

1D13

κ -(ET)₂X 錯体の構造とスピンプラストラーション

(名城大農¹, 名大院理², 京大院理³, 名大院工⁴, 京大低物セ⁵)

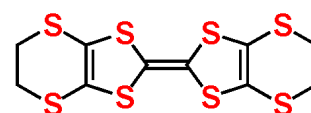
○平松孝章¹, 巴山洋美¹, 吉田幸大¹, 清水康弘², 前里光彦³, 伊東裕⁴, 岸田英夫⁴,
大塚晃弘⁵, 矢持秀起⁵, 齋藤軍治¹

The Relation between Crystal Structures and Spin Frustration in κ -(ET)₂X Complexes

(Faculty of Agriculture, Meijo Univ.¹, Graduate School of Science, Nagoya Univ.²,
Graduate School of Science, Kyoto Univ.³, Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.⁴,
Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto Univ.⁵)

○Takaaki Hiramatsu¹, Hiromi Hayama¹, Yukihiro Yoshida¹, Yasuhiro Shimizu²,
Mitsuhiko Maesato³, Hiroshi Ito⁴, Hideo Kishida⁴, Akihiro Otsuka⁵,
Hideki Yamochi⁵, Gunzi Saito¹

三角格子などの構造に由来するスピン間のフラストラーションにより、絶対零度まで長距離磁気秩序を示さない量子スピン液体 (QSL) 状態を持つ物質の探索が行われ、いくつかの有力な候補物質が報告されている[1]。その中で最初に報告されたのが、



ET 分子

超伝導相に隣接した QSL 相を持つ Mott 絶縁体、 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ [2] である。この錯体では ET は $S = 1/2$ のスピンを持つ二量体を、[Cu₂(CN)₃]⁻は二次元的なポリアニオンを形成している。後者には空隙があり、各空隙に 1 組の ET 二量体の末端エチレン水素がかみ合っている、いわゆる key-keyhole の関係をもつ (図 1 (a))。ET 二量体は三角格子を形成しており (図 1 (b))、スピンプラストラーションの目安となる

移動積分の異方性 t'/t は 1.09、また電子相関の目安となる UW (U は有効オンサイトクーロン反発、 W はバンド幅) は 0.93 と拡張 Hückel 近似で見積もられており、どちらの値も 1 に近いことから実際の物性とおおむね一致している。

同様の ET 配列を示

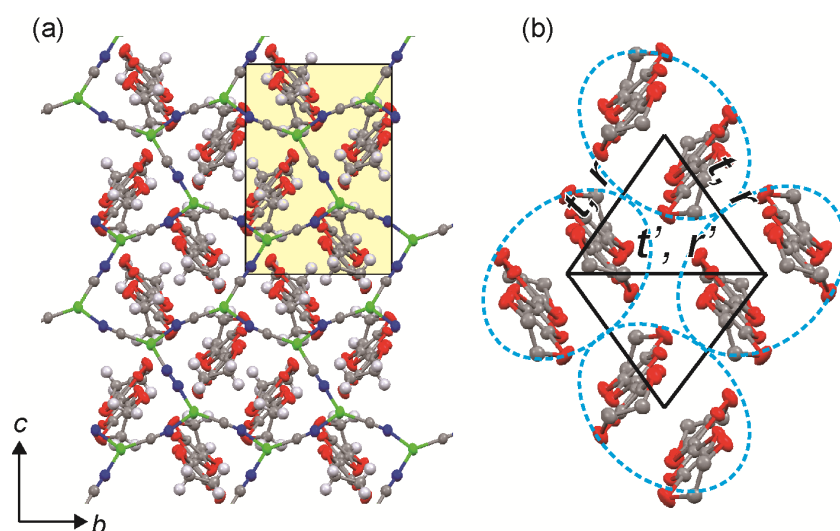


図 1. (a) κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ の結晶構造の a 軸投影図。黄色の長方形は単位格子の bc 面 (anion layer area に相当)。(b) κ -(ET)₂X 錯体における移動積分と二量体間の距離の異方性 (青丸は ET 二量体)。

す κ -(ET)₂X 錯体は他に、銅ポリアニオン構造を持つ 10 K 級超伝導体 X = CuL₁L₂ [L₁=L₂=NCS; L₁=CN, L₂ = N(CN)₂; L₁ = N(CN)₂, L₂ = Cl (常圧では反強磁性体(AF)); L₁ = N(CN)₂, L₂ = Br]、孤立アニオンとの錯体である超伝導体 X = Ag(CN)₂•H₂O や I₃ などが報告されている。最近では、我々が t'/t が 0.9 を超える QSL 候補物質の開発を行い[3]、銀ポリアニオン構造を持つ X = Ag₂(CN)₃ (QSL・圧力下で超伝導体)[4]、孤立アニオンとの錯体である X = B(CN)₄ (低温で spin-singlet)[5]や CF₃SO₃ (AF)[6]などについて報告している。今回は、以上の κ -(ET)₂X 錯体の構造 (key-keyhole 関係) と電子相関やスピンプラストレーションの関係について報告する。

Key-keyhole 関係に基づけば、アニオン層に平行な単位格子の面積: anion layer area (X = Cu₂(CN)₃については (図 1(a)を参照) の違いは ET 二量体間の距離に反映され、電子相関を変調すると考えられることから、この anion layer area と U/W との関係を図 2(a) に示す。アニオン層が平面的ではない孤立アニオン系 X = CF₃SO₃, B(CN)₄ 以外では、この二つのパラメーターはほぼ線形関係にあり、相関があることが示された。

同様に、三角格子の二量体間の距離の比 (r/r')(図 1 (b)) とスピンプラストレーションの目安となる t'/t の対応を図 2 (b)に示す。図 2a と同様に、X = CF₃SO₃, B(CN)₄ 以外ではおおむね線形関係であり、相関を示している。

以上の二つの図から、平面的なアニオン層を持つ κ -(ET)₂X 錯体において構造が以下のような特徴をもつのであれば、これまでに得られた錯体 (X = Cu₂(CN)₃, Ag₂(CN)₃) と同様に超伝導相に隣接した QSL 相を持つことが期待される。

1. モット絶縁体である必要性 ($U/W > 0.89$) から、anion layer area > 112 Å² であること
2. スピンプラストレーションが強い必要性 ($t'/t > 0.90$) から、 $r/r' > 0.915$ であること

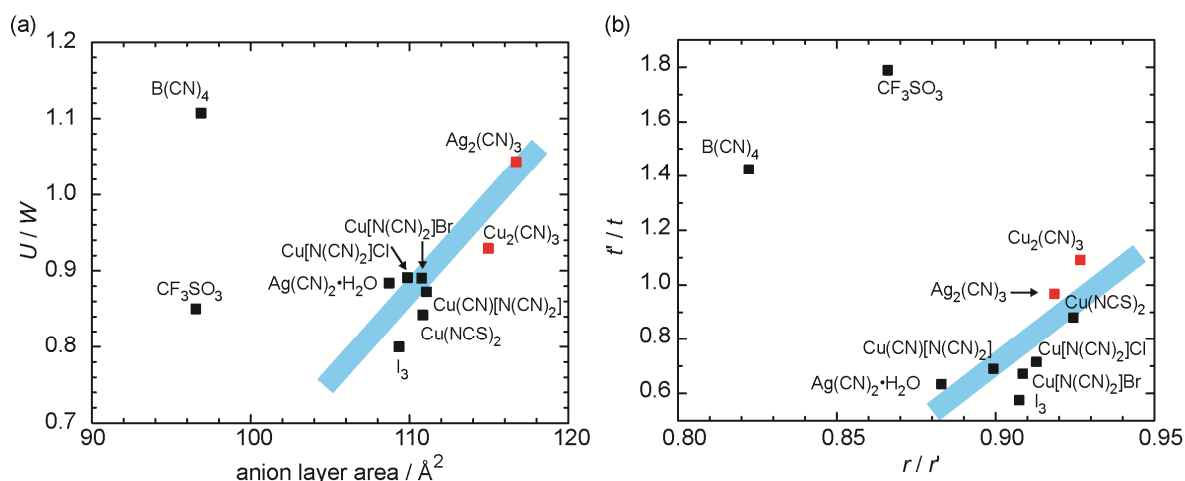


図 2. κ -(ET)₂X 錯体の (a) U/W の anion layer area 依存性 (b) t'/t の r/r' 依存性 (室温)。赤色の点は QSL 候補物質。青色の線は目安である。

【参考文献】 [1] L. Balents, *Nature* **2010**, *464*, 199., [2] Y. Shimizu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 107001., [3] G. Saito *et al.*, ICSM **2014**, W3.4-2., [4] 平松ら, 分子科学討論会 **2013**, 1B05., [5] Y. Yoshida *et al.* submitted. [6] H. Ito *et al.*, ICSM **2014**, Tu4.4-1.