

研究成果概要

CASTEP で HSE06 または PBSEsol を選択して CsPbI_3 のエネルギー・バンドとフォノンの分散を計算した。 α -相（立方晶）で構造最適化を行ったのちのエネルギー・バンド、 γ -相（直方晶）で構造最適化したのちのエネルギー・バンドおよびフォノン分散を Figure 1 に示す。立方相では、いくつかの低次のモードが負の周波数 (imaginary mode) になるが、この原因は α -相の構造安定化の収束するエネルギー極小値の最近傍では調和近似が成り立たず、高次の項の係数がかなり大きいためであると考えられる。これは、たとえば極小値近傍で 2 つの極小に分離した形になっているためであると考えられており、実際の化合物でも立方晶が準安定相で、直方晶が最安定相になる裏付けになっていると推測される。

さらに、昨年度まで計算を行った CsAlCl_4 で imaginary mode が出現する理由も同じではないかと考えた。そのような推測の手掛かりとして、 CsX-AlX_3 系の融体の構造が、 $X=\text{F}$ （フッ素）においては、ちょうどこの組成において、Al まわりに配位するハロゲン（X）原子が（結晶 CsAlCl_4 室温相と同じ）4 配位から 6 配位へと遷移することが知られており (M. P. Tosi, D. L. Price, M.-L. Saboungi, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **44**, 173 (1993); B. Gilbert, G. Mamantov, G. Begun, *J. Chem. Phys.*, **62**, 950 (1975))、 CsAlF_4 の室温での結晶相においても Al 周りで F は 6 配位をとるためである。すなわち、結晶構造解析による報告のない極低温か準安定相とし、6 配位の結晶構造が存在する可能性がある。

Quantum ESPRESSO で PBEsol を選択して、初期座標のプロトタイプとしてハロゲンが 6 配位の構造 3 価のカチオン周りでハロゲンが 6 配位を保ちつつ CsAlF_4 よりも構造の単純な RbFeF_4 , CsFeF_4 の結晶構造を用いて構造最適化を行い、計算上の CsAlCl_4 の準安定構造を見いだした。 RbFeF_4 の構造を初期座標とした準安定構造のフォノン分散 (Figure 2) では、imaginary mode が以前の安定構造での 5 個から 3 個へと減少した。さらに imaginary mode のない結晶構造を見出すべく、準安定構造の最適化をすすめている。

発表論文(謝辞なし)

村田智哉, 吉田恭平, 全 炳俊, 蜂谷 寛, 紀井俊輝, 増田 開, 大垣英明

時間分解アンチストークスラマン散乱分光を用いた中赤外パルスレーザーによる選択