

課題名(タイトル):第一原理計算による分子性物質の構造と電子状態に関する理論研究

利用者氏名:圓谷貴夫

理研における所属研究室名: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

水素結合を含む分子性導体 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ は、常圧でダイマー型モット絶縁体であり、スピン液体状態を示すことが実験的に示唆されている[1]. この物質は、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. 最近、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、非磁性状態へ転移することが実験から報告されている[2-4]. しかし、固体中での D の存在状態と具体的な電子状態との関わりは明らかになっていない. 本研究では、 κ -D₃(Cat-EDT-TTF)₂ と Se 置換された κ -D₃(Cat-EDT-ST)₂ における D の振る舞いと電子状態の関連を明らかにするために、密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算手法を用いて観測されている低温重水素(電荷)秩序相の電子状態と結晶構造の安定性を調べた.

2. 具体的な利用内容、計算方法

DFT の枠組みで一般的に用いられている局所密度近似(LDA)や一般化密度勾配近似(GGA)に基づく計算を Mott 絶縁体や電荷秩序相といった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. そのため、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 LDA や GGA における自己相互作用の問題として知られており、分子性導体においては解決されていない. 本研究では、DFT の短距離交換項にのみハートレーフォック法の厳密な交換項を取り入れるハイブリッド汎関数 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [5]に基づく第一原理計算手法を用いて電荷秩序を示す κ -D₃(Cat-EDT-TTF)₂ の低温実験構造に対する電子状態を調べた.

3. 結果

本研究では、DFT の短距離交換項にのみハートレーフォック法の厳密な交換項を取り入れるハイブリッド汎関数 HSE06[5]に基づく第一原理計算手法を用いて電荷秩序を示す κ -D₃(Cat-EDT-TTF)₂ の低温実験構造に対する電子状態を調べた結果、絶縁体的な電子構造が得られた. さらに、GGA 汎関数および HSE06 汎関数を用いて構造最適化を実行した結果、GGA 汎関数を用いると電荷秩序を不安定化し、高温相と類似の構造が得られてしまうが、HSE06 汎関数を用いると実験構造をよく再現するような電荷秩序構造が得られることがわかった[6]. また、分子間で共有された D の並び方のパターンを変えた中心対称性のない構造[7]との相安定性や、S 体と Se 体にみられる電子状態の違いを明らかにした.

4. まとめ

電荷秩序状態と呼ばれる強相関系に対して HSE06 ハイブリッド汎関数法に基づく第一原理電子状態計算手法を適用し、実験と対応した基底状態を得ることに成功した. また、HSE06 汎関数は、従来広く用いられてきた GGA 汎関数よりも異なる分子サイトで異なる電荷密度の不均一性をより顕著に示すことがわかった. さらに原子位置を最適化した結果、実験的に電荷不均一性を反映していると考えられている TTF 分子の中心部分の C=C 結合長の違いを再現可能であることがわかった.

5. 今後の計画・展望

HSE06 汎関数が分子間で異なる電荷の不均一性や基底状態を正しく表現できることが示された. この汎関数を用いることで分子性強誘電体が示す中心対称性のない構造の安定性や電荷不均一性の程度を実験と独立して予測することが可能となり、物質開発を加速することが期待される. また、本研究で得られた計算手法の枠組みはラマン散乱や赤外吸収分光スペクトルといった実験結果(振動モード)の解析にも広く用いることが期待される.

[参考文献]

- [1] T. Isono *et al*, Phys. Rev. Lett. **112**, 177201 (2014).
- [2] A. Ueda *et al*, J. Am. Chem. Soc. **136** 12184 (2014).
- [3] A. Ueda *et al*, Chem. Eur. J. **21** 15020 (2015).
- [4] M. Shimozawa *et al*, Nat. Commun. **8**, 1821 (2017).
- [5] J. Heyd *et al*, J. Chem. Phys. **124** 219906 (2006).
- [6] T. Tsumuraya, H. Seo, and T. Miyazaki, Phys. Rev. B **101**, 045114 (2020).
- [7] M. Naka and S. Ishihara, Phys. Rev. B **97**, 245110 (2018).

[謝辞] 本研究は宮崎剛氏（物材機構）、加藤礼三主任研究員（理研 加藤分子物性研究室）、妹尾仁嗣専任研究員（理研古崎物性理論研究室）との共同研究により行われた。

2019年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

Takao Tsumuraya, Hitoshi Seo, and Tsuyoshi Miyazaki, “First-principles study of the charge ordered phase in κ -D₃(Cat-EDT-TTF/ST)₂: Stability of π -electron deuterium coupled ordering in hydrogen-bonded molecular conductors”, Phys. Rev. B **101**, 045114-1 - 045114-8.

Yoshikazu Suzumura, Takao Tsumuraya, Reizo Kato, Hiroyasu Matsuura, and Masao Ogata, “Role of velocity field and principal axis of tilted Dirac cones in effective Hamiltonian of non-coplanar nodal loop”, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 124704/1 - 124704/5 (2019).

Hengbo Cui, Takao Tsumuraya, Hamish H.-M. Yeung, Chloe S. Coates, Mark R. Warren and Reizo Kato, “High pressure crystal structure and electrical properties of a single component molecular crystal [Ni(dddt)₂] (dddt = 5,6-dihydro-1,4-dithiin-2,3-dithiolate)”, Molecules, **24**(10), 1843 (2019).

【会議の予稿集】

【口頭発表】

Takao Tsumuraya, Hitoshi Seo, and Tsuyoshi Miyazaki, “Structural Stability of π -electron Deuterium Coupled Ordered State in Hydrogen-Bonded Molecular Conductors”, Seminar, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 1st July, 2019. 2019年7月

【ポスター発表】

Takao Tsumuraya, Hitoshi Seo, and Tsuyoshi Miyazaki, “Stability of π -electron-deuterium coupled ordering in hydrogen-bonded molecular conductors κ -D₃(Cat-EDT-TTF/ST)₂”, Workshop on Computational Physics and Materials Science: Total Energy and Force Methods 2020, Donostia-San Sebastián, Spain, January 8-10, 2020, 2020年1月

【その他(著書、プレスリリースなど)】