

プレスリリース:

三角形構造に隠れた電子の複雑な役割の解明 ～怠けているように見える電子の重要性～

センターの兼任研究室である化学専攻の物性物理化学研究室は、愛媛大学大学院理工学研究科の山本貴准教授の研究グループと、理化学研究所、高輝度光科学研究センター (JASRI)、東京理科大学、分子科学研究所、ソウル大学の研究グループとの共同研究で、パラジウムジチオレン錯体分子、 Pd(dmit)_2 のアニオンラジカル塩に対する赤外分光測定、伝導度、磁気測定を用いた物性研究で、上記のタイトルでのプレスリリースを行いました。これらの塩で、分子配置のフラストレート構造に基づく電子の不均一構造ができ、磁性半導体相の中に、磁性に直接寄与しない価電子が半数程度あることを定量的に評価し、報告しました。さらに、こうした塩の中の価電子は量子性が強いため、フラストレート構造の中で特徴的にこのようなことが起こることを指摘しました。論文は、“Charge and Valence Bond Orders in the Spin-1/2 Triangular Antiferromagnet” というタイトルで *Phys. Rev. B* **110**, 205126 (DOI: 10.1103/PhysRevB.110.205126) に掲載されています。プレスリリースのページはこのサイト <https://www.sci.osaka-u.ac.jp/ja/topics/14472/> になります。

研究対象の物質は、有機―無機複合分子である Pd(dmit)_2 分子を二次元的に並べ、カウンターイオンと分離積層型に配列させた $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{As}[\text{Pd(dmit)}_2]_2$ という分子結晶になります。カウンターイオンの違いによって、この分子の結晶では、スピン液体や反強磁性絶縁体など、分子の配列の違いによって様々な基底状態が生じます。これらの物質系では、アクセプター分子の LUMO に起源をもつ π 電子がバンド状態をつくり、バンドのエネルギーと電子間の相関効果が競合した強電子相関系になっており、反強磁性的になるのはその強相関効果が原因になります。Mott 状態と呼ばれるような磁性をもつ半導体状態が生じるとともに、それが加圧等によって伝導性が生じます。一部の塩は、超伝導になることもわかっています。もう一つの構造的な特徴として、 Pd(dmit)_2 分子の層の中では分子が面と面に向き合い、二量体を構成し、 β' 型といわれる構造パターンをとり、カウンターイオンに一価のカチオンを組み合わせると 2:1 の塩ができます。二量体が正三角形の頂点に配置する結晶 $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{Sb}[\text{Pd(dmit)}_2]_2$ では、磁性が定まらない性質 (スピン液体) を示し、また、超伝導になりにくいことが知られています。一方、二量体が正三角形から僅かにずれた条件に該当する結晶 $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{As}[\text{Pd(dmit)}_2]_2$ の基底状態は、反強磁性を示す半導体とみなされており、しかも三角形を歪めるだけですが、加圧で容易に超伝導になります。

磁性や輸送現象だけではミクロな電子の詳細の構造がわからないこともあり、本研究では、赤外光と可視光を使った方法で、近くにある価電子同士が及ぼし合う反発力や引力を特定することで、反強磁性の成り立ちを調べる実験を SPring8 で行いました。詳細な解析の結果、 $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{As}[\text{Pd(dmit)}_2]_2$ では、価電子同士 (= 二量体同士) が近寄り、四量体的な構造が形成されることが明らかになりました。電子のスピンペアは、互いの拘束力が強いため、電気伝導性に貢献できませんが、この物質中では、Fig. 1 に示したように二量体二個分 (= 錯体分子は四個) という広い空間に価電子二個が弱く拘束されます。この四量体内での価電子のペアは BEDT-TTF からなる分子

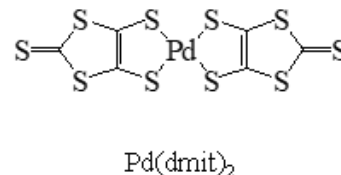
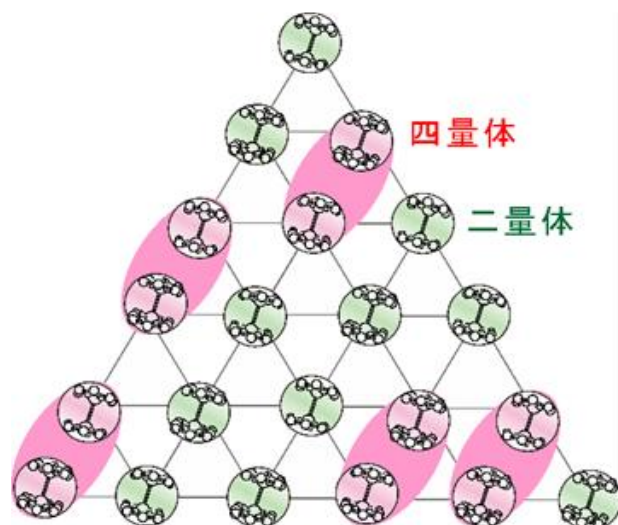


Fig. 1. $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{As}[\text{Pd(dmit)}_2]_2$ の二次元の三角形構造における価電子の配置される様子. 分子の二量体が三角格子を形成するが、二量体が二個、近寄ことで生じた四量体に二個の電子が広がって存在し、電子の存在確率に不釣り合いを生じる構造ができる. この構造はスピン液体になる物質では見られない (<https://www.sci.osaka-u.ac.jp/ja/topics/14472/>より).

性塩でも見出すことができ、スピンは **singlet** の状態になります. 一方、スピン液体となる $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{Sb}[\text{Pd(dmit)}_2]_2$ では、一個の二量体という狭い空間に価電子二個が強く拘束されるペアが部分的に生じました. 同様の構造をもつ物質ながら、この違いはスピン液体物質が圧力下でも超伝導ができないことと関係している可能性があります.

温度を変えながら、この四量体に関する性質を追跡してみました. 室温付近では電子は比較的自由に運動できます. 230 K では、陽イオン $[(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{As}]^+$ の回転運動が止まるのに連動して、弱く拘束された価電子のペアが検知できるようになりました. さらに温度を下げると、ペアの数が増加し、より低温の 23 K では約半数の価電子がペアになって飽和しました. これと同時に、ペアになれなかった残り半数の価電子によって、反強磁性が形成されることが判明しました. 非常に不思議な変化が起こっており、結晶に乱れなどはないにも関わらず、半数近い電子が自発的に役割分離を起こしているようです.

本研究の着想は、山本先生が大阪大学に在籍していた際にスタートしました. ダイマー-Mott 系とよばれる二量体性の強いラジカル塩では、遍歴性と局在性が競合して金属、半導体から絶縁化する際に隣接する二量体のつくる四量体的な構造が重要になる可能性があるというのが、研究の最初の興味です. その結果、電子が局在から遍歴性に変化していく際に、こうした四量体的な状態が必然的に出現するかどうかは、重要な要素であることが見いだされました. β' 系のダイマー-Mott はこのような構造を発現しやすく、さらなる研究が必要です.

(中澤康浩)