

格子の二量化に誘起される構造フラストレーション

(千葉大院融合¹, JST-CREST², 名大院理³, 名大物質国際研⁴)○水津 理恵^{1,2}, 岩崎 亮人³, 珠玖 良昭³, 阿波賀 邦夫^{2,4}

Geometrical frustration induced by lattice dimerization

(Chiba Univ.¹, JST-CREST², Nagoya Univ.³)○Rie Suizu^{1,2}, Akito Iwasaki³, Yoshiaki Shuku³, and Kunio Awaga^{2,3}

【序】

三角格子反強磁性体に代表される幾何学的フラストレート系は、複雑に縮退した基底状態を持ち、それに起因する新しい秩序相の形成や揺らぎによる物性など興味深い性質を示すため、注目を浴びている[1]。今回、我々はフラストレーションのない格子が二量化することによって誘起される新しいタイプのフラストレート系を見出したので紹介する。有機ラジカルの多くは強い電子-格子およびスピン-格子相互作用を反映した相転移を起こすことが知られている。例えば一次元反強磁性ハイゼンベルグ鎖のスピンパイエルズ転移である (Fig 1(a)) [2]。このような二量化はバイラジカルでも可能であり、立体的にかさ高い配位子で架橋されたバイラジカルにおいては Fig 1(b)に示すように二量化によってジグザグ鎖を形成する。Fig 1(a)および(b)に示したように二量化の様式は2種類存在し、エネルギー的に等価である。この2つが結晶学的に区別できるのであればそこでフラストレーションが生じる。その結果、段階的かつ不均一な中間層を持つ相転移を見出したので報告する。

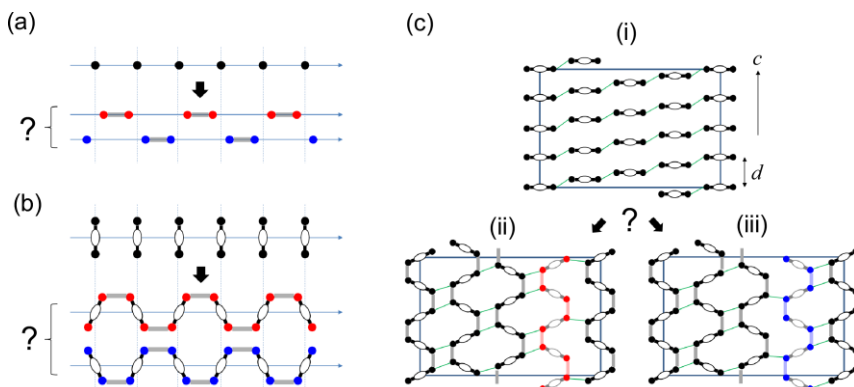
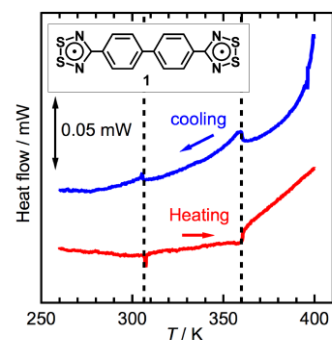


Fig. 1. Geometrical frustration induced by a lattice dimerization

【結果と考察】

ビフェニレンで架橋された環状チアジルバイラジカル **1** の DSC 測定の結果を Fig 2 に示す。昇温および降温過程において 306 および 359 K にピークが観測され、359 K 以上の高温相、306 K 以下の低温相、その間の中間相と2つの相があることがわかった。そこで 150-400 K の温度領域における結晶構造の変化を調べた。高温相(HT)において **1** は $Fdd2$ に属し、 c 軸にそって均一な積層構造をとっていることがわかった。に 400 K における積層構造および c 軸投影図をそれぞれ Fig. 3(a)および Fig 4(a)に示す。**1** は $Fdd2$ が持つ対称性によりカラム A-D は $d/4$ ずつずれて配置されており、Fig 1(c-i)に示すような位置関係になっている。**1** が二量化する場合、Fig 1(c-ii)および(c-iii)の二通りが考えられ、フラストレーションが生じることが予想される。中間相(IT)および低温相(LT)はどちらも $P2_1$ に属し、結晶学的に独立な4つの分子 A-D

Fig. 2. DSC curves of **1**.

が存在する。低温相においてすべてのカラムは二量化シグザグ鎖を形成している (Fig. 3(b)) が、中間相においてはカラム A-C は二量化しているが、カラム D は均一積層構造をとっていた (Fig. 3(c))。Fig. 5 に積層方向分子間 S-S 距離の温度依存性を示す。

以上より、二量化によって構造フラストレーションが生じ、Fig. 6 に示すような段階的かつ不均一な相転移が起こっていることがわかった。

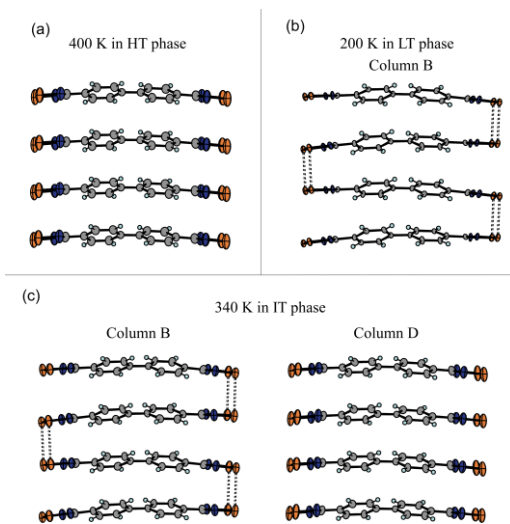


Fig. 3. π Stacking modes in **1**.

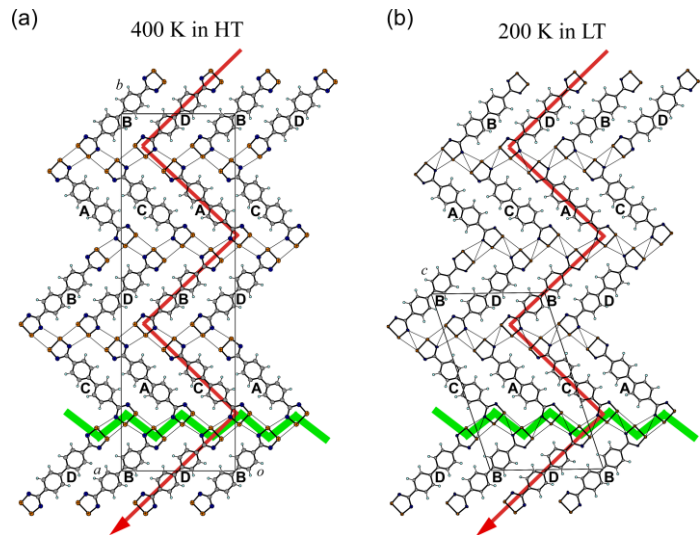


Fig. 4. Projections along the π -stacking directions.

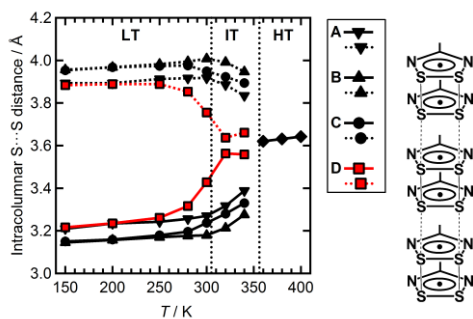


Fig. 5. Temperature dependence of the intracolumnar S...S distances for the four stacking columns.

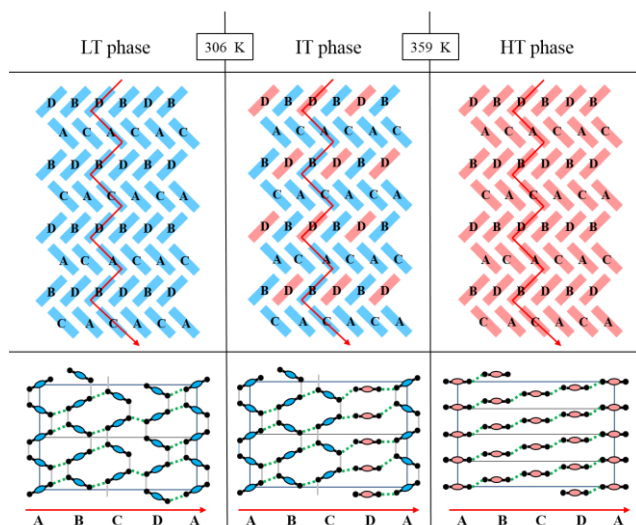


Fig. 6. Top and side views in the three phases of **1**.

【参考文献】

- [1] L. Balents, *Nature*, **464**, 199-208 (2010).
- [2] 例えば W. Fujita and K. Awaga, *Science*, **286**, 261-262 (1999).