

分子 2 量体がつくる三角格子モット系の電子物性

理化学研究所 加藤 礼三

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、電子物性の宝庫である。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。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。金属錯体 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ のアニオンラジカル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。

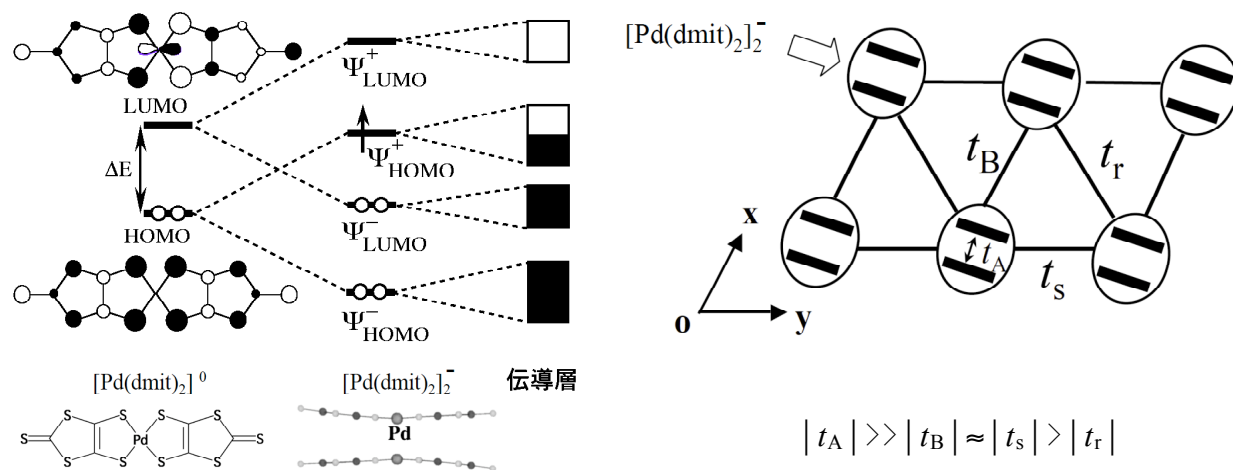


図 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩の電子構造と三角格子

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。また、通常の分子性導体では、フェルミ準位近傍のエネルギーバンドは 1 つのフロンティア分子軌道だけに由来し、アニオンラジカル塩では LUMO が伝導バンドを形成する。ところが、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩では、伝導バンドは HOMO に由来し、しかもその近傍に LUMO 由来のバンドが存在して両者の相互作用が見られる。これは、強い 2 量化と小さな HOMO-LUMO 準位差のためにバンドの逆転が起こるからである (図)。

$\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 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

角形に近い(あくまでも 2 量体間のトランスファ積分 t_B, t_S, t_T 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; 図) EtMe_3Sb 塩は、少なくとも 1.37 K まで磁気秩序を示さず、ギャップレスのスピ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 (Me_4P , Me_4As 塩等)。この時、正三角形からのずれが大きくなる程、反強磁性転移温度は高くなる。

$\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 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。 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ 塩は、70 K 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、 EtMe_3P 塩 (単斜晶系) は 25 K 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 ($\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ 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、 EtMe_3P 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、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 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、 EtMe_3P 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。一方、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ 塩のような電荷が秩序した状態へ光を照射し、電荷秩序を融解させることが可能である。実際、ゼロ価の 2 量体の HOMO-LUMO 間遷移を励起するようにパンププローブ時間分解分光測定を行うと、非常に高速 (0.5ps 以内) な立ち上がりを持ち、かつ巨大な光励起応答が存在することが明らかとなっている。

このように $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 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、軌道等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 (現阪大)、清水康弘 (現名大)、田村雅史 (現東京理科大)、京大の伊藤哲明、東工大の腰原伸也、石川忠彦、深沢直人の各氏との共同研究である。