

## 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

理研における所属研究室名: 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

近年、トポロジカルな電子状態を示す物質の研究に注目が集まっており、特にワイル半金属、ディラック半金属、ノーダルライン半金属といったトポロジカル半金属と呼ばれる物質群については実験・理論計算の両面から研究が進んでいる。

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。利用者らは単一成分分子性結晶 [Pd(dddtt)<sub>2</sub>] が、圧力下でノーダルライン半金属と呼ばれるバンド構造を形成していることを第一原理計算から提案した。この系で見られるノーダルラインは1つのループが  $\Gamma$  点周りで閉じている (図1)。実験的には、グラフェンや  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> といった質量のないディラック電子系と同様に、温度にほとんど依存しない電気抵抗が観測されており、第一原理計算による予測と実験結果が良い一致を示している。

本年度は、この系のフェルミ面近傍でノーダルラインを示す第一原理バンド構造を再現する有効ハミルトニアンを明らかにする目的で研究を進めた。これまで、ノーダルラインをもつ多くの物質の有効モデルは  $\Gamma$  点や時間反転対称性点 (TRIM) からの展開で求められてきたが、この系のようにノーダルライン (ループ) が湾曲しているような場合、従来の手法の適用が難しい。

## 2. 具体的な利用内容、計算方法

本研究では、ウルトラソフト擬ポテンシャル法に基づく第一原理計算による圧力下における結晶構造の最適化によって求めた。その圧力下での結晶構造に対するバンド分散と3次元空間でのディラック点の位置を調べるために、全電子フルポテンシャル線形補強平面波 (FLAPW) 法によりバンド固有値を精度高く求めた。

## 3. 結果

1つのディラック点あたり 3000–4000 点の波数(k)メッシュ

を切り、ディラック分散の交差点(ディラック点)を図1にプロットした。得られたディラック点形成する軌道(Trajectory)がノーダルラインとなっている。

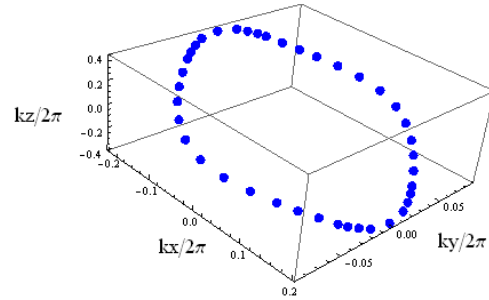


図1 バンド分散の交差点(ディラック点)を3次元波数空間でプロットした図(スピン軌道相互作用なし)。

第一原理計算による電子状態解析結果からディラック分散は結晶学的に異なる分子層の HOMO と LUMO 軌道で構成していることが分かったため、2x2 の有効ハミルトニアンを次式のように仮定した。

$$H_{\text{eff}}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} f_0(\mathbf{k}) + f_3(\mathbf{k}) & -if_2(\mathbf{k}) \\ if_2(\mathbf{k}) & f_0(\mathbf{k}) - f_3(\mathbf{k}) \end{pmatrix}$$

ディラックコーンの異方性がノーダルライン上の点で異なることに着目し、個々のディラック点でのフェルミ速度とエネルギー固有値を用いて関数形を解析的に求めた。その結果、有効ハミルトニアンは第一原理計算による 5meV しかないノーダルラインのバンド分散を再現できた(図2)。

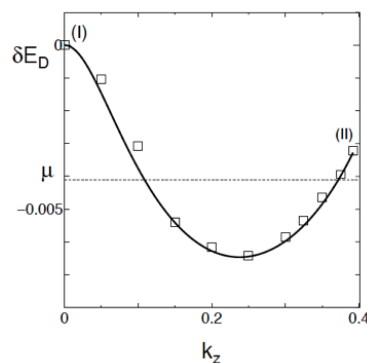


図2 ノーダルライン上のディラック点(□)と有効モデルから再現したバンド分散 ( $k_z$  依存性)

## 4. まとめ

第一原理計算から得られる多様な情報を駆使してノーダルラインを再現する有効ハミルトニアンを直接的に得る方法を提案することができた。今後はこのハミルトニアンを用いてこの系の輸送特性等を議論する。

平成 30 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

- Takao Tsumuraya, Reizo Kato, and Yoshikazu Suzumura, “Effective Hamiltonian of Topological Nodal Line Semimetal in Single-Component Molecular Conductor  $[\text{Pd}(\text{ddd}t)_2]$  from First-Principles”, J. Phys. Soc. Jpn. 87, 113701/1-5 (2018).

【口頭発表】

- Takao Tsumuraya, Hikaru Sawahata, Fumiyuki Ishii, Hiori Kino, Reizo Kato, and Tsuyoshi Miyazaki, “Pressure-induced nodal-loop semimetal and topological phase transition in a single-component molecular crystal,  $[\text{Pd}(\text{ddd}t)_2]$ ”, June 3 - 7, 2018, Ramada Plaza Jeju Hotel, Jeju Korea
- Takao Tsumuraya, Hikaru Sawahata, Fumiyuki Ishii, Tatsuya Shishidou, Hiori Kino, Tsuyoshi Miyazaki, and Reizo Kato, “Spin-orbit coupling effect on the electronic structure of molecular multi-orbital systems: A first-principles study”, International Conference on Coordination Chemistry, 2018, Sendai, Japan, July 30 - August 4, 2018, Sendai, Japan.
- Takao Tsumuraya, Hikaru Sawahata, Fumiyuki Ishii, Hiori Kino, Reizo Kato, and Tsuyoshi Miyazaki, “Pressure-induced Dirac nodal-loop semimetal and topological phase transition in a single-component molecular crystal,  $[\text{Pd}(\text{ddd}t)_2]$ ”, American Physics Society March Meeting 2019, March 5–9, 2018, Los Angeles, CA, USA.