有機超伝導体と量子スピン液体の開発

齋藤軍治[*1]　平松孝章[*2]
吉田幸大[*2]　大塚晃弘[*3]
前里光彦[*4]　清水康弘[*5]
伊東裕[*6]　岸田英夫[*6]

[*1]齋藤軍治　客員フェロー

Development of Organic Superconductors and Quantum Spin Liquids

Gunzi SAITO[*1, *2], Takaaki HIRAMATSU[*2], Yukihiro YOSHIDA[*2], Akihiro OTSUKA[*3], Mitsuhiko MAESATO[*4], Yasuhiro SHIMIZU[*5], Hiroshi ITO[*6] and Hideo KISHIDA[*6]

The spin entangled quantum state — specifically, a quantum spin liquid (QSL) — that originates from the geometrical spin frustration in a triangular magnetic lattice was proposed theoretically in 1973. In 2003, a QSL candidate, κ-$(ET)_2Cu_2(CN)_3$, was manifested in a two-dimensional dimer-type Mott insulator with a triangular spin lattice, where ET is bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene. In the family of ET conductors κ-$(ET)_2X$ (X＝anion), ET dimer has a spin unit (S＝1/2) and forms a triangular spin lattice which exerts strong spin frustration. We newly developed a QSL candidate (X＝$Ag_2(CN)_3$), a QSL candidate which showed a transition into a valence-bond-solid state at low temperatures (X＝$B(CN)_4$), an antiferromagnet (X＝CF_3SO_3), and a superconductor (X＝Ag(CN)[$N(CN)_2$]). Here, we describe the comprehensive aspects of κ-$(ET)_2X$: crystal and electronic structures, physical properties, and design of the QSL candidates neighboring the metal and superconducting states.

1．量子スピン液体の探索

反強磁性（AF）相互作用の2個のスピンを，図1aの正三角形の2つの頂点に置くと3つ目のスピンは上下どちらの方向にも秩序化できず，極めて大きなスピン間フラストレーションを持つ．正三角形イジングスピン格子は絶対零度まで凍結することなく，また三次元的長距離秩序を持たず，系は残留エントロピーを持つ縮退状態にある．[1] この状態を量子スピン液体（quantum spin liquid：QSL）という．この相の予測は1973年P.W.アンダーソン（ヴァン・ヴレック，モットと共に1977年ノーベル物理学賞）によりresonating valence bond（RVB）を用いてなされ，[2] それ以降，理論が先行する形でモデル物質の開発が進行した．QSLの基底状態はRVB状態であり，後に，高温酸化物超伝導体の超伝導機構のモデルとして提唱され，多くの研究者の興味を惹き付けた．

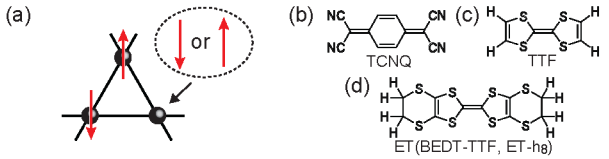

図1．（a）スピン正三角格子での反強磁性的相互作用スピンの配列．（b）TCNQ，（c）TTF，（d）ET（BEDT-TTF, ET-h_8）．

物質設計として，①スピン格子が正三角形であり，②スピン間距離が適度に短くフラストレーションが大きいことが不可欠である．スピン間距離が非常に長い正三角形スピン格子では個々のスピンは孤立キュリースピンとして存在する．スピン間距離が短くなると，スピン間でのフラストレーションが大きなQSL状態，またはフラストレーションを避けた120°度構造の反強磁性秩序スピン配置状態（120°スパイラル，8節参照）となり，更に短いスピン間距離での正三角形スピン格子では，スピン間交換相互作用Jがスピン間のトランスファー積分tの関数（式1）であり，バンドを形成し遍歴電子と成る．これはスピン間距離制御による孤立キュリースピン，QSL，120°スパイラル配置，遍歴電子の競合を示す．

2016年2月18日　受理
[*1]豊田理化学研究所客員フェロー
名城大学教授
京都大学名誉教授，理学博士
専門分野：材料科学，有機物性化学，有機機能性材料の開発研究
[*2]名城大学農学部
[*3]京都大学低温物質科学研究センター
[*4]京都大学理学研究科
[*5]名古屋大学理学研究科
[*6]名古屋大学工学研究科

$$J \propto 4t^2/U \qquad (1)$$

（U：オンサイトクーロン反発エネルギー，$J>0$で強磁性的相互作用，$J<0$で反強磁性的相互作用）

スピン格子が正三角形から幾何学的にずれると，ずれの程度を反映した温度でネール的なスピン整列が可能となる．従って，遍歴電子（金属，超伝導）と局在電子（孤立キュリー，Mott絶縁体，スパイラル，QSL，ネール）が複雑に絡み合った電子相の獲得が可能となる．“フラストレーションが大きい系は，絶対零度までスピン秩序化相を持たないQSLとなるか”という課題は，固体科学の未だ理論的解決を見ない大きな問題として，数多くの理論的研究が行われた．しかし，理想的な物質の獲得には，ダイマー型Mott絶縁体κ-$(ET)_2Cu_2(CN)_3$のQSL相の発見（2003年）まで30年を要した.[3] この発見を契機に他の研究グループより$ZnCu_3(OH)_6Cl_2$（カゴメ格子，$|\Theta_{CW}|=314$ K, $|J|/\kappa_B=170$ K），[4] $Na_4Ir_3O_8$（ハイパーカゴメ格子，$|\Theta_{CW}|=650$ K）[5]を含む無機7種，有機2種{$EtMe_3Sb[Pd(dmit)_2]$（三角格子，$|\Theta_{CW}|=325\sim375$ K，$|J|/\kappa_B=220\sim250$ K），[6] H_3(Cat-EDT-TTF)$_2$（三角格子，$|\Theta_{CW}|=120\sim150$ K，$|J|/\kappa_B=80\sim100$ K）[7]}が開発され，また，我々のグループでは上記$Cu_2(CN)_3$錯体の他，2種を開発した．キュリー・ワイス温度Θ_{CW}はAF相互作用の強さを表し，QSL状態への到達のし易さの目安になる．

$$\Theta_{CW} = 2zS(S+1)J/3\kappa_B \qquad (2)$$

（z：最近接スピンサイト数，S：スピン量子数，J：スピン間交換相互作用，κ_B：ボルツマン定数）

上記物質中，超伝導に隣接するQSL相はET系でのみ観測されている．QSL相は非常に低温（約$|J|/10^3$ K）までのスピン状態の観測が必要で，より低温でスピン秩序化が起こるかも知れず，上記QSL物質は正規にはQSL候補と言われる（ゼロKでの測定は実質的に不可能であり，これらの物質は永久的に候補物質であり続けよう）．本文では，“候補”を省略し，有機導体の展開から，電子の局在と遍歴の絡み合いの様子，QSLの設計と探索を解説する．

2．有機導体・超伝導体の発展

1950年代，日本人化学者により有機半導体・導体が開発され，“有機物は絶縁体”との考えは一変した.[8] 1960年代には，DuPont社を始めとする民間研究機関が参入し，有機電子材料の視点で開発が進められ，電子を強く引き付けるアクセプター分子TCNQ（図1b）を用いた多くのTCNQ導電体が開発された.[9] 現在，TCNQは有機コンデンサーに用いられている．1970年代初頭，電子を強く押し出すドナー分子TTF（図1c）とTCNQとの間の電荷移動（CT）錯体TTF・TCNQが開発された.[10] これが，金属的挙動を示す最初の有機物で，電子は結晶中を一方向に流れ（一次元金属），59 Kに金属—絶縁体（M-I）転移を持つ．1970年代に，金属的挙動を示す多くの錯体が開発され，それらの構造・物性を基に，有機導体開発の設計指針は①～③にまとめられた．①キャリアとなるラジカル電子を持ち，②それが移動可能な伝導パス（一般に分子間π電子重なり）が必要である．更に，有機系は強相関系であり，バンド幅WとUの制御が鍵となり，等間隔に1電子が配置した系（電荷移動量が1の系）はMott絶縁体となるので，③キャリアの遍歴性を，電荷移動量を1より小さくした部分CT状態で得る．

有機超伝導体は上記の金属的錯体の発展系である．その設計指針は，“低次元金属が必然的に遭遇する電子—格子相互作用によるM-I転移（パイエルス転移）を抑制する”ことで，結晶の電子次元性を二～三次元とする分子が開発対象となる．TTF分子の硫黄をSeに換え，HをCH_3基にしたTMTSF分子は擬1次元フェルミ面の導電体を与え，初の有機超伝導体$(TMTSF)_2PF_6$が誕生した（1980年）.[11] 我々は，TTF分子の外縁をさらにS原子で修飾したET分子（図1d）が二次元導体の母体になることを実証し（1982年），超伝導転移温度（T_c）が10 K級のET超伝導体κ-$(ET)_2Cu(NCS)_2$を開発した（1988年，$T_c=10.4$ K）.[12] 図2aに，その結晶構造と図2bに抵抗の温度依存性（曲線**n**）を示す．化学修飾及び加圧を高次元化の手段として，これまで約210種の有機超伝導体が開発されている．24種のTTF系ドナーを用いたCT型超伝導体は約150種あり，最高T_cは常圧下で12.3 K，加圧下で13.4 K（8.2 GPa）である．C_{60}分子の三重縮退t_{1u}対称LUMOを用いた三次元CT錯体が1991年に出現し（18 K），現在38 K（加圧ca. 0.7 GPa）に上昇している.[13]

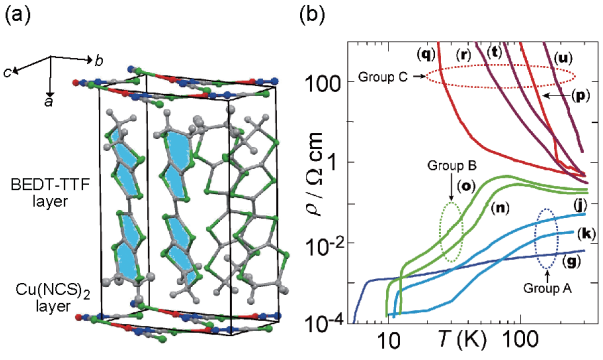

図2．（a）κ-$(ET)_2Cu(NCS)_2$の結晶構造
（b）幾つかのκ-$(ET)_2X$の抵抗温度変化
Group A：X=Ag(CN)[N(CN)$_2$](**g**),Cu(CN)[N(CN)$_2$](**j**)，Ag(CN)$_2$・H_2O(**k**)；Group B：X=Cu(NCS)$_2$(**n**)，Cu[N(CN)$_2$]Br(**o**)；Group C：X=CF_3SO_3(**p**)，Cu[N(CN)$_2$]Cl(**q**),$Cu_2(CN)_3$(**r**)，$Ag_2(CN)_3$(**t**)，$B(CN)_4$(**u**)．

3．2次元超伝導体κ-(ET)$_2$X，遍歴と局在の境界

錯体(ET)$_2$X（Xは1価陰イオン）のET分子は+0.5価の部分CT状態にある．κ-(ET)$_2$Cu(NCS)$_2$の結晶中，ET$^{0.5+}$分子の二量体（1スピンに相当，図2a青色）が互いに直交した（これをκ–型積層様式という）二次元金属層と，ポリマー化した陰イオン絶縁層が交互に積層する．二量体間の相互作用の大きさに基づくバンド幅Wと二量体のクーロン反発エネルギーUの大きさの比により，電子の遍歴性が決定される．有機π電子の重なりでのバンド幅Wは狭い（約0.5 eV）．一方，孤立分子のUは極めて大きい（約5eV）ので，これを様々な工夫により小さくし，電子の遍歴性（U/W<1）を獲得する．ET二量体を単位とする錯体では二量体形成エネルギーがUで近似でき，ほぼW程度の値になる．常温常圧下での(ET)$_2$X錯体は，一～二次元の金属，Mott絶縁体，パイエルス絶縁体，電荷秩序絶縁体，磁性体など様々で，約80種の超伝導体が開発されている．[14] 表1（脚注に幾つかの錯体の表記アルファベットを示す）及び電気比抵抗の温度依存性（図2b）に示すように，κ-(ET)$_2$Xは金属→超伝導を示すAグループ，半導体→金属→超伝導のBグループ，半導体（Mott絶縁体）のCグループの3種に大別される．表1のt, t', W, Uは結晶構造に基づき拡張ヒュッケル法で求めた値であり，錯体の室温におけるU/Wの大きさの順に各グループ内で並べる．図2bの伝導挙動は主に電子相関の値U/Wを反映し，U/Wの増加につれA→B→Cグループに変化する．しかし，錯体X=Cu(NCS)$_2$やCF_3SO_3の室温のU/W値は小さく，低温におけるU/Wの値と伝導挙動との対応を検討した．

図3aは，低温での結晶構造より得たU/Wの温度変化である（他研究グループの結晶解析結果を用いてデータを補強している．また，金属—電荷分離絶縁体錯体（**a**, **b**），金属—超伝導錯体（**d**, **e**），金属—絶縁体—加圧超伝導錯体（**m**）を含む）．これらを含め遍歴性の高い錯体は青～緑色，局在系Mott錯体は茶（基底状態はAF）～赤（基底状態はQSL, VBS）で示す．室温において金属挙動を示す錯体はU/W=0.89以下に位置する．局在電子系はU/W≥0.85に位置し，U/W=0.87～0.89の領域は局在と遍歴の混合領域にある．特に，錯体X=Cu[N(CN)$_2$]BrのET h_8–体（図1d）結晶は，図2bの曲線**o**のBグループに属すが，重水素置換したETでの錯体はCグループの挙動を示し，この錯体が境界領域にあることを示す．これらの事実を基に，例外を含むものの，室温での電子の局在と遍歴のMott境界はU/W=0.89と決定できる．

U/Wの温度変化は錯体によって様々である．錯体**n**や**q**は室温から100 KまでAグループと変わらないU/Wを持つが，低温でU/Wは急増し，電子相関の強い系であることを示す．QSL及びVBS錯体**r**, **t**, **u**は温度低下に伴い電子相関が急増する．これらのMott絶縁体**r**, **t**, **u**は全て低温におけるAF錯体**q**のU/W（15 Kで0.944）より大きなU/Wを持つことから，遍歴—局在のMott境界は低温でU/W=0.94とした．AF錯体**p**は複雑な挙動を示す．室温における電子相関は小さいが半導体である．温度低下にともないU/Wは大きく増加する．230 K，190 Kで構造相転移を示し，190 Kより低温では冷却速度に依存した結晶構造，物性を示す．図2b中の電気抵抗は徐冷での結果である．徐冷により190 K以下で6倍周期構造が出現するため，結晶構造解析は急冷試料でのみ可能である．図3a中の200 K以下のU/W値（**p1**, **p2**）は，急冷下での2種のET伝導層（Layer 1，Layer 2）のデータで

表1．κ-(ET)$_2$Xの物性パラメータ（U/W，t'/tは室温データ，U/tは100 Kでの値）

グループ	X	錯体記号	T_c / K	U/W	t'/t	U/t	基底状態
A	I_3	**c**	3.6	0.80	0.58	6.49	超伝導
	Ag(CN)[N(CN)$_2$]	**g**	6.6	0.84	0.63	7.08	超伝導
	Cu(CN)[N(CN)$_2$]	**j**	11.2	0.87	0.69	7.30	超伝導
B	Cu(NCS)$_2$	**n**	10.4	0.84	0.88	7.79	超伝導
	Cu[N(CN)$_2$]Br	**o**	11.6	0.89	0.67	7.26	超伝導
C	CF_3SO_3	**p**	4.8*	0.85	1.79	9.01 11.4	AF
	Cu[N(CN)$_2$]Cl	**q**	12.8*	0.89	0.72	7.43	AF
	Cu$_2$(CN)$_3$	**r**	3.9*	0.93	1.09	9.12	QSL
	Ag$_2$(CN)$_3$	**t**	5.2*	1.04	0.97	9.68	QSL
	B(CN)$_4$	**u**		1.11	1.42	13.3	VBS

*加圧下でのT_c．陰イオンの後ろのアルファベットは錯体の記号で，図2b, 3, 4c, 6b, 8中の記号に対応．QSL：量子スピン液体，AF：反強磁性体，VBS：Valence-bond-solid．本文に現れる表1以外の錯体は**a**：κ-(ET)$_2$Hg[(SCN)$_2$Cl]，**b**：κ-(ET)$_2$Hg[(SCN)$_2$Br]，**d**：κ-(ET)$_2$Cu(CF$_3$)$_4$(TCE)，**e**：κ-(ET)$_2$Ag(CF$_3$)$_4$(TCE)，**f**：β-(ET)$_2$IBr$_2$，**h**：β-(ET)$_2$I$_3$，**i**：β-(ET)$_2$AuI$_2$，**m**：κ-(ET)$_2$Cu[N(CN)$_2$]I，**s**：κ-(ET)$_2$[Ag$_{1.14}$Cu$_{0.86}$(CN)$_3$]，**v**：ET・TCNQ（triclinic phase），**w**：β'-(ET)$_2$BrICl，**x**：β'-(ET)$_2$ICl$_2$，**y**：β'-(ET)$_2$AuCl$_2$．錯体**p**：文献15，錯体**t**：文献16，錯体**u**：文献17.

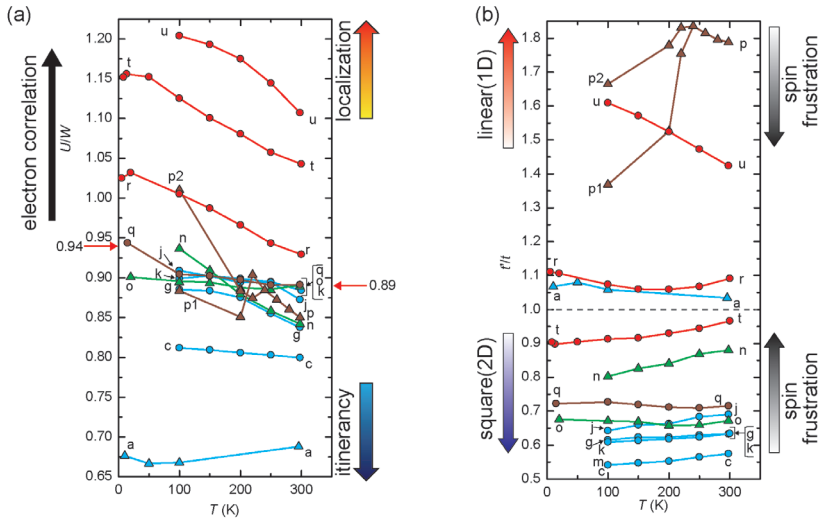

図3. κ-$(ET)_2X$のU/W（a）とt'/t（b）の温度変化．図中のアルファベットは表1及び脚注を参照．
錯体**a**, **e**のデータ及びt以外の100 Kより下のデータは報告された結晶構造より算出．
青色系：室温で金属，緑色系：ファジーな金属―常圧超伝導体（fuzzy metal-SC），茶，赤：Mott 絶縁体（茶：反強磁性体（AF Mott），赤：量子スピン液体（QSL VBS Mott））．

ある．両層ともに電子相関の増加を示し，100 KでLayer 1（**p1**）のU/Wは遍歴領域にあり，Layer 2（**p2**）のU/Wは局在領域に侵入する．但し，輸送現象（抵抗異方性など）で両層の区別はついていない．

4. 三角スピン格子異方性t'/tと量子スピン液体相

QSL相の領域を明確にするため，t'/tの温度変化を求めた（図3b）．二等辺三角スピン格子の$t'/t<0.9$の弱スピンフラストレーション領域に，常温金属の他Mott絶縁体**q**が位置する．錯体**q**はスピンフラストレーションが弱いため低温でAFとなる．$t'/t \simeq 1$が強スピンフラストレーションの領域である．錯体**a**は小さなUに起因する遍歴性を持ち，且つ，スピンフラストレーションの強い特異な金属である．$t'/t \geq 0.9$の領域にQSL相を持つ錯体**r**, **t**, **u**及び，AF錯体**p**が位置する．**u**の開発により，大きなt'/t(≤1.70）においてもQSL相が安定に存在することが明確になった．但し，**u**のt'/tは1に比べ大きく，フラストレーションは低温で弱くなり，スピン秩序化状態（VBS）となる．錯体**p**のLayer1（**p1**）のt'/tは低温で急減する．バンドパラメータだけを見ると，あたかも錯体**a**のようなスピンフラストレーションの大きい遍歴性層に接近し，他方，**p2**は**p1**に比べスピンフラストレーションは弱くスピン秩序化を起こし易く思われる．図3b及び分光実験の結果を踏まえ，κ-$(ET)_2X$のQSL相の存在領域は$0.89 \leq t'/t \leq 1.70$である．

詳述する紙面はないが，t'/tの温度変化は三角スピン格子が配置する結晶格子の熱収縮に依存する．従って，嵩高い孤立陰イオンの錯体**p**, **u**以外の温度変化は“二次元ET＋ポリマー陰イオン面”の等方的熱変化に対応しており，温度変化は小さい．それに比べ，嵩高い孤立陰イオンの錯体**p**, **u**のt'/t温度変化は極めて大きい．一方，U/Wの温度変化は7節で記述するET 2量体幾何構造の温度変化に大きく依存する．図3a中で大きな増加（室温～100 Kで8～19%）を示すのは嵩高い孤立陰イオンの錯体**u**, **p2**，ポリマー陰イオン錯体**n**, **r**, **t**があり，それらの起因を探り物質設計を導出するのは今後の課題である．

5．Mott絶縁相NMR，磁化率

Mott絶縁体の確認は，①等間隔に位置したスピン種（結晶構造解析），②電子相関が強くスピンは局在（電気伝導性・磁性解析），③電子相関以外の絶縁性の起因，例えば，電荷が不均一（電荷分離状態；ラマン測定など）の検討，などにより行う．さらにQSL相の確認は固体NMR測定（線形，半値幅，緩和時間T_1）により実証する．上記Cグループ錯体は全て半導体であり，スピンサイト（ET二量体）が等周期に配列し，磁気的にフラストレーションの大きいMott絶縁体系である．ここでは^{1}H NMR測定での結論を記す．錯体**q**は27 K以下で大きく線形が分裂する．緩和率T_1^{-1}（図4）は180～40 K領域に温度依存性の小さい量子臨界現象が見られ，それ以下で見られる発散的な増加はAF秩序化の確証である（ネール温度T_N=27 K）．CF_3SO_3錯体**p**の緩和率T_1^{-1}は120～10 Kで量子臨界現象を経て，2.5 Kで発散的ピークを示し，基底状態はAF（T_N=2.5 K）である．他の3錯体（**r**, **t**, **u**）の線形，半値幅は極低温まで変化を示さない．T_1^{-1}は広範囲の温度で量子臨界挙動（図4b）があり，錯体**r**, **t**は1 K近傍に幅広い山を示す．この山の起因は解明されていない．錯体**u**のT_1^{-1}は6 K以下で急減する．半値幅は錯体**r**(≥0.03 Kで0.049～0.050

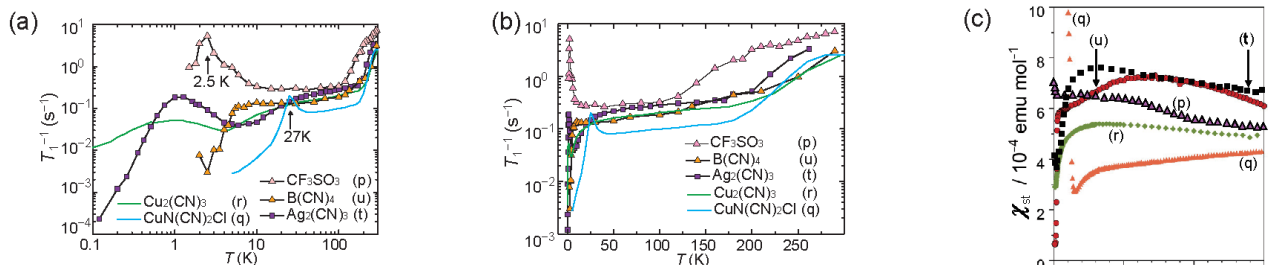

図4．κ-$(ET)_2X$（X=Cu[N$(CN)_2$]Cl(**p**)，$Ag_2(CN)_3$(**t**)，$Cu_2(CN)_3$(**r**)，$B(CN)_4$(**u**)，CF_3SO_3(**p**)）の ^{1}H NMR T_1^{-1} の温度変化：
（a）log Tプロット，1 K近傍の膨らみの理由は未解決である．
（b）linear T plot．温度非依存量子臨界挙動（**p**：10～120 K，**q**：40～180 K，**r**：30～200 K，**t**：30～200 K，**u**：6～135 K）を示す．
（c）錯体κ-$(ET)_2X$のSQUIDによる静磁化率温度変化（多結晶）．

MHz），**t**（≥0.12 Kで0.048 MHz），**u**（≥1.5 Kで0.052 MHz）と一定で，スピンの秩序化はない．これらのデータは**r**, **t**, **u**錯体が低温でQSL状態にある強い証拠である．以上，スピンフラストレーションの強いMott絶縁体κ-$(ET)_2X$は，スピンが秩序化する直上の広範囲の温度領域に亘りNMR T_1^{-1}が温度非依存の特徴的な量子臨界的挙動を示す（図4b，金属ではT_1T=一定のKorringa則）．

SQUIDによる静磁化率χ_{st}を図4cに示す．錯体**q**は27 K以下のスピンキャント弱強磁性相の出現によりχ_{st}が発散する．錯体**t**, **r**では共に低温で磁化率が増加したのち50 K近傍にこぶを持った後減少するが，QSLの特徴としてゼロKでも磁化率が残る．錯体**u**は150 K近傍にピークを示した後漸減し，5 K以下で磁化率ゼロに向かって急減する．これは錯体**u**が5 Kで相転移QSL→VBSを起こし，基底状態はspin-singletにあることを示す．錯体**p**は160～180 K以下でフラストレーション系特有の膨らみを示した後，χ_{st}は増加する．基底状態はAFであるから，低温でのχ_{st}増加は，錯体**q**と同様なスピンキャント弱強磁性相によるのか，またはキュリー不純物成分によるのか結着がついていない．温度変化を理論式にfitさせJを算出した．錯体**t**, **r**, **p**ではS=1/2 Heisenberg三角スピン格子AFモデル［7/7］Pade近似[18]を高温側でフィットし，$|J|/\kappa_B$=250 K, 175 K, 230 Kを得た．錯体**u**はS=1/2 Heisenberg異方的三角スピン格子AFモデル[19]を用い$|J|/\kappa_B$=118 K，$|J'|/\kappa_B$=236 Kを得た．この値の比J'/J=2.0は表1のバンド計算での結果と良い一致を示す（$|t'/t|^2$=2.02）．

6．結晶構造，鍵—鍵穴，*U* & *t'/t*の分子化学的制御法

図5aに錯体**t**のb軸方向から見た結晶構造を示す．$Ag_2(CN)_3$はAg^{1+}にCN基が平面三配位しポリマーを形成する（図5e）．**a**, **b**以外のポリマー陰イオンの錯体及び孤立陰イオンI_3の錯体(**c**)は，図5aのような平坦なET二次元伝導層を持つ．ET分子の長軸方向からの分子積層様式図5bでは，ETの2量体（図5b中の楕円）が直交し均一配列をなす．1個のスピンが存在するET二量体を黒丸で表すと，図5cに示す三角形のスピン幾何構造となる．このように，κ-$(ET)_2X$は全てが三角スピン格子を形成し，その三角形の幾何形状は二量体間の相互作用の大きさの比t'/tで表せる．表1に示すように，t'/tは0.58～1.79の二等辺三角形スピン格子で，t'/t～1に近いほど幾何的スピンフラストレーションが大きくスピン秩序化は困難になり，それから外れるほどフラストレーションは緩和され秩序化し易い．分子間相互作用を用いると，$t'=|t_{b2}|/2$，$t=(|t_p|+|t_q|)/2$である．従って，陰イオン種を変化させ個々の分子間相互作用を制御することで，スピン三角格子形状が制御可能となる．図5bのET分子配列様式は，陰イオンが形成する穴（鍵穴）の周期

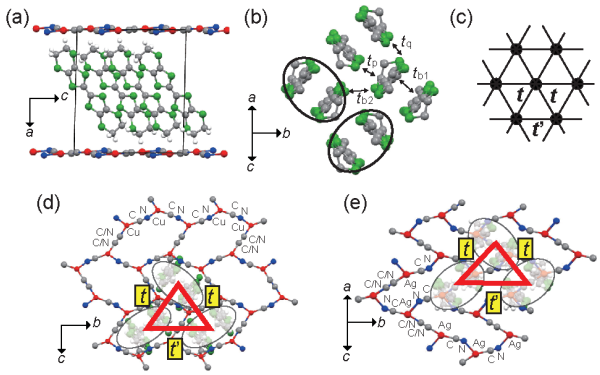

図5．（a）100 Kでのκ-$(ET)_2Ag_2(CN)_3$結晶構造，平坦な二次元ET伝導層と薄い平坦な二次元ポリマー絶縁層を示す．
（b）ET分子長軸方向から見た分子積層の様子．分子間相互作用t_{b1}, t_{b2}, t_p, t_q．楕円で示すET二量体が1個の電子スピンを持つ．
（c）ET二量体を黒丸で示したスピン幾何構造（平行二量体間の相互作用t'，直交二量体間相互作用t）．
（d）κ-$(ET)_2Cu_2(CN)_3$
（e）κ-$(ET)_2Ag_2(CN)_3$の100 Kでの結晶構造．
楕円に囲まれるET二量体は陰イオンの構築する鍵穴の上下（d）か，穴の縁の上下（e）に位置する．**b**軸方向に延びる一次元ジグザグ鎖(–M–CN–M–CN–又は –M–NC–M–NC–）を配向無秩序のCN^{1-}（C/Nで示す）基が連結し，（d）M=Cuでは六角形の，（e）M=Agでは長方形の鍵穴を構築する．

パターンとET二量体（鍵）の鍵—鍵穴の関係で定まる．図5d, eは，錯体**r**, **t**の鍵—鍵穴の関係で，二量体を囲む楕円の中心を結ぶ三角形がスピン格子形状を決定する．

上記の“平坦陰イオン層＋平坦二次元ET伝導層”と異なり，嵩高い孤立陰イオンの錯体（**p**, **u**）と嵩高いポリマー陰イオンの錯体（**a**, **b**）は，非平坦なET伝導層を持つ．図6aに錯体X＝CF_3SO_3（**p**）のET層の波打つ様子を示す．これらの陰イオンは嵩張った分厚い分子または部位を持ち，その嵩張りに同期してET分子がずれるため，ET分子の長軸の先端が波状となる．ET層の波打ちは，バンドパラメータU，W，t'/tに大きな影響を与える．図6bは100 KでのWと単位胞中で陰イオン層の占める面積の関係で，平坦ET層の錯体（Group 2）と波打ちET層の錯体（Group 1）に明確に分割される．Group 1の錯体は，小さな陰イオン層面積と小さなWを持つ．特に錯体**p**の低温構造Layer 1は小さなWを持つ．また，$B(CN)_4$錯体**u**のWも小さい．Wが小さくなる起因は，陰イオンがET分子を上下にずらし，ET分子間のトランスファー積分（図5b, 5c）を減少させることであり，Wの減少はMott絶縁体領域への接近を示す．図6cに示す錯体**t**の隣接直交する2個のET二量体（ET分子A, Bの二量体と，C, Dの二量体）を用いて，U, t'/tの分子化学的制御法を解説する．

①Uの制御因子：ET AとET BのET間相互作用t_{b1}（図5b, 6c），つまりET二量体の重なり様式が$U(=2|t_{b1}|)$を決める．ET分子の長軸方向のずれ，短軸方向のずれ，二量体面間距離の大きさが増加すると，二量体形成エネルギーUが減少する．錯体**a**, **b**は面間距離が大きく，且つ長軸方向へのずれが大きく，極めて小さいUを持つ．錯体**p**のLayer 1は，短軸方向へのずれが大きくUが小さい．一方，Layer 2は，他錯体と類似の重なり様式で**p1**に比べ大きなUを持つ．

②t', t, t'/tの制御因子：t'/t値を制御するのは，二量体内ET分子の上下のずれと，それに伴う隣接二量体ET分子の相対位置である．ET分子が上下にずれ，t_p（ET BとET C間相互作用）とt_q（ET AとET C間相互作用）が変化し，$t=(|t_p|+|t_q|)/2$が増減する．錯体**p**, **u**は大きなt'/tを持つ（1.424～1.778＞他錯体0.575～1.034）．この結果は，小さなt_pによるtの減少と，t_{b2}が少し増加した効果による．

以上，嵩高い孤立陰イオンを用いると，波打ET層が構築され，ET分子のずれによりET二量体のUは減少し，大きなt'/tのスピン三角格子が得られるというストーリーが展開できる．κ-型錯体の電子状態は二次元であるが，三角スピン格子の次元性はt'/tの値に大きく依存し，$t'/t=1$の場合二次元正三角，$t'/t \gg 1$で一次元直線形，$t'/t \ll 1$で二次元正方格子へと変化する（図6d）．ダイマー型ET錯体で$t'/t \ll 1$の系は幾つか知られ，典型的なMott絶縁体β'-$(ET)_2X$（X＝BrICl(**w**), ICl_2(**x**), $AuCl_2$(**y**)）は二次元正方スピン格子を持つ（t'/t=0.16～0.17）．他方，κ-$(ET)_2X$で$t'/t \gg 1$の錯体は**p**, **u**が最初の例である．

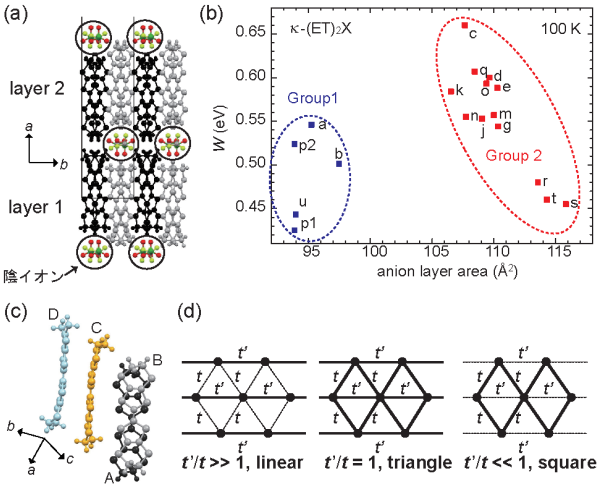

図6．（a）κ-$(ET)_2CF_3SO_3$の結晶構造．ET分子は丸で囲む陰イオンにより上下にずれ（a＝0の黒色ETは上に，灰色ETは下に），波打つET層を形成する．
（b）κ-$(ET)_2X$錯体のバンド幅Wと陰イオン層面積の関係．錯体**a**, **b**以外は100 Kのデータ．
（c）κ-$(ET)_2Ag_2(CN)_3$の2個の隣接二量体のET分子積層様式．
（d）t'/tの大きさとスピン格子の次元性．

7．量子スピン液体相に隣接する遍歴電子相（金属または超伝導相）

図2bに，Cグループの錯体の常圧での抵抗温度依存性を示した．以下に，QSL錯体**r**, **t**の加圧下での抵抗温度依存性，それに基づく温度—圧力（T-P）相図を紹介する．図7a,bに錯体**r**の一軸歪圧での結果を示す．[20] 錯体**r**のQSL相を加圧すると金属相・超伝導相が出現する．一軸歪圧をb軸にかけた結果（図7a）に見られるように，0.1 GPaで金属相・超伝導相が現れる．Mott転移温度（T_{MI}）は加圧とともに高温側に移動し，圧力に対して正の傾きを持つ．一方，T_cは初期加圧領域で増加を示した後に，さらなる加圧で減少する．c軸加圧でT_cの最高は7 Kを超える．全ての方向で，T_cは静水圧における値より高く，3軸で異なる．図7bに10 K以下でのT-P相図を示す．左側がc軸加圧でt'/tは低温における値より減少，右側がb軸加圧でt'/tは増加する．共に加圧とともに，スピンフラストレーションは弱くなり，AF相を経ることなく超伝導体となる．T_cが極大を示した後に減少するのは，圧力の増加によりWが増し，式3に従って状態密度が減少するためであろう．

$$T_c \propto \Theta \exp(-1/gD(\varepsilon_F)),\ D(\varepsilon_F) \propto 1/W \qquad (3)$$

（Θ：デバイ温度，g：電子—格子相互作用ポテンシャル）

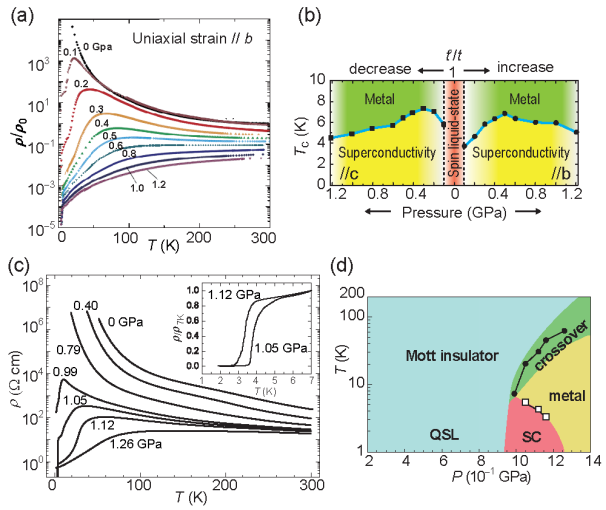

図7. κ-$(ET)_2Cu_2(CN)_3$の一軸歪圧(//b)での抵抗温度変化（a），一軸歪圧(//c，//b)での*T*-*P*相図（b）.[20] κ-$(ET)_2Ag_2(CN)_3$の静水圧での抵抗温度変化（c）と*T*-*P*相図（d）.

一軸歪圧は静水圧実験に比べ，①高いT_cを与え，②初期加圧領域でT_cが上昇し，③異方的な圧力依存性を示し，④より高圧まで超伝導相が存在する．一方で静水圧実験と同様に，⑤QSL相と超伝相の間にAF相は存在しない．

T_{MI}の圧力依存の傾きdT_{MI}/dPは正である．クラシウス・クラペーロンの一次相転移に対する式4は，この傾きが絶縁相と金属相の体積*V*とスピンエントロピー*S*の差であることを示す．

$$dT_{MI}/dP = \Delta V/\Delta S = (V_{in} - V_m)/(S_{in} - S_m) \quad (4)$$

(in：insulator, m：metal)

加圧による絶縁相→金属相の変化は，$V_{in} > V_m$つまり$\Delta V > 0$である．傾きが正であるから，$S_{in} > S_m$で絶縁相の方が大きい．つまり，錯体**r**の絶縁相はスピン秩序化したAF相ではなく，QSL相であることを支持する．図7bを高圧側から眺める．高圧側から$t'/t \to 1$に近づくにつれ$D(\varepsilon_F)$の増加に伴いT_cは上昇する．単純に$D(\varepsilon_F)$の増加のみが効くなら，常圧近傍まで$dT_c/dP < 0$となり，高いT_cが期待できる．dT_c/dPが極大を示す高圧側は，$D(\varepsilon_F)$が支配する通常の超伝導相，低圧側はスピンフラストレーションによりT_cが抑制される領域と区分できよう．

図7c, dに錯体**t**の静水圧での抵抗変化と相図を示す．0.99 GPaでMott転移，1.05 GPaで超伝導体化を示す．錯体**r**に比べ1桁大きな加圧であり，図7dの相図に見られようにQSL相は幅広い圧力領域に存在する．これは，錯体**t**が錯体**r**よりも，遍歴電子相から遠くに位置することを示し，伝導活性化エネルギーの比較［50～88 meV(**t**)>36～43 meV(**r**)］，*U*/*W*の比較［1.04(**t**)>0.93(**r**)］と一致する．錯体**r**と同様にdT_{MI}/dPは正であり，$t'/t \sim 0.9$のQSL相が安定に存在する．オンセットT_cは1.05 GPaで5.2 Kであり，静水圧下でのオンセットT_c=3.9 Kに比べ高い．今後，一軸歪圧実験を予定している．

8．相図，物質探索図

ET二量体を単位とする錯体（κ-, β-, β'-型）のバンドパラメータに基づき錯体の電子状態を分類する相図の作成は新規錯体探索の基本である．理論ではゼロKでのバンドパラメータ*U*/*t*と*t'*/*t*の値を用いてスピンの遍歴・局在・フラストレーションの競合を議論している.[21] 図8aに，実験結果（多くは100 Kの値）を*U*/*t*と*t'*/*t*でプロットし，以下に特徴をまとめる．

①：点線の楕円（1～4）に囲まれた領域の錯体はまだ開発されていない．②：錯体記号は図3と同様である．Mott絶縁体相→AF相を示す典型的Mott絶縁体**w**, **x**, **y**は予想通り，*U*/*t*が大きく，*t'*/*t*の小さい二次元平方

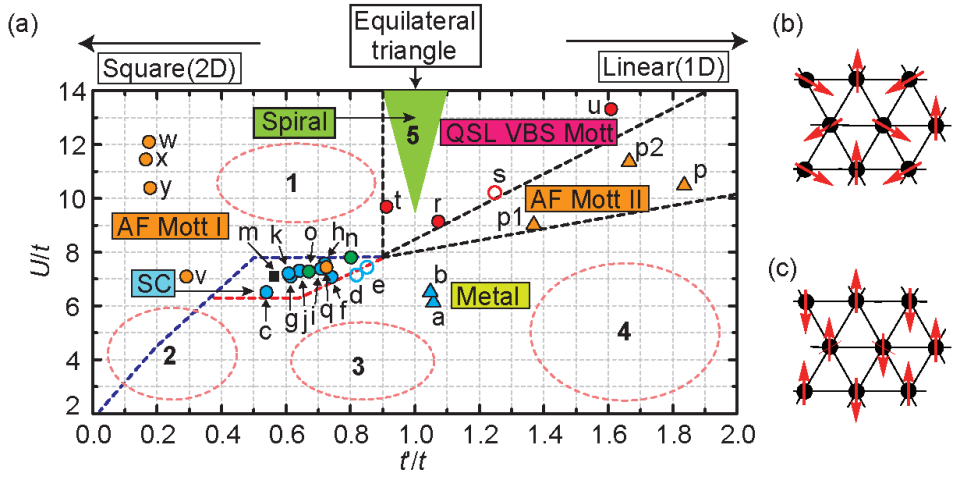

図8.（a）ET二量体を単位とする錯体の*U*/*t*と*t'*/*t*のプロット（100 Kデータ）．（b）120° spiralスピン構造．（c）Collinearスピン構造．

格子に近い領域（AF Mott I領域）に位置する．遍歴性のあるMott絶縁体で，t'/tがそれほど大きくない**q**はMott絶縁体相→AFとなるが，U/t=7.43であり，金属性の高い錯体（主にグループAの錯体）に埋没しており，U/tが錯体**q**を区別化する良い指標でないことを意味する．③：Mott絶縁体相→AF相を示す錯体**p**は，大きな電子相関（U/t=9.01（**p1**），11.4（**p2**））でスピンフラストレーションの小さい1次元直線スピン格子領域（大きなt'/t）に位置する（AF Mott Ⅱ領域）．図中の**p**は240 Kでの構造より得られた値で，参考として加えた．QSL相を持つMott絶縁体**r**, **t**, **u**は，QSL VBS Mottと記した大きなU/t（>9.1）で，t'/t>0.91の領域に位置する．t'/t～1となる錯体**r**, **t**がQSL相を持つことは妥当であるが，一次元直線スピン格子系**u**（t'/t=1.64（50 K），1.70（4K））がQSL相をとるのは，一次元系の特徴である．このような例として，0.62 Kより高温側でQSL相を持つ一次元スピン系Cs_2CuCl_4（室温でt'/t=1.73, T_N=0.62 KのAF）[22]があり，Cs_2CuCl_4は2.1 T以上の磁場で30 mKまで磁気秩序を持たない（磁場誘起QSL）．錯体**u**においても，9 T以上の高磁場はVBS相→量子臨界挙動→AF相（AF Mott Ⅱ）の転移を誘起しており，磁場は図8a中の錯体のU/tを変化させる働きを示す．④：t'/t～1で大きなU/tの領域に，120°スピン格子（図8b）が理論的に予測されている．[21a,d,f, 23]120°スピン格子は無機系で幾つか見出されているが，有機系では未開発である．これは，図8aの仮想的領域5に位置すると考えられるので，**t**, **r**のt'/tを保ったまま，U/tをさらに大きくすることが必要である．**t**と**r**の混晶，κ-$(ET)_2[Ag_{1.14}Cu_{0.86}(CN)_3]$（**s**）におき，室温でのバンドパラメータは$U$=0.423 eV, W=0.448 eV, U/W=0.944, t'/t=1.176, U/t=8.93と新規QSLの候補物質ではあるものの，120°スピン格子とするにはU/tは充分な大きさでない．錯体**u**程度のU/tが必要である．また，120°スピン格子と同様に，スピンフラストレーションを持たない三角格子としてcollinearスピン秩序（図8c）があり，大きなt'/tの領域で，金属とQSLの間に位置すると予測されている．[23b] 従って，錯体**p**のスピン格子がcollinear系である可能性がある．⑤：金属—超伝導，ファジー金属—超伝導，加圧下で超伝導を示す金属は，狭い範囲のU/t（6.49≤U/t≤7.79）で，0.9より小さなt'/t（0.54≤t'/t≤0.85）の領域に密集している．図8a中のSC領域の錯体全てが超伝導体となる．これらのうち，超伝導対称性が錯体**n**, **o**, **r**でd波と確認されており，錯体**n**, **o**は$d_{x^2-y^2}$を持つ．[24] ⑥：金属＆超伝導（図中SC），金属（図中Metal），AF Mott（図中t'/tの小さいAF Mott Iとt'/tの大きいAF Mott Ⅱ），QSL VBS Mottの相境界を破線で示す．全体像は，Kyung-Tremblayが理論的に提案した相図に類似している．[21b] より明確な相図の作成のためには，未開領域1–5の錯体開発が必須である．また，“QSL VBS Mott”領域や“AF Mott Ⅱ”領域の新規錯体の探索，一軸歪圧や磁場などにより相境界をまたいで相転移を誘起する実験，特にSC領域に持ち込む手法の開発を，図8aを用いて進めている．

スピン三角格子系であるκ-$(ET)_2X$錯体では，①局在したフラストレート電子相（Mott, AF, QSL, VBS），②遍歴電子相（金属），③クーパー対形成相（超伝導）の競合が見られた．状態①と②の境界近傍に位置する有機CT錯体は超伝導体開発の開拓につながる．遍歴電子系近傍のQSLの設計指針・測定指針を以下にまとめる．

①：低スピン状態（S=1/2）の系が最適．②：出発点はMott絶縁体（κ-ET系では室温でW<0.57 eV, U/W>0.89, 低温でU/W>0.94）．③：遍歴電子相近傍に位置し小さなMottギャップを持つ（C_{60}系以外では部分CT状態が必要条件）．④：強いスピンフラストレーションを有するスピン格子である（三角スピン格子が基本形，0.89<t'/t<1.7）．⑤：大きなAF相互作用（大きな$|\Theta_{CW}|$や$|J|$）を持つ．⑥：良質単結晶で測定し，二次元系の場合，低温（$|J|/10^3$ K）までスピン間相互作用が二次元であること．

9．おわりに

本稿では，スピン三角格子およびそれを舞台とする金属，超伝導体やQSLなどの特異機能物質の開拓を紹介した．超伝導相に隣接する電子相を調べることは，超伝導機構やクーパー対形成機構を知る上で極めて重要である．AF相に隣接する超伝導相を持つ酸化物やC_{60}系と異なり，局在スピンが磁気秩序化できない幾何構造を持つET系QSL相は，直接，超伝導相に隣接する．スピン三角格子を舞台とした物質開発は始まったばかりであり，スピン幾何構造を維持したまま，電子の遍歴性や局在性の制御を電子—格子相互作用の大きな分子系導電体で行うことは挑戦的な課題である．

謝　辞

本研究成果は，科学研究費補助金　基盤研究（S）23225005「有機スピン三角格子を基盤とする複合電子機能の開発研究」（平成23年—平成27年）の援助による．記して謝意を表する．

参考文献

1) G. H. Wannier, *Phys. Rev.*, **79** (1950) 357.
2) P. W. Anderson, *Mater. Res. Bull.*, **8** (1973) 153.
3) Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003) 107001.
4) P. Mandels and F. Bert, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79** (2010) 011001.
5) Y. Okamoto, M. Nohara, H. Aruga-Katori, and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.*, **99** (2007) 137207.

6) T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, M. Tamura, and R. Kato, *J. Phys.: Condens. Matter,* **19** (2007) 145247.
7) T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, M. Kimata, H. Tajima, S. Tsuchiya, T. Terashima, S. Uji, and H. Mori, *Phys. Rev. Lett*., **112** (2014) 177201.
8) H. Akamatu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga, *Nature*, **173** (1954) 168.
9) D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson, and W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc*., **82** (1960) 6408.
10) J. P. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr., and J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc*., **95** (1973) 948.
11) D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgaard, *J. Phys. Lett*., **41** (1980) L95.
12) H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, and J. Tanaka, *Chem. Lett*., (1988) 55.
13) A. Y. Ganin, Y. Takabayashi, Y.Z. Khimyak, S. Margadonna, A. Tamai, M. J. Rosseinsky, and K. Prassides, *Nat. Mat*., **7** (2008) 367.
14) G. Saito and Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **80** (2007) 1.
15) H. Ito, T. Asai, Y. Shimizu, H. Hayama, Y. Yoshida, and G. Saito, *to be submitted*.
16) ***a)*** T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, A. Otsuka, H. Yamochi, M. Maesato, Y. Shimizu, H. Ito, H. Kishida, *to be submitted*. ***b)*** Y. Shimizu, T. Hiramatsu, M. Maesato, A. Otsuka, M. Yoshida, M. Takigawa, A. Ono, M. Itoh, H. Yamochi, Y. Yoshida, G. Saito, *to be submitted*.
17) Y. Yoshida, H. Ito, M. Maesato, Y. Shimizu, H. Hayama, T. Hiramatsu, Y. Nakamura, H. Kishida, T. Koretsune, C. Hotta, and G. Saito, *Nature Phys.* **11** (2015) 679.
18) N. Elstner, R. R. P. Singh, and A. P. Young, *Phys. Rev. Lett*., **71** (1993) 1629.
19) W. Zheng, R. R. P. Singh, R. H. McKenzie, and R. Coldea, *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 134422.
20) Y. Shimizu, M. Maesato, and G. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn*., **80** (2011) 074702.
21) ***a)*** T. Watanabe, H. Yokoyama, Y. Tanaka, and J. Inoue, *J. Phys. Soc. Jpn*., **75** (2006) 074707. ***b)*** B. Kyung and A.-M. S. Tremblay, *Phys. Rev. Lett*., **97** (2006) 046402. ***c)*** T. Watanabe, H. Yokoyama, Y. Tanaka, and J. Inoue, *Phys. Rev. B*, **77** (2008) 214505. ***d)*** T. Yoshioka, A. Koga, and N. Kawakami, *Phys. Rev. Lett*., **103** (2009) 036401. ***e)*** B. J. Powell and R. H. McKenzie, *Rep. Prog. Phys*., **74** (2011) 056501. ***f)*** L. F. Tocchio, C. Gros, R. Valentif, and F. Becca, *Phys. Rev. B*, **89** (2014) 235107.
22) R. Coldea, D. A. Tennante, and Z. Tylczynski, *Phys. Rev. B*, **68** (2003) 134424.
23) ***a)*** P. Hauke, *Phys. Rev. B*, **87** (2013) 014415. ***b)*** A. Yamada, *Phys. Rev. B*, **89** (2014) 195108.
24) ***a)*** T. Arai, K. Ichimura, and K. Nomura, *Phys. Rev. B*, **63** (2001) 104518. ***b)*** K. Ichimura, M. Takami, and K. Nomura, *J. Phys. Soc. Jpn*., **77** (2008) 114707. ***c)*** Y. Shimizu, H. Kasahara, T. Furuta, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, *Phys. Rev. B,* **81** (2010) 224508.