

有機導体におけるバンド構造と強相関効果

相澤 啓仁*

Band Structure and Strong Correlated Effect in Organic Conductors

Hirohito AIZAWA*

1. はじめに

通常、有機物は電気を通しにくい絶縁体としてよく知られている。この様な絶縁性を抑え、金属的な電気伝導を持つ有機物の合成は、化学者の長年の夢であった。さらに、その電気伝導や電子状態の性質等の探索と解明は物理学者の興味を引きつけるものであった。これらの研究は精力的に行われ、近年では多様なタイプの有機導体の合成がなされると共に、磁性や超伝導といった豊かな物性が報告されている[1, 2]。本稿では、有機導体に関する研究を振り返った後、最近の研究の一部を紹介する。

2. 有機導体とは

有機物とは通常、絶縁体としてよく知られている。ではなぜ絶縁体になるのだろうか。ここでは、有機物が絶縁体となる理由を眺めることで、電気伝導体へとする方法とその発展を簡単に紹介する。

2. 1 有機物はなぜ絶縁体か

有機物が絶縁体としての性質を持つ理由は、主に2つ挙げられる。一点目は、有機分子の電子配置が対電子を1つも持たない閉殻構造をとることに起因して、最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) と最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) の間のエネルギーギャップが大きくなることに起因している。これによる絶縁体状態の概念図を図1に示す。ある閉殻構造を持つ分子を例に考えると、単分子

の HOMO と LUMO のエネルギーギャップが大きい場合、この分子1個から構成される物質でも HOMO-LUMO ギャップは大きくなる。さらに、その分子が結晶を構成する程に十分多く集まった場合では、電子が占有した各軌道や非占有の各軌道はほぼ連続と見なせるようになる。これにより、電子の占有軌道は価電子帯を構成し、非占有軌道は伝導帯を構成する。この時、HOMO と LUMO のエネルギー差が大きく、さらに分子が閉殻構造を持つことから、電子占有軌道と非占有軌道の境界のエネルギー準位であるフェルミ (Fermi) 準位は、価電子帯と伝導帯の間 (禁制帯) に存在することになる。この図から絶縁

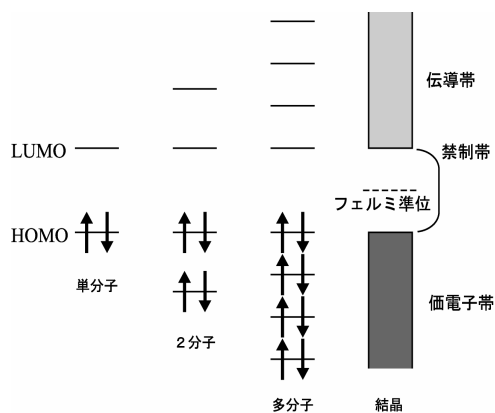


図1. 分子軌道とバンド構造形成の概念図。横方向の実線は各軌道からなるエネルギー準位、矢印は軌道を占有した電子のスピンの向きを表す。単分子の HOMO と LUMO を基本として、多分子さらに結晶を構成することで価電子帯と伝導帯を形成する。フェルミ準位が禁制帯にあることから、絶縁体となることがわかる。

*特別助手 物理学教室
Research associate, Institute of Physics

体となりそうであることがわかるが、半導体との違いに触れておく。価電子帯は電子が占有したバンド、伝導帯はホールが占有したバンドとして独立のバンドとなる。しかし、そのバンド間のエネルギーギャップは HOMO と LUMO のエネルギーギャップを反映して大きく開いている。このため、通常の有機物は絶縁体となる。

二点目は、有機分子の HOMO が分子内の結合により強く局在化するため、分子間での分子軌道の重なりが非常に小さくなる事に起因している。ここでも図 1 の概念図を用いて考えてみる。分子内結合が強い場合、HOMO を含む各分子軌道が分子内に局在し、隣接した他の分子との間での軌道の重なりが生じにくくなる。これはその軌道から構成されるエネルギーバンドの幅が狭くなる事を意味しており、図 1 との関係では、HOMO 以下の分子軌道のエネルギー準位間隔が狭くなる状況と言える。HOMO も分子内に局在化していることから隣接分子間での軌道の重なりは小さくなり、LUMO とのエネルギーギャップが小さくなる事はない。これにより、図 1 に示す様に、多数の分子が結晶を構成しても、価電子帯と伝導帯の間で重なりが生じず、禁制帯が残ることから絶縁体となる。

2. 2 有機半導体から有機超伝導体へ

この様な有機物が絶縁体となる理由を解決することが、電気伝導性を持つ有機半導体の合成の条件となる。ここでは、1973 年に安定な有機半導体として合成された TTF-TCNQ (tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane) という物質を例にとる[3]。TTF-TCNQ では TTF 分子がドナー分子、TCNQ 分子がアクセプター分子となる。TTF 分子は、分子平面から垂直に伸びる π 軌道を持つ。この分子から酸化により電子を取り除くことで、HOMO は開殻な電子状態となる。これは価電子帯にホールが生じたことになり、伝導を担うキャリアが生じることに対応する。一方の TCNQ 分子もまた広がりのある π 軌道を持っている。この分子に対して還元することで負電荷を生じさせ、アクセプター分子としての役割を担わせる。これにより、エネルギーバンドに空きのある有機結晶を構築したことになる。さらに、TTF 分子や TCNQ 分子は π 軌道を持っていることから、HOMO や LUMO が分子面から垂直に伸びている。これらの分子を積層状に配置することで、 π 軌道の重なりが大きくなり、分子間の電子の移動エネルギーを大きくすることが可能、すなわち、電気伝導性が生じることになる。この TTF-TCNQ の電気伝導性をきっかけに、図 2 に示す様な多くの TTF 系分子や関係の深

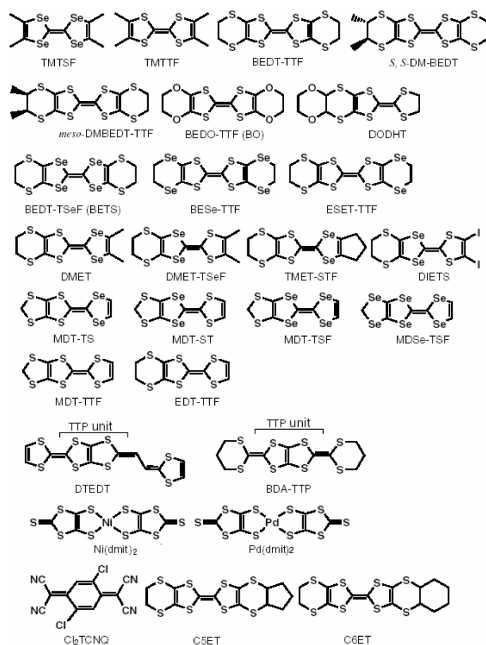


図 2. ドナー分子やアクセプター分子の一例

い分子が合成された[4]。さらに安定な金属伝導と分子性結晶の合成をするためには、ドナー分子と閉殻状態の関係から、ドナー分子 1 つあたりアクセプター分子 2 つ、すなわち 1 つのドナー分子あたりに 0.5 この電子を持つ構造が安定となる。これを背景に D_2A 型の構造を持った有機半導体が多く合成された。

現在も続く活発な有機半導体の合成と研究の原動力として欠かさない理由として、有機超伝導体の存在がある。超伝導は、1911 年のカマリン・オンネス (Kamerlingh Onnes) による水銀の冷却により発見された現象[5]で、その後、金属を中心に多くの物質でも超伝導が見つかった。超伝導発見機構の解明は、1957 年のバーディー (Bardeen) とクーパー (Cooper)、シュリーファ (Schrieffer) が提出した BCS 理論により、電子状態に関する微視的観点から説明がなされた[6]。

有機物の分野においても、有機半導体の合成が成功した後、有機超伝導体の合成が新たな目標となった。これは、1980 年に世界初の有機超伝導体である $(TMTSF)_2PF_6$ ($TMTSF$ =tetramethyl-tetraselenafulvalene) の合成により達成された[7]。ちなみに、執筆している現在 2010 年は有機超伝導体の発見 30 周年にあたる。 $(TMTSF)_2PF_6$ の超伝導は、12 kbar の圧力下において転移温度が 0.9 K で発現する。その後、アクセプター分子 (以下、アニオンと呼ぶ)

である PF_6^- を AsF_6^- や SbF_6^- , ClO_4^- 等のアニオンに置換することで化学的圧力を用いた研究へと発展していく。一方、ドナー分子自体に注目し、硫黄を含む六員環を付加した BEDT-TTF (bisethylenedithio-tetrathiafulvalene) 分子が合成され、このドナー分子でも $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ReO}_4$ という物質で超伝導が観測された[8]。BEDT-TTF 分子を用いた有機導体は、多種多様なアニオン分子との組み合わせで合成されるのみでなく、ドナー分子の配列が異なる合成も行われた。これにより、BEDT-TTF 分子による有機導体では、超伝導や磁性、電荷秩序といった様々な興味深い物性が報告されている。一例としては、 $\text{D}_{2\text{A}}$ 型有機超伝導体の中で最高の超伝導転移温度は、BEDT-TTF 分子からなる有機導体 $\text{P}^+\cdot(\text{BEDT-TTF})_2\text{ICl}_2$ における 14.2 K (82 kbar の圧力下) である[9]。

これらを踏まえて、有機導体の主な特徴を列挙してみよう。

1. 有機導体は複雑な分子構造や結晶構造を持つにもかかわらず、分子間結合が分子内結合よりも非常に弱い場合、電子状態を考える際に構成分子の複雑な詳細に立ち入る必要がない。これは、バンド構造において、物性に重要な寄与を与えるフェルミ準位近傍のバンドに注目すれば十分であることに対応する。
2. ドナー分子の π 軌道と積層構造により、低次元性を持ちやすくなる。
3. 分子間結合は比較的弱い結合であることから、圧力印加により分子間の格子定数や結晶構造の変化が起こりやすい。それによる電子状態の変化が多様な物性を生み出す。
4. 化学修飾を行えるため、アニオン分子を置換して化学的圧力を加えたり、ドナー分子自体を拡張する等の制御が行える。
5. 分子間結合が電子の移動エネルギーの起源となるため、電子の運動エネルギーが小さくなる。そのため、電子間のクーロン斥力相互作用の影響が相対的に強くなり、強相関電子系となる。

これらが背景となり、有機導体の研究は、化学分野の研究者を中心とした合成による研究のみではなく、低温や高圧等での電子状態を観測する実験物理の研究者、強

相関電子系の理論やバンド構造に関する理論物理の研究者が相補的に発展させてきたと言える。それにより、有機導体では、超伝導や磁性、電荷秩序、モット (Mott) 絶縁体等の物性のみならず、最近活発に議論されているスピン液体状態の可能性[10]、ディラック (Dirac) コーン型バンドによる質量ゼロのフェルミ粒子の物性[11]等が議論されている。

3. 多体電子系

現実の結晶中では、様々な相互作用が生じる。ここでは多数の電子により構成される系 (多体電子系) に注目し、電子系でのエネルギーについて説明する。電子状態は、運動エネルギーと電子間のクーロン相互作用に起因するエネルギーの2つから構成される。

3. 1 運動エネルギーとバンド構造の形成

ある原子が単独で存在する場合、電子はその原子の周囲にエネルギー準位に基づいた電子軌道を形成する。しかし、一般に固体中では、隣接した原子の周囲の電子軌道が混成する事でより複雑な電子軌道を形成する (図3)。このエネルギー準位を電子の運動量で表示したものがバンド構造である。これを理論計算により評価する際、有

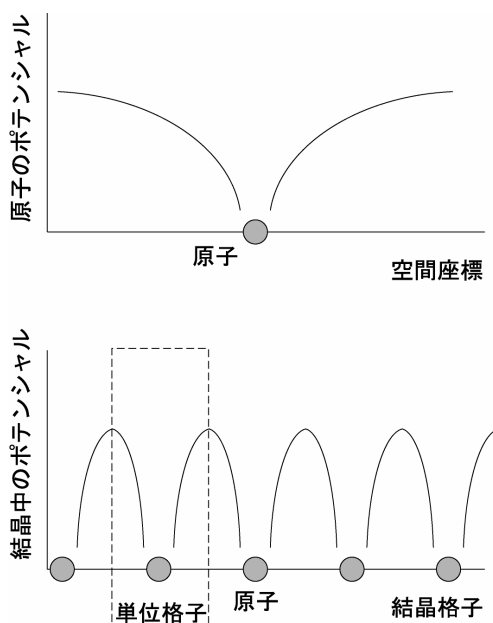


図3. 単独原子と結晶が作るポテンシャルの概念図

機導体の研究では拡張ヒュッケル (Hückel) 法による電子の重なり積分に関する計算が活躍している[12]. これは分子軌道を計算する事で分子上の電子状態を求める方法である. 分子軌道を求めた後, 結晶を構成する分子上に適用する事で分子間の重なり積分を計算する. 重なり積分が得られれば, 電子が分子間を移動するエネルギーが評価できる. ここで, 各電子は分子が作る周期的なポテンシャルにある程度束縛されて運動することから, 各分子を電子が存在できる場所 (サイトと呼ばれる) とみなすことが出来る. この様に分子間の電子の運動エネルギーを電子によるサイト間の飛び移りと見なす模型を強束縛模型と呼ぶ. 拡張ヒュッケル法によるバンド計算は, 個々のサイト間を電子が飛び移る際の移動エネルギーを与え, 有機導体の物性研究に多くの知見を与えている.

一方, 最近, 活発化しているバンド構造の計算方法として, 第一原理バンド計算による評価が挙げられる. これは, 無機物におけるバンド構造の計算を実験結果に依らない非経験的なものとして行うために用いられてきた手法である. 第一原理バンド計算は密度汎関数理論[13]に基づいており, 擬ポテンシャル+平面波基底による方法[14]と全電子状態を計算する方法[15]とがある. 第一原理バンド計算による有機導体のバンド構造の計算では, 分子軌道を仮定せず, 分子を構成する原子の電子軌道を直接計算し, 得られた電子状態から電子の運動エネルギーであるバンド構造が得られる. 得られたバンド構造に基づく強束縛模型を構築する際には, サイト間の移動エネルギーを様々な値にすることでフィットするという方法が無機物や有機物を問わず以前から行われてきた. 最近, 注目されている方法では, 最局在ワニエ (Wannier) 関数を用いた第一原理計算による有効強束縛模型の導出[16, 17]も行われ, 有機導体でも数例存在する[18].

3. 2 電子間相互作用の扱い

強束縛模型の導入により, 電子間に生じるクーロン斥力相互作用の扱いにも, 電子の局在性の効果を導入する事で単純化を行うことができる. すなわち, 「電子はサイト上にしか存在できない」ということから, クーロン斥力が最も強くなる状況は同一サイトに2つの電子がきた場合と考えられる. この時, パウリ (Pauli) の原理から同一サイト上に存在できる電子は, 反平行のスピンを持った電子同士のみである (図4). この時に生じる電子間斥力相互作用はしばしばオンサイト相互作用と呼ばれる. 強束縛模型にオンサイト相互作用を考慮した模型はハバード (Hubbard) 模型と呼ばれる. また, 無機物ではサイ

トが原子または軌道に対応するのに対し, 有機導体ではサイトが分子に対応する. 当然, 分子の方が原子よりも大きいことから, そこに局在した電子間のクーロン相互作用は有機導体の方が小さくなる. これは有機導体での強相関効果に起因する物性において, クーロン斥力相互作用の長距離成分の役割が無機物の場合よりも重要となってくることに対応している. 実際, 有機導体では最隣接サイト間の斥力相互作用等を導入しなければ理論的に理解できない物性 (電荷秩序状態等はその例である) が多々報告されている[20, 21].

また, 最近の試みとして, 第一原理バンド計算により, 電子間クーロン斥力相互作用の振る舞いを計算するというものがある[18]. この計算では, 無機物の場合, 近距離クーロン斥力相互作用が非常に強く, 長距離成分は減少する. 一方, 有機導体の場合, 近距離クーロン斥力相互作用が無機物に比べて小さく, 長距離成分は無機物と同様に減少していくという結果を示している. ここからも, 有機物の強相関効果を扱う際には, 電子間クーロン斥力相互作用の長距離成分が重要であることがわかる.

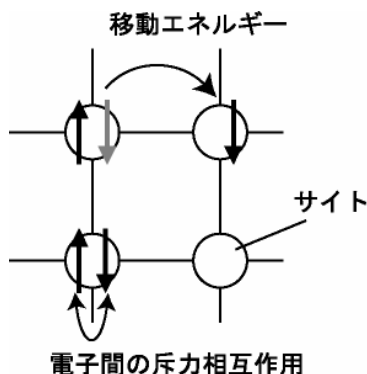


図4. 強束縛模型+電子間相互作用であるハバード模型における移動エネルギーと電子間相互作用の概念図. 矢印は電子のスピンを表し, 丸はサイトを表す.

4. 有機導体におけるバンド構造に起因する物理

有機導体におけるバンド構造とそれが結果として与える影響に関する研究は様々ある. それら全てに触れることは不可能であるため, 最近の研究の中で, バンド構造が重要な役割を果たしたものの, 特に拡張ヒュッケル法と第一原理バンド計算の両方に触れられるものを紹介しようと思う.

4. 1 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ のゼロギャップ電気伝導

ディラック電子に起因したゼロギャップ電気伝導体は2005年にグラフェンで実現され、大変注目されている[22]。グラフェンとは蜂の巣状に炭素原子が結合した単

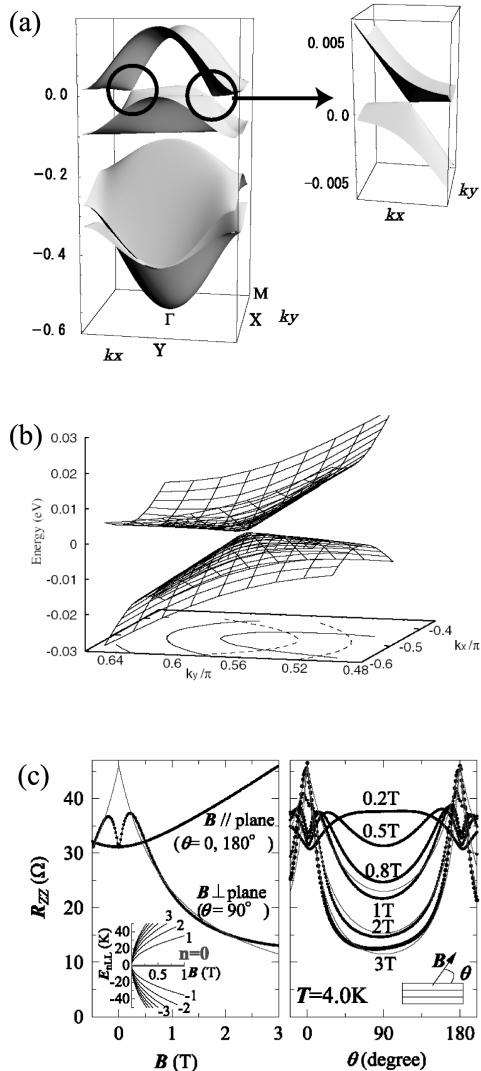


図5. 有機導体 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ におけるディラック電子に関する研究の一部。(a) 拡張ヒュッケル法に基づいて得られたバンド構造と(b) 第一原理バンド計算により得られたディラックコーン近傍のバンド構造。(c) 磁場下におけるゼロギャップ伝導体に特有のランダウ準位の観測(黒実線)と理論計算(赤波線)。

一層の物質である。ディラック電子によるゼロギャップ電気伝導体では、素粒子のニュートリノと同様に質量ゼロの電子が結晶中に存在し、それが電気伝導を担う。このため、通常の金属や半導体では見られない電気伝導特性や量子効果を示す。

有機導体 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ に対する拡張ヒュッケル法を用いた計算から得られるバンド構造を図5(a)に示す。これから、運動量空間のある一点において第一バンドと第二バンドが接触し、その周囲では線型な分散関係を持っていることがわかる[23]。さらに、より厳密なバンド計算方法である第一原理バンド計算により得られたバンド構造が示され(図5(b))、拡張ヒュッケル法と同様に、第一バンドと第二バンドが線型分散を持ち、運動量空間のある一点で接触していることが示された[24]。これらは、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ におけるゼロギャップ伝導体の理論研究であるが、実験的な確証も最近、得られた。それは、磁場下におけるこの物質の電気抵抗を調べたもので、ゼロギャップ伝導体に特有の振る舞いが観測された。この測定では、磁場下における物質中の電子のエネルギーがランダウ(Landau)準位と呼ばれる離散的な値しか取れなくなることで、さらにゼロギャップ伝導体では特有のランダウ準位が現れることを用いており、測定結果はゼロギャップ伝導体で予想される理論計算とよく一致している[25]。この有機導体 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ は、多層状の単結晶でゼロギャップ電気伝導体としての性質を持つ世界初の物質である。単一層のグラフェンとの比較等も含め、電子状態の特性に関するさらなる研究が期待される。

4. 2 τ -(EDO-S,S-DMEDT-TTF) $_2$ (AuBr $_2$) $_{1+y}$ の熱電効果

熱電効果とは、電気伝導体や半導体等において熱エネルギーと電気エネルギーが相互に影響を及ぼし合う効果の総称とである。ここでは、その中でも物質の温度差が電圧に変換されるという現象に対応するゼーベック(Seebeck)効果について、有機導体 τ -(EDO-S,S-DMEDT-TTF) $_2$ (AuBr $_2$) $_{1+y}$ (EDO-S,S-DMEDT-TTF=ethylenedioxy-S,S-dimethylethylenedithiotetrathiafulvalene)に関して行われた最近の研究を紹介する。

有機導体 τ -(EDO-S,S-DMEDT-TTF) $_2$ (AuBr $_2$) $_{1+y}$ は非常に大きな単位格子を持っているが、ドナー分子を含む伝導面内の分子配置は図6(a)に示す様な配列をしている。この物質は基本的にD $_2$ A型の有機導体であるが、アニオン分子の比がわずかに2:1型からずれており、D $_2$ A $_{1+y}$ 型となっている。これにより、ドナー分子あたりの電子の数を制御できるという特徴がある。この有機導体に対する

拡張ヒュッケル法を用いたバンド計算の結果[26]を図6(b)に示す。これから、全体のバンド構造は分散的であるものの、バンド構造中央に非常に平坦な部分を持つこと

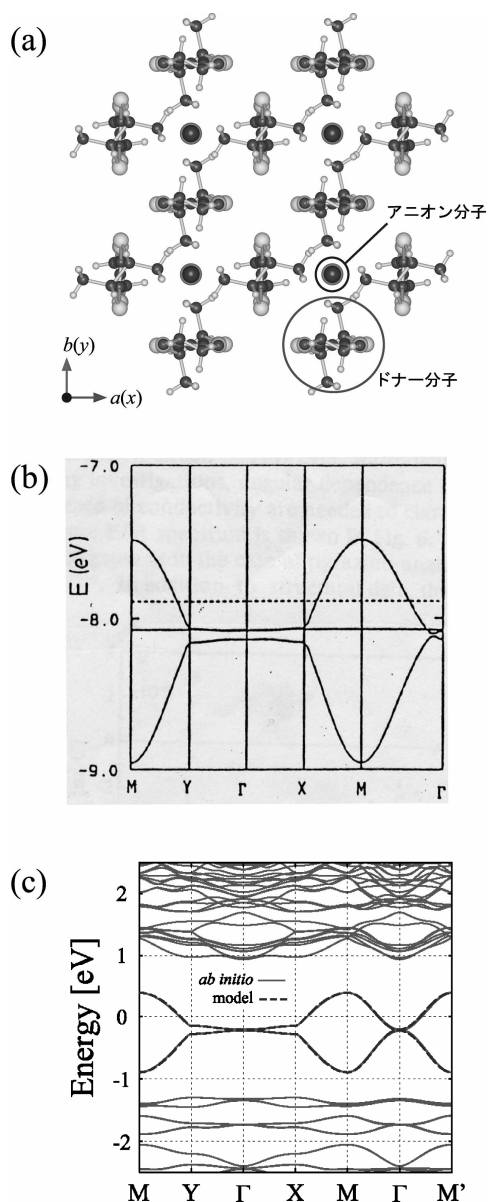


図6. (a)有機導体 τ -(EDO-S,S-DMEDT-TTF)₂(AuBr₂)_{1-y}の伝導面内の分子配置。(b)拡張ヒュッケル法によるバンド構造と(c)第一原理バンド計算によるバンド構造。青波線は有効強束縛模型によるフィットである。M点やY点、 Γ 点は運動量空間における対称性のいい値に対応する。

が分かる。最近、この物質に対する第一原理バンド計算が行われたが[27]、バンド構造は拡張ヒュッケル法と類似したものとなっている(図6(c))。また、第一原理バンド計算の結果をみると、フェルミ準位より離れたエネルギー領域において非常に局在化したバンド構造が存在する。これは、「2. 有機導体とは」や図1で触れた分子内の原子の結合によるバンド分散に起因したものである。青い波線は第一原理バンド計算のバンド構造をよくフィットする有効的な強束縛模型によるバンド分散である。このバンド構造の特徴として、バンド分散の中央近傍にある小さなエネルギーギャップの存在が挙げられる。

この物質におけるゼーベック係数の温度依存性に関する測定の結果を図7(a)に示す。これにより室温から温度の低下に伴いゼーベック係数は負の大きな値へと増加し、140K から 150K の温度領域でゼーベック係数が約 $-130 \mu\text{VK}^{-1}$ という負の最大値を持った後、さらに低温化することでゼーベック係数はゼロへと向かうことが示された[28]。この物質のゼーベック係数の温度依存性に関する理論研究として、図6(c)で示された第一原理バンド計算に基づいて得られた有効強束縛模型にボルツマン(Boltzmann) 輸送理論を適用することで、ゼーベック係数の温度依存性を計算したものが図7(b)である[27]。赤

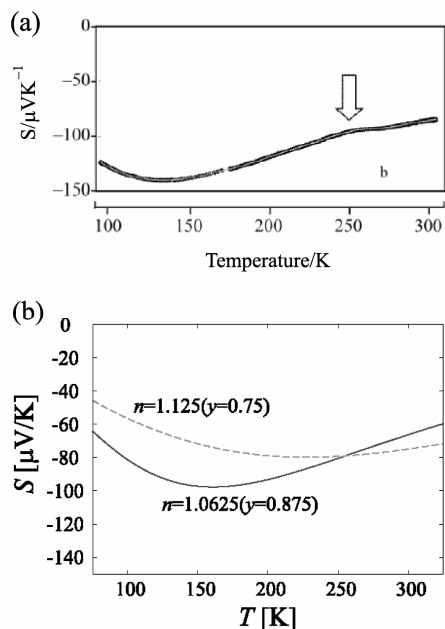


図7. 有機導体 τ -(EDO-S,S-DMEDT-TTF)₂(AuBr₂)_{1-y}のゼーベック係数の温度依存性に関する(a)実験結果と(b)ボルツマン輸送理論を用いた理論研究。

い実線はこの物質のアニオン分子量に近い状況での計算結果で、ゼーベック係数の温度依存性とその値がよく再現されている。この様なゼーベック係数の温度依存性の起源としては、高い熱電能の起源として最近指摘されている“ブリン型バンド”（バンド構造において平坦部分と分散的な部分を併せ持つバンド構造）の効果[29]とこの物質のバンド構造の中央近傍にある小さなエネルギーギャップの存在により理解できることが示されている。バンド中央付近にあるエネルギーギャップは非常に小さいにも関わらず、ゼーベック係数の温度依存性というマクロな測定結果として現れたといえる。

ここでは、有機導体におけるバンド構造の詳細が重要な役割を果たすもの内、拡張ヒュッケル法と第一原理バンド計算の両方が行われた研究の一部に触れた。拡張ヒュッケル法はもちろん、これからも強力な手法である。一方、有機導体のバンド構造を知る上で、今後徐々に第一原理バンド計算による評価も重要となりつつある。これらが相補的に発展していくことで、有機導体のさらなる理解を促進すると思われる。

5. 有機導体における強相関効果に関する物理

有機導体における強相関効果は非常に重要であるのはもちろんだが、無機物に比べ、複雑なものとなっている側面がある。その一因は、有機導体のバンド幅が無機物のそれと比べて狭いことにより、電子相関が強く現れることに対応する。さらに、電子が局在する場所であるサイトが有機導体では分子となるため、近距離の電子間クーロン斥力相互作用が無機物に比べ小さくなり、相対的に長距離の電子間クーロン斥力相互作用を考慮する必要が出てくる。これは有機導体での金属-絶縁体転移の起源として、磁気秩序のみならず、しばしば電荷秩序に起因していることから明らかである。有機導体における強い電子相関効果が与える影響は、非常に活発に研究されている。ここではそれらの中で、世界初の有機超伝導体であり、強相関効果により様々な電子状態が現れる擬一次元有機導体(TMTSF)₂X (X=PF₆, ClO₄等)に関する研究を紹介しようと思う。

有機導体(TMTSF)₂X 及び(TMTTF)₂X (TMTTF=tetramethyl-tetrathiafulvalene) では、力学的圧力やアニオン分子置換による化学的圧力の変化に応じて、非常に多彩な電子状態が発現する。図8は有機導体(TMTSF)₂X 及び(TMTTF)₂X に関する圧力-温度相図である[30]。低温領域では圧力の増加にともない電荷秩序やスピン-パイエルス (Peierls) 状態、反強磁性、スピン密度波 (Spin D

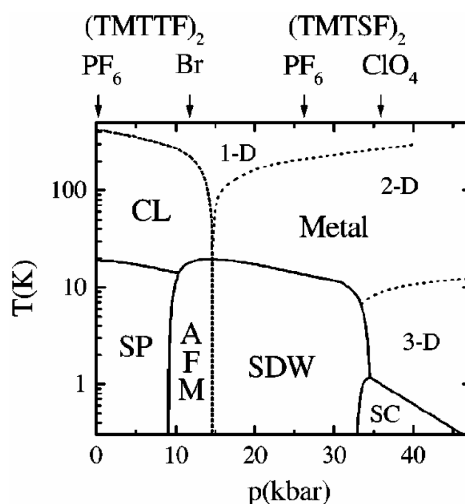


図8. 有機導体(TMTSF)₂X 及び(TMTTF)₂X に関する圧力-温度相図。CLは電荷局在, SPはスピン-パイエルス状態, AFMは反強磁性, SDWはスピン密度波, SCは超伝導を表す。

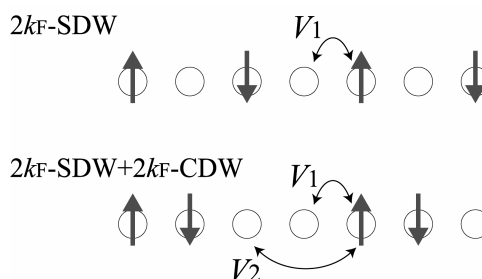


図9. 従来のSDWの電子状態とSDWとCDWが同周期で共存した電子状態の概念図

ensity Wave, SDW), 超伝導が現れる。(TMTSF)₂X (X=PF₆, ClO₄)の超伝導状態は、化学的圧力や力学的圧力から見て、比較的高圧側に位置する。(TMTSF)₂PF₆は常圧の低温下ではSDWに起因した絶縁体となるが圧力をかけることで、約1 Kで超伝導転移する。この超伝導状態に関しては、以前から超伝導ギャップが異方性を持つ非従来型超伝導状態である可能性が実験的にも理論的にも指摘されてきた[31]。また、近年行われた散乱X線散乱実験では、超伝導相と隣接するSDW相の電子状態が従来のSDW状態ではなく、SDWの周期と同じ電荷密度波 (Charge Density Wave, CDW) と共存していることが示された (図9) [32]。この様な電子状態

を理解できる有効的なモデルとして、長距離の電子間クーロン斥力相互作用を考慮した拡張ハバード模型が提案された[33].

さらに、この物質の超伝導状態として、スピン三重項超伝導を示唆する実験結果が複数報告された。従来の超伝導体の多くはクーパー対を形成する 2 電子のスピンの向きは反平行なものであった。これらはスピン一重項超伝導と呼ばれ、多くの超伝導体がこれに属す。一方、スピンの向きが同じ 2 電子でもクーパー対は形成できる。これらはスピン三重項超伝導と呼ばれ、非常に稀な超伝導体である。現在、 He^3 の超流動現象が唯一確定しているものであり、その可能性が強く示唆されている物質では Sr_2RuO_4 や重い電子系と呼ばれる物質群の UPt_3 等わずかである。ここでは、最近報告された $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ の上部臨界磁場測定を紹介する。ここで、上部臨界磁場とは超伝導体に磁場をかけたときに超伝導状態が壊れる臨界磁場である。スピン一重項超伝導の場合、パウリ限界磁場 H_P に向かって超伝導状態は抑制されていくが、スピン三重項では $S_F = 1$ の場合、 H_P 以上の高磁場下でも超伝導転移が可能である。図 1 0 (a) の報告では、 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ における上部臨界磁場は超伝導転移温度から見積もられる $H_P(\approx 20\text{ kOe})$ より高磁場でも超伝導転移していることが示された[34]。ただし、非常に最近行われた実験では、超伝導揺らぎの可能性も指摘されている。

このような SDW と CDW の共存と、超伝導ギャップが異方的な非従来型超伝導、さらにスピン三重項超伝導の可能性という実験事実を統一的に理解できる理論研究として、スピン揺らぎと電荷揺らぎの共存を媒介としたスピン三重項超伝導の可能性が指摘された[35]。ここでは、最近行われた $(\text{TMTSF})_2X$ を念頭に置いた模型に関する磁場下での超伝導転移の理論研究を紹介する。SDW と CDW の共存が記述できる拡張ハバード模型に対して、磁場の効果としてゼーマン効果を考慮し、強相関効果を摂動論によって扱った微視的理論計算による結果を図 1 0 (b) に示す[36]。これは、磁場の増加により磁場耐性の弱いスピン一重項超伝導から磁場耐性の強いスピン三重項超伝導等の状態に超伝導状態間で転移する可能性を示している。この理論研究と実験結果との関係に興味が持たれる。

ここでは有機導体 $(\text{TMTSF})_2X$ という物質に関する研究を通じて、SDW や CDW、超伝導といった強相関効果に起因した現象が複雑に共存・競合する様子を見てきた。最後に、他の有機導体で強相関効果が重要となる現象を簡単に触れたいと思う。具体例を挙げていけば、枚

挙に暇がないため 2 例に留める。まず、強い電子相関効果に起源を持つ典型的な現象としてモット絶縁体が挙げられる。これは、 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2X$ という物質で観測されており、ドナー分子が作る二量体が三角格子的に配置していることから、低温でもスピン秩序が起らないスピン液体状態の可能性が議論されている[10]。また、 $\theta\text{-(BEDT-TTF)}_2X$ という物質では非線形伝導という従来の伝導特性とは異なる現象が観測されている。これは電荷秩序[20, 21]に起因していると考えられているが、その電荷秩序は複数のパターンが競合しあっており、全容が解明したとは言い難い。これらの起源として、長距離

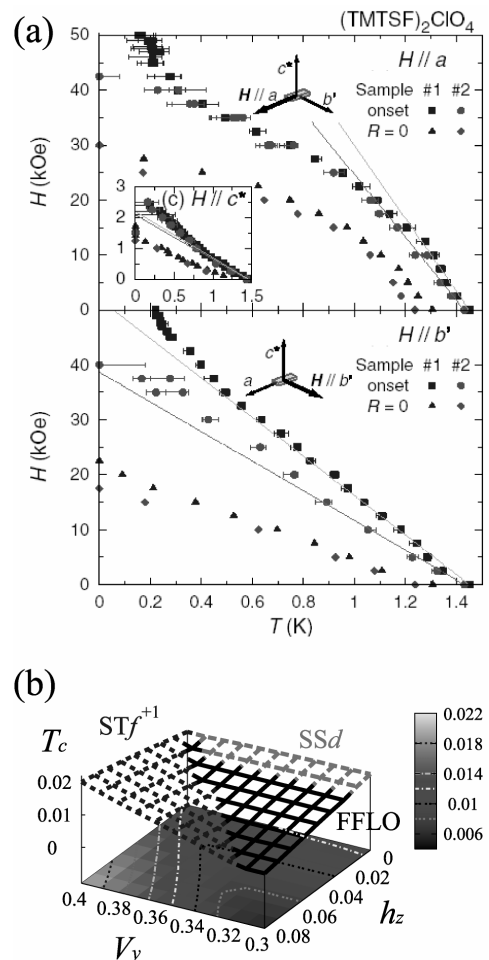


図 1 0. (a)有機導体 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ における上部臨界磁場測定。 (b)拡張ハバード模型を用いて微視的理論により計算された超伝導転移温度のパラメータ空間の相図。SSd はスピン一重項、 STf^{+1} はスピン三重項超伝導を表す。

クーロン斥力相互作用や格子振動の可能性が議論されている。

6. まとめと今後の展望

本稿では、通常の有機物がなぜ絶縁体なのかを通じて、有機導体がどのような設計指針で合成されたのか、さらにそれらの延長線上に見えてきた有機導体という非常に豊かな物理が存在する研究領域のごく一部について記させていただいた。そこには、複雑な分子から構成される結晶構造とは裏腹に、非常にシンプルなバンド構造が得られ、時としてそれがその物質の特性を理解するための最も重要な鍵となり得ることを見てきた。また、電子の移動エネルギーが分子間結合という弱いエネルギーを起源としていることにより、電子相関が強くなりやすく、磁性や電荷秩序、超伝導といった多様な電子状態が起こり得ることを見てきた。

最後に、今後の展望を記したいと思う。合成化学の分野では、これまでの TTF 系ドナー分子ではない TTP (te trathiapentalene) 系のドナー分子による有機超伝導体の合成が活発であり、 β -(BDA-TTP)₂X (2,5-bis(1,3-dithian-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene) という物質は新しい有機超伝導物質群として注目されている[37]。この物質と理論物理との関係で言えば、TTP 系分子は TTF 系分子と分子骨格の構造が異なるため、従来行われてきた拡張ヒュッケル法によるバンド計算の結果が、第一原理バンド計算の結果や実験的に観測されたフェルミ面の結果と若干異なる可能性が指摘されている。この様な差異が生じる原因の解明は TTF 系分子と TTP 系分子の違いに関する知見を与えるのみでなく、さらに興味深い物質の開発へと還元できるものと考えられる。

また、D₂A 型の有機超伝導体ではない有機超伝導体として、最近合成された物質にピセンの結晶による超伝導体がある[38]。これは芳香族としては世界初の超伝導体であり、有機化合物では世界最高の超伝導転移温度である 18K に達した。この様な非 D₂A 型有機導体が秘める可能性も今後、活発に議論されていくと考えられる。

一方、有機導体において興味深い物性の発現環境は、高圧下であったり、極低温であったりと極限環境である場合が主である。これにともなう実験技術の発展もめざましく、数 GPa という超高圧下において数 K という極低温での精密な物性観測が可能となっている。この様な実験技術の発展は、さらなる極限環境下における新奇な電子状態の発見に繋がると考える。有機導体に関する研究の発展は、化学者、実験物理学者、理論物理学者の協力

関係が重要な役割を果たしてきた。この様な分野横断的な研究者間の協力による活発な研究活動が、問題を着実に解決していくと期待したい。

参考文献

- [1]. T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito, *Organic Superconductors* (Springer-Verlag, Heidelberg, 1998) 2nd ed.
- [2]. H. Seo, C. Hotta, H. Fukuyama: Chem. Rev. **104**, 5005 (2004).
- [3]. L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger: Solid State Commun. **12**, 1125 (1973).
- [4]. 総説として, H. Mori: J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 051003 (2006) 等がある。
- [5]. H. K. Onnes: Akad. Van Wetenschappen (Amsterdam) **14**, 113, 818 (1991).
- [6]. J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer: Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [7]. D. Jérôme, A. Mazud, M. Ribault, K. Bechgaard: J. Physique Lett. **41**, L95.
- [8]. S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Scott, R. L. Greene: Phys. Rev. Lett. **50**, 270 (1983).
- [9]. H. Taniguchi, M. Miyashita, K. Uchiyama, K. Satoh, N. Mori, H. Okamoto, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Hedo, Y. Uwatoko: J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 468 (2003).
- [10]. 総説として, K. Kanoda: J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 051007 (2006) 等がある。
- [11]. 総説として, N. Tajima, S. Sugawara, M. Tamura, Y. Nishio, K. Kajita: J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 051010 (2006) 等がある。
- [12]. 先駆的な研究として, T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi: Bull. Chem. Soc. Jpn. **56**, 3376 (1983) 等がある。
- [13]. P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. **136** (3B), 864 (1964).
- [14]. この方法に基づく第一原理バンド計算パッケージの例として, "Quantum ESPRESSO (<http://www.quantum-espresso.org/>)"がある。
- [15]. この方法に基づく第一原理バンド計算パッケージの例として, "WIEN2K (<http://www.wien2k.at/>)"がある。
- [16]. N. Marzari, D. Vanderbilt: Phys. Rev. B **56**, 12847

- (1997).
- [17]. 最局在ワニエ関数を用いたパッケージとして, "Wannier90 (<http://www.wannier.org/>)"がある.
- [18]. K. Nakamura, Y. Yoshimoto, T. Kosugi, R. Arita, M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 083710 (2009).
- [19]. T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi, R. Arita, H. Aoki: J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 113704 (2009).
- [20]. M. Watanabe, Y. Noda, Y. Nogami, H. Mori: J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 116 (2004).
- [21]. T. Mori: J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 1469 (2003).
- [22]. A. K. Geim, K. S. Novoselov: Nat. Mater. **6**, 183 (2007).
- [23]. S. Katayama, A. Kobayashi, Y. Suzumura: J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 054705 (2006).
- [24]. H. Kino, H. Miyazaki: J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 035704 (2006).
- [25]. N. Tajima, S. Sugawara, R. Kato, Y. Nishio, K. Kajita: Phys. Rev. Lett. **102**, 176403 (2009).
- [26]. G. C. Papavassiliou, D. J. Lagouvardos, J. S. Zambounis, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, K. Murata, N. Shirakawa, L. Ducasse, P. Delhaes: Mol. Cryst. Liq. Cryst. **285**, 83 (1996).
- [27]. H. Aizawa, K. Kuroki, H. Yoshino, K. Murata: Physica B **405**, S27 (2010).
- [28]. H. Yoshino, G. C. Papavassiliou, K. Murata: J. Therm. Anal. Cal. **92**, 457 (2008).
- [29]. K. Kuroki, R. Arita: J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 083707 (2007).
- [30]. M. Dumm, A. Loidl, B. W. Fravel, K. P. Starkey, L. K. Montgomery, M. Dressel: Phys. Rev. B **61**, 511 (2000).
- [31]. 総説として, I. J. Lee, S. E. Brown, M. J. Naughton: J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 051011 (2006)等がある.
- [32]. J. P. Pouget, S. Ravy: J. Phys. I France **6**, 1501 (1996).
- [33]. N. Kobayashi, M. Ogata, K. Yonemitsu: J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 1098 (1998).
- [34]. S. Yonezawa, S. Kusaba, Y. Maeno, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, D. Jérôme: J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 054712 (2008).
- [35]. Y. Tnaka, K. Kuroki: Phys. Rev. B **70**, 060502 (2004).
- [36]. H. Aizawa, K. Kuroki, Y. Tanaka: J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 124711 (2009).
- [37]. J. Yamada, M. Watanabe, H. Akutsu, S. Nakatsuji, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi: J. Am. Chem. Soc. **123**, 4174 (2001).
- [38]. R. Mitsuhashi, Y. Suzuki, Y. Yamanari, H. Mitamura, T. Kambe, N. Ikeda, H. Okamoto, A. Fujiwara, M. Yamaji, N. Kawasaki, Y. Maniwa, Y. Kubozono: Nature **464**, 08859 (2010).