

課題名(タイトル):

第一原理計算による分子性導体の高圧下電子状態

利用者氏名:

○藤山 茂樹

理研における所属研究室名:

開拓研究本部・加藤分子物性研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

分子性導体は電荷およびスピン自由度を有する分子が固体中で整列し、多様な幾何学的ネットワークを構築する。それぞれの分子が20原子ほどの大きさを有し、内部自由度として新規物性発現の原因となりえることと対照的に、たとえば分子2つあたりに1つの電子スピンを有する、といった粗子化がよく物性を説明する。このため古くは拡張ヒュッケル法の有効性が議論されたほか、近年では第一原理計算による電子のエネルギー分散関係が、巨視的な実験結果を説明すると考えられている。

近年、第一原理計算のパッケージが整備され、実験研究者でも分散関係を容易に得ることが可能となっている。このため、物質合成化学者や分光学的測定研究者が日常的に第一原理計算をおこない、実験研究を牽引する道具として用いることを考える。

2. 具体的な利用内容、計算方法

第一原理計算パッケージとしてPWscfを用い、ウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた電子状態計算を行った。電子のエネルギー分散関係をえて、NMRによる実験結果との比較を行った。

また、NMR 実験で得られるパラメータとの比較を行うため、GIPAW (Gauge Including Projector Augmented Waves)法により電場勾配の計算を行った。計算リソースとしてはBWMPC および GWMPc を用い、多くの計算は4⁸ノードを占有することで実行した。

3. 結果

(Cation)[Pt(dmit)₂]₂ は分子性量子スピン液体(Cation)[Pd(dmit)₂]₂ の金属元素を置換しただけであるがその物性は大きく異なる。この物質は200 K以上で金属、200 K以下で絶縁体に相転移することが知られているが、我々の最近

の微視的磁気測定は、金属相でむしろモット絶縁体的、絶縁体相で非自明な量子液体挙動が観測されることを見出している。この物質の磁性の特徴を導くため系統的に電子分散関係を計算した。具体的には、(Cation)=Me₄P, Me₄As, Me₄Sb および新物質であるEt₂Me₂Pに対する計算を行なっている。第一原理計算による計算結果は強いスピン軌道相互作用と分子二量化によりHOMOバンドとLUMOバンドが分裂する。NMR とバンド計算の比較から、核スピン格子緩和率の絶対値と、HOMOバンドとLUMOバンドのエネルギー差がほぼ比例することを明らかにした。

4. まとめ

[Pt(dmit)₂]₂ 塩の第一原理計算を系統的に行うことにより、構造相転移がおり電気伝導がバンド絶縁体的になっている温度領域において、磁氣的揺らぎがHOMOバンドとLUMOバンドのエネルギー差の関数として表現できることを明らかにした。このエネルギー差は、Ptを含有していることによる強いスピン起動相互作用と、分子二量化の拮抗によって生じるものである。

5. 今後の計画・展望

大型計算機を用いた第一原理計算により、(Cation)[Pt(dmit)₂]₂ の T > 200 K の金属相の磁性の理解はある程度深まった。200 Kでおこる結晶構造の低対称化相転移が起きたときに、電子分散関係がどのように変化し、微視的磁性とどのような関係にあるかについて、未だに矛盾の理解に到達しておらず、この理解に挑戦する予定である。

平成 30 年度 利用研究成果リスト

【口頭発表】

「新規量子液体 (Cation)[Pt(dmit)₂]₂ のコリンガ則の磁場依存性」

藤山茂樹、加藤礼三 日本物理学会秋季大会(2018.9.11)