

論文内容の要旨

論文題目 電荷秩序現象における揺らぎの理論的研究
(Fluctuations in Charge Ordering Phenomena)

氏名 吉見 一慶

低次元有機伝導体は、超伝導・磁気秩序・電荷秩序転移など様々な相転移を示す代表的な強相関物質である。有機伝導体の特徴は、1) 分子が大きく柔軟なため、圧力によるバンド幅の制御が容易であり、ドーピングによる制御を行っておらず不純物の存在しにくいクリーンな物質である、2) 分子軌道が大きく波動関数が広がっているため、オンサイトクーロンポテンシャル U が比較的小さくなっており、相対的に長距離クーロン相互作用が重要となる、の2点にまとめられる。本研究で考察の対象とする電荷秩序転移物質の中で、最も典型的な物質は θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄ (以下 RbZn 系と呼ぶ) である。RbZn 系は 180K 付近で長距離電荷秩序が生じる。電気抵抗は転移点以下で急激に上昇し絶縁体的な振る舞いを示す一方、帯磁率は転移点付近でなだらかなピークを持ち、電荷秩序相では 20K 付近でスピンパイエルズ転移を引き起こすまで常磁性状態を保つ。電荷秩序を示す多くの物質の帯磁率解析では、ハイゼンベルグ模型の帯磁率との比較が行われる。異なるアプローチとして、金属相のパウリ常磁性的な振る舞いを出発点にし、そこに電荷揺らぎの効果を導入する方法が考えられる。この方法では電荷秩序と磁性双方を統一的な枠組みで扱うことができるが、これまでそのような研究は行われてこなかった。さらに RbZn 系では、電荷秩序温度近傍で奇妙な物性が報告されている。転移温度以下での長距離電荷秩序自体は、X 線回折によって観測されている。その一方で局所的なプローブである NMR の測定では、長距離秩序がない高温相においても、すでに電荷の不均一化が

起こっていることが示されている。縦磁気緩和率 T_1^{-1} と横磁場緩和率 T_2^{-1} の詳しい解析から、電荷は空間的に不均一となっていることが主張され、そのダイナミクスはきわめて遅い (数 kHz 以下) ことが指摘されている。同様の傾向は赤外ラマン分光の測定でも見られる。これらの結果に対応するように、電気抵抗は電荷秩序温度より高温側ですでに絶縁体的となる。類似の有機伝導体 θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ (以下 CsZn 系と呼ぶ) では、さらに奇妙な物性が現れる。この系では低温まで長距離電荷秩序は生じない。しかし 120K 以下では、X 線回折実験から二つの異なる波数の短距離秩序が共存していることがわかる。このうちストライプ型の短距離秩序に対応する X 線の回折スポットは、温度を下げるにしたがって強度が大きくなるため、CsZn 系では低温でストライプ型の短距離電荷秩序が生じていると予想されている。さらに系に大きな電流を流すとこのストライプ型短距離電荷秩序が抑えられ、強い非線形伝導特性およびサイリスター特性が現れる。この顕著な伝導特性は多くの実験研究が行われ注目されている一方で、そもそも短距離電荷秩序がどのようなメカニズムによって生じるかは、熱平衡状態においてすらよくわかっていないのが現状である。

本研究では、長距離クーロン相互作用を最近接まで取り入れた拡張ハバード模型に基づき、有機伝導体の金属相におけるスピン・電荷感受率の理論計算を行う。電荷揺らぎ増大に伴い一様磁化率が増加することを示すとともに、電荷秩序近傍においては一様電荷感受率が負になることで均一電荷金属状態が不安定であることを示し、相分離現象により長距離秩序を伴わない電荷の空間不均一化が生じることを示す。

まずスピン感受率に対する電荷揺らぎの効果を調べた。通常用いられる乱雑位相近似 (RPA) では、電荷揺らぎの効果は一様スピン感受率に反映されない。この効果は、RPA を超えてパーテックス補正の効果をとりにこむことにより初めて現れる。そこで、一般の拡張ハバード模型に対して逐次的にワード恒等式を満たす近似理論を生成する方法論を構築した。この方法に従うと、最初の近似を RPA としたとき、次に生成される近似は真木-トンプソン (MT) タイプおよびアスマラゾフ-ラーキン (AL) タイプのダイアグラムを含むことがわかる。この近似の重要な点は、応答関数の q -極限が一様感受率に一致するという総和則を満足することである。このワード恒等式を満たす近似 (以下 vertex-corrected RPA, VCRPA と呼ぶ) を用いて、隣接サイト間クーロン相互作用 V をもつ拡張ハバード模型の静的電荷応答関数を計算し、電荷秩序の相図を得た。RPA と比べ VCRPA では電荷秩序が抑えられるが、低温相で再び金属相となるリエントラント転移は残ることがわかった。また電荷秩序転移近傍で発達した電荷揺らぎがパーテックス補正を通じて一様スピン感受率を増加させる

ことを初めて示した。摂動展開による解析的な議論により、MT タイプのバーテックス補正は少なくとも V の最低次では転移点に向けて増加する。有効相互作用に対する同様の議論により、AL タイプのバーテックス補正も転移点に向けて増大することがわかる。これらの議論から、VCRPA の範囲内で、一般に一様スピン感受率は電荷揺らぎに伴って増大することを示した。この結果は、RbZn 系や β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ などで見られる電荷秩序転移温度付近の一様スピン感受率の増大を説明すると考えられる。一方、一様電荷感受率は RPA の段階でハートリー項によって抑制されることがわかる。バーテックス補正は電荷感受率を増大させる方向に働くが、VCRPA ではその効果がハートリー項に比べて小さいため、やはり一様電荷感受率は抑制される。しかしながら VCRPA では電荷揺らぎの増大に伴う相関長の発散が、有効相互作用に正しくフィードバックされていない。そのため、このフィードバック効果を取りこんだ場合、転移点のごく近傍においてバーテックス補正が十分大きくなり、ハートリー項を凌駕する可能性がある。

そこで電荷揺らぎの増大を有効相互作用に反映させるために、Shielded Interaction Approximation(SIA) に基づく計算を行った。これはベームとカダノフによって提案された保存近似の一種であり、RPA 型の有効相互作用とその一次までの自己エネルギーによる自己無撞着方程式によって、一体のグリーン関数を求めるものである。得られた 1 体のグリーン関数からそのまま RPA 型の感受率を計算すると Renormalized RPA(RRPA) となるが、これはバーテックス補正を含まない。しかし実際にハミルトニアン中に外場を導入して SIA の計算を行い、微分によって一様感受率を求めると、SIA の枠内ですべてのバーテックス補正を含む感受率が求められる。以下、後者の近似を単に SIA とする。まず RRPA により、3/4-filled の正方格子拡張ハバード模型を解析し、RPA にくらべ RRPA では電荷秩序相はやや抑えられるが依然として存在することを示した。次に磁気不安定性から十分離れたオンサイト相互作用 U の値をとって固定し、隣接サイト間相互作用 V を増加させて金属相側から電荷秩序転移に近づけていったときの感受率を SIA によって計算した。その結果、一様スピン感受率は電荷秩序転移に向かって増大し、かつ電荷秩序近傍においても有限のままにとどまることがわかった。また一様電荷感受率は、電荷秩序から十分遠く電荷揺らぎが小さい場合には、電荷秩序転移に向かって感受率が抑えられることがわかる。ここまでは VCRPA の結果と同じである。しかし電荷秩序のごく近傍では一様電荷感受率は増大に転じ、電荷秩序転移点の直前で発散することがわかった。これは一様電荷感受率の逆数が正から負へと連続的に変化することによる。負の電荷感受率は、空間的に一様な金属状態が不安定化することを

示しており、隣接サイト間相互作用を持つ拡張ハバードモデルの範囲内で系が相分離を起こすことを示している。さらに U 一定のもとで、温度と相互作用 V を変えて一様電荷感受率を計算し、電荷感受率の発散するラインを求めた。その結果、 V - T 相図上のある一点に相分離のエンドポイントがあり、それより高温側では一様電荷感受率の発散がみられないことがわかった。このエンドポイントより十分低温側では、 V の増大により金属状態から相分離状態を経て電荷秩序状態が形成されると期待されるが、 V - T 相図上でこれらの転移ラインを決めるには電荷秩序相を考察する必要があり、今後の課題となっている。ここで得られた相分離現象は、RbZn 系でみられる一様な金属状態から空間的な電荷不均一状態への遷移の起源になると推測される。また CsZn 系のストライプ型短距離秩序がどのような状態であるかを考える出発点になると期待される。

本研究では有機伝導体を金属相からの摂動論による視点で考察した。この視点では、帯磁率の増大や一様金属状態の不安定化はバーテックス補正によって記述される電荷秩序近傍の臨界揺らぎによって誘起される。この帯磁率の増大及び負の一様電荷感受率による相分離、すなわち金属と電荷秩序状態の共存相の存在は、電荷秩序をもつ多くの有機伝導体に共通する普遍的な現象であると期待される。本研究の結果は、本来「クリーンな」有機伝導体において、電子系の不均一化を起源とした「ダーティな」電子状態が実現される新しい機構を提案している。現実の有機伝導体の実験と比較する際にはより現実的なクーロン相互作用パラメータやフォノンの効果を考える必要がある。特に本研究で考察しなかった隣接サイト以上の長距離クーロン相互作用の効果を考慮に入れると、マクロな相分離は生じず、ミクロのレベルで電荷が不均一になった状態が実現されると推測される。本研究で示された一様な金属状態の不安定化の結果、最終的にどのような状態が実現されているかを調べることは今後の重要な課題である。