

プロジェクト名(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・岩崎中間子科学研究室

1. 本プロジェクトの研究の背景、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成する。このうち、反強磁性磁気相関を有する三角格子ネットワークを有する有機導体が 100mK という極低温においても古典的磁気秩序を示さない量子スピン液体と呼ばれる巨視的量子現象を示すことがわかってきている。量子スピン液体は銅酸化物高温超伝導のような際立った物性とも強い関連があると考えられており、分子性導体のみならず無機化合物の研究分野においても大きな注目を集めている。

量子スピン液体を実現するためには正三角形に近い反強磁性スピンネットワークの構築が有利とされるが、多くの三角格子無機化合物で古典的磁気秩序を示してしまう経験を踏まえると、この幾何学的拮抗だけでは不十分である。このような状況の中で、複数の分子性導体が量子スピン液体挙動を示すことを考えると、分子性固体のもつ「やわらかさ」が量子スピン液体実現に有利に働いている可能性がある。

この「柔らかさ」は実験的にはこれまで、高圧力下における電子物性の変化が大きいこと、と理解されてきている。一方、いま興味の対象としている物質群がバンド理論上は反充填状態となっているモット絶縁体であることもあり、計算機上で高圧力下の電子状態の変化を適切に表現できているとは言いがたい。

そこで、固体物質への力学応答であるフォノンの計算を行うことを考える。有機導体は単位胞中の原子数が 100 個以上におよぶため第一原理計算によるフォノンの計算は膨大となりこれまであまり行われたことがない。しかし、各種物性実験にはフォノンに由来する成分が含まれることが多く、実験的経験によらない実験データの処理方法の確立は重要である。

2. 具体的な利用内容、計算方法

分子性導体(Cation)[Pd(dmit)₂]₂ のフォノンの計算のために ALAMODE および Phonopy を用いた。電子状態の計算には Quantum Espresso を用いた。構造最適化ののちスーパーセルを作成し単位胞中の原子を displace させた構造を 150 個以上作成し scf 計算による各原子位置で感じる力を計算し phonon の分散関係、phonon 状態密度のエネルギー依存性、比熱に対する格子成分の寄与の温度依存性を計算した。

3. 結果

分散関係や phonon 状態密度のエネルギー依存性から評価された phonon の群速度は 600 m/s となり、固体物理学の教科書に挙げられているような Si など典型的な phonon 速度の 1/3 程度しかないことが明らかとなった。これにともない光学モード phonon のエネルギーも大変小さくなっており、比較的低温領域の測定にまで光学フォノンの影響がおよび得ることが明らかとなった。

4. まとめ

これまで計算量が膨大となるためにほとんど行われてこなかった分子性導体において第一原理計算に基づく phonon の計算が、得られる計算資源のもとで可能であることを明らかにした。分子性導体はこれまで「柔らかい」と表現されてきたが、微視的な物理パラメータとしての適切な表現がなかった。通常の固体物質の 1/3 まで遅くなっている phonon の群速度、非常に小さくなっている音響モード phonon 分散という形で定量化することに成功した。

5. 今後の計画・展望

第一原理計算による分子性導体の phonon の評価の試みにはほとんど前例がなく、実験との適切な比較から計算の妥当性を検証していく必要がある。また、現在比熱の計算にとどまっている物性量を熱伝導度に展開していくことも考えられる。