

分子性有機導体における格子励起の過減衰 ——柔らかい分子格子とパイ電子自由度の協奏

松浦直人 〈総合科学研究機構中性子科学センター m_matsuura@cross.or.jp〉

中 惇 〈東京電機大学 m-naka@mail.dendai.ac.jp〉

佐々木孝彦 〈東北大学金属材料研究所 takahiko.sasaki.d3@tohoku.ac.jp〉

分子性結晶は多様で修飾可能な分子を構成要素として持ち、原子を基本的な要素とする無機化合物と比べて物質設計の自由度が高い物質群である。通常、有機分子は閉殻構造をとるため絶縁体となるが、キャリアをドーピングして電気伝導性を持たせた分子性有機導体は、軽量で柔軟な電子材料としても注目されている。また、分子性有機導体は、超伝導から電子強誘電性、絶縁体-金属転移まで様々な電子状態を示すが、これらは分子性結晶の「柔らかさ」と密接な関係がある。

中性子非弾性散乱は、「柔らかな」格子を調べることができるプローブで、格子と絡んだ物性の研究に用いられてきた。しかし、従来の中性子分光器では数gオーダーの大きな単結晶が必要であり、大きな結晶を得にくい分子性有機導体の中性子非弾性散乱実験には高い障壁となっていた。

近年の中性子集光技術の向上により、試料位置での中性子フラックスが増大し、この障壁が下げられている。我々は、このような背景のもと、興味深い電子物性を示す2つの分子性有機導体のフォノンの研究を行った。1つは量子スピン液体候補物質の κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ (κ -CN)ともう1つは、パイ電子の偏りによる電子誘電性を示す κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl (κ -Cl)である。どちらも、2つのBEDT-TTF分子で1つのパイ電子を共有して**BEDT-TTF分子二量体(ダイマー)**を組み、パイ電子間の電子相関により絶縁体化するモット絶縁体として、盛んに研究されてきた物質である。

実験では、 κ -CN、 κ -Cl、それぞれ僅か合計26 mg、10 mgの重水素化した単結晶を

用い、明瞭なフォノンシグナルを得ることに成功した。

その結果、 κ -CNでは6 Kで種々の物性で異常が現れるが、これよりも高温においてBEDT-TTFダイマー由来の光学活性なフォノンモードに過剰な**減衰(過減衰)**が生じることを見出した。BEDT-TTFダイマー内の電荷の偏りを考慮した理論モデルとの比較により、6 K以下ではBEDT-TTF分子が四量体を組むスピン-重項状態が形成されることが示唆された。

また、 κ -Clでは、パイ電子の電荷・スピン自由度の秩序化に伴い、ある特定のフォノンモードのみがフォノン線幅に顕著な温度変化を示すことを見出した。BEDT-TTF分子の積層構造を考慮すると、 κ -Clで見出された特性モードもBEDT-TTF分子ダイマー由来の光学活性なフォノンモードと推測される。上記の理論モデルとの比較からは、 κ -Clの低温での基底状態は電荷が偏っていない反強磁性相であることが示唆された。

これらの結果は、BEDT-TTFダイマー内のパイ電子の電荷自由度やスピン自由度と格子との結合を示唆するものである。また、この柔らかな格子との結合を通じて、パイ電子の揺らぎや秩序状態の情報にフォノンを通じてアクセスすることができることが明らかになった。

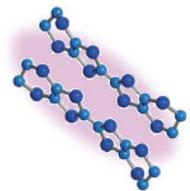
今回、10 mg程度の微量な分子性有機導体の単結晶からパイ電子の電荷やスピンと結合した格子励起が中性子散乱により観測されたことで、今後、格子と協調した分子性有機導体の物性研究が更に加速されることが期待される。

用語解説

パイ電子：

平面分子の分子面に垂直方向に広がった反対称なp軌道にある電子。分子上を非局在的に動きまわり分子を安定させている。

BEDT-TTF分子二量体(ダイマー)：



BEDT-TTF分子二量体(ダイマー)の模式図。 κ -(BEDT-TTF)₂Xでは、2つのBEDT-TTF分子(BEDT-TTFはbis-(ethyleneedithio)tetrahydrofulvalene C₈S₈[(CH₂)₂]₂の略称)が対になったダイマーが并桁状に並び三角格子構造をとっている。

フォノンの減衰：

フォノンは、格子欠陥やフォノン同士による散乱、フォノンモード、他の自由度との結合により減衰する。フォノンのエネルギー幅の逆数はフォノンの寿命に相当し、減衰するとフォノンのエネルギー幅は広がる。