

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

所属 : 和光研究所 基幹研究所 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

分子性固体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。

B'型構造 (空間群 : C2/c) を持つ一連の金属—ジチオレン錯体  $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  ( $X = \text{Et}_y\text{Me}_{4-y}\text{Z}$ ,  $y = 0, 1, 2$ ,  $Z = \text{P, As, Sb}$ ;  $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Me} = \text{CH}_3$ ,  $\text{dmit} = 1,3\text{-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate}$ ) は常圧でダイマー型 Mott 絶縁体であり、ダイマーが三角格子を形成しているため、幾何学的フラストレーションが重要な役割を果たしている。その基底状態は、(閉殻構造を有し、伝導性・磁性には直接関与しない) 対カチオンに大きく依存して、反強磁性秩序、量子スピン液体、電荷秩序等と多様である。また、外部圧力によって金属・超伝導状態を見せ、この振る舞いにもカチオン依存性が見られる。このような同形物質群が示す電子状態の多様性に対するカチオン効果の本質を明らかにすることは、分子性固体の電子物性を理解する上で、極めて興味ある重要な問題である。

## 2. 具体的な利用内容、計算方法

カチオン(X)の異なる一連の  $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  に対し、密度汎関数理論に基づき、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 (Full-potential Linear Augmented Plane Wave) 法によりセルフコンシステントに解いた。さらに、電子構造に見られる異方性を定量的に評価するために、第一原理計算で得られたフェルミエネルギー付近のバンド構造への数値フィッティングから有効ダイマーモデルを構築し、ダイマー間の有効遷移積分を導出した。(1バンドモデル)

## 3. 結果

図1にバンド構造、図2に導出したダイマー間の遷移積分のカチオン依存性を示す。3方向で遷移積分は異なる値を示し、いかなるカチオンに対してもダイマーの積層方向の遷移積分 ( $t_B$ ) が一番大きいことがわかった。他の2方向は、反強磁性状態を示す物質においては、(積層方向に対し) 横方向の遷移積分 ( $t_S$ ) が斜め方向の値 ( $t_T$ ) よりも大きい、ネール温度が低い物質ほど、斜め方向の遷移積分の値が増加する。そして、量子スピン液体状態を示す  $X = \text{EtMe}_3\text{Sb}$  の周辺でこれら2つの値が逆転することがわかった。これらの傾向は低温構造を用いた場合にも当てはまる。実験的には、この領域では、スピン液体状態と反強磁性状態、電荷秩序状態との競合が起きている。以上の点から、 $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の描像として、1次元スピン鎖が2つの鎖間相互作用によってフラストレートしている系の可能性を新たに提案した。

さらに、これまで、この系では、HOMO と LUMO の準位差が小さいことと強い二量化により  $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  分子の HOMO の反結合性ペアと LUMO の結合性ペアとが逆転し、フェルミ準位にかかるバンドは HOMO 由来の軌道になっていると理解されてきた。今回、第一原理計算手法を用いて、そのバンドの局所状態密度、Kohn-Sham

軌道、及び、結晶中の Pd(dmit)<sub>2</sub> 二量体を孤立させた場合の分子軌道を求めた結果、Pd を挟んだ左と右の dmit リガンドで電子密度に偏りがみられることがわかった。(図 3)これは、フェルミ準位にかかるバンドは Pd(dmit)<sub>2</sub> 分子の HOMO だけでなく、(対となる Pd(dmit)<sub>2</sub> 分子の) LUMO の混成があることを示している。このことは、固体中で二量体の対称性が低下していることと密接に関わっている。このような分子内における電子密度の偏りは、今回初めて明らかになった知見であり、BEDT-TTF 塩のような他のダイマー型モット系では見られない現象で、今後 Pd(dmit)<sub>2</sub> 系を理解する上で重要になると考えられる。

4. 今後の計画・展望

今回、明らかになった分子内自由度を「左右」の fragment 分子軌道(fMO)によって記述した fMO モデルを構築し、相互作用効果を加え、反強磁性状態および電荷秩序状態について、平均場近似による解析を行う。また、この系では、1 GPa 以下の圧力を等方的もしくは異方的に加えることによって、金属・超伝導状態を見せる。圧力下で結晶構造を精度高く求める第一原理計算手法の開発を行い、電子状態から金属化の機構を明らかにする。

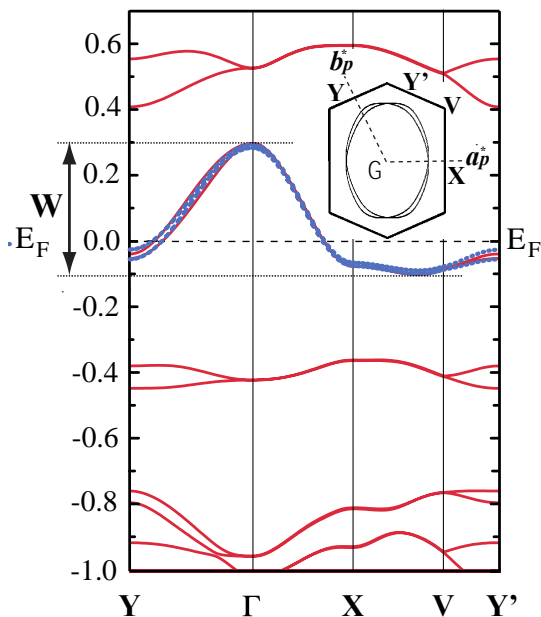


図1  $\beta'$ -EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> のバンド構造とフェルミ面。赤線は第一原理計算によるバンド構造。破線 (青) はフィッティングしたバンド構造

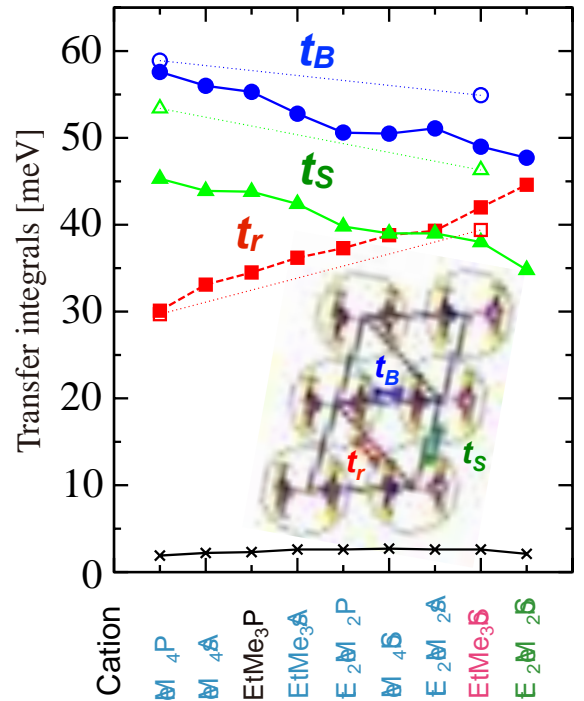


図2  $X$ [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> における二量体間の有効遷移積分のカチオン( $X$ )依存性。青丸は Pd(dmit)<sub>2</sub> の積層方向 ( $t_B$ )、緑丸は、それに対する横方向( $t_S$ )と、斜め方向( $t_r$ )の有効積分を示す。これらは室温での結晶構造を用いて計算を行った。白抜きは低温構造を用いた場合の遷移積分値である。

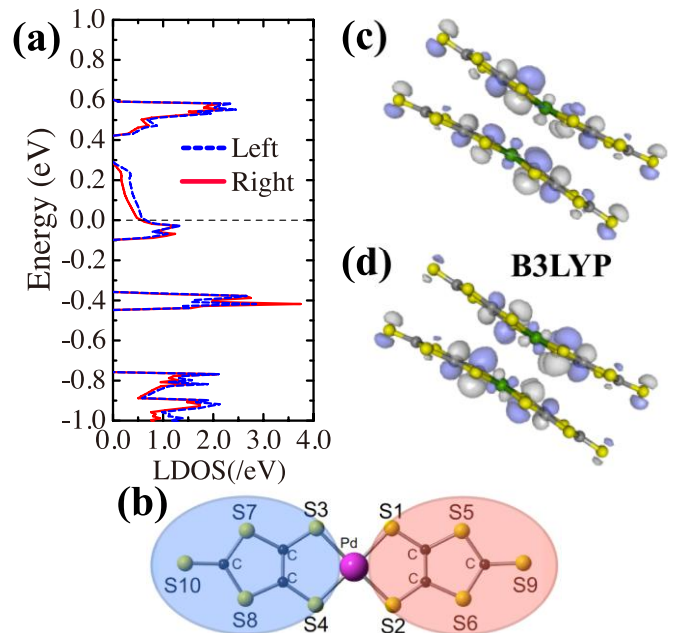


図 3 (a)  $\beta'$ -Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の局所状態密度。青(破)線は(b)で示すような、左側のリガンドを構成する C と S 原子を、赤線は右側のリガンドを構成する C と S 原子の部分状態密度をそれぞれ足し合わせた状態密度。(c) 孤立二量体 [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の分子軌道 SOMO と(d) HOMO。

## 平成 24 年度 RICC 利用報告書

本研究は、宮崎剛氏（物材機構）、土射津昌久氏（名古屋大）、妹尾仁嗣氏、加藤礼三氏（理研）との共同研究による。

平成 24 年度 RICC 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

- Takao Tsumuraya, Hitoshi Seo, Masahisa Tsuchiizu, Reizo Kato, and Tsuyoshi Miyazaki, “Cation Dependence of the Electronic States in Molecular Triangular Lattice System  $\beta'$ -X[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>: A First-Principles Study”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, *in press* (2013). [arXiv: 1302.0477](#)

【国際会議などの予稿集、proceeding】

- **ISSMMD2012 (International School & Symposium on Molecular Materials & Devices)**, @Durham, UK, 2012.9.23-29 “Frustrated Mott System on the Quasi-Triangular Lattice, Pd(dmit)<sub>2</sub> Salts: A First-Principles Study” T. Tsumuraya, T. Miyazaki, H. Seo, M. Tsuchiizu, and R. Kato
- **MDF2012 (International Symposium on Material Science Opened by Molecular Degree of Freedom)** @Miyazaki, Japan, 2012.12.1-4  
“First-Principles Study on Electronic Structure of  $\beta'$ -X[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (X = Me<sub>4</sub>P and Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>P) under High Pressure”, T. Tsumuraya, H-B. Cui, R. Kato, and T. Miyazaki
- **ISC-QSD (International Symposium on Computics: Quantum Simulation and Design)** @Osaka University, Japan 2012.10.11-13  
“Frustrated Electrons on the Triangular Lattice in a Quasitwo-Dimensional Mott Insulator, Pd(dmit)<sub>2</sub> Salts”, T. Tsumuraya, H. Seo, M. Tsuchiizu, T. Miyazaki, and R. Kato

【国際会議、学会などでの口頭発表】

- 日本物理学会 2012 年秋季大会 @横浜国立大学 2012 年 9 月 18 日-21 日  
「第一原理計算による単一成分分子性結晶の圧力下における金属化の解明」 圓谷貴夫、崔亨波、宮崎剛、加藤礼三  
「第一原理計算による(Cation)[M(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> M=Pd, Pt の構造と電子状態」 圓谷貴夫、野村光城、宮崎剛、加藤礼三  
「(Cation)[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> のフラグメント模型と電荷・スピン状態」 妹尾仁嗣、圓谷貴夫、土射津昌、宮崎剛、加藤礼三
- 研究会 第二回 強相関電子系理論の最前線 -若手によるオープンイノベーション-  
2012 年 12 月 13 日(木) -12 月 15 日(土) @和歌山 勝浦  
「 $\beta'$ -(Cation)[M(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の構造と電子状態」 圓谷貴夫