

α 型 ET 塩の NMR 測定： ゼロギャップ状態と電荷不均化

高橋利宏 (学習院大学)

α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 塩において、「ゼロギャップ状態」の存在が確認され、その特異な電子状態の示す新しい物性が関心を集めている。この系は、常圧下で電荷秩序を伴う金属絶縁体転移を示すことが知られている。「電荷秩序」が「ゼロギャップ状態」とどのように関係しているかは興味深い問題である。我々はこれまでに、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 、および類似物質の電荷の不均化を NMR を用いて調べてきた。その結果次の事実が明らかになった。

(1) α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 塩において、電荷秩序転移 (135K) 以上で電荷の不均化が存在し、転移に向かって徐々に発達していくことを見出した。さらに圧力の印加、温度の低下に伴って、金属状態における電荷の不均化が発達することを見出した。

(2) ただし、B、C サイトの不均化が発達するのに対して、A、A'サイトの電荷は変わらない。金属相の電荷の不均化は、結晶構造の対称性を破らない。このことは、絶縁相の電荷秩序においては A、A'-サイトの電荷も不均化し「水平方向の電荷ストライプ」を作ることと対照的である。「ゼロギャップ状態」においても前者の不均化が存在していると期待される。

(3) 金属相の電荷の不均化の存在は、最近の X 線構造解析の結果と一致する。しかし、 ^{13}C -NMR からみた Charge-poor サイトは B で、C であるとする X 線解析の結果、バンド計算の予想とは逆である。(図に 1.1GPa、80K の伝導面内で磁場を回転させた時の吸収線の角度依存性を示す。異方性の主軸のからサイトを決定した。B サイトのシフトは位相が反転しており、中性分子の化学シフトに近づいている)

(4) α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 塩と同型の分子配列を持つ α -(BETS) $_2$ I $_3$ 、 α -(BEDT-STF) $_2$ I $_3$ 塩で、常圧下の ^{77}Se 、 ^{13}C -NMR 吸収線形、緩和率の測定から、転移温度 (それぞれ $\sim 50\text{K}$ 、 $\sim 80\text{K}$) 以上の広い温度領域で電荷不均化 (電荷分離型) が発達していることを見出した。不均化のパターンは、圧力下の α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 塩の場合と同じであることが確認された。

