博士論文

# 磁場破壊による量子干渉と相転移現象

平成8年3月

岡山大学大学院自然科学研究科物質科学専攻

岸木敬太



博士論文

# 磁場破壊による量子干渉と相転移現象

平成8年3月

岡山大学大学院自然科学研究科物質科学専攻

岸木敬太

目次

1	高													
2	半古典論													
	2.1 磁場中の電子軌道	3												
	2.2 de Haas van Alphen 振動:Lifshitz-Kosevich (LK) 公式	. 5												
	2.3 磁場破壞	. 0												
	2.4 Stark 量子干涉振動	. 12												
3	磁場破壊による dHvA の量子干渉振動	14												
	3.1 序論	. 14												
	3.2 定式化	. 15												
	3.2.1 基底状態	. 15												
	3.2.2 有限温度	. 19												
	3.3 結果	. 21												
	$3.3.1  v = 0  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots $	. 21												
	$3.3.2  v \neq 0$	. 22												
	3.4 考察	. 24												
	3.4.1 量子干涉振動	24												
	3.4.2 エネルギーバンド中の dHvA 振動	25												
	343 実験との比較	. 20												
	344 将来への課題	. 20												
	3.5 結論	. 20												
		. 20												
4	磁場破壊による逐次一次相転移現象	30												
	4.1 序論	. 30												
	4.2 定式化	. 34												
	4.3 結果	. 37												
	4.4 考察	. 39												
	4.4.1 温度 - 磁場相図	. 39												
	4.4.2 最近の実験との比較	. 40												
	4.5 結論	. 42												
5	擬一次元有機伝導体の Rapid Oscillation	42												
	5.1 序論	. 42												
	5.2 定式化	. 47												
	5.2.1 基底状態	. 47												
	5.2.2 有限温度	. 49												
	5.3 結果	. 50												
	5.3.1 Bapid Oscillation の存在	. 50												
	5.3.2 BOの振幅の温度依存	. 52												

図

2										•										•					53
	•	•				•	•	•			•			•	•										54
				•					•								•	•		•					54
													•												56
																									57
•	•		•	•	•	•	•		•	•		•	•		•	•	•		•		•	•	•		58
																									58
																									59
																									60
																									66

# 1 序論

磁場中の固体内電子の状態は、物性研究において理論的にも実験的にも非常に興味深い. 今 日まで、磁場中の問題は尽きること無く様々な新しい話題を提供してきた.その中で、1930年代 から発見され幅広く研究されてきた磁気振動 [de Haas van Alphen (dHvA), Shubnikov de Haas (SdH) 振動] という現象がある.

dHvA(SdH)振動現象とは磁化(磁気抵抗)が磁場の強さの逆数に、ある周期で振動する現 象である.2章で詳しく紹介するが、ある周期とは、磁場を印加した方向に関して極値的な閉じた フェルミ面の面積である.この現象はLifshitz-Kosevich公式<sup>1,2)</sup>により、半古典論的に解明された.

1960年代から以後,磁場破壊 (Magnetic Breakdown) 現象<sup>1-9)</sup>が注目され,半古典論の枠組 み内で Falicov と Stachoviak がその現象に対する定式化を行い9),観測結果とよい一致を得た(2) 章参照).当時,検証されてきたマグネシウムや亜鉛などは六方晶系格子であり,そのフェルミ 面の複雑さは考察を非常に困難なものにしていた. さらに,人工的に薄膜や細線を作成する以外 では、研究される多くの固体の次元性は3次元系であろう、実際、研究を行う側にしてみると3 次元性というものは、考察を困難なものにこそすれ単純な議論へと導くことはまずありえない. しかしながら,近年盛んに研究されている低次元有機伝導体では,そのエネルギーバンド構造の 単純さから磁場破壊現象の問題を非常に簡明に考察できる。例えば、κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> やα-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MHg(SCN)<sub>4</sub>(M=K, Rb, Tl) や (TMTSF)<sub>2</sub>X, (X=ClO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, ReO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) などの有機固体は, 見事なまでの2次元性を持つ金属である (BEDT-TTF は bis-ethylenedithia-tetra-thia-fulvalene, TMTSF は tetra-methyl-tetra-selena-fulvalene の略)<sup>10)</sup>. それらの 有機物はある波数に関するエネルギーの分散がほとんどない.従って、その方向に関して円筒状 のフェルミ面になっており、運動量空間におけるその性質は2次元的になるのである. 勿論、上 述の物質だけでなく、他にも多くの似たような種類の有機物が存在し、やはり、それらは2次元、 あるいは1次元的な次元性をしており、まとめて低次元有機伝導体と呼ばれている. さらに、それ らの有機物のキャリアの平均自由行程は非常に長いことがよく知られている.よって,有機伝導 体のクリーンさと低次元性が、観測される現象の考察や、基礎理論の検証に非常に役に立つ、特 に、そのエネルギーバンド構造の単純さは磁場中の Bloch 電子(格子ポテンシャルの寄与を取り 込んでいる電子状態)の挙動を調べるには最適の系であろう.

また,有機伝導体はその低次元性に起因した数々の現象がある.例えば, (TMTSF)2X では フェルミ面の1次元性に起因した磁場誘起スピン密度波転移や、その相において磁場の強さに関す

るホール伝導度の符号の変化が起こり、以前からそれらの現象に対して理論的に考察してきた<sup>11)</sup>、 それらの有機伝導体で最近,磁場破壊現象に関して, Falicov-Stachoviak 理論の原理的な欠陥 から導かれると予想される新しい実験事実が報告されている<sup>12,13)</sup>.磁場破壊の理論的考察を見直 すには絶好の機会であると考え、本研究では磁場破壊現象が関与するすべての問題に関して量子 論的な取り扱いから考察を行った.導かれた結論は、磁場中の Bloch 電子系に関する一般的な結 論になり、一方では理論的考察からの結果を吟味するために実験結果を引用することもできるで

あろう.

本論文において、2章では現在までに確立された磁気振動現象や磁場破壊現象に関する理論や実験 結果の紹介を行っている.3章では磁場破壊に対して量子論的な考察を行っている<sup>14)</sup>.半古典論によ る考察からでは導かれなかった数多くの知見を得た.また、4章では α-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MHg(SCN)<sub>4</sub> の極低温, 強磁場下の一次相転移現象に関する理論的考察を行っている15). 磁場破壊現象と相転 移現象との関わりが興味深い. 最後に,5章では擬一次元有機伝導体の(TMTSF)2X で長年未解決 であった, Rapid Oscillation と呼ばれる現象に関する理論的解釈を与えた<sup>16)</sup>.

# 2 半古典論

この章では、磁場中の電子の運動について半古典論の観点から確立された理論を紹介する. 磁気振動現象を理解する上で、フェルミ面が閉じている単純な金属についての磁気振動に関する Lifshitz-Kosevich 公式<sup>1,2</sup>)は非常に有用であった.その振動現象は直接,フェルミ面の形状に基づ いているため、初期の頃、金属の物性に大きく関与するフェルミ面を調べる際にその公式は有益 であった.

それから年代を経て、フェルミ面の形状が複雑な物質の振動現象が議論されるようになり、磁 場破壊現象が注目されるようになった.その現象は1960年代から理論的にも実験的にもマグネシ ウムや亜鉛などで幅広く考察が行われ、多くの研究者たちにより理論が確立された1-9).磁場破壊 に関する理論としては、Pippard がネットワークモデルを提案した<sup>5,6)</sup>が、このモデルを、Falicov と Stachoviak が簡便化して単純な定式化を行った<sup>9)</sup>. Falicov-Stachoviak 理論は実験結果をうま く説明したため、磁場破壊に関して標準的な理論となった. また,Stark 量子干渉振動4)というベクトルポテンシャルによる電子の波動関数の位相のずれ

に起因した振動の存在も確認された.以下,これらの理論を示す. 当時の実験対象であったマグネシウムや亜鉛などは六方晶系格子であり、そのフェルミ面の複 雑さは考察も複雑にしていた.しかしながら、上述したように有機伝導体では、磁場破壊現象の

問題を直接検証できる単純なバンド構造をしている. さらには、実現可能な強磁場領域と極低温 領域が拡がっており(量子極限に近づきつつある),磁場破壊現象を慎重に多くの角度から考察で きるようになってきた.その結果,磁場破壊現象に関しては,Falicov-Stachoviak 理論の原理的な 欠陥から導かれると予想される新しい実験事実が報告されている<sup>12,13)</sup>.それらについては次章で 詳しく説明することにするが、既存の理論では磁場中の電子が Lorentz 力に従う古典的描像が少 なからず混入している. それゆえ, 以下行う量子論的な考察以外は, 全て半古典論の範疇に入る と考えられる.

### 2.1 磁場中の電子軌道

固体内電子の磁場中の正確な振る舞いを量子論的に考察することは非常に困難である.しかし ながら、以下考察するような半古典論1)に従えば、ゼロ磁場下のエネルギーバンド構造のみ、ある 種のバンド計算から理解されていれば、磁化や磁気抵抗に関してかなりの情報を得ることが予測 できる. 逆に言えば、磁化や磁気抵抗の実験結果から、その物質のエネルギーバンド構造に関す る情報がある程度得ることができるであろう、単純に図2.1のようなフェルミ球を考える、フェル ミ球とは、基底状態において最もエネルギー準位の高い波数を運動量空間上で結んだ曲面である. 例えば、運動量空間における z座標方向を kz としよう.このフェルミ球に kz 方向に磁場 (H) を印 加させた場合, Lorentz 力を受けて運動する固体内電子の運動方程式は

$$\hbar \dot{\boldsymbol{k}} = -\frac{e}{c} \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{H}, \qquad (2.1)$$

である.ここでのkは電子の波数ベクトルであり, eは単位電荷, vは電子の速度ベクトル,

$$\boldsymbol{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla \varepsilon(\boldsymbol{k}), \tag{2.2}$$

であり、vはフェルミ球の法線方向を向いている. (2.1) 式より、Hに垂直なフェルミ面上 (kx-ky 面でのフェルミ面)を電子が運動することがわかる.また、電子が Lorentz 力を受けて運動する 方向を矢印で図に示してある(図2.1).

(2.1) 式を時間 t で積分すると,

$$\boldsymbol{r}_{\perp}(t) - \boldsymbol{r}_{\perp}(0) = -\frac{\hbar c}{eH} \hat{\boldsymbol{H}} \times (\boldsymbol{k}(t) - \boldsymbol{k}(0)).$$
(2.3)

 $\hat{H}$ は磁場方向の単位ベクトルである.  $\hat{H} \times (k(t) - k(0))$ より,右辺は $k \circ \hat{H}$ を中心として 90°回 転させ、-からの因子をかけたベクトルになることがわかる. つまり、実空間の軌道は運動量空間 の軌道を磁場方向に 90°回転させ-船の因子を乗じたものになる.また両空間における軌道の面 積に関しては (た)2を乗じなければならない.

次に、電子の運動を量子化する. そのためにまず実空間上の周期的な運動に対する Bohr-Sommerfeld の量子化条件を用いる.

る.磁場中の一電子に対し、 $p = \hbar k - \frac{eA}{2}$ より、(2.4)式は

αは磁場に垂直な方向の実空間上の電子の軌道が囲む面積を意味する.

乗じればよいので.

度 d は

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{q} = (n+\gamma)2\pi\hbar. \tag{2.4}$$

 $p \geq q$ は正準共役な運動量と座標であり、 $n = 0, 1, 2, \cdots$ で、 $\gamma$ は位相因子と呼ばれる、エネルギー バンド構造より決定される値である. 但し $0 \le \gamma < 1$ である. 自由電子系においては $\gamma = \frac{1}{2}$ であ

$$\oint \left(\hbar k - \frac{eA}{c}\right) \cdot dq = (n+\gamma)2\pi\hbar.$$
(2.5)

Aはベクトルポテンシャルである. Stokes の定理を使えば、

$${}^{c}_{-}H\alpha = (n+\gamma)2\pi\hbar, \qquad (2.6)$$

$$H\alpha = (n+\gamma)\frac{2\pi\hbar c}{e},$$
  
=  $(n+\gamma)\phi_0.$  (2.7)

 $\phi_0 = 2\pi\hbar c/e$  は単位磁束である ( $\phi_0 \simeq 4.13 \times 10^{-7} \text{Gcm}^2$ ). (2.7) 式より、Hが大きくなれば $\alpha$ の 値を小さくしていくので, 強磁場になればなるほど実空間上の電子の軌道が小さくなっていくの がわかる. (2.3) 式より, 運動量空間上の軌道の面積 Sは実空間上の軌道の面積に (hc )2の因子を

$$S = (n+\gamma)\frac{2\pi eH}{c\hbar},\tag{2.8}$$

Sは磁場方向に垂直なフェルミ面の面積である. (2.8) 式より実空間上の軌道とは逆に、Hが大き くなるにつれて運動量空間上の軌道の面積は大きくなっていくことがわかる. (2.8) 式がいわゆる Onsager の量子化則と呼ばれるものである. (2.8) 式より、ある Hのときに、運動量空間の電子の 軌道の面積がある一定の大きさになるように量子化されるということから、電子の縮退度を決定 できる.H = 0のときにはエネルギーバンドの形状に従って詰められていた電子は、 $H \neq 0$ のと き,あるエネルギー準位(この準位はLandau 準位と呼ばれている)に電子は集約される.つま り,運動量空間上の面積変化 $\Delta S = 2\pi e H/ch$ に対応した縮退が $H \neq 0$ の時に起こる.よって縮退

$$d = \frac{\Delta S}{\frac{4\pi^2}{LL}} = \frac{eH}{2\pi c\hbar} L_x L_y, \tag{2.9}$$

 $L_x = aN_x, L_y = bN_y$ で a, b はそれぞれ x, y方向の格子定数,  $N_x, N_y$ はそれぞれ x, y方向の全格子 数である.

周期的な運動を導く閉軌道を磁場中の電子が運動することにより、この Landau 量子化が起こ ることがわかる.この半古典論では多くの様々な形をしたフェルミ面の閉軌道が,運動量空間上 に存在している場合には、個々の閉軌道を独立に Landau 量子化を行い、各 Landau 準位が個別 に形成されると考えればよい.

# 2.2 de Haas van Alphen 振動: Lifshitz-Kosevich (LK) 公式

本論文では、一貫して運動量空間におけるエネルギーの分散が2次元的である系についてのみ 理論的考察を行っている.エネルギーの分散が2次元的であるため、ある一方向(例えばそれを  $k_z$ 方向にしておく)に関してフェルミ球の形状は円柱状になる(図 2.2(a)). つまり,任意の $k_z$ の値でフェルミ球の断面を切り取ると常に同じ形をしたフェルミ面がkx-ky平面に生まれることに なる (図 2.2(b)). そして,磁場の向きに関しては,常に 2 次元面 (k<sub>x</sub>-k<sub>y</sub>平面) に垂直に磁場が 印加されている場合のみを問題にする. つまり, 図 2.2(b) のようなフェルミ面に垂直に磁場が印 加されている場合を考えるわけである.そのため、以下2次元面に垂直に磁場が印加されている 場合のエネルギーについて半古典論による LK 公式を示す1).

上述した縮退度 d から基底状態 (T = 0) の 2 次元系の全エネルギー E(H) は次のようになる.

$$C(H) = \sum_{j} E_j(H) \tag{2.10}$$

$$E_{j}(H) \simeq \left(\frac{eHL_{x}L_{y}}{2\pi^{2}c\hbar}\right) \left\{ \int_{0}^{X} \varepsilon(x_{j})dx + \left(\frac{1}{2} - \gamma_{j}\right) \left[\varepsilon(\gamma_{j}) - \varepsilon(X_{j})\right] + (1 - \gamma_{j})\beta(X_{j})H - \frac{1}{2} \left[\delta^{2} - (3 - 2\gamma_{j})\delta - \frac{1}{6}\right]\beta(X_{j})H \right\},$$

$$(2.11)$$

$$\beta(X_j) = \frac{e\hbar}{m(X_j)c}, \qquad (2.12)$$

$$m(X_j) = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial S_j(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}, \qquad (2.13)$$

$$X_j = \frac{2\pi c n}{c \hbar} S_j, \tag{2.14}$$

$$\delta = X_j - (n + \frac{1}{2}). \tag{2.15}$$

(2.10) 式の $\sum_{j}$ は各閉軌道 jの和である. mはサイクロトロン有効質量であり、 $\epsilon$ は一電子エネル ギーである.現実の物質においては図 2.2(b) のように単純に一種類の閉軌道だけでなく,様々な ルギーへの寄与を考えればよい。

(2.11) 式の第1項では、 $\varepsilon(x)$ はxHの関数なのでその積分は1/Hに比例するから、Hには依 存しない項であることがわかる.第3項はH<sup>2</sup>に比例してエネルギーが増える項であり、これがい わゆる Landau 反磁性項である。第4項が Hに関してエネルギーを振動させる項であり、その項  $\tilde{E}(H)$ だけ取り出すと、 

$$\tilde{E}(H) = \sum_{j} \tilde{E}_{j}(A)$$
  
 $\tilde{E}_{j}(H) = \left(\frac{e\beta(X_{j})}{4\pi}\right)$ 

である.磁化の振動部分  $M^{\rm LK}$ は  $M^{\rm LK} = -d\tilde{E}(H)/dH$ より,

$$M^{\mathrm{LK}}(h)$$

$$M_i^{\rm LK}(h)$$

$$S_{\mathrm{BZ}}$$

 $f_i =$ 

になる. SBZは第一 Brillouin Zone (BZ)の面積である.ここでは、磁場の強さ Hのかわりに単 位胞 ab を貫く磁束  $\phi = abH$ を単位磁束  $\phi_0$ で割った無次元量  $h = \phi/\phi_0$ を利用する.  $f_i = S_i / S_{\text{BZ}}$ から,磁化  $M^{\text{LK}}(h)$ は 1/h に関して  $f_i$ の周期で振動する成分の重ね合せであり, さらにはその高調波成分 pfiをも含んでいることがわかる. 例えば, 図 2.2(b) のようなフェルミ 面であれば、この閉軌道を $\beta$ 軌道と名付けた場合、 $\beta$ 軌道の面積 ( $f_{\beta}$ ) で 1/h に関してその高調波 成分 (pf<sub>b</sub>) も含めて,磁化は周期的に振動するはずである.実際,観測結果から得られた周波数 は、このLK 公式から予測されるものと一致した.よって以後、単純に閉じたフェルミ面の形状を 調べるための標準的な理論となったのである.また、これらの高調波成分 pfiを含んでいるため、 M<sup>LK</sup>(h) は鋸歯形になる.図 3.7(a)の M(h) を参考にして欲しい.高調波成分を半古典論的に理 解するには、運動量空間において電子が β軌道を p 周回って軌道を閉じていると理解すればよい.

より, M<sup>LK</sup>(h) は2次元系においてはその振幅が磁場の強さに依存しないことがわかる.上述した ような、磁化が 1/h に関して閉じたフェルミ面の面積  $f_j$ の周期で振動する現象のことを de Haas

閉軌道がある場合もある.むしろその場合が普通であろう.それを踏まえて各軌道からの全エネ

$$\left(\frac{j}{2}L_{x}L_{y}\right)H^{2}\sum_{p=1}^{\infty}\frac{1}{\pi^{2}p^{2}}\cos 2\pi p(X_{j}+\gamma_{j}-\frac{1}{2}),$$
 (2.17)

$$= \sum_{j} M_j^{\rm LK}(h), \qquad (2.18)$$

$$= D_{j} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p} \sin \left\{ 2\pi p \left( f_{j} / h - \gamma_{j} \right) \right\}, \qquad (2.19)$$

$$= \frac{4\pi^{2}}{ab}, \qquad (2.20)$$

$$= \frac{S_j}{S_{\rm BZ}},\tag{2.21}$$

$$D_j = \frac{2e\hbar n}{\pi cm_j},\tag{2.22}$$

van Alphen (dHvA) 振動と呼ぶ.振動は、ゼロ磁場下でのフェルミ準位が、hの増加とともに準位 間の幅が連続的に拡がっていく Landau 準位をまたぐことで起こる. 結局, dHvA 振動は Landau 量子化による状態密度のピークに起因している.振動の起源が同じく状態密度の変化に起因する現 象が磁気抵抗でも観測されている. それは, Shubnikov-de Haas (SdH) 振動と呼ばれている. 本 論文は,磁気抵抗などの輸送係数に関する研究を行っている訳ではないし,輸送係数に関する理 論は複雑なので省略する.しかしながら,簡単にSdH 振動の特徴を説明しておく<sup>1,2)</sup>.まず,磁 場中の電気抵抗は,主には電子の散乱確率によって決められると考える.そして,散乱確率は電 子が散乱される状態数に比例すると仮定し定式化する.結局,この散乱確率が状態密度のピーク を引き起こし、運動量空間における閉軌道の面積で1/hに関し周期的に振動する.振動の起源は dHvA 振動と同一である.また、次の節で述べるが振幅の温度依存もLK 公式における温度減少関 数  $R_j^T$ と同じ振る舞いをする. つまり、振動の起源にしても温度や磁場依存の特徴にしても両者は 非常に良く似ている。通常、SdHとdHvA振動は両方をまとめて磁気振動と呼ぶことがあり、本 論文においても磁気振動というときはそれを意味することにする.

この磁気振動現象はその物質のフェルミ面の形状を調べるのに好都合である.よって,拡張 Hűckel 法などにより決定されたバンド計算の正確さを調査する時や,物質が相転移を起こした場 合,そのフェルミ面の形状に起因した現象であるかどうかや、もしもフェルミ面のネスティング (nesting) が起きている場合はそのネスティングベクトルの大まかな方向を調べるのに非常に有益 である.特に、低次元系においてはそのフェルミ面の単純さより、相転移現象にネスティングが 関与している事は日常的なので、物質の温度-磁場相図などを実験により作成する場合、dHvA、 SdH を調査することは欠かせないことである.また、ネスティングについては 4.1節に詳しく述べ ることにする.

有限温度に拡張した場合は、温度減少関数  $R_i^T$ を  $M^{LK}(h)$  に乗じればよい.

$$M^{\rm LK}(h,T) = \sum_{j} M_{j}^{\rm LK}(h,T).$$
 (2.23)

$$I_{j}^{\text{LK}} = D_{j} \sum_{p=1}^{\infty} R_{j}^{T} \sin \left\{ 2\pi p \left( f_{j}/h - \gamma_{j} \right) \right\},$$
 (2.24)

$$R_j^T = \frac{p\xi_j}{\sinh(p\xi_j)},$$
(2.25)

$$\xi_j = \frac{1}{e\hbar H}.$$
(2.26)

この  $R_j^T$ は T = 0 のとき 1 になる.  $R_j^T$ では、サイクロトロン有効質量が温度と結び付いているの で、各軌道に対応する振動の振幅は m<sub>j</sub>の値に沿って単調に温度に関し減少していくのがわかる. よって、温度に関し各軌道に対応する振動の振幅の減少する割合から、実験的にmjを求めること

ができる. それは通常, マスプロット (mass plot) と呼ばれている. 単純かつ純粋な系について考察するので、電子のスピンや電子と不純物との散乱に関しては本 論文では考慮しない. つまり, 電子の磁場による軌道運動が起源となる現象にのみ理論的考察を 絞っている.

### 2.3 磁場破壊

磁場破壊(Magnetic Breakdown)を説明するために単純な2次元系を考える. kz方向に分散 がないものとして,図2.3のようなフェルミ面をもつモデルを導入する.kz方向に関してフェル ミ球は円筒形になっているのである.このフェルミ面は次のような状況下で作り出される.まず, 図 2.2(b) のような楕円のフェルミ面が存在する系を考える.この系に実空間上の y方向について 大きさ Vの周期ポテンシャルを導入する. それにより, その格子ポテンシャルの周期で BZ が折り 畳まれ,エネルギーギャップがBZ境界に開けられ,このフェルミ面(図2.3)は作成される.次 章での定式化の中で触れる事にするが、このフェルミ面(図2.2(b), 2.3)はあるパラメーター(V やフィリングなど)で計算したものである.但し,図2.2(a)の円柱は概念図として描いた.

この系において kz方向に磁場が印加されているとする. 2.2節で記述したように, 図 2.2(b)の ような閉軌道のフェルミ面が存在する場合は、その磁気抵抗も磁化も1/hに関し、図2.2(b)の β 軌道の面積 f<sub>β</sub>の周期で振動する (SdH, dHvA 振動現象). その大きな軌道を β軌道, 図 2.3 の小 さな閉軌道をα軌道と呼ぶことにする. すなわち, フェルミ面が図 2.3 の形をしていれば閉軌道は α軌道だけなので Onsager の量子化則からは、その閉軌道のみを量子化し磁気振動(SdH, dHvA 振動)には $f_{\alpha}$ の周期のみが観測されることが期待される.確かに弱磁場では、 $f_{\alpha}$ の周期を持った 磁気振動が観測されたが、しかしながら、強磁場下ではあたかも図 2.2(b) に示している β軌道に 対応する dHvA, SdH 振動も観測された、観測される現象をもっと詳細に紹介すると、磁場の強さ に従って $f_{\beta}$ の周波数を持った磁気振動が、徐々に $f_{\alpha}$ の周期の振動に重ね合わされていく、その際、  $f_B >> f_o$ より、磁場の増加とともに、長周期  $f_o$ の振動に短周期  $f_B$ の振動が重なるはずである、そ の一例として,図 3.3(a)を示す.次章で詳しく述べるが,この図は図 2.3 のフェルミ面に垂直磁 場を印加した状況を再現する SdH 実験になっていて、明らかに、長周期に短周期の振動が徐々に 重ね合わされていく様子がわかる<sup>17)</sup>. この現象が磁場破壊 (Magnetic Breakdown: MB) と呼ば れる現象である. 1960年代から 70年代にマグネシウムなどにより観測されて以来多くの考察が 行われてきた<sup>1-9)</sup>. Pippard らにより唱えられたネットワークモデル<sup>5,6)</sup>による, MBの理論的考 察に関する根本的な考え方は次の通りである.まず,磁場中の電子は磁場に垂直な方向のフェル ミ面上(等エネルギー面上)を運動している.磁場の強さが大きくなるに従って,電子の実空間

における軌道半径が小さくなっていき、ギャップをトンネルする確率が増える.その結果、運動量 空間においても閉軌道に運動が閉じ込められていた電子が、エネルギーギャプをトンネルし、異 なる軌道へと乗り移りだすのである.その際、トンネル確率 Pは磁場の大きさに従って徐々に大 きくなっていく.つまり、半古典論的な電子の軌道運動による描像と量子論的なトンネル効果を 組み合わせた考え方である.

ネットワークモデルでは個々のトンネル過程を精密に考慮しているため、計算が非常に複雑で ある.以後、FalicovとStachoviakによりこのネットワークモデルに基づき、LK公式にトンネル 過程を取り入れて、簡便な定式化が行われた<sup>9)</sup>. Falicov-Stachoviak 理論では、まず MB を通して Onsager の量子化則を適用できる軌道を選ぶ.その選ばれる軌道は、磁場中の電子の進む向きに 矢印を付け、その進路が一定のまま軌道を閉じさせることができる軌道である。そのような閉軌 道は電子の周期的な運動を導きLandau 量子化可能な軌道である。つまり、Onsager の量子化則 を適用できる軌道になっている。本研究では2次元系において、その2次元面に垂直磁場が印加 されている場合しか考察していない.よって、以後、フェルミ面を描くときは、垂直磁場が印加 されているとして、磁場中の電子の進行方向に矢印を付けておく、結局、磁場中の電子は MB を 通して  $\alpha$ 軌道と  $\beta$  軌道とを組み合わせた軌道、例えば、図2.4 に示すような $\beta+\alpha$ 軌道、2 $\beta-\alpha$ 軌道 などの閉軌道を運動することができるはずである。つまり、MB を通して閉じさせることができ る軌道であればそれを許される軌道として選ぶことができる、実際、実験的にそれらの軌道に対 応した周波数 ( $f_{\alpha}+f_{\beta}$ など)を持った磁気振動は観測されている<sup>17</sup>) (図3.3(b)).

そして、その選ばれた軌道の面積から磁気振動の周波数、その軌道のトンネル過程が行われる 確率から振幅と位相を決定する.この確率は R<sup>B</sup>で表わされる.R<sup>B</sup>は磁場の強さと BZ 境界での ギャップの大きさに依存する因子である.Falicov と Stachoviak の定式化では LK 公式に R<sup>B</sup>を乗 じるだけでよいのである、つまり、有限温度やここでは議論しないが緩和時間の効果も LK 公式に 内在していると考えることで、全ての効果が単純に取り込まれていることがわかる.この理論は その扱い易さもさることながら、マグネシウムや亜鉛などの実験事実をうまく説明したため MB に関する標準的な理論となった.

それでは Falicov-Stachoviak 理論を説明しよう. LK 公式と同様に磁化の振動部分  $M^{FS}$ は,様々 な許される軌道 jからの振動部分  $M_j^{FS}$ の和になる.

$$\mathcal{A}^{\rm FS}(h,T) = \sum_{j} M_{j}^{\rm FS}(h,T).$$
(2.27)

 $M^{LK}$ との違いはトンネル過程を含めて、Onsager の量子化則を適用できる軌道 jを選んでいると ころである. 選ばれた許される振動  $M_j^{FS}$ は  $R_j^B(h) = |R_j^B| \exp(i2\pi\gamma_j^B)$ を  $M_j^{LK}$ に乗じればよい. ここでの  $R_i^B(h)$  が MB によって変調される振幅  $|R_i^B|$  と位相 $\gamma_i^B$ を表現している. つまり,

とする.次に,各軌道 jに対するこの R<sub>i</sub><sup>B</sup>(h)の決め方を説明しよう.運動量空間のフェルミ面上 を運動する電子が、エネルギーギャップを透過したり、若しくは Bragg 反射されるというトンネ ル過程が各軌道のギャップで起こるのである.しかしながら、図2.3のフェルミ面であれば、幾 何学的に等価なトンネル過程が起こりうる場所が4か所存在している. つまり, 1つの局所的な その場所でのトンネル過程を考え、あとは同等なトンネル過程が起きているとすれば、問題は非 常に単純になる.結局,その場所でのトンネル確率 Pと Bragg 反射確率 Qとすると,β軌道の確 率は P<sup>4</sup>になる.というのも、β軌道を運動するためには図 2.3 のフェルミ面上を矢印に沿って進 む電子がエネルギーギャップを4回トンネルする必要があるからである.また,α軌道はBragg 反射を2回して運動しないと作成できないので確率は $Q^2$ になる. つまり, Falicov-Stachoviak 理 論では許される軌道を選び、その軌道上を電子が透過する回数 n<sub>1j</sub>と反射される回数 n<sub>2j</sub>とから、  $R_i^B(h) = P^{n_{1j}}Q^{n_{2j}}$ と決定するのである. 図 2.4 に許される様々な軌道 ( $\beta + \alpha, 2\beta - \alpha \alpha \delta$ ) に関す る  $(n_{1j}, n_{2j})$ の値を記しておく. 図 2.4 の $\beta$ -α軌道に着目すると,フェルミ面上の電子の進行方向 (磁場によって受ける Lorentz 力の向き)を表わす矢印からわかるように、軌道上で向きが一定で はない. そのため、β-α軌道を一電子が運動することは、半古典的な電子の軌道運動という観点か らは不可能である. つまり、このような軌道が Onsager の量子化則を適用できない軌道の一例で あり、Falicov-Stachoviak 理論では、この種の軌道は最初から省かれているのである.

局所的なトンネル過程を考察するために図 2.5 に詳細な図を示す. (a) は1の振幅を持つ電子 が、ギャップを確率 |P| でトンネルし、その際、位相が $\psi_P$ 変調され、逆に、確率 |Q| で Bragg 反 射され、位相が $\psi_Q$ 変調されている様子を模式的に描いている。ギャップにおける電子のトンネル 過程には、(a) の場合だけでなく(b) のような場合と2通りある。ここで、近似的に(b) の場合で も確率並びに位相は変わらないとする。電子数一定なので、

であり, 波動関数の直交性から,

 $\exp[i(\varphi_P$ 

$$M_i^{\rm FS} = R_i^B M_i^{\rm LK},$$

(2.28)

 $|P|^2 + |Q|^2 = 1, (2.29)$ 

$$-\varphi_Q] + \exp[i(\varphi_Q - \varphi_P)] = 0, \qquad (2.30)$$

$$\varphi_P - \varphi_Q = (n + \frac{1}{2})\pi, \qquad (2.31)$$

となる. ここでのnは任意の整数である. このことから,常にトンネル過程による $P \ge Q$ の位相の差は $\pi/2$ であることがわかる. この相対的な位相の差から, $R_{i}^{B}(h) = P^{n_{1j}}Q^{n_{2j}}$ は書き直され,

$$R_j^B = (i|P|)^{n_{1j}} |Q|^{n_{2j}}, (2.32)$$

になる.このトンネル確率 | P | の磁場依存が次のように記述されると仮定する<sup>3)</sup>.

$$P|^2 = \exp(-h_0/h).$$
 (2.33)

しかしながら、その妥当性は未だに明らかではない<sup>18)</sup>. $h_0$ はエネルギーバンド構造から決定される. Chambers は $h_0$ に対して次のような式を導いている<sup>8)</sup>.

$$h_0 = \frac{\pi^2}{S_{\rm BZ}} \sqrt{\frac{k_g^3}{\eta_1 + \eta_2}},\tag{2.34}$$

ここでの $1/\eta_1 \ge 1/\eta_2$ は2つの軌道間の最近接点上の曲率半径であり、また $k_g$ はその最近接点間の距離である(図 2.6).

Falicov-Stachoviak 理論では許される軌道を選んで、その軌道上のギャップでのトンネル確率 から  $R_j^B(h)$ を決定した.しかしながら、もう一つ重要な重み因子  $C_j$ を考えなければならない.そ れは、その軌道の非対称性を考慮することである.つまり、幾何学的に同じ図形の軌道を選んだと しても、電子のトンネル場所によっては、透過とトンネルが別々になった場合の軌道が作られるこ とがある。例えば、図 3.5 を見ると、 $\beta$ 、 $\alpha$ ,  $2\beta$ - $\alpha$ 軌道は  $C_{\beta} = C_{\alpha} = C_{2\beta-\alpha} = 1$ であるが、 $\beta+\alpha$ 軌 道は 2 通り選び方があるので、 $C_{\beta+\alpha} = 2$ である。また、 $2\beta$ 軌道は複雑である。というのも、 $\beta$ の第 2 高調波としての  $2\beta$ と図 2.4 の  $2\beta_1, 2\beta_2$ のような軌道によって作られるものがあるからである。 $\beta$ の第 2 高調波としての  $2\beta$ 軌道の  $C_{2\beta}$ は 1 であるが、 $2\beta_1, 2\beta_2$ 軌道はそれぞれ  $C_{2\beta_1} = 2, C_{2\beta_2} = 2$ である。結局、すべての因子を取り込んだ  $M_i^{FS}$ を書き下すと、

$$M_j^{\rm FS} = R_j^B C_j M_j^{\rm LK}, \qquad (2.35)$$

になる. Falicov-Stachoviak 理論での MB の寄与は LK 公式に  $R_j^B C_j$ を乗じればよい. これは、SdH 振動においても同様で磁気抵抗の振動の振幅に  $R_i^B C_j$ が乗じられる.

紹介してきたように, Falicov-Stachoviak 理論では MB に対する簡便化された定式化を導くた めに,多くの単純化が行われていることがわかるであろう.例えば,図 2.5 の(a) と(b) とのトン ネル過程を同じ確率と位相で与えている点などである.その中で最も大きな単純化は,MB を通 して振動が起こりうる軌道を最初から選んでいる部分であろう.勿論,半古典論的な電子の運動 という観点からはその制限は妥当であり特に問題はない.しかしながら,一方で,それはエネル ギーギャップでトンネルする電子に散乱される場所の制限を与える結果になる.トンネル過程という観点からはこの制限は妥当でない.これは半古典論と量子論とを組み合わせたことに起因する ものであり,MB現象に対して本質的な問題を見えずらくしているかもしれない.実は,次章で のMBに対する量子論的な考察から導かれた結果は,Falicov-Stachoviak 理論の原理的な誤りを 指摘する結果になっている.勿論,次章でそれについて詳しく述べるが,Falicov-Stachoviak 理論 の抱える原理的な欠陥についての認識をここで与えておいた.

### 2.4 Stark 量子干涉振動

この節では Stark 量子干渉 (SQI) 振動について紹介する<sup>1,4)</sup>. SQI 振動は磁気抵抗に特有な振 動現象であり,磁場中の電子の量子論的な干渉効果によって起こる.実は,2.2節で簡単に説明し た SdH 振動現象だけでなく,磁場中の電気抵抗はかなり様々な補正が加えられ,その性質が議論 されなければならない.特に,磁場中においては電子がベクトルポテンシャルにより受ける干渉 効果の補正を与える必要がある.以下,やはり2次元系を考え,SQI 振動が起こりうる状況下に ついて単純なモデル (図 2.7) を示し説明することにしよう.

運動量空間におけるフェルミ面が図のように  $J_1, J_2$ の部分でギャップが存在し,閉じていないものとする.さらに,このフェルミ面に垂直に磁場 Hを印加した場合 [そのときベクトルボテンシャルA=(Hy,0,0)],図中のフェルミ面上に付けた矢印の向きに電子が運動するようなエネルギーバンド構造を持っているとしよう.2.1節から,半古典論的には磁場中の電子の運動は,実空間と運動量空間とで,磁場方向に90°回転させ- $\frac{6e}{H}$ の因子を乗じた関係になっているので,実空間においても同じく開いた一対の軌道上を電子が同方向に運動することになる.それらのギャップに対する電子のトンネル過程の観点から,磁場により電子はフェルミ面上を運動し,図2.7の $P_1$ から $J_1$ の分岐点上で,a,bのフェルミ面上に電子が透過していく確率と反射される確率は|P|,|Q|で与えられる.また,(2.31)式からわかるように,そのトンネル過程による位相差は $\pi/2$ になる.よって,1の振幅の電子は $J_1$ の分岐点上で, $a \ge b$ の経路にそれぞれ, $i|P| \ge |Q|$ の確率と振幅を持つ波動関数に分けられる.フェルミ面上を運動する電子の波動関数としては,位相 exp( $i\phi$ )の自由度が存在するから,それを与えておく( $a \ge b$ に対して,それぞれ exp( $i\phi_1$ )  $\ge$  exp( $i\phi_2$ )). $J_2$ 上でもフェルミ面の形状の対称性を仮定すれば同じ確率と振幅が与えられる.結局,aもしくはbの経路を通り, $P_1$ から $P_2$ に電子が透過される確率  $R_T$ は

$$R_T = ||Q|^2 \exp(i\phi_2) - |P|^2 \exp(i\phi_1)|^2 = |P|^4 + |Q|^4 - 2|P|^2 |Q|^2 \cos(\theta), \quad (2.36)$$
  
$$\theta = \phi_2 - \phi_1, \quad (2.37)$$

である.量子論の観点から,磁場中のa,bの各経路上の波動関数の位相は次のように決定される.

$$\phi_1 = \frac{e}{\hbar c} \int_{J_1}^{J_2} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r}, \qquad \phi_2 = \frac{e}{\hbar c} \int_{J_1}^{J_2} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r}.$$
(2.38)

*φ*の各経路積分はそれぞれの実空間上の経路に関して行われることに注意する.(2.37),(2.38)式 から、 $\phi_2 - \phi_1$ は  $J_1$ から出発して b の経路を通り、 $J_2$ を経て a の経路を通る積分を行えばよいので、

> $\theta = (eH/\hbar c)\alpha,$ (2.39)

になる. αは a, b の曲線が囲む実空間上の軌道の面積であり, 図 2.7 の a, b の曲線が囲む運動量空 間上の軌道の面積 Sとすれば、 $S = (\frac{\hbar c}{eH})^2 \alpha$ になる.なぜなら、前節で説明したように半古典的な 磁場中の電子の実空間上の軌道の面積は,運動量空間の軌道の面積に関して (hc )2を乗じること になるからである.結局,θは,

$$P = (\hbar c/eH)S, \tag{2.40}$$

であり、この関係式から、RTが1/Hに関してSの周期で振動することがわかる.これがSQI振動 である.

SQI 振動において特徴的なことは次のことである、運動量空間上で閉じられた軌道の面積に 1/Hに関して周期的な振動が観測され、一見、通常のSdH、dHvA 振動の同様の振る舞いをする. しかしながら、その軌道は電子の経路が同一方向でないため、Onsager の量子化則を適用できな い軌道である。後の章で詳しく述べるが、本研究における量子論的考察からもこの図2.7のフェル ミ面の状況下では磁化に振動は存在しなかった.

また、SQI 振動の温度に関する振幅の減少の度合は、SdH 振動のそれと比べてかなり小さい. これはa, bのどちらのエネルギーバンドE(k)も波数kに対して同じ方向の傾きをしているため, 温度によってフェルミ分布関数に従って電子の分布する様子が変わっても、囲まれる軌道の面積 がほとんど変わらないため、温度が与えられてもさほど様々な周波数の振動が入り込まないので、 本来の振動の振幅をあまり減衰させない.一方で、通常の SdH, dHvA 振動では異なる方向の傾き をしているため、温度によって様々な周波数の振動が入り込み、振動の振幅を減衰させてしまう. その関数系は温度減少関数として(2.25)式に示してある.さらに,SQI振動の第2高調波成分も SdH 振動のそれと比べてかなり小さくなる.また,SQI 振動は磁場方向の電気抵抗pzzには存在せ ず,磁場に垂直な面内ρ<sub>rr</sub>にのみ存在すると考えられている.

この SQI 振動現象は、電子の波動関数へのベクトルポテンシャルからの位相のずれに起因し た干渉効果であることがわかる.つまりこの現象はAharonov-Bohm 効果<sup>19)</sup>と同じである.(2.39) 式に立ち返ると、抵抗が Ηに関してαに周期的に振動することがわかる.しかし、固体中の電子 は運動量空間のバンド構造を磁場に壊されることはない. 代わりに, 伝導電子として実空間上の

軌道を磁場が大きくなるにつれ小さくしていく、もしも、実空間において非常に細い一次元的な 線を使って図のような輪を加工することができれば実際に実空間上で Hに関して周期的な抵抗が 観測されることが予想される.実際に Webb らにより太さ 40nm 程度の金の細線から内径 800nm の輪を作り, 垂直磁場を印加した電気抵抗からその内径に対応する Hに周期的な振動が観測され ている<sup>20)</sup>. 紹介してきたように, SQI 振動と磁気振動(SdH, dHvA 振動)とはその振動の起源 や、振幅の温度依存などの特徴が異なっていることがわかるであろう。

### 3 磁場破壊による dHvA の量子干渉振動

### 3.1 序論

*κ*-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>と呼ばれる低次元有機伝導体がある. その結晶構造は図 3.1 のよ うになっている.結晶軸方向 a, b, c に対する格子定数は a ~ 16.3Å, b ~ 8.4Å, c ~ 12.7Å である. 単位胞に配向の異なる (BEDT-TTF) 分子が4つあり, 各分子軌道を一つの波動関数で近似し, 拡 張 Hűckel 法により各分子間の重なり積分が求められ、それによると a 方向の重なり積分は非常に 小さいため、運動量空間における ka方向の波数に対するエネルギーの分散はほとんどない、従っ て、エネルギーバンド構造の観点からは、その運動量空間おける性質は2次元的な物質であると考 えられている<sup>21)</sup>. それゆえ伝導面(b-c面)に関するエネルギーバンド構造のみを示す(図 3.2). また, dHvA, SdH 振動を測定する際にその2次元性は利点である. さらに、kaに垂直な方向の フェルミ面は, Falicov-Stachoviak 理論で MB を考察する際に単純な模型として利用してきたフェ ルミ面(図2.3)と同等な形状をしていることがわかる.つまり、この物質のフェルミ面に垂直磁 場を印加することで、MBに関する実験的検証を行うことができる.実際、佐々木らによって行 われた磁気抵抗の実験<sup>17)</sup> (図 3.3(a)) にはその Fourier 変換 (図 3.3(b)) から $\alpha$ ,  $2\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta+\alpha$ 等 の, Falicov-Stachoviak 理論より期待される軌道に対応した振動が存在していることがわかる<sup>17)</sup>. さらには、その  $f_{\alpha} \simeq 630 f_{\beta} \simeq 3800 \, \check{m}$ 、バンド計算<sup>21)</sup>から予想される  $f_{\alpha}$ 、 $f_{\beta}$ の値とほぼ等しいこ とから,彼等の計算から示されたエネルギーバンド構造の正確さをある程度実証している.

図 3.3(b) を注視すると、 $f_{\beta} - f_{\alpha}$ の周波数を持つ振動が含まれていることがわかる。同様の  $f_{\beta} - f_{\alpha}$ は Caulfield らの磁気抵抗の実験<sup>22,23)</sup>にも存在している(図 3.3(c)).彼らの結果では振幅 が非常に大きい. また, κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>と似たようなフェルミ面を持つ低次元有機伝 導体に $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MHg<sub>4</sub> (M=K, Tl, Rb) や,  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>などがあり, それらにつ いても  $f_{\beta} - f_{\alpha}$ の周期の磁気抵抗の振動が観測されている<sup>24-26)</sup>. この  $f_{\beta} - f_{\alpha}$ に代表される振動 は、Onsager の量子化則に基づく Falicov-Stachoviak 理論では、dHvA, SdH 振動に存在しない. 仮に  $\beta - \alpha$ 軌道を電子が Lorentz 力に従って運動すると考えた場合,図 2.4 に磁場により電子の力

の受ける方向を矢印で示していることから、電子の力の受ける方向は常に一定の方向を向いてい ないことがわかる.結局,電子が半古典論的な軌道運動によりβ-α軌道のような閉軌道を作るこ とは不可能である。

しかしながら,上述したように β-α軌道に対応した振動が最近の磁気抵抗の実験結果に存在し ている.この振動は磁気抵抗特有の SQI 振動として理解できる可能性がある、それについては、 3.4.4項で考察することにする. SQI 振動であれば、 $f_{\beta} - f_{\alpha}$ の周波数を持った振動を生み出すこと ができる. SQI 振動の起源は、電子の波動関数のベクトルポテンシャルによる位相のずれであり (詳しくは前章参照), Aharonov-Bohm 効果と同一の起源である.

約10年前に, Eddy と Stark によってマグネシウムに対する磁化測定から,熱力学量の磁化 に, Falicov-Stachoviak 理論では許されない軌道に対応した振動が存在することが示されている<sup>12)</sup> (図 3.4). さらに, 最近 Meyer らにより,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>において,  $f_{\beta} - f_{\alpha}$ の周波 数の振動が磁化に観測されている<sup>13)</sup> (図 3.5). これらの実験結果から,熱力学量にも $\beta - \alpha$ 軌道 に対応する  $f_{\beta} - f_{\alpha}$ の周波数を持った振動が存在する可能性が非常に大きくなってきた。磁化の振 動現象であるため、2.2節でのLandau 量子化による dHvA 振動のように、状態密度のピークによ るものであると考えられる.そのことは、状態密度の $f_{\beta} - f_{\alpha}$ に関するピークが、dHvA、SdH振 動において MBの現象に本質的に存在しえることを示している.

再度繰り返すが、Falicov-Stachoviak 理論には、 $\beta - \alpha$ 軌道に対応する振動( $\beta - \alpha$ 振動)は存 在しえない.よって、その理論の基本概念[半古典論と量子論(トンネル効果)の組み合わせ]か ら,見直す必要があると考える.本章の目的は,MBの現象を量子論的考察することで,状態密度 のピークに起因したβ-α振動の存在の有無を確かめることである. さらに、その振動が存在した 場合その振動の起源や, Falicov-Stachoviak 理論と本章の量子論的考察の結果との比較を通じて, MBの現象の理解を深めることも目的である.

### 3.2 定式化

### 3.2.1 基底状態

正方格子上の2次元強束縛モデルを使って,量子論的にMBに関する理論的考察を行なう.強 束縛モデルは拡張 Hűckel 法などにより得られた重なり積分の値を用いて、非常に単純にバンド構 造を表現するものであるが、有機物においてはかなり正確な近似計算になっていることがよく知 られている.

次に, 強束縛モデルについて説明する. まず, 一粒子問題を考える. 電子相関を考慮しないた め、一粒子問題により導かれた解が N粒子系の解になる.結晶場中の電子がどのような状況下に

あるかを考える. 孤立原子から導かれる各軌道上(いわゆる 1s, 2s, 2p 軌道を意味する)の電子波 動関数は、結晶中の周期的に並んでいる原子核からの周期的な格子ポテンシャルの影響を受けな がら、お互いに重なり合っているであろう、系においてそれらの多くの波動関数が局在している と仮定する.言い換えると,強く格子点上に電子が束縛されていると仮定することが妥当な場合 の近似なのである.その状態に結晶格子からの周期ポテンシャルを取り入れることで系の基底状 態を求めることにする. すなわち, 系の Hamiltonian は運動量部分Ĥoと実空間においての結晶格 子の周期を持つポテンシャルŶとで表わされる.さらに電子間相互作用も考慮しない. 一電子波動関数を $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ とし、 $\hat{H}_{at} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ とする. Bloch の定理からは、周期ポテンシャル 中の解は $\Psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_k(\mathbf{r})$ の形になる.ここでの $u_k(\mathbf{r})$ は結晶格子の周期を持つ関数である. つまり、 $r_i$ を実空間上の格子周期の位置ベクトルとすると、 $u_k(r+r_i) = u_k(r)$ になる。Bloch 関

で Hamiltonian を記述すると、次のようになる.

数 $\Psi_{\mathbf{L}}(\mathbf{r})$ を Fourier 変換する.

 $t \boldsymbol{r}_{i}, \boldsymbol{r}_{i'} =$  $\hat{\mathcal{K}}(0) =$ 

以下,これを強束縛モデルと呼ぶことにする. $t_{r_i,r_i}$ は重なり積分と呼ばれる. $\hat{C}^{\dagger}(r_i)$ はWannier 関数が基底となっている生成演算子である. Bloch 演算子とは Fourier 変換で結び付いていて,

 $\hat{C}^{\dagger}(\boldsymbol{r}_i) =$ 

と波数の分散関係 E(k) は次のようになる.

$$\Psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_{i}} \phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_{i}), \qquad (3.1)$$

但しNは全格子数(サイト数と記述することが多いので、以下そう呼ぶことにする)である、 $\phi(r-r_i)$ が Wannier 関数と呼ばれるものであり、上述のように定義される. 強束縛近似では $\phi(r - r_i)$ を局 在した幾つかの孤立原子からの波動関数で近似する. つまり、 $\phi = \sum_{n} a_n \psi_n$ のように $\psi_n$ の線形 結合として表わす. anは任意定数である. 最も単純には一種類の 4 で近似する方法である. 本研 究で扱う低次元有機物 [(BEDT-TTF) 系, (TMTSF) 系など] では,その程度で非常に良い近似に なっていることがよく知られている。その Wannier 関数 øを基底として選び、第二量子化の形式

$$= \int d\mathbf{r}\phi(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\hat{V}\phi(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{i'}), \qquad (3.2)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{\langle \boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_{i'} \rangle} t_{\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_{i'}} \hat{C}^{\dagger}(\boldsymbol{r}_i) \hat{C}(\boldsymbol{r}_{i'}).$$
(3.3)

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}} \exp(i\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}_i) \hat{C}^{\dagger}(\boldsymbol{k}), \qquad (3.4)$$

になっている. 強束縛モデルでは電子間の相関は取り入れられていない. (3.3) 式で, それぞれ x とy方向の波動関数の最隣接重なり積分(ta, tb)のみを考慮した場合,定数を除けば、エネルギー

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = -t_a \cos ak_x - t_b \cos b' k_y, \qquad (3.5)$$

(3.6)

$$\mathcal{K}(0) = \sum_{k} \mathcal{E}(k) C^{\dagger}(k) C(k).$$

ここで、 $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ であり、その和はBZ:  $k_x \in [-\pi/a, \pi/a], k_y \in [-\pi/b', \pi/b']$ にわたって行う. ここで, a,b'は格子定数にしてある.後の周期ポテンシャル導入による BZ の変化を考慮して u方 向の格子定数を b'と表記しておく.

例えば、 $t_a = t_b$ 、フィリング 2/3のときのフェルミ面は図 2.2(b) に示してある.ここで、フィ リングとは全バンド中の電子の詰まり具合の割合を意味し、BZの面積で規格化されている。例え ば、フィリングが1/2であれば、全バンド中に半分電子が存在することになる.

2次元面に垂直な磁場 Hが印加されている場合, ベクトルポテンシャルA=(Hy, 0, 0) である. この Hamiltonian に、2 次元面に垂直な磁場を導入するため、Peierls substitution と呼ばれる方 法を使用する.以下示すように、一旦、固体内電子のバンド構造を計算した後に、ベクトルポテ ンシャルを取り込むため、厳密に Hamiltoina に磁場を取り込んでいる訳ではない、本来であれば、 最初の出発点から磁場を取り込んだ固体内電子の Hamiltonian を書き下し、そこから磁場中の解 を導かなければならない.方法論としての妥当性の議論は未だに続いているが、一方で、この方 法により,磁場中の諸問題に対して多くの知見が得られているのも確かである.また、この方法 からは単純に磁場中の Hamiltonian に対する正確な解を数値的に求めることができる. そのため, この方法を用いて磁場中の考察をすることが非常に多い.

この方法では、 E(k) に

$$k \to k + eA/\hbar c \tag{3.7}$$

の置き換えを施し、k, rを第1量子化演算子とみなし、 $y \ge i\partial/\partial k_y \ge j$ る.

$$C(\mathbf{k} + \frac{e}{\hbar c}\mathbf{A}) = -t_a \cos(ak_x + i\delta\frac{\partial}{\partial k_y}) - t_b \cos b'k_y.$$
(3.8)

 $\delta = h \frac{2\pi}{h}, h = \phi / \phi_0, \phi = abH, \phi_0$ は単位磁束であり、 $\delta$ は波数の次元を持ち、磁場の強さに比例す る量である。

$$\cos(ak_x + i\delta\frac{\partial}{\partial k_y}) = \exp(iak_x)\hat{C}^{\dagger}(k_x, k_y - \delta)\hat{C}(k) + \text{h.c.}$$

より、結局、

$$\hat{\mathcal{K}}(h) = -\frac{t_a}{2} \sum_{\boldsymbol{k}} \left\{ \exp(iak_x) \hat{C}^{\dagger}(k_x, k_y - \delta) \hat{C}(\boldsymbol{k}) + \text{h.c.} \right\} -t_b \sum_{\boldsymbol{k}} \cos(b'k_y) \hat{C}^{\dagger}(\boldsymbol{k}) \hat{C}(\boldsymbol{k}).$$
(3.9)

となる.h.c.とは直前の項のエルミート共役な項を意味する.以下の定式化においてもよく使わ れている記号である.

みを問題にする. tはエネルギーの次元をもっている.

 $\hat{\mathcal{K}}(h)$  での第1項は周期 $\delta$ を持つ大きさ $t_a$ の周期ポテンシャルの役割をしていることがわかる. つまり、 $|k_y - \delta > b||_{k_y} > b$ の行列要素が結び付き、バンド上に開けられるギャップの特徴的な波 数δが, hの値により決められることを意味する.この計算において特徴的なことは,波数ベクト ルに対してδは常に整合的な値をとるとは限らないという点である.hの値が単純な有理数(例え ば、h = 1/2, 1/3など) であればこの Hamiltonian  $\hat{\mathcal{K}}(h)$ の対角化は非常に単純である. 一般的に は、h = q/p, p, qがお互い素数とすれば、Hamiltonian を2次形式とみなしたときの $p \times p$ の係数 行列に関する固有値問題になる.しかしながら、hの値が無理数になれば、Hamiltonian 行列は逆 格子ベクトルに関して非整合的になり、行列は無限に閉じなくなり、もはや対角化は不可能にな る.よって、hが有理数になる場合についてのみ数値対角化を行う.また、弱磁場であると、hの 値の整合性がよくても、自然と行列サイズが大きくなってくる.本研究において、以後、同等な 固有値問題を扱うが、いかなる場合でも、数値対角化において計算機の性能の中で時間的に許さ れる限りの行列サイズ内での固有値問題を取り扱っている.付け加えると、最近の計算機の性能 の進歩は目覚ましいものがある。10年前であれば、磁場の強さを小さくしたとしても、格子定数 が a ~ 10Å, b ~ 10Å の程度だとして,数百テスラ程度の計算が精一杯であった.しかしながら, 本研究では数十テスラの計算を行っている.同様に、最近の実験施設もかなりの強磁場(数十テ スラ)が出せるようになってきて、実験、理論ともお互いの結果を考察しやすくなっている.以 後,本章における考察ではモデルの単純化のために等方的な場合,つまり ta = tb = t についての

(3.9) 式を対角化し、得られたエネルギー固有値を磁場の強さの関数として描いたものを図 3.4(a) に示す. この図 3.4(a) は有名な Hofstadter のバタフライ図である<sup>28)</sup>. 図からわかるように バンド構造はその入れ子的なギャップが発達している.この入れ子的なギャップは次の事に起因し ている.まず、(3.9)式を見ると、バンド上に開けられるギャップの特徴的な波数δがhの値によ り決められることがわかる. δによって、バンドは幾つかのサブバンドに分けられる. そして、δ の逆格子ベクトル2元に対する整合性から、サブバンドへの分割のされ方も決定される。例えば、  $\delta = \frac{1}{2}\frac{2\pi}{h}, h = \frac{1}{2}$ であれば、バンドは2つのサブバンドへと分割される、つまり、 $h = \frac{q}{p}$ のとき、p,qをお互いに素数とすれば, pg個のサブバンドに元のバンドは分割されることになる. さらに, h変 化させることで、サブバンドの数が変化しギャップは入れ子的な構造を持つようになる.また、後 の節で詳しく磁場中のバンド構造と dHvA 振動との関わりについて述べる.

MBを考察するのに単純かつ扱い易いモデルを用いるために、y方向に格子ポテンシャル 2V cos(gy)

を導入する.この格子ポテンシャルは実空間上で $q = \pi/b' = 2\pi/b$ の周期を持つ.前章で述べて いるように, MB に対する理論として電子の磁場による軌道運動という点を考察するために, 電 子のスピンは無視し電子間相互作用,並びに電子と不純物との散乱は考慮しない.その結果次の ような Hamiltonian になる.

$$\hat{\mathcal{H}}(h) = \hat{\mathcal{K}}(h) + \hat{\mathcal{V}}.$$
(3.10)

$$\hat{\mathcal{V}} = 2V \sum_{\boldsymbol{r}_i} \cos(gy) \hat{C}^{\dagger}(\boldsymbol{r}_i) \hat{C}(\boldsymbol{r}_i).$$
(3.11)

このポテンシャルにより、h = 0で $t_a = t_b = t, v = V/t = 0.18$ 、フィリングが2/3の時のフェル ミ面は図 2.3 のようになる.  $k_y$ 方向にgの周期で BZ が折り返され、閉軌道 $\alpha$ と $k_y$ 方向に開いた軌 道が共存するフェルミ面に再構成されているのがわかる。また、電子が運動量空間上のギャップを トンネルすることで軌道  $\beta$ が実現される.このことから、 $\hat{\mathcal{H}}(h)$ は MB を量子論的に考察するのに 非常に適したモデルであり、バンド間の状態が交わりつつ、磁場を感じることでどのように状態 密度が変化し、量子論的に MB はどう理解されるべきなのかをこのモデルから確かめることがで きる. つまり、Falicov-Stachoviak 理論では MB を局所的なトンネル過程として理解していたが、 本研究の計算では全電子状態が MB へ関与し、そしてその結果を考察できるのである.

$$\hat{\mathcal{K}}(h) = -\frac{1}{2} \sum_{k} \{ e^{iak_x} \hat{C}^{\dagger}(k_x, k_y - \delta) \hat{C}(k_x, k_y) + \text{h.c.} \} - \sum_{k} \cos \frac{bk_y}{2} \hat{C}^{\dagger}(k) \hat{C}(k), \quad (3.12)$$

$$\hat{\mathcal{V}} = v \sum_{k} \{ \hat{C}^{\dagger}(k_x, k_y - \frac{2\pi}{b}) \hat{C}(k_x, k_y) + \text{h.c.} \}.$$
(3.13)

そこでの $\delta = \frac{eaH}{\hbar c} = \frac{\phi}{4c} \cdot \frac{2\pi}{h} = h^{2\pi}$ である.  $\phi = abH$ は単位胞を貫く磁束である. この章にお いても以後,磁場の強さ Hはh で表わす  $(h = \frac{\phi}{h})$ . エネルギーの次元を持つ t は 1 にした. 解 くべき Hamiltonian  $\hat{\mathcal{L}}(h) + \hat{\mathcal{V}}$ である. この Hamiltonian を周期的境界条件下  $(-\pi/a < k_x \leq 1)$  $\pi/a, -2\pi/b' < k_y \leq 2\pi/b'$ )で数値的に対角化する.  $\hat{\mathcal{V}}$ によって再構成される BZ は b' = 2b から,  $-\pi/a < k_x \leq \pi/a, -\pi/b < k_y \leq \pi/b$ である。 $\hat{\mathcal{V}}$ が入ったことで、h = 2q/pのとき、p, qがお互い 素数とすれば、 $p \times p$ の係数行列に関する固有値問題になる。 $\hat{V}$ が入っていない場合の固有値問題 のときと異なり、対角化するべき Hamiltonian 行列が2倍になっている.

### 3.2.2 有限温度

上述した基底状態での定式化からわかるように、一体問題の Hamiltonian を取り扱っているた め有限温度への拡張が容易である。周期的境界条件下で一体の Hamiltonian  $\hat{\mathcal{H}}(h)$  を対角化する ことにより、全電子のエネルギー固有値 $\varepsilon_h^h$ を得る、その $\varepsilon_h^h$ はhやバンドパラメーターvの値に依 存する.また固有値の個数は全サイト数 Nと等しい.全電子数を全サイト数 Nで規格化した値を nとする.BZが格子ポテンシャルにより半分の面積になるため、再構成されたBZの面積 SBZで フィリングを表わすと、2nと等しくなる. 得られたエネルギー固有値から,ある温度 T,ある h,あるフィリング 2n における M(h) が 次のような方法で計算できる. まず, 化学ポテンシャル μ(h,T,n) を

$$n = \frac{1}{N}$$

から求める. それを使って,全サイト数で規格化された Helmholtz の自由エネルギー F(h,T,n) は

$$F = \mu n - \frac{1}{I}$$

になり、これはT = 0の時、全サイト数で規格化された基底状態エネルギーE(h, n)と一致する.

る振幅(FTA)は次のようにして求められる.

とした場合,

$$\widetilde{M}(f) = \frac{1}{2L} \int_{J}$$

上式からわかるように、A(f)はTとVだけでなく2Lや $h_{c}^{-1}$ にも依存することがわかる.2Lと  $h_c^{-1}$ はそれぞれ Fourier 変換領域の幅と中心の値である. 計算結果からの M(h) に関して、どのような振動周期が含まれているかを調べるときは、できる 限り2Lを大きくとることにする.また、各周波数のFTAのh変化を知りたいときは、ある程度の 幅 2L を選び  $h_c^{-1}$ の関数として A(f) を示すことにする. LK 公式からの  $M^{LK}$ や Falicov-Stachoviak 理論からの  $M^{\text{FS}}$  の A(f) はそれぞれ  $A^{\text{LK}}(f)$ ,  $A^{\text{FS}}(f)$  と記すことにする. 基底状態での定式化で述べたように周期境界条件から,hが有理数であるときのみ数値的対角 化を行える.また,MBの様子を考察する際にA(f)のh変化を調べることにする.

$$\sum_{l=1}^{N} \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon_l^h - \mu}{T}\right) + 1 \right]^{-1}.$$
(3.14)

$$= \sum_{l=1}^{N} \log \left\{ \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_l^h}{T}\right) + 1 \right\}, \tag{3.15}$$

$$E = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^{nN} \varepsilon_l^h, \tag{3.16}$$

結局,全サイト数で規格化された磁化 M(h,T,n) は数値微分により, $M = -\partial F/\partial H$ ,となる. 最後に,磁化の Fourier 変換について説明する. Fourier 変換から得られる,各周波数 f に対す

$$A(f) \equiv |\widetilde{M}(f)|^2, \tag{3.17}$$

 $\int_{h_c^{-1}-L}^{h_c^{-1}+L} M(h) \exp(i2\pi f h^{-1}) d(\frac{1}{h}).$ (3.18)

3.3 結果

図 3.6(a) に, hの関数として v = 0のエネルギー固有値の分布を示す. この磁場中のエネル ギーバンド図は、前節でも触れた入れ子的な構造を持つ Hofstadter バタフライ図にほかならな  $v^{28}$ . 同様に $v \neq 0$ の場合について示した図が,図 3.6(b)である.両者は全体的な構造として は似ているが,若干異なっていることがわかる.それは,(b)は(a)には存在してない種類の細か な入れ子的ギャップが存在していることである. そのギャップをより分かりやすくするために, 図 3.6(b)の€の±0.7から実線を引いている。その実線上に沿うようにギャップが拡がっていく様子が わかる.また,図3.6(c)は図3.6(b)を拡大し、1/hに関して描いてある.その図から2種類の周期 的なギャップが存在していることがわかる.長周期のギャップが(b)において実線で引かれたギャッ プである.このギャップはv≠0にしたために表われたものであり、つまり、MBに関する計算を 行うことで表われたギャップである.以下の節で説明するが、このギャップとフェルミエネルギー の h 変化から, dHvA, SdH 振動さらには MBの現象を理解することができる.

また、量子論的な計算から得られたエネルギーもしくは自由エネルギーを数値微分し Mにし、 それを半古典論に基づいた既存の理論(Falicov-Stachoviak 理論)と比較する.

計算結果を示す前に, 無次元化と単位について述べておく. まず, エネルギーと温度は t の単 位を持つものとする.格子ポテンシャルの大きさVはv ≡ V/tとしておく.サイクロトロン有効 質量は  $2\hbar^2/tab$  の単位を持っている. また, v = 0 のバンド構造から決定したサイクロトロン有効 質量をm<sup>b</sup>とする. それにより, (2.22), (2.26), (2.13) 式は次のように置き換えられる.

$$D_j \to \frac{n}{m_j} , \quad \xi_j \to \frac{2\pi m_j T}{h} , \quad m_j \to \frac{\partial (S_j/S_{\rm BZ})}{\partial (\mathcal{E}/\pi t)}.$$
 (3.19)

 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>のような有機伝導体を例にとって考えた場合, a = 12.7Å, b = 8.4Å, t = 0.25 eV である. その場合、h = 1/40のとき 100T、T = 0.1は 290K 程度である. また Vは 50K 程度になる<sup>17)</sup>. t = 1とすると、Vは 0.2 程度である. 勿論、バンド幅を決定する t の値と Vとの比はあくまでも目安である.本研究においては MBの現象が再現できる h, Vの値を選べばよ い. 以下. 記号の簡略化のために Mの周波数  $f_i$ の FTA  $(A(f_i))$  を  $A_i$ として記す. また, 典型 的なパラメーターに関しての結果を示すが、非常に多くのパラメーター領域に渡って計算を行っ た. 勿論, どのパラメーターにおいても本章で導く結論が変わることはない.

**3.3.1** v = 0

初めに, MB が起こらない状況下 (v = 0) でフィリング 2/3 であるときの計算結果を示す. その場合,図2.2(b)にあるようにフェルミ面はβ軌道のみである.計算結果 MとLK 公式からの

 $M^{LK}$ とを比較する.  $M^{LK}$ では $\beta$ 軌道の面積から  $f_{\beta} = 2/3$ の周波数とその高調波が含まれる振動 が期待される。

(i) Mに含まれる振動の基本周波数は2/3 でありその高調波成分にわたって、M<sup>LK</sup>と一致する。 図 3.7(a) に E(h) と M(h) を示す. それぞれ, 基底状態のエネルギーとその磁化を磁場の逆数の 関数として表わしている. E(h) でははっきりとした尖点(カスプ)の存在がわかり,その周波数 は2/3 である. M(h) は鋸歯型の波形をしており,明確な振動の周波数は2/3 であり、この両者と も 2/3 の周波数を持っていることがわかる. さらに、図 3.7(b) に Mの FTA である A(f) を周波 数の関数として示す.これから、 $\beta$ 軌道に起因する周波数  $f_{\beta}$ の高調波成分 $\nu f_{\beta}$  ( $\nu = 2, 3, \cdots$ )が存 在していることがわかる.この高調波成分が M(h<sup>-1</sup>)の鋸歯型の波形を作る.

ることがわかる.

これらのことから、量子論的な計算から得られた磁化はLK 公式とよく一致していることがわ かる.またこの結果は計算上に単純な誤りがないことを示唆しているとも言える.次節の同様な 計算を行って得られる MB についての結果 (v ≠ 0) も, 単純なミスは存在しないと考えられる.

### **3.3.2** $v \neq 0$

次に, MB が起こりうるような状況 (v ≠ 0) を議論する. 図 2.3 にあるようなフェルミ面の形 状が本質的に不変であるような範囲内で、パラメーターv,nを変えることにする.

 $\beta - \alpha$ 振動の存在 前節のT = 0の計算と同様に図 3.9 にT = 0, v = 0.18 における Mを示す. 図 3.9(a) からわかるように h が増加するにつれて、長周期の α振動と短周期の β振動の滑らかな入 れ替わりが起こっている. その Mの横軸  $h^{-1}$ のすべての領域にわたる Fourier 変換を行い, その 結果を図 3.9(b) に示す. その図から,半古典論(Falicov-Stachoviak 理論)で予期される軌道から の振動に加えて、その理論では原理的に予測できない軌道(β-α軌道)に対応する振動が含まれ

(ii)  $\nu f_{\beta}$  ( $\nu = 1, 2, 3$ )の FTA の h 変化に関する比較が図 3.7(c) に示されており、両者はほとん ど一致している. (2.22) 式から, 2次元系での磁化の振動部分の振幅はhに依存していないこと がわかる.この  $A^{LK}$ を計算するために,  $m_{\beta}^{b} = 1.9 \ge \gamma_{\beta} = 1/4$ を用いた. $m_{\beta}^{b}$ は (3.19) 式で定義 されておりエネルギーバンド構造から求められる. γβはフィッティングパラメーターとして決定し た.以下,周波数が  $f_x$  ( $x = \alpha, \beta, \beta - \alpha, \cdots$ ) である振動を  $\alpha, \beta, \beta - \alpha$ 振動と呼ぶことにする.

(iii)  $\beta$ 振動の FTA の温度変化に関する比較が図 3.8 に示されており、 $A_{\beta}(T)$  と $A_{\beta}^{\rm LK}(T)$  はほ とんど一致している. その図の中での ABK は様々な mBの値について表わされている. エネルギー バンド構造から求められた $m_{\beta}^{b} = 1.9$ にかなり近い値の $m_{\beta} = 1.78$ とした場合によく一致してい ていることがわかる. 図 3.9(c) に  $h^{-1}$ の関数として,様々な軌道からの振動の振幅の変化を表わ す. これから,  $\alpha$ 振動と  $\beta$ 振動の振幅の入れ替わりが見られ,この現象は MB 現象に他ならない.

 $\beta - \alpha$ 振動の存在をもっと幅広いパラメーター領域で確認するために、フィリングとBZのギャッ プの大きさを決める vの値を変えて同様の計算 (T = 0) を行った.図 3.10 に  $M(h^{-1})$  と A(f) が 示されている.そこからわかるように、 $\alpha$ 振動と $\beta$ 振動が十分な大きさで存在していれば、 $\beta$ - $\alpha$ 振 動は常にどのようなパラメーター領域においても存在すると考えられる.つまり、本研究におけ る MB に対しての量子論的な計算から、半古典論的には予期されない  $\beta$ - $\alpha$ 振動が磁化に存在する ことが確立された.

A の磁場依存 図 3.11 は,フィリング 2/3 に固定され上から順にv = 0.04, 0.12, 0.18, 0.22 とした場合の各軌道の A の磁場依存を示してある.但し,右側の列が計算結果 Mの A,左側の列が  $M^{FS}$ の $A_i^{FS}$ である.両者の比較に関しては後で述べることにする.

図 3.9(c) と図 3.11 に表わされている  $A_{\alpha}$ と  $A_{\beta}$ の磁場依存は MB の描像と定性的に一致する. MB は (1) 弱磁場下ではトンネル現象がほとんど起こらず,電子は $\alpha$ 軌道に閉じ込められその振動が顕著になり,(2) 強磁場下で,トンネル確率が高くなり $\beta$ 軌道からの $\beta$ 振動が  $\alpha$ 振動よりも大きくなる,という磁場の強さに対して連続的に (1) から (2) へと移り変わっていく現象である.

ここで、 $\beta$ - $\alpha$ 振動の磁場依存について着目する.勿論、この振動に関する磁場依存の関数形は 半古典論に存在するはずもない.数値計算によるため関数形は示せないが、その振動の磁場依存 の特徴を述べておく.まず、計算したh領域では $A_{\beta-\alpha}$ はhが増加すればするほど大きくなる.ま た、 $A_{\alpha}$ や $A_{\beta}$ と比較して、vの値が大きいほど $A_{\beta-\alpha}$ が全体的に目立ってくる.

次に, *Mと M<sup>FS</sup>*の比較を磁場依存に関して行う.  $A_j^{FS}$ を計算するためには $h_0$ が必要である.  $h_0$ は (2.34) 式を使って評価すると, v = 0.04, 0.12, 0.18, 0.22 についてはそれぞれ $h_0 \approx \frac{1}{812}, \frac{1}{90}, \frac{1}{40}, \frac{1}{26.8}$ であった. その値を用いて図 3.11 の左側の列に  $A_j^{FS}$ の磁場依存を表わしている. その図から, 半 古典論で予期される軌道でさえも一致しないことがわかる. まず, (i) $\alpha$ と $\beta$ 振動の振幅の絶対的な 大きさとそれらが入れ替わる  $h_0$ が異なっている. (ii)  $\beta + \alpha$ と  $2\beta - \alpha$ 振動が *M*ではほとんど見られ ない. 一方で, *M<sup>FS</sup>*にはかなりの大きさで存在していることがわかる. (iii) *M*の  $2\beta$ 振動は, *M<sup>FS</sup>* のと比べてかなり顕著である. これらの結果から, *M*の磁場依存は $\alpha$ と $\beta$ 振動の定性的な MB 現象 を表現する振る舞いを除いて, *M<sup>FS</sup>*とはかなり異なっていると考えられる.

有限温度 フィリング 2/3 で v = 0.22, 温度が T = 0, 0.005, 0.01, 0.015 であるときの  $M(h^{-1})$  を図 3.12 に示す. Tが上昇するにつれ振動の振幅が減少していることがわかる.

もっと詳細に M(T) と  $M^{FS}(T)$  の比較を温度について行っている.  $A_j(T)$  と  $A_j^{FS}(T)$  を T = 0

での  $A_j(0) \ge A_j^{FS}(0)$  で規格化し、図 3.13 に示す.様々な  $m_j$ の値を選んで、図の中に  $A_j^{FS}$ を実線 により表わしている. vが最小値の場合(左の列)にはもしも  $m_{\alpha} \approx 0.85 \ge m_{\beta} \approx 1.8$ の値を用い て  $A_{\alpha}^{FS} \ge A_{\beta}^{FS}$ を描けば、 $A_{\alpha} \ge A_{\beta}$ は  $A_{\alpha}^{FS} \ge A_{\beta}^{FS}$ に非常によく一致することがわかる.バンド構造 から決定される  $m_{\alpha}^{b}=0.8$ ,  $m_{\beta}^{b}=1.9$  なので、 $M(T) \ge M^{FS}(T)$ は小さな vの値においてはよく合っ ている.しかしながら、vが大きくなると(真中と右の列) どんな  $m_j$ の値を選ぼうとも、 $A_j(T)$ は  $A_j^{FS}(T) \ge td$ 一致しなくなる.故に、 $M(T) \ge M^{FS}(T)$ の Tに関する関数系が異なっているこ とがわかる.最後に  $\beta - \alpha$ 振動の FTA ( $A_{\beta-\alpha}$ )に着目すると、本章の結果では、 $\beta$ や  $\alpha$ 振動より も温度に関して振動が非常に素早く減衰していくことがわかる.

### 3.4 考察

### 3.4.1 量子干涉振動

前節の結果から MB が起きる状況下に,磁化に  $f_{\beta-\alpha} = f_{\beta} - f_{\alpha}$ の周波数の振動である  $\beta-\alpha$ 振動が存在することを示した.この  $\beta-\alpha$ 振動は勿論,半古典論とトンネル効果を結合させた Falicov-Stachoviak 理論においては予期されない.本章の数値計算による考察では,この振動の起源を説明することは非常に困難であり未だ詳細な物理的理解は得られていない.しかしながら, $\beta-\alpha$ 振動の存在は, $\alpha$ と $\beta$ 振動による量子干渉(quantum interference)の結果であると予想する.さらに言えば,本章の2次元系に対する計算も、3次元系に拡張したとしても量子干渉の結果からの同様な振動が磁化に存在すると考える.

もしも、仮想的にトンネル過程を無視したとする.  $\alpha$ と $\beta$ 軌道はお互いに独立に、異なる Landau 準位に量子化され、準位間のエネルギー差はお互いに異なっている. そのとき、正味のトンネル 確率は両軌道に関する仮想的な状態密度に依存するべきである. 例えば、もしも両方の準位が同 じであれば、その確率は最大になるであろう. hに関して両準位は拡がっていくため、勿論必ずし も準位は一致しない. 結局、異なる2つの軌道はお互いが影響を及ぼし合いながら Landau 量子 化され、その結果、状態密度に $\beta-\alpha$ 振動を生み出すようなピークを与えると考えられる. 一方で、 Falicov-Stachoviak 理論では半古典的に許される閉軌道を選んだ場合のみトンネル過程を考慮して いる. 一旦、あるトンネル確率で許される軌道を選ぶと、その後の各軌道に関する Landau 量子 化は独立に行われている. この方法ではトンネル過程の考慮ですら、正しく行われているとは言 えない. つまり、この量子干渉は Falicov-Stachoviak 理論の不完全さを表わしている.

### 3.4.2 エネルギーバンド中の dHvA 振動

図 3.6 からの磁場中のエネルギーバンド図から、 αとβ振動の存在とさらには MB 現象 (h に 関する各々の振動の振幅の入れ替わり)をも理解することができる. β-α振動についてもバンド 図から理解できる可能性を考え考察したが、バンド図からその振動の起源を見い出すことは無理 であった.しかしながら、今後見落としに気付き、バンド図からβ-α振動を説明できる可能性が ないとは言い切れない. その参考のためにも詳細にバンド図の解説をする.

まず、v = 0の場合を考える. 当然 MB が起こりえる状況下にはなっていない.  $M(h^{-1})$ の基 本周波数  $f_{\beta} = 2/3$  は図 3.7(a) から  $E(h^{-1})$  のはっきりとしたカスプから引き起こされていること がわかる. それらのカスプは $1/h = \cdots$ , 12/2, 15/2, 18/2, 21/2,  $\cdots$ で起きている. 基本周波数 fa は2/3 なので、それらのカスプは h が次の関係式

$$h = \frac{J_{\beta}}{m}, \quad (m = 1, 2, 3, \cdots).$$
 (3.20)

を満足するときに起きる.図 3.6(a)の v=0のバンド図にはフィリング 2/3 におけるフェルミエ ネルギーを破線で表示している.この図から、フェルミエネルギーの飛びが h=2/3m (例えば、 h=2/3,1/3,2/9,1/6.) で引き起こされていることがわかる。その結果、カスプはフェルミエネル ギーの飛びに起因していることがわかる、それら、フェルミエネルギーの飛びは次のように理解 される.離散的な h=2q/p で,エネルギーバンドは pg個のサブバンドに分割される.pとgはお互 いに素である.もしも $h = f_B$ であれば、すべてのサブバンドは完全に電子が詰まっている. さら にhを増加させていくと $h = f_{\beta}/2$ であるとき,再びすべてのサブバンドが満たされることにな る. つまり、 $\beta$ 軌道に対応する $\beta$ 振動は $h=f_{\beta}/m$ でのフェルミエネルギーの飛びによって引き起こ されている.

同様に、高調波成分に対しても、 $h=nf_{\beta}/m$ 、 $(n=2, 3, \cdots, m=1, 2, 3, \cdots, 但し, h < 1)$ でのフェルミエネルギーの飛びが起こっている。例えば、第2高調波に対しては、h=2/3,4/9,… で飛びが起きていることが図からわかる、これらのことから、磁場中のエネルギーバンド図から dHvA 振動が

$$h = \frac{n f_{\beta}}{m}, \quad (n = 1, 2, 3, \cdots, m = 1, 2, 3, \cdots).$$
 (3.21)

でのフェルミエネルギーの飛びによって引き起こされていることがわかる。バンド図全体を眺めて みると、バンドの下側から成長してくる周期的なエネルギーギャップの存在がその飛びをもたらし ていると考えることもできる. そのβ振動を生み出すギャップをβギャップと名付けることにする. 強磁場においては kx方向の分散に伴い、各バンド幅が拡がってくるといういわゆる Harper 拡 がり<sup>28)</sup>が見られる. 例えば、図 3.6(a) から、h = 2/3 であれば、3 個の拡がりを持ったサブバン

ドになっていることがわかる.通常,自由電子系においては,磁場による Landau 量子化は連続 的な準位を離散的な Landau 準位に変える.しかしながら,強束縛モデルでは自由電子系とは異 なり,格子からの周期ポテンシャルの寄与がこのような現象をもたらす.また弱磁場下では図か らわかるようにサブバンドの拡がりは小さくなっていき、弱磁場の極限は磁場中の自由電子系の 問題と一致すると予測される.

$$h = \frac{nf_{\alpha}}{m}, \frac{nf_{\beta}}{m},$$

で起きる.

図 3.6(b) のバンド図を見ると、h > 2/9から、フェルミエネルギーが常に $\alpha$ ギャップの下に位 置するようになっている.バンド図から MB 現象を.弱磁場下でαとβギャップの両方をまたいで いたフェルミエネルギーが、強磁場下でαギャップをまたがなくなることとして理解できる.

### 3.4.3 実験との比較

3.4.1項での考察から、マグネシウムのdHvA 振動に半古典論では予期されない周波数の振動 が Eddy と Stark の観測<sup>12</sup>)に存在していることは、実験や解析ミスではなく本質的な結果であっ たと考える.実際には、マグネシウムは3次元的な物質であり、またそのフェルミ面は非常に複 雑であるけれども、その振動は一般的な量子干渉の結果であると考える.

本研究からdHvA 振動に、αとβ振動間の量子干渉の結果として生まれる量子干渉振動(β-α振動 )が存在することが確立された.上述したように、最近, Meyerらにより,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> において、 $f_{\beta} - f_{\alpha}$ 振動が磁化に観測されている<sup>13)</sup>. 直接、計算を比較できる有機物であり、この 種の量子干渉振動が一般に存在することは確実であると考える.しかしながら、依然として振動 のピークは非常に小さいため今後の詳細な報告が期待される.

次に, MB が起こりえる状況下, v ≠ 0 の場合を考察する. その場合の磁場中のエネルギーバ ンドは図 3.6(b) と (c) に示してある. 両方の図にはフィリング 2/3 におけるフェルミエネルギーが 破線で示されている.図3.6(b)ではバンドの下側から成長してくるエネルギーギャップ (Bギャッ プ) と $\pm 0.7$ から成長してくるエネルギーギャップ ( $\alpha$ ギャップ) の2種類存在している.  $\alpha$ と $\beta$ ギャッ プの命名はそれらのギャップが、それぞれ $\alpha$ と $\beta$ 振動を生み出しているからである。v = 0での考 察から、 $\beta$ ギャップに関してはすぐ理解できる。<br/>
周期的なフェルミエネルギーの飛びはそれらの $\alpha$ と $\beta$ ギャップによって引き起こされている.2種類のエネルギーの飛びの周期1/[ $\Delta$ (1/h)] はおよそ 1/12(図 3.6(c) からわかる)と 2/3(図 3.6(b) からわかる)である. それらはそれぞれ磁化にし たときの  $M_{\alpha}(h)$  の  $f_{\alpha}$ と  $M_{\beta}(h)$  の  $f_{\beta}$  にほとんど一致するので、  $\alpha$ と $\beta$ ギャップが $\alpha$ と $\beta$ 振動を作り 出している. また、それぞれのギャップからのフェルミエネルギーの飛びは

> $(n = 1, 2, 3, \cdots, m = 1, 2, 3, \cdots),$ (3.22)

振動が状態密度に関係しているという観点から、この量子干渉は、2 次元有機伝導体の SdH 振動に観測される $\beta - \alpha$ 振動<sup>17,22,24-26)</sup>の起源でもある.しかしながら、観測される振動の振幅は Meyer らが dHvA 振動に観測した振幅と比較して相当大きい<sup>13)</sup>(図 3.5).次節で考察するが、磁 気抵抗で観測されている $\beta - \alpha$ 振動には SQI に起因した振動が含まれ、このような振幅の違いが起 きたのではないかと予想する.

温度に関する振る舞いについて考察しよう. LK 公式や Falicov-Stachoviak 理論を利用するこ とで、観測結果からサイクロトロン有効質量を決定する、いわゆるマスプロット(mass plot)と 呼ばれる解析方法がある.計算結果から、ギャップパラメーター vが十分小さいときだけ、バンド から決められる有効質量を用いて、 $A_{\alpha}(T)$ と $A_{\beta}(T)$ とを $A_{\alpha}^{FS}(T)$ と $A_{\beta}^{FS}(T)$ に一致させることが できた. つまり vが小さいときは通常の実験で行われているマスプロットに問題はないと考えられ る.しかし、vが大きくなった場合、どんな有効質量の値を選ぼうとも両者の関数形ですら合わなく なった.それゆえ vが大きいとき、温度に関する振幅の減少の度合は、たとえ Falicov-Stachoviak 理論で予期される軌道であっても、単純にマスプロットから有効質量を決定することが不可能に なると示唆する.しかしながら、多くの MB 下での SdH、dHvA の実験結果はマスプロットかな り正確に一致している.計算では vが大きいときに、マスプロットと外れると予測されるとはい え、さほど大きくずれるわけではない.計算結果からは、せいぜい1、2割程度である.また、実 際の実験でも直接、温度因子だけを比較できるわけではなく、振動だけを取り出す解析技術を利 用しているし、不純物や電子間の散乱や格子欠陥の影響も考えられ、問題を複雑にしている.こ れらのことが、今日までマスプロットの問題点に気付かなかった理由であると思われる.

勿論,予期されない量子干渉振動の温度に関する振る舞いは、比較する理論がないので、本研 究の結果が非常に有益である.その結果では、 $\beta-\alpha$ 振動は温度に関する減少の度合は $\beta$ 振動のそれ よりも大きい.これは常圧下での $\kappa$ - (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(SCN)<sub>2</sub>に関する Caulfield らの実験による SdH 振動における結果とは異なっている<sup>22)</sup>.彼らの結果では、 $\beta-\alpha$ 振動のそれは $\beta$ 振動のそれよ りも小さい.この違いも磁気抵抗で観測されている $\beta-\alpha$ 振動には SQI に起因した振動が含まれて いる結果であると予想する.

また、Caulfield らは $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(SCN)<sub>2</sub>に対する、 $\alpha \geq \beta$ 軌道の有効質量  $m_{\alpha}$ ,  $m_{\beta}$ を通 常のマスプロットから評価している<sup>22,23)</sup>. それによると圧力が増加するに従って、 $m_{\alpha}$  ( $m_{\beta}$ ) が 中間的な圧力領域まで劇的に 3.5 (2) 倍ほど軽くなることがわかる (図 3.14). 圧力の効果は格 子定数を変化させ、今の系においてのvの値を小さくする効果になる. 計算結果の図 3.11 から、vが大きくなるにつれて、マスプロットからは外れるにしても  $m_{\alpha} \geq m_{\beta}$ のどちらもあたかも有効質 量が重いかのように振る舞うべきである. 言い替えると計算結果はvが小さくなるにつれ有効質量 が軽くなることを示唆しており、定性的には彼らの結果<sup>22,23</sup>と一致する.

### 3.4.4 将来への課題

β-α振動の起源は何度も考察したように,現在も未解決のままである.しかしながら,計算結 果は確かであり結果を裏付ける観測が,約10年以前にはマグネシウムの磁化に同様な量子干渉振 動として報告されている<sup>12)</sup>.マグネシウムのフェルミ面は本考察のような単純な形ではなく,六方 晶系 (hexagonal)のフェルミ面をしており複雑である.しかしながら,2次元系の六方晶系のフェ ルミ面に対して同等な計算を行えば,同様な量子干渉振動の存在を確認できるはずである.MB ギャップがかなり多くなるため,本研究で行ったFalicov-Stachoviak 理論との比較よりも大幅にず れてくることが予想される.その際,異なる多くの量子化軌道からの量子干渉が存在するはずで あり,それについての理論的考察も非常に興味深い.

最近,本研究の計算に対応している 2 次元有機物である $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(SCN)<sub>2</sub>の磁化に  $\beta - \alpha$ 振動が,小さいながらも観測されている<sup>13</sup>).この結果からも確実に量子干渉振動は存在すると 考えられる.一方で,磁気抵抗にはかなり顕著な $\beta - \alpha$ 周波数のピークが見つかっており<sup>22,17,24-26</sup>), 輸送係数における $\beta - \alpha$ 振動は,SQI振動と本研究によって示された量子干渉振動が混在して観測 されていると予測する.2.3節において SQI振動を紹介したときに、フェルミ面上において矢印で 示された電子の進路が、同じ向きである一対の開いた軌道を例として取り上げた(図 2.7). $\beta - \alpha$ 軌道を再度見直すと、 $\beta - \alpha$ 軌道も対称性はかなり異なっているが、矢印の向きが同一な一対の軌道 からできていることがわかる.つまり、 $\beta - \alpha$ 軌道を SQI振動として捉えることが可能であること がわかる.このことから、両者の振動が磁気抵抗に混在しない根拠はないと思われる.また、SQI 振動と量子干渉振動の位相が同じであれば、単に振幅を重ね合わせるだけでよいが、両者の振動 の位相が丁度半波長だけずれていれば、お互いに振動を相殺し合うことになる、実際には、両者 の振動の位相はどのように異なっているかよくわかっていない.そもそも、量子干渉振動の存在 自体、本論文で初めて理論的に明らかにしたので、SQI振動との詳細な吟味は今後の課題であり、 非常に興味深い問題であると考えている.

磁化に比べて磁気抵抗の $\beta-\alpha$ 振動の振幅はかなり大きいという観測結果になっている.その理 由を次のように考える.2.3節に記したように、SQI振動は非常に温度に関して振動の減衰が小さ い.一方で、量子干渉振動の振幅の減衰は温度に関して、非常に敏感に減衰していく.また、現 実の系の3次元性も起因していると思われる.本研究の計算は純粋な2次元系に関するものであ るが、実際の2次元有機物は弱いとはいえ若干の3次元性が存在する.もし磁場方向の波数 ( $k_2$ ) に関して、異なる $k_2$ の値で極値的な $\alpha$ と $\beta$ 軌道になっていれば、両軌道間の量子干渉が状態密度

に影響しにくくなると考えられる.逆に,SQI振動は3次元性にはまったく関係なく,異なる kz の値で運動していても振動には影響を及ぼさないと考えられる. さらに, 熱力学量と輸送係数と では、電子相関からの影響が異なるかもしれない.これらのことが原因で、磁化と磁気抵抗にお ける観測される振幅の違いの大きな理由ではないかと考えている。

多くの実験家たちには次の事柄を提案する.(i) マグネシウムや亜鉛やさらにはもっと単純な金 属についての dHvA 振動について,近年の発達した実験技術を用いて量子極限(強磁場,極低温 下)において注意深く再実験し量子干渉振動の有無を調べ、存在が確認されれば磁場や温度変化に ついての詳細な報告を期待する.(ii)低次元有機伝導体に関しては, κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(SCN)<sub>2</sub> だけでなく似たようなフェルミ面をもつ有機物 [例えば, α-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>KHg(SCN)<sub>4</sub>] に対して も,磁化にβ-α振動の存在を見い出し,磁気抵抗での振動との比較した報告を期待する.(iii)計 算結果は Falicov-Stachoviak 理論との食い違いが見られることから、今後の実験により量子干渉 振動を観測した場合,既存の Falicov-Stachoviak 理論を使用してのマスプロットによる解析をす る前に, 生の観測結果による報告を期待する.

もっと様々な物質,幅広い温度,磁場領域での実験を非常に注意深く行うべきである。特に、  $\alpha$ と $\beta$ 軌道が $k_z$ 方向に関して同じ値で極値をとるときに、量子干渉効果が明確に $\beta-\alpha$ 振動を生み出 すと予想する. そのような状況下を作り出すような物質や結晶方向を工夫するべきである.

数値計算では、この量子干渉振動の物理的起源を理解することが困難である. そのためにも理 論的考察を解析的に行う必要がある.その結果,それらの量子干渉振動が,どのような物質であ るいはどのような条件下において観測しやすいかが予言できるようになるはずである.

### 3.5 結論

MB が起こりえる状況下において、典型的な熱力学量である磁化の磁気振動を数値計算により 研究した.量子論的な考察から得られた Mは, Pippard のネットワークモデルに基づき,半古典 論にトンネル過程を組み合わせた Falicov-Stachoviak 理論からの  $M^{FS}$ とは一致しなかった.

最も大きな不一致でありかつ,本章の最大の結論は熱力学量に半古典論では予期されない周 波数の振動(ここでは、β-α振動)が存在することを確かめたことである. それは量子干渉によ る結果であり、MB現象が起きる dHvA, SdH 振動においては一般的な現象であると結論付ける. Falicov-Stachoviak 理論には、量子干渉が考慮されていない、このことから、マグネシウム<sup>12)</sup>や κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(SCN)<sub>2</sub><sup>13)</sup>のdHvAの量子干渉振動の観測は当然の結果であると考えられる.

また、本章の計算では、 $\beta - \alpha$ 振動の FTA が $\alpha や \beta$ 振動の FTA よりも温度に関する減少の度合 が大きいという結果になった.この性質がdHvA 実験において量子干渉振動の存在を確認しずら くさせている大きな原因であると考えられる.

# 4 磁場破壊による逐次一次相転移現象 4.1 序論

前章で MB を実験的に検証できる物質として取り上げた  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>とよく 似た有機物に α-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MHg(SCN)<sub>4</sub>(M=K, Rb, Tl) がある.この物質の結晶構造を図 4.1 に示す. 結晶軸方向 a, b, c に対する格子定数は a ~ 10Å, b ~ 20Å, c ~ 10Å である. 前章で の κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>のバンド計算<sup>21)</sup>の結果と同様なバンド計算<sup>29)</sup>から、この物質の運 動量空間における kb方向の波数に関するエネルギーの分散はほとんどない.よって α-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MHg(SCN)<sub>4</sub>(M=K, Rb, Tl) もエネルギーバンド構造の観点からは、その運動量空間おける 性質は2次元的な物質であると考えられている。伝導面(a-c面)に関するエネルギーバンド構造 は図4.2に示す通りである、その図からわかるようにフェルミ面の形状は、ホールポケットとほと んど平行な開いたフェルミ面が共存していることがわかる.この形は κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> の伝導面でのフェルミ面(図3.2)と似ているが、開いたフェルミ面の平行性の度合が異なってい る. α-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MHg(SCN)<sub>4</sub>では,かなり湾曲した開いたフェルミ面になっている.

現在までの実験から作成された、この物質の温度-磁場相図について述べる、佐々木らはゼロ 磁場下における電気抵抗の測定で10K(TA,)に異常なピークが存在し、さらに伝導面に垂直な磁場 を印加することで、 $T_{A_1}$ が徐々に小さくなっていくことを観測した<sup>30)</sup> (図 4.3, 4.4).又,彼らは T = 0.75 Kにおける磁場の強さに関する磁気抵抗の測定から約7.5T $(H_B)$ から約24T $(H_A)$ まで にわたり,非常に広い領域にわたるヒステリシスを観測している<sup>30,31)</sup>(図 4.5).同様のヒステリ シス領域は磁化にも観測されている<sup>30)</sup>(図 4.5). H<sub>A</sub>から,抵抗がキンク状の異常をしているこ とがわかり、このキンク磁場 ( $H_A$ ) は長田らにより先に観測された<sup>32)</sup>.  $H_A$ は温度を上げていくと 徐々に弱磁場の方に移動していき,最終的には約9Kで見えなくなる<sup>30)</sup>(図4.6).また H<sub>C</sub>は抵 抗の最大値であり、ほぼ H<sub>B</sub>とおなじ値になっている.これらの H<sub>A</sub>, H<sub>B</sub>, H<sub>C</sub>, T<sub>A</sub>,を使って温度-磁場相図を構築したものが図4.7である<sup>30)</sup>.その相図から,T<sub>A1</sub>とH<sub>A</sub>が連続的で両者で同じ境界 を作っているようにみえる.

5T以下での帯磁率の測定は<sup>34)</sup>,約10Kで急激な減少を示し(図4.8),10K以下でおそらくは 正常相からスピン密度波 (SDW) 相に転移を起こしたものと理解される.この温度 (T<sub>SDW</sub>) は T<sub>A1</sub> と同じ値であり、磁場を与えていくと連続的に変化するTA,は正常相とSDW相の境界であると考 えられる. さらに, HAも TA, との連続性から, その境界である可能性が高い. そのため, 現在の

今後,量子干渉振動に関しては,理論的にも実験的側面からもさらなる考察が必要であろう.

ところ, $H_A$ と $T_{A_1}$ は正常相とSDW相の境界であると考えられている.また,ESR<sup>35)</sup>と $\mu$ SR<sup>36)</sup>か らもそのTspwにおいてSDW 転移が示唆されている. 最近, Henning らによりTspwで比熱の飛 び33)が観測され、その転移が二次相転移であることが確かめられている.実際、フェルミ面(図 4.2)を見ると、1次元的な開いたフェルミ面はほとんど平行であり、直観的にはゼロ磁場、低温 下で完全ネスティングによる SDW 転移が引き起こされているように思える<sup>10)</sup>. Peierls 転移<sup>37)</sup>と いう概念を根拠としてこの SDW 転移を予測しているのである.

まず、単純に1次元的な単一バンドを考えた場合、電子はある波数まで詰められている [それを フェルミ波数  $(k_{\rm F})$  と呼ぶ].電子間斥力或いは格子歪により、 $k_{\rm F}$ と $-k_{\rm F}$ の電子が結び付き、フェ ルミ波数にエネルギーギャップを開けて安定化される1.2次元系特有の転移がPeierls 転移である. 転移にともなって、実空間上では、2kFの周期の電荷密度波(CDW)か、若しくはSDWが存在 することになる.系の状態により Peierls 転移とは SDW 転移若しくは CDW 転移のことを意味す る. このような Peierls 転移を引き起こすかどうかはそのフェルミ面の1次元性の良さに依存して おり、それを調べる手段として、ネスティング (nesting) という概念を用いる. 運動量空間にお いて、ある対のフェルミ面に着目した場合、ある長さだけフェルミ面をずらせば、両者がどの程 度一致しているかがわかるであろう.その際,両者が完全に一致していれば,完全ネスティング であり、不完全であれば不完全ネスティングと呼ばれる.若干の不完全ネスティングであっても Peierls 転移を引き起こすこともある.実際にどの程度の不完全ネスティングで Peierls 転移になっ ているかどうかは微妙な問題である.現実には多くの場合, Peierls 転移が引き起こされていると きを、完全ネスティングになっていると言い、そうではないときを不完全ネスティングと言う、こ のことから、図のようなほとんど平行な1次元化されている一対のフェルミ面は、ほとんど完全 ネスティングになっており、SDW 転移が引き起こされると予測される.

宇治らは SdH 振動の FTA<sup>38)</sup>から,  $T < T_{A_1}$ ,  $H < H_B$ の領域で非常に小さな電子またはホー ルのポケット  $(\epsilon, \delta)$  の存在を予期させる低周波数の振動の存在を報告している (図 4.9(d)). その  $\epsilon, \delta$ の周波数は運動量空間の面積に換算すると、BZの面積 ( $S_{BZ}$ ) に対して数%の大きさである. この物質の2次元性からは、そのような小さな閉軌道が正常相におけるフェルミ面から観測され るとは考えにくい. さらに, 強磁場になるに従って η, κ, φ, α2という周波数の振動が含まれてい ることがわかる(図4.9(c)). 宇治らは、それらの周波数をもつ振動は1次元的なほとんど平行な 開いたフェルミ面の SDW ネスティングによるフェルミ面の再構成から生み出されると主張してい る (図 4.10). すなわち, SDW ネスティングベクトルの選び方によっては, 図 4.10(a) の1次元的 なフェルミ面がネスティングにより消滅し、残された $\alpha_1$ 軌道が重なり合うことで、 $\epsilon$ 、 $\delta$ などの小 閉軌道並びに、 $\eta$ ,  $\kappa$ ,  $\phi$ ,  $\alpha_2$ 軌道などの MB を通して観測可能な軌道が出現することになるのであ

次に $H_B \leq H \leq H_A$ の領域に関する実験結果に着目する. 図 4.5 からわかるように、磁気抵抗

る. 確かに,図4.10(b)に定義されている各軌道の面積とSdH実験からの各周波数の一致性はこ の考え方の正しさを示している.また、Kartsovnikら<sup>39)</sup>は磁気抵抗の角度依存の測定から、字治 らとSDW ネスティングベクトルが異なるが、同様の主張をしている、これらの SdH 実験と上述 した多くの実験結果から、 $T < T_{A_1}$ 、 $H < H_B$ の領域では1次元的なほとんど平行な開いたフェ ルミ面がネスティングして、SDW 状態になっていることはかなり確かであると考えられている。 と熱力学量の磁化の両方に広いヒステリシス領域が存在することがわかる. 宇治らによる. 極低温 (T = 0.05 K)におけるその H領域における SdH 振動の FTA<sup>38)</sup>から(図 4.9),様々な軌道 ( $\alpha_1 \alpha_3$ ,  $2\alpha_2, \phi$ ) に加えて、 $\beta$ 軌道に対応する振動が存在していることがわかる. その H領域で SDW ネス ティングが起きているとすれば、β軌道は電子が SDW ギャップを MB しないことには存在し得な い、しかしながら、運動量空間上で相当な距離をトンネルする必要があるので、原理的にはあり えても、その H程度で起こるとは考えられない.このことから、観測が行われた環境下では、お そらくこの H領域で正常相と SDW 相が共存していたと考えられる. この考え方はすでに Athas ら40)の磁気抵抗の実験により指摘されている.磁場により一次転移が起こり両相が共存している と考えることで、β軌道に対応する振動の存在とヒステリシスの観測はうまく説明できる. さらに、 その考え方は図 4.5 の磁気抵抗の H変化の振る舞いをも理解できる.(1)  $H_C \leq H \leq H_A$ で, Hが大きくなるにつれて、抵抗は減少していく、これは SDW 相より低抵抗状態になる正常相が発 生したからである.(2) ヒステリシスのループで、Hを増加させていく方向は高抵抗状態である のに対し、Hを減少させていく方向は低抵抗状態であることがわかる.これは、Hを増加させて いく方向の方がHを減少させていく方向よりSDW 成分が多くなるからである.

最後にH>HAの領域に関する実験結果を吟味する.キンク磁場HAではヒステリシスが無い ことや、磁気抵抗や磁化が不連続になっていないことから(図4.6)、おそらくは二次転移の境界 であると考えられる.それは図 4.7 からわかるように,SDW 状態から正常状態への二次相転移の 境界  $T_{SDW}$ とキンク磁場  $H_A$ とのつながりから確からしく思える.また、 $H = 0, T > T_{SDW}$ での抵 抗の振る舞いなどが非常に H<sub>A</sub>と似ているため、やはり、H<sub>A</sub>は SDW 状態から正常状態への二次 相転移の境界であると予測されている、しかしながら、この領域は現在までさほど実験が行われ ていないため、未だに、議論が続いている.

上述した実験結果から、この系の基底状態は1次元的なほとんど平行な開いたフェルミ面がネ スティングして H=0 で SDW 状態であり、伝導面に垂直な磁場を印加した場合、HB以上で正常 状態へ一次転移を起こしていると考えられる. つまり有限磁場が SDW を抑制し正常状態への転 移を引き起こしている. この現象は (TMTSF)<sub>2</sub>X, (X=PF<sub>6</sub>, ClO<sub>4</sub>, ReO<sub>4</sub>) でのいわゆる磁場誘起

スピン密度波 (FISDW) 現象<sup>10)</sup>とは全く異なるものであることがわかる. なぜなら FISDW 現象 では,Hが大きくなればなるほどネスティングの完全性が増しFISDW状態はより安定化される からである。

両者の違いはフェルミ面の形状の違いにあると思われる. α-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MHg(SCN) にお いては、2次元的な閉じたフェルミ面 (2D-FS) とほとんど平行な1次元的な開いたフェルミ面 (1D-FS) が共存している(図 4.2). (TMTSF)<sub>2</sub>Xのエネルギーバンド構造は図 5.2 に示されてい る. その図からフェルミ面には 1D-FS しか存在しない. 2D-FS の存在がこの系の SDW 状態から 正常状態への転移を解く鍵であると考える.今後,2D-FSの小閉軌道を a軌道,前章での話題と 同様に 1D-FS から MB により作られる大きな閉軌道を  $\beta$ 軌道と呼ぶことにする. この  $\alpha$ ,  $\beta$ 軌道 の定義に関しては本章の計算で用いるモデルからのフェルミ面の図 4.11 が分かりやすい.

本章の目的は、強磁場下における SDW 状態から正常状態への一次転移を理論的に解明するこ とであり、その考察からこの系の本質的な温度-磁場相図を作成することである.

Hによる一次転移の原因を次の様に考えている.Hを増加させていくと、電子は実空間上にお いてより小さな軌道を運動しようとする.運動量空間ではその反対で、より大きい軌道を運動し ようとする.弱磁場下では電子は小さな α軌道に閉じ込められているが、1D-FS がほとんど消失 している SDW 状態で強磁場になっていくと、小さな α軌道から電子は大きなβ軌道を運動しよう として,磁場は SDW を本質的に抑制しようと働く.実際,自由電子系において,軌道運動から の反磁性エネルギー損失は $\frac{1}{2}\chi_d H^2$ に比例する.  $\chi_d \propto \frac{1}{m}$ であり、mはサイクロトロン有効質量で ある.ここで、 $\alpha$ 軌道の有効質量  $m_{\alpha} = 1.4m_0 \ge \beta$ 軌道の有効質量  $m_{\beta} = 3.8m_0$  ( $m_0$ は自由電子質 量) 38)からβ軌道の方が反磁性エネルギーの損失がα軌道より小さいことがわかる.よって、反磁 性エネルギーの観点から、強磁場下で SDW 状態から正常状態への転移を理解できる.

反磁性帯磁率に関してはいわゆる Landau-Peierls 公式41)と呼ばれるものがある.しかしなが ら、本研究の目的にはそれは不十分なものである。その公式は弱磁場の場合に限られるものであ り、さらにその公式では Landau 量子化による量子振動(SdH, dHvA)や MB を表現できない. この一次転移は MB と量子振動が密接に関わっていることは明白である.その理由は,(1)β軌 道は BZ でのギャップを MB することで生み出され、(2) H = 10T のとき、この物質の  $\alpha$ 軌道 に対してのLK公式で予想されるエネルギーの振動の振幅は,SDW ギャップによるエネルギー利 得  $(T_{\text{SDW}}^2/\varepsilon_F \sim 10^{-6}t)$  と同程度になるからである.このことからも量子振動 (SdH, dHvA) や MBを完全に取り込んだ理論的考察が必要であることがわかる.このSDW ギャップによるエネル ギー利得を表わす  $T^2_{\text{SDW}}/\varepsilon_F$ は、1次元化されたバンドから評価されるおおよその目安である.そ れは全サイト数で規格化されており, ε<sub>F</sub>はフェルミエネルギーである.また, t は重なり積分であ

り、エネルギーの次元をもちバンド幅と同程度の値になる。

本章では、この系の強磁場下における SDW 状態から正常状態への一次転移を理論的に解明 するために、モデル Hamiltonian の対角化による量子論的な取り扱いにより、量子振動や MBの 効果を取り込んで、この系のエネルギーを調べる.以下、定式化で示すモデル Hamiltonian には、  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MHg(SCN)<sub>4</sub>のフェルミ面の特徴は完全に含まれている。この幅広い Hに関する 数値計算により,重要な実験事実や,上述した物理的な予想を確かめることができ,強磁場下に おけるこの系の相転移の本質を理解できると考えている。

### 4.2 定式化

この系の基底状態のエネルギーバンド構造は、正方格子上の2次元強束縛モデルを使って表現 できる. 強束縛モデルについては3章で述べている. 問題の単純化のために、以下のような最隣接 間重なり積分しか考慮せず、さらに格子ポテンシャルシを導入しこの系のエネルギーバンド構造を 再現する.全体のエネルギーへの寄与はフェルミエネルギーの近傍が主に関わっているため、バ ンドの下側はほとんど問題にならない.このモデルがフェルミエネルギー近傍、つまりフェルミ 面の形状が再現出来ていることがわかるであろう.付け加えて、Zeeman 項も無視している.この ことについては考察で詳しく述べることにする.

になる.

 $\hat{\mathcal{K}}(0) =$ 

 $\hat{\mathcal{V}} =$ 

まず, xとy方向の格子間距離はそれぞれaとbとする.しかしながら, y方向に, 実空間上で  $g = \pi/b' = 2\pi/b$ の周期と大きさ Vを持つ格子ポテンシャル $\hat{V}$ を導入するため、単位胞は $a \times b$ と なる. この格子ポテンシャルにより, BZ においてギャップが作られる. Hamiltonian は次のよう

$$-\frac{1}{2} \sum_{\langle \boldsymbol{r}_{i}, \boldsymbol{r}_{i'} \rangle} t_{\boldsymbol{r}_{i}, \boldsymbol{r}_{i'}} \hat{C}^{\dagger}(\boldsymbol{r}_{i}) \hat{C}(\boldsymbol{r}_{i'}), \qquad (4.1)$$
$$2V \sum \cos(gy) \hat{C}^{\dagger}_{\sigma}(\boldsymbol{r}_{i}) \hat{C}_{\sigma}(\boldsymbol{r}_{i}), \qquad (4.2)$$

上式での $\hat{C}_{\sigma}^{\dagger}(\boldsymbol{r}_{i})$ は Wannier 関数が基底となっている生成演算子であり、 $\boldsymbol{r}_{i}$ サイトにスピンが  $\uparrow,\downarrow$ の電子を生成する. $r_i$ は  $(x_i, y_i, i = 1...N)$  の離散的な2次元座標であり,  $x_i, y_i$ はそれぞれx, y方向の格子点位置を表わす.  $\sum_{(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_{i'})}$ は最隣接間  $x_i - x_{i-1} = a, y_i - y_{i-1} = b'$ でのみ行う.  $\hat{\mathcal{K}}(0)$ が強束縛モデルにより,系のバンド構造を表現する項である.tとVはエネルギーの次元を持って いる.実際の系に対応させるためにフィリングは1/4にした場合を考える.また,佐々木らはMB の様子から<sup>30)</sup>, α-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MHg(SCN)<sub>4</sub>での BZ におけるギャップの大きさ Vは 100K 程度 であることを示唆している.あくまで目安であるが、その値を参考にして本研究の計算における  $v(\equiv V/t)$ を決める. バンド幅 2t を 1eV 程度に考えると vは 0.2 程度であろう.

一体の部分*L* + *V*は簡単に対角化でき、あるフィリングにおけるフェルミ面を得ることがで きる. フィリングが 1/4 で V/t = 0.18 としたときのフェルミ面を図 4.11(a) に示す. α-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MHg(SCN)<sub>4</sub>のフェルミ面の特徴である、2D-FSと1D-FSの共存がわかる.

このモデルに電子間相互作用の効果をオンサイトクーロン相互作用項Ĥint を使って取り入れ る.この項により電子間斥力が単純化して取りこまれている.アップスピンとダウンスピンとを それぞれ持つ電子が、同じサイトrにあるときにだけUの強さで反発することを表現したものであ る. 勿論, このように簡略化して組み入れても相変わらず複雑である. この項を導入することで 等方的な2次元 Hubbard モデルになる.

$$\hat{\mathcal{H}}_{int} = \frac{U}{2} \sum_{\boldsymbol{r}_{i},\sigma} n_{\sigma}(\boldsymbol{r}_{i}) n_{-\sigma}(\boldsymbol{r}_{i}), (\sigma = \uparrow, \downarrow; -\sigma = \downarrow, \uparrow), \qquad (4.3)$$

$$_{\sigma}(\boldsymbol{r}_{i}) = \hat{C}^{\dagger}_{\sigma}(\boldsymbol{r}_{i}) \hat{C}_{\sigma}(\boldsymbol{r}_{i}).$$

結局,扱うモデル Hamiltonian は $\hat{\mathcal{H}}(0) = \hat{\mathcal{K}}(0) + \hat{\mathcal{V}} + \hat{\mathcal{H}}_{int}$ である.また,Uは相互作用の大きさ を決定するパラメーターであるが、本研究では、具体的に Uの値を決める必要はない.なぜなら、 以下の平均場近似の定式化の中で導入された平均場△の大きさを外場として扱っているため,あ る△の値を決めてしまえば、Uの値も決まってしまうからである.

伝導面に垂直な磁場 Hが印加されている場合,ベクトルポテンシャルA=(Hy, 0, 0) である. この Hamiltonian に, 2 次元面に垂直な磁場 h を導入するため, 前章と同様に Peierls substitution と呼ばれる方法を使用する.この方法も前章で紹介している.その結果,前章で定式化したのと 同様に磁場中の Hamiltonian を運動量空間であらわすと、

$$\hat{\mathcal{K}}(h) = -\frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \{ e^{iak_x} \hat{C}^{\dagger}_{\sigma}(k_x, k_y - \delta) \hat{C}_{\sigma}(k_x, k_y) + \text{h.c.} \} - \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \cos \frac{bk_y}{2} \hat{C}^{\dagger}_{\sigma}(\boldsymbol{k}) \hat{C}_{\sigma}(\boldsymbol{k}), \quad (4.4)$$

$$\hat{\mathcal{V}} = v \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \{ \hat{C}^{\dagger}_{\sigma}(k_x, k_y - \frac{2\pi}{b}) \hat{C}_{\sigma}(k_x, k_y) + \text{h.c.} \}.$$

$$(4.5)$$

そこでの $\delta = \frac{eaH}{\hbar c} = \frac{\phi}{\phi} \cdot \frac{2\pi}{\hbar} = h \frac{2\pi}{\hbar}$ である.  $\phi = abH$ は単位胞を貫く磁束である. この章において も以後、磁場の強さ Hはh で表わす  $(h = \frac{e}{h})$ . (BEDT-TTF)<sub>2</sub>X の格子定数 a = 20Å, b = 10Å から、 $h = \frac{1}{80}$ は 50T 程度である.エネルギーの次元を持つ t は1 にした.スピン変数  $\sigma$  は和を取 るだけなので、 $\hat{\mathcal{K}}(h) + \hat{\mathcal{V}}$ の固有値問題は3章での(3.10)式と同様に、あるh = 2q/pのときp,qがお互いに素数とすれば、p×p行列の対角化を行うことになる.それによって正常状態のエネル ギーが得られる.

次に、相互作用の部分Ĥ<sub>int</sub>を平均場近似する。簡単に平均場近似の考え方を紹介しておくと、 演算子 A, Bの積を

$$AB = \{(A - < \\ = < A > E\}$$

 $A' = (A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle).$ 

て, 平均場近似を行うために書き換えると.

 $\hat{\mathcal{H}}_{SDW} =$ 

平均場 $\Delta_{\sigma}(r_i)$ は

$$\Delta_{\sigma}(\mathbf{r}_i) = U < \hat{C}^{\dagger}_{\sigma}(\mathbf{r}_i)\hat{C}_{-\sigma}(\mathbf{r}_i) >, \qquad (4.8)$$

である. Hamiltonian のエルミート性から、 $\Delta_{\sigma}(\mathbf{r}_i) = \Delta^*_{-\sigma}(\mathbf{r}_i)$ である. Fourier 成分を実数に仮 定した Fourier 変換 $\Delta_{\sigma}(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mathbf{Q}} \Delta(\mathbf{Q}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i)$ から,  $\hat{\mathcal{H}}_{SDW}$ を運動量空間で表記すると,

$$\hat{\mathcal{H}}_{SDW} = -\sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \sum_{\boldsymbol{Q}} \{ \Delta(\boldsymbol{Q}) \hat{C}^{\dagger}_{\sigma}(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{Q}) \hat{C}_{-\sigma}(\boldsymbol{k}) + \text{h.c.} \},$$
(4.9)

になる. Qが SDW のネスティングベクトルになる.  $Q = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b})$  に固定した場合,このモデルに おいて非常に良いネスティングベクトルになる.なぜなら、その波数 $Q = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b})$ を持つ、小さな SDW ギャップ ( $\Delta(Q) = 0.03$ ,  $\Delta t t$  で規格化されている)を導入し,  $\hat{\mathcal{K}}(0) + \hat{\mathcal{V}} + \hat{\mathcal{H}}_{SDW}$ を対角 化したときのフェルミ面が図 4.11(b) であり,図からわかるように 1D-FS がほとんど消滅してい るからである.また,ネスティング後に残されるフェルミ面の各軌道を α, β, γとして定義してあ る. 1D-FS をネスティングさせた後、ネスティングの若干の不完全性に起因したγ軌道があること がわかる.実際の系において宇治ら<sup>38)</sup>の結果が示すように、SDW相であると考えられる領域に正 常相にも存在していた α軌道だけでなく,非常に小さな軌道からの振動が観測されている.結局, その不完全ネスティングにより作られる小さな閉軌道 yを SDW 相において残しておくことによっ て、より現実的な計算になる.よって、その $Q = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b})$ をSDWネスティングベクトルとして採 用する. つまり, 自己無撞着に解きながら最適なQを探すことはしないのである. ネスティングベ

 $A > + < A > \{ (B - < B > + < B > \},\$ (4.6) $B + \langle B \rangle A - \langle A \rangle \langle B \rangle + A',$ 

としておく. < A > の意味は演算子 A に対する期待値をとるということであり、 <, >は Dirac の ブラ,ケットと呼ばれ,量子論においてそれはある量子数で決められる状態を意味し,座標表示 することによって波動関数に対応することになる.この ABは自己無撞着な解によって、そのゆ らぎの2乗の項A'は0になる.よって平均場近似では、最初からA'を無視して、自己無撞着な解 を求める.また、<A><B>は電子数一定の系においては定数になる.本研究においては系の 全エネルギーの絶対値を知る必要はないため省いておく.上述したように $A \in \hat{C}^{\dagger}_{\sigma}(r) \hat{C}_{-\sigma}(r)$ とし

$$-\sum_{\boldsymbol{r}_{i},\sigma} \Delta_{\sigma}(\boldsymbol{r}_{i}) \hat{C}^{\dagger}_{-\sigma}(\boldsymbol{r}_{i}) \hat{C}_{\sigma}(\boldsymbol{r}_{i}).$$
(4.7)

クトルを固定する根拠としては、実際のバンド構造のフェルミ面の1D-FS がほとんど平行である ため、FISDW現象のように不完全ネスティングに起因したhに関するネスティングベクトルの変 化が起きるとは考えにくく、さらにそのような現象を示唆する実験結果が報告されていないとい う点が挙げられる.また,強磁場下の SDW 状態から正常状態への一次転移現象という問題に着 目すれば、微細なネスティングベクトルの変化を詳細に調べる必要はない.

結局, Qを固定したので Qの和が消え, さらに波数Qの SDW の Fourier 成分 $\Delta$ は実数に仮定 する.よって.

$$\hat{\mathcal{H}}_{SDW} = -\Delta \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \{ \hat{C}^{\dagger}_{\sigma}(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{Q}) \hat{C}_{-\sigma}(\boldsymbol{k}) + \text{h.c.} \}.$$
(4.10)

解くべき Hamiltonian は $\hat{\mathcal{K}}(h)$ + $\hat{\mathcal{V}}$ + $\hat{\mathcal{H}}_{SDW}$ である.この Hamiltonian を周期的境界条件下 ( $-\pi/a <$  $k_x \leq \pi/a, -2\pi/b < k_y \leq 2\pi/b$ ) で数値的に対角化する. その $\hat{\mathcal{H}}_{SDW}$ 項を見ると,

$$\hat{\mathcal{H}}_{SDW} = -2\Delta \sum_{\boldsymbol{k}} \{ \hat{C}^{\dagger}_{\uparrow}(k_x + \pi/a, k_y + \pi/b) \hat{C}_{\downarrow}(\boldsymbol{k}) + \text{h.c.} \}.$$
(4.11)

 $\hat{\mathcal{K}}(h) + \hat{\mathcal{V}}$ の固有値問題は量子数 $k_u$ について行われるので、 $\hat{\mathcal{H}}_{SDW}$ 項は、 $k_x$ に関して基底の種類 を増やしていることがわかる. kx方向についての量子数をスピン変数と組み合わせることにより, つまり、 $|(k_x + \pi/a, \uparrow), k_y >, |(k_x, \downarrow), k_y >$ と考えると、量子数の直積空間  $\{\sigma(k_x)\} \times \{k_y\}$ におい て1次元化される.  $\{\sigma(k_x)\} = (k_x + \pi/a, \uparrow), (k_x, \downarrow)$ である. この書き換えによって, この平均場 Hamiltonian に関する固有値問題はh = 2q/pのとき,  $2p \times 2p$ 行列の対角化を行うことになる.

計算の単純化のために、ムについても自己無撞着に大きさを決定せず外場として与える.この 方法では SDW 状態の絶対的なエネルギーを決定することはできない. しかしながら,反磁性エ ネルギーの観点からのアイデアを確かめるには、そこまで正確な計算は必要ではない.本研究で は、h=0でSDW ギャップからエネルギー利得を得て安定化されたSDW 状態と、エネルギー利 得のない正常状態との, h ≠0 におけるエネルギーの振る舞いを比較するのである. その際, 4.1 節で説明したように, SDW ギャップからのエネルギー利得として 10<sup>-6</sup>t 程度を与えることにする. 実際の系においては SDW ギャップの大きさ∆の値は、10K 程度であろう.本計算では正確な∆の 値は必要としない.よって、目安として△<υとしておく.そのパラメーター領域においては、図 4.11(b) のフェルミ面の形状はほとんど変らない.

### 4.3 結果

計算結果による, h に関する SDW 状態 (Δ=0.03) のエネルギー E<sub>SDW</sub>(h) と正常状態 (Δ=0) のエネルギー Enormal(h) とを図 4.12 に示す. 両曲線とも, 弱磁場では (h の値が小さいとき), は MB 現象に他ならない.

徴(1)~(8)は変わらない.

長周期の振動があり, 強磁場下で(hが大きいとき)短周期の振動が徐々に含まれてくることが わかる.図4.11を見ると正常状態のフェルミ面(図4.11(a))では、BZのギャップを電子がトン ネルしてβ軌道からの振動(β振動)が強磁場下で見え始めるという, MB 現象が予測される.同 様に, SDW 状態のフェルミ面 (図 4.11(b)) を見ると, MB により β軌道を電子が運動するため には, BZのギャップに加えて SDW ギャップもトンネルする必要があり, 同程度の h では (a) の フェルミ面よりは MB が起こりにくいと予測されるが、原理的には MB によりβ振動が強磁場下 で見え始める.計算結果では、各軌道の面積 fa、fBに対応する周波数であることから、長周期(短 周期)の振動は $\alpha$ ( $\beta$ )軌道のLandau量子化によるものである. つまり,両曲線のその振る舞い

h = 0のとき SDW 状態からのエネルギー利得が  $10^{-6}t$  程度になるように、両者のエネルギー は収束していくと考えられる. それを破線により示している. 図 4.12 からわかるように(1)両 者のエネルギー曲線はhの関数としてh1, h2, h3 …の値で複数回交差している.そして,最終的  $に h_A$ 以上のhから,  $E_{normal}(h)$ は  $E_{SDW}(h)$  よりエネルギー的に安定になる. つまりその  $h_A$ が 実験にあるキンク磁場 H<sub>A</sub>に対応すると考えられる.(2) h<sub>1</sub>から h<sub>A</sub>の間に,磁場によってその系 は SDW 状態から正常状態へと一次転移を繰り返し起こすと考えられる.(3) その逐次的な一次転 移の周期は、量子振動の周期と密接な関係があることがわかる.(4) h<sub>4</sub>付近では、エネルギーの 振動に β軌道に起因した振動成分が顕著になっている.(5)図4.12の挿入図から, E(h)の全体と しての傾きは単純な自由電子モデルから予測された反磁性エネルギー  $(E^{non-osci}(h) = \frac{1}{2}\chi_d h^2)$ と かなり異なっている.というのも計算では、hに関してさほど反磁性効果が顕著に見えない.(6) にもかかわらず, 強磁場下で正常状態が安定化される原因は, 電子が α軌道に閉じ込められ運動 している SDW 状態より, 強磁場下で β軌道を MB して運動する正常状態の方が, SDW ギャップ からのエネルギー利得を上回る反磁性エネルギー利得を h<sub>4</sub>以上で得られるからであると考える. (7) 弱磁場では両方の E(h) において  $\alpha$ 軌道からの振動が支配的であることがわかる.  $E_{SDW}(h)$ には SDW の生成により作られた γ軌道からの寄与により, Enormal(h) とは振動の周期と位相が 若干異なっていることがわかる.この違いが2つのエネルギー曲線の交差する回数を増やしてい ることがわかる.両者がまったく同じ周期と位相をもって振動した場合より交差する回数が多く なる. 実際, SDW 状態ではそのような様々な軌道からの振動が観測されている<sup>38)</sup>.(8)図4.12 からわかるように、h=0 での SDW ギャップからのエネルギー利得の値に依存するが、逐次一次 転移領域  $(h_1 \le h \le h_K)$  が SDW 領域  $(0 \le h \le h_1)$  より広くなることが考えられる.

フィリングを1/4にしておき、 $\Delta < v \ll 1$ の限りにおいて $v \ge \Delta$ の値を変えても、これらの特

図 4.12 の E(h) を h に関して数値的に微分 M(h) = -dE(h)/dh することによって得られた磁 化 M を図 4.13 に 示す. この Mの Fourier 変換には図 4.11 のフェルミ面の形状から期待される軌 道  $(\alpha, 2\alpha, \beta, 2\beta, \beta - 2\alpha)$ の面積に対応した振動が存在している.また,各軌道  $(j=\alpha, 2\alpha, \beta, 2\beta, \beta - 2\alpha)$ の面積に対応した振動が存在している.また,各軌道  $(j=\alpha, 2\alpha, \beta, 2\beta, \beta - 2\alpha)$ に対する FTA  $(A_j)$ , [この  $A_j$ については 前章の (3.17), (3.18) 式を参照] を Fourier 変換の中心の値  $(h_c^{-1})$ を使って h に関する関数として示している. その図から SDW 状態と正常状態の両方の状態において, h を大きくしていくことで,  $A_\alpha$ と  $A_\beta$  の値の大きさの入れ替わり, つまり MB が起こっていることがわかる.さらに,正常状態の方が MB が起こる h は小さいことがわかる. これは, SDW 状態での SDW ギャップの存在に起因している. どの h においても,正常状態の方が  $\beta$ 軌道を運動する電子の成分が SDW 状態より大きく,そのことが結果として反磁性エネルギーの損失をふせぎ,SDW 状態から正常状態への転移を引き起こす.さらに言うと,MB の効果により  $\beta$ 軌道の成分が支配的になる h で,正常状態が完全に安定化されていることがわかる (図 4.12 の特に挿入図参照).結局,この SDW 状態から正常状態への転移は,MB の現象により引き起こされるのである.最近,長田ら<sup>42)</sup>は本章と同等なモデルから,この系における帯磁率を計算している.彼らの結果でもこの相転移現象は MB 現象が原因であることが示されている.

### 4.4 考察

### 4.4.1 温度-磁場相図

図 4.14(b) に計算結果から予想されるこの系の T vs h 相図を示す. T = 0 で h を増加させてい くと、その系は SDW 状態と正常状態とが絡み合い、一次転移が繰り返し起きる h の領域に入っ ていき、最終的にはキンク磁場  $h_A$ で正常状態が安定化される. Tを上昇させると、SDW ギャップ が小さくなっていき、 $E_{SDW}(h,T) \ge E_{normal}(h,T)$ 間の差が狭まり、最初に一次転移が起こる磁 場  $h_1$ が弱磁場の方に移動することが予想される.それと同様にすべての一次転移磁場  $h_2, h_3, \cdots$ も 弱磁場の方に移動してくと考えられる.それに伴い、例えば、 $h_1 \ge h_2$ 間隔が短くなってくる.な ぜならば、SDW 状態と正常状態の絡み合いはその量子振動に起源があり、量子振動は 1/h に周期 的なので弱磁場ほど量子振動の周期が短くなり、その結果、転移の始まる磁場  $h_1$ の値が小さけれ ば小さいほど、お互いが絡み合う間隔が狭まるからである.そして、h = 0における SDW 状態か ら正常状態への転移温度  $T_{\rm SDW}$ で、それらの転移磁場  $h_1, h_2, h_3, \cdots$ から作られる一次転移の境界 は  $T_{\rm SDW}$ に収束していくと考えられる.本章では、有限温度の計算をしていないが、SDW ギャッ プの T 依存は定性的に図 4.14(a) のように BCS(Bardeen, Cooper, Schrieffer)理論<sup>43)</sup>における温 度依存と同様になっていると予測する.この BCS 理論とは超伝導における理論である.1次元化 されたモデルに対する平均場近似を用いた SDW 状態の解から、SDW ギャップの温度依存は BCS 理論のそれと同じである<sup>10)</sup>.勿論,電子間が斥力であるか(SDW),引力であるか(超伝導),また,オンサイトクーロンUの大きさなどの違いから定量的な関係はわからない.しかしながら,定性的な温度依存のみを議論する限りにおいては両者はおなじである.よって,SDW ギャップの温度依存を BCS 的に考えると T vs h 相図は図 4.14 のようになる.この相図から, $T_{SDW}$ 以下のある Tで磁場の強さを上昇そして下降させることで,この系は熱力学量に多くの一次転移が観測されるべきであると考える.

正確に実験結果を予言することは困難である.なぜならば、実際の実験では冷却速度や磁場ス イープの割合もしくは温度と磁場のスイープの経路の違いなどが結果に大きく関わるからである. 多くの研究者たちによって成された様々な実験結果はそれぞれ互いに異なっている. Athas  $6^{40}$ により、あるTにおける、あるhスイープの割合では、 $h_1 \le h \le h_K$ にあたる領域は一つの一次 転移のみが観測されている.彼らは gas-liquid 転移のような二相共存を主張している.また、最 近、佐々木ら<sup>45)</sup>は磁場変化と温度変化の経路の違いによる磁気抵抗の異常な振る舞いから、その 系でのそのh領域は、単純な一次転移が起きているのではないと唱えている.

計算結果から結論づけられた反復的な一次転移は,熱力学量に現われるものであると強調したい.多くの実験が輸送係数,すなわち磁気抵抗の測定から異常が訴えられている.本章の結果を 実験的に検証するためには,熱力学平衡状態を保った環境下で比熱や磁化などの熱力学量の測定 を冷却速度または,磁場スイープを非常に慎重にゆっくりとした速度で行う必要があることを提 案する.

本章にて行われた理論的考察では問題の単純化のために Zeeman 効果を無視し, Pauli 常磁性の 効果を取り込まなかった.おおよその目安としてエネルギーに $h^2$ に比例する寄与 $-\frac{1}{2}\chi_p^i h^2 [\chi_p^{normal}(\chi_p^{SDW})$ は各状態に対する Pauli 帯磁率である.]を与える.SDW 状態では正常状態より絶縁体 的であり、フェルミ準位での状態密度の違いから $\chi_p^{normal} > \chi_p^{SDW}$ となる.この Pauli 常磁性の効 果は  $h_1, h_2, \cdots$ を小さな値へと移動させるが、本研究で導かれた結論を変えない.

### 4.4.2 最近の実験との比較

最近, Harrison ら<sup>44)</sup>が強磁場 (~ 54T) 領域に関する dHvA の観測を行っている. 彼らの結果は非常に興味深い. 彼らの結果では, 磁場領域の違いによりマスプロットから決められる有効 質量が大きく異なっている. 図 4.11 のフェルミ面の $\alpha$ 軌道に対応する周波数  $f_{\alpha}$ の有効質量  $m_{\alpha}$ が マスプロットから,  $h_A$ 以下では~ 1.5 $m_0$ であり,  $h_A$ 以上では~ 2.7 $m_0$ であることを主張している. その結果を次のように理解する. まず,  $h_A$ 以上では, 正常状態であるため, 孤立した  $\alpha$ 軌道 の振幅は温度因子 [ (2.25) 式参照] の効果以外で, 振幅の滅衰が温度に関して起こらない. よっ

て、正常に有効質量 maの評価が行われていると考えられる、しかしながら、ha以下では、SDW ネスティングにより、α軌道上のフェルミ面が SDW ギャップによって開けられることになる。例 えばそれは、宇治ら<sup>38)</sup>が主張しているこの系の基底状態(SDW 状態)のフェルミ面の形状(図 4.10(c)) を連想すればよい。その場合のα軌道は SDW ギャップを MB することにより作成され る.このSDW ギャップは温度依存する.つまり、SDW ギャップは、温度が上昇するに従って閉 じていき、最終的には SDW 状態から正常状態への転移温度でゼロになるのである.このことか ら、温度が上昇するにつれ SDW ギャップが閉じていくため、電子は MB しやすくなることがわ かる. すなわち, SDW ギャップの閉じが振幅の増大に寄与し, 温度因子の効果とは逆の効果を与 えている.現実の実験結果でのマスプロットでは、この SDW ギャップの閉じからの振幅の増加の 効果は全く考慮されずに、有効質量が評価されている.また、温度因子の(2.25)式からは、振幅 の温度に関する減衰が小さければ小さいほど、評価される有効質量はより軽くなることがわかる. これらの理由から、h<sub>4</sub>以下では実際の有効質量の値よりも軽めに評価されていると予測する.

さらに詳細な結果を紹介すると、彼らは磁場を約18Tから32Tまでの間に7箇所のマスプロッ トを行い、有効質量を決定している(図 4.15). それによると、有効質量は約 18T から約 27T の 間まで、磁場が増加するにつれて約 1.5moから約 2.7moまで単調に大きくなる、観測下において この系が、ある磁場から SDW 相と正常相の共存が起こり、その混合の度合がマスプロットに反 映されているのではないかと予測する. 強磁場になるにつれ, 正常金属相が増えていき, キンク 磁場では完全に正常状態になる、そのことが、有効質量の連続的なつながりの原因であると考え ている.次に紹介する宇治ら<sup>38)</sup>の結果はさらに興味深い.

宇治ら<sup>38)</sup>はSdHの解析から、弱磁場(数T)領域で、非常に小さな電子またはホールのポケッ ト,  $\epsilon$ ,  $\delta$ の SdH 振動の周波数と FTA が温度の関数として特異な振る舞いをすることを示してい る (図 4.16).  $\epsilon$ と $\delta$ の周波数は温度に関して変化し、特に  $\epsilon$ ではその FTA が約 0.3K で最大値をも つのである、通常、SdH. dHvA 振動の FTA は温度因子から、温度に関して単調に減少していく ため、ある温度で最大になる FTA の振る舞いは非常に特異な現象である. これらの現象も SDW ネスティングの関与が原因であると考えている. つまり, ε, δ軌道がネスティングによりできる SDW ギャップを電子が MB して作られる軌道であるとすれば、高温になるに従ってギャップが小 さくなり、上述したようにFTAを増加させるであろう.場合によっては、SDW ギャップの閉じに よる FTA の増加の寄与と温度因子による減少の寄与が拮抗し、ある温度で FTA が最大値を取る こともあると予想する.また,SDW ギャップの大きさが変わることで軌道の面積が変わり、観測 される振動の周波数も変化することがあるかもしれない.結局,MB するギャップが温度変化する ギャップ, 例えば SDW ギャップなど、であるときは MB 軌道からの振動の FTA と周波数は温度に

関し特異な振る舞いをする可能性がある.上述した Harrison ら44)の結果と本質的に同じである. これらの FTA の温度変化に関する物理的解釈は、次章に考察する擬一次元有機伝導体の Rapid Oscillation に関する現象と深く関連している.この概念はそのまま次章へのアイデアとしてつな がっていくため非常に重要である。

### 4.5 結論

本章では、 a-(BEDT-TTF)2MHg(SCN)4のエネルギーバンド構造を再現するモデル Hamiltonian を用い,量子論的な取り扱いによりこの系のエネルギー状態を調べた。結果としてこの系で は、強磁場下で SDW 状態から正常状態へ逐次一次転移を起こし、最終的には正常状態が安定化 されることを示した.この相転移現象は量子振動と MB の効果に起因している.本章で使用した モデルは単純化されているが、量子振動や MB の効果を取り込んでおり、問題の本質は損なわれ ていないと考える. (TMTSF)2X での FISDW 状態では、ネスティングベクトルを Hが最適化し つつ, 異なる波数の SDW 相へと逐次一次転移させていく. 宇治ら<sup>38)</sup>の $\epsilon$ ,  $\delta$ 軌道の存在から SDW 形成後も不完全ネスティングから作成された小閉軌道は存在すると考えられる. 2D-FSのα軌道の 存在の有無はあるにしても、その状況下は FISDW の問題と同一であり、FISDW 現象と同様にネ スティングベクトルの最適化が行われたとしても、不思議ではない.今後、自己無撞着な計算を 行い,この系のさらに詳細な相図を作成する必要があるかもしれない.長田ら42)の帯磁率の計算 は SDW ギャップの磁場の強さに関する振動現象や強磁場下におけるギャップの減少などを示唆し ている。

また,X=NH4にすると、そのフェルミ面の形状はほとんど変わらないのにも関わらず、この 系で現われる SDW 相-正常相転移現象は観測されていない. この系と FISDW が起こる擬一次元 系との違いをも含めて、今後のさらに詳細な実験と理論的考察がなされる必要がある.

### 5 擬一次元有機伝導体の Rapid Oscillation

### 5.1 序論

擬一次元有機伝導体である (TMTSF)<sub>2</sub>X, (X=ClO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, ReO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) はそのフェルミ 面の1次元性に起因した相転移現象が起こることがよく知られている.この物質も先に話題にし た低次元有機物 κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>やα-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MHg(SCN)<sub>4</sub>(M=K, Rb, Tl)と同 様なバンド計算<sup>48)</sup>から,運動量空間における kc方向の波数に関するエネルギーの分散がほとんど ない. よって (TMTSF)2X もエネルギーバンド構造の観点からは、その運動量空間おける性質は 2次元的な物質であると考えられている。その結晶構造とエネルギーバンド構造を図 5.1 と図 5.2

に示す.格子定数は $a \simeq 7.3$ Å, $b \simeq 7.7$ Å, $c \simeq 13.5$ Å である.伝導面(a-b面)に関するエネルギー バンド構造は図5.2に示す通りである. その図からわかるようにフェルミ面の形状は、多少湾曲し た一対の開いたフェルミ面が存在している。完全に平行であれば1次元系になるが、この系はそ うではなく若干の2次元性を残している点が様々な興味深い性質を引き起こす.

これら (TMTSF)<sub>2</sub>X はその電子の詰まり具合を意味するフィリングは 3/4 である.これは、2 バンドで表わされた場合のフィリングであり、以下、単一バンドモデルで考察するため、フィリ ングは1/2になる.それらの陰イオンXが異なる場合でも、バンド計算<sup>10)</sup>から考えられている. その伝導面におけるフェルミ面の形状はほとんど変わらない(図5.8(a)).しかしながら、PF6と AsF6を除く陰イオンXに関してはゆっくり冷やした場合,陰イオン秩序 (Anion Order: AO) が 低温(~50K)下において起こり<sup>62,63)</sup>,新たなフェルミ面が作り出される.その配向の方向は2通 りある.まず、ClO<sub>4</sub>の場合、AO ポテンシャル $Q_A = (0, \pi/b, 0)$  であり、転移温度 ( $T_{AO} \sim 25$ K) 以下で図 5.8(b) の左側のようになる.また、ReO<sub>4</sub>も $Q_A = (0, \pi/b, \pi/c)$ より ClO<sub>4</sub>と同様なフェ ルミ面になる.もう一つは NO<sub>3</sub>について,  $T_{AO} \sim 45 \text{K}$  以下で $Q_A = (\pi/a, 0, 0)$  であり図 5.8(b) の 右側のようになる.図 5.8(b) からわかるように AO 後にできるフェルミ面はお互いに異なってい る.これらのフェルミ面に垂直磁場を印加したとき、半古典論より決まる(2.1章参照)電子の進 む向きを矢印で入れておく(図 5.8). ClO4では矢印の向きが同一な開いた一対のフェルミ面が存 在し, NO3では閉じた電子的な閉軌道とホール的な閉軌道が共存している.ここで電子的な軌道 とは、半古典論の理解に従えば、エネルギーの分散の傾きからわかり、電子的な軌道とホール的 な軌道は磁場に対してお互いに逆向きの運動をする.図 5.8(b)の NO3の電子とホール閉軌道の面 積は同じである. なぜなら, AO は元の BZ を 2 つに折り畳み, 単一バンドを 2 つのバンドにす る.もしも、1つのバンドに電子が完全につまれば、フィリングは1/2になる.よって、折り返さ れ新しく出来た BZ上で電子とホールの面積が同一になれば、フィリングは 1/2 になるであろう.

そのフェルミ面に垂直磁場を印加した場合,X=ClO<sub>4</sub>,圧力下のPF<sub>6</sub>とReO<sub>4</sub>ではいわゆる磁 場誘起スピン密度波 (FISDW) 転移が極低温 (~1K),有限磁場 (~数T) で始まり、磁場の強 さ(H)に関しスピン密度波の秩序変数になる SDW の波数 ( $Q_x = 2k_{\rm F} + N\delta$ ,  $2k_{\rm F}$  は  $k_x$ 方向の フェルミ波数であり、 $\delta = h^{2\pi}, h = \phi/\phi_0, \phi = abH, \phi_0$ は単位磁束)のNの値の異なる各副相へと 逐次一次転移していくことがわかっている<sup>10)</sup>.図 5.3 にその一例として圧力下での PF6の温度-磁場相図を示す<sup>49)</sup>. 真木<sup>46)</sup>や Virosztek ら<sup>47)</sup>により、その現象は (TMTSF)<sub>2</sub>X バンド構造に基づ くモデルに対して、平均場近似により各 N状態の SDW 転移温度(T<sub>SDW</sub>)の評価から、その逐次 一次転移の相図を理論的に説明されている。FISDW 現象の興味深かった点は、低温、ゼロ磁場で ネスティングの不完全性から正常金属 (NM) 相であったのが.磁場によりネスティングの不完全

性を改良して SDW 転移し、さらに逐次一次転移していくということである.この現象は不完全 ネスティングして残される電子とホールの小さな閉軌道の磁場による Landau 量子化が重要な役 割を果たしている.また、X=NO3については現在のところ FISDW 相は発見されていない.常圧 下では、常圧下の PF<sub>6</sub>と同様に低温ゼロ磁場下でネスティングの完全性から SDW 転移<sup>50)</sup>し、そ して (T<sub>SDW</sub>~12 K), 圧力下 (~8 kbar) では SDW 相が壊され NM 相になっていると考えられ ている51).

同じく垂直磁場を (TMTSF)<sub>2</sub>X, (X=ClO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, ReO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) に印加したときに、非常 に広い温度 – 磁場領域で Rapid Oscillation (RO) と呼ばれる磁場の強さの逆数に関し周期的な磁気 振動が観測されている<sup>51-61)</sup>.また、その RO の振幅の磁場依存は、強磁場下で大きくなる<sup>51-61)</sup>. その磁場に対する周期性にしても、振動の振幅の磁場依存にしても通常の SdH, dHvA 振動を連 想させるが、以下述べるように非常に特異な性質がある。図 5.4 は ClO4の磁気抵抗における RO に関する実験結果である. NM 相と FISDW 相に渡って周期的な振動(RO)が存在していること がわかる. その Fourier 変換から, 周波数 fROは両相ともほとんど 260T であった. Hに関して SdH 的な振る舞いをする RO の特異な点は、図 5.4(b) の RO の Fourier 変換による振幅(FTA) の温度変化からわかるように<sup>59)</sup>, NM 相では温度に関し単調に FTA が小さくなっていくのに対 し、FISDW相では約2Kで最大値をもつことである。勿論、通常のSdH現象からそのような振 る舞いは予測されない.2.2節の温度因子((2.25)式参照)からわかるように、温度は単調に振幅 を減少させるだけである. さらに図 5.5 にその一例を示しておくが,磁化や熱容量や音波などの 熱力学量による測定55-58)では、FISDW 相にしか RO が観測されていない、つまり、NM 相では 熱力学量に RO は観測されていない.

また、常圧下の NO<sub>3</sub> (SDW 相) についても ClO<sub>4</sub>の RO と同様な SdH 的磁気抵抗の振動が観 測され、その周波数  $f_{RO}$ は 250T であり(図 5.6)、加えてもっと低い周波数  $f_{LO}$  = 67T の振動も 観測されている<sup>60)</sup> (図 5.6). また, NO<sub>3</sub>では  $f_{RO}$ ,  $f_{LO}$ の両方の FTA とも約 4K で最大値をもつ ことが報告されている<sup>60)</sup>(図 5.6). f<sub>RO</sub>に関しては ClO<sub>4</sub>と同様の特徴をしていることがわかる であろう.また,NO3の磁化などの熱力学量によるROに対する実験は詳細には行われていない. 実験から示されている ClO<sub>4</sub>と NO<sub>3</sub>に対する RO の特徴は次の点である. ClO<sub>4</sub>において(1) RO は磁気抵抗の測定では NM 相と FISDW 相の両方に観測され、各相で ROの 周波数 (f<sub>RO</sub>=260T) はほとんど変化しない<sup>59)</sup>(図 5.4).(2)磁化や熱容量や音波などの熱力学量による測定<sup>55-58)</sup>で は, RO は NM 相には観測されず FISDW 相にしか観測されない(図 5.5).(3)磁気抵抗の結 果<sup>59)</sup>から NM 相では温度に関し単調に ROの FTA が小さくなっていくのに対し, FISDW 相では 約2Kで最大値をもつことが示されている(図5.4).同様に,熱力学量の比熱にFISDW相で約

1.5K に RO の FTA が最大値をとる現象が観測されている<sup>58)</sup> (図 5.7). しかしながら、FISDW 相での磁化による RO は温度に関し単調に減少していく<sup>55)</sup>. NO<sub>3</sub>において(4) 圧力下の NM 相 では磁気抵抗に  $f_{RO}$ のみが観測される<sup>51)</sup>.常圧下の SDW 相で同じく磁気抵抗に  $f_{RO}$ と  $f_{LO}$ の両 方が観測され,弱磁場では  $f_{LO}$ の FTA が  $f_{RO}$ の FTA よりも支配的であったのが強磁場下で逆転 するという具合に、両者が MB により結び付けられていることを示している (図 5.6) $^{60}$ .(5)  $f_{RO}$ と $f_{LO}$ のFTA は両方とも約4K で極大値をもつ<sup>60)</sup> (図5.6).

AO がないと考えられている PF6, AsF6においても RO が磁気抵抗に観測されていることか ら<sup>52,61)</sup>,常にAOがROに関係しているかどうかはわからないが,一方でClO<sub>4</sub>についてはAOを 圧力により抑制すると、RO が見えなくなることが知られている<sup>65)</sup>. ゆえに AO が RO の起源と 密接に関わりあっていると考え、以下本章では AO に基づく RO に関する理論的考察を行うこと にする. (TMTSF)<sub>2</sub>X では AO の方向が 2 通りあるので,代表的な例である ClO<sub>4</sub>  $[Q_A = (0, \pi/b)]$ と NO<sub>3</sub>  $[Q_A = (\pi/a, 0)]$  とを比較しながら考察することにする.現在まで RO に関しては様々な 理論的考察がなされてきたが<sup>64)</sup>,未だすべての陰イオンXに関して完全に統一的な理解は得られ ていない.本章の目的は ClO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>の各状態(NM 相, FISDW 相若くは SDW 相)に表われる ROの起源を明らかにし、さらにその FTA の温度に関する特異な振る舞いについて理論的考察を 与えることである.

AO の有無に限らず、FISDW 相内では、SDW ネスティングベクトルは磁場の強さに関して 変化していく.しかしながら,相内のネスティングベクトルの変化は非常に微小であるため<sup>10,67)</sup>, 副相間を通じて、そのフェルミ面の形状は $Q_s = (\pi/a = 2k_F, \pi/b)$  (すなわち、N = 0相のネス ティングベクトル) であるときのそれとほとんど変わらない. そのQsを用いた, SDW 形成後の フェルミ面は図 5.8(c) になる.また、NO3においても磁気抵抗の実験結果から、SDW 相では不完 全ネスティングによる電子若しくはホール軌道の残存が示唆されている<sup>66)</sup>. (TMTSF)<sub>2</sub>Xの基底 状態は, Xによっては SDW 状態であったり, NM 状態であったりする. その理由は, この系が非 常に微妙なバンドパラメーター $t_a, t_b, t_{b'}$ を持っていて,若干の $t_b, t_{b'}$ の値の違いにより,SDW状態 に安定化されたりされなかったりするからである<sup>10)</sup>. 言い替えると, t<sub>b</sub>, t<sub>b</sub> は完全ネスティングと 不完全ネスティングとを分けるしきい値に近い値になっているのである。例えば、常圧下の PF6 ではSDW状態が基底状態であり、NO3も同様にそうであると考えられる.NO3のSDWネスティ ングベクトルQsの値が、実際は幾らなのかわからないが、この(TMTSF)2X系のバンドパラメー  $g - t_a, t_b, t_b$ の値から、 $Q_s = (\pi/a = 2k_F, \pi/b)$ のとき、かなり良いネスティングが得られる.本 章の磁気振動現象の議論に関しては、ネスティングベクトルの値の微細な正確さは必要としない. よって、NO3に関する考察においてのQsはその値を使用することにする. ClO4と同様にネスティ

ング後のフェルミ面を図 5.8(c) に示す.

AOとSDWネスティング後に残る小さな閉軌道(図 5.8(c)の実線)から, 強磁場下で電子が SDW ギャップを MB することによって生まれる大きめの閉軌道(図 5.8(c)の破線)の Landau 量 子化による通常の SdH, dHvA 振動が SDW 相における RO の起源であると考えている.実際の (TMTSF)<sub>2</sub>Xのフェルミ面の形状から考えて,図 5.8(c)の破線の軌道の面積は約 250Tの周波数 になり、実験で観測されている ROの周波数とほぼ一致する.

を裏付ける観測結果や理論的示唆はない.

FISDW の標準理論は次のように理解されている。磁場の強さを変化させた場合,SDW ネス ティング後に残る小閉軌道からの磁場による反磁性エネルギーの損失を防ぐために、小閉軌道か らの Landau 準位がフェルミ準位をまたがないように、ネスティングベクトルが不連続に変化す る. さらに、MBにより開いた軌道に電子が流れ出すことで、SDWの不完全ネスティングを補 うエネルギーを得る.結局,小閉軌道(図 5.8(c)での実線で示された小さな軌道)からの SdH, dHvA 振動は、その小閉軌道からの Landau 準位がフェルミ準位をまたがないため抑制される、ま た,ネスティングベクトルの不連続な変化の周期は SdH 的であり,磁場の強さの逆数に関して, 小閉軌道の面積に周期的である.しかしながら、もっと大きな閉軌道(図 5.8(c)の破線で示して ある)を電子が MBによって運動することによりその軌道の Landau 量子化は可能である. さら に,SDW ネスティングベクトルの不連続な変化の周期は、その MB 軌道からの SdH,dHvA 振動 の周期よりも長周期である.なぜなら,MB軌道の面積は小閉軌道の面積より大きいからである. つまり、磁場の強さを変化させた場合、ネスティングベクトルの変化は、MB 軌道からの Landau 準位がフェルミ準位をまたぐことを抑制しない.結局,その MB 軌道の Landau 量子化による通 常の SdH, dHvA 振動は起こりえるであろう. このことから, 図 5.8(c)の破線で示した軌道から の SdH, dHvA 振動であると RO を理解する限りにおいては FISDW 状態も SDW 状態と同一の 問題であり、磁場によるネスティングベクトルの変化を考慮する必要はない. さらに、FISDW相 におけるネスティングベクトルの変化はフェルミ面の形状をほとんど変化させない.

よって、以下の定式化ではネスティングベクトル $Q_{S}$ は  $(2k_{\rm F}, \pi/b)$  に固定しておき、SDW ギャッ プの大きさを決定する波数 $Q_{
m S}$ の Fourier 成分 $\Delta$ の値を大きくさせすぎないようにし、小閉軌道が 残るようにする.また、自己無撞着な解は求めずに、Δを外場として導入する.この議論は、現在 までに標準モデルから理解されているネスティングベクトルの変化から行われている. その MB 軌道からの反磁性エネルギーによる損失を防ぐために、さらにネスティングベクトルが不連続に 変化する可能性はある.しかしながら、現在のところ、そのようなネスティングベクトルの変化

通常,  $(TMTSF)_2X$  では  $t_a: t_b: t_{b'} \simeq 1: 0.1: 0.01$  の比になっていると考えられている. また,

AO ギャップの大きさ Vと SDW ギャップの大きさムの値は、正確にはわかっていない、ある程度の 目安としては ClO<sub>4</sub> と NO<sub>3</sub>のどちらにおいてでも、 $t_W \simeq V > \Delta$ である. (TMTSF)<sub>2</sub>X のバンドパ ラメーターはSDW ネスティングが完全でないことを示すものである.ta, tb, tb の比はその値より大 きくしても、本来のネスティング後のフェルミ面の形状と同様であれば、問題の本質は損なわれな いであろう. その一例が、図 5.8(c) であり、そこでは  $t_a: t_b: t_{b'}: V: \Delta = 1: 0.6: 0.2: 0.2: 0.03$ である、本研究では、エネルギー損得を調べるのではなく、量子振動現象を考察するので、ta,tb,tb/ を大きくした方が周波数が大きくなり量子振動を調べやすくなる.よって, to, to の比を実際の値 より大きくして計算する.そしてそれに対応するように適当な V. △の値を選ぶことにする.

有限温度の考察について述べておく. ClO4では Virosztek ら47)によって温度と SDW ギャップ  $\Delta(T,h)$ の関係が解析的に示されている.実際,相図(図 5.3)が示すように転移温度が磁場とと もに変わっている. つまり, FISDW 状態では SDW ギャップ $\Delta(T,h)$  が h に依存する. しかしな がら、本研究では ROの FTA の温度依存のみを考察するため、ギャップの h 依存は問題の単純化 という観点から考慮しないことにする. その結果, h 依存を取り除いた場合, Δ(T)を決定付ける ギャップ方程式は, BCS 理論のそれと同一である47). また, NO3も SDW ギャップに磁場依存が あることがわかっている $^{68,69}$ が,同様にh依存は考慮しないことにする. $\Delta(T)$ はBCS的な温度 変化をするものとし、ある温度TにおけるΔ(T)の値を図4.14(a)のように決定する.

### 5.2 定式化

### 5.2.1 基底状態

扱うモデルは (TMTSF)2X に対する標準モデルを用いる. この標準モデルは異方的 2 次元 Hubbard モデルとしてよく知られている<sup>10)</sup>. フィリングは 1/2 である. 平均場として以下のよう なスピンが↑と↓の組み合わせを選ぶことによって、Zeeman 項は無視できるようなる<sup>10)</sup>.よって、 モデルの中に最初から Zeeman 項は含めないことにする.

$$\hat{\mathcal{H}}(0) = \hat{\mathcal{K}}(0) + \hat{\mathcal{H}}_{AO} + \hat{\mathcal{H}}_{int}.$$
(5.1)

$$\hat{\mathcal{K}}(0) = -\frac{1}{2} \sum_{\langle \boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_{i'} \rangle, \sigma} t_{\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_{i'}} \hat{C}^{\dagger}_{\sigma}(\boldsymbol{r}_i) \hat{C}_{\sigma}(\boldsymbol{r}_{i'}), \qquad (5.2)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{AO} = 2V \sum_{\boldsymbol{r}_i} \cos(\boldsymbol{Q}_{\mathrm{A}} \cdot \boldsymbol{r}_i) \hat{C}^{\dagger}_{\sigma}(\boldsymbol{r}_i) \hat{C}_{\sigma}(\boldsymbol{r}_i), \qquad (5.3)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{int} = \frac{U}{2} \sum_{\boldsymbol{r}_i,\sigma} n_{\sigma}(\boldsymbol{r}_i) n_{-\sigma}(\boldsymbol{r}_i), (\sigma = \uparrow, \downarrow; -\sigma = \downarrow, \uparrow),$$
(5.4)

$$n_{\sigma}(\boldsymbol{r}_i) = \hat{C}^{\dagger}_{\sigma}(\boldsymbol{r}_i)\hat{C}_{\sigma}(\boldsymbol{r}_i)$$

 $\hat{C}^{\dagger}_{\sigma}(r_i)$ は Wannier 関数が基底となっている生成演算子であり、 $r_i$ サイトにスピンが  $\uparrow,\downarrow$ の電子を 生成する. $r_i$ は  $(x_i, y_i, i = 1...N)$  の離散的な2次元座標であり,  $x_i, y_i$ はそれぞれx, y方向の格 子点位置を表わす. a, bを格子定数とすると,  $x_i - x_{i-1} = a, y_i - y_{i-1} = b$ になる.  $\hat{\mathcal{K}}(0)$ が強束縛 モデルにより (TMTSF)2X のバンド構造を表現する項であり、強束縛モデルの説明は3章で行っ ているので,ここでは省く. (TMTSF)2Xのバンド構造は, x 方向は最隣接間重なり積分(ta), y 方向は再隣接間重なり積分(tb)と一つ置きの重なり積分(tb)で表現される.よってそれぞれの方 向の重なり積分のみを考慮する.その結果, Ĉ(0) は運動量空間で表わすと,

$$\mathcal{K}(0) =$$

である. AO ポテンシャル項も運動量空間での表記にしておくと,

$$\hat{\mathcal{H}}_{AO} = V \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \{ C_{\sigma}^{\dagger}(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{Q}_{A}) \hat{C}_{\sigma}(\boldsymbol{k}) + \text{h.c.} \},$$
(5.7)

である. AO ポテンシャルを導入した場合のフェルミ面はそれぞれ ClO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>について,  $\hat{\mathcal{K}}(0) + \hat{\mathcal{H}}_{AO}$ を 2 × 2 の Hamiltonian 行列の対角化により得ることが出来る. 例えば,  $t_b/t_a = 0.6, t_{b'}/t_a =$  $0.2, V/t_a = 0.2,$ フィリング 1/2 のときのフェルミ面が図 5.8(b) である. 伝導面に垂直な磁場 Hが印加されている場合,ベクトルポテンシャルA=(Hy, 0, 0) である. 今までと同様に垂直磁場を Pielerls substitution で導入する. この方法では、 $\mathcal{E}(k)$ の結晶運動量を

と置き換える.よって.

$$\hat{C}(h) = -\frac{t_a}{2} - \sum_{h}$$

となる.ここで、 $\delta = \frac{eaH}{hc} = \frac{\phi}{hc} \cdot \frac{2\pi}{h} = h\frac{2\pi}{h}$ である. $\phi = abH$ は単位胞を貫く磁束である.この 章においても以後,磁場の強さ Hは h で表わす ( $h = \frac{\phi}{h}$ ). 電子間相互作用はオンサイトクーロン相互作用項Ĥintにより取り入れられている.この項によ り電子間斥力が単純化して取りこまれている。この項は前章で紹介したように、アップスピンとダ ウンスピンとをそれぞれ持つ電子が、同じサイトrにあるときにだけUの強さで反発することを表

$$\sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \mathcal{E}(\boldsymbol{k}) \hat{C}_{\sigma}^{\dagger}(\boldsymbol{k}) \hat{C}_{\sigma}(\boldsymbol{k}), \qquad (5.5)$$

 $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = -t_a \cos ak_x - t_b \cos bk_y - t_{b'} \cos 2bk_y,$ (5.6)

 $k \rightarrow k + eA/\hbar c$ ,

$$\sum \{ e^{iak_x} \hat{C}^{\dagger}_{\sigma}(k_x, k_y - \delta) \hat{C}_{\sigma}(k_x, k_y) + \text{h.c.} \}$$
(5.8)

 $\int (t_b \cos bk_y + t_{b'} \cos 2bk_y) \hat{C}^{\dagger}_{\sigma}(k) \hat{C}_{\sigma}(k),$ (5.9) $k.\sigma$ 

現したものである. Ĥ<sub>int</sub>の取り扱いは平均場近似を用いる. 平均場近似の方法論に関しては, 前 章で説明したのでここでは省く.

ClO<sub>4</sub>での FISDW 現象の観点からいえば、平均場理論においてネスティングベクトルを最適化 して理論的考察を慎重に行う必要があると思われる.しかしながら,前節で述べたように,FISDW 相におけるネスティングベクトルの変化はフェルミ面の形状をほとんど変化させないし、FISDW の標準理論での逐次一次相転移現象はその小閉軌道(図 5.8(c)の実線で示されている軌道)を除 き,磁場中の通常のSdH,dHvA現象を本質的に抑制しない.よって,SDWネスティングベクト  $\mu Q_{\rm S} = (2k_F = \pi/a, \pi/b) に固定する. 加えて, 前節で述べたように NO<sub>3</sub>の SDW 相でのネスティ$ ングベクトルも同じであると予測されるため、両者の考察においては $Q_{
m S}$ は同じ値にしておく、さ らに,ネスティングベクトルを固定したため,前章での計算と同様に自己無撞着に解を求めるこ とはしない.勿論,本研究の磁気振動現象を考察する限りにおいては,この計算方法は問題の本 質を損なわない.結局,相互作用部分 $\hat{\mathcal{H}}_{int}$ に平均場 $\Delta = U \sum_{k} < \hat{C}_{\uparrow}^{\dagger}(k + Q_{S})\hat{C}_{\downarrow}(k) > を導入し$ て,波数 $Q_{\rm S}$ の SDW の Fourier 成分 $\Delta$ は実数に仮定した.計算は、 $\Delta$ を外場として扱い、 $\Delta$ の値の 凡その目安として V > △程度の値にする.

$$\hat{\mathcal{H}}_{SDW} = -\Delta \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \{ \hat{C}^{\dagger}_{\sigma}(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{Q}_{S}) \hat{C}_{-\sigma}(\boldsymbol{k}) + \text{h.c.} \}.$$
(5.10)

前章での定式化と同じく相互作用の強さ Uの値は∆の値に置き換わっている. 解くべき平均場 Hamiltonian は $\hat{\mathcal{K}}(h)$ + $\hat{\mathcal{H}}_{AO}$ + $\hat{\mathcal{H}}_{SDW}$ である.この平均場 Hamiltonian を周期的境界条件下 ( $-\pi/a <$  $k_x \leq \pi/a, -\pi/b < k_y \leq \pi/b$ ) で対角化する. この平均場 Hamiltonian に関する固有値問題は 4.2 節と同様に、 $Q_{\rm S}$ は $(\pi/a,\pi/b)$ なので、 $k_x$ 方向についての量子数をスピン変数と組み合わせること により、 $k_y$ 方向に関して1次元化できる. 量子数 $k_y$ 以外に $|(k_x, \sigma), k_y >, |(k_x + \pi/a, -\sigma), k_y >$ だ け基底の種類が2つ増えたため、Hamiltonian 行列は $Q_S^x$ 導入以前の2倍になる.詳しくは4.2節 に述べているのでここでは割愛する.

その SDW と AO ポテンシャルとを導入した場合のフェルミ面はそれぞれ ClO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>につい ては、 $\hat{\mathcal{K}}(0) + \hat{\mathcal{H}}_{AO} + \hat{\mathcal{H}}_{SDW}$ を4×4の Hamiltonian 行列の対角化により得ることが出来る.例え ば、 $t_b/t_a = 0.6, t_{b'}/t_a = 0.2, V/t_a = 0.2, \Delta/t_a = 0.03,$ フィリング 1/2 のときのフェルミ面が図 5.8(c) である.

### 5.2.2 有限温度

 $\Delta(T)$ を自己無撞着に求めずに BCS 的な解<sup>43)</sup>を仮定する. BCS 理論でのギャップ $\Delta(T)$  は次の ようなギャップ方程式から得られる.

の近似が施されている.

有限温度の計算のその方法論に関しては、3.2.2項の定式化で述べた内容と同じである.まず、あ る温度  $T \circ \Delta(T)$  を BCS 的な解から決めておき,基底状態における全固有値を平均場 Hamiltonian  $\hat{\mathcal{K}}(h) + \hat{\mathcal{H}}_{AO} + \hat{\mathcal{H}}_{SDW}$ から求める.そして、3.2.2項と同様に温度 Tの自由エネルギー F(h,T)を 導き,それから磁化  $M(h,T) = -\partial F(h,T) / \partial h$ を求める.温度 Tは  $t_a$ で規格化しておく.

まで示す。

近い $t_a: t_b: t_b$ の比で計算を行うことにする.

### 5.3 結果

### 5.3.1 Rapid Oscillation の存在

$$UT \sum_{\omega} \int_{0}^{E_{c}} d\xi (\omega^{2} + E^{2})^{-1},$$

$$E = (\xi^{2} + \Delta^{2})^{1/2}.$$
(5.11)

ωは松原周波数である. Ecはカットオフエネルギーであり、フェルミエネルギー εFとは Ec <<  $\epsilon_{\rm F}$ の関係がある.多くの標準的な教科書<sup>70)</sup>に記載されているため詳細は書かないが、(5.11)式 から,  $T \rightarrow 0$  でのギャップの大きさ $\Delta(0)$  と転移温度  $T_{SDW}$ は簡単に評価でき, その結果から,  $\Delta(0)/T_{SDW} \simeq 1.76$ という物質に依存しない普遍的な定数を導く.勿論,弱結合の仮定下で数多く

磁化の Fourier 変換について説明する. M(h,T)の Fourier 変換を行い、それによって得られ た各軌道 j からの周波数 f<sub>i</sub>の振幅(A<sub>i</sub>)は 3.2.2項での(3.17), (3.18)式から決定する. A<sub>i</sub>の磁 場依存を調べるときは、Fourier 変換の幅 2L をある程度選び、 $h_c^{-1}$ の関数として  $A_i$ を示す. また、 温度依存を調べるときは、幅 2L を固定しておき、ある温度 T についての  $A_i(T)$  を転移温度  $T_{SDW}$ 

あまりにも現実のta,tb,tbの値からかけ離れ不完全ネスティングを強調しすぎると(tb,tb)の値 を大きくすること) SDW ギャップム(T) の効果が弱められてしまう. Tに関する振動の振る舞いを 考察するときは、現実的なパラメーターで計算する必要がある.しかしながら、上述したように 磁気振動を見えやすくするためには、th.th/を大きくしなければならない.また、通常のBCS理論 からの  $T_{\text{SDW}}$  と $\Delta(T)$ の関係 $\Delta(0)/T_{\text{SDW}} \simeq 1.76$ が現実の有機伝導体において必ずしも正しい比に なっているかどうかはわからない<sup>71)</sup>. そのため,  $\Delta(0)/T_{SDW}$ の比を何種類か変えた場合の, 振動 のFTAのTに関する定性的な振る舞いを調べることにする。特にそのTSDW近傍では非常に急激 な T変化が期待されるであろう (図 4.14(a)). 勿論, なるべく  $t_a: t_b: t_b \simeq 1:0.1:0.01$  の比に

不完全ネスティングの効果を顕著にするために、以下  $t_b/t_a = 0.6$ ,  $t'_b/t_a = 0.2$ ,  $V/t_a = 0.2$  で計 算している. 図 5.9(a) に ClO<sub>4</sub>型の AO ポテンシャルを導入したときの NM 状態 ( $\Delta = 0$ ) と SDW

状態 ( $\Delta = 0.03$ ) における, M(h) の計算結果を示す.  $\Delta = 0$  では, h に関して M(h) に振動が存在 しないことがわかる.一方で、 $\Delta = 0.03$ には長周期と短周期の2種類の周期的な振動が見られる. 短周期の振動の周波数 fROは図 5.8(c)のフェルミ面の破線で示した電子的な軌道の面積と一致す る. つまり、fROはその軌道からのdHvA 振動である. また、現実の ClO4のバンドパラメーター を用いて、その軌道の面積を周波数に換算すると約250Tであり、観測されている ROの周波数と ほぼ一致する. これらのことから, FISDW 相で熱力学量に観測されている RO は図 5.8(c) の破線 の軌道 (SDW ギャップの MB より生じる軌道である)からの通常の SdH, dHvA 振動であると考 えられる.しかしながら、FISDW相での磁気抵抗のROの起源がSdH振動であると言い切るに は問題がある.それについては 5.4.1項で述べることにする.長周期の周波数 fLO は図 5.8(c)の実 線の小閉軌道の面積と一致する.本研究での計算では,SDW ネスティングベクトルを固定してい るため、その軌道からの dHvA 振動が現われるが、5.1節で説明したように FISDW 相では、その 小閉軌道からのdHvA 振動はSDW ネスティングベクトルの磁場による変化によって抑制される.

 $\Delta = 0$ では図 5.8(b)のフェルミ面であり、矢印の向きが同一な開いた一対のフェルミ面が存 在するだけなので、Landau 量子化可能な閉軌道は MB を通しても作れそうにない. このことか ら,磁化 M(h) が振動しないのは当然のように思える.しかしながら,3章の MB の量子論的考察 から量子干渉振動(その章で考察した $\beta - \alpha$ 振動)の存在を示している.この章の考察から、MB に関する現象を従来の半古典論とトンネル効果の組み合わせで理解すること(Falicov-Stachoviak 理論)は原理的に考え直す必要があるということが示されている.つまり, MB が関係しそうな 現象は疑ってみるべきであり、慎重な考察、要するに原理的に量子論の観点から計算するべきで ある.量子論的考察から,図5.8(b)のAOしたClO4のようなフェルミ面の形状からは、状態密度 のピークに起因した熱力学量における振動現象が存在しないことが確かめられた.

図 5.9(b) は NO<sub>3</sub>型の AO ポテンシャルを導入した場合の NM 状態 ( $\Delta = 0$ ) と SDW 状態  $(\Delta = 0.03)$ における, M(h)の計算結果を示す.  $\Delta = 0$ では M(h)に h 関する周期的な振動が存在 する. その周波数 fROは図 5.8(b) のフェルミ面の電子とホール閉軌道の面積と一致する. つまり, fROはそれらの軌道からのdHvA 振動である.NO3においても,現実的なバンドパラメーターを 用いれば  $f_{RO}$ は約 250T になり、観測されている RO の周波数と一致する.  $\Delta = 0.03$  では、 $f_{RO}$ に加えてもっと低い周波数の振動(LO)が存在しており、その周波数 fLoは図 5.8(c)の実線で示 されている小閉軌道の面積と一致する. さらに, その M(h) の FTA の h 変化から (図 5.9(c) に 示している), f<sub>BO</sub>と f<sub>LO</sub>は MB によって結び付けられている振動であることがわかる. h が大き くなるに従って fROの振動の振幅は大きくなり、逆に fLOの方は小さくなっている. つまり、こ れは小閉軌道に閉じ込められていた電子が強磁場下で SDW ギャップを MB していくことを示し,

Audouard ら<sup>60)</sup>が観測した  $f_{RO}$ と  $f_{LO}$ の振幅の h 変化に関する様子と同じである.よって, NO<sub>3</sub> の SDW 相での RO は図 5.8(c) の破線で示した電子とホール軌道からの通常の SdH, dHvA 振動 であり、LOはSDWネスティングによりできる小閉軌道からの同じく通常のSdH, dHvA 振動で あると考えられる.ここでも、CIO4と同様に磁気抵抗に関してはSdHのみがROの起源であると 考えるのは少し問題があり、それは5.4.1項で述べることにする. 計算結果が示すように, FISDW相, 若くは SDW 相での ClO<sub>4</sub>と NO<sub>3</sub>に関する, 熱力学量に ついて RO の起源は、両者とも図 5.8(c) のフェルミ面における破線で示された MB 軌道からの通 常の dHvA 振動である.次に、その RO の FTA の温度依存について調べる.

### 5.3.2 ROの振幅の温度依存

定式化で注意したように、なるべく $t_a: t_b: t_{b'} \simeq 1:0.1:0.01$ の比に近い、 $t_b/t_a = 0.6, t'_b/t_a =$  $0.04, V/t_a = 0.04, \Delta(0)/t_a = 0.02$ で計算している.若干,ネスティングが良くなるが,図 5.8の フェルミ面の形状とほとんど変わらないので、このパラメーターにおけるフェルミ面を示さない. M(h,T)の Fourier 変換領域は固定しておき、Tを  $T_{SDW}$ まで変化させたときの、M(h,T)の  $f_{RO}$ のFTA  $(A_{RO}(T))$ の温度依存の結果を図 5.10 に示す.まず、ClO<sub>4</sub>について、 $\Delta(0)/T_{SDW}$ が 5.0 と 3.0 とした場合, T = 0 から  $T_{SDW}$  までの  $A_{BO}(T)$  の温度依存をそれぞれ示している. その 比を3.0としたときは、単調にT<sub>SDW</sub>まで減少する.しかしながら、5.0とした場合、T<sub>SDW</sub>近傍で 非常に特異な振る舞いをしていることがわかる. T = 0 から少しずつ温度に関して減少していた  $A_{RO}(T)$ がT = 0.004辺りから急激に増加していき、T = 0.007で最大になり、T = T<sub>SDW</sub>で0に

なっている.

この現象は次の事が原因である.図 5.8(c)のフェルミ面からわかるように,ROはSDWギャッ プをMBして作られる軌道からの振動である.SDW ギャップは、温度が上昇するに従って閉じて いき,最終的には SDW 状態から正常状態への転移温度でゼロになるのである. つまり,温度が 上昇するにつれ SDW ギャップが閉じていくため、電子は MB しやすくなることがわかる. すな わち, SDW ギャップの閉じが振幅の増大に寄与し,温度因子((2.25)式参照)の効果とは逆の効 果を与えている.よって、SDW ギャップの閉じによる FTA の増加の寄与と温度因子による減少 の寄与が競合することにより、場合によっては図 5.10(a) の 5.0 のように、ある温度で FTA が最 大値を取ることもあるのである.また、SDW ギャップはTSDW近傍で急激に閉じてくるため、図 5.10(a) の 5.0 の結果のように、転移温度近傍で明瞭な最大値を取るのである. さらに、 $T = T_{SDW}$ で振動が消滅するのは当然のことである.なぜなら、 $\Delta(T_{SDW}) = 0$ であるため、ギャップが完全 に閉じてしまうと図 5.8(b) のフェルミ面に対する計算になるからである.実際, T=0 での結果 では、振動は全く存在していなかった(5.3.1項参照).

次に、NO<sub>3</sub>について、 $\Delta(0)/T_{SDW}$ が2.0と1.54とした場合、T = 0から $T_{SDW}$ までの $A_{RO}(T)$ の温度依存をそれぞれ示している.その比を 2.0 としたときは、単調に T<sub>SDW</sub>まで増加している. これは、温度因子による振幅の減少よりも、SDW ギャップの閉じによる振幅の増加が著しいため である. NO<sub>3</sub>の場合,  $\Delta(T_{SDW}) = 0$  で図 5.8(b) からわかるように, 電子とホールのポケットが存 在する. つまり、ClO4とは異なり、NO3ではギャップが閉じても振動が有限に存在するはずであ り、実際、T = 0 での結果にもそれは示されている(5.3.1項参照). 1.54 とした場合の結果に着 目すると、T<sub>SDW</sub>近傍で非常に特異な振る舞いをしていることがわかる. T = 0.007 辺りから急激 に増加していき, T = 0.009 で最大になっていることがわかる.この温度依存も, ClO4のときと 同様に, SDW ギャップの閉じが振幅の増大に寄与し, 温度因子((2.25) 式参照)の効果とは逆の 効果を与えることに起因している.

計算結果が示すように、ClO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>の両方とも磁化における RO の FTA の温度依存がある温 度で最大値をとることがある.勿論、 $\Delta(0)/T_{SDW}$ の比の値の選び方によっては、明瞭に最大値を とるような温度変化しない場合もある.

### 5.3.3 エネルギーバンド図

5.3.1項での図 5.9 の結果(M)に対応した磁場中のエネルギーバンド図を図 5.11 に示す。但 し、パラメーター(tw,V)の値が5.3.1項での値とは若干異なっている.勿論、フェルミ面の形状 は本質的には変わらないので、以下の議論に支障は生じない.この図は横軸が h,縦軸がエネル ギーであり、ある h における波数kに属する全固有値を一次元的に投影している. さらに、それ ぞれのエネルギーバンドについてフィリング1/2のときのフェルミエネルギーも記しておく(図 5.11). そのフェルミエネルギーとエネルギーバンド図を重ねて見ることで両者の関係がよくわか る.既に、3章で似たような磁場中のバンド図を紹介している.その章で、磁場中のエネルギーバ ンド内のギャップとdHvA 振動との関係は説明しているので、その関係についてはその章が参考 になるのでここでは割愛する.図 5.11(a)は ClO4型の AO ポテンシャルを導入した場合のバンド であり、バンドは連続になっており、dHvA 振動を起こすような状態密度の変化が存在しないこ とがよくわかる. つまり、1/h に関して周期的な振動をフェルミエネルギーに起こさせるエネル ギーギャップが存在していないのである.しかしながら,そこに SDW が誘起されるとギャップが 生じ,dHvA 振動が起こることが図 5.11(b) からわかる.

NO3型の AO ポテンシャルを導入した結果である図 5.11(c) から, (a) と比較して非常にバン ドが離散的であり、振動現象を生じさせるギャップの存在があることがわかる.本来、h=0での

# が観測されるべきであると予測する.

### 5.4 考察

### 5.4.1 実験結果の理解

磁気抵抗に関して ClO4では, RO は相図の NM 相と FISDW 相に渡って観測され, 一方, 磁 化に関しては、NM相では見られず、FISDW相でのみ観測されている.NO3では、磁化に関する 実験は現在までほとんど行われていないが、抵抗については SDW 相で RO と LO が存在してい る、そして、FISDW相並びにSDW相でのROのFTAの特異な温度依存が実験により示されて いる.磁化に関する計算は、ROのそれらの特徴を再現している.磁気抵抗と磁化に関するROの 起源と特徴の原因を次のように考える.

ClO<sub>4</sub>に関して,(1) NM 相ではそのフェルミ面の形状から(図 5.8(b)), Landau 量子化可能 な閉軌道は存在していない. そのため,磁化などの熱力学量には, Landau 量子化による状態密 度のピークが生じないであろう.実際、計算において NM 相では熱力学量における振動現象は存 在しなかった.(2)しかしながら,NM相のフェルミ面はSQI振動の起源になる形状をしている (図 5.8(b)). その一対の開いた軌道で囲まれた面積は、約 250Tの周波数に換算される. それゆ え、NM相での磁気抵抗に観測される ROは SQI 振動によるものであると予測する.(3) FISDW 相では SDW ネスティングにより、Landau 量子化可能な閉軌道が、MBを通じて復活する.その 軌道の面積は周波数で換算して約250Tになる.つまり、磁化などの熱力学量に関しては NM 相

フェルミ面の形状から考えて、電子とホールの閉軌道が存在していることからそれは当然のこと である. また, SDW をたたせた場合の図 5.11(d) から, SDW ギャップが開き, 振動を抑制してい ることがわかる(完全に抑制されてはいないが).図5.9のMを再度見直すと、NO3に対する計 算結果からわかるように振動の鋸歯的波形が、通常とは異なり逆向きになっていることがわかる. この現象は、LK 公式では説明できない、経験的には、電子とホールの閉軌道の面積がほぼ一致す る場合、顕著にその逆鋸歯形が観察できる.確かにバンド図を見ると、フィリングが1/2のフェ ルミ準位は、電子とホール軌道からの Landau 準位をまたぎながら、逆鋸歯形を作っている. 逆 に、図 5.11(b) からホール軌道からのエネルギーギャップが存在せず、電子軌道だけで通常の鋸歯 波形を作っていることがわかる.本研究の結果ではホール軌道だけでも通常の鋸歯波形になった. よって,量子論的な計算から電子とホール閉軌道がほぼ同じ面積をしている場合に両者の Landau 量子化がお互いに影響を及ぼしあい。Mの振動が逆鋸歯形になるという現象が起こると考えられ る. NO3に関して,磁化などの熱力学量による RO に対する観測結果は現在まで報告されていな い.NO3についての磁化のROは電子とホール閉軌道の共存から、磁場に関して逆鋸歯形の振動

で無振動であったのが、FISDW 相で通常の dHvA を起源とする RO が見えるようになるべきで あり、実際、計算結果(図 5.9)はそれを示している.しかしながら、抵抗はもっと複雑である. なぜなら、そのフェルミ面の形状(図5.8(c))では、矢印の向きが平行な一対のフェルミ面と反平 行な一対のフェルミ面の両方が混在しているため, SQI 振動と SdH 振動の両方を生み出しても不 思議ではない. そのため, FISDW 相での抵抗に SQI と SdH の両方を起源とする振動が混合して いると予測する.両者の振動の周波数はほとんど同一であるが、位相が一致しているかどうかは わからない. どちらとも, MB が関与している点も位相の問題をより複雑にしている. 位相がお 互いに半波長だけずれていれば、振動を消滅させようとするであろう.実際には、磁場の強さに 関して NM 相と FISDW 相にまたがる抵抗の観測では、RO の振動の位相についてはかなり連続 的に両相間でつながっているように見える<sup>38)</sup>(図 5.4).本考察が正しければ、この系では、RO の SQI と SdH 間の位相はほとんど一致しているのかもしれない. この種の問題は今後の課題にな ると考えられる.(4) 磁化に対する計算では、 $\Delta(0)/T_{SDW}$ の比の値によっては、ROのFTAの温 度依存が、山型のように最大値をとる場合もある(図 5.10(a)). これは SDW ギャップの温度依存 が,通常の温度効果と逆の方向に振幅に寄与するからである.勿論,顕著に特異な振る舞いが見ら れない比の値もある. 重要なことは ROの起源が dHvA, SdH, SQI 振動のどれであっても, MB する SDW ギャップが温度依存することから、その FTA の温度依存は何らかの影響を受けるとい うことである.磁気抵抗や比熱において, ROのFTAが約2Kで最大になる現象が観測<sup>32,38,58)</sup>さ れている一方で, 音波や磁化の RO の FTA の温度依存は単調な減少が観測されている55,56).磁 化(熱力学量)に関する RO の計算結果 (図 5.10(a) の $\Delta(0)/T_{SDW} = 5.0$ )が、比熱のその特異 な FTA の温度依存を再現していると考えている. また,磁化におけるその単調減少は,温度効果 による減衰が大きくて SDW ギャップの閉じによる寄与が顕著に表われずに起きている現象である と考えている. 実際,計算においても $\Delta(0)/T_{SDW} = 3.0$ とした場合は単調減少になっている(図 5.10(a)).磁気抵抗に関するその定性的な振る舞いは、図 5.10(a)のΔ(0)/T<sub>SDW</sub> = 5.0の結果が再 現しているかもしれない.なぜなら、ROの起源がSdH振動とSQI振動との混合であっても、両 者とも温度効果はFTAを減衰させ、SDW ギャップの閉じはFTAの増加につながるからである.

NO3に関して,(5) NM相のフェルミ面の形状から(図 5.8(b)),電子とホールの閉軌道が存 在し,両者の面積は半金属のため一致している.また,その面積は周波数で換算して約250Tであ り、つまり、NM相での磁気抵抗でのROはSdH振動を起源とするものである.(6)図5.8(c)が 示すように、SDW 相では SDW ネスティングにより、残された小さな閉軌道から LO が生まれ、 SDW ギャップを強磁場下で電子が MB することにより、RO が観測されることが計算から示され ている(図 5.9). それは, Audouard ら<sup>60)</sup>の磁気抵抗の実験結果による MB の様子と一致する. 述した ClO<sub>4</sub>のおける(4) での考察と同様の理由である.

### 5.4.2 ClO<sub>4</sub> & NO<sub>3</sub>

今までの考察を踏まえて、ClO<sub>4</sub>とNO<sub>3</sub>でのROの違いについて述べる、ClO<sub>4</sub>におけるFISDW 相での副相への逐次一次転移は、小閉軌道の Landau 量子化を妨げ、SdH, dHvA 振動を生じさせ ない. つまり、ClO4ではNO3のLOにあたる周波数が60T程度のSdH, dHvA 振動は観測されるべ きではない.実際,そのような長周期の正弦波的振動は観測されていない.一方で,FISDW 転移が 起こらない NO3では通常の SdH, dHvA 振動を起源とする LO が生じると予測される. Audouard ら<sup>60)</sup>によれば、広い磁場領域に渡って磁気抵抗にLOが観測されている。 磁化に対する計算から, ROのFTAの温度依存もClO<sub>4</sub>とNO<sub>3</sub>とでは,その振る舞いが異な る. NO3では, SDW 相から NM 相に転移した後, そのフェルミ面の形状が図 5.8(b) であるため, Landau 量子化可能な閉軌道の存在から、転移温度を超えても磁化に RO が存在するはずである. しかしながら、NO3では SDW 転移温度が高いため(~12K),温度効果により磁気振動自体が見 えずらくなることが予想される.磁気抵抗による観測結果は<sup>60)</sup>, 12K以上では RO は見えなくなっ ている(図 5.6).やはり、これは温度因子の効果によるものであろう.NO3についての熱力学量に よる RO の観測は非常に興味深い、今後の熱力学量による観測を期待する、RO の FTA の温度依 存が本章において示された結果と同様になるかもしれない. 逆に ClO4 では SDW 相から NM 相に 転移した後は, MBを通してさえも, Landau 量子化可能な閉軌道が存在しないため(図 5.8(b)), 転移温度を超えると磁化に RO は見られないと考えられる.実際,多くの熱力学量による観測結

(7) SDW ネスティング後のフェルミ面は、矢印の向きが平行な一対のフェルミ面と反平行な一 対のフェルミ面が存在するという点に限って、フェルミ面の幾何学的観点からは ClO4と同一であ る.よって、磁気抵抗には SdH と SQI 振動が混合していると考えられる。(8) ClO4と同様に磁 化に関する計算は、 $\Delta(0)/T_{SDW}$ の比によっては、ROのFTAの温度依存が、山型のように最大値 をとる場合もある(図 5.10(b)) ことを示している.これは(4)と同様にSDW ギャップの温度 依存に起因するものである.また、磁気抵抗の ROの FTA が約4K で最大になる現象の理解も上

計算結果からわかるように、FISDW相、若しくはSDW相でのClO<sub>4</sub>とNO<sub>3</sub>に関する、熱力学 量について ROの起源は通常の dHvA 振動である。本研究では輸送係数に関しての理論的考察は 行っていないが、FISDW相, 並びに SDW 相での RO は SdH と SQI 振動の混合であり、NM 相に ついては、ClO4ではSQI振動であり、NO3では通常のSdH振動であると予想する.また、磁気抵 抗における RO の FTA の温度依存が数 K で最大になる現象<sup>59,60)</sup>は,温度因子の効果による FTA の減少と、SDW ギャップの閉じによる FTA の増加が競合することにより生まれるものである.

果<sup>55-58</sup>)では,転移温度以上では RO は見えていない.同様に,磁場依存に関しても SDW 転移磁場以下では観測されるべきではない.多くの実験結果<sup>55-58</sup>)においても,転移磁場以下では RO の存在は観測されていない.

### 5.4.3 今後の発展

本研究の RO に対する理論は AO に基づくものであるが、一方で、AO がないと考えられている PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>にも RO は存在する. PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>に関する RO は、ClO<sub>4</sub>などの RO とは起源が違うのかもしれないが、PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>に AO が存在しているのかもしれない. それらの問題は今後の大きな課題である.

NM 相の磁気抵抗おいて、宇治らは磁場方向に垂直面内の抵抗 ( $\rho_{xx}$ ) については RO を観測 しているが、磁場方向の抵抗 ( $\rho_{zz}$ ) には RO が存在しないことを報告している<sup>59</sup>). SQI 振動は、 その半古典論的挙動から、 $\rho_{xx}$ に観測されると考えられ、 $\rho_{zz}$ が干渉効果を受けるとは考えにくい. しかしながら、最近、McKernan らが $\rho_{zz}$ に RO を見い出している<sup>72</sup>). 両者の結果の違いがなぜな のかはわからないが、NM 相の磁気抵抗における RO の起源が SQI 振動であるとすれば、 $\rho_{zz}$ にも SQI 振動があらわれるのかもしれない. 若しくは、 $\rho_{zz}$ だけは全く違う起源からの振動であるかも しれない. どちらにしても、SQI 振動の理論的考察を今後慎重に行う必要があると考えている.

McKernan らは CIO<sub>4</sub>の強磁場相における磁気抵抗と磁化,ホール伝導度の測定から,今まで の強磁場相の相図とはかなり異なった相図を主張している<sup>72)</sup>(図5.12).彼らの意見では,今まで NM 相であると考えられていた領域(3K以上 6K以下,20T以上)が SDW 相(SDW<sub>1</sub>相)にな り,磁場の値を一定(20Tから28Tの間)にして温度を下げていくと,約3Kから異なる SDW 相 (SDW<sub>2</sub>相)に一次転移を起こす.彼らは,標準モデルで考えられていたネスティングベクトルと は、異なるネスティングベクトルが最適化されることにより,強磁場下で一次転移が起こると予 測している.現在のところその考え方は,ネスティングベクトルの選び方に対する自由度の一つ としては,解の一つとして推測されるが,安定な解であるかどうか理論的な根拠は何もない.今 後,その一次転移相に関しての理論的考察から,McKernanらの主張する相図(図5.12)に関す る示唆を与えられるであろう.その問題に対する理論からの接近という観点からは上述したよう なことであるが,FISDW 相並びに SDW 相での熱力学量における ROの起源が通常の dHvA 振 動に他ならない,という本章の結論に着目すれば,RO は各相におけるフェルミ面の形状に密接 に関わっているため,RO の詳細な観測は強磁場下における状態に関する大きな手掛かりになる と考えられる.その振動の周波数だけでなく,FTA の温度依存,磁場依存などを詳細に調べた実 験を期待する.各相におけるネスティングベクトルの違いがそれらに反映されるべきである.実 際, McKernan らの磁化による SDW<sub>1</sub>相における RO の観測<sup>72</sup>は, この領域が SDW ネスティン グを起こしてフェルミ面が再構成されていることが原因であると考えている.また,強磁場下の SDW<sub>1</sub>相と SDW<sub>2</sub>相間の磁化の RO に関して,その鋸歯的波形がお互いに逆向きになっているこ とも観測している<sup>72</sup>(図 5.13).SDW<sub>2</sub>相での波形は通常の電子数一定の理論から導かれる dHvA 振動の波形の向きとはまったく逆向きである.似たような現象に強磁場相での Shi らが行った音 波による観測結果<sup>56</sup>がある (図 5.14).彼らの結果は,McKernan らの SDW<sub>1</sub>相と SDW<sub>2</sub>相とほ ぽー致する領域間での RO が,お互いに半波長ほどずれていることを示している.計算結果が示 すように (5.3.3項),SDW<sub>2</sub>相での逆鋸波形はほぼ同じ面積の電子とホール軌道が共存しているこ とが原因であるかもしれない.それらの現象の詳細な理論的考察が必要であろう.

今後,多くの実験家達により,輸送係数と熱力学量の両方に関して詳細な観測とそれらの比較 を報告してくれることを期待している.付け加えると,NO<sub>3</sub>の RO について熱力学量に関する実 験報告が現在まで見当たらない.計算から,熱力学量において RO は発見されるべきであり,そ のFTA の温度並びに磁場依存について非常に興味がある.FTA の温度依存に関しては図 5.10(b) のような山型になっているかもしれない.

### 5.5 結論

AOの方向が異なる陰イオン X=ClO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>に対する RO についての理論的考察を行った. その結果から, FISDW 相並びに SDW 相に関する熱力学量における RO の起源は, AO と SDW ネスティングによるフェルミ面の再構成に伴った通常の dHvA 振動であると考えている. 本研究では輸送係数に関する計算を行っていないため,輸送係数について明確な結論を示すことはできない. しかしながら,磁気抵抗での RO の起源は SdH, SQI 振動の混合であり,数K で RO の FTA の温度依存が最大になる現象は,温度因子の効果による振動の振幅の減少と,SDW ギャップの温度依存による振幅の増大との競合が原因であると予測する. 最近話題になっている ClO<sub>4</sub>の強磁場下 (20T~30T) における新しい相の問題と絡めて, RO に関しては,理論と実験の両面からのより一層の考察が必要であろう.

### 6 総括

本研究では、一貫して磁場破壊現象が関与する問題に対して量子論の観点から理論的考察を 行った.この取り扱いから、数多くの基礎論的にも現象論的にも興味深い結果が得られた. まず、3章の量子論的考察から導かれた熱力学量における量子干渉振動(β-α振動)の存在が挙 げられる.磁場破壊の状況下がこの種の量子干渉振動の起源を内在していることは確実である.今

後の実験家たちの努力によりその存在がより明確になるはずである.

トンネルするギャップの大きさが温度変化する場合、磁場破壊から生じる振動の振幅は特異な 温度依存をする(5章).低次元有機伝導体で約10年以上も以前から観測されている現象であるに もかかわらず、この現象に関する理解が遅れていた.その大きな原因は、磁場誘起スピン密度波 転移の問題が絡んでいたためである.本研究によって、大きさが温度変化するギャップについての 磁場破壊に関する一般通念が生まれ、量子干渉振動の存在という観点も含めて磁場破壊現象に関 する考察の枠組みが拡張されたと考える.

また、磁場破壊は相転移現象にも深く関わることがある(4章).磁場破壊による反磁性エネ ルギーの変化に起因した相転移現象は、単純かつ明解に磁場破壊現象の重要性を表わしている.

エネルギーに関する LK 公式には明瞭な反磁性項があるが、4章での磁場中の強束縛モデルか らのエネルギーには反磁性の効果が顕著には見えない. それと上述した量子干渉振動の存在とい う二つの結果は、磁場中の Bloch 電子(格子ポテンシャルの寄与を取り込んでいる電子状態)に 関して,未だ理解されていない多くの事柄が存在することを示している.本研究はその内のほん のわずかな知見を得ただけにすぎないのかもしれない. 今後,磁場中の Bloch 電子系の議論を検 証できる低次元有機伝導体に関する理論,並びに実験結果の吟味から固体物理に対するより一層 の理解が深まるであろう.

# 7 謝辞

本研究を行うにあたり終始御指導下さった町田一成岡山大学教授,中野正浩大阪工大助教授, 堀佳城高知高専講師,米井克己元岡山大学教授,岩見基弘岡山大学理学部長に感謝致します.理 論と実験の両面から助言を与えて下さった長田俊人東大先端研講師,実験家として助言を与えて 下さった大嶋孝吉岡山大学教授,佐々木孝彦東北大金材研助手,宇治進也博士,寺島太一博士金 材研, Dr. J. Wosnitza, Dr. W. Biberacher, 野上由夫岡山大学助教授, Dr. N. Harrison, 花咲徳 亮,山口智弘東京大教養学部博士課程の方々に感謝します.共同研究者として菅亮一岡山大学修 士課程,様々な助言を与えて下さった長尾眞彦岡山大学教授,小坂圭二博士,並びに岡山大学理 学部数理物理研究室の皆様に感謝します。

### 参考文献

- 1984).
- 1989).
- 4) R. W. Stark and R. Reifenberger, J. Low Tem. Phys. 26 (1977) 763.
- 5) A. B. Pippard, Proc. Roy. Soc. A270 (1962) 1.
- 6) A. B. Pippard, Philos. Trans. Roy. Soc. A256 (1964) 317.
- 7) R. G. Chambers, Proc. Phys. Soc. 84 (1964) 181.
- 8) R. G. Chambers, Proc. Phys. Soc. 88 (1966) 701.
- 9) L. M. Falicov and H. Stachoviak, Phys. Rev. 147 (1966) 505.
- 学(局在・量子ホール効果・密度波)(岩波書店, 1993)

12) J. W. Eddy, Jr. and R. W. Stark, Phys. Rev. Lett. 48 (1982) 275.

1) D. Shoenberg, Magnetic oscillation in metals (Cambridge University Press: Cambridge,

2) A. B. Pippard, Magnetoresistance in metals (Cambridge University Press, Cambridge,

3) R. W. Stark and L. M. Falicov, Prog. Low Temp. Phy. 5 (1967) 235.

10) レビューとして, T. Ishiguro and K. Yamaji, Organic Superconductors (Springer-Verlag, Berlin, 1990). 日本語の解説として、山地邦彦、固体物理 20 (1985) 930. 梶田晃示、固体物 理 25 (1990) 547. 最近の日本語の教科書として,長岡洋介,安藤恒也,高山一,現代の物理

11) K. Machida, Y. Hasegawa, M. Kohmoto, V. M. Yakovenko, Y. Hori and K. Kishigi, Phys. Rev. B50 (1994) 921. K. Machida, Y. Hori and M. Nakano, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 61. K. Machida, Y. Hasegawa, Y. Hori and K. Kishigi, Physica B201 (1994) 487. Y. Hori, K. Kishigi and K. Machida, J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 3598. Y. Hori and K. Machida, J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 1246. K. Machida, Y. Hori and M. Nakano, J. Phys. Soc. Jpn. 60 (1991) 1730. K. Machida and M. Nakano, J. Phys. Soc. Jpn. 59 (1990) 4223.

- 13) F. A. Meyer, E. Steep, W. Biberacher, P. Christ, A. Lerf, A. G. M. Jansen, W. Joss, P. Wyder and K. Andres, preprint.
- 14) K. Machida, K. Kishigi and Y. Hori, Synthetic Metals 70 (1995) 853. Phys. Rev. B51 (1995) 8946. K. Kishigi, M.Nakano, K. Machida and Y. Hori, J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 3043.
- 15) K. Kishigi and K. Machida, J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 3853.
- 16) K. Kishigi and K. Machida, Phys. Rev. B (in press). K. Kishigi and K. Machida, submitted to J. Phys. Soc. Jpn.
- 17) T. Sasaki, H. Sato and N. Toyota, Solid State Commun. 76 (1990) 507. Physica C185-189 (1991) 2687.
- 18) H. W. Capel, Physica B70 (1973) 1.
- 19) Y. Aharonov and D. Bohm, Phys. Rev. 115 (1959) 485.
- 20) R. A. Webb, S. Washburn, C. P. Umbach and R. B. Laibowitz, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 2696.
- 21) K. Oshima, T. Mori, H. Inokuchi, H. Urayama, H. Yamochi and G. Saito, Phy. Rev. B38 (1988) 938.
- 22) J. Caulfield, J. Singleton, F. L. Pratt, M. Doporto, W. Lubczynski, W. Hayes, M. Kurmoo, P. Day, P. T. J. Hendriks and J. A. A. J. Perenboom, Synth. Met. 61 (1993) 63.
- 23) J. Caulfield, W. Lubczynski, F. L. Pratt, J. Singleton, D. Y. K. Ko, W. Hayes, M. Kurmoo and P. Day, J. Phys.: Condens. Matter 6 (1994) 2911
- 24) J. S. Brooks, J. E. Crow, D. M. Parkin, H. J. Schneider-Muntau and N. S. Sullivan, Physica B197 (1994) 19.
- 25) S. Uji, T. Terashima, H. Aoki, J. S. Brooks, M. Tokumoto, N. Kinoshita, J. Phys.: Condensed Matter 6 (1994) L539.
- 26) T. Terashima, S. Uji, H. Aoki, M. Tamura, M. Kinoshita and M. Tokumoto, Solid State Commun. 91 (1994) 595.

- 28) D. R. Hofstadter, Phys. Rev. B14 (1976) 2239.
- Chem. Soc. Jpn. 63 (1990) 2183.

- (1990) 5428.
- moto and H. Anzai, Solid State Commun. 95 (1995) 691.

- 36) N. Toyota, private communication.
- 37) 例えば, 鹿児島誠一, 一次元電気伝導体 (裳華房, 1982)
- Anzai, Phys. Rev. B49 (1994) 732.
- and Y. Tanaka, preprint.

29) H. Mori, S. Tanaka, M. Oshima, G. Saito, T. Mori, Y. Maruyama and H. Inokuchi, Bull.

30) T. Sasaki, Doctor thesis (Tohoku University, 1992). T. Sasaki, N. Toyota, M. Tokumoto, N. Kinoshita and H. Anzai, Solid State Commun. 75 (1990) 93. T. Sasaki and N. Toyota, Solid State Commun., 82 (1992) 447. Synthetic Metals. 55-57 (1993) 2296. Phys. Rev. B49 (1994) 10120. T. Sasaki, S. Endo and N. Toyota, Phys. Rev. B48 (1993) 1928.

31) F. L. Pratt, J. Singleton, M.Doporto, A. J. Fisher, T. J. B. M. Janssen, J. A. A. J. Perenboom, M. Kurmoo, W. Hayes and P. Day, Phys. Rev. B45 (1992) 13904.

32) T. Osada, R. Yagi, S. Kagoshima, N. Miura, M. Oshima and G. Saito, Phys. Rev. B41

33) P. F. Henning, J. S. Brooks, J. E. Crow, Y. Tanaka, T. Kinoshita, N. Kinoshita, M. Toku-

34) T. Sasaki, H. Sato and T.Toyota, Synthetic Metals. 41-43 (1991) 2211.

35) N. Kinoshita, M. Tokumoto and H. Anzai, J. Phys. Soc. Jpn. 59 (1990) 3410.

38) S. Uji, H. Aoki, J.S. Brooks, A.S. Perel, G. J. Athas, S. J. Klepper, C. C. Agosta, D. A. Howe, M. Tokumoto, N. Kinoshita, Y. Tanaka and H. Anzai, Solid State Commun. 88 (1993) 683. S. Uji, H. Aoki, M. Tokumoto, T. Kinoshita, N. Kinoshita, Y. Tanaka and H.

39) M. V. Kartsovnik, A. E. Kovalev and N. D. Kushch, J. Phys. I France 3 (1993) 1187.

40) G. J. Athas, J. S. Brooks, S. Valfells, S. J. Kepper, M. Tokumoto, N. Kinoshita, T. Kinoshita

- 41) 例えば、D. Shoenberg, Magnetic Oscillations in Metals (Cambridge University Press, Cambridge, 1984) Appendix 4.
- 42) T. Osada, S. Kagoshima and N. Miura, Synthetic Metals 70 (1995) 931. 日本語の解説とし て,長田俊人,固体物理 30 (1995) 843.
- 43) J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 106 (1957) 162; 108 (1957) 1175.
- 44) N. Harrison, A. House, I. Deckers, J. Caulfield, J. Singleton, F. Herlach, W. Hayes, M. Kurmoo and P. Day, Phys. Rev. B52 (1995) 5584
- 45) T. Sasaki, T, Fukase and N. Toyota, private communication.
- 46) K. Maki, Phys. Rev. 33 (1986) 4826.
- 47) A. Virosztek, L. Chen and K. Maki, Phys. Rev. 34 (1986) 3371.
- 48) P.M. Grant, J. Physique 44 (1983) C3-847.
- 49) J. R. Cooper, W. Kang, P. Auban, G. Montambaux, D. Jérome and K. Bechgaard, Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 1984.
- 50) W. Kang, S. T. Hannahs, L. Y. Chiang, R. Upasani and P. M. Chaikin, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 2812.
- 51) W. Kang, K. Behnia, D. Jerome, L. Balicas, E. Canadell, M. Ribault, and J. M. Fabre, Europhys. Lett. 25 (1994) 363.
- 52) J. P. Ulmet, P. Auban, A. Khmou, P. Auban and S. Askenazy, J. Phys. Lett. 46 (1985) L-535.
- 53) W. Kang, J. R. Cooper and D. Jérome, Phys. Rev. B43 (1991) 11467. H. Schwenk, S. S. S. P. Parkin, R. Schumaker, R. L. Greene and D. Schweitzer, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 667.
- 54) J. P. Ulmet, A. Khmou, P. Auban and L. Bachere, Solid State Commun. 58 (1986) 753.
- 55) X. Yan, M. J. Naughton, R. V. Chamberlin, L. Y. Chiang, S. Y. Hsu and P. M. Chaikin, Synthetic Metals 27 (1988) B145. X. Yan, M. J. Naughton, R. V. Chamberlin, S. Y. Hsu, L. Y. Chiang, J. S. Brooks and P. M. Chaikin, Phys. Rev. B36 (1987) 1799.

- 56) X. D. Shi, W. Kang and P. M. Chaikin, Phys. Rev. B50 (1994) 1984.
- Perenboom and D. Althof, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 2054.
- and S. Askenazy, Phys. Rev. B50 (1994) 12726.
- 62) J. P. Ulmet, P. Auban and S. Askenazy, Phys. Lett. A 98 (1983) 457
- 63) J. P. Pouget, R. Moret and R. Comes, J. Phys. Lett. 42 (1981) L-543
- (1992) 5111.
- 解説として,長田俊人,日本物理学会誌 50 (1995) 192.
- Fabre, Europhys. Lett. 22 (1993) 279.
- 68) A. Audouard and S. Askenazy, Phys. Rev. B52 (1994) 700.
- 69) A. Bjelis and K. Maki, Phys. Rev. B45 (1992) 12887.
- 71) G. Grüner: Density Waves in Solids (Addison-Wesley, New York, 1994).

57) X. Yu, L. Chiang, R. Upasani and P. M. Chaikin, Phys. Rev. Lett. 65 (1994) 2458.

58) N. A. Fortune, J. S. Brooks, M. J. Graf, G. Montambaux, L. Y. Chiang, Jos A. A. J.

59) S. Uji, T. Terashima, H. Aoki, J. S. Brooks, M. Tokumoto, S. Takasaki, J. Yamada and H. Anzai, preprint. T. Osada, N. Minura and G. Saito, Solid State Commun. 60 (1986) 441.

60) A. Audouard F. Goze, S. Dubois, J. P. Ulmet, L. Brossard, S. Askenazy, S. Tomiś and J. M. Fabre, Europhys. Lett. 25 (1994) 363. A. Audouard F. Goze, J. P. Ulmet, L. Brossard

61) A. Audouard, J. P. Ulmet and J. M. Fabre, Synthetic Metals 70 (1995) 751.

64) A. G. Lebed, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 4903. A. G. Lebed and Per Bak, Phys. Rev. B40 (1989) 11433. V. M. Yakovenko, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 3607. K. Maki, Phys. Rev. B45

65) H. Shinagawa, S. Kagoshima, T. Osada and N. Miura, Physica B201 (1994) 490. 日本語の

66) M. Basletić, N. Biškup, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, A. Hamzić, K. Bechgaard and J. M.

67) T. Osada, S. Kagoshima and N. Miura, Phys. Rev. Lett. 69 (1995) 1117.

70) 例えば、恒藤敏彦、現代の物理学(超伝導・超流動)(岩波書店, 1993).

72) S. K. McKernan, S. T. Hannahs, U. M. Scheven, G. M. Danner and P. M. Chaikin, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 1630.



ら印加されている。 66

図 2.1. 運動量空間におけるフェルミ球. 自由電子系では真球になる.磁場(H)はkz方向か





図 2.3. 3.2.1章のh = 0のときの (3.10) 式の Hamiltonian から計算されたフェルミ面.フィリングは 2/3, v = 0.18 である.格子ポテンシャルジにより BZ 境界でエネルギーギャップが開けられ,  $k_y$ 方向にフェルミ面が開いている.

図 2.2. (a) は円柱状のフェルミ球.  $k_z$ 方向にエネルギーの分散がほとんどないため,  $k_z$ に伸びた円柱になる. (b) はある  $k_z$ の値における (a) の断面図. 円柱なので, どの  $k_z$ で切り取ってもおなじフェルミ面が得られる. 磁場中の電子の進行方向に矢印が付けてある.



The

k<sub>y</sub>

-76

 $-\pi_a$ 

α() β-α  $\beta + \alpha$ 2 β-α  $2 \beta_1$  $2\beta_2$ 

図 2.4.  $\beta$ - $\alpha$ 軌道以外は Falicov-Stachoviak 理論で予期される軌道. 透過する回数  $n_{1j}$ と反射 される回数  $n_{2j}$ は,  $\alpha$ 軌道では  $(n_{1j}, n_{2j}) = (0, 2)$ ,  $\beta$ 軌道では  $(n_{1j}, n_{2j}) = (4, 0)$ ,  $\beta + \alpha$ 軌道では  $(n_{1j}, n_{2j}) = (4, 2), 2\beta - \alpha$ 軌道では $(n_{1j}, n_{2j}) = (4, 2), 2\beta_1$ 軌道は $(n_{1j}, n_{2j}) = (4, 4), 2\beta_2$ 軌道は  $(n_{1j}, n_{2j}) = (6, 2), \beta の 第 2 高調波としての 2\beta 軌道は <math>(n_{1j}, n_{2j}) = (8, 0)$  である.  $2\beta, 2\beta_1, 2\beta_2$ 軌 道はすべて同じ面積である.

図 2.5. MB 前後におけるトンネル確率と位相.

(a)

(b)











図 3.1. (a) はκ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>の結晶構造. 立方体で囲まれた部分が単位格子で あり,各辺の長さが格子定数になる. 結晶軸が記入されている. (b) は a 軸方向からの図であり, (BEDT-TTF)分子の配置を示している. (c) は a 軸方向からの図であり, Cu(NCS)<sub>2</sub>分子とその配 置を示す.



Г

Z

エネルギー

M Y

図 3.2. 拡張 Hűckel 法から計算された ~(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>のエネルギーバンド構造<sup>21)</sup>.

