

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K21860

研究課題名（和文）複雑分子系の有効モデル化と量子ダイナミクスの理論

研究課題名（英文）Theory of complex molecular systems: effective model and quantum dynamics

研究代表者

妹尾 仁嗣（Seo, Hitoshi）

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・専任研究員

研究者番号：30415054

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：分子が構成要素となる結晶である分子性結晶におけるダイナミクス現象をターゲットとして、第一原理計算によるミクロな有効モデル構築と、モデルに対する実時間シミュレーションを相補的に行い、複雑な分子系の量子ダイナミクスの理解を探究した。分子性結晶の電子状態を記述する第一原理計算手法を新たに用い、自発的に分子上の電荷密度の粗密が発現し整列する電荷秩序状態や、スピン磁気モーメントが周期的に現れる反強磁性状態の解析に成功した。また、電荷秩序が光レーザーパルス照射によって融解する現象の理解に向け、量子モデルを用いて非一様性の時間発展をシミュレーションし、初めてその役割を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子物性研究の対象となりにくかった複雑な分子からなる結晶の電子状態の解析や、複数の相互作用が複雑に絡み合う光誘起応答を見せる分子性結晶の実時間シミュレーションを行うことにより、分子性結晶分野の新たな発展を促すことができた。近年発展してきた第一原理計算による定量的な有効モデル化の手法と、これに対する光応答実時間シミュレーションを組み合わせることにより、実験との比較まで到達し物質設計や機能創生にフィードバックを与えることができた。従来個々の問題として捉えられてきた課題に対して、固体物理、光物性物理、計算物理にまたがる異分野融合として位置付けられる。

研究成果の概要（英文）：Targeting dynamics phenomena in molecular crystals, which are crystals composed of molecules, we have sought to understand the quantum dynamics of complex molecular systems by performing complementary first-principles calculations to construct microscopic effective models and real-time simulations for the effective models. Using novel first-principles methods for describing the electronic states of molecular crystals, we have succeeded in analyzing charge-ordered states, in which molecules with rich and poor charge densities spontaneously appear and align, and antiferromagnetic states, in which the spin magnetic moments appear periodically. In addition, to understand the phenomenon of charge ordering melting by irradiation of optical laser pulses, we simulated the time evolution of inhomogeneity using a quantum model and clarified the role of inhomogeneity for the first time.

研究分野：物性理論

キーワード：分子性結晶 第一原理計算 光誘起相転移 強相関電子系 量子ダイナミクス

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

この30年ほどで、分子性結晶に電気伝導キャリアが導入された分子性導体の研究は、物性研究の対象として活発に行われるようになり、物理と化学を結ぶ融合領域として発展している。その中で、本研究開始当初においては、対象となる物質群の構成分子は、以前の固体物理学の対象よりは一見複雑であるが、化学的な観点からは比較的簡単な分子が多かった。これらの物質群では、電子間相互作用による金属絶縁体転移、磁性、超伝導、誘電性など多様な現象が観測され、実験と理論が密接に連携して研究が進んでいる。その研究対象の中心は時間的に定常状態である平衡系に対する現象であったが、近年時間分解できる実験的技術の発展の寄与も多く、多電子系を形成する物質群ではその多様な電子状態の人為的コントロールを目指し、光誘起相転移と呼ばれる短パルスレーザー照射による物質のマクロな性質を変化させる現象の電子の初期過程を捉えられるようになりつつあった。

### 2. 研究の目的

本研究では、このような枠組みを超えた分子性物質系の動的現象に対し、電子論的な手法を発展させ適用することにより質的に新しい展開を目指した。以下の関連する二つの課題を取り上げ、具体的な研究目的とした：

(1) 短パルス光レーザー照射によって固体の電子状態が超高速に変化する光応答性分子結晶に対して、電子格子相互作用まで含めた有効モデルを構築し、実験で観測されている量子ダイナミクスと直接比較できるレベルに到達する。これにより、光応答の大きさ、速さ、感度、を決めづける因子の同定をする。

(2) 固体電子論的手法が適用されてこなかった金属錯体分子からなる結晶の有効モデル化のスキームを与える。有効モデルを用いてその電子状態を解析し、磁気状態が外場によって変化するスピנקロスオーバーなど、動的現象のミクロなメカニズムを解明する。

### 3. 研究の方法

実際の物質の結晶構造から出発して電子構造を第一原理計算によって解析し、近年発展してきた定量的な有効モデル化の手法によって分子間の電子遷移積分、電子間相互作用、電子格子相互作用パラメータを導出する。その上でこの有効モデルに対して平衡状態解析および光応答実時間シミュレーションによる量子ダイナミクス解析を行う。

### 4. 研究成果

(1) 分子性導体である  $\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  系における電荷秩序状態の構造安定性を調べた(図1)。その結果、従来知られていた不安定性与える GGA-PBE 汎関数ではなく、ハイブリッド型 HSE 汎関数を用いると強相関起源の電荷秩序が安定化することが分かった。前者においては構造最適化の過程により各分子上の電荷の粗密が平均化され電荷秩序状態が不安定なのに対し、後者においては構造安定化を見せる。第一原理計算によって得られた結晶構造の解析や、各分子上の電荷密度を調べる電子状態解析を通じてこれを初めて明らかにした成果であり、他の物質系への適用を進めることにより分子性結晶の標準的手法として確立したい。

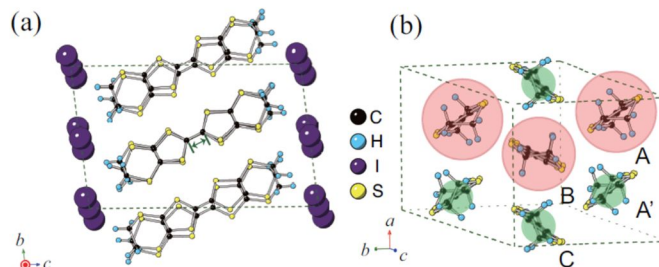


図1:  $\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  の結晶構造(a)と電荷秩序状態の模式図(b)

(2) 光誘起ダイナミクス現象に関し、相互作用する電子系において電子格子相互作用を考慮したモデルについて、実時間ダイナミクスを数値的にシミュレーションした。初期状態において電荷秩序にドメイン壁(キルク)が一つある場合、ならびに不純物サイトが一つある場合に、光を照射すると共鳴モードにパルス光の周波数が近い場合に非一様性が現れ、空間的にドメイン壁位置を種として時間とともに非一様領域が広がっていくことが分かった(図2)。電子系のタイムスケールと格子系のタイムスケールの違いを見ることができ、またパルス幅が十分小さい場

合には非共鳴領域でも同様の非一様領域が拡がり光誘起相転移を引き起こすことができることを解明した。

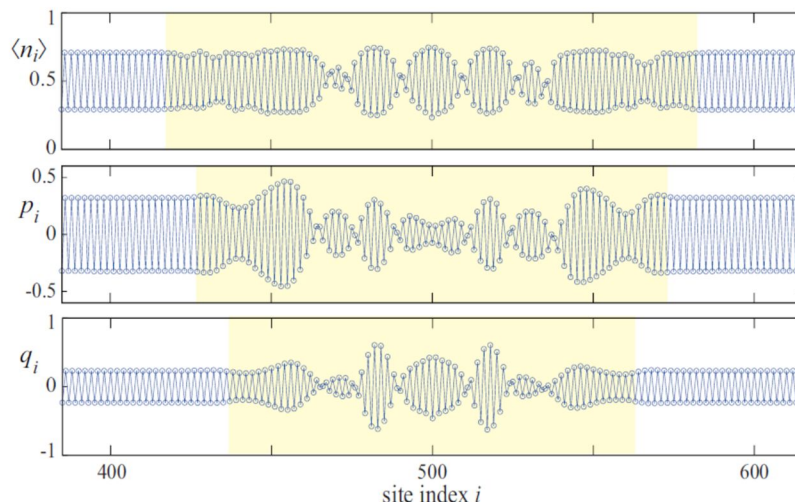


図 2 : 非一様な電荷秩序融解の様子。電荷密度および格子自由度パラメタの実空間スナップショットを示している。影付きの領域で融解状態が広がっているのが分かる。

( 3 ) 分子性導体 - (BEDT-TTF)<sub>2</sub>X 系における反強磁性モット絶縁体でのスピン依存の一粒子動的スペクトルを数値計算によって導いた。本系は近年非自明な「スピン分裂」現象を示すことが代表者らによって理論的に予言され、注目を受けている。秩序した反対向きのスピンに依存する電子構造であるこのスピン分裂は、従来のスピン軌道相互作用に根付くものとは本質的に異なり、国内外でスピントロニクス応用も含め広く議論されつつある。本研究ではそのスピン分裂状態を、物質に即した有効モデルを用い、量子効果をフルに取り込んだ厳密な数値計算手法によって解析した結果強相関領域でも生じることを初めて示した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計19件（うち査読付論文 19件／うち国際共著 3件／うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Shen Yongbing, Cui Mengxing, Takaishi Shinya, Kawasoko Hideyuki, Sugimoto Kunihisa, Tsumuraya Takao, Otsuka Akihiro, Kwon Eunsang, Yoshida Takefumi, Hoshino Norihisa, Kawachi Kazuhiko, Kasama Yasuhiko, Akutagawa Tomoyuki, Fukumura Tomoteru, Yamashita Masahiro	4. 巻 13
2. 論文標題 Heterospin frustration in a metal-fullerene-bonded semiconductive antiferromagnet	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 495-1~9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-022-28134-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Fujiyama S., Maebashi H., Tajima N., Tsumuraya T., Cui H-B., Ogata M., Kato R.	4. 巻 128
2. 論文標題 Large Diamagnetism and Electromagnetic Duality in Two-Dimensional Dirac Electron System	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 027201-1~6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.128.027201	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshimi Kazuyoshi, Tsumuraya Takao, Misawa Takahiro	4. 巻 3
2. 論文標題 Ab initio derivation and exact diagonalization analysis of low-energy effective Hamiltonians for $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 043224-1~11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.3.043224	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Suzumura Yoshikazu, Tsumuraya Takao	4. 巻 90
2. 論文標題 Electric and Magnetic Responses of Two-Dimensional Dirac Electrons in Organic Conductor (BETS)213	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 124707-1~10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.124707	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsumuraya Takao, Seo Hitoshi, Miyazaki Tsuyoshi	4. 巻 11
2. 論文標題 First-Principles Study on the Stability and Electronic Structure of the Charge-Ordered Phase in -(BEDT-TTF)2I3	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 1109 ~ 1109
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst11091109	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tsumuraya Takao, Watanabe Ikumu, Sawaguchi Takahiro	4. 巻 3
2. 論文標題 Origin of phase stability in Fe with long-period stacking order as an intermediate phase in cyclic - martensitic transformation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 033215-1 ~ 12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.3.033215	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Seo Hitoshi, Naka Makoto	4. 巻 90
2. 論文標題 Antiferromagnetic State in -type Molecular Conductors: Spin Splitting and Mott Gap	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 064713 ~ 064713
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.064713	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kitou Shunsuke, Tsumuraya Takao, Sawahata Hikaru, Ishii Fumiyuki, Hiraki Ko-ichi, Nakamura Toshikazu, Katayama Naoyuki, Sawa Hiroshi	4. 巻 103
2. 論文標題 Ambient-pressure Dirac electron system in the quasi-two-dimensional molecular conductor - (BETS)2I3	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 035135-1 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.035135	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsumuraya Takao, Suzumura Yoshikazu	4. 巻 94
2. 論文標題 First-principles study of the effective Hamiltonian for Dirac fermions with spin-orbit coupling in two-dimensional molecular conductor -(BETS)2I3	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The European Physical Journal B	6. 最初と最後の頁 17-1 ~ 11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1140/epjb/s10051-020-00038-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Misawa Takahiro, Yoshimi Kazuyoshi, Tsumuraya Takao	4. 巻 2
2. 論文標題 Electronic correlation and geometrical frustration in molecular solids: A systematic ab initio study of -X[Pd(dmit)2]2	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 032072-1 ~ 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.2.032072	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hachem Hadi, Cui HengBo, Tsumuraya Takao, Kato Reizo, Jeannin Olivier, Fourmigue Marc, Lorcy Dominique	4. 巻 8
2. 論文標題 Single-component conductors based on closed-shell Ni and Pt bis(dithiolene) complexes: metallization under high pressure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 11581 ~ 11592
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TC02868A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Naka Makoto, Motome Yukitoshi, Seo Hitoshi	4. 巻 103
2. 論文標題 Perovskite as a spin current generator	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 125114-1 ~ 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PHYSREVB.103.125114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takagi Rina, Gangi Hiro, Miyagawa Kazuya, Nishibori Eiji, Kasai Hidetaka, Seo Hitoshi, Zhou Biao, Kobayashi Akiko, Kanoda Kazushi	4. 巻 2
2. 論文標題 Multiorbital antiferromagnetic metal induced by intramolecular self-doping	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 033321-1~9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PHYSREVRESEARCH.2.033321	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Naka Makoto, Hayami Satoru, Kusunose Hiroaki, Yanagi Yuki, Motome Yukitoshi, Seo Hitoshi	4. 巻 102
2. 論文標題 Anomalous Hall effect in $d$ -type organic antiferromagnets	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 075112-1~11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PHYSREVB.102.075112	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsumuraya Takao, Seo Hitoshi, Miyazaki Tsuyoshi	4. 巻 101
2. 論文標題 First-principles study of the charge ordered phase in $\text{LiD}_3(\text{Cat-EDT-TTF/ST})_2$ : Stability of $\text{Li}^+$ -electron deuterium coupled ordering in hydrogen-bonded molecular conductors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 145114-1~8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.045114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshimi Kazuyoshi, Naka Makoto, Seo Hitoshi	4. 巻 89
2. 論文標題 Finite Temperature Properties of Geometrically Charge Frustrated Systems	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 034003-1~6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.034003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Naka Makoto, Hayami Satoru, Kusunose Hiroaki, Yanagi Yuki, Motome Yukitoshi, Seo Hitoshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Spin current generation in organic antiferromagnets	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 4305-1 ~ 4305-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-12229-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Hiroshi, Seo Hitoshi, Yunoki Seiji	4. 巻 10
2. 論文標題 Mechanism of superconductivity and electron-hole doping asymmetry in $d$ -type molecular conductors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3167-1 ~ 3167-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-11022-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzumura Yoshikazu, Tsumuraya Takao, Kato Reizo, Matsuura Hiroyasu, Ogata Masao	4. 巻 88
2. 論文標題 Role of Velocity Field and Principal Axis of Tilted Dirac Cones in Effective Hamiltonian of Non-Coplanar Nodal Loop	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 124704-1 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.88.124704	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 妹尾仁嗣
2. 発表標題 電荷秩序系の非一様な光誘起融解における電子格子相互作用の役割
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 圓谷貴夫
2. 発表標題 2次元ディラック電子系 -(BETS)213に対するスピン軌道相互作用を考慮した第一原理有効Hamiltonianの構築
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会 (2021年)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 妹尾仁嗣
2. 発表標題 電荷秩序の融解 - フラストレーションと光誘起ダイナミクス
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会 (2021年) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 圓谷貴夫
2. 発表標題 擬2次元分子性導体 -(BETS)213の常圧下におけるディラックバンド分散とスピン軌道相互作用の効果
3. 学会等名 日本物理学会 2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 妹尾仁嗣
2. 発表標題 型分子性導体における反強磁性スピン分裂と強相関効果
3. 学会等名 日本物理学会 2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 圓谷貴夫
2. 発表標題 -(BETS)2I3のトポロジカル物性に関する第一原理計算
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 妹尾仁嗣
2. 発表標題 型分子性導体におけるスピン分裂の数値的検証II
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 妹尾仁嗣
2. 発表標題 電荷秩序の融解 フラストレーションと光誘起ダイナミクス
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 妹尾仁嗣
2. 発表標題 型分子性導体におけるスピン分裂の数値的検証
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 妹尾仁嗣
2. 発表標題 2次元電荷秩序系における光誘起初期ダイナミクス の理論：ドメイン壁の役割
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takao Tsumuraya
2. 発表標題 Stability of $\pi$ -electron-deuterium coupled ordering in hydrogen-bonded molecular conductors $\pi$ -D3(Cat-EDFT-TTF/ST)2
3. 学会等名 Workshop on Computational Physics and Materials Science; Total Energy and Force Methods 2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hitoshi Seo
2. 発表標題 Anisotropic superconductivity in organic conductors: $\pi$ -(BEDT-TTF)2 X and $\pi$ -(BETS)2GaCl4
3. 学会等名 Spectroscopies in Novel Superconductors (SNS2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	圓谷 貴夫  (Tsumuraya Takao)  (00619869)	熊本大学・大学院先導機構・助教    (17401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------