

ハイブリッド汎関数法による分子性導体の電子状態

圓谷 貴夫（物材機構），妹尾 仁嗣（理研），宮崎 剛（物材機構MANA）

第一原理計算において、密度汎関数理論(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。

一方で、量子スピン液体系 $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ に対する以前の我々の第一原理計算手法においては、複数軌道間の混成により、2つのdmit配位子で電子密度に偏りがみられることを示し、この系は多軌道系であることを示した[1]。その際、GGAによる計算では、その偏りは小さいが、ハートレーフォック法の交換項を部分的に取り入れる「ハイブリッド汎関数」を用いて孤立二量体に対して量子化学計算を行うと、偏りはより顕著に表れることを見出している。

そこで、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)[2]に基づく第一原理計算手法を用いて強相関系分子性導体の電子状態を調べた。その結果、電荷秩序を示す α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ および κ -D $_3$ (Cat-EDT-TTF) $_2$ の低温構造において、絶縁体的な電子構造が得られた。本発表では、擬1次元 (TMTTF) $_2$ X系の電荷秩序絶縁相に対する取り組みも紹介したい。

[1] T. Tsumuraya, H. Seo, M. Tsuchiizu, R. Kato, and T. Miyazaki, J. Phys. Soc. Jpn, **82**, 033709 (2013).

[2] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **124**, 219906 (2006).