

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540403

研究課題名(和文)有機導体におけるディラック粒子の起源とベリー位相の理論的研究

研究課題名(英文)Theoretical study of origin of Dirac particle and Berry phase in organic conductor

研究代表者

鈴村 順三 (Suzumura, Yoshikazu)

名古屋大学・理学(系)研究科(研究院)・名誉教授

研究者番号：90108449

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：有機分子を単位として構成されている結晶で、分子間を電子が動きまわることによりバンドを形成し金属やギャップをもつ絶縁体が出現する。最近、このどちらにも属さないゼロギャップの状態、相対論的に波として伝わるディラック電子が、ある有機結晶で見つかった。コーン状のエネルギーを持つこの電子を量子力学を用いて研究し、通常は効果が現れない電子の波動関数の位相(ベリー位相)が重要な役割を果たすことを明らかにしてきた。電子が分子間を飛び移る様々なエネルギーとこの結晶の対称性を基にこの電子の起源を研究し、実験と理論との協力によりディラック・コーンの性質を解明してきた。

研究成果の概要(英文)：In organic conductor, electrons move in the crystal consisting of molecules where the metallic and insulating states are realized depending on the property of the energy band. Among them, zero-gap state in which electron behaves as the relativistic particle, has been found in an organic conductor. We examined such electron with an exotic band energy of Dirac cone using the quantum mechanics. We found that the phase (Berry phase) takes an important role to understand such topological property of Dirac electron. The origin has been studied in terms of the symmetry of the crystal and transfer energies which enable electrons to move between molecules. The property of Dirac cone has been elucidated through the close collaboration between experiment and theory.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：ディラック電子 有機導体 ディラック・コーン ベリー位相 ゼロギャップ

### 1. 研究開始当初の背景

(1)本研究で対象とする有機導体は、単位胞に4個(A,A',B,C)の分子が存在する型の(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>塩で、通常は電子が3/4充填の金属であるが、ホール効果の異常な振舞いから固体中のディラック電子が発見され、伝導バンドと価電子バンドが1点で接しディラックコーンを形成しゼロギャップ半導体となっていることが分かった。

(2)このディラック電子に対する4個の各分子の伝導電子の役割、アニオンのポテンシャル効果、局所的磁化率の温度変化よりフェルミ面の状態密度とコーンの傾きの関係を明らかにし、実験を説明してきた。

(3)しかし、この粒子がなぜ存在するか、その基礎である飛び移り積分の特性はほとんど知られていない。これは、グラフェンのように2x2ハミルトニアンでなく、4x4ハミルトニアンのため、単位胞にある4分子の個々の役割が十分明らかでないからであった。特に質量ゼロの粒子の必要条件といわれている分子AとA'の等価性の意味ですら、有機導体のディラック粒子の発見後5年を経過しているにも関わらず明確にされていない。

### 2. 研究の目的

(1)低次元有機導体において、電子の分子間飛び移りエネルギーの異方性により生じる新奇な電子状態を研究する。特にエネルギー分散を示すコーンの軸が傾斜している効果を調べる。

(2)縮退点の波数の対称点でなく偶然の位置に存在するので、エネルギーバンドの計算のみではその理由が明らかではない。そこで、量子力学の波動関数の性質に起因するベリー位相に着目し、各波数でのベリー曲率を計算し、ディラック粒子特有の振舞いを調べる。

(3)有機導体のバンドにおいて、ディラック点の特異性がバンド全体に広がり、ベリー曲率にも影響する。このベリー位相がいかにバルクな物質解明に有効であるかを示す。

(4)このような粒子の存在が示唆されている他の有機導体においても、実験から得られる飛び移りエネルギーを用いて調べ、有機導体におけるディラック粒子に共通な性質とその起源を探索する。

### 3. 研究の方法

(1)擬2次元型有機導体について、単位胞内の4分子から生じる多様な飛び移りエネルギーを用いて、ベリー位相及び曲率を計算し、単位胞に4分子の構造がディラック粒子を出現させるのかの原因を明らかにする。

(2)電子間相互作用により各分子に働くポテ

ンシャルを電荷不均化中で自己無撞着に計算し、ディラック粒子固有のベリー曲率を調べる。

(3)ゼロギャップ状態を説明するのにアニオンポテンシャルの効果が指摘されている。これと電子間相互作用効果との関わりを調べる。

### 4. 研究成果

(1)ゼロギャップ有機導体-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>のベリー位相を計算し次の結果を得た。単位胞中のAとA'分子にサイトポテンシャルを導入することによりブリュアンゾーン上の各

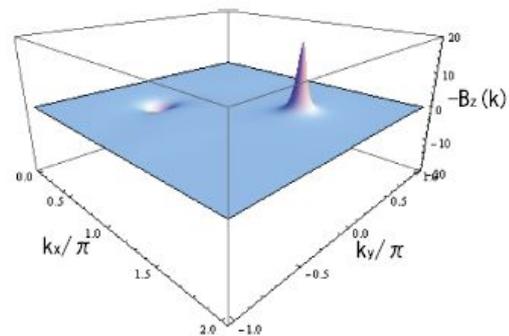


図1

場所で見られるベリー曲率  $B_z(\mathbf{k})$  が、図1のように2つのディラック点の周りに大きさが等しく符号が反対のピーク生じることからこの物質のディラック電子の振る舞いを明らかにした。この大きさをゾーン全体で積分したものがディラックコーン固有のベリー位相を値を示す。このハミルトニアンを伝導バンドと価電子バンドを基底とする2x2行列を用いて表し、その非対角成分を記述する2つの速度場が、ディラック点の周りを回転する特異性を示す。した。このようなゼロギャップを生じるディラック点は第1バンドと第2バンドの間に存在するが、4つのバンドの他のバンド間でも存在しこの場合2つのディラック点が集体直前のベリー曲率の振る舞いを示す。

(2)有機超伝導体-(ET)<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>(SCN)<sub>4</sub>はバンド計算からディラック点の存在が指摘されていた。そこで、このディラック電子を調べるためベリー曲率を計算し、常圧では異方的なコーンを示すので2つのディラックが点集体直前であること、5kbar付近の一軸圧下で安定したコーンを持つゼロギャップ状態が出現することを示した。

(3)有機導体-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>は常圧では電荷秩序を伴う絶縁体である。一軸圧下でゼロギャップが出現するが、この直前の圧力で、有限の質量をもつディラック電子対がブリュアンゾーンのM点付近に出現する可能性を

指摘した。この対が合体する様子を、低エネルギー励起を記述する  $2 \times 2$  の有効ハミルトニアンを用いて調べ、M 点での鞍点を記述する 1 つのパラメータの圧力変化として明らかにした。このようなディラック電子の対生成の際のベリー位相の振る舞いを調べた。

(4) ディラック電子の動的誘電応答におけるコーンの傾斜効果を、有限の化学ポテンシャルをもつ場合について調べた。長距離クーロン相互作用を考慮して応答関数の虚部の振動数依存性より集団励起を計算した。等方的なディラックコーンの場合における通常のプラズモンの他に 2 つディラックコーンの相乗効果により生じる新たなプラズモンを見出し、フィルターリングの実験的可能性を指摘した。

(5) ディラック電子の波動関数はディラック点の周りでトポロジカルな性質を持つことが知られている。これを有機導体  $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  の波動関数についてブリュアンゾーン全体を調べ、波動関数の B 及び C サイトそれぞれの成分がゼロになるラインがディラック点と時間反転対称点 (M 点及び Y 点) を結ぶ線として存在することを見出した。これにより NMR の B サイト及び C サイトの局所的磁化率の違いを説明でき、コーンの傾斜効果の明確な証拠を与える。スピン磁化率の B サイト成分が低温で顕著に減少するのはフェリ磁性のスピン揺らぎによること、この原因であるバンド間揺らぎの効果には B 及び C 成分がゼロになるラインがディラック点でそれぞれ反対方向を向いていることが重要であることを指摘した。

(6) 一軸圧下でゼロギャップになることはすでに知られているが、静水圧下で出現するゼロギャップ状態については、X 線回折から得られる分子間の重なり積分の圧力変化のみでは説明が困難である。これに対し化学ポテンシャルがディラック点に位置するためには、アニオンポテンシャルの効果が必要であることを示した。これは静水圧下では面間の距離も短くなるためと考えられる。アニオンポテンシャルが C サイトに引力としてはたらくことにより、第 2 バンドの Y 点のエネルギーが下がりディラック点での値より低くなりゼロギャップが出現する。この場合 2 つのディラック点はブリュアンゾーン中の M 点付近に存在し、低下圧下で合体することにより得られる絶縁体は A と A' の反転対称性が保存され、バンドギャップも小さいと予想される。

(7) ディラック点出現機構についての研究を進めた。単位胞に 4 分子存在する有機導体で発見されたディラック点はブリュアンゾーンの波数の偶然の位置に存在するので、これまでは  $4 \times 4$  の行列で表現されたハミルトニアンを直接に数値的対角化したので多くの計

算時間を必要とした。今回、4 次方程式の重解条件を解析的に検討し、直接対角化を用いずディラック点を求める手法およびこれを用いたゼロギャップ判定法を導出した。これにより計算の能率が向上し、圧力増加とともにディラック点がブリュアンゾーンをに動きまわる様子、および 2 つのディラック点が合体する振舞いを容易に求めることができた。この手法は型の一般的な有機導体のディラック点検索に有用になると期待される。従来予測されていた 2 つの等価な分子 A、A' の空間反転対称性がディラック点存在には必要であるという考えは必ずしも正しくなく、もっと広範囲で適用されるディラック点存在条件を見出した。さらに飛び移りエネルギー 7 個のうち分子積層方向の 3 個がゼロギャップ出現に重要であることを見つけ、他のゼロギャップ物質探索の指針を得た。

(8) ベリー曲率の研究を行い、波動関数のトポロジカルな性質が重要な働きをすることが明らかになってきた。そこで、Fu-Kane によりトポロジカル絶縁体で議論されていたブリュアンゾーンの 4 つの時間反転対称点 (TRIM) の性質のみでディラック点の存在を判定する考えを有機導体に応用した。A と A' の間の空間反転対称性に着目し、4 個の TRIM の波動関数の A と A' の交換に対する偶奇性の性質のみでディラック点の存在条件が得られ、これが  $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  の場合にも正しいことを確認した。これを用いると、4 個の TRIM の固有関数の性質のみでディラック点が存在するかどうか決定される。さらに、2 つのディラック点が TRIM で合体できるのは、その TRIM で偶奇性が異なる波動関数をもつ 2 つの固有エネルギーが交差できるためであることが分かった。有機導体の場合、この対称性の議論が、ディラック点出現を理解する第一歩となると考えられる。

(9) さらに結晶の空間反転対称性と波動関数の各成分のノードとの関係を調べた。A と A' の間に空間反転対称性が存在することを利

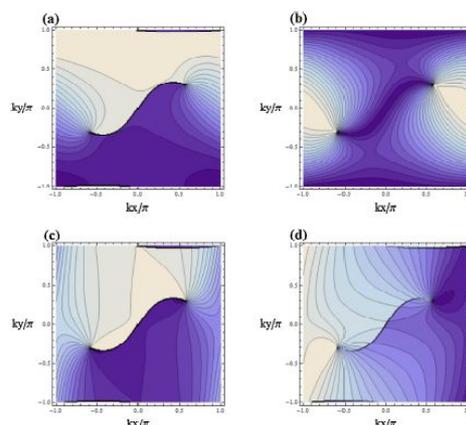


図 2

用して、ハミルトニアンを、エルミート行列から実行列へと書き換えると、波動関数は実数で表わされる。さらに、波動関数のノードは4成分すべてに現れ、ディラック点から出現しブリュンゾーンの時間反転対称点を通る。ノードのところで図2のように各成分が符号を変える(明るい部分が正、暗い部分が負)ことを用いてベリー位相を計算するとベリー曲率に対する積分経路が1つのディラック点を含む場合は2となりディラック点固有のトポロジカルな性質を示す。これによりディラック点から出現するノードの存在とベリー位相の関係が明らかになった。

(10)ディラックコーンの傾斜効果は、従来磁場中で出現することが知られていた。今回、磁場がなくとも、電場のみで観測可能であることを、有機導体の2次元面内の電気伝導度の計算により示した。電気伝導度は、電場とコーンの軸の面内射影方向が垂直の場合に最も大きくなり、傾斜軸が面内まで傾くと発散する。平行の場合に最少になるので電気伝導度は異方的になる。さらにコーンの傾斜による主軸が電場の方向と一致しない場合は、電場と垂直な方向の電流成分が出現する。電場の方向を変化させこのような電流を測定することにより、コーンの軸の傾斜角度と面内に射影した成分の位置を決定できる実験を提案した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計12件)

Y. Suzumura, I. Proskurin, M. Ogata, Effect of Tilting on the In-plane Conductivity of Dirac Electrons in Organic Conductor, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有、Vol.83, No.2, 2014, pp. 023701 (1-4), DOI.org/10.7566/JPSJ.83.023701

F. Piechon, Y. Suzumura, Inversion Symmetry and Wave-Function-Nodal-Lines of Dirac Electrons in Organic Conductor alpha-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有、Vol.82, No.12, 2013, pp. 123703 (1-4), DOI.org/10.7566/JPSJ.82.123703

T. Morinari, Y. Suzumura, Algebraic structure of Dirac fermion state in  $\alpha$ -alpha-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> J. Phys. Soc. Jpn., 査読有、Vol.82, No.5, 2013, pp. 055002 (1-4), DOI.org/10.7566/JPSJ.82.055002

A. Kobayashi, Y. Suzumura, Effects of Zero-line and Ferrimagnetic Fluctuation on Nuclear Magnetic Resonance for Dirac Electrons in Molecular Conductor

alpha-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> J. Phys. Soc. Jpn., 査読有、Vol.82, No.5, 2013, pp. 054715 (1-4), DOI.org/10.7566/JPSJ.82.054715

Y. Suzumura, A. Kobayashi, Zero-gap State in alpha-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> under Hydrostatic Pressure, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有、Vol.82, No.4, 2013, pp. 044709 (1-5), DOI.org/10.7566/JPSJ.82.044709

F. Piechon, Y. Suzumura, Dirac Electron in Organic Conductor alpha-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> with Inversion Symmetry J. Phys. Soc. Jpn., 査読有、Vol.82, No.3, 2013, pp. 033703 (1-4), DOI.org/10.7566/JPSJ.82.033703

Y. Suzumura, T. Morinari, F. Piechon, Mechanism of Dirac Point in  $\alpha$  Type Organic Conductor under Pressure J. Phys. Soc. Jpn., 査読有、Vol.82, No.2, 2013, pp. 023708(1-4), DOI.org/10.7566/JPSJ.82.023708

Y. Suzumura, A. Kobayashi, Theory of Dirac Electrons in Organic Conductors Crystals, 査読有、Vol.2012, No.2, 2012, pp. 266-283, DOI:10.3390/cryst2020266.

T. Nishine, A. Kobayashi, Y. Suzumura, New Plasmon and Filtering Effect in a Pair of Tilted-Dirac Cone J. Phys. Soc. Jpn., 査読有、Vol.80, No.11, 2011, pp. 114713(1-6), DOI:10.1143/JPSJ.80.114713

Y. Suzumura, A. Kobayashi, Berry Curvature of the Dirac Particle in alpha-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> J. Phys. Soc. Jpn., 査読有、Vol.80, No.10, 2011, pp. 104701 (1-8), DOI.org/10.1143/JPSJ.80.104701

A. Kobayashi, Y. Suzumura, F. Piechon, G. Montambaux, Emergence of Dirac Electron Pair in Charge Ordered State of Organic Conductor alpha-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> Phys. Rev. B., 査読有、Vol.84, No.7, 2011, pp. 075450(1-11), DOI:10.1103/PhysRevB.84.075450

T. Choji, A. Kobayashi, Y. Suzumura, Zero-Gap State in Organic Superconductor  $\alpha$ -alpha-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>Hg(SCN)<sub>4</sub> Salt J. Phys. Soc. Jpn., 査読有、Vol.80, No.7, 2011, pp. 074712(1-6), DOI.org/10.1143/JPSJ.80.074712

[学会発表](計9件)

鈴村順三, 有機導体  $\alpha$ -(BETS)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 塩におけるディラック電子、

日本物理学会、2014年3月29日、東海大学  
湘南キャンパス

I. Proskurin,

In-Plane Conductivity of Dirac Electrons  
in (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> Organic Conductor、  
日本物理学会、2014年3月29日、東海大学  
湘南キャンパス

鈴木順三、

有機導体 (BEDT-TSeF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 塩における電子  
状態、

日本物理学会、2013年9月26日、徳島大学

鈴木順三、

型有機導体におけるディラック点、  
日本物理学会、2013年3月25日、広島大学  
森成隆夫、

分子性導体 (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> のディラック  
電子状態における代数的構造、

日本物理学会、2013年3月25日、広島大学

鈴木順三、

型分子性導体における静水圧下でのディ  
ラック電子 III、

日本物理学会、2012年3月25日、関西学院  
大学

小林晃人、

分子性導体のディラック電子系における電  
子相関効果、

日本物理学会、2012年3月25日、関西学院  
大学

鈴木順三、

型分子性導体における静水圧下でのディ  
ラック電子 II、

日本物理学会、2011年9月21日、富山大学

小林晃人、

分子性導体 (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> のゼロギャ  
ップ状態における電子相関効果、

日本物理学会、2011年9月21日、富山大学

Y. Suzumura,

Novel aspects of Dirac electron in organic  
conductors、

Int.Symposium on Crystalline Organic  
Materials, Superconductors and Magnets、  
July 14-19, 2013, Delta centre-ville Hotel,  
Montreal, Canada

Y. Suzumura,

Exotic states of Dirac electrons in organic  
conductors、

Int. School and Symposium on  
Multifunctional Molecule-based Materials、  
September 23-29, 2012, Durham  
University, Durham, England

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.slab.phys.nagoya-u.ac.jp/suzumura/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 順三 (SUZUMURA Yoshikazu)

名古屋大学・大学院理学研究科・名誉教

授

研究者番号：90108449