

有機伝導体におけるノンストライプ電荷整列

(東工大物質理工学院) ○森 健彦

Non stripe charge order in organic conductors

(Tokyo Institute of Technology) ○Takehiko Mori

【序】有機伝導体では、二量化した κ 相ではモット絶縁体相に隣接して超伝導が現れ、ユニフォームな θ 相などでは電荷整列が起こることが「標準モデル」として知られてきた。最近二量化した β - (meso-DMBEDT-TTF)₂PF₆ でも電荷整列相が出現し異常金属相が現れることが明らかとなった。そこで今回は拡張ハバードモデルの原子極限での検討を行い、 β 相でも θ 相と同じような電荷整列の相図が予想されることを報告した[1]。 β 相だけでなく β' 相や κ 相でも同様の相図が成り立ち、 κ 相で報告されている強誘電的異常はストライプ電荷整列として理解できる[2]。これらの相では二量体内とその他のトランスファー t の比は 2.6 程度と大きい、分子間クーロン斥力の比 V_0/V は 1.7 程度と比較的小さいため、ダイマーモット系としての性質を保ったまま、電荷整列を考えるとときには三角格子と近似することができ、 θ 相で重要であった 3 倍周期のノンストライプ相が出現して異常金属相が現れたり、金属・半導体転移が 1 次転移になったりする可能性がある[2]。 κ 相の鹿野田相図は、電荷整列相図のなかの金属相に第 3 のパラメータ U/t を導入することによって埋め込まれる形となる。今回は β'' 相について検討する。

【結果と考察】 β'' 相の代表として β''_{42} -(BEDT-TTF)₂Pd(CN)₄(H₂O) と β''_{41} -(BEDT-TTF)₂Pd(CN)₄ の構造を模式的に図 1 に示す[3]。これらの相の分子間相互作用はまったく同じようなパターンをもっている。分子重心間の距離 R は $\varphi \sim 60^\circ$ の擬スタック (c) 方向で小さく(表 1)、 R の逆数で決まるクーロン相互作用 V が大きくなる。 β''_{42} 相では $c1$ - $c2$ - $c1$ - $c3$ の 4 倍周期のうち $c2$ と $c3$ の D が大きく、実質 $c1$ の V のみが大きい二量体構造になる。ここで β''_{42} 、 β''_{41} の下付記号は 4 量体のなかに分子長軸方向スリッ D の大きい相互作用がいくつあるかを表している[4]。 $c1$ のみを V_0 とみなし、他はすべて等

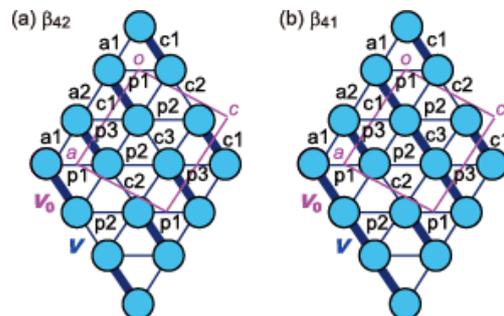


図 1. β'' -(BEDT-TTF)₂Pd(CN)₄(H₂O) と H₂O 無し相の分子配列。太線が V_0 に相当。

	β''_{42} -(BEDT-TTF) ₂ Pd(CN) ₄ (H ₂ O)					β''_{41} -(BEDT-TTF) ₂ Pd(CN) ₄				
	t (meV)	φ (°)	D (Å)	R (Å)	V_0/V	t (meV)	φ (°)	D (Å)	R (Å)	V_0/V
c1	31	61	0.1	4.28	1.41	43	63	0.2	4.34	1.42
c2	46	63	3.3	5.35	1.13	38	63	3.6	5.63	1.09
c3	59	60	1.5	5.28	1.14	65	60	0.3	4.29	1.43
a1	151	38	1.7	5.82	1.04	112	36	1.7	5.73	1.07
a2	141	38	1.7	5.71	1.06	164	35	1.4	5.72	1.07
p1	88	7	1.5	6.69	0.90	89	6	1.5	6.59	0.93
p2	97	2	1.6	6.68	0.90	93	6	1.9	6.71	0.92
p3	93	3	1.5	6.54	0.93	-89	3	1.6	6.73	0.91

しい V と近似すると、 β''_{42} 相のパターンは V_0 と V の比が 1:5 の β 相と同じになり、電荷整列の相図は β 相と等しくなる[2]。一方 β''_{41} 相では c_2 の D のみが大きく、擬スタック方向に四量体構造となる(図 1)。 β''_{41} 相では V_0 と V の比が $3:9 = 1.5:4.5$ となり 1:5 の β 相と 2:4 の θ 相の中間となる。このとき図 2 のように β 相と θ 相の中間の相図が得られる。 V_0/V の値は θ 塩では 1.2 程度、 β 塩や κ 塩では 1.7 程度であるのに対して、 β'' 塩では 1.4 程度と中間的な値となっている。これらの塩は 70 K 付近で金属・半導体転移を示すが、 H_2O を含む β''_{42} 相のみが高圧下で超伝導を示す。 β''_{41} -(BEDT-TTF) $_2$ ClO $_4$ TCE $_{0.5}$ に至っては低温まで金属的であるにもかかわらず超伝導は見られないので、超伝導の出現のためには $V_0:V = 1:5$ の場合が有利であると考えられる。1/4-フィルドの場合には二量体構造が超伝導の出現に有利であることはたびたび指摘されている[5]。このほか超伝導になる β''_{21x1} -(BEDT-TTF) $_2$ SF $_5$ CH $_2$ CF $_2$ SO $_3$ も二量体構造をもつが、最も基本的な β''_{21} -(BEDT-TTF) $_2$ AuBr $_2$ は超伝導を示さない。また超伝導になる β''_{32} -(BEDT-TTF) $_2$ Cl $_2$ (H $_2$ O) $_2$ でも三量体ではなく二量体が孤立している。各方向のストライプのなかでは、 V の最も小さい p ($\varphi \sim 0^\circ$) 方向に電荷の並んだストライプ(p)が V_{av} の係数が最も小さく、最も安定になりそうである(表 2)。

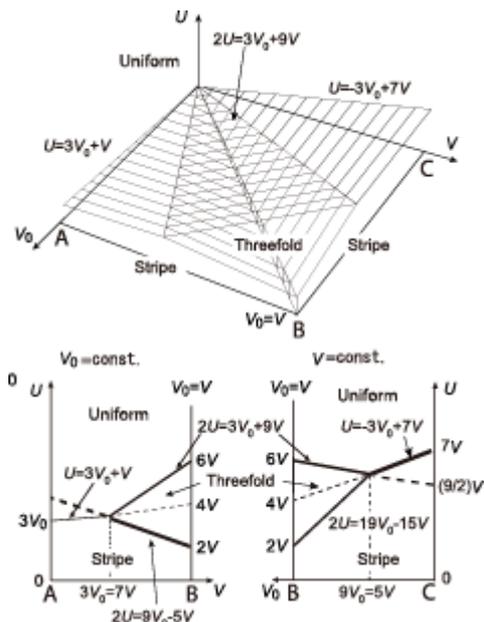


図 2. β''_{41} 相の相図

表 2	V Energy	H ₂ O 有	H ₂ O 無
Uniform	$\frac{U}{8} + \frac{2V_{c1} + V_{c2} + V_{c3} + 2V_{a1} + 2V_{a2} + V_{p1} + 2V_{p2} + V_{p3}}{8}$	$\frac{U}{8} + 1.62V_{av}$	$\frac{U}{8} + 1.67V_{av}$
3CO	$\frac{3U}{16} + \frac{3(2V_{c1} + V_{c2} + V_{c3} + 2V_{a1} + 2V_{a2} + V_{p1} + 2V_{p2} + V_{p3})}{32}$	$\frac{3U}{16} + 1.21V_{av}$	$\frac{3U}{16} + 1.25V_{av}$
Stripe (c)	$\frac{U}{4} + \frac{2V_{c1} + V_{c2} + V_{c3}}{4}$	$\frac{U}{4} + 1.27V_{av}$	$\frac{U}{4} + 1.34V_{av}$
Stripe (a)	$\frac{U}{4} + \frac{2V_{a1} + 2V_{a2}}{4}$	$\frac{U}{4} + 1.05V_{av}$	$\frac{U}{4} + 1.07V_{av}$
Stripe (p)	$\frac{U}{4} + \frac{V_{p1} + 2V_{p2} + V_{p3}}{4}$	$\frac{U}{4} + 0.91V_{av}$	$\frac{U}{4} + 0.92V_{av}$

[1] 森, 分子科学会 2015 (東工大) 2P036; 日本物理学会年次大会 2016 (東北学院大) 20pAs13.

[2] T. Mori, *Phys. Rev. B* **93**, 245104 (2016).

[3] T. Mori, *Solid State Commun.* **82**, 177 (1992).

[4] T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 2509 (1998).

[5] T. Kimura, *Phys. Rev. B* **69**, 054501 (2004).