

分子自由度から生じる相競合と実空間不均一

岡崎 竜二 〈名古屋大学大学院理学研究科〉

寺崎 一郎 〈名古屋大学大学院理学研究科〉

系に内在する自由度(内部自由度)の概念は、自然科学における様々な現象を理解するための基本的概念である。少し広い視点から見てみよう。素粒子分野に目を向けると、クォークが有するカラー自由度は、高密度クォーク物質におけるカラー超伝導の発現を担っており、¹⁾ また現在その検出に向けた実験が進行中である中性子電気双極子モーメントは、中性子が有する電荷自由度に起因している。²⁾ 私たちの身近な例を挙げると、強磁性体(磁石)は、電子が有するスピン自由度を示す代表例であろう。生命体にも内部自由度の概念を広げれば、血液中のヘモグロビンが行う酸素運搬は、鉄イオンのスピン状態の変化を通して行われており、これは遷移金属イオンの *d* 電子が有する軌道自由度から生じている。

固体物理学における中心的課題の1つは、そのような内部自由度から生じる多彩な電子物性の理解である。³⁾ 系の自由度は温度を下げるに従って失われ、相転移を経て様々な形で秩序化する。自由度から生じる秩序は実に豊かで、先に挙げた強磁性や、強誘電、超伝導等のように、すでに機能として私たちの役に立っているものもあれば、隠れた秩序のように秩序変数すら決定されていないものもある。⁴⁾ 自由度はときに秩序と秩序の競合を生み、その拮抗は新しい物理現象を創発する。巨大な誘電率を示すリラクサーと呼ばれる誘電体⁵⁾ や巨大磁気抵抗を示すマンガン酸化物⁶⁾ では、2つの異なる相がナノスケールで混ざり合う。ここでは、相は競合によって短距離秩序(ゆらぎ)として存在し、系は僅かな外場に対して巨大な応答を示し得る。

本稿で取り上げる分子性導体は、そんな相競合現象の格好の舞台となろう。分子性導体は、有機分子と無機イオンで形成され

るイオン性結晶であり、結晶を構成する有機分子の配向・配列パターンの自由度や、分子内における電荷自由度といった、無機物にはないユニークな「分子自由度」を持つ。このことは、分子性導体が、その特徴的な自由度に応じたユニークな秩序状態を多々とり得ることを意味する。さらに、そのような秩序は有機物特有のやわらかさと相俟って、僅かな外場や化学的修飾によって劇的な変化を示す。^{7,8)} その変化の狭間で生じ得る競合現象は、どのように理解されるだろうか。

筆者らは最近、SPring-8の高輝度放射光を利用した赤外イメージング分光測定により、分子性導体 β -(meso-DMBEDT-TTF)₂PF₆において、2つの異なる電子秩序が競合し、空間的に不均一な状態を示すことを見出した。⁹⁾ これは、この物質では2つの秩序がほぼ縮退しており、この物質が2つの相の狭間に位置することを意味するだろう。しかしながら、この競合現象はこれまでに観測されたものとは大きく異なる性質を持つ。この相競合は、均一な単結晶母物質の中に現れ、非常に広い温度域で安定して存在する。この奇妙な相競合現象は、分子自由度と有機物のやわらかさという分子性導体の2つの特徴の協奏の結果であると考えられ、本物質だけでなく他の分子性導体の電子物性に対しても新しい視点からの理解をもたらす。

—Keywords—

分子性導体の電子物性：

有機分子が三次元ネットワークを作り結晶化した分子性導体では、分子内の炭素や硫黄の電子が π 軌道を形成するため、分子をひとつかたまりの電子と考えることができる。遷移金属や希土類固体物質と比較するとき、分子そのものの対称性の低さに起因して、分子性導体の電子状態は強い異方性を持つ、という特徴がある。また、電子の軌道運動のエネルギー縮退は解けているケースが多く、軌道量子数が電子物性に与える影響はほとんどない。

分子性導体は柔らかいため、物性測定手法としても分子の振動運動を利用した赤外分光やラマン分光が有効となる。これらの手法は分子上の電子分布を直接反映し、電子状態を理解する有効な実験手法である。

