

1P023

## 有機伝導体結晶内の分子クラスターに関する 分子軌道法による大規模計算

(阪大院理) ○川上貴資・谷口岳志・庄司光男・北河康隆・  
奥村光隆・山口兆

【序】 分子磁性体として、超伝導性・伝導性を有する塩や強磁性を発現する結晶性物質が、数多く報告され、この分野の発展がなされてきたことは周知である。我々のグループでも以前より、これら分子磁性体に関して分子軌道法による計算を用いて、結晶内部の有効な情報を与える物性パラメータ ( $J_{ab}$ ,  $t_{ab}$ ,  $U_{eff}$  等) を精度良く算出することで、アプローチしてきた。その結果、素直な有機磁性体に関しては、一応の成功を修めた。しかし、超伝導塩や磁性金属といったものに関しては、数年に渡り解析を進めているものの、まだまだ満足するまでには至っていない。その原因の一つは、そもそもこれら伝導性を議論する場合、非局在的な性質を調べる必要があり、物性パラメータもそこに関して算出する必要がある点にある。これは、有機磁性体ではスピンのみを局所的にのみ扱えば良かったことと、対照的である。そのため、多くの有意義な物性パラメータは、広くバンド計算を通じて行われ、分子軌道法での計算は、何グループかで行われてはいるが、最良の方法が示されているとは言えず、未だ発展中である。分子軌道法で扱う場合、周期境界条件を導入するのが良いが、まだそこには至っていない。しかし幸い、計算を実行するための計算機の実行スピードと並列化率が格段に向上し、容易に大規模計算が実行可能となったため、より大きい分子クラスターに関する計算が実行可能となった。ただし、サイズが大きくなるにつれ、解に対するスピンと電荷の制御は、より高度になってくる。本講演ではこれに関して報告する。

扱う系としては、以前より継続的に行っているドナー分子(BEDT-TTF, BETS, TMTTF, TMTSF etc.)の系であり、特に、 $-$ ,  $-$ -BETS<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>塩を中心に扱う。これは単なる超伝導性だけでなく、磁性とのカップリングなどのさらに興味深い性質も有しているので、その点も視野に入れて解析する。

【理論計算】 まず、 $-$ 相のBETS層を考える。他にも、当日報告する。以前での計算では、図1のように、interdimer- $J_{ab}$  ( $= J_{ab(D)}$ )値を算出するためには、2分子でintermolecular- $J_{ab}$  ( $= J_{ab(M)}$ )値を精度良く計算し( $D^{+}$  ---  $D^{+}$ )、これを近似式( $J_{ab(D)} = J_{ab(M)} / 2$ )を用いてきた。しかし、実際には式量から分かるとおり、この系では、ドナー分子が2個でダイマーを形成しそこに正電荷が1個があり、そのペア2個の間で相互作用している( $(D_2)^{+}$  ---  $(D_2)^{+}$ )。つまり、精度良い値を得るには、当然4分子のクラスターをそのまま考慮すべきである。そこで、BETS塩でこの4分子クラスター (12-56) にてその取り扱いを行い、精度良い $J_{ab(D)}$ 値を求めた。ここで、この4分子上に最適なスピンと電荷の配置を制御した解を全て生成し、各状態の安定性を比較して $J_{ab(D)}$ 値を求めた。

さらに、ドナー層内でのinterdimer- $J_{ab}$ に関しては、 $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$ が存在する。これは、BETS塩とBEDT-TTF塩でのドナー層での、パラメータの異なりにも関係している。そこで、図2のように6分子のクラスター (12-56-78)をそのまま扱うことで、これらを決定した。なお、さらに正確には、対称的な8分子のクラスターを採用することが望まれる。このように、反強磁性的相互作用の三角格子は、スピンプラストレーションの発現や、ノンコリニアースピンの導入

が必要となり、興味深い。残念ながら、このBETS系ではその実験的報告はないが、田村らにより  $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_x$  塩に関して既に指摘されている。計算的な取り扱いとしては、当研究室の山中らが開発したGHF, GDFT法を適用することができる。

また、計算対象とする分子クラスターが小さいと、内部と外部とでスピン密度などの発現が異なるエッジ効果が顕著になる。そこで、図3に示した14分子のクラスターを取り扱い、中心のダイマー上のスピン密度等を、より正確に求めた。

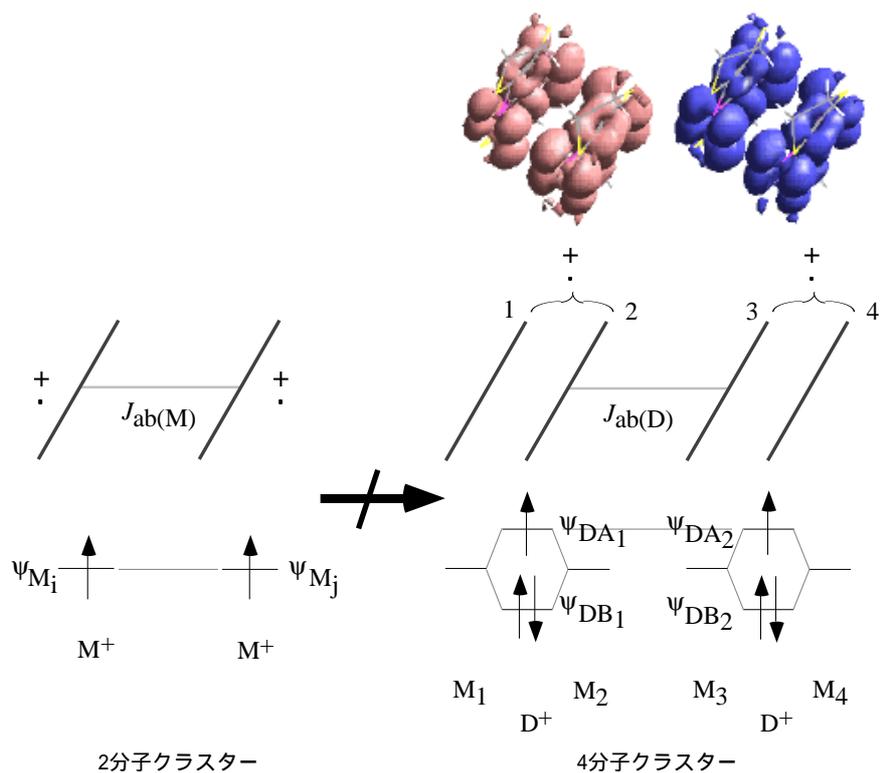


図1 Interdimer- $J_{ab}(=J_{ab}(D))$ の直接計算

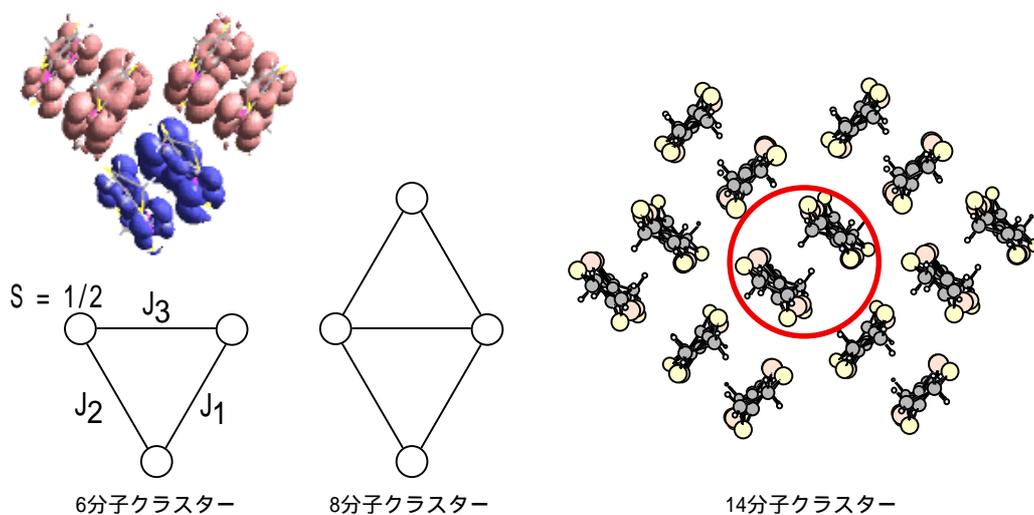


図2  $J_1, J_2, J_3$ の算出

図3 Edge効果を除く