

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400355

研究課題名(和文) 分子性導体におけるディラック電子のトポロジーとゼロギャップ物質の研究

研究課題名(英文) Study of topology and zero gap materials of Dirac electrons in molecular conductor

研究代表者

鈴村 順三 (Suzumura, Yoshikazu)

名古屋大学・理学研究科・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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：分子性導体において2つのバンドが縮退して生じるディラック点の出現機構を研究した。有機分子の結晶が空間反転対称を持つ場合、電子の波動関数も反転に対して偶関数または奇関数となる。これから得られる位相(トポロジー)の性質がディラック点の出現の原因であることを示した。これを3次元単一成分分子性導体に応用し、HOMOとLUMO軌道の偶奇性から得られるディラック点が3次元ループを描くことを見つけた。これより、系に相反する2つの要素が内在することがディラック電子の本質で、その出現に必要なトポロジカルな条件を明らかにした。さらにディラックコーンの傾きは電気伝導度の実験から検証できることを示した。

研究成果の概要(英文)：The mechanism of emergence of Dirac point was studied using topology. When organic conductor has inversion symmetry, the parity of the wave function shows a topological property and is crucial to obtain the condition of the Dirac point. Next, studying a Dirac material of three-dimensional molecular conductor with HOMO and LUMO orbitals, we found the nodal line semimetal with a loop of the Dirac point in terms of the parity. Thus two kinds of conflicting ingredients are essential for the Dirac electron which is determined by the topological conditions. Further, we proposed a theory that the tilting of the Dirac cone is understood by the angle-dependent conductivity.

研究分野：数物系科学

キーワード：分子性導体 ディラック点 偶奇性 トポロジー ディラック・コーン ゼロギャップ

1. 研究開始当初の背景

(1) 有機導体 型の (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の塩 (ET) は、単位胞に 4 個 (A, A', B, C) の分子が存在し、電子数充填率 3/4 の系である。この物質でホール効果の異常な振舞は、固体中にディラック電子が発見され明らかにされた。伝導バンドと価電子バンドが波数の 1 点で接する結果、ディラックコーンが出現しゼロギャップ半導体となっている。しかしディラック点が存在する理由は謎であった。

(2) この結晶では A と A' 分子の間に空間反転対称点が存在する。これを利用して、第 1 バンドのブリュルアンゾーンの X, Y, M の 4 つの時間反転対称点 (TRIM) での波動関数の偶奇性 (±) を調べることで、ディラック点が存在する条件を導き、さらにこのディラック点がフェルミエネルギーの位置に一致しゼロギャップ状態 (ZGS) になることを判定する手法を導出した。行列を対角化することなく ZGS を知ることが可能になった。

(3) このディラック点はエネルギーバンドの波動関数の特異点になっており、トポロジカルな性質をもち、ベリー位相が出現する。これを用いてベリー曲率のピーク構造を具体的に計算し、ディラックコーンの性質を理解することができた。圧力等によりホッピングエネルギーの値を変化させると、ディラック点は、移動し、いずれかの TRIM でディラック対が合体し消失する。先行研究で指摘されていた合体の振る舞いを、有機導体で具体的に示した。

2. 研究の目的

(1) ベリー位相を生じさせる波動関数と偶奇性から得られる条件との関係を調べ、結晶の空間反転対称点ディラック電子の出現に果たす役割を明らかにする。

(2) ディラックコーンの傾斜は、波動関数の特異性には寄与しないが、有機導体に固有の物性を示す。しかし傾斜が具体的に直接観測されていないので、最近実験的に関心が高まっている電気伝導への効果を調べる。

(3) ディラック電子における特異な電子相関を調べる。磁気的性質やホッピングエネルギーにこの効果を考慮し調べる。

(4) ホッピングエネルギーのパターンを検討し、安定したディラック電子の物質を探索する。

(5) 3 次元分子性半導体におけるディラック電子を調べ有機導体と共通な性質及びその起源を調べる。

3. 研究の方法

(1) TRIM の波動関数に対する結晶の空間反転対称性の役割を基にディラック点を決定する因子を調べディラック電子の起源を明らかにする。

(2) 有機導体のディラックコーンの傾斜効果は面内電気伝導度の顕著な異方性を出現させ、電場と垂直方向に流れる垂直電流は、コーンの傾斜効果の検証になるので、電気伝導の角度依存性を実験家と検討する。さらにバンド間励起を調べるため交流電気伝導度や反射率を計算する。

(3) ET 塩と別の塩の有機ディラック系である -(BEDT-TSeF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> (BETS) における ZGS を明らかにする。強結合モデルでは不十分なので、分子積層方向の分子間の相互作用効果を考慮し、この方向のホッピングエネルギーの増加による ZGS を検討する。

(4) 結晶は 3 角格子から構成されているので、ホッピングエネルギーの絶対値を固定しても、符号の組み合わせにより 16 個の異なるバンドが得られる。ET もこのうちの一つのパターンであるが、ディラックコーンがもっと広い波数領域で安定に存在し ZGS を与える他のパターンもある。これらを整理し、さらなるディラック電子の物質を見つけるための指針を与える。

(5) 最近発見された HOMO-LUMO バンドから構成される 3 次元分子性半導体におけるディラック電子の出現機構を、強結合モデルおよびトポロジカルな性質である偶奇性を用いて調べる。

4. 研究成果

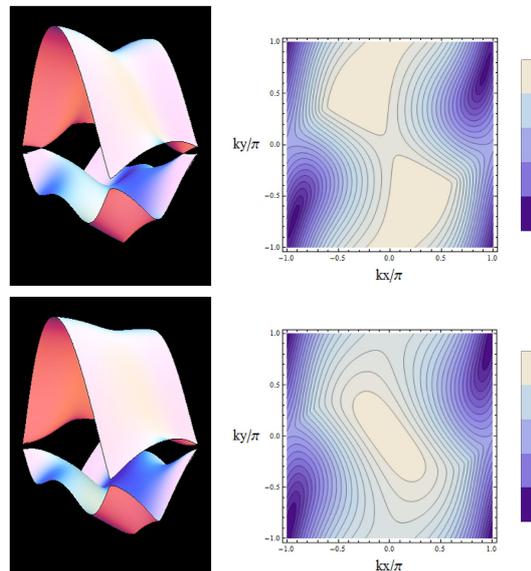


図 1

(1) 有機導体 -(BETS-TSF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> は加圧下でディラック電子によるゼロギャップ状態を示

すが、-(BEDT-TTF)2I3 と異なり、電子相関効果が大きい。そこで最近接及び次近接の電子間斥力やアニオンポテンシャルを考慮した強結合模型を用いて、各分子のサイトポテンシャルや、分子間飛び移りエネルギーへの効果を調べた。その結果、分子の積層する方向の飛び移りエネルギーがゼロギャップ状態を安定化させる重要な役割を担っていることを明らかにした。さらに常圧での絶縁体は電荷不均化によるものでなく2つのディラック点が合体することにより生じることを指摘した(図1:伝導電子バンドと価電子バンドおよびその等高線:ゼロギャップ状態(上)と絶縁状態(下))。これについてNMRの実験で(学習院大学)、絶縁状態でも電荷不均化が存在しないことが報告されこの理論の妥当性が示唆される。

(2) 有機導体 -(BEDT-TTF)2I3 のディラック電子ではディラックコーンの傾斜が大きい。これを検証する有効な手法である光学電気伝導度を計算し、コーンの傾斜効果による面内異方性を調べ、振動数および化学ポテンシャル依存性から、バンド内励起とバンド間励起のそれぞれの役割を明らかにした。この効果は低振動数領域で顕著に現れる。実部は傾斜が大きいとバンド内励起により極大値を持ち、虚部は傾斜が大きくなると符号が変化する。このようにして傾斜のない等方的なグラフェンのディラックコーンとの違いを明らかにした。さらに直接的な観測に有益な光学反射率を計算し、コーンの傾斜と直線偏光との角度依存性から傾斜の役割を示した。

(3) 磁場を2次元面に垂直に印加した場合の面内電気伝導度を計算した。磁場により電子が円運動するのでエネルギーが離散的になりランダウ準位を形成する。粒子数を変化させると化学ポテンシャルがディラック点のエネルギーからずれる。エネルギーを不純物散乱による電子の寿命で規格化し、磁場と化学ポテンシャルの2つの関数として電気伝導度がどのように振る舞うかを調べた。電気伝導度は磁場を増加させると単調に減少する一方温度を増加させると増加するが、両者が存在すると単調ではない。寿命にたいする磁場効果、ゼーマン効果を考慮してET塩の非単調な磁場依存性の実験を説明した。

(4) 有機導体 -(BEDT-TTF)2I3 塩のディラック点は伝導電子バンドと価電子バンドの偶然の縮退により生じると考えられているが、その原因は不明であった。単位胞に存在する4分子のうち2つの分子の中間の位置に空間反転対称点が存在することが重要で、これを用いて運動量の時間反転対称点(TRIM)における偶奇性によるディラック点の存在条件を導出してきた。本研究ではさらにTRIMにおける偶奇性の異なる波動関数に着目してディラック点を具体的に導出した

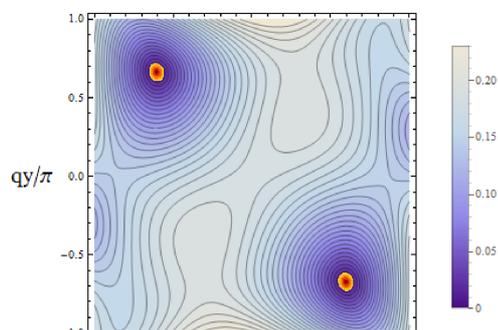


図2: ET 塩のディラック点: TRIM から導出したディラック点

(図2)。これによりディラック点出現の原因として空間反転対称点の存在が必要条件であることが明らかになり、偶然の縮退の謎が解けた。

(5) 型有機導体のディラック電子を理解するため、8種類の分子間移動エネルギーが存在する場合のバンドの種類を調べた。結晶の3角形の部分に着目すると、符号の組み合わせのパターンにより16個の異なるバンドが存在する。ETでディラック電子が出現するパターンは特別な状況にあり、ディラック電子を最も安定に出現させるパターンは他にある。物質合成の観点から、前者は容易であるが後者は困難であることから、ディラック電子を示す物質は特別である。移動エネルギーを変化させ、分子の積層方向とそれに垂直方向の特定の組のトポロジカルな性質がディラック電子に重要な役割を果たしていることを見つけた。これらはゼロギャップ物質探索の指針となることが予測される。

(6) この成果を基に、HOMO軌道とLUMO軌道から構成される単一成分分子性導体[Pd(dddtt)2]塩で見つかった3次元ディラック電子を調べた。この導体の特徴は、単位胞に4個の分子が存在し、各分子でHOMO軌道とLUMO軌道をもつことである。このディラック点はHOMO軌道とLUMO軌道の波動関数の対称性が異なること及び分子間の電子移動が面間及び面内の2段階で生じることを示した。ETと同様の手法を用いて、TRIMにおける波動関数の偶奇性によるディラック点存在条件に適用し、第一原理計算及びタイトバインディング模型で得られたディラック点の存在をトポロジカルな観点から証明した。さらにこの場合のディラック点は3次元運動量空間でループを描き、そのループの周りのフェルミ面から電子ポケットと正孔ポケットが存在(ノーダルライン半金属)することを見つけた(図3はライン上のディラックコーンの例)。そこで、このような一電子状態密度を計算しさらにスピン磁化率の温度依存性を調べ、2次元ディラック電子の場合との相違点を明らかにした

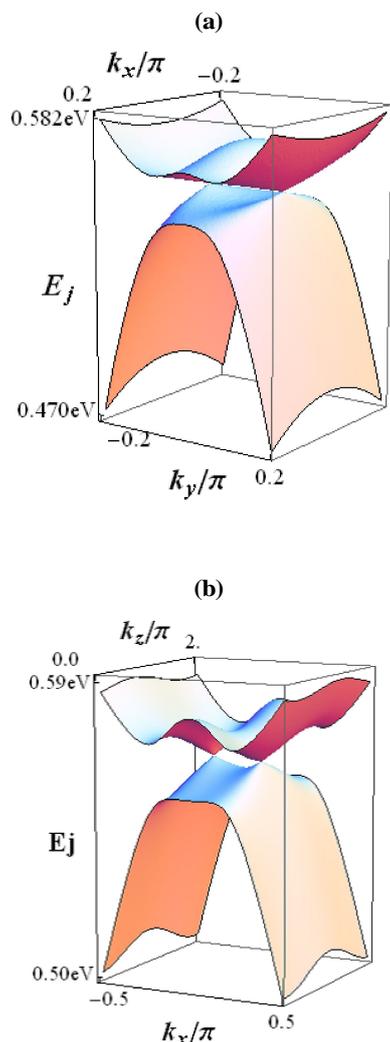


図 3 [Pd(dddtd)2]におけるノーダルライン上のディラックコーン:  $k_z=0$  面(a)、 $k_y=0$  面(b)でのエネルギー分散

(7) 有機導体 ET の低温での物性がディラックコーンのエネルギー分散を持つことにより理解できることが知られ、この系に対する電子相関効果の関心が高まってきた。例えば、NMR shift の温度依存性を説明するのに長距離クーロン相互作用の効果を検討した先行研究では、グラフェンの場合を進展させ  $2 \times 2$  有効ハミルトニアンを用いて、スピン磁化率がこの効果を状態密度のみの情報で計算されている。しかし、この系は  $4 \times 4$  ハミルトニアンで記述されるのでこれから得られる波動関数によるトポロジカルな効果を相互作用においても正確に取り扱う必要がある。本研究では shift の応答関数を相互作用の摂動の 1 次まで計算することにより、単位胞に 4 個の分子を含む場合の Massless Dirac 系の電子状態について新しい知見を得た。Ward identity を満たすよう、self-energy correction と vertex correction を取り入れ、粒子数に対する相互作用の効果を検討し、

化学ポテンシャルを self-consistent に計算した。この結果、ドーピングまで考慮した化学ポテンシャルの温度変化が非単調になりホール伝導で得た予測を大きく修正した。これを用いた各サイトの shift の低温での急激な減少を説明した。

## 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 and R. Kato,  
Magnetic susceptibility of Dirac electrons in single-component molecular conductor [Pd(dddtd)2] under pressure  
Jpn. J. Appl. Phys., 査読有、Vol.56、No.5、2017、pp. 05FB02 (1-6)、  
DOI.org/10.7567/JJAP.56.05FB02

R. Kato and Y. Suzumura,  
Novel Dirac Electron in Single-Component Molecular Conductor [Pd(dddtd)2]  
J. Phys. Soc. Jpn., 査読有、Vol.86、No.6、2017、pp. 064705 (1-7)、  
DOI.org/10.7566/JPSJ.86.064705

R. Kato, H.B. Cui, T. Tsumuraya, T. Miyazaki, and Y. Suzumura,  
Emergence of the Dirac electron system in a single-component molecular conductor under high pressure  
J. Am. Chem. Soc., 査読有、Vol. 139、2017、pp. 1770-1773、  
DOI. 10.1021/jacs.6b12187

Y. Suzumura,  
Analysis of Dirac point in the organic conductor alpha-(BEDT-TTF)2I3  
J. Phys. Soc. Jpn., 査読有、Vol.85、No.5、2016、pp. 053708 (1-5)、  
DOI. doi.org/10.7566/JPSJ.85.053708

I. Proskurin, M. Ogata, Y. Suzumura,  
Longitudinal conductivity of a three-dimensional Dirac electron gas in magnetic field  
J. Phys.: Conf. Series、査読有、Vol. 603、2015、pp. 012009 (1-12)、  
DOI. 10.1088/1742-6596/603/1/012009

Y. Suzumura, I. Proskurin, M. Ogata,  
Reflectance of Dirac electrons in organic conductor  
J. Phys.: Conf. Series、査読有、Vol.603、2015、pp. 012011 (1-10)、  
DOI. 10.1088/1742-6596/603/1/012011

F. Piechon, Y. Suzumura, T. Morinari,  
Plaquette chirality patterns for robust zero-gap states in alpha-type organic conductor  
J. Phys: Conf. Series、査読有、Vol.603、2015、pp. 012010(1-14)、

DOI: 10.1088/1742-6596/603/1/012010  
I. Proskurin, M. Ogata, Y. Suzumura,  
Longitudinal conductivity of massless  
fermions with tilted Dirac cone in  
magnetic field  
Phys. Rev. B, 査読有, Vol.91, No.19,  
2015, pp. 195413 (114),  
DOI:dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.91.1954  
13  
Y. Suzumura, I. Proskurin, M. Ogata,  
Dynamical conductivity of Dirac electrons  
in organic conductors  
J. Phys. Soc. Jpn, 査読有, Vol. 83, No.9,  
2014, pp. 094705 (1-9),  
DOI: dx.doi.org/10.7566/JPSJ.83.094705  
K. Kajita, Y. Nishio, N. Tajima, Y.  
Suzumura, A. Kobayashi,  
Molecular Dirac Fermion Systems  
-Theoretical and Experimental Approaches  
J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, Vol.83, No.7,  
2014, pp. 072002 (1-31),  
DOI: dx.doi.org/10.7566/JPSJ.83.072002  
T. Morinari, Y. Suzumura,  
On the possible zero-gap state in organic  
conductor alpha-(BEDT-TSF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> under  
pressure  
J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, Vol.83, No.9,  
2014, pp. 094701 (1-5),  
DOI:10.7566/JPSJ.83.094701

〔学会発表〕(計 9 件)

鈴村順三,  
単一成分分子性導体 [Pd(dddt)<sub>2</sub>] のノーダ  
ルライン半金属の磁化率,  
日本物理学会, 2017 年 3 月 17 日, 大阪大学  
豊中キャンパス

鈴村順三,  
有機導体のディラック点における対称性の  
役割,  
日本物理学会, 2016 年 9 月 14 日, 金沢大学  
角間キャンパス

鈴村順三,  
有機 Massless Dirac 系の NMR Shift におけ  
る長距離クーロン相互作用の効果,  
日本物理学会, 2016 年 9 月 14 日, 金沢大学  
角間キャンパス

加藤礼三,  
単一成分分子性導体 [Pd(dddt)<sub>2</sub>] における  
ディラックコーンの 3 次元的性格,  
日本物理学会, 2016 年 9 月 14 日, 金沢大学  
角間キャンパス

鈴村順三,  
単一成分分子性導体 [Pd(dddt)<sub>2</sub>] における  
ディラック点の性質,  
日本物理学会, 2016 年 3 月 20 日, 東北学院  
大学泉キャンパス

加藤礼三,  
単一成分分子性導体 [Pd(dddt)<sub>2</sub>] における  
ディラック電子系の tight-binding 模型 II,  
日本物理学会, 2016 年 3 月 20 日, 東北学院

大学泉キャンパス

鈴村順三,  
分子性導体 [Pd((dddt)<sub>2</sub>)] のディラック電子  
におけるトポロジカルな性質,  
日本物理学会, 2015 年 9 月 15 日, 関西大学  
千里山キャンパス

鈴村順三,  
有機導体のディラック電子における反射率,  
日本物理学会, 2015 年 3 月 21 日, 早稲田大  
学

鈴村順三,  
型有機導体のエネルギーバンドにおける  
hopping energy の役割,  
日本物理学会, 2014 年 9 月 9 日, 中部大学春  
日井キャンパス

鈴村順三,  
In-plane conducting properties of  
alpha-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> organic conductor,  
日本物理学会, 2014 年 9 月 9 日, 中部大学春  
日井キャンパス

Y. Suzumura,  
Plaquette chirality patterns for robust  
zero-gap states in alpha-type organic  
conductor,  
Int. Workshop on Dirac Electrons in Solids,  
January 14-15, 2015, Univ. of Tokyo, Tokyo,  
Japan

Y. Suzumura,  
Topological property of exotic Dirac  
electrons in organic conductor [Pd(dddt)<sub>2</sub>],  
11th Int. Symp. on Crystalline Organic  
Materials, Superconductors and Magnets  
(ISCOM2015),  
September 6-11, 2015, The Monarch, Bad  
Gogging, Germany

〔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://www13.plala.or.jp/suzumura>

6. 研究組織

(1) 研究代表者  
鈴村 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: 9 0 1 0 8 4 4 9