

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

上田 康平

理研での所属研究室名 :

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 MPC を用い、多くの計算は 4~8 ノードを占有することで実行した。

## 3. 結果

さまざまな  $[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$  はさまざまな対カチオンをとりえるが、それらについて系統的に電子分散関係を得た。構造転移がおこりバンド絶縁体となっていると考えられてきた 200K 以下の温度領域において、NMR の核スピン格子緩和率が有限にのこることが分かっていたが、その物理的起源は全くわかっていなかった。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体化により 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

$[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$  塩の第一原理計算を系統的に行うことにより、構造相転移がおこ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、分子二量体化の拮抗によって生じるものである。

## 5. 今後の計画・展望

NMR との比較検討のために開始した GIPAW 法は、理論研究者、実験研究者双方からの関心も薄く、マニュアルも整備されていない。今後、この手法について計算と実験の両面から妥当性を検討したい。