

令和元年6月6日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17756

研究課題名(和文) 分子性物質の多様な電荷秩序状態に対する高精度第一原理計算による研究

研究課題名(英文) First-principles study of various charge ordered states of molecular conductors

研究代表者

圓谷 貴夫 (Tsumuraya, Takao)

熊本大学・大学院先導機構・助教

研究者番号：00619869

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：密度汎関数理論(DFT)の枠組みで一般的に用いられている一般化密度勾配近似(GGA)に基づく計算を強相関絶縁体物質に対して実行すると、電子を過剰に非局在化させる傾向があるため、実験結果に反して金属的なバンド構造が得られてしまうことが多い。これは自己相互作用の問題として知られており、分子性導体における第一原理計算の問題点である。本研究では、この枠組みを超えた電子論的な手法を発展させ、電荷不均一状態を有する分子性物質系に対して適用することにより、質的に新しい展開を目指して研究を進めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子性固体の電荷不均一状態、そしてそれを実現する電子格子相互作用を定量的に明らかにする第一原理計算手法を確立することは学術的に極めて重要な課題であり、本研究が成功すれば分子性固体が示す多様な物性を理解するための情報を増やすことができた。また、本研究課題では日本で開発された分子性物質や現象を対象としており、電荷の不均一性の起源についての本質的理解を与えることができ、実験研究者に直接フィードバックをもたらすことができた。

研究成果の概要(英文)：Molecular conductors show a rich variety of ground states such as antiferromagnetic state, quantum spin liquid, superconductivity, charge ordering (CO), spin-density wave ordering, spin-Peierls state, and so on. Such a richness of properties originates from relatively large Coulomb interactions. Among them, CO state is an electronic state where charge density becomes disproportionate between molecular sites. However, to the authors' knowledge, there is no report of first principles density-functional theory (DFT) study on insulating states mentioned above. Standard exchange-correlation functionals often fail to reproduce the insulating states of the strongly correlated systems. Thus, we need accurate, reliable, but efficient computational approaches which can be applied with a reasonable cost. In this work, we studied the electronic and structural properties of experimentally showing CO insulating ground state using hybrid functional calculations.

研究分野：物性物理学

キーワード：電子構造 分子性導体 強相関電子系 電荷秩序 磁性

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

分子性固体は、化学修飾や水素結合といった分子特有の自由度を生かして電子相の制御が容易であるため、「電荷・スピン・格子」の自由度が絡んだ多彩な物性発現が期待できる。特に分子性導体の分野は、超伝導、磁性、誘電性への興味を中心に現在国内外で大きな発展を遂げており、対象物質系も $\pi$ 電子系、金属錯体、水素結合系と多方面からの融合によって急速な広がりを見せている。その中でも、ここ10年来、イオンまたは分子サイト間で電荷の不均一性が生じ、電子が周期的に配列するようになる電荷秩序現象が、強相関電子系の金属-絶縁体転移への興味を中心に注目を集めている。また、いくつかの遷移金属酸化物や分子性固体において電荷秩序現象により空間反転対称性の破れが生じ、系が強誘電性を示すようになる物質群は「電子型強誘電体」と呼ばれ、新しいタイプの誘電性として最近注目されている。

これまで、分子性物質における電荷秩序に関する理論的研究には、モデル計算による研究が多くなされてきた。しかし、モデル計算のみでは、電荷秩序を安定化する原子変位(格子緩和)や電子密度の偏りを具体的な物理量を用いて定量的に評価することは難しい。そのため、物質の多様性を定量的に表現することができる第一原理計算によるアプローチが実験と直接、原子・電子レベルで比較可能であるため、有効である。

### 2. 研究の目的

分子特有の自由度を生かした多様な電子相の宝庫である分子性固体を舞台に、電荷秩序状態を示す分子性固体における分子間での電荷不均一量やそれに伴う格子の歪みにみられる物質依存性を密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算から明らかにすることにより、その分類と系統性から、誘電性を発生させる電荷の偏りの原因(鍵となるパラメータ)が何であるのかを解明することを目指す。

高精度な第一原理計算によって分子性固体が示す多様な電荷不均一状態を定量的に解明する手法を確立し、特徴の異なる電荷不均一状態を示す物質系に対して電荷不均一量、格子歪みを計算し、物性との対応を明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

一般的に用いられている一般化密度勾配近似(GGA)に基づく交換相関汎関数の短距離交換項にハートレーフォック法の厳密な交換項を取り入れるHeyd-Scuseria-Ernzerhofハイブリッド汎関数に基づく第一原理計算手法を分子性固体に適用し、多様な電荷秩序状態における格子変位や電荷不均一の程度にみられる物質依存性を定量的に明らかにすることを目指して研究を実施した。

### 4. 研究成果

#### (1) 擬2次元系分子性導体 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>

$\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>は、135K付近で構造相転移を起こし、極低温では異なる分子サイト間で電荷の偏りが生じて空間反転対称性が破れた構造を持つことが複数の実験手法から報告されている。さらに近年、強誘電性の発現を強く示唆する誘電率のCurie-Weiss 的発散とヒステリシス曲線が観測されたことから、強誘電体の候補物質として注目されている。しかし、実験手法によって電荷不均一量の見積りに違いが見られており、計算結果との対応が望まれている。

本研究では、第一原理計算手法に基づき、実験的に決定された低温構造のバンド構造を調べた結果、GGAの範囲内でもわずかにバンドギャップが開くことがわかった。X点における直接ギャップはGGAでは0.11 eVであるが、HSE06を用いると0.22 eVへと増大する。また、 $\Lambda$ 点でも

0.09eV (GGA)から0.15eV (HSE06)へと直接ギャップが増大することが分かった。さらに分子間での電荷不均一量やそれに伴う格子の歪みを調べる目的で内部座標に対する構造最適化を実行した。その結果、GGAを用いた場合にはBEDT-TTF分のTTF骨格部分のC—C結合距離が全て等しくなってしまうが、HSE06汎関数では実験構造と同様に結晶に含まれる4つの分子が固有のC—C結合距離を示すことがわかった(図1参照)。得られた結合長は実験構造にみられる傾向と一致する。このことからHSE06汎関数は低温での電荷秩序相を安定化させることが可能であり、さらに分子間に存在する電荷不均一性に伴う格子歪みを定量的に予測することが可能であることが明らかとなった。

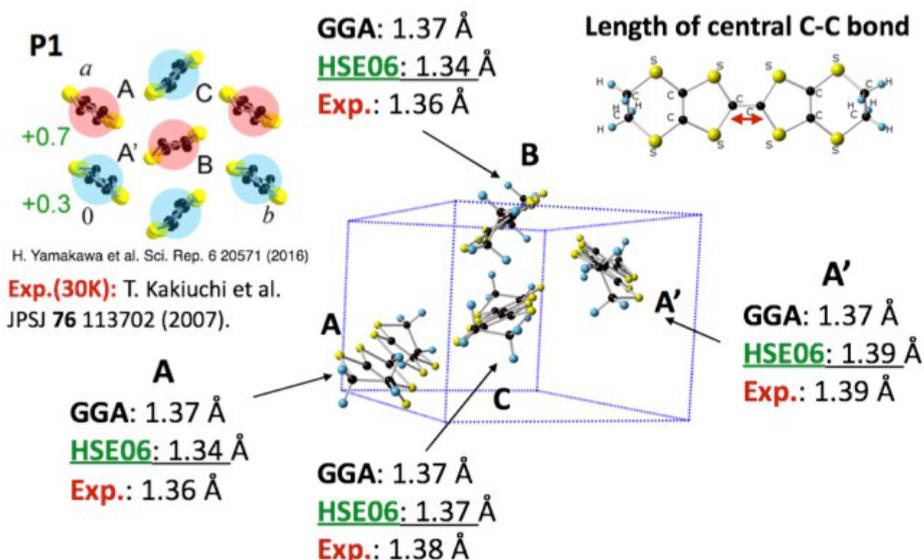


図1:  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の結晶構造とC-C結合距離

## (2) 水素結合系 $\kappa$ -D<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF/ST)<sub>2</sub>の構造安定性

水素結合系  $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> は、近年、水素結合上のプロトンが電子と連動して揺らぐことで量子常磁性と量子常誘電性が同時に現れることが報告されている[5]。この分子性導体は他の多くの分子性導体とは対照的に伝導層間に孤立した絶縁層が存在せず、異なる伝導層に属する2つの Cat-EDT-TTF 分子ユニット間で1つの水素 (H) を共有する特異な構造を有する[図2]。

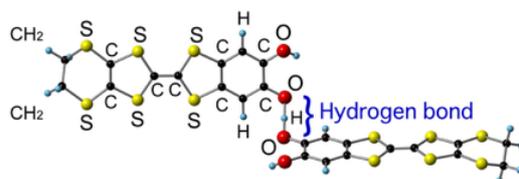


図2: H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub>の分子構造

本研究ではこれまで、GGAの範囲内で分子間に存在するH原子を変位させた状態から構造最適化を行った結果、H が片方のユニットに局在化した安定構造を見出し、異なる分子間で電荷の不均一化が起こることを報告している。また、分子間で共有されたHを重水素(D)置換すると、低温でDの局在化と同時に電荷秩序が生じ、強い格子変形を伴って非磁性状態へ転移することが実験から報告されている。しかし、重水素体(D体)の低温構造の電子状態は明らかになっていない。そこで本研究では、D体の低温構造に対する第一原理電子状態計算を実行し、バンド構造と電荷の不均一性の程度を調べた。GGA汎関数を用いると実験に反して半金属的な電子状態が得

られてしまう。一方、HSE06汎関数を用いると、バンドギャップが僅かではあるが開くことが分かった。Cat-EDT-TTF分子間で共有された水素は左右どちらの酸素方向に寄るかという自由度を持っており、秩序パターンは2通り考えられる。1つは実験の低温重水素秩序相で観測されているような、水素が付いている(付いていない)分子同士が二量体を組んでいる。この場合、空間群はP-1となり、系は空間反転対称性を持っている。我々が予測した水素秩序相も、このパターンを仮定している。一方、水素が互いに逆方向に秩序化し、水素が付いている分子と付いてない分子とが二量体を組むパターンが実現した場合、系は空間反転対称性を破り、強誘電体へ転移する可能性が考えられる。本研究では異なるパターンを持つ2つの構造に対して、ハイブリッド汎関数を用いて原子座標の最適化を行い、2つの構造間の安定性を調べた結果、実験で観測されている様な空間反転対称性のある構造がエネルギー的に安定であることが明らかとなり、またバンド構造も絶縁体的であり系の基底状態をよく記述できている。一方、強誘電体的な(重)水素秩序パターンの場合には、系は不安定化し金属的なバンド構造が得られてしまった。これらの結果からHSE06汎関数に基づく第一原理計算は実験で観測されている基底状態における電子状態と安定な水素配置のパターンを予測可能であることを示している。

### (3) 磁気モーメントと電荷不均一性の評価

典型的な反強磁性状態を示す分子性導体  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> の Mott 絶縁体相および、(TMTTF)<sub>2</sub>MF<sub>6</sub> 系の電荷秩序相に対して、絶縁体的な電子構造を実現することを目的に研究を進めている。まず、スピン分極を考慮した GGA による第一原理計算を行うことによって反強磁性状態の安定性およびバンド構造の安定性をみる。さらに、分子あたりの磁気モーメントを定量的に求める。そのうえで、自己相互作用の問題の解決策の1つとして、ハイブリッド汎関数法 HSE06 に基づく第一原理計算手法を用いて電子状態を調べた。その結果、GGA による結果と比較してバンドギャップや磁気モーメントが増大する(電子の局在性が高まる)ことがわかった。さらに最近、鬼頭、澤らにより決定された(TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の電荷秩序状態における構造に対して計算を行った結果、絶縁体的なバンド構造が得られ、Mott 絶縁体相とは異なる反強磁性パターンが安定化することを明らかにした。

本研究では、低温で非磁性の電荷秩序状態を示す(1)擬2次元系分子性導体  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, (2) 水素結合系分子性導体  $\kappa$ -D<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> の低温構造, (3)  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> の Mott 絶縁体相および、(TMTTF)<sub>2</sub>MF<sub>6</sub> 系の電荷秩序相に対して、ハイブリッド汎関数法に基づく第一原理計算を実行し、電子状態と構造安定性を調べた。一般に GGA がバンドギャップの値を過小評価することが知られているが、HSE06 汎関数を用いることによって実験で確認されている様な絶縁体的なバンド構造が得られることが分かった。さらに(1)と(2)の系に対して HSE06 汎関数を用いて構造最適化を実行した結果、分子間での電荷不均一量やそれに伴う格子の歪みを再現する結果が得られた。HSE06 汎関数による第一原理計算は計算コストが非常に高いという難点があるが、計算機能力と汎関数の改良が進むことで、今後、分子性導体系への適用が進むと期待される。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① T. Tsumuraya, R. Kato, Y. Suzumura,  
“Effective Hamiltonian of Topological Nodal Line Semimetal in Single-Component Molecular Conductor [Pd(dddt)<sub>2</sub>] from First-Principles”, 査読有. J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 113701 (2018).  
DOI: [10.7566/jpsj.87.113701](https://doi.org/10.7566/jpsj.87.113701)

- ② H-B. Cui, T. Tsumuraya, H. Yeung, C. S. Coates, M. R. Warren, R. Kato, “High Pressure Crystal Structure and Electrical Properties of a Single Component Molecular Crystal [Ni(dddt)<sub>2</sub>] (dddt = 5,6-dihydro-1,4-dithiin-2,3-dithiolate)”, 査読有 Molecules 24 1843 (2019).  
DOI: [10.3390/molecules24101843](https://doi.org/10.3390/molecules24101843)
- ③ K. Ueda, T. Tsumuraya, R. Kato,  
“Temperature Dependence of Crystal Structures and Band Parameters in Quantum Spin Liquid β’ - EtMe<sub>3</sub>Sb [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> and Related Materials”, 査読有 Crystals 8(3), 138, (2018).  
DOI: [10.3390/cryst8030138](https://doi.org/10.3390/cryst8030138)
- ④ R. Kato, H-B. Cui, T. Tsumuraya, T. Miyazaki, Y. Suzumura, “Emergence of the Dirac Electron System in a Single-Component Molecular Conductor under High Pressure”, 査読有 J. Am. Chem. Soc. 139 (5), 1770–1773 (2017).  
DOI: [10.1021/jacs.6b12187](https://doi.org/10.1021/jacs.6b12187)

[学会発表] (計 14 件)

- ① 圓谷貴夫, 岸木敬太「第一原理計算による α-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> と α-(BETS)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の圧力下における構造と電子状態」日本物理学会 74 回年次大会 (2019 年) 九州大学伊都キャンパス (福岡県福岡市) 2019 年 3 月 14 日 - 17 日.
- ② 圓谷貴夫「分子性導体の圧力下電子物性の研究」愛媛大学 リサーチユニット研究会：機能性固体材料の最前線, 愛媛大学 (愛媛県松山市) 2019 年 3 月 6 日
- ③ 圓谷貴夫「第一原理計算による分子性導体の圧力下電子物性」第 7 回「強相関電子系理論の最前線」研究会, レクtoorレ熱海桃山 (静岡県熱海市) 2019 年 2 月 4 日 - 6 日
- ④ 圓谷貴夫「第一原理計算を用いた有機固体の研究：基礎から応用まで」有機固体若手の会 2018 秋の学校, 2018 年 11 月 29 日 - 30 日, 白浜荘 (滋賀県高島市).
- ⑤ 圓谷貴夫, 妹尾仁嗣, 宮崎剛, 「ハイブリッド汎関数法による擬 1 次元分子性導体 (TMTTF)<sub>2</sub>X 系の電子状態」, 日本物理学会 第 72 回年次大会, 2017 年 3 月 17-20 日, 大阪大学 (大阪府・豊中市)
- ⑥ 圓谷貴夫, 妹尾仁嗣, 宮崎剛, 「ハイブリッド汎関数法に基づく強相関分子性導体系の電子状態計算」, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年 9 月 13-16 日, 金沢大学 (石川県・金沢市)
- ⑦ 圓谷貴夫, 「ハイブリッド汎関数法による強相関分子性導体系の電子状態」, 第六回「強相関電子系理論の最前線」研究会. 2016 年 12 月 20 日-22 日, 勝浦観光ホテル (和歌山県・那智勝浦町)
- ⑧ 圓谷貴夫, 獅子堂達也, 加藤礼三, 宮崎 剛. 「スピン軌道相互作用を考慮した π-d 系分子性導体の電子構造 -第一原理計算による研究-」日本物理学会 第 71 回年次大会 (2016 年) 2016 年 3 月 19-22 日東北学院大学 (宮城県仙台市) .
- ⑨ 圓谷貴夫, 妹尾仁嗣, 宮崎剛. 「ハイブリッド汎関数法による分子性導体の電子状態」物性研短期研究会「パイ電子系物性科学の最前線」2016 年 8 月 8 日東京大学物性研究所 (千葉県柏市)
- ⑩ T. Tsumuraya, H. Sawahata, F. Ishii, T. Shishidou, H. Kino, T. Miyazaki, and R. Kato, “Spin-orbit coupling effect on the electronic structure of molecular multi-orbital systems: A first-principles study”, ICC2018 International Conference on Coordination Chemistry, 2018, 2018 年 7 月 30 日—8 月 4 日仙台国際センター (宮城県・仙台市) ,

- ⑪ T. Tsumuraya, H. Sawahata, F. Ishii, T. Shishidou, H. Kino, R. Kato, and T. Miyazaki, “Pressure-induced Dirac nodal-loop semimetal and topological phase transition in a single component molecular crystal, [Pd(dddtd)<sub>2</sub>]” American Physics Society March Meeting 2018, 2018年3月5-9日 (米国ロサンゼルス市)
- ⑫ T. Tsumuraya, H. Seo, and T. Miyazaki, “First-principles study of antiferromagnetic insulating states in molecular conductors  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> and (TMTTF)<sub>2</sub>X” The 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017) 2017年9月24日—29日蔵王ロイヤルホテル (宮城県蔵王町)
- ⑬ T. Tsumuraya, H. Sawahata, F. Ishii, T. Shishidou, H. Kino, R. Kato, and T. Miyazaki, “Pressure-induced Dirac semimetal and topological phase transition in a single-component molecular crystal, [Pd(dddtd)<sub>2</sub>]: A first-principles study” The 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017) 2017年9月24日—29日蔵王ロイヤルホテル (宮城県蔵王町)
- ⑭ T. Tsumuraya, “Spin-orbit coupling effect on the electronic structure of molecular multi-orbital systems”, Conductivity & Magnetism in Molecular Materials, Gordon Research Seminar, 2016年8月14-19日, Mount Holyoke College (米国メイン州 South Hadley 市)

[その他]

ホームページ等

<https://researchmap.jp/tsumu/>