

第 58 回物性若手夏の学校(2013 年度)

分子性導体の特異な電子状態：強相関からゼロギャップまで

東京工業大学 森 健彦

分子性導体は一見複雑な分子構造をもつが、多くの場合 1 分子についてひとつの軌道を考えればよく、さらに 2 次元ネットワークを考えれば十分なため、強結合近似から出発して簡単にエネルギーバンドを導くことができる。そのフェルミ面に関連してこれまでに多くの興味ある強磁場物性が報告されている。バンドモデルを超える強相関系について検討するためには分子内および分子間のクーロン相互作用を考慮した拡張 Hubbard を考える。Hubbard モデルの平均場近似や原子近似のもとで導かれる結果を調べることによって、モット絶縁相や電荷整列といった現象を直観的に理解することができ、これが統一的相図として分子性導体を理解する基礎となっている。多くの分子性導体の配列は三角格子に還元されるため、電荷整列のパターンとして、一般的なストライプの他にノンストライプ状の電荷整列が安定となり、これと関連した特異な物性が知られている。最後に最近注目を集めているゼロギャップ系を扱うため、2つのエネルギーバンドが接点をもつ条件が、トポロジカル絶縁体において開発された Brillouin ゾーン特殊点でのパリティを調べる方法で簡単に求められることを示す。ノンストライプ電荷整列の存在によって分子性導体の分子間相互作用ネットワークはグラフェンと等価な honeycomb 格子に還元されるため、対称心以外に何の対称性も持たない分子性導体において、安定的かつ普遍的に Dirac 点を実現される。

1. 分子性導体概論

通常有機物は電気絶縁体の典型と考えられているが、芳香族炭化水素やフタロシアニンなどがある程度の電気伝導性をもつことは 20 世紀中葉から知られており、有機半導体と呼ばれてきた。有機半導体については 1980 年代以降、有機 EL (Electroluminescence)、有機トランジスタ、有機太陽電池などへの応用が進み、研究が拡大している。

一方 1954 年には臭素ドープした Perylene (図 1) が 0.1 S/cm 程度の高伝導性を示すことが発見された[1]。Perylene から臭素に電子が移動するため、このような物質は電荷移動錯体(charge-transfer complex)と呼ばれる。Perylene 自身はそれほど強い電子ドナーではないためその臭素錯体は必ずしも安定ではないが、1960 年に TCNQ が、1970 年に TTF が開発され、安定で高伝導の電荷移動錯体がつくられるようになった。特に 1973 年に見つかった(TTF)(TCNQ)は室温伝導度 600 S/cm で 53 K まで金属的な伝導性を示し、Organic Metal と呼ばれる。化学では「有機金属」という言葉は金属-炭素結合をもつ化合物(Organometallic

Compound)の訳語として使われるため、Organic Metal に対する訳語としては、合成金属または有機伝導体が使われる。

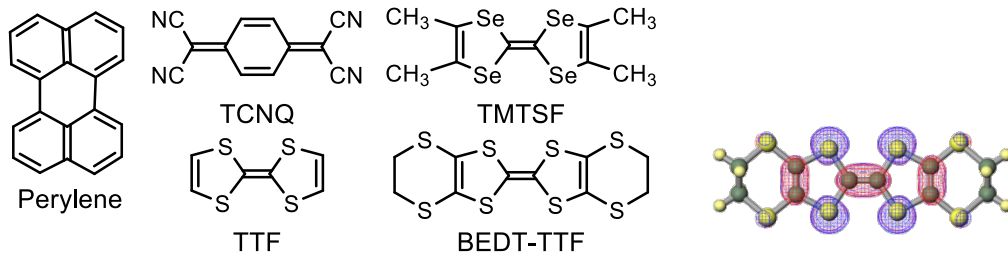


図 1 . TCNQ : tetracyanoquinodimethane, TTF : tetrathiafulvalene, TMTSF : tetramethyltetraselenofulvalene, BEDT-TTF : bis(ethylenedithio)TTF の分子構造と BEDT-TTF の HOMO

よい電子ドナー・アクセプター分子とは容易に酸化・還元される分子であり、必然的に広がった π 電子系をもつ平面分子である。この頃までの有機伝導体は平面分子が積み重なった方向のみに電気を流す一次元伝導体であったため、低温では Peierls 転移を起こして絶縁化する。このためスタック方向以外にも電気を流し、低温まで金属的伝導性を示す物質が探索され、1980 年に TMTSF 錯体で、続いて BEDT-TTF 錯体で有機超伝導が発見された。特に BEDT-TTF 錯体は 2 次元伝導性を示し、多様なフェルミ面をもつ。分子性導体では 1 分子についてひとつの分子軌道を考えればよく、さらに 2 次元ネットワークを考えれば十分なため、強結合近似から出発して簡単にエネルギーバンドを導くことができる。こうして結晶構造と量子化学計算とから導かれたフェルミ面は 1980 年代末から 1990 年代にかけて Schubnikov-de Haas 振動や角度依存磁気抵抗の測定によって詳細に調べられ、有機伝導体の Fermiology が発展した[2]。

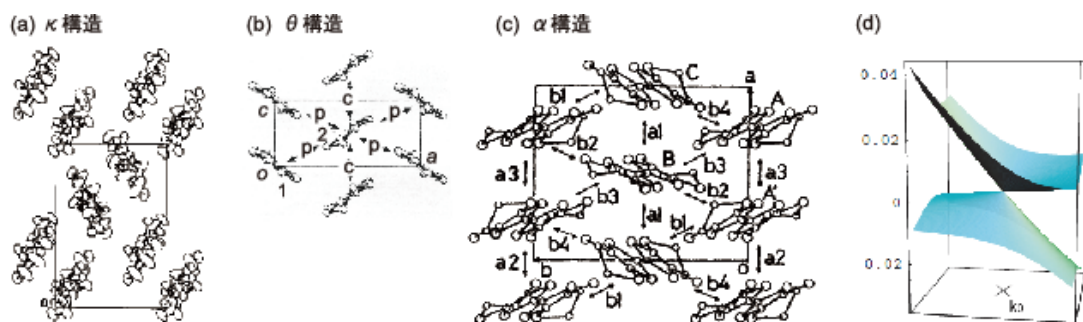


図 2. (a) κ 塩、(b) θ 塩、(c) α 塩の結晶構造。(d) α 塩のゼロギャップ状態。

ほとんどの有機伝導体はアニオン X^- と $(BEDT-TTF)_2X$ といった 2 : 1 組成の塩をつくるので、1 分子あたり平均 $1/2+$ の電荷をもっている。BEDT-TTF 錯体の超伝導は最高でも $T_c = 10\text{ K}$ を少し超えるくらいであるが、似たような分子配列をもち少しずつ格子パラメータの違う物質には統一的相図と呼ばれる系統性がある[3]。それによれば κ 塩と呼ばれる最

も超伝導になり易い構造(図 2.)では、強い二量化があり、2分子の BEDT-TTF あたり 1+ の電荷が存在して、実効的にハーフ・フィロドになって Mott 絶縁体になっている。 κ 塩の超伝導はこの Mott 絶縁体の近傍に現れる。一方 θ 塩と呼ばれる二量化のまったくない構造では分子上の電荷が互い違いに 1+ と 0 価に近づく電荷整列(charge order)によって絶縁化が起こる。

α -(BEDT-TTF)₂I₃ はスタック方向の周期が 2 倍になった θ 塩の類縁構造である。この物質ではフェルミレベルより上のバンドと下のバンドが 1 点で接し、フェルミ面が点になるゼロギャップ状態(図 2(d))が実現されていると考えられており、最近注目を集めている。

この講義では、まず有機伝導体のエネルギーバンドを強結合近似でどのように計算するかについて解説する。つぎにバンド理論を超える強相関電子系の現象として、Mott 絶縁相と電荷整列について説明し、三角格子をとる有機伝導体ではノンストライプ電荷整列が生じ易いことを指摘する。最後にゼロギャップについてこれらの知見をもとに考察し、バンドが接点をもつことを k 空間全体で調べるのではなく、たった 4 点の特殊点での符号を調べるだけでゼロギャップの存在を判定する方法について解説する[4,5]。

2. エネルギーバンド

分子結晶における分子間の相互作用は、分子内の化学結合による相互作用よりも格段に弱いため、いったん 1 個の分子の分子軌道が決まってしまうと分子結晶の固体内においてもこの分子軌道はほぼ変わらずに保持されると考えてよい。しかもフェルミ面に関わるレベルは、ほとんどの場合 1 個の分子軌道のみから構成される。例えば BEDT-TTF のようなホール伝導の分子性伝導体では HOMO (highest occupied molecular orbital)のみ(図 1)が伝導に関与し、電子伝導の伝導体では LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)のみが伝導バンドをつくる。したがって分子性導体のエネルギーバンドは、全原子を考慮した構造から出発するよりも、1 分子に 1 個の分子軌道 ψ_i から出発して強結合近似によってエネルギーバンドをつくる方が便利で誤りが少ない。分子間のトランスファー積分 $t = \int \psi_1^* H \psi_2 d\tau$ は分子軌道計算に基づいて計算することができる[6]。

図 3(a)のような 1 次元の強結合近似バンドでは、Bloch 関数は

$$\Psi = c[\psi_0 + e^{ika}\psi_1 + e^{i2ka}\psi_2 + e^{i3ka}\psi_3 + e^{i4ka}\psi_4 + \dots] \quad (1)$$

となるので、そのエネルギーは

$$E = \alpha + 2t \cos ka \quad (2)$$

となる。エネルギーバンドは図 3(b)のようになり、バンド幅は $4t$ である。バンド全体で 1 分子あたり 2 電子まで入るので、通常の有機伝導体のように BEDT-TTF^{1/2+}であれば、上から 1/4 が非占有、下から 3/4 が占有の 1/4-フィロドとなる(図 3(b))。同様にして 2 次元正方格子(図 3(c))ではエネルギーバンドは

$$E = \alpha + 2t \cos k_x a + 2t \cos k_y a \quad (3)$$

となり、バンド幅は $8t$ である。

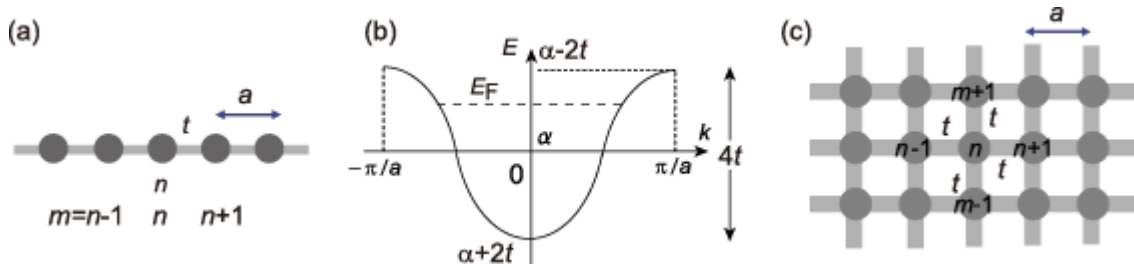


図 3. (a) 1次元鎖のエネルギーバンド(b)と、(c) 2次元正方格子。

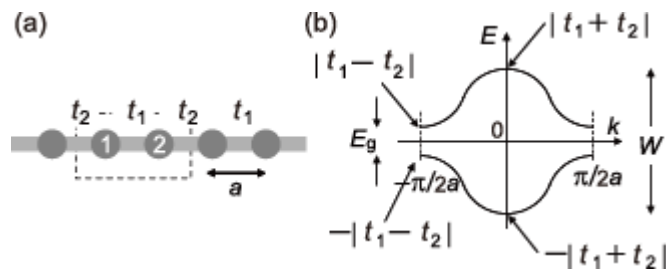


図 4. (a) 交互 1次元鎖と、(b) そのエネルギーバンド。

単位胞に 2 分子を含む場合には、2 つの Bloch 関数を考え、分子軌道法同様、永年方程式、

$$\begin{vmatrix} t_{11} - E & t_{12} \\ t_{12} & t_{11} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

を解けばよい。ただし t_{ij} は分子 i から分子 j へのトランスファーを $t e^{ik(\text{方向ベクトル})}$ の形ですべて足し合わせたものである。例えば図 4(a)のような交互 1次元鎖では、分子 1 の右 $+a$ 方向に t_1 、左 $-a$ 方向に t_2 で分子 2 が存在するので、

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & t_1 e^{ika} + t_2 e^{-ika} \\ t_1 e^{-ika} + t_2 e^{ika} & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

となる。これを解くと

$$E = \alpha \pm \sqrt{t_1^2 + t_2^2 + 2t_1 t_2 \cos 2ka} \quad (6)$$

となる。これは図 4(b)のようなエネルギーバンドを表しており、 $k=0$ での値よりバンド幅は $W = 2|t_1 + t_2|$ となり、 $2ka = \pi$ での値よりエネルギーギャップ $E_g = 2|t_1 - t_2|$ が開くことが分かる。バンド中央にエネルギーギャップが開いたのは、元の格子が 2 倍周期であるためである。一般に n 倍周期が存在するとバンドの $1/n$ の箇所にギャップが現れ、ここにフェルミレベルが来ると絶縁化が起こる (Peierls 絶縁化)。図 4(a)を二重結合の t_1 と、一重

結合の t_2 が異なるポリアセチレンであると思えば、ドーパ前のポリアセチレンが半導体であるのは、結合交代のため一種の Peierls 絶縁化が起こっているためと考えることができる。

つぎに図 2(b) のような θ 相のエネルギーバンドについて考える。この分子配列は有機伝導体ばかりでなく、有機半導体においても herringbone 構造と呼ばれ最も一般的に見られる分子配列である[7]。単位胞内には右下がりの分子 1 と右上がりの分子 2 の 2 つの分子が存在するので、中央の分子 2 からみて $+c$ 方向と $-c$ 方向の隣のセルの分子 2 との間にトランスファー t_c が存在するので、対角項は

$$t_{11} = t_{22} = t_c e^{ik_c c} + t_c e^{-ik_c c} = 2t_c \cos k_c c \quad (7)$$

となる。対角線方向にはトランスファー t_p があり、これは中央の分子 2 からみて 4 方向の ($\pm a/2$, $\pm c/2$) の分子 1 との間に存在するので

$$\begin{aligned} t_{12} &= t_p e^{i\frac{k_a a + k_c c}{2}} + t_p e^{-i\frac{k_a a + k_c c}{2}} + t_p e^{i\frac{k_a a - k_c c}{2}} + t_p e^{-i\frac{k_a a - k_c c}{2}} \\ &= 2t_p \left(\cos \frac{k_a a + k_c c}{2} + \cos \frac{k_a a - k_c c}{2} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

となる。これを行列式(式 4)に入れて計算すると、エネルギーバンドは

$$\begin{aligned} E &= 2t_a \cos k_a a \pm 2t_p \left(\cos \frac{k_a a + k_c c}{2} + \cos \frac{k_a a - k_c c}{2} \right) \\ &= 2t_a \cos k_a a \pm 4t_p \cos \frac{k_a a}{2} \cos \frac{k_c c}{2} \end{aligned} \quad (9)$$

となる。この式は図 5 のようなエネルギーバンドを与える。1/4-フィルドであるとすれば、図のように、2次元伝導体に特徴的な丸いフェルミ面が現れる。 θ 相では c 方向に t_c 、 $a+c$ と $a-c$ の 2 つの対角方向に t_p が存在するので、1 方向のみの t が異なる三角格子になっている。したがって式 9 の第 1 式は、2 方向にボンドがある正方格子の式 3 を、3 方向の場合に拡張した式となっている。

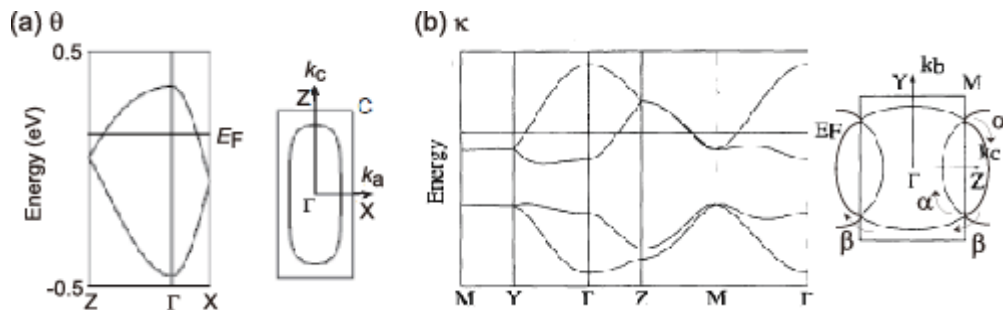


図 5. (a) θ 相 ($t_p = 101$, $t_c = 25$ meV) と、(b) κ 相のエネルギーバンド。

κ 相は図 2(c) のように単位胞に 4 分子を含むので、式 9 のような簡単な式でバンドを表

すことはできないが、数値計算によって図 5(b) のようなエネルギーバンドを求めることができる[6]。\$k\$ 空間での円運動は実空間でも円運動であるので、丸いフェルミ面が存在するときはそれを回る電子の運動によって Schubnikov-de Haas 振動などが現れ、振動の周期からフェルミ面の面積を実験的に求めることができる。\$\kappa\$ 相では \$Z\$ 点のまわりの第 1 Brillouin の 18% 程度の面積をもつ \$\alpha\$ 軌道と、100% の面積に相当する \$\beta\$ 軌道が現れるが、実際にそれぞれに相当する振動が測定されている[2]。

3. 電子相関

エネルギーバンドは 1 電子近似であり、多電子系に拡張する必要がある。多電子系の波動関数は、フェルミ粒子として番号 \$1 \leftrightarrow 2\$ の交換に対して符号が変わることから、単なる積 \$\phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\$ ではなく Slater 行列式、

$$\Psi(1,2,\dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \cdots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (10)$$

の形となる。行列式の性質により、電子 \$1 \leftrightarrow 2\$ の交換に対応して、列 \$1 \leftrightarrow 2\$ を交換すると符号が変わる。多電子系のハミルトニアン

$$H = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \frac{Z_n e^2}{r_{ni}} \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (11)$$

を式 10 で挟んで積分すると、全エネルギーは、

$$E = \sum_k H_k + \sum_{k,l} (J_{kl} - K_{kl}) \quad (12)$$

の形に書ける。ただし

$$H_k = \int \psi_k^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \frac{Z_n e^2}{r_n} \right] \psi_k d\tau$$

は 1 電子エネルギーであり、2 電子が関係する積分

$$J_{kl} = \int \psi_k^*(1) \psi_l^*(2) \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_k(1) \psi_l(2) d\tau = \int \frac{e^2 \rho_k(1) \rho_l(2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\tau > 0 \quad (13)$$

$$K_{kl} = \int \psi_k^*(1) \psi_l^*(2) \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_k(2) \psi_l(1) d\tau > 0 \quad (14)$$

はそれぞれクーロン積分、交換積分と呼ばれる。クーロン積分は軌道 \$k\$ と \$l\$ の平均的電子密度 \$\rho_k(1)\$、\$\rho_l(2)\$ の間のクーロン反発である。交換積分は \$1 \leftrightarrow 2\$ を交換したときに \$-\phi_k(2)\$

\$\phi_l(1)\$ が出ることから現れる項で、1 と 2 のスピンの異なるときは \$\int \alpha(1)\beta(1)d\tau = 0\$ なので

ゼロとなる。交換積分は、同スピンの 2 電子はパウリの排他原理によって同じ場所に来ることはできないので(Fermi 孔)、式 13 が反発を過大評価していることに対する補正である。

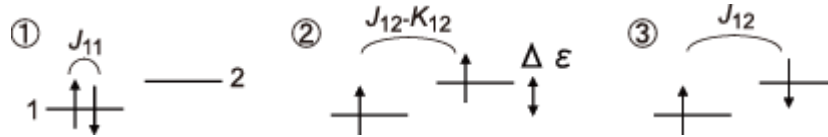


図 6. 2 準位 2 電子系の電子配置

例えば図 6. のような 2 準位に 2 電子が入る場合を考えると、①～③のような入り方のエネルギーは、 $\Delta \varepsilon = H_2 - H_1$ とし、 H_1 を基準にとって

$$\textcircled{1} \quad E_1 = J_{11} \quad \textcircled{2} \quad E_2 = \Delta \varepsilon + J_{12} - K_{12} \quad \textcircled{3} \quad E_3 = \Delta \varepsilon + J_{12}$$

となる。まず三重項状態②は一重項状態③よりも常に交換積分 K_{12} だけエネルギーが低い。②と①のどちらが安定になるかは J_{11} と $\Delta \varepsilon + J_{12} - K_{12}$ の大小関係で決まる。 $\Delta \varepsilon = 0$ の場合には $J_{11} \sim J_{12}$ であれば②の方が安定になり、縮退レベルについて Hund 則として知られているものが出る。同種原子が並んでいる場合、軌道の重なりがあれば「結合軌道」の方が安定になるので $\Delta \varepsilon \neq 0$ となり、①の一重項状態、あるいは反強磁性状態の方が安定となる。もしも $\Delta \varepsilon = 0$ であれば三重項状態あるいは強磁性状態の方が安定となる(金森-Goodenough 則)。物理では通常 J_{11} は U : on-site クーロン反発、 J_{12} は V : inter-site クーロン反発、 K_{12} は J : 交換積分と書かれることが多い。

Bloch 関数(式 1)に 2 電子以上を入れた場合にも同様の考察が必要である。簡単のため 2 サイトの場合を考えると、これは水素分子の場合と同じになるので、基底状態は結合軌道 $\psi_A + \psi_B$ である。 \uparrow, \downarrow の 2 電子が 2 つともこの軌道に入るので、スピン部分を省略して、

$$(\psi_A(1) + \psi_B(1))(\psi_A(2) + \psi_B(2)) = \psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_B(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2) \quad (15)$$

となる。最初と最後の項は原子 A または B に 2 電子が入ってしまっているので二重占有の状態である。これに対し中央の $\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_B(1)\psi_A(2)$ は原子価結合法(Heitler-London 法)で現れるもので、共有結合を表している。分子軌道法、あるいはその固体版であるバンド理論では、二重占有が 50% と過大に入っている。分子軌道法では 2 電子とも反結合軌道 $\psi_A - \psi_B$ に入った状態との混成

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi_1 + c\Psi_2 \\ &= (\psi_A(1) + \psi_B(1))(\psi_A(2) + \psi_B(2)) + c(\psi_A(1) - \psi_B(1))(\psi_A(2) - \psi_B(2)) \\ &= (1+c)(\psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2)) + (1-c)(\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_B(1)\psi_A(2)) \quad (16) \end{aligned}$$

を考慮することによって補正を行なう。 $c = -1$ とおけば原子価結合法と等しくなり、 $c = 0$ とおけば分子軌道法になる。実際にはエネルギーを最小にするように、変分法によって c を決めれば c は $-1 \leq c \leq 0$ の間の値となり、最適な二重占有状態を混ぜ合わせた状態となつて、エネルギーは原子価結合法と分子軌道法のどちらよりも低いものとなる。このような計算は配置換相互作用(configuration interaction)として知られている。

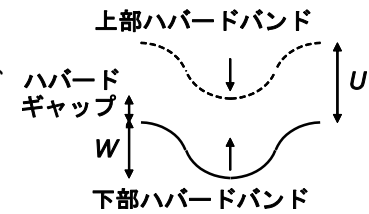
固体においても同様に、エネルギーバンドの波動関数 $|\text{FS}\rangle$ から二重占有の状態 $n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}$ を引いて

$$\Psi_G = \prod_i (1 - n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}) |\text{FS}\rangle \tag{17}$$

が用いられ、Gutzwiller 関数と呼ばれる。この関数は比較的計算しにくいので、二重占有状態のエネルギーが U だけ上がることを考慮して、ハミルトニアンが

$$H = \sum_{i \neq j} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \tag{18}$$

で表される Hubbard モデルが広く用いられる。Hubbard モデルについては膨大な研究があるが、非常に素朴な近似を考える。第 2 項がないとすると第 1 項はエネルギーバンドを表し、例えば 1 次元鎖について式 2 のようになる。1 個目の電子については第 2 項はゼロ、2 個目の電子については U となるので、これが独立にバンドをつくとすると図 7 のようになる。 $U > W$ であれば、下部 Hubbard バンドと上部 Hubbard バンドとの間に Hubbard ギャップができるので、



ちょうど下部 Hubbard バンドがいっぱいになるハーフフィルドのとき Mott-Hubbard 絶縁体となる。

Mott-Hubbard 絶縁体はちょうどハーフフィルドのときだけ

に出現し、そのほかのフィリングの場合は U があっても金属である。 図 7

有機伝導体では κ 塩(図 2(a))の場合には二量体につき 1 個のホールが存在するため実効的にハーフフィルドになっており、Mott 絶縁体が現れる。 κ 塩は BEDT-TTF 塩のなかでも最も超伝導になり易い相であるが、図 8(a)のように κ 塩の超伝導相は反強磁性絶縁相(Mott 絶縁体)の近傍に現れることが知られている。

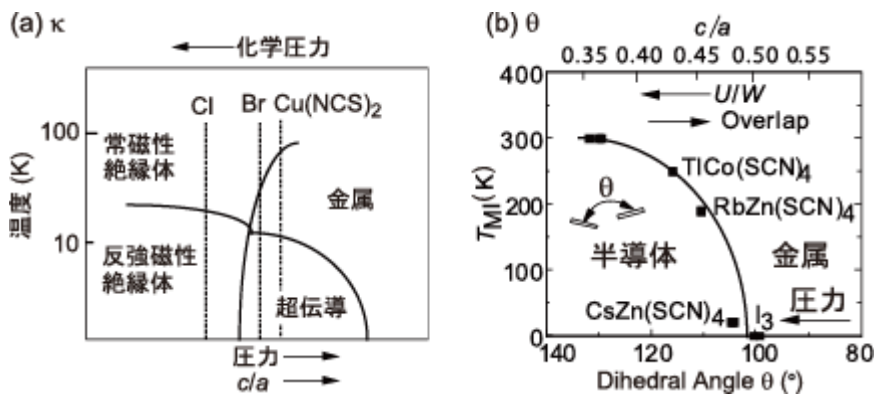


図 8. (a) κ 塩の統一的相図。点線は κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X (X=Br, Cl) および κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ (b) θ 塩の統一的相図。 θ -(BEDT-TTF)₂MM'(SCN)₂

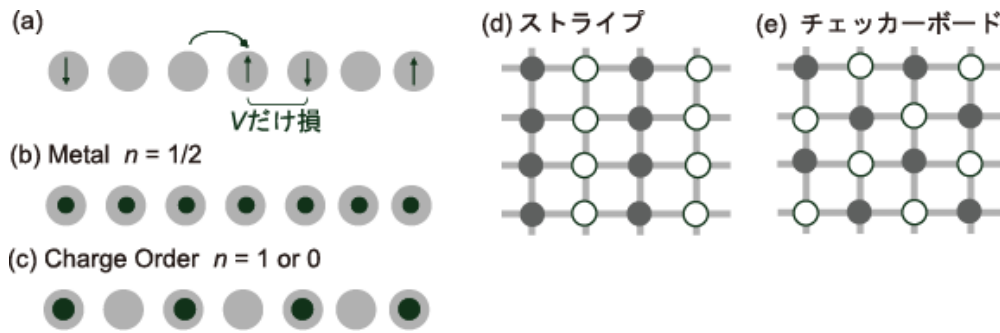


図 9. (a)-(c) 1次元鎖での電荷整列 (d) 2次元正方格子でのチェッカーボード電荷整列

一方 θ 相(図 2(b))には二量化がまったくないので Mott 絶縁相にはならないが、図 8(b)のようにやはり絶縁相が現れる。横軸は分子間の二面角 θ であるが、 θ が小さくなるほど軌道の重なりが大きくなって t_p が大きくなるので、横軸はバンド幅と思ってよい。平均+1/2の電荷が分布する状態が絶縁化するの、図 9(a)のように隣のサイト間のクーロン反発 V を考えれば説明できる。

$$H = \sum_{i \neq j} t_{ij} a_i^+ a_j + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (19)$$

このように V まで考えに入れたモデルは拡張 Hubbard モデルと呼ばれる。拡張 Hubbard モデルは Hubbard モデルよりもさらに解くのが難しいが、簡単のため $t \rightarrow 0$ とおいた原子極限で図 9 のような 1次元鎖を考えてみる。 U の項の電子数は $\langle n_{\uparrow} \rangle = \langle n_{\downarrow} \rangle = n/2$ であるので、電子が均一に $n=1/2$ で分布した金属状態(図 9(b))のエネルギーは 1 サイトあたり

$$E = U \times \frac{1}{4} \times \frac{1}{4} + V \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{U}{16} + \frac{V}{4} \quad (20)$$

電荷が交互に 1010 と分布した電荷整列状態(図 9(c))のエネルギーは 1 サイトあたり

$$E = \frac{1}{2} [U \times (\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} + 0 \times 0) + 2V \times 1 \times 0] = \frac{U}{8} \quad (21)$$

となるので、 $4V > U$ であれば電荷整列状態の方が安定となる。

2次元正方格子では、図 9(d)(e)のような電荷整列パターンが考えられる。簡単な計算により、 V が十分大きければ電荷同士が隣り合うことのない(e)のようなチェッカーボードパターンが最も安定となることが分かる。 θ 相は V_p と V_c の異なる 2次元三角格子に相当し、図 10 のように V_p と V_c の大小により電荷は縦(vertical)または横(horizontal)に並ぶ。 θ 相の実際の低温絶縁相は horizontal 相である。ところが $V_p = V_c$ の場合には電荷が桂馬とびに並んだ 3 倍周期相が安定となる[8,9]。これは正方格子でのチェッカーボード相のように隣り合った電荷をできるだけつくらないようにするには、ボンド間の方向に電荷を並べる必要があるためである。このパターンは三角格子 Ising モデルでは $\sqrt{3}$ 相として古くから知られているものに相当する。3 倍周期相では電荷は 2 : 1 に分離するため、+3/4 といった中途半端な電荷をもつ分子が出て電荷整列相にもかかわらず高伝導が実現される。 θ 相の金属・

半導体転移直上のいわゆる金属相には 3 倍周期相のようなノンストライプ電荷整列相が存在することが確認されている。このようなノンストライプ相は低温のストライプ相とは対称性が異なるため電荷整列のガラス状態が生じ、非線形伝導などの興味ある現象の原因となる[10]。ノンストライプ電荷整列相は有機伝導体が擬似三角格子をつくることから出てくるので、かなり普遍的に見られるものと思われる。

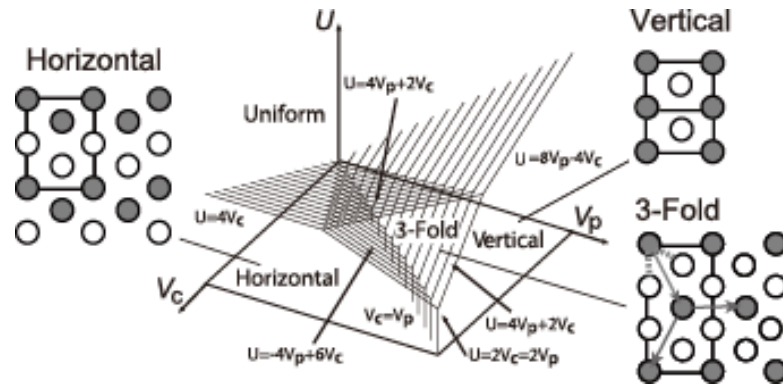


図 10. θ 相の電荷整列[8]

$$\begin{aligned} \text{金属相} \quad E &= \frac{U}{8} + \frac{V_c}{2} + V_p & \text{Vertical} \quad E &= \frac{U}{4} + V_c \quad (\text{2 分子あたり}) \\ \text{Horizontal} \quad E &= \frac{U}{4} + V_p & \text{3-Fold} \quad E &= \frac{3U}{16} + \frac{3V_c}{8} + \frac{3V_p}{4} \end{aligned}$$

4. ゼロギャップ状態

最近グラフェンにおけるゼロギャップ状態が注目を集めているが[11]、有機伝導体でも α -(BEDT-TTF)₂I₃ において同じようなゼロギャップ状態の存在が示唆され、注目を集めている[12,13]。この物質は常圧では 135 K で金属・半導体転移を起こし絶縁化するが、高圧では転移は抑えられ低温まで平坦な伝導度を示す(図 11(a))。このときホール係数は 10⁶ 倍変化し(図 11(b))、キャリア数が減って移動度が増加する。このような異常な振舞いはゼロギャップ状態を考えると理解できる。低温では異常な負磁気抵抗が観測されるが(図 11(c))、これはゼロモードの Landau レベルを考えると理解できる。グラフェンのゼロギャップ状態を実現するためには 1 分子層であることが必要であるが、有機伝導体は元々アニオンによって隔てられたバルクの 2 次元系であるため、バルクでもゼロギャップ状態が実現される。

まずグラフェンの電子構造を考える。図 12(a)のように点線で囲われた単位胞に 2 個の炭素原子が存在する。3 方向のトランスファー t_1, t_2, t_3 が異なる歪んだグラフェンを考えてみると、そのエネルギーバンドは

$$E(k) = \sqrt{|t_1 + t_2 e^{ix} + t_3 e^{iy}|^2} \quad (22)$$

で与えられる。交互1次元鎖(図4あるいは式5)同様、対角項がゼロになるのはグラフェン格子が **bipartite** であるためである。ルートのなかの複素数はハミルトニアン非対角項から来るが、その絶対値は(実部)²+(虚部)² という形になるので、実部と虚部が同時にゼロになればゼロになる。このとき価電子バンドと伝導バンドは縮退しゼロギャップになる。

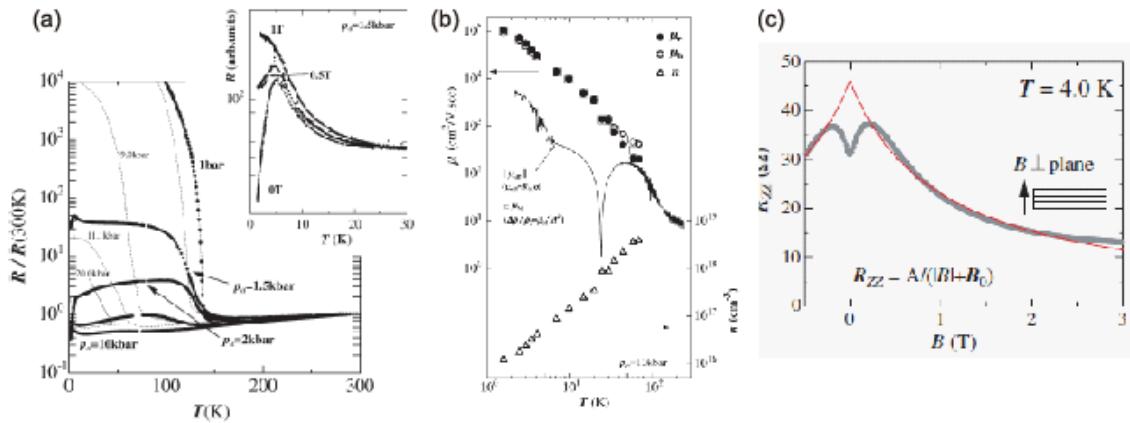


図 1 1. α -(BEDT-TTF)₂I₃における(a) 高圧電気抵抗、(b)ホール移動度と、(c)負磁気抵抗

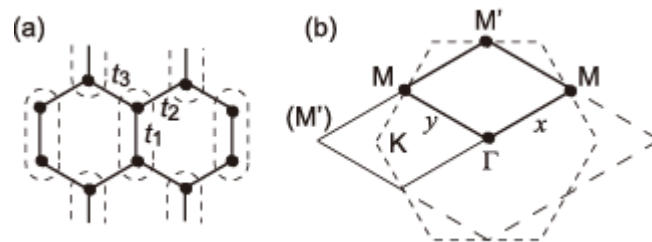


図 1 2. グラフェンの honeycom 格子と、(b) Brillouin ゾーン

この非対角項がゼロになる条件を考えてみる。図13は後で述べる非対角項の具体的な値である。虚部は $t_2 \sin x + t_3 \sin y$ といった形になるので、 x と y が 0 または π のときゼロになる。これは図12(b)の Γ , M , M' のような k 空間での特殊点に相当し、**time reversal invariant momenta (TRIM)** と呼ばれる。TRIM が存在するためには系が対称心をもつことが必要である。虚部には正の部分と負の部分の境にゼロになる線が存在するが、TRIM では必ずゼロなので、ゼロ線は TRIM を結んで、概ね水平、垂直、あるいは斜め方向に走ることになる。

一方、実部(図13(a))も正負の値を取りうるが、式22の形より、例えば t_1 が圧倒的に大きく正であれば、式全体も常に正でありゼロ点は現れない。4つの TRIM (図13では Γ , Y , Z , A) の1箇所だけ符号が異なれば、この点を囲むゼロ線が存在するので、虚部のゼロ線との交点で絶対値もゼロになる。4箇所の符号が2:2の場合は少々微妙であるが、詳しい証明[4]によれば、4箇所の符号の積が負である場合に Brillouin ゾーンのどこかにゼロ点が存在する。

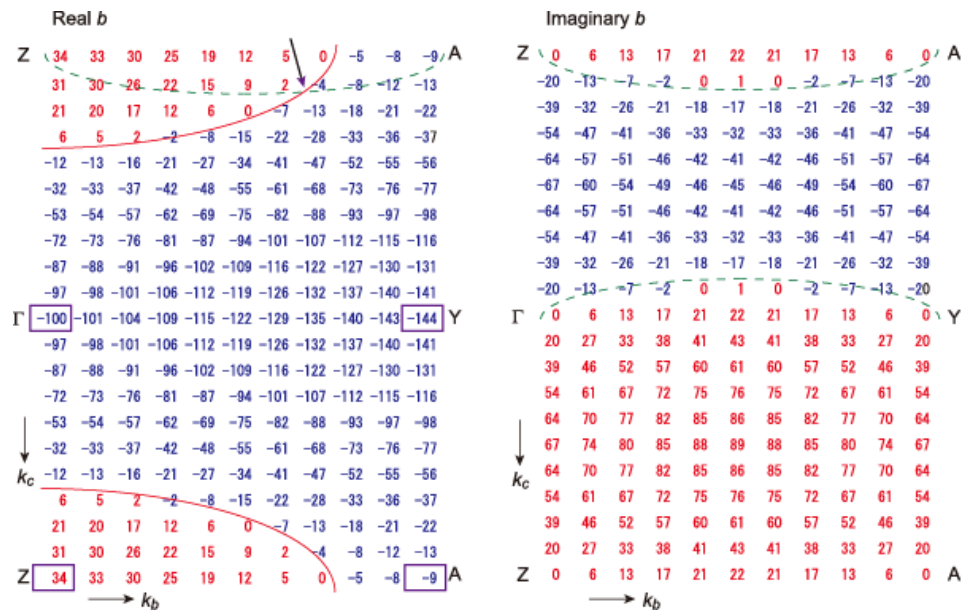


図 13. 複素数 b の Brillouin ゾーン内での実部と虚部の値(meV)

式 22 の複素数の TRIM での実部は

$$t_1 + t_2 + t_3, \quad t_1 - t_2 + t_3, \quad t_1 + t_2 - t_3, \quad t_1 - t_2 - t_3 \quad (23)$$

である。負の t があるときは順番を変えればよいので t はすべて正と考えてよく、さらに $t_1 \geq t_2 \geq t_3$ としても一般性を失わない。したがって式 23 の 1 番目と 3 番目は正である。2 番目が正で 4 番目が負になる条件より

$$t_2 - t_3 \leq t_1 \leq t_2 + t_3 \quad (24)$$

が得られる[5]。例えば t_1 が大きくなっても他の 2 つの和 $t_2 + t_3$ を超えない限りゼロギャップは保たれ、これを超えると系はトポロジカルには 1 次元系と等しくなる。

有機伝導体としてまず図 14 のような 3 : 2 塩 β -(BEDT-TTF)₃(ClO₄)₂ を考える。ハミルトニアンは

$$\begin{vmatrix} -E & b & a \\ b^* & -E & ae^{-i(k_b b + k_c c)} \\ a^* & a^* e^{i(k_b b + k_c c)} & -E \end{vmatrix} = 0 \quad (25)$$

ただし $a = t_{q1} e^{i(k_b b + k_c c)} + t_{p1} + t_{r1} e^{ik_b b}$ 、 $b = t_{q2} e^{-ik_c c} + t_{p2} e^{ik_b b} + t_{r2}$ となるので、3 次方程式が重解をもつ条件より、 $a + b = 0$ または $a - b = 0$ がゼロギャップの条件となる。 t の値を入れると、 q を主鎖方向として、

$$|t_{q1} - t_{q2}| < |t_{p1} - t_{p2}| + |t_{r1} - t_{r2}| \quad (26)$$

がゼロギャップが存在する条件となる。この条件は必ずしも満足困難な条件ではないが、この条件がクリアーできても 1 番上と 2 番目のバンドが接点を持つものの、フェルミレベ

ルは別のところにあって半金属になることが多い(図 14(b))。

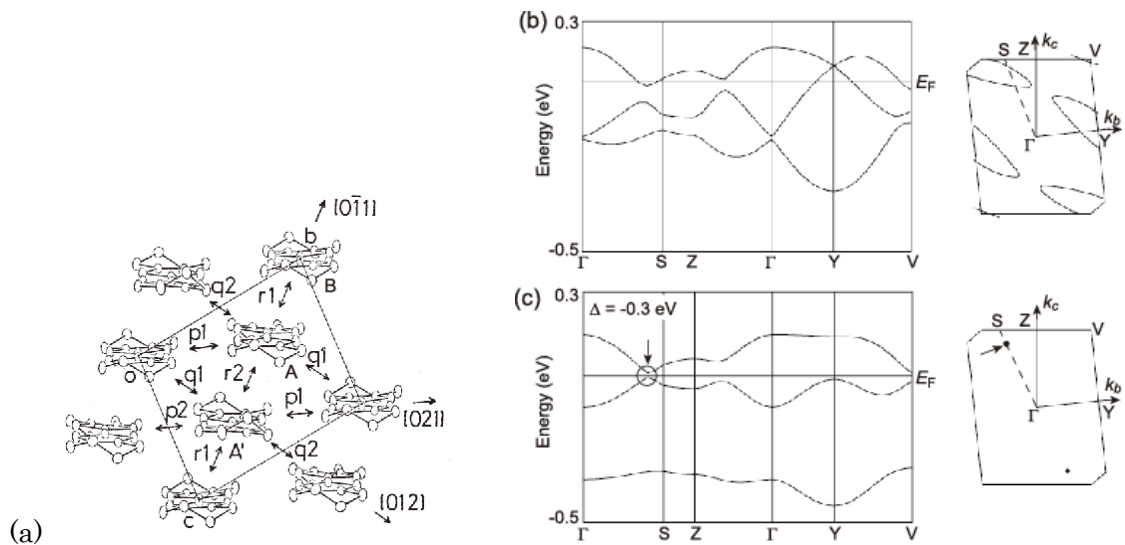


図 1 4. (a) β'' -(BEDT-TTF)₃(ClO₄)₂ の結晶構造と(b)バンド構造。(c)ノンストライプ電荷整列のある場合のバンド構造。

そこで実際の β'' -(BEDT-TTF)₃(ClO₄)₂ では $A+A+B^0$ に近い状態への電荷整列が起こっていることを考慮する[14]。分子 B にはホールがないので式 25 で 3 行 3 列目を落とした 2×2 行列を考えればよく、その非対角項 b のゼロ点を図 13 のようにして探せばよい。 b の定義より、 b の TRIM における値は

$$t_{q2} + t_{p2} + t_{r2}, \quad t_{q2} - t_{p2} + t_{r2}, \quad t_{q2} + t_{p2} - t_{r2}, \quad t_{q2} - t_{p2} - t_{r2} \tag{27}$$

となるので、このうち 1 つだけ符号が異なる条件は

$$t_{p2} - t_{r2} \leq t_{q2} \leq t_{p2} + t_{r2} \tag{28}$$

で与えられる[5]。この場合、図 14(c)のように実際に Dirac 点が生じる。式 28 は式 24 のグラフェンの場合とよく似た式であるが、ノンストライプ電荷整列で B 分子を落とした格子は確かに honeycomb 格子となっており、歪んだグラフェンと等価になっている。

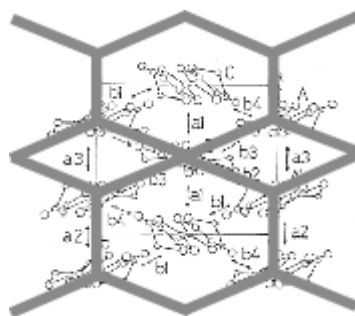


図 1 5. α -(BEDT-TTF)₂I₃ の C 原子を落とした変形 honeycomb 格子
 α -(BEDT-TTF)₂I₃ の単位胞は AA'BC という 4 分子からなる(図 2(c))。135 K 以下の絶縁

相は horizontal 電荷整列(図 10)であるが、135 K 以上の金属相でも C 分子が 0 に近くなる一種のノンストライプ電荷整列が存在することが知られている[15]。この場合元々縦方向に 2 倍周期があるため、ノンストライプ電荷整列も縦方向に 2 倍周期のまま起きる。高圧低温相も似たような状態であると考えられるので、図 15 のように C 分子を落とすと、やはり変形 honeycomb 格子となり、容易にゼロギャップ状態になることを示すことができる[5]。このように、 k 空間でフェルミ面が点になるゼロギャップ状態は、実空間では honeycomb 格子のような、穴をもつネットワークと関連している。

5. まとめ

一般に有機伝導体では 1 分子 1 軌道を考えればよく、伝導面は 2 次元であるので、強結合近似によって容易にエネルギーバンドを求めることができる。二量化があるときは実効的にハーフフィルドとなるので Mott 絶縁体が生じ、その近傍に超伝導相が現れる。二量化がない場合には V の作用によって電荷整列が生じるが、有機伝導体のネットワークは基本的に擬似三角格子であるため、特徴的なノンストライプ電荷整列が現れる。ノンストライプ電荷整列で中性に近くなる分子が伝導に参加しないと考えると、残りの分子は穴のある honeycomb 格子となるので、グラフェンと等価となってゼロギャップ状態が現れる。以上のように有機伝導体では、比較的簡単なモデルから出発して 2 次元フェルミ面、Mott 絶縁相、電荷整列、ゼロギャップ状態といった特徴ある状態を説明することができる。

文献

- [1] H. Akamatsu, H. Inokuchi, and Matsunaga, *Nature* **173**, 168 (1954).
- [2] M. V. Kartsovnik, *Chem. Rev.* **104**, 5737 (2004).
- [3] K. Kanoda, *Hyperfine Interactions*, **104**, 235 (1997).
- [4] L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **76**, 045302 (2007).
- [5] T. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 034712 (2013).
- [6] <http://www.op.titech.ac.jp/lab/mori/lib/program1.html>
- [7] H. Kojima and T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **84**, 1049 (2011).
- [8] T. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 1469 (2003).
- [9] J. Merino *et al.*, *Phys. Rev. B* **71**, 125111 (2005).
- [10] T. Mori *et al.*, *J. Mater. Chem.* **17**, 4343 (2007).
- [11] A. Neto *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [12] N. Tajima and K. Kajita, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10**, 024308 (2009).
- [13] A. Kobayashi *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10**, 024309 (2009).
- [14] T. Yamamoto *et al.*, *Phys. Rev. B* **73**, 125116 (2006).
- [15] T. Kakiuchi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 113702 (2007).