



Title	Non-Linear Excitations and Optical Absorption Spectra in One-Dimensional Mixed-Valence Metal Complexes
Author(s)	田川, 幸雄
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38245
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名 田 川 幸 雄

博士の専攻分野の名称 博 士 (理 学)

学 位 記 番 号 第 10778 号

学 位 授 与 年 月 日 平 成 5 年 3 月 25 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第4条第1項該当
基礎工学研究科物理系専攻

学 位 論 文 名 **Non-Linear Excitations and Optical Absorption Spectra in One-Dimensional Mixed-Valence Metal Complexes**

(一次元混合原子価金属錯体における非線形励起と光吸収スペクトル)

論 文 審 査 委 員 (主査)
教 授 張 紀久夫

(副査)
教 授 西田 良男 教 授 冷水 佐壽
助教授 鈴木 直 助教授 小林 融弘

論 文 内 容 の 要 旨

ハロゲン架橋金属錯体は遷移金属 M ($=Pt, Pd, Ni$) とハロゲン X ($=Cl, Br, I$) の交替鎖から成る擬一次元物質で、 M と X の組合せにより電荷密度波 (CDW) 相や反強磁性 (AF) 相など多様な基底状態が実現可能であること、CDW 相ではソリトンやポーラロン等の非線形励起状態が存在可能であることから注目を集めている。これらの物質の物性は M 原子の d_{z^2} 軌道間のトランスファーエネルギー (T)、 d_{z^2} 軌道電子とハロゲン原子間に働く電子格子相互作用エネルギー (S)、および原子内・原子間で働く電子間相互作用エネルギー (U, V) の相対的な強さで決っていると考えられる。本研究では、これらの特徴的なエネルギーを全て含むモデル系の基底状態、非線形励起状態 (ソリトンとポーラロン) および光学吸収を詳しく調べて一般的な重要知見を得るとともに、 $Pt-X$ ($X=Cl, Br, I$) で観測されている光学吸収を統一的に理解することに成功した。得られた主な結果は以下の通りである。

CDW 基底状態での物性はハートリー・フォック (HF) 近似の範囲内では、有効パラメーター $T_{eff} = T + V \langle m_o \rangle$ (ただし、 $\langle m_o \rangle$ はボンドオーダーの一様成分) と $S_{eff} = S - U/4 + V$ の比 T_{eff}/S_{eff} でほぼ決定されることを見いだした。また CDW 状態をとる $Pt-X$ ($X=Cl, Br, I$) のパラメーターを評価し、これら 3 物質の物性の違いは主に T の違いによることを明らかにした。

CDW 相におけるソリトンとポーラロン状態の性質を HF 近似で調べた結果ソリトンあるいはポーラロンに束縛された局在準位の数およびそれが関与したギャップ吸収のスペクトルは T_{eff}/S_{eff} に依存し、 $T_{eff}/S_{eff} \sim 1$ を境にしてその特徴が著しく変化することを見いだした。上で定めたパラメーターを用いて $Pt-X$ のギャップ内吸収帯を計算した結果、 $Pt-X$ で観測されている光誘起ギャップ内の吸収帯の起源は、 $Pt-Cl$ ではポーラロンであり、 $Pt-Br$ および $Pt-I$ ではポーラロンと荷電ソリトンであることを明らかにした。

有限鎖のハミルトニアンを厳密に対角化する方法で電子間相互作用 U と V の効果をより詳しく調べた結果、 U と V の値が小さければ、HF 近似で得られた CDW 基底状態の性質はあまり変化は受けないことを見いだした。ただし、励起状態に対しては HF 近似では考慮されない V の効果 (エキシトン効果) が重要で、光吸収スペクトルは HF 近似の結果から変化する。 U を大きくしていくと CDW 相から AF 相へ相転位するが、相転位近傍や AF 相を取り扱うには HF 近似では不十分である事を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

擬一次元物質ハロゲン架橋遷移金属錯体は遷移金属 M ($=Pt, Pd, Ni$) とハロゲン X ($=Cl, Br, I$) の組合せの違いにより多様な物性を示し、また一次元系特有のソリトンやポーラロン等の非線形励起状態が存在することから注目を集めている。本論文は、ハロゲン架橋遷移金属錯体を念頭においたモデルハミルトニアンの基底状態、非線形励起状態および光学吸収を詳しく調べた研究をまとめたものである。なお、モデルハミルトニアンに含まれる重要なパラメータは、遷移金属間の電子のトランスファーエネルギー (T)、電子とハロゲン原子間に働く電子格子相互作用エネルギー (S)、および遷移金属原子内・原子間で働く電子間相互作用エネルギー (U, V) の4つである。得られた主な研究成果は要約すると次の通りである。

(1) 電荷密度波 (CDW) 基底状態の性質および CDW 相におけるソリトンとポーラロン状態の性質はハートリー・フォック (HF) 近似の範囲内では、 $T_{df}/S_{df} \equiv (T + V \langle m_o \rangle) / (S - U/4 + V) \langle m_o \rangle$ はボンドオーダーの一様成分) の値ではほぼ決定される。

(2) ソリトンあるいはポーラロンに束縛された局在準位の数およびそれらが関与したギャップ内吸収のスペクトルは $T_{df}/S_{df} \sim 1$ を境にしてその特徴が著しく変化する。吸収スペクトルの計算では遷移モーメントの行列要素を考慮することが非常に重要である。

(3) CDW 状態をとる $Pt-X$ ($X=Cl, Br, I$) のパラメータを評価して計算したギャップ内吸収帯の結果より、観測されている光誘起ギャップ内吸収帯の起源は、 $Pt-Cl$ ではポーラロンであり、 $Pt-Br$ および $Pt-I$ ではポーラロンと荷電ソリトンであると同定される。これら3物質の違いは主に T の違いによる。

(4) 有限鎖のハミルトニアンを厳密対角化する方法で電子相関の効果を調べた結果によれば、 U と V の値が小さければ、HF近似で得られた CDW 基底状態の性質はあまり変化は受けない。ただし、励起状態に対してはHF近似では考慮されない効果が重要で、光吸収スペクトルはHF近似の結果から変化する。 U を大きくしていくと CDW 相から反強磁性 (AF) へ相転移するが、相転移近傍やAF相を取り扱うにはHF近似では不十分である。

以上のように本研究は、ハロゲン架橋遷移金属錯体の基底状態、非線形励起状態 (ソリトンとポーラロン) および光学吸収に関して一般的な重要知見を得るとともに、 $Pt-X$ ($X=Cl, Br, I$) で観測されている光学吸収を統一的に理解することに成功しており、物性物理学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。