

# 20pYF-8 金属-dmit 塩における電子相制御の化学と物理：カチオン効果と一軸性ひずみ効果

理研、科学技術振興機構

加藤礼三

Chemistry and physics in electronic phase control of metal-dmit salts:  
Cation effect and uni-axial strain effect

RIKEN, JST-CREST

Reizo KATO

金属ジチオレン錯体は、種々の分子性導体を形成することが知られているが<sup>1)</sup>、とりわけ  $\text{Pd(dmit)}_2$  (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<sup>1,2)</sup>。四面体型閉殻カチオン ( $\text{Me}_4\text{Z}^+$ ,  $\text{EtMe}_3\text{Z}^+$ ,  $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Z}^+$ ;  $\text{Z}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) 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  $\text{Pd(dmit)}_2$  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  $[\text{Pd(dmit)}_2]_2^-$  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  $U_{\text{eff}}$  の目安となり<sup>3)</sup>、 $t_B, t_r, t_s$  はバンド幅  $W$  および異方性を決める<sup>2)</sup>。カチオンの違いは、これらの transfer integral に影響を与える。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  $\mu\text{SR}$  はスピンフラストレーションの存在を示す<sup>4,5)</sup>。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 を選択的に制御でき、静水圧とは全く異なる効果を起こすことが可能である<sup>6,7)</sup>。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 ( $U_{\text{eff}}/W$ ) が減少

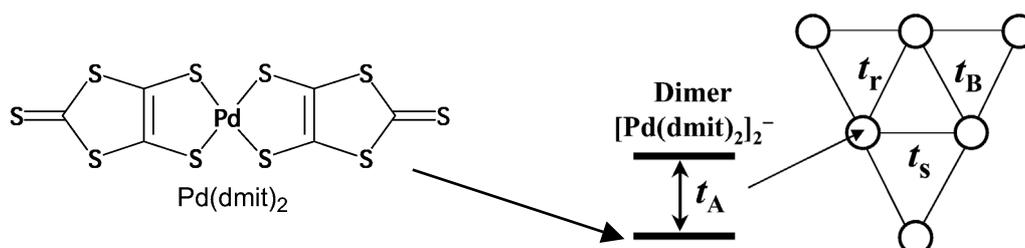


図 2 量体  $[\text{Pd(dmit)}_2]_2^-$  が形成する準三角格子のモデル

することを明らかにした<sup>8)</sup>。しかし、 $U_{\text{eff.}}/W$ が最も小さいと考えられる  $\text{Me}_4\text{P}$  塩が圧力で最も金属化しにくい等、カチオンの化学修飾による圧力効果の違いを  $U_{\text{eff.}}$  と  $W(U_{\text{eff.}}/W)$  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 ( $t'/t$ :  $t=t_B \approx t_s$ ,  $t'=t_r$ ) を加えることによって、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<sup>1,2)</sup>。 $t'/t$  はフラストレーションの度合いに対応している、と現時点では解釈している。つまり、フ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、この系の電子相が制御されるというスキームである。前述の  $\text{Me}_4\text{P}$  塩は、異方性が大きくフラストレーションの効果が最小である系と考えられる。

ただし、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$  塩と  $\text{Cs}$  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<sup>9,10)</sup>。構造的には価数の変化に伴い2量化の度合いが大きく変化し、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実の起源に持ち、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  $U_{\text{eff.}}/W$  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、 $\text{EtMe}_3\text{Z}$  ( $\text{Z}=\text{N}, \text{P}$ ) 塩で別のタイプの常磁性-非磁性転移が発見され<sup>11)</sup>、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  塩の絶縁相がカチオンに依存して多様な基底状態を示すことが明らかとなった。

本研究は、田嶋陽子、中尾朗子、河村（大平）聖子、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。

- 1) R. Kato, *Chem. Rev.*, **104**, 5319 (2004).
- 2) R. Kato et al., *J. Phys. IV France*, **114**, 411 (2004).
- 3) M. Tamura and R. Kato, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73**, 3108 (2004).
- 4) M. Tamura and R. Kato, *J. Phys.:Condens. Matter*, **14**, L729 (2002).
- 5) S. Ohira et al., *Phys. Rev.*, **B70**, 220404(R) (2004).
- 6) R. Kato et al., *Phys. Rev.*, **B66**, 020508(R) (2002).
- 7) A. Tajima et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **74**, 412 (2005).
- 8) J-I. Yamaura et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73**, 976 (2004).
- 9) M. Tamura and R. Kato, *Chem. Phys. Lett.*, **387**, 448 (2004).
- 10) M. Tamura et al., *Chem. Phys. Lett.*, in press.
- 11) 日本物理学会秋季大会（2005年）：22pWB-2, 22pWB-3