

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 上野核分光研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係する課題との関係
分子性導体は分子の自己組織化的に結晶化し、不純物の少ない純良な物性研究の場を提供している。

このうち金属錯体(Cation)[Pd(dmit)₂]₂ は、面間の電子相関が十分に弱められた良い二次元スピンを形成することが知られる。この物質系の顕著な特徴は反強磁性磁気相関の 1/1000 以下の極低温状態においても古典的磁気秩序を示さない、いわゆる量子スピ状態が実現することである。また、(Cation)の置換により量子スピン液体から反強磁性相への量子相転移を制御し得ることを明らかにしている。

この物質群の磁気状態はこれまで第一原理計算によるバンド計算などによっても研究されてきた。第一原理計算によるバンド計算においては一般に、構造最適化を行った後の結晶構造を用いて計算することが多い。しかし、分子性導体のバンド計算においては構造最適化を行わないまま、x 線構造解析の結果をそのまま用いてバンド計算を開始することが多い。これは、PBE などの一般的な交換関数を用いて構造緩和を行うと、実際の結晶格子と大きく異なる格子定数を示し、実在物質との差が大きくなっているからである。分子性導体において特徴的なこの性質は、分子性結晶に内在するファンデアワールス力をうまく取り入れることができないからである。

2. 具体的な利用内容、計算方法

(Cation)[Pd(dmit)₂]₂ を対象物質として、さまざまなカチオンについて、Quantum Espresso を用いた構造緩和を行い、低温における x 線構造解析の結果との比較を行った。構造緩和においては、Quantum Espresso に実装されているファンデアワールス交換関数をさまざまに試した。得られた構造について拡張ヒュッケル法及び RESPACK と Wannier90 を用いてトランスファー積分の評価を行った。

3. 結果

Quantum Espresso に実装されているファンデアワールス交換関数を 5 種類ほど試したが、PBE 交換関数を用いた構造緩和時の問題となっていた格子定数の overestimate が解消された。

ただ、低温 x 線散乱による格子定数と比べると、ファンデアワールス交換関数の選び方によっては格子定数が小さくなりすぎる交換関数が多数あり、実験値と近くなる交換関数の選択には注意を要することがわかった。

物性を決定づけるトランスファー積分として結晶構造を定量化すると、構造緩和後の構造に強く依存することがわかった。(Cation)[Pd(dmit)₂]₂ は Cation の選び方によって基底状態が大きく変化することが知られるため、トランスファー積分の Cation 依存性がしばしば議論されるが、ファンデアワールス交換関数の選び方を丁寧に行わないと予期せぬ結果を導く可能性があり注意を要する。

4. まとめ

低温 x 線構造解析の結果と近くなるファンデアワールス交換関数を見つけ、ワニエ関数化によりトランスファー積分の定量化に成功した。

5. 今後の計画・展望

(Cation)[Pd(dmit)₂]₂ における量子相転移点を決定する。

6. 利用がなかった場合の理由

2024 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

【会議の予稿集】

【口頭発表】

1. 「(Cation)[Pd(dmit)₂]₂ のフォノンの第一原理計算」藤山茂樹、上田康平、大塚雄一、加藤礼三 日本物理学会 2024 年春の学会
2. 「X[Pd(dmit)₂]₂ の格子振動と分子内振動の第一原理計算」上田康平、藤山茂樹、加藤礼三 日本物理学会 2024 年秋の学会
3. 「第一原理計算による(Cation)[Pd(dmit)₂]₂ の構造最適化」藤山茂樹、上田康平、大塚雄一 日本物理学会 2025 年春の学会

【ポスター発表】

【その他(著書、プレスリリースなど)】