

# 低次元分子性伝導体における隠れた秩序変数とフラストレーション

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 澤 博

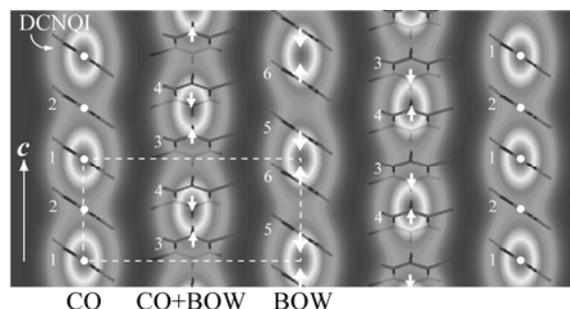
有機分子や生体分子などソフトマター系の固体薄膜素子における将来性には、そもそも薄膜としてデバイス化が容易であるという優位性に加えて、構成単位が分子であることから様々な物性パラメータが精密に制御可能であることが挙げられる。分子性物質の多様な物性は、系を記述する電子遷移エネルギー  $t$ , 電子相関  $U, V$ , 電子格子相互作用など特徴的なエネルギーが殆ど拮抗していることから生じる。材料設計を行うためには、系を記述するパラメータが物性とどのように結び付くのか、さらにこれらのパラメータの振る舞いをどのように観測し制御していくのかを知らなければならない。本講演では、いくつかの自由度が縮退している系は複数の秩序変数が独立に振舞いつつ、系全体としては協力し合って新しい状態を取り得ることを示し、またこれらの自由度の観測を放射光でどのように行うかについて構造物性の立場から述べる。

低次元伝導体は、低温でパイエルス不安定性による電荷密度波を形成することが古くから知られている。一方、 $1/4$  filled の分子性伝導体の基底状態については、 $t, U, V$  により様々な基底状態が実現されることが理論的に予測されている[1]。そのなかで、 $(DI-DCNQD)_2Ag$  の絶縁体状態が Wigner 結晶であることが、理論的な予測は妹尾・福山により[2]、また実験的には NMR の測定から開・鹿野田によって[3]提案された。このモデルは、赤外吸収やラマン分光などから賛否両論出していたが、何らかの電荷秩序状態が実現していることでは一致した見解であり、空間的な電荷秩序状態に興味が集約された。

X線回折実験を行うと 1 次元方向に 2 倍周期の超格子構造をとっていることがわかる。一次元鎖間の相関長も十分発達しており、我々は当初この系の基底状態の解析はさほど難しい問題ではないと考えた。ところが、精密に解析を行おうとすると構造的な制約から電荷の多寡のみで系を記述することができない。これは、イジングスピンを反強磁性的に正三角形に並べる問題と同じ構造的なフラストレーションを内在していることに起因している。我々は新しい幾何学フラストレーションとして **Spiral Frustration** と呼んでいる。

これを考慮して慎重に対称性の制約を取り払っていった結果、低温相では 3 種類の電荷秩序が存在することが明らかとなった(Fig.1)。すなわち、① 鎖状の分子位置が変化せずに電荷の分布だけが **rich-poor-rich-poor** と並ぶ電荷秩序鎖 (CO chain), ② 鎖上の分子間に位置する対称心によって等電荷である 2 分子が二量化する **bond-CDW (BOW)**, ③ ①と②の二つの複合状態が実現する鎖の三種類である。この 3 種類の鎖が混在することによって構造的な **frustration** が解消され、ユニットセル内で配置の自由度を持つ電荷が、局所的に体心格子を組む Wigner 結晶化が実現している[4]。

上述の例は精密な解析のみで解いたが、一般的に複数の自由度が作用しあって新しい状態を作る場合には、複数の手法の相補的な利用が有効である。当日は、ここで示した例よりも複雑な自由度の共同現象についてのアプローチも、いくつか紹介する予定である。



**Fig.1.**  $(DI-DCNQD)_2Ag$  の電荷秩序相における 3 種類の鎖の電荷密度配置の位相関係。この関係を保つことにより unit cell 内では Wigner 結晶を実現している。

## 参考文献

- [1] H. Seo, *et al.*, *Chem. Rev.* **104**, 5005(2004)
- [2] H. Seo and H. Fukuyama, *JPSJ* **66**,1249(1997)
- [3] K. Hiraki and K. Kanoda, *PRL* **80**, 4737(1998)
- [4] T. Kakiuchi *et al.*, *PRL* **98**,066402(2007)