

Pd(dmit)₂系のVB秩序とスピンギャップ

田村雅史

理研

Pd(dmit)₂分子は、強く二量化した陰イオンラジカル[Pd(dmit)₂]₂⁻となり、種々の一価陽イオン Z⁺と Z[Pd(dmit)₂]₂ という組成の塩をつくる。常圧では一部を除いて Mott 絶縁体で、各二量体に S = 1/2 スピンが局在しているが、加圧によって金属的伝導を示すものも多い。この系の特徴は、二量体が三角格子状に配列してフラストレートしたスピン系を成し、スピン間交換相互作用 J の空間異方性が陽イオンによって系統的に制御されることである。空間異方性が小さいほどフラストレーションが強く、EtMe₃Sb 塩では低温まで磁気秩序を示さないスピン液体になっている可能性が高い。より異方的な塩では Néel 型反強磁性秩序を示すが、フラストレーションのため $k_B T_N \ll J$ となっている。陽イオン物質開発によって実現した構造的多様性のため、単なる三角格子スピン系と異なり、格子変形自由度が参加して、磁気秩序 vs. スピン液体という二項対立以外の様相を示すことが明らかになった。

そのことが最も端的に現れるのが、単斜晶 EtMe₃P 塩のスピン一重項 valence bond (VB)秩序である [2]。この塩の磁化率は 30 K 以上では三角格子量子 Heisenberg 反強磁性系のものでよく一致するが、25 K で二次転移を起こして非磁性（スピンギャップ）基底状態に至る。転移の際に J の格子並進対称性が自発的に破れており、スピン Peierls 転移と類似している。ネスティングと関係づけにくい二次元系でこのような転移が起きるためには、格子変形のコストが小さいことと、磁気秩序が生じないことが必要であり、フラストレーションによる磁気秩序の破壊が明らかに有利に働いている。フラストレーションは磁気秩序につながる長距離反強磁性相関を抑制するが、短距離（隣接）一重項相関は十分に生き残っており、これが格子変形と協力して VB 秩序をもたらしている。フラストレーションによって古典的磁気秩序が後退する一方、局所的・量子的な面が表に出てきたといえる。この塩でさらに興味深いのは、0.2 GPa というわずかな加圧でバルク超伝導が現れることである。磁氣的測定で得られた相図 [3] では、Mott 境界を挟んでスピンギャップ（VB 秩序）相とフェルミ液体相の低温側に跨るように超伝導相が拡がっており、反強磁性秩序基底状態をもつ Mott 絶縁体とは異なる様相を示すように見えるので、VB 秩序相の一重項相関と超伝導対形成機構との関係が注意を引く。

Pd(dmit)₂系のもう1つの独特の特徴として、Pd(dmit)₂分子の HOMO-LUMO 準位差が小さい上に二量化が非常に強いので、HOMO と LUMO がともに電子物性に関与しうるという点がある。常磁性 Mott 絶縁体状態 ([Pd(dmit)₂]₂⁻) では反結合性 HOMO バンドの 1/2-filling を考えれば十分だが、二量体内の結合状態に立ち入って HOMO と LUMO の寄与を考えると、二量体1個につき LUMO 電子対と HOMO ホール対とで最大2本の結合（このとき二量体の荷電は[Pd(dmit)₂]₂⁰) が可能で、平均荷電 [Pd(dmit)₂]₂⁻ では二量体1個が平均1.5本の結合をもつ (VB の 3/4-filling) ことがわかる。単斜晶 EtMe₃P 塩の VB 秩序では、HOMO ホールが隣接二量体間で VB をつくるが、**Et₂Me₂Sb 塩**では、70 K 以下で HOMO ホール対が二量体内に束縛されることにより、 $2[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2^- \rightarrow [\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2^{2-} + [\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2^0$ という極端な電荷分離と二量体自身の変形を伴った一次転移が見られる。HOMO ホール対ができる [Pd(dmit)₂]₂⁰ では二量化を強化する変形と2本の結合形成が協力的に作用し、[Pd(dmit)₂]₂²⁻における LUMO 電子対の電荷集中コストを相殺している [4]。

以上のように、三角格子型構造におけるスピンのフラストレーションは、局所的な格子構造変形と一重項対 (VB) 形成の協力を可能にし、新奇かつ多様な量子相をもたらすことがわかってきた。

参考文献

- [1] 解説として、田村，加藤：固体物理 **42** (2007) 133.
- [2] M. Tamura, A. Nakao, R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 093701.
- [3] Y. Ishii, M. Tamura, R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 033704.
- [4] M. Tamura, R. Kato: Chem. Phys. Lett. **387** (2004) 448.