

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

理研における所属研究室名:

開拓研究本部・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自己組織化的に結晶化し、多彩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 BWMPIC を用い、多くの計算は 8[~]16 ノードを占有することで実行した。

3. 結果

(Cation)[Pt(dmit)₂]₂ は分子性量子スピン液体挙動を示す (Cation) [Pd(dmit)₂]₂ の金属元素を置換した物質群である。

両者の物性は大きく異なり、Pd(dmit)₂ 塩が強い二量体化によりダイマーモット絶縁体の物理が適用されるのに対し、Pt(dmit)₂ 塩は 200K という高温で構造転移を示し低温状態はバンド絶縁体であると考えられてきた。そこで上田康平氏(理研客員研究員・東京理科大学)にバンド絶縁化が起こりにくい Pt(dmit)₂ 塩の開発を依頼し、X 線構造解析が可能なサイズの試料育成に成功した。この結晶構造を用いてバンド計算を行ったところ、ディラック電子的分散関係を有することがわかった。

4. まとめ

これまで主にダイマーモット描像がよく物性を説明する Pd(dmit)₂ 塩のバンド計算を行ってきたが、金属元素を変えただけの Pt(dmit)₂ 塩の新試料のバンド計算からディラック電子系が存在することが明らかとなった。

5. 今後の計画・展望

今回、微小結晶が得られた段階で辛うじて X 線構造解析を行うことができた。電気伝導率や磁化率などの基本的な物性が明らかとなっていない段階で HOKUSAI を用いたバンド計算を行い、物性を予測する、ということを試みている。実験的にはより多くの試料を育成しバンド計算から予測される物性との比較を行うとともに、5d 電子である Pt を導入したことによりスピン軌道結合などの効果がどのように物性に寄与しているかを議論する。

2019 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

Shigeki Fujiyama and Reizo Kato, "Fragmented Electronic Spins with Quantum Fluctuations in Organic Mott Insulators Near a Quantum Spin Liquid", Phys. Rev. Lett. **122**, 147204 (2019).

【口頭発表】

"Intramolecular Fragmentation of Magnetic Moments by Multi-Orbital Effect in $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ near Quantum Spin Liquid" Shigeki Fujiyama and Reizo Kato, International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets.

【その他(著書、プレスリリースなど)】

分裂する量子スピナー分子内で電子の内部自由度が誘起された新スピン秩序を発見ー 理研プレスリリース 2019. 4. 13
分子内で電子内部自由度が誘起 科学新聞 2019.5.10