

「TTF-TCNQの電気伝導度に関して」*)

金沢大学・理学部・物理・M.C. 田村 一郎

一次元的化合物 TTF-TCNQ¹⁾における電気伝導度の温度依存性についてGroff 達²⁾は、60 °K から 300 °K で電気伝導度 σ は $T^{-2.33 \pm 0.14}$ に比例することを示した。ここでは、この温度依存性を説明する一つの可能性として、超伝導の転移温度以上でのゆらぎを考えてみる。

しかし、普通の超伝導の場合だと一次元系では $\sigma \propto (T-T_c)^{-\frac{3}{2}}$ となる。また、それが観測されるのは温度 T が転移温度 T_c にきわめて近づいた場合のみである。そこで、Fermi 面近くの電子間引力の働く領域が温度とともに増加すると仮定する。すなわち、切断 Eenergy $\hbar\omega_0$ を、

$$\hbar\omega_0(T) = \frac{\pi}{2r} k_B T e^{\frac{T_c-T}{T} \frac{1}{N_F g}} \quad (1)$$

と仮定する。ただし、 N_F は Fermi 面での電子の状態密度、 g は電子間の結合定数で $N_F g \ll 1$ とする。そして、 $\log r$ は Euler の定数であり、 $r \simeq 1.78$ である。また、(1) 式は、 $T=T_c$ で BCS 理論の結果と一致する。

さらに、試料は不純物分子を多く含んでいるとする。すると、TTF-TCNQ は、一次元的であるので、不純物分子によって両端をしきられた小さな空間に分割される。

この空間を“cell”と呼ぼう。いま、簡単のために、すべての“cell”は同じ大きさで、また、不純物分子も同一種類であるとする。

以上の仮定によって、ゆらぎの遅延 Green 関数を求めると、

$$\mathcal{D}^R(q, \nu) \cong -N_F^{-1} \left[(T-T_c)/T + (\pi/8k_B T) \{ \hbar D(1 - \cos qd) - i\nu \} \right]^{-1} \quad (2)$$

*) 本誌1月号の論文「Comment on the conductivity of the compound TTF-TCNQ」には間違いや、説明不足があり再投稿したもの。

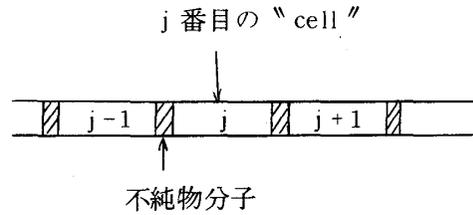


図 1

となる。ただし、 d は隣の“cell”との中心間距離、そして、 D は電子が隣の“cell”との間のしきいを透過する確率に比例する定数である。また、(2)式に対応する温度 Green 関数は、

$$\mathcal{D}(q, i\nu_l) \equiv -N_F^{-1} \left[(T-T_c)/T + (\pi/8 k_B T) \{ \hbar D(1-\cos qd) + |\nu_l| \} \right]^{-1} \quad (3)$$

と定義する。ただし、(2)、(3)式は、 $T \gg T_c$ においても成り立つ。このことは、(1)式の仮定に由来する。

さて、ゆらいでいるクーパ対により運ばれる超伝導電流は AL 過程³⁾ で記述される。

遅延電流相関関数 $Q^R(\omega)$ に対応する温度 Green 関数は AL 過程では、

$$\begin{aligned} Q^{AL}(i\Omega_\nu) &= \left(\frac{2e\pi N_F D d^2}{8 k_B T} \right) \sum_q \sin^2 qd \, k_B T \sum_n \frac{1}{N_F} \\ &\times \frac{1}{N_F (T-T_c)/T + (\pi/8 k_B T) \{ \hbar D(1-\cos qd) + |\omega_n| \}} \\ &\times \frac{1}{N_F (T-T_c)/T + (\pi/8 k_B T) \{ \hbar D(1-\cos qd) + |\omega_n + \Omega_\nu| \}} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\cong (2eDd)^2 k_B T \sum_q \frac{\sin^2 qd}{\{(8k_B/\pi) \cdot (T-T_c) + \hbar D(1-\cos qd)\}} \times \frac{1}{[\Omega_\nu + 2\{(8k_B/\pi)(T-T_c) + \hbar D(1-\cos qd)\}]} \quad (5)$$

となる。(Appendix) 電気伝導度は,

$$\sigma(0) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \operatorname{Re} \frac{1}{i\omega} [Q^R(\omega) - Q^R(0)] \quad (6)$$

で与えられる。また, $Q^R(\omega) = [Q(i\Omega_\nu)]_{i\Omega_\nu \rightarrow \omega + i0}$ であるから, AL 過程による電気伝導度の増加分 σ'_{AL} は,

$$\sigma'_{AL}(0) \cong (eDd)^2 k_B T \sum_q \frac{\sin^2 qd}{\{(8k_B/\pi) \cdot (T-T_c) + \hbar D(1-\cos qd)\}^3} \quad (7)$$

ここで, $a = 8k_B/\pi$, $\lambda = \hbar D$ とおいて計算すると,

$$\begin{aligned} \sigma'_{AL}(0) &\cong (eDd)^2 k_B T \int_{-\pi/d}^{\pi/d} \frac{dq}{2\pi} \frac{\sin^2 qd}{\{a(T-T_c) + \lambda(1-\cos qd)\}^3} \\ &= \frac{(eDd)^2}{2\pi} \cdot \frac{\pi}{d} \cdot \frac{1}{a^3(T-T_{c'})^3} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n-1)!!}{(2n+2)!!} \cdot \frac{(2n+2)!}{2n!} \cdot \frac{\lambda^{2n}}{a^{2n}} \cdot \frac{1}{(T-T_{c'})^{2n}} \right\} \quad (8) \end{aligned}$$

となる。ただし, $T_{c'} \equiv T_c - \lambda/a$ と定義した。ここで, $T_{c'} = 0$ と仮定すると,

$$T_c = \lambda/a = \pi \hbar D / 8 k_B \quad (9)$$

となる。

また, (8) 式は,

$$\sigma'_{AL} \cong \frac{e^2 D^2 d k_B}{2 a^3} \cdot \frac{1}{T^2} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n-1)!!}{(2n+2)!!} \cdot \frac{(2n+2)!}{2n!} \cdot \left(\frac{T_c}{T}\right)^{2n} \right\} \quad (10)$$

となる。\$T_c \ll 60^\circ\text{K}\$ と仮定すると、\$T \ge 60^\circ\text{K}\$ で

$$\sigma'_{AL}(0) \cong \frac{e^2 D^2 d k_B}{2 a^3} \cdot \frac{1}{T^2} \quad (11)$$

となる。この結果は Groff 達の \$\sigma \propto T^{-2.33 \pm 0.14}\$ に近い。

実際の TTF-TCNQ では不純物はランダムに分布しているであろうし、不純物にもさまざまな種類があるであろう。しかし、本質的には (11) 式と変わらない。すなわち、(11) 式の \$d\$ を不純物間の最近接距離の平均値 \$\bar{d}\$ で、また、\$D\$ も平均的な値 \$\bar{D}\$ でおきかえればよいと思われる。すなわち、

$$\sigma'_{AL}(0) \sim (e^2 k_B / a^3) \bar{D}^2 \bar{d} T^{-2} \quad (12)$$

となる。\$\bar{d}\$ は試料の純度によって違う。すると、(12) 式により \$T^{-2}\$ の比例定数は試料によって違うことになる。このことは実験データと合っている。一方、\$\bar{D}\$ は試料によってあまり変わらないだろう。よって、このことは (9) 式が成り立つとしても試料によって \$T_c\$ が違ってくることにはならない。しかし、圧力を加えると違ってくる可能性がある。というのは、\$D\$ は電子の透過率に比例するから圧力を加えると \$D\$ は増大する。すると、(9) 式は成り立たなくなる。そして、\$T_c\$ が負になる。また、圧力を減少させると \$T_c\$ が正になる。このことは、Chu 達⁴⁾ の電気伝導度の圧力依存性と一致するように見える。

さて、この論文で最も重要な仮定は (1) 式である。一次元系において、超伝導に関係するのは、おもに運動量 \$2P_F\$ 付近のフォノンであるから、\$\omega_0\$ は \$2P_F\$ 付近のフォノンの平均的な周波数と考えることができる。(ただし、\$P_F\$ は Fermi 運動量である。) したがって、パイエレス転移があると思われる TTF-TCNQ では、\$\omega_0\$ が温度に依存することは当然なことと思われる。しかし、\$2P_F\$ 付近のフォノンのソフト化が、\$60^\circ\text{K} \le T \le 300^\circ\text{K}\$ で (1) 式のような温度依存性があるかどうか、また、電子間の相互作用

定数 φ も温度に依存しているかもしれないが、これらの問題点に関してはさらに検討する必要があると思う。

(Appendix)

(4) 式から (5) 式を導くのに、

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{|\omega_n| + \varphi} \cdot \frac{1}{|\omega_n + \Omega_\nu| + \varphi} = \frac{2}{\varphi(\Omega_\nu + 2\varphi)} + \frac{1}{\pi k_B T} \left(\frac{1}{\Omega_\nu} + \frac{1}{\Omega_\nu + 2\varphi} \right) \\ \times \left\{ \psi \left(1 + \frac{\Omega_\nu + \varphi}{2\pi k_B T} \right) - \psi \left(1 + \frac{\varphi}{2\pi k_B T} \right) \right\} \quad (13)$$

を用いた⁵⁾。ただし、(13) 式の第二項を含めて計算しても、結果は $\sigma'_{AL}(0) \propto T^{-2}$ の比例定数を少しかえるくらいにすぎないので、第二項は省略した。そして、第一項の $2/\varphi(\Omega_\nu + 2\varphi)$ のみを考えた。

参 考 文 献

- 1) T. E. Phillips, T. J. Kistenmacher, J. P. Ferraris, and D. O. Cowan: J. Chem. Soc. Chem. Comm. 14, 471 (1973)
A. J. Berlinsky, J. F. Carolan, and L. Weiler: Solid State Comm. 15, 795 (1974)
- 2) R. P. Groff, A. Suna, and R. F. Merrifield: Phys. Rev. Lett. 33, 418 (1974)
- 3) L. G. Aslamazov and A. I. Larkin: Soviet Phys. - Solid State 10, 875 (1968)
- 4) C. W. Chu, J. M. E. Harper, T. H. Geballe, and R. L. Greene: Phys. Lett. 31, 1491 (1973)
- 5) 都築俊夫: 物性 15, 362 (1974)