスピンパイエルズ転移と類似しているが、（磁気秩序が起こりやすい）2 次元系で観測されたのは、無機物・有機物をつうじてこの物質が最初である。これは、EtMe₃P 塩では、スピンフラストレーションのため磁気秩序よりも電子対を形成する方が安定になることを示唆している。と同時に、他の Pd(dmit)₂ 塩 (β'-型) と異なり、EtMe₃P 塩では、2 量体の積層方向がすべてそろっていることも格子エネルギーの点から重要である。この転移は、並進対称性の破れを伴って、不對電子が交互に二個ずつ一重項結合を作る価数結合固体状態 (Valence Bond Ordering, VBO) が二次元面内で実現した特異な転移である。この VBO 状態は、静水圧によって容易に抑制され、系は超伝導転移を示す (図 4)¹³⁾。図 5 に、EtMe₃P 塩の温度-圧力相図を示す^{14, 15)}。超伝導相は VBO 相に隣接していると考えられ、超伝導機構の観点からも極めて興味深い。

このように、Pd(dmit)₂ 塩のモット絶縁相は、カチオンに依存して多様な基底状態を示し、圧力（静水圧、1 軸性ひずみ）によって分子間相互作用を制御することにより金属化し、さらに超伝導状態が出現する。電子相関とフラストレーションとが競合する 2 次元系の電子状態制御、HOMO と LUMO の 2 準位が競合した分子系の電子状態制御等の点から、今後さらに検討していきたい。

本研究は、田嶋陽子、中尾朗子、河村（大平）聖子、石井康之、清水康弘、田嶋尚也、田村雅史（理研）、山浦淳一（物性研）の各氏との共同研究である。

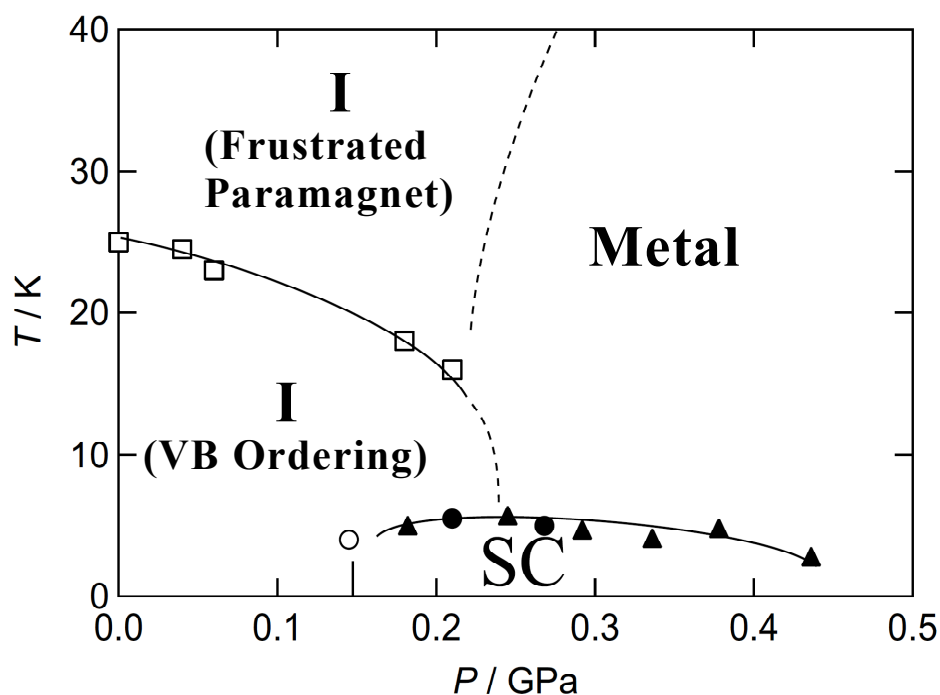


図5 EtMe₃P 塩の温度-圧力相図

参考文献

- 1) 加藤 礼三、「分子の国の伝導電子」、岩波書店 (2001) .
- 2) R. Kato, *Chem. Rev.*, **104**, 5319 (2004).
- 3) R. Kato et al., *J. Phys. IV France*, **114**, 411 (2004).
- 4) M. Tamura and R. Kato, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73**, 3108 (2004).
- 5) M. Tamura and R. Kato, *J. Phys.:Condens. Matter*, **14**, L729 (2002).
- 6) S. Ohira et al., *Phys. Rev.*, **B70**, 220404(R) (2004).
- 7) R. Kato et al., *Phys. Rev.*, **B66**, 020508(R) (2002).
- 8) A. Tajima et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **74**, 412 (2005).
- 9) J-I. Yamaura et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73**, 976 (2004).
- 10) M. Tamura and R. Kato, *Chem. Phys. Lett.*, **387**, 448 (2004).
- 11) M. Tamura et al., *Chem. Phys. Lett.*, **411**, 133 (2005).
- 12) M. Tamura et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 093701 (2006).
- 13) R. Kato et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 12358 (2006).
- 14) Y. Ishii et al., submitted to *J. Phys. Soc. Jpn.*
- 15) Y. Shimizu et al., to be submitted.