

学位論文の要約

題目 Theoretical investigations for the charge-ordered and superconducting phase transitions of the TMTTF systems

(TMTTF系の電荷秩序転移及び超伝導転移の理論的調査)

氏名 北村 直大

序論

分子性導体は、有機分子からなるのにも関わらず電気伝導を示す分子結晶であり、近年広い注目を集めている。特に、TMTTF系は電気伝導性が一次元的な異方性を持つ擬一次元分子性導体であり、この系の電子状態の解明は、多彩な物性を示す二次元系の電子状態の解明の足掛かりになる。この系において未解決な問題はいくつか残っているが、特に、この系での電子クーロン相互作用の大きさの推定に関しては未だ議論が続いている。また、高圧で超伝導転移を起こすが、対アニオンによりその振る舞いが変わることも実験で示されているが、その機構は未だ明らかではない。

そこで、本学位論文では、以下の二つの問題に着目した。一つ目として、TMTTF系は非常に小さな結晶の反転対称性の破れによって急激に電子が不均一となる電荷秩序転移を起こすことが実験により示されたが、この実験的事実を拠り所にして、実験結果を再現する電子クーロン相互作用の大きさを信頼性の高い電子相関理論である厳密対角化法で推定した。その結果、先行研究の電気伝導度に基づくクーロン相互作用の推定に比べ、2倍程度大きいクーロン相互作用が必要なことがわかった。

二つ目の問題として、対アニオンによってなぜ超伝導転移の振る舞いが変わるかを調べるために特徴的な構造変化である、分子二量体化と結晶の反転対称性の破れを採用し、厳密対角化法により解析した。SbF₆塩における異常な超伝導相の振る舞いが電荷秩序相と超伝導相の競合協力に基づくものであることを示唆する結果を得た。

以下で電荷秩序相転移及び超伝導相転移の性質・特徴に関して詳しく述べる。

1. 電荷秩序転移

分子性導体を含めた、固体系におけるクーロン相互作用の推定は物性を明らかにする上で非常に重要である。本研究で対象とするTMTTFにおいても、クーロン相互作用は、電気伝導度に基づく解析などにより行われてきたが、統一的な見解は得られていない。

一方で、電子が不均化する電荷秩序相はクーロン相互作用により安定性が変わるため、電荷秩序相の性質が、この系のクーロン相互作用を見積もるのに利用できる。

この電荷秩序相においては、近年実験的に進展があり、X線構造解析により結晶の反転対称性が破れていることが解明された。

そこで本研究では、電荷秩序相における新しいX線構造解析の結果を利用してこの系のクーロン相互作用を見積もることを試みた。具体的には、実験で見積もられた反転対称性の破れた構造において密度汎関数理論計算によって、TMTTF分子の軌道エネルギーおよび移動積分を計算した。オンサイトクーロン相互作用は量子化学計算で求めた値を使用した。これらのパラメータから拡張Hubbardモデルを構築し、極小の反転対称性の破れにより、電子が急激に不均化する最近接クーロン相互作用を厳密対角化法により見積もった。熱力学極限での物性を考察するために有限サイズスケリングを行い、無限大サイズでの考察を行なった。

その結果、先行研究の電気伝導度に基づく解析により得られた値の二倍程度のクーロン相互作用が必要であることが明らかになり、TMTTF系のクーロン相互作用が想定よりも非常に大きい可能性が示唆された。

2. 超伝導転移

TMTTF系およびその類縁体である、TMTSF系は非従来型超伝導相が現れる物質であり、その超伝導相の性質を解明するのは、30年来未解決である銅酸化物高温超伝導体の物性を明らかにする上で重要である。TMTTF系の超伝導転移においては2次元性が重要とされる理論解析が行われたが、その全容は明らかになっていない。特に、PF₆, AsF₆, SbF₆塩の内SbF₆塩のみ、異常に広い圧力範囲を持つ超伝導相が現れるいわゆる異常超伝導相の原因は未だわかっていない。そこで、TMTTF系において特徴的な構造変化である、分子が2個ずつペアになって近づく分子二量体化と、近年観測された、結晶の反転対称性の破れを取り込んだ拡張Hubbardモデルを構築し

この異常超伝導の機構の解明を試みた。この拡張Hubbardモデルのクーロン相互作用は量子化学計算により決定した。超伝導相を観測するために、超伝導ギャップにより生じる考えられる電荷ギャップおよび、電気抵抗の有無を見積もることができるDrude重みを厳密対角化により計算した。

結果は以下のようになった。分子二量体化は、電荷ギャップを開くが電気抵抗にほとんど影響

を与えない。そのため移動積分が十分大きい高圧では Drude 重みの計算により電気抵抗はゼロとなり、分子二量体化は超伝導相を生成する。一方で、結晶の反転対称性の破れは、低圧で予期される小さい移動積分では、絶縁的である電荷秩序相を安定化する。一方、高圧では、Drude 重みの計算によると電気抵抗はゼロになるが、電荷ギャップはわずかに残る。それゆえ、結晶の反転対称性の破れは、絶縁相-超伝導相転移圧力および超伝導相-金属相転移圧力はともに高圧側へシフトする。AsF₆, PF₆, SbF₆ 塩の内、常圧で最も強い電荷秩序を持つ SbF₆ 塩は、電荷秩序を生み出す反転対称性の破れが最も強いと予期されるため、今回の計算から、絶縁相-超伝導相転移圧力および超伝導相-金属相転移圧力はともに高圧側へシフトすると考えられ、実験の傾向と合致する。