

2023年7月13日
 東京大学
 熊本大学
 理化学研究所

多彩な電子相を示す有機化合物の 物理特性を支配する重要パラメータの特定に成功 ——物質設計への新たな指針を発見——

発表のポイント

- ◆有機分子固体で発現する多彩な物理特性が、電子相関の大きさによって一元的に決まることを示しました。
- ◆結晶構造のみを入力した、密度汎関数法と電子間の相互作用の超高精度解析から、電子相関の大きさが重要パラメータであることを特定しました。
- ◆機能性有機材料の性質を定量的に評価できることを明らかにし、高性能な有機電子デバイスの実現に向けた進展が期待されます。

発表概要

東京大学物性研究所の吉見一慶特任研究員、三澤貴宏特任准教授は、熊本大学圓谷貴夫准教授、理化学研究所妹尾仁嗣専任研究員との共同研究で、複雑な結晶構造をもつ有機分子固体の物理的性質について、統一的に理解するためのパラメータが電子相関の大きさであることを、強相関第一原理計算手法（注1）を駆使することで、完全に非経験的に特定しました。

有機分子固体は、電荷秩序、スピン秩序、超伝導状態など極めて多様な性質を持つ一方で、その背後にある物理的なメカニズムを理論計算から明らかにするには、量子多体問題（注2）を精密に解く必要があり、非常に難しい問題として知られていました。

研究グループは、擬一次元有機伝導体 TMTTF、TMTSF（（注3）、（図1）、以下TM）系化合物を対象に解析を行いました（図2）。TM系化合物は陰イオン分子を組み合わせることにより、さまざまな電子状態が現れるため、電子相関効果を調べるための格好の物質として40年以上も前から盛んに研究されている物質です。本物質群は、これまで化学圧（注4）やそれぞれの相転移温度を組み合わせた経験的な整理が行われてきました。

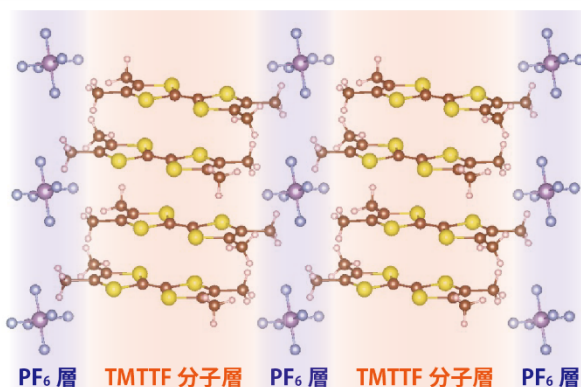


図1：擬一次元有機伝導体 TMTTF₂PF₆ の結晶構造の模式図

可視化には VESTA [K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Cryst.* 44, 1272 (2011)] を使用した。

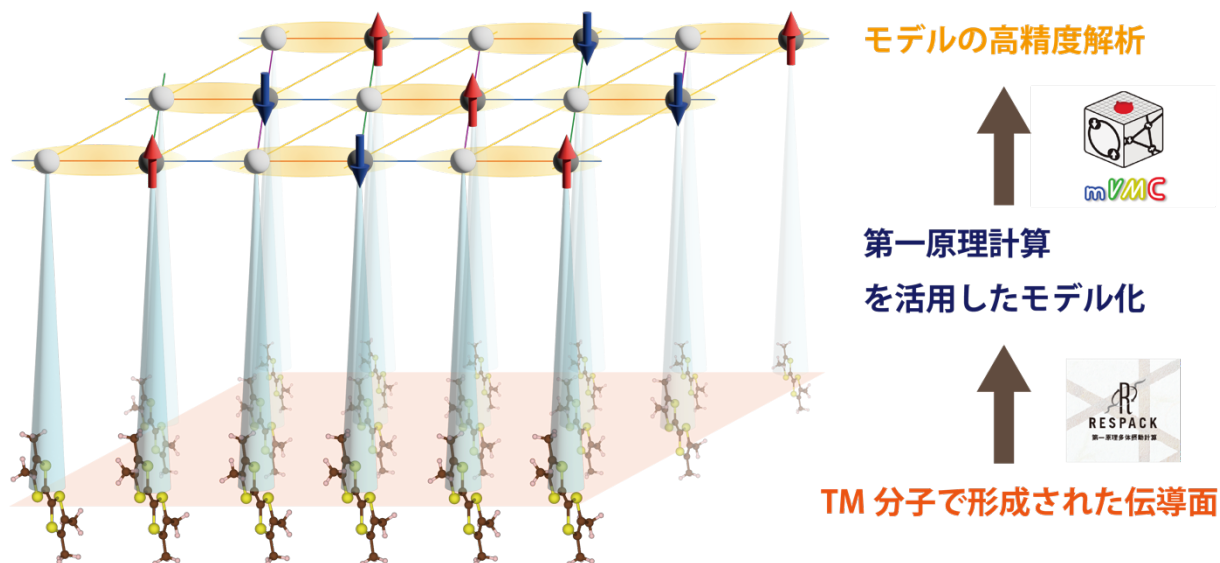


図 2：TM 分子により構成される伝導面(下図)および強相関第一原理計算手法により得られた有効模型解析により得られる電子状態(上図)の模式図。球の明暗が電荷の粗密、矢印がスピンの向きを表す(上図)
モデルの高精度解析では mVMC を、第一原理計算を活用したモデル化では RESPACK をそれぞれ用いた。

本研究では、近年急速な進展を遂げている強相関第一原理計算手法を駆使することで、これらの複雑な性質を統一的に理解するためのパラメータが電子相関の大きさであることを、完全に非経験的に特定しました。具体的には、密度汎関数法に基づく第一原理計算(注 5)を出発点に物質の低エネルギー物性を記述する有効模型の導出を行い、その有効模型を多変数変分モンテカルロ法(注 6)により高精度解析することで、TM 系化合物の示す物性の物質依存性を再現することに成功しました。これにより、得られた電子相関の大きさが、TM 系化合物の物質依存性を一元的に説明するための鍵となることを示しました。

本研究成果は、複雑な有機物質が示す多彩な物性を支配している微視的なパラメータを、理論計算をもとに決定できること示しています。この手法を更に発展させていくことによって、高性能な有機電子デバイスや新種の機能性有機材料の開発への道筋が拓けることが期待でき、エネルギー効率の良い未来社会を実現するための重要な一歩を踏み出した成果と言えます。

本研究成果は、米国物理学会が出版する科学雑誌 *Physical Review Letters* に 7 月 18 日(現地時間)に掲載予定、注目論文である Editor's Suggestion に選出されました。

発表内容

〈研究の背景〉

有機分子固体は、超伝導相(注 7)、反強磁性相(注 8)、電荷秩序相(注 9)などの多彩な物理特性を発現するため、非常に興味深い材料として注目を集めています。しかしながら、これらの特性の発現は、電荷・スピン・格子の自由度が複雑に絡み合った結果生じているため、どの要素が重要なのかを特定するのは非常に難しく、物質設計をする上で課題となっていました。特に、TM 分子を含む化合物群は上記の多彩な特性全てを、分子修飾するだけで示すことが知られており、40 年以上にわたって精力的に研究されてきました。しかしながら、TM 系化合物で発現する現象を一元的に理解し、物質依存性を説明するためのパラメータには諸説あり理解されて

いませんでした。本研究では、最先端の理論手法とスーパーコンピュータを駆使した大規模数値計算を行うことで、この問題の解決に挑戦しました。

〈研究の内容〉

本研究グループは、東京大学物性研究所の提供する共同利用スーパーコンピュータを駆使することで、8種のTM系化合物に対し、網羅的に強相関第一原理計算手法による解析をしました。本手法により、分子間の運動エネルギーに加え、電子間のクーロン相互作用パラメータを格子構造の情報だけから非経験的に導出できました。さらに、これらの情報を用いて構築した有効模型に対して、多変数変分モンテカルロ法を用いた高精度な解析を実施しました。その結果、TM系化合物における秩序相を支配する電荷およびスピン構造の物質依存性を定量的に再現し、電子間のクーロン相互作用パラメータが鍵となることを明らかにしました(図3)。これにより、網羅的な強相関第一原理計算により得られる電子相関効果が、有機分子固体の多様な性質を一元的に説明する鍵となることを示すことができました。

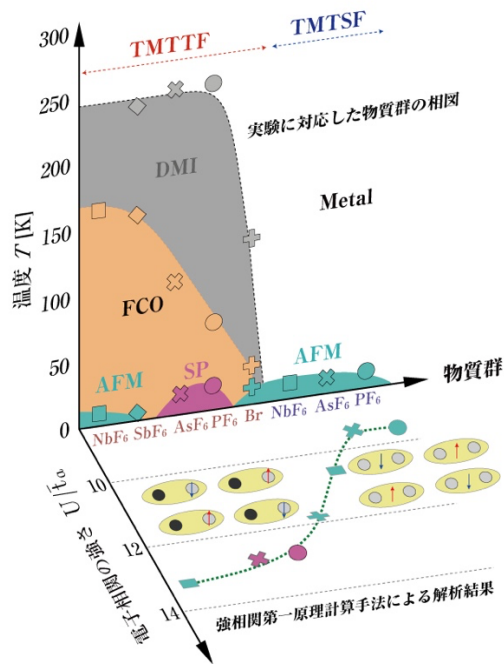


図3：擬一次元有機伝導体TM系化合物の相図

上のパネルが実験でこれまで提案されてきた相図、下のパネルが本研究で計算した電子間クーロン相互作用の強さを表す。参考のため、有効模型を解析した結果得られる絶対零度下での電子・スピンの状態も下のパネルに記載した。

〈今後の展望〉

本研究成果は、有機分子固体で発現する多彩な物理特性が、物質に依存する電子相関の大きさによって一元的に決まることを大規模数値計算によって示しました。これは機能性有機材料の設計における重要な一歩であり、新しい有機材料の開発と高性能な有機電子デバイスの実現に向けた進展が期待されます。

また本研究成果は、強相関第一原理計算手法が有機分子固体の多様な物理的特性を深く理解するための強力な手法として有用であることを示しています。本手法が、さらに広範な物質群に対しても同様に適用可能であることが判明すれば、物性を制御する新たな手法開発の道が拓け、物性物理学における新たな一般原理の発見に加え、高性能な有機電子デバイスや新規に合成される機能性有機材料の開発へつながることが期待できます。

発表者

東京大学物性研究所

吉見 一慶 (特任研究員)

三澤 貴宏 (特任准教授)

熊本大学先進マグネシウム国際研究センター

圓谷 貴夫 (准教授)

理化学研究所開拓研究本部および創発物性科学研究センター

妹尾 仁嗣 (専任研究員)

論文情報

〈雑誌〉 Physical Review Letters (Editor's Suggestion)

〈題名〉 Comprehensive *Ab Initio* Investigation of the Phase Diagram of Quasi-One-Dimensional Molecular Solids

〈著者〉 Kazuyoshi Yoshimi, Takahiro Misawa, Takao Tsumuraya, Hitoshi Seo

研究助成

本研究では、東京大学物性研究所の共同利用スーパーコンピュータ「Ohtaka」を利用しました。また、同研究所 ソフトウェア開発・高度化プロジェクトの支援を受けて開発されたソフトウェア (mVMC、RESPACK) を用いました。なお、本研究は日本学術振興会 科学研究費助成事業 (19K03723、19K21860、20H04463、21H01041、22K03526、23H03818、23H04047) の支援により実施されました。

用語解説

(注1) 強相関第一原理計算手法：

結晶構造を入力して密度汎関数に基づく第一原理計算から高精度有効模型解析までシームレスに行い電子状態を非経験的に解析する手法。本研究では、オープンソースソフトウェア Quantum ESPRESSO、RESPACK、mVMC を用いて、密度汎関数に基づく第一原理計算、有効模型構築およびその高度解析を実施した。

(注2) 量子多体問題：

多数の相互作用する粒子の振る舞いを量子力学の観点から理解しようとする問題。粒子数が増えるにつれ粒子の絡み合いが大きくなり解析が難しくなることが知られている。本問題に対処する一つの方法として、数値計算を活用したアプローチがよく用いられる。

(注3) TMTTF、TMTSF :

TMTTF は Tetramethyltetrathiafulvalene の略で炭素、硫黄、水素からなる有機分子を表す。TMTSF は Tetramethyltetraselenafulvalene の略で、TMTTF と構造は似ているが、硫黄の代わりにセレンが含まれる。

(注4) 化学圧 :

材料の組成を変更することによって生じる仮想的な「圧力」。例えば、大きい分子を入れることで、電子状態を担う原子/分子間の空間が広がり、圧力が実効的に弱められる効果などを指す。化学成分を微調整することで物質の物理的、化学的性質を変化させる手段で、固体の結晶構造や磁性などを研究する際に有用な概念となる。

(注5) 密度汎関数法に基づく第一原理計算 :

与えられた結晶構造を出発点に、量子力学に基づき多体系の電子の振る舞いや物質の物性を予測する手法。電子の相互作用を考慮に入れた全エネルギーを求めることで、電子の位置や動きを予測する。電子密度の分布だけから全体のエネルギーを計算することで、複雑な量子力学の計算が大幅に単純化される。化学、物理学、材料科学などの領域で広く利用され、新素材の探索や化学反応のメカニズムの解明などに貢献している。

(注6) 多変数変分モンテカルロ法 :

量子多体問題を解くための数値計算手法。量子多体系の状態を記述する数学的な関数(波動関数)に含まれるパラメータを最適化することによって、一番エネルギーの低い状態(基底状態=低温で実現する状態)を求める。従来の変分モンテカルロ法では数十程度のパラメータの最適化しか行わないが、多変数変分モンテカルロ法では数万を超えるパラメータの最適化を行うことによって、基底状態を精度よく求めることが可能となっている。

(注7) 超伝導相 :

物質が電気抵抗をまったく持たなくなる状態。超伝導相の物質は電流を無抵抗で流し続けることができ、その結果、磁場を完全に排除する特性(マイスナー効果)などを示す。

(注8) 反強磁性相 :

物質内部の原子が持つ電子のスピンが互いに反対向きに整列する状態。

(注9) 電荷秩序相 :

物質内部で電荷密度の変調が自発的に生じ、特定のパターンを形成して規則的に配置される状態。電荷秩序状態は物質の電氣的性質に大きな影響を及ぼし、例えば電荷輸送や磁性等に影響を与える。

問合せ先

〈研究に関する問合せ〉

東京大学物性研究所

特任研究員 吉見 一慶 (よしみ かずよし)

Tel : 04-7136-3451 E-mail : k-yoshimi@issp.u-tokyo.ac.jp

〈報道に関する問合せ〉

東京大学物性研究所 広報室

Tel : 04-7136-3207 E-mail : press@issp.u-tokyo.ac.jp

熊本大学 総務部総務課 広報戦略室

Tel : 096-342-3271 E-mail : sos-koho@jimu.kumamoto-u.ac.jp

理化学研究所 広報室 報道担当

E-mail : ex-press@ml.riken.jp