

分子性導体のゼロギャップ状態におけるバンド間磁場効果

名古屋大学高等研究院

小林晃人

1 はじめに

周期性を持った固体中の電子状態は Bloch バンドで記述される。しかし磁場がかかった場合、特定の Bloch バンドのみでベクトルポテンシャルを導入して磁場の影響を考察することは一般にはできない。なぜならベクトルポテンシャルは Bloch 波動関数を変化させバンド間行列要素を持つからである。このベクトルポテンシャルの効果は「バンド間磁場効果」と呼ばれ、ビスマスの巨大軌道反磁性など驚くべき物性を生み出すことが知られている。サブゼミの前半では固体中の電子を Bloch 表示ではなく Luttinger-Kohn 表示で記述し、これによりバンド間磁場効果が厳密に導入されることをできる限り平易に解説する。後半では分子性導体 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ のゼロギャップ状態を紹介したい。分子性導体におけるゼロギャップ状態は近年日本で発見され、その特異な電子状態の解明と共に急速に研究が進みつつある。ゼロギャップ状態では、相対論的運動方程式で記述される質量ゼロのディラック粒子が電気伝導や磁性を担い、通常の金属・半導体・絶縁体とは全く異なる物性を生み出している。特に分子性導体で発見された質量ゼロのディラック粒子では、その速度は前方と後方で最大約 10 倍も異なることなどの興味深い性質が見出されている（最も速い方向で光速の約千分の 1）。最近では電流を担う質量ゼロのディラック粒子が低温で正電荷から負電荷へ急に変化する現象も報告された。この奇妙な現象では固体物理でおなじみのバンド理論の背後にあるバンド間磁場効果の物理が顔を覗かせている。

2 バンド間磁場効果

バンド間磁場効果とはベクトルポテンシャルのバンド間行列要素の効果である。この効果は特に固体中のディラック粒子系において驚くべき物性を生み出すことが知られているが、そうでない一般の固体電子系でも（程度の差はあるが）存在している。そこで、はじめは対象をディラック粒子系に限定せずバンド間磁場効果の一般論を解説し、後で具体的な物性を紹介する。

周期性を持った固体中の電子状態は、磁場が無いときは Bloch 波動関数

$$\phi_{nk}^{\text{Bloch}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

で記述される。ここで $\mathbf{r}$ は座標、 $\mathbf{k}$ は波数、 n はバンドの番号を表す。系のハミルトニアンは Bloch 波動関数により対角化され、エネルギー固有値 $\epsilon_n(\mathbf{k})$ (Bloch バンド) を持つ。よって2バンドの系の場合のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_1(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & \epsilon_2(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (2)$$

と表わされる。一方、磁場が十分強いときは電子状態は Landau 準位で記述され、エネルギー固有値はとびとびの値を取る。では電子状態が離散化するほど強くない (Landau 準位間隔がエネルギースペクトルの幅より小さい) 磁場が存在する場合、電子状態はどのように記述すれば良いだろうか？ この問題には、固体電子系においてホール効果、磁気抵抗、磁化率など弱磁場での線形応答を扱う際、必ず出会うことになる。素朴に考えればベクトルポテンシャル $\mathbf{A}$ を用いて Bloch バンドを

$$\epsilon_n(\mathbf{k}) \rightarrow \epsilon_n(\mathbf{k} + e/c\mathbf{A}) \quad (3)$$

と置き換えたいくなるかもしれない。しかしながら、この考えは一般には正しくない。なぜなら、ベクトルポテンシャルは Bloch バンド間の行列要素を持つため、磁場の影響を特定の Bloch バンド内のみで考察することは一般にはできないからである。具体的に言えば、Bloch 波動関数は単なる平面波ではなく、 $\mathbf{r}$ について結晶周期を持つ関数 $u_{nk}(\mathbf{r})$ を含み、ベクトルポテンシャルの影響は平面波部分と周期関数部分の波数 $\mathbf{k}$ の両方に及ぶ。その結果、軌道反磁性 (電子の軌道運動による反磁性) などの物理量に対するベクトルポテンシャルの寄与は複雑になり、正しく計算することは不可能ではないが大変困難である。(たとえば軌道磁化率を表す式は導出されているものの、ノート 1 枚に収まりきらない程の長さとなり、物理的なプロセスを直観的に理解すること絶望的である。)

この困難は福山 [1] により提唱された理論により解決された。この理論では Luttinger-Kohn 表示 [2] に基づいてベクトルポテンシャルの寄与を厳密に取り入れた軌道磁化率が導出され、その結果はたった一行の対称性の良い式で表わされる (福山公式：後述)。Luttinger-Kohn 表示とは、Bloch 波動関数の周期関数部分の波数 $\mathbf{k}$ をブリルアンゾーン中の任意の一点 $\mathbf{k}_0$ に固定した波動関数

$$\phi_{nk}^{\text{LK}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})u_{nk_0}(\mathbf{r}) \quad (4)$$

を基底としてハミルトニアンを表現するものである。ブリルアンゾーン中のある点 $\mathbf{k}_0$ の近傍の領域のみに着目して電子状態を調べたい場合、 $\mathbf{k}_0$ を中心にハミルトニアンを展開して考える近似理論、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 展開があるが、Luttinger-Kohn 表示はこれを基に生み出された。これにより有効質量などの電子状態の正確な値を計算することが容易になり、後の半導体産業の基礎を支えることになった。ところで $\{\phi_{n\mathbf{k}}^{\text{LK}}(\mathbf{r})\}$ は完全系を成しているから Luttinger-Kohn 表示自体は近似ではなく、任意の $\mathbf{k}$ でハミルトニアンを厳密に表現できる基底を与えている。Luttinger-Kohn 表示のもとではハミルトニアンは $\mathbf{k}_0$ の一点しか対角化されないから、一般の k では非対角行列

$$\mathcal{H}_{nm} = \langle \phi_{n\mathbf{k}}^{\text{LK}} | \hat{\mathcal{H}} | \phi_{m\mathbf{k}}^{\text{LK}} \rangle \quad (5)$$

となる。しかしその代わりに磁場中ではベクトルポテンシャルは平面波部分のみに導入されるので、ハミルトニアンの各行列要素において

$$\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + e/c\mathbf{A} \quad (6)$$

と置き換えることが正当化されるという利点を得る。こうして Luttinger-Kohn 表示はベクトルポテンシャルの寄与を厳密に取り扱うことを可能にし、磁場中の物理量を扱う上での画期的な進展をもたらした。

さて、それでは上で述べたような Bloch バンドにベクトルポテンシャルを導入する素朴な近似（ここでは single-band 近似と呼ぶことにする）と、Luttinger-Kohn 表示に基づく厳密な理論の結果の違いはどのようなものだろうか。それは直観的に言えば、結晶の周期ポテンシャルの中を運動する Bloch 電子が結晶の周期性とは関係のない関数形を持つベクトルポテンシャルの影響を受けてバンド間を行き来することの効果である。このバンド間行列要素の効果、「バンド間磁場効果」(Inter-band effects of magnetic field) は福山-久保 (1969) により提唱された [3]。(図 1) バンド間磁場効果は Luttinger-Kohn 表示に基づく結果と single-band 近似の差として定義される。

バンド間磁場効果が劇的に現れた例の一つはビスマスの巨大軌道反磁性である。(ビスマス研究に関する詳しい解説は文献 [4] を参照されたい。) 単体ビスマスに混ぜものをする、狭いバンドギャップ内にフェルミエネルギーが位置する状態が実現する。このときフェルミエネルギー近傍の電子の運動方程式はディラック方程式 [5] で記述される。(バンドギャップはディラック粒子の質量項と解釈される。) この状況での軌道反磁性を single-band

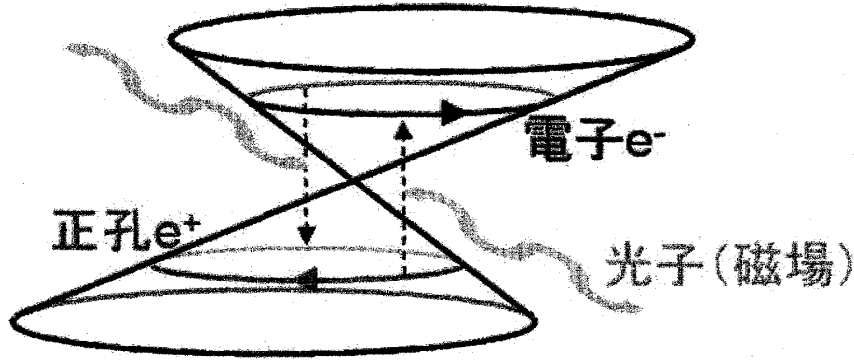


図 1: バンド間磁場効果の概念図

近似の Landau-Peierls 公式 [6, 7]

$$\chi^{\text{LP}} = -\frac{e^2}{24\pi^3 c^2} \sum_{\mathbf{k}, \rho=\pm} \left[\frac{\partial^2 \epsilon_{\mathbf{k}}^{\rho}}{\partial k_x^2} \frac{\partial^2 \epsilon_{\mathbf{k}}^{\rho}}{\partial k_y^2} - \left(\frac{\partial^2 \epsilon_{\mathbf{k}}^{\rho}}{\partial k_x \partial k_y} \right)^2 \right] \frac{\Gamma_0}{(\epsilon_{\mathbf{k}}^{\rho} - \mu)^2 + \Gamma_0^2} \quad (7)$$

により計算すると、フェルミエネルギーに状態が無い場合、ギャップ Δ が Γ_0 より十分大きければ実質的にゼロとなる。(ここで $\epsilon_{\mathbf{k}}^{\rho}$ はプロックバンド ρ の波数 $\mathbf{k}$ でのエネルギー、 Γ_0 は不純物等に起因するエネルギースペクトルの幅である。)ところが、実際に観測された事は、フェルミエネルギーがバンドギャップ内に位置するときに軌道反磁性が最大となることであった。なぜフェルミエネルギーの状態密度ゼロで大きな軌道反磁性が現れるのか？この謎は福山によりバンド間磁場効果として説明された。Luttinger-Kohn 表示に基づいてベクトルポテンシャルの寄与を厳密に取り入れた福山公式は次式で与えられる [1]。

$$\chi = \frac{e^2}{c^2} T \sum_n \sum_{\mathbf{k}} \text{Tr} G \gamma_x G \gamma_y G \gamma_x G \gamma_y \quad (8)$$

ここで G は Luttinger-Kohn 表示におけるグリーン関数

$$G(i\epsilon_n - \mathcal{H}) = 1 \quad (9)$$

、 $\epsilon_n = 2(n+1)\pi T$ は松原振動数である。また γ は

$$\gamma \equiv \frac{c}{e} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{A}_{\mathbf{q}}} \quad (10)$$

で定義される。 G 、 γ は共にバンド間行列要素を持つ行列である。ベクトルポテンシャルは波数 $\mathbf{q}$ の平面波

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \mathbf{A}_{\mathbf{q}} \quad (11)$$

として導入され、後で長波長極限をとる。この福山公式にビスマスのディラック方程式を適用するとフェルミエネルギーがバンドギャップ内に位置するとき最大の軌道反磁性が得られる。この結果はフェルミエネルギー近傍の電子だけでなくバンドの深い所に詰まっている電子も軌道磁性に寄与することを示している。single-band 近似ではバンドの深い所に詰まっている電子は全く身動きが取れないように見えるが、実際にはベクトルポテンシャルによる波動関数の位相の変化を通じて反磁性電流を担うことができるのである。

3 分子性導体のゼロギャップ状態と質量ゼロのディラック粒子

分子性導体の多くは有機分子（陽イオン）とアニオン（陰イオン）から成り、電流は隣り合った有機分子に沿って1次元的、あるいは2次元的に流れやすい。有機分子と陰イオンの組み合わせは無数にあり、その上同じ組成でも作り方により構造が異なる場合がある。また圧力により変形しやすく有機分子間の距離や角度を変えることもできる。これらのバリエーションにより分子性導体では超伝導、金属、絶縁体、磁気秩序、電荷秩序など多様な電子状態が実現している。有機分子 BEDT-TTF (bis(ethylene dithiolo)tetrathiofulvalene の略称、ET とも称される) とアニオン I_3^- から成る擬2次元分子性導体 α -(BEDT-TTF) $_2I_3$ では、ホール係数が常温から 10K の低温までの間に 100 万倍にも増大するにも拘わらず、電気抵抗は殆ど温度変化しない（1桁以内の変化）不思議な現象が梶田らにより観測された [8, 9]。ここでホール係数とは電流を担う粒子の電荷の符号と密度を測定することに用いられる物理量である。通常の金属や半導体では電流の担い手が電子のときは負、正孔のときは正となり、その絶対値は粒子の密度 n に反比例する。通常の金属や半導体ではホール係数の増大は電流を運ぶ粒子の減少を意味するので、電気抵抗は増加するはずである。よって α -(BEDT-TTF) $_2I_3$ で観測された輸送現象は通常の金属や半導体の概念では全く理解することができず、10 年来の謎であった。筆者らはこの物質の電子状態を詳細に調べ、質量ゼロの粒子が存在する可能性に気が付いた [10]。 α -(BEDT-TTF) $_2I_3$ では伝導電子バンドと価電子バンドと呼ばれる 2 つのバンドが運動量 $\pm k_0$ において接している（図 2）。その交点 (crossing point) の周囲では 2 つのバンドは向かい合わせの円錐状（しばしばディラック・コーンと呼ばれる）である。下側の価電子バンドでは電子が充填され、上側の伝導バンドは空いているが、両者の間にギャップはなく接しているためゼロギャップ状態と呼ばれる。グラフェン（炭素の単層物質）と異なり分子性ゼロギャップ物質は高いバルク

物質のため核磁気共鳴（NMR）測定が可能なことや圧力による制御、組成と構造のバリエーションにより独自の方向性の発展が期待されている。また質量ゼロのディラック粒子としての観点からも以下の点で異なっている [11]。

- 粒子の進行方向により速度が 10 倍も異なる。固体中ではたとえば面内と面間で速度に異方性があるのは当然だが、「前進」と「後退」で速度に 10 倍差があることは特殊である。
- crossing point の場所 $\pm k_0$ は結晶の対称性となんら関係なく、非整合である。圧力を加えると BEDT-TTF 分子軌道間の重なり積分の変化に伴い粒子の速度や $\pm k_0$ は容易に変化する。
- 単位胞中に等価でない複数の BEDT-TTF 分子が含まれる。これはある種の自由度を与え、電荷不均一（各分子上での平均電子数が等しくないこと）の割合がかなり変化してもゼロギャップ状態が保たれる。またヘリシティ（質量ゼロのディラック粒子が共通して持つ波動関数の性質）が分子の非等価性を通して電荷密度の運動量分布に特異な構造を作り出す。

さらに最近、低温でのホール係数の奇妙な振る舞いが明らかにされた [12]。 α -(BEDT-TTF)₂I₃ のホール係数は通常では正で温度を下げると共に増大するが、10K 以下の低温において 1~2K 程度の温度幅で急激にゼロを通り符号反転するのである。これは通常の金属や半導体における解釈に従えば、電流を担う粒子が正電荷のものから負電荷のものへと急に変わること、しかもその変化に伴って粒子密度が発散することを意味する。実際には粒子密度が発散することはないので、ここではホール係数が粒子密度に反比例するという関係を壊すメカニズムが働いていると推察される。このような物性は他に例がなく、そのメカニズムでは質量ゼロの粒子の性質と分子性導体の特性が共に重要な役割を果たしているとも考えられる。

固体中電子が相対論的な粒子と似た振る舞いを示す最初の例は 1947 年に Wallace よりグラファイトで発見された [13]。ブリルアンゾーン中の K 点近傍での電子のエネルギー E は運動量 k に比例し、その運動方程式はニュートリノを記述する事で知られる Weyl 方程式と同じ形をしている。ただしグラファイトはゼロギャップ状態ではなく半金属である。なぜなら炭素面間の飛び移りエネルギーのためフェルミエネルギーが crossing point に一

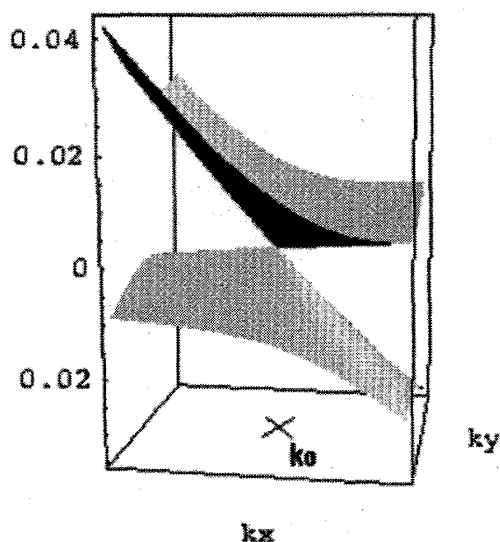


図 2: α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ のエネルギーバンド。縦軸はエネルギー、横軸は波数 k_x, k_y 。2つの crossing point $\pm k_0$ のうちの 1つの近傍を拡大している。質量ゼロの相対論的粒子の分散関係と同様の円錐構造（ディラック・コーン）が見て取れる。

致せず、電子ポケットとホール（正孔）ポケットが現れるからである。グラフェン（単原子層のグラファイト）ではゼロギャップ状態が実現している。固体中の“相対論的”粒子はグラファイト以外でも見つかった。1964年に P. A. Wolffによりビスマスにおいて“相対論的”電子が発見されたが、これはグラファイトの場合と違って質量を持ち、ディラック方程式で記述される [5]。

さて、前にも述べたように α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の質量ゼロの“相対論的”粒子はグラファイトやビスマスと異なる新しい特徴を持っていた。分散関係はエネルギーと運動量の空間において向かい合わせの円錐で表されるが、この円錐構造が全体に大きく傾いていたのである（図 2）。筆者らはこの新しい質量ゼロの粒子は上で述べた Weyl 方程式に新しい項を付け加えた Tilted Weyl 方程式（傾斜したワイル方程式）で記述されることを見出した [11]。

$$\mathcal{H} = \sum_{\rho=0,x,y,z} \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{\rho} \sigma_{\rho}, \quad (12)$$

この方程式は crossing point の波動関数を基底に選んだ Luttinger-Kohn 表示に基づいている。 $\mathcal{H}$ はハミルトニアン、 $\mathbf{k}$ は 2次元運動量ベクトル、 σ_0 は単位行列、 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ は Pauli 行列、 $\mathbf{v}_0, \mathbf{v}_x, \mathbf{v}_y, \mathbf{v}_z$ は各行列に対応する 2次元実ベクトルである。 $\mathbf{v}_x, \mathbf{v}_y, \mathbf{v}_z$ は円錐の

断面の形状が円か楕円かを定めるのに対し、 $\mathbf{v}_0$ は円錐の軸線の傾斜を表す。 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ では crossing point は運動量空間中の2点 $\pm \mathbf{k}_0$ に存在し、それぞれの質量ゼロのディラック粒子は互いに逆符号の $\mathbf{v}_\rho$ で記述される。1つの crossing point に注目すると、速度（曲面の傾き）は crossing point からの角度によって大きく変化し、速度の最大値と最小値では10倍も異なる。これをニュートリノに当てはめてみると、ある方向に進む場合とその逆方向に進む場合では光速が10倍違うという大変奇妙な状況が起こっていることになる。これは結晶の対称性の低さ（並進・空間反転対称のみ）に由来する。

4 ゼロギャップ状態におけるホール効果

バンド間磁場効果は軌道反磁性だけでなくホール効果でも重要な役割を果たす。ホール効果を具体的に調べるため、久保公式に従い伝導率とホール伝導率を計算する [15, 16, 17]。

$$\sigma_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{i\omega} [\Phi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega + i\delta) - \Phi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, i\delta)], \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, i\omega_\lambda) &= \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\tau \int_0^\beta d\tau' \exp^{i\omega_\lambda(\tau-\tau')} \\ &\times \langle T J_\mu(\mathbf{q}, \tau) J_\nu(0, \tau') \rangle \end{aligned} \quad (14)$$

ここで μ, ν は x または y , $\omega_\lambda = 2\lambda\pi T$ は松原振動数である。Tilted Weyl 方程式で表わされる質量ゼロのディラック粒子の場合、磁場中でのハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_H = \sum_\rho (\mathbf{k} + \frac{e}{c} \mathbf{A}_\mathbf{q}) \cdot \mathbf{v}_\rho \sigma_\rho, \quad (15)$$

となり、カレント $\mathbf{J}$ は

$$\mathbf{J}_\mathbf{q} \equiv -c \frac{\partial \mathcal{H}_H}{\partial \mathbf{A}_\mathbf{q}} = -e \sum_\rho \mathbf{v}_\rho \sigma_\rho, \quad (16)$$

で与えられる。（カレントが波数に依らないことに注意。ディラック粒子系の特徴である。）

電子相関効果を無視すると、伝導率は次式で与えられる。

$$\sigma_{xx}(\omega) = (L_{xx}(\omega + i\delta) - L_{xx}(i\delta))/i\omega, \quad (17)$$

$$L_{xx}(i\omega_\lambda) = T \sum_n \sum_{\mathbf{k}} \text{Tr}[J_x G(+) J_x G], \quad (18)$$

$G(+)$ は Green 関数の松原振動数を $\epsilon_n \rightarrow \epsilon_n + \omega_\lambda$ と置き換えたものを表す。また $T = 0$ における弾性不純物散乱 Γ_0 を象論的に置換 $i\epsilon_n \rightarrow i\tilde{\epsilon}_n = i\epsilon_n + i\Gamma_0 \text{sgn}(\epsilon_n)$ により取り入れ

る。これによりスペクトルは Γ_0 の幅を持つ。弱磁場かつ不純物散乱の弱い場合の物理を厳密に調べるため、今後 Γ_0 をエネルギーを計るものさしとする。伝導率の具体的な計算過程は省略するが、フェルミエネルギーが crossing point に一致してフェルミエネルギー上の状態密度がゼロとなる場合でも有限の伝導率 e^2/π^2 を持つ。

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2}{2\pi^2} \left(1 + \frac{1 + X^2}{2|X|} \Phi(X) \right), \quad (19)$$

ここで $\Phi(X) = \pi/2 - \tan^{-1}[(1 - X^2)/2|X|]$ 、 X は横軸は Γ_0 でスケールしたフェルミエネルギー $X = \mu/\Gamma_0$ である。 $X = 0$ のときフェルミエネルギーは crossing point に一致する。 σ_{xx} は X の偶関数であり、 $|X|$ が 1 より十分大きい時は $|X|$ に大して線形に増大する。

弱磁場でのホール伝導率 σ_{xy} はベクトルポテンシャルの 1 次、かつベクトルポテンシャルの波数 q の 1 次の項で与えられる [14]。Luttinger-Kohn 表示でのホール伝導率の Feynman 図形（ベクトルポテンシャルの 1 次）を図 3 に示す。

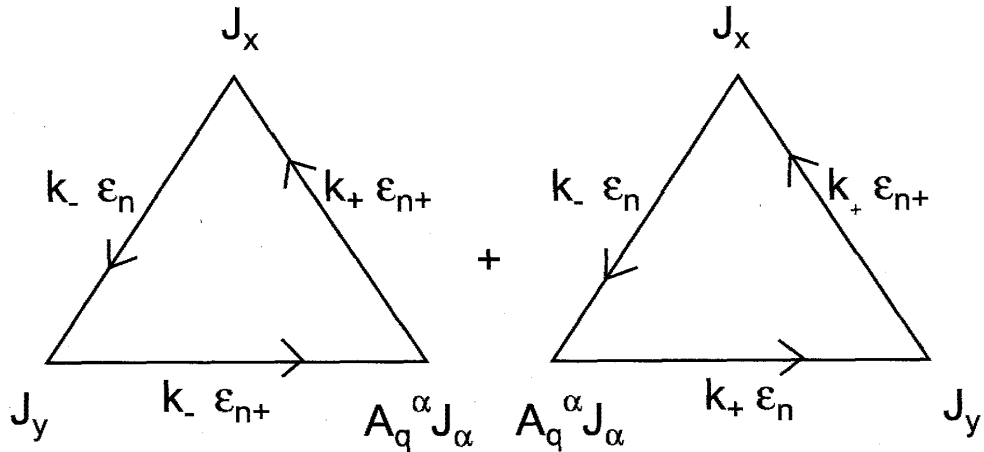


図 3: Luttinger-Kohn 表示におけるホール伝導率の Feynman 図形

これをさらに q について展開し、

$$\sigma_{xy}(\omega) = (L_{xy}(\omega + i\delta) - L_{xy}(i\delta))/i\omega \quad (20)$$

$$\begin{aligned} L_{xy}(i\omega_\lambda) = & \frac{iH}{ce} T \sum_n \sum_k \text{Tr} [-J_x G(+) J_x G(+) J_y G J_y G \\ & - J_x G(+) J_y G J_y G J_x G - J_x G(+) J_y G(+) J_x G(+) J_y G \\ & + J_x G(+) J_x G(+) J_y G(+) J_y G + J_x G(+) J_y G(+) J_y G J_x G \\ & + J_x G(+) J_y G J_x G J_y G], \end{aligned} \quad (21)$$

を得る。

図4にホール伝導率 σ_{xy} (実線) とその成分である2つの項, σ_{xy}^a (破線) と σ_{xy}^b (点線) を示す。($\sigma_{xy} = \sigma_{xy}^a + \sigma_{xy}^b$) ここではディラック・コーンの軸の傾き (tilting) のない場合示している。実線の σ_{xy} はグラフィンの Weyl 方程式に基づいて計算された結果 [15] と一致する。ディラック・コーンの軸が傾斜すると、 X 依存性は変わらずに全体の大きさが増大する [16]。 σ_{xy}^a はフェルミ分布関数を含む被積分関数をエネルギー積分して得られる項であり、フェルミエネルギーよりずっと深い所にいる電子も関与している。結果を見ると σ_{xy}^a は X が1より小さい領域で激しく変化していることがわかる。一方 σ_{xy}^b はフェルミ分布関数の微分から得られる項であり、フェルミ面の電子だけが関与する。これら2つの項の物理的意味をより明確にするため、敢えて single band 近似を行った結果と比較を試みよう。

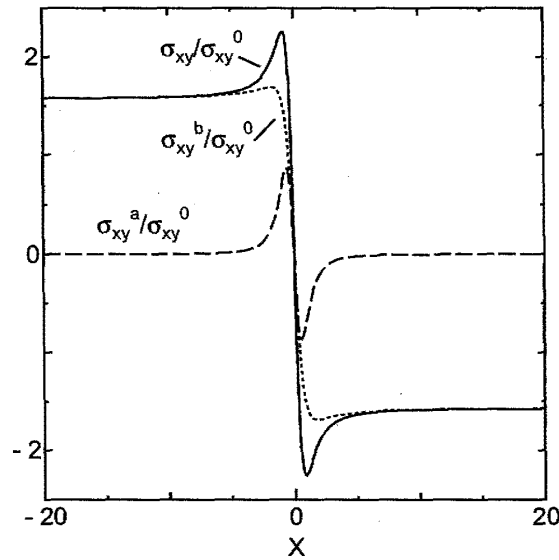


図 4: ホール伝導率のフェルミエネルギー依存性

single band 近似でのハミルトニアンは、ベクトルポテンシャルを導入した Bloch バンド

$$\epsilon_{\mathbf{k}H}^{\pm} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + v_c^2 \left(\mathbf{k} + \frac{e}{c} \mathbf{A}_q\right)^2} \quad (22)$$

を用いて次のように表すことができる。

$$\mathcal{H}_H^{\text{intra}} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\mathbf{k}H}^{+} & 0 \\ 0 & \epsilon_{\mathbf{k}H}^{-} \end{pmatrix} \quad (23)$$

ここで有限のギャップを与える Δ は crossing point での singularity を避けるために導入するが、後で $\Delta \rightarrow 0$ の極限を取る。カレントはベクトルポテンシャルを含まない項と含む項の和となる。

$$\mathbf{J}^{\text{intra}} \equiv -c \frac{\partial \mathcal{H}_H^{\text{intra}}}{\partial \mathbf{A}_q} = \mathbf{J}^{(0)} + \mathbf{J}^{(1)} \quad (24)$$

$$J_\nu^{(0)} = -e \begin{pmatrix} \frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}^+}{\partial k_\nu} & 0 \\ 0 & \frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}^-}{\partial k_\nu} \end{pmatrix} \quad (25)$$

$$J_\nu^{(1)} = -\frac{e^2}{c} \sum_\alpha A_q^\alpha \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \epsilon_{\mathbf{k}}^+}{\partial k_\nu \partial k_\alpha} & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \epsilon_{\mathbf{k}}^-}{\partial k_\nu \partial k_\alpha} \end{pmatrix}, \quad (26)$$

$\epsilon_{\mathbf{k}}^\pm$ は磁場の無いときの Bloch バンド

$$\epsilon_{\mathbf{k}}^\pm = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + v_c^2 k^2}. \quad (27)$$

である。上述の Luttinger-Kohn 表示に基づく厳密なハミルトニアン、カレントと大きく異なることに注意されたい。

途中の計算は省略するが、single band 表示でのホール伝導率は [18]

$$\begin{aligned} \sigma_{xy}^{\text{intra}} &= -\frac{4e^3 H}{3\pi c} \sum_{\rho=\pm} \int \int dk_x dk_y \int d\epsilon \\ &\times f'(\epsilon) \left[\left(\frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}^\rho}{\partial k_x} \right)^2 \frac{\partial^2 \epsilon_{\mathbf{k}}^\rho}{\partial k_y^2} - \frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}^\rho}{\partial k_x} \frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}^\rho}{\partial k_y} \frac{\partial^2 \epsilon_{\mathbf{k}}^\rho}{\partial k_x \partial k_y} \right] \\ &\times \frac{\Gamma_0^3}{((\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}^\rho + \mu)^2 + \Gamma_0^2)^3}. \end{aligned} \quad (28)$$

となる。最後に $\Delta \rightarrow 0$ の極限を取ると、その結果は上述の Luttinger-Kohn 表示での σ_{xy}^b 項と完全に一致することが示される。(ダイアグラムの構造は全く異なるので自明ではないが、結果は等価となる。) よって Luttinger-Kohn 表示での σ_{xy}^a 項は純粋にバンド間磁場効果による項であると結論できる。

次にホール係数の温度依存性について考えよう。現象論的には有限温度では Γ_0 に温度に比例する非弾性散乱の項が加わることになる。またフェルミ分布関数は温度程度の幅で緩やかに変化する関数となる。しかしこれだけでは α -(BEDT-TTF)₂I₃ で観測されるホール係数の温度依存性 (常温から低温までに百万倍に増加、そしてある温度で急激かつ連続に符号反転) を説明することはできない。そこで、第1原理計算 [19] により示されてるフェルミエネルギーの温度変化を考慮する [16]。(図 5)

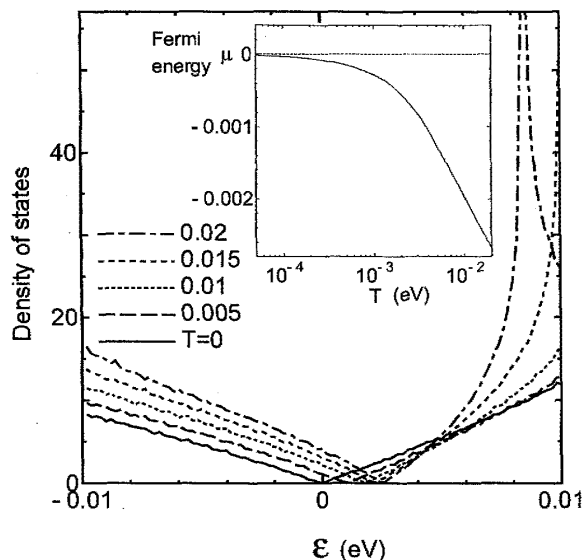


図 5: α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ における状態密度とフェルミエネルギーの温度依存性 [16]

Tilted Weyl 方程式で表わされるディラック・コーンは電子・正孔対称であるため、絶対零度でフェルミエネルギーが crossing point に一致していればいかなる高温でもフェルミエネルギーは変化しない。しかし実際の α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ のバンド構造をみると、電子・正孔対称なディラック・コーン（線形な状態密度を与える）は 100meV 程度の範囲にのみ存在し、その外側では対称ではない。有限温度では上側に位置する Van-Hove 特異点（バンドの k 微分がゼロとなり状態密度が発散するエネルギー）の裾野の影響を受け、温度を上げると共にフェルミエネルギーは徐々に負の側に動く。このフェルミエネルギーの温度依存性を $X = \mu/\Gamma_0$ を通してホール係数

$$R = \frac{\sigma_{xy}}{H\sigma_{xx}^2}. \quad (29)$$

の温度依存性に焼き直すと、ホール係数は正の値を持ち温度の低下と共に増大することがわかる。 $\Gamma_0 = 10^{-5}$ eV とすれば実験で観測される激しい増大を再現することができる。しかし、まだホール係数の急激かつ連続な符号反転を説明することはできない。

そこで、ごく微量の（温度に依らない）電子ドーピングを仮定する。これはアニオン I $_3$ が他のものに置き換わることで実際に起こっていると考えられている。電子ドーピングを仮定するとフェルミエネルギーは絶対零度では正の値を持つ。よって有限温度においてゼロを横切り、符号を変えることになる。その結果、1ppm (0.0001 %) 程度の微量の電子ドーピングによりホール係数の数 K での符号反転を説明することができた。（図 6）このように

α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ ではゼロギャップ状態のバンド構造とバンド間磁場効果により温度とキャリア密度に対し極めて敏感なホール効果が出現したと考えられる。

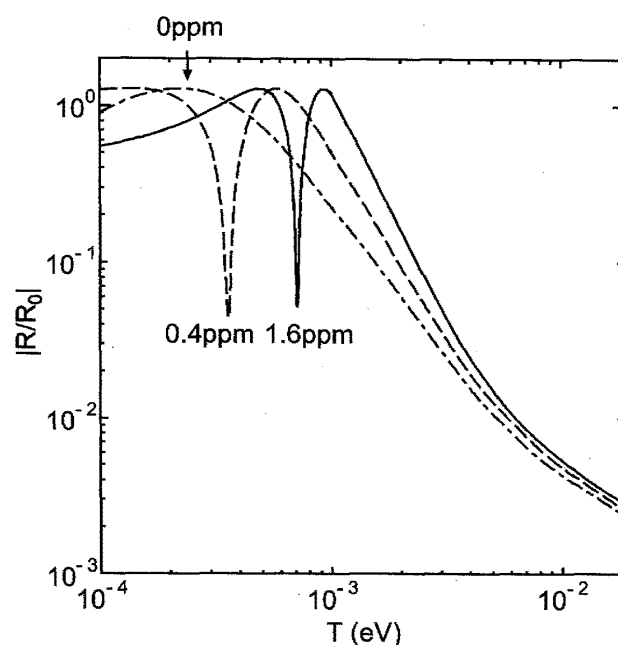


図 6: ホール係数の温度依存性

同様にして軌道反磁性の温度依存性も調べると、低温で増大し、ホール係数が符号反転する温度においてピークを持つことがわかった [16]。 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ における軌道反磁性の観測は現在進行中だが、仮にこれが観測されれば α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ にゼロギャップ状態が存在しバンド間磁場効果が顕れている事より確かな証拠になると思われる。

5 おわりに

α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ のゼロギャップ状態ではホール係数は温度やキャリア密度に対し極めて敏感である。この敏感さはビスマスの巨大反磁性と同様、ディラック粒子系におけるバンド間磁場効果に起因していた。無数に存在する固体物質の中でディラック粒子系が出現した例は今のところわずか数例だが、その数例がグラファイト、ビスマス、HgTe、分子性導体という多様な物質にわたって発見された事実は、重要な意味を持つ。すなわち、ディラック粒子系は共有結合、金属結合、ファンデルワールス結合と多様な形態の結晶において存在し得る (s, p, d 電子系が担う) 普遍的な電子状態だということである。その意味でディラック粒子系は金属・半導体・絶縁体に続く第 4 の基礎的な電子状態であると言

えるだろう。ディラック粒子系は今後も固体物理の様々な局面で登場し、そこではバンド間磁場効果が物性を解明する上で重要な鍵の1つとなると思われる。

謝辞

本テキストの内容は片山新也氏 (名大理)、鈴木順三氏 (名大理)、福山秀敏氏 (東理大理) との共同研究に基づいています。また田嶋尚也 (理研)、伏屋雄紀氏 (東大理) には有益な議論をして頂きました。深く感謝いたします。

参考文献

- [1] H. Fukuyama: Prog. Theor. Phys. **45** (1971) 704.
- [2] J. M. Luttinger and W. Kohn: Phys. Rev. **97** (1955) 869.
- [3] R. Kubo and H. Fukuyama: Proc. 10th Int. Conf. Physics of Semiconductors, Cambridge, Massachusetts, 1969 (United States Atomic Energy Commission, (1970) 551).
- [4] Y. Fuseya: 物性研究 90-4 (2008-7) p. 537.
- [5] P. A. Wolff: J. Phys. Chem. Solids **25** (1964) 1057.
- [6] L. Landau: Z. Phys. **64** (1930) 629.
- [7] R. Peierls: Z. Phys. **80** (1933) 763.
- [8] K. Kajita, T. Ojio, H. Fujii, Y. Nishio, H. Kobayashi, A. Kobayashi and R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 23.
- [9] N. Tajima, S. Sugawara, M. Tamura, Y. Nishio and K. Kajita: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 051010.
- [10] S. Katayama, A. Kobayashi and Y. Suzumura: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 054705.
- [11] A. Kobayashi, S. Katayama, Y. Suzumura and H. Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 034711.

- [12] N. Tajima, S. Sugawara, M. Tamura, R. Kato, Y. Nishio and K. Kajita: private communication.
- [13] P. R. Wallace: Phys. Rev. **71** (1947) 622.
- [14] H. Fukuyama, H. Ebisawa and Y. Wada: Prog. Theor. Phys. **42** (1969) 494.
- [15] H. Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 043711.
- [16] A. Kobayashi, Y. Suzumura, and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 064718.
- [17] Y. Fuseya, M. Ogata and H. Fukuyama: private communication.
- [18] H. Fukuyama: Prog. Theor. Phys. **42** (1969) 1284.
- [19] H. Kino and T. Miyazaki: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 034704.