

# 論文の内容の要旨

## 光電子分光による低次元有機導体の電子状態の研究

小泉健二

### 第1章 序論

固体で発現する諸物性はその電子状態と深く結びついており、特に物質のフェルミ準位 ( $E_F$ ) 近傍の電子状態を知ることは物質の設計や応用にとって非常に重要である。その電子状態を直接観測することのできる手法として角度分解光電子分光 (ARPES) がある。この手法は占有状態を直接観測できるのみではなく、電子構造を運動量まで分解して観測することのできるほぼ唯一の方法であり、非常に強力である。

有機導体はその低次元性に基づく電荷密度波 (CDW) やスピン密度波 (SDW)、エキゾチック超伝導など多彩な基底状態を取りうるとともに、金属相においても次元のクロスオーバーによる Fermi 液体から Tomonaga-Luttinger 液体へのクロスオーバーなど、多様な物性を含む独特で魅力的な物質群である。しかし有機導体は試料の取り扱いが難しく、測定が困難なことから、特に ARPES の報告は世界的にもほとんどない。

VUV レーザー (7eV) を用いた ARPES [1] は、レーザーの単色性により高分解能であるだけでなく、低エネルギーのため光照射による損傷を抑えることができ、また有機導体中で伝導を担う s,p 電子に対するクロスセクションが大きいといった特徴を持つ。さらにはバルク敏感性も併せ持つため、有機導体の測定に有利な手法である。そこで、我々は VUV レーザー光電子分光を用いて、典型的な CDW 物質である TSF-TCNQ の及び典型的な SDW 物質であり次元クロスオーバーを示す (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の電子状態とその温度変化を詳細に調べた。

## 第2章 低次元有機導体の基礎物性

一次元導体では電子-格子相互作用により、パイエルス転移を示し、電荷密度波(CDW)を生じることが知られている[2]。一般的に CDW 転移はフェルミ面をネスティングベクトル( $Q_{CDW}$ )だけ平行移動した時の重なりであるフェルミ面のネスティングの良さに支配されている。一次元系では平行な 2 枚のフェルミ面が実現しており、 $Q_{CDW} = 2k_F$  に対して良いフェルミ面のネスティングを示すため、低温で  $2k_F$ -CDW を生じる。一方、次元性によって金属相での振舞が異なることが知られている。二次元や三次元では Fermi 液体に従う振舞を示し、低エネルギーの電子状態は準粒子励起として振舞う。これに対して、一次元では相互作用の効果が非常に強く現れるために、電子-電子相互作用がたとえ弱くても準粒子励起が抑制され、低エネルギーの電子状態は電荷とスピンの集団励起になり、Tomonaga-Luttinger 液体に従う振舞を示す。このため、現実の系で実現される擬一次元導体では一次元伝導鎖間のホッピングにより一次元から二次元へのクロスオーバーが起り、金属相で Tomonaga-Luttinger 液体から Fermi 液体へのクロスオーバーが示唆されている[3]。

このように擬一次元導体では電子-格子相互作用や電子-電子相互作用が競合的に顕著に現れるため、二次元や三次元導体とは異なった独特で多彩な物性を示す。そのためその電子状態を理解することは非常に重要である。しかし、今まで一次元系での電子状態の研究は無機物を中心に行われてきたが、二次元系の中に現れる一次元性を議論しているものが多く、擬一次元導体の研究は少ない。その中で、たとえば典型的な擬一次元 CDW 物質の  $K_{0.3}MoO_3$  や  $BaVS_3$  があるが、前者は CDW 転移点が 180K と高く、また後者は多軌道であり複雑な振舞を示すため、それらの研究[4,5]からは、擬一次元導体の電子状態、特に金属相の電子状態に関する知見は得られておらず、擬一次元導体で発現する物性の全容は未だに明らかではない。そこで我々は有機導体に注目した。

## 第3章 光電子分光

光電子分光は固体の電子状態を直接観測できる非常に強力な実験手法であるが、有機導体では劣化の問題により測定が困難であった。しかし今回 7eV の VUV レーザーを用いることでその問題を克服した。これはガスを使わないため吸着劣化が少なく、低エネルギーのため光照射によるダメージが低く抑えられるためである。さらにこのレーザーは有機導体の電気伝導を担う s や p 電子に対して高いクロスセクションを有し、さらには光電子が低運動エネルギーであるためバルク敏感性も併せ持ち、効率のよい高精度測定が可能となった。

## 第4章 TSF-TCNQ の角度分解光電子分光

TSF-TCNQ は典型的な擬一次元導体であり、低温で  $2k_F$ -CDW を形成する。さらに電子構造が単純で、CDW 転移点は 29K と低く、擬一次元導体の電子状態を明らかにするのに

最適な物質であるといえる。この TSF-TCNQ は X 線散乱実験から室温から温度を下げていくと 200K 程度で一次元の  $2k_F$ -CDW ゆらぎが生じ、100K でゆらぎが 2 次元的になり、55K で三次元の短距離秩序を形成し、最終的に 29K で三次元の長距離秩序を形成することが知られている[6]。

図 1 は第 1 ブリルアンゾーンの  $E_F$  の強度プロットの温度依存性であり、強度はすべて規格化してある。これからすべて一次元的な形状であることがわかる。しかし、その強度と鋭さに違いが見られる。250K から 60K では強度が増大しつつ鋭くなっている。これは 60K において運動量が良い量子数になっていることを示している。また、60K から 6K では鋭さはそのままに強度が減少している。これは 6K で CDW ギャップが開くためである。

この ARPES 結果において  $E_F$  近傍に準粒子ピークが現れる  $T^*=200K$  は、ちょうど X 線散乱[6]で一次元的な  $2k_F$ -CDW ゆらぎが観測され始める温度  $T_{1D}$  に対応している。このことは  $T^*$ 以下で系のコヒーレンスが良好になりフェルミ面が明瞭になるとともに、ネスティングが効くようになることを示唆しており、CDW 転移には準粒子が形成され、運動量が良い量子数になることが必要であることがわかった。

また低温においては 0.2eV という大きなスケールの折れ曲がり(キंक)構造を観測した。これは電子分子内振動相互作用や電子電子相互作用の繰込みが起きていることが考えられる。

## 第 5 章 (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の角度分解光電子分光

(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> は多彩な物性を有するが、今まで ARPES の測定が困難であり、成功報告はなかった。そこでレーザー ARPES を用いて測定を行った。その結果、図 3.(a) に示したように (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> のバンド分散を世界で初めて観測し、 $t_a=380meV$  としたときの Tight-binding 計算の結果[7]とよく合う分散が得られた。従って (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> は弱相関であることがわかった。また (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> のフェルミエッジも観測された(図 3(b))。これは (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の 2 次元性を反映していると考えられる。さらには

(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> のフェルミ面も初めて観測することに成功(図 3(c))し、1 次元のだがワーピングしているフェルミ面が得られた。 $t_a=380meV, t_b=10meV$  とした場合の Tight-binding 計算の結果とよく合うことから、得られたフェルミ面は計算結果の  $t_b$  の値よりも小さく計算結

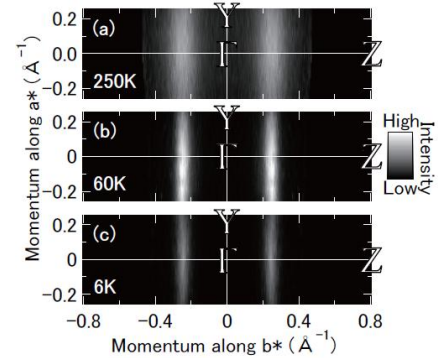


図 1: フェルミ準位の強度プロットの温度変化  
強度はすべて規格化してある

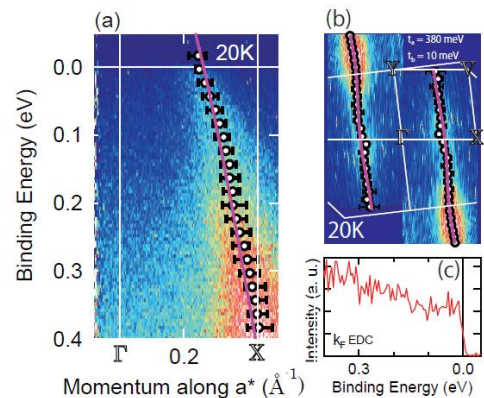


図 3. 20K の (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> のバンド分散 (a) とフェルミ面 (b) とフェルミ波数のエネルギー分布曲線 (c)

果は 2 次元性を過大評価していることがわかった。

## 第 6 章 次元性と電子状態

2 次元や 3 次元金属では素励起が準粒子であり、フェルミ準位近傍の状態密度に有限のとびが観測される。一方、1 次元金属では相互作用がたとえ弱くても準粒子が抑制され、フェルミ準位近傍にはなだらかな立ち上がりになりとびは観測されない。そこで  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  と  $\text{TSF}\cdot\text{TCNQ}$ 、 $\text{TTF}\cdot\text{TCNQ}$  の次元性の違いとフェルミ準位近傍の状態密度を比較してみた。その結果 1 次元性が弱い  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  ではフェルミエッジが観測され、1 次元性の強い  $\text{TSF}\cdot\text{TCNQ}$  と  $\text{TTF}\cdot\text{TCNQ}$  ではフェルミエッジが観測されなかった。したがってフェルミ面の 2 次元性とフェルミ端が対応していることがわかった。

## 第 7 章 まとめ

### TSF·TCNQ

CDW 転移には準粒子が形成され、運動量がよい量子数になることが必要

大きなエネルギースケールのキンク構造が観測され電子分子内振動相互作用や電子電子相互作用の繰込みが起きていることが考えられる。

### $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$

初めて電子構造を直接観測し、20K では 2 次元か 3 次元金属であり、フェルミ液体に従うことが示された。

### 次元性と電子状態

擬 1 次元有機導体  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  と  $\text{TSF}\cdot\text{TCNQ}$ 、 $\text{TTF}\cdot\text{TCNQ}$  のフェルミ面と状態密度を比較した結果フェルミ面の 2 次元性とフェルミ端が対応していることがわかった。

### 参考文献

- [1] T. Kiss et al., Phys. Rev. Lett. 94, 057001 (2005); T. Kiss et al., Rev. Sci. Instrum. 79, 023106 (2008).
- [2] G. Grüner, Density Waves in Solids (Addison-Wesley, Massachusetts, 1994)
- [3] S. Biermann et al., Phys. Rev. Lett. 27, 276405 (2001).
- [4] L. Perfetti et al., Phys. Rev. B 66, 075107 (2002).
- [5] S. Mitrovic et al., Phys. Rev. B 75, 153103 (2007).
- [6] S. Kagoshima et al., Solid State Commun. 28, 485 (1978).
- [7] P. M. Grant, J. Physique 44(1983)C3-847.