

課題名 (タイトル) :

## 第一原理計算による有機導体の電子状態に関する理論的研究

利用者氏名 : 圓谷 貴夫

所属 : 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

ディラックコーンとは、フェルミ準位近傍の特異点のみで接する線形なエネルギー分散をもつ特異な電子構造である。このような電子構造では、有効質量を定義できないため、高いキャリア速度を示すため、注目を集めている。これまで、グラフェン、トポロジカル絶縁体の表面状態、分子性導体 (圧力下の  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $I_3$ ) といった物質においてディラックコーンが確認されている。

単一中性分子で構成されている分子性結晶の多くは、常圧で半導体的な性質を示す。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く (計算値  $\sim 0.6$  eV)、共役が空間的に広がっている。このことにより、HOMO 由来のバンドと LUMO 由来のバンドの重なりによる金属化が容易に起こることが期待される。実際、Ni(tmdt) $_2$  ( tmdt = trimethylenetetrafulvalenedithiolate) のように分子が比較的大きい場合には、常圧においても金属状態が実現されている [1]。一方、Ni(dmit) $_2$  ( dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) のように分子が小さく、常圧で半導体的な性質を示す単一成分系であっても、最近、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて 25 GPa 以上の圧力下まで 4 端子法による電気抵抗測定を行なうことが可能となり、いくつかの単一成分分子結晶において 8 GPa 以上で金属化[2]、または超伝導状態[3]を実現することを報告している。しかし、このような物質の圧力下の構造と電子状態を実験のみから決定することは難しく、実験結果に依存せずにそれらを決定できる第一原理計算手法は、物性とその機構を理解する上で大変有効なアプローチとなっている。

## 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

一原理計算を実行し、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、異方的な結晶格子を効率的に緩和した。得られ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求めた。

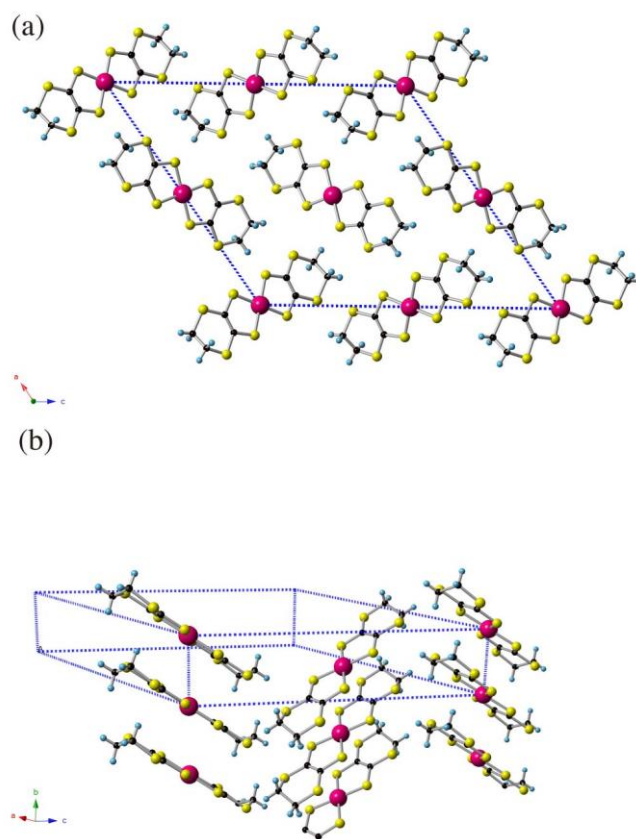


図 1. 常圧における結晶構造 (a) a-c 面、(b) b-c 面

## 3. 結果

今回、多種多様な単一成分分子性結晶の静水圧下における構造と電子状態を密度汎関数理論に基づく第一原理計算手法を用いて調べた結果、Pd(ddd) $_2$  ( ddd = 5,6-dihydro-1,4-dithiin-2,3-dithiolate) が 8 GPa 程度の圧力下でフェルミ準位に線形なバンド分散 (ディラックコーン) をもつことがわかった。また、最近測定された電気抵抗は、11.6 GPa で室温における電気抵抗は 1  $\Omega$ cm まで低下し、半金属的な性質を示している。12.6 GPa における温度依存性は、ほぼ温度に依存

せず水平となる結果を得ている。これは、グラフエンや  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $I_3$  といったディラック電子系に共通した特徴的なふるまいである[4]。

図 1 に常圧における Pd(dddt) $_2$  の結晶構造(単斜晶系; 空間群  $P2_1/c$ )を示す。結晶格子の  $b$  軸方向に Pd(dddt) $_2$  分子が積層していることに対応して、 $\Gamma$ -Y 方向に 1 次元的なバンド分散をもつことがわかった。単位胞に結晶学的に独立な 2 種類の分子が 2 つずつ存在していることから、フェルミ準位近傍には HOMO 由来のバンドと LUMO 由来のバンドが 4 本ずつ現れる。(図 2(a)) 加圧と共にバンド幅は広がっていき、HOMO バンドと LUMO バンドは 8 GPa において点で接することがわかった。(図 2(b)) ディラック点は、図 2(c) に示すような  $b^*$  軸上 ( $k_x, k_z = 0$ ) と  $a$ - $c$  面内 ( $k_b = 0$ ) に存在しており、その周りで線形なバンド分散をもつ。この圧力下においてバンドギャップはゼロとなっている。

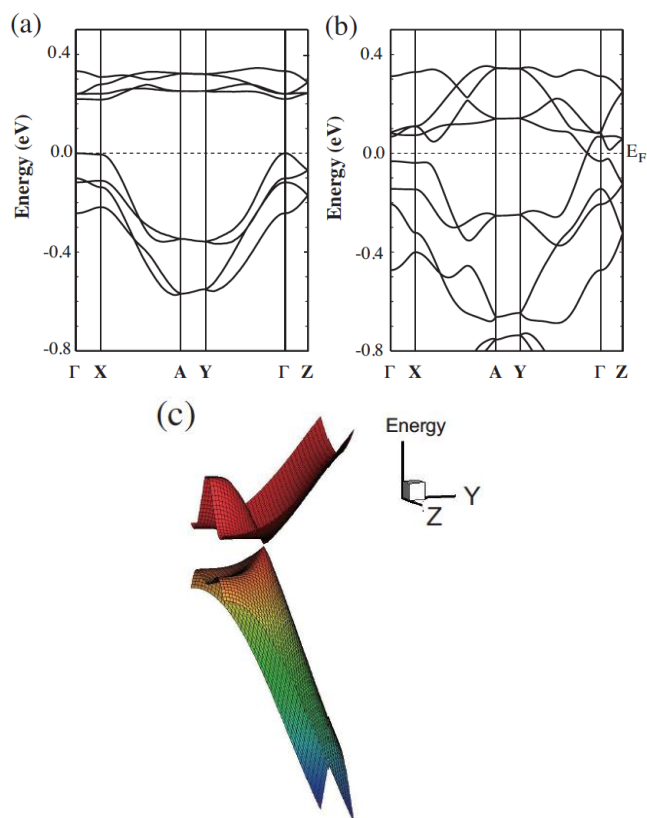


図2. (a) 常圧, (b) 8 GPaにおけるバンド構造, (c)  $bc$ 面におけるディラックコーン (8GPaにおける 3次元バンド構造)

ディラックコーンの生成機構を明らかにするために、電子状態を解析した。常圧において、価電子帯は、Pd(dddt) $_2$  孤立分子の HOMO 軌道と同様の波動関数で構成されている。8GPaになると、この HOMO バンドに対してオフサイトの分子の

LUMO 軌道等と混成が強められていることがわかり、この多軌道性がディラックコーンの生成に、大きな役割を果たしていると考えられる。さらに加圧によって、系の次元性がどのように変化したのかを理解するために、フェルミ準位の上下の低エネルギーレベルにおいて、仮想的なフェルミ面を計算した結果、 $b^*$  と  $c^*$  方向で擬 2 次元面を作っていることがわかった。これらの結果は、加圧によって分子間距離が短くなった結果、分子間の異なる軌道との混成が強まり、さらに、常圧で 1 次元的であった系が擬 2 次元的へと変化したことを示している。

第一原理計算により決定した 8 GPa での結晶構造を用いて、拡張ヒュッケル法に基づく tight-binding 計算を HOMO と LUMO の重なり積分を考慮して実行した結果、概ね第一原理計算のバンド構造を再現することができた。常圧から HOMO-LUMO の重なり積分は無視できず、8 GPa において、特に分子の積層方向である  $b$  方向と  $c$  方向の重なり積分が顕著に増大する。また、積層方向の重なり積分が逆符号になっているために、HOMO バンドがすべて上に凸になっているのに対して、LUMO バンド (の一つ) が下に凸になっていることが、ディラックコーンの生成に重要であると考えられる。

#### 4. まとめ

静水圧下における構造と電子状態を第一原理計算手法により予測し、Pd(dddt) $_2$  が 8 GPa 程度の圧力下でフェルミ準位に線形なバンド分散 (ディラックコーン) をもつことを明らかにした。ディラックコーンの生成機構を明らかにするために、電子状態を解析した結果、加圧によって分子間距離が短くなることで、多軌道性が強められることが明らかとなった。また、フェルミ面近傍におけるバンドの交差は LUMO バンドの 1 つが下に凸となることで実現されていると考えられる。

#### 5. 今後の計画・展望

第一原理計算によって得られたバンドに対する最局在ワニア関数を求め、有効低エネルギーモデルを構築し、フェルミ面準位近傍の電子構造がディラック方程

式によってどのように記述できるのかを調べる。

【謝辞】

本研究は、崔亨波 研究員、加藤 礼三主任（理研加藤分子物性）、宮崎 剛氏（物材機構）、木野日織氏（物材機構 MANA）との共同研究によって行われた。

【参考文献】

- [1] H. Tanaka, Y. Okano, H. Kobayashi, W. Suzuki, A. Kobayashi, *Science*, **291**, 285 (2001).
- [2] H. B. Cui, T. Tsumuraya, T. Miyazaki, Y. Okano, and R. Kato, *Eur. J. Inorg. Chem*, **24**, 3837 (2014).
- [3] H. B. Cui, H. Kobayashi, S. Ishibashi, M. Sasa, F. Iwase, R. Kato, and A. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 7619 (2014).
- [4] N. Tajima, S. Sugawara , M. Tamura, Y. Nishio, and K. Kajita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051010 (2006).

平成 26 年度 RICC 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

- (1) HengBo Cui, Takao Tsumuraya, Tsuyoshi Miyazaki, Yoshinori Okano, Reizo Kato,  
“Pressure-induced metallic conductivity in the single-component molecular crystal [Ni(dmit)<sub>2</sub>]”  
Eur. J. Inorg. Chem, (2014), **24**, 3837–3840, (selected for cover picture).

【国際会議、学会などでの口頭発表】

- (1) T. Tsumuraya, H-B. Cui, H. Kino, T. Miyazaki, and R. Kato, “First-Principles Study of Dirac Cones in a Single-Component Molecular Crystal under High Pressure”, International Workshop on Dirac Electrons in Solids. 2015. Jan. 14-15. Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan.
- (2) T. Tsumuraya, “First-Principles Study of Electronic States of Molecular Conductors” 1st RIKEN-Sophia Joint Symposium: Recent Progresses on the Muon-Site Estimation, Dec.15-16, 2014, Sophia university, Tokyo, Japan.
- (3) T. Tsumuraya, H. Seo, R. Kato, T. Miyazaki, “First-Principles Study on New Spin Liquid Candidate  $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub>”, American Physics Society (APS) March Meeting 2014, March 3-7, 2014. Denver, CO, USA.
- (4) 圓谷貴夫, “分子性導体が示す多彩な物性と電子構造” 元素戦略CREST合同研究会「物性理論と量子化学の接点 ～相対論の視点を中心として」有馬温泉, 2014年12月25日-26日
- (5) 圓谷貴夫, “高圧下における分子性導体の電子状態” 第四回「強相関電子系理論の最前線」研究会 @勝浦, 2014年12月19日-21日
- (6) 圓谷貴夫、崔亨波、宮崎剛、加藤礼三；第一原理計算による単一成分分子性結晶の圧力下における電子構造；日本物理学会 2014年 秋季大会、中部大学、2014年9月7日-10日