

β相有機伝導体におけるノンストライプ電荷整列

(東工大院理工) ○森 健彦

Non stripe charge order in β-phase organic conductors

(Tokyo Institute of Technology) ○Takehiko Mori

【序】有機伝導体 β -(meso-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ (図 1 (a)) では 90 K における金属・半導体転移温度以下でチェッカーボード型電荷整列(図 1(b))が出現することが知られている[1]。ところが最近 NMR によってこれとは別の異常金属相の存在が示唆された[2]。これは θ 相において、ストライプ電荷整列による絶縁相と金属相との間に、ノンストライプ電荷整列を伴った異常金属相が出現することを彷彿とさせる[3]。そこで本研究では β 相におけるノンストライプ型電荷整列の出現の可能性について検討した。

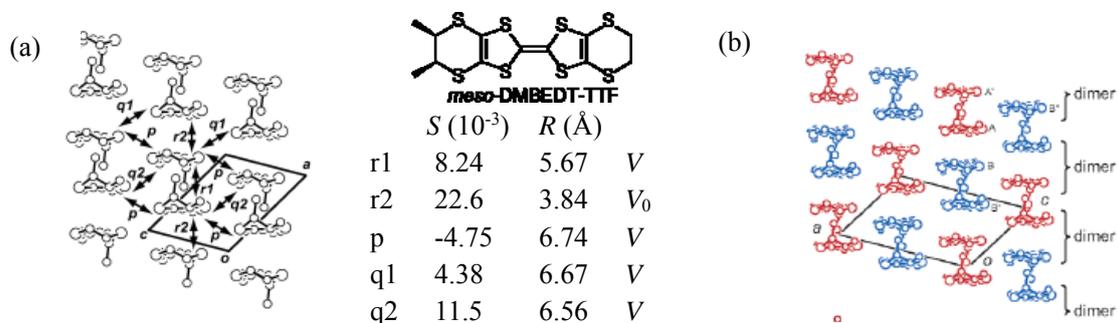


図 1. β -(meso-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の (a) 分子間相互作用と、(b) チェッカーボード電荷整列。赤い分子は 1+ に近く、青い分子は 0 に近い電荷をもつ。

【結果と考察】電荷整列の原動力となる分子間のクーロン相互作用 V は、分子の重心間の距離 R に反比例する[4]。β相は二量体の強いスタック構造であるので、 R は二量体内 r_2 だけが小さい(図 1(a))。そこで二量体内を V_0 、他をすべて V とおいて、拡張ハバードモデル

$$H = \sum_{i \neq j} t_{ij} a_i^\dagger a_j + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_{i \neq j} n_i n_j$$

を考える。 $t \rightarrow 0$ とおいた原子近似で第 2 項と第 3 項による古典的ポテンシャルエネルギーを計算すると、スピン分極のない平均場近似では $n_{i\uparrow} = n_i/2$ であることに注意して、2 分子あたり

$$\text{ユニフォーム金属: } E = \frac{U}{8} + \frac{V_0}{4} + \frac{5V}{4} \quad \text{チェッカーボード: } E = \frac{U}{4} + V$$

$$3 \text{ 倍周期ノンストライプ: } E = \frac{3U}{16} + \frac{3V_0}{16} + \frac{15V}{16} \quad \text{逆チェッカーボード: } E = \frac{U}{4} + \frac{V_0}{2} + \frac{V}{2}$$

となる[3,5]。したがって最も安定な相は、 U, V_0, V の大小関係によって図 2 のようになる。

U が大きい場合はすべての分子が電荷 1/2+ をもったユニフォーム金属相が安定である。 V が相対的に大きくなると c 軸方向の周期が 2 倍になったチェッカーボード相が安定になるが、これは電荷の多い分子がジグザグ方向に並んだ θ 相の horizontal 相に似たストライプ相とみることもできる。対称性により、チェッカーボード相は非磁性である。 V_0 と V の大きさがあまり変わらないときには c 軸方向の周期が 3 倍になったノンストライプ相が安定になる。ここでチェッカーボード

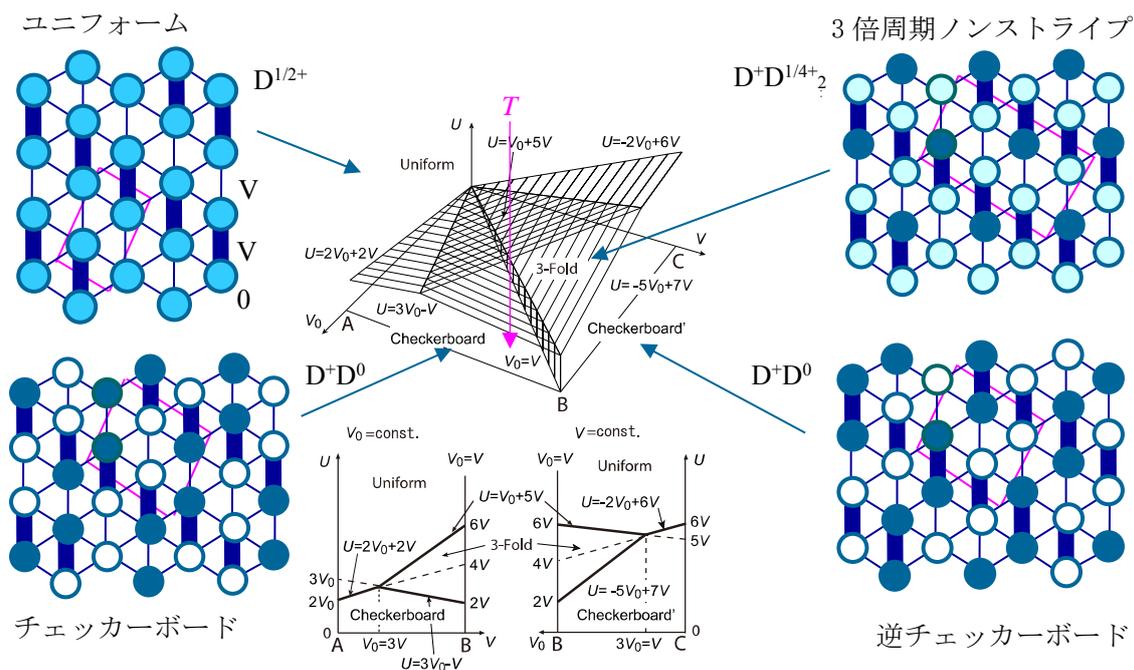


図 2. β 相の電荷整列パターンとその相図 ● : $1/2+$ 、● : $1+$ 、○ : 0

相では電荷リッチのペアが c 軸方向に 11 、 00 と交互に並んでいるのに対して、 10 、 00 、 01 と 3 倍周期で並び、電荷リッチの分子は桂馬飛び状になっている。 θ 相の場合と同じように、ノンストライプ相は $D^+D^{1/4+}$ という半端な電荷をもっているため、異常金属相として振る舞う。ノンストライプ相は $V_0 < 3V$ で出現するが、分子間距離(図 1(a))より $V_0 \sim 2V$ 程度が予想されるので、ノンストライプ相が出現することが予想される。逆チェッカーボード相は $V_0 < V$ の場合に二量体内に電荷が集中した相である。この他の 2×2 などのパターンは安定領域をもたない。高温ではエントロピーの大きいユニフォーム相がより安定となるので、図 2 の U 軸は温度とみなすこともできる。したがって、高温から金属相 \rightarrow ノンストライプ電荷整列による異常金属相 \rightarrow チェッカーボード相、が順に出現することが予想される。

以上のように、二量化の強い β 相においてもノンストライプ電荷整列相が安定に存在することが明らかになった。この場合、二量化の強さ V_0/V が θ 相の場合の異方性と同じような役割を果たし、この比が 3 倍を超えなければノンストライプ相が現れる。チェッカーボード相は horizontal 相に似た一種のストライプ相とみなすことができる。

[1] Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1459 (2006); *Chem. Commun.* **2004**, 2454.

[2] 井上, 日本物理学会年会 2015 春(早稲田大) 24aAB-2.

[3] T. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 1469 (2003).

[4] T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 2243 (2000).

[5] 森, 分子エレクトロニクス基礎 化学同人 (2013).