

多様な基底状態を取る[Pd(dmit)₂]塩の分光学的研究

阪大院理、理科大理工[†]、理研[‡]、分子研^{*}

○山本貴 山下智史 中澤康浩 田村雅史[†] 加藤礼三[‡] 薬師久弥^{*}

【序】分子性導体は、分子の二量体化が強い物質と、二量体化が弱く積層構造を持つ物質に大別される。前者は、 κ -型 ET 塩、後者は β'' -型 ET 塩がその代表例であり、それぞれ図 1 に示してある。分子間距離等の調整により、前者は、反強磁性—超伝導転移を、後者は電荷整列—超伝導転移を示すものが多い。 κ -型 ET 塩では、二量体を、1 電荷を有する 1 格子点と考え、見做し 1/2 フィールド系におけるオンサイト Coulomb 斥力という立場から、物性の議論がなされてきた。一方、 β'' -型 ET 塩では、積層軸方向の分子間 Coulomb 斥力が重要なパラメータである。各分子間の斥力の強弱による電荷揺らぎや、4 量化といった、1/4 フィールド系 (3/4 フィールド系) としての取り扱いをしたほうが、その物性をより適切に評価できる。

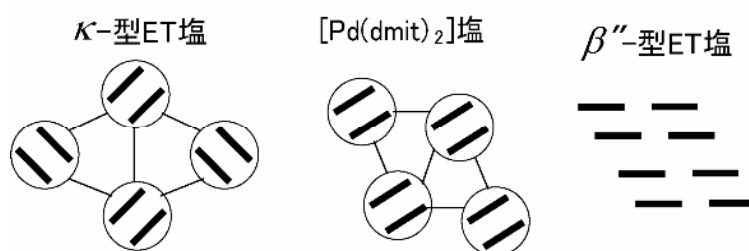


図 1、3 者間における、二次元配列構造の違い。

さて、[Pd(dmit)₂]塩は、超伝導転移を示す数少ないアクセプター系である。極めて強力な二量体化を示すと同時に積層構造を持つので、 κ -塩と β'' -塩の構造的特性を併せ持つ。面白いことに、反強磁性絶縁体から超伝導体に移る塩だけでなく、非磁性絶縁体から超伝導転移を示す塩や、分子間 Coulomb 斥力による二量体内電荷分裂を示す塩や、スピンフラストレーションが起こる塩まで見つかると、物性の観点からも両者の特性を併せ持つことが分かってきた。更に面白いことに、フロンティア軌道近傍の準位の変更を伴った、二量体間電荷整列まで観測される。このように[Pd(dmit)₂]塩は多様な基底状態を取ることで、分子性伝導体の統一的理解を獲得するモデル化合物として期待できる。そのためには、見做し 1/2 フィールド系という従来の取り扱いだけでなく、1/4 フィールド系という観点からの研究も必要である。そこで、分子内振動の観測を通じて、4 量化と電荷の揺らぎを検知し、これらと伝導性・磁性との関連性を調べることにした。

【手段】 [Pd(dmit)₂]₂ 二量体の分子軌道は極めて特徴的であり、単量体の

HOMO-LUMO 軌道準位の逆転が起こるほど、単量体軌道同士の相互作用が大きい。このことに注意すれば、C=C 二重結合に由来する振動モードの帰属はそれほど難しくは無い。解析の結果、電荷量や電荷揺らぎに鋭敏なモードと、4 量化といった格子の歪みに鋭敏なモードが存在することが分かった。上記の手法を以下の試料に適用した。1) T_N が約 20K の反強磁性体: $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 、2) 最も三角格子に近くスピンフラストレーションの挙動が低温まで保持される系: $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 、3) 常圧で非磁性絶縁体、圧力下で超伝導になる塩: 単斜晶系 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 、4) 低温まで軌道準位に目立った変化が起こらない非磁性絶縁体: 三斜晶系 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 。

【結果・考察】図 2 には 1)~3) の積層軸方向に偏光した赤外反射スペクトルから得た、約 10K の伝導度スペクトルを示す。図 2 には 1) と 3) のラマンスペクトルも示してある。もし繰り返し単位が 2 量体のみで構成され、電荷分裂も起こらない場合、C=C 二重結合の総数 4 と同数のモードが観測され、その内訳は赤外に 2 本 (A と D)、ラマンに 2 本 (B と C) である。この条件に適っているのは、反強磁性絶縁体の 1) である。これと対極的なのは、図 3 に示した 4) のスペクトルであり、総計 8 本観測される。解析の結果、二量体内電荷分裂をした 2 量体 2 個が 4 量体を形成していることが分かった。次に、図 2 の 1)・2)・3) のスペクトルを比較してみる。面白いことに、3) では観測されたモード数が 1) よりも多かった (E や F)。この結果は、3) の超伝導転移温度直上において、4 量化の揺らぎ (もしくは 4 量化と電荷の揺らぎ) が起こっていることを示す直接証拠である。2) は 1) と 3) の中間の挙動をしており、4 量化の揺らぎがまだ残存していることを意味する。この結果は、スピンフラストレーションを促進 (或いは抑制) する補助因子として、4 量化揺らぎが関与できることを示唆しており、擬三角格子系における電子-格子相互作用という観点からも興味深い。

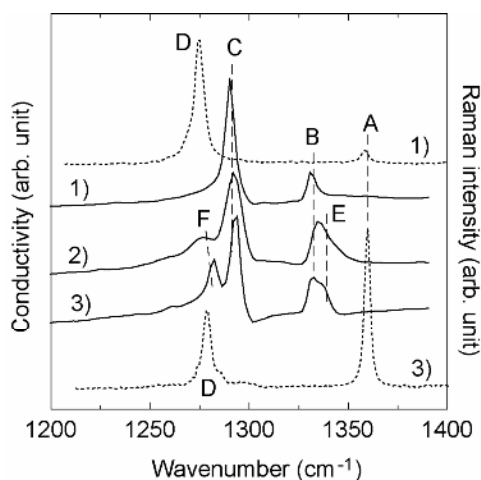


図 2、1)~3) の伝導度スペクトル (実線) と、ラマンスペクトル (点線)。

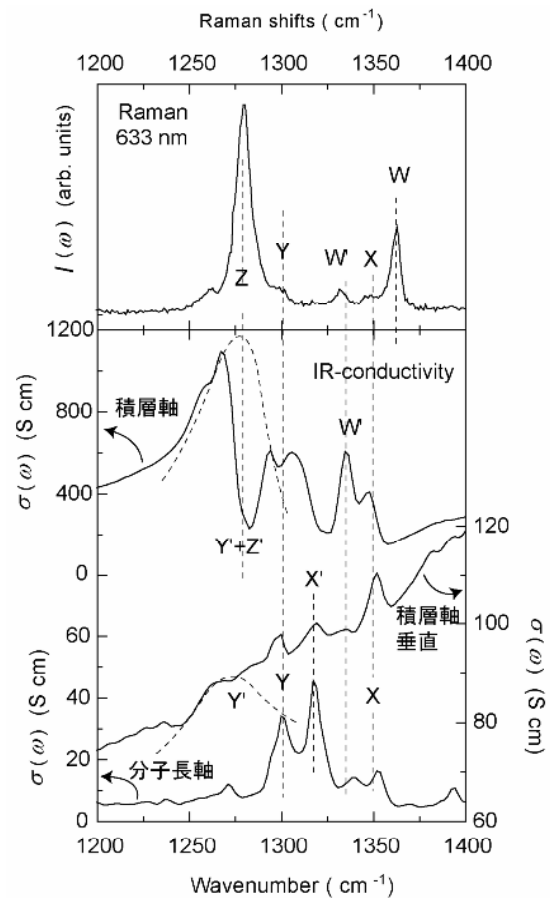


図 3、4) のラマンスペクトル (上段) と、伝導度スペクトル (下段)。