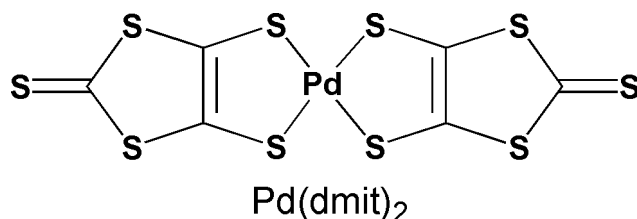


フッ素置換による異方的化学圧力 Anisotropic Chemical Pressure Associated with Fluorine Substitution

理化学研究所

加藤 礼三

電子は、粒子と波の両方の性質を持ち、絶縁体では粒子性が、金属では波動性が顕著になる。電子間のクーロン反発エネルギーが強く作用する系では、(電子間クーロン反発を無視したバンド理論では) 金属的振る舞いを示しても良いはずなのに、電子が局在して絶縁体になってしまう現象が起こる。このような系を強相関電子系と呼ぶ。この場合、電気伝導を担うユニット(原子、分子、二量体等)当たりの電子数で状況が異なってくるが、ユニット当たりの電子数が1個の系はモット(Mott)絶縁体と呼ばれ、強相関電子系の典型例である。絶縁相と金属相の間には、微妙なバランスで多様な電子相が競合・共存しており、高温超伝導・超巨大磁気抵抗をはじめとする高度な電子機能と新奇物性が数多く存在している。また、そこでは電子の粒子性と波動性の両方が顔を出すため、その理論的取り扱いが複雑になる領域でもある。結晶中で電子が互いに強いクーロン反発エネルギーによって局在化した強相関電子系において、互いに反対向きに(反強磁性的に)整列しようと相互作用している局在スピンの三角格子を形成していると、不対電子のスピンをすべて反強磁性的に揃えようとしても必ずどこかで整列できない箇所が生じる。そのため、スピンの向きが定まらなくなる。これを幾何学的フラストレーションと呼ぶ。強相関三角格子系は、フラストレーションの存在により従来物質にない新しい物性を示すことから、近年、理論・実験の両面から大きな注目を集めている。金属ジチオレン錯体 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ のアニオンラジカル塩の多くは、二量体 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2^-$ が三角格子を形成するモット絶縁体で、スピン、電荷、軌道、格子等の自由度が関与した多様な基底状態を示す。 β -型と呼ばれる $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩の結晶構造は、最も良く見られる β' -型と非常に良く似た Solid-crossing column 構造(単位格子内の2つの伝導層において、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 二量体の積層方向が各々異なる)であるが、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩アニオンと対カチオンとの位置関係が少し異なっている。



最初に報告された β -型塩である $\text{Me}_4\text{N}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ は、12 K で反強磁性長距離秩序を示す。常圧では全温度領域で絶縁体であるが、加圧によって金属化し超伝導を示す。 β - Me_4N 塩は、閉殻カチオンを対イオンとする最初の $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ アニオンラジカル塩である。 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩の三角格子は多くの場合、近似的に二等辺三角形であり、対カチオンの選択によって、その異方性を制御できる。一般に、分子性固体は微小な化学修飾によって、その物性が大きく変化し、そのメカニズムを明らかにすることは極めて重要である。

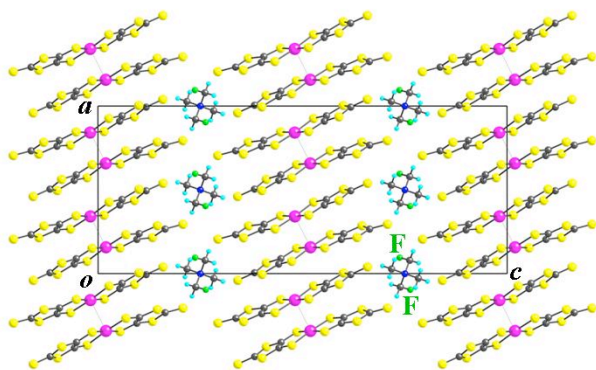


図1 β -(FCH₂)Me₃N 塩の結晶構造

当初、 β -型 Pd(dmit)₂ 塩は Me₄N 塩しか知られていなかったが、我々は、Me₄N カチオン内の水素原子を1個だけフッ素に置換しても β -型結晶構造を保つことを見出した(図1)。これは、C-F結合がC-H結合の次に短く、フッ素のファンデルワールス半径が水素の次に小さい(F:1.35 Å, H:1.20 Å)ことを反映している。一般には、水素原子をフッ素原子に置換しても立体構造の変化は小さく、それが生理活性物質等では「ミミック効果」と呼ばれる現象を起こすことが知られている。

カチオン当たり1個のフッ素原子の導入によって、単位格子の体積はわずかに大きくなるが、興味深いことに、*b* 軸だけが明瞭に短くなっている(表1)。 β -型構造では、

表1 β -Pd(dmit)₂ 塩の結晶データ

Cation	Me ₄ N	(FCH ₂)Me ₃ N
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
<i>a</i> (Å)	14.584(4)	14.587(4)
<i>b</i> (Å)	6.3462(15)	6.3203(16)
<i>c</i> (Å)	35.233(9)	35.556(9)
β (deg.)	91.026(1)	90.059(2)
<i>V</i> (Å ³)	3260.3(14)	3278.1(15)
<i>Z</i>	4	4

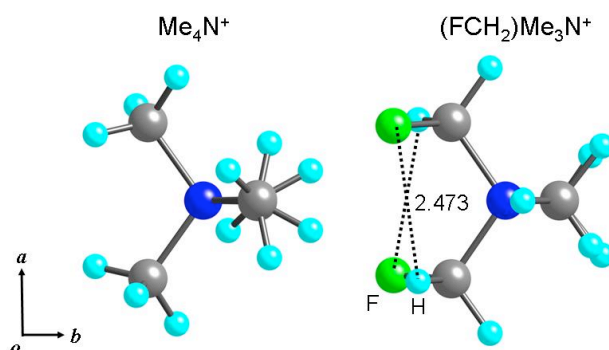


図2 β -Pd(dmit)₂ 塩のカチオン構造

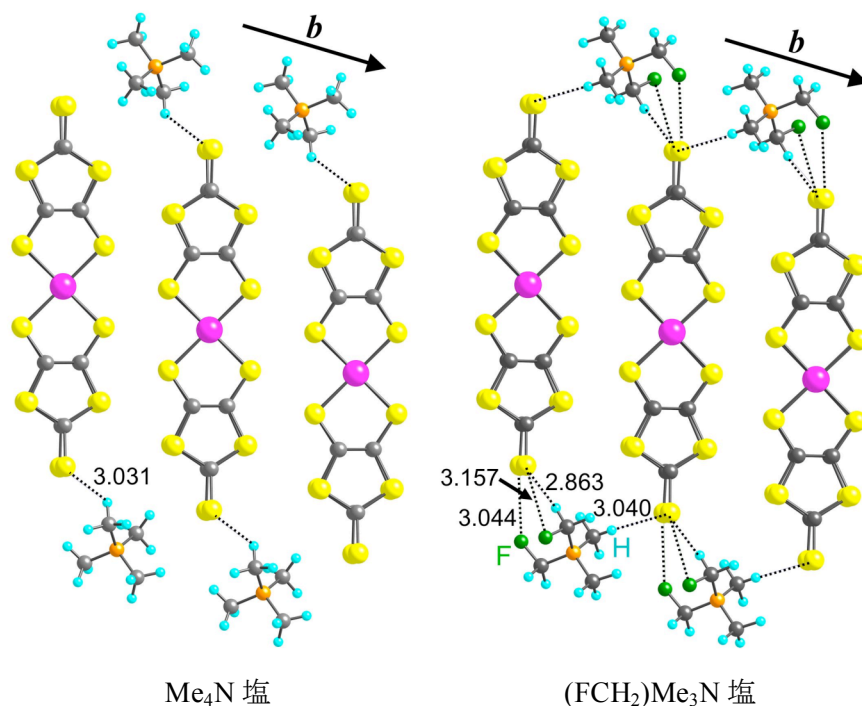
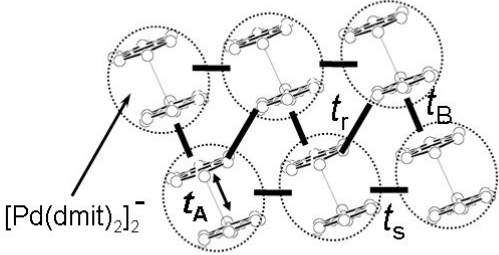


図3 β -Pd(dmit)₂ 塩におけるカチオンと二量体[Pd(dmit)₂]₂⁻との相互作用

表 2 β -Pd(dmit)₂ 塩の二量体間遷移積分 (meV)



Cation	t_A	t_B	t_s	t_r
Me ₄ N	428	25.0	31.4	23.7
(FCH ₂)Me ₃ N	429	28.2	32.9	23.7

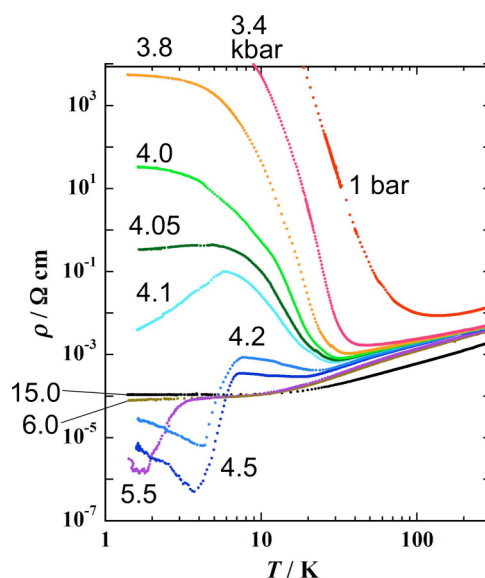


図 4 (FCH₂)Me₃N 塩の圧力下電気抵抗

カチオンは 2 回対称軸の上にある。2 回対称を持っていない (FCH₂)Me₃N カチオンは、2 とおりの配向が 50% の占有率で存在する乱れた構造をとっている。図 2 は各カチオンの構造を示しているが、(FCH₂)Me₃N カチオンでは分子内で短い H⋯F 距離 (2.473 Å) が見られ、アルキル基のコンフォメーションが Me₄N カチオンと大きく異なっている。さらに、(FCH₂)Me₃N カチオンと Pd(dmit)₂ アニオン末端のチオケトンとの間には、ファンデルワールス距離以下の短い S⋯F および S⋯H 距離が見られる (図 3)。

表 2 に β -(FCH₂)Me₃N 塩の二量体間の遷移積分を Me₄N 塩と比較している。(FCH₂)Me₃N 塩の三角格子は、もはや二等辺三角形で近似することが難しく、不等辺三角形となっている。**b** 軸が短くなったことを反映して、この方向の遷移積分 t_s (最も大きくバンド幅に最も影響する遷移積分) が大きくなっている。同時に、2 番目に大きい t_b も増大している。これは、Pd(dmit)₂ 分子の湾曲の度合いが変化していることに対応していると考えられる。

(FCH₂)Me₃N 塩の常圧の電気抵抗は、高温では金属的で、低温で緩やかに絶縁化する。磁化率は、高温域では温度依存性がほとんど無いパウリ常磁性的振る舞いを、さらに 16K で反強磁性転移を示す。圧力印加により、金属領域が広がり、4.2 kbar, 7.4 K で超伝導を示す (図 4)。一方、Me₄N 塩は、常圧では全温度領域において絶縁体で、6.5 kbar, 6.2 K で超伝導を示す。つまり、(FCH₂)Me₃N 塩は、Me₄N 塩よりも金属および超伝導状態が現れやすい。Me₄N 塩について 1 軸性ひずみ効果 ($P // a, b, c$) を検討したところ、**b** 軸方向のひずみをかけた時のみ金属および超伝導状態が現れた。

以上の結果は、Me₄N 塩のカチオンにフッ素を導入したことにより、**b** 軸方向に異方的化学圧力がかかった状態になっていることを示唆している。この現象は、他の dmit 塩でも見られ、このようなフッ素置換による異方的化学圧力効果の機構解明は、分子性固体における物性制御の観点から極めて興味深い。

本研究は、野村光城、田嶋陽子、崔亨波、山本浩史、山下智史、大島勇吾 (理研)、田村雅史 (東京理大)、清水康弘 (名大)、久保和也 (北大)、石井康之 (東京医科大)、高橋利宏 (学習院大) の各氏との共同研究である。