

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25400334

研究課題名(和文) 水素結合型有機誘電物質における強誘電性光制御の理論

研究課題名(英文) Theory of ferroelectric polarization control in hydrogen-bonded organic ferroelectric system

研究代表者

岩野 薫 (IWANO, Kaoru)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・研究機関講師

研究者番号：10211765

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本計画では、1. クロコニック酸結晶における光誘起強誘電消失、および、2. 分子性結晶 α -(BEDT-TTF)₂I₃の強誘電分極決定について研究を行った。1については、クラスターを用いた量子化学的手法で扱い、主要光学遷移に励起を行った場合に約10分子相当の分極反転がエネルギー的に可能なことが分かった。また、そのような分極反転の経路を明らかにした。2については、スピン分極の有る解と無い解の両方を用いて評価を行い、前者が実験に近い分極の方向を与えることが分かった。一方、後者においてはいわゆるディラック電子系の特徴が現れ、その場合の分極値決定に新しい技巧を考案し、実際に精度良く値を決めることに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this project, we investigated two topics, that are, photoinduced ferroelectric polarization disappearance in the croconic acid and the determination of polarization in α -(BEDT-TTF)₂I₃. Regarding the first topic, we applied a quantum chemical method to a molecular cluster and estimated the maximum number of polarization inversion in units of molecules as about ten. Furthermore, we also clarified possible paths to realize such polarization inversion. Regarding the second topic, we found both spin-polarized and spin-unpolarized solutions. Based on the former solution, we calculated the direction of the polarization and found that the result is consistent with the observation. The spin-unpolarized solution, on the other hand, does not reproduce the experimental result. Meanwhile, it shows a Dirac-electron feature, being a physically interesting system. We proposed a new scheme to calculate the polarization and succeeded in determining it accurately.

研究分野：光物性

キーワード：光誘起相転移 水素結合型強誘電体 分極反転

1. 研究開始当初の背景

近年、高い可塑性や修飾部位の置換による多様性などの優れた特性を有する有機強誘電体の開発が精力的に行われている。中でも、本計画の主題の一つであるクロコン酸結晶は代表的な強誘電体の一つである BaPbO₃ に匹敵する電気分極値を示し、将来的な誘電材料として注目されている。特に最近では、「高速分極反転」、「電子誘電体」という以下詳述する2つの新しい観点からも興味を集めている。

(1) 「高速分極反転」は、分極の担い手が電子、そして、プロトンと比較的軽い粒子の場合、光励起を用いて高速な分極反転が出来るのでは？という問題提起である。これまで、有機物、無機物を問わず、ある程度の分極変化の例はあるが、分極反転にまで至った例は無かった。

(2) 「電子誘電体」は、正負のイオンが変位して分極を示す従来型の強誘電体と異なり、文字通り電子が原子間、分子間を移動して分極の起源となる。なお、電子誘電体有機物質の例としては、擬1次元系の TTF-CA が記憶に新しい (引用①)。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、まず第1に高速分極反転を実際の系で確認することを目的とした。本計画を開始した頃にその可能性が最もあったのが、図1に示すクロコン酸結晶である。ここで、分極は擬2次元面内のある方向(c方向)に沿う方向であることが分かっており、その向きはプロトンの変位方向と一致する。実は、本計画開始と同じ頃に、東大岡本グループによって光照射によって照射前にあった分極が減少する現象が報告された。本計画では第一原理計算を用いて、その緩和過程を調べることで現象の本質を明らかにすることにした。

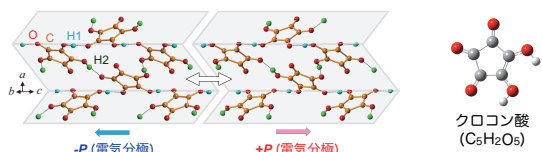


図1: クロコン酸結晶とその分極の様子。

(2) 本計画の第2の目的は、有機電子誘電体の理論的な解明である。上述の TTF-CA については理論的な研究が既に行われ、電子誘電体という特徴が通常とは逆方向の分極に現れることが分かっていた。我々が扱った分子性結晶、 α -(BEDT-TTF)₂I₃ は TTF-CA と対照的に擬2次元系であり、格子変位がほとんど変化せず、分子価数のみが増加して常誘電-強誘電転移が起きるといふ電子型誘電体の特徴を示す (引用②)。問題はその分極ベクトルの方向であり、それが本研究以前は理

論的に定まっていなかった。分極ベクトルの方向というオーダーパラメータそのものがこのような、よく研究されてきた物質で決まっていけないというのが極めて異例であり、それを解決するのが我々のスタンスであった。なお、やはり東大岡本グループによってテラヘルツ光応答の実験が行われ、ある方向に電場ベクトルが向いた場合に最大の分極変化が起きることが見出された (引用③)。これは直接分極そのものを検出していないものの、その容易軸を同定していると思われ、それはすなわち分極の方向と等しいことが期待されていた。

3. 研究の方法

本計画では対象とする物質をなるべく現実的に扱うために、密度汎関数理論 (DFT) の方法を用いた。ただし、クロコン酸結晶に対しては分子クラスターを用い、また、光励起状態を直接調べる必要があるため、時間依存 DFT の方法も援用した。一方、 α -(BEDT-TTF)₂I₃ に対しては通常の周期的境界条件を用いた上で、いわゆるベリー位相の方法を適用して分極評価を行った。

クロコン酸結晶の計算方法についてさらに補足する。図2上パネルに5分子クラスターを周りの分子も併せて描いた。実際は図1に示す通り2次元面は屏風のように山と谷に折られているが、ここでは模式的に平坦に描いている。下のパネルに対応するポテンシャルを示すが、この配置ではプロトンが全て分子の右側に付いているため、当然右肩上がりポテンシャルになる。しかしながら、この配置では、プロトンが全体として左に動いていることから理解されるように分極も左向きである。となると、それに由来する反電場(双極子場)の巨視的成分は分極と逆向きであり、つまり、右向きとなる。図2下パネルのポテンシャルでは緑線のような巨視的成分があり、それは左向きの電場と解釈され、実在の反電場と異なってしまう。

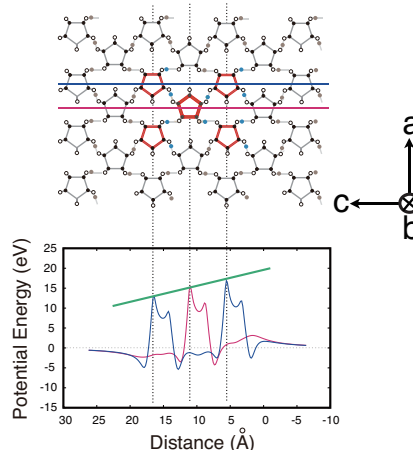


図2: 分子クラスターと計算された電気ポテンシャル。

このようにクラスター計算においては、クラスター由来の人為的な巨視的電場が発生してしまい、例えば本来絶縁体であるのにギャップが潰れて見えるなどの不合理な点がある。そこで本計算ではそれを打ち消すような一様電場を加えた。なお、この条件では、実在の反電場も考慮されないことになるが、サンプル形状が比較的薄膜に近いことを考えると、いわゆる反電場係数から理解されるように第0近似としては妥当と考えられる。(分極が平面に平行であることに注意。)

4. 研究成果

(1) クロコン酸結晶の光励起緩和

まず、図3に基底状態のポテンシャル面を示す。ここで、赤い曲線ではインセットにあるように中央5員環の両隣のプロトンを同時に動かすとし、青線、緑線ではさらにその両隣も動かすが、緑線ではその上側のプロトンが既に変位している。図から明らかに分かることは、赤線→青線のように一次元的にプロトンを動かせば比較的低いエネルギーであるのに対し、緑線のように2次元的な広がりを与えてしまうとエネルギーは一気に高くなるということである。このことは逆分極のドメイン形成において1次元的な形状のドメインが成長しやすいことを意味しており、これまでに報告されている顕微鏡観察の結果と一致する(引用④, ⑤)。

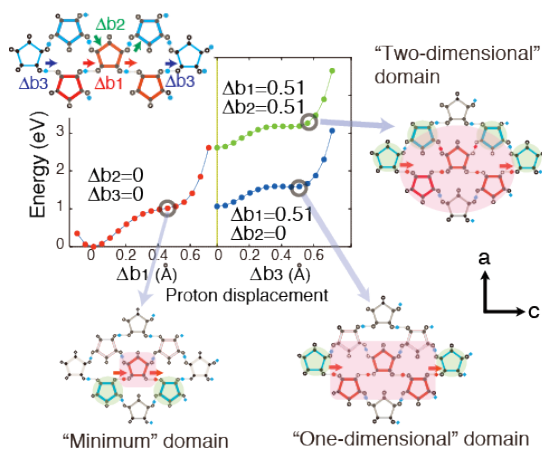


図3: 分子クラスターの基底状態ポテンシャル曲線。

次に、図4に励起状態のポテンシャル曲線を示す。ここでは、模式図4(d)に示されるように、3つ並んだ分子のうち、最初に分子Aと分子B間のプロトンを動かし、その後、分子Bと分子C間のプロトンを動かしている。まず、前者について議論をすると、図4(a)にその場合の基底状態および励起状態のポテンシャル曲線を励起エネルギー4 eVまで示した。ここで最も顕著なのは初期構造(一様強誘電状態)の光励起状態(3.5 eV程度; 光学伝導度スペクトル(c)のピークに対応)から大きく緩和する経路(赤矢印)で、その緩

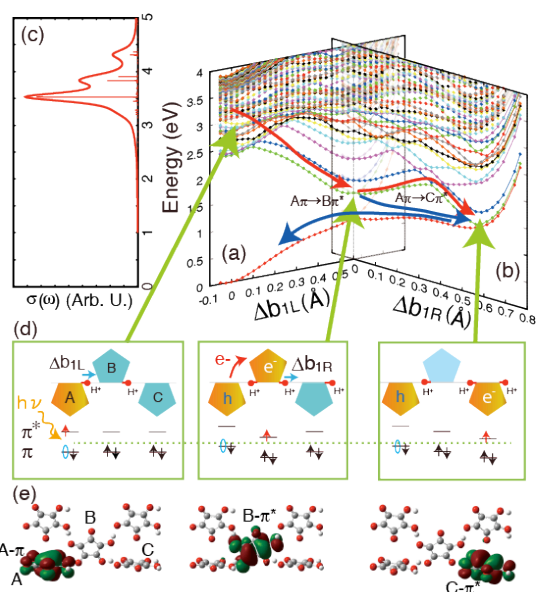


図4: (a), (b) 励起状態も含めたポテンシャル曲線。(c) 始状態における光学伝導度スペクトル。(d) (a), (b)の各点に対応する状態の模式図、(e) 関係する分子軌道。

和エネルギーは2 eV以上であり、これはこの系の特異性、すなわち、極めて大きな電子プロトン相互作用を意味する。この緩和の原動力は、まずは、フランクコンドンの分子内光励起状態(分子A)における基底状態と逆向きの π 電子の偏り、そしてその電荷アンバランスを受けての左側プロトン((d)でその変位を Δb_{1L} としている)が右に動く力を受けることである。次に、そのようにプロトンが動くと、今度は隣の分子(B)の電位がクーロン相互作用を介して下がり、AからBへの電子移動が起きやすくなる((d)の中央パネル)。この電子移動がさらに同じプロトンの動きを促し、結果的に、(a)の右端(緑矢印で示された部分)にあるような準安定状態が形成されると考えられる。

次に図4(b)について説明する。この図では、最初に動かしたプロトンの右隣のプロトン(その変位を Δb_{1R} とする)を動かしているが、さらにその動きによって電子移動が促され、その経路の末端においては(d)の右パネルのような準安定状態が形成されると考えられる。なお、ここでその経路の詳細について注目すると、赤矢印に沿った第1励起状態ではポテンシャル障壁が間にあるのに対し、右向き青矢印で示されるように基底状態では障壁は小さい。また、電子状態にも大きな違いがあり、第1励起状態では、(d)右パネルに示されるとおり、電子正孔の分離が起きているのに対し、基底状態では各5員環は中性のままである。従って、上述のポテンシャル障壁は第1励起状態に存在する電子・正孔の一種の「ピン留め」と解釈される。

この節の最後に、実験事実との関係について述べる。岡本等によるポンププローブ分光の

実験では、3 eV 程度の光を用いて光励起（ポンプ）を行い、ある遅延時間後にプローブとして SHG 光の検出を行うことによって強誘電分極の光励起による変化を評価している。実際、彼らは光励起後の分極の減少を見出し、その程度は 1 光子で 15 分子程度の分極反転に相当する。我々は図 3 から得られる情報、および、5 員環内の緩和エネルギーを追加的に評価することによって、3.5 eV 光励起で最大で何分子分極反転するかを見積もった。その結果、約 10 分子という評価を得、これは現在の計算において考慮する自由度が限定的であり、そのため過小評価になっているを考慮すると、妥当な結果と言える。

実験との関係の第 2 点は、遅延時間依存性である。彼らはその時間依存性をフィッティングによって 3 成分に分け、超高速成分（時定数 1 ps 以内）、高速成分（時定数 2 ps 程度）、遅い成分（時定数 10 ps 以上）、と名付けた。本研究では、高速成分を図 4(a), (b)における（赤矢印+青矢印）の過程、および、類似の分極反転ドメインがより広がる過程、遅い成分を、（赤矢印+赤矢印）の過程、および、類似のドメインがより広がる過程に対応すると考える。理由は、既に説明したように(b)においては第 1 励起状態にポテンシャル障壁があり、その各極小点にトラップされた状態からは緩和に時間がかかると予想され、それが遅い成分と対応すると考える。一方、基底状態に無輻射遷移を経て一旦移ってしまえばその先はポテンシャル曲線の凹凸は少なく、比較的高速に始状態に緩和出来ると考える。なお、超高速成分に関しては、プロトンの量子性に関係すると考えているが、現時点では不明であり、今後の研究の課題としたい。

(2) α -(BEDT-TTF)₂I₃ の強誘電分極

本系を周期的境界条件を用いて扱ったが、スピン分極の無い解と有る解の両方が低温相構造に対して見つかった。その両者について以下、簡潔に報告する。

スピン非分極解

一般化勾配法(PBE 汎関数)を用いた密度汎関数法により研究を行った。本系のスピン非分極解では、バンド構造に Dirac コーンに近い分散が現れることが知られている。このことが Berry 位相を通して分極に大きく影響を与えることを明らかにした(学会発表②, ④)。図 5 に、Berry 位相の波数空間に置く波数依存性を示す。仮想的な対称中心を持つ構造 ($\lambda=0$)では、Dirac コーンが存在に対応し、Berry 位相が step 状のとびが見られる。対称中心の無い実験構造では、Dirac コーンはギャップを作り半導体化する。これに伴い、Berry 位相は連続的になるが、なお大きな波数依存性が残っていることがわかる。このような波数空間で大きな分散がある場合、従来

の分極計算では波数空間のサンプリングに対する収束性に問題が生じ、精度良い分極の評価に困難が伴う。この点を改善する評価方法についても提案を行った。スピン非分極解と以下に述べるスピン分極では、得られた分極の方向に違いが見られたことを付記する。

また、上記の PBE 汎関数のような純粋な密度汎関数とハートリーフォック交換項を加えたハイブリッド型密度汎関数に対し、ハートリーフォック成分を断熱パラメータにする分極計算についても検討した。

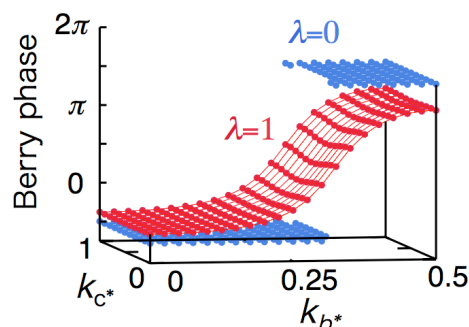


図 5: α -(BEDT-TTF)₂I₃ スピン非分極解に対する Berry 位相の波数依存性。λ=0:対称中心を仮想的結晶構造、λ=1:実験構造。

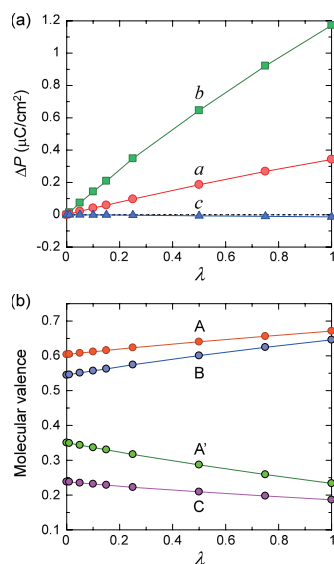


図 6: スピン分極解の場合の (a) 電気分極、(b) 分子価数の λ 依存性。

スピン分極解

スピン分極のある場合の、分極および分子価数の λ 依存性をそれぞれ図 6(a), (b) に示す。ここで分子価数の変化、すなわち、電荷秩序オーダーパラメータは分極の増減と密接に関係しており、電荷秩序誘起強誘電、あるいは、前述の電子強誘電体という特徴を如実に

示している。さらに興味深いのは現実系に対応する $\lambda=1$ での分極値であり、その方向は実験で求められたもの(引用②)と良く一致している。

<引用文献>

① K. Kobayashi et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 237601 (2012).

② T. Kakiuchi et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 113702 (2007).

③ H. Yamakawa et al., *Sci. Reports* **6**, 20571 (2016).

④ F. Kagawa et al., *Nano Lett.* **14**, 239 (2014).

⑤ M. Sotome et al., *ACS Photonics* **2**, 1373 (2015).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

① 'Ultrafast Photoinduced Electric Polarization Switching in a Hydrogen-bonded Ferroelectric Crystal', K. Iwano, Y. Shimoi, T. Miyamoto, D. Hata, M. Sotome, N. Kida, S. Horiuchi, and H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 107404 (2017) (査読有り).

DOI: 10.1103/PhysRevLett.118.107404

② 'Novel electronic ferroelectricity in an organic charge-order insulator investigated with terahertz-pump optical-probe spectroscopy', H. Yamakawa, T. Miyamoto, T. Morimoto, H. Yada, Y. Kinoshita, M. Sotome, N. Kida, K. Yamamoto, K. Iwano, Y. Matsumoto, S. Watanabe, Y. Shimoi, M. Suda, H. M. Yamamoto, H. Mori and H. Okamoto, *Sci. Rep.* **6**, 20571 (2016). (査読有り)
DOI: 10.1038/srep20571

[学会発表] (計7件)

① Y. Shimoi, "Molecular Simulations of Functional Organic Materials", Symposium AIST, IWM, SCA, 2017.3.20, ボン (ドイツ)

② Y. Matsumoto, K. Iwano, and Y. Shimoi, "Electronic ferroelectricity in a charge ordered state of α -(BEDT-TTF)₂I₃: density functional theory calculations", Computational Sciences Workshop 2017 (CSW2017), 2017.3.7, 湘南国際村 (神奈川県横須賀市)

③ K. Iwano and Y. Shimoi, "Photoinduced Macroscopic Disappearance of Ferroelectricity in the Hydrogen-Bonded Molecular Crystal of Croconic Acid", IMPACT2016, 2016.8.25, コルシカ (フランス)

④ Y. Matsumoto, K. Iwano, and Y. Shimoi, "ELECTRONIC FERROELECTRICITY REVEALED FOR A CHARGE ORDERED STATE IN AN ORGANIC MOLECULAR CRYSTAL α -(BEDT-TTF)₂I₃ FROM DENSITY FUNCTIONAL THEORY", IMPACT2016, 2016.8.24, コルシカ (フランス)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩野 薫 (IWANO, Kaoru)

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・研究機関講師

研究者番号：10211765

(2) 研究分担者

下位 幸弘 (SHIMOI, Yukihiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・機能材料コンピューショナルデザイン研究センター・研究チーム長

研究者番号：70357226

