

修士論文 (1993年度)

## DCNQI 塩における金属-絶縁体転移

名古屋大学 理学部 小川 卓広

## 目次

(1994年3月10日受理)

1 序論	408
2 これまでの研究	409
2.1 実験	409
2.2 理論	410
3 分子場理論	415
4 強相関の効果	419
5 結論及び今後の課題	423
謝辞	424
補足	424
参考文献	425
図の説明	427
図	430

## 1 序論

$(R_1, R_2\text{-DCNQI})_2\text{Cu}$  は DCNQI (ジシアノキシンジイミン:dicyanoquinonediimine) 分子と Cu より構成される擬一次元有機導体である。一次元伝導体は低温でパイエルス転移を生じる場合が多く通常 2 次相転移で絶縁化する。しかしこの物質は低温まで金属状態を保つもの、1 次の相転移を伴い金属-絶縁体転移を起こすもの、また一度絶縁体に転移した後低温で再び金属に戻るというリエントラントを示すものがある。この現象は置換基  $R_1, R_2$  の種類その他、実際の圧力、水素の重水素置換などにより得られているが、これを有効圧力と解釈すると統一的な相図が書ける。またリエントラント領域近くで重い電子が出現していることも特徴的である。DCNQI-Cu のこの様な特異的な性質は銅原子が一分子当たりの価数が  $+4/3$  の混合原子価であることの影

響によると思われる。この温度-有効圧力平面における金属と絶縁体の相図と銅原子の電子状態を理解する事が本研究の目的である。

本論文では、第2節で実験及びこれ迄の理論を簡潔に紹介する。第3節では分子場理論を用いてパイエルズ転移を伴う磁氣的秩序の相転移を調べる。第4節では Cu 原子の d 軌道の電子間の強い斥力を持つ状態をスレーブ・ボゾン法を用いて計算し、強相関の効果調べる。第5節で結論と今後の課題について述べる。

## 2 これまでの研究

### 2.1 実験

ヒューニツヒ等により発見された (DCNQI)<sub>2</sub>Cu 塩<sup>1)</sup> は、その主な構成要素である DCNQI が 1-1 図の様な構造の有機分子で、置換基 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> によっていろいろな種類の分子を作ることができる<sup>2)</sup>。この分子はπ-アクセプター（受容性）分子で、Cu-N 配位結合によって、結晶を組む。この結晶をカラム方向（c 軸方向）に投影したものが 1-2 図である<sup>2)</sup>。これが c 軸方向に層状構造をとる正方晶系で、格子定数は a 軸, b 軸が 21.6 Å, c 軸が 3.8 Å となっており c 軸方向に DCNQI 分子のπ軌道が重なり高い伝導性を担う。一方 c 軸方向の格子定数は Cu イオンのイオン半径 0.87 Å よりは大きいので Cu イオンは c 軸方向の直接の伝導を持たず a, b 軸方向に小さな伝導を持つ。c 軸方向の抵抗の温度依存は 1-3 図に示す様に<sup>3)</sup> 圧力により異なる。低压側では低温まで金属であり（グループ I）、高压側では金属-絶縁体転移を起こし（グループ II）、中間圧力では金属-絶縁体-金属とリエントラントの変化を示す（グループ III）<sup>3)</sup>。グループ I としては R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub> をもつ (DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Cu や R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>O をもつ (DMeO-DCNQI)<sub>2</sub>Cu があり、またグループ II としては R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=Br をもつ (MeBr-DCNQI)<sub>2</sub>Cu や R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=Br をもつ (DBr-DCNQI)<sub>2</sub>Cu 等が見つかっている。置換基の効果を有効圧力に置き換えて説明することが出来る。この有効圧力-温度に対する相図は 1-4 図の様になる。

絶縁相の特徴は以下の様である。絶縁相では X 線回折より c 軸に三倍周期の格子歪みが観測されているのでパイエルズ転移により電荷密度波が生じている。これに伴い Cu は Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> と三倍周期の磁氣的秩序があらわれると考えられる<sup>2)</sup>。磁化率の温度変化がキュリー則に従う<sup>4)</sup> ので Cu<sup>2+</sup> の局在スピンの役割が重要でさらに低温で反強磁性となる。この格子歪みにより Cu のつぶれた四面体の配位構造がさらにつぶれヤン・テラー効果があると思われる。

1-4 図の様な有効圧力を重水素置換により実現することが可能になった<sup>5) 6)</sup>。DMe-DCNQI 分子は 8 個の水素原子を持っているがこれを重水素に置き換えることによって得られる有効圧力は経験的に次の式で表される<sup>5)</sup>。

$$P_{eff} = 80 \{(a + b) + 0.2c\} \quad [bar]$$

(a, b はそれぞれのメチル基中の、c は 6 員環中の重水素原子の個数) 全ての水素原子を重水素

に置き換えていないものと置き換えたものの混晶系における低温での比熱係数 $\gamma$ の濃度  $x$  依存性を第 1-5 図に示す<sup>7) 8)</sup>。このように混晶系の濃度  $x$  を変化させて M-I 転移の境界のところで  $\gamma$  が増大する現象は重い電子系を想像させる<sup>7)</sup>。この混晶系では相転移にヒステリシスがみられ 1 次相転移であることが分かる (1-6 図)<sup>6)</sup>。これはリエントラント領域で特に顕著になっている。この具体例として重水素を部分配置した  $a=b=c=1$  の場合の抵抗の温度変化に伴うヒステリシスを 1-7 図<sup>8)</sup> に示す。

この物質の電子系では 1-8 図<sup>2)</sup> の様なエネルギー準位を持つと考えられている。Cu<sup>+</sup> イオンの最高被占軌道 (HOMO) は縮退した 3d 軌道が 5 個あり、結晶中でつぶれた四面体の配位結合をすると縮退が解け HOMO は 1 個になる。Cu の HOMO がほぼフェルミ準位に等しい。これは金属相でも Cu は価数が +4/3 の混合原子価であるという X 線光電子分光の実験結果<sup>9)</sup> も説明できる。

以上の事実は本研究に関係するものであるが DCNQI-Cu の実験については他にも多くの研究がなされており最近これらをまとめたいくつかの総合報告がある<sup>10) 11) 12) 13)</sup>。

## 2.2 理論

1-2 図の様な結晶構造を持つ電子系について次のような模型が提案された<sup>14)</sup>。正方格子上に 2-1 図の様に DCNQI 分子と Cu 原子を配置し、DCNQI 分子 2 つと Cu 原子 1 つを取り出し他は  $a, b$  軸面内で等価であると考えると DCNQI 分子が  $c$  軸方向へならんだ 2 本の鎖とその間を結ぶ Cu 原子から構成される一次元的な模型になる。DCNQI 分子は  $\pi$  軌道が  $c$  軸方向に重なりバンドを作っている。最低空軌道 (LUMO) より作られるタイトバインディングバンドを考え、Cu の HOMO の準位を  $\varepsilon_d$  とし  $\uparrow$  スピンをもつ電子と  $\downarrow$  スピンをもつ電子が同じ場所にくる場合の斥力の人きさを  $U$  とする。ハミルトニアンは<sup>14)</sup>

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{l=1}^2 \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} -t (c_{i\sigma}^{l\dagger} c_{i+1\sigma}^l + h.c.) + \varepsilon_d \sum_{i,\sigma} d_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} + \sum_{|q|<\pi} \omega_q \left( b_q^{\dagger} b_q + \frac{1}{2} \right) \\
 & - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l,i,\sigma} \sum_{|q|<\pi} g e^{iqr_i} c_{i\sigma}^{l\dagger} c_{i\sigma}^l (b_q + b_q^{\dagger}) - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i,\sigma} \sum_{|q|<\pi} g_d e^{iqr_i} d_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} (b_q + b_q^{\dagger}) \quad (2.1) \\
 & + V \sum_{l,i,\sigma} (c_{i\sigma}^{l\dagger} d_{i\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} .
 \end{aligned}$$

ここで  $c_{i\sigma}^{\dagger}$  は DCNQI ( $l = 1, 2$ ) の  $\pi$ -電子の  $i$  サイトでの生成演算子で、スピンを  $\sigma$  ( $=\uparrow, \downarrow$ ) とする。  $n_{i\sigma} = d_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma}$ 、  $d_{i\sigma}^{\dagger}$  はエネルギー準位  $\varepsilon_d$  の  $i$  番目の格子点における  $d$ -電子の生成演算子である。  $t, \hbar$  及び格子定数  $c$  を 1 とおく。  $N$  は全格子数、  $V$  は  $\pi - d$  混成エネルギー、フォノンはいエルス転移に寄与する  $q = \pm 2k_F = \pm Q$  ( $Q = 2\pi/3$ ) のみ取り出し平均場近似を用いて結合定数の  $g, g_d$  を含めた形で次のようにおく、

$$\bar{W} = W e^{i\theta} = \frac{g}{\sqrt{N}} \langle b_Q + b_{-Q}^+ \rangle, \quad (2.2)$$

$$\bar{W}_d = W_d e^{i\theta_d} = -\frac{g_d}{\sqrt{N}} \langle b_Q + b_{-Q}^+ \rangle. \quad (2.3)$$

$b_Q + b_{-Q}^+$ に共役な場  $i(b_Q - b_{-Q}^+)$  を使い

$$(b_Q + b_{-Q}^+)^+ (b_Q + b_{-Q}^+) + \{i(b_Q - b_{-Q}^+)\}^+ \{i(b_Q - b_{-Q}^+)\} = 2(b_Q^+ b_Q + b_{-Q}^+ b_{-Q} + 1) \quad (2.4)$$

よって

$$\begin{aligned} \sum_{|q|<\pi} \omega_q \left( b_q^+ b_q + \frac{1}{2} \right) &= \langle \omega_Q (b_Q^+ b_Q + b_{-Q}^+ b_{-Q} + 1) \rangle \\ &= \frac{\omega_Q N}{2g^2} W^2 + |\langle i(b_Q - b_{-Q}^+) \rangle|^2. \end{aligned} \quad (2.5)$$

静的な歪みを考えているので  $\langle i(b_Q - b_{-Q}^+) \rangle = 0$ 。

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\omega_Q}{2g^2}, \quad (2.6)$$

とおきハミルトニアンをフーリエ変換して書き直すと

$$\begin{aligned} H &= \sum_{l=1}^2 \sum_{|k|<\pi} \sum_{\sigma=1,1} \varepsilon_k c_{lk\sigma}^+ c_{lk\sigma} + \varepsilon_d \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma} n_{i\sigma} + \frac{N}{\lambda} W^2 \\ &\quad - \sum_{l,k,\sigma} (\bar{W} c_{lk+Q\sigma}^+ c_{lk\sigma} + h.c.) + \sum_{k,\sigma} (\bar{W}_d d_{k+Q\sigma}^+ d_{k\sigma} + h.c.) \\ &\quad + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{l,k,i,\sigma} (c_{lk\sigma}^+ d_{i\sigma} e^{-ikr_i} + h.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

バンドエネルギーを  $\varepsilon_k (= -2t \cos k)$  とする。(2.7) 式の  $U$  の項についての分子場理論による研究が鈴村、福山等によりなされた<sup>14)</sup>。つまり Cu のクーロン斥力の項を

$$U \sum_{i=1}^N n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} = U \sum_i (\langle n_{i\uparrow} \rangle n_{i\downarrow} + n_{i\uparrow} \langle n_{i\downarrow} \rangle - \langle n_{i\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle). \quad (2.8)$$

と近似して<sup>15)</sup> ( $W_d = 0$ )、 $\bar{W}$ ,  $\langle n_{i\sigma} \rangle$ ,  $\mu$  を自己無撞着に解く。温度  $T = 0$  での  $\lambda$  依存は 2-2 図<sup>14)</sup> の様に得られたが、 $\lambda \cong 1$  で秩序変数  $W$  が現れ金属-絶縁体転移を起こす (ただしここでの  $\lambda$  の定義は (2.6) 式の値を 2 倍した値になる)。  $W$  が出現すると同時に Cu の原子価が  $\text{Cu}^+ \text{-Cu}^+ \text{-Cu}^{2+}$  となる。  $X$  は d-電子におけるホールの格子点当りの平均数で  $X = 2 - N^{-1} \sum_{j,\sigma} \langle n_{j\sigma} \rangle$  で与えられ、Cu の原子価は  $\text{Cu}^{1+X}$  と表される。d-電子の各格子点当りの平均数は 5/3 であるのでホー

ル数  $X \sim 1/3$  である。金属相、絶縁相共  $X \sim 1/3$  を示している。2-3 図<sup>14)</sup> の温度依存を見ると  $T_c$  で  $W$  にとびがあり 1 次相転移となっていることが分かる。これは電荷密度波が 3 倍周期をもつためである<sup>16)</sup>。しかし Cu の原子価の秩序化は  $T_c$  直下では非常に弱く十分低温まで殆ど変化がない。

2-2 図、2-3 図でえられた絶縁相の解は  $\text{Cu}^+ \text{Cu}^+ \text{Cu}^{2+}$  の磁気構造を持つが  $\text{Cu}^{2+}$  のスピンの固定されており、局在スピンの実験事実と異なる。この理由を説明するために、強相関効果の研究がなされた<sup>17) 18) 19)</sup>。

(2.7) 式で  $l = 1, 2$  の対称性より

$$\begin{pmatrix} c_{i\sigma} \\ \bar{c}_{i\sigma} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{i\sigma}^1 \\ c_{i\sigma}^2 \end{pmatrix}, \quad (2.9)$$

と  $\pi$ -電子の演算子として変換すると、 $c_{i\sigma}$  は Cu の d-電子と相互作用する bonding バンドに、また  $\bar{c}_{i\sigma}$  は相互作用しない nonbonding バンドの演算子に対応しハミルトニアンを分離できる。(2.9) 式を (2.1) 式に代入して

$$\begin{aligned} H = & \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \left\{ t \left( c_{i\sigma}^+ c_{i+1\sigma} + h.c. + \bar{c}_{i\sigma}^+ \bar{c}_{i+1\sigma} + h.c. \right) \right. \\ & + 2W \cos(Qr_i + \theta) \left( c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} + \bar{c}_{i\sigma}^+ \bar{c}_{i\sigma} \right) + V_1 \left( c_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + h.c. \right) \\ & \left. + (\varepsilon_d - 2W_d \cos(Qr_i + \theta_d)) d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} \right\} + U \sum_{i=1}^N d_{i\uparrow}^+ d_{i\uparrow} d_{i\downarrow}^+ d_{i\downarrow} + \frac{N}{\lambda} W^2. \end{aligned} \quad (2.10)$$

ここで  $V_1 = \sqrt{2}V$  とおいた。福山は 2-4 図<sup>17)</sup> に示す様な金属相のホール描像でのバンドを用いパイエルズ転移下でつまり  $W > U$  の場合にモット・ハバード転移を主張した<sup>17) 18)</sup>。一方鈴木・大野<sup>19)</sup> は  $U \gg W$  の場合について次の様な方法で強相関下での  $T = 0$  における金属-絶縁体転移を主張した。(2.10) 式で  $U$  が無限大の場合を考えるためにスレーブ・ボゾンの方法を使う。(2.10) 式の電子描像からホール描像に移るために

$$\begin{aligned} c_{i\sigma}^l & \leftrightarrow c_{i\sigma}^{l+}, \\ d_{i\sigma} & \leftrightarrow d_{i\sigma}^+, \end{aligned} \quad (2.11)$$

と置き換える。ここで演算子  $d_{i\sigma}$  の代わりに

$$d_{i\sigma} = f_{i\sigma} b_i^+, \quad (2.12)$$

として擬フェルミ演算子  $f_{i\sigma}$  とスレーブ・ボゾン演算子  $b_i^+$  を導入すると<sup>20)</sup>、クーロン斥力によりそれぞれの Cu サイトには電子が一個しかこれないという局所制限条件は

$$\hat{Q}_i \equiv b_i^+ b_i + \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} f_{i\sigma} f_{i\sigma}^+ = 1. \quad (2.13)$$

と表される。この (2.13) 式をラグランジュの未定乗数法を用いて取り扱う事により、(2.10) 式は

$$\begin{aligned}
H_\lambda &= H + \sum_{i=1}^N \lambda_i \hat{Q}_i \\
&= \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \left\{ t \left( c_{i\sigma}^+ c_{i+1\sigma} + h.c. + \bar{c}_{i\sigma}^+ \bar{c}_{i+1\sigma} + h.c. \right) \right. \\
&\quad + 2W \cos Qr_i \left( c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} + \bar{c}_{i\sigma}^+ \bar{c}_{i\sigma} \right) + V_1 \left( c_{i\sigma}^+ f_{i\sigma} b_i^+ + h.c. \right) \\
&\quad \left. + (\varepsilon_d - 2W_d \cos Qr_i) f_{i\sigma}^+ f_{i\sigma} \right\} + \sum_i \lambda_i \left( \sum_\sigma f_{i\sigma}^+ f_{i\sigma} + b_i^+ b_i - 1 \right) + const. ,
\end{aligned} \tag{2.14}$$

但し分子場理論の結果を用いて  $\theta = \theta_d = 0$  とおいた。

フォノンによる 3 倍周期のポテンシャルより 位置  $i$  の添え字を持つ  $O_i$  のフーリエ変換は次式で与えられる。

$$O_{kj} = \sqrt{\frac{3}{N}} \sum_{m=0}^{\frac{N}{3}-1} O_i e^{-ikr_m}, \tag{2.15}$$

但し  $r_i = r_m + r_j, r_m = 3m, (m = 0, 1, \dots, N/3 - 1), r_j = 1, 2, 3$  そして  $|k| \leq Q/2$ 。 (2.14) 式はこの変換によって、

$$\begin{aligned}
H_\lambda &= H + \sum_{m=0}^{\frac{N}{3}} \sum_{j=1}^N \lambda_{mj} \hat{Q}_{mj} \\
&= \sum_k \sum_\sigma \left\{ \Psi_{k\sigma}^+ H_0(k) \Psi_{k\sigma} + \bar{\Psi}_{k\sigma}^+ H_0(k) \bar{\Psi}_{k\sigma} \right\} \\
&\quad + V_1 \sqrt{\frac{3}{N}} \sum_k \sum_{m,j} \sum_\sigma \left( c_{kj\sigma}^+ f_{mj\sigma} b_{mj}^+ e^{-ikr_m} + h.c. \right) \\
&\quad + \sum_{m,j} \left\{ (\varepsilon_j + \lambda_{mj}) \sum_\sigma f_{mj\sigma}^+ f_{mj\sigma} + \lambda_{mj} b_{mj}^+ b_{mj} \right\} + const. ,
\end{aligned} \tag{2.16}$$

但し  $\varepsilon_j = \varepsilon_d - 2W_d \cos Qr_j, \Psi_{k\sigma}^+ = (c_{k\sigma}^+, c_{k+Q\sigma}^+, c_{k+2Q\sigma}^+), \bar{\Psi}_{k\sigma}^+ = (\bar{c}_{k\sigma}^+, \bar{c}_{k+Q\sigma}^+, \bar{c}_{k+2Q\sigma}^+)$ 。 (2.16) 式の  $H_\lambda$  は  $3 \times 3$  の行列で

$$H_0(k) = \begin{pmatrix} -W & 1 & e^{-i3k} \\ 1 & -W & 1 \\ e^{i3k} & 1 & 2W \end{pmatrix}. \tag{2.17}$$

(2.16) 式における一粒子グリーン関数は次のように定義される。 ( $\beta = 1/T$ )

$$G_{jj'\sigma}(k, i\omega_n) \equiv - \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n \tau} \langle T_\tau c_{kj\sigma}(\tau) c_{kj'\sigma}^+(0) \rangle, \tag{2.18}$$

$$B_{mj}(i\nu_n) \equiv - \int_0^\beta d\tau e^{i\nu_n\tau} \langle T_\tau b_{mj\sigma}(\tau) b_{mj}^+(0) \rangle_\lambda, \quad (2.19)$$

$$F_{mj\sigma}(i\omega_n) \equiv - \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n\tau} \langle T_\tau f_{mj\sigma}(\tau) f_{mj\sigma}^+(0) \rangle_\lambda. \quad (2.20)$$

(2.18)-(2.20) 式の期待値の添え字 $\lambda$ は(2.13)式を満たすよう考慮したものである。実際、演算子 $\hat{O}$ の期待値は

$$\langle \hat{O} \rangle = \lim_{\{\lambda_{mj}\} \rightarrow \infty} \frac{\langle \hat{O} \prod_{mj} \hat{Q}_{mj} \rangle_\lambda}{\langle \prod_{mj} \hat{Q}_{mj} \rangle_\lambda}, \quad (2.21)$$

$$\langle \hat{O} \rangle_\lambda = \frac{\text{Tr} [e^{-\beta(H_\lambda - \mu \hat{N})} \hat{O}]}{\text{Tr} [e^{-\beta(H_\lambda - \mu \hat{N})}]}, \quad (2.22)$$

と定義する。ただし $\hat{N}$ は全粒子数を表す。

$$\hat{N} = \sum_{i\sigma} (f_{i\sigma}^+ f_{i\sigma} + c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} + \bar{c}_{i\sigma}^+ \bar{c}_{i\sigma}), \quad (2.23)$$

(2.18) 式 (2.19) 式 (2.20) 式はそれぞれ  $1/N_\sigma$  展開 ( $N_\sigma$  はスピンの数) の最低次を考えると<sup>20) 21)</sup>

$$(G_\sigma(k, i\omega_n)^{-1})_{jj'} = (G_\sigma^0(k, i\omega_n)^{-1})_{jj'} - \delta_{jj'} \Sigma^j(i\omega_n), \quad (2.24)$$

$$B_{mj}(i\nu_n)^{-1} = i\nu_n - \lambda_{mj} - \Pi_j(i\nu_n - \lambda_{mj}) \equiv B_j(i\nu_n - \lambda_{mj})^{-1}, \quad (2.25)$$

$$F_{mj\sigma}(i\omega_n) = (i\omega_n + \mu - \lambda_{mj} - \varepsilon_j) \equiv F_{j\sigma}^0(i\omega_n). \quad (2.26)$$

ただし相互作用のないグリーン関数  $G_\sigma^0(k, i\omega_n)$  は

$$G_\sigma^0(k, i\omega_n)^{-1} = i\omega_n + \mu - H_0(k). \quad (2.27)$$

(2.24)、(2.25) 式の  $\Sigma^j(i\omega_n)$ 、 $\Pi_j(i\nu_n)$  は自己エネルギーと呼ばれ

$$\Sigma^j(i\omega_n) = \lim_{\{\lambda_{mj}\} \rightarrow \infty} \frac{-V_1^2 T \sum_{\nu_n'} F_{j\sigma}(i\omega_n + i\nu_n' - \lambda_{mj}) B_j(i\nu_n' - \lambda_{mj})}{\langle \hat{Q}_{mj} \rangle_\lambda}, \quad (2.28)$$

$$\Pi_j(i\nu_n) = \frac{3}{N} \sum_{k,\sigma} V_1^2 T \sum_{\omega_n'} F_{jm}^0(i\nu_n + i\omega_n') G_{jj'\sigma}(k, i\omega_n'), \quad (2.29)$$

と書ける。低温極限では (2.25) 式は次のようになる。

$$B_{mj}(i\nu_n)^{-1} = \frac{a_j}{i\nu_n - \varepsilon_j + E_j} + \text{continuum} , \quad (2.30)$$

$$\Sigma^j(i\omega_n) = \frac{a_j V_1^2}{i\omega_n + \mu - E_j} . \quad (2.31)$$

(2.30)、(2.31) 式における未知数である極  $\varepsilon_j - E_j$  と留数  $a_j$  は (2.24)、(2.26) 式を自己無撞着に決める事によって求まる。つまり

$$\begin{aligned} \varepsilon_j - E_j &= \text{Re} \{ \Pi_j(\varepsilon_j - E_j) \} \\ &= V_1^2 \frac{3}{N} \sum_{k,\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{1}{z + \mu - E_j} \left( \frac{-1}{\pi} \right) \text{Im} \{ G_{jj\sigma}(k, z + i\delta) \} f(z) , \end{aligned} \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{a_j} &= 1 - \frac{\partial}{\partial \omega} \text{Re} \{ \Pi_j(\omega) \} |_{\omega=\varepsilon_j - E_j} \\ &= 1 + V_1^2 \frac{3}{N} \sum_{k,\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{1}{(z + \mu - E_j)^2} \left( \frac{-1}{\pi} \right) \text{Im} \{ G_{jj\sigma}(k, z + i\delta) \} f(z) , \end{aligned} \quad (2.33)$$

で計算できる ( $\delta$  は正の微少量)。

2-5 図<sup>19)</sup> は  $T = 0, V = 0.4$  の場合に (2.32)、(2.33) 式を  $W$  の関数として計算した結果である。  $W$  が増加すると  $a_3$  は減少し有効質量  $m^*/m$  は増加する。  $W_c$  を  $a_3 = 0, m^*/m = \infty$  となる  $W$  の値と定義する。  $a_3 \neq 0$  の場合は銅の共鳴準位が DCNQI のバンドとの混成によって狭いバンド幅の重い電子を作る。  $\sqrt{a_3} (= \langle b_3 \rangle)$  がこの混成の相互作用係数となっているので、スレーブ・ボゾンの分子場  $\langle b_3 \rangle$  が零ならば銅の準位はバンド幅がない局在準位になる。しかも d 電子のグリーン関数の共鳴準位に対応する留数が  $a_3$  だから、  $a_3 \rightarrow 0$  ならばこの共鳴準位の状態密度はなくなる。つまり電子の有効質量が無限大になると同時にフェルミエネルギー上の状態が消えることにより絶縁化する。金属相と絶縁相の境界は  $a_3 \rightarrow 0$  となる。2-5 図の  $a_3$  に対する  $W$  依存性を  $a_3 \rightarrow 0$  と外挿して  $W_c$  を求めると 2-6 図<sup>19)</sup> の様な  $W - V$  面における金属-絶縁体の相図が得られる。この様にしてパイエルズ転移下で電子-格子相互作用を外場  $W, W_d$  として取り扱う範囲内で、絶対零度における金属-絶縁体転移が明らかにされた。

### 3 分子場理論

ハートリー近似を用いた以前の研究では<sup>14)</sup>  $W_d = 0$  にとって計算をしており、2-3 図の様に  $\text{Cu}^+, \text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}$  の静的秩序は  $T = 0$  近傍以外では小さかった。  $T_c$  直下で  $\text{Cu}^{2+}$  が急に出現するという実験とあわない。そこで本研究では格子歪に伴う電荷密度の影響を外場  $W_d$  として Cu サイトにも取り入れ、絶縁体転移の振る舞いを調べる<sup>22)</sup>。この効果はヤン・テラー効果に類



似している。ハミルトニアン (2.10) 式に (2.8) 式を代入して書き直すと

$$H_{MF} = \sum_{|k| < Q/2} \sum_{\sigma} \left( \Psi_{k\sigma}^{\dagger} \vec{H}_1 \Psi_{k\sigma} + \bar{\Psi}_{k\sigma}^{\dagger} \vec{H}_2 \bar{\Psi}_{k\sigma} \right) - \frac{NU}{3} \sum_{j=1,2,3} \langle n_{j\uparrow} \rangle \langle n_{j\downarrow} \rangle + \frac{W^2 N}{\lambda}, \quad (3.1)$$

但し  $\Psi_{k\sigma}^{\dagger} = (c_{k\sigma}^{\dagger}, c_{k+Q\sigma}^{\dagger}, c_{k+2Q\sigma}^{\dagger}, d_{k\sigma}^{\dagger}, d_{k+Q\sigma}^{\dagger}, d_{k+2Q\sigma}^{\dagger})$ ,  $\bar{\Psi}_{k\sigma}^{\dagger} = (\bar{c}_{k\sigma}^{\dagger}, \bar{c}_{k+Q\sigma}^{\dagger}, \bar{c}_{k+2Q\sigma}^{\dagger})$ 、行列  $\vec{H}_1$  と  $\vec{H}_2$  は

$$\vec{H}_1 = \begin{pmatrix} \varepsilon_k & \bar{W}^* & \bar{W} & V_1 & & 0 \\ \bar{W} & \varepsilon_{k+Q} & \bar{W}^* & & V_1 & \\ \bar{W}^* & \bar{W} & \varepsilon_{k+2Q} & 0 & & V_1 \\ V_1 & & & E_{\sigma} & B_{\sigma} & B_{\sigma}^* \\ 0 & V_1 & 0 & B_{\sigma}^* & E_{\sigma} & B_{\sigma} \\ & & V_1 & B_{\sigma} & B_{\sigma}^* & E_{\sigma} \end{pmatrix}, \quad (3.2)$$

$$\vec{H}_2 = \begin{pmatrix} \varepsilon_k & \bar{W}^* & \bar{W} \\ \bar{W} & \varepsilon_{k+Q} & \bar{W}^* \\ \bar{W}^* & \bar{W} & \varepsilon_{k+2Q} \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

ここで  $\varepsilon_k = 2t \cos k$  及び

$$B_{\sigma} = W_d e^{-i\theta_d} + \frac{U}{3} (\langle n_{1,-\sigma} \rangle e^{iQ} + \langle n_{2,-\sigma} \rangle e^{-iQ} + \langle n_{3,-\sigma} \rangle), \quad (3.4)$$

$$E_{\sigma} = E_d + \frac{U}{3} (\langle n_{1,-\sigma} \rangle + \langle n_{2,-\sigma} \rangle + \langle n_{3,-\sigma} \rangle), \quad (3.5)$$

とおいた。(3.2) 式や (3.3) 式の行列の固有値を  $E_{m\sigma}(k)$  固有ベクトルを  $|m\rangle$  とし対角化行列を  $(F_{k\sigma})_{i,m} = \langle i^s | m \rangle$  とする。 ( $|i^s\rangle$  は  $i$  番目の基底ベクトル)

$$\left\langle (\Psi_{k\sigma}^{\dagger})_i (\Psi_{k'\sigma'}^{\dagger})_j \right\rangle = \delta_{k,k'} \delta_{\sigma,\sigma'} \sum_m f(E_{m\sigma}(k)) (F_{k\sigma})_{i,m}^* (F_{k\sigma})_{j,m}, \quad (3.6)$$

が成り立つ。ここで  $\beta = T^{-1}$ ,  $f(y) = \{e^{\beta(y-\mu)} + 1\}^{-1}$  はフェルミ分布関数である。未知数  $\langle n_{j\sigma} \rangle$ ,  $\bar{W}$ ,  $\mu$  は分子場近似により次の様に自己無撞着に決められる。

$$\begin{aligned}
\langle n_{j\sigma} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{|k| < Q/2} \left[ \langle d_{k\sigma}^+ d_{k\sigma} \rangle + \langle d_{k+Q\sigma}^+ d_{k+Q\sigma} \rangle + \langle d_{k+2Q\sigma}^+ d_{k+2Q\sigma} \rangle \right. \\
&\quad \left. + 2\text{Re} \left\{ e^{-iQr_j} \left( \langle d_{k+Q\sigma}^+ d_{k\sigma} \rangle + \langle d_{k+2Q\sigma}^+ d_{k+Q\sigma} \rangle + \langle d_{k\sigma}^+ d_{k+2Q\sigma} \rangle \right) \right\} \right] \\
&= \frac{1}{N} \sum_{|k| < Q/2} \sum_{\ell=1}^6 f(E_{\ell\sigma}(k)) \left[ |F_{4\ell}^{k\sigma}|^2 + |F_{5\ell}^{k\sigma}|^2 + |F_{6\ell}^{k\sigma}|^2 \right. \\
&\quad \left. + 2\text{Re} \left\{ e^{-iQr_j} \left( F_{5\ell}^{k\sigma*} F_{4\ell}^{k\sigma} + F_{6\ell}^{k\sigma*} F_{5\ell}^{k\sigma} + F_{4\ell}^{k\sigma*} F_{6\ell}^{k\sigma} \right) \right\} \right], \tag{3.7}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\bar{W} = W e^{i\theta} &= -\frac{\lambda}{N} \sum_{|k| < Q/2} \sum_{\sigma} \left[ \sum_{\ell=1}^6 f(E_{\ell\sigma}(k)) \left\{ F_{1\ell}^{k\sigma*} F_{2\ell}^{k\sigma} + F_{2\ell}^{k\sigma*} F_{3\ell}^{k\sigma} + F_{3\ell}^{k\sigma*} F_{1\ell}^{k\sigma} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{W_d}{W} e^{i(\theta-\theta_d)} \left( F_{5\ell}^{k\sigma*} F_{4\ell}^{k\sigma} + F_{6\ell}^{k\sigma*} F_{5\ell}^{k\sigma} + F_{4\ell}^{k\sigma*} F_{6\ell}^{k\sigma} \right) \right\} \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\ell=1}^3 f(\bar{E}_{\ell\sigma}(k)) \left( \bar{F}_{1\ell}^{k\sigma*} \bar{F}_{2\ell}^{k\sigma} + \bar{F}_{2\ell}^{k\sigma*} \bar{F}_{3\ell}^{k\sigma} + \bar{F}_{3\ell}^{k\sigma*} \bar{F}_{1\ell}^{k\sigma} \right) \right]. \tag{3.8}
\end{aligned}$$

化学ポテンシャル  $\mu$  は 1 サイト当りの粒子数より

$$3 = \frac{1}{N} \sum_{|k| < Q/2} \sum_{\sigma} \left( \sum_{\ell=1}^6 f(E_{\ell\sigma}(k)) + \sum_{\ell=1}^3 f(\bar{E}_{\ell\sigma}(k)) \right), \tag{3.9}$$

より定める。ヘルムホルツの自由エネルギーは次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
F(W) &= -T \sum_{|k| < Q/2} \sum_{\sigma} \left\{ \sum_{\ell=1}^6 \ln \left( 1 + e^{-\beta(E_{\ell\sigma}(k) - \mu)} \right) + \sum_{\ell=1}^3 \ln \left( 1 + e^{-\beta(\bar{E}_{\ell\sigma}(k) - \mu)} \right) \right\} \\
&\quad - \frac{NU}{3} \sum_{j=1}^3 \langle n_{j\uparrow} \rangle \langle n_{j\downarrow} \rangle + \frac{N}{\lambda} W^2 + 3N\mu. \tag{3.10}
\end{aligned}$$

Cu 原子のホール数はホール描像なので

$$X = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} \langle n_{j\sigma} \rangle, \tag{3.11}$$

となる。

これからの計算では  $t$  をエネルギーの基準にとり  $t=1$  とおく、従って DCNQI のバンド幅は 4 となる。また  $V_1=0.1, E_d=1, U=4$  に固定する。

3-1 図は  $Wd=0$  での  $\lambda$  依存性で、以前電子描像で得られた 2-2 図に対応する。但しパラメーターが  $\lambda \rightarrow 2\lambda, V \rightarrow \sqrt{2}V_1$  と変換されている。 $W$  の  $\lambda$  依存性は  $W$  が小さい時、 $W = e^{-\alpha/\lambda}$  と表す事ができる。しかし Cu の磁気秩序化は  $W$  に比較して緩やかに起こる。Cu 原子での格子歪み

に伴うポテンシャル変化が増えると、つまり  $W_d/W$  が増大すると電荷密度波の秩序化は容易になり  $\lambda$  が小さい場合は  $W$  は  $\lambda$  に比例するようになる。また  $W, W_d$  が現れると Cu の磁気秩序化が急激に起こる。また金属-絶縁体のどちらの場合も Cu サイトのホール数は  $1/3$  の一定値をとっている。3-3 図はいろいろな  $W_d/W$  での  $W$  の振舞いを示しているが小さな  $W_d$  でも  $W$  の出現に大きく影響し、パイエルス転移を起こしやすくしていることが分かる。

次にバンド構造により電子状態を調べる。3-4 図は  $W = 0$  の金属相のバンド状態を示す。実線は  $\downarrow$  スピン、破線は  $\uparrow$  スピン、点線は nonbonding に対応する。 $\downarrow$  スピンの  $j = 3, 4, 5$  は  $V$  による混成が起きる以前には Cu の d 準位  $E_d = 1$  にあったが DCNQI 分子の  $\pi$  軌道の重なり積分より作られる伝導バンドとの混成により分離した。 $T = 0$  なら  $j = 3$  のバンドに正孔が入り  $j = 4, 5$  のバンドは空になる。 $j = 3$  のバンドは Cu の  $0 < k < Q/3$  の波数領域であり DCNQI の電子状態にはすべてのサイトが等価だから Cu のサイトでみるとどのサイトにもほぼ  $1/3$  個の正孔が入っている。 $\uparrow$  スピンの Cu のバンドはクーロン斥力により  $E_d$  から約  $U/3 = 4/3$  だけ高いエネルギーにいる。3-5 図は  $W_d = 0, W = 0.640$  で  $W \neq 0$  のため格子歪みが生じている。DCNQI 分子の  $\pi$  軌道より作られる伝導バンドにはフェルミ波数の場所にギャップが現われ絶縁化する。DCNQI の電荷密度波の位置はフォノンの位相  $\theta$  より決まり、 $\theta = 0$  ならばサイト  $i = 3$  に電子が集まる電荷密度波となる、 $V$  の混成によってエネルギーを下げるように Cu の  $i = 3$  サイトに正孔が集まり  $\text{Cu}^+, \text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}$  の静的秩序を作る。 $T < E_{4or5 \downarrow} - E_{3 \downarrow}$  ならば  $j = 3$  のバンドに正孔が入る、この正孔はサイト  $i = 3$  にあるから  $\uparrow$  スピンのバンドは  $i = 3$  サイトの状態のみが約  $U$  だけ高いエネルギーに上がり他の  $i = 1, 2$  サイトはほとんど変わらず  $E_{3or4 \uparrow} \cong 1$  となる。3-6 図のように  $W_d = 1.115$  の場合は Cu の 1 つの占有されたサイトの準位が約  $2W_d$  だけ下がりパイエルス転移を助ける。位相  $\theta_d$  は DCNQI の電荷密度の位相と逆位相 ( $\theta = \theta_d$ ) に選んだが、この場合に混成によるエネルギーの得がある。

次に温度変化による転移の様子を見てみよう。3-7 図 3-8 図 3-9 図 3-10 図が  $W, \langle n_{j\sigma} \rangle$  の温度変化を見たものである。 $S$  及び  $C$  は Cu サイトでのスピン密度の振幅及び電荷密度の振幅を示す。 $T_p$  はパイエルス転移が起きる温度である。温度  $T_p$  で秩序変数 (オーダーパラメーター)  $W$  がとんでいて 1 次相転移を示している。 $T_m$  はクーロン斥力により磁氣的秩序の始まる温度である。 $T_m$  は  $W = 0$  の場合には  $\lambda$  の値によらずに決まりこの温度を  $T_m^0$  と定義する。 $T_p$  と  $T_m^0$  の大小より転移はどうか変わるか見てみよう。3-7 図は  $W_d = 0, \lambda = 0.8$  で  $T_m > T_p$  であるので  $T_m = T_m^0$  である。3-8 図は  $W_d = 0, \lambda = 1.1$  で  $T_m < T_p$  であるが  $T_m > T_m^0$  となっているのは磁気秩序化がパイエルス転移により助けられたためである。3-9 図は  $W_d = W, \lambda = 0.5$  で  $T_m > T_p$  であるが、3-7 図と比較すると 3-9 図では  $W_d \neq 0$  のため  $T_p$  直下で磁気秩序が急に生じている事が特徴である。3-10 図は  $W_d = W, \lambda = 0.8$  で  $T_m = T_p$  となり磁気秩序化がパイエルス転移に引きつられるのみでなく同時に起きる。これは密度波が生じると Cu サイトの電子にはたらくクーロン斥力が強くなるためと考えられる。なお、今回  $W_d$  を考慮して得た 3-9 図、3-10 図の共通の特徴として次の点が興味深い。 $W_d = 0$  ならば格子歪みが出来ても Cu の原子価の秩序化は低温でのみ顕著であるが、 $W_d = W$  ならば格子歪みが出来ると Cu の原子価の秩序化はすぐ起こり実験

と類似する。

3-7 図～3-10 図の結果を基にして得た金属-絶縁体の境界を  $\lambda$  の関数として 3-11 図に示す。高温側が金属相で低温側は絶縁相である。(3.10) 式の自由エネルギーを用いて 1 次転移について調べた。実線が暖めるとき一点鎖線が冷やすとき点線が平衡状態を保ちながらの相転移の境界線であり、その幅がヒステリシスを示している。 $W_d = 0$  の時に対し  $W_d \neq 0$  の場合は境界線がほぼ平行移動していて絶縁相が増大する。しかしここで用いた平均場の近似の範囲内ではリエントラントは得られなかった。3-11 図の 1 次相転移について詳しく調べる。3-12 図は  $\lambda$  を変化させる場合の秩序変数 (オーダーパラメーター)  $W$  の現れ方とそのときのヘルムホルツの自由エネルギーで、三角から四角までを結んだ線はエネルギー極大の点であり、極大があれば 1 次相転移が起こりヒステリシスを生じる。 $T = 0$  のときは 2 次相転移で  $T \neq 0$  で 1 次相転移の振舞いをしている。3-13 図から分かるように  $W_d \neq 0$  では  $W_d = 0$  に比べヒステリシスが小さい。

ここで得られた絶縁相における電荷密度波は 3 倍周期であるので整合エネルギーを持つ<sup>23)</sup>。この系における整合エネルギーを調べるため、フォノンの位相  $\theta$  を変えて基底エネルギー  $\tilde{E}(\theta)$  を計算した ( $\tilde{E}(\theta) = \tilde{F}(We^{i\theta}) - \tilde{F}(0)$ )。3-14 図は  $W$  及び  $\tilde{E}(\theta)$  の  $\theta$  依存性で  $W_d, \lambda$  は  $W$  の大きさが同じ程度の値になるように選んである。整合エネルギー  $\tilde{E}(\pi/3) - \tilde{E}(0)$  は  $W_d/W = 0$  に比べて  $W_d/W = 1$  の方がはるかに大きい。3-15 図 3-16 図はフォノンの位相  $\theta$  変化に伴う Cu サイトの電子数の変化を示す。 $W_d/W = 0$  の時は d 電子に対する電荷密度の影響が  $V$  を通して間接的に現れるため  $\theta$  の変化と共に  $\langle n_{j\sigma} \rangle$  はなめらかに変化するが、 $W_d/W = 1$  の時は  $W_d$  による直接的な効果のため Cu のエネルギー準位の一番低いサイトが入れ替わる  $\theta = \pi/3$  で急激に変化する。

## 4 強相関の効果

これまでのスレーブ・ボゾン法による金属-絶縁体の研究は  $T = 0$  の場合のみであった<sup>19)</sup>。ここでは有限温度の場合について調べる。簡単のためスレーブ・ボゾンについて平均場近似を用いるが、以前のように金属-絶縁体の境界を外挿することなく直接求めることにより有限温度を取り扱う 2-6 図の相図の中で  $V$  を固定した場合についてリエントラントが強相関のため出現するかどうかを検討する

(2.16) 式の中のスレーブ・ボゾン  $b_{mj}$  の平均値は金属状態では有限である。つまり  $\langle b_{mj} \rangle = \langle b_j \rangle$  とかく。 $\langle b_j \rangle$  は  $f_{kj\sigma}$  の位相を適当にとることにより実数にとる事ができる。この場合のハミルトニアンは次式で与えられる。

$$H_{MF} = \sum_{k,\sigma} \Psi_{k\sigma}^{s+} H_{MF}(k) \Psi_{k\sigma}^s + \bar{\Psi}_{k\sigma}^{s+} H_0(k) \bar{\Psi}_{k\sigma}^s + \frac{N}{3} \sum_j \lambda_j (|\langle b_j \rangle|^2 - 1) + \frac{N}{\lambda} W^2, \quad (4.1)$$

但し  $\Psi_{k\sigma}^+ = (c_{k1\sigma}^+, c_{k2\sigma}^+, c_{k3\sigma}^+, f_{k1\sigma}^+, f_{k2\sigma}^+, f_{k3\sigma}^+)$  である。

$$H_{MF}(k) = \begin{pmatrix} -W & 1 & e^{-i3k} & V_1 \langle b_1 \rangle & 0 & 0 \\ 1 & -W & 1 & 0 & V_1 \langle b_2 \rangle & 0 \\ e^{i3k} & 1 & 2W & 0 & 0 & V_1 \langle b_3 \rangle \\ V_1 \langle b_1 \rangle & 0 & 0 & \tilde{E}_1 & 0 & 0 \\ 0 & V_1 \langle b_2 \rangle & 0 & 0 & \tilde{E}_2 & 0 \\ 0 & 0 & V_1 \langle b_3 \rangle & 0 & 0 & \tilde{E}_3 \end{pmatrix}, \quad (4.2)$$

ここで  $\tilde{E}_j = \varepsilon_d - 2W_d \cos Qr_j + \lambda_j$  とした。

(4.1) 式におけるパラメーター  $\langle b_j \rangle, \lambda_j, W$  を求める自己無撞着な方程式は

$$\langle b_j \rangle = -\frac{V_1}{\lambda_j} \frac{3}{N} \sum_k \sum_\sigma \langle c_{kj\sigma}^+ f_{kj\sigma} \rangle \equiv \sqrt{a_j}, \quad (4.3)$$

$$1 = |\langle b_j \rangle|^2 + \frac{3}{N} \sum_k \sum_\sigma \langle f_{kj\sigma}^+ f_{kj\sigma} \rangle, \quad (4.4)$$

$$-\frac{W}{\lambda} = \frac{1}{N} \sum_{k,\sigma} \sum_{j=1}^3 \left( \langle c_{kj\sigma}^+ c_{kj\sigma} \rangle + \langle \bar{c}_{kj\sigma}^+ \bar{c}_{kj\sigma} \rangle - G \langle f_{kj\sigma}^+ f_{kj\sigma} \rangle \right) \cos Qr_j. \quad (4.5)$$

(4.3)-(4.4) 式は  $T=0$  では  $1/N_\sigma$  展開 ( $N_\sigma$  はスピンの数) の最低次の結果である (2.32) 式、(2.33) 式と等価で次の関係がある<sup>22)</sup>。

$$\tilde{E}_j = E_j, \quad (4.6)$$

$$|\langle b_j \rangle|^2 = a_j. \quad (4.7)$$

化学ポテンシャル  $\mu$  は 1 サイト当りの粒子数より

$$3 = \frac{1}{N} \sum_k \sum_\sigma \sum_j \left( \langle c_{kj\sigma}^+ c_{kj\sigma} \rangle + \langle f_{kj\sigma}^+ f_{kj\sigma} \rangle + \langle \bar{c}_{kj\sigma}^+ \bar{c}_{kj\sigma} \rangle \right), \quad (4.8)$$

で決める。

以前のように外挿することなく金属-絶縁体転移点を直接求めるために、(4.3) 式において  $\langle b_3 \rangle \rightarrow 0$  となる条件を考える。 $\langle b_3 \rangle = 0$  のとき (4.2) 式は

$$H_{MF}(k) = \begin{pmatrix} -W & 1 & e^{-i3k} & V_1 \langle b_1 \rangle & 0 & 0 \\ 1 & -W & 1 & 0 & V_1 \langle b_2 \rangle & 0 \\ e^{i3k} & 1 & 2W & 0 & 0 & 0 \\ V_1 \langle b_1 \rangle & 0 & 0 & \tilde{E}_1 & 0 & 0 \\ 0 & V_1 \langle b_2 \rangle & 0 & 0 & \tilde{E}_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \tilde{E}_3 \end{pmatrix}. \quad (4.9)$$

(4.2) 式の行列の固有値を  $E_k^{(m)}$  固有ベクトルを  $|m\rangle$  とし対角化行列を  $(F_{k\sigma})_{i,m} = \langle i^s | m \rangle$  とし、 $\langle b_3 \rangle = 0$  のときの (4.9) 式の行列の固有値を  $E_{0,k}^{(m)}$  固有ベクトルを  $|m^0\rangle$  とし対角化行列を  $(F_{k\sigma}^0)_{i,m} = \langle i^s | m^0 \rangle$  とする。 ( $|i^s\rangle$  は  $i$  番目の基底ベクトル)  $\langle b_3 \rangle = 0$  のとき 1 つの固有値と固有ベクトルは決まり

$$E_{0,k}^{(6)} = \tilde{E}_3, \quad (4.10)$$

$$(F_{k\sigma}^0)_{j,6} = 0 \quad (j \neq 6), \quad (4.11)$$

$$(F_{k\sigma}^0)_{6,6} = 1. \quad (4.12)$$

その他の固有ベクトルは直交性より

$$(F_{k\sigma}^0)_{6,m} = 0 \quad (m \neq 6). \quad (4.13)$$

$j = 3$  の (4.4) 式で (3.6) 式を使うと

$$1 = |\langle b_j \rangle|^2 + \frac{3}{n} \sum_k \sum_\sigma \sum_m f(E_k^{(m)}) |(F_{k\sigma})_{6,m}|^2 = 2f(\tilde{E}_3), \quad (4.14)$$

これは  $\langle b_3 \rangle = 0$  のときは Cu のバンドの占有数が  $1/2$  である事を示す。この式は書き換えると、

$$E_0^{(6)} = \tilde{E}_3 = \mu, \quad (4.15)$$

$$\lambda_3 = \mu - \varepsilon_d + 2W_d. \quad (4.16)$$

$j = 3$  の (4.3) 式を  $\langle b_3 \rangle$  で両辺割り同様な計算をすると  $1 = 0/0$  と意味のない式になってしまう。ロピタルの定理より分子分母を  $\langle b_3 \rangle$  で偏微分をおこなってから  $\langle b_3 \rangle = 0$  ととる。(4.3) 式中の因子は次のように変形できる。(導出は補足を参照)

$$\begin{aligned} \langle c_{k3\sigma}^+ f_{k3\sigma} \rangle &= \sum_m f(E_k^{(m)}) \langle m | c_{k3\sigma}^+ f_{k3\sigma} | m \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi i} \sum_m \oint d\omega f(\omega) \frac{\langle 6^s | m \rangle \langle m | 3^s \rangle}{\omega - E_k^{(m)}} \\ &= \frac{1}{2\pi i} \oint d\omega f(\omega) \langle 6^s | \hat{G}(\omega - \mu) | 3^s \rangle. \end{aligned} \quad (4.17)$$

ここで  $\oint d\omega$  は  $\omega = E_k^{(m)}$  の極を含むように右回りに積分路をとり

$$\hat{G}(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - H_{MF} + \mu} = \sum_m \frac{|m\rangle \langle m|}{i\omega_n - E_k^{(m)} + \mu}, \quad (4.18)$$

をもちいた。すると (4.3) 式は (4.17) 式を代入して

$$\langle b_3 \rangle = -\frac{V_1}{\lambda_3} \frac{3}{N} \sum_k \sum_\sigma \frac{1}{2\pi i} \oint d\omega f(\omega) \langle 6^s | \hat{G}(\omega - \mu) | 3^s \rangle . \quad (4.19)$$

$\langle b_3 \rangle$  で偏微分をすると

$$1 = -\frac{V_1}{\lambda_3} \frac{3}{N} \sum_k \sum_\sigma \frac{1}{2\pi i} \oint d\omega f(\omega) \frac{\partial}{\partial \langle b_3 \rangle} \langle 6^s | \hat{G}(\omega - \mu) | 3^s \rangle |_{\langle b_3 \rangle=0} . \quad (4.20)$$

一粒子のハミルトニアン (4.2) で (4.9) 式を無摂動、 $\langle b_3 \rangle$  を含む他の項を摂動としグリーン関数を展開すると 1 次の摂動で

$$H^I = V_1 \langle b_3 \rangle (|6^s\rangle \langle 3^s| + |3^s\rangle \langle 6^s|) , \quad (4.21)$$

$$G(\omega)^0 = \sum_m \frac{|m^0\rangle \langle m^0|}{\omega - E_{0,k}^{(m)} + \mu} , \quad (4.22)$$

$$G(\omega)^1 = G(\omega)^0 + G(\omega)^0 H^I G(\omega)^0 . \quad (4.23)$$

よって

$$\frac{\partial}{\partial \langle b_3 \rangle} \langle 6^s | \hat{G}(\omega - \mu) | 3^s \rangle |_{\langle b_3 \rangle=0} = V_1 \sum_m \frac{|\langle 3^s | m^0 \rangle|^2}{(\omega - E_{0,k}^{(m)})(\omega - \mu)} , \quad (4.24)$$

$$1 = -\frac{V_1^2}{\lambda_3} \frac{3}{N} \sum_k \sum_\sigma \sum_{m \neq 6} \left( f(E_{0,k}^{(m)}) - \frac{1}{2} \right) \frac{|(F_k^0)_{3,m}|^2}{E_{0,k}^{(m)} - \mu} . \quad (4.25)$$

(4.3),(4.4),(4.5),(4.8),(4.25) 式を数値計算により調べる。  $t = 1, \varepsilon_d = 0.849, V = 0.4, W_d/W \equiv G = 0.7$  にとる

まず  $W$  を外部パラメーターとして取扱い、(4.5) 式を無視する。M-I の境界線 ( $\langle b_3 \rangle \rightarrow 0$ ) を  $W$  の関数として 4-1 図に示す。金属相では  $\langle b_3 \rangle \neq 0$  である。金属相の M ではバンド幅の狭い重いバンドが伝導を担う重い電子系となるが、金属相の M' では nonbonding のバンドも伝導バンドとなり通常の金属の性格を持つ。格子歪みによる外場が  $0.31 < W < 0.32$  の領域では温度を下げていった場合に金属-絶縁体-金属転移のリエントラントが見られる。又低温では M-I の境界が  $|W - W_c| \propto T$  ( $W_c$  は  $T \rightarrow 0$  の値) で与えられているが、これはスレーブ・ボソンを分子場近似したためと考えられる。局在スピン間の相互作用を取り入れる事により 1-4 図の様な低温における境界が得られると予測される。リエントラント領域の電子状態を詳しく調べるため、 $W = 0.311$  について、温度を変化させる場合の  $a_3$  及びエネルギーの様子を 4-2 図に示す。4-3 図に示すように  $E_k^{(6)}$  が重い有効質量をもったバンドであり、 $E_0^{(6)}$  と  $E_{Q/2}^{(6)}$  との差がその

幅を示す。重いバンドが  $a_3 = (b_3)^2 = 0$  となる温度  $T = 0.115$  でバンド幅ゼロの局在準位になり絶縁化し  $T = 0.2$  で  $a_3$  が現れ再び重いバンドに戻る、その後  $T = 0.288$  で化学ポテンシャル  $\mu$  が nonbonding のバンドの端  $\bar{E}_0^{(2)}$  の中に入り新しく伝導を担うバンドができるのが分かる。 $a_3$  はジャンプすることなく連続的に零になるので2次の金属-絶縁体転移であることが分かる。エネルギー・バンドの様子を4-3、4-4図に示す。4-3図が金属相(M)のバンドでCuの共鳴準位  $E_3$  がDCNQIのバンドと混成し、狭いバンド幅の  $E_k^{(2)}$  を形成し重い有効質量をもつ伝導のバンドを作っている。4-4図が金属相と絶縁相の境界でのバンドで  $a_3 = 0$  のためCuの共鳴準位  $E_3$  がDCNQIのバンドと混成せず  $E_k^{(6)} = E_3$  は波数  $k$  依存性のない局在準位のままである。Cuの共鳴準位とDCNQIのバンドと混成の大きさを決める  $a_3$  について見てみよう。低温まで金属相を保つ  $W = 0.300, 0.305$  の場合とリエントラントに転移する  $W = 0.311$  の場合それぞれについて  $a_3$  の温度依存性を4-5図に示す。絶縁相の近くでは  $a_3$  が小さく、伝導のバンド  $E_k^{(2)}$  のバンド幅が狭い重い電子になっていることが分かる。

最後に(4.5)式を考慮して  $\lambda$  を固定して  $W$  を自己無撞着に解く。4-1図に対応した場合のM-Iの境界を4-6図に示す。4-6図の  $\lambda - T$  面での相図にもやはりリエントラントが現れている。なおこの解が安定であるかどうかについてはさらに自由エネルギーを  $W$  の関数として調べる必要がある。

## 5 結論及び今後の課題

本研究ではDCNQI-Cu塩の金属-絶縁体転移について調べた。この結果をまとめると次のようになる。

1. 従来の研究では取り扱われていなかったCuサイトにおける格子歪みとの相互作用を考慮し、Cuのクーロン斥力をハートリー近似を用いて解いた。この歪みの結果生じる  $W_d$  の効果として、Cuの原子価の静的秩序化を強め、絶縁相をより安定化させることがわかった。また格子歪みが3倍周期である事による1次相転移を定量的に調べ、 $\lambda - T$  平面での金属-絶縁体の相図を明らかにした。

2. 局在スピンの原因である強いクーロン斥力を持つ電子状態をスレーブ・ボゾン法を用いて調べ強相関の効果を検討した。今回は格子歪みを外場として計算した。金属相ではバンド幅の狭い重い電子状態となる。金属から絶縁体へ相転移する場所ではd電子のバンド占有数は1/2で、有効質量が無限大となる。そして絶縁相ではCuの電子は孤立した準位になり3サイトごとに約1個の電子が局在する。また  $W - T$  面での相図より金属-絶縁体-金属のリエントラントな転移領域を得た。

今回の強相関の研究では格子歪みを外場として取り扱ったため金属状態でも格子歪みが存在し又絶縁体へ2次の相転移を起こした。これは1次のパイエルズ転移により絶縁化するという実験事実とは異なっている。今回の研究を発展させて、スレーブ・ボゾンの方法の場合についても格子歪みを自己無撞着に計算し、自由エネルギーを調べることによりパイエルズ転移が



実現するかどうかを検討したい。さらに平均場では考慮できない揺らぎの効果などの高次の摂動の効果の研究したい。

## 謝辞

本研究に際し親切に指導して下さいました鈴村順三先生に感謝いたします。また、有益な議論を与えて下さった黒田義浩先生、松浦民房先生、大野義章先生、並びに S 研の皆様から感謝します。

## 補足

(4.20) 式で偏微分でよい理由 (4.19) 式より

$$\begin{aligned}
 \langle 6^s | \hat{G}(\omega - \mu) | 3^s \rangle &= \{ (\omega - H_{MF})^{-1} \}_{63} \\
 &= \frac{(\omega - \widetilde{H}_{MF})_{63}}{\det(\omega - H_{MF})} \\
 &= \frac{-\det(\omega - H'_{MF}) V_1 \langle b_3 \rangle}{\prod_m (\omega - E_k^{(m)})},
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

ここで  $\omega - \widetilde{H}_{MF}$  は余因子行列を表し  $H'_{MF}$  は

$$H'_{MF} = \begin{pmatrix} -W & 1 & e^{-i3k} & V_1 \langle b_1 \rangle & 0 \\ 1 & -W & 1 & 0 & V_1 \langle b_2 \rangle \\ e^{i3k} & 1 & 2W & 0 & 0 \\ V_1 \langle b_1 \rangle & 0 & 0 & \tilde{E}_1 & 0 \\ 0 & V_1 \langle b_2 \rangle & 0 & 0 & \tilde{E}_2 \end{pmatrix}, \tag{5.2}$$

である。よって (4.3) 式は

$$\begin{aligned}
 \langle b_3 \rangle &\equiv F(\langle b_3 \rangle) \\
 &= -\frac{V_1}{\lambda_3} \frac{3}{N} \sum_k \sum_\sigma \langle c_{k3\sigma}^+ f_{k3\sigma} \rangle \\
 &= -\frac{V_1}{\lambda_3} \frac{3}{N} \sum_k \sum_\sigma \frac{1}{2\pi i} \oint d\omega f(\omega) \frac{-\det(\omega - H'_{MF}) V_1 \langle b_3 \rangle}{\prod_m (\omega - E_k^{(m)})} \\
 &= \frac{V_1^2}{\lambda_3} \frac{3}{N} \sum_k \sum_\sigma f(E_k^{(m)}) \frac{\det(E_k^{(m)} - H'_{MF}) \langle b_3 \rangle}{\prod_{m' \neq m} (E_k^{(m')} - E_k^{(m)})}.
 \end{aligned} \tag{5.3}$$

4-3 図 4-4 図より分かるように  $E_k^{(m')} \neq E_k^{(m)}$  ( $m' \neq m$ ) だから  $F(\langle b_3 \rangle)$  に  $\langle b_3 \rangle$  の 0 次の項はない。よって次式が成り立つ

$$\frac{dF(\langle b_3 \rangle)}{d\langle b_3 \rangle} \Big|_{\langle b_3 \rangle \rightarrow 0} = \frac{\partial F(\langle b_3 \rangle)}{\partial \langle b_3 \rangle} \Big|_{\langle b_3 \rangle \rightarrow 0} . \quad (5.4)$$

## 参考文献

- [1] A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, S. Hünig, J.U. von Schütz and H.-P. Werner: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 740.
- [2] A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, T. Mori and H. Inokuchi: *Solid State Commun.* **64** (1987) 45.
- [3] S. Tomić, D. Jérôme, A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig and J.U. von Schütz : *J. Phys. C* **21** (1988) L203.
- [4] H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Nishio, K. Kajita and W. Sasaki: *J. Phys. Chem. Solids* **51** (1990) 533.
- [5] S. Aonuma, H. Sawa, R. Kato and H. Kobayashi: *Chem. Lett.* (1993) 513.
- [6] R. Kato, H. Sawa, S. Aonuma, M. Tamura, M. Kinoshita and H. Kobayashi: *Solid State Commun* **85** (1993) 831.
- [7] Y. Nishio, K. Kajita, W. Sasaki, R. Kato, A. Kobayashi and H. Kobayashi : *Solid State Commun.* **81** (1992) 473.
- [8] 加藤 礼三: 日本物理学会 講演番号 14pT4, 岡山大学 10 月 12 日~15 日, 1993.
- [9] I.H. Inoue, A. Kakizaki, H. Namatame, A. Fujimori, A. Kobayashi, R. Kato and H. Kobayashi: *Phys. Rev. B* **45** (1992) 5828.
- [10] 森 健彦 : *固体物理* **24** (1989) 113.

- [11] 小林 速男: 日本物理学会誌. **47** (1992) 889
- [12] 加藤 礼三: 固体物理 **28** (1993)141.
- [13] 鈴木 順三 : 固体物理 **28** (1993) 87.
- [14] Y. Suzumura and H. Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 3322.
- [15] P.W. Anderson: Phys. Rev. **124** (1961) 41.
- [16] Y. Suzumura and H. Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. **49** (1980) 2081.
- [17] H. Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 3452 ; to appear in Prog. Theor. Phys. Suppl. **106** (1993).
- [18] H. Fukuyama: *Proc. 16-th Taniguchi Symp. 1993, Correlation Effects on Low-Dimensional Electron Systems*, ed. A. Okiji and N. Kawakami (Springer-Verlag).
- [19] Y. Suzumura and Y. Ōno : J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1993) 3244.
- [20] P. Coleman: Phys. Rev. B **29** (1984) 3035.
- [21] B.Jin and Y. Kuroda: J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988) 1687.
- [22] T. Ogawa and Y. Suzumura: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) No.4.
- [23] 鹿兒島誠一 : 一次元電気伝導体 (裳華房) .

## 図の説明

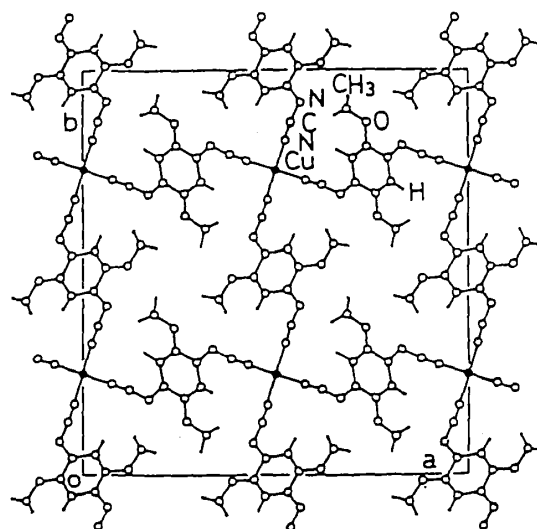
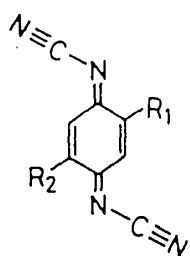
- 1-1 図: DCNQI の分子構造<sup>2)</sup>
- 1-2 図:  $(R_1, R_2\text{-DCNQI})_2\text{Cu}$  の結晶構造の  $c$  軸方向の投影図<sup>2)</sup>
- 1-3 図:  $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{Cu}$  の電気抵抗の温度依存性<sup>3)</sup>
- 1-4 図: 有効圧力-温度平面における DCNQI-Cu の一般的な相図
- 1-5 図:  $(\text{DMe-DCNQI}-(h8)_{1-x}-(d8)_x)_2\text{Cu}$  の相図と比熱係数 $\gamma$ <sup>7) 8)</sup>
- 1-6 図:  $(\text{DMe-DCNQI}-(h8)_{1-x}-(d8)_x)_2\text{Cu}$  のヒステリシスを示す相図<sup>6)</sup>
- 1-7 図:  $(\text{DMe-DCNQI}-\alpha, \alpha', 3-(d3))_2\text{Cu}$  の比抵抗の異方性<sup>8)</sup>  
伝導軸 ( $c$  軸) に平行な方向での抵抗  $\parallel c$  と垂直な方向での抵抗  $\perp c$  の温度依存性
- 1-8 図: DCNQI-Cu 系における  $3d$  軌道のエネルギー準位と  $p\pi$  バンドとの関係<sup>2)</sup>
- 2-1 図: 模型の一次元軸に垂直な面での概念図
- 2-2 図: 絶対零度における  $d$ -電子の各格子点での粒子数  $\langle n_{j\sigma} \rangle$ 、格子歪みの分子場  $W$  及びホール数  $X$  の  $\lambda$  依存性<sup>14)</sup>。  $V = 0.1, U = 4, E_d = -5$ 。またここでの  $\lambda$  の定義は (2.6) 式の 2 倍した値になっている。
- 2-3 図:  $\lambda = 1.5$  の場合の  $\langle n_{j\sigma} \rangle$ 、 $W$  及び  $X$  の温度依存性<sup>14)</sup>。パラメーターは 2-2 図と同じ。  $T_c$  はパイエルズ転移温度、 $T_m$  は強磁性相転移温度。
- 2-4 図:  $(\text{DCNQI})_2\text{Cu}$  の場合のホール描像でのバンドの略図<sup>17)</sup>。  $\epsilon_2$  は混成のない (nonbonding) 場合の  $\pi$ -バンド。  $2k_F, 4k_F$  は  $\epsilon_1$  バンドでの値で、 $\epsilon_1$  での  $4k_F$  は  $\epsilon_2$  での  $2k_F$  に対応する。
- 2-5 図: 絶対零度における  $\langle a_j \rangle, a_3, m^*/m, \mu$  の  $W$  依存性<sup>19)</sup>。  $m^*$  は有効質量。
- 2-6 図: 絶対零度における  $V - W$  での金属-絶縁体の相図<sup>19)</sup>。
- 3-1 図:  $W_d/W = 0$  の場合の絶対零度における  $d$ -電子の各格子点でのホール数  $\langle n_{j\sigma} \rangle$ 、格子歪みの分子場  $W$  及びホール数  $X$  の  $\lambda$  依存性<sup>22)</sup>。  $t = 1, V_1 = 0.1, U = 4, E_d = 1$  実線と破線は  $\downarrow$  スピンと  $\uparrow$  スピンの各格子点でのホール数  $\langle n_{j\downarrow} \rangle, \langle n_{j\uparrow} \rangle$ 。
- 3-2 図:  $W_d/W = 1$  の場合の絶対零度における  $d$ -電子の各格子点でのホール数  $\langle n_{j\sigma} \rangle$ 、格子歪みの分子場  $W$  及びホール数  $X$  の  $\lambda$  依存性<sup>22)</sup>。パラメーターや線の書き方は 3-1 図と同じ。

- 3-3 図:  $W_d/W = 0, 0.25, 0.5, 1$  の場合の絶対零度における格子歪みの分子場  $W$  及びホールの数  $X$  の  $\lambda$  依存性<sup>22)</sup>。パラメーターは 3-1 図と同じ。
- 3-4 図: 金属相  $W = W_d = 0$  でのバンド。<sup>22)</sup>。パラメーターは 3-1 図と同じ。 $\langle n_{j\uparrow} \rangle = 0, \langle n_{1\downarrow} \rangle = \langle n_{2\downarrow} \rangle = \langle n_{3\downarrow} \rangle = 0.33$  3 倍周期の格子歪みに対応して波数  $k$  を  $\pi/3 (= 0)$  で折り返す還元ゾーン形式で書いてある。実線は  $\downarrow$  スピンの bonding のバンドを表し、破線は  $\uparrow$  スピンの bonding のバンドを表す。点線は nonbonding のバンドを表す  $\varepsilon_k = 2t \cos k$ 。化学ポテンシャル  $\mu$  のエネルギーを矢印で示す
- 3-5 図: 絶縁相の  $W_d = 0$  でのバンド。<sup>22)</sup>。パラメーターは 3-1 図と同じ。 $\langle n_{j\uparrow} \rangle = 0, \langle n_{1\downarrow} \rangle = \langle n_{2\downarrow} \rangle = 0.04, \langle n_{3\downarrow} \rangle = 0.92, W = 0.64$ 。線の意味は 3-4 図と同じにとつてある。参考のために一点破線で  $\varepsilon_k = 2t \cos k$  を書いてある。
- 3-6 図: 絶縁相の  $W_d/W = 1$  でのバンド。<sup>22)</sup>。パラメーターは 3-1 図と同じ。 $\langle n_{j\uparrow} \rangle = 0, \langle n_{1\downarrow} \rangle = \langle n_{2\downarrow} \rangle = 0, \langle n_{3\downarrow} \rangle = 1, W = 1.11$ 。線の意味は 3-4 図と同じ
- 3-7 図:  $T_p < T_m^0$  の場合の  $\langle n_{j\sigma} \rangle, W, X, \text{Cu}$  のスピン密度の秩序化  $S$  及び電荷密度の秩序化  $C$  の温度依存性<sup>22)</sup>。 $T_m^0$  は  $W = 0$  のときの強磁性相転移温度。 $W_d = 0, \lambda = 0.8, V_1 = 0.1, U = 4, E_d = 1, T_p \sim 0.32$  はパイエルス転移温度、 $T_m \sim 0.61$  は強磁性相転移温度。 $\downarrow$  スピンと  $\uparrow$  スピンの各格子点でのホール数  $\langle n_{j\downarrow} \rangle, \langle n_{j\uparrow} \rangle$  をそれぞれ実線と破線で、格子歪み  $W$  又はホール数  $X$  を一点破線で  $S$  は実線で  $C$  は白丸で表わす。
- 3-8 図:  $T_p > T_m^0$  の場合の  $\langle n_{j\sigma} \rangle, W, X, S$  及び  $C$  の温度依存性<sup>22)</sup>。 $W_d = 0, \lambda = 1.1, T_p \sim 0.74, T_m \sim 0.65$  記号は 3-7 図と同じ。
- 3-9 図:  $T_p < T_m^0$  の場合の  $\langle n_{j\sigma} \rangle, W, X, S, C$  の温度依存性<sup>22)</sup>。 $W_d/W = 1, \lambda = 0.5, T_p \sim 0.36, T_m \sim 0.61$  記号は 3-7 図と同じ。
- 3-10 図:  $T_p > T_m^0$  の場合の  $\langle n_{j\sigma} \rangle, W, X, C$  の温度依存性<sup>22)</sup>。 $W_d/W = 1, \lambda = 0.8, T_p \sim 0.71$  記号は 3-7 図と同じ。
- 3-11 図:  $T - \lambda$  平面での金属-絶縁体の相図<sup>22)</sup>。実線は加熱、破線は冷却、点線は平衡を保ちながらの転移点を表す。白丸と白い三角はそれぞれ  $W_d/W = 0.25, 0.5$  の転移点を示す。
- 3-12 図:  $W_d/W = 0$  の場合の  $W$  と  $\Delta F = F(W) - F(0)$  の  $\lambda$  依存性<sup>22)</sup>。パラメーターは 3-1 図と同じ
- 3-13 図:  $W_d/W = 1$  の場合の  $W$  と  $\Delta F$  の  $\lambda$  依存性<sup>22)</sup>。パラメーターは 3-1 図と同じ
- 3-14 図:  $\tilde{E}(\theta)$  と  $W$  の  $\theta$  依存性<sup>22)</sup> ( $\tilde{E}(\theta) = \tilde{F}(W e^{i\theta}) - \tilde{F}(0)$ )。  $W_d/W, \lambda$  は  $W$  の大きさが同じ程度の値になるように  $W_d/W = 0$  の場合  $\lambda = 0.6$ 、  $W_d/W = 1$  の場合  $\lambda = 0.3$ 。

- 3-15 図:  $W_d/W = 0, \lambda = 0.6$  の場合の  $\downarrow$  スピンの各格子点でのホール数  $\langle n_{j\downarrow} \rangle$  の  $\theta$  依存性<sup>22)</sup>。
- 3-16 図:  $W_d/W = 1, \lambda = 0.3$  の場合の  $\downarrow$  スピンの各格子点でのホール数  $\langle n_{j\downarrow} \rangle$  の  $\theta$  依存性<sup>22)</sup>。
- 4-1 図:  $T - W$  面での金属-絶縁体の相図  $t = 1, \varepsilon_d = 0.849, V = 0.4, W_d/W \equiv G = 0.7$ 。
- 4-2 図:  $W = 0.311$  のリエントラント転移の様子パラメーターは 4-1 図と同じ。  $a_3 = |\langle b_3 \rangle|^2$ 、平均  $\langle a_j \rangle = 1/3(\langle a_1 \rangle + \langle a_2 \rangle + \langle a_3 \rangle)$  Cu による重いバンドの上端  $E_0^{(6)}$  と下端  $E_{Q/2}^{(6)}$  nonbonding のバンドの端  $\bar{E}_{Q/2}^{(2)}$  及び化学ポテンシャル  $\mu$  の温度変化。
- 4-3 図: 金属相 (M) でのエネルギーバンドパラメーターは 4-1 図と同じ。3 倍周期の格子歪みに対応して波数  $k$  を  $\pi/3$  で折り返す還元ゾーン形式で書いてある。実線が bonding の準位で破線が nonbonding の準位を表わす。
- 4-4 図: 絶縁相 (I) でのエネルギーバンドパラメーターは 4-1 図と同じ。
- 4-5 図:  $a_3$  の温度変化パラメーターは 4-1 図と同じ。  $W = 0.300, 0.305$  は低温まで金属相を保ち  $W = 0.311$  はリエントラントに転移する。
- 4-6 図:  $T - \lambda$  面での金属-絶縁体の相図パラメーターは 4-1 図と同じ。

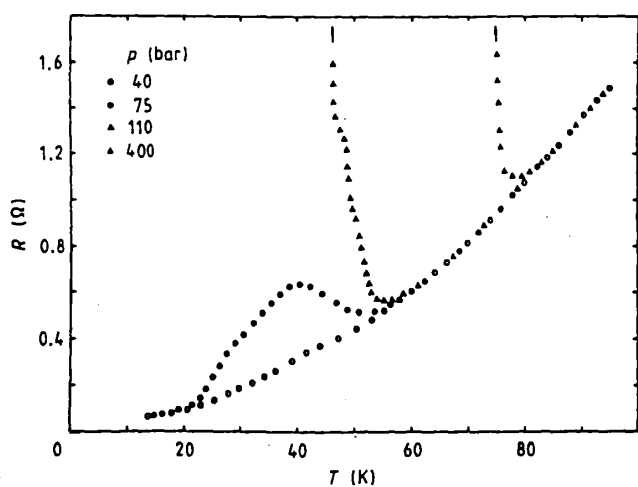
図

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
DMDCNQI	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
DMODCNQI	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O
MeBrDCNQI	CH <sub>3</sub>	Br
DBrDCNQI	Br	Br
MeClDCNQI	CH <sub>3</sub>	Cl
ClDCNQI	Cl	Cl

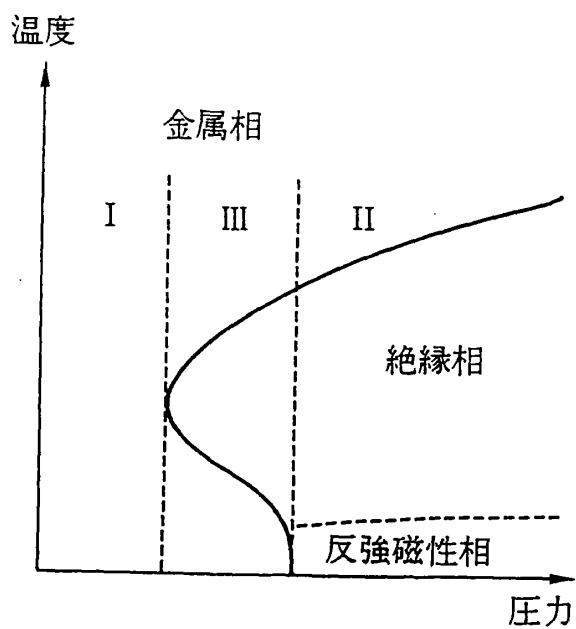


1-1 図

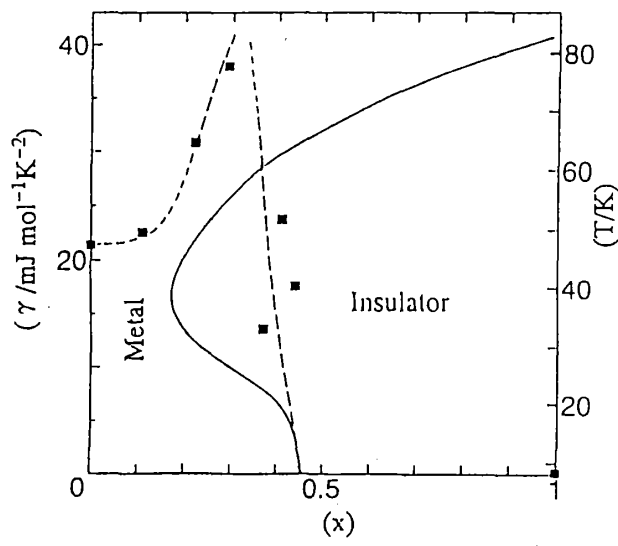
1-2 図



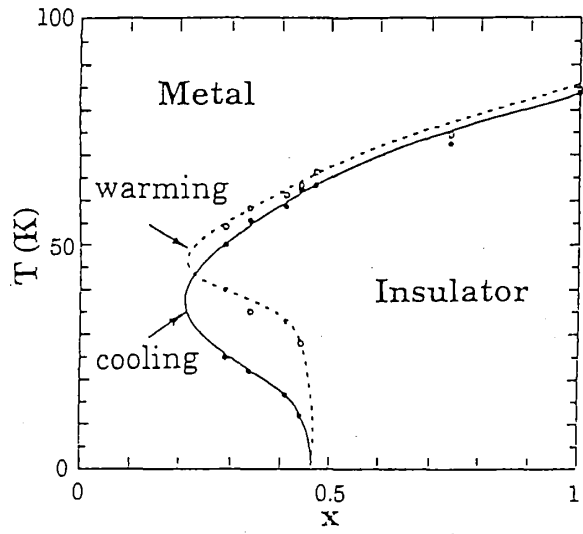
1-3 図



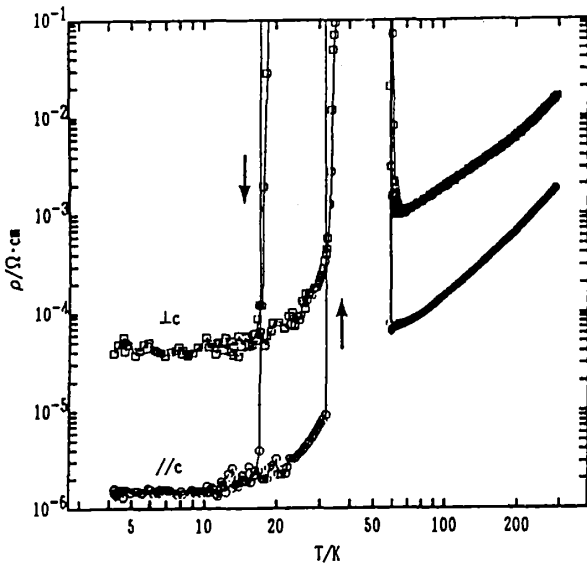
1-4 図



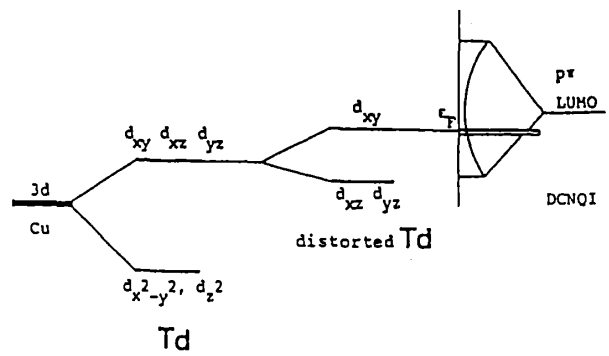
1-5 図



1-6 図

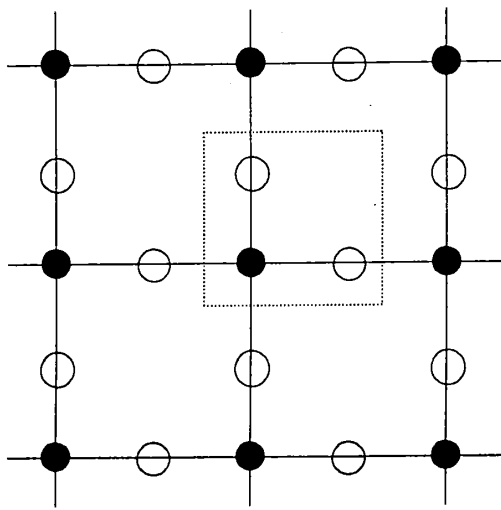


1-7 図



1-8 図

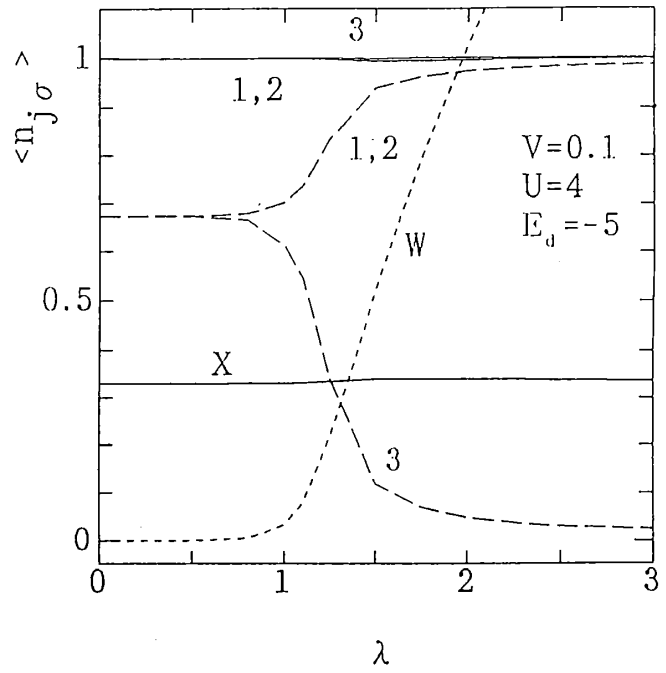




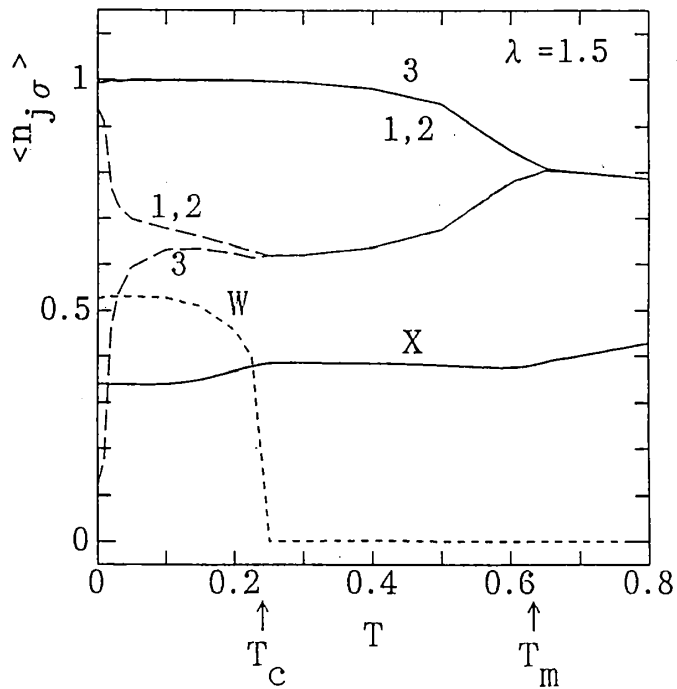
● Cu

○ DCNQI分子

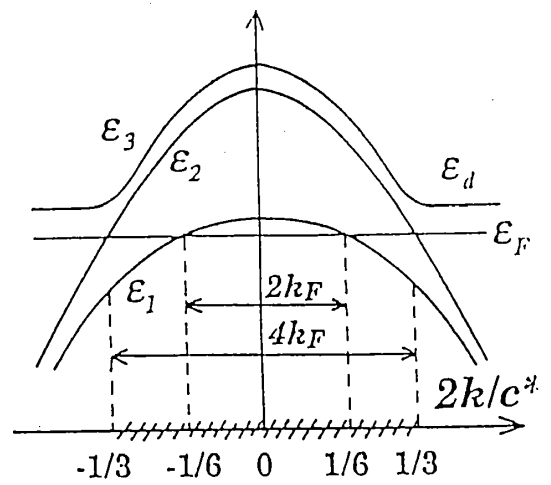
2-1☒



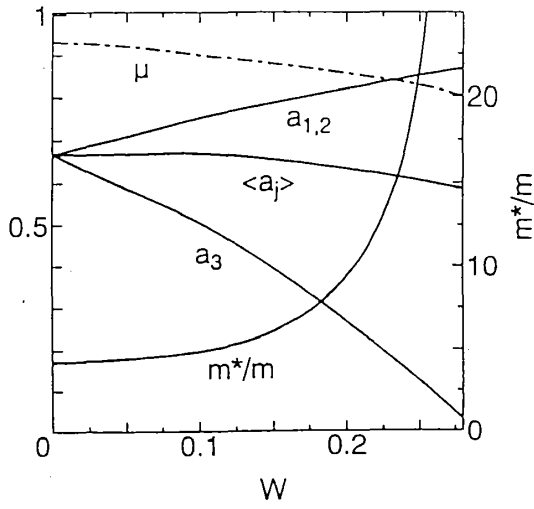
2-2☒



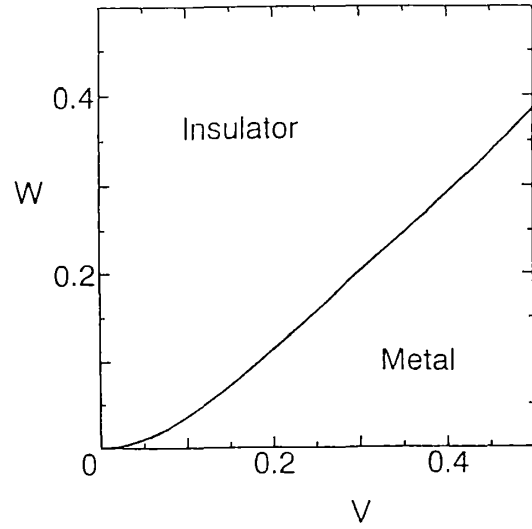
2-3☒



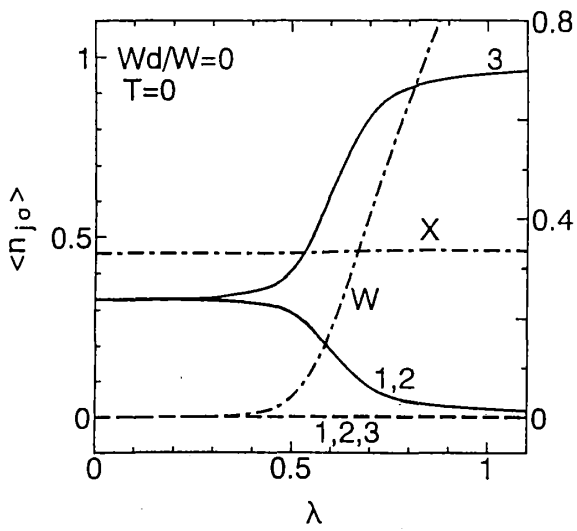
2-4☒



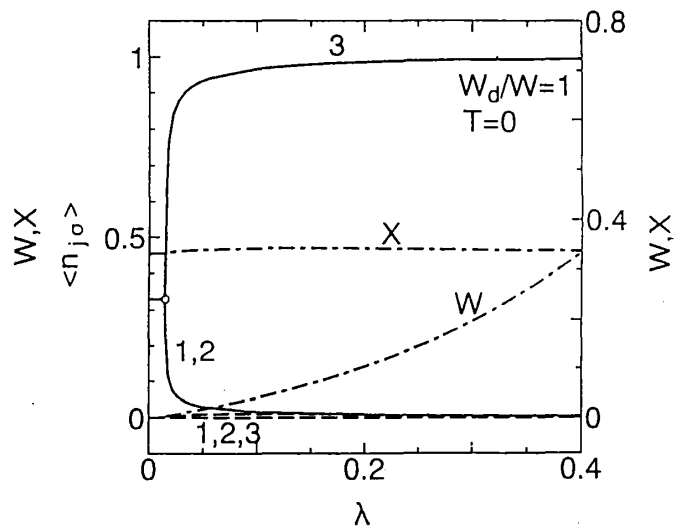
2-5図



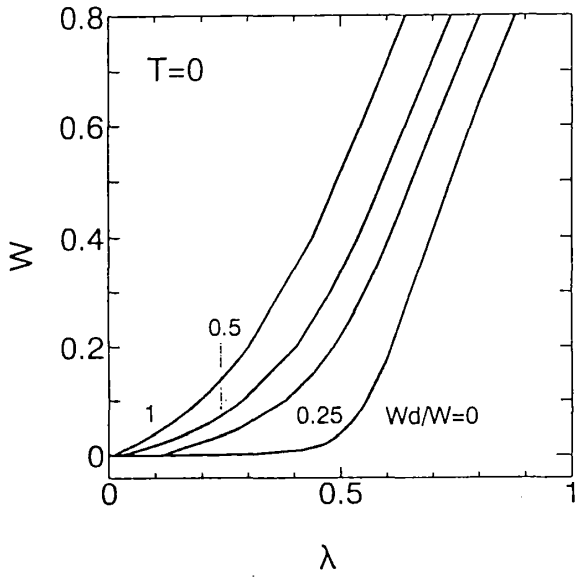
2-6図



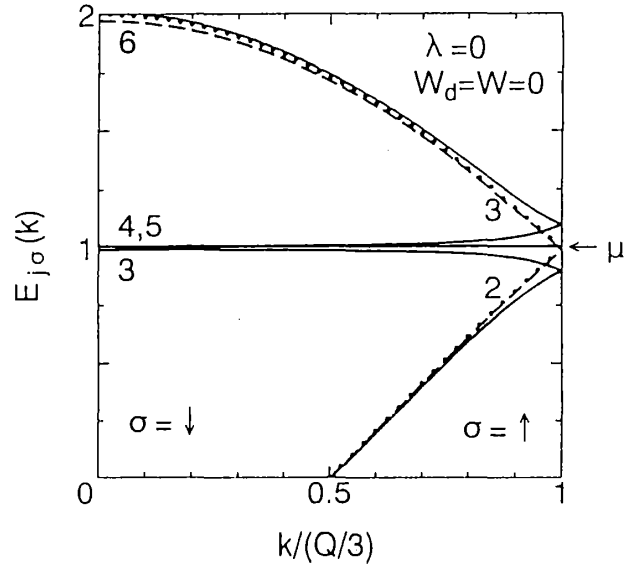
3-1図



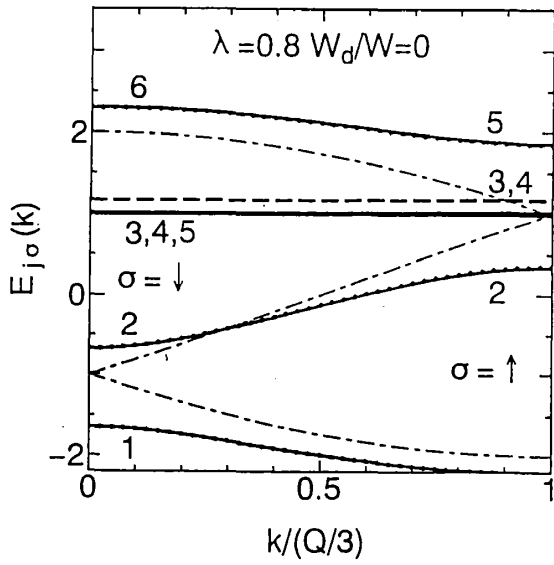
3-2図



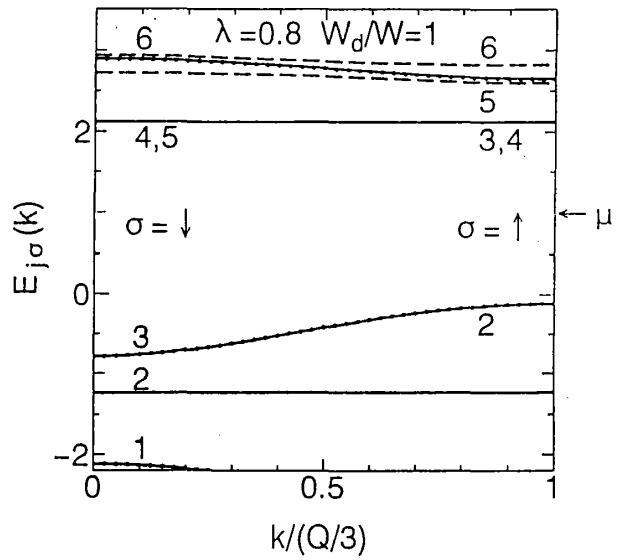
3-3



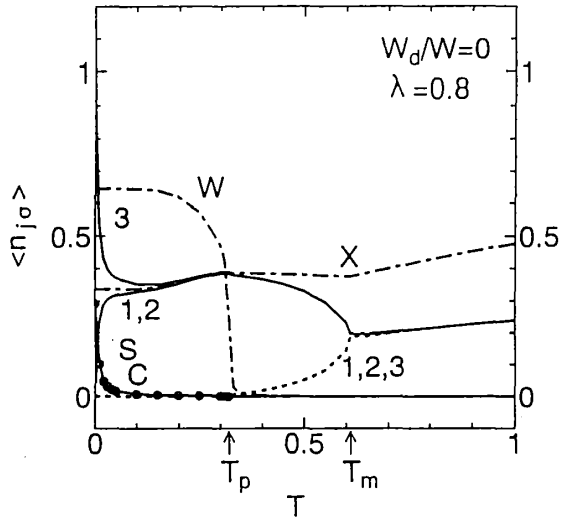
3-4



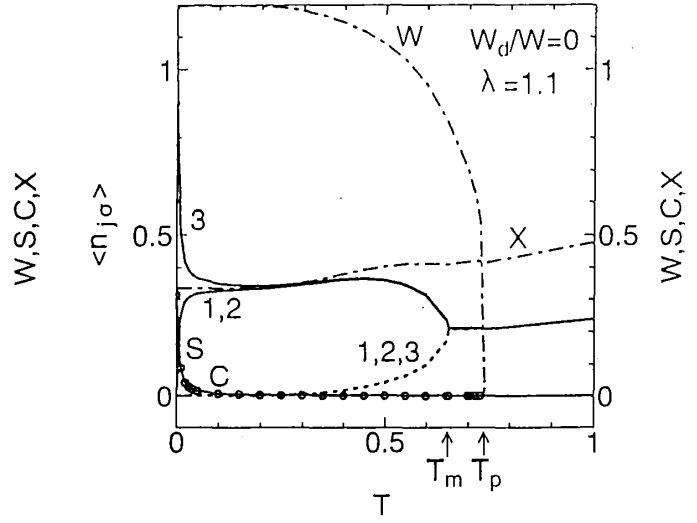
3-5



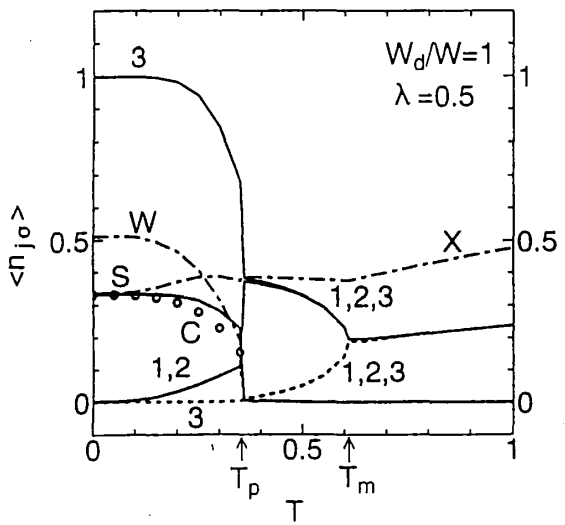
3-6



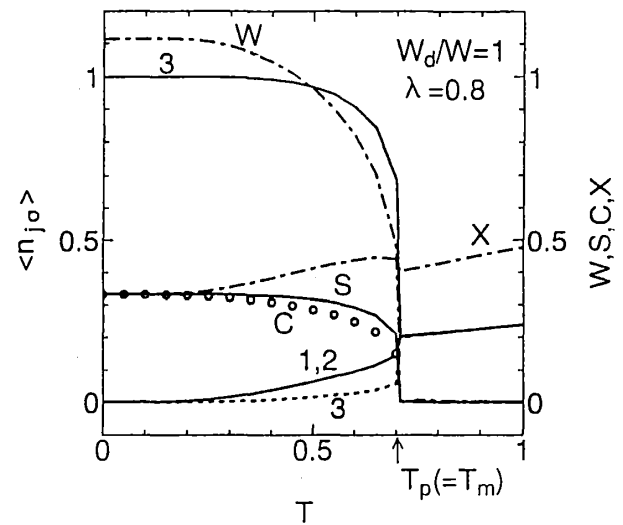
3-7図



3-8図



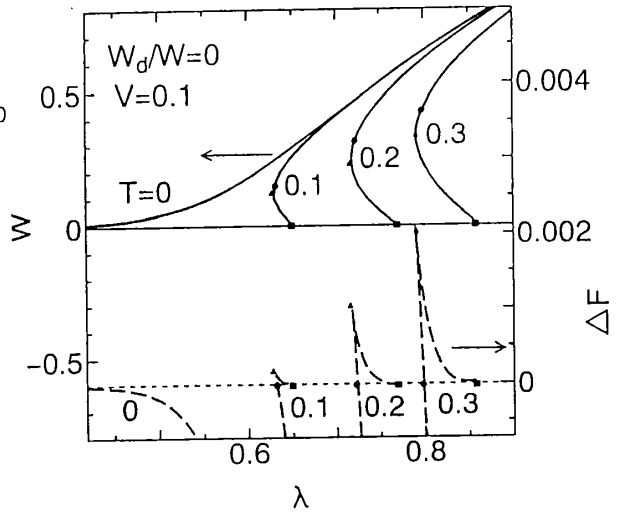
3-9図



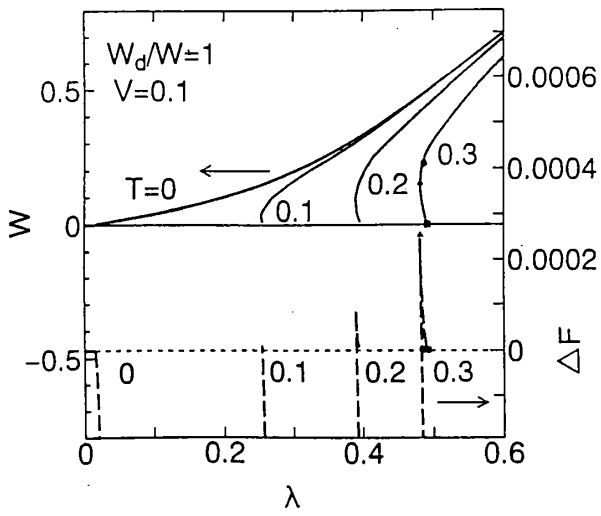
3-10図



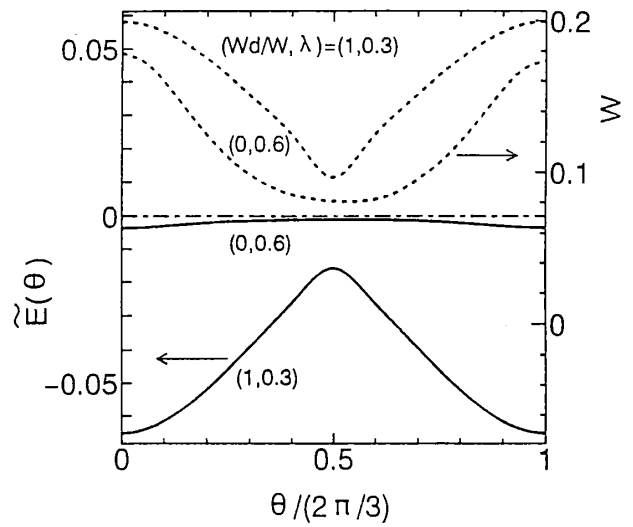
3-11 図



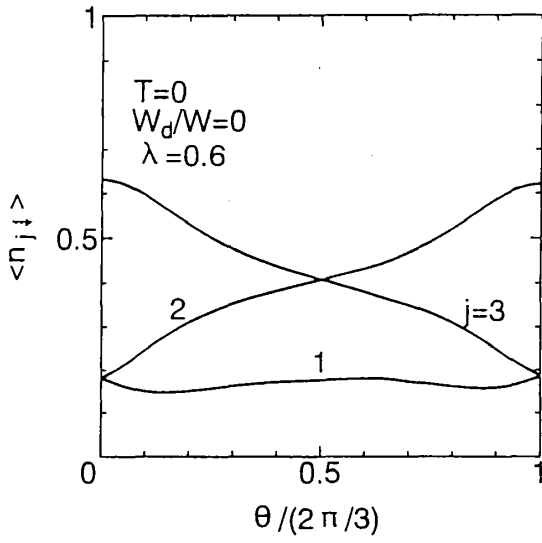
3-12 図



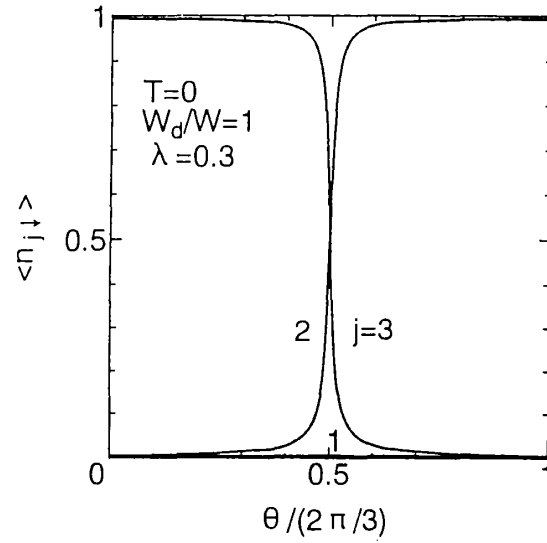
3-13 図



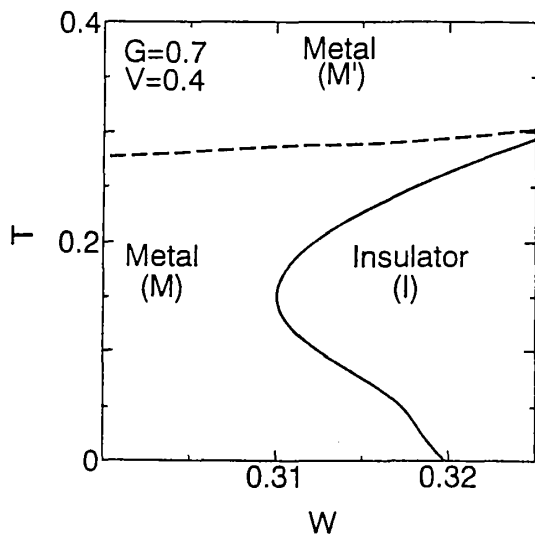
3-14 図



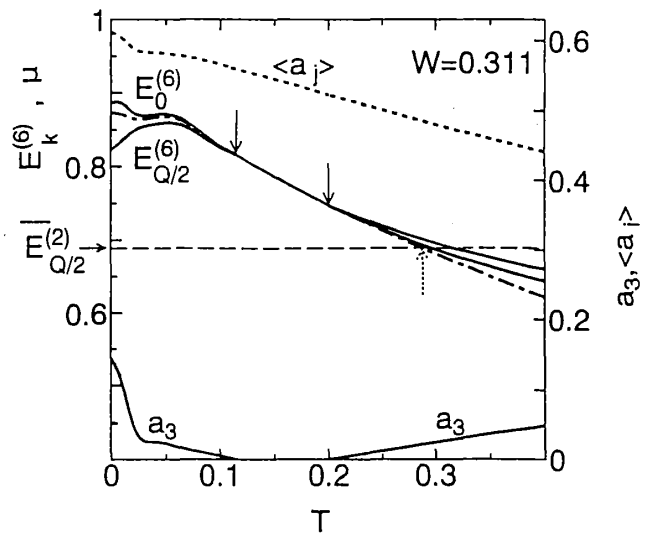
3-15



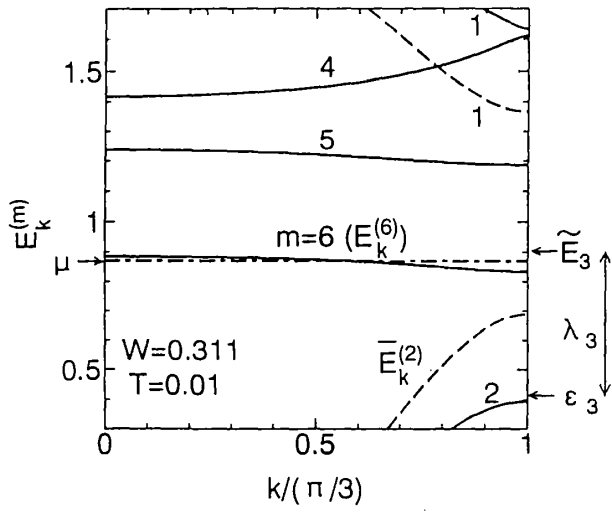
3-16



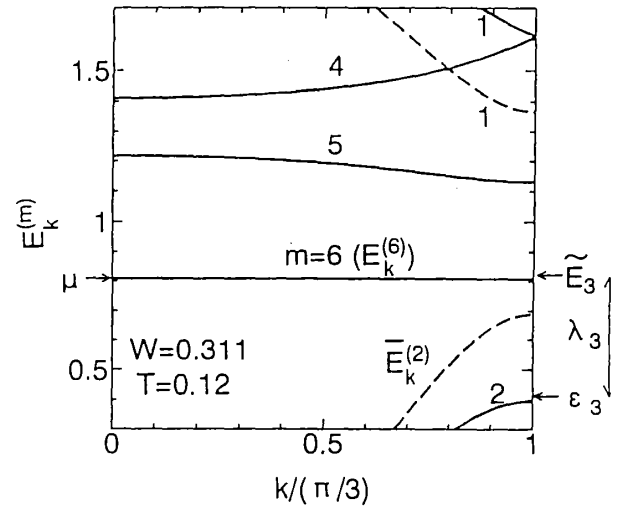
4-1



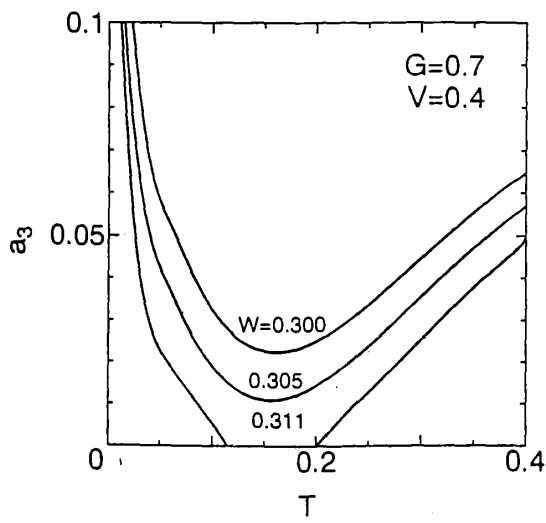
4-2



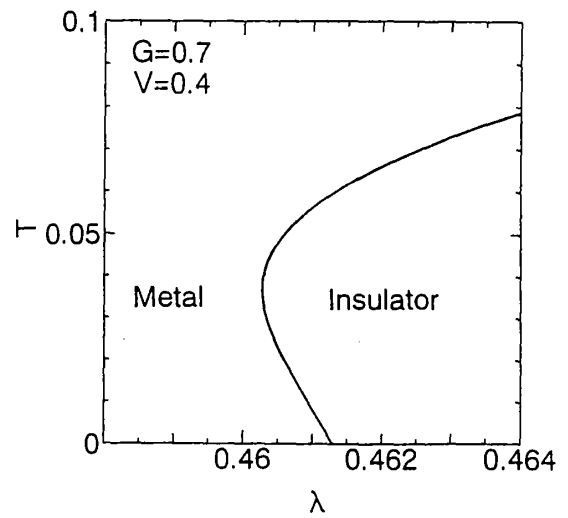
4-3



4-4



4-5



4-6