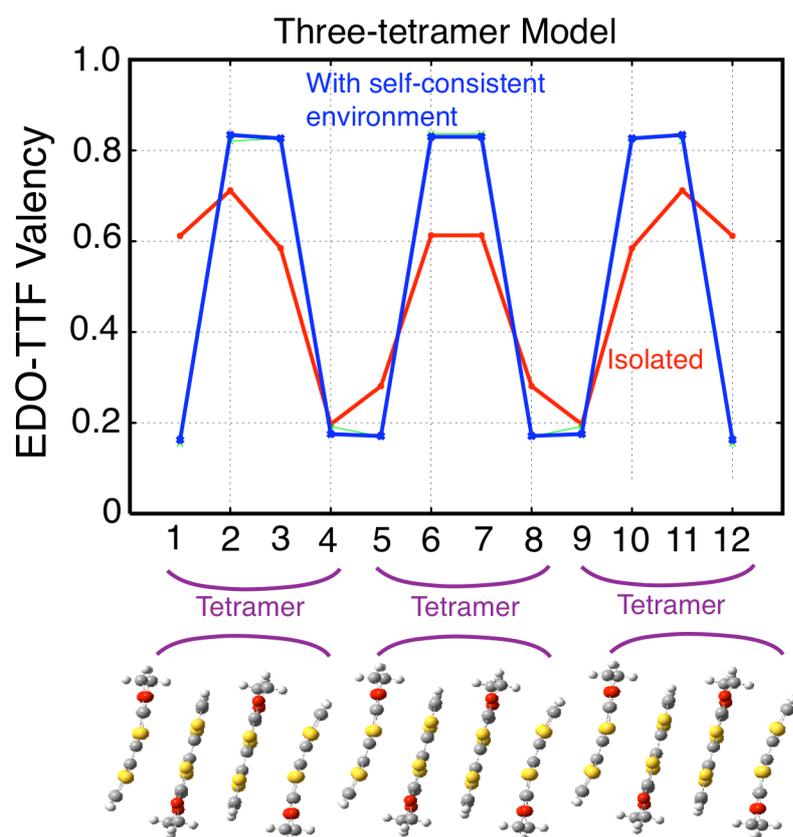


(EDO-TTF)₂ PF₆の系は1/4充填バンドを有する有機擬一次元電荷秩序系として知られており[1]、最近では光によって低温相の電荷秩序相から高温相の金属相へマクロスコピックに系全体が変化するいわゆる光誘起相転移現象が注目されている[2]。このような現象を理論的に扱うための第一歩としてまずその基底状態（電荷秩序）の成因を探るべく本研究では第一原理計算（Gaussian03）を行った。扱う系は下図のようにEDO-TTFの4量体（低温相）が3個1次元的に並んだクラスターである。まず、孤立したクラスターの場合は図中に示す通り内側と外側の4量体で価数に差が出てしまう。さらに重要なこととして内側の4量体内においてbent molecule と flat molecule の価数の差が小さい。実験的には、ラマン分光解析[1]およびX線回折MEM解析[3]によってそれぞれ(bent, flat)=(0.04,0.96)、(bent, flat)=(0.2, 0.8) と見積もられており実験結果を再現しない。そこで、クラスター周囲に自己無撞着に他の結晶構成要素を点電荷としてすべて取り入れ計算をやり直したところ青線のようにほぼ良好な結果を得、実験との整合性も改善された。また、可視光吸収スペクトルの計算も行い、測定と比較的良好一致を得た。以上の結果はEDO-TTF)₂ PF₆の電荷秩序の成因として従来言われてきたように分子変形 (bending) のみならず、長距離クーロン斥力も大きな役割を果たしている事を示す。



[1] O. Drozdova et al., PRB 70, 075107 (2004).

[2] M. Chollet et al., Science 307, 86 (2005).

[3] S. Aoyagi et al., Angew. Chem. Int. Ed. 43, 3670 (2004).