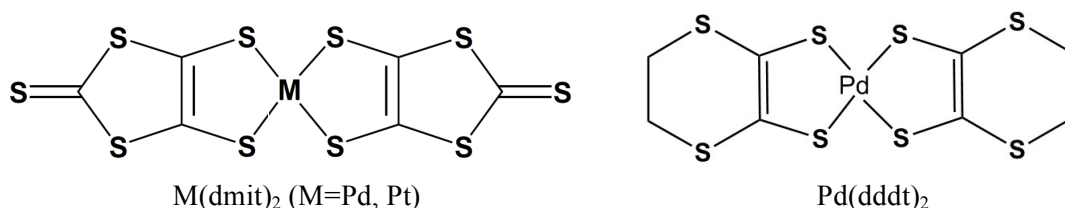


## 1C09

### 金属錯体系分子性導体における電子物性の多様性とその制御 (理研) 加藤 礼三

#### Electronic Properties of Molecular Conductors Based on Metal Complexes: Diversity and Control (RIKEN) Reizo Kato

従来の分子性導体は、構成分子のフロンティア分子軌道 (HOMO、LUMO) のどちらか一方のみが伝導バンドの形成に関与するという単純な電子構造が特徴であった。しかし、近年、同一分子の HOMO と LUMO の各々に由来するエネルギーバンドが、共にフェルミ準位近傍に位置する「多バンド系分子性導体」が多く知られるようになり、我々はその興味ある物性に注目している。特に、金属ジチオレン錯体は、HOMO と LUMO のエネルギー準位差が小さく種々の多バンド系分子性導体を構築することが可能で、この特異な電子構造に連携して多様な電子物性 (量子スピン液体、電荷分離、Valence bond 秩序、ディラックコーン形成等) が現れる。これらの電子物性を支配する要因 (フラストレーション、電子相関、二量化、スピン軌道相互作用等) の解析とそれらを現実の系で如何に化学的・物理的に制御するかについて議論する。



アニオンラジカル塩  $X[M(dmit)_2]_2$  ( $M=Pd, Pt$ ;  $X$ は閉殻のモノカチオン) では、 $M(dmit)_2$  分子が強く二量化しているため、二量体内で HOMO-LUMO 準位交叉 (単量体 HOMO の反結合性対と単量体 LUMO の結合性対とで準位が逆転する) が起こり、HOMO バンドが伝導バンドとなっている。この系は伝導バンドが半分だけ満たされ、強い電子相関によってモット (Mott) 電子系となっており、多様な電子状態を示す。中でも、-1 価の二量体が低温で中性と -2 価の二量体とに分離する ( $2[Dimer]^- \rightarrow [Dimer]^0 + [Dimer]^{2-}$ ) 電荷秩序転移 (磁性的には、常磁性から非磁性への転移) は、HOMO-LUMO 準位交叉に由来するユニークな現象である。二量体の電荷の違いは、二量化の度合いの違いに反映され (中性で強く、-2 価で弱くなる)、二量化による電子エネルギーの利得に違いが生じる (中性で大きく、-2 価で小さくなる)。HOMO-LUMO 準位交叉によって、中性二量体では電子が結合性の準位のみを占有することになり電子エネルギーの大きな利得が生じ、これが電荷秩序相の安定化に大きく寄与する。この電荷秩序相は、Pd 塩 ( $M=Pd$ ) の場合、量子スピン液体相と競合している。量子スピン液体状態が生じる要因は、二量体が形成する三角格子におけるスピンフラストレーションであり、Pd 塩の場合は、対カチオン  $X$  の選択によってフラストレーションの度合い (三角格子の異方性) を精密に制御できる。ただ、 $M(dmit)_2$  塩全般にわたり分子内および分子間の電荷秩序現象が観測され、電荷の揺らぎが量子スピン液体状態と関係している可能性がある。一方、Pd 塩と同形構造を持つ Pt 塩 ( $M=Pt$ ) は、現在のところすべて電荷秩序転移を示す[1]。また、対カチオン  $X$  の選択によって (高温相における) 二量化の度合いを制御できる

点は、Pd 塩には見られない Pt 塩の特徴である。これらの点で、Pt 塩は、二量体構造を持つすべての  $M(\text{dmit})_2$  塩に内在する電荷秩序化の本質を明らかにする上で重要な系である。さらに、Pt 塩では、従来の分子性導体では無視されていたスピン軌道相互作用が電子構造に重要な影響を与える (図 1) [2]。

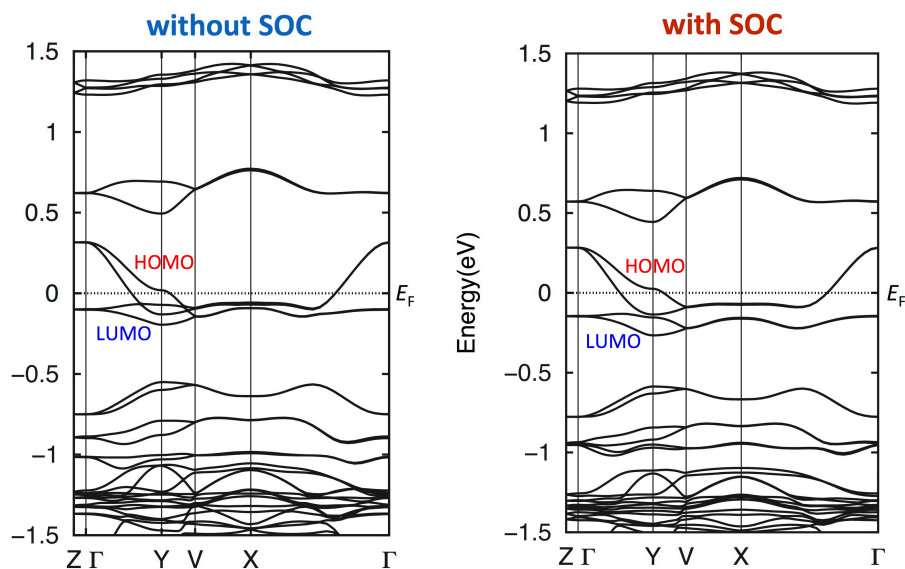


図 1  $\beta'$ - $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$  の第一原理 DFT バンド計算。スピン軌道相互作用 (SOC) を考慮していない (左) 考慮している (右)。

単一成分分子性導体は典型的な多バンド系であるが、いくつかの条件を満たせば、ディラック電子系を与える。単純なモデルとしては、上に凸の HOMO バンドと下に凸の LUMO バンドとが重なり、さらに波数空間で HOMO-LUMO (H-L) 相互作用がゼロになる曲線が存在すると、ディラック点が生じることが予想される。実際、単一成分分子性導体  $[\text{Pd}(\text{ddd})_2]_2$  は、加圧によって HOMO バンドと LUMO バンドの重なりを制御すると、各々異なる分子層 ( $ab$  面) に由来する HOMO バンドと LUMO バンドとからディラックコーンを形成する (図 2)。その際、面内と面間を経由する間接的な H-L 相互作用がその形成に重要な役割を果たしている [3]。この間接的な H-L 相互作用は二次摂動として理解でき、この系の特徴の一つである。もう一つの重要な特徴は、ディラック点の位置が、分子層内方向の波数  $k_a, k_b$  だけでなく、層間方向に対応する波数  $k_c$  にも依存することである。その結果、ディラック点は 3 次元波数空間でループを描く。これは、二つの分子層の関与によってディラックコーンが形成されているという、これまでにない本系の特殊性に関連している。

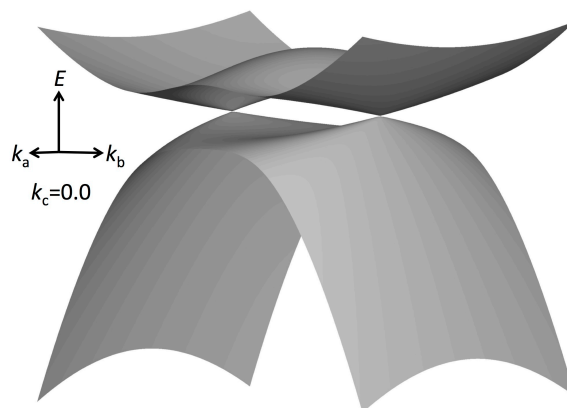


図 2  $[\text{Pd}(\text{ddd})_2]_2$  のディラックコーン (Tight-binding 計算による)

- [1] T. Ishikawa, et al., *Science*, **350**, 1501 (2015).
- [2] 圓谷, 獅子堂, 加藤, 宮崎, 日本物理学会第 71 回年次大会 (2016 年), 22aBE-11
- [3] 加藤, 鈴村, 日本物理学会第 71 回年次大会 (2016 年), 20pAS-11