

課題名 (タイトル): 第一原理計算による分子性物質の構造と電子状態に関する理論研究

利用者氏名: 圓谷貴夫

理研での所属研究室名: 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

本研究では, 相対論的な効果であるスピン軌道相互作用を考慮した第一原理計算を π - d 系分子性導体の一つである金属ジチオレン錯体に対して実行し, スピン軌道相互作用が電子状態に与える影響について調べた.

単一中性分子で構成されている分子性結晶の多くは, 常圧で絶縁体的な性質を示す. その中でも金属ジチオレン錯体は, 分子の HOMO—LUMO 準位差が比較的小さいため, 結晶を構成する分子の HOMO 軌道で構成される価電子帯バンドとその LUMO 軌道で構成される伝導帯バンドの重なりによる金属化が容易に起こると期待される. 我々は単一成分分子性結晶 $[\text{Pd}(\text{dddt})_2]$ が, 圧力下でディラック電子系を形成している可能性を第一原理計算から提案した (図 1). 実験的には, グラフェンや α -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ といった質量のないディラック電子系と同様に, 電気抵抗が温度にほとんど依存しないことが観測されている [1].

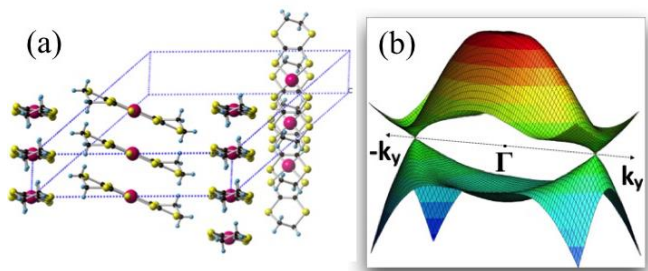


図 1 (a) $[\text{Pd}(\text{dddt})_2]$ の結晶構造, (b) ディラック分散 (8GPa)

2. 具体的な利用内容, 計算方法

圧力下における結晶構造の最適化には, 平面波基底とウルトラソフト擬ポテンシャル法による第一原理計算を用いて実行した. 圧力一定の下でストレステンソル (応力) を計算することによって, 結晶格子を効率的に緩和した. 圧力下の結晶構造に対するバンド分散は, 全電子フルポテンシャル線形補強平面波 (FLAPW) 法による第一原理計算手法を用いて対角化により求めた. 高圧下のバンド構造が示すトポロジカルな性質 (Z_2 数) は, パリティ法 [2] と Fukui-Hatsugai 法 [3] の 2 つの手法で調べた. これらの計算には, 最適化数値局在基底と

擬ポテンシャル法に基づく第一原理計算プログラム OpenMX を用いて行った.

3. 結果

この系の電子状態のユニークな特徴は, ディラック点の位置が, 分子層内方向の波数 k_x, k_y だけでなく, 層間方向に対応する波数 k_z にも依存することである. その結果, スピン起動相互作用を無視した場合には, 図 2 に示すようにディラック点は 3 次元波数空間でループを描き, 通常ディラック電子系と異なり, ディラックコーンの傾きはループに沿って変化する.

スピン軌道相互作用を考慮した場合, ディラック点近傍に 3 meV の小さなバンドギャップが開くことがわかった. そのため, この高圧下のバンド構造が示すトポロジカルな性質 (Z_2 数) をパリティ法と Fukui-Hatsugai 法の 2 つの手法で調べた結果, 2 つの手法で強いトポロジカル絶縁体となっていることがわかった. 常圧下でのバンド構造の Z_2 トポロジカル数は, トリビアルな通常のバンド絶縁体に対するものであったことから, 加圧により分子の HOMO バンドと LUMO バンドが Γ 点周りで交差し, トポロジカルな相転移が誘起されたと考えられる.

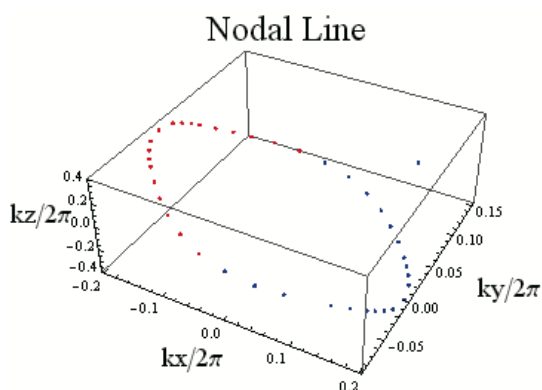


図 2 バンド分散の交差点 (ディラック点) を 3 次元波数空間でプロットした図 (スピン軌道相互作用なし).

4. まとめ

スピン軌道相互作用を考慮しない場合, この系は 1 つのノーダルループをもつ半金属である. 一方, スピン軌道相互作用を考慮した場合, 強いトポロジカル絶縁体となっていることを第一原理計算により見出した.

5. 今後の計画・展望

強束縛パラメータの圧力依存性についても議論する.

参考文献

- 1) R. Kato *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **139**(5), 1770 (2017).
- 2) L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **76**, 045302 (2007).
- 3) T. Fukui and Y. Hatsugai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 053702 (2007).

平成 29 年度 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, 澤端日華瑠, 石井史之, 木野日織, 加藤礼三, 宮崎剛 「単一成分分子性結晶 [Pd(dddt)₂] の圧力誘起ディラック・ノードルライン半金属状態とトポロジカル相転移 -第一原理計算による研究-」 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月岩手大学

【その他 (プレスリリース, 学術会議以外の一般向けの講演など)】

- 「質量のないディラック電子」系を発見 —単一成分の分子性結晶に圧力をかけて実現— (理研プレスリリース) 2017 年 3 月 16 日
- 理研ニュース 12 月号の研究最前線