

氏 名 今 村 穰

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第384号

学位授与の日付 平成11年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 Theoretical Studies on Electronic Properties
of Organic Conductors

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 小林 速男
助 教 授 岡本 祐幸
助 教 授 谷村 吉隆
助 教 授 米満 賢治
助 教 授 鹿野田 一司（東京大学）

論文内容の要旨

有機導体は、電荷・スピン密度波、スピンパイヤルス、超伝導、反強磁性状態などさまざまな物性を示す。これらの物性は、外的・化学的圧力、電子格子相互作用、軌道間の相互作用などのパラメーターにより制御される。これらの物性、制御パラメーターを理論的に解明する必要がある。有機導体を構成している有機分子は、分子固有の性質を保持しており、従来のバンド、モデル計算アプローチだけでなくその性質が記述できる方法で解析することが、大切である。非経験的分子軌道法は、有機分子の固有の性質を定量的に解析することができ、分子設計にも有用な方法である。また、最近のコンピューターの発展により、巨大な分子の計算が可能となっている。彼らは、この方法を用い有機分子の性質を明らかにし、それに基づいた有効ハミルトニアンを構築した。その基底状態を平均場近似や厳密対角化(Full-CI法)を用いて求め、そのスピン相関から、物性制御パラメーターを議論した。

DCNQI-M 塩(M;金属)は、金属、置換基によりさまざまな状態をとる。Cu 塩では、DCNQI 分子の p π 軌道と銅の d 軌道が混成した 3 次元の系であり、Ag, Li 塩の場合は、1 次元性が強く、多くの物質が低温でパイヤルス不安定性を持ち、置換基により CDW やスピンパイヤルス状態になる。これらの物性を担う様々な DCNQI 分子の中性、アニオン両方のモノマーの構造最適化を *ab initio* HF/DZP レベルで行った。実験値と比較検討を行ったところ、結合距離で、0.04 Å、角度で 4 度の誤差があった。角度の誤差が大きいのは結晶の効果を考慮していないためであり、それを除いてはよい一致を示している。置換基による構造の差異は、著しくなかった。トランスファー積分を求めるために、ダイマーの電子状態の計算を、X 線構造を用いて、*ab initio* HF/DZP レベルで行った。(DMe-DCNQI)₂Cu の LUMO 間(*intrachain*)のトランスファー積分は、0.43eV で、以前に得られた密度汎関数法によるもの(-0.25eV)よりも大きい。計算した分子の中で、DI-DCNQI のトランスファー積分(0.29eV)が最も小さく、結晶構造の c 軸格子定数は最も長い。 c 軸格子定数とトランスファー積分の間には相関があると考えられる。サイト間の電子相関を調べるために、Boys の方法でテトラマーの *ab initio* HF 計算で得られた軌道を DCNQI 分子上に局在化させ、物性に寄与すると考えられる DCNQI 分子の LUMO 軌道のみ考慮したテトラマー、オクタマーモデルの有効ハミルトニアンを構築した。両モデルとも、*ab initio* HF 計算で得られた 1、2 電子の最近接相互作用まで考慮したモデルである。その基底状態を、厳密対角化を用いて求めた。周期境界条件下のテトラマーの基底状態は、サイト 1 つごとに電子が反強磁性的に並ぶ相関が強い *singlet* 状態であることがわかった。この結果は、Charge Ordering の相関を示しており、実験で観測されている $4k_F$ CDW の結果に一致する結果を得た。さらに、モデルをオクタマーに拡張し、反周期境界条件下で計算を行った。基底状態、及びエネルギー的に差がない励起状態間で、サイト 1 つごとに電子が存在する Charge Ordering の秩序が強いことが明らかになった。ただし、スピンに関する反強磁性的相関は、弱くなっている傾向がみられた。

κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]X(X;ハロゲン)塩は、ダイマーで一つのユニットを形成し、それが二次元面を形成し結晶を構成する。これらのフェルミ面は、低次元性からくる不安定性を受けづらい形をしており、超伝導転移温度(10K 以上)が高い有機物超伝導体である。この物

質のモノマー、ダイマーなどの電子状態を、非経験的分子軌道法を用いて求めた。DCNQI 塩同様、軌道は分子に局在させ、物性に寄与すると考えられる ET 分子の HOMO だけを考慮した。ab initio HF/DZP レベルで BEDT-TTF 分子の構造最適化を行い、曖昧さがある $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 部分以外の X 線構造と比較したところ、結合距離で、 0.02 \AA 、角度で 0.5 度の誤差であり、かなり良い一致を示した。X 線構造を用いて、BEDT-TTF 分子のダイマーを HF/VDZ+ECP レベルで計算を行い、トランスファー積分などをさまざまなハロゲン ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の場合求めた。室温でのダイマー内のトランスファー積分は、 $X=\text{Cl}(0.280\text{eV})$ 比べ $X=\text{I}(0.244\text{eV})$ の方がかなり小さい。このことは、ダイマー化が弱いということを示唆している。実験により提案されていた $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{X}$ (X ; ハロゲン) 塩に関する相図とつじつまの合う結果である。これらの計算で得られたトランスファー積分を用いた強結合近似によるフェルミ面は、実験で得られている結果と良い一致を示した。これらの計算から得られたトランスファー積分などのパラメーターを用いた拡張ハバードモデルを、平均場近似を用いて、基底状態をもとめ電子相関に関して考察した。また、ダイマーを 1 ユニットとみなした周期境界条件下の有限クラスター、デカマーの拡張ハバードモデルの基底状態を厳密対角化することで求めた。パラメーターは、ab initio HF/VDZ+ECP レベルの計算から得られた値を用い、クーロン相互作用の役割に関して考察した。スピン相関関数を計算したところ、ダイマーをユニットとした反強磁性秩序の相関が強いことが明らかになった。これは、鹿野田らによる NMR 実験で提唱されている状態と一致する。

論文の審査結果の要旨

今村 穰氏の提出論文の題名は「Theoretical Studies on Electronic Properties of Organic Conductors (有機伝導体の電子的性質の理論的研究)」である。今村氏の研究は分子性伝導体の分野における従来の理論研究とは異なり、具体的な系の結晶内の配列を近似した有限個の分子の集合に対する精密な *ab initio* 計算から出発し、有効ハミルトニアンを導き、それを基にして、分子性伝導体結晶中に実現しうる、各種の電子相の関係を一貫した手法により取り扱った独創性に富むものである。本論文は5章よりなる。第1章は序章であり、従来の分子性伝導体の研究の概略、特に本論文で取り扱う DCNQI 伝導体や BEDT-TTF 伝導体の説明および、従来の分子性伝導体の理論的研究について述べている。第2章は本論文での理論的取り扱いについて詳述している。即ち、基底関数の選択、トランスファー積分、スピン相関関数、有効ハミルトニアン等の定義が説明され、また、クーロン斥力の近似式および計算に用いられた結晶構造のモデルが示され、3章、4章への準備となっている。3章では DCNQI 系に付いて具体的計算結果が示されている。本計算で念頭に置いているのは、DCNQI-Cu, DCNQI-Li, DCNQI-Ag 等の結晶であるが、初めに DCNQI 分子について計算を行い、分子構造を最適化し、X線構造解析で求められた分子構造を、原子間結合距離について 0.04\AA 、結合角について 5° 以内の精度で再現できることを確かめた。分子末端の N-C-N の角度に比較的大きな違いが出たのは、N 原子が周辺の金属原子に配位している事情が無視されているためである。又、DCNQI-Cu 結晶の格子定数を使って、トランスファー積分が格子定数 c に対し線形の依存性を示すことを明らかにした。また、DCNQI-Ag 結晶の格子定数を使って、一次元 DCNQI₄ 量体、8 量体の有効モデルの厳密対角化による研究を行い $2k_F$ SDW, $2k_F$ CDW, および $4k_F$ CDW 相関について議論した。どちらのモデルに置いても基底状態では、反強磁性(AF)および電荷秩序化(CO)の相関を示すが、8 量体ではスピン相関が減少する傾向を持つ。CO の発達は DCNQI 系での実験結果と対応する。4章では代表的な有機超伝導体である

κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X (X=Cl, Br, I) についての研究を示している。初めに、BEDT-TTF 分子の構造を最適化し HOMO, LUMO を決定し、トランスファー積分、クーロン相互作用を計算した。X=Cl, Br, I のトランスファー積分値は実験で予想される傾向を再現している事が判った。また、フェルミ面もほぼ実験結果を再現している。次に、長距離クーロン相互作用と相関との関係を調べるために、二次元拡張ハバードモデルの基底状態を調べた。隣接分子間のクーロン相互作用を無視し、on-site U を変化させて計算すると、 $U=0.9\text{ eV}$ 以上で反強磁性スピンが出現する。又、最隣接クーロン相互作用 V_{NN} と次最隣接クーロン相互作用 V_{NNN} をとり入れ、 U を 0.9 eV 、ダイマー内クーロン相互作用を 0.5 eV として計算すると、 V_{NNN} が大きい領域では反強磁性相、 V_{NN} が大きい領域では電荷秩序化相が発達し、両者が共に大きな領域では常磁性状態となることが推定された。これは、種々のクーロン相互作用の大小関係が電子相の決定に重要な役割を持っている事を明瞭に示した独創性あるものである。又、10 量体モデルに対して、次最隣接ダイマー間相互作用を取り込んだ厳密対角化計算では実験で観測されている反強磁性秩序化を再現する結果が得られている。5章はまとめである。

上記の様に今村氏の研究は、従来、関連性を欠く傾向が強かった第一原理による分子の電子状態計算と電子物性研究を結びつけた意義深い研究であり、分子性伝導体の基礎研究に対し多くの示唆を与えている。これらの成果の内、幾つかは既に2報の論文等に報告されており、審査委員全員一致して審査に合格したものと判定した。

今村 穰氏の博士論文に関する口述試験は1月28日の午後、約3時間に亘って実施された。同氏の研究は第一原理による分子の電子状態計算と電子物性研究を結びつけた新鮮な内容であり、論文内容の発表全体に対して、審査委員との間で専門的な質疑応答が活発になされた。この結果、研究内容の独創性と、今村氏の十分な専門的学力が認められた。

また、語学力については、論文が明晰な英語で書かれており十分な学力を備えているも

のと判断された。なお、論文の内容の一部は既に2報の原著論文として公表されている。2月2日の公開発表会においても、研究内容が簡明にまとめられ、質問に対しても的確な対応がなされており、審査委員全員一致して合格と判定した。