

論文の要旨

(Thesis Summary)

氏名 河野 佑紀
(Name)

論文題目 Magnetic Structures of Itinerant Electron Systems on the Extended Spatially Completely Anisotropic Triangular Lattice
(拡張異方的三角格子上的の遍歴電子系の磁気構造)

研究の背景

三角格子上の電子系はスピン配列の幾何学的フラストレーションに起因する量子液体、磁化プラトー、スパイラル磁気構造といった興味深い現象を示すことから広く研究されている。このフラストレーションはボンド上の反強磁性交換相互作用がすべて等しいとき最大になる。従って、これらの相互作用が等しくなくなる、いわゆる空間異方性はフラストレーションを減少させるが、現実の物質では重要になることがある。例えば、いくつかの有機化合物では、空間異方的三角格子上のスピン系、もしくは電子系が実現している。とくに、有機伝導体 λ -(BETS)₂FeCl₄ では、2種類の三角形を含む空間異方的三角格子上の電子系が実現している。ここで、BETS は bis(ethylenedithio) tetraselenafulvalene)の略である。この格子は拡張空間異方的三角格子 (Extended Spatially Completely Anisotropic Triangular Lattice, 略して ESCATL) と呼ばれている。この物質では、BETS 分子の層と FeCl₄ アニオンの層が交互に積み重なり、BETS 層の遍歴的な π 電子の系と、アニオン層の局所的な 3d 電子によるスピン系が相互作用によって結合している。この物質は $T_N=8.3$ K で反強磁性転移を示すが、転移点以下の反強磁性長距離秩序は、意外にも、大きな 3d スピン ($S=5/2$) 間の相互作用ではなく、 π 電子間の相互作用によって支えられていることが比熱の実験結果から明らかになっている。一方、Fe を非磁性の Ga に置換すると反強磁性秩序が消失することも知られている。その理由は、BETS 層の π 電子系にスピン空間の回転対称性があり、かつ低次元系であるためと考えられている。Shimahara と Ito は λ -(BETS)₂FeCl₄ の反強磁性秩序が Fe の 3d スピンにより導入される磁気異方性や 3次元性によって安定化することを明らかにした。このことから、弱い磁気異方性もしくは弱い 3次元性を暗に仮定したときに、純粋な π 電子系において実現する磁気構造が、当該物質の π 電子系における安定な磁気構造であると考えられる。また、BETS 分子は反強磁性転移温度よりはるかに高い温度から 2量体化しており、この 2量体を一つの格子点とみる立場では、ESCATL が実現していることになる。ESCATL 上のスピン系もしくは電子系の磁気構造の相図は現時点では十分に解明されておらず、また、その重要例である λ -(BETS)₂FeCl₄ の磁気構造も 2種類の副格子をもつ反強磁性状態であることと磁気容易化軸の方向以外には解明されていない。

研究の目的と方法

以上のことから、我々は ESCATL 上の π 電子系を平均場近似によって調べた。低次元系における

平均場近似では、最終的な自己無撞着方程式の中では無視できるほど弱い磁気異方性もしくは 3 次元性の存在を前提としており、熱揺らぎの弱い低温領域においては、上記の状況に適切な近似と考えられる。また、有機伝導体ではバンド幅が狭いため、強相関係でよく用いられるハバード模型（クーロン相互作用が短距離に遮蔽され各格子点上に制限された模型）を用いた。

このような格子構造は、 D_{2A} の形の有機化合物（ D はドナー分子、 A はアニオン分子）でしばしば実現する。一例に、 λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ の Se を S に置換した λ -(BEDT-STF) $_2$ FeCl $_4$ がある。また、 $A=XY_4$ （ $X=Ga, Fe_xGa_{1-x}, Y=Cl, Br, Cl_yBr_{4-y}$ ）とした物質もこの格子をもつ。これ以外にも、この形の格子をもつ物質群は次々と発見されており、将来、ESCATL 上の電子系の研究の重要度は、増す可能性がある。このため、我々は λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ に適当と考えられるパラメーターに限定せず、パラメーター空間を広げて磁気構造を調べた。

パラメーター空間を広げることには、次のような明確な理由もある。それは、上でも述べた、ESCATL の 2 種類の三角形をもつという特徴に関係するものである。この特徴は他の三角格子系にはないユニークなものである。ESCATL 上の古典スピン系の先行研究 (Sakakida and Shimahara, 2017) によれば、2 種類の三角形のもつ空間異方性の違いが大きいとき、**up-up-down-down** 相 (uudd 相) と呼ばれる反強磁性磁気構造が安定になりやすい。uudd 相はスピンの $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ の順に並ぶ、ネール状態よりも長周期な反強磁性状態であり、これまでもいくつかの物質で可能性が指摘され、理論もあるが、それらは 2 体よりも多数の自由度の関与する相互作用に起因するか、強磁性的相互作用が関与するものと考えられている。一方、ESCATL 上で実現する uudd 相は反強磁性相互作用のみで実現しているところが異なり興味深い。また、一般に反強磁性相互作用は上記の相互作用よりもありふれており、この系での実現可能性は、他の機構によるものよりも高いと考えられる。しかし、古典スピン系で得られた uudd 相に関する結果が、遍歴電子系においても成り立つ否かは自明ではない。我々は 2 種類の空間異方性のインバランスを表すパラメーターを r_{imb} と定義し、広げたパラメーター空間でその値を変化させ、磁気構造の変化を調べた。

一方、 λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ の磁気構造については、古典スピン模型による解析により、 \uparrow スピンと \downarrow スピンが交互にならび 2 次元格子を埋め尽くす通常のネール状態 (Néel- (π, π) 状態と呼ぶ。 (π, π) は、磁気構造を表す波数ベクトルを意味している。) か、上記の uudd 相が有力であると考えられている。ところが、 λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ の電子系は反強磁性転移温度より高温では遍歴的であることに加えて、量子臨界点近傍にあること ($U \approx U_c$) も知られている。ここで、 U はハバード模型のオンサイトクーロン相互作用の結合定数である。この状況は先行研究のような局在スピン系では再現できないので、我々は ESCATL 上の遍歴電子模型を用いた。

λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ の磁気構造を求めるには、モデルパラメーターとして、飛び移り積分の値の組が必要になる。我々は、Kobayashi と Mori が Hückel 法により求めた、飛び移り積分の値の組を用いた。以下、これらの組をそれぞれ P_K 及び P_M と呼ぶ。ハバード模型のオンサイト U の値は知られていない。また、平均場近似では候補となる自己構造を想定する必要がある。古典スピン系における先行研究によれば、ESCATL の基底状態は 5 種類のコリニアな反強磁性的磁気構造とスピンの螺旋状に回転して秩序するスパイラル状態に限られる。スパイラル状態は、現実的には、量子揺らぎなどのために実現しにくく、また λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ の実験事実にも一致しない。従って、我々はスパイラル状態を除く 5 種類のコリニアな反強磁性的磁気構造を想定し、絶対零度においてそれらのエ

エネルギーの値を比較した.

結果と結論

まず, λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ の磁気構造の結果についてまとめる. Kobayashi によるパラメーターの組 P_K を仮定すると, この物質の基底状態の磁気構造は Néel- (π, π) 状態になる. また, 常磁性状態から Néel- (π, π) 状態への量子相転移 (絶対零度で U の値を変化させたときの磁気相転移) は 2 次転移であった. 一方, Mori によるパラメーターの組 P_M を仮定すると, この物質の基底状態の磁気構造は uudd 状態になり, 常磁性状態から uudd 状態への量子相転移は 1 次転移になった. Hückel 法によるパラメーターの見積りには誤差があり, また, ハバード模型自体が近似的な模型であることも考慮すると, どちらのパラメーターの組を仮定するのが妥当かは不明である. 従って, λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ の基底状態は, Néel- (π, π) 状態もしくは uudd-2 状態であるという結論になる. この結果は古典スピン系に基づく先行研究の結果に一致している. 相転移の回数に関する結果は, 先行研究では得られなかった新しい結果である.

次に, λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ のパラメーターの値に限定せず, パラメーター領域を広げた場合の結果について述べる. 最も重要な成果は, U - r_{imb} 平面上の相図である. 我々が調べた範囲では, 相図には Néel- (π, π) 相と uudd 相の領域があり, 古典スピン系の相図と同様に, 空間異方性インバランスが大きいところ, すなわち r_{imb} の値が大きいところに, uudd-2 相の領域が出現する. また相図には, Néel- (π, π) 相, uudd-2 相, 常磁性相が (巨視的な意味で) 共存する 3 重点が存在する. 3 重点付近では, 全ての量子相転移は 1 次転移となるが, この点から離れると, 常磁性相と反強磁性相 (Néel- (π, π) 相もしくは uudd-2 相) の間の相転移は 2 次転移になる. 二つの反強磁性相の間の相転移は常に 1 次転移であり, これらの相境界は U - r_{imb} 相図上で U 軸に平行になった. 量子臨界点近傍でのふるまいに関する結果は, 局在スピンに基づいた先行研究では得られていなかったものであり, 本研究の重要な成果の一つである.