

62
東京大学 大学院新領域創成科学研究科

基盤科学研究科物質系専攻

平成 18 年度

修士論文

遍歴・局在電子系を有する分子性導体
 β'' -(C5ET)₂ClO₄ の
構造と伝導性、磁性、誘電性および光応答

2007 年 1 月 30 日提出

指導教官 森 初果 助教授



学籍番号 56115

氏名 河野 謙太郎

目次

1	緒言	3
2	背景	5
2.1	分子性導体	5
2.2	分子性導体の結晶構造と物性	5
2.3	$2k_F$ -SDW-と $2k_F$ -CDW	6
2.4	バンド理論と絶縁体	7
2.5	電子相関の強い系	8
2.6	Mott 絶縁体	10
2.7	電磁場と電子の相互作用	12
2.8	光学的性質	17
2.9	誘電率	19
2.10	C5ET 塩の物性	24
3	目的・実験方法	25
3.1	研究目的	25
3.2	ドナー分子 C5ET の合成	25
3.3	分子性導体 β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の電解による単結晶育成	25
3.4	電気伝導率の測定	26
3.5	X線構造解析とバンド計算	26
3.6	SQUID と ESR による磁化率の測定	26
3.7	ラマン分光と反射率	27
3.8	誘電率の測定	27
3.9	(C5ET) _x (ET) _{2-x} ClO ₄ の作成	28
4	結果・考察	29
4.1	磁性と面間抵抗率	29
4.2	結晶構造解析とバンド計算	32
4.3	ラマン分光★反射率	38
4.4	磁気共鳴	43
4.5	面間方向伝導度	45
4.6	面間方向の誘電応答	47
4.7	面内方向の誘電応答	53
4.8	(C5ET) _x (ET) _{2-x} ClO ₄ の作成	57
5	結論	58
6	謝辞	59
A	軸方向の反射率	60
B	X線データ	62
C	相転移による結晶の破損	72
D	図の索引	74
E	表の索引	75

目次

2

第 1 章 緒言	4
1.1 緒言	4
第 2 章 背景	6
2.1 分子性導体	6
2.2 分子性導体の結晶構造と物性	7
2.3 $2k_F$ -SDW-と $2k_F$ -CDW	7
2.4 バンド理論と絶縁体	8
2.5 電子相関の強い系	9
2.6 Mott 絶縁体	11
2.7 電磁場と電子の相互作用	13
2.8 光学的性質	18
2.9 誘電率	20
2.10 C5ET 塩の物性	25
第 3 章 目的・実験方法	26
3.1 研究目的	26
3.2 ドナー分子 C5ET の合成	26
3.3 分子性導体 β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の電解による単結晶育成	28
3.4 電気伝導率の測定	28
3.5 X線構造解析とバンド計算	28
3.6 SQUID と ESR による磁化率の測定	29
3.7 ラマン分光と反射率	29
3.8 誘電率の測定	30
3.9 (C5ET) _x (ET) _{2-x} ClO ₄ の作成	30
第 4 章 結果・考察	31
4.1 電気抵抗率	31
4.1.1 ac 面内抵抗率	31
4.1.2 ac 面間抵抗率	33
4.1.3 電気抵抗率のまとめ	34
4.2 磁化率	35
4.2.1 β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の磁化率	35
4.2.2 β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の磁化率の最適化	36
4.2.3 磁化率のアピエゾンコートでの変化	37
4.2.4 β' -(C5ET) ₂ ReO ₄ 塩との比較	38
4.2.5 β'' -(C5ET) ₂ ReO ₄ 塩との Curie-Weiss 則による比較	40
4.3 結晶構造解析とバンド構造	41
4.3.1 β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の結晶およびバンド構造	41
4.3.2 β'' -(C5ET) ₂ ReO ₄ の結晶構造およびバンド構造	45
4.4 ラマン分光★反射率	48

4.5 磁気共鳴	53
4.6 面間方向の誘電応答	56
4.7 面内方向の誘電応答	64
4.8 $(C5ET)_x(ET)_{2-x}ClO_4$ の作成	68
第 5 章 結論	69
第 6 章 謝辞	70
付 録 A 軸方向の反射率	71
付 録 B X線データ	73
付 録 C 相転移による結晶の破損	83

1.1 緒言

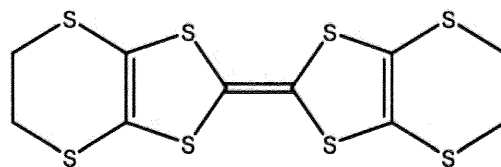
化学結合には共有結合、イオン結合、金属結合そして Van der Waals 結合がある。共有結合では原子間の最外殻電子が軌道を共有しエネルギー的に有利な軌道(分子軌道)を形成して共有電子対ができる。また、Van der Waals 結合は分子(または原子)の電荷の『ゆらぎ』によって生じる電気双極子によって生じる引力による結合である¹。共有結合で分子を形成して、Van der Waals 力で凝集する有機固体は長い間バンド絶縁体であると考えられていた。有機化学の進歩によりベンゼンに代表される共役 π 電子系では π 電子が分子内では非局在化していることが分かっていた。この個々の分子内で非局在化している π 電子を分子系全体に拡散させるための手段が模索されていた。加圧による分子間のキャリアのパスの形成、有機化合物の絶縁性を破壊するキャリアドーピングなどにより金属化し合成金属(分子性導体、導電性高分子)を得た²。BEDT-TTF(ET)系の有機導体は分子性導体に属する。

分子性導体はドナーの有機物とアクセプターのアニオンが対を成した構造をしている。有機分子(ドナー)と対を成すアニオン(アクセプター)が多種多様であるので分子性導体は数多く作り出すことができ、化学者の関心を惹いた。一方で分子性導体は物性物理学の理論のモデル的な物質系なので物性物理学者の関心を多く惹きつけた。分子性導体の電子物性の起源が異方性の強い π 電子(p 電子)である。そのためほとんどのドナー分子は比較的平面的であり、結晶中では分子が積層しやすい。積層分子間では分子面に対して垂直に π 軌道があり分子間で重なり合って相互作用が生まれる。そのためマクロに見た結晶でも分子の積層方向に結晶成長しやすい。そのため結晶短軸方向の物性評価には輸送特性より光学測定が有効である。

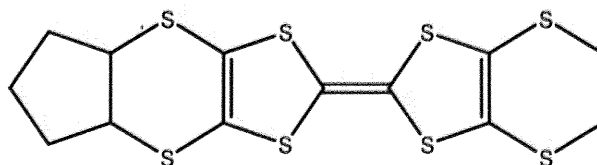
分子性物質の構成単位は分子である。そのため単位胞に含まれる原子の数は多すぎるので Schrödinger 方程式を解いて厳密な固有エネルギーや固有関数を得るのは不可能である。炭化

水素の共役 π 結合系では分子中の隣接原子間の相互作用を考慮した Hückel 法により簡単な固有関数、固有エネルギーの近似解を得られる。ヘテロ原子を含む分子性導体ではこれを発展させた拡張 Hückel 法によって分子軌道間の相互作用が容易に計算できる。このため移動積分の次元性などは厳密に議論できる。

分子性導体は 1950 年代のペリレン-臭素に始まり、1973 年に初の分子性金属 TTF-DCNQ が誕生した。しかし、TTF 分子は分子内の電子軌道の広がり小さいため分子間のネットワークが π 電子以外では弱い。そのため一次元導体であった。TTF 分子を化学修飾して硫黄の数を増加させて分子間の電子軌道の重なりを増加させた BEDT-TTF が開発された。また BEDT-TTF 開発と同時期に TTF の硫黄原子をセレンに置換して別のアプローチで電子軌道を広げた TMTSF が開発された。このように分子では化学修飾により新しい



BEDT-TTF (ET)



C5DT-EDT-TTF (C5ET)

図 1.1: ドナー分子の分子構造

¹Springer 固体物理学 初版7版 2002 石井力 訳

²合成金属は物質の構成要素が分子か高分子かによって大別される。

物質をデザインするだけでなく分子間の相互作用を変化させることが出来る。その考えの下、当研究室では BEDT-TTF に炭化水素を修飾して新規ドナーをデザインしている。この化学修飾は π 電子の重なるの制御を意図としていた。本研究の対象は C5DT-EDT-TTF(C5ET) は BEDT-TTF(ET) 類縁体に化学修飾を行った新規ドナーである。この ET 塩は強相関電子系として注目された。この中で分子二量化の強い系では二量体間の Coulomb 斥力と軌道間の相互作用（移動積分）が競合するため、軟らかい有機結晶の電子相が、加圧により Mott 反強磁性絶縁相から超伝導相、金属相に変化する。一方、二量化の弱い系では電子相関により電荷秩序絶縁相と金属相が競合することが明らかになっている。当研究室でも θ -ET₂CsCo(SCN)₄ を開発し、低温で共存する二種類の電荷秩序相を電場で制御することによって、有機結晶が直流—交流変換素子（有機サイリスタ結晶）になることを発見している。さらに、当研究では ET に化学修飾を行って分子配列、分子間距離、二量化の強さを制御することによって、結晶で電子相関を変化させる新規ドナーを開発し、新しい機能性の開拓を目指している。そのひとつで ET に methyl 基を 2 つ修飾した β -(*meso*-DMeET)₂PF₆ では、チェッカーボード型の電荷秩序相と超伝導相が競合する系であることを発見し、電荷秩序相で特異な非線形伝導を見出している。今回は新たに五員環が導入された ET、C5ET の β' -(C5ET)₂ClO₄ を作成し、それが遍歴性と電荷秩序由来の局在性の競合により多様な物性をもつこと結晶構造、伝導性、磁性、誘電性および光応答の研究で明らかにした。

2.1 分子性導体

バンド絶縁体だと考えられていた分子性物質がはじめて伝導性を持ったのは1950年代に開発されたペリレン-臭素系電荷移動型錯体からとされている¹。分子性導体最大の特徴は『有機物が電気を流す』ことにある。有機物とは1828年にFredrich Wöhlerによって尿素が合成されるまで無機物からの合成は出来ないものだと信じられていた²。Wöhlerはシアン化物の研究をしていてシアン酸アンモニウムを加熱中に尿素が結晶化しているのを発見したといわれている。これ以前は有機物と無機物是对極の物質で有機物は無機物から合成できないと考えられていた。このため有機物は動物や植物の精気によって合成されるという生氣論が主流であった^{3,4}。つまり有機物はWöhlerによって無機物のように合成できる物質群に還元され、ペリレン-臭素系電荷移動型錯体の発見によって物性面においても無機物と同じ土俵に立ったのである。そのため有機導体の分野は盛んに研究され1973年に分子性金属であるTTF-TCNQが誕生した。カラム構造を持ち、分子面に垂直に π 軌道がカラムの軸方向に存在するためこの方向に分子軌道の重なりがある。カラムの軸方向に分子軌道の重なりが大きくカラム間では小さく異方性が強い一次元導体であった。しかし、一次元導体はフェルミ面がネスティングしやすいためPeierls不安定性が高く波数 $Q=2k_F$ の電荷密度波が生じ絶縁化してしまう。そのため高次元の分子性導体の開発、デザインが求められた。

次に登場したのが『第1世代有機導体』と呼ばれる擬一次元導体のTMTSF系の分子性物質 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ である。この物質は開発者の名前をとってBechgaard塩とも呼ばれる。TMTSFはTTF(tetrathiafulvalene)骨格にmethyl基を4つ修飾しTTFの硫黄SをセレンSeに置換した構造をしている。硫黄とセレンは同族元素であるが周期表で一段下のセレンの方が電子の軌道の広がり大きい。そのため分子面内に張り出した電子の相互作用が大きく π 軌道方向のほかにも小さいながらも相互作用を持っている。この物質は常圧でスピン密度波を生じて絶縁化してしまう。数万気圧のもとで約1Kに超伝導転移点を持つ。しかし、対アニオンを ClO_4^- に変えると超伝導転移点は常圧下で1.4Kになることが分かった。このように、有機導体の伝導の次元性を高くするために π 軌道に垂直面内での分子軌道の重なりを大きくすることが重要であることがわかった。

このことを応用して登場したのが『第二世代有機導体』と呼ばれるBEDT-TTF⁵系の有機ドナーである。この系はET系とも呼ばれる。ETはTTF骨格にethylenedithio基が修飾されたことで、分子内に多数の硫黄原子が含まれていることである。TMTSFはTTF骨格の硫黄原子SをセレンSeに置換することで分子面内の軌道の重なりを大きくしたのに大してETでは分子を硫黄原子をTTFの四つから八つに伸長させて、分子面内の相互作用を大きくさせた。ET系最大の特徴はdimerを形成することである。ET分子中のethylenedithio基の $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)$ 基は σ 結合で構成されているため完全な平面ではない。そのため、従来安定だった積層カラム構造がエネルギー的に不利になるためカラム構造にならないことがほとんどである。また、ET系でもほとんどの場合アニオン(アクセプター)層とカチオン(ドナー)層が分離されていて単純な結晶構造になることが多い。ET系有機導体の結晶構造には特殊な命名がされており $\alpha, \beta, \beta', \beta'', \lambda, \kappa$ などがある。⁶

¹Akamatu H., Inokuchi H., Matsunaga Y., *Nature*, 1954, 173, 168

²refer to Wikipedia

³生氣論(せいきろん)とは生命の営みには何らかの非物質的存在、すなわち生氣が関わっており、合目的性が備わっているとする学説。

⁴refer to <http://anon1.com/90B68B43985F/>

⁵bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene

⁶岩波書店 分子の国の伝導電子 第一版 2001 加藤礼三

2.2 分子性導体の結晶構造と物性

分子性導体には分子の上に分子が重なる、カラム構造は必要だと考えられていたが、BEDT-TTF系の分子性導体が誕生してから一次的なカラム構造を持たない系が現れた。BEDT-TTF系の分子性導体では κ 型や θ 型、 β 系列型の結晶構造が一般的である。中でも κ や θ 型の $(\text{ET})_2\text{X}$ について研究が進んでいる。ここでETはBEDT-TTF、Xはアニオンを表わす。

κ 型のET塩では圧力-温度相図には反強磁性絶縁層、超伝導相、常磁性絶縁相、常磁性金属相の4つがある。この常磁性絶縁層はMott絶縁体で多くの研究者の関心を惹いていた。また、銅酸化物超伝導体や重い電子系の相図のように反強磁性絶縁相と超伝導相が隣接している。

κ 型の系では単位格子あたり4つのET分子が入っており、ETは二量化しているので単位格子あたり2つの二量体が入っている。単位格子にET分子が4つ収容されているので、ETのHOMO由来の軌道は4本あり8個の電子を収容できる。 κ -($\text{ET})_2\text{X}$ ではXが電子を1つ二量体ETからとるので電子は6つ残り、このHOMO軌道は3/4-filledとなる。二量化が強い系ではこの4本のHOMO軌道はエネルギーの高い軌道と低い軌道に分けることができ、上の2本の軌道だけで考えればよく1/2-filledの系として考えることが出来る。このため二量化が強い系では二量体を1つのサイトと考え、各サイトにホールが1つありMott絶縁体のモデルのような電子構造を持っている系である。また等方的な圧力印加で金属相が安定化する。そのMott転移の途中で超伝導転移することが分かっている。

一方 θ 型の塩では二量化が見られないため、この系の常磁性絶縁相はMott絶縁体ではない。この絶縁層は分子間のクローン相互作用により電子がウィグナー結晶化した電荷整列(CO)相であると考えられている。等方的な圧力下では κ 型と異なり絶縁層が安定化する。しかし異方的に圧力を加えると金属相が安定化される系列である。

β 系列型は結晶構造の種類によって物性が大きく異なるが比較的二量化が強い系だと考えられている。結晶の構造によって二量化の大きさ、電気伝導の次元性、磁氣的性質が異なる。

2.3 $2k_F$ -SDW-と $2k_F$ -CDW

電子相関の弱い常磁性状態を考えるため波数ベクトル q に依存する一般化された帯磁率を求め⁷。系に原子位置に依存する弱い磁場 H_j を作用させる。 H_j によって磁化 $\mu_j = -\mu_B < n_{j\uparrow} - n_{j\downarrow} >$ が誘起されてクーロン相互作用の U 項を通じて有効磁場 $\frac{U\mu_j}{2\mu_B}$ が H_j に加わる。分子場近似の範囲では U 項の効果はこれだけを考慮して有効磁場 $\tilde{H}_j = H_j + \frac{U\mu_j}{2\mu_B}$ 中の相互作用のない電子系に帰着される。 \tilde{H}_j によって誘起される原子 l の磁化 μ_l は \tilde{H}_j の一次の範囲では

$$\mu_l = \sum_j \chi_0(l, j) \tilde{H}_j \quad (2.1)$$

と書ける。 $\chi_0(l, j)$ は相互作用のない電子系の非局所帯磁率で原子 j に単位磁場を印加したときに原子 l に誘起される磁化を表わす量である。Fourier変換

$$\mu_q = \frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_l e^{-iq \cdot \mathbf{R}_l} \mu_l \quad (2.2)$$

$$H_q = \frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_l e^{-iq \cdot \mathbf{R}_l} H_l \quad (2.3)$$

$$\chi_q = \frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_l e^{-iq \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l)} \chi_0(l, j) \quad (2.4)$$

を行なうと

⁷ 斯波弘行、固体の電子論、初版第三刷、平成10年4月15日

$$\mu_q = \chi(q)Hq \quad (2.5)$$

$$\chi(q) = \frac{\chi_0(q)}{1 - U\chi_0(q)/2\mu_B^2} \quad (2.6)$$

となる。ただし系に並進対称性があるとして $\chi_0(l, j)$ が $\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l$ の関数であることを用いた。 $\chi_0(q)$ は以下のとおり。

$$\chi_0(q) = \frac{2\mu_B^2}{N_A} \sum_k k \frac{f_{k+q} - f_k}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q}} \quad (2.7)$$

$\chi(q)$ の発散は

$$1 - U\chi_0(q)/2\mu_B^2 = 0 \quad (2.8)$$

のとき起こり、このとき常磁性状態は波数 q のスピン密度波の形成に対して不安定になる。最も高い温度で式 (2.8) を満たす q が、常磁性状態から二次転移によって最初にかかる磁気秩序に対応しその温度が転移点である。転移点以下の μ_q を決めるには式 (2.8) に非線形項を取り入れなければならない。

$\chi_0(q)$ の q 依存性はバンド分散関係 ε_k とそのバンドに電子がどれくらい詰まっているかによって決る。フェルミ面の形状が球状 (三次元自由電子)、円筒状 (二次元自由電子)、板状 (一次元自由電子) の三つの典型的な自由電子における $T = 0\text{K}$ での $\chi_0(q)$ は和を積分にして

$$\frac{\chi_0(q)}{\chi_0(0)} = \begin{cases} \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \log \left| \frac{x+1}{x-1} \right| & (3 \text{ 次元}) \\ 1 - \theta(x-1) \frac{1}{x} \sqrt{x^2-1} & (2 \text{ 次元}) \\ \frac{1}{2x} \log \left| \frac{x+1}{x-1} \right| & (1 \text{ 次元}) \end{cases} \quad (2.9)$$

$\theta(x)$ は階段関数で、 $x = \frac{|q|}{2k_F}$ である。一次元の場合 $|q| = 2k_F$ で $\chi_0(q)$ は発散する。この発散は二つの向かい合った Fermi 面が重なること (ネスティング) による。また $\chi_0(q)$ の最大値を与える q は Fermi 面の平らな部分を結ぶベクトルで決るので格子の周期とは無関係になる。このネスティング効果が一次元分子性半導体でおこるスピン密度波、電荷密度波の起源と考えられている。

2.4 バンド理論と絶縁体

金属と絶縁体の違いは簡単に言うとフェルミ準位がエネルギーバンド内に存在するかしないかである。結晶中のエネルギーバンド内ではエネルギーがほぼ連続的であると考えられるので Fermi エネルギーバンド内であれば Fermi 準位の上に無限小のエネルギーで励起でき金属となる。一方、Fermi 準位が真空準位にある場合電子で満たされた価電子帯 (価電子バンド) と電子の存在しない伝導帯 (伝導バンド) の間に有限のエネルギーギャップ E_g が存在して、電子は伝導帯に容易に励起できないため絶縁体となる。ところが、バンド間のエネルギーギャップ E_g が数 eV のときは外場により容易に励起され半導体となる。これがバンド理論による結論であり。このような絶縁体をバンド絶縁体と呼ぶ。有機化合物の分子内の電子は全てが共有電子対あるいは非共有電子対となっているためバンド絶縁体である。バンド理論によると有機化合物の金属化のためにはキャリアをドーブすればよいと思われる。つまり、バンド理論の結論よりどんな物質でも金属化が可能であると考えられる。しかし実際はそう簡単ではない。バンド理論では結晶中の電子間の相互作用を無視している。電子間の Coulomb 相互作用が電子の移動積分に対して十分大きい場合はバンド理論で金属と認定されても実際に電子は自由に動けずに絶縁体となる。このようにバンド理論からは金属と考えられても実際は絶縁体となっている系を狭義に Mott 絶縁体という。Mott 絶縁体とバンド絶縁体の区別は単位胞内の電子の数が奇数のときは明確である。しかし、単位胞内の電子の数が偶数のときは簡単にバンド絶縁体か Mott 絶縁体なのか判定できない。バンド絶縁体では、バンドにスピンの上向き、下向きの電子が完全に詰まっているから磁気モーメントは持たない。つまり、バンド絶縁体は磁氣的に不活性な絶縁体である。一方 Mott 絶縁体では Coulomb 相互作用による電子相関で電子が局在しているため、一般に磁気モーメントを持つ。そのため、Mott 絶縁体は磁氣的に活性な系である。

2.5 電子相関の強い系

結晶中の自由電子は原子あたりひとつとして原子に強く束縛されているとする⁸。(強束縛近似) まず縮退も電子相関もない系を考える。原子 l 上の電子が原子 j に飛び移ることによる運動エネルギー変化は電子の移動積分 t_{lj} を用いて、第二量子化表示すると

$$H_t = \sum_{jl} \sum_{\sigma} t_{jl} c_{j\sigma}^{\dagger} c_{l\sigma} \quad (2.10)$$

ここで $c_{j\sigma}^{\dagger}$ は原子 j の原子軌道にスピン σ の電子を作る生成演算子、 $c_{l\sigma}$ は消滅演算子である。これらはフェルミ粒子の交換関係を満たす。縮退のある場合は原子 l 上の β 軌道から原子 j 上の α 軌道への移動を考えるため移動積分 t_{lj} が $t_{lj}^{\beta\alpha}$ に変わり運動によるエネルギーは以下ようになる。

$$H_t = \sum_{jl\alpha\beta\sigma} t_{jl}^{\beta\alpha} c_{j\alpha\sigma}^{\dagger} c_{l\beta\sigma} \quad (2.11)$$

今度は原子 l 上の電子と原子 j 上の電子の Coulomb 相互作用を考える。原子軌道での Coulomb 相互作用を $U_{\alpha,\beta,\alpha',\beta'}$ とすると第二量子化表示で全ハミルトニアンは以下のように表せる。

$$H = \sum_{jl\alpha\beta\sigma} t_{jl}^{\beta\alpha} c_{j\alpha\sigma}^{\dagger} c_{l\beta\sigma} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_{\alpha\beta\alpha'\beta'\sigma\sigma'} U_{\alpha,\beta,\alpha',\beta'} c_{j\alpha\sigma}^{\dagger} c_{j\beta\sigma'}^{\dagger} c_{j\beta'\sigma'} c_{j\alpha'\sigma} \quad (2.12)$$

ここで簡単のため縮退のない系を考えると以下の式 (2.13) のようになる。

$$H = \sum_{jl\sigma} t_{jl} c_{j\sigma}^{\dagger} c_{l\sigma} + \sum_{j\sigma} t_{jj} c_{j\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} \quad (2.13)$$

$$H_t = \sum_{jl\sigma} t_{jl} c_{j\sigma}^{\dagger} c_{l\sigma} \quad (2.14)$$

$$H_U = \sum_{j\sigma} t_{jj} c_{j\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} \quad (2.15)$$

(2.12) を Extended Hubbard model のハミルトニアンといい、式 (2.13) を単に Hubbard model のハミルトニアンという。

式 (2.14) と式 (2.15) はそれぞれ Hubbard モデルの運動エネルギーと Coulomb エネルギーを表す。それらを用いて式 (2.13) を書き改めると物理的な意味が明確になる。

$$H = H_t + H_U \quad (2.16)$$

さらに式 (2.15) の t_{jj} は j によらない定数なのでこの項がゼロになるようにエネルギーの原点を選ぶと、以下の式 (2.17) のようにかける。

$$H = \sum_{jl\sigma} t_{jl} c_{j\sigma}^{\dagger} c_{l\sigma} + U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} \quad (2.17)$$

$$H'_U = U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} \quad (2.18)$$

$$H = H_t + H'_U \quad (2.19)$$

すなわち、第一項 H_t が表す電子の運動と第二項 H'_U の表す、電子相関の競合関係にある。

簡単のため 2 電子系の電子相関を考える。1 番目の原子上の電子の軌道を ϕ_1 として 2 番目の原子上の電子の軌道を ϕ_2 とする。これは 2 原子分子のもっとも単純なモデルである。このとき Hubbard モデル式 (2.17)

⁸岩波書店 電子相関の物理 斯波弘行, 初版第 2 刷 2004.4.15

の $t_{jl} = t$ の場合に相当する。2原子分子の分子軌道としては結合軌道 (bonding orbital) 式 (2.20) と反結合性軌道 (antibonding orbital) (2.21) があり原子軌道を用いて次のように表せる。

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2) \quad (2.20)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2) \quad (2.21)$$

これを第二量子化表示すると結合性軌道の生成演算子反結合性軌道の生成演算子は以下のようになる。

$$b_{\sigma}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{1\sigma}^{\dagger} + c_{2\sigma}^{\dagger}) \quad (2.22)$$

$$a_{\sigma}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{1\sigma}^{\dagger} - c_{2\sigma}^{\dagger}) \quad (2.23)$$

分子軌道論によると2電子系の基底状態は結合性軌道に電子が2つとも入る一重項状態なので基底状態の分子の軌道波動関数 ϕ_{MO} は次のようになる。

$$\phi_{MO} = b_1^{\dagger} b_1^{\dagger} |0\rangle \quad (2.24)$$

$$\phi_{MO} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{neutral} + \phi_{ionic}) \quad (2.25)$$

ここで $|0\rangle$ は真空である。この基底状態では電子が各原子に1つずつ入った中性状態 $\phi_{neutral}$ と電子が片方の原子に偏ったイオン状態 ϕ_{ionic} が等しい重みで存在する。これが一電子近似、すなわち電子相関を取り入れない2電子系の分子軌道である。ここで式 (2.19) を考えてみると、 U が大きいときは Coulomb 反発が大きいので原子1の電子は原子2に行くことはできない。原子2の電子に関しても原子1に行くことが出来ない。つまり、Coulomb 反発 U が大きいとイオン状態の波動関数 ϕ_{ionic} の重みが減少するのはずだと分かる。U の効果を有限の大きさと考慮に入れると ϕ_{MO} は修正を受けるがそのときの固有状態は $\phi_{neutral}$ と ϕ_{ionic} の一次結合で与えられ以下のようなになる。まず、修正後のエネルギーは

$$\epsilon = \frac{U}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{U}{2}\right)^2 + 4t^2} \quad (2.26)$$

であり、 \pm のうち-のほうが安定で基底状態である。この基底状態の波動関数は

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{1+g^2}}(\phi_{neutral} + g\phi_{ionic}) \quad (2.27)$$

イオンの状態の係数 g の U 依存性は以下の通りである。

$$g = -\frac{U}{4t} + \sqrt{\left(\frac{U}{4t}\right)^2 + 1} \quad (2.28)$$

この基底状態の関数をにおいて $U/t \ll 1$ 、 $U/t \gg 1$ の二つの極限状態を考える。まず、電子相関が無視できる $U/t \ll 1$ のとき

$$\epsilon \rightarrow -2t \quad (2.29)$$

$$g \rightarrow 1 - \frac{U}{4t} \quad (2.30)$$

電子相関が大きい $U/t \gg 1$ のとき

$$\epsilon \rightarrow -\frac{4t^2}{U} \quad (2.31)$$

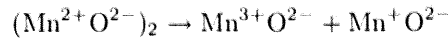
$$g \rightarrow \frac{2t}{U} \rightarrow 0 \quad (2.32)$$

すなわち電子相関が大きくなるほど、 U/t が増大するにつれてイオン状態の波動関数の重みが小さくなっていくことが式 (2.27) からわかる。つまり電子相関の強い系ではイオン状態が不利であるため電子の移動がしにくくなる。

2.6 Mott 絶縁体

ここでは定性的にの2つのタイプの Mott 絶縁体について触れる。バンド理論と逆の極限の電子間の Coulomb 相互作用が十分に大きく電子が局在している状態から考える⁹。遷移金属酸化物 MO (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) では酸素 O^{2-} が閉殻を作っているので $Mn^{2+}O^{2-}$ の状態からの電子のやり取りを考える。このとき電子のやり取りに2通りある。

1. Mn^{2+} の 3d 電子を別の Mn^{2+} に移す。



2. O^{2-} から電子を受け取る



1 のプロセスでは $d^n + d^n \rightarrow d^{n+1} + d^{n-1}$ と表わせる。n 個の 3d 電子があるときの Coulomb エネルギーを $\frac{U n(n-1)}{2}$ とすると励起により Coulomb エネルギーが U だけ増加する。一方 3d 軌道間には飛び移り積分があるから右辺の Mn^{3+} へ回りの Mn^{2+} から 3d 電子が飛び移ることが出来る。同様に Mn^{1+} にも飛び移ることが出来る。このように Mn^{2+} を基準に選んだ場合、余分な電子やホールが動き回ることが出来るので運動エネルギーによりポテンシャル安定化する。飛び移り積分を t とすると、最近接格子点数を z としてエネルギーの低下の程度は $2zt = w$ 程度と見積られる。したがって電子の励起に必要な最小のエネルギーは定性的に

$$E_{\text{gap}}^{(1)} = U - w + O\left(\frac{w^2}{U}\right) \quad (2.33)$$

とである¹⁰。大まかには $U > w$ なら絶縁体で $U < w$ なら金属である。

2 のプロセスでの励起は $d^n + d^n \rightarrow d^{n+1} + d^n L$ と表わせる。L は ligand である酸素の p 軌道に 1 個ホールがある状態を表わす。この電荷移動に必要なエネルギーを Δ とする。励起状態での運動エネルギーによる安定化は以下のように見積られる。電荷移動によって作られた M^{1+} からさらに周りの M^{2+} は 3d 電子が飛び移ることが出来る。また O^{-} へ周りの O^{2-} から電子が飛び移ることが可能である。したがってエネルギーの安定化は M^{1+} の 3d 電子の飛び移りによるバンド幅 w と O^{-} への 2p 電子の飛び移りによるバンド幅 W を用いて $\frac{w+W}{2}$ 程度に見積られる。よって電荷移動励起に必要な最小のエネルギーは

$$E_{\text{gap}}^{(2)} = \Delta - \frac{w+W}{2} + O\left(\frac{w^2}{\Delta}, \frac{W^2}{\Delta}\right) \quad (2.34)$$

である。やはりこのときの $\Delta > \frac{w+W}{2}$ なら絶縁体で $\Delta < \frac{w+W}{2}$ なら金属である。

1 のプロセスで電子を移動させるものが Mott-Hubbard 型絶縁体で 2 のプロセスのを電荷移動型絶縁体という。式 (2.33), (2.34) の関係を概念的に示した相図として Zaanen-Sawatzky-Allen の相図が知られている (図 2.1)。1 のプロセス Mott-Hubbard 型は図 2.2 では A で現されている領域である。 $U = \Delta$ をはさんだ反対側の B が電荷移動型領域である。この相図を決めるパラメーター U, Δ, W, w の物質依存性には一定の規則がある¹¹。一般的に Δ には次のようなルールが知られている。

1. 遷移金属イオンの原子番号の増加とともに減少する
2. 遷移金属イオンの価数が増えると減少する
3. 非金属イオンの電気陰性度が増えると増加する

図 2.1 を概念的に示して物質ごとを当てはめたのが図 2.2 である。

⁹岩波書店 電子相関の物理 斯波弘行, 初版第 2 刷 2004.4.15

¹⁰ Mn^{3+} と Mn^{1+} が動くときはバックグラウンドの Mn^{2+} のスピンの移動することになるので、それも考慮する必要が出てくる。正確な議論は W. F. Brinkman and T. M. Rice: Phys. Rev. B2, 1324(1970) を参照

¹¹M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura: Rev. Mod. Phys. 70, 1039 (1998) p1123

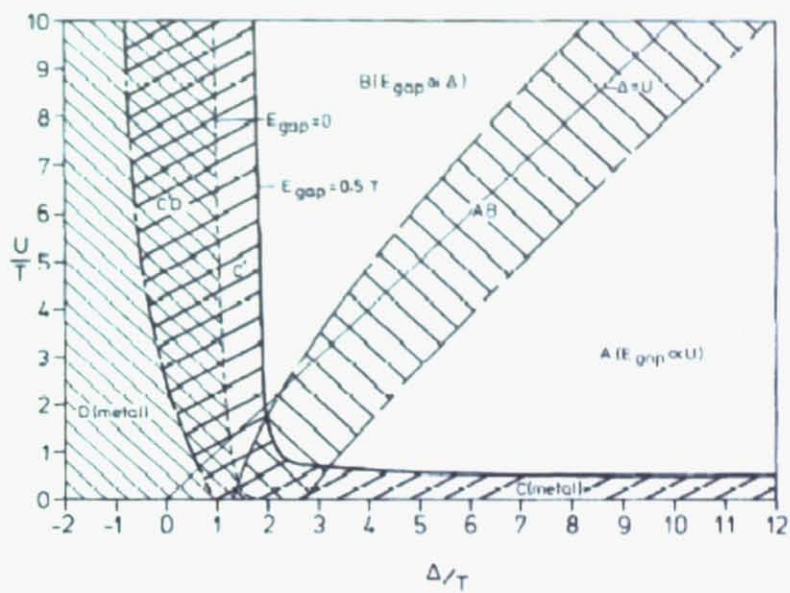


図 2.1: Zaanen-Sawatzky-Allen の相図

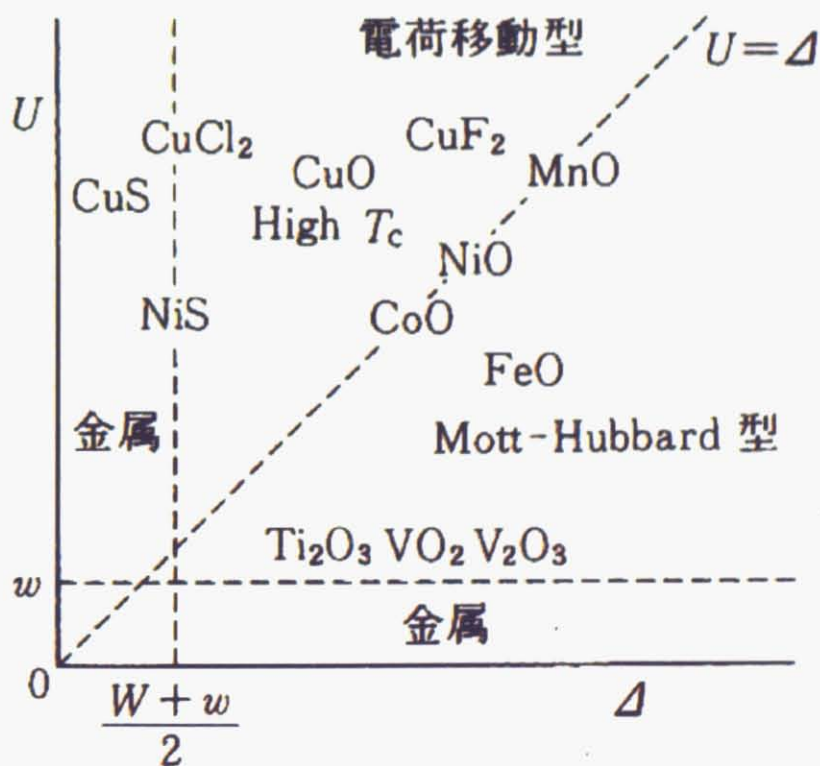


図 2.2: 概念的な相図

2.7 電磁場と電子の相互作用

自由原子の磁気モーメントは次の三つに起因する¹²

- 電子のスピン
- 原子核をめぐる電子の軌道角運動量
- 外部磁場によって誘起された軌道角運動量の変化分

電子の軌道角運動量とスピン角運動量由来の磁気モーメントは常磁性的であり、外部磁場によって誘起された軌道角運動量の変化分は 古典電磁気学のレンツの法則¹³ のように反磁性的である¹⁴。Schrödinger 方程式で運動量演算子 \vec{p} を正準運動量 $\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A}$ にかえた¹⁵ハミルトニアンは

$$\left[\frac{1}{2\mu}\left(\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 + e\phi(r)\right]\psi(r) = E\psi(r) \quad (2.35)$$

となる¹⁶。ただし μ 、 ϕ 、 ψ 、 E

換算質量、クーロンポテンシャル、固有関数、固有エネルギー。

ベクトルポテンシャル \vec{A} と運動量 \vec{p} 交換関係により式 (2.35) 次のようになる。

$$\frac{1}{2\mu}\mathcal{P}^2\psi(r) - \frac{ie\hbar}{\mu c}\vec{A}\cdot\nabla\psi(r) + \frac{e^2}{2\mu c^2}A^2\psi(r) + e\phi(r)\psi(r) = E\psi(r) \quad (2.36)$$

式 (2.36) の左辺の第一項と第四項は電磁場の作用していないときのハミルトニアンである。外部磁場との相互作用を表しているのは第二項と第三項である。一様な外部磁場 \vec{B} に対してベクトルポテンシャル \vec{A} を次のように決める¹⁷

$$\vec{A} = -\frac{1}{2}\vec{r}\times\vec{B} \quad (2.37)$$

このとき磁場の方向を z 方向と決めると式 (2.36) の第二項と第三項は軌道角運動量¹⁸を用いて

$$-\frac{ie\hbar}{\mu c}\vec{A}\cdot\nabla\psi = -\frac{e}{2\mu c}\vec{B}\cdot\vec{L}\psi \quad (2.38)$$

$$-\frac{ie\hbar}{\mu c}\vec{A}\cdot\nabla\psi = \frac{e^2B^2}{8\mu c^2}(x^2 + y^2)\psi \quad (2.39)$$

式 (2.38) と (2.39) の符号から明らかなように第二項は常磁性項であり第三項は反磁性項である。第二項はゼロ磁場中での電子の軌道角運動量に作る磁気モーメントを表わしている。それに対して第三項は磁場に垂直な面内の電子の運動との相互作用を表わしている¹⁹。

電子の電磁場の相互作用を表わす式 (2.38) と式 (2.39) において電子の回転半径を Bohr 半径、角運動量を \hbar として常磁性成分と反磁性成分の比を考えると $\simeq \frac{B}{9\times 10^9 \text{gauss}}$ 程度なので実験室で扱う磁場の類 ($\sim 10^5 \text{gauss}$) では反磁性成分を無視できる。

同じようにクーロンポテンシャルと常磁性成分の比は $\simeq \frac{B}{5\times 10^9 \text{gauss}}$ である。

そのため電磁場と電子の相互作用は無摂動の電子のエネルギー準位をわずかに変化させる程度である。このエネルギー準位の分裂によってゼーマン効果が測定できる。

¹²Introduction to Solid State Physics, Chales Kittel, 8th edition, Maruzen

¹³♣Lenz's law

¹⁴Solid-State Physics, H. Ibach, H. Lüth, 2nd edition, Springer

¹⁵ \vec{A} はベクトルポテンシャル磁場と $\vec{B} = \text{rot}\vec{A}$ の関係にある

¹⁶Quantum Physics, Stephen, Gasiorowicz, 2nd edition, Marzen

¹⁷ \vec{B} を変えることなく \vec{A} に任意関数の勾配を加えることが出来るので、この選び方は一意的ではない。ただこの選び方が便利というだけである

¹⁸ $\vec{L} = \vec{r}\times\vec{p}$

¹⁹古典電磁気学の Lenz's law では磁場が時間変化するときのみ荷電粒子は反磁性的相互作用する。そのため、一定磁場中で生じる第三項の反磁性的相互作用は量子力学的効果である。

電子と電磁場との常磁性相互作用 (B の一次の項) だけ考える。磁場の方向を z 方向にとると電磁場に摂動を受けたハミルトニアンは無摂動のハミルトニアンに \mathcal{H}_1 の摂動項を加えた型になる

$$\mathcal{H}_1 = \frac{e}{2\mu c} BL_z \quad (2.40)$$

ここで式 (2.40) の係数を次のラーモア周波数と定義する。

$$\frac{eB}{2\mu c} BL_z \equiv \omega_L \quad (2.41)$$

\vec{L}^2 、 L_z の同時固有値問題を扱い、 \mathcal{H}_1 が

固有固有状態に作用したときの schrödinger 方程式は

$$\mathcal{H}_1 u_{nlm}(r) = \hbar\omega_L m u_{nlm}(r) \quad (2.42)$$

である。ここで m 角運動量固有値の z 成分で $-l \leq m \leq l$ である。

よって $(2l+1)$ 重に縮退したエネルギー準位が分離して、その分離幅は式 (2.44) である。

$$E = -\frac{1}{2}\mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} + \hbar\omega_L m \quad (2.43)$$

$$\Delta E = \hbar\omega_L m \quad (2.44)$$

式 (2.43) の第一項は磁場ゼロ時の電子準位。磁場が電子の軌道角運動量に作用して ΔE だけ縮退した準位間に差が出来る

この分離の大きさは $(\frac{B}{2.4 \times 10^9} \times 13.6\text{eV})$ である。

正常ゼーマン効果における選択則は

$$\Delta m_l = m_i - m_f = \pm 1, 0. \quad (2.45)$$

である。

次に電子の持つスピンの受ける作用について考える。電子のスピンは外部磁場との相互作用のほかに、原子核の作るクーロンポテンシャルとも作用する。古典的に考えて電子のスピン、磁気モーメントは相対論的修正を受けないとする。慣性系での原子核の作る電場を \vec{E} とすると電子の静止系では原子核は電子に磁場 $\vec{v} \times \frac{\vec{E}}{c}$ を作る。この磁場 $\text{vecv} \times \frac{\vec{E}}{c}$ 電子スピンの磁気モーメント \vec{M} が作用する。電子スピンの磁気モーメントはランダウの g 因子²⁰を用いて次のように書ける

$$\vec{M} = -\frac{eg}{2m_e c} \vec{S} \quad (2.46)$$

$$-\vec{M} \cdot \vec{B} = -\frac{eg}{2m_e c} \vec{S} \cdot \vec{B} = -\frac{eg}{2m_e c} \vec{S} \cdot \vec{v} \times \frac{\vec{E}}{c} = \frac{e}{m_e^2 c^2} \vec{S} \cdot \vec{L} \frac{1}{r} \frac{d\phi(r)}{dr} \quad (2.47)$$

ここで $\phi(r)$ は慣性系での原子核からのクーロンポテンシャルで g 因子は $g=2$ とした。この考え方は誤りで実測される大きさはこの半分になる。電子が直線運動していないことに対応した相対論的効果 (トーマス歳差効果)²¹) のため正しい追加項は

$$\mathcal{H}_2 = \frac{e}{2m_e^2 c^2} \vec{S} \cdot \vec{L} \frac{1}{r} \frac{d\phi(r)}{dr} \quad (2.48)$$

である。この相対論的因子 $\frac{1}{2}$ を以下で導出する

²⁰ ♣ Alfred Landé

²¹ ♣ Thomas precession effect

電子の静止系でのスピンの運動方程式 (2.49) の記述は共変的ではない²²。

$$\left(\frac{d\vec{s}}{dt}\right)_{\text{rest}} = \vec{m} \times \vec{B}' = \Gamma \vec{s} \times \vec{B}' \quad (2.49)$$

ここで \vec{s} 、 Γ 、 \vec{m} 、 \vec{B}' は電子スピン、磁気回転比、磁気モーメント、電子の静止系で見た磁場である。それぞれの、 $\Gamma = g \frac{q}{2m}$ 、 $\vec{B}' = \vec{B} - \frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E}$ である。²³ そのため正しい運動方程式の記述は

$$\left(\frac{d\vec{s}}{dt}\right)_{\text{rest}} = \Gamma \vec{s} \times \left(\vec{B} - \frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E}\right) \quad (2.50)$$

ここで、複素電磁場として次の式 (2.51) を用いる。

$$\vec{G} = \vec{B} - i \frac{1}{c} \vec{E} \quad (2.51)$$

静止系での磁気モーメント \vec{m} を持つ粒子は速度 \vec{v} で運動する座標系 (電子の静止系) ではローレンツ共変な磁気モーメント $\vec{\mu}$ と双極子モーメント $\vec{\pi}$ を持つ。

$$\vec{\mu} = \frac{\Omega \vec{m}}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (2.52)$$

$$\vec{\pi} = -\frac{1}{c^2} \vec{\mu} \times \vec{v} \quad (2.53)$$

磁気モーメントと双極子モーメントは \vec{B} と $-\frac{\vec{E}}{c^2}$ とおなじローレンツ変換を受ける。複素スピン演算子 $\vec{\Sigma}$ は

$$\vec{\Sigma} = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} \left(\Omega \vec{m} - i \frac{1}{c} \vec{s} \times \vec{v} \right) \quad (2.54)$$

このように \vec{G} と同じ変換をうける。ただしここで Ω 式 (2.55) で定義する。

$$\Omega = 1 - \frac{\vec{v}\vec{v}}{v^2} + \sqrt{1 - \beta^2} \frac{\vec{v} \cdot \vec{v}}{v^2} \quad (2.55)$$

以下では \vec{v} の一次項までしか必要ないので式 (2.54) 次のように近似出来る。

$$\vec{\Sigma} = \vec{s} - i \frac{1}{c} \vec{t} \quad (2.56)$$

$$\vec{t} = \vec{s} \times \vec{v} \quad (2.57)$$

二個の複素ベクトルのベクトル積はローレンツ変換に対してベクトルとして変換される。

式 (2.49) 任意の慣性系で成り立つ条件は

$$\frac{d\vec{\Sigma}}{d\tau} = \Gamma \vec{\Sigma} \times \vec{G} \quad (2.58)$$

である。 τ は固有時間。式 (2.58) の虚部は

$$\frac{d\vec{t}}{d\tau} = \Gamma \{ (\vec{s} \times \vec{v}) \times \vec{B} + \vec{s} \times \vec{E} \} \quad (2.59)$$

電子の静止系で考えると式 (2.59) は

$$\frac{d\vec{t}}{dt} = \Gamma \vec{s} \times \vec{E}' \quad (2.60)$$

ここで $\vec{t} = \vec{s} \times \vec{v}$ を t で微分すると

$$\left(\frac{d\vec{t}}{dt}\right)_{\text{rest}} = \vec{s} \times \left(\frac{d\vec{v}}{dt}\right)_{\text{rest}} = \frac{q}{m} \vec{s} \times \vec{E}' \quad (2.61)$$

²²マクスウェル理論の基礎, 大田浩一, 初版 2002, 東京大学出版会

²³ \vec{B} は慣性系から見た磁場

式 (2.60) と式 (2.61) の比較により $\Gamma \equiv \frac{g}{m}$ で $g = 2$ となり、ディラックの値と一致する。同様に式 (2.58) の実部を \vec{v} の一次の項までで近似すると

$$\frac{d\vec{s}}{d\tau} = \frac{q}{m} \left\{ \vec{s} \times \vec{B} + \frac{1}{2c^2} \vec{s} \times (\vec{E} \times \vec{V}) \right\} \quad (2.62)$$

式 (2.62) の右辺第二項と式 (2.50) を比較すると半分になっている。この因子 $\frac{1}{2}$ がトーマス因子したがってトーマス歳差運動の角速度は

$$\vec{\omega} = \frac{1}{2c^2} \vec{E} \times \vec{v} \quad (2.63)$$

となる。以上の相対論的な要請によりスピン-軌道ハミルトニアン \mathcal{H}_2 は式 (2.64) となる。

$$\mathcal{H}_2 = \frac{e}{2m_e^2 c^2} \vec{S} \cdot \vec{L} \frac{1}{r} \frac{d\phi(r)}{dt} \quad (2.64)$$

この電子のスピン-軌道相互作用は電子スピン-外部磁場との相互作用に比べて十分に小さいので無摂動ハミルトニアン \mathcal{H}_0 に含める。

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2\mu} \mathcal{P}^2 - \frac{Ze}{r} + \frac{e}{2m_e^2 c^2} \vec{S} \cdot \vec{L} \frac{1}{r} \frac{d\phi(r)}{dt} \quad (2.65)$$

スピン作る磁気モーメントと外部磁場との相互作用を正常ゼーマン効果を論じたときの摂動項 \mathcal{H}_1 に加える。

$$\mathcal{H}_1 = \frac{e}{2m_e c} (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (2.66)$$

異常ゼーマン効果での縮退軌道の分裂エネルギー差は

$$\Delta E = \frac{ehB}{2m_e c} m_j (1 \pm \frac{1}{2l+1}) \quad (2.67)$$

となる。異常ゼーマン効果の選択則は

$$\Delta m_j = \pm 1, 0 \quad (2.68)$$

である。もし外部磁場非常に大きくスピン-軌道相互作用が無視できるのならば波動関数のスピノール積を用いることが出来る。磁場の方向を z 軸にとり L_z と S_z の固有値を m_l 、 m_s とすると式 (2.66) の期待値は

$$\langle \mathcal{H}_1 \rangle = \frac{e}{2m_e c} (m_l + 2m_s) \quad (2.69)$$

となる。

ESR などの磁気共鳴測定では、磁場により縮退の解けた二準位 ($m_s = -\frac{1}{2}$ と $m_s = +\frac{1}{2}$) の間のマイクロ波の吸収を測定している。式 (2.69) より分裂の大きさは $\frac{ehB}{mc}$ である。マイクロ波のエネルギー $h\omega$ がこれと等しいとき共鳴する。この共鳴周波数の測定、一般的な ESR の原理である。

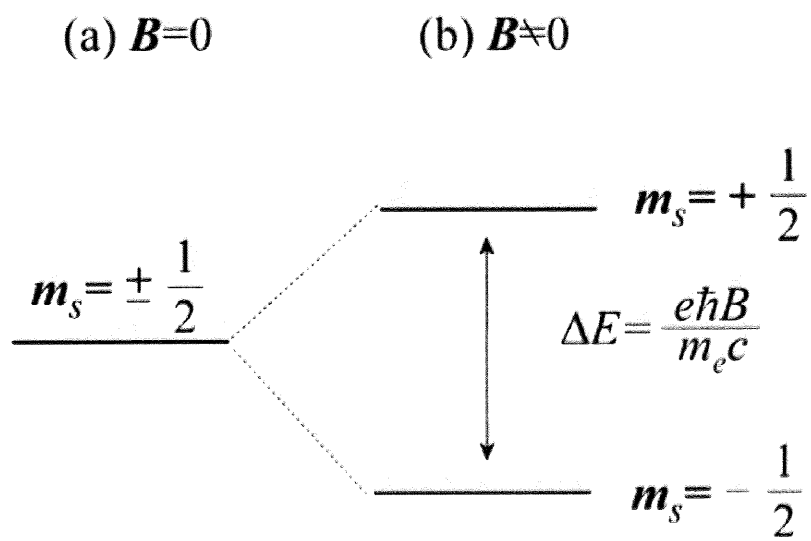


図 2.3: 電子のゼーマン分裂

2.8 光学的性質

古典力学の結論により光の正体は電磁波であることが分かっている²⁴。電子系に光を照射するということは、振動する電場を印加することに対応する。電磁波に対する電子系の応答は試料に入射する光の反射率 $r(\omega)$ によって測定する²⁵。光学測定ではの反射率のほかに結晶の屈折率、結晶中での電磁波の消費係数が測定できる。とくに光が試料に垂直に入射する場合反射係数 $r(\omega)$ は結晶表面での入射光 $E(\text{in})$ と反射光 $E(\text{ref})$ を用いて次のように定義される。

$$\frac{E(\text{in})}{E(\text{ref})} \equiv r(\omega) \equiv \rho(\omega) \exp(i\theta(\omega)) \quad (2.70)$$

結晶の屈折率 $n(\omega)$ と消費係数 $K(\omega)$ は垂直反射係数と次のような関係にある。

$$r(\omega) = \frac{n + iK - 1}{n + iK + 1} \quad (2.71)$$

つまり、反射係数が分かれば、媒質の屈折率と消費係数が得られる。さらに、定義により屈折率 $n(\omega)$ と消費係数 $K(\omega)$ は誘電関数と $\epsilon(\omega)$ と式 (2.72) で表せるので誘電関数も求めることが出来る。

$$\sqrt{\epsilon(\omega)} \equiv n(\omega) + iK(\omega) \equiv N(\omega) \quad (2.72)$$

つまり実験的には光学測定で得られる情報は誘電率測定で得られる結果と比較検討することが出来る。また複素屈折率 $N(\omega)$ を用いることによって固体に侵入した光が減衰していく様子を記述できる。波数 k で y 成分のみを持つ波が真空中を x 方向に進行する場合を考える。この波の結晶の界面での電場を式 (2.73) で表わすと、媒質中での電場は式 (2.74) のようにかける振幅に減衰項が現れる。

$$E_y(\text{in}) = E_0 \exp[i(kx - \omega t)] \quad (2.73)$$

$$E_y(\text{trans}) \propto \exp(-Kkx) \exp[i(nkx - \omega t)] \quad (2.74)$$

反射係数は実測できる反射率と式 (2.75) のような関係にある。実測できるのは反射の絶対値なので式 (2.70) にある反射係数の位相に関する情報は得られない。

$$R = r^* r = \rho^2 \quad (2.75)$$

位相の情報がないと式 (2.71) から $n(\omega)$ と $K(\omega)$ が得られず、誘電関数を求められない。このような場合位相の情報を復元するのに Kramers-Kronig の関係式を用いる。Kramers-Kronig 変換の原理を示す。複素関数論によると、図のようなジョルダン曲線 C 上とその内部で正則な関数 $f(z)$ の C 上での周回積分はゼロになる²⁶。

$$\int_C \frac{f(z)}{z - \omega} dz = 0 \quad (2.76)$$

一方、ジョルダン曲線 C' のように曲線の内部に曲がある場合、この曲線上の周回積分は次のようになる²⁷。

$$\int_{C'} \frac{f(z)}{z - \omega} dz = 2\pi i f(\omega) \quad (2.77)$$

したがって、ジョルダン曲線 C 上の経路 2 はジョルダン曲線 C' の上半分で積分方向がコーシーの積分公式の逆なので

$$\int_2 \frac{f(z)}{z - \omega} dz = -\pi i f(\omega) \quad (2.78)$$

²⁴岩波書店 理論電磁気学 第三版第一刷 1999 砂川重信

²⁵Kitter, Introduction to The Solid State Physics, eighth edition 2005

²⁶コーシー・グルサの定理

²⁷コーシーの積分公式

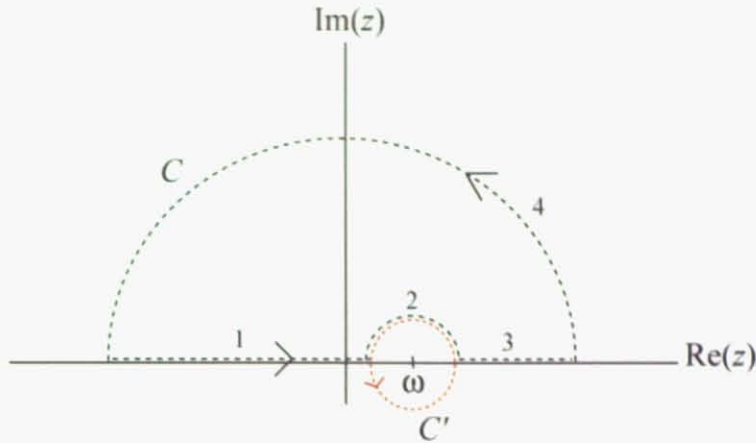


図 2.4: ジョルダン曲線 C

応答関数は次の Krameras-Kronig の関係を満足する。

1. $f(z)$ の特異点は全て実軸より下
2. 複素平面 z の上半分の無限円に沿った $\frac{f(z)}{z}$ の積分は 0
3. 実数 z に対して $f(z)$ は偶関数

したがって積分経路 4 の積分値は 0 となる。ジョルダン曲線 C 上の周回積分は積分経路 1,2,3 のみを考えればよい。すなわち、実軸上を $-\infty$ から ∞ まで積分することになる。

式 (2.76) により次のように書ける。

$$\int_1 \frac{f(z)}{z-\omega} dz + \int_2 \frac{f(z)}{z-\omega} dz + \int_3 \frac{f(z)}{z-\omega} dz = 0 \quad (2.79)$$

ここで実軸上の積分 1,3 を連結して $-\infty < z < \infty$ を積分範囲として不連続点 $z = \omega$ があるとして主値積分で書き換える。

$$\int_2 \frac{f(z)}{z-\omega} dz + \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(z)}{z-\omega} dz = 0 \quad (2.80)$$

したがって式 (2.80) に式 (2.78) を代入。

$$\pi i f(\omega) = \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(z)}{z-\omega} dz \quad (2.81)$$

式 (2.81) で実部と虚部を比較して、次の関係式を得られる。

$$\operatorname{Re}[f(\omega)] = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im}[f(z)]}{z-\omega} dz \quad (2.82)$$

$$\operatorname{Im}[f(\omega)] = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Re}[f(z)]}{z-\omega} dz \quad (2.83)$$

式 (2.82) と式 (2.83) をさらに簡単にして Krameras-Kronig の関係式を得る。

$$\operatorname{Re}[f(\omega)] = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{z \operatorname{Im}[f(z)]}{z^2 - \omega^2} dz \quad (2.84)$$

$$\operatorname{Im}[f(\omega)] = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\operatorname{Re}[f(z)]}{z^2 - \omega^2} dz \quad (2.85)$$

光学伝導度は得られたデータを以上のようなような Krameras-Kronig 変換を行なっている。

2.9 誘電率

古典的で巨視的な Maxwell 方程式²⁸では、時間依存する電場と磁場は次の方程式を満たす²⁹。

$$\text{rot} \vec{\mathcal{E}} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.86)$$

$$\text{rot} \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.87)$$

ただし、オームの法則の成り立つ範囲で、部分的に満たされたバンドのキャリアの電流密度 \vec{j} と電場 $\vec{\mathcal{E}}$ の関係は $\vec{j} = \sigma \vec{\mathcal{E}}$ である。時間依存する電場 $\vec{\mathcal{E}}$ 、電気変位 \vec{D} のフーリエ変換を用いる。

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{\mathcal{E}}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (2.88)$$

$$\vec{D}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{D}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (2.89)$$

$$\text{ただし、} \vec{\mathcal{E}}(\omega) = \vec{\mathcal{E}}^*(-\omega), \vec{D}(\omega) = \vec{D}^*(-\omega)$$

このとき一般化された電気伝導度と誘電率が古典的 Maxwell 方程式より得られる。

$$\vec{\sigma} = \sigma(\omega) - i\omega \epsilon_0 \epsilon(\omega) \quad (2.90)$$

$$\vec{\epsilon} = \epsilon(\omega) + \frac{i\sigma(\omega)}{\epsilon_0 \omega} \quad (2.91)$$

式 (2.90)、(2.91) より振動電場 ($\omega \neq 0$) の中では自由に動ける電荷も束縛電荷も周期的な変位があるだけなので、それらの区別がはっきりしなくなった。一方、場が一定 ($\omega = 0$) であればキャリアが束縛されているか自由に動けるかでその振る舞いは大きく異なり ϵ と σ の違いが明確になる。また、電場 $\vec{\mathcal{E}}$ 、電気変位 \vec{D} が時間だけではなく空間的にも変化するとき、式 (2.88)、(2.89) のフーリエ成分の空間変化を平面波で展開することができる。このとき、誘電関数は ω とともに波数 \vec{k} にも依存する。今は簡単のため電場 $\vec{\mathcal{E}}$ 、電気変位 \vec{D} の空間変化が緩やかで単位格子内ではほとんど変わらないとする。この近似は紫外線領域までは成立するが、波長が単位胞の大きさと同程度になる X 線に対しては成立しない。さらに、位置 \vec{r}_1 での電気変位 \vec{D} がこれと異なる位置 \vec{r}_2 での電場には無関係である (非局所効果無視)。つまり、電場 $\vec{\mathcal{E}}$ 、電気変位 \vec{D} が次の関係にある。

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \vec{\mathcal{E}} \quad (2.92)$$

このとき誘電関数³⁰は次の性質を持つ。

$$\epsilon^*(-\omega) = \epsilon(\omega) \quad (2.93)$$

数学的要請により、電気変位の代わりに分極 $\vec{P} = \vec{D} - \epsilon_0 \vec{\mathcal{E}}$ を考え誘電感受率 $\chi(\omega)$ を求める。

$$\chi(\omega) = \epsilon(\omega) - 1 \quad (2.94)$$

複素関数 $\chi(\omega)$ は 2.8 の Krameras-Kronig の関係を満たすので複素誘電関数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ は実部と虚部が次のように関係付けられる。

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_2(z)}{z - \omega} dz \quad (2.95)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_1(z) - 1}{z - \omega} dz \quad (2.96)$$

²⁸ここでは SI 単位系

²⁹Solid-State Physics, H. Ibach, H. Lüth, 2nd edittion, Springer

³⁰以下では比誘電率 (誘電関数) を扱うが煩雑になるので誘電率 (誘電関数) 記述する。

そしてこれも式 (2.84),(2.85) 同様に書き換えられ

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(z)}{z^2 - \omega^2} dz \quad (2.97)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(z) - 1}{z^2 - \omega^2} dz \quad (2.98)$$

となる。また $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ と式 (2.91) より交流伝導度と誘電率の虚部は次の関係にある

$$\epsilon_2 = \frac{\omega\sigma}{\epsilon_0\omega} \quad (2.99)$$

物質中での誘電率の振舞いを記述するため調和振動子の誘電関数を考える。

平衡位置からの変位 s に対する双極子モーメント

$$p = e^* s \quad (2.100)$$

を対応させて、一次元調和振動子の誘電的性質をしらべる。ここで e^* はイオンの有効電荷³¹。外部電場 \mathcal{E} のなかでの調和振動子の運動方程式は

$$\ddot{s} + \gamma\dot{s} = -\omega_0^2 s + \frac{e^*}{\mu} \mathcal{E}(t) \quad (2.101)$$

と表わされ、分極は

$$P = \frac{N}{V} e^* s + \epsilon_0 \frac{N}{V} \alpha \mathcal{E}(t) \quad (2.102)$$

で与えられる。ここで μ は換算質量、 $\frac{N}{V}$ は数密度、 α は電子分極率 γ は基準振動モードの寿命を表わす減衰定数である。厳密には外場 $\mathcal{E}(t)$ の代わりに局所電場 $\mathcal{E}(t)_{loc}$ を用いなければならない³²。式 (2.101), 式 (2.102) をフーリエ変換して

$$s(\omega)(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega) = \frac{e^*}{\mu} \mathcal{E}(\omega) \quad (2.103)$$

$$P = \frac{N}{V} e^* s(\omega) + \epsilon_0 \frac{N}{V} \alpha \mathcal{E}(\omega) \quad (2.104)$$

二式 (2.103)(2.104) を得る。ここで、格子の固有周波数 ω_0 付近では電子分極率が変化しないものと仮定した。式 (2.101)(2.104) から、 $\epsilon(\omega)$ は

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{N}{V} \alpha + \frac{\frac{e^{*2} N}{\epsilon_0 \mu V}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.105)$$

と表わせる。ここで静誘電率 $\epsilon_{st} = \epsilon(\omega = 0)$ と高周波誘電率 ϵ_∞ を用いると

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_0^2(\epsilon_{st} - \epsilon_\infty)}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.106)$$

減衰定数 γ は正である³³。減衰定数 γ が正なので Kramers-Kronig の関係を導く際に使用した $\epsilon(\omega)$ が複素 ω 平面の上半円内で極を持たないことが保障されている。式 (2.106) より調和振動子の誘電関数の実部と虚部は次のように表わせる。

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_{st} - \epsilon_\infty)\omega_0^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2.107)$$

$$\epsilon_2 = \frac{(\epsilon_{st} - \epsilon_\infty)\omega_0^2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2.108)$$

³¹調和振動子の静的双極子モーメントにあらわれる電荷とは必ずしも一致しない。このような動的な双極子モーメントは、イオン結晶に波数 $\vec{q} = 0$ の縦波あるいは横波フォノンが励起され、正負のイオンの副格子が互いに逆向きに変位する場合に生じる。

³²外場によって作られた双極子がまた電場を作り外部電場を増幅する働きをするので、局所電場と外部電場の値は一般に異なる。液体や固体のように数密度 $\frac{N}{V}$ の大きな液体や固体では局所電場効果を考慮しなければならない。この補正を考慮しても $\epsilon(\omega)$ の基本的なスペクトルは変化しないのでここでは局所効果は無視する。

³³減衰定数 γ が負であったとすると式 (2.101) より減衰力は運動の方向に働くことになり、時間とともに振動を増幅させることになってしまう。

ε_2 の半値幅 γ は減衰共鳴線の形を表わしている。とくに重要な弱減衰極限 $\gamma \ll \omega_0$ では $\varepsilon(\omega)$ に関してさらに便利なかたちで書ける。次の数学恒等式 (弱減衰極限) を用いる。

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{1}{z - i\gamma} = \mathcal{P} \frac{1}{z} + i\pi\delta(z) \quad (2.109)$$

すると弱減衰極限における比誘電率 $\varepsilon(\omega)$ は式 (2.109) を式 (2.106)2 つの極 $\omega = \omega_0, \omega = -\omega_0$ に適用すると次のように書ける。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_0^2(\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty)}{\omega_0^2 - \omega^2} + i\frac{\pi}{2}\omega_0(\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty)[\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)] \quad (2.110)$$

一方強減衰極限 ($\gamma \gg \omega_0$) では再び式 (2.105) より考える。式 (2.105) であらわれる比誘電率 $\varepsilon(\omega)$ が Kramera-Krnig の関係を満たすことより $\varepsilon_\infty = 1$ でなくてはならない。物理的に $\varepsilon_\infty = 1$ は局所電場に関する考察から得られる。局所電場に対する高周波極限での考察により Clausis-Mossotti の関係

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \alpha \quad (2.111)$$

が導かれる。高周波極限では周波数に物質の分極が追いつけないため分極率 $\alpha = 0$ となるため Clausis-Mossotti の関係より $\varepsilon_\infty = 1$ が得られる。したがって、式 (2.106) は $\varepsilon_\infty = 1$ として次のように書き換えられる。

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_0^2(\varepsilon_{st} - 1)}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.112)$$

このとき低周波極限 ($\omega_0 \gg \omega$) では $\tau = \frac{\gamma}{\omega_0^2}$ として

$$\varepsilon(\omega) = 1 + (\varepsilon_{st} - 1) \frac{1}{1 - i\tau\omega} \quad (2.113)$$

となる。強減衰で減衰定数 γ に対して周波数 ω が十分に大きい場合 ($\omega_0 \ll \gamma \ll \omega_0$) は式 (2.112) の式 (2.110) の第一項と第二項に含まれている³⁴。

以上の調和振動子の誘電率は外場による荷電粒子の平衡位置からの変位 s をもとに電気双極子モーメント $p = e^*s$ の変化を記述している (イオン分極)。有極性物質の応答は他にもあり、電気双極子の集合であるのでミクロな双極子モーメントの値の変化のほかに配向による変化がある (配向分極)。また量子力学によると電子の電磁場との相互作用により位置の変化のほかに電子のエネルギー準位が変化する分極も存在する (電子分極)。したがって物質の電気双極子モーメントの電場に対する応答は配向応答、イオン分極、電子分極の3つである³⁵。全てまとめた誘電率は次のようになる。

$$[\varepsilon(\omega) - 1]\varepsilon_0 = \frac{N_d \alpha_d}{1 - i\omega\tau_0} + \frac{N_{ion} \frac{e^*2}{M^*}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} + \frac{N_e \frac{e^2}{m_e}}{\omega_e - \omega^2} \quad (2.114)$$

ここで、 N_d, N_{ion}, N_e はそれぞれの双極子の数、 α_d は配向分極の分極率、 τ_0, γ は配向分極、イオン分極の減衰定数、 M^* はイオンの換算質量、 m_e は電子の質量、 e^* は双極子の有効電荷、 e は電子の電荷、 ω_0, ω_e はイオン分極、電子分極の共鳴振動数。図 2.5 に誘電率の実部の振舞いを概念的に示した。

周波数領域によってどの分極が誘電率に寄与するかが決る。まず、周波数 $\omega = \frac{1}{\tau_0}$ で双極子の運動が電場の変動に追従できなくなり双極子分極の効果が減少する。物質によりこの周波数は広範囲にわたるが、一般的にマイクロ波領域にある。次に赤外から遠赤外領域で $\omega = \omega_0$ となりイオン分極の効果が減少する。最後に紫外領域で $\omega = \omega_e$ となり電子分極がピークを持つ。

電気周波数領域は主に双極子分極に変化が観測される領域である。双極子分極の簡単な一次元の model は Debye の式で記述される。電場に電気双極子モーメントが平行であるか反平行を考える。配向の凍結される温度以上では電場に対して平行か反平行かは Boltzman 因子で与えられる。簡単な考察により N_d 個の独立な双極子からなる系の複素誘電率は

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty}{1 - i\omega\tau_0} \quad (2.115)$$

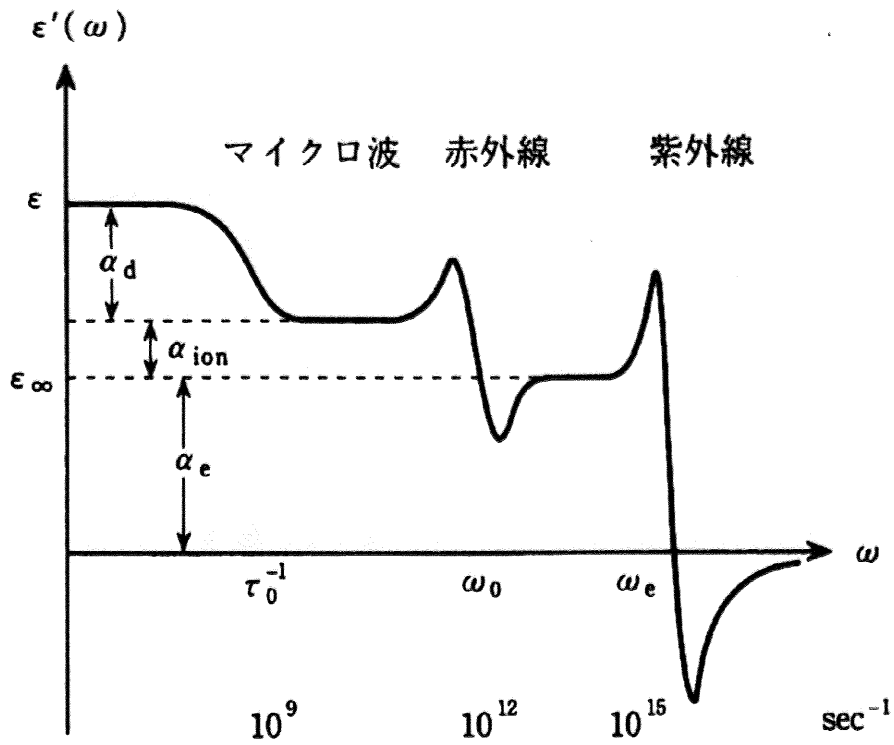


図 2.5: 双極性物質の複素誘電率の実部の概念図

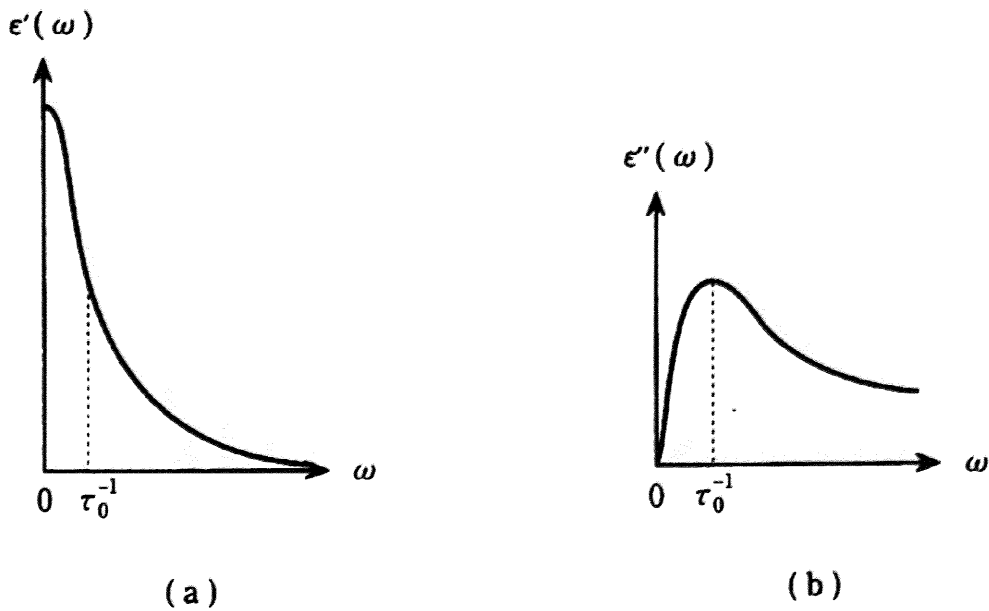


図 2.6: Debye 型誘電率の実部 (a) と虚部 (b)

である。この Debye 型の誘電率は実部と虚部はそれぞれ図 2.6 のような挙動を示す。

この Debye の式 (2.115) は緩和時間をそれぞれの双極子で同じとしているが、物質中では双極子間の相互作用があるため異なる。そのため物質中の場所によって緩和時間が分布を持つ。緩和時間の分布を考慮に入れた式が実験式として知られている。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_{\infty}}{[1 - (i\omega\tau)^{\alpha}]^{\beta}} \quad (2.116)$$

ただし $0 < \alpha, \beta \leq 1$ である。式 (2.116) を Havriliak-Negami の式といい $\alpha \equiv 1, \beta \equiv 1$ のときが Debye 応答緩和である。 $\alpha \equiv 1$ のみだと Cole-Cole 緩和型応答となる。 α は緩和時間の分布の程度を表わし 0 に近いほど緩和時間分布に広がりがあることを表わす。 β は緩和時間分布関数の非対称性尺度であり、0 に近いほど非対称となる。このときの実部と虚部は次のように表せる³⁶。

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_{\infty}) \cos \theta}{[1 + 2(\omega\tau)^{\alpha} \cos(\frac{\alpha\pi}{2}) + (\omega\tau)^{2\alpha}]^{\frac{\beta}{2}}} \quad (2.117)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{(\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_{\infty}) \sin \theta}{[1 + 2(\omega\tau)^{\alpha} \cos(\frac{\alpha\pi}{2}) + (\omega\tau)^{2\alpha}]^{\frac{\beta}{2}}} \quad (2.118)$$

$$\theta = \beta \arctan \frac{(\omega\tau)^{\alpha} \sin(\frac{\alpha\pi}{2})}{1 + (\omega\tau)^{\alpha} \cos(\frac{\alpha\pi}{2})} \quad (2.119)$$

本研究で、誘電率の周波数依存を式 (2.117) で Kramer-Krönig の関係を用いて最適化した。その際、高周波極限での誘電率を $\varepsilon_{\infty} = 1$ として分子を $\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_{\infty} = \varepsilon_{\text{st}} - 1 = A$ とおいた関数 (2.120) で各温度で定数 A, α, β を決定した。

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{A \cos \theta}{[1 + 2(\omega\tau)^{\alpha} \cos(\frac{\alpha\pi}{2}) + (\omega\tau)^{2\alpha}]^{\frac{\beta}{2}}} \quad (2.120)$$

$$\theta = \beta \arctan \frac{(\omega\tau)^{\alpha} \sin(\frac{\alpha\pi}{2})}{1 + (\omega\tau)^{\alpha} \cos(\frac{\alpha\pi}{2})} \quad (2.121)$$

³⁴ $\varepsilon_{\infty} = 1$ とする。

³⁵ 誘電率、徳永正晴、初版第五刷 2001.9.20

³⁶ 稲垣宏一、早稲田大学修士論文 2004.3.12

2.10 C5ET 塩の物性

電子相関を物質パラメーターで変化させるため、ET(BEDT-TTF) に立体障害部位と付加して C5ET を合成した。その電荷移動錯体である C5ET 塩に関する電気抵抗の振舞いは図 2.7 に示したとおりである。

(C5ET)₂PF₆、(C5ET)₂AsF₆、(C5ET)₂NbF₆、(C5ET)₂SbF₆、(C5ET)₂TaF₆ のように低温に行くにしたがって単純に絶縁化するグループと (C5ET)₂ClO₄ や (C5ET)₂ReO₄ の特異的な振舞いをするグループに分かれる³⁷。結晶構造は (C5ET)₂PF₆ や (C5ET)₂AsF₆ がドナー分子の二量化的強い β' 型であり、(C5ET)₂ClO₄ が β 型を示し (C5ET)₂ReO₄ がその中間の結晶構造を持つことが分かった³⁸。

(C5ET)₂PF₆ と (C5ET)₂AsF₆ はの電気抵抗率の振舞いは 200K よりも低温側で違いを生じる。これと同じ結論が磁化率測定でも得られた。

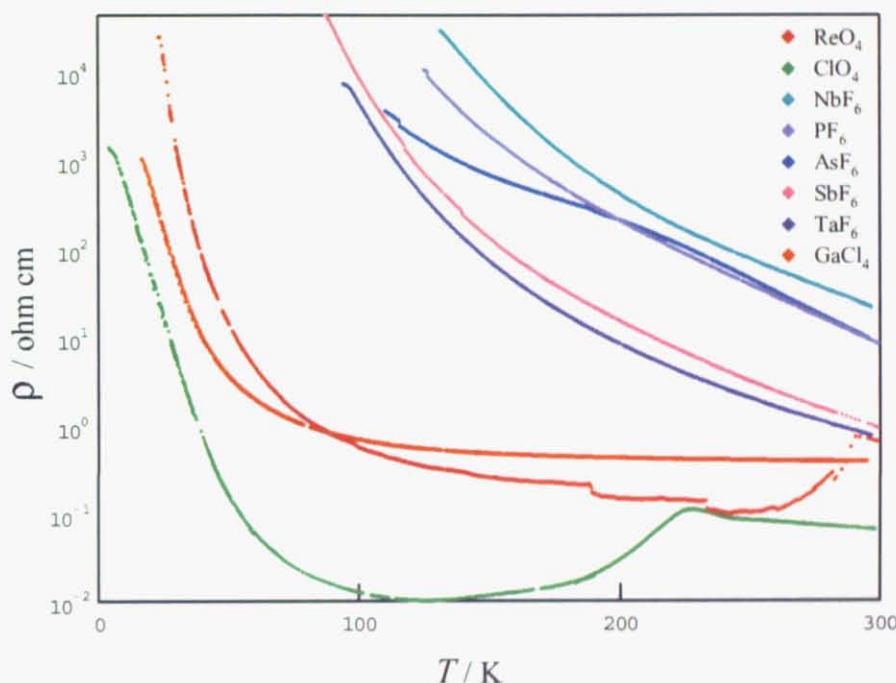


図 2.7: (C5ET)₂ClO₄ の電気抵抗率

本研究ではこのように電気抵抗率が特異的な振舞いを示す ClO₄ 塩を取り上げ、強相関、立体障害部位を反映した構造、物性について調べた。また、同様の性質が期待される ReO₄ 塩についても検討を行った。

³⁷(C5ET)₂GaCl₄ は電気抵抗率の振る舞いは (C5ET)₂ReO₄ に似ているので今後調査を行いたい。ただ、抵抗率の挙動に ClO₄ のように異常がないので、特異な現象は観察されない可能性が高いと考えられる...

³⁸(C5ET)₂ReO₄ の結晶構造は本研究で明らかにした。

3.1 研究目的

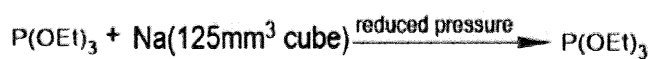
分子性導体は強相関物質の一つとして広く研究されている。その中でも ET(BEDT-TTF) は約 120 種類の有機超伝導体 50 種類を与えるドナーで注目されている。また、ドナー分子の二量化が強い塩では、反強磁性絶縁相から超伝導相への Mott 転移が報告されていて盛んに研究されている。さらに、最近では二量化の弱い ET 塩で電荷秩序相の存在が指摘され、超伝導相との競合、電場による巨大非線形応答、直流-交流変換(サイリスタ効果)などの非平衡状態が研究されている。このように、ドナー分子の距離、二量化の強さ、微妙な分子配列を変化させることで、多彩な電子状態が出現し、強相関物質の特徴である『競合する電子状態』における大きな外場応答が期待できる。

C5ET は ET を拡張した新規ドナーである。本研究の狙いは新規に合成した C5ET 系分子性導体 β'' -(C5ET)₂ClO₄ の性質を詳細に議論することである。 β'' -(C5ET)₂ClO₄ は従来の有機導体にはない挙動を示す証拠が電気抵抗率 ρ の測定や SQUID での磁化率 χ 測定でわかった。磁化率 χ は 2 次元 Heisenberg model でフィッティングした。また、磁化率、電気抵抗率の相転移における格子の変化を X 線構造解析で観察し、相転移の前後でバンド計算を行い移動積分の変化を観測した。また、ラマン分光により、分子のチャージを観測し反射率を測定した。さらに誘電応答を測定し、その周波数依存性を観察した。最後に (C5ET)₂ClO₄ に不純物ドナー (ET) をドーピングした系の合成も行った。

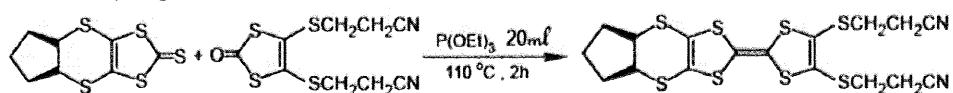
3.2 ドナー分子 C5ET の合成

ドナー C5ET の合成は以下の図 3.1 にしたがって行った。C5ET 分子は五員環の付いた 1,3 ジオールの子オン体とケトン体をクロスカップリングすることによりシアノエチル体にし、エチレンジチオで閉環して、得られた混合物をカラムクロマトグラフィーで単離し、再結晶することにより合成した。

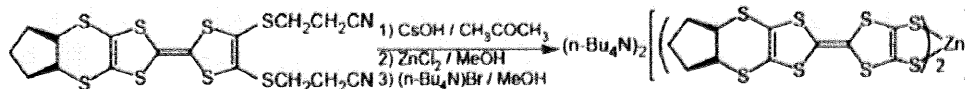
step1 Purification of P(OEt)₃



step2 coupling reaction



step3 zincate



step4 Zn → CH₂CH₂

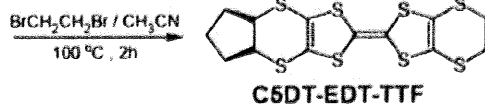


図 3.1: ドナー分子 C5ET の合成スキーム

3.3 分子性導体 β'' -(C5ET)₂ClO₄ の電解による単結晶育成

β'' -(C5ET)₂ClO₄ の単結晶作成は溶液中、電気化学的酸化還元法 (電解法) で行った。H 型セルを真空、窒素パージを 3 回繰り返しガラスセル内を窒素雰囲気にした。セルの片方の部屋に C5ET を 5mg、他方の部屋に ClO₄⁻ の tetrabutylammonium 塩 (TBA·ClO₄) を 50mg 入れ、溶媒としてナトリウム、ベンゾフェノンで直前蒸留した THF(tetrahydrofuran) を 18ml 加えた後、電極をさして、定常電流 0.5 μ A, T=290K の恒温槽で 3、4 日電解した。得られた結晶の典型的な大きさは図 3.3 のように縦 1mm、横 0.1mm、厚さ 0.05mm 程度であった。以下の電気抵抗率、磁化率、X 線構造解析、光応答、誘電率の測定では上記と同様な方法、人物によって作成された等品質が保障されている単結晶を用いた。

3.4 電気伝導率の測定

結晶の電気伝導率は常圧下で室温から 4.2K まで交流四端子法で測定した。試料に 4 本の 15 μ m ϕ の金線 (田中電子工業) をはり、カーボンペーストで端子付けを行った。試料をセットした四端子のカーボンペーストは一晩乾燥させ、センサーユニット内部に装填し 50l ヘリウムタンク内に挿入し、温度変化は通常、1~3K/min で室温から約 4.2K までの電気伝導率を測定した。特に構造相転移点近くの温度領域では温度変化を ~0.5K/min にした。また本測定では、試料の基板上に固定するためグリースを用いた。また、電気伝導度の測定は結晶の図 3.2 中の長軸方向 (a) と結晶面間方向 (b) の二通り行い面内、面間の異方性を観測した。

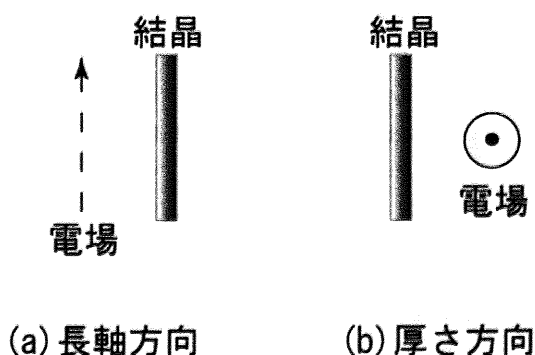


図 3.2: 電気抵抗率の測定

3.5 X 線構造解析とバンド計算

X 線構造解析は $T=293$ K と $T=100$ K で行った。まず $T=293$ K で、四軸 X 線回折計 AFC7R を用いて結晶データの収集を行い、さらに格子定数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ そして体積 V の温度依存性を室温から 160K まで測定した。 β'' -(C5ET)₂ClO₄ では 188K で構造転移が観測され、相転移点より低温では超周期構造の存在が AFC7R での測定結果に示唆されたので、超周期の有無を東京大学物性研究所 X 線測定室のマックスサイエンス社製イメージングプレート型回折計 DIP320V を用いて追試した。X 線光源にはモリブデンの K α 線 ($\lambda=0.71069\text{\AA}$) を使用し測定条件は管電圧 40kV、管電流 200mA とし 100K データ収集を行った。結晶構造は直接法 (SIR92) を用いて解いた。最小二乗法により精密化、また水素を除いた原子を非等方性温度因子で求めた。解析には結晶構造解析プログラム teXan を使用した。X 線構造解析の結果に基づいて拡張 Hückel 法で分子軌道を求め、重なり積分、移動積分を計算しその値を用いて強結合近似でバンド計算を行った。

3.6 SQUID と ESR による磁化率の測定

静磁化率の温度依存性の測定は微結晶試料 3mg を用い 10kOe の下、SQUID 磁束計 (Quantum Design MPMS XL) を用いて 300K から 2K の範囲で行った。反磁性成分はパスカル則をもとに求めたデータより取り除いた。特異な磁化率の挙動が単結晶一つの性質であることを確認するため、ESR により、 g 値、線幅、スピン強度の温度依存性を調べた。測定は線幅が最大になるように分子長軸 (結晶面に垂直) に磁場を印加した。測定には Bruker 社 Bruker EMX (9.3GHz:X バンド) を用いた。また温度コントロール (温度計、He 風量調節) には OXFORD 社の Oxford ITC503 を用い温度依存性を室温から 4.3K 近傍まで測定した。

3.7 ラマン分光と反射率

ラマン分光および反射率は分子研にて測定した。Raman 散乱スペクトルは波長 633 nm の He-Ne レーザーで励起し、Renishaw Ramascope System-1000 を用いて測定した。レーザーの出力は 0.11 mW で、単結晶の 5 μ m 程度の範囲に焦点を結ばせた。入射光は反射率最大方向に対し垂直に偏光し、散乱光はすべての偏光成分を集めた。単結晶は銅板上にシリコングリースで固定した。低温測定の場合は XYZ ステージに取り付けたクライオスタット Oxford CF1104 の先の cold head にサンプルを置き、薄い石英板のついた radiation shield で覆い、さらに石英窓のついた vacuum shroud で覆う。クライオスタットはサンプルを冷やす前にターボ分子ポンプで 10^{-5} Pa まで真空引きをした。温度センサーはサンプルのすぐ下に来るようにサンプルホルダーに埋め込んだ。焦点距離 20 mm の対物レンズ Mitsutoyo M Plan 20x を用いて測定した。偏光反射スペクトルは顕微鏡と組み合わされた 2 つの分光器で測定されたデータをつないで得られた。FT-IR 分光器 Nicolet Magna 760 (600 - 12000 cm^{-1}) および multi-channel detection system、Atago Macs 320 (11000 - 30000 cm^{-1}) を用い、反射率の Reference にはガラス板に蒸着した金および Si 単結晶をそれぞれ用いた。 600 - 4000 cm^{-1} の領域は global light 光源、MCT detector、KBr beam splitter、wire-grid 偏光子を用い、 3500 - 10000 cm^{-1} の領域は halogen lamp 光源、MCT detector、Quartz beam splitter、Glan-Thompson 偏光子を、 9000 - 12000 cm^{-1} の領域は halogen lamp 光源、Si photodiode detector、Quartz beam splitter、Glan-Thompson 偏光子を、 11000 - 30000 cm^{-1} の領域は Xenon lamp 光源、Photodiode array system、Glan-Thompson 偏光子をそれぞれ用いて測定した。単結晶は銅板上にシリコングリースで固定し、結晶の面が入射光を向くようにゴニオメータを用いて調節した。低温測定の場合は XYZ ステージに取り付けたクライオスタット Oxford CF1104 の先の cold head に小さなゴニオメータヘッドを付けた。サンプルをゴニオメータの上に置き、薄い KBr 板のついた radiation shield で覆い、さらに KBr 窓のついた vacuum shroud で覆う。クライオスタットはサンプルを冷やす前にターボ分子ポンプで 10^{-5} Pa まで真空引きをした。温度センサーはサンプルのすぐ下に来るようにサンプルホルダーに埋め込んだ。Optical conductivity スペクトルは反射スペクトルより Kramers-Kronig 変換¹ により計算した²。

¹ 応答関数は次の Krameras-Kronig の関係を満足する。

1. $f(z)$ の特異点は全て実軸より下
2. 複素平面 z の上半分の無限円に沿った $\frac{f(z)}{z}$ の積分は 0
3. 実数 z に対して $f(z)$ は偶関数

$$\text{Re}[f(\omega)] = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im}[f(z)]}{z - \omega} dz \quad (3.1)$$

$$\text{Im}[f(\omega)] = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Re}[f(z)]}{z - \omega} dz \quad (3.2)$$

²R. K. Ahrenkiel, *J.Opti.Soc.Am.*, 61, 1651 (1971).

3.8 誘電率の測定

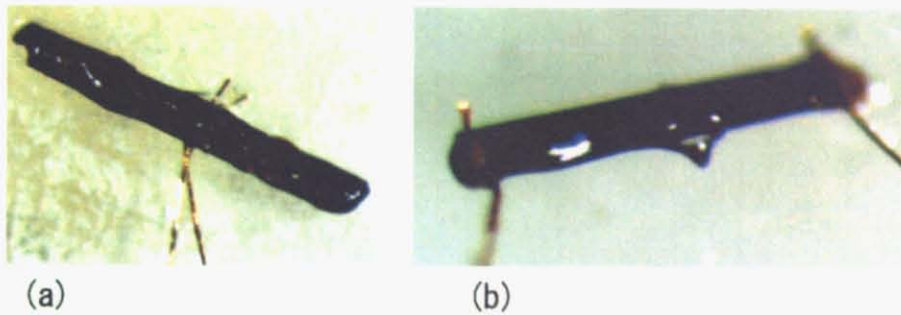


図 3.3: 誘電率の測定

誘電率は二端子キャパシタンス法で測定した。図 3.3 のように、誘電率は測定する方向によってペーストの貼り方を変え異方的に測定を行った。図 3.3(a) の電極で、結晶の厚さ方向 (b^* 軸方向) の誘電率を測定、(b) の貼り方は結晶の長軸方向の誘電率を測定に用いた方法である。いずれの場合でも金ペースト (徳力化学、8560) で電極端子を作って、 $15\mu\text{m}\phi$ の金線 (田中金属工業) を接着し、この金線を銀ペーストで測定装置『インピーダンスアナライザー (Agilent, Technologies 4294A)』にセットし等価並列キャパシタンス ($C_p/[F]$) と損失係数 (D) の測定を行った。

測定のパラメーターは以下のように求めた。結晶の金ペーストで覆われた部分の電極面積を $a \times b[\text{cm}^2]$ 、電極板間距離 (結晶の厚さ) $c[\text{cm}]$ 、を用いて、複素誘電率 ϵ の実部 $\text{Re}[\epsilon]$ と虚部 $\text{Im}[\epsilon]$ は以下のようにかける。

$$\text{Re}[\epsilon] = \frac{c \times C_p}{(a \times b) \times \epsilon_0} \quad (3.3)$$

$$\text{Im}[\epsilon] = \text{Re}[\epsilon] \times D \quad (3.4)$$

ここで ϵ_0 は真空中での誘電率で $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ である。

3.9 $(\text{C5ET})_x(\text{ET})_{2-x}\text{ClO}_4$ の作成

この実験は β'' - $(\text{C5ET})_2\text{ClO}_4$ に新たな性質を持たせるために行った。理想的には C5ET と ET が 1:1 のモル比で構成される分子を作りたい。今回はモル比を 3:1, 1:1, 1:3 になるように電解セルにそれぞれのドナーを仕込んだ。溶媒として THF、酢酸エチルを使用した (3.1)。

表 3.1: $(\text{C5ET})_x(\text{ET})_{2-x}\text{ClO}_4$ の作成
一列目、二列目の ET、C5ET は仕込みのモル比。

ET	C5ET	溶媒
0	1	THF、酢酸エチル
1	3	THF、酢酸エチル
1	1	THF、酢酸エチル
3	1	THF、酢酸エチル
1	0	THF、酢酸エチル