

Title	Electronic Band Structure and Phase Transition in $\text{TiCl}_3$
Author(s)	宮田, 宗一
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/1740">http://hdl.handle.net/11094/1740</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	宮 田 宗 一
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 4 3 0 1 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 3 月 25 日
学位授与の要件	基礎工学研究科 物理系 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	<b>TiCl<sub>3</sub> における電子帯構造と相転移</b>
論文審査委員	(主査) 教 授 吉 森 昭 夫 (副査) 教 授 中 村 伝 教 授 藤 田 英 一 教 授 坪 村 宏 助教授 望 月 和 子

### 論 文 内 容 の 要 旨

層状物質 TiCl<sub>3</sub> は 217K で構造相転移を起こすのではないかという事が実験的に示唆されている。そこで相転移の機構として excited band Jahn-Teller 効果を提唱し、どのような格子変形が起こりうるかを電子帯構造との関連において理論的に明らかにする。Cl, Ti, Cl の三層をとり出し準二次元系の 3d $\epsilon$  band を tight-binding 近似で計算する。高温相では、八面体位置を占める Ti イオンが蜂の巣格子を形成する構造を反映して分散のない平らな、1重、2重、2重、1重の band を得た。バンド幅の無い事は、各 band に対する Wannier 関数を求めて議論される。次に単位胞を変えない格子変形を考えると、d $\epsilon$  軌道と Cl イオンの 3p 軌道の直交性の破れによって、高温相で得られた各 band は分散を持つようになり、又縮退していた band も分裂する。従ってある変位の大きさ以上で band が重なり、フェルミ準位の低下に伴う電子系のエネルギー低下が見られる。電子系と格子系を併せた全エネルギーを 3種類の歪んだ構造で比べ antidimerization type が最も安定である事がわかった。有限温度における結合系に対して、平均場近似を用いて chemical potential と変位の大きさを決める self-consistent な条件式が導かれる。それを用いて、変位の温度変化及び 2 次転移の転移温度を計算する。次に、転移点上下における帯磁率を各相でのバンド構造をもとにして計算する。最後に超格子構造の可能性等について議論する。

### 論 文 の 審 査 結 果 の 要 旨

層状構造をもつ TiCl<sub>3</sub> の結晶は 217K で相転移を起こすことが知られている。この結晶は電子構造に

については2次元系と見なすことができる。格子変形に伴う Ti イオンの d 電子構造の変化が相転移を指し出すとするモデルにもとづき、申請者は“強く束縛された電子の近似”を用いて、詳しい電子帯の計算を行った。

変形がない場合、巾が零の4個の d 電子帯について、比較的小さい変形に対して巾が広がり、電子帯の重なりが起ることを示し、格子変形の弾性エネルギーをも考慮して、いくつかの可能な変形の中、“antidimerization”と呼ぶ、Ti イオンの蜂の巣格子が変形して1次元鎖の形成に近づくようなものをもっとも安定であることを見出した。変形の大きさを温度の関数として定め、転移が2次であることを示し、またスピン帯磁率の計算も行った。これらの結果と現在知られている実験事実とは定性的、半定量的な一致を示している。以上この論文は、高温で絶縁体、低温で金属状態になるという、“電子帯 Jahn-Teller 効果”の新しい型のモデルについて種々の興味ある重要な知見を与えるもので、学位論文として価値あるものと認められる。