

論文の内容の要旨

論文題目 BAND STRUCTURE AND CLASSIFICATION OF
TWO-DIMENSIONAL ORGANIC CONDUCTORS
(二次元有機導体のバンド構造と物性)

氏名 堀田 知佐

擬二次元有機導体は多様なバンド構造と物性を示すことが知られている。これら有機導体では、分子とアニオンが2:1で組み合わさって電荷移動がおり、最高占有分子軌道から作られた π バンドは3/4充填となる。分子面上では様々な分子配列が知られており、これらは α 、 β 、 θ 、 κ 、 λ といったギリシャ文字で分類されている。各分子配列では、分子間遷移積分が単位格子内で特徴的な対称性をとり、それがバンド構造の多様性となって現れている。特にBEDT-TTF(ET)分子やBETS分子から構成される数多くの物質では、各分子配列に特徴的な物性が報告されている。これらの多くの物性は圧力や磁場などの外的影響により変化する。例えば、 κ -ET系ではモット絶縁体と超伝導が圧力変化によって現れる。 α -ET₂MHg(SCN)₄系では低温で現れる密度波相が一軸圧力下で超伝導へと転移する。更に、 λ -BETS₂MX₄(M=Fe, Ga, X=Cl, Br)系での反強磁性絶縁相や超伝導相などを含んだ多様な圧力温度相図や、 β' -ET₂X塩におけるスピン密度波の存在も知られている。また、最近では θ -ET₂X系において電荷秩序が現れることも明らかになっている。

このように各分子配列型によって物性が異なるため、これまでは各物質群に関して別個の議論が行われてきた。実際、現段階までの有機導体の理論的研究は、特定の物質群あるいは分子配列型に焦点をあてたものに留まっており、物質固有のパラメタに支配されがちだった。そのような中で1990年代始めからの木野・福山、妹尾によって2次元有機導体ET₂Xの物性を系統的に理解しようとする試みが始められた。彼らの研究により、ET系の各物質群はクーロン相互作用の下でモット絶縁体、電荷秩序などの特徴的な物性を示すことが明らかになった。本

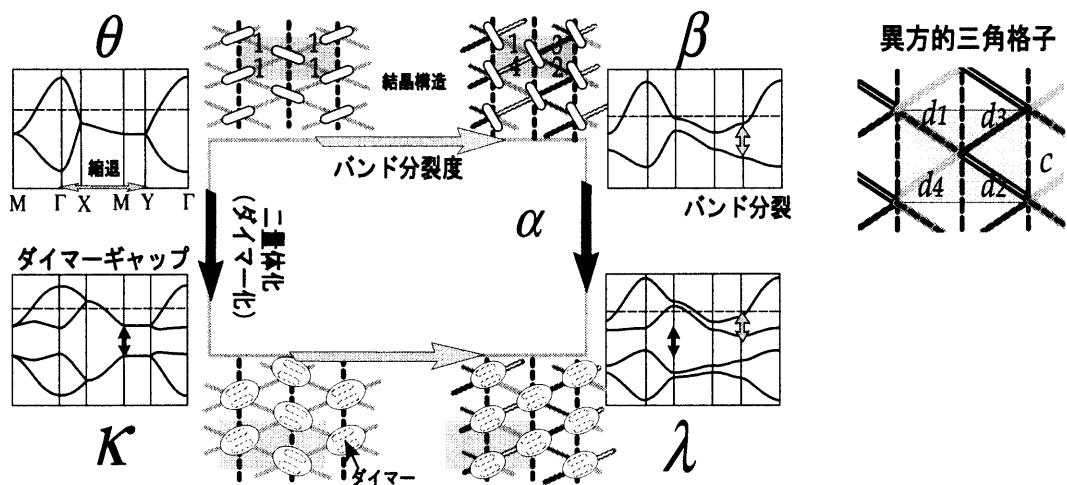


図 1: 分子配列型の分類図。異方的三角格子型の結晶構造とバンド構造を示す。右側の二つの配列では X - M - Y 縮退していたバンドが左側では分裂している。下側の配列における上半分のバンド構造は上側の配列のバンド構造と対応する。

研究の目的は、更に物質群の枠を超えて二次元 π 電子系全体を統一的に扱う枠組みを創ることにある。そのためには、各物質群が、二次元有機導体全体の枠内でどのように整理され、位置付けられるかが問題となる。そこでまず、個々の分子配列を反映した多種類のバンドの形状を共通のパラメタで連続的に捉えることを行う。それらパラメタの大小はバンドの形状を著しく変化させる。バンド形状の変化を考慮しつつ、スピン密度波 (SDW)、電荷秩序 (CO) やモット絶縁体という有機導体に見られる特徴的な物性の競合を調べ、バンドパラメタと物性の関連を明らかにする。以上の結果を整理することにより、物性が異なるためこれまで別個に捉えられていた物質同士を関連づけることができる。

具体的には、本研究では、 θ 、 β 、 κ 、 λ 、 α 、という五つの分子配列型を取り扱う。まず、各々を特徴付けるパラメタとして「二量体化」と「バンド分裂度」という二つの量を導入し、図 1 のような分類を行う。その内容は以下のとおりである。最初に、これらの分子配列型を単位格子中に含む分子数が二つ (θ 、 β 型) のものと四つ (κ 、 λ 、 α 型) のものに分類する。図 1 の結晶構造に見られるとおり、前者は、各分子軌道を単位とした異方的三角格子モデルで取り扱うことができる。後者も、 κ 、 λ 型に見られるような二量体を単位と考えると、後者と同等のモデルで理解できる。この場合、分子単位では $3/4$ 充填だった系は二量体単位での $1/2$ 充填系に置き換わる。このように、三角格子で理解する上で「二量体化」が必要かどうか第一番目の分類であり、これによって両者は共通のモデル上での電荷充填量の違いとして捉えられる。

もう一つの分類は、モデルの異方性に関するものである。二次元有機系で最も単純な θ 型は、二種類の分子間遷移積分を含み、それぞれ異方的三角格子の垂直方向と対角方向に対応する。 κ 型を二量体モデルで表現した場合もこれと同じ構造をもつ。この異方的三角格子の特徴は二種類の分子間遷移積分の大小関係によってバンド構造が劇的に変化する点にある。特に対角方向の分子間遷移積分はバンドをブリルアン・ゾーン中央 (Γ 点) で大きく分裂させる働きをする。そこで図 2(a) のように対角、垂直方向それぞれのバンド分散の大きさに相当する W_x と W_y と

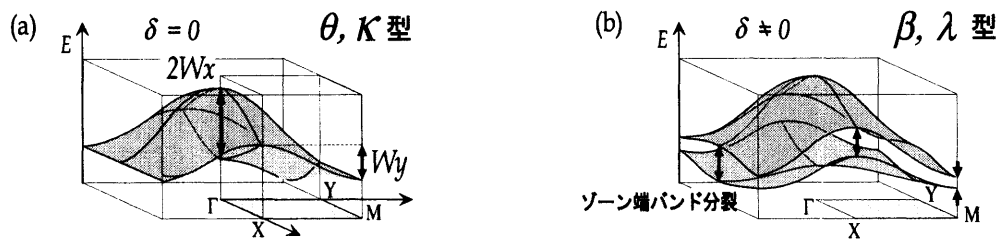


図 2: 異方的三角格子のバンド構造。(a) $\delta = 0$ (b) $\delta \neq 0$ 。

いう量を導入し、両者の和 W を一定に保つことで W_y/W を、「バンド分裂」に関するパラメータとして定義した。一方、 β 型と λ 型では、上記の θ 型と κ 型における二種類の分子間遷移積分が、対角方向に異方性が加わって五種類になったものと理解できる。このことは、 θ 型と κ 型でブリルアン・ゾーン端で縮退していた二つのバンドが図 2(b) のように分裂をおこすことに対応する。ゾーン端での分裂の割合は、対角方向の四種類の分子間遷移積分の値の差分に相当する。そこで、もう一つのパラメータをこの差分と捉え、これをゾーン端での「バンド分裂度」 δ と定義する。これらのパラメータがフェルミ面の形状を大きく変化させることが示された。

次に、以上のバンドの形状をもとに五種類の分子間遷移積分を含んだ異方的三角格子上の二次元拡張ハバードモデルを考え、サイト上クーロン斥力 U と隣接サイト間斥力 V を平均場近似によって取り扱う。後者は妹尾により、電荷秩序を記述するために必要な効果であることがわかっている。実際の値は $U \sim 0.7\text{eV}$ 、 $V/U \sim 0.2-0.5$ 程度だとされている。そこで $U/W = 0 \sim 1.5$ 、 $V/U = 0 \sim 0.3$ 程度の範囲で変数として取り扱った。 W はバンド幅程度に相当する量である。これらの相互作用の下で、 $3/4$ 充填系と $1/2$ 充填系両方において、バンドパラメータを変化させたときの基底状態の変化を調べたところ、次のことが明らかになった。

$3/4$ 充填系においては、 $U \neq 0$ 、 $V = 0$ の場合、磁気相が出現する。この相はゾーン端での「バンド分裂度」 δ が大きくなるに従い、安定化する。特に δ がバンド幅の 0.2 倍程度になると擬一次元的なフェルミ面が構成され、スピン密度波 (SDW) が出現すると考えられる。実際、 δ が大きい β' 型の塩においては擬一元フェルミ面が予測されるため、 U が比較的小さい状況では SDW が出現すると期待できる。有限の V が加わると、磁気相は $V > V_{cr}$ で CO 相に置き換わる。この V_{cr} の値は、バンドパラメータ W_y/W の特定の範囲において著しく小さくなることがわかった。実際に CO が観測されているの θ -ET 系の W_y/W を評価した結果、これらはすべて上記の特定範囲にあることが判明した。CO は、ゾーン端での「バンド分裂度」 δ が大きくなると不安定化する。このことは β 塩で CO が観測されていないことと対応していると考えられる。

一方、 $1/2$ 充填系においては、どのバンドパラメータ領域においても CO は出現しなかった。この場合も、 δ の有無にかかわらず U を導入していくと $U > U_{cr}$ において磁気相が出現する。この相は $3/4$ 充填系に比べて大きなスピン密度をもち、とくに U がバンド幅の $3/4$ 程度以上ではモット絶縁体と見なすことができる。磁気相には三種類の秩序が見られる。このうち $W_y/W < 0.4$ で安定化する磁気秩序は、とくに $\delta = 0$ の κ 型で安定である。他の二種類は、 $W_y/W > 0.4$ の領域で安定であり、ゾーン端「バンド分裂」 δ の値に依存して競合し、 δ によって安定化する傾向をもつことがわかった。これらの磁気相では $U \sim U_{cr}$ において、スピン密度の小さな金属状

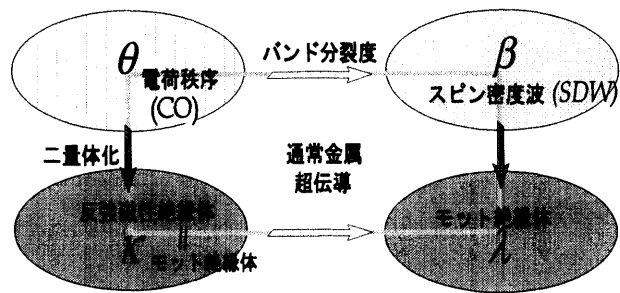


図 3: 二次元有機導体の物性とバンド構造の関係を示す概念的相図。

態が出現する。この相は比較的小さなスピンの格子の倍秩序で並んだスピン密度波と考えられる。 U が大きい場合はスピン密度は大きくなり、上記のものと同様のモット絶縁体とみなすことができる。一方、 δ が大きくなると、バンドは完全に分裂し、 U が小さい場合はバンド絶縁体となることが期待される。これは実際の「 δ 型」といわれる塩におこる可能性がある。

実際の各 κ -ET 塩の W_y/W の値を調べた結果、磁氣的相境界に非常に近い $W_y/W \leq 0.4$ の領域に分布することがわかった。 κ -ET₂X 系の実験で見つかった反強磁性モット絶縁体は $W_y/W < 0.4$ での磁気相と対応しており、このことは木野・福山の結果とも一致する。一方でごく最近、超伝導相の高温側の異常金属相における密度波の存在が示唆される実験結果が報告されている。このことは、上記のように κ 塩が相境界近傍に位置することと関連すると考えられる。もう一つの 1/2 充填系である λ 型は、 κ 型に δ の効果を加わった結果、より安定な磁気相を持つと期待される。実際、 λ -BETS₂MX₄ 塩においては、BETS 分子を構成単位としていることから ET よりも金属的な挙動が期待されるにもかかわらず、圧力や内部磁場により容易に反強磁性絶縁体になることが知られており、計算結果を裏付けるものである。

以上の結果から、図 1 に示したような分子配列の分類は、物性を特徴づける有効な手段であることが示唆される。その対応を図 3 の概念的相図によって示す。 θ 型は電荷秩序、 β 型はスピン密度波、 κ 、 λ 型はモット絶縁体相上に配置されると考えられる。

最後に、残った α 型は、 λ 型と同様、単位格子内に四分子を含む系である。しかし、その分子間遷移積分は、どれも同程度の値をもったものが存在し、一見「二量体化」では理解できない。ところが、一番大きな分子間遷移積分のうち特定のものを選んで二量体モデルに置き換えると、 λ 型と同様、元のバンド構造やフェルミ面をうまく再現することができる。この観点から、 α 型は弱く「二量体化」した λ 型とみなすことができ、図 1 の β 型と λ 型の中間に配置される。実際、 α -ET₂MHg(SCN)₄ 系では、 β 型で得られたような SDW とと思われる密度波相が存在する。ただし、CO の存在で知られている α -ET₂I₃ 塩の基底状態は、この二量体モデルでは記述できない。これは、CO 状態では二量体内で電荷分離が起こるためと考えられる。 α -ET₂MHg(SCN)₄ 系と α -ET₂I₃ 塩の相違点は、 W_y/W の大小であり、 W_y/W の小さい領域では、SDW よりも AF や CO といったクーロン相互作用 U 、 V で安定化する物性が有利になることがわかる。

以上、二次元有機導体においては、バンド構造の違いが基底状態の性質の大きな違いをもたらすことが明らかになった。このような観点から物性の整理することは、現在も精力的に進められている擬二次元有機導体の新たな合成・設計の指針となることと期待される。