

第一原理計算による電荷移動錯体の電子状態解析

ソニー（株）融合領域研究所 ○国清敏幸、鵜川彰人

【序】(TTF)(TCNQ)に代表される一次元電子系を持った電荷移動錯体では、その一次元金属性に由来する不安定性により、パイエルス転移という金属—絶縁体相転移を引き起こす事が知られている。一方で、同じような一次元的電子構造を持ちながら、LHe温度以下まで安定な金属状態を保つ(TSeT)(BTDA-TCNQ)錯体において、パイエルス転移を引き起こさないという報告がなされている[1]。そこで、本研究では、その現象を理論的に解明すべく、(TSeT)(BTDA-TCNQ)の第一原理計算による電子状態解析を行った。

【方法】バンド計算には、ウィーン大学のウルトラソフト擬ポテンシャル法による第一原理電子状態計算プログラムVASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) を用い [2-5]、一般化勾配近似 (GGA) による密度汎関数法 (DFT) によるバンド解析を行った。カットオフエネルギーは、350 eVとし、結晶の格子定数及び、内部の原子座標は実験により得られたものを用いて、セルフコンシステント計算を行った。計算には、 $6 \times 6 \times 6$ k点メッシュを用いている。

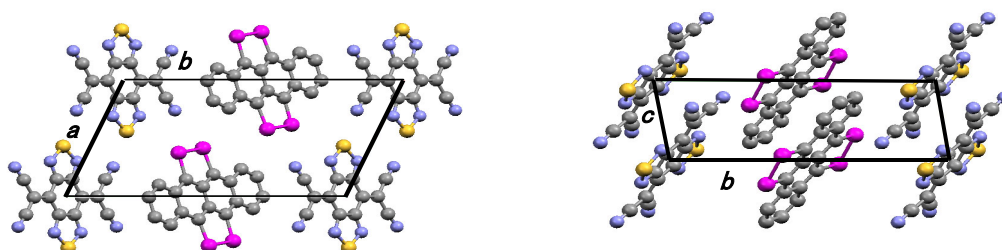


図1 (TSeT)(BTDA-TCNQ) 結晶構造 (左: c 軸方向、右: a 軸方向から見た図)

【結果】計算により得られたバンド構造を図2に示す。フェルミエネルギーを0 eVで基準にとり、 $\Gamma = (0, 0, 0)$ 、 $X = (a^*/2, 0, 0)$ 、 $Y = (0, b^*/2, 0)$ 、 $Z = (0, 0, c^*/2)$ として、基本逆格子ベクトル方向のバンド分散を表している。この結果から、結晶構造から予想されるように、分子の積み重なり方向である c 軸に沿って1次元的なバンド構造を形成していることが確認された。TSeTのHOMOバンド幅は約1 eV、BTDA-TCNQのLUMOバンド幅は約0.4 eVと見積られ、これらのバンドが交差するところをフェルミレベルが横切っている。ここで、 c 軸に垂直な方向には、ほとんどバンドが形成されていないことから、完全な1次元バンド構造であると仮定すると、 c^* 方向のフェルミ波数を k_F と置くと、ドナー、アクセプタ間の電荷移動量 ρ について、次の関係が成立する。

$$\rho = 4k_F / c^*$$

この関係から予想される電荷移動量は $\rho \sim 0.8$ であり、結合長から見積った値 $\rho \sim 0.9 \pm 0.1$ の測定誤差範囲内に収まっている。偏向反射スペクトルを *D r u d e* モデルで解析して、T S e T と B T D A - T C N Q の 2 種類の伝導パスから成るバンドの換算有効質量とバンド幅はそれぞれ $0.71 m_e$ 、 1.12 eV となることが報告されているが、計算から得られた値 $1.1 m_e$ 、 1.4 eV は、これによく一致している。これらのことから、現実の電子状態を反映した計算結果が得られていることが確認できた。

この計算により得られた状態密度分布を図 3 に示す。同じくフェルミレベルを 0 eV で基準にしている。このフェルミレベル付近を詳細に解析すると、フェルミレベル直近の状態密度はほとんど存在しない、すなわち、バンド交差により、僅かなギャップが生じていることが明らかになった。この計算で得られたモデルは、(T S e T) (B T D A - T C N Q) の電気伝導度が 30 K 付近ではほぼ一定の値となり、典型的な金属とは異なった温度依存性を示すこと、また、このことは、一次元的な電子構造でありながら (T T F) (T C N Q) などの一次元金属電子系に見られるパイエルス転移を起こさない、という実験事実を見事に説明するものである。

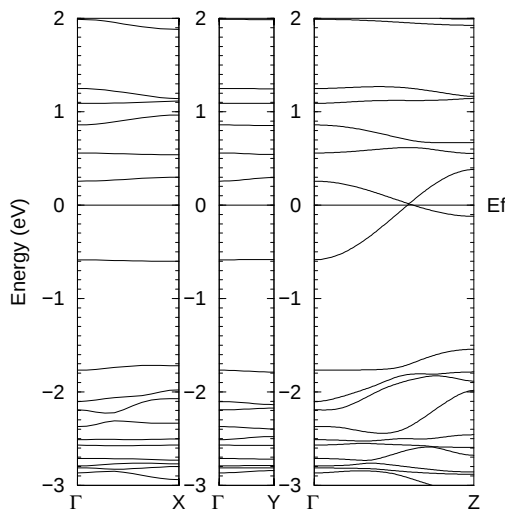


図 2 バンド構造

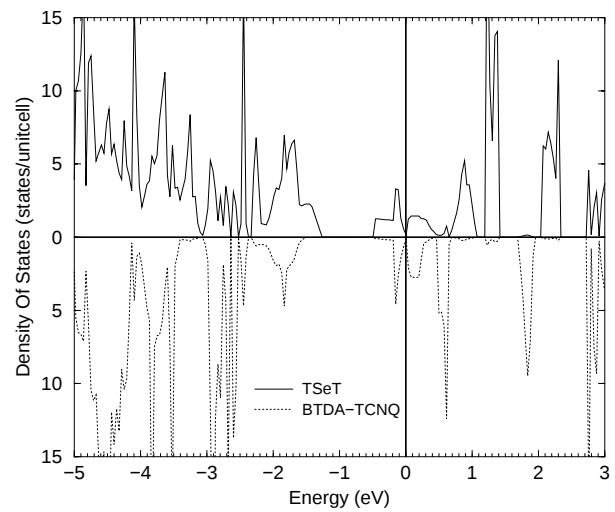


図 3 状態密度分布

- [1] A. Ugawa, K. Iwasaki, A. Kawamoto, and K. Yakushi, Phys. Rev. B 43, 14718 (1991)
- [2] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B 47, 558 (1993)
- [3] G. Kresse and J. Furthmuller, Comput. Mat. Sci. 6, 15 (1996)
- [4] G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B 54, 11 169 (1996)
- [5] G. Kresse and J. Hafner, J. Phys.: Condens. Matt. 6, 8245 (1994)