

[Pd(dmit)₂]₂塩の特異な分子磁性：フラストレーションと相転移

(理研) 田村雅史, 加藤礼三

序論 主に四面体型陽イオン (Me_4Z^+ , $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Z}^+$, EtMe_3Z^+ ; $\text{Z} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) を対イオンとする [Pd(dmit)₂]₂陰イオンラジカル塩 (1:2 塩) の磁性を研究した結果, この物質群が分子磁性体あるいは量子スピン系として興味深い特徴を示すことを明らかにしてきた. 本講演では, この物質の電子状態や構造に基づいて, 磁化率に現れる特徴的な様相とその起源について議論する. 他の分子性導体・磁性体との比較して, [Pd(dmit)₂]₂塩の独特である点を次に挙げる:

- HOMO と LUMO が近接**したエネルギー (約 0.9 eV 差) をとる.
- 結晶中では**強く二量化**し, 二量体 [Pd(dmit)₂]₂⁻ が構成単位である.
- 二量体は**二次元三角格子**に近い配列をとり, 一部を除いて常圧では二量体上の電子間斥力による Mott 絶縁体で, 二量体がスピン 1/2 ユニットとなっている.

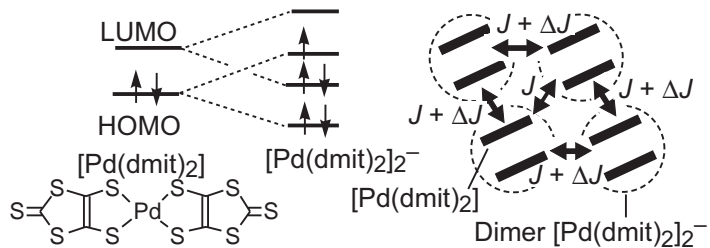


図1 左: [Pd(dmit)₂]₂ のエネルギー準位, 右: 結晶中での二次元三角格子状配列と二量体間相互作用

a) は, Pd と配位子 dmit の結合について, HOMO が非結合性であるため, 反結合性である LUMO とエネルギーがあまり離れないことに由来する. b) の二量化では, LUMO-LUMO の結合性準位が HOMO-HOMO の反結合性準位 (a-HOMO) より下がり, HOMO・LUMO とともに分子間結合をつくる「二重結合性」が生じる. そして二量体陰イオン [Pd(dmit)₂]₂⁻ では a-HOMO が不対電子を担う (図1). これらの塩に共通して, c) によるフラストレートした常磁性が現れる. 低温で系はフラストレーションから逃れ, 対イオンに依存した種々のクロスオーバーや相転移により, 反強磁性秩序や非磁性状態に至る.

フラストレートした常磁性から反強磁性相

関係へのクロスオーバー 二次元面内の二量体間 (スピン間) 相互作用は図1 (右) のようにモデル化できる. 対イオンが大きくなるほど空間等方性が増し ($\Delta J \rightarrow 0$), フラストレーションが強くなる傾向がある. EtMe₃Sb 塩はもっとも等方的で, 低温まで正三角格子の特徴を維持する (図2). 磁化率

のピークは, スピン相関が格子間隔を越えて成長する温度の目安だが, これが $J/k_B \sim 200 \text{ K}$ に比べてずっと低温に抑えられる

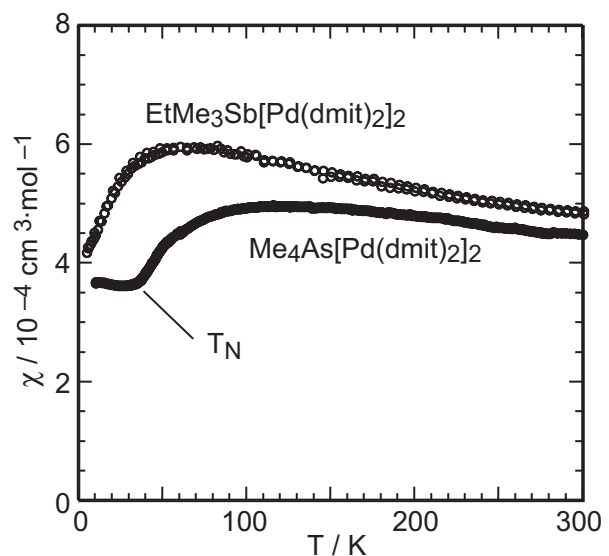


図2 EtMe₃Sb 塩と Me₄As 塩の磁化率

のがフラストレートした磁性の特徴である。これに対して空間異方性が大きい Me_4As 塩などでは、ピークの低温側で χ が減少し、最終的に反強磁性秩序に至る ($T_N \approx 40 \text{ K}$, 図 2)。この減少は反強磁性相関の発達を表し、低温で系がクロスオーバーして、 ΔJ の成す正方格子反強磁性体としてふるまうと考えられる。RVB によってスピン相関を近似すると、 ΔJ の正方格子からの Bose 型励起でフラストレーションが増加する (長距離相関が弱まる) という表式で磁化率の温度依存性が書け、この現象の観測によってフラストレーションの強さが評価できる。このクロスオーバーは、正方格子の Néel 秩序がフラストレーションに破壊される量子臨界点が有限温度で現れた形と解釈できる。同様のクロスオーバーは有限サイズクラスターにも見られ、高温で VB の配置が擬似縮重していたのが、低温で ΔJ 格子以上に束縛されるようになるとして、ともに理解できる。なおフラストレーションによる反強磁性状態の不安定化は、これらの系が加圧や一軸圧縮で金属化しやすいことにも反映している。

非磁性状態への相転移 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ 塩では

a) と b) の要因により、 $2[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2^-$ $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2^{2-} + [\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2^0$ という「完全電荷分離」状態への一次相転移 (70 K, 図 3) を起こす。これは、中性二量体 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2^0$ で HOMO と LUMO の結合性準位がちょうど満たされること (HOMO-LUMO 二重結合形成) によるエネルギー利得が、 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2^{2-}$ での LUMO 電子対斥力を上回ることによる転移である。スピン (一重項対形成) - 軌道 (HOMO-LUMO) - 電荷および構造変形の協奏的作用により、HOMO-LUMO 二準位系としての $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ の特異性が現れている。この電荷分離状態は構造解析と近赤外分光で実証され、Cs 塩の低温絶縁相も同じ状態であることがわかった。

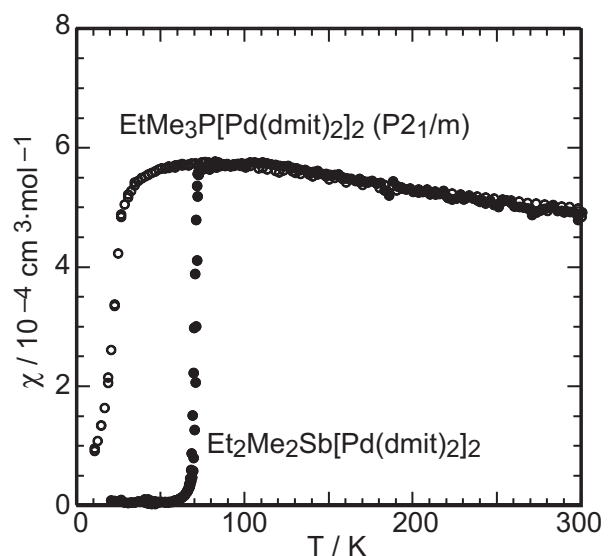


図 3 EtMe_3P 塩 ($P2_1/m$) と $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ 塩の磁化率

EtMe_3P 塩 ($P2_1/m$ 相) の χ は、約 25 K 以下で二次転移的に急減する (図 3)。同時に二量体間相互作用は交互型になり、一種のスピンパイエルス状態またはスピンダイマー相に向かったことを示す。三角格子に近い場合の基底状態にスピンダイマー相が現れるとの理論予測との対応に興味もたれる。

まとめ 三角格子分子磁性体 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ 塩のフラストレートした磁性から、低温で様々な状態が現れ、ときに電荷状態の変化も伴うことを説明した。フラストレーションは短い相関距離で特徴づけられ、巨視的磁性変化も定性的には局所的状態変化に基づく。このため $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ 塩の磁性は、各種の分子内・分子間スピン相関に密接に関連している。

文献 M. Tamura, R. Kato: J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) L729; J. Phys. IV France 114 (2004) 383; Polyhedron (2005) in press; Chem. Phys. Lett. 387 (2004) 448. R. Kato: Chem. Rev. 104 (2004) 5319. M. Tamura et al.: Synth. Met. (2005) in press; Chem. Phys. Lett. 411 (2005) 133. A. Nakao, R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn. in press.