

α 型有機結晶のコンタクトポイントの安定性に対する相互作用の効果

京都産業大学理学部、大阪大学理学系研究科、名古屋大学高等研究院

堀田 知佐、浅野 建一、小林 晃人

本研究では、2次元有機導体 α -ET₂I₃ において、フェルミ準位近傍で報告されているエネルギーのディラックコーン型線形分散（フェルミ準位におけるコンタクトポイント）についてその起源と安定性を議論する。

I. コンタクトポイントの出現条件

α 型の分子配列は単位胞内に4分子をもち、これらが7種類の遷移積分 $t = p_1 \sim p_4, c_1 \sim c_3$ で結ばれ (fig.1), 複雑なエネルギー分散を示す. α -ET₂I₃, α -ET₂MHg(SCN)₄ ($M=K, NH_4$) などの物質に見られる特徴は zigzag 方向にのびた p_3, p_4 が他の t に比べて大きいことである. 過去の研究から, 相互作用がない場合のバンド構造は, 分子 A, C と A', B をそれぞれダイマー 1, 2 に割り振り, 有効的に単位胞あたり2サイトの系にダイマー近似することによって得られる有効モデル (異方的三角格子モデル: fig.1) のバンド構造としてよく再現されるとわかっている [1]. この近似を適用し, $p_1, p_2 = 0$ とおくと 有効モデルは異方的正方格子 (bipartite) となる [2]. この場合, $|\frac{d_1-d_2}{d_3-d_4}| < 1$ かつ $|\frac{d_1+d_2}{d_3+d_4}| > 1$ (あるいは不等号反対の場合) という比較的緩い条件 (*) によってコンタクトポイントが実現される. コンタクトポイントは近接サイト間クーロン相互作用 V を入れても, 平均場近似の範囲では安定である [2]. 文献 [1] で示された2次元バンド構造の枠組を基本とすると, これら個別的な議論の背後には次のような一般的なコンタクトポイント出現条件が存在する.

一般に bipartite 構造では, 各エネルギーレベルで二つ以上のバンドが (別々の k 点で) 同時に存在することが禁じられている (band overlap が存在しない). そこで 2次元系 bipartite 構造においてある2つのバンドが縮退をもつ場合, 必ず下バンドの上

端と上バンドの下端が, ある1つのエネルギーレベルにおいてコンタクトライン/ポイントをもつことが要請される. 系が commensurate filling の場合 (本系では 3/4-filling), これらのコンタクトライン/ポイントがそのままフェルミ線/点となる. このことを念頭に α 型において結晶学的に等価な分子 A, A' に着目する. この A, A' が有効的に bipartite 構造を持っている場合, band overlap が禁じられ, 結果的に A と A' を中心とする反結合・結合的な2種類の軌道の縮退が許される場合にコンタクトポイントが出現する. 本系で相互作用がない場合, $p_1 = p_2 = 0$ のときに bipartite 化条件が満たされ, さらに t の異方性について近似的に (*) が成り立つときに縮退が許されてコンタクトポイントと成る. このことは数値的にも確かめられる. 他の2分子 B, C は A, A' 間の有効的遷移積分を媒介する媒体として働く. 着目する A と A' が等価である限り, コンタクトポイントの出現は禁じられない.

II. 電荷不均化の効果

B, C の役割をより詳しく検討する. 近接サイト間クーロン相互作用 V が存在する場合, 平均場的な描像の範囲ではこれらのサイトは A, A' にともに等しく $2V(n_B + n_C)$ というオンサイト型ポテンシャルを及ぼす. B, C に電荷不均化 ($n_B \neq n_C$) が存在する場合も A と A' の等価性は崩れない. 次に, 電荷量が $n_B \ll n_C \sim 2$ の極限を考える. このとき C は閉殻となるため C と結ばれる t はすべてゼロとなる (fig.2). このように電荷不均化は有効的遷移積分の値を変え, 結果的に条件 (*) を満たしやすくし, コンタクトポイントの安定化を助ける役割を果たす.

III. 電荷秩序化 (相転移)

相互作用が強い極限では, A, A' の電荷量が非等価になることによって系の対称性が破れ, 電荷秩序が生じる. これは他の系で見られるイジング型の電荷秩序相転移と本質的に等価である. (II の電荷不均化は系の対称性を破らないので 相転移ではない). 電荷秩序化が起こった場合, コンタクトポイントは消え, 一粒子グリーン関数のスペクトルに見られる有限の電荷ギャップが生じる.

以上の I~III のように, α 型の電子構造は一見複雑であるが ある特殊な対称性を考慮すると一般的な相転移の議論の範疇に収まることが示された. 対称性についての詳細は他の文献にて議論する.

[1] C. Hotta, J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2000) 840.

[2] S. Katayama, et. al. J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 054705.

