

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21740270

研究課題名（和文） 新規分子性導体及び遷移金属酸化物の有効モデル化とその解析による相転移現象の解明

研究課題名（英文） Mechanism of phase transitions in novel molecular conductors and transition metal oxides by constructing and analyzing effective models

研究代表者

妹尾 仁嗣 (SEO HITOSHI)

独立行政法人理化学研究所・古崎物性理論研究室・専任研究員

研究者番号：30415054

研究成果の概要（和文）：新規分子性導体及び遷移金属酸化物における新奇相転移現象の解明に向け、物質に即した有効モデルの構築を、*ab initio*（第一原理）計算による固体電子バンド構造から導出し、さらに電子相関効果や電子格子相互作用を考慮した。これにより、複数の分子性導体系および遷移金属酸化物において初めてミクロスコピックな有効モデルを導出することができ、その数値解析によって未解決だったスピン・電荷秩序のメカニズムを提案できた。

研究成果の概要（英文）：In order to clarify the origin of novel phase transitions in molecular conductors and transition metal oxides, we have constructed effective models based on *ab initio* (first principles) band calculations. By considering electron correlation and electron-phonon interaction we succeeded in deriving microscopic models for several materials, and in proposing mechanism of unsolved problems of spin and charge ordering by model analyses.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：物性理論、分子性導体、遷移金属酸化物、相転移、磁性、金属絶縁体転移、電荷秩序、新規物質

## 1. 研究開始当初の背景

分子性導体および遷移金属酸化物は国内外で非常に盛んに研究されている。特に前者においては近年、物質合成・物性測定・理論研究すべての面で日本の研究者が世界をリードしている状況にある。また後者でも日本での新物質の重要な発見が近年数多くあり、こ

ちらも世界の研究者を牽引している。このように新物質が作られそこから新現象が発見される状況において、理論的研究として、物質に即したモデル化、すなわち結晶構造から直に有効モデルを構築することが不可欠となる。そこでのモデル化において、半経験的方法によるパラメータ導出が多く用いられており、それらが第一原理計算ともよい対応

が付く場合が多い。

しかし近年このような半経験的な手法が問題となるケースもいくつか見つかっている。例えば、分子性導体では、従来と異なり1分子あたり複数の分子軌道が伝導および相転移に寄与する新物質群（多軌道系分子性導体）がそれに当たる。また、遷移金属酸化物においても、結晶構造が複雑で複数の結晶学的に独立な遷移金属サイトが価電子帯に寄与する場合、これらに定量的に有効モデルを構築しこれを解析するような系統的な研究はほとんどなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、上記のように半経験的方法に問題が生じるような新規物質群を対象とし、第一原理計算による全電子バンド構造のうち価電子帯に対する強束縛モデルを構築し、さらに相互作用効果を考慮することにより未解決の現象の解明を目指した。

特に、多軌道系分子性導体については、多種の物質群をそれぞれ手がけることによりその系統的理解を得ることを目的とした。これら従来の方法が問題となる物質群において、結晶構造からの第一原理バンド計算、そこから直に有効モデル構築、その解析による実験の説明、といった系統的な本研究はこれまで稀少であり、広範の理論研究者に今後の指針を与えさらなる詳細な理論的計算を引き出したい。

## 3. 研究の方法

LDA (Local density approximation) および GGA (Generalized gradient approximation) に基づいた第一原理による *ab initio* バンド構造計算を元に、これらのうちターゲットとする低エネルギー物理現象の起因となる電子状態に寄与する価電子バンド構造に対し、有効強束縛モデルを数値的なフィッティングにより構築する。

また、そこにオンサイトクーロン斥力などの電子相関効果を加味し、平均場近似および数値的厳密対角化（ランチョス法）などの計算手法を組み合わせ、特異な電荷秩序相転移現象のメカニズムを解明する。

特に、多軌道系分子性導体については、分子中に存在する空間的に分離した自由度であ

る、「左右」の擬分子軌道（フラグメント）に分ける手法を用いる。その上でこれらフラグメント上/間の「オンサイト」/「サイト間」クーロン斥力を考慮することにより有効拡張ハバードモデルを構築する。

## 4. 研究成果

(1)  $\beta\text{-Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$  および  $\beta\text{-Sr}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$  に対する第一原理計算による電子バンド構造をもとに、フェルミ面近傍の強束縛フィッティングによる有効モデル構築を行った。その際、Na および Sr の陽イオンサイトが秩序-無秩序転移を起こすことを考慮し、両者の場合についてのモデルを構築した。その結果、価電子が詰まる V サイト間の遷移積分のネットワークは、結合ラダー系であることを確認し、無秩序相に対して電荷スピン秩序の平均場近似による解析を行い実験で得られている複雑な秩序状態を説明した。

(2) 巨大な磁気抵抗効果が観測されることで注目を集めている分子性導体  $\text{TTP}[\text{FePc}(\text{CN})_2]_2$  の有効モデルとして、1次元伝導電子を表す拡張ハバードモデルと、同じ分子内にある局在スピンを表すイジングスピン鎖とが結合したモデルを取り扱った。モンテカルロシミュレーションを行った結果、局在スピン間が反平行にそろおうとする反強磁性相関を持つ時には伝導電子鎖における電荷秩序相関が著しく発達し、またこれに外部磁場を印加した際に両者が協調的に不安定化することを見出し、実験結果を説明した。

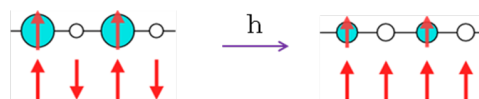
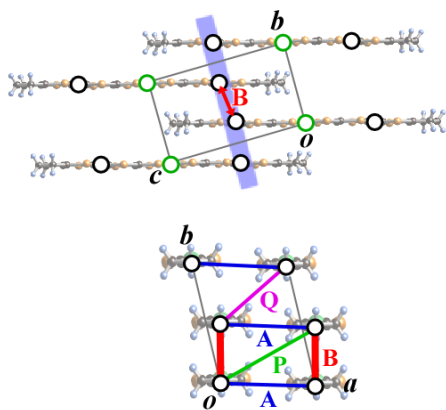


図1 磁場による電荷秩序融解の模式図。

(3) 単一成分分子性導体  $\text{M}(\text{tmdt})_2$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Au}, \text{Cu}$ ) のフラグメント化による有効モデルと基底状態相図についての理論的研究を行った。以前行った  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Au}$  の系に対する3軌道モデルを拡張し、3つの化合物に対して共通な4軌道モデル：配位子のTTF骨格上の二つの  $\text{p}\pi$  軌道、中心金属周りの  $\text{pd}\pi$  軌道および  $\text{pd}\sigma$  軌道を基底関数と仮定した強束縛モデルを構築した。第一原理計算によるバンド構造に対して数値フィッティングにより得られた軌道エネルギーパラメータは、系統的な電子状態変

化を示し、特に新しく解析した Cu 系での  $p\pi$  軌道と  $pd\sigma$  軌道の擬エネルギー縮退がみられた。一方で、軌道間の遷移積分は、以前の 3 軌道モデルの場合と同様に、すべての物質に対してほぼ同様の結果が得られ、このように分子軌道を「フラグメント化」したモデルの妥当性を示唆している。

図 2 単一成分分子性導体のフラグメント



モデル。丸はサイトを表し、大きな遷移積分が存在するボンドを示している。

得られた 4 軌道モデルのうち、実験的に磁性がみられる Au および Cu 系に対して、オンサイトの相互作用を考慮した多軌道ハバードモデルを考慮し平均場近似によって基底状態を解析した。Au 系では 3 軌道モデルでの計算と同様配位子上にモーメントを持った反強磁性状態が得られるのに対し、Cu 系では擬縮退した  $p\pi$  軌道と  $pd\sigma$  軌道の両方にモーメントを持つ反強磁性解が、とくに相互作用が大きい領域ではモット絶縁体的な状態が安定となることがわかった。

- (4) 擬 1 次元分子性導体  $TMTTF_2X$  における実験的な温度圧力相図における相の移り変わりは、近年新しく見つかった電荷秩序を含めた系統的理解がされていなかった。これに対して、まず第一原理計算により特徴的な二つ ( $X=PF_6$  および  $SbF_6$ ) の遷移積分パラメータを評価し、後者の方がより鎖間の遷移積分が小さいことがわかった。それにも関わらず実験的には鎖間結合が効いた反強磁性状態が観測されるメカニズムとして、クーロン斥力による電荷秩序が前者よりも顕著なため有効的に鎖間交換相互作用が大きくなることを、厳密対角化による数値計算で示した。

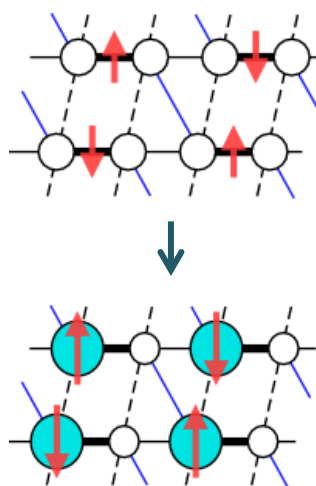


図 1 TMTTF 分子の 2 次元伝導層におけるダイマーモット状態 (上) と電荷秩序状態 (下) の模式図。電荷秩序により反強磁性磁気秩序が安定化する。

- (5) (Cation) $[Pd(dmit)_2]_2$  においては、反強磁性、スピン液体、電荷秩序、と多様な状態が小さい構造変化しかないにも関わらず起きる。これらの原因を探るため、一連の物質に対して第一原理計算によるバンド構造を元に遷移積分の見積もりを行った。フラグメント化による有効モデルの構築に成功し、 $Pd(dmit)_2$  分子のダイマーが 4 つのフラグメントによる 4 量体とみなせることを示した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① 吉見一慶、妹尾仁嗣、石橋章司、Stuart E. Brown、Tuning the magnetic dimensionality by charge ordering in the molecular TMTTF salts、Physical Review Letters、査読有、Vol. 108、No. 9、2012、pp. 096402-1 ~ 096402-5
- ② 吉岡英生、妹尾仁嗣、大塚雄一、Incommensurate Antiferromagnetic Insulating State in (MDT-TS)(AuI<sub>2</sub>)<sub>x</sub>、Journal of the Physical Society of Japan、査読有、Vol. 80、No. 12、2011、pp. 123702-1 ~ 123702-4
- ③ 吉岡英生、土射津昌久、大塚雄一、妹尾

仁嗣、Finite-Temperature Properties across the Charge Ordering Transition—Combined Bosonization, Renormalization Group, and Numerical Methods—、Journal of the Physical Society of Japan、査読有、Vol. 79、No. 9、2010、pp. 094714-1 ~ 094714-4

- ④ 妹尾仁嗣、求幸年、Spiral charge frustration in molecular conductor DI-DCNQI<sub>2</sub>Ag、Physical Review Letters、査読有、Vol. 102、No. 19、2009、pp. 196403-1 ~ 196403-4

[学会発表] (計 11 件)

- ① 妹尾仁嗣、Multi-orbital Hubbard model and magnetic ground states in M(tmdt)<sub>2</sub>、9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2011)、2011年9月26日、Gniezno Poland
- ② 妹尾仁嗣、Single-Component Molecular Metals: p-d Mixed Multiband System、International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2010)、2010年7月6日、京都国際会館
- ③ 妹尾仁嗣、Effective Models and Charge, Spin, Lattice Orderings in Molecular Conductors、Symposium “Molecular Ensemble 2009”、2009年12月9日、理化学研究所
- ④ 妹尾仁嗣、Broken symmetry states in quasi-one-dimensional molecular conductors—competitions, co-existences, and frustration—、8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2009)、2009年9月17日、ニセコヒルトンホテル

[図書] (計 1 件)

- ① 妹尾仁嗣、シーエムシー出版、動的構造解析技術と非平衡物質開発の最前線、2009、pp. 174 ~ 184

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]  
ホームページ等

<http://www.riken.jp/lab-www/cond-mat-theory/seo/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

妹尾 仁嗣 (SEO HITOSHI)

独立行政法人理化学研究所・古崎物性理論研究室・専任研究員

研究者番号：30415054