

# 有機導体の研究をふりかえって

物質理学(物理系)物性理論研究室

鈴木順三

# 低次元導体の物理

## 目次

1. 大学院時代(1970-1974)
  2. Tomonaga-Luttinger模型
  3. 擬1次元有機導体
  4. 擬2次元有機導体
- おわりに

# 謝辞

先生

長岡洋介(1969)

中嶋貞雄(1970-1974)

福山秀敏(1975-)

## 外国

A.D.S. Nagi, Warerloo, Canada,

D. Jerome, Univ. Paris Sud,

H.J. Schulz, Univ. Paris Sud,

T. Giamarchi, Univ. Paris Sud,

C. Bourbonnais, Univ. Sherbrooke,

G. Gruner, UCLA,

E. Orignac, Ecole normale Superiuer,

V. Robert, Ecole normale Superier,

G. Montambaux, Univ. Paris Sud,

F. Piechon, Univ. Paris Sud,

共同研究者、学生

土射津昌久、小林晃人

小川卓広、種村紀子、板倉利文、冨尾祐、杉浦宗男、  
片山新也、野々山嘉人、大森有希子、西根達郎

修士課程 **12名**

S研のメンバー

鹿児島誠一(東大名誉教授)

岡部豊(首都大)、長谷川泰正(兵庫**県立**大)、佐宗哲郎(埼玉大)

# 1. 大学院時代(1970-1974)

## 有機導体との出会い

Solid State Communications, Vol. 88, Nos. 11/12, pp. 989-995, 1993.  
Printed in Great Britain.

**SUPERCONDUCTING FLUCTUATIONS AND THE PEIERLS INSTABILITY  
IN AN ORGANIC SOLID\***

**L.B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito and A.J. Heeger**

**Department of Physics and Laboratory for Research on the Structure of Matter,  
University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania 19174, U.S.A.**

*(Received 20 February 1973 by E. Burstein)*

Solid State Communications, Vol. 13, pp. 357-359, 1973.

**SUPERCONDUCTING FLUCTUATIONS IN ONE-DIMENSIONAL ORGANIC SOLIDS\***

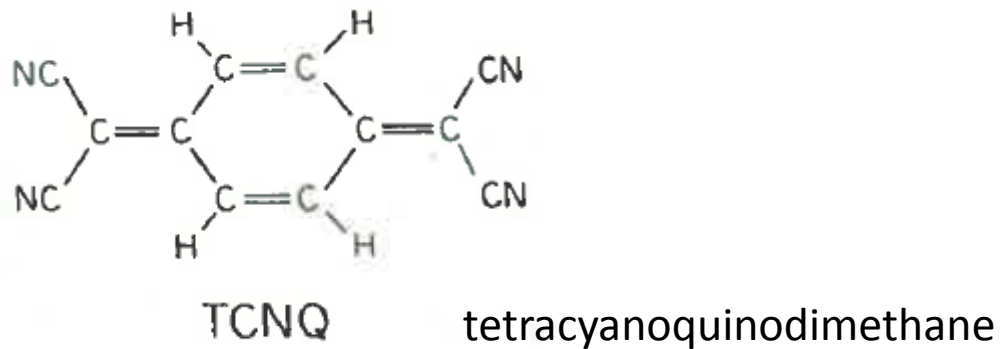
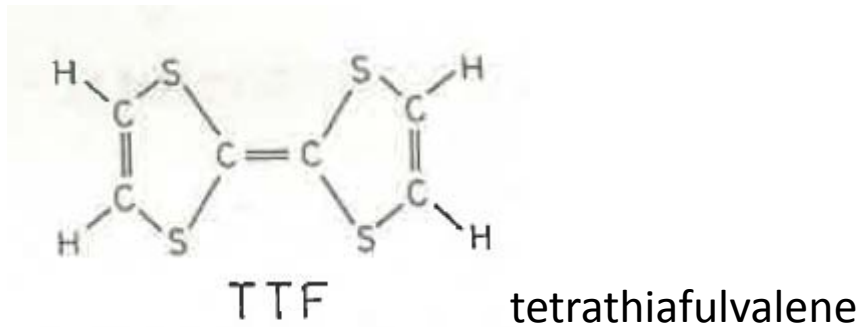
**John Bardeen**

**Department of Physics and Materials Research Laboratory, University of Illinois, Urbana, Illinois 61801, U.S.A.**

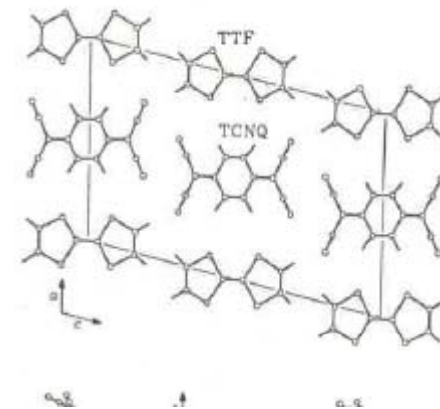
*(Received 26 March 1973 by E. Burstein)*

# TTF-TCNQ塩におけるPeierls 転移温度直上での電気伝導度の急な増加

Heeger et. al. (1973)



TTF-TCNQの鎖に垂直な面

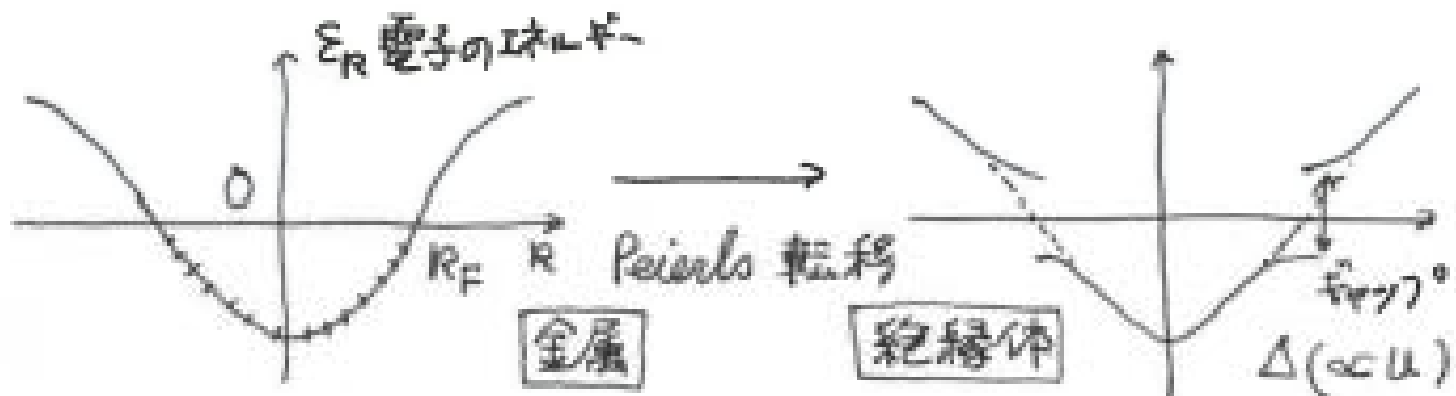


# 1次元電子-格子系 (Frohlich ハミルトニアン)

格子点

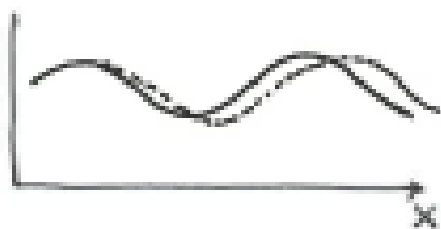


$u$ : 格子変位



## 電荷密度波 (CDW)

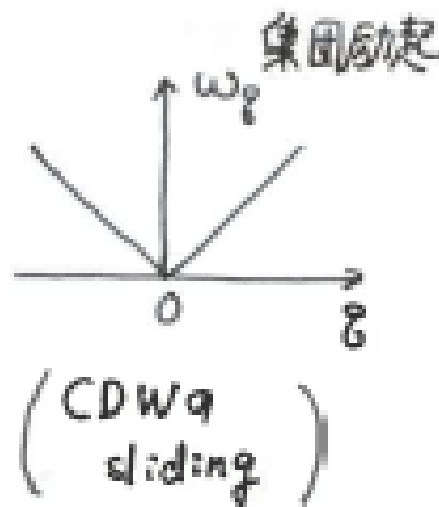
$$\rho \propto \Delta \cos(2R_F x + \theta)$$



位相場  $\theta(x)$

$$\theta(x) = \sum \theta_g e^{i g x}$$

( $\theta, \gamma \gg$ )





学位論文

Peierls 転移における揺動効果

1975年

鈴木 順三

指導教授 中嶋貞雄（東大物性研究所）

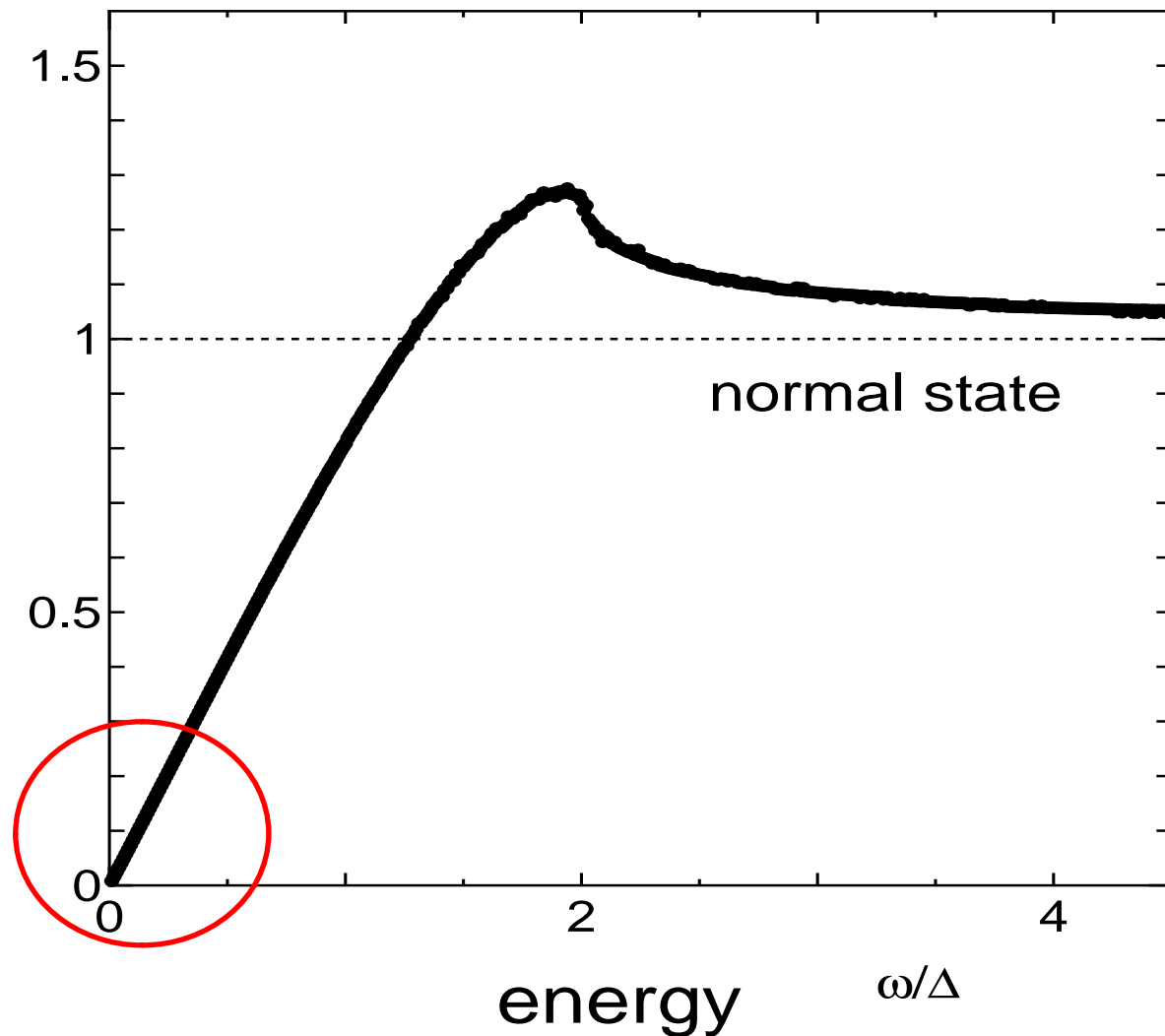
副論文

Y. Suzumura and Y. Kurihara,  
Prog. Theor. Phys. 53 No.5 (1975) 1233-1242.

"Self-Consistent Theory of Peierls Transition in One-Dimensional Electron-Phonon Systems"

1次元電子一格子系におけるPeierls状態(電荷密度波)  
Frohlich模型: RRPAによる1電子状態密度(1974)

## Density of states



揺らぎによる  
フェルミ面付近の  
擬ギャップ

## 有機導体

- フェルミ付近の電子状態
- 電荷密度波、電子密度の空間変化
- 低次元揺らぎ、電子間相互作用

## 2. Tomonaga-Luttinger 模型

# Tomonaga-Luttinger 模型

Progress of Theoretical Physics Vol. 5, No. 4, July~August, 1950

## Remarks on Bloch's Method of Sound Waves applied to Many-Fermion Problems

Sin-itiro TOMONAGA

J. Math. Phys. 4, 1154 (1963)

**An Exactly Soluble Model of a Many-Fermion System**

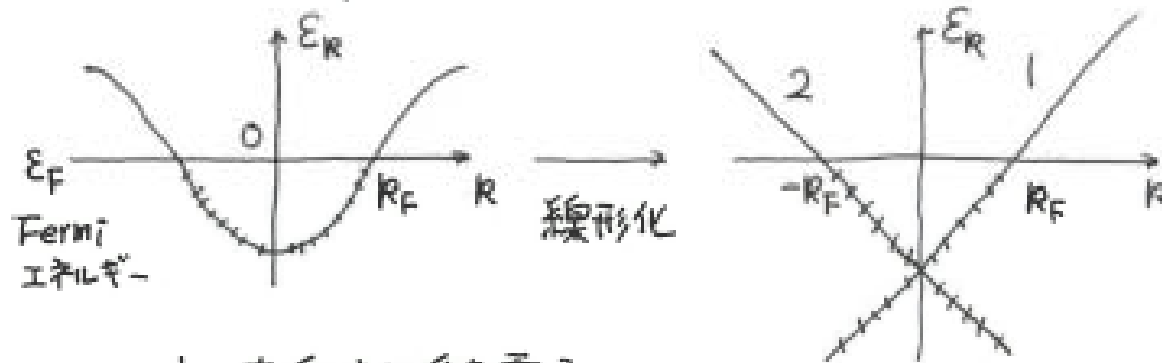
J. M. Luttinger

1 電子グリーン関数

ボソン化法      Luther and Peschel (1974)  
                         Luther and Emery (1974)

Feynman diagram: Dyaloshinskii, Larkin (1974)

## Tomonaga-Luttinger 模型



- 1 右向きに進む電子
- 2 左向きに進む電子

密度演算子:  $\rho_j(x)$ ,  $j=1, 2$

交換関係  $[\int^x \rho_j(y) dy, \rho_j(x')] \propto \delta(x-x')$

位相  $\Theta(x)$  (ボソン場)  $\rightarrow$  調和振動子  $\rightarrow$  厳密解

$$\Theta(x) = \pi \int^x [\rho_1(y) + \rho_2(y)] dy$$

## 位相の役割

Lee, Rice, Anderson, (1974): CDWの位相の集団励起モード

Fukuyama, (1976): CDWの位相ハミルトニアン

# 位相ハミルトニアン YS, Prog. Theor. Phys. 61 (1979)

$$H = H_\rho + H_\sigma, \quad \text{電荷、スピン2種類の位相(ボソン)場}$$

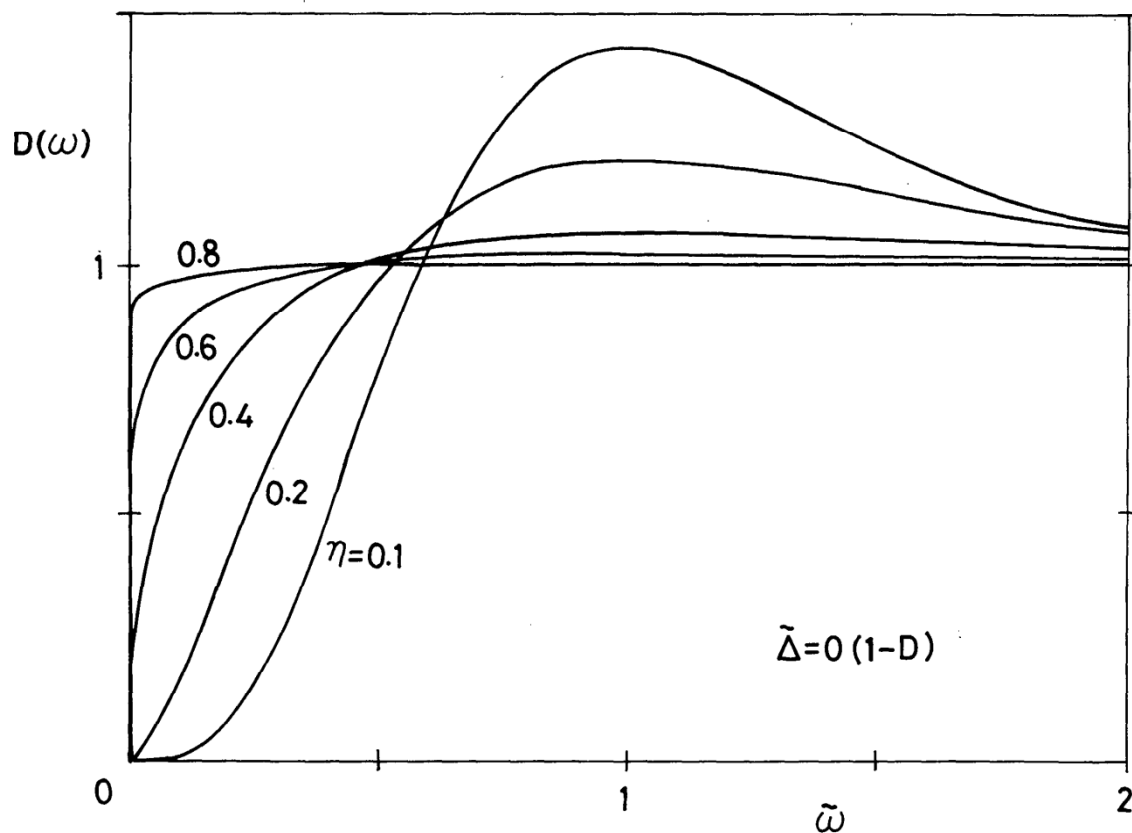
$$H_\rho = \int \left[ \frac{v_F}{4\pi} (1 + \tilde{\alpha}) \left( \frac{\partial \theta_+(x)}{\partial x} \right)^2 + \pi v_F (1 - \tilde{\alpha}) P_+^2(x) \right] dx,$$

$$H_\sigma = \int \left[ \frac{v_F}{4\pi} \left( 1 - \frac{\tilde{g}_1^\perp}{2} \right) \left( \frac{\partial \phi_+(x)}{\partial x} \right)^2 + v\pi_F \left( 1 + \frac{\tilde{g}_1^\parallel}{2} \right) M_+^2(x) + \frac{v_F \tilde{g}_1^\perp}{2\pi\alpha_0^2} \cos(2\phi_+(x)) \right] dx,$$

$$[\theta_\pm(x), P_\pm(x')] = [\phi_\pm(x), M_\pm(x')] \simeq i\delta(x - x').$$

# T-L模型での1電子状態密度

YS, JPSJ 56 (1987)



V. Yakovenko

S.A. Brazovskii

Fig. 2. The  $\omega$ -dependence of the 1-D density of states where the quantity  $\eta (= \eta_p = \eta_\sigma)$  is fixed at 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8 respectively.

YS, Progress of Theoretical Physics, Vol. 63, No. 1, January 1980

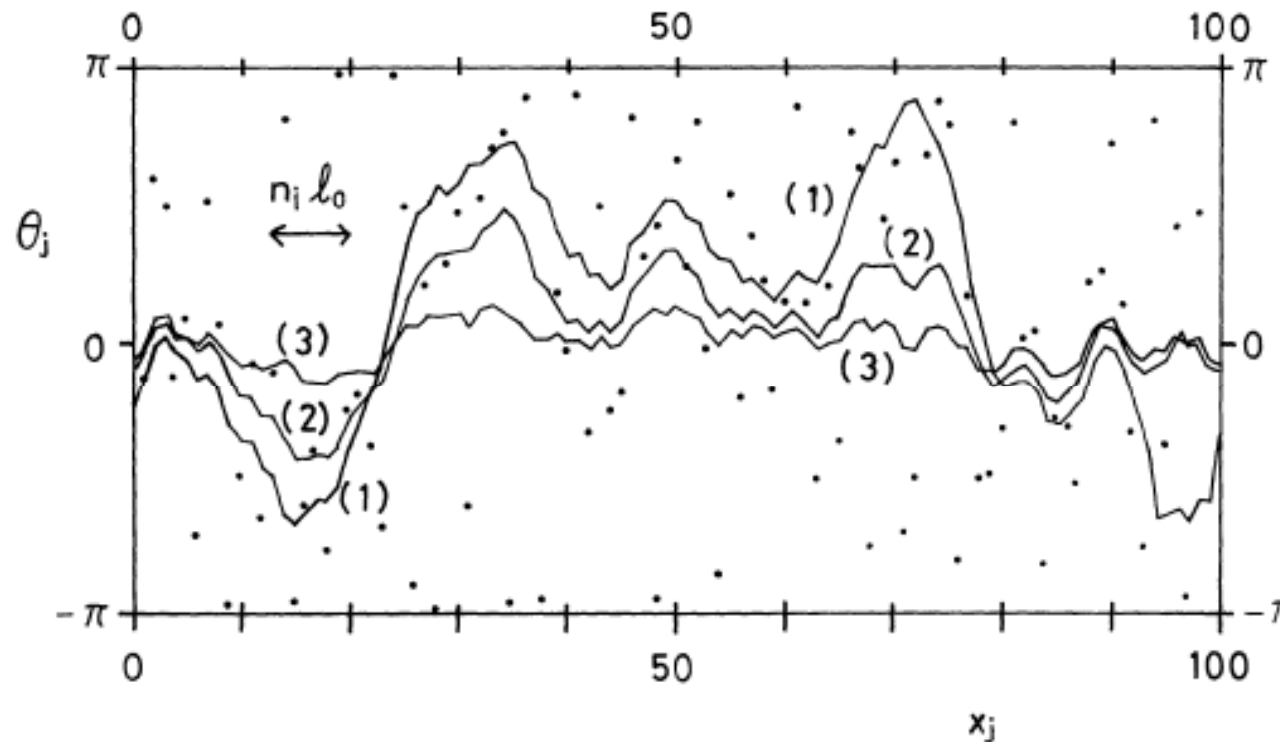
**The Density of States of the Tomonaga-Luttinger Model**



# 不純物による電荷密度波のピン止め

ピン止めの長さ= アンダーソン局在の長さ

YS and Fukuyama, JPSJ **52** (1983), **53**(1984)



古典的

YS and Saso,  
JPSJ **55** (1986)

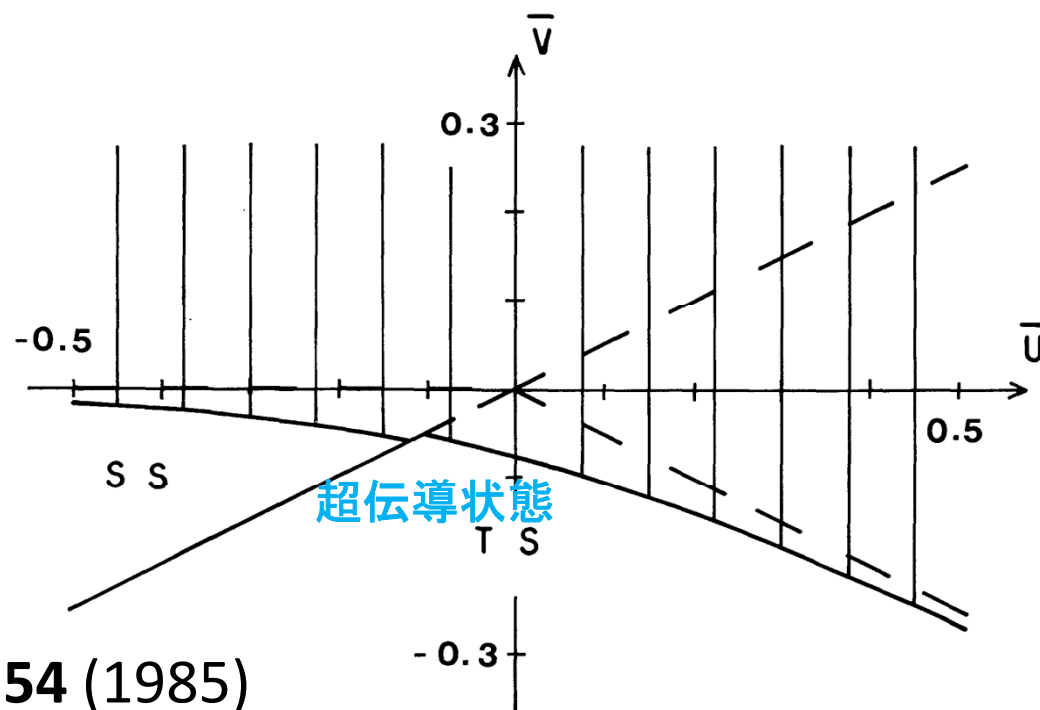
量子的

YS and Isobe  
JPSJ **73** (2004)

Fig. 2. Typical examples of the spatial variation of  $\theta_j$  in the case  $\bar{l}_0=0(1), 1(2)$  and  $2(3)$  where  $l_0$  is the characteristic length for  $\bar{l}_0=0$ . The dot indicates  $\zeta_j$ .

# 拡張ハバード模型におけるアンダーソン局在の領域

NATO Adv. Inst.(1986)



YS, JPSJ 54 (1985)

Jerome  
Caron  
Bourbonnais  
Schulz  
Gruner  
Emery  
Montambaux  
Bardeen

Fig. 1. Phase diagram for the one-dimensional half-filled extended Hubbard model in the presence of impurities where  $\bar{U}=U/4\pi t$ ,  $\bar{V}=V/4\pi t$ , the shaded area corresponds to the localized region and the dashed line denotes the boundary for the clean system.

# 1電子スペクトル関数

Nakamura and YS ,  
Prog. Theor. Phys. **98** (1997)

スピンと電荷の分離  
温度効果

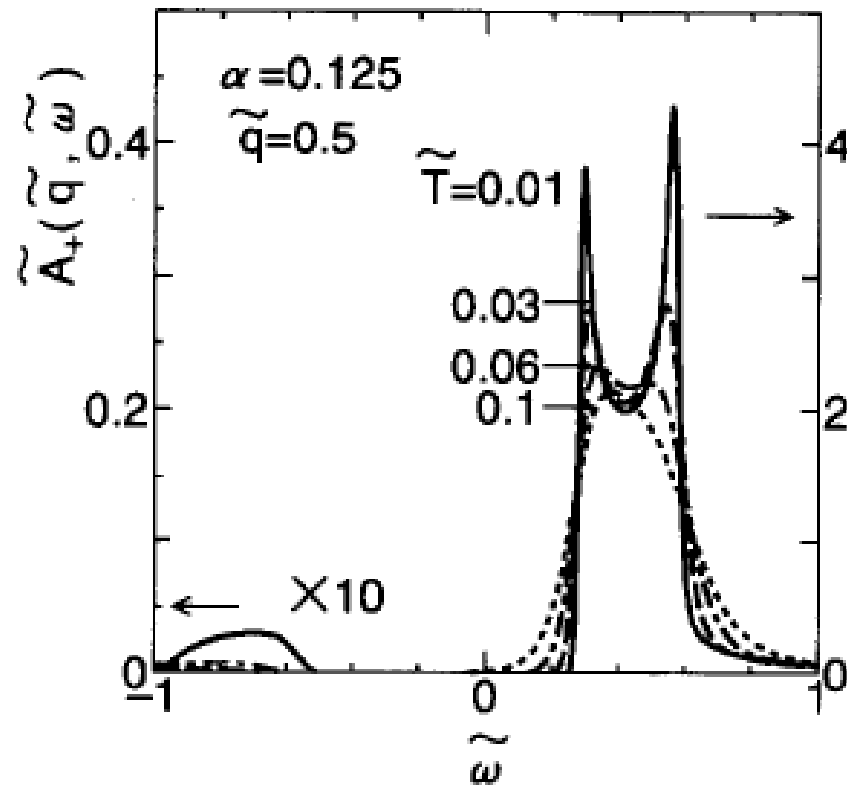
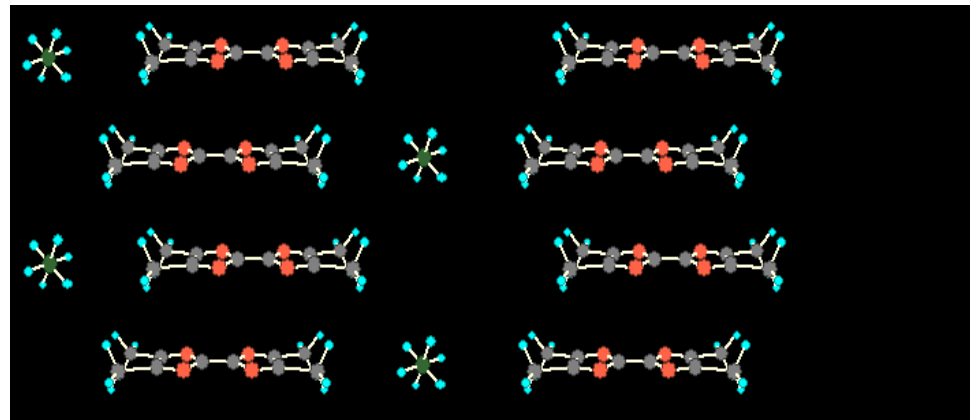


Fig. 4. The  $\tilde{\omega}$ -dependence of spectral function  $\tilde{A}_+(\tilde{q}, \tilde{\omega})$  of the model with spin, where  $\tilde{q} = 0.5$ ,  $\alpha = 0.125$ , and  $\tilde{T}$  is chosen as  $\tilde{T} = 0.01$  (solid curve),  $0.03$  (dashed curve),  $0.06$  (dash-dotted curve) and  $0.1$  (dotted curve).

### 3. 擬1次元有機導體

# 擬1次元導体

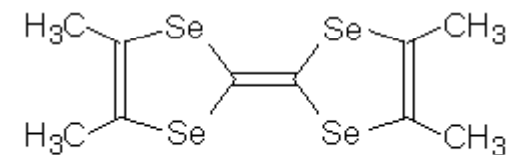


電気抵抗の温度変化  
Wzietek et al. (1993).

アニオン(X)の種類により  
低温で現れる様々な相転移

金属から絶縁体へ

金属から超伝導へ



TMTSF

Tetramethyltetraselenafulvalene

## 有効圧力－温度 相図

Jerome, Science **252** (1991)

分子を、 $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ ,  $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$ ,  
 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ,  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  の順に変えると  
有効圧力が大きくなり、低温での状態が  
スピンパイエルス(SP), スピン密波(SDW),  
超伝導(SC)と変化する

# Dimensionality-Driven Insulator-to-Metal Transition in the Bechgaard Salts

V. Vescoli, L. Degiorgi, W. Henderson, G. Grüner, K. P. Starkey,  
L. K. Montgomery

Science **281** (1998) 1181

## 光学伝導度の実部

圧力が小さい場合はギャップを持つ絶縁体

圧力が大きい場合は金属的

この実験は電荷ギャップと鎖間の飛び移りエネルギーの  
大小が原因であることを示唆

電荷ギャップが大きくなると鎖間の運動エネルギー  
が効かなくなり電子が鎖内に閉じこめられる

繰り込み群による理論的研究

YS, Tsuchiizu, Gruner, PRB **57** (1998)

*Confinement of interchain hopping by umklapp scattering in two coupled chains*

Tsuchiizu, YS, PRB **59** (1999)

**Confinement-deconfinement transition in two coupled chains with umklapp scattering**

先駆的研究      Tsuchiizu, Yoshioka, Suzumura, Prog. Theor. Phys. **98** (1997)

**Crossover between High and Low Energy-States  
in Two-Coupled Chains of Tomonaga Model**



# 有機導体におけるスピンパイエルス(SP)状態

Sugiura ,YS, JPSJ **72** (2003)

有機導体における電荷秩序(CO)

Seo, Fukuyama ,JPSJ **66** ( 1997)

モット絶縁体と電荷秩序絶縁体

Tsuchiizu, Yoshioka, YS,  
JPSJ **70** (2001)

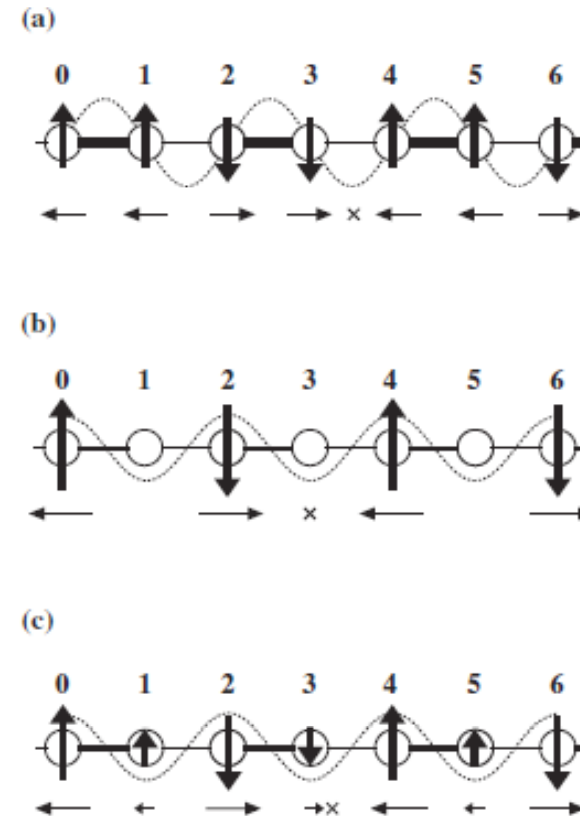
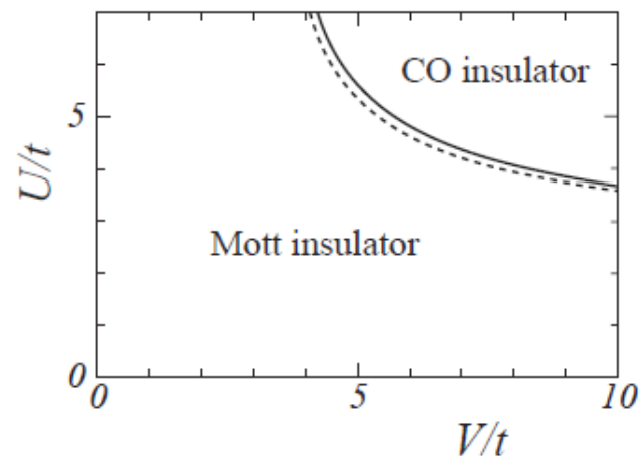


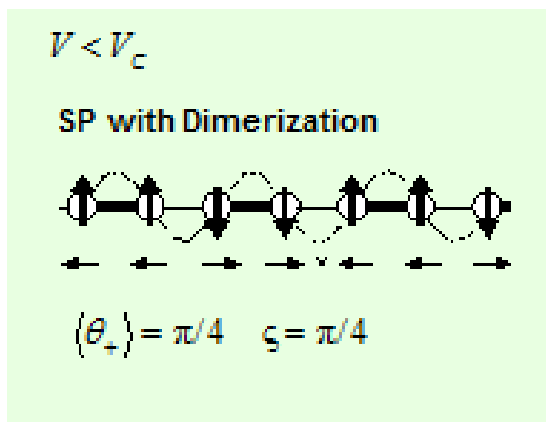
Fig. 2. Spatial variation of the SP state with  $\zeta = \pi/4$  for  $V < V_c$  [the state (a)], that with  $\zeta = 0$  for  $V_c \ll V$  [the state (b)] and that with  $0 < \zeta < \pi/4$  for  $V_c < V$  [the state (c)], respectively. Dotted line denotes the  $4k_F$  charge density wave and the vertical arrows (horizontal arrows) denote spin (the lattice displacement). The symbol, x, is the location for the center of the singlet state.

# スピンプाइエル(SP)状態に対する電荷秩序(CO)の影響

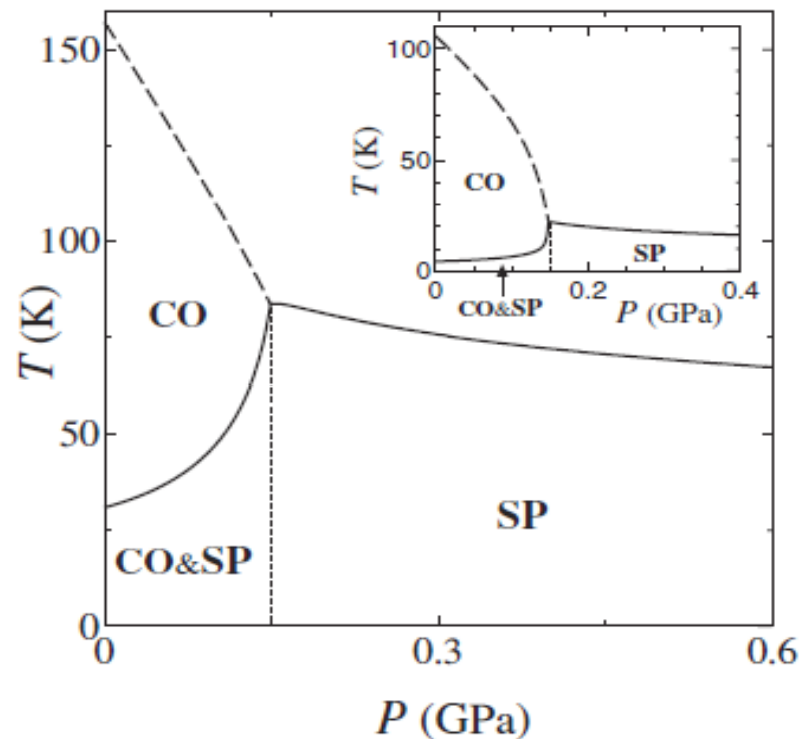
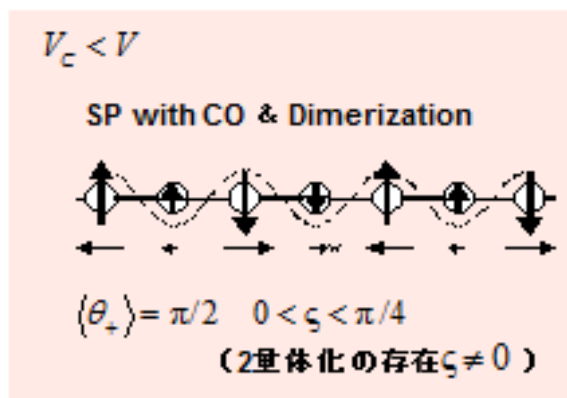
Sugiura, Tsuchiizu, YS, **73** (2005)

低圧側でSPとCOが共存

高压側



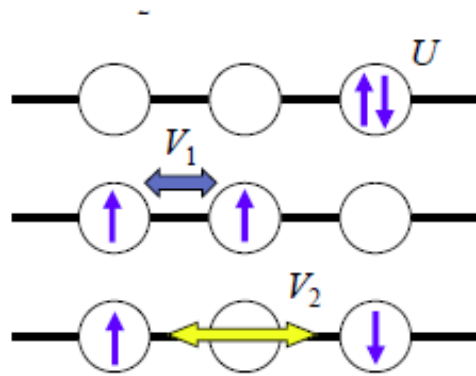
低圧側



実験と定性的に一致

Zamborszky et. al. PRB **66** (2002)

# スピン揺らぎと電荷揺らぎによる超伝導

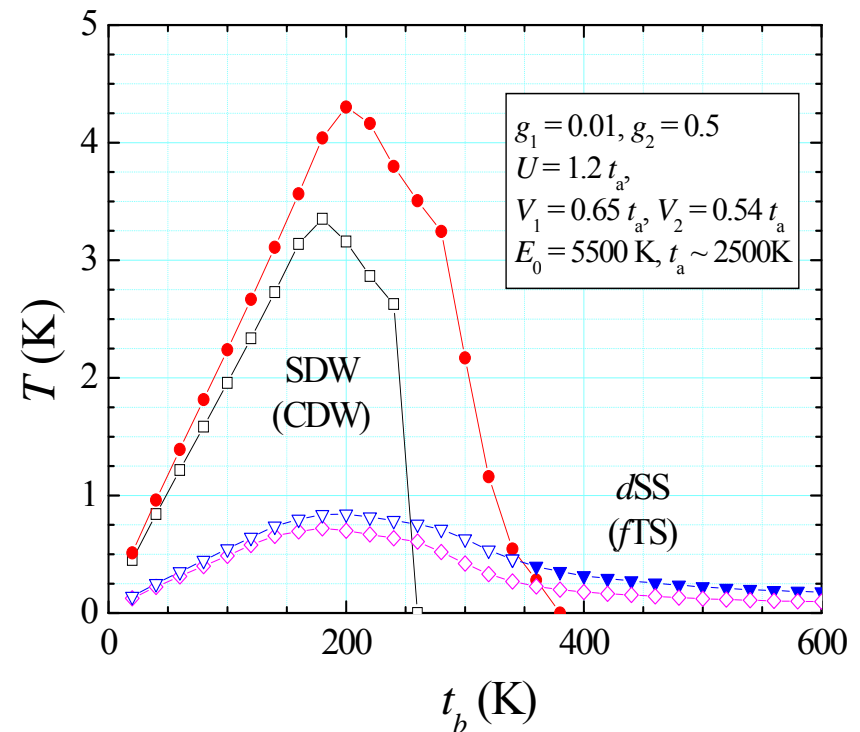
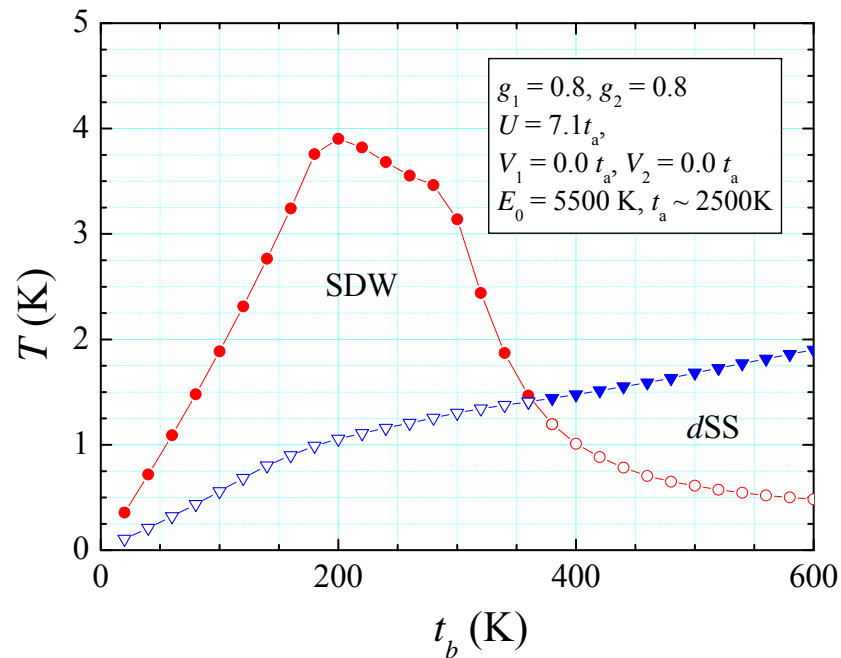


## 多鎖繰り込み群

### 長距離クーロン力

Fuseya, YS, JPSJ **74** (2005)

Fuseya, Tsuchizu YS,  
Bourbonnais JPSJ **74** (2005)



Joint work with chemist

V. Rovert, ENS Lyon (2007-)

theoretical quantum chemistry

PhD student M.L. Bonnet (学振特別研究員 2007)

先端拠点事業一日仏間(榎敏明教授、東工大)  
多重機能分子性物質の開拓と分子素子への発展  
協力機関:名大 鈴木、土射津

ENS Lyon と理学研究科との学術交流協定締結 2007.10

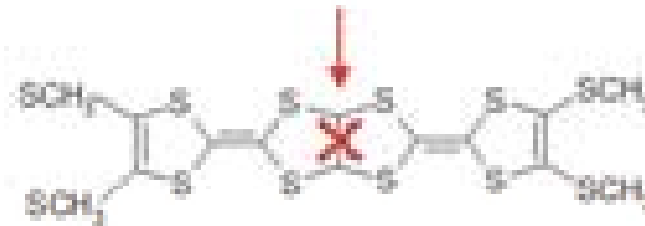
# (TTM-TTP)<sub>3</sub>I<sub>3</sub> 塩での分子内電荷秩序

TTM-TTP 分子 Mori et al. (1994)

ラマン散乱実験 Yakushi et al. (2003)

X線回折 Nogami et al. (2003)

**inversion center is lost in the low-*T* phase**

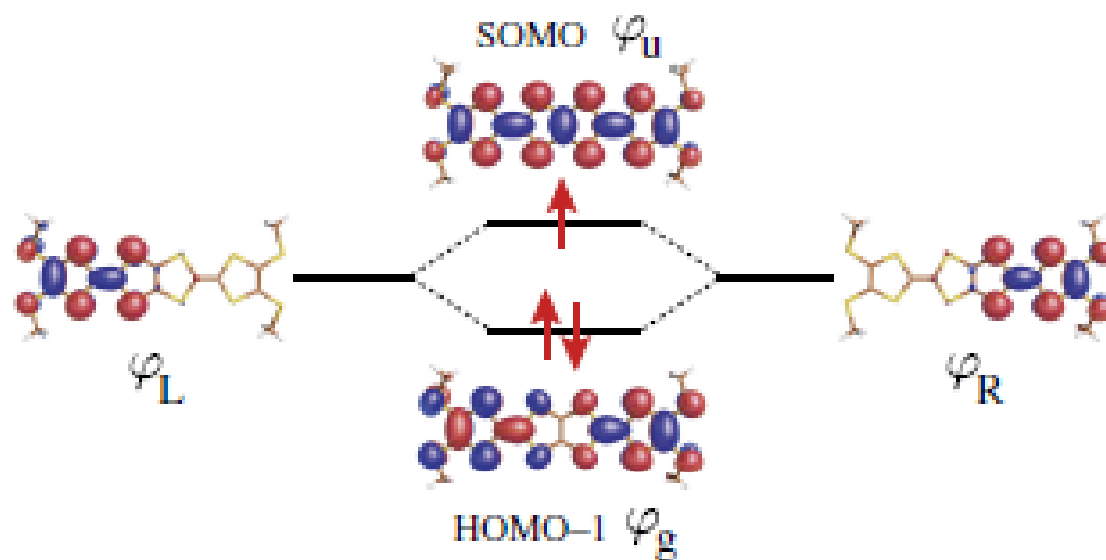


## TTM-TTPの分子軌道の第一原理計算

Bonnet, Robert, Tsuchiizu, Omori, YS,  
J. Chem. Phys. **132** (2010)

# 多軌道分子TTM-TTP塩の模型

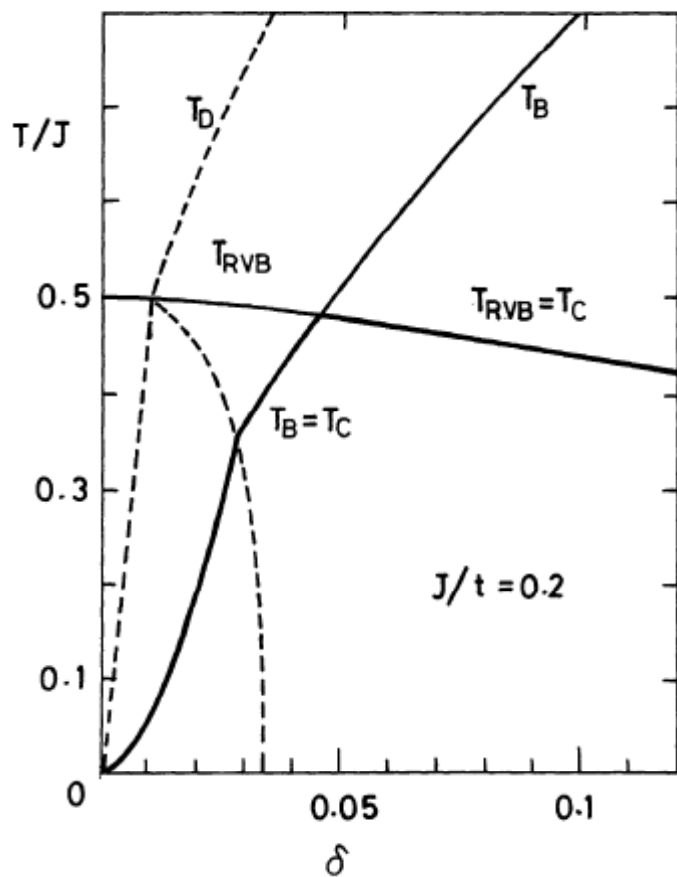
Tsuchiizu et al. JPSJ **80** (2011)



TTM-TTP 分子を右と左の部分に2分割して2梯子模型で記述  
多軌道ハバード模型

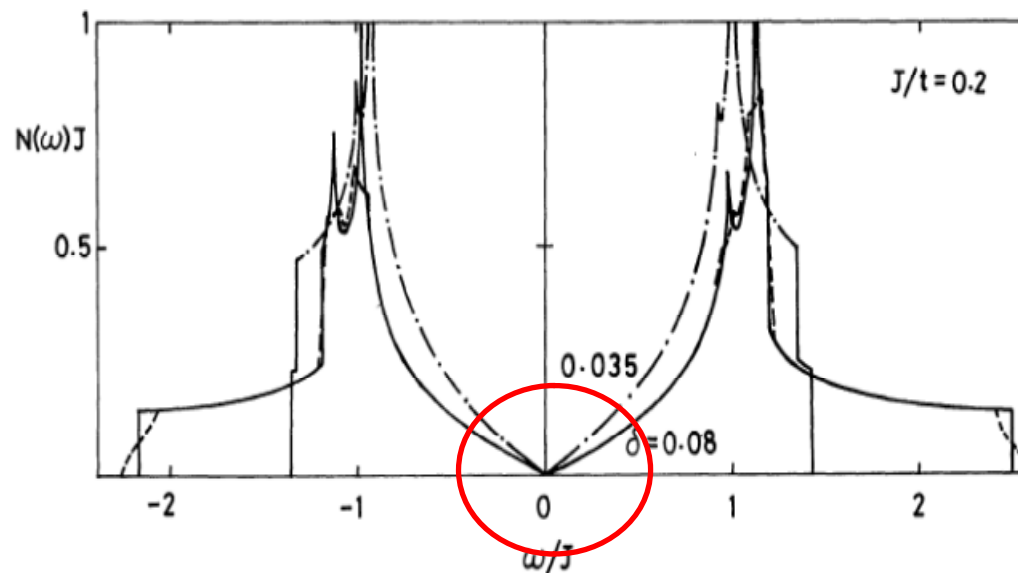
Tsuchiizu, Omori, YS, Bonnet, Vincent, J. Chem. Phys. **136** (2012)

# 高温超伝導



## Mean Field Theory of RVB and Superconductivity

YS, Hasegawa, Fukuyama JPSJ **57** (1988)



d波 スピン1重項超伝導

フェルミ面付近のギャップ

## 4. 擬2次元有機導体



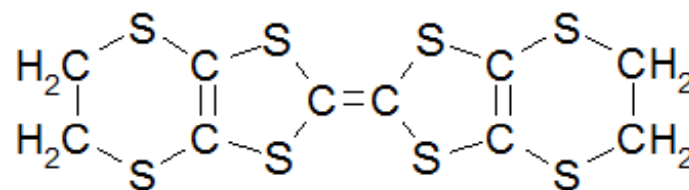
# 擬2次元有機導体



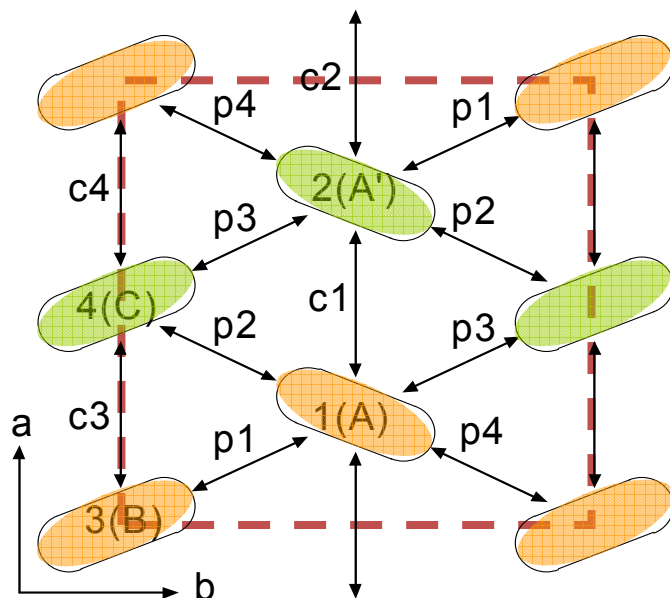
バンド計算

T. Mori Chem. Lett (1984)

Bis(ethylene-dithio)tetrathiafulvalene



BEDT-TTF(ET)



単位胞に4分子 (A A' B C)

## 圧力下での $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の輸送係数の温度依存性

### ホール係数の急激な変化

Narrow-gap semiconductor (NGS),  
Kajita et al. JPSJ **61** (1992)

1軸圧下で圧力を増加すると

絶縁体 超伝導 NGS と変化し、高圧でもNGSは安定である。

Tajima et al. JPSJ **71** (2003)

加圧下で温度を下げると、電気抵抗は一定であるのに  
キャリアーが急激に減少する理由は謎であった。

# エネルギー固有値(波数kが量子数)

$$\sum_{\beta} \varepsilon_{\alpha\beta}(k) u_{\beta\gamma}(k) = \xi_{\gamma}(k) u_{\alpha\gamma}(k)$$

$$\sum_j t_{i\alpha;j\beta} e^{-ikr_{ij}} = \varepsilon_{\alpha\beta}(k)$$

行列式

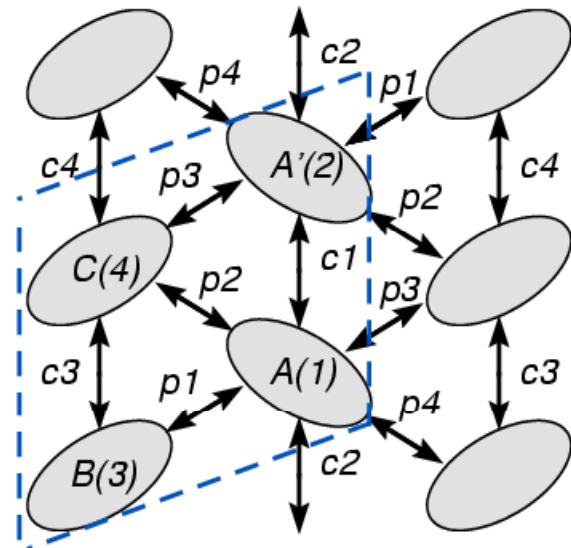
$$\varepsilon_{\alpha\beta} : \begin{pmatrix} 0 & t_{c1} + t_{c2}e^{-ik_y} & t_{p1} - t_{p4}e^{ik_x} & t_{p2} - t_{p3}e^{ik_x} \\ t_{c1} + t_{c2}e^{ik_y} & 0 & t_{p4}e^{ik_y} - t_{p1}e^{i(k_x+k_y)} & t_{p3} - t_{p2}e^{ik_x} \\ t_{p1} - t_{p4}e^{-ik_x} & t_{p4}e^{-ik_y} - t_{p1}e^{-i(k_x+k_y)} & 0 & t_{c3} + t_{c4}e^{-ik_y} \\ t_{p2} - t_{p3}e^{-ik_x} & t_{p3} - t_{p2}e^{-ik_x} & t_{c3} + t_{c4}e^{ik_y} & 0 \end{pmatrix}$$

## 重なり積分 t の圧力変化

$$t_A(p_a) = t_A(0) + K_{AP}^a p_a$$

$p_a = 2k$  barでの値

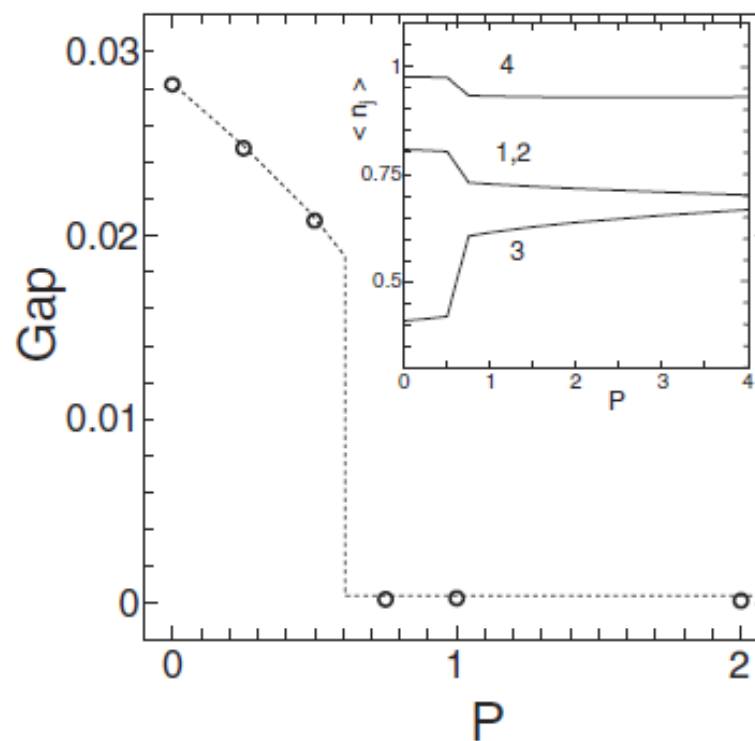
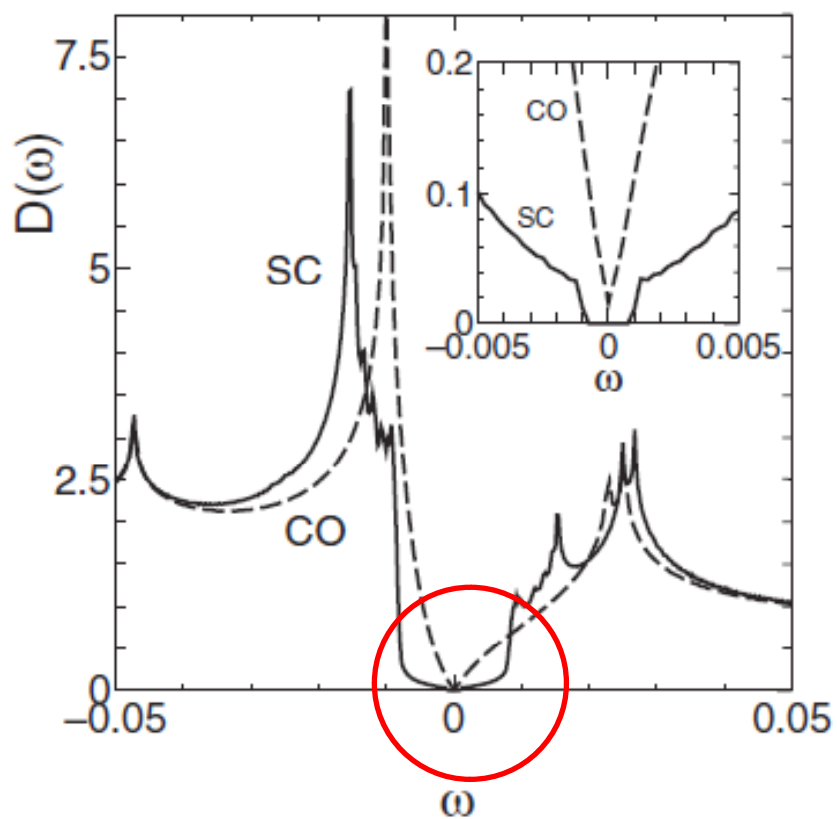
Kondo and Kagoshima  
Rev. Sci. Inst. **76** (2005)



# 電荷秩序中での超伝導の研究

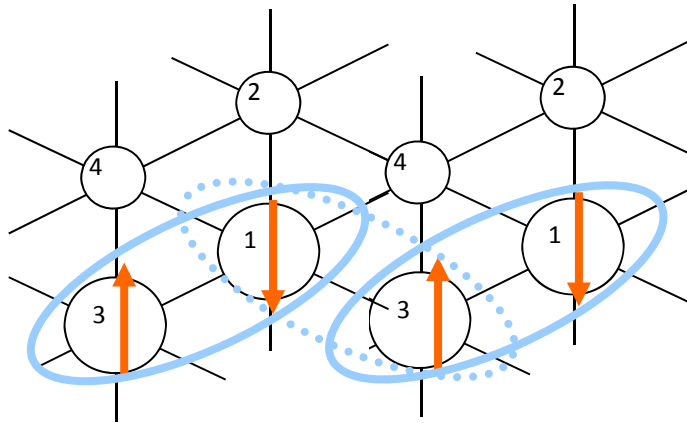
Kobayashi, Katayama, Noguchi, YS JPSJ **73** ( 2004)

## 加圧下でNGS状態が出現



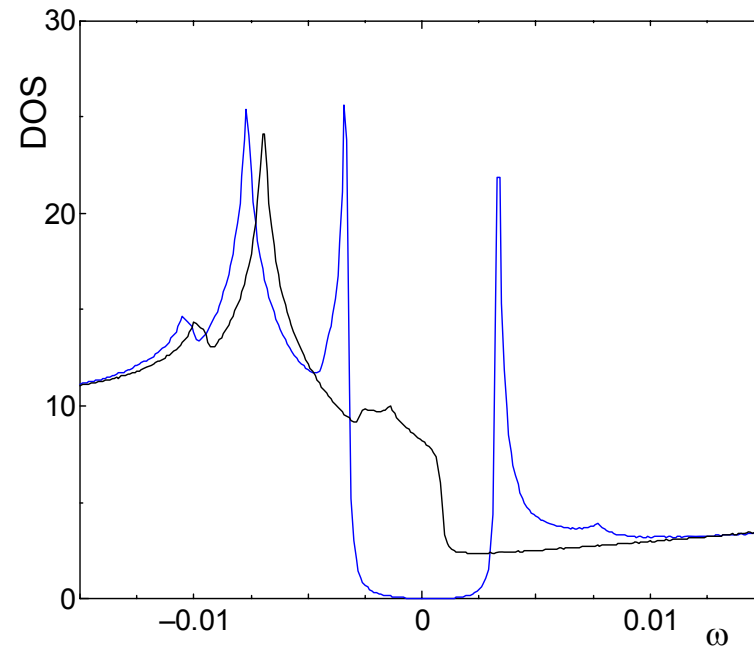
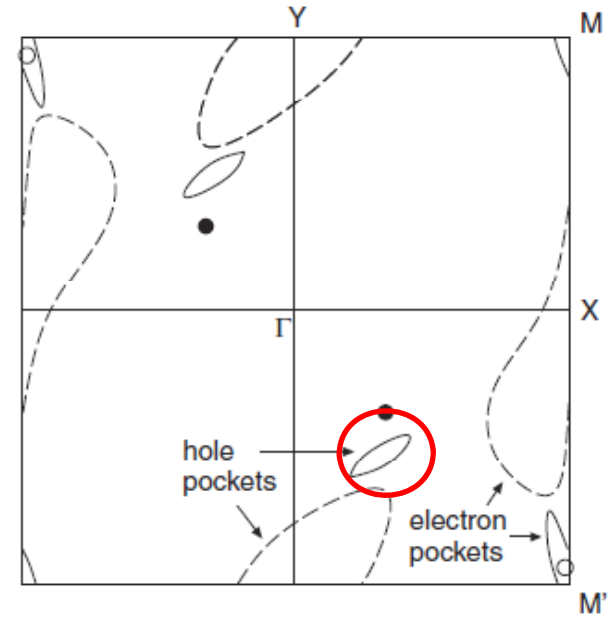
# 電荷秩序中で超伝導が出現

Kobayashi, Katayama, YS , JPSJ **74** (2005)



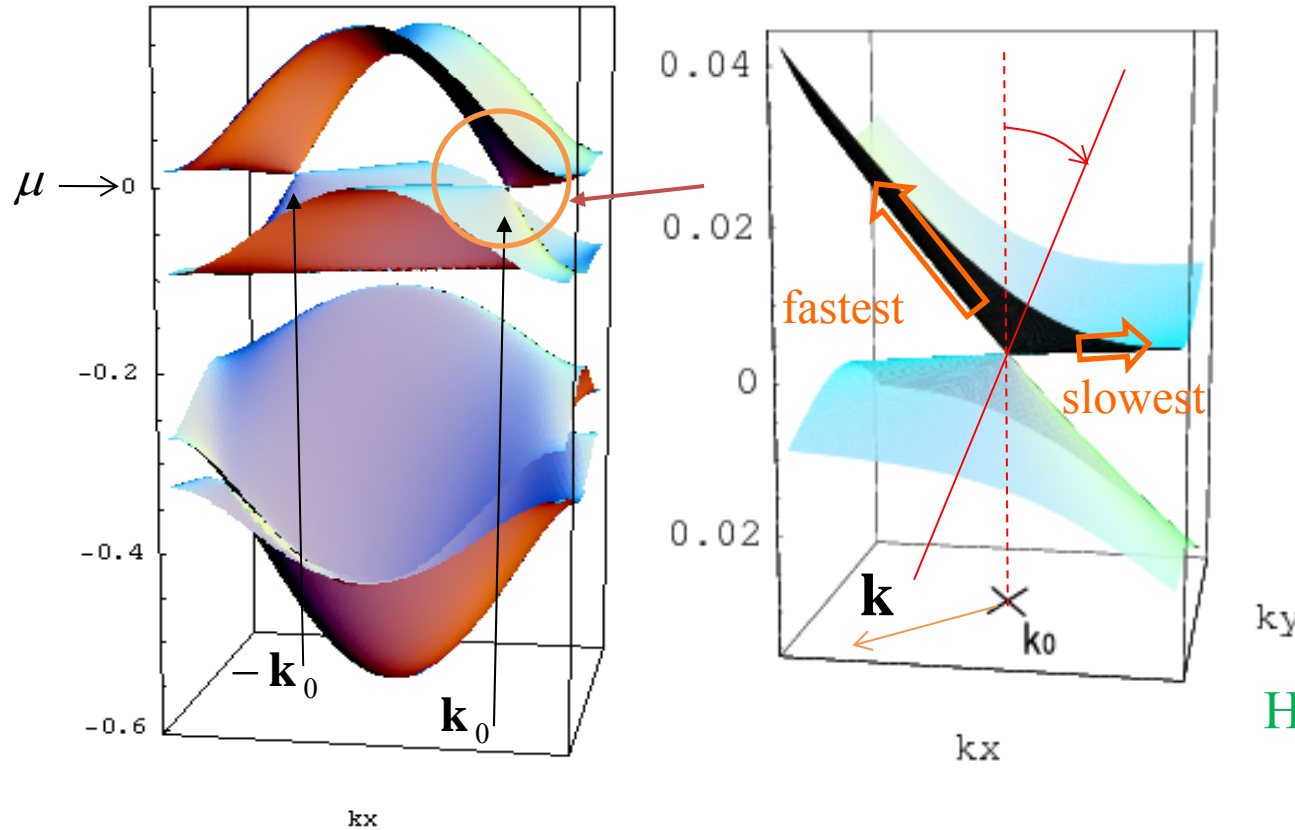
CO: Seo, JPSJ **69** (2000)

hole doped full-gap SC state



# Massless Dirac fermion in $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$

Katayama, Kobayashi and Suzumura,  
J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006)



## Tilted Weyl Hamiltonian

Kobayashi et al. (2007)

$$H = \sum_{\rho=0,1,2,3} \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{\rho} \sigma_{\rho}$$

## Hall effect:

Tajima et al. (2008)

Kobayashi et al. (2008)

Katayama, Kobayashi and YS  
2005.3 春の物理学会

NMR: Takahashi et al. (2006)

Kanoda et al. (2007)

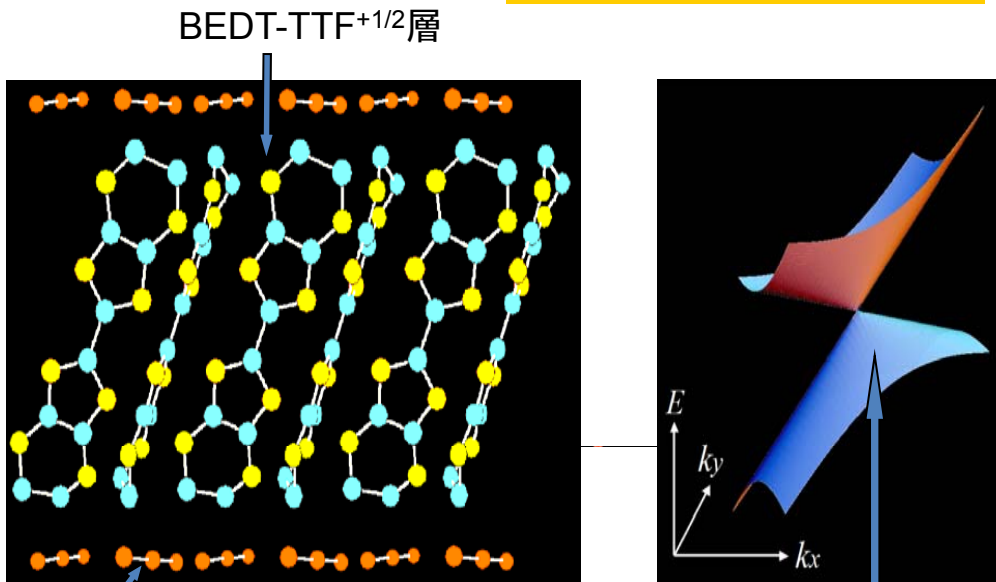
Shimizu et al. (2008)



日本物理学会論文賞  
(2009.3)

科学新聞:  
(2006.5.26)


ゼロギャップ半導体



ディラック・コーン  
質量ゼロの電子の出現

質量ゼロのディラック粒子

# 有機導体中に出現

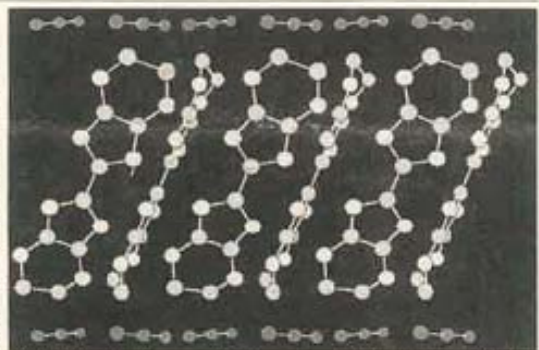


イギリスの理論物理学者 P・ディラック(ノーベル賞受賞)が1928年に相対性理論と量子力学を融合した理論には、相対論的量子力学に従うフェルミ粒子が登場する。この「ディラック粒子」のエネルギーEは、質量がゼロの場合、運動量PとE $\parallel$ c $\cdot$ P( c は光速)の関係にある。最近、固体においてこれと同じエネルギーと運動量の関係を持つ電子が有機導体の中に出現することが日本の研究者により解明されている。

名古屋大学の鈴村廣三教授、小林晃人助手、片山新の近藤隆祐助手らが、一方

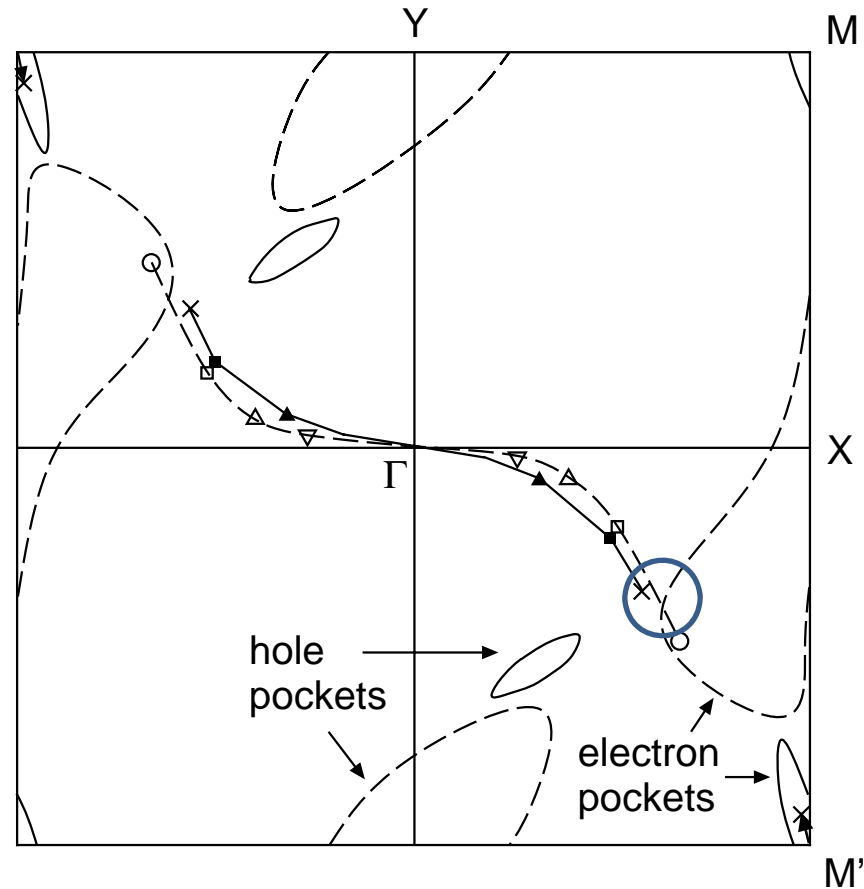
## 鈴村名古屋大教授ら発見

問題の物質はアルファ型の有機物質。このBEDT-TTF $\cdot$ I $_3$ という準2次元的な有機物質。このBEDT-TTF



有機導体アルファ型ディラック粒子の結晶構造  
向に圧力をかけて実験したデータをもとに理論的に電子の状態を詳細に検討、エネルギーEと運動量P(Px、Pyはそのx、y成分)の関係が質量ゼロのディラック粒子と同じであることが発見した。

## Pa dependence of Dirac point

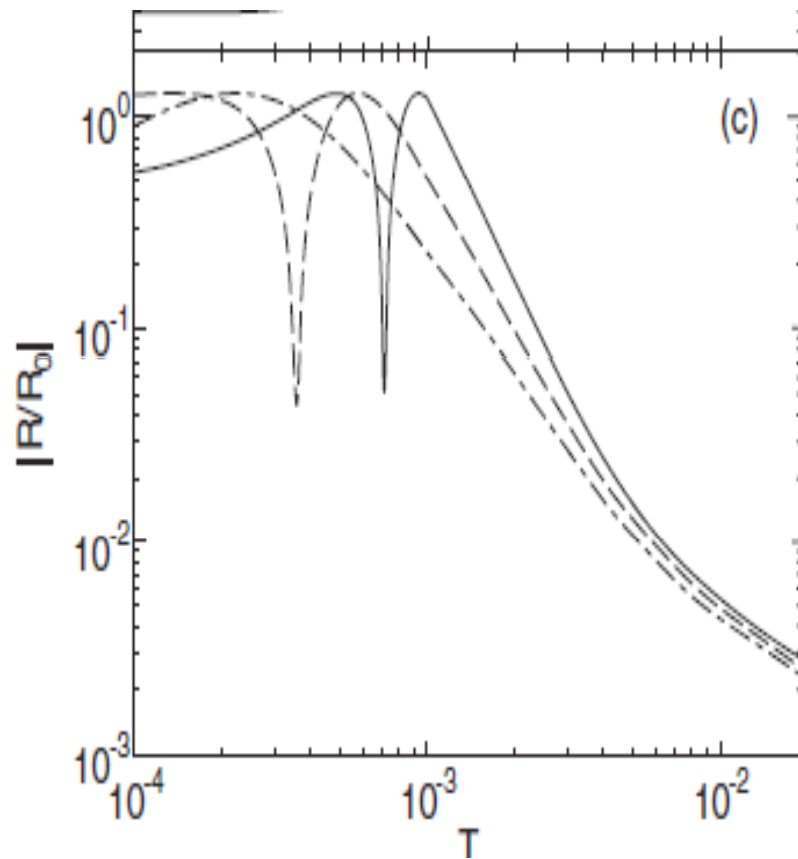


$P_a = 0, 10(\text{square}), 20(\text{triangle}), 30(\text{triangle reversed})$  kbar



# 異常なホール効果

Kobayashi, YS, Fukuyama, JPSJ **77** (2008)



Kobayashi, YS, Fukuyama, Goerbig  
JPSJ **78** (2009)

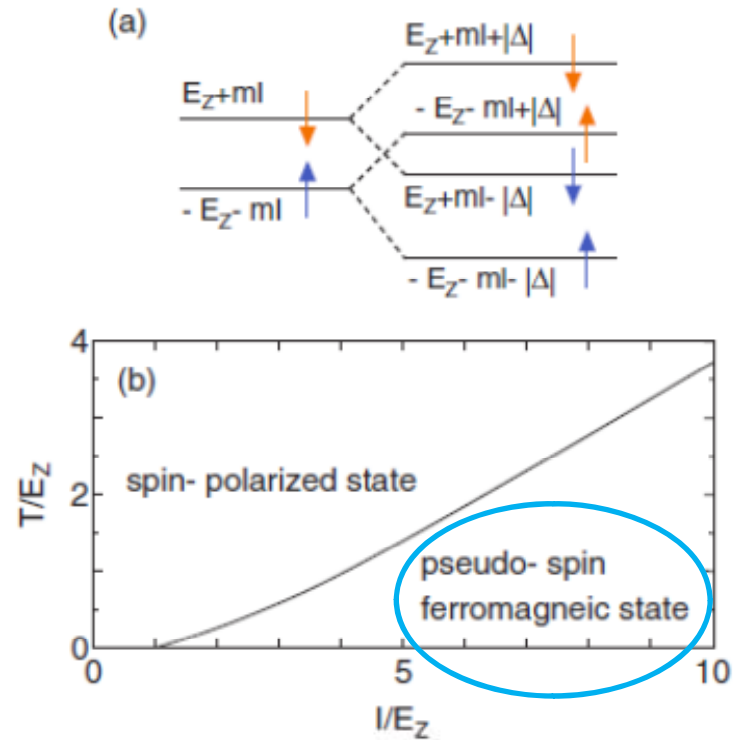
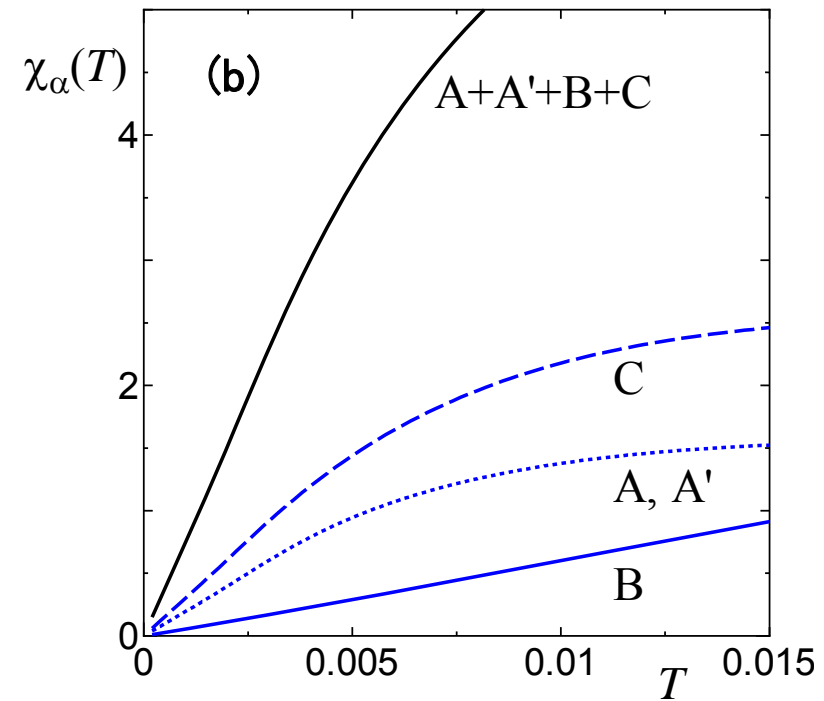
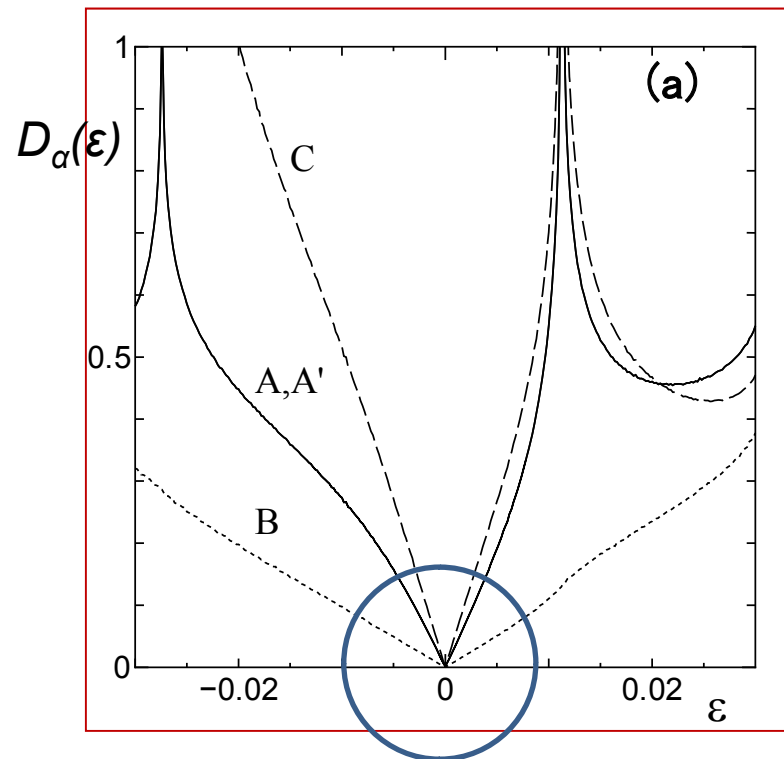


Fig. 3. (a) Schematic figure of the energy levels in the spin-polarized state (left hand side) and the pseudo-spin ferromagnetic state (right hand side). (b) Phase diagram in the plane of the interaction  $I$  and temperature  $T$  scaled by the Zeeman energy  $E_Z$ .

# 局所状態密度(a) と局所磁化率 (b)

Katayama, Kobayashi , YS Eur. Phys. J B **67** (2009)



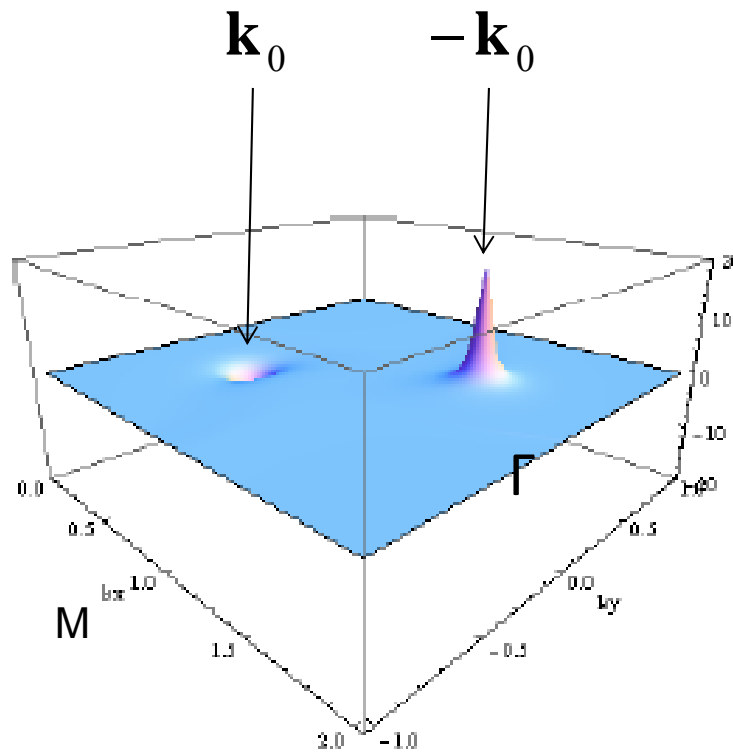
# ベリー位相: Berry (1984)      ベリー曲率

$$\mathbf{B}_n = \nabla \times \mathbf{A}_n$$

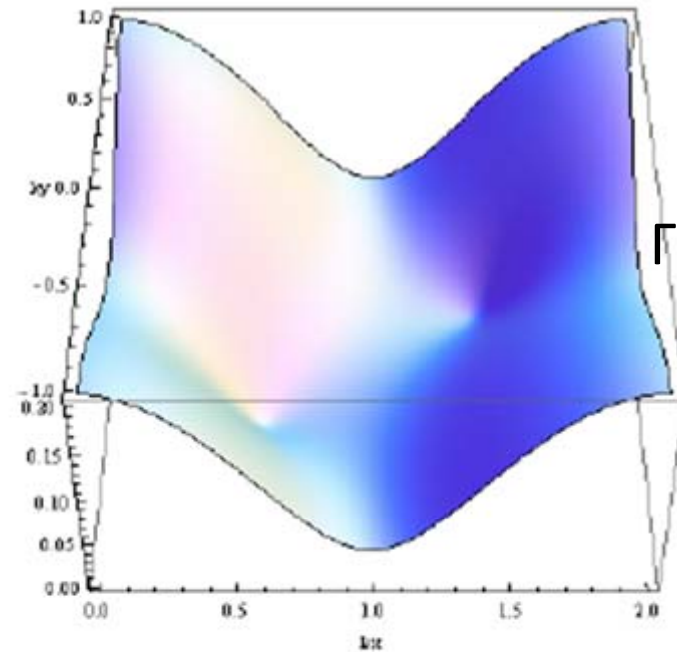
波動関数の微分

$$\mathbf{A}_n = i \langle n | \partial_{\mathbf{k}} | n \rangle$$

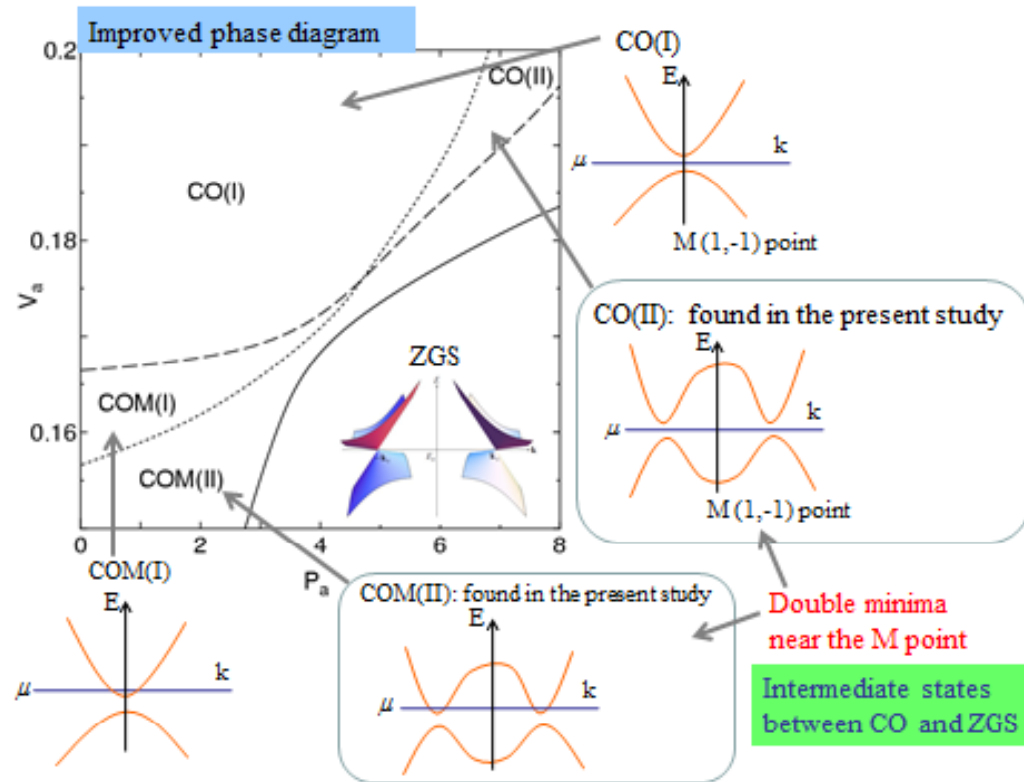
YS, Kobayashi, JPSJ **80** (2011)



Top band



Kobayashi, Suzumura, Piechon  
and Montambaux, PRB **84** (2011)



まとめ

学んだこと

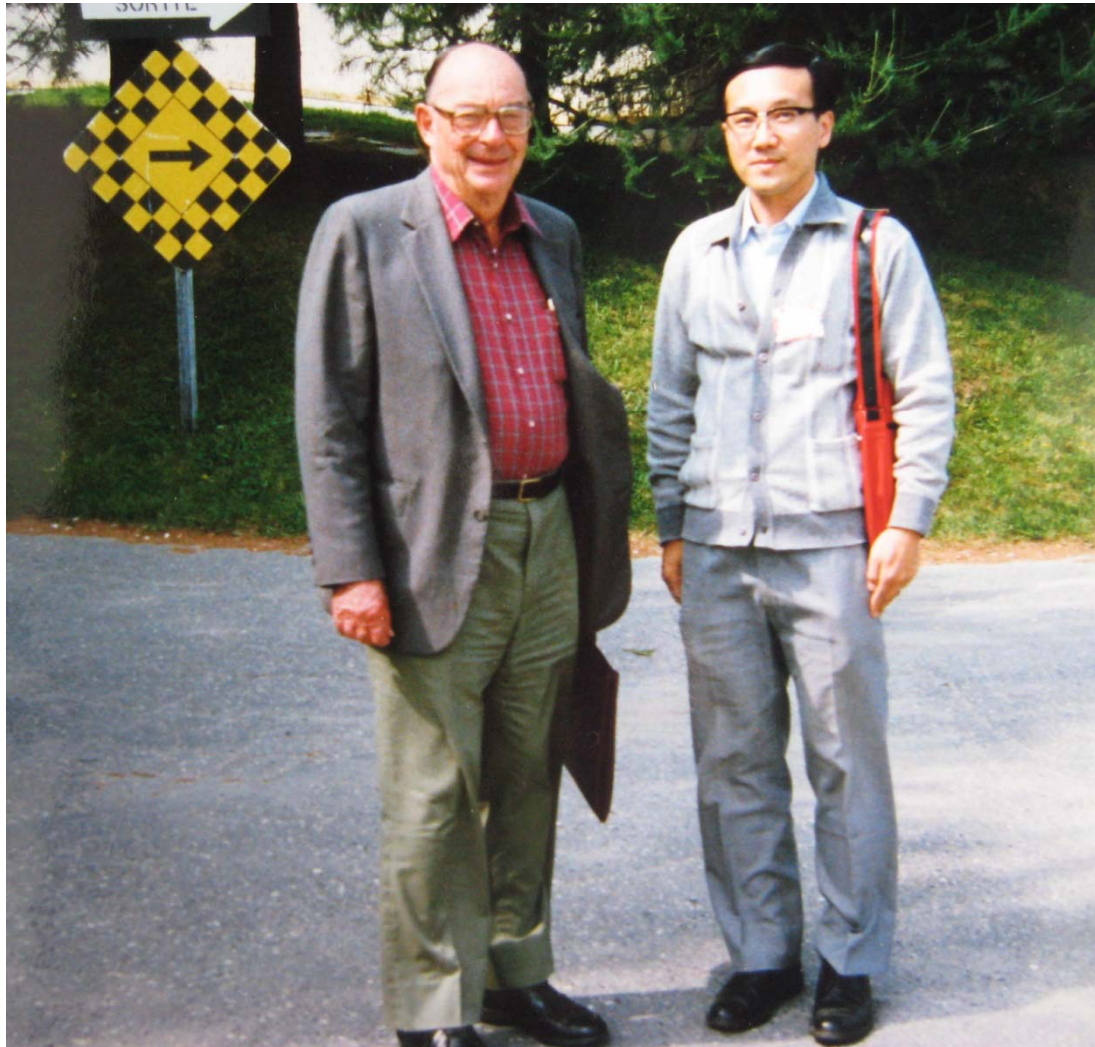
有機導体特有の電子状態

多くの人との関わり

# NATO Adv. Study Inst. on Low D Cond. and Supercond.

Prof. J. Bardeen (1908-1991)

Quebec, Canada, 1986



物理教室の皆様

長い間どうも  
ありがとうございました。

鈴木順三