

主論文の要約

論文題目 光学応答からみた κ 型BEDT-TTF化合物の異方性と電荷不均化状態
(Anisotropy and Charge Disproportionated State in κ type BEDT-TTF Compounds Clarified by Optical Responses)

氏名 水越 和志

論文内容の要約

本学位論文では、 κ 型 bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene(BEDT-TTF(ET))化合物における電子的な異方性を、光学応答から見積もる方法を見出した。その方法で擬一次元三角格子物質 κ -(ET)₂B(CN)₄[1]の100K以下における電子的な異方性を見積もった。この電子的な異方性を見積もる方法は、これまで存在しなかった実験的に三角格子物質の光学的異方性を見積もる方法として利用されることが期待される。また、光学応答に基づいて電子状態を議論して、擬一次元三角格子物質 κ -(ET)₂CF₃SO₃[2]では、電荷秩序状態のドメインが生じることを明らかにした。したがって、 κ -(ET)₂CF₃SO₃は、まだその全容が明らかにされていない κ 型ET化合物の系における電荷秩序の物理の理解に寄与することが期待される。

本論文は7章で構成されている。各々の章の内容を以下に示す。

第1章では、序論として、研究の背景を述べる。 κ 型ET化合物は、ET分子で構成されるET層とアニオンXで構成されるアニオン層が交互に積層している物質である。ET層においては、ET分子2つが向かい合い、それらが三角格子上に配列している。そのような構造をもつ κ 型ET化合物には、実験的に、極低温において、量子スピン液体状態が現れることが発見された[3]。その量子スピン液体状態の発現には、電子的な異方性の大きさが影響していると考えられ、極低温における電子的な異方性を実験的に評価することが重要である。しかしこれまで、電子的な異方性を評価する実験的な方法は存在しなかった。

一方で、 κ 型 ET 化合物の電子状態について、近年には、実験的に電荷秩序状態が現れることが見出され、理論と実験の両方から κ 型 ET 化合物における電荷秩序状態が精力的に調査された[4]。この電荷秩序の理解のために、現在も電荷秩序の現れる κ 型 ET 化合物の探索が行われている。最近、 κ -(ET)CF₃SO₃ において、電気抵抗の温度依存性の測定結果から、190 K 以下において、電気抵抗率の温度依存性が冷却速度に依存することが示され、急冷下では電気抵抗率が温度減少に従って下がるふるまいが観測された[5]。これまで報告された κ 型 ET 化合物において、そのような抵抗率のふるまいはなく、 κ -(ET)₂CF₃SO₃ の電子状態がどのようなものであるかについて電荷秩序の探索の観点からも、大変興味深い。

電子的な異方性の評価や、電荷秩序の探索を行うことにおいて、光学応答の利用は有力な手段である。光学応答がダイマー間のトランスファーエネルギー t' 及び t で特徴づけられ、また電荷秩序の発見において分子振動の光学応答がよく用いられているからである。

そこで本研究では、光学応答によって、電子的な異方性(t'/t)の評価のため、 κ 型 ET 化合物における電子励起に対応する光学伝導度スペクトルとトランスファー積分の関係を調べた。さらに、同じく光学応答によって、 κ -(ET)₂CF₃SO₃ の電子状態を調べた。

第 2 章では、本研究に関連する先行研究について述べる。本章では、分子性結晶や κ 型 ET 化合物、ハバードモデル、 t'/t の計算方法などについて概説している。

第 3 章では、本研究で用いた実験手法や解析手法について述べる。本章では、本研究において実験手法として用いられた赤外分光光度計、近赤外可視近紫外分光光度計の原理について概説している。

第 4 章では、 κ -(ET)₂B(CN)₄ と κ -(ET)₂CF₃SO₃ の実験結果と解析結果を示し、それについて述べる。具体的には、 κ -(ET)₂B(CN)₄ 及び κ -(ET)₂CF₃SO₃ の ET 層に平行な方向における反射・光学伝導度スペクトル、 κ -(ET)₂CF₃SO₃ の ET 層に垂直な方向における反射・光学伝導度スペクトルを示している。

第 5 章では、 κ 型 ET 化合物における電子励起に対応する光学伝導度スペクトルについて詳細に議論し、光学的方法による電子的な異方性(t'/t)の評価方法を示す。本研究では、 t' 軸方向と t 軸方向(図 1)における有効電子数の比(t' 軸方向

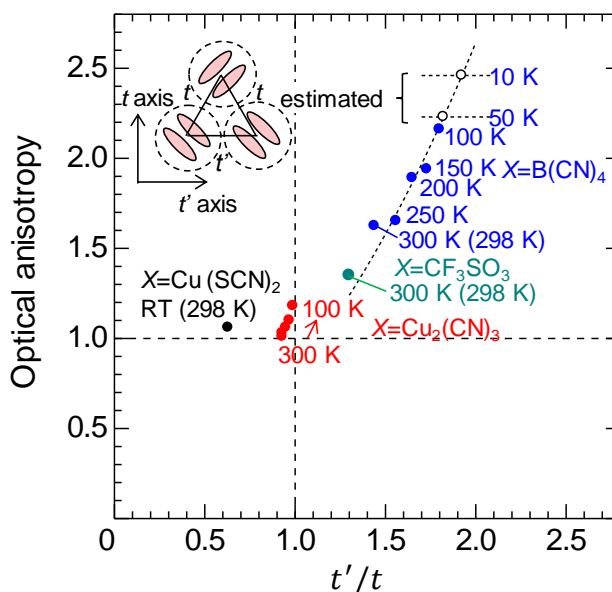


図 1 t'/t に対してプロットされた κ 型 ET 化合物の光学的異方性[5],[6]。括弧の外と中に書かれている温度はそれぞれ、光学的異方性と t'/t が求められた温度を表す。点線は $\theta = 24.8$ のときの $A = \{(t'/t)^2 + 2\sin^2\theta\} / 2\cos^2\theta$ のグラフである。

における有効電子数/ t 軸方向における有効電子数)を計算し(以降、その比を光学的異方性と呼ぶ)、 t'/t に対してプロットした(図 1)[5],[6]。κ-(ET)₂B(CN)₄の光学的異方性は、温度が低いほど大きくなり、 t'/t と比較すると、光学的異方性と t'/t の間に正の相関の関係が見られる。4つのκ型 ET 化合物から得られた光学的異方性を t'/t と比較すると、 $t'/t > \sim 1$ において光学的異方性と t'/t の間に正の相関の関係が見られる。ダイマー間電荷移動遷移を考慮して、光学的異方性 A と t'/t の間の理論式 $A = \{(t'/t)^2 + 2\sin^2\theta\}/2\cos^2\theta$ が導かれた。 θ は ET ダイマーがつくる二等辺三角形の頂角の半分である。また、その理論式は、 θ をパラメータと見なして、 $\theta = 24.8$ のとき、κ-(ET)₂B(CN)₄における光学的異方性と t'/t の関係にフィットする。その関係式に基づき、光学的異方性から、κ-(ET)₂B(CN)₄の t'/t が 50K で $t'/t = 1.82$ 、10K で $t'/t = 1.92$ と見積もられた。まとめると、光学的に t'/t を見積もる方法が見出され、その方法によって、κ-(ET)₂B(CN)₄の t'/t が、100K 以下でさらに増加することが予測された。

第 6 章では、光学伝導度スペクトル、X 線測定の結果、電気抵抗率から、κ-(ET)₂CF₃SO₃の電子状態を議論する。始めに ET 分子の ν_{27} モードの振動の観点で理解される ET 層に垂直な 1350~1540 cm^{-1} の光学伝導度スペクトルの実験結果から、電子状態を詳細に議論する。その光学伝導度スペクトルからは、κ-(ET)CF₃SO₃において、冷却速度によらず、10-300K において、0.5 価のサイトと、価数が平均価数の 0.5 よりも大きな charge rich のサイトと、価数が平均価数の 0.5 価よりも小さな charge poor のサイトがあると考えられる。さらに、180K 以下の温度において、冷却速度によらず、charge rich と charge poor のサイトが多いと考えられる。

次に、電子励起の観点で理解される ET 層に平行な 1500~6000 cm^{-1}

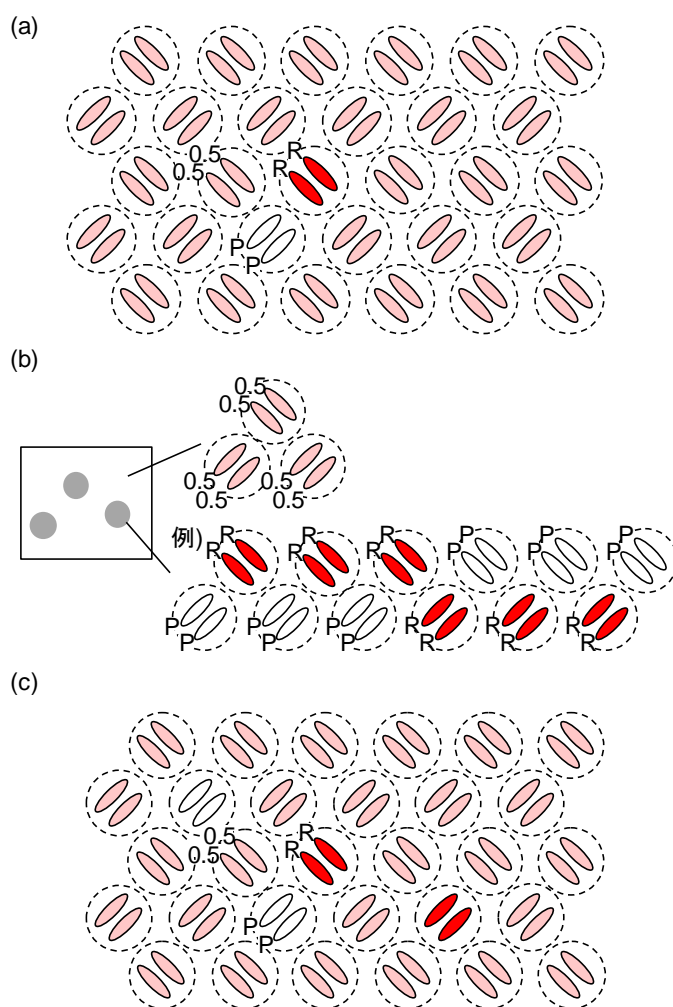


図 2 κ-(ET)CF₃SO₃における(a)190 から 300K の電子状態、(b)徐冷の 190K 以下の電子状態、(c)急冷の 190K 以下の電子状態[5]。0.5、R、P のラベルが付いた楕円はそれぞれ、0.5 価、charge rich、charge poor の ET 分子を表す。

の光学伝導度スペクトルを議論する。その $E \parallel c$ における光学伝導度スペクトルからは、徐冷の 190K 以下においてはモット絶縁体とダイマー間電荷秩序状態が共存していると考えられる。

最後に、 κ -(ET)₂CF₃SO₃ の電子状態を提示する[5]。その電子状態は、190K から 300K においては、ほとんどモット絶縁体状態であると考えられる(図 2(a))。徐冷の 190K 以下においては、主に 0.5 価の ET 分子で構成されるモット絶縁体の領域の中に、charge rich 及び poor な ET ダイマー等で構成されている 6 倍周期の電荷秩序の領域が生じていると考えられる(図 2(b))。急冷の 190K 以下においては、電荷キャリアとしてふるまう孤立した charge rich 及び poor な ET ダイマーが生じていると考えられる(図 2(c))。

第 7 章では、本研究のまとめを述べる。光学的異方性から t'/t を見積もる方法が見出された。その方法によって、 κ -(ET)₂B(CN)₄ の t'/t が、100K 以下でさらに増加することが予測された。この t'/t を見積もる方法は、これまで存在しなかった実験的に三角格子物質の電子的な異方性を見積もる方法として利用されることが期待される。また、主に光学伝導度スペクトルに基づき、 κ -(ET)₂CF₃SO₃ において、徐冷の 190K 以下において、電荷秩序のドメインが生じると考えられた。 κ -(ET)₂CF₃SO₃ は、 κ 型 ET 化合物の系における電荷秩序の物理の理解に寄与することが期待される。

References

- [1] Y. Yoshida, H. Ito, M. Maesato, Y. Shimizu, H. Hayama, T. Hiramatsu, Y. Nakamura, H. Kishida, T. Koretsune, C. Hotta, and G. Saito, Nat. Phys. **11**, 679 (2015).
- [2] H. Ito, T. Asai, Y. Shimizu, H. Hayama, Y. Yoshida, and G. Saito, Phys. Rev. B **94**, 020503 (2016).
- [3] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, Phys. Rev. Lett. **91**, 107001 (2003).
- [4] M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, Y. Uesu, and C. Hotta, Phys. Rev. B **82**, 125119 (2010).
- [5] K. Mizukoshi, H. Ito, Y. Nakamura, H. Hayama, Y. Yoshida, G. Saito, and H. Kishida, J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 024710 (2020).
- [6] K. Mizukoshi, Y. Nakamura, Y. Yoshida, G. Saito, and H. Kishida, J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 104708 (2018).