


東京大学 大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 修士論文

論文題目：立体障害を導入した  
新規有機伝導体 $\beta'$ -(C<sub>5</sub>ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の磁性

指導教官：森 初果 

学籍番号:46146

氏名:吉見 一慶

平成18年1月

# 目次

<b>1 Introduction</b>	<b>2</b>
1.1 電荷移動錯体	3
1.2 結晶型	4
1.3 分子軌道とバンド	5
1.4 化学的負圧	7
1.5 磁性	8
1.5.1 Heisenberg 模型	8
1.5.2 Hubbard 模型	10
<b>2 実験装置の説明</b>	<b>12</b>
2.1 試料作成	12
2.2 試料評価・測定	13
2.2.1 SEM,EDS 測定	13
2.2.2 X 線構造回折	14
2.2.3 磁化率の温度依存性	15
<b>3 <math>\beta'</math>-(C5ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub></b>	<b>16</b>
3.1 $\beta'$ -(C5ET) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> の構造とフェルミ面	16
3.2 $\beta'$ -(C5ET) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> の伝導度	20
3.3 $\beta'$ -(C5ET) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> の磁化率	21
<b>4 <math>\beta'</math>-(C5ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の磁化率の考察</b>	<b>22</b>
4.1 異方的 2DHeisenberg 模型	22
4.2 $J$ の温度変化	24
4.3 $T = 150$ [K] 以下の構造変化のメカニズム	28
<b>5 <math>\beta'</math>-ET<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> との比較</b>	<b>29</b>
<b>6 まとめ</b>	<b>32</b>
<b>7 謝辞</b>	<b>35</b>
<b>A Dimer を組んだ場合の effective U の計算</b>	<b>36</b>
<b>B 反強磁性相互作用の導出</b>	<b>37</b>
<b>C 三角格子模型</b>	<b>38</b>
<b>D サイズと収束性の問題</b>	<b>40</b>
<b>E X 線の振動写真図</b>	<b>41</b>

# 1 Introduction

低次元有機導体として最初に超伝導を示した物質は  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  ( $T_C = 0.9 \text{ K}$ ,  $P = 12 \text{ kbar}$  の圧力下) であり 1980 年に発見された。以来次々と有機超伝導体が発見され、その数は現在で 120 種類を超えるほどにまでなったが、そのうち 50 種類は BEDT-TTF 塩 (ET 塩) である (図 1)。

有機超伝導体は分子を基本単位とするため電子相関の効果が強くあらわれ、超伝導出現にも深く関与していると考えられる。そこで ET 塩周辺の物質パラメータを変化させて、超伝導周辺の電子状態に関する知見を得ることを目指した。物質パラメータ制御の方法として伝導に寄与しないアニオンの種類を変えることで、化学圧つまりバンド幅と電子相関を調節する方法がよく知られている。一方、我々の研究室では伝導に寄与しているドナーに立体障害を付加させた新規物質  $\beta'-(\text{C5ET})_2\text{X}$  を開発することに成功した。立体障害を導入することで、バンド幅および電子相関の効果を直接変化させていくことが可能である。また、 $\beta'-(\text{C5ET})_2\text{X}$  は昨年  $P = 82 \text{ kbar}$  下  $T_C = 14.2 \text{ K}$  で超伝導となった  $\beta'-\text{ET}_2\text{ICl}_2$  と同じ構造をもつ。これは現在有機超伝導体の中で最も高い転移温度を記録している。このように立体障害を付加し化学的負圧を印加した時、電子状態がどのように変化したかを調べるため、実験的および理論的に磁化率を測定、解析を行なった。Introduction では大まかな物性に関して述べる。

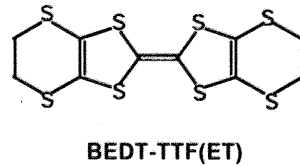


図 1: BEDT-TTF(ET) の構造

## 1.1 電荷移動錯体

有機導体が伝導性を持つ主たる原因は電荷移動錯体であるところが大きい。以下、簡単に電荷移動錯体の説明をする。また物質は  $D_2A$  (D... ドナー、A... アニオン) のような場合を例として考える。今、D は分子であるとするとその分子軌道は原子軌道の結合から求められるが、その際物理量に寄与するのはフェルミエネルギーの存在する一番上のエネルギーバンド (HOMO: Highest occupied Molecular Orbital) だけであるとする。さらに、HOMO は電子で埋まっている (すなわちフェルミエネルギーと HOMO の上部が一致している) と仮定する。また A は閉殻になるため電荷が一つ必要でそれが D 二つから供給されるとする。すなわち D 一つ当たり電子が  $\frac{1}{2}$  個失われる。さて、D の HOMO は電子で埋まっておりそのため伝導性はなかった。しかし  $D_2A$  という物質を作ることで、D 一つあたり  $\frac{1}{2}$  個の電子が A に移るので、フェルミエネルギーが下がり伝導性が生じるようになる。フィリングは  $(2 - \frac{1}{2}) \div 2 = \frac{3}{4}$  フィリングとなる。このように電荷が移動することで、伝導性の生じる物質を電荷移動錯体と呼ぶ。伝導に寄与するのは D であり、A は閉殻構造をとっているため伝導には寄与しないと考えられる。電荷移動錯体はドナー分子、アニオン分子の積層関係によって図 2 に示すように交互積層型 [図 2(a)] と分離積層型 [図 2(b)] に分類される。交互積層型は D と A が交互に並んでいる。有機伝導体では  $\pi$  軌道を介して伝導性を持つものが多い。 $\pi$  軌道は分子に直立している方向 (z 方向) にあるので、z 方向に閉殻となるアニオン層が位置する交互積層型は伝導性が低くなることが予想される。それに対して分離積層型では D 層、A 層が各々独立に積層しており  $\pi$  軌道が D 層内でうまく重なり伝導性を持つことが期待される。この伝導層はアニオン分子や作成条件に依存して様々な配列構造をとり、ドナー分子の積層パターンにより型名を付けているが、これに関しては次のセクションで簡単に述べる。

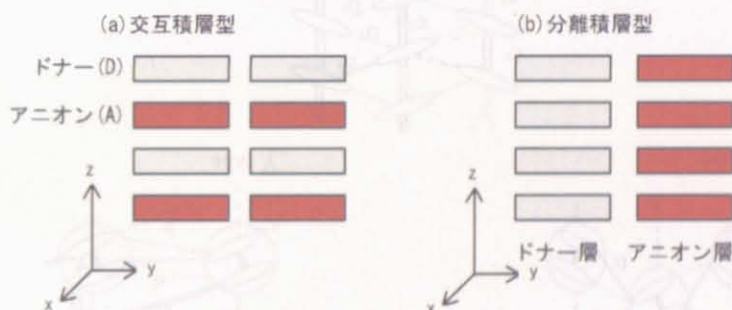


図 2: ドナーとアニオンの積層の種類

## 1.2 結晶型

BEDT-TTF 系の錯体では、外側六員環の構造的柔軟性のため多種多様のドナー配列を与える。そのため、頭にギリシア文字をつけてその構造をそれぞれ  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta''$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$  型として区別している。

$\alpha$  型は隣りあった二種類のカラムの分子面がハの字に並んでいることから herring bone (いわしの骨) 構造と呼ばれている。また  $\alpha$  型と同類型である  $\theta$  型は分子面が等間隔に積み重なっているのが特徴で、2次元金属的な円筒状の閉じたフェルミ面を持っている。 $\kappa$  型は ET 分子が 2 個ずつ組になって井桁型に積み重なっている構造をしている。 $\beta$  型は一つ一つの分子面が平行に真上に積み重なっている構造 ( $\Phi=\pi/2$ ) をとる。 $\beta'$  型は ET 分子が  $\Phi=\pi/3, \pi/2, \pi/3, \dots$  と交互に積み重なっており、 $\beta''$  型は  $\Phi=0, \pi/6, \pi/3$  と 3 方向に積み重なった構造をしている。ここで  $\Phi$  はドナー層の分子の分子面同士が積層方向となす角度とした。今回は  $\beta'$  型に主に注目して実験を行なった。

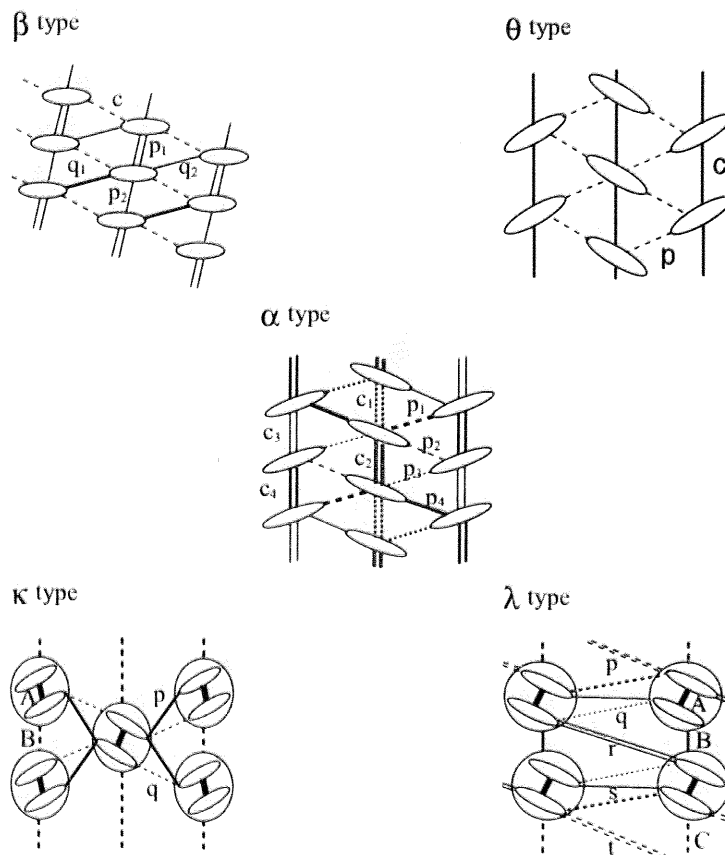
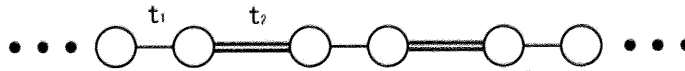


図 3: 結晶構造

### 1.3 分子軌道とバンド

分子軌道は原子の具体的な位置の把握 (X線解析など) と原子軌道を考慮することにより得られる。分子軌道が得られれば重なり積分が求められ、バンドが計算される。さてよく知られているように金属についてフェルミエネルギーは  $10^1$  [eV]、 $10^5$  [K] 程度である。それに対して多くの有機導体に関してフェルミエネルギーは  $10^0$  [eV]、 $10^4$  [K] 程度で与えられる。金属に比べればオーダーが一つ落ちるものの室温は十分低温であると考えられる。そのため、物理量を見る際にフェルミ面の形状を見ることは重要である。例えば伝導度に関して、十分低温の領域では運動量は  $\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \Big|_{E(\mathbf{k})=E_F}$  で与えられることが分かっている。ただし  $E_F$  はフェルミエネルギーとした。これに注意すれば、物質の運動はフェルミ面の接線方向に従って行なわれることがわかる。ただし、現在の範囲においては拡張ヒュッケル法において得られたフェルミ面であって、電子相関の効果は正確には取り入れられていないことに注意する。このように得られたフェルミ面について、現実の物質とどれほど整合性があるのかということは問題であるが、フェルミ面の形状については拡張ヒュッケル法を用いて計算したものとシュブニコフ・ドハースや梶田振動などの磁気抵抗の実験により求めたものではあまり差異がないことが知られている。

(a) 二量化した1次元分子鎖の結晶格子



(b) (a) 図の結晶格子の分散関係 ( $t_1=1$ ,  $t_2=0.5$ )

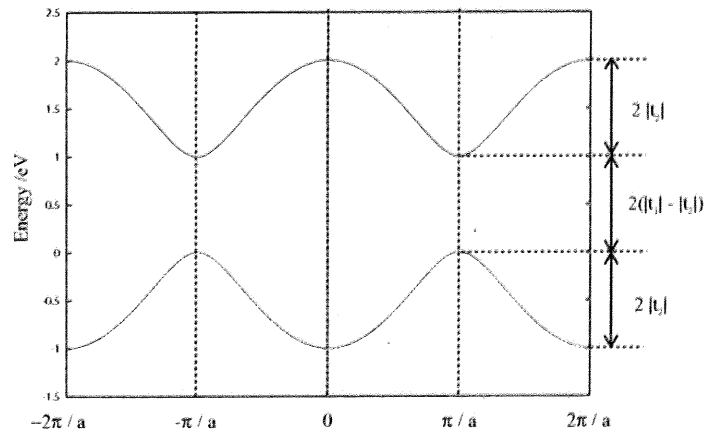


図 4: (a)1次元鎖の結晶格子と (b)tightbinding 近似で解いた時の分散関係

しばしば有機導体では二量化 (ダイマー) という概念が用いられるがこれについて簡単に説明する。エネルギーバンドは一般的に単位格子に含まれている分子の数だけ存在する。そこで簡単な例として二倍周期 (単位長さ  $2a$ ) の一次元分子について考えてみる [1]。(a) 図の模型を tight-binding 近似のもとに解くとホッピングしない時のエネルギー項を  $E_0 = 0.5$  [eV] とした時、分散関係は (b) 図のように表される。(b) 図を見るとこの二つのバンド間にエネルギーギャップが生じており、そ

の大きさは $2(|t_1| - |t_2|)$ で表されることが分かる。エネルギーギャップは $t_1$ と $t_2$ に強弱が付いたことに生じているが、特にバンド幅( $W = 2(|t_1| + |t_2|)$ )に比べバンドギャップ( $\Delta = 2(|t_1| - |t_2|)$ )が $\Delta/W > 1/10$ を満たす時、系は二量化しているという。分子が単位格子内に多数含まれている時も同様で、ある $t$ が他のものに比べ非常に強い時にはギャップが開きその分子同士でダイマーを組む( $K$ 型のET塩は単位格子内に4個分子を含むが強いダイマー構造を取っている)と考えられる。

先述したようにダイマーを組むとエネルギーギャップが開く。そのためダイマー化が強くなりエネルギーギャップが大きく開くと、lowerバンドは物性に寄与しなくなると考えられる。これによりfillingが実効的な値として見積もることができる。すなわちupperバンドのみ物性に寄与するのだから、upperバンドのみを取り扱えばよいと考えるのである。例えば $3/4$ fillingの場合、電子はlowerバンドは全て埋まりupperバンドは半分埋まっている。そのため実効的half-fillingとみなせるのである。

## 参考文献

- [1] 加藤礼三：分子の国の伝導電子

## 1.4 化学的負圧

物理的な圧力をかけると物質は縮む。物質が縮むことによって期待される効果は重なり積分 (バンド幅) の増加、そしてそれに伴う電子相関への影響である。有機導体の場合、軌道が分子全体に広がっていることを考えればオンサイトクーロン ( $U$ ) はかなり大きくなると考えられる。よって重要なパラメータとしては  $U/W$  となり、電子相関の効果を考慮する必要がある。電子相関はクーロン相互作用によって引き起こされるため、重なり積分の増加は電子相関の増加につながると考えられる。オンサイトクーロン  $U$  への影響は少ないと考えられるが、ダイマー化している場合の effective な  $U$  に対しては大きく効いてくることが知られている。また、隣接間のクーロン相互作用  $V$  も敏感に影響すると考えられる。単純に考えれば分子 1 と分子 2 がそれぞれ電子密度  $n_1, n_2$  持つてほぼ局在していると考えれば、二つの距離を  $r_{12}$  とした時クーロンエネルギーは大まかに  $1/r_{12}$  に比例すると考えられる。圧力はこの  $r_{12}$  を変化させるのだから、当然  $V$  に対する影響があるのである。また  $-1$  価のアニオンを一部  $-2$  価に置換することでフィリングを変化させることが出来る。これまでは主にこの二つの方法によりバンド幅の制御とフィリングの制御を行ってきた。

では、バンド幅を小さくするにはどのようにするか。単純に考えれば圧力を弱めればよい。では圧力をかけていない状態よりも更にバンド幅を小さくしたい、そのような場合に用いるのが化学的負圧である。上述したように、圧力がかかった場合分子間距離が狭まるため重なり積分が大きくなる。よって、実質的に圧力を弱めることは分子間距離を大きくすることに等価であると考えられる。そこで分子を無理矢理離すため分子に余分な部分 (立体障害) を付け足すことを行なう、これがいわゆる化学的負圧である。容易に考えられるように、立体障害がもたらす異方性は同時に重なり積分、そして電子相関の異方性につながる事が予想される。実際、ET 塩にジメチル基が付加した  $\beta$ -DMET<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の電荷秩序 (以下 CO) では、今まであまり有機導体に見られなかったチェッカーボード型になっているということは特筆すべきことである。

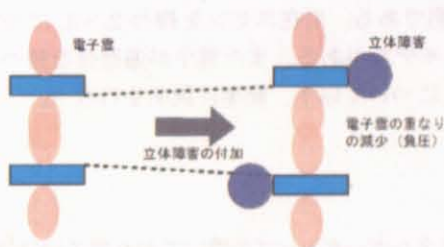


図 5: 立体障害と化学的負圧の概念図



## 1.5 磁性

磁性に関する微視的なアプローチを抑える前に、以下簡単に磁性の種類について整理しておく。

### 1. 反磁性

スピンを持たない分子の分子性結晶は磁場をかけた時、その磁場を打ち消そうと分子内に逆向きの磁場を誘起する。また磁場を取り除いたときに十分時間が経ったのちに履歴を持たない。このような性質を反磁性と呼ぶ。有機分子の結晶のほとんどがこの反磁性体である（閉殻構造を取るとトータルスピンの0になるため）。

### 2. 常磁性

スピンを持つがスピン間の相互作用が非常に小さく無視でき、磁場をかけた時に磁場の方向と同じ向きにスピンの向きが向くことでエネルギーの安定化が起きる。このような性質を常磁性と呼ぶ。

### 3. 強磁性

スピンを持ちスピン間の相互作用が、同じ向きを向くほうがエネルギー的に得になるような性質を強磁性と呼ぶ。

### 4. 反強磁性

スピンを持ちスピン間の相互作用が、逆向きを向くほうがエネルギー的に得になるような性質を反強磁性と呼ぶ。磁場をかけることで、逆向きに向いていたスピンを同じ向きにすることが出来る。すなわち反強磁性転移の有無は転移温度よりも低温で温度を一定にし磁場を徐々に強くすることで磁化が0から有限にフロップするかどうかで実験的に確認することが出来る。

以上が磁性に関する簡単な説明である。局在スピンを持つ2~4.について、その性質をうまく説明するものとして Heisenberg モデルがある。また電子が遍歴性を持つ場合に適当なモデルとしては Hubbard 模型がある。これらについて以下、簡単に説明を行なう。

### 1.5.1 Heisenberg 模型

電気伝導が半導体的であればエネルギーギャップが開いており電子はほぼ局在していると考えられる。ダイマー毎に電子が一つあるハーフフィリングで、局在性が非常に強い場合の磁性は Heisenberg モデルが適当になる。Heisenberg 模型のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_{(i,j)} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (1)$$

で与えられる。ここで  $\sum_{(i,j)}$  は最近接のペアの和、 $S_i$  は  $i$  サイトに局在する電子のスピンを表す。 $J_{ij}$  は交換相互作用であり、 $J_{ij} > 0$  の時は反強磁性、 $J_{ij} < 0$  の時は強磁性的な振る舞いを記述する。

等方的な Heisenberg 模型では1次元、2次元とも高温展開して得られた式が知られている。等方的2次元 Heisenberg 模型では磁化率は

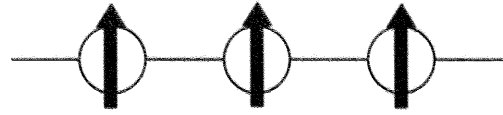
$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{J} \left[ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{C_n}{\theta^{n-1}} \right]^{-1} \quad (2)$$

(a) 反強磁性的な配列 ( $J > 0$ )



スピンは逆方向を向いた方がエネルギーが下がる。

(b) 強磁性的な配列 ( $J < 0$ )



スピンは同方向を向いた方がエネルギーが下がる。

図 6: Heisenberg 模型

であらわされる [1]。ただし、

$$\theta = \frac{kT}{JS(S+1)}$$

であり、 $C_n$  は各  $S$  に対して高温展開を行うことで具体的に得られる。例として  $S = \frac{1}{2}$  の時は

$$C_1 = 4, C_2 = 2.667, C_3 = 1.185, C_4 = 0.149, C_5 = -0.191, C_6 = 0.001$$

となる。

1次元 Heisenberg 模型では Bonner-Fisher の式が良く知られている [2],[3]。磁化率は

$$\chi_M = \left( \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T} \right) \frac{A + Bx + Cx^2}{1 + Dx + Ex^2 + Fx^3} \quad (3)$$

で与えられる。ここで

$$x = \frac{|J|}{k_B T}$$

$$A = 0.25, B = 0.14995, C = 0.30094, D = 1.9862, E = 0.68854, F = 6.0626$$

である。

## 参考文献

- [1] M.E.LINES J.Phys.Chem.Solids **31** 101(1970)
- [2] JILL C.Bonner, MICHAEL E.FISHER Phys.Rev **135** A640(1964)
- [3] Edited by Joel S. Miller "Extended linear Chain Compounds" vol 3.

## 1.5.2 Hubbard 模型

Heisenberg 模型は電子の局在している場合に適切な模型であったが、電子が遍歴性を持つ場合に適切なモデルとして Hubbard 模型がある。

tight binding 模型は各原子に 1 つずつ局在軌道があり、電子に許される運動が局在軌道間の飛び移りである場合に適したモデルである。これに電子間の斥力を取り入れたものが Hubbard 模型である。具体的にはワニエ関数を用いて電子間ポテンシャルをサイト毎に取り入れれば求められるが、ここでは結果のみを書く。最近接間の相互作用までを取り入れれば、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma} t_{i,j} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{\langle i,j \rangle} V_{i,j} n_i n_j \quad (4)$$

で与えられる。ただし  $c_{i\sigma}$  ( $c_{i\sigma}^{\dagger}$ )、 $n_{i,\sigma}$  はそれぞれ  $i$  サイトにおいて  $\sigma$  のスピンを持つ電子の消滅 (生成) 演算子、数演算子をあらわしている。また  $n_i = n_{i,\uparrow} + n_{i,\downarrow}$  とした。ここで各項の意味を考えると、まず  $t_{i,j}$  に関しては  $j$  から  $i$  に電子が飛び移ること得するエネルギー、すなわち電子の動き易さを示していると考えられる。次に  $U$  に関しては同一サイトに異なるスピンを持った電子がいるとエネルギーが損する、すなわち同一サイトに異なるスピンのいたがらない効果を表しており、同様に  $V$  に関しては再近接間に電子が存在するとエネルギーが損する、すなわち最近接間に電子がいたがらない効果を表す。両者ともクーロン反発から出てきたことを考えればこの意味は明らかである。大まかにはモット絶縁体は  $U$  による効果、CO に関しては  $V$  による効果によって説明できる。

**モット絶縁体** モット絶縁体のギャップはいわゆる半導体におけるバンド理論によるギャップの起源とは異なる。バンド理論におけるギャップとは周期ポテンシャルにより電子がブラッグ反射を起こし、それに伴いギャップが発生するという一体問題において既に生じている効果である。それに対しモット絶縁体は上述したように電子相関の効果から生じる。

以下、簡単のため  $V_{i,j} = 0$  の極限を考える。このとき、(4) は

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma} t_{i,j} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (5)$$

となるが、これは明らかにホッピング  $t_{i,j}$  と  $U$  の競合である。

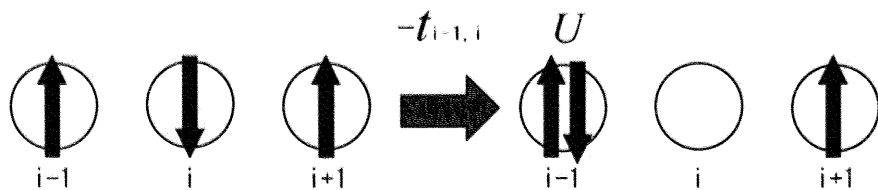


図 7:  $U$  と  $t$  の競合

ここで上図について考えてみる。上図では  $i$  サイトから  $i-1$  サイトに  $\downarrow$  の電子が移動しているが、その収支のエネルギーは  $U - t_{i-1,i}$  である。これより、もし  $U - t_{i-1,i} > 0$  であれば電子は動かない方が得ということになる。高温になれば電子はこの差を飛び越えて動くことになる ( $F = E - TS$  よりエントロピーの高い状態を系は取るようになる)。このように  $U$  を入れたため励起するのに有限なギャップが開くものがモット絶縁体である。

**電荷秩序 (CO)** 次に電荷秩序について考える。これは  $V$  が起源であることは先に述べたとおりである。そこで  $V$  を入れたことでどのような状態を系が取りたがるのかを考察してみる。いま  $A_1, B_1, A_2, B_2$  と 4 つの原子があったとする。このとき AB 間に  $V n_{A_i} n_{B_j}$  という斥力が働くとして、電荷秩序を考える。

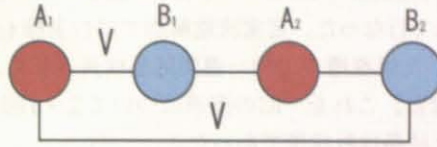


図 8: CO の損得

初めに電子数が一定の状態、すなわち平均電子数を  $\langle n \rangle$  として  $n_{A_1} = n_{A_2} = n_{B_1} = n_{B_2} = \langle n \rangle$  という状態を考える。この時、系のエネルギーは  $4V\langle n \rangle^2$  で与えられる。次に  $n_{A_1} = n_{A_2} = \langle n \rangle + \delta$ ,  $n_{B_1} = n_{B_2} = \langle n \rangle - \delta$  という電荷配列を考える。この時、系のエネルギーは

$$4V(\langle n \rangle + \delta)(\langle n \rangle - \delta) = 4V(\langle n \rangle^2 - \delta^2)$$

で換算される。それに対し、もし電荷が  $n_{A_1} = n_{B_1} = \langle n \rangle + \delta$ ,  $n_{A_2} = n_{B_2} = \langle n \rangle - \delta$  のように配列すれば、これらのエネルギーは

$$\begin{aligned} & V(\langle n \rangle + \delta)^2 + V(\langle n \rangle - \delta)^2 + 2V(\langle n \rangle + \delta)(\langle n \rangle - \delta) \\ &= 2V(\langle n \rangle^2 - \delta^2) + 2V(\langle n \rangle^2 + \delta^2) = 4V\langle n \rangle^2 > 4V(\langle n \rangle^2 - \delta^2) \end{aligned}$$

で与えられる。よって  $V$  の効果を考慮に入れた場合、エネルギー的には電荷が濃淡を繰り返していたほうが得ということが分かる。これは電荷のオーダーを示しており、このことから  $V$  を入れれば電荷秩序が生じるということが分かる。今の場合、 $t, U \ll V$  の極限で  $V$  のみを扱っているため、実際には  $t, U$  の効果を入れこれらとの競合を考えねばならないが、電荷秩序の起源が  $V$  にあることは上述の議論から理解できる。

## 2 実験装置の説明

### 2.1 試料作成

単結晶作成は用いるドナー、支持電解質、溶媒については C5ET, TBA · PF<sub>6</sub>, クロロベンゼン (18 ml) で行なった。作業としては溶媒に不活性ガス (今回は窒素ガス下) 下でドナー分子 C5ET、支持電解質を溶かし定電流電解法で行なった。定電流電解法では白金棒 ( $\phi=1$  [mm]) を用い、電流値は  $0.25$  [ $\mu\text{A}$ ] とし  $20$  [ $^{\circ}\text{C}$ ] に保った恒温槽中で約一週間結晶成長させた。その後出来た単結晶を MeOH で洗い室温で自然乾燥させた。これを一回の溶液について 2~3 回行いそれぞれ 2nd, 3rd として区別し保管した。作成された結晶は針状型であった。

## 2.2 試料評価・測定

### 2.2.1 SEM,EDS 測定

得られた単結晶は SEM(Scanning Electron Microscopy, 走査型電子顕微鏡 [JEOLJCM-5600]、EDS(Energy Dispersive Spectroscopy), エネルギー分散型 X 線分析装置 [Oxford WDX400]) により各々の原子量の比の測定を行なった。試料に電子線を照射することで 2 次電子と反射電子、特性 X 線が発生する。SEM では 2 次電子と反射電子を検出して 2 次電子像 (凹凸像) と反射電子像 (組成像) をモニター上で画像化する装置であり、試料表面の状態や組成の違いなどの観察を行なう。10nm 単位の高倍率・高解像度の画像を見ることが出来る。一方特性 X 線は EDS の検出器で検出され、含有元素の定性と定量することが出来、試料の分析が比較的容易である。Oxford WDX400 は原子番号 11 のナトリウムから 92 のウランまでの分析が可能とされている。SEM-EDX の利点は、EPMA などとは異なり扱いの簡便性にある。試料交換時には試料室全体が開放されるため、試料の大きさ・形状・個数も任意に取ることができ、出し入れや操作も比較的しやすい。また EPMA と比べると精度が劣る反面

1. 標準試料に頼らず分析が可能である
  2. 検出器は分光光学系ではなく半導体のエネルギー分解能を利用するため測定時間が分析元素数に依存しない。
  3. 2. 同様の理由で測定後、分析元素の変更が可能である。
  4. 面分析 (マッピング) も範囲・元素数に依存せず短時間で行なえる。
- などの点で優れている。このため試料に平滑な面があり、(半導体的振る舞いではあるが) 電気伝導性を持つ我々の試料ではこの測定に向くことから、SEM 及び EDS による分析を行なった。



図 9: 走査電子顕微鏡・エネルギー分散型、波長分散型 X 線マイクロアナライザー (SEM-EDS,WDS)  
(物性研究所化学分析室 HP より引用)

### 2.2.2 X線構造回折

結晶構造解析は、山浦氏の協力のもとイメージングプレート型 X 線回折計 (M21X, M18XCE) を用いて測定した。イメージングプレート型 X 線回折計は二次元的に広い範囲に渡って測定することが出来る。長所としては短い時間 (数時間～半日程度) で測定できる、装置の設計自由度が高い、フィルムの写真法と異なり画像データをデジタルに扱うことが出来るなどが挙げられる。短所としては回折点の精度が四軸型回折計よりもやや劣るということがある。また新物質設計の所持するイメージングプレート型 X 線回折計は He 循環型の冷凍機を組み込んであるため、 $T = 2$  [K] 程度までの測定できる。

それに対し、一般に知られている四軸型回折計は 0 次元的に回折点をスキャンする結晶構造回折計で、回折点の強度を一点ずつ収集する。長所としては測定が非常に正確であることが挙げられる。短所としては、点を一つずつ収集するため数千個、数万個のデータを取るとなると非常に時間がかかるという点が挙げられる。

今回は格子定数に関して  $T = 20$  [K] までの変化を捉えるという目的があったため、イメージングプレート型 X 線回折計を用いて  $\phi = 10 \pm 3^\circ$  で各温度に対して振動写真の撮影を行った。ただし  $T = 20, 100, 300$  [K] の各温度に関しては  $\phi = 0 \sim 180^\circ$ 、 $\Delta\phi = 6^\circ$  のもとで計 30 枚、結晶構造解析用の反射強度を測定した。

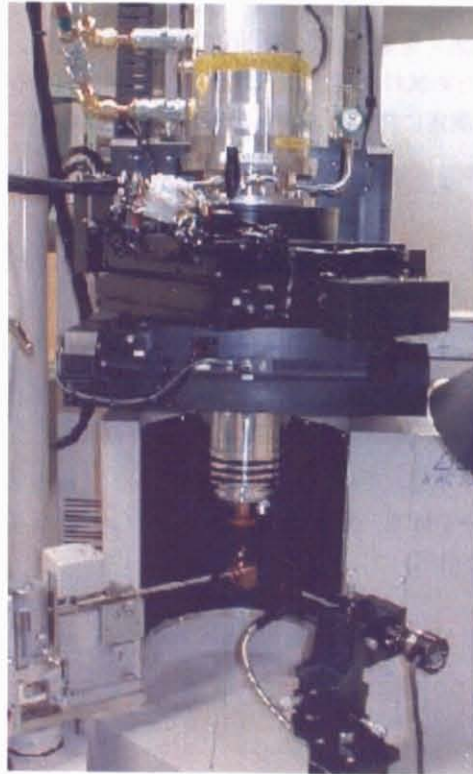


図 10: イメージングプレート型回折計 (物性研究所 X 線室 HP より引用)

### 2.2.3 磁化率の温度依存性

磁化率の温度依存性は、SQUID(超伝導量子干渉素子 Superconducting Quantum Interference Device [Quantum Design MPMS XL]) を用い測定した。これはジョセフソン効果を利用した計測器である。ピックアップコイル中を通過する試料が磁化を持っていればコイルに微弱な電流が流れ、この入力信号を SQUID 素子によって増幅させることで磁束を検出できる。具体的には超伝導状態では超伝導リングに外部から磁場  $B$  を加えると、超伝導リングの中に流れる磁場  $B$  を通過させないように、これを打ち消す超伝導電流(遮蔽電流)  $I_s$  が流れる。しかし超伝導リングは電気抵抗が 0 であるから電流が発生しない。ところが超伝導リングに一部細い部分(ジョセフソン結合)を作っておくと、そこにはわずかな遮蔽電流  $I_s$  が流れただけで超伝導電流が崩れ、常伝導となり細い部分に電圧が発生する。これを利用してわずかな磁場の変化を電圧として取り出すことが出来るようになる。またジョセフソン結合を二つ持つリングを作りその両端に遮蔽電流より少し弱い電流を流しておくと、外から磁場が貫いた際に容易に超伝導状態が崩れ、より鋭敏に磁場の変化を捉えることが出来る。この電圧を数百 kHz の比較的低い周波数の磁場で励起して取り出し増幅して計測するものである。



図 11: SQUID(田島研究室 HP より引用)



### 3 $\beta^2$ -(C5ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>

#### 3.1 $\beta^2$ -(C5ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の構造とフェルミ面

$\beta^2$ -(C5ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> は ET 塩に 5 員環を付加したものである (図 12)。この塩に関してイメージングプレート型 X 線回折を用いて格子定数の温度変化を計測し、 $T = 20, 100, 300$  [K] の各温度に関してはブラッグ反射を収集して構造解析を行なった。格子定数の温度変化は温度低下とともに a, c 方向に関しては単調減少しており、b 方向に関してはほぼ一定であった。また結晶の空間群に関して調べたところ、 $T = 20, 100, 300$  [K] の各温度ともに P-1 で表される。このことから格子定数は温度降下とともに 150 [K] 付近でその傾きが変化するものの、単位格子が二倍になるなどの電荷秩序を伴う構造相転移は起きないということが分かった。

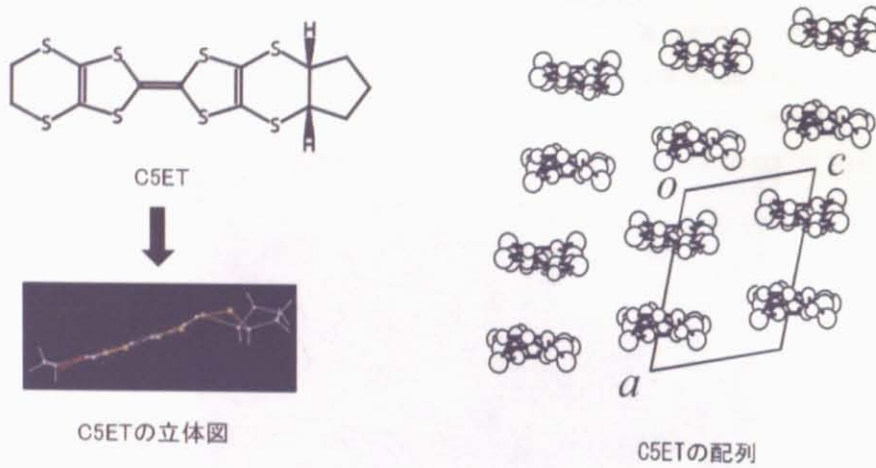


図 12: C5ET の構造と配列

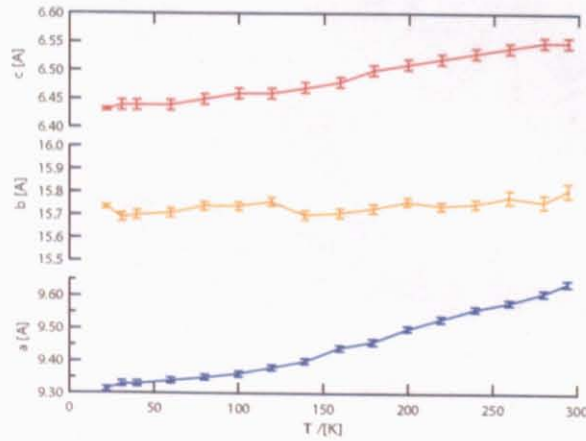


図 13: 格子定数の温度依存性

また拡張ヒュッケル法に基づいて移動積分の値をそれぞれ求めた。 $r_2$ の値が他の移動積分の値に比べて大きいことを考慮すると、 $\beta'$ -(C5ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>はダイマー構造をとっていることが分かる。また温度変化に対する応答に関しては、低温になり格子定数の縮んでいくことを反映して300 [K]では非常に小さかった $r_1$ の値が100 [K], 20 [K]以下では徐々に大きくなっていくなど、各移動積分の値が変化していくことが分かる。各移動積分の値が温度に対して異なった振る舞いを示すのは $l_{p2}$ の値が一定であることや、先述したように空間群がP-1で表されたことなどを考慮すると、ユニットセル内でダイマーを維持しながら異方的に結晶が縮んだということに起因していると考えられる。

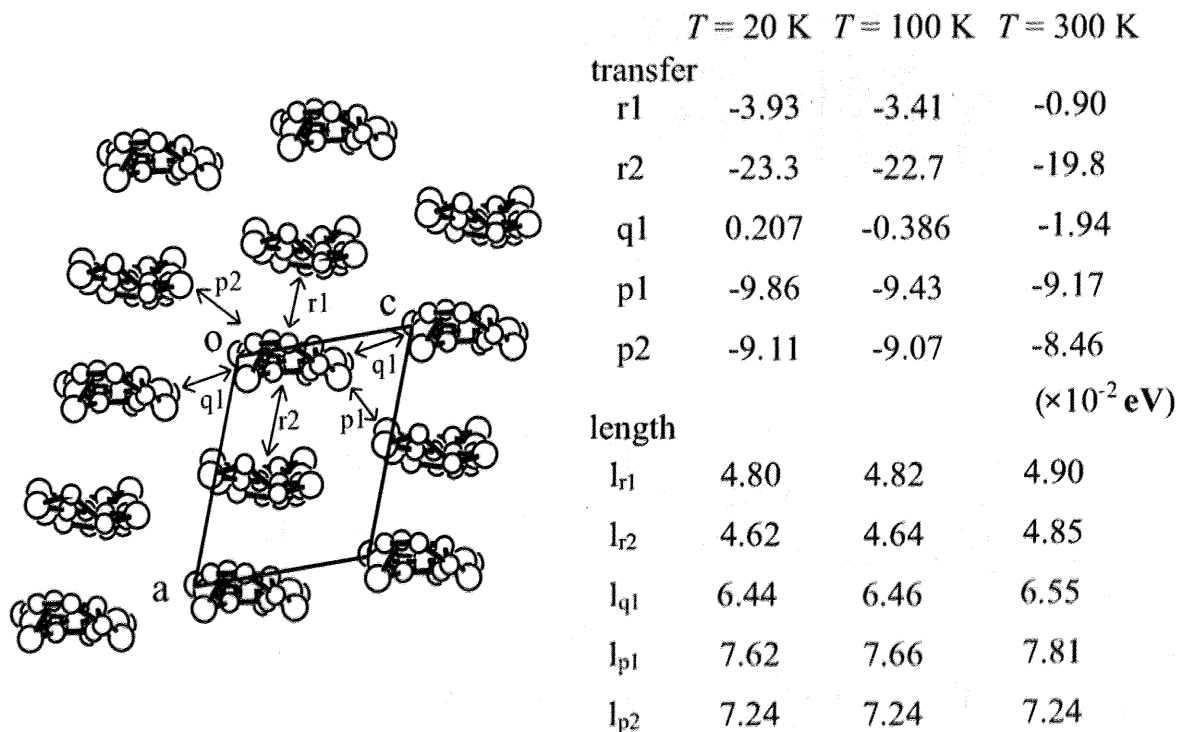


図 14: 各温度における transfer の値と分子間距離

次に、得られた分子軌道に対して tight-binding モデルを適用することで分散関係・フェルミ面を得た (図 15, 16, 17)。transfer の値、分散関係より  $\beta'$ -(C5ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> は全温度について二量化していることがわかる。上部バンドと下部バンドのギャップ、バンド幅は表 1 に挙げた。低温になるほどダイマー化がより強くなるのがこれより示唆される。またフェルミ面の形状より擬 2 次元的な電子状態が示唆される ( $T = 300$  [K])。transfer の値の変化からも分かるように、常温では異方的であったフェルミ面が低温になるに従い、より楕円形に近づいていくことが分かる。

以上より分散関係でギャップが開いていること、X 線の構造解析から結晶が同じ対称性を保ったままであることを考えればこの系はダイマー構造をとっていると考えられる。そこで以下、 $\beta'$ -(C5ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> は実効的 half-filled をとっていると考ええる。

	バンド幅 ( $W$ [eV])	バンドギャップ ( $\Delta$ [eV])	$\frac{ 2t_{\text{dimer}} }{W}$
$T = 300$ [K]	0.356	0.049	1.11
$T = 100$ [K]	0.366	0.152	1.24
$T = 20$ [K]	0.387	0.172	1.20

表 1: バンド幅、バンドギャップとその比に関するデータ

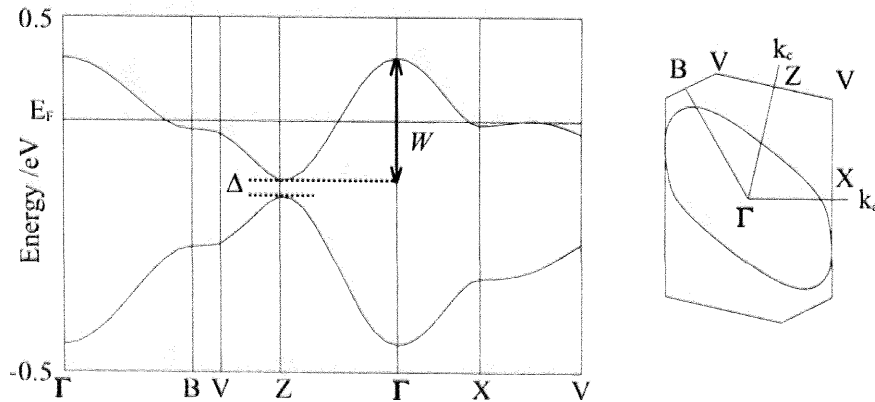


図 15: フェルミ面と分散関係 ( $T = 300$  [K])

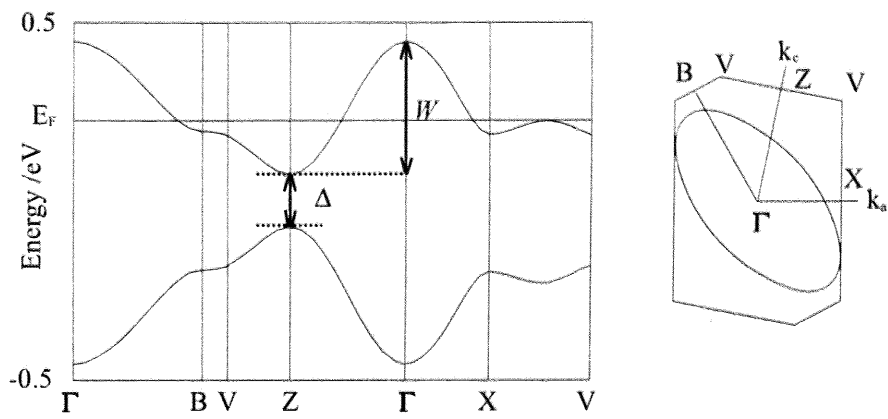


図 16: フェルミ面と分散関係 ( $T = 100$  [K])

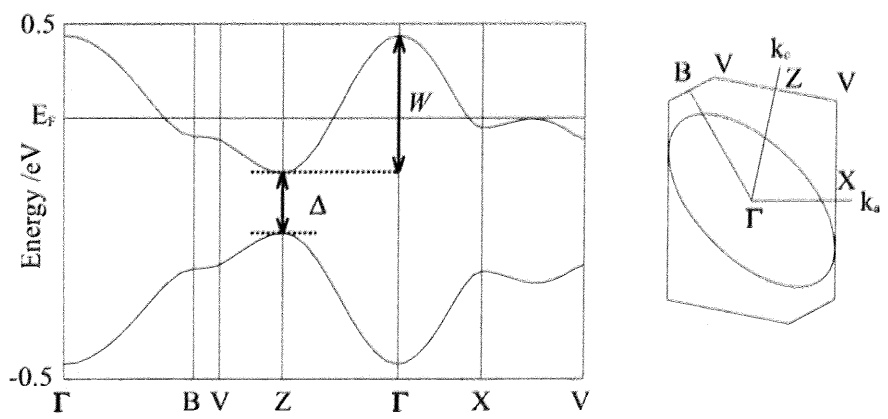


図 17: フェルミ面と分散関係 ( $T = 20$  [K])

### 3.2 $\beta^2$ -(C5ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の伝導度

$\beta^2$ -(C5ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の伝導度は半導体的な振る舞いをする。そこで抵抗率を  $\rho$  とした時  $\rho = \rho_\infty e^{\beta E_g}$  として活性化エネルギー  $E_g$  を定義する (ただし  $\rho_\infty$  は  $T \rightarrow \infty$  での抵抗率) と、活性化エネルギーは下表の通り  $T > 250$  [K] では 245[meV], 低温部では  $0 < T < 150$  [K] では 107[meV] に落ち着くことが分かった。 $150 < T < 250$  [K] では先述したように X 線での構造解析により温度変化に関して連続的に格子定数が縮み、さらに分子のねじれが起きていることが分かっている。活性化エネルギーの連続的な変化はそれに起因し生じたと考えられる。低温における活性化エネルギーの減少は、低温になるに従い移動積分の絶対値が大きくなり、フェルミ面から分かるように伝導の次元性がより二次元に近くなったことに起因すると考えられる。

	$0 < T < 150$ [K]	$250 < T$ [K]
活性化エネルギー [eV]	$1.07 \times 10^{-1}$	$2.45 \times 10^{-1}$

表 2: 活性化エネルギーの温度変化

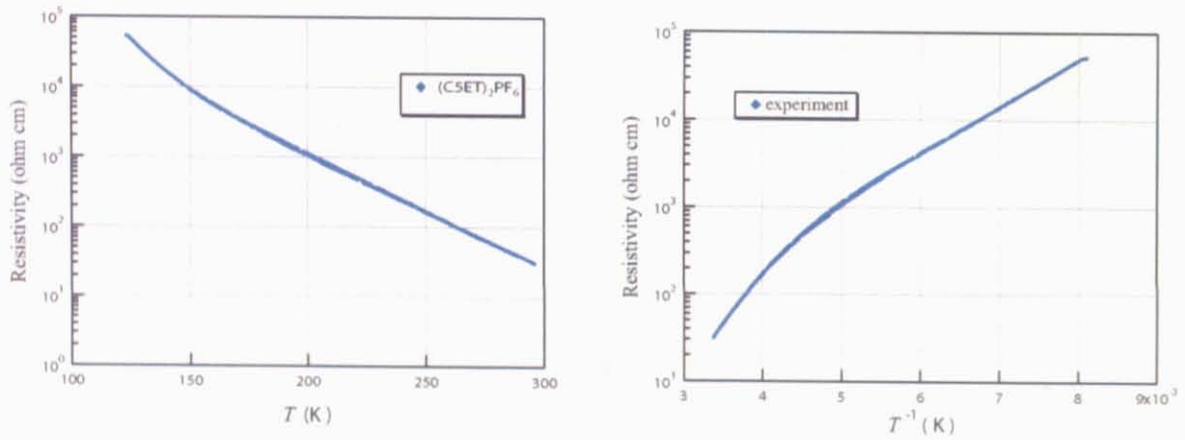


図 18: 抵抗率の  $T$  依存性

### 3.3 $\beta'$ -(C5ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の磁化率

SQUID (Quantum Design, MPMS5) を用いて、 $a^*$ 、 $c^*$ 、無配向の 3 方向で磁場 1T を印加したときの温度依存性および  $T = 2$  K における磁場依存性をそれぞれ測定した。その結果、室温で  $9.57 \times 10^{-4}$  emu/mol であり、温度低下とともに磁化率は増加し約 90 K に山をもち再び減少することが分かった。また 8 K 以下で結晶  $a^*$  と  $c^*$  方向に磁場を印加した時、異方的な振る舞いが観測された。2 K での磁場依存性で  $a^*$  方向にスピンプロップが見られるので、 $a^*$  軸方向を容易軸とした  $T_N = 8.0$  K の反強磁性体であることが明らかとなった。

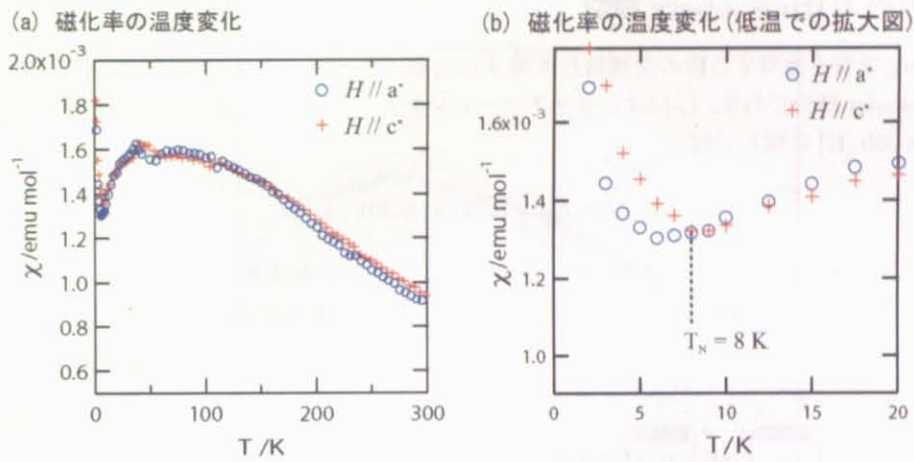


図 19: 磁化率の温度依存性

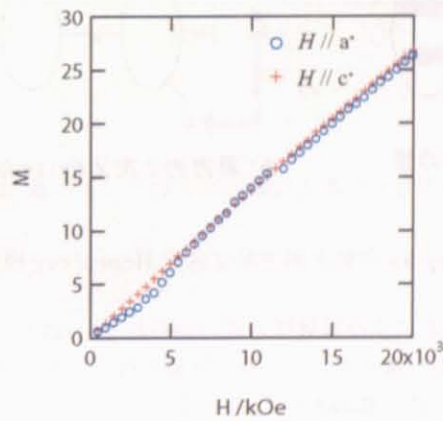


図 20:  $T=2$ K における磁化率の磁場依存性

## 4 $\beta'$ -(C5ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の磁化率の考察

先述したように拡張ヒュッケル法に基づくバンド計算において  $\beta'$ -(C5ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の上部バンドと下部バンドではギャップが開いていた。そこで今の場合 filling は実効的に 1/2 であることを仮定し fitting を行なう。同ドナー配列を持つ  $\beta'$ -ET<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> もダイマー構造を持ち、反強磁性転移が起こることが報告されている (5, 参照)。ドナー配列・バンド幅・フェルミ面の形状の類似性から考えて今回の物質に関しても dimer 構造から反強磁性転移を起こしていると考えられる。

### 4.1 異方的 2DHeisenberg 模型

Heisenberg 模型を適用する際の交換相互作用  $J$  は付録にあるように  $J \cong \frac{4t^2}{U}$  で与えられる。ここで  $t$  は transfer 積分であり、 $U$  はオンサイトクーロンを表している。これを利用して  $J$  の比を求めると  $T = 300$  [K] に関しては

$$J_a : J_c : J_{ac} = 0.0113 : 0.391 : 1 \quad (6)$$

となる。ここで  $J$  の値を求める際ダイマーを組んでいることを考慮し、 $t_a = \frac{1}{2}t_{r1}, t_c = t_{q1} - \frac{1}{2}t_{p1}, t_{ac} = \frac{1}{2}t_{p2}$  とした。これは c-ac に関する異方的な 2次元 Heisenberg 模型であるとみなせる (図 21)。

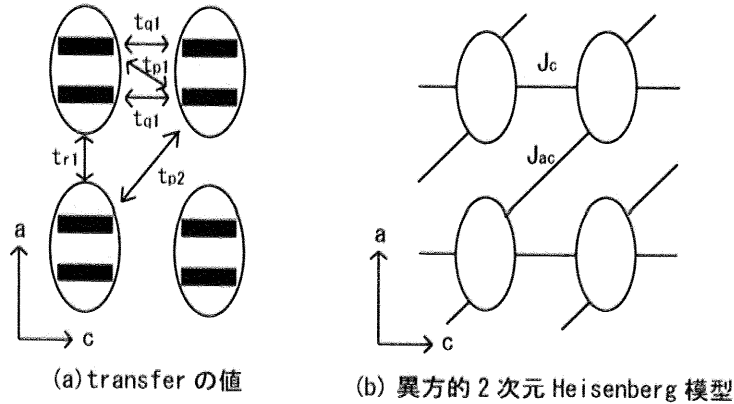


図 21: transfer の値と異方的 2次元 Heisenberg 模型

異方的 2次元 Heisenberg 模型における高温展開の式は知られていない。そこで加藤岳生氏協力のもと、ALPS プロジェクトを利用し量子モンテカルロ計算を行うことでフィットを行なった。サイト数は  $32 \times 32$  で取り、 $J = J_{ac}, J' = 0.39J = J_c$  として

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B} \chi_{ALPS} \cong 1.51\chi_{ALPS}$$

のもと計算を行なった (図 22)。その結果  $\frac{J}{k_B} = 120$  [K] で最適化されることが分かった。しかし山の位置よりも低温では磁化率は異方的 Heisenberg 模型よりも大きい値を取る。また山の位置よりも高温において主な振舞いは異方的 Heisenberg 模型と同じように振舞っているがずれがある。これらのずれの原因として、立体障害による格子ひずみの増大が考えられる。格子ひずみの増大は、低温になるほど二量化を強くし同時に transfer の異方性を等方的なものに変化させることが、X 線

の構造解析とそれに基づいた拡張ヒュッケル法と tight-binding により判明している。そこで次のセクションにおいて、この格子ひずみの温度依存性に起因した  $J$  の温度変化という観点からこのずれの解釈を行なう。

磁化率の温度変化に注目すると低温では非常になだらかに変化していることが分かる。同様の変化を起こす物質として  $\kappa$  型の ET 塩が挙げられる。 $\kappa$  型の ET 塩では、三角格子模型によるフラストレーションに基づいた解釈が理化学研究所の田村氏によってなされている。同氏から拡張ヒュッケル法を用いる際に S の 3d 軌道を含まないもの (transfer の異方性が少なくなる) を採用すると transfer の値が等方的になり三角格子に近づく指摘されたが、この可能性に関しては付録で考察することにする。

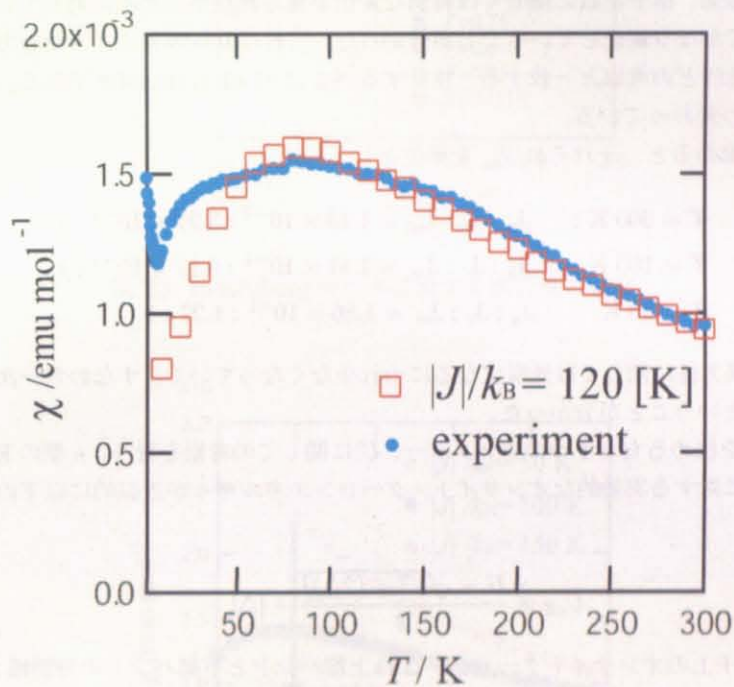


図 22: 量子モンテカルロ計算によるフィッティング



## 4.2 $J$ の温度変化

付録にあるように  $J$  はおおまかに  $\frac{4t^2}{U}$  と表される。X線による格子定数の測定では、低温になるに従い格子定数が単調的に縮んでいく傾向が見られた。また結晶の対称性は室温と同じ P-1 で表された。同一の型をもつ  $\beta$ - $\text{ET}_2\text{ICl}_2$  では2次元 Heisenberg 模型でうまくフィットされることを考えれば、格子定数が温度を下げることで縮んでいく中、立体障害を付加したことにより縮む方向が異方的になり、それを反映した結果ユニット内での分子の配列が変化し磁化率のずれが起きた可能性がある。そこで  $T = 300$  [K],  $100$  [K],  $20$  [K] においてそれぞれ構造解析を行い S の 3d 軌道を含む場合での transfer 積分の値を求め各温度に対する  $J$  の変化を見積もった。

X線構造解析の結果、格子定数に関しては特別な変化が見られなかったのに対して、各分子間の距離はユニット内でかなり変化していることが分かった。これは立体障害により縮む方向が異方的になったという、先ほどの考察と一致する。注目すべきは  $r1, q1$  の transfer である。常温と低温ではオーダーが一つ変わっている。

各々の  $J$  の比を求めると、それぞれ  $J_{ac}$  を単位として

$$T = 300 \text{ K} : J_a : J_c : J_{ac} = 1.13 \times 10^{-2} : 3.91 \times 10^{-1} : 1 \quad (7)$$

$$T = 100 \text{ K} : J_a : J_c : J_{ac} = 1.41 \times 10^{-1} : 9.11 \times 10^{-1} : 1 \quad (8)$$

$$T = 20 \text{ K} : J_a : J_c : J_{ac} = 1.86 \times 10^{-1} : 1.27 : 1 \quad (9)$$

となる。これより異方性に関しては低温になるにつれ少なくなっていく、すなわち次元性から二次元性が強くなるということが分かった。

次に  $J$  の大きさを決めるもう1つのファクター、 $U$  についての考察を行う。 $\kappa$  型の ET 塩に関してはダイマー状態に対する実効的なオンサイト・クーロンエネルギーが近似的に以下のように求められている [1],[2]:

$$U_{\text{eff}} = \frac{U - \sqrt{U^2 + (2\Delta)^2}}{2} + |\Delta| \quad (10)$$

ただし  $U$  は ET 分子上のオンサイトクーロン、 $\Delta$  は上部バンドと下部バンドの分裂幅 ( $\kappa$  型の場合にはダイマー内の transfer の二倍:  $2t_{\text{dimer}}$ ) である。ET 塩に関しては  $U$  は約 1eV、それに対して  $\Delta/2$  は約 0.2eV であるので

$$U_{\text{eff}} \cong |\Delta| \quad (11)$$

と近似できる。さて今の場合、上部バンドと下部バンドのエネルギーギャップは低温になるに従って大きくなっている。バンド幅も低温にしたがって増大しているが、それと比してもエネルギーギャップ増大の割合の方が大きいことを考慮すると実効的な分裂幅は低温になるに従って増大しているとみなせる。これより  $U_{\text{eff}}$  の大きさは低温に近づくほど大きくなっていくことが予想される。これは低温になるにつれダイマー性が強くなることに起因している。移動積分との兼ね合いもあるが、 $U_{\text{eff}}$  の増大は  $J$  の減少を促す役割がある。そこで次元性と  $J$  の大きさが磁化率にどのような効果をもたらすか、以下簡単に考察する。

一般的に次元が高くなる毎に揺らぎは減少していく。磁化率はスピンの揺らぎの大きさにより記述されるため、次元性が低い方が磁化率はより大きくなると考えられる。実際、量子モンテカルロ法により  $J = 1$  のもとで1次元から2次元へと磁化率がどのように移り変わっていくか ( $J' = 0 \sim 1$ ) を計算してみると図23のようになる。磁化率の  $J$  依存性は、 $J$  が大きいほどスピンの揺らぎが抑えられることを考慮すれば、 $J$  が大きいほど磁化率は抑えられると考えられる。実際2次元 Heisenberg

模型で高温展開を行い、磁化率の  $J$  依存性をみると  $J$  が大きくなるにつれて磁化率は抑えられていくことがわかる (図 24)。

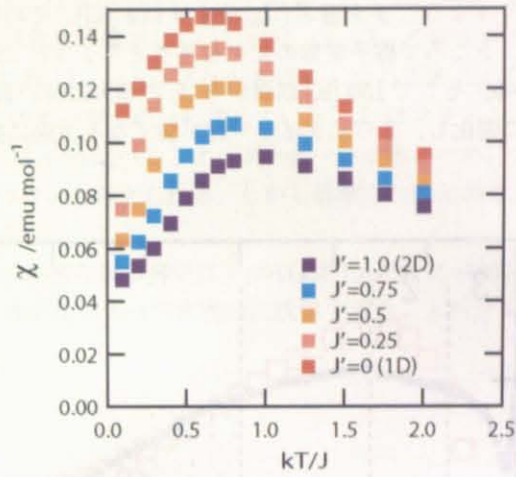


図 23: Heisenberg モデルに関する次元性の観察

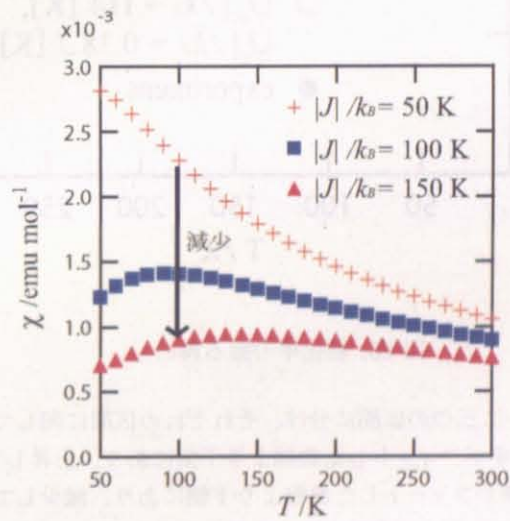


図 24: 2次元 Heisenberg 模型における  $\chi$  の  $J$  依存性

以上の考察より「二次元性の増加」は磁化率を減少させる傾向にあるのに対し、「 $J$ の減少」は磁化率を増大させることが分かった。そこで、もう一度グラフのフィットを検討してみることにする。この時高温でのずれをなくすように  $J$  を選ぶ ( $J_{ac}/k_B = 114$  [K])。その場合磁化率は  $T = 150$  [K] ほどで実験値よりずれる。ところで格子定数の変化を見るとちょうど 150 [K] ほどで変化の割合が変わっていることが分かる。そこで 150 [K] 以降から  $J_c$  の増大に伴い異方的 Heisenberg 模型から等方的 Heisenberg 模型に変化し、さらにダイマー化が強くなる方向に構造の変化がすすむと考える。

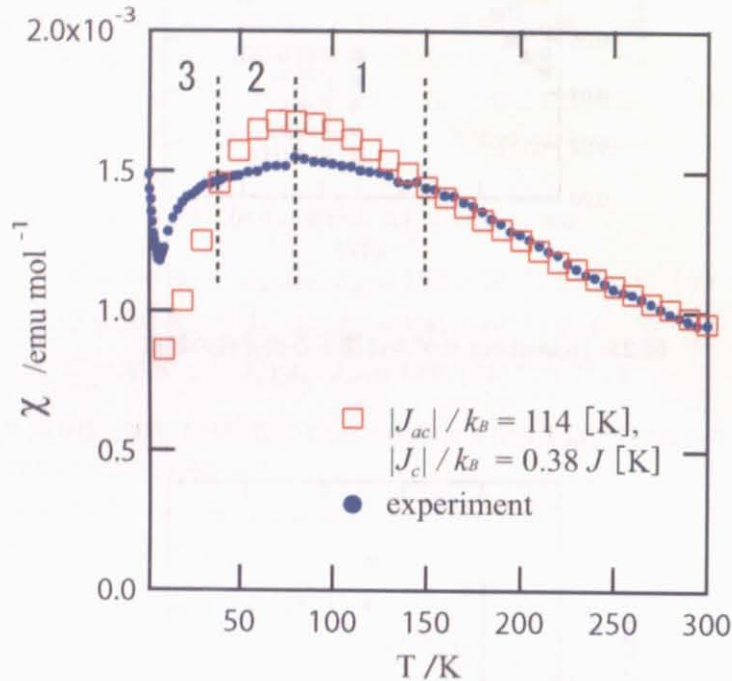


図 25: 磁化率の振る舞い

以下、ずれに関して大まかに三つの区間に分け、それぞれの区間に関して考察する。

1.  $75 \leq T \leq 150$  [K]... 磁化率がフィットした曲線より下側にあり、上昇している区間。
2.  $50 \leq T \leq 75$  [K]... 磁化率がフィットした曲線より下側にあり、減少している区間。
3.  $T \leq 50$  [K]... 磁化率がフィットした曲線よりも上側にある区間。

1. についてはまず二次元性が強くなった効果が強くあられ磁化率が減少したと解釈することができる。実際  $J$  の比は 100 [K] 付近ではほぼ等方的な形になっている。ここで、もし  $J$  が変化せず次元性のみ増加しているとすれば、先の考察より磁化率は急速に減少すると考えられる。そのためこのように磁化率の変化がなだらかなのは、「ダイマー構造が強まったため effective な  $U$  が大きくなりその結果  $J$  が小さくなったこと」と「次元性の増加による効果」の競合が起きているためと考えられる。

2. に関しては、 $J/k_B$  のオーダーの見積もりから解釈する。 $J/k_B$  は大まかに見積もって  $10^1$  のオーダーになっていると考えられる。高温展開の式からも分かるように磁化率は  $T \cong J/k_B$  で山を持ち、その付近で変化は小さくなる。そこで温度の低下と effective な  $U$  の温度変化に起因する山の移動が同時に起きていると解釈すれば磁化率の変化はなだらかになると考えられる。実際、100

[K] より 20 [K] の方がエネルギーギャップが広がっていることから推測されるように、150 [K] 以降でも低温になるにしたがいダイマー化は強くなっていると考えられる。

3. では  $J_{ac}/k_B$  よりも  $T$  のほうが小さくなった結果、磁化率が減少に転じたと解釈できる。特に  $T = 20$  [K] 付近で磁化率が急激に減少しているのは、 $J_{ac}/k_B$  の減少が  $T$  の減少よりも遅くなったということと、反強磁性転移 ( $T_N = 8.0$  [K]) の影響の二つの効果によるものと考えられる。

ところで、低温では  $J_a$  のオーダーが一桁増えている。 $J_a$  はフラストレーションをもたらす項である。その値は他の二つのものに比べるとオーダーが一桁小さいため、フラストレーションの項が磁化率をリードすることはないと考えられる。しかし低温での磁化率をよりゆるやかにする効果に寄与している可能性はある。

以上のことから磁化率の異常な振る舞いは、 $\beta'$ -(C5ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の独特な構造変化に起因するダイマー化の度合いと  $J$  の温度変化によって定性的に説明できることが分かった。

## 参考文献

- [1] 十倉好紀：固体物理 28 (1993) 557.
- [2] 鹿野田一司：固体物理 30 (1995) 240.

### 4.3 $T = 150$ [K] 以下の構造変化のメカニズム

前セクションでは、 $T = 150$  [K] より低温域で構造変化が異方的に起きていることを格子定数の温度変化で見出した。そこでどのような変化が起きているのか、 $T = 300, 100, 20$  [K] で結晶構造解析を行ったので比較・検討する。

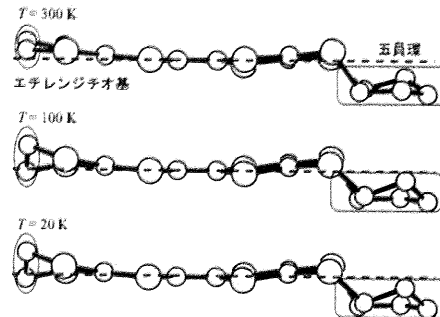
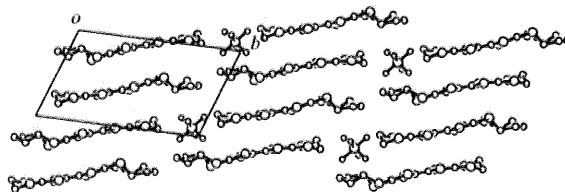


図 26: 分子の形状に関する温度依存性

まず、 $T = 300$  [K] と  $T = 20, 100$  [K] の二つの分子の形状を見てみる。 $T = 300$  [K] では左に位置するエチレンジチオ基が、破線からわかるようにほぼ最適化平面にあったのに対し  $T = 20, 100$  [K] ではねじれて面内から大幅にずれていることがわかる。同様に五員環部分についても  $T = 300$  [K] と  $T = 20, 100$  [K] ではねじれ具合が変わっていることがわかる。以上のことから、 $T = 300$  [K] と  $T = 20, 100$  [K] では分子配位が異なることがわかる。もともとの ET 塩において、このようなねじれの現象が存在することが知られており、今回の C5ET 塩についてはこのねじれが ET 塩に比べて大きくなり電子雲の分布が ET 塩に比べより大きくずれたと考えられる。また以下に a-b 面での図を載せるが対称性は P-1 のまま保たれていることが分かる。

$T = 20$  K での a-b 平面図



$T = 300$  K での a-b 平面図

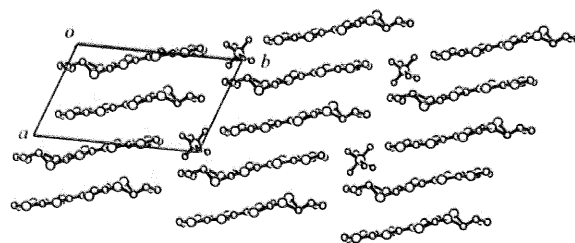


図 27: a-b 面の構造

## 5 $\beta'$ - $\text{ET}_2\text{ICl}_2$ との比較

$\beta'$ -(C5ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> は、現在有機超伝導体の中で最も高い転移温度を記録している  $\beta'$ - $\text{ET}_2\text{ICl}_2$  ( $P = 82$  kbar 下  $T_c = 14.2$  K) と同じ構造をもつ [1](図 28(a))。この物質は二量体化が強く、常圧ではかなり大きな電気抵抗率の値を持ち全温度領域で半導体的振る舞い (活性化エネルギーは 0.113 [eV]) を示す。また磁化率は 2 次元 Heisenberg 模型  $J/k_B = 118$  [K] のもとで最適化され (図 29)、 $T_N = 22$  K で反強磁性転移を起こすことが分かっている [2],[3]。

谷口氏は、 $\beta'$ - $\text{ET}_2\text{ICl}_2$  が強固に局在したモット絶縁体であることに注目し、圧力を印加していった際局在したキャリアが遍歴し始める時に異常な電子状態が得られることを期待した。だが、この物質の絶縁性が強固であるため通常のピストンシリンダー型圧力発生装置の圧力領域では金属性が現われなかった。そこでキュービックアンビル型圧力装置を利用し、高压領域での測定を行った (図 28(b))。その結果、常温では活性化エネルギーが 0.113 [eV] であったものが 2 [GPa] で 0.033 [eV], 3 [GPa] で 0.028 [eV] と減少し、さらに高压領域では活性化型モデルから逸脱し、約 6.5 [GPa] では金属的な温度依存性が現われ始めることが分かった。そしてさらに加圧すると、8.0 [GPa] 付近で全温度領域が金属的になり、同時に onset を約 14 K とする超伝導転移が観測された。

この物質と今回我々が扱った物質に関しては、ともにダイマー構造を取ること、常温常圧での  $\beta'$ -(C5ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の活性化エネルギーが 0.17 [eV] であり 0.113 [eV] と近い値を取ること、また反強磁性転移するという点で非常に似ている。高压下においては、電荷移動錯体がつまやわらかさが抑えられ、無機物質なみになっていると期待される。そのため、高压下においては同時に温度変化に伴う分子のねじれも抑えられると期待される。そこで我々の物質に、より高压力を印加していったとき、超伝導転移がどのようになるのか、ダイマー化の具合との関連という点で見ていくことは非常に興味深いと思われる。

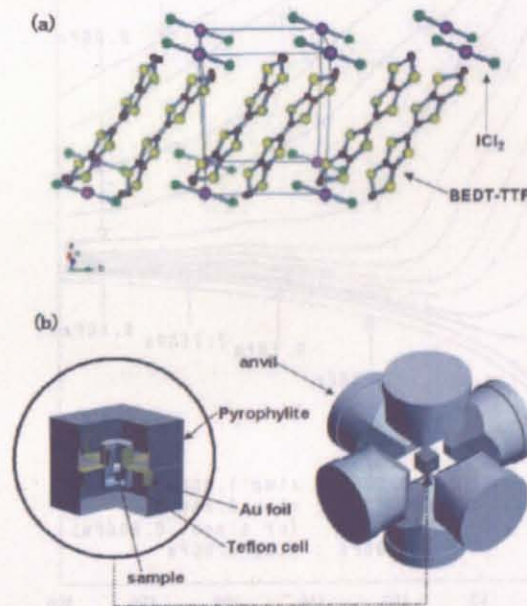


図 28: (a)  $\beta'$ - $\text{ET}_2\text{ICl}_2$  の構造, (b) キュービックアンビル型圧力発生装置

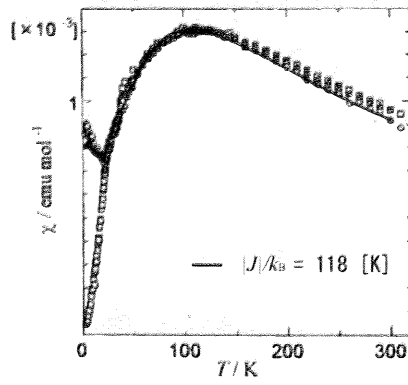


図 29:  $\beta'$ - $\text{ET}_2\text{ICl}_2$  の磁化率

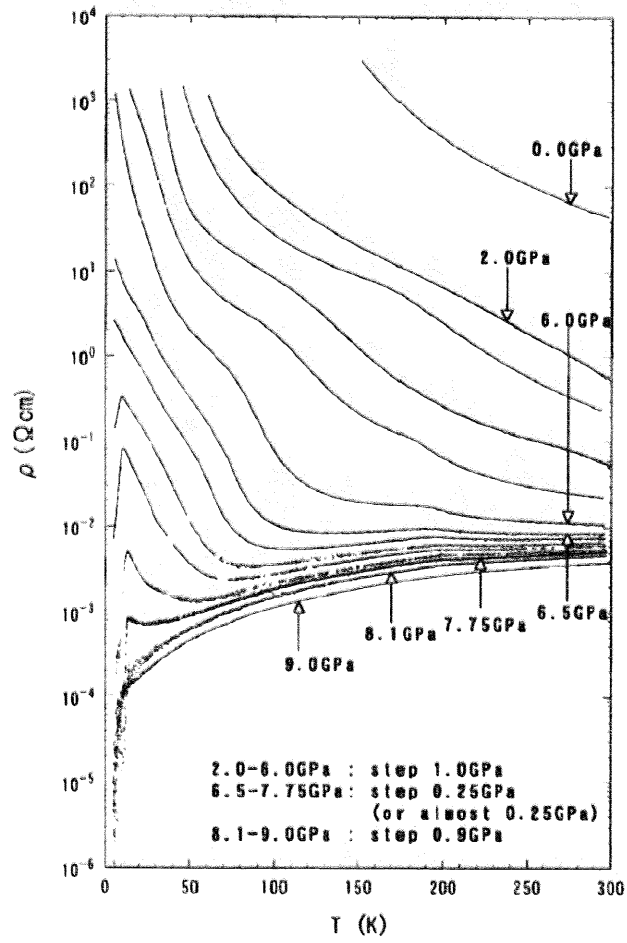


図 30:  $\beta'$ - $\text{ET}_2\text{ICl}_2$  の抵抗の圧力依存性

## 参考文献

- [1] H.Taniguchi, *et al.*:J.Phys.Soc.Jpn. **72** (2003) 468
- [2] M.Tokumoto, *et.al.*:Synth.Met.**19** (1987) 215.
- [3] N.Yoneyama, *et.al.*:Synth.Met.**86** (1997) 2029.



## 6 まとめ

有機超伝導体は分子を基本単位とするため電子相関の効果が通常の物質に比べ強く現われる。これはスピン揺らぎ、さらに電荷揺らぎが通常よりも強くあらわれることを示しており、反強磁性・電荷秩序・超伝導出現に深く関与していると考えられる。そこでET塩周辺の物質パラメータを変化させることで、超伝導周辺の電子状態に関する知見を得ることを目指した。重要となってくる物質パラメータは電子密度  $n_e$  と  $U/W$ ,  $V/W$  である。ただしオンサイトクーロンを  $U$ 、最隣接間クーロン相互作用を  $V$ 、バンド幅を  $W$  とした。二量化が強い時、ダイマーをユニットと考えたときの  $U_{\text{eff}}$  は upper バンドと lower バンドのギャップ ( $\Delta$ ) で近似的に与えられることが知られている。それに対し最隣接間クーロン相互作用  $V$  は電荷が各分子に局在していると考え近似的に  $\sim 1/r_{ij}$  で与えられるとみなせる。そのため電子相関はエネルギーギャップ  $\Delta$  と最隣接間の分子間距離  $r_{ij}$  を目安にすればよいと考えられる。

物質パラメータの変化を行なうのに用いられる方法として、圧力(静水圧、一軸圧など)を加え分子間距離を調節したり、アニオンの大きさを変え物理的・化学的にバンド幅と電子相関を調節する方法、また  $-1$  価のアニオンを一部  $-2$  価に置換することでフィリングを調整するという主に二つの方法が知られている。一方、我々の研究室では伝導に主な寄与をするドナーに立体障害を付加させる新しいパラメータ変化の方法を行なうことに成功した。立体障害を導入することのメリットは、立体障害の種類・配置によっては分子間距離が大きくなるため実質的な圧力の減圧(化学的負圧)を行なうことが出来、そのような意味でより広い範囲でバンド幅と電子相関の変化を行なえるという点にある。

具体的に我々の研究室では立体障害を付加させた新規物質として  $\beta'$ -(C5ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> を開発することに成功した。立体障害を付加し化学的負圧を印加した時、電子状態がどのように変化したのか、実験的および理論的に磁化率を測定、解析を行なった。また  $\beta'$ -(C5ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> は一昨年  $P = 82$  [kbar] 下  $T_C = 14.2$  [K] で超伝導となった、現在有機超伝導体の中で最も高い転移温度を記録している  $\beta'$ -ET<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> と同型の構造をもつ。そこで  $\beta'$ -ET<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> との比較を行い、立体障害の効果がどのように効いているか、また高压下においてどのような舞いが期待できるか考察した。

結晶構造解析は、イメージングプレート型 X 線回折計 (M21X, M18XCE) を用いて測定した。今回は格子定数に関して  $T = 20$  [K] までの変化を捉えるという目的があったため、イメージングプレート型 X 線回折計を用いて  $\phi = 40 \pm 3^\circ$  で各温度に対して振動写真の撮影を行った。ただし  $T = 20, 100, 300$  [K] の各温度に関しては  $\phi = 0 \sim 180^\circ$ 、 $\Delta\phi = 6^\circ$  のもとで計 30 枚、結晶構造解析用の反射強度を測定した。その結果、結晶型は  $\beta'$  であり、格子定数は低温になるにつれ単調的に減少することが分かった。また  $T = 20, 100, 300$  [K] で得られた結果に基づき拡張ヒュッケル法と tight-binding 近似による解析を行なった。その結果、フェルミ面はともに擬二次元的になっており、バンド幅 ( $W$ )、バンドギャップ ( $\Delta$ ) は  $T = 300$  [K] ではそれぞれ 0.848, 0.049 eV、 $T = 100$  [K] では 0.946, 0.152 eV、 $T = 20$  [K] では 0.971, 0.172 eV となった。これより常温では弱いダイマー構造を取っていたのが、低温になるにつれ徐々にダイマー化が強くなっていることが分かった。低温においてダイマー化が強くなっていく理由として、分子のねじれが考えられる。もともと ET 塩は低温になるにつれ分子の熱振動が止まりある立体配座に落ち着くが、今回は立体障害付加に伴い、立体障害部の立体配座の安定化が分子全体に影響を及ぼし、よりねじれが大きく効いた可能性がある。実際  $T = 20, 100, 300$  [K] の各温度に対して ORTEP により分子の形状を出したところ、 $T = 300$  [K] と  $T = 100, 20$  [K] ではエチレンジチオ基と五員環の二つのは配置が変化しており、ねじれの影響が現われていた。この分子のねじれがユニットセル内での構造変化を起し、各移動積分の値を変化させ、ダイマー性を強めたと考えられる。

伝導度は半導体的振る舞いを示し、活性化エネルギーは常温では 173 [meV] であったものが  $100 < T < 200$  [K] 間でゆるやかに変化していき 100 [K] 以下では 102 [meV] に落ち着く。低温における活性化エネルギーの減少は、低温になるにつれて格子がひずむため移動積分の値が増加しより電子の通り道が多くなったためと考えられる。特に  $T = 150$  [K] 付近における活性化エネルギーの変化が大きいことから、この温度依存性は先述した分子のねじれに深く関与していると考えられる。

磁化率は SQUID (Quantum Design, MPMS5) を用いて、 $a^*$ 、 $c^*$ 、無配向の 3 方向で磁場 1 [T] を印加したときの温度依存性および  $T = 2$  [K] における磁場依存性をそれぞれ測定した。その結果、室温で  $9.57 \times 10^{-4}$  [emu/mol] であり、温度低下とともに磁化率は増加し約 90 [K] に山をもち再び減少することが分かった。また 8 [K] 以下で結晶  $a^*$  と  $c^*$  方向に磁場を印加した時、異方的な振る舞いが観測された。2 [K] での磁場依存性で  $a^*$  方向にスピントロップが見られるので、 $a^*$  軸方向を容易軸とした  $T_N = 8.0$  [K] の反強磁性体であることが明らかとなった。 $J \cong 4t^2/U_{\text{eff}}$  の近似を用いて  $T = 100, 100, 20$  [K] に対する  $J$  の比を見積もったところ、 $T = 300$  [K] では異方的 2 次元 Heisenberg 模型であったのに対し、 $T = 100$  [K] 付近ではほぼ等方的 2 次元 Heisenberg 模型になっていた。また、 $U_{\text{eff}}$  は低温になるにつれダイマー性が強くなることを反映し大きくなると考えられる。実際、磁化率に関してもそれを反映した  $J$  の温度変化を見せており、異方的 2 次元 Heisenberg 模型で室温における絶対値が合い、更に最適化されように  $J$  を選びフィットしたところ、磁化率が極大値を取る温度 ( $T_J$ ) よりも低温では磁化率は異方的 Heisenberg 模型よりも大きな値を取り、 $T_J$  よりも高温においては異方的 Heisenberg 模型と同じように振舞うがずれが存在していることが分かった。この  $J$  の変化は移動積分の異方性が低温になるに従い少なくなっていくことに起因し二次元性が強くなったこと、また同時にエネルギーギャップが大きくなったことの二つに起因していると考えられる。次元性の増加は磁化率を減少させるのに対し、エネルギーギャップの増加は  $U_{\text{eff}}$  の増加につながり  $J$  が減少、磁化率の増大をもたらす。この二つの効果が競合することで磁化率の特異的に振る舞いが解釈される。他の立体障害の付加しない物質においてはこのような現象が観測されないことから、立体障害の付加により分子のねじれの影響が大きくなり、それに伴い分子軌道の異方性が強くなったと考えられる。

	$T = 300$ [K]	$T = 100$ [K]	$T = 20$ [K]
$\Delta$ [meV]	49	152	172
$U_{\text{eff}} = 2 t_{\text{dimer}} $ [meV]	396	454	466
$U_{\text{eff}}/W$	1.11	1.24	1.20
活性化エネルギー [meV]	245	107	107

表 3:  $\beta'$ -(C5ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の主な物理量

立体障害がどのように ET 塩に付加したのかを比較するため同一型を持つ  $\beta'$ -ET<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> の解析のデータ ( $W = 0.83, \Delta = 0.17$  eV) と常温における  $\beta'$ -(C5ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> のデータを比べる。するとバンド幅はほぼ同程度なのに対しエネルギーギャップはオーダーが一つ小さくなっている。このことから C5 の付加はダイマー間の距離を離す方向に行なわれたことが分かる。ダイマーを組んでいるときの実効的なオンサイトクーロンは  $U_{\text{eff}} = \Delta$  と見積もられるので、圧力を印加していく際、金属化、さらに超伝導転移に至るまでの圧力は  $\beta'$ -ET<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> より小さくてすむと予想される。ただし、今の場合分子のねじれの効果は圧力を静水圧でかけた際、空間が等方的に縮められることに注目し、高圧力でかければねじれるエネルギーの方がねじれない時の配位よりもエネルギー的に損になると仮定した。このように、ダイマー性が弱くなった時の転移温度はどのようになるのか、ダイ

マー近傍に注目したダイマーと超伝導との競合の探索、さらに立体障害の種類を変化させていくことで、うまく電子相関を制御していくということができれば理論との整合性の有無の確認を調べられるという点で非常に興味深い。

## 7 謝辞

この修士論文を書くにあたり、非常にたくさんの方々にお世話になりました。所属する東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 森初果 助教授には日々の議論はもちろん、進路のことなど非常に親身になって接していただきました。心より感謝いたします。

X線構造解析では東京大学物性研究所 物質設計評価施設 山浦淳一 助手、SQUIDによる磁化率測定においては、東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 田島裕之 助教授、東京大学大学院 理学系研究科 物理学専攻 榊原研究室 綿貫竜太 助手にお世話になりました。心から感謝申し上げます。

磁化率の数値計算に関しては東京大学大学院 理学系研究科 物理学専攻 加藤岳生 助教授に量子モンテカルロ計算用のソフト ALPS の使用方法をご指導いただきました。使用方法のみならずその後の磁化率に関する議論等、色々とお世話になりました。磁化率の解釈については理化学研究所 田村雅史氏にも三角格子の問題を含め、色々指摘・議論していただきました。両氏ともに心から感謝申し上げます。

また実際に研究を行なった森研究室でもたくさんの方々にお世話になりました。木村伸也助手、鈴木秀明さん、市川俊君、千葉竜麻君、河野謙太郎君、森中直紀君、斉藤貴子さんには、疑問に思ったことを相談していただいたり、有用な議論を行ったりしていただきました。

最後に、常に万全の環境を支援していただいた両親、また自分を支えてくれた全ての方々から心からの御礼申し上げます。

## A Dimer を組んだ場合の effective $U$ の計算

Dimer を組んだ場合の effective な  $U_{\text{eff}}$  を考える。問題を簡単化するため、今の場合 2 分子が Dimer を組むとし、2 分子内に電子が 1, 2 個くる場合のエネルギーの収支の差で  $U_{\text{eff}}$  を見積もる。有効ハミルトニアンとしては

$$\mathcal{H} = -t_{\text{dimer}}(c_1^\dagger c_2 + c_2^\dagger c_1) + U \sum_{i=1,2} n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} + n\epsilon_1 \quad (12)$$

を考える (ただし、1, 2 は分子、 $t_{\text{dimer}}$  は 1 と 2 のダイマー内のホッピング、 $\epsilon_1$  は上部バンドと下部バンドの中間のエネルギーを表すとした)。粒子数  $n$  個のエネルギーを  $E(n)$  として表すと  $E(1) = \epsilon_1 - t$  となることが容易に理解できる。粒子数が二つの時、すなわち  $E(2)$  については状態を  $|A, B\rangle$  として定義すると、 $|\uparrow, \uparrow\rangle, |\downarrow, \downarrow\rangle, |\uparrow, \downarrow\rangle, |\downarrow, \uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow, 0\rangle, |0, \uparrow\downarrow\rangle$  の 6 つの状態がある。ただし、ダイマー化した際の effective な  $U$  を考えるため、前者二つのような軌道の混合が期待されないものに関しては今の場合無視する。すると状態は四つに制限される。今この状態  $\phi_1 = |\uparrow\downarrow, 0\rangle, \phi_2 = |\uparrow, \downarrow\rangle, \phi_3 = |\downarrow, \uparrow\rangle, \phi_4 = |0, \uparrow\downarrow\rangle$  をこのときの  $\mathcal{H}$  を行列要素で表すと  $\langle m|\mathcal{H}|n\rangle = \mathcal{H}_{mn}$  として

$$\begin{pmatrix} \mathcal{H}_{11} & \mathcal{H}_{12} & \mathcal{H}_{13} & \mathcal{H}_{14} \\ \mathcal{H}_{21} & \mathcal{H}_{22} & \mathcal{H}_{23} & \mathcal{H}_{24} \\ \mathcal{H}_{31} & \mathcal{H}_{32} & \mathcal{H}_{33} & \mathcal{H}_{34} \\ \mathcal{H}_{41} & \mathcal{H}_{42} & \mathcal{H}_{43} & \mathcal{H}_{44} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U & -t & -t & 0 \\ -t & 0 & 0 & -t \\ -t & 0 & 0 & -t \\ 0 & -t & -t & U \end{pmatrix} + 2\epsilon_1 \quad (13)$$

を得る。右辺第一項を対角化して得られるエネルギー固有値  $\lambda$  は

$$\lambda = 0, U, \frac{1}{2} \left[ U \pm \sqrt{U^2 + (4t)^2} \right] \quad (14)$$

を得る。 $E(2)$  として一番低いエネルギーを採用すれば

$$E(2) = 2\epsilon_1 + \frac{1}{2} \left[ U - \sqrt{U^2 + (4t)^2} \right] \quad (15)$$

を得る。 $E(1)$  ではダイマー内で感じなかった  $U$  が  $E(2)$  では感じるようになったと考えれば、 $U_{\text{eff}} = E(2) - 2E(1)$  と表される。よって

$$U_{\text{eff}} = 2t + \frac{1}{2} \left[ U - \sqrt{U^2 + (4t)^2} \right] \quad (16)$$

ここで局在している場合、 $U \gg t$  を考えると

$$U_{\text{eff}} \approx 2t \quad (17)$$

を得る。すなわち、ダイマー化しているときの  $U_{\text{eff}}$  は近似的に  $2t_{\text{dimer}}$  と等しいと考えることが出来る。

## B 反強磁性相互作用の導出

$R_i$  と  $R_j$  にある軌道間の飛び移り積分を  $t_{ij}$ , 二つの電子が同一サイトにきたときのクーロンエネルギーを  $U$  とすると、ハミルトニアンは

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \\ &= \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{h.c.}) + U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow}\end{aligned}\quad (18)$$

で与えられる。この系について  $n_e = 1$  のハーフフィルド、 $U/t \gg 1$  の場合を対象として  $t$  について摂動論で扱う。 $\mathcal{H}_0$  の一次では一つの電子の上に  $\uparrow, \downarrow$  両方の電子がある励起状態が作り出され、二次のプロセスで再び各原子が一つの電子で占められた状態を考える。原子 1 に  $\uparrow$  スピンの電子、原子 2 に  $\downarrow$  スピンの電子がある状態  $c_{1,\uparrow}^\dagger c_{2,\downarrow}^\dagger |0\rangle$  から出発して、二次摂動を具体的に調べると、

$$\begin{aligned}& \mathcal{H}_0 \frac{1}{E_0 - \mathcal{H}_0} \mathcal{H}_0 c_{1,\uparrow}^\dagger c_{2,\downarrow}^\dagger |0\rangle \\ &= -\frac{t^2}{U} \left( \sum_{\sigma} c_{1\sigma}^\dagger c_{2\sigma} + \text{h.c.} \right) (c_{2,\uparrow}^\dagger c_{2,\downarrow}^\dagger + c_{1,\uparrow}^\dagger c_{1,\downarrow}^\dagger) |0\rangle \\ &= -\frac{2t^2}{U} (c_{1,\uparrow}^\dagger c_{2,\downarrow}^\dagger - c_{1,\downarrow}^\dagger c_{2,\uparrow}^\dagger) |0\rangle\end{aligned}\quad (19)$$

を得る。ここで

$$S_i^z = \frac{1}{2} (c_{i,\uparrow}^\dagger c_{i,\uparrow} - c_{i,\downarrow}^\dagger c_{i,\downarrow}) \quad (20)$$

$$S_i^+ = c_{i,\uparrow}^\dagger c_{i,\downarrow} \quad (21)$$

$$S_i^- = c_{i,\downarrow}^\dagger c_{i,\uparrow} \quad (22)$$

の関係に注目すると、(19) は

$$\frac{2t^2}{U} \left( 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - \frac{1}{2} \right) c_{1,\uparrow}^\dagger c_{2,\downarrow}^\dagger |0\rangle \quad (23)$$

と書き直される。ここで

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = S_1^z S_2^z + \frac{S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+}{2}$$

の関係を用いた。

以上より、 $\mathcal{H}_0$  の二次の摂動のプロセスとして二つのスピンの間に相互作用

$$J \left( \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - \frac{1}{4} \right) \quad (24)$$

が現われた ( $J = \frac{4t^2}{U}$ )。このように考えれば、隣り合うスピン  $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$  に対する有効ハミルトニアンとして

$$\mathcal{H}_0 = 2J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (25)$$

が得られることが分かる。これはよく知られた反強磁性 Heisenberg モデルを表している。

## 参考文献

- [1] 斯波弘行:電子関連の物理 (丸善)

## C 三角格子模型

三角格子模型ではスピンの量子揺らぎが非常に強いため、磁化率は低温においてなだらかな変化をする。今回の物質に対しても低温での挙動はなだらかになっていることを考えるとフラストレーションの効果が効いている可能性がある。

さて先述したように拡張ヒュッケル法を用いる際、S の 3d 軌道を含まない状態で計算を行なうと三角格子モデルとなる。transfer の値は

$$t_{r_1} = 2.94, t_{r_2} = 14.0, t_{q_1} = 0.443, t_{p_1} = 3.74, t_{p_2} = 2.98 \quad \times 10^{-2} [eV] \quad (26)$$

のように変化する。3d 軌道は異方性の強い軌道であるので、それを抜いて計算するということは異方性を減らすということを意味する。実際 3d 軌道を含む場合と比較すると  $t_{p_1}, t_{p_2}$  が減少し異方性が減少していることが分かる。この transfer の値を用いて先と同様に  $J$  の比を計算すると

$$J_a : J_c : J_{ac} = 1 : 0.98 : 0.96 \quad (27)$$

となり、ほぼ等方的な三角格子となる。さて三角格子模型においては等方的三角格子の高温展開の式が導出されている。それを利用してフィッティングを行なった。

パラメータの  $J$  は高温部での磁化率が合うもの ( $J/k_B = 60K$ ) と低温部での磁化率が合うもの ( $J/k_B = 95K$ ) の二つを採用した。もとの式が高温展開であるので高温部での振舞いに注目すべきだが、同じ磁化率のもとで低温での振舞いはどれだけなだらかになるのかという比較をするため低温での高温展開をみた。 $J/k_B = 60K$  の場合、高温では磁化率はうまくフィットするが値でみれば 150K 付近から、曲率でみれば 200K 付近から大幅に磁化率がずれることが分かった。量子揺らぎの効果は少なくとも  $J/k_B > T$  の温度で効いてくると考えられるので、三角格子を純粹に今の場合当てはめることは難しいと思われる。 $J/k_B = 95K$  の低温部での振舞いは非常に合っているが、高温部での振舞いが全く合わない。そこで一つの可能性として低温になるにつれてフラストレーションが効くような形になる、すなわち  $J$  の温度依存性が効いて結果として低温でフラストレーションの効くような形になるという現象が考えられる。

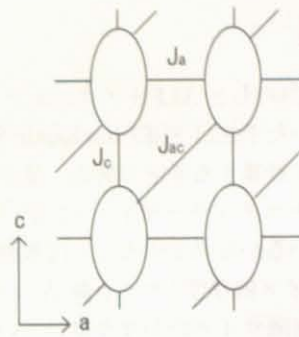


図 31: 三角格子模型

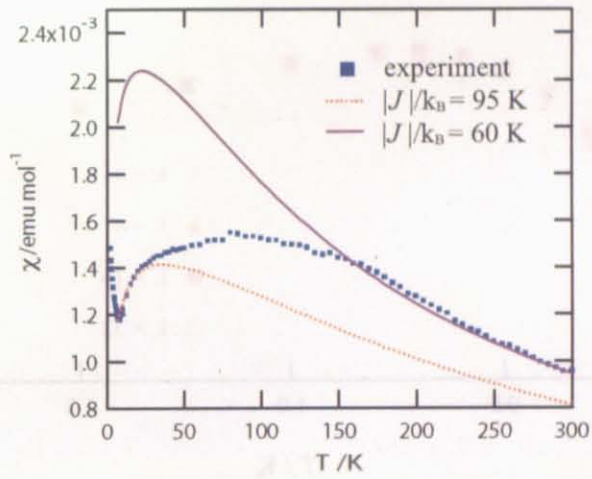


図 32: 三角格子モデルでのフィッティング



## D サイズと収束性の問題

今回、磁化率に関して加藤岳生氏協力のもと ALPS プロジェクトの量子モンテカルロ法を利用しフィッティングを行なった。今回用いた手法は SSE(Stochastic Series Expansion) である。SSE は分配関数を収束するまで高温展開して計算する手法である。量子モンテカルロ法では有限なサイズを計算するため、サイト数が少ないとエネルギーギャップが空いてしまう。そこで扱っているサイズの系できちんと物理量が収束しているかを判定することは重要である。下図は等方的な 2 次元 Heisenberg 模型 ( $J = 1$ ) についてのサイズ依存性 (サイト数  $N = L \times L$ ) をチェックしたものである。容易に分かるように、 $L = 4$  では有限サイズがかなり効いているのに対し、 $L = 16$  と  $L = 32$  に関しては収束していることが分かる。そこで今回のフィッティングについては、 $L = 32$  のサイズで統一的行なった。

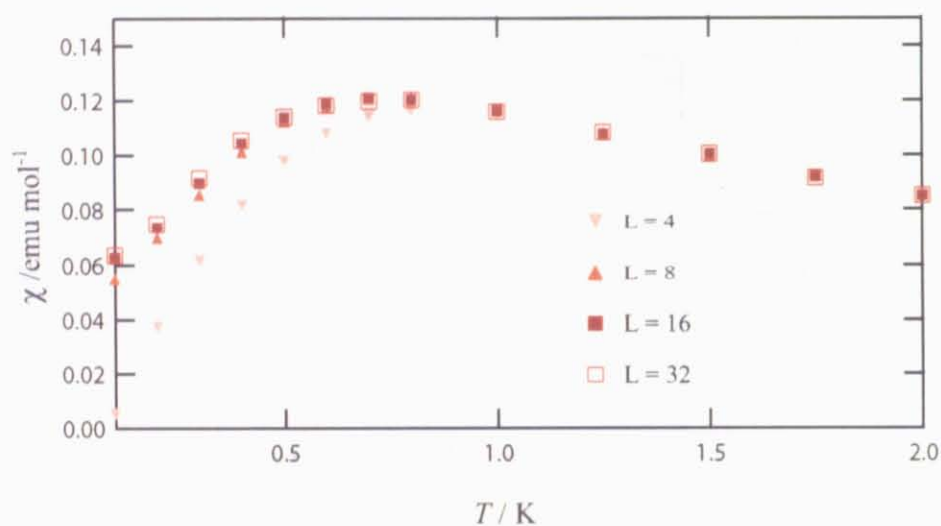


図 33: 磁化率のサイズ依存性

## E X線の振動写真図

指数: $a = 6.43, b = 9.31, c = 15.74, \alpha = 109.8, \beta = 97.1, \gamma = 97.8$   
いずれも構造解析用 30 枚の中から抜粋した。これより室温から 20 [K] までの間に長周期は見られないということが分かる。



図 34:  $\Phi=48-54\text{deg}$  振動写真 (生データ), 30min, 42kV-120mA, 293K(室温)



図 35:  $\Phi=48-54\text{deg}$  振動写真 (生データ), 30min, 42kV-120mA, 100.25±0.08K



図 36:  $\Phi=48-54\text{deg}$  振動写真 (生データ), 30min, 42kV-120mA, 22.0 $\pm$ 0.2K

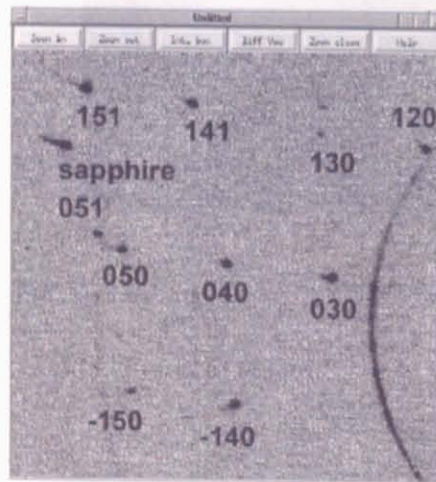


図 37: 図 36 を元に指数付けしたもの