

学位申請論文公開講演会

日程：2011年1月11日（火）14:00～

申請者：大森 有希子（S研）

場所：物理会議室（C207）

題目：(TTM-TTP)₃I₃塩の分子内電荷秩序における多軌道効果

（主論文の要旨）

分子性固体 (TTM-TTP)₃I₃ では、TTM-TTP 分子が1方向に積層し、1次元的なバンド構造を持つ。組成比が1:1で擬1次元ハーフフィルド系となることから、この塩はMott絶縁体のふるまいを示すと考えられてきた。しかしこの予想とは異なり、この系は比較的高い伝導率を持つ高温状態から160Kで抵抗が急激に上昇し、顕著な金属-絶縁体転移を起こす。この低温相は分子の2倍周期をもつ非磁性状態であり、さらにRaman散乱実験によって分子の対称性の低下が観測された。これは電荷が分子内で左右非対称に局在していることを意味している。このような分子内における秩序化は、分子性固体の研究において広く成功をおさめてきた単一軌道による有効モデルでは記述することができない。したがって分子の内部自由度が本質的な役割を担う現象であると考えられ、分子の多軌道性がもたらす物性として近年報告された単一成分子金属 Ni(tm₂dt)₂、Au(tm₂dt)₂における金属性・分子内反強磁性に続くものとして興味深い問題を含んでいる。

本研究ではまず、分子の左右で電荷が偏る自由度の起源を明らかにするため、第一原理計算によるTTM-TTP分子の解析を行った。その結果、TTM-TTP分子がSOMOとそのひとつ下のエネルギー準位をもつHOMO-1からなる2軌道系を成すことを明らかにし、さらにこれらがそれぞれ結合・反結合軌道の性質を持つことから、分子の左と右に局在する仮想的フラグメント軌道が得られることを示した。分子内電荷秩序状態はこれらの左右フラグメント軌道を基底として記述できる。さらに、隣接分子間に働くCoulomb相互作用を2分子軌道を基底とする強束縛近似を用いて書き下し、第一原理計算の結果と比較することで、隣接分子間に働く全ての相互作用の値を見積もり、この系における有効モデルを得ることに成功した。

次に、第一原理計算によって得られた左右フラグメント軌道による有効モデルに対して平均場近似を用いた解析を行い、実験結果を再現する分子内電荷秩序状態を得た。平均場近似の結果から、シングレットペアが隣接分子の左・右フラグメントをまたいで局在している可能性があることを指摘した。この秩序状態は(1)分子内のフラグメント間トランスファーエネルギーが小さいこと、(2)隣接分子の異なるフラグメント間に働く斥力が他の斥力よりも小さいこと、という2つの条件下で基底状態となる。これらの条件は(1)SOMOとHOMO-1のエネルギー準位が接近していること、(2)隣接分子間に働く軌道交換相互作用が正の大きな値を持つこと、にそれぞれ対応しており、汎関数繰り込み群法による解析結果とも一致する。以上の結果から、分子内電荷秩序化が(TTM-TTP)₃I₃が多軌道系であることにより生じる現象であること、および隣接分子間の軌道交換相互作用がその起源になりうることを明らかにした。