

# Theoretical studies on many-band effects on superconductivity and magnetism in molecular crystals

|       |                                                                                                           |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| メタデータ | 言語: jpn<br>出版者:<br>公開日: 2018-12-10<br>キーワード (Ja):<br>キーワード (En):<br>作成者: Nagao, Hidemi<br>メールアドレス:<br>所属: |
| URL   | <a href="https://doi.org/10.24517/00052895">https://doi.org/10.24517/00052895</a>                         |

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



分子性結晶構造と超伝導および磁性における  
多重バンド効果の関連性に関する理論的研究

(研究課題番号 15550010)

平成 15 年度～平成 16 年度科学研究費補助金 (基盤研究(C) (2))  
研究成果報告書

平成 17 年 3 月

金沢大学附属図書館



0500-04159-8

研究代表者 長尾 秀実

(金沢大学大学院自然科学研究科)

分子性結晶構造と超伝導および磁性  
における多重バンド効果の関連性  
に関する理論的研究

(研究課題番号 15550010)

平成 15 年度～平成 16 年度科学研究費補助金  
(基盤研究 (C) (2))

研究成果報告書

平成 17 年 3 月

研究代表者 長尾 秀実  
(金沢大学大学院自然科学研究科)

はじめに

本研究において、 $\text{MgB}_2$  超伝導体に代表される多重ギャップ超伝導発現には複数フェルミ面が重要であるという観点から、単一バンドからなる単一フェルミ面による物性発現ではなく、複数バンドからなる複数フェルミ面がもたらす物性発現機構を理論的に探究することを主眼に研究を行った。本研究では、(1)超伝導における多重バンド効果のさらなる解明、(2)多重バンド効果による磁性発現の可能性、(3)有機分子性結晶における分子配向による多重バンド効果発現法則の探索、を行うことが目的である。

この複数フェルミ面がもたらす新規な物性発現効果（多重バンド効果）に対する理論的考察を行い、結晶構造の違いによる多重バンド効果の理論的予測を行った。

具体的には超伝導発現における多重バンド効果では、多重バンド超伝導状態が単一バンド超伝導（従来の電子-格子相互作用に由来する超伝導）より安定化することが理論的に示された。この結果から超伝導転移温度の上昇が予測された。電子-格子相互作用による超伝導発現の場合、バンド間電子対トンネルが小さい場合は二つの異なる超伝導ギャップが存在し、バンド間対トンネルが大きい場合は区別が付かないことが示された。また、単一バンド理論の枠組みでは超伝導が発現する場合は有効電子間相互作用が引力で無ければならないが、フェルミ面が二つのバンドを横切る場合は斥力電子間相互作用でも超伝導発現することが示された。

磁性における多重バンド効果では、二重バンド構造と磁性についての理論的考察を行った。単一バンド理論に相当するフェルミ面が1つのバンドを横切る場合は反強磁性的であるのに対し、フェルミ面が2つのバンドを横切る場合(2バンド理論)には half-filling 近傍で強磁性的になる可能性を示すことができた。これらの結果から多重バンド効果による強磁性発現およびスピン三重項超伝導の可能性を示した。

有機分子性結晶の多くに見られるヘリーンボーン構造と二層正方格子構造についての物性発現予測を行った結果、二層正方格子構造では多重バンド効果により新規な磁性および超伝導性発現の可能性があることが示された。また、外場下での物性変化についても考察を行った。

本報告書では、平成15年度から2年間にわたって実施した本研究の成果を詳述するとともに、今後の発展の可能性について述べる。

## 研究組織

研究代表者： 長尾 秀実 (金沢大学大学院自然科学研究科・助教授)

本研究を実施するにあたり以下の方々を始め多くの方のご協力を頂きました、ここに感謝いたしますとともに、厚く御礼申し上げます。

Bogolyubov Institute for Theoretical Physics

Prof. Sergei P. Kruchinin

大阪大学大学院理学研究科

山口 兆 教授

金沢大学大学院自然科学研究科

西川 清 教授

交付決定額 (配分額)

(金額単位：千円)

|        | 直接経費  | 間接経費 | 合計    |
|--------|-------|------|-------|
| 平成15年度 | 1,000 | 0    | 1,000 |
| 平成16年度 | 900   | 0    | 900   |
| 総計     | 1,900 | 0    | 1,900 |

## 研究発表

### (1) 学会誌等

#### 原著論文

1. “Theoretical studies on many-band effects in superconductivity by using renormalization group approach” H. Nagao, H. Kawabe, S. P. Kruchinin, D. Manske and K. Yamaguchi; *Mod. Phys. Lett., B* **17**, 423-431 (2003).
2. “Superconductivity in two-band model by renormalization group approach” H. Nagao, H. Kawabe, S. P. Kruchinin, K. Yamaguchi; *Int. J. Mod. Phys., B* **17**, 3373-3376 (2003).
3. “Theoretical studies on superconductivity by using the mean-field approximation” T. Yoshimoto, A. Sugiyama, K. Sugiyama, H. Nagao, K. Nishikawa; *Recent Research Developments in Chemical Physics*, **4**, 395-420 (2003).
4. “Theoretical studies of molecule-based magnetic conductors” K. Yamaguchi, T. Kawakami, T. Taniguchi, S. Nakano, Y. Kitagawa, H. Nagao, T. Ohsaku and R. Takeda; *Polyhedron*, **22**, 2077-2090 (2003).
5. “Spin and pseudo spins in theoretical chemistry. A unified view for superposed and entangled quantum systems” K. Yamaguchi, M. Nakano, H. Nagao, et al.; *B. Kor. Chem. Soc.*, **24** (6), 864-880 (2003).
6. “N-band Hubbard models II: Cooperative mechanisms of electron-phonon, Electron correlation, and many-band effects toward high-Tc superconductors” K. Yamaguchi, D. Yamaki, Y. Kitagawa, M. Takahata, T. Kawakami, T. Ohsaku, H. Nagao; *Int. J. Quantum Chem.*, **92**, 47-70 (2003).
7. “Theoretical studies on many-band effects in magnetism and superconductivity” H. Nagao; *Int. J. Quantum Chem.*, **100**, 867-876 (2004).
8. “Possibility of superconductivity in intercalation compound related to MgB<sub>2</sub>” N. Kato, H. Nagao, K. Nishikawa, K. Nishidate, K. Endo; *Int. J. Quantum Chem.*, **96**, 457-462 (2004).
9. “Theoretical study on photoexcited states of strongly correlated electron systems” K. Sugiyama, T. Yamaguchi, I. Sakamoto, T. Yoshimoto, H. Nagao, K. Nishikawa; *AIP conference proceedings*, **708**, 753-754 (2004).
10. “Formulation of unrestricted and restricted Hartree-Fock-Bogoliubov equations” D. Yamaki, T. Ohsaku, H. Nagao, K. Yamaguchi; *Int. J. Quantum Chem.*, **96**, 10-16 (2004).

11. "J-Model for Magnetism and Superconductivity of Triangular, Kagome, and Related Spin Lattice Systems" S. Yamanaka, D. Yamaki, R. Takeda, H. Nagao, K. Yamaguchi; *Int. J. Quantum Chem.*, **100**, 1179-1196 (2004).
12. "Theoretical Studies on Electronic States of Rh-C60. Possibility of a Room-temperature Organic Ferromagnet" S. Nakano, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, H. Nagao and K. Yamaguchi; *Molecules*, **9**, 792-807 (2004).
13. "Spin Susceptibility in Many-band System" H. Nagao, *Polyhedron*, in press.

## (2) 口頭発表

### 国際会議

1. K. Sugiyama, T. Yamaguchi, I. Sakamoto, T. Yoshimoto, H. Nagao, K. Nishikawa  
Theoretical Study On Photoexcited States Of Strongly Correlated Electron Systems  
Slow Dynamics 2003 Sendai 2003 年
2. H. Nagao  
Theoretical studies on many-band effects in electronic properties: superconducting  
state and magnetic state  
The forty-fourth Sanibel Symposium Florida, USA 2004 年 3 月 4 日
3. H. Nagao  
Many-Band Effects in Magnetism and Crystal Structure  
International Conference on Molecule-based Magnets Tsukuba 2004 年 10 月 6 日
4. A. Oda, H. Nagao, Y. Kitagawa, M. Syoji, Y. Shigeta, K. Yamaguchi  
Searches for the ground states of Ising spin clusters by using the genetic algorithms  
The forty-fifth Sanibel Symposium Florida, USA 2005 年 3 月 8 日
5. D. Yamaki, K. Yasuda, H. Nagao, K. Yamaguchi  
Hartree-Fock-Bogoliubov calculations of square lattice cluster  
The forty-fifth Sanibel Symposium Florida, USA 2005 年 3 月 8 日
6. H. Nagao, H. Kawabe  
Theoretical studies on many-band effects of magnetism in many-band model  
The forty-fifth Sanibel Symposium Florida, USA 2005 年 3 月 8 日

#### 国内学会他

1. 長尾 秀実、山口 兆  
物性発現における多重バンド効果  
分子構造総合討論会 京都 2003年9月27日
2. 山木 大輔、安田 耕二、長尾 秀実、山口 兆  
Generalized Hartree-Fock 法および Hartree-Fock-Bogoliubov 法による三角格子系の計算  
分子構造総合討論会 京都 2003年9月27日
3. 長尾 秀実  
磁性と超伝導における多重バンド効果  
分子構造総合討論会 広島 2004年9月27日

#### 招待・依頼講演

#### 国際会議

1. H. Nagao  
Simulation in material science  
International Exchange Seminar among VAST, HUS, HUT and JAIST  
“Fusion of Computer Science and Materials Science” JAIST 2004年9月6日

### (3) 出版物

1. “Multizone superconductivity “ H. Nagao, S. P. Kruchinin, K. Yamaguchi; Models and Methods of High-Tc Superconductivity -Some Frontal Aspects- Volume I Volume 241 in Horizons in World Physics edited by J. K. Srivastava, S. M. Rao (2003) Chapter 6, p206-214.
2. 「物性量子化学入門」 山口兆、吉岡泰規、中野雅由、長尾秀実、奥村光隆 編講談社サイエンティフィク (2004)、第7章 P128-146.
3. “Multi-gap superconductivity in  $MgB_2$ ” S. P. Kruchinin and H. Nagao, ASI Series Vol. “Symmetry and Heterogeneity in High Temperature Superconductors” Editor A. Bianconi, Kluwer Academic Publishers, in press.



## 研究成果

### 1 超伝導における多重バンド効果のさらなる解明

酸化物高温超伝導の発見以来、物理や化学の分野で強相関電子系の実験的および理論的研究が盛んに行われ、磁性と超伝導性の関連が注目されてきた。また、2001年の $\text{MgB}_2$ 超伝導体の発見以来、多重ギャップ超伝導の物性研究も盛んに行われ、超伝導における多重バンド効果が注目されてきた。多重バンド効果とは Fermi 面が複数バンドを横切るとき、その複数の Fermi 面の影響で物性が変わる効果を意味する。現在までに2バンドモデルを用いた多重バンド超伝導の理論的研究を行い以下の結果を得てきた。(1) スピン揺らぎを中心としたスピン密度波からの超伝導転移、(2) 有機分子性結晶などに見られる絶縁体からの超伝導転移、(3) フォノン機構(BCS理論)で予測される超伝導転移温度(40K)以上の転移温度の存在、(4) 電荷密度波からの超伝導転移、(5) スピン揺らぎとフォノンによる協同的超伝導発現、を理論的に導いてきた。超伝導における多重バンド効果のさらなる解明をするために、単一バンド構造および2バンド構造に対する有効電子間相互作用の超伝導発現条件を導いた。単一バンド理論では有効電子間相互作用は必ず負値、すなわち引力的相互作用である必要が分かり、2バンド理論では有効電子間相互作用が引力的でも斥力的でも超伝導が発現することが分かった。また、2バンドモデルの範囲内でバンド内有効電子間相互作用とバンド間有効電子対散乱過程に対する超伝導ギャップ発現を詳細に調べた。その結果から多重バンド効果による超伝導状態の安定化と多重超伝導ギャップ関数の存在が示された。さらに2バンド系に対する平均場近似における超伝導状態計算を行い、超伝導ギャップ特性を考察した。

#### 1.1 有効電子間相互作用の超伝導発現条件

2バンドモデルにおける超伝導発現に關与する有効電子間相互作用は各バンドに対するバンド内有効電子間相互作用とバンド内有効電子対散乱過程に分けられる。これらの有効電子間相互作用は簡単のために  $s$  対称であるとする(図1)。バンド内有効電子間相互作用は電子-格子相互作用も繰り込んだものであり、従来の金属が現す超伝導機構(BCS理論)と同様なものである。また、バンド間有効電子対散乱過程  $g_2$  はスピン密度波(SDW)を与えることが知られており磁性との関連がある。2バンド超伝導発現条件を導くため図1に示す四つの有効電子間相互作用のみを考える。グリーン関数法を用いて超伝導に対する2粒子グリーン関数を評価することにより超伝導発現のための条件が導き出すことができる。

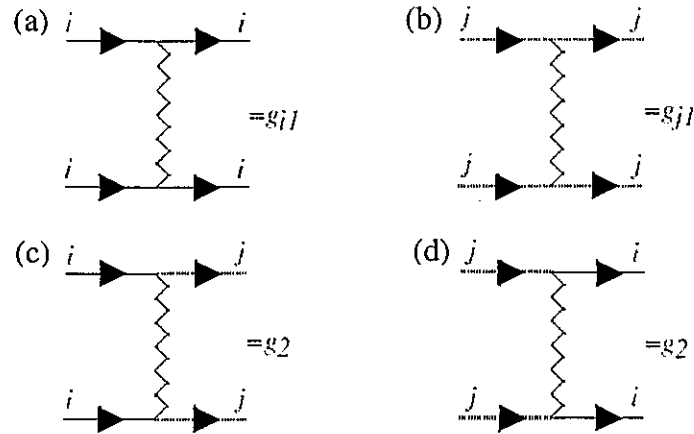


図1. 有効電子間相互作用. (a)  $i$  番目のバンド内有効電子間相互作用. (b)  $j$  番目のバンド内有効電子間相互作用. (c)  $i$  から  $j$  への電子対散乱過程. (d)  $j$  から  $i$  への電子対散乱過程.

単一バンドモデルでは超伝導発現のためには  $g_1 < 0$  が必要であり、このことは単一バンドモデルでは超伝導が発現するためには必ず有効電子間相互作用が負値すなわち引力であることが要請される。この結果は従来の BCS 理論と等価なものであり矛盾しない。

一方、2バンドモデルでバンド間有効電子対散乱過程のみを考慮した場合、超伝導発現のための条件は  $g_2 \neq 0$  が必要となる。この条件はバンド間有効電子対散乱過程が正值でも負値でもよいことを示している。また、バンド内有効電子間相互作用  $g_1$  とバンド間有効電子対散乱過程  $g_2$  の両方を考慮した場合の条件は  $g_1 + g_2 < 0$  あるいは  $g_1 - g_2 < 0$  という条件を得た。これらの二条件のうちどちらかが満たされた場合、2バンド系で超伝導が発現することになる（共同発現機構）。

## 1.2 超伝導状態の安定化と多重超伝導ギャップ関数の存在

繰り込み群の方法を用いて共同発現機構における基本方程式を導いた。その基本方程式から2バンド系に対する超伝導ギャップ出現様式を理論的に解析した。図2は超伝導ギャップに対する相図を示す。 $g_1 > |g_2|$  の領域では超伝導が発現しないことがわかる。このことは2バンド系でもバンド間有効電子対散乱過程が小さく、バンド内有効相互作用が斥力である場合は超伝導は発現しないことを示す。従って、この領域以外では超伝導が発現する。また図2からは  $g_1 < 0$  かつ  $|g_2| < |g_1|$  の領域で二つの超伝導ギャップが存在することが分かった。一般にバンド間有効電子対散乱過程  $g_2$  はスピン密度波(SDW)を与えることが知られており反強磁性などの磁性発現との関連があ

る。バンド内有効電子間相互作用  $g_1$  は電子-格子相互作用などを含むものであり、従来の BCS 理論と同様に負値になり得る。従って二つの超伝導ギャップが存在する領域はバンド内有効電子間相互作用が引力的でありバンド間有効電子対散乱が小さい場合に 2ギャップ超伝導が発現することになる。この有効電子間相互作用との関係は  $\text{MgB}_2$  超伝導とも良く対応しており、 $\text{MgB}_2$  超伝導では各バンドでの電子-格子相互作用による引力的バンド内相互作用が超伝導発現機構で重要な働きを持っていることを支持している。

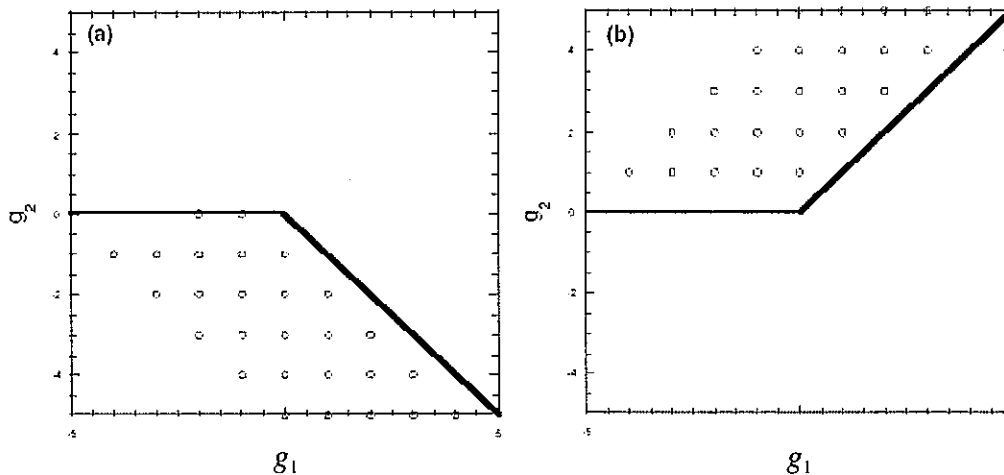


図2. 2バンド超伝導に対する相図. (a)超伝導ギャップ $\Delta_1$ . (b)超伝導ギャップ $\Delta_2$ .

### 1.3 2バンド系に対する平均場近似における超伝導状態計算

平均場近似の範囲内での2バンド超伝導状態の計算を行った。2バンドモデルにおける Hartree-Fock-Bogolyubov 方程式を導いた。図3に示す二次元2サイトモデルを用いて2バンド系の特徴的なパラメータを用いて超伝導ギャップの運動量空間に対する分散を考察した。

単一バンドに対する結果を図4に示す。これは BCS 理論に相当するのもであり、図4(c)に示すようにフェルミ面に沿ってギャップ関数のピークを持っていることが分かる。また、上述の通りバンド内有効電子間相互作用が正值である場合は超伝導ギャップは0となり超伝導状態が発現しないことが計算でも示された。

次に、三つの代表的なパラメータを用いて2バンド超伝導ギャップの解析を図5、図6および図7に示す。いずれの場合も超伝導ギャップのピークはフェルミ面に沿っていることが分かる。これらの超伝導ギャップ分散から2バンド超伝導ギャップが正值と負値の領域があることが見出せる。図5のパラメータは二層正方格子に対応している。各バンドのフェルミ面付近の超伝導ギャップの位相(符号)が逆になっている

ことが見出せ、二つの超伝導ギャップが存在していることがわかる。これは上記の 1. 2 に示す図 2 の相図における  $g_1 < 0$  かつ  $|g_2| < |g_1|$  の領域であり矛盾しない。図 7 では明確な二つの超伝導ギャップを見出せないが、超伝導ギャップの運動量空間に対する分散を見ると逆位相領域があることが分かる。

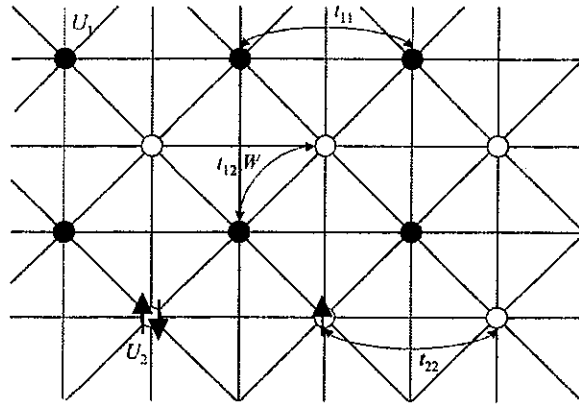


図 3. 二次元二サイトモデル.

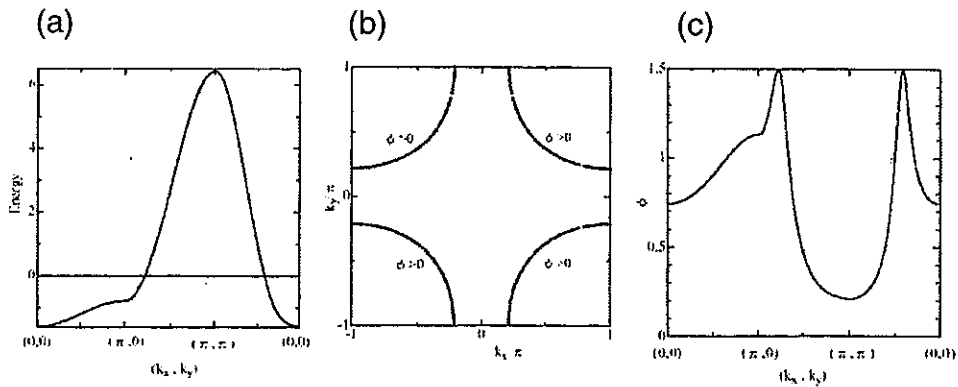


図 4. 単一バンドの場合 ( $U_1=U_2=1.0$ ,  $t_{11}=t_{22}=1.0$ ,  $t_{12}=-0.5$ ,  $W=-1.0$ ). (a) バンド構造. (b) フェルミ面. (c) 超伝導ギャップ.

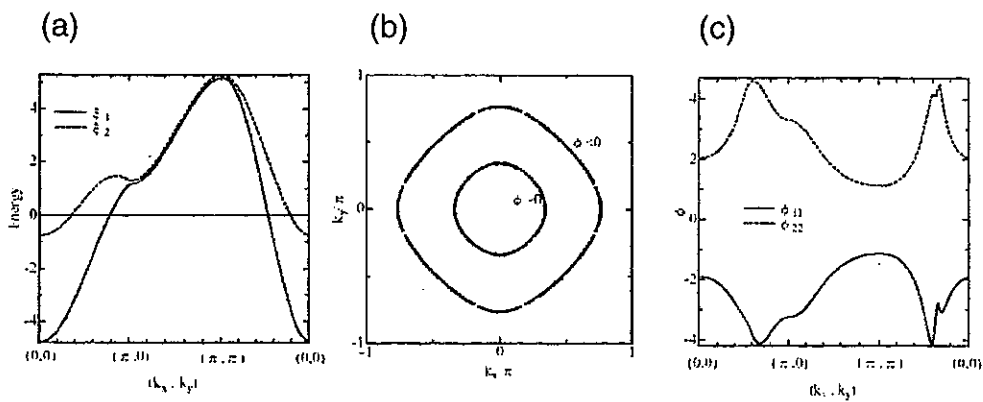


図 5. 2 バンド構造 ( $t_{22}=1.0$ ,  $W=1.28$ ). (a) バンドフェルミ面. (c) 構造. (b) 超伝導ギャップ.

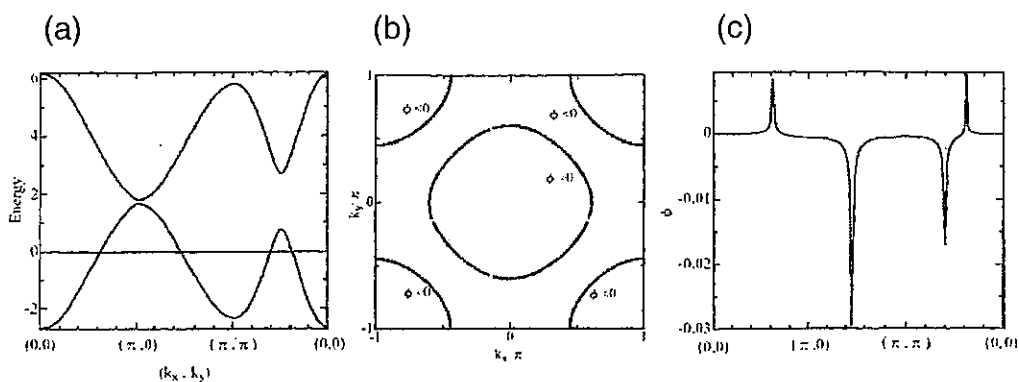


図 6. 2 バンド構造( $t_{22}=-1.0, W=0.38$ ). (a)バンド構造. (b)フェルミ面. (c)超伝導ギャップ.

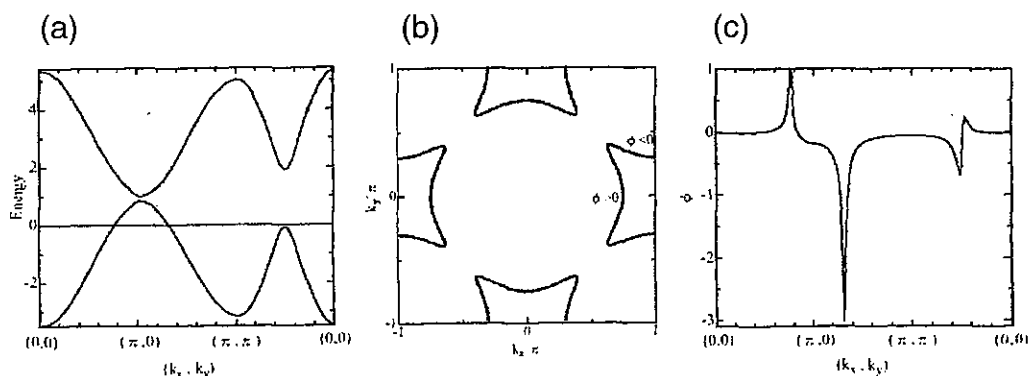


図 7. 2 バンド構造( $t_{22}=-1.0, W=0.78$ ). (a)バンドフェルミ面. (c)構造. (b)超伝導ギャップ.

有限系二次元ニサイトモデルの超伝導状態について、平均場近似の範囲内で考察を行った。ボーズ・アインシュタイン凝縮と超伝導の関係という興味ある問題を含み、今後さらなる考察を要する。

## 2 多重バンド効果による磁性発現の可能性

磁性発現における多重バンド効果を検討するのは興味深い。特に強電子相関系に焦点をあてる。そこで通常のハバードモデルを二次元ニサイトハバードモデルに拡張を行った。グリーン関数法を用いてスピン感受率の表式を導き、乱雑位相近似(RPA)の範囲内で2バンドモデルにおける有効電子間相互作用を評価した。これらの有効電子間相互作用と有効スピン感受率を用いて、ヘイゼンベルモデルにおける有効交換積分に対する表式を導いた。次に導出した有効交換積分を用いて二次元ニサイトモデルにおける磁気相互作用を解析した。その結果、二層正方格子系では half-filling 付近で強磁性的な相互作用になることが分かった。さらにホールドープすると反強磁性的な相互作用に変化することが分かった。

## 2.1 有効電子間相互作用と有効交換積分

tight-binding 近似の範囲内で図 8 に示す二次元二サイト系の解析解を導き、グリーン関数法でサイト間のスピン感受率 $\chi$ の表式を導いた。ヘリーンボーン構造に相当するパラメータでのスピン感受率を図 9 に示す。サイト内でのスピン感受率は正值となり(図 9 (a))、サイト間に対するスピン感受率は負値となり(図 9 (b))、ホールドーピング量に関係なく反強磁性的であることが分かる。また、ホールドーピング量が多くなるとスピン感受率の大きさが小さくなっていくことが見いだされる。

乱雑位相近似(RPA)を用いて、図 10 に示す有効電子間相互作用および有効スピン感受率の表式を導いた。図 10 (b)および(c)からハゼンベルグモデル中の有効交換積分  $J$  に対する表式を導いた。有効交換積分  $J$  は on-site クーロン斥力  $U$  の二乗に比例し、有効スピン感受率 $\chi_{\text{eff}}$  に比例することが分かった。

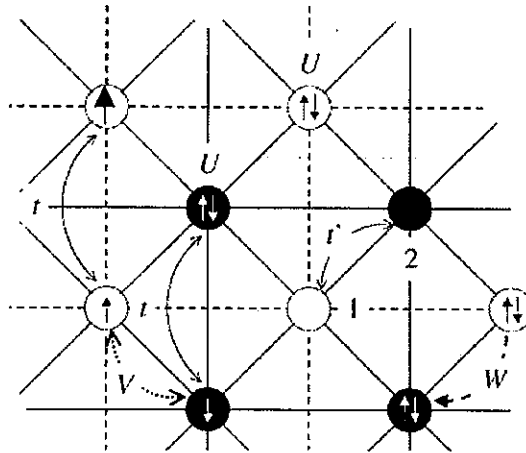


図 8. 二次元二サイトモデル.

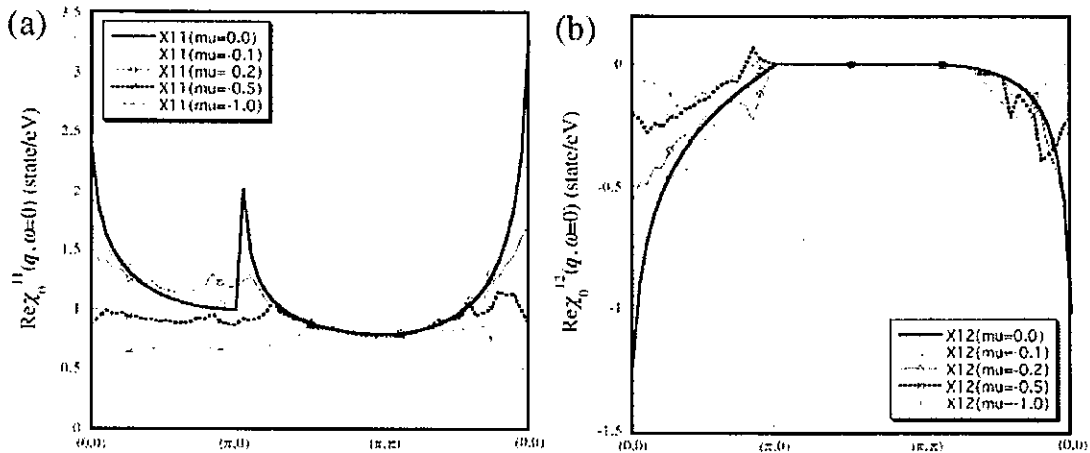


図 9. スピン感受率. (a) サイト内スピン感受率. (b) サイト間スピン感受率

$$\begin{aligned}
\text{(a)} \quad & \frac{\sigma \dots -\sigma}{U_{\text{eff}}} = \frac{\sigma \dots -\sigma}{U} + \dots + \text{diagram with } \chi_0^{\text{eff}} \text{ and } \sigma \dots -\sigma \text{ and } \dots + \dots \\
\text{(b)} \quad & \frac{\sigma \dots \sigma}{V_{\text{eff}}^{\sigma\sigma}} = \text{diagram with } \chi_0^{\text{rs}} \text{ and } \sigma \dots -\sigma \text{ and } \dots + \dots \\
\text{(c)} \quad & \frac{\sigma \dots -\sigma}{V_{\text{eff}}^{\sigma\sigma}} = \text{diagram with } \chi_0^{\text{rs}} \text{ and } \sigma \dots -\sigma \text{ and } \dots + \dots \\
\text{(d)} \quad & \chi_0^{\text{eff}} = \chi_0^{\text{rs}} + \text{diagram with } \sigma \dots -\sigma \text{ and } \dots + \dots
\end{aligned}$$

図 10. 有効電子間相互作用と有効スピン感受率. (a)有効 on-site 電子間相互作用. (b) 同一スピン有効サイト間電子間相互作用. (c)反スピン有効サイト間電子間相互作用. (d) 有効スピン感受率.

## 2.2 超伝導および磁性における多重バンド効果

二次元二サイトモデルにおける各サイトでの on-site 有効電子間相互作用  $U$  とサイト間有効電子間相互作用  $V$  およびサイト間有効電子対散乱  $W$  が超伝導性および磁性にどのような寄与を与えるかを調べた。

その結果、超伝導性を特徴付けるバンド内有効電子間相互作用  $g_1$  には  $U$ 、 $W$  および  $V$  とも  $g_1$  を正值にすることが分かった。一方、バンド間有効電子対散乱過程  $g_2$  では  $U$  および  $W$  は正值に、 $V$  は負に寄与することが分かった。このことからサイト間有効電子間相互作用  $V$  が小さく、on-site 有効電子間相互作用  $U$  とサイト間有効電子対散乱  $W$  の和が電子-格子相互作用によって引き起こされる有効電子間引力と同程度である時に、超伝導状態が最も安定になることが期待されることが分かった。

次に、half-filling での有効交換積分  $J$  は二次の摂動論より  $J=-2t^2/U$  と表せることが知られている。サイト間有効電子対散乱  $W$  を考慮すると三次摂動により  $J=-2t^2[1-W/U]U$  と表せることが分かった。サイト間有効電子対散乱  $W$  が正值であると有効交換積分は小さくなり、負値になると有効交換積分は大きくなることが導かれた。

## 3 有機分子性結晶における分子配向による多重バンド効果発現法則の探索

有機分子性結晶はヘリコーン構造を持つことが多い。そのためヘリコーン構造は多重バンド構造を示すことが期待される。ヘリコーン構造へのキャリアドープによる有効交換積分の変化を解析した。また、二層構造を持つ場合の有効交換積分も見積もった。2バンド効果により分散ピークの変化が見積もられ、フェルミ面の変化による磁性発現を検討した。また、 $\text{MgB}_2$  結晶での組成置換による混合物のバンド

計算を行い、2バンド構造様式を考察した。

### 3.1 ヘリコーン構造とスピン秩序

有機分子性結晶は図 1 1 (a)に示すようなヘリコーン構造を持つことが多い。比較のために図 1 1 (b)に示す二層正方格子を考える。tight-binding 近似のもとでのバンド構造を図 1 2 に示す。各系とも2バンド構造を持つことが分かる。上述の2.1で述べた方法を用いて各系の有効交換積分の波数分散を求めた(図 1 3)。ヘリコーン構造(図 1 3(a))では half-filling で反強磁性的長距離相互作用を示す。また、キャリアドーピングによりフェルミ面が変化した場合でも反強磁性的の性質を示すが、有効交換積分の大きさは減少する。このとき有効交換積分の波数ピークが $\Gamma$ 点から変化することが見出される。このことはヘリコーン構造では half-filling で反強磁性を示すが、キャリアドーピングにより異方性を伴うスピン秩序変化が起ることを意味する。一方、二層正方格子系(図 1 3(b))では、half-filling で強磁性的相互作用が見出せる。また、キャリアドーピングにより、この有効交換積分は反強磁性的の性質に変化することが見出せる。

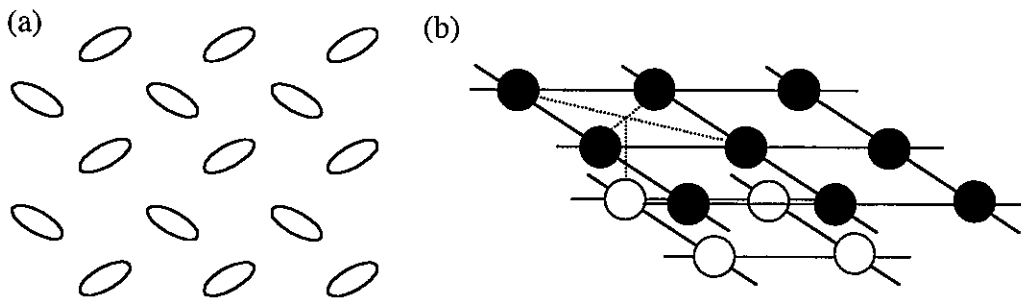


図 1 1. ヘリコーン構造(a)と二層構造のモデル図(b).

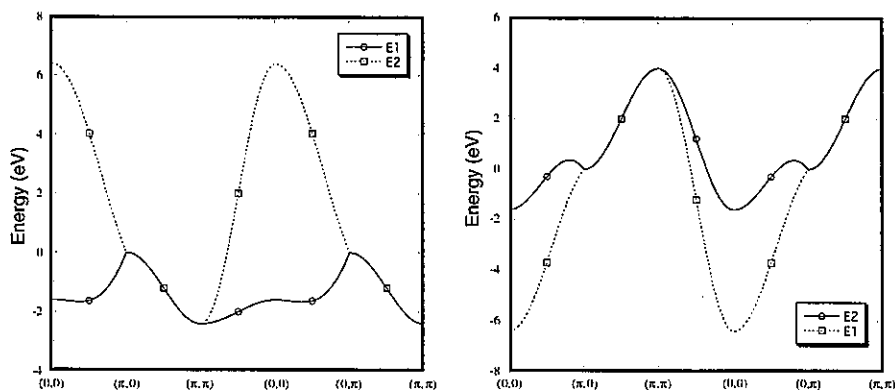


図 1 2. 2バンド構造. (a)ヘリコーン構造. (b)二層構造.



これらの結果から、ヘリーンボーン構造を持つラジカル有機分子性結晶は反強磁性を示すが、キャリアドーピングにより、より興味深い異方性スピン構造を持つことが期待される。さらにこのようなヘリーンボーン構造を持った二層構造を持つ有機分子性結晶はキャリアドーピングにより強磁性-反強磁性転移など新規な磁性発現が期待される。

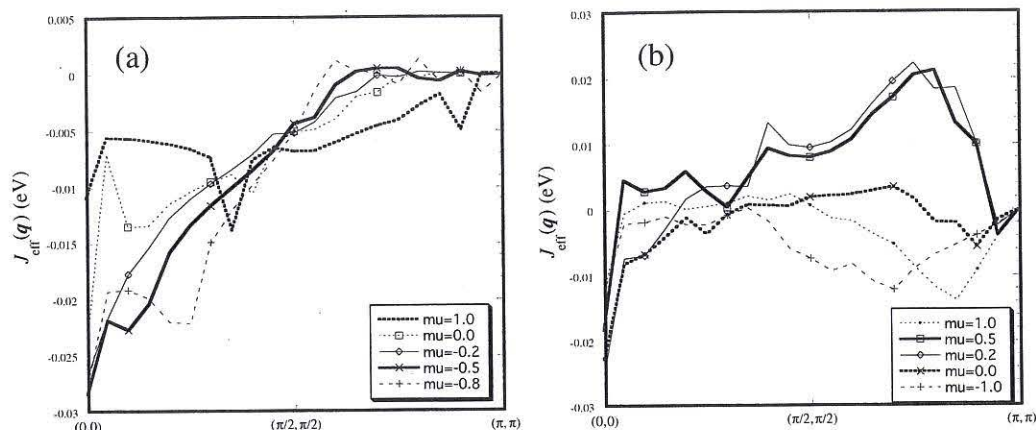


図 1 3. 有効交換積分. (a)ヘリーンボーン構造. (b)二層構造.

### 3.2 混合物と2バンド構造

結晶組成変化に対する2バンド構造様式を考察するために、 $\text{MgB}_2$  結晶中の B イオンを C、Be、Li イオンに置換した場合のバンド構造を調べた。各組成に対して A-A 積層および A-B 積層を考え(図 1 4)、結晶構造は構造最適化を行った。

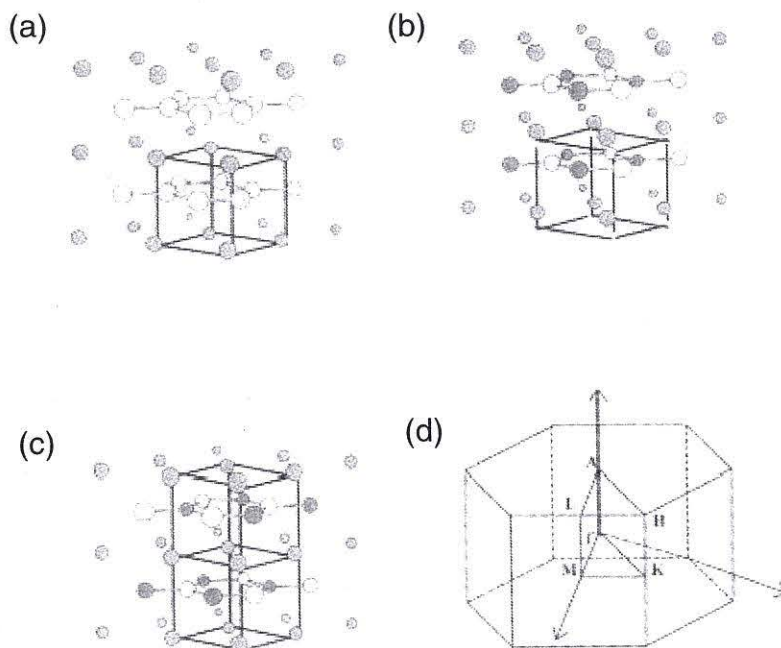


図 1 4 結晶構造 (a) $\text{MgB}_2$ . (b) $\text{MgBX}$  の A-A 積層. (c) $\text{MgBX}$  の A-B 積層. (d)ブリルアンゾーン.

図15、16、17および18にバンド構造を示す。図15は  $\text{MgB}_2$  のバンド構造を示す。 $\text{MgBC}$  結晶(図16)では $\sigma$ バンドがフェルミ面より下がり、 $\sigma$ および $\pi$ バンドの2バンド構造が消滅し、代わりに  $s$  および $\pi$ バンド構造があらわれる。また、 $\text{MgBBe}$  結晶(図17)に対して A-A 積層では  $\text{MgB}_2$  と類似の2バンド構造を示すが、A-B 積層ではより複雑な2バンド構造を持つことが分かる。 $\text{MgBLi}$  結晶(図18)では各積層構造でも2バンド構造を維持している。これらの結果から重いイオンへの置換は $\sigma$ バンドをフェルミ面よりも下げ、軽いイオンへの置換は $\sigma$ バンドを上げる傾向を得た。また、フェルミ面付近に $\sigma$ および $\pi$ の両方のバンドの平坦バンド構造があるのは  $\text{MgBLi}$  の A-B 積層構造であり、より高い超伝導転移温度が期待されることが分かった。

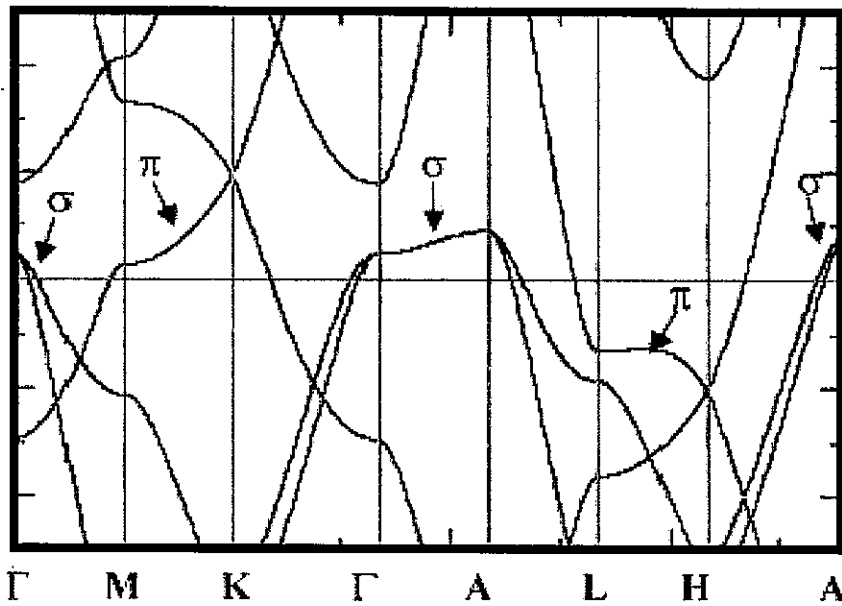


図15.  $\text{MgB}_2$  のバンド構造.

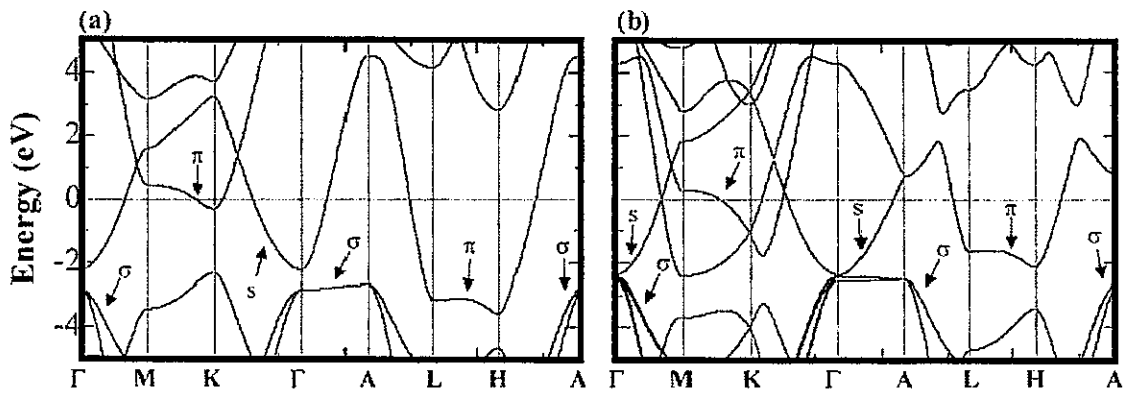


図16.  $\text{MgBC}$  のバンド構造. (a)A-A 積層. (b)A-B 積層.

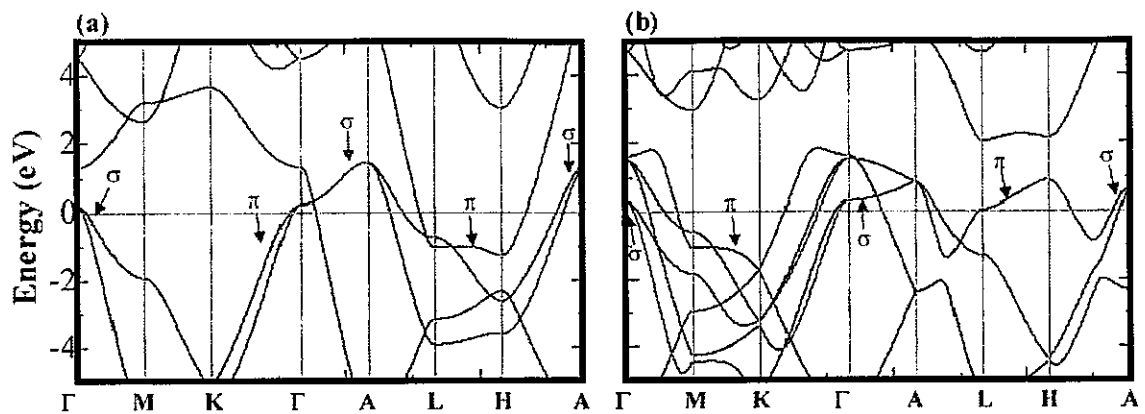


図 17. MgBBe のバンド構造. (a)A-A 積層. (b)A-B 積層.

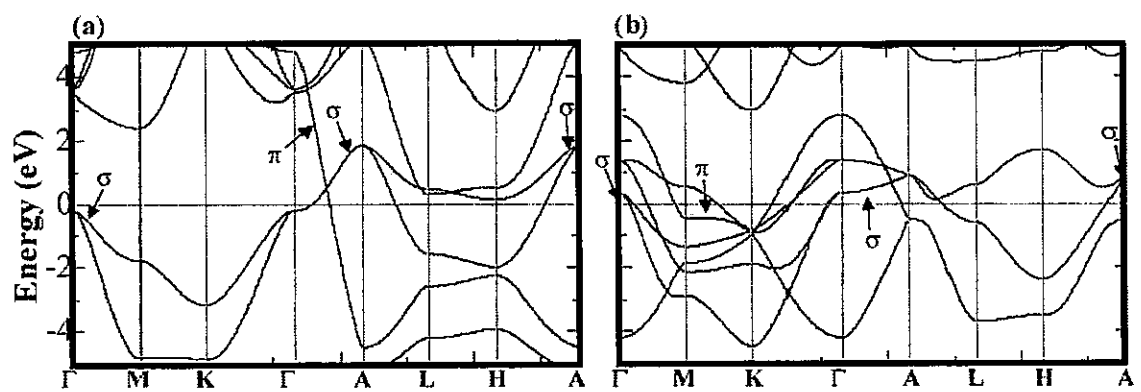


図 18. MgBLi のバンド構造. (a)A-A 積層. (b)A-B 積層.