

講義ノート

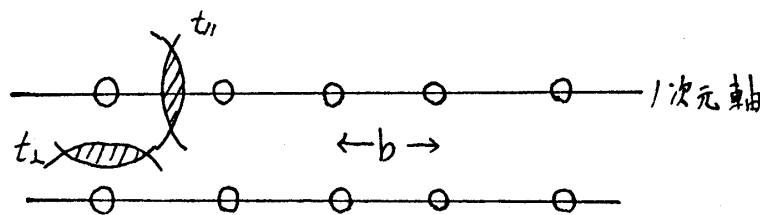
「TTF-TCNQ等の一次元導体の物性」

東京大学 鹿児島 誠 一

1970年代前半より、ある軸方向にのみ金属的な電気伝導メカニズムを持つ一次元導体の性質が精力的に研究されてきた。ことの起こりは、TTF-TCNQと呼ばれる一次元電導性を持つ有機結晶が、高温超伝導体であると主張された(1973年)ことである。残念ながらこの説は現在では否定されているが、この種の物質には一次元導体特有のさまざまな興味深い現象が発見され、一次元電子系という新しい分野が開けることになった。

1. 擬一次元電子系の基本的性質

1-1 一次元電子系で何が期待されるか



第 1 図

図1のような linear chain の集まりで作られる結晶中での一次元電子系を考える。このような系での電子のふるまいを tight-binding band で記述する際、一般に次のようなパラメーターが用いられる。

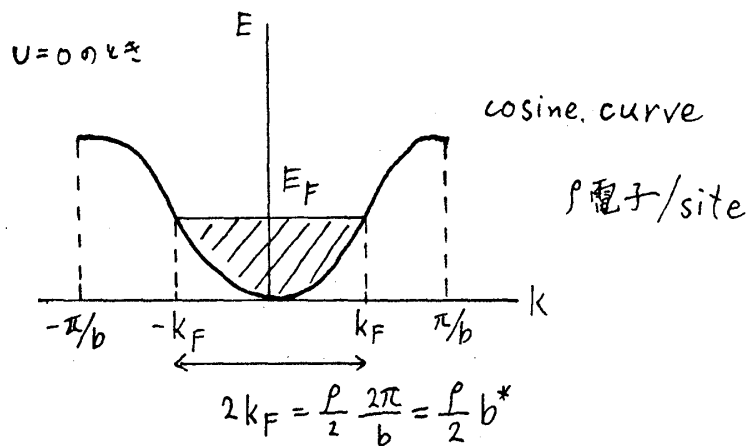
$t_{\parallel}$: 同一 chain での transfer integral

$t_{\perp}$: 隣接 chain との transfer integral

U : 同一 site での Coulomb 相互作用

V_{ij} : i, j site での Coulomb 相互作用

ここで $t_{\parallel} \sim 0.1\text{eV}$, $t_{\perp}/t_{\parallel} \sim 10^{-2}$ 程度であるので、chain に垂直方向の band は無視できる。今、site 当り ρ 個の価電子をもつとしてその band 構造を考えると図2のようになる。



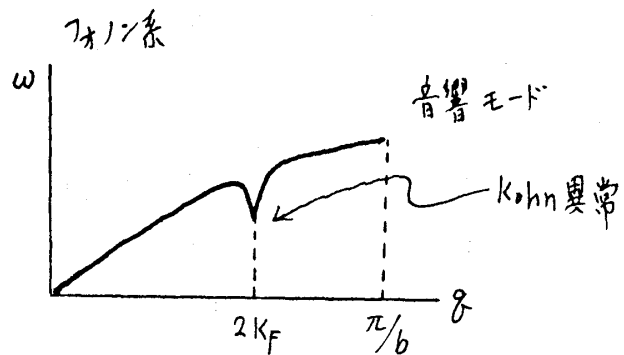
第 2 図

系は $\rho = 2$ で絶縁体となり， $\rho < 2$ では band に空きができるため金属の性質を示すことになる。

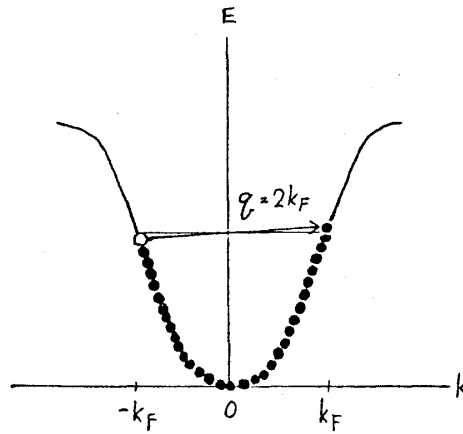
電子系に周期的境界条件を適用すると，それぞれの電子は波数軸に対して等間隔につまるから， $U = 0$ のときには，

$$2K_F = \frac{\rho}{2} \frac{2\pi}{b} = \frac{\rho}{2} b^* \quad (1)$$

である。この $2K_F$ という波数は，一次元導体には特徴的な物理量であり，現象的には巨大 Kohn 異常と呼ばれるフォノンの分散関係の異常などに現われる（図3）。この現象の簡単な描像を述べると，フォノンと電子の相互作用において，音響フォノンのエネルギーが数 meV，電子のエネルギーが数 eV のオーダーであることから，フェルミ面上の電子と $2K_F$ のフォノンという組み合わせでのみ，電子-フォノン相互作用が強く起きる。従って， $2K_F$ フォノンの寿命が短くなると同時に，その振動数も renormalize され，フォノンのソフト化が起きる。振動数がゼロになれば，格子には新しい長周期 $2\pi/2K_F$ が生じ，第1ブリルアンゾーンのサイズは $2K_F$ となる。



第 3 図



第 4 図

1-2 巨大コーン異常とパイエルス転移

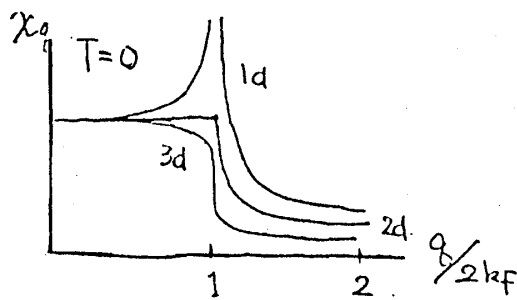
Kohn 異常を定量的に表わしてみよう。renormalize されたフォノン振動数 $\omega(q)$ は次式で表される。

$$\omega(q)^2 = \omega_0(q)^2 [1 - \lambda \chi(q)] \quad (2)$$

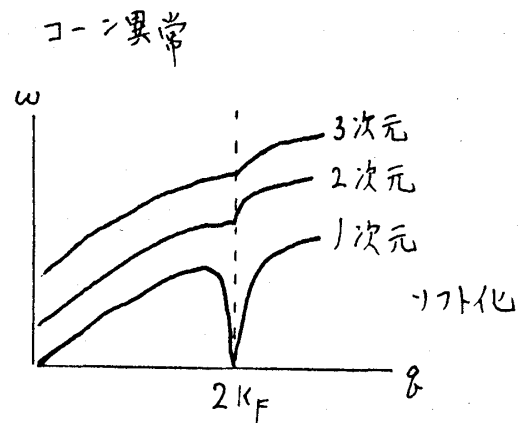
ここで、 ω_0 はもとの振動数、 λ は無次元の電子-フォノン結合定数である。 $\chi(q)$ は分極関数と呼ばれ、次式で与えられる。

$$\chi(q) = \frac{1}{N} \sum_K \frac{f(E_K) - f(E_{K+q})}{E_{K+q} - E_K} \quad (3)$$

ここで、 $f(E_K)$ は波数 K 、エネルギー E_K の電子に対するフェルミ分布関数である。



第 5 図

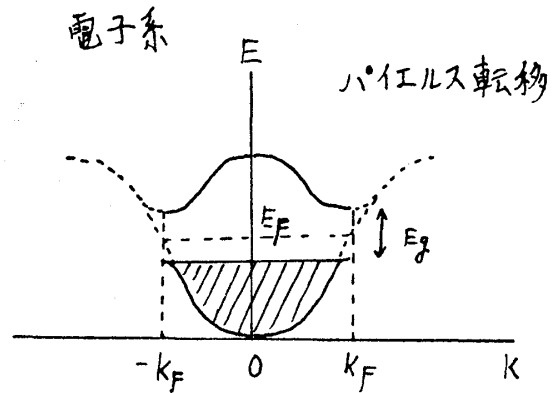


第 6 図

一次元系に特徴的なことは、 $T \rightarrow 0$ において、 $\chi(2K_F)$ が対数的に発散してしまうことである。すなわち、 $\omega(2K_F)$ が温度の降下とともに減少し、遂にはゼロとなる。

電子については、波数 $2K_F$ の電荷密度が発散的に増大する。 $\rho(q) = \chi(q)V(q)$ (V_q はポテンシャル)。波数 $2K_F$ の電子密度と格子歪みの一体となった波 (電荷密度波, Charge Density Wave, CDW と呼ばれる) が発生しているのである。

格子系に $2\pi/2K_F$ なる周期を生ずるということを見直してみると次のようになる。電子系に対するポテンシャルも格子系と同じ周期を持つから、電子のエネルギースペクトル上で $q = K_F$ の位置にギャップが生じるため、電子系全体の運動エネルギーは ΔK だけ低下する。



第 7 図

$$\Delta K \cong -\left(\frac{1}{2}E_g\right)^2 \chi(2K_F) \quad (4)$$

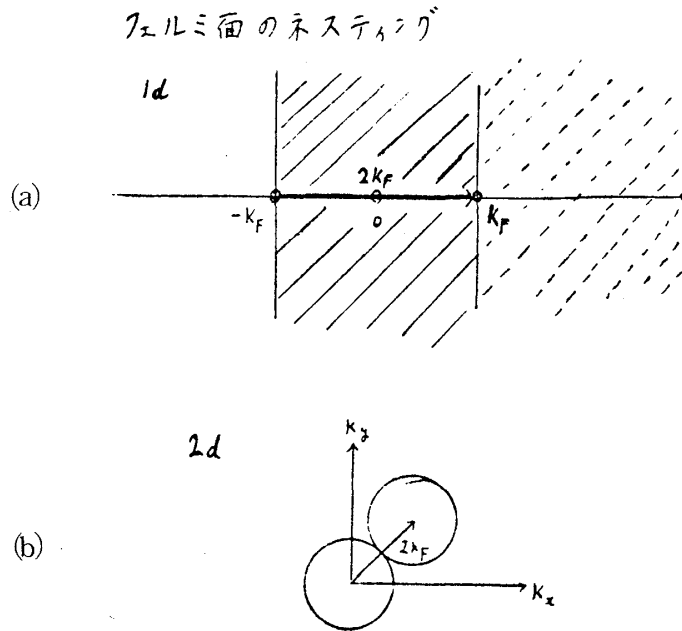
一方、格子系が周期 $2\pi/2K_F$ をもつためには歪まねばならず、歪みによる弾性エネルギーの増大 ΔU が予想される。歪み u を用いて ΔU を表わすことができる。

$$u = u_{2K_F} \cos(2K_F x) \quad (5)$$

$$\Delta U \propto u_{2K_F}^2 \quad (6)$$

ΔU は有限であるに違いないが、 $|\Delta K|$ は $T \rightarrow 0$ とともに発散的に増大するから、ある温度以下で $U + K < 0$ となって上記のような現象が起こり、エネルギーギャップによって、金属から真性半導体に転移する。このような転移を Peierls 転移と呼ぶ。

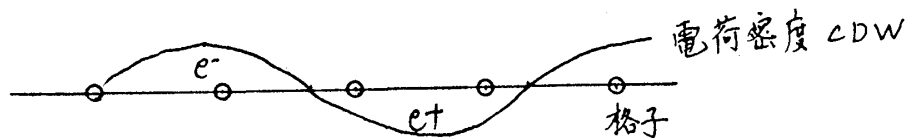
純粋な一次元系では、 χ_q の発散性のため、温度を下げれば必ず Peierls 転移が起こるのであるが、二次元以上の系では起こらない。このことを直感的に理解するためには、以下に述べる nesting という考え方が有用である。フェルミ面は一次元では点 (図 8(a))、二次元では円周 (図 8(b))、三次元では球面であり、ギャップが生じるのは、フェルミ面の歪み方向のみである。従って、一次元では、一方向に $2K_F$ の格子歪みが生じることによって半導体となるが、二次元以上では、一方向にギャップが生じたとしても他方向では金属のフェルミ面が残るため、全体としては金属としてふるまうことになる。



第 8 図

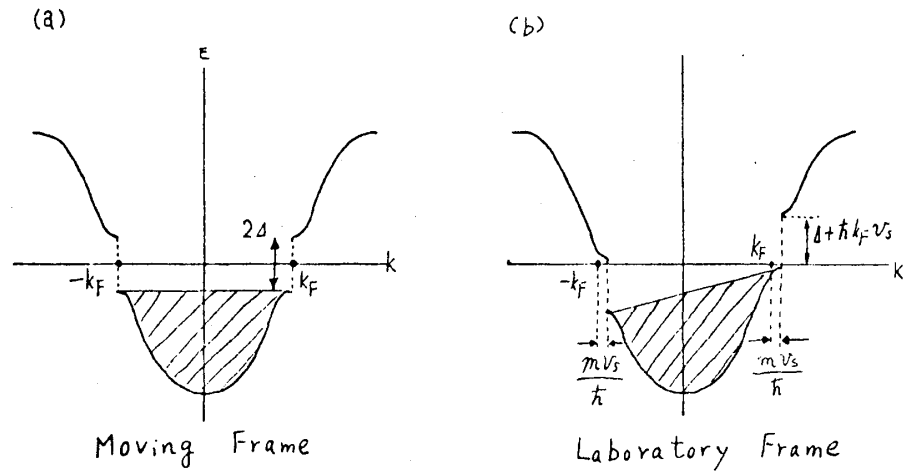
1-3 パイエルスーフレーリッヒ状態

ここでは、 $2K_F$ のとり値について考えてみることにする。(1)式より $2K_F = \rho/2b^*$ であるが、 $2K_F$ の、格子周期 b^* に対する比が簡単な整数比である場合を整合 (commensurate) , そうでない場合を不整合 (incommensurate) と呼ぶ。



第 9 図

不整合の場合、電荷密度の波 (波長 $2\pi/2K_F$) と格子との位置関係は例えば図9のようになるだろう。この場合、両者の相対的位置がずれても相互作用エネルギーは全く変化しない。つまり、電荷密度の波からみれば格子はないのと同じであり、抵抗ゼロで電子集団が動くことができるということである。静止した電子集団と速度 v_s で動いている電子集団のエネルギー図を描くと図10のようになる。運動しているものについての一体電子のエネルギーを実験室系でみれば、



第 10 図

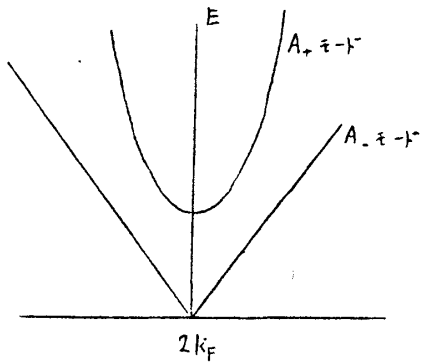
$$E(K) = E_0(K) + \hbar K v_s \quad (7)$$

となる。ここで、 K は moving frame からみた電子波数であり、実験室系では $K' = K + mv_s/\hbar$ となる。 $\hbar K v_s < \Delta$ であれば、抵抗ゼロで電流が運ばれる。問題のポイントは、バンドギャップの位置が電子集団とともに動くことにあり、これはまさしく、 $2K_F$ の不整合性に対応している。この状態を Peierls-Fröhlich 状態と呼ぶ。

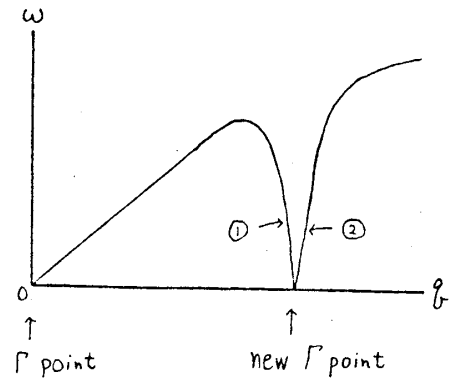
CDW の運動についての精密な計算は Lee, Rice, Anderson によってなされ、CDWには2つのモードがあることが示された。CDW を次の式で表わす。

$$\rho = \rho_0 \cos(Qx + \phi), \quad Q \equiv 2K_F \quad (8)$$

ρ_0 の励起に対応するのが振幅モード (A_+)、 ϕ に対応するのが位相モード (A_-) である。その励起エネルギースペクトルは図 11 図に示されている。 A_- モードの $Q = 2K_F$ に相当するのが先ほどの Peierls-Fröhlich 状態であって、 ϕ を自由に変えられることがわかる。また、このモードを CDW の sliding モードと呼ぶ。この2種のモードは、ソフト化したフォノンの2つの分枝①、②から生じたものである。



第 11 図

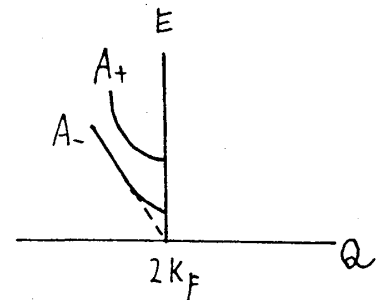


第 12 図

1-4 現実の系の P-F 状態

Peierls-Fröhlich 状態は一種の超伝導の可能性を示しているが、現実の系では実現されない。その原因としては、不純物や格子欠陥、電子間の 3d 相互作用、格子の 3d 性などがあげられる。CDW は集団運動であるから、一ヶ所で止まれば全体が動けなくなってしまう。これを CDW のピン止め (pinning) という。

不純物が存在する場合には、不純物と CDW の相互作用エネルギーが最低になるように位相 ϕ がピン止めされる。そして $Q = 2K_F$ の A_- モードに対して有限の励起エネルギーが必要となる。(図 13)

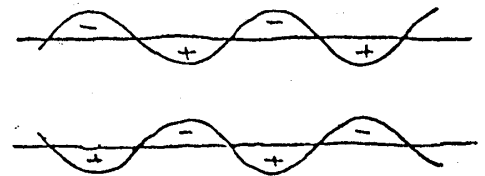


第 13 図

隣り合う chain 間で CDW どうしが相互作用すると、両者の間に好ましい位相差を保とうとする相対的なピン止めが起こる。この時どこかに不純物が存在すれば、結晶全体でピン止めが起こることになる。

更に、整合性エネルギーによるピン止めが存在する。これは、 $2K_F/b^*$ が不整合であっても整合に近いときには、ある温度以下でピン止めされるというもので、相互作用エネルギーの非調和性によるものである。

CDW は、 $2K_F$ フォノンが完全にソフト化する温度を境にして発生するのであるが、系の低次元性が強いから、転移点の上でも広い温度域でゆらぎの CDW が存在しう

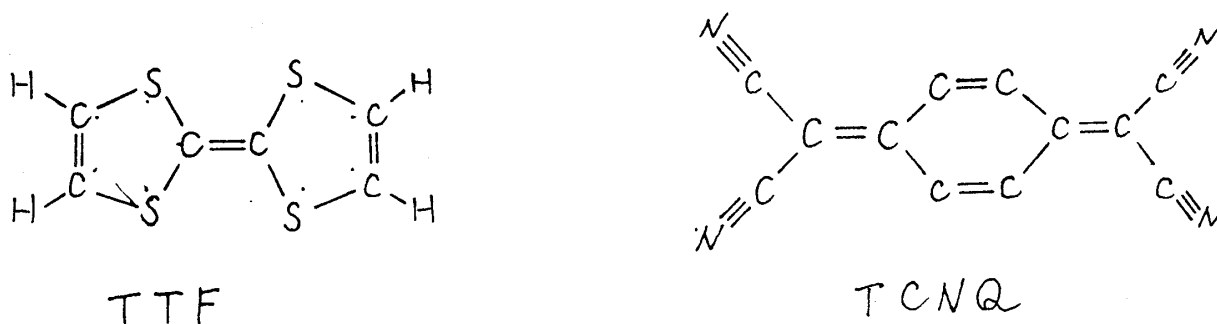


第 14 図

る。

3. TTF-TCNQの性質

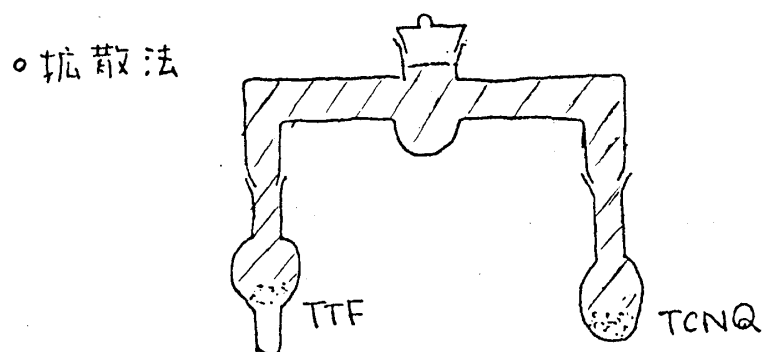
一次元導体の TTF-TCNQ (tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane) は図 15 に示されている TTF と TCNQ を構成要素とする有機電荷移動錯体である。



第 15 図

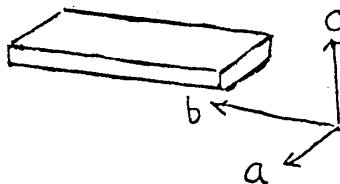
2-1 単結晶作成

方法として徐冷法と拡散法とが知られているが、ここでは拡散法について述べることにする。充分に精製した TTF と TCNQ をアセトニトリルに溶かし、図 16 のような容器に入て、光及び酸素を断って 1～3 ヶ月室温で静置することによって単結晶が得られる。典型的な結晶は図 17 のような形で、 $b \sim 5 \text{ mm}$, $a \sim 0.5 \text{ mm}$, $c \lesssim 0.1 \text{ mm}$ である。



第 16 図

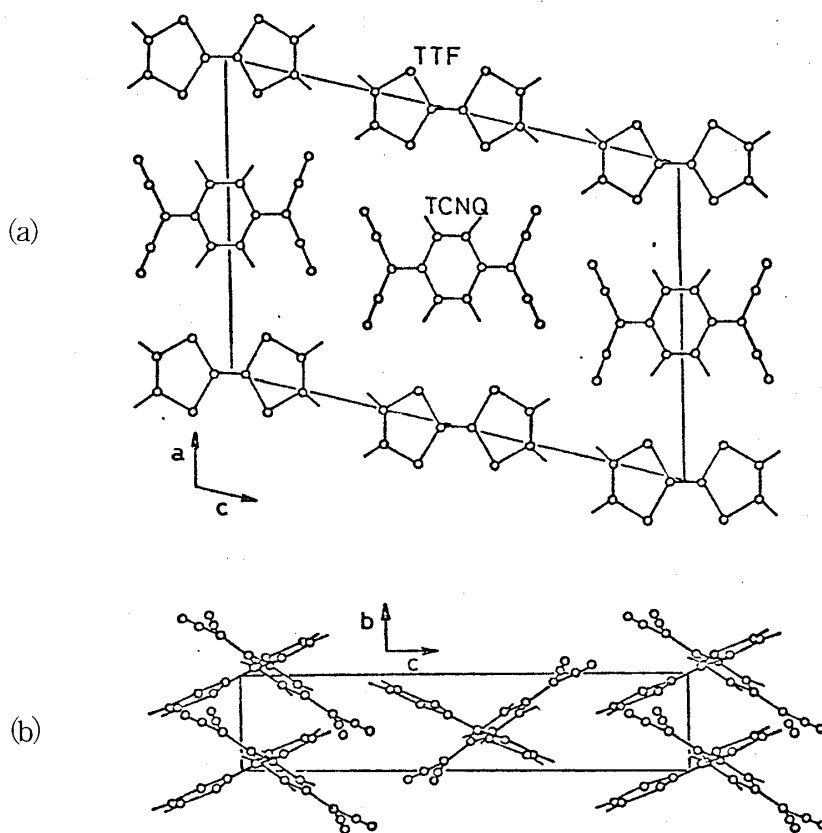
典型的結晶



第 17 図

2-2 結晶構造と一次元性

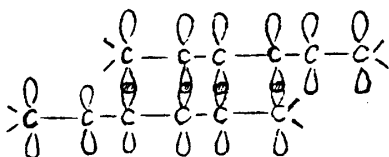
結晶構造は単斜晶系に属し、 $a = 12.298\text{\AA}$ 、 $b = 3.819\text{\AA}$ 、 $c = 18.468\text{\AA}$ 、 $\beta = 104.46^\circ$



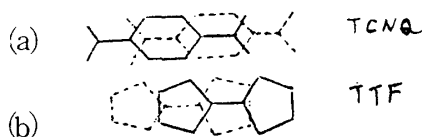
第 18 図

である。 bc 面には同一分子が並んでおり、TTF、TCNQ がそれぞれ分子面を傾けて b 方向に積み重なっている。一次元軸は b 軸である。

TTF, TCNQ 分子中には、共役二重結合が多く π 電子が豊富である。そして分子が傾いて重なることによって、 π 軌道の重なりも大きくなり、電子が b 軸方向に動き易い環境になっている。



第 19 図



第 20 図

TTF-TCNQ における両分子間の電荷移動量 ρ electron/molecule は、さまざまな方法で調べられている。XPS (ESCA) によれば、TCNQ については $\rho = -0.56 \sim -0.67$ (N の 1s レベルによる), TTF については $\rho = +0.56 \pm 0.05$ (S の 2p レベルによる) となっている。その他、X線、中性子線回折を用いた CDW の $2K_F$ の測定より、 $\rho = 0.59$ なる値が得られている。

2-3 電子状態とパイエルス転移

① $T > T_c$ における金属性

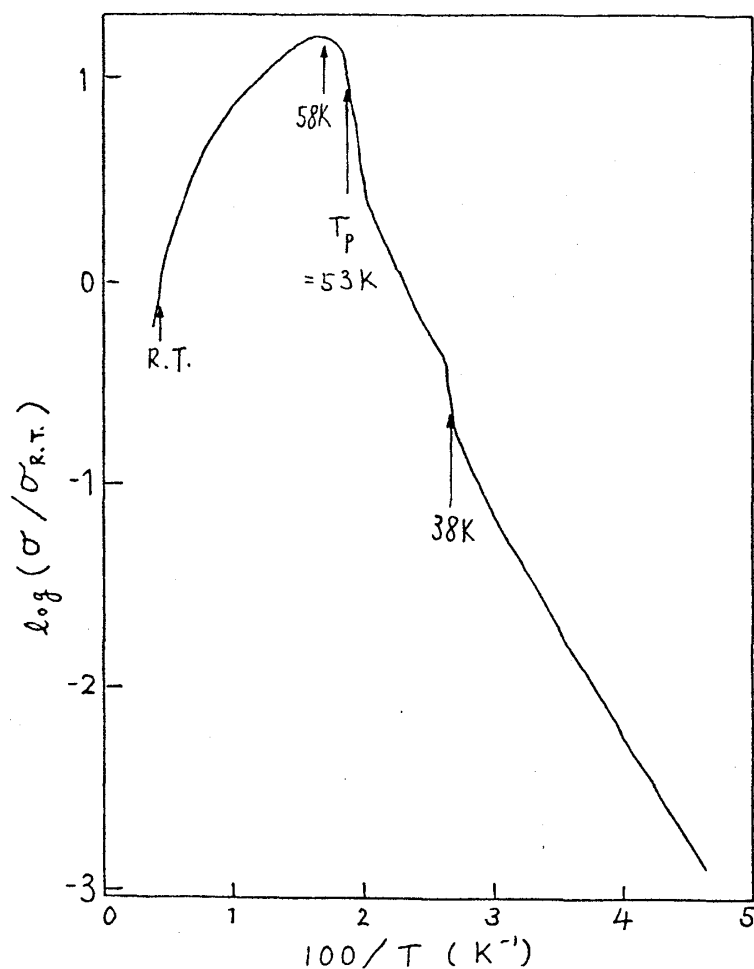
図 21 に TTF-TCNQ の b 軸方向の直流電導度を示す。転移温度 T_c は $53 \pm 1K$ であり、 $\sigma_{RT.} = 500 \sim 1000 \Omega^{-1} cm^{-1}$, $\sigma_{max}(58K)/\sigma_{RT.} = 10 \sim 50$, σ_b/σ_a 及び $\sigma_b/\sigma_c \geq 100$ である。この σ_{max} は有機結晶としては異常に大きなものである。 $T < T_c$ では活性化エネルギーで特徴づけられる半導体的ふるまいをし、 $T > T_c$ では金属的なふるまいをしている。単純金属では $\sigma \propto 1/T$, $\sigma(58K)/\sigma_{RT.} \sim 5$ が標準的であるが、TTF-TCNQ はこの範疇に入らない。そこで、通常の格子振動による電気伝導メカニズムの他に、別の伝導メカニズム (すなわち CDW によるもの) がそこに存在しているのではないかという疑いがもたれている。

通常の電気伝導メカニズムにおける電子の平均自由行程 (mean free path) Λ を TTF-TCNQ について計算してみよう。

$$\Lambda = v_F \tau \quad (9)$$

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m^*} = \frac{n_0 \rho e^2 \tau}{m^*} \quad (10)$$

n_0 : site/cm³



第 21 図

$$A = \frac{\sigma \hbar}{n_0 \rho e^2} K_F \quad (11)$$

(1)式より A は結局次式で表わされる。

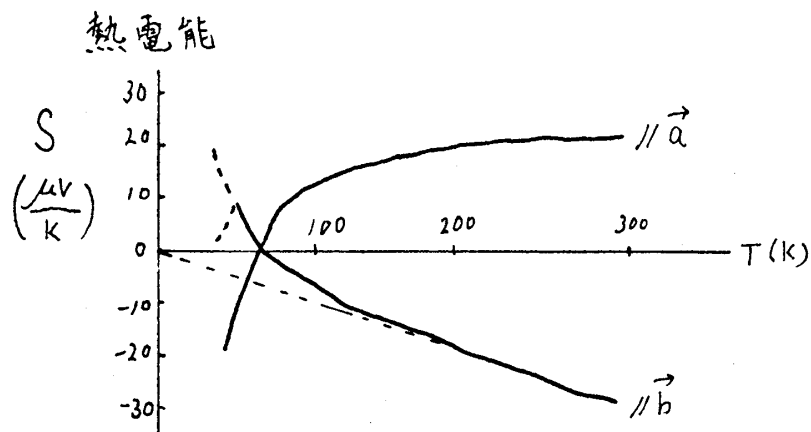
$$A = \frac{\pi \sigma \hbar}{2 b n_0 e^2} = 3.7 \times 10^{-23} \sigma \quad (12)$$

つまり, $A_{\text{R.T.}} = 1.7 \text{ \AA} \sim b/2$, $A_{\text{max}} = 34 \text{ \AA} \sim 10b$ となる。この値は比較的短く, tight-binding の扱いが妥当であることを示している。

また, 熱電能のデータを示せば図 22 のようになる。熱電能 S は

$$S = - \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 |e|} \left[\frac{E_K''}{E_K'} + \frac{\tau'(E)}{\tau(E)} \right]_{E=E_F} \quad (13)$$

と表わされ, 第一項は band 構造からの寄与 (温度に無関係), 第二項は散乱からの寄与 (温



第 22 図

度に依存)を表わしている。ここで、自由電子及びエネルギーに依存しない τ を仮定すると、

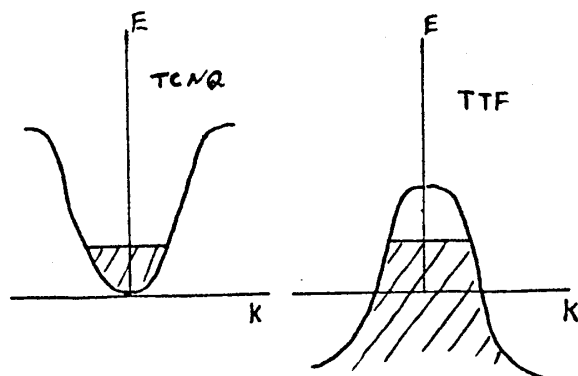
$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{6|e|E_F} \quad (14)$$

となり、高温側の実験結果から $E_F = 0.14\text{eV}$ を得る。更に $\rho = 0.59$ とすると、band 幅は約 0.5eV になる。また S の符号から、 b 軸方向の電気伝導は電子が担っていることになり、 $\rho = 0.59$ と矛盾しない ($\rho < 1$ で電子的、 $\rho > 1$ でホール的)。しかし TTF-TCNQ の場合には、それぞれ別の band を持っているため、両者が互いに独立であるとしたときの熱電能は、

$$S = \frac{S_Q \sigma_Q + S_F \sigma_F}{\sigma_Q + \sigma_F} \quad (15)$$

以後 Q: TCNQ chain を表わす。

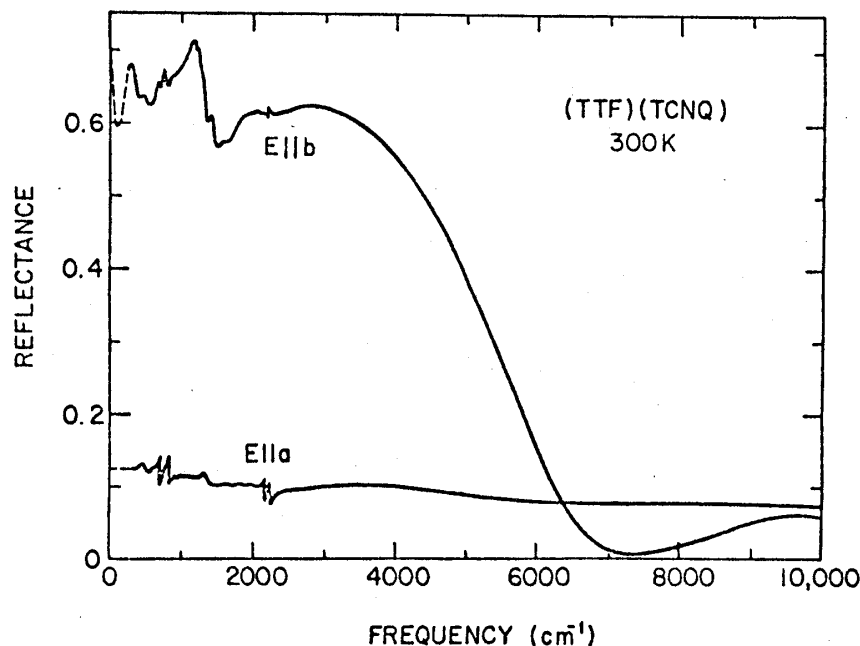
F: TTF chain を表わす。



第 23 a, b 図

と書くことができる。TTF の band はホールの (図 23 (b)), TCNQ の band は電子的 (図 23 (a)) な電導機構になるはずであるから、先の結果は、TCNQ が主として伝導に寄与していることを示している。これは、両者のバンド幅、mobility に差があるためと考えられている。 $T > T_c$ では $\sigma_Q > \sigma_F$, $T < T_c$ では $\sigma_Q < \sigma_F$, $T_c < T < 140\text{K}$ においては τ_Q は τ_F に比べて減少の程度が激しいと考えることによって、伝導度の温度変化を説明することができる。

次に高周波伝導度の結果を図 25 に示す。伝導度は、反射率と吸収係数から求められる。 b 軸に平行な反射スペクトルは金属的であるが、伝導度に関する限り基本的には半導体的であっ

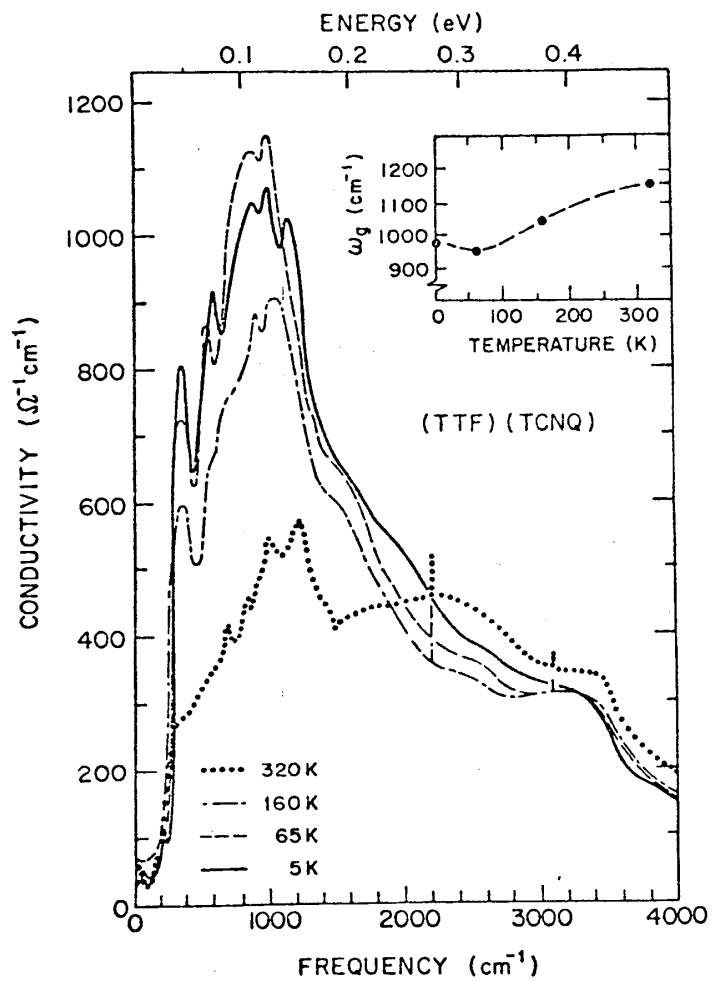


第 24 図

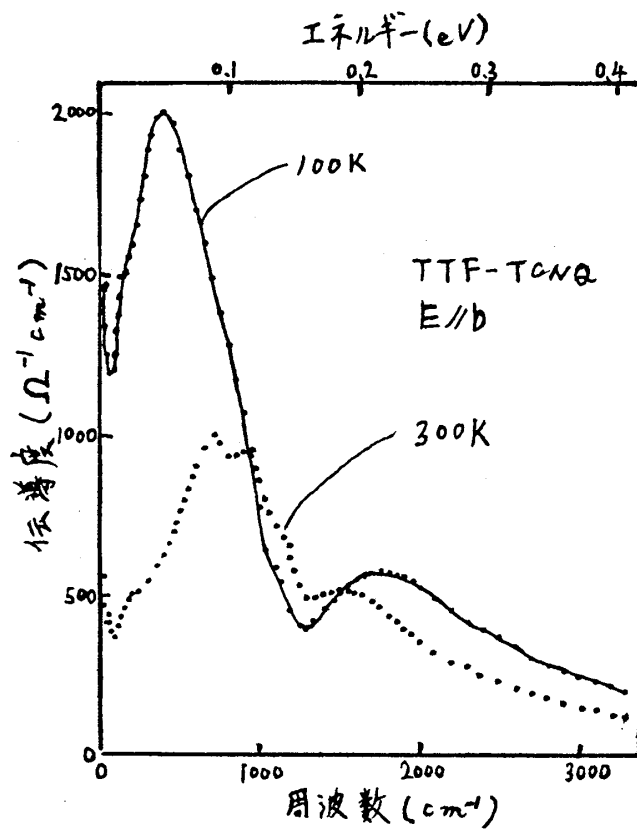
て、高い直流伝導度は CDW の寄与かと思われている。当初は、これを説明するために、分子場近似による Peierls 転移点 T_p ($T_p \gg 300\text{K}$) をもち込み、一次元性に起因するゆらぎの CDW が発生して、室温付近は pseudo gap がしだいに開いていく途中であるとされていた。しかし、その後の C. S. Jacobsen による新しいデータ (図 26) によれば、次の三点が結論づけられる。

- 。 300K での pseudo gap 中の状態密度はかなり大きい。
- 。 800cm^{-1} (室温), 400cm^{-1} (100K) のピークは E_g とは無関係であろう。
- 。 $T \sim 300\text{K}$ でゆらぎの短距離秩序はあまり発達していない。換言すれば、 T_p はそれほど高くない。

第 25 図



第 26 図



② 半導体相の電気伝導

半導体相の電気伝導 σ は,

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad (16)$$

で表わされるが、図 21 にみられるように、 $E_g = 2\Delta = 400\text{K}$ ($10\text{K} < T < 53\text{K}$), $E_g = 28\text{K}$ ($T < 10\text{K}$) という二つの領域に分けられる。

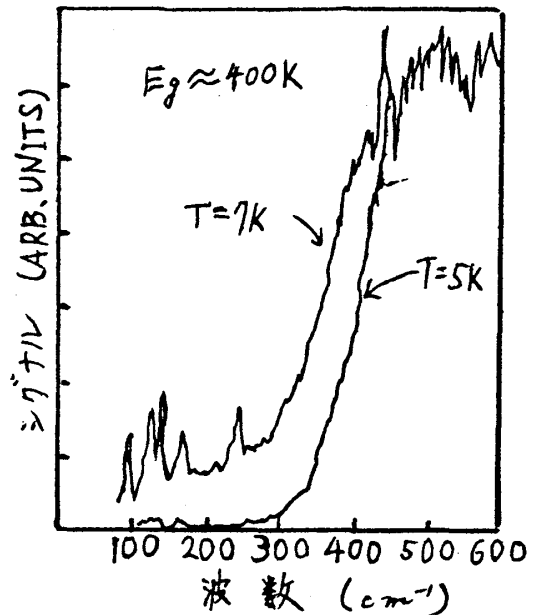
参考として、遠赤外光伝導 (図 27) による結果をあげると、 $T = 7\text{K}$ において $E_g \cong 400\text{K}$ という値が得られている。

③ 磁氣的性質

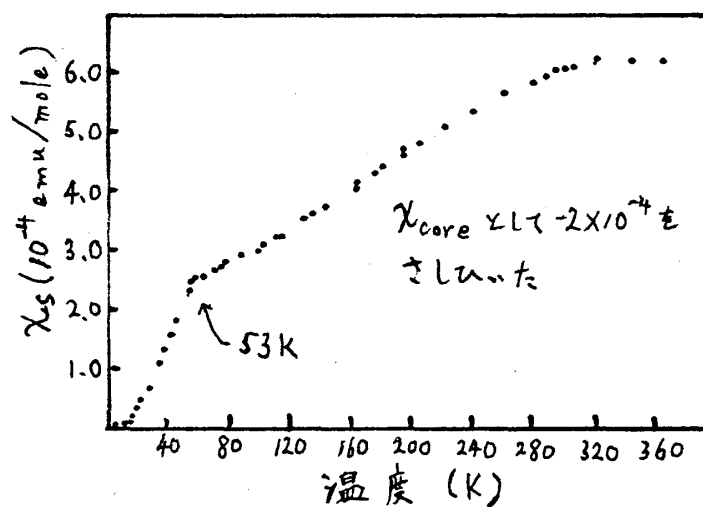
静磁化率は図 28 のような温度変化を示す。

これは、 χ_{core} として $-2 \times 10^{-4} \text{emu/mol.}$ を差し引いたものである。これから、 $T < 53\text{K}$ では静的なギャップが存在することがわかるが、 $T > 53\text{K}$ でのふるまいは単純な Pauli 常磁性としては説明できない。

一方、ESR による TTF⁺, TCNQ⁻ の g 値は、それぞれ、2.00838, 2.0025 と求められているが、TTF-TCNQ では、唯一つの中間



第 27 図



第 28 図

的な g 値をとる。これを

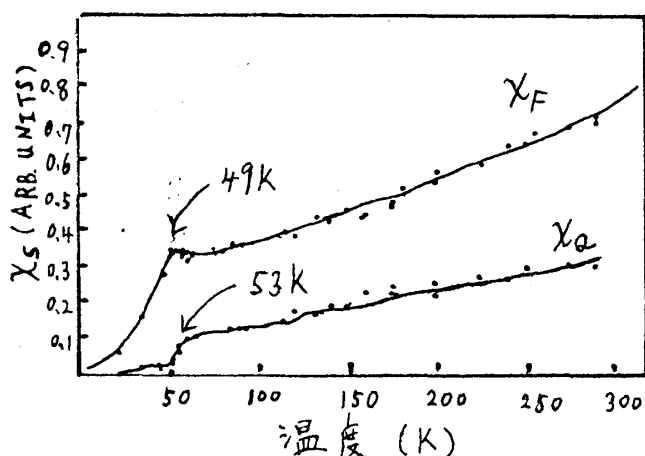
$$g = g_Q \frac{\chi_Q}{\chi_{\text{total}}} + g_F \frac{\chi_F}{\chi_{\text{total}}} \quad (17)$$

と解釈すると (χ_{total} は $\chi_Q + \chi_F$ を表わす), 温度に依存しない値として $\chi_F/\chi_Q = 6/4$ が得られる。これは, 電気伝導度から評価したバンド幅の相違と定性的に一致する。

次に, TTF(D)-TCNQ, TTF-TCNQ(D) (Dは重水素置換を表わす。) における $^1\text{H-NMR}$ TTF-TCNQ(^{13}C) における $^{13}\text{C-NMR}$ のナイト・シフトの実験結果について述べよう。S 原子と核スピンとの接触相互作用エネルギーは,

$$H_{\text{int}} = \frac{8}{3} \pi \frac{\chi_p}{n} |\psi(0)|^2 (\vec{\mu}_I \cdot \vec{H}) \quad \chi_p : \text{電子スピン帯磁率} \quad (18)$$

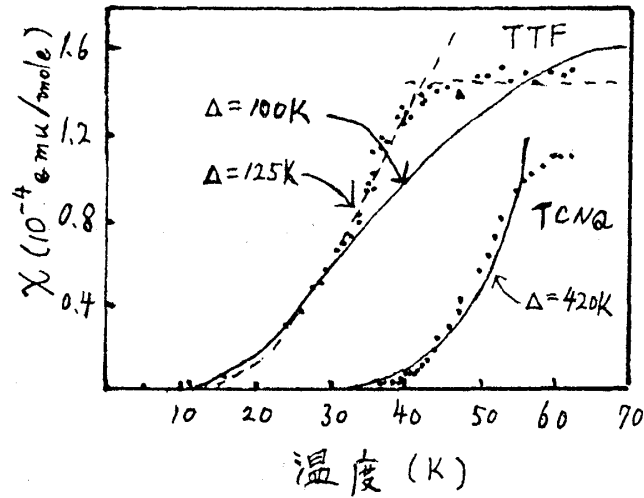
という式で表わされ, TTF-TCNQ それぞれの χ_p を求めることができる。図 29 を見れば,



第 29 図

ギャップが存在していることは明らかであり, ESR の結果とも一致している。 $T > 53\text{K}$ の χ に対しては, 擬ギャップ中の状態密度に関係したものとして, CDW のゆらぎの立場から $\chi_p \propto T$ が導けるので, TCNQ に関しては説明することが可能である。また, $U/4t_{\parallel} > 1$ として, $T > 53\text{K}$ でのふるまいが Bonner-Fisher の一次元ハイゼンベルクチェーンのモデルで記述できるという説もある。

磁氣的ギャップの値として, TTF で $\Delta_F = 125\text{K}$, TCNQ で $\Delta_Q = 420\text{K}$ が得られている。しかし, Δ_F のみを考えたとしても, 直流伝導度の測定による値 $2\Delta = 400\text{K}$ との一致はよくない。その原因として次の三つの可能性が考えられる。



第 30 図

- mobility が次式で表わされるように活性化エネルギー Δ' を持つ。

$$\mu_F = \mu_F^0 \exp\left(-\frac{\Delta'}{k_B T}\right) \quad (19)$$

$$\Delta' = 200 - 125 \text{ (K)}$$

- $U/4t > 1$ として、向きの異なるスピンの二つずつシングレット・スピン状態をつくる構造を考え、 Δ_F はこの状態からの SDW(Spin Density Wave) の活性化エネルギーであって伝導度とは直接関係しない。
- domain 構造を持つため、伝導度の活性化エネルギー Δ が Δ_F からずれる。

3. パイエルズ転移の構造的側面

3-1 X線, 中性子線の方法

CDW は、格子の歪みを伴った電荷密度の波であるから、格子の歪みを観測することにより、電子の様子を知ることができる。

時刻 t に $\vec{r}$ の位置にある散乱体の散乱能を $f(\vec{r}, t)$ とすると、相関関数 $G(\vec{r}, t)$ は、

$$G(\vec{r}, t) = \langle f^*(\vec{r}, t) f(0, 0) \rangle \quad (20)$$

と表わされる。散乱断面積 $S(\vec{K}, \omega)$ は、 $G(\vec{r}, t)$ を用いて次のように記述される。

$$S(\vec{K}, \omega) = \iint G(\vec{r}, t) \exp \{ i(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t) \} d\vec{r} dt \quad (21)$$

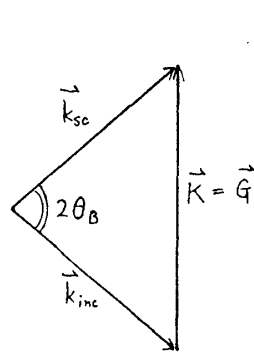
$\vec{K}$: 入射ビームの波数ベクトル変化 (散乱ベクトル)

ω : 入射ビームの振動数変化

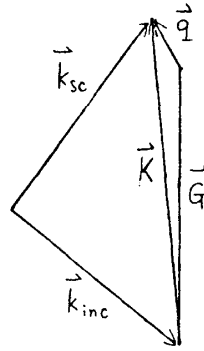
散乱強度 $I(\vec{K}, \omega)$ は $S(\vec{K}, \omega)$ に比例する。ここで入射ビームと散乱ビームは次の条件を満たす。

$$\vec{K}_{sc.} - \vec{K}_{inc.} \equiv \vec{K} \quad (22)$$

$\vec{K}_{sc.}$, $\vec{K}_{inc.}$ は、散乱ビームと入射ビームの波数ベクトルである。 $\vec{K} = \vec{G}$ (逆格子ベクトル) の場合は、いわゆるブラッグ反射が生じ、 $\vec{K} = \vec{G} \pm \vec{q}$ の場合は、波数 $\vec{q}$ の格子歪み (フォノンを



ブラッグ反射



フォノン q による散乱

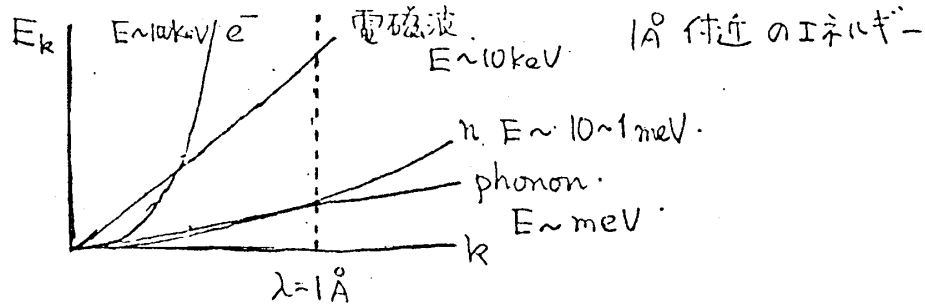
第 31 図

含む) による散乱が生じる。中性子非弾性散乱の場合には、 $S(\vec{K}, \omega)$ の ω が散乱フォノンのエネルギーに対応する。

$$\omega = \omega_q (\text{波数 } q \text{ のフォノンエネルギー}) \quad (23)$$

X線・電子線・中性子線・フォノンのエネルギー比較図を次に掲げる。 $\lambda \sim 1\text{\AA}$ でのそれぞれのエネルギーは、 $E_{\text{phonon}} \sim 10\text{meV}$, $E_n \sim 10\text{meV}$, $E_{\text{x-ray}} \sim 10\text{keV}$, $E_{\text{electron}} \sim 100\text{keV}$ である。従って E_{phonon}/E を考えると、中性子線ではほぼ 1, X線では 10^{-6} のオーダーとなり、X線では、分解能を越えているので格子のダイナミクスを知ることはできない。しかし、

X線, 電子線, 中性子線, 光の比較.



第 32 図

X線散乱強度からフォノンの ω を知ることができる。散乱強度は次のように表わされる。

$$I(\vec{q}) = (\vec{K} \cdot \vec{e}_{qj})^2 \langle u_{qj}^2 \rangle \delta(\vec{K} - \vec{G} \pm \vec{q}) \quad (24)$$

$\vec{q}$: フォノンの波数ベクトル

$\vec{u}_{qj}$: $\vec{q}$, j -分枝フォノンの振幅

$\vec{e}_{qj}$: $\vec{q}$, j -分枝フォノンの偏極ベクトル

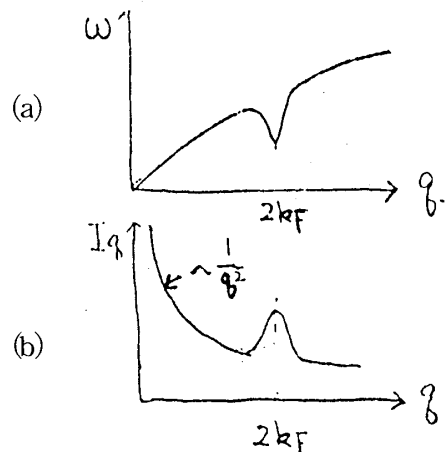
フォノンの $\langle u_{qj}^2 \rangle$ は

$$\langle u_{qj}^2 \rangle \sim \begin{cases} \frac{k_B T}{\omega_{qj}^2} & \hbar \omega_{qj} \ll k_B T \\ \frac{\hbar}{\omega_{qj}} & \hbar \omega_{qj} \gg k_B T \text{ (零点振動)} \end{cases} \quad (25)$$

であるから図示すると次のようになる。よって、中性子線からフォノンの分散関係が得られなくとも、X線散乱強度から $2K_F$ の異常は観測される。

3-2 TTF-TCNQの $T > T_c$ のコーン異常

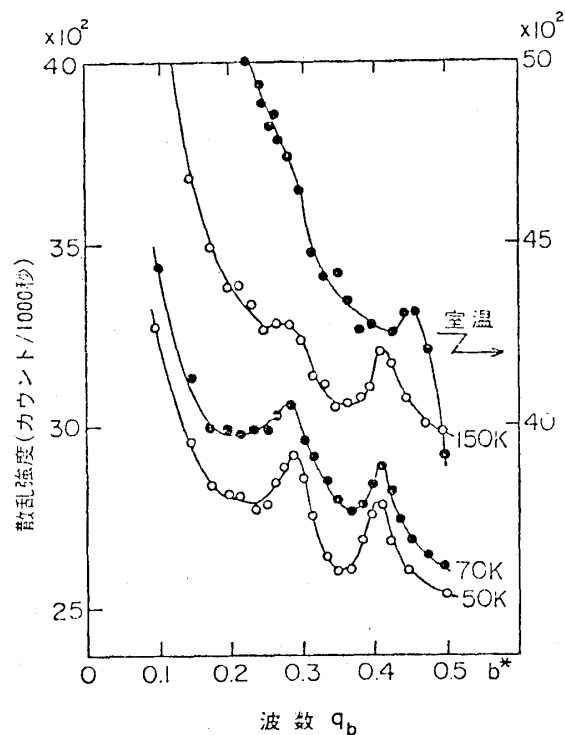
X線散乱から得られた結果は図34に示されている。ここにみられる $0.295b^*$ の異常はPeierls転移を特徴づけている $2K_F$ によるものである。これより、 $\rho = 0.59$ (electron/molecule) となり、 $0.41b^*$ は $4K_F$ に対応する($0.41b^*$ と



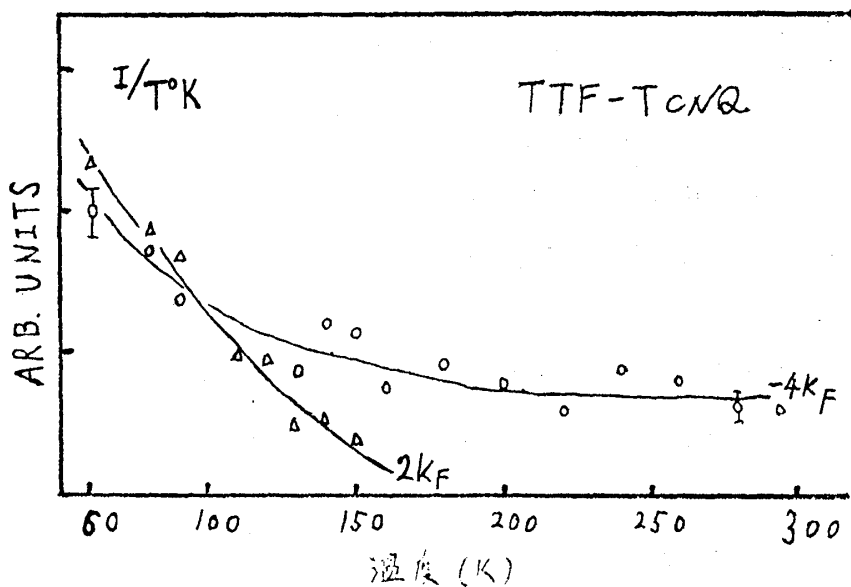
第 33 図

0.59b* は等価である)。二つの異常は、それぞれ図 35 のような強度の温度依存性を示す。 $4K_F$ の起源としては、単純には $2K_F$ の second harmonics と考えられるが、温度依存性の説明が困難である。従って $2K_F$ とは別の起源を考える必要がありそうである。観測するゾーンを変えてデータを比較することにより横波でも電子と格子の相互作用が起こることがわかる。これは、TTF-TCNQ の分子面が chain に対して傾いているため、横波により分子間の距離が変化して波動関数の重なりが変化するためであると考えられる。

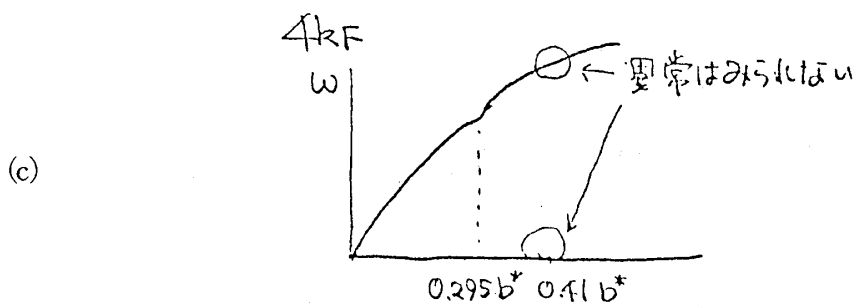
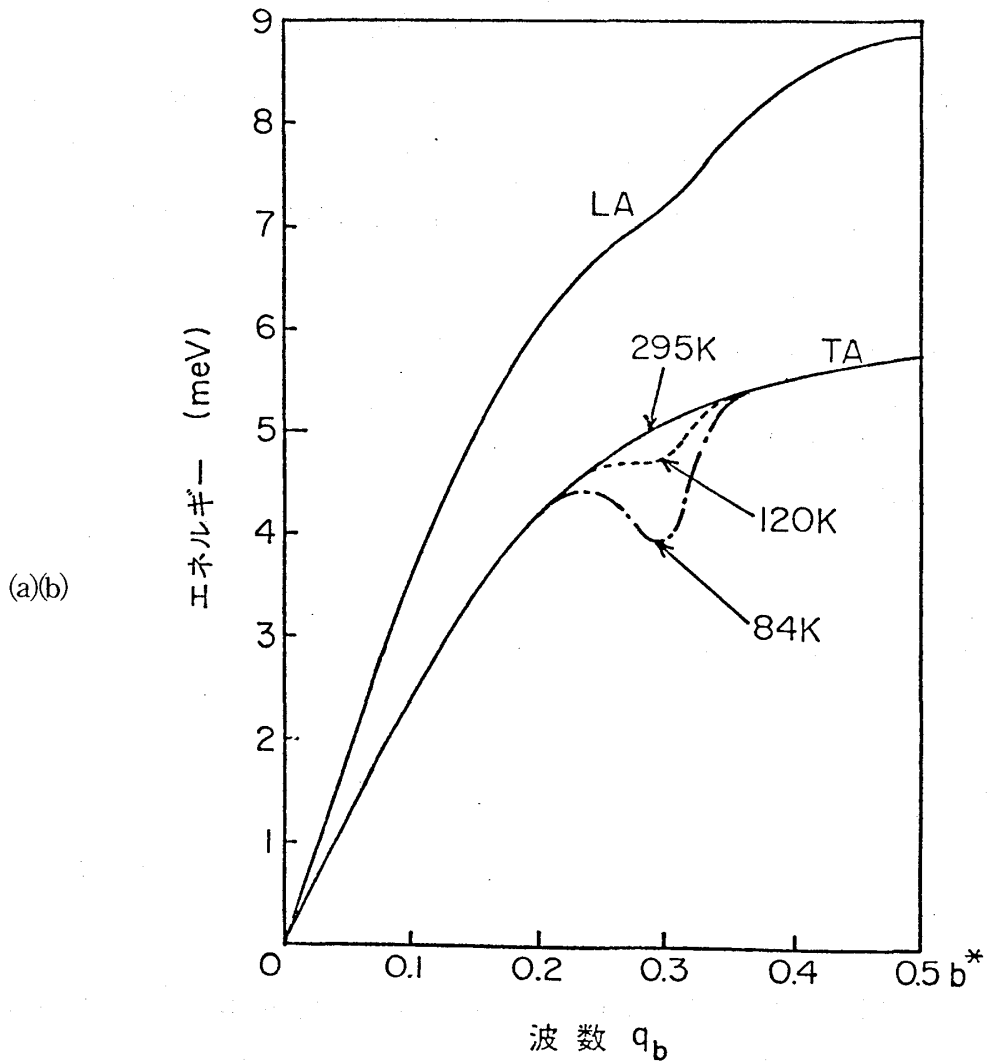
次に中性子散乱により観測される Kohn 異常について述べる。確かに、横波音響フォノンにソフト化が生じている。特筆すべきことは、X 線散乱で観測された $4K_F$ 異常が少くともソフト



第 34 図



第 35 図



第 36 図

フォノンとしては全くみられないことである。また $T \lesssim 80\text{K}$ では $2K_F$ 異常も(25)式の温度因子のために強度が低下し観測不可能であった。

金属相での $2K_F$, $4K_F$ 異常 ($q_b = 2K_F$, $4K_F$, q_a , q_c : 任意) は diffuse sheets をなして

いる。第(21)式の $S(\vec{K}, \omega)$ が q_a, q_b に依存しないことは、相関関数 $G(\vec{r}, t)$ が a, b 方向には δ 関数的であることを意味し、格子歪みと CDW が 1 次元的であることを示唆する。chain 間には、CDW の位相相関がなく、chain 内の相関距離も、異常の幅が広いことからあまり長いものではないことがわかる。勿論、転移点に近づくにつれて相関距離は長くなる。

3-3 $T < T_p$, 凍結した CDW

中性子回折による結果を記すと、 $49\text{K} \leq T < 53\text{K}$ では、

$$\begin{cases} Q_b = 2K_F = 0.295b^* \\ Q_a = 0.5a^* \\ Q_c = 0c^* \end{cases}$$

の static な格子歪みが生じる。これは実空間でいえば

$$\begin{cases} b' = \frac{1}{0.295}b \\ a' = \frac{1}{0.5}a = 2a \\ c' = c \end{cases}$$

の超格子をもつ、長周期構造をとることを示している。ここで $4K_F$ は発見されていない。

次に、 $38\text{K} \leq T < 49\text{K}$ の領域では、

$$\begin{cases} Q_b = 2K_F \\ Q_a = Q_a(T) \\ Q_c = 0c^* \end{cases} \quad \begin{cases} Q_b = 4K_F \\ Q_a = 2Q_a(T) \\ Q_c = 0c^* \end{cases}$$

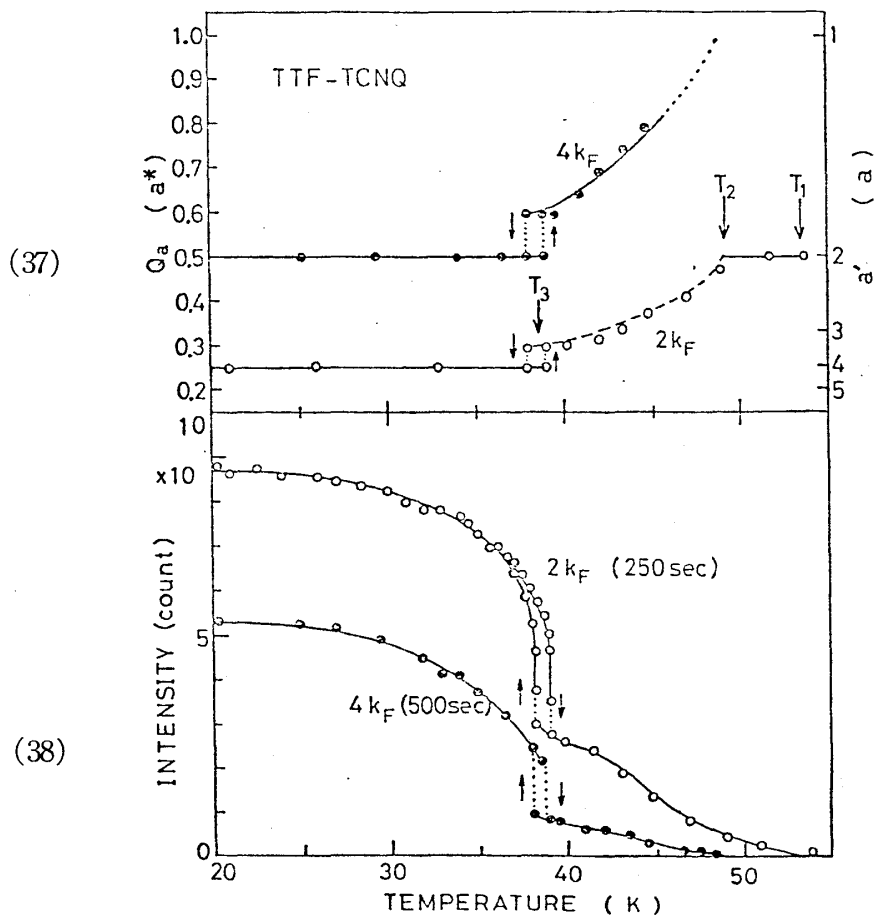
というように $2K_F, 4K_F$ 両者の衛星反射が出現する。

更に $T < 38\text{K}$ では

$$\begin{cases} Q_b = 2K_F \\ Q_a = 0.25a^* \\ Q_c = 0c^* \end{cases} \quad \begin{cases} Q_b = 4K_F \\ Q_a = 0a^* \text{ 及び } 0.5a^* \\ Q_c = 0c^* \end{cases}$$

となる。 Q_a の温度依存性を図示すると図 37 のようになり、各スポットの強度の温度依存性は図 38 に示されている。

Q_a の温度依存性は、次のように説明される。 $T = 53\text{K}$ で TCNQ の CDW が凍結し、 $T =$



第 37, 38 図

49 K で TTF の CDW が凍結 (出現) することが NMR の測定から示唆される。49 K $\leq T \leq$ 53 K では, TCNQ 上にのみ CDW が存在するため, 隣接する CDW 間 Coulomb 相互作用が働き, $a' = 2a$, $c' = c$ の構造が安定となる。 $T < 49$ K では, TTF と TCNQ の CDW が存在し, 両者の相互作用と TCNQ の CDW どうしの相互作用が競合するために, 上記のような温度変化を示す。

4. $2K_F$, $4K_F$ の異常

$2K_F$ 異常は 150 K 以下で現れるのに, $4K_F$ は室温ですでに存在している。従って, $4K_F$ を $2K_F$ の高調波と考えるには無理がある。 $4K_F$ の起因は, キャリヤー間のクーロン相互作用であるというのが現在の一般的理解である。ただし共存領域においては, $4K_F$ に $2K_F$ の高調波成分が含まれている可能性を否定することはできない。

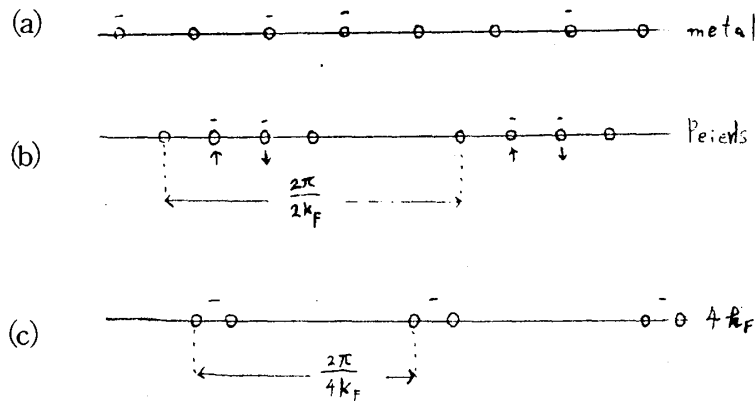
4-1 $4K_F$ CDWのモデル

1-1節で述べたように,

U : 同一 site Coulomb 相互作用

V_{ij} : site 間 Coulomb 相互作用

とする。ここで, $\rho = 0.5$ electron/site である $2K_F$ CDW を考える。金属状態では, 例えば



第 39 図

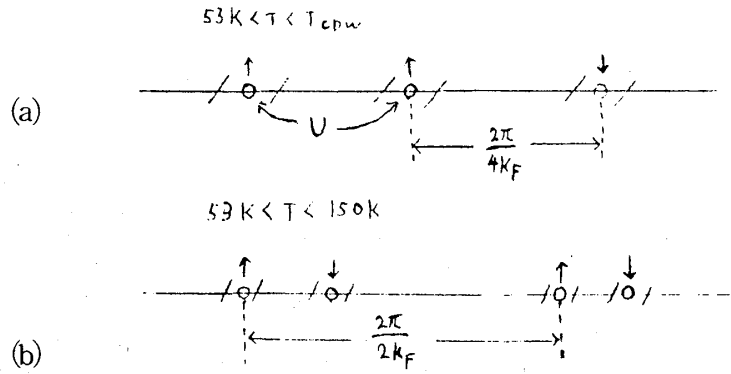
図 39(a) のような配置をとっているとする。Peierls 状態は図 39(b) で表わされているが, これ以外に図 39(c) のような配置も考えられる。この場合 $2\pi/4K_F$ の周期性をもつ。つまり, Peierls 状態では U が小さいため, 一つの site に二個の電子を入れることが可能であるが, U が大きいものでは, スピンの自由度をなくし, 一つの site に一個の電子しか入れないために, $4K_F$ の周期が出現するのである。以下に二つのモデルを用いて説明する。

① SDWモデル (J. B. Torrance, H. Sumi)

このモデルでは $U > 4t_{||}$ を仮定している。高温域では金属であり, $2K_F$, $4K_F$ どちらの異常も発生してはいない。 $53K < T < T_{CDW}$ においてゆらぎの $4K_F$ CDW が現われる (図 40(a))。 $U > 4t_{||}$ であるため本来ギャップを作り半導体になるはずであるが, ゆらぎのために金属性は残っている。 $53K < T < 150K$ ではゆらぎの $2K_F$ SDWが生じている (図 40(b))。この場合, 格子が波数 $2K_F$ で歪んでシングレットスピン状態を作った方が全エネルギーが下がるならば, 格子に $2K_F$ 歪みが現れる。(スピンパイエルズ転移) $53K$ では, $2K_F$, $4K_F$ 双方の CDW が凍結し, 伝導度, 帯磁率ともにゼロにむかうと考えられる。

具体例を三つほどあげておく。

アルカリ-TCNQ では, $\rho = 1$ であることが知られている。これより $2K_F = 0.5b^*$ (b'



第 40 図

$= 2b)$, $4K_F = b^*$ ($b' = b$) である。この物質は室温で半導体で 2 倍周期を持っている。室温以上では、 b から $2b$ への転移 (spin-Peierls 転移) が起こっている。

TEA-(TCNQ)₂ では $\rho = 1/2$ であり, $2K_F = 0.25b^*$ ($b' = 4b$), $4K_F = 0.5b^*$ ($b' = 2b$) となる。室温以下では $b' = 4b$ で, これは TTF-TCNQ の $T < 150\text{ K}$ の状態に対応している。(TEA: Triethylammonium)

Diethyltricarboxyanide-(TCNQ)₂ でも, $\rho = 1/2$ であるが, $b' = 2b$ で $4K_F$ のみが存在している。スピンはシングレットになっていないから温度が下がるに従って磁化率は増大 (Curie-Weiss) している。更に温度を下げれば, いずれスピンパイエルズ転移が起きて $2K_F$ が発生し, 磁化率も零に近づくことが予想される。

② Wigner Crystal モデル (J. Kondo, K. Yamaji; Hubbard)

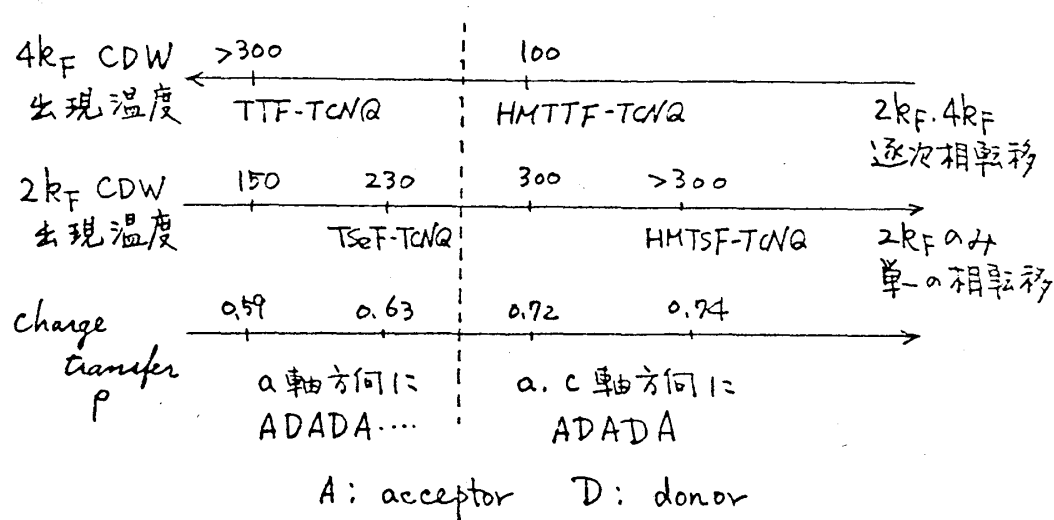
U を無限大とし, V_{ij} によって説明する。 N 個の site に ρN 個の電荷を配置したときのクーロンエネルギーを E とし, $\exp(-E/k_B T)$ という確率でその配置が実現すると考える。最低エネルギー状態は, 各電荷が等間隔に並ぶ場合であることは明白であり, この配置は波数 $4K_F$ をもつ。格子も電荷にひきずられて $4K_F$ 歪みを作る。 $V_{ij} \gg 4t_{\parallel}$ であるなら, 電荷の運動は遅いはずである。格子振動の周期よりも遅いならば, フォノンはソフト化を起こさず, フォノン座標がシフトするだけである。(quasi-static な格子歪み) 従って, このモデルによって, 中性子散乱で $4K_F$ ソフトフォノンが観測されなかったことを説明することができる。

$4K_F$ CDW と $2K_F$ CDW の起因を次のように考えることができる。 $4K_F$ は TTF chain 上にあり, $4t_{\parallel} < V_{ij}$, U であって, Wigner Crystal を作っている。 $2K_F$ は TCNQ chain 上にあり, $4t_{\parallel} > V_{ij}$, U であって, Peierls 機構により生ずる。

4-2 他の物質での $4K_F$ CDW

① S を Se で置換した物質

TTF の S を Se で置き換えた物質と TTF-TCNQ の比較を図 41 に示す。若干の考察を加



第 41 図

えると、 $4t_{TTF}$ と $4t_{TSeF}$ では $4t_{TTF}$ の方が小さく、 $4t_{TTF}$ は $4t_{TCNQ}$ よりも小さいことが考えられる。HMTTF と HMTSF にも同じことが成り立つ。表 1 を見ればカルコゲンの半径が増加しても、面間距離はあまり変化しないことに気づくであろう。これから、Se の方が軌道の

表 1

	TTF-TCNQ	TSeF-TCNQ	HMTTF-TCNQ	HMTSF-TCNQ
フルバレンの面間距離	3.48Å	3.52Å	3.55Å	3.61Å
カルコゲン VdW 半径	1.85Å	2.00Å	1.85Å	2.00Å

重なりが大きくバンド幅も広いことが予測され、先の結果にも一致する。参考としてバンド計算の結果をあげておく。

しかし、まだ次の三点が疑問点として残されている。

- 。バンド幅の差はわずかであるが、TTF では $4K_F$ が出現し、TSeF には出現しない。

- 。バンド幅, Coulomb 力が異なるにもかかわらず, χ_{TCNQ} と χ_{TTF} がよく似た挙動を示す。
(図 29 参照)
- 。 a 軸方向の周期が, 49K の $a' = 2a$ から 38K の $a' = 4a$ へと連続的に変化することは, 3-3 節に述べたように TCNQ chain 間と, TTF, TCNQ 両 chain 間の相互作用の競合で説明できるが, そうすると, $2K_F$ も TCNQ, TTF の両方に生じるはずである。
TTF の上で, $4K_F (4t_{\parallel} < U, V_{ij})$ と $2K_F (4t_{\parallel} > U, V_{ij})$ とが共存することがあるだろうか。

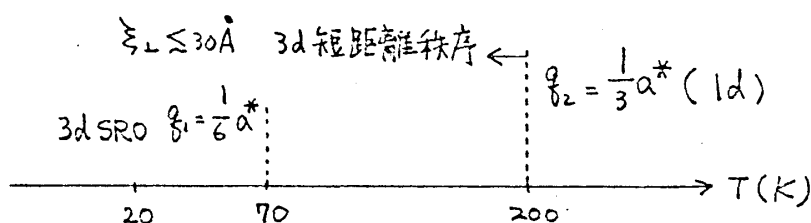
表 2

<参考> バンド計算

TTF-TCNQ	TTF $4t$	0.2 ~ 0.4 eV
	TCNQ	~ 0.5 eV
TSeF-TCNQ	TSeF	~ 0.6 eV
	TCNQ	~ 0.5 eV

② NMP-TCNQ の CDW (NMP: N-methylphenazinium)

NMP-TCNQ は, a 軸が一次元軸であり, CDW は図 42 のような短距離秩序をもつ。一



第 42 図

見, $q_1 = 2K_F$, $q_2 = 4K_F$ のようであるが, 断定はできない。以下に他の考え方を述べる。

NMP は NMP^{+1} の形でバンドが満たされるから, 今, $\text{NMP}^{+\rho} - \text{TCNQ}^{-\rho}$ とすると, これは $\text{NMP}^{+1-(1-\rho)} - \text{TCNQ}^{-\rho}$ と表わされ, $2K_F$ は次のように表わされる。

$$2K_F(\text{TCNQ}) = \frac{\rho}{2} a^*$$

(26)

$$2K_F(\text{NMP}) = \frac{1-\rho}{2} a^*$$

$\rho = 1/3$ とすると

$$2K_F(\text{TCNQ}) = 1/6 a^*, \quad 2K_F(\text{NMP}) = 1/3 a^*$$

$\rho = 2/3$ とすると

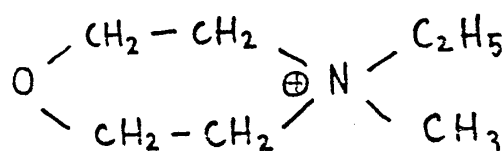
$$2K_F(\text{TCNQ}) = 1/3 a^*, \quad 2K_F(\text{NMP}) = 1/6 a^*$$

であるが、熱電能の実験より $\rho = 2/3$ と考えられる。よって、 q_1, q_2 ともに $2K_F$ である可能性がある。実際、NMP 鎖を部分的に Phenazinium で置換すると $1/6 a^*$ の CDW が消滅する。従って、上記の $\rho = 2/3$ の解釈が正しく、 $4K_F$ は存在しないと考えられる。

③ MEM-(TCNQ)₂ の $2K_F, 4K_F$ 転移

MEMは、N-methyl-N-ethyl morpholirium の略で、図 43 に図示されている。MEM-TCNQ

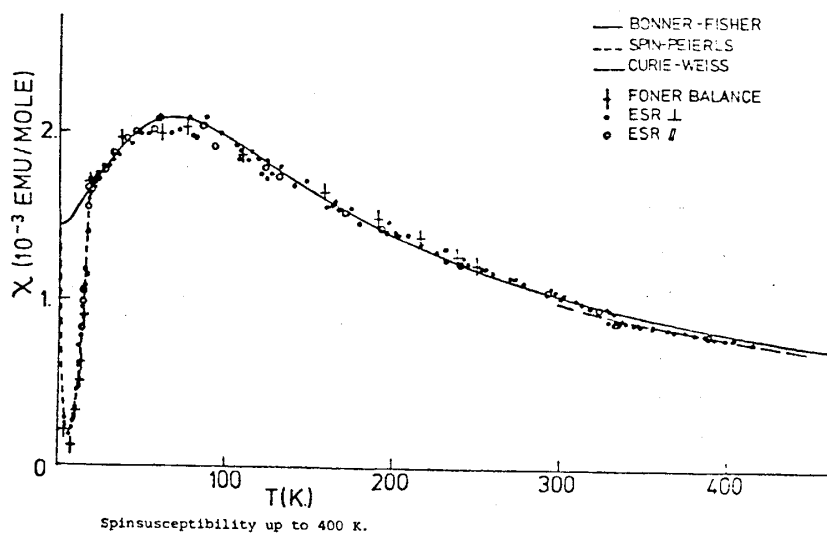
N-methyl-N-ethyl morpholirium



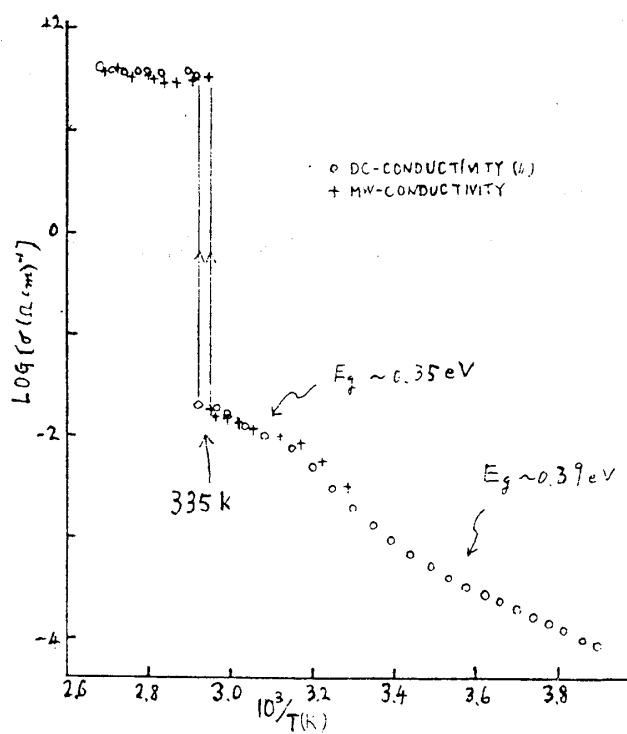
第 43 図

は、三斜晶系で c 軸が一次元となり、 c 軸方向に MEM と TCNQ が別々に積み重なっている。

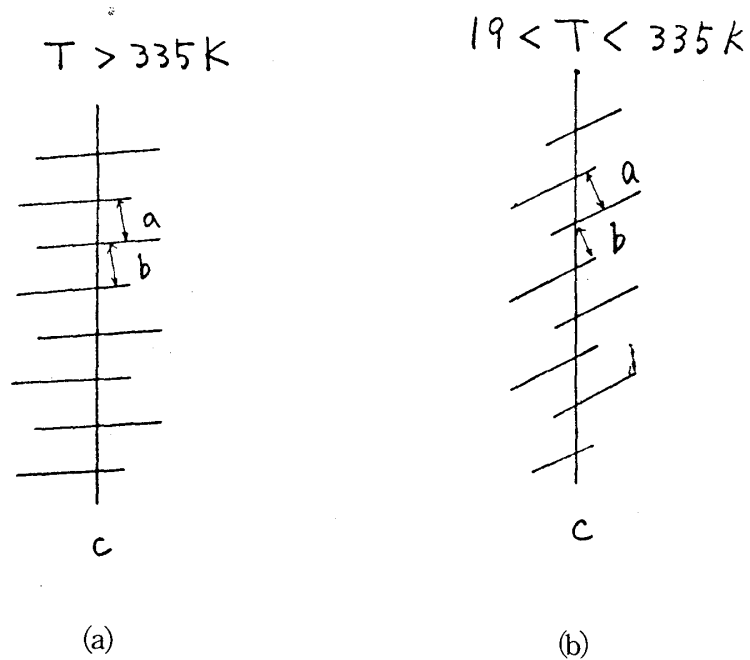
スピン磁化率 (図 44), 直流伝導度 (図 45) から次のような機構が考えられる。 $T > 335$ K では、 $a \sim b$ で格子歪みはなく、従って $2K_F, 4K_F$ も存在しない (図 46(a))。 $19\text{K} < T < 335\text{K}$ になると、 $a \sim b$ は同じであるが、分子面の傾きが大きくなり、波動関数の重なりには差が生じるため、格子が歪み $4K_F$ CDW が存在する (図 46(b))。これは $\rho = 0.5$ のときの Torrance, Sumi のモデルと一致する。 $T < 19\text{K}$ では、 $2K_F$ のスピンパイエルス転移が起きていると考えられ、実際に、 $2K_F$ の格子歪みが観測されている。



第 44 図



第 45 図



第 46 図

5. CDWのダイナミクス

CDWの凍結のメカニズムとしては、

- 不純物
- 整合性エネルギー
- Chain 間相互作用 (Coulomb 相互作用等)

の三つがあげられる (1 - 4 節参照)。一方, CDW の励起のメカニズムとしては、

- phason の励起
- phase soliton

の二つがある。 phason は、

$$\rho = \rho_0 \cos(Qx + \phi)$$

なる CDWにおいて

$$\phi = \phi_0 + vt \tag{27}$$

で表わされる。

5-1 $T \ll T_c$ の CDW

まず, phason について述べる。 ω_F はピン止めによるギャップで, TTF-TCNQ では約

2 cm^{-1} である。phason は CDW の位相 ϕ の運動として表わされる (27式)。高周波誘電率には、ピン止めされた CDW の寄与つまり phason の励起が現われる。測定結果をあげると、X band ($\sim 11\text{GHz}$), J band ($\sim 14\text{GHz}$) において、 $\epsilon_1^a \sim 4$, $\epsilon_1^b \sim 10^3$ が $T = 4.2\text{K}$ での値である。しかし、直流伝導度への影響はまだよくわかっていない。

次に phase soliton について考察する。ピン止めされた CDW では、 ϕ は一定で ϕ_0 であり、 $\phi_0 \equiv 0$ としてよい。今、 ϕ に空間的变化を持たせて $\phi(x)$ とする。

$$\phi(x) = \nabla \phi x + \dots \quad (28)$$

$$2K_F' = Q + \nabla \phi = \frac{\rho + \delta\rho}{2} b^* \quad (29)$$

$$\text{従って } \delta\rho = \frac{\nabla \phi}{Q} \quad (30)$$

ϕ の空間変化により、振幅は変化せずに平均値が変化して、あたかも電荷が集中しているかのように見える箇所ができる。 $+\delta\rho$ を ϕ -particle と呼ぶのに対し、 $-\delta\rho$ を anti ϕ -particle と呼び、電荷の保存から

$$N_\phi = N_{\text{anti}\phi} \quad (31)$$

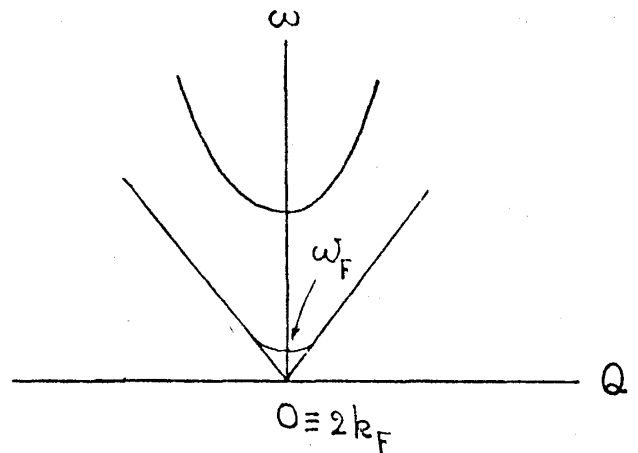
が成り立たねばならない。

高電場などによって ϕ -particle を作ることができる。

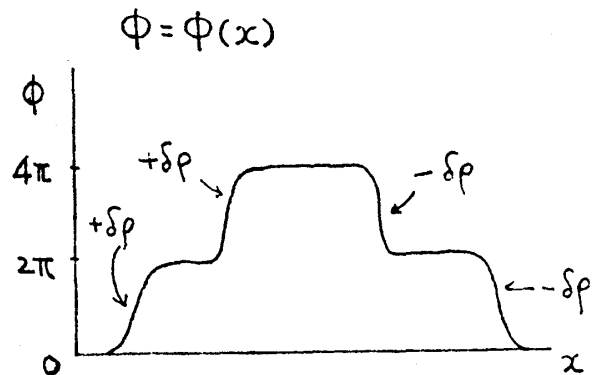
$$\sigma = \mu_\phi e^* N_\phi \exp\left(-\frac{M_\phi c_0^2}{k_B T}\right) \quad (32)$$

μ_ϕ : mobility $\sim 10\text{ cm}^2/\mu\text{sec}$

M_ϕ : 質量

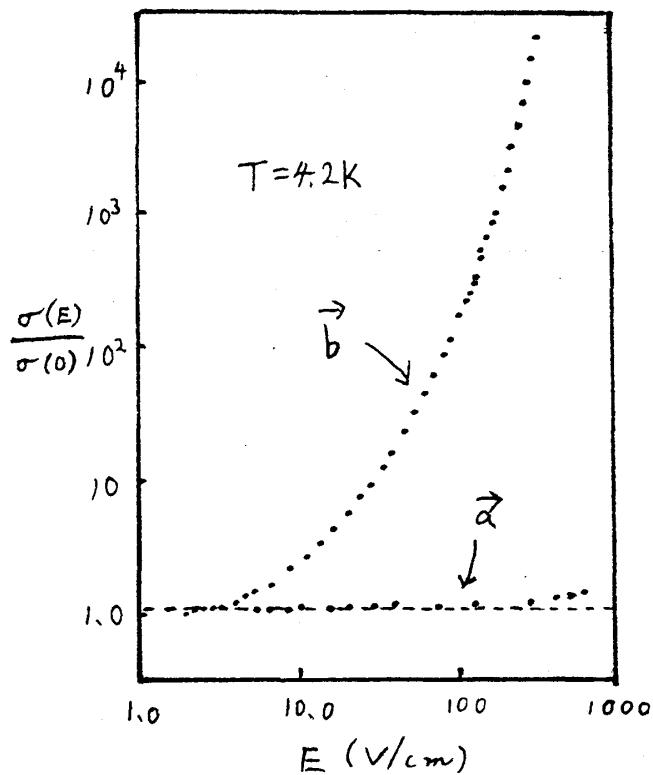


第 47 図

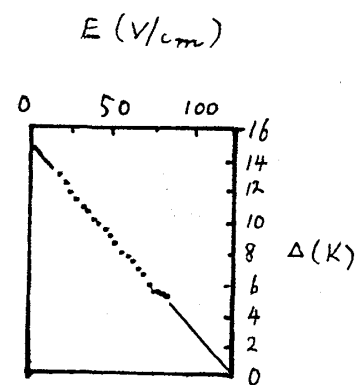


第 48 図

TTF-TCNQ の低温側の $\Delta \sim 14\text{K}$ は, Phase soliton の励起エネルギーではないかと考えられている。つまり, $M_\phi c_0^2 = 14\text{K}$ とするのである。高電圧をかけることによって現われる非線型伝導も, Phase soliton に起因するものとする見方がある。 $E = 125 \sim 150\text{V/cm}$ で活性化



第 49 図

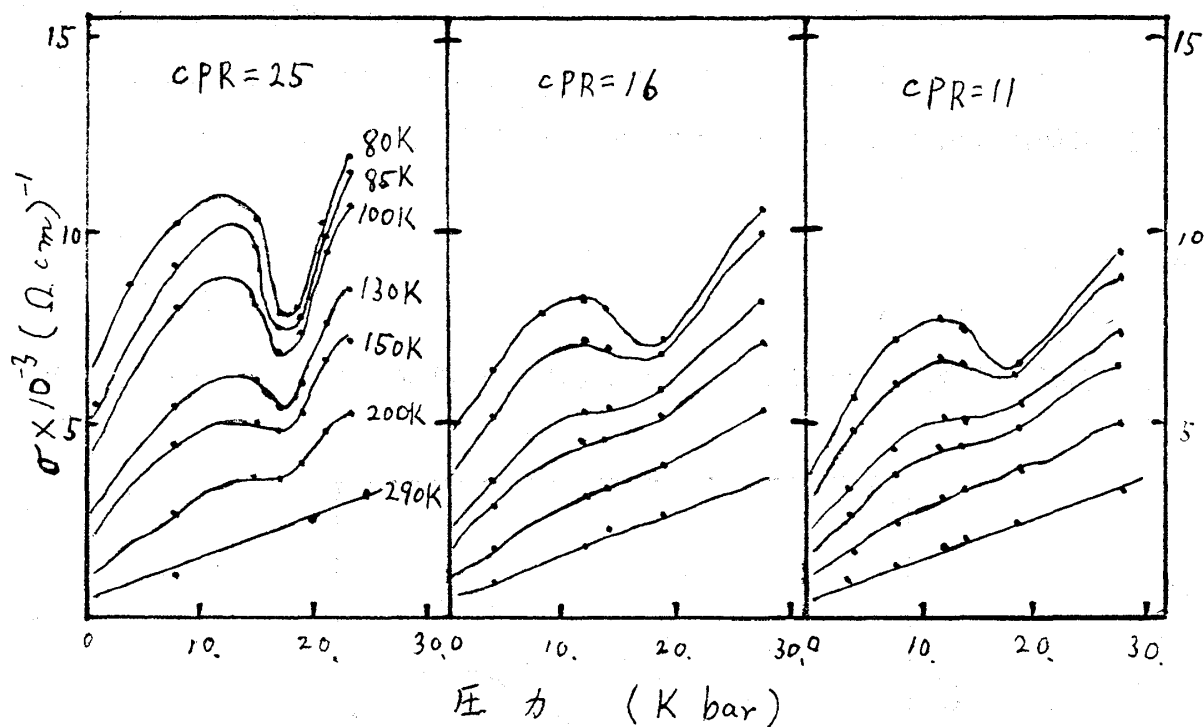


第 50 図

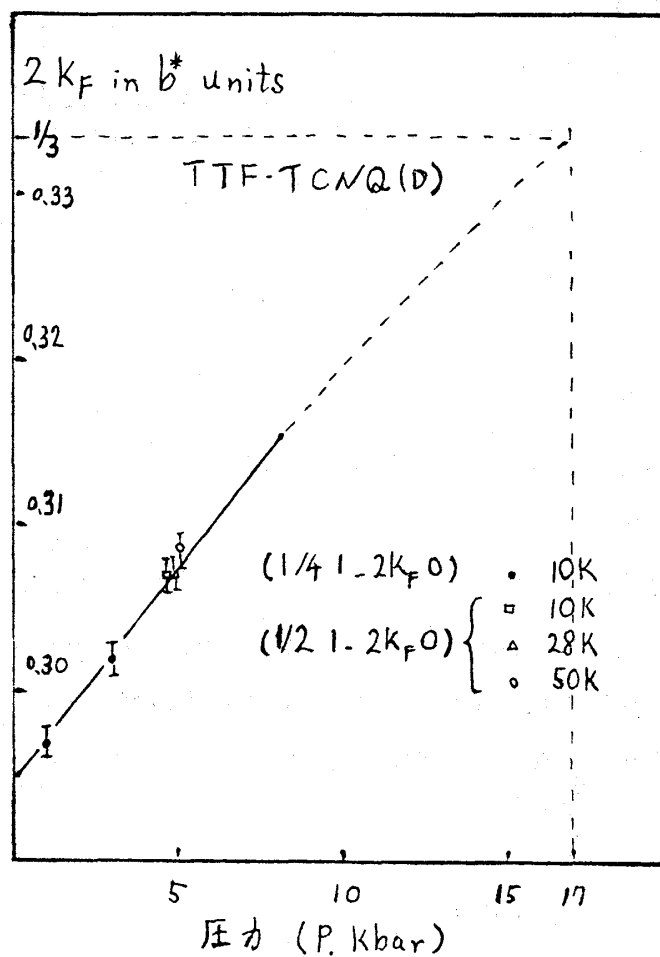
エネルギーは零となり, $E = 10^3\text{V/cm}$ で CDW は完全に depin される。

5-2 $T \gg T_c$ の CDW

金属相において, ゆらぎの CDW が電気伝導に寄与するかどうかは問題である。図 51 に示すように静水圧下において, 伝導度が 19 kbar 付近で著しく減少することが発見された。この現象は約 200K 以下で顕著になり, $2K_F$ CDW の出現する温度域 ($< 150\text{K}$) とよく一致している。 $P \simeq 19\text{ kbar}$ において, $2K_F = 1/3 b^*$ になると予想され, 伝導度の低下は整合性によるピン止めとして説明がつけられる。この解釈が正しいとしたら, CDW が伝導に寄与すること, 整合性によるピン止めが実際に存在することの二点が証明されたことになる。 $2K_F$ 値が実際に圧力とともに変化し, 17 kbar 付近で $1/3 b^*$ になるはずであることが, 圧力下での中性子実験によって図 52 のようにみごとに実証された。



第 51 図



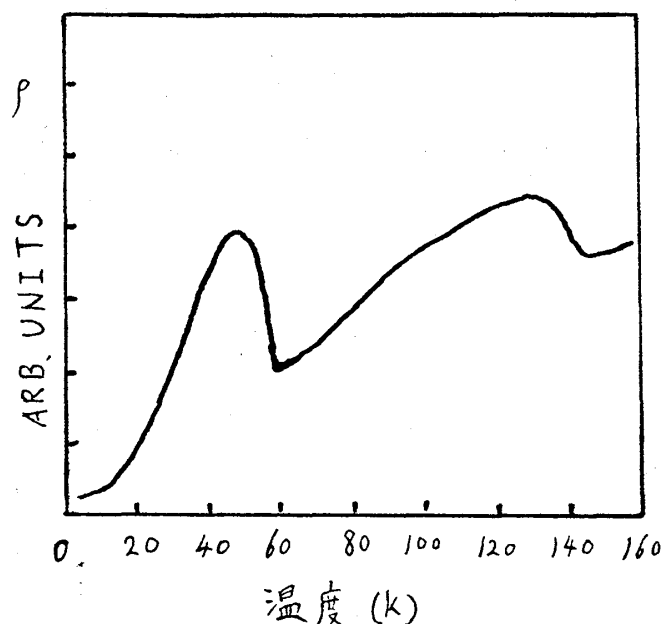
第 52 図

$3\text{ kbar} < P < 4.6\text{ kbar}$ での a 軸方向の周期性も調べられており、 a' が $4a$ から $2a$ へと変化している。これは、 TSeF-TCNQ の $2a$ 状態と同じであると考えられる。つまり、 TSeF と TCNQ に同時に $2K_F$ が生じて $2a$ の周期を持つのであろう。

6. 他の一次元物質

① MX_3 ($M = \text{Ta}, \text{Nb}$; $X = \text{S}, \text{Se}$)

NbSe_3 の非線形伝導の図をあげておく。 $E \lesssim 10\text{ V/cm}$ で抵抗のピークは消滅する。これは、



第 53 図

E により CDW の状態が変化するためと考えられている。ただし、 X線実験 で観測した CDW 状態には電場の影響が全く現れないことを指摘しておく。

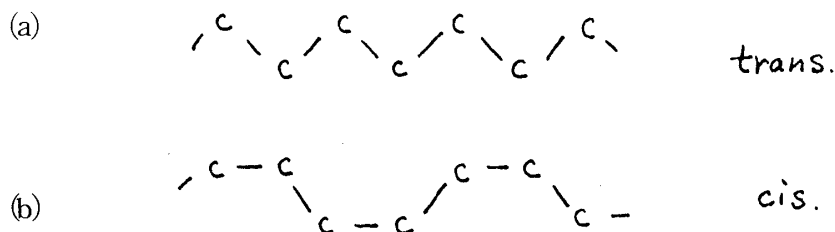
② $(\text{CH})_X$, $X \leq 100$

trans 形, cis 形の 2 形があり (図 54(a)(b)), C-C 間距離は $1.35\text{ \AA}$, chain 間距離は約 $3.7\text{ \AA}$ で、太さ $200\text{ \AA}$ 程度の単結晶が得られる。真性半導体 ($E_g \sim 0.5\text{ eV}$) で、 Peierls 転移を起こしたかのような電子配置を持っている。5mole% 以上のアクセプターまたはドナーをドーピングすることによって、実用半導体として用いられる。アクセプターとしては、ハロゲン, AsF_5 等があり、

$$[\text{CH}(\text{AsF}_5)_{0.1}]_X, \sigma \geq 10^2 \Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$$

$$[\text{CH}(\text{Br})_{0.1}]_x, \sigma \geq 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

ドナーとしては, Na 等があげられる。



第 54 図

③ (TMTSF)₂PF₆ (追加)

1980 年に入って, 上記の物質が 12kbar の静水圧下で $T_c = 0.9\text{K}$ の超伝導転移をすることがフランスで発見された。(D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault and K. Bechgaard; J. Physique Lettres, 1980 年 2 月 15 日号) PF₆ のかわりに, AsF₆, SbF₆, BF₄, NO₃ を入れた一連の物質についても常圧下での基礎的性質が調べられている。(K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, M. Mortensen, H. J. Pedersen and N. Thorup; Solid State Communications, to be published.)

付記) この講義録は, 昭和 54 年 6 月 25 日から 27 日までの三日間にわたって京都大学理学部化学教室においてなされた, 大学院生向けの特別講義に基づいたものである。講義は, 図を多く用いたものであったため, 本文中にも多数の図が挿入されているが, 多くは鹿児島先生に御借りした。また, 先生には原稿の段階で本稿の御一読補筆修正を御願ひした。

記録 京大・理・化 奥 村 元
兼 岩 進 治
田 中 昌 子