

(続紙 1)

| | | | |
|------|---|----|-------|
| 京都大学 | 博士 (理学) | 氏名 | 北村 直大 |
| 論文題目 | 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) | | |

(論文内容の要旨)

有機分子からなる分子性結晶における量子相転移現象は、結晶を構成する有機分子の種類に加えて、対イオンの種類や系の圧力など様々な条件に影響を受ける。それらの現象を、理論的に予測するためには有効ハミルトニアンにおける種々の相互作用の見積りが重要であるが、例えばクーロン相互作用の大きさの予測については統一的な方法がないなど未だ議論の対象となっている。本学位論文では擬次元分子性導体であるテトラメチルテトラチアフルバレン分子性結晶(TMTTF 系)の電荷秩序転移および超伝導転移の二つの量子相転移現象を対象に、電子相関を取り込むため厳密対角化の手法を用いた理論的解析を行い、電子クーロン相互作用をはじめ種々の相互作用の妥当性の検討と、鍵となる分子構造変化の量子相転移現象への影響を考慮した電子機構の理論的解析を行った。

まず、最近の実験により示された、結晶の反転対称性がわずかに破れることにより、急激に電子が不均一化する電荷秩序転移の電子的機構について、厳密対角化による理論的解析を行った。実験から見積もられた反転対称性の破れた構造を用いて、分子軌道エネルギーおよび移動積分など種々の相互作用を第一原理計算により求めた。これらのパラメータの値に加えて議論の対象となる最近接クーロン相互作用を変化させた拡張ハバードモデルを構築し、それらを厳密対角化することで解として得られた波動関数を解析することにより、電子が急激に不均一化する電荷秩序転移の挙動を調べた。電子状態計算は周期境界条件のもとでおこない、現実の熱力学極限での物性を予測するために、繰り返し単位の取り方を変化させることにより有限サイズスケーリングによる外挿を行った。また、有機分子の二量体化など反転対称性の破れ以外の分子構造変化の影響について調べるため、第一原理計算からそれらの構造変化による相互作用変化を見積もった値を用いた解析も行った。その結果、実験で示された電荷秩序転移を再現するのに必要なサイト間クーロン相互作用は、先行研究で用いられてきた値の少なくとも二倍程度の大きさがなければ反転対称性のわずかな破れによる電荷秩序転移が起きず、他の様々な分子構造変化を考慮しても、結論が変わらないことが示された。

次に、高圧下の超伝導転移の挙動が対イオンの種類に依存し大きく変化する現象について、同様の手法を用いて理論的解析を行った。圧力変化を結晶格子サイズの変化に置き換え、結晶格子サイズを変化させつつ、超伝導ギャップにより生じる電荷ギャップおよび、電気抵抗を見積もる Drude 重みの変化を調べることにより、圧力に対する超伝導転移の有無を調べた。また、TMTTF 系の量子相転移現象において重要と考えられる二つの自由度、有機分子間の反転対称性の破れと近接分子の二量体化に沿った構造変化の影響を調べるために、第一原理計算からそれらの構造変化による相互作用の変化を見積もった値を用いて解析を行った。クーロン相互作用については反転対称性がわずかに破れによる電荷秩序転移現象を正しく再現する値を用いた。その結果、二量体化の電荷ギャップおよび電気抵抗への影響は小さく、反転対称性の破れを考慮することによりはじめて、常圧から高圧の領域で超伝導転移が起こるといふ実験事実と矛盾しない結果が得られることが示された。

(論文審査の結果の要旨)

申請者は、テトラメチルテトラシアフルバレン分子性結晶(TMTTF系)の電荷秩序転移および超伝導転移の二つの量子相転移現象を対象に、主に分子構造変化の寄与についての理論的な解析を行った。TMTTF系における量子相転移は、その機構について多くの実験的・理論的な研究がなされてきたものの、電荷秩序転移が反転対称性のわずかに破れによるものであることが最近ようやく実験的に確かめられたように、実際にどのような分子構造変化に伴うものかについては十分に解明されておらず、具体的な分子構造に基づく理論的解明が必要である。申請者は、分子性結晶という大規模な分子系において電子相関を正しく考慮するために拡張ハバードモデルに対する厳密対角化手法を採用すると共に、実際の分子構造変化をモデルハミルトニアンに反映させるため、第一原理計算から各種の相互作用パラメータを見積もる手法を確立している。

申請者は開発した理論的手法を用いて、TMTTF系の電荷秩序転移について分子間の反転対称性の破れと二量体化に沿った構造変化との関係を明らかにした。熱力学極限での物性を見積もるための有限サイズスケリングを行った結果からは、実験的にも確かめられた反転対称性のわずかな破れにより電子が急激に不均化する電荷秩序転移が再現されると共に、その電子的な機構として、分子間の反転対称性の破れにより最高被占軌道の軌道エネルギーが分子間で不均化することが相転移の主因であることをつきとめた。さらに、相互作用パラメータのなかでも見積りが難しく議論が残る近接サイト間の相互作用に縮約されたクーロン相互作用について、先行研究にて用いられてきた値の少なくとも二倍程度の大きさがなければ反転対称性のわずかな破れによる電荷秩序転移が起きず実験と矛盾することを示し、今後の研究に必要となる正しい値を得ている。それらの結果が分子間の二量体化を考慮しても変わらないことを確認している

申請者は、同様の手法を用いて圧力印加による超伝導転移と分子構造変化の効果について理論的解析を行った。TMTTF系において圧力を印加することにより超伝導転移が引き起こされることが明らかとなっているが、高圧による格子サイズの変化に加えてどのような分子構造変化が相転移に重要であるか明らかになっていない。申請者は、特に同系の量子相転移に重要な自由度と考えられている分子間の反転対称性の破れと二量体の二種類の構造変化について理論的解析を行った。超伝導ギャップにより生じる電荷ギャップおよび、電気抵抗を見積もるDrude重みの変化を調べることにより、圧力に対する超伝導転移の有無を調べ、それぞれの構造変化の現象に与える影響を明らかにした。その結果、二量体化による構造変化が起きたとしても電荷ギャップおよび電気抵抗への影響は小さいことが示された。また電荷秩序転移でも重要な構造変化であった分子間の反転対称性の破れについては圧力印加による超伝導転移においても不可欠な構造変化であることが示された。

以上のように申請者は、具体的な分子構造変化を反映した相互作用パラメータを第一原理計算から決定する手法を開発し、実際のTMTTF系の電荷秩序転移や超伝導相転移における解析において有効性を実証した。これは、一般の分子性結晶における量子相転移の理論研究において、対処療法的な手法により決定された相互作用パラメータを用いる従来の理論研究から大きく発展させ、実際の分子レベルでの議論を可能にするものである。とくに現象を左右する相互作用パラメータが複数存在するような、一意的な決定が困難な場合においても適切なモデルに基づき現象の本質を議論することが出来ることから高い有用性を有する。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年7月11日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降