

課題名 (タイトル) :

第一原理計算による有機導体の電子構造に関する理論研究

利用者氏名 : 圓谷 貴夫

理研での所属研究室名 : 和光研究所 基幹研究所 加藤分子物性研究室

1. 研究の背景、目的

分子性物質はユニットとなる分子を合成化学的にデザインすることができるという利点があり、物性探索や望まれる特性を持つ物質の開発に極めて重要な物質群である。その中でも、金属-ジチオレン錯体は、低次元性、強い電子相関、格子の柔らかさなどに由来して、伝導性や磁性の観点で多様な物性を示す。密度汎関数理論に基づく第一原理計算は多種多様な物質系の結晶構造と物性を、汎用性と定量性をもって議論可能とする。分子性物質、特に金属-ジチオレン錯体に適用することで本研究室の実験グループと相補的な役割を果たし、様々な物性発現の機構を明らかにすることを目的に研究を進めている。Ni(dmit)₂ (dmit=1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate)は比較的小さい HOMO-LUMO ギャップを持つ単一分子のみで構成される分子性結晶である。図 1 に結晶構造を示す。常圧では半導体的性質を示すが、ごく最近、ダイヤモンドアンビルセルを用いて Ni(dmit)₂ の単結晶を 10 GPa 以上の高い圧力まで四端子法電気抵抗測定を行うことに成功し、15.9 GPa 以上の圧力下で金属化することがわかっている。今回、第一原理計算手法を用いて Ni(dmit)₂ の圧力下における結晶構造とその電子状態について調べた。

2. 具体的な利用内容、計算方法

密度汎関数理論に基づき、局所密度近似(LDA)と一般化密度勾配近似(GGA)の範囲内で第一原理計算を実行した。一電子方程式は全電子フルポテンシャル線形補強平面波 (All-electron Full-potential Linear Augmented Plane Wave) 法によりセルフコンシステントに解いた。第 1 段階として、結晶構造の格子定数の比(c/a , b/a)を常圧での実験値に固定し、体積を縮小させることで圧力を加えた。それぞれの圧力下で原子に働く力を計算し、内部座標の最適化を行った。全エネルギー

ギーと格子体積の曲線から圧力を求めている。

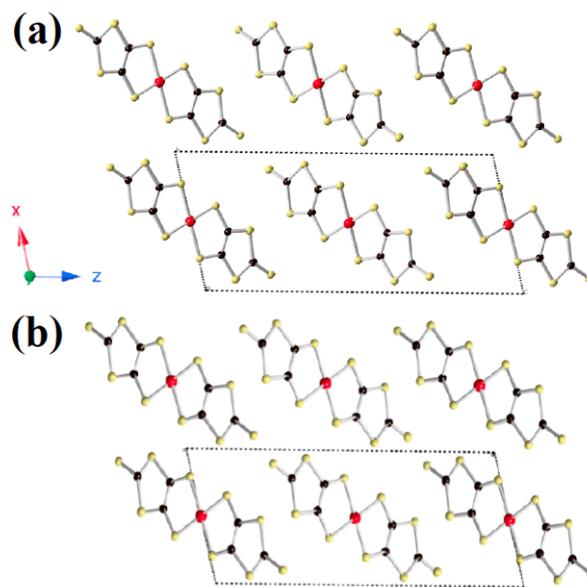


図 1 : (a) 常圧における Ni(dmit)₂ の結晶構造 (単斜晶、 $P2_1/c$. 実験値 : $a = 7.711$, $b = 5.293$, $c = 17.085$ Å, $\beta = 103.017^\circ$). (b) 第一原理計算により最適化した圧力下での結晶構造 (18.4 GPa)

3. 結果

図 2 (a) のバンド構造に示すように Ni(dmit)₂ は、常圧では LDA で 0.5 eV の間接ギャップをもつ半導体であり、18.4 GPa (実験で得られている常圧での格子体積の 65%) の圧力下では金属となっていることを第一原理計算から明らかにした。実験では 15.9 GPa で金属へ転移することがわかっており、比較的よい一致をしているといえる。今後、転移する圧力をより精度高く第一原理計算により求める。図 2 (b) に金属状態のバンド構造を、図 3 にフェルミ面を示す。3 次元なフェルミ面が現れることがわかる。図 2(b) のバンド構造をみると、圧力が加わった事によりバンド幅が全体的に広がる。特に Z 点から Γ 点でバンドが下がってくることでフェルミ準位に掛かり、また Γ 点から Y 点にかけては、その下にあるバンドがフェルミ準位に掛かってくることで金属化を実

現していることがわかった。このことから **b** 軸（分子の積層）方向と **c** 軸（長軸）方向への圧縮が金属化に効いているのではないかと考えている。図 1(b)に示す計算で求められた圧力下での結晶構造は金属化した状態でも分子構造は保っており、単純に分子間の距離が短くなったことが金属化に大きな役割を果たしていると考えられる。今後、実験と協力してその機構を解明していく。

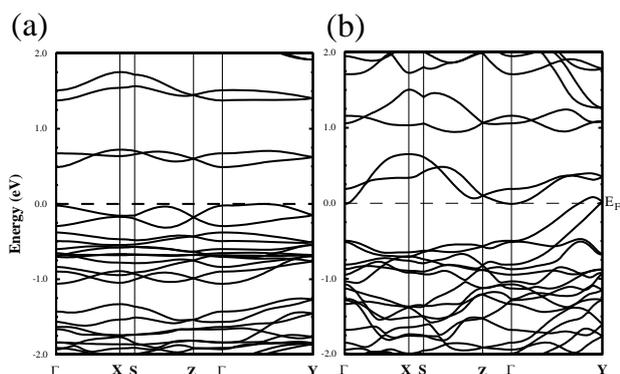


図 1 : (a) 常圧における Ni(dmit)₂ のバンド構造。破線は価電子帯の頂点の準位を示している。(b) 高圧下（約 20 GPa）で金属化したバンド構造。破線は Fermi 準位を示している。

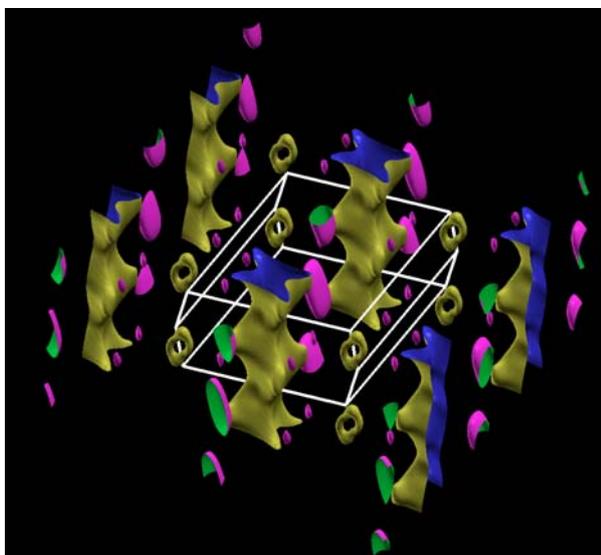


図 2 : (a) Ni(dmit)₂ フェルミ面

4. まとめ

単一分子性結晶 Ni(dmit)₂ について、圧力下での構造と電子状態について密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて調べた。等方的な圧力を加えると LDA の範囲では 18.4 GPa で金属に変化していることがわかった。フェルミ面とバンド構造を計算から求め、実験で確認されている圧力下での金属化の機構解明を進めた。

5. 今後の計画・展望

内部座標だけでなく全結晶構造パラメータを緩和させるためにストレステンソル量を第一原理計算で求め、圧力下での構造最適化を効率的かつより精度高く行っていく。また、最近、末端の S 原子が Se 原子に置換された Ni(dmise)₂ が Ni(dmit)₂ とは異なる結晶構造を示し、圧力下での電気伝導度の変化にも違いがあることが実験的にわかっている。今後、圧力下での構造、電子状態の違いについて議論する。

本研究は、宮崎剛氏（物材機構）、崔亨波氏（理研）、加藤礼三氏（理研）との共同研究による。

平成 23 年度 RICC 利用研究成果リスト

【国際会議、学会などでの口頭発表】

- 圓谷貴夫、宮崎剛、加藤礼三「第一原理計算による(Cation)[Pd(dmit)₂]₂の構造と電子状態」
日本物理学会 2012 年 年次大会 2012 年 3 月 24-27 日 関西学院大学 西宮上ヶ原キャンパス
- 妹尾仁嗣、圓谷貴夫、宮崎剛、加藤礼三「(Cation)[Pd(dmit)₂]₂の有効モデルと電荷秩序安定性」
日本物理学会 2012 年 年次大会 2012 年 3 月 24-27 日 関西学院大学 西宮上ヶ原キャンパス
- 崔 亨波、圓谷貴夫、宮崎剛、加藤礼三「新規単一成分分子性結晶[Ni(dmise)₂]₂の結晶構造および電気的性質」
日本化学会 第 92 回春季年会(2012) 2012 年 3 月 25-28 日、慶応義塾大学 日吉/矢上キャンパス
- 野村光城、田嶋陽子、Abdel Majed、圓谷貴夫、宮崎剛、加藤礼三「オニウムカチオンを有する白金dmit錯体塩の構造と物性」日本化学会 第 92 回春季年会(2012) 2012 年 3 月 25 日～28 日慶応義塾大学 日吉/矢上キャンパス