

平成 30 年 1 月 9 日

## コンピュータで相転移物質の理論予測が可能に

### —理論計算で長期的にエネルギーを保存できる蓄熱材料も設計可能に—

#### 1. 発表者

大越 慎一（東京大学大学院理学系研究科化学専攻 教授）  
所 裕子（筑波大学数理物質系 准教授）  
生井 飛鳥（東京大学大学院理学系研究科化学専攻 助教）  
吉清まりえ（東京大学大学院理学系研究科化学専攻 特任助教）

#### 2. 発表のポイント

- ◆固体物質での相転移現象がコンピュータ計算で理論的に予測可能であることを見出しました。
- ◆物質の電子状態と格子振動（フォノン）の第一原理計算を統計熱力学計算と組み合わせることにより、相転移を示すかどうか、また相転移に伴う温度ヒステリシス（ $\Delta T$ ）が生じるかどうかについて、理論的に予測可能であることを明らかにしました。
- ◆本研究で開発した固体相転移の理論予測のアプローチは、未だ発見されていない新しい相転移物質をコンピュータで発掘できることを示しており、将来、AI（人工知能）と組み合わせることにより、迅速な相転移材料の開発研究につながると期待されます。

#### 3. 発表概要

東京大学大学院理学系研究科の大越慎一教授と筑波大学数理物質系の所裕子准教授らの共同研究グループは、固体物質において相転移現象が発現するか否かを、コンピュータ計算により予測可能であることを明らかにしました。相転移物質は、光記録材料などのスイッチング素子として産業界において重要な役割を担っています。今回提案する手法は、対象とする物質の電子状態および格子振動（フォノン）の第一原理計算により、熱力学的エネルギーなどを計算し、これを基に相転移が起こるか否かを判別します。また、その相転移温度（ $T_p$ ）も予測が可能であることを発見しました。さらに、統計熱力学計算を組み合わせることにより、相転移に伴う温度ヒステリシス（ $\Delta T$ ）の発現も予測可能であることも解明しました。今回開発した相転移の理論予測のアプローチを AI に適用することにより、未だ発見されていない新しい相転移材料を発掘できることが示唆され、相転移材料の開発研究に大きく貢献することが期待されます。

#### 4. 発表内容

相転移とは、例えば氷—水のような固体—液体相転移現象、水—水蒸気のような液体—気体相転移現象などの現象として馴染みがあります。一方、固体における相転移として、金属—絶縁体相転移、スピントロニクス相転移、電荷移動相転移、および結晶—アモルファス相転移などの相転移現象が物質科学において広く研究されています。また、応用という観点からも相転移物質は光、圧力、電界などの外部刺激によりスイッチングできるため、市場で広く使われています。例えば、結晶—アモルファス相転移材料は、ブルーレイや DVD などの光記録ディスク、また抵抗変化型メ

モリとして使用されています。

相転移物質科学の研究をする上で一つ命題があります。それは、相転移物質は作る前に予測できるのかどうかという点です(図 1)。本研究では、相転移を予測するための戦略を考案しました。まず、エネルギー的な安定性などを示す熱力学的パラメーター(注 1)を第一原理計算(注 2)により見積もり、この値を用いて相転移が発現するか否かを判別します。また、その相転移温度( $T_p$ )を予測します。さらに、統計熱力学計算(注 3)と組み合わせることにより、相転移の際に温度ヒステリシス( $\Delta T$ 、注 4)を示すかどうかを予測するという手法です(図 2)。

本方法論を用いて実在する物質系に適用し、理論予測を行いました。具体的には、ルビジウム-マンガン-鉄シアノ錯体( $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )(注 5)を対象物質として、電荷移動相転移が起こるかどうかを検討しました。既知のルビジウム-マンガン-鉄シアノ錯体  $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  の結晶構造情報を用いて第一原理計算を行いました。二価の Fe イオンと三価の Mn イオンからなる  $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{III}}$  相を基準とし、Fe イオンから Mn イオンへ電荷が移動した仮想的電荷移動相( $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Mn}^{\text{II}}$ 相)を想定し、そのエネルギーの温度依存性に関して基準となる  $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{III}}$  相と比較を行いました(図 3)。その結果、ある温度においてエネルギー的に安定な相が入れ替わり、相転移が起こることがわかりました。また、相転移温度( $T_p$ )も見積もることができました。次いで、温度ヒステリシスの検討を行いました。相転移の際に、中間相( $-\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Mn}^{\text{II}}-\text{相}$ )を仮想的に想定し、そのギブスエネルギーを調べた結果、基準となる  $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{III}}$  相と電荷移動した  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Mn}^{\text{II}}$  相の二つの相が、交じり合うことを嫌い、相分離するという結果が得られました。その際に生じる温度ヒステリシスは、材料内部にはたらく内部圧力(注 6)が強いことから、たいへん大きな温度ヒステリシス幅( $\Delta T$ )であることが予測されました(図 4 下)。そこで、この理論計算の確からしさを検証するため、実際に錯体を合成し、相転移の様子を検討しました。その結果、 $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{III}}$  相から  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Mn}^{\text{II}}$  相に相転移し、またその相転移温度が、理論予測値の 80%の確からしさを有していることが明らかになりました。さらに、最大で  $150^\circ\text{C}$  にも及ぶ大きな温度ヒステリシスが実際に発現することがわかり、計算で示唆された転移温度、および大きな温度ヒステリシスが実際に発現することが解明されました。このことは、本手法により相転移や温度ヒステリシスの予想が可能であることを示唆しています。

加えて、観測されたルビジウム-マンガン-鉄シアノ錯体の相転移温度は、 $301\text{ K}$  ( $28^\circ\text{C}$ )であり、実用上、潜熱蓄熱材料としての可能性も持っていると共に、大きな温度ヒステリシスを有することから、その潜熱を低温になっても維持することができ、長期間エネルギーを蓄熱できる蓄熱材料(注 7)としての性能を備えているということがわかりました。エネルギー長期保存の蓄熱材料の設計という観点からも、本手法は有用であると言えます。

今回、固体材料における相転移や温度ヒステリシスを予測するための方法論を開発し、実際に予測可能であることを明らかにしました。このような予測が可能になった一因としては、計算科学の著しい性能の向上があり、それを有効に活用したということになります。相転移や温度ヒステリシスを理論的に予測できれば、未だ発見されていない新しい相転移物質の発掘、更には新しいスイッチング材料の開発に貢献できると期待されます。将来、今回開発した理論予測方法と AI を組み合わせることにより、相転移物質開発の研究が著しく進歩するものと期待されます。

## 5. 発表雑誌

雑誌名： **Scientific Reports** (サイエンティフィック・リポーツ)

論文タイトル： **Theoretical prediction of a charge-transfer phase transition**

論文タイトル訳： 電荷移動型相転移の理論予測

著者： Hiroko Tokoro, Asuka Namai, Marie Yoshikiyo, Rei Fujiwara, Kouji Chiba, Shin-ichi Ohkoshi

DOI 番号： 10.1038/s41598-017-18213-0

## 6. 注意事項

日本時間 2018 年 1 月 11 日 (木) 午後 7 時 (英国時間 2018 年 1 月 11 日 (木) 午前 10 時) 以前の公開は禁じられています。

## 7. 問い合わせ先

(研究に関すること)

東京大学大学院理学系研究科化学専攻

教授 大越 慎一 (オオコシ シンイチ)

TEL : 03-5841-4331 or 4333, 090-5510-3767 (携帯)

FAX : 03-3812-1896 E-mail : ohkoshi@chem.s.u-tokyo.ac.jp

筑波大学数理物質系

准教授 所 裕子 (トコロ ヒロコ)

TEL : 090-1954-4950

FAX : 029-853-8294 E-mail : okoro@ims.tsukuba.ac.jp

(報道に関すること)

東京大学大学院理学系研究科・理学部広報室

広報室長/教授 大越慎一、特任専門職員 武田加奈子、学術支援職員 谷合純子

TEL : 03-5841-0654 E-mail : kouhou.s@gs.mail.u-tokyo.ac.jp

筑波大学広報室

TEL : 029-853-2039 FAX : 029-853-2014 E-mail : kohositu@un.tsukuba.ac.jp

## 8. 用語解説

(注 1) **熱力学的パラメーター**：エンタルピー、エントロピー、ギブスエネルギーなどがある。エンタルピーとは、エネルギーの次元をもつ状態量で、物質の発熱や吸熱と深く関係する概念である。エントロピーとは、エネルギーを温度で割った次元をもつ状態量で、物質内部の「乱雑さ」を表す物理量という意味づけがなされている。ギブスエネルギーとは、熱力学における状態量であり、物質のエンタルピーから絶対温度とエントロピーの積を引いたものである。物質が自発的に変化するときの方向を決める量である。

(注 2) **第一原理計算**：物質の構成元素と結晶構造のみを初期パラメーターとして用い、それ以外の実験的パラメーターは一切使わずに計算する手法。

- (注 3) **統計熱力学計算**：本研究では、スリクターとドリカマーによって提唱された、平均場近似を用いた相転移を記述するモデル式を用いた。
- (注 4) **温度ヒステリシス**：温度を変化させて相転移がおこるとき、冷却過程と過熱過程で相転移が起こる温度が異なる場合がある。このときの温度の差を、温度ヒステリシスという。
- (注 5) **ルビジウム - マンガン - 鉄シアノ錯体**：2002 年に大越教授らにより合成された、電荷移動型構造相転移を示す金属錯体[S. Ohkoshi, et al., *J. Phys. Chem. B*, 106, 2423 (2002)]。光電荷移動スイッチングや、光強磁性-反強磁性スイッチング、強誘電強磁性、負熱膨張特性など、一つの物質が多くの機能性を示すマルチ・ファンクショナル材料であることが知られている。
- (注 6) **内部圧力**：原子レベルで働く相互作用で、金属イオン間に働く弾性相互作用や、Jahn-Teller 型の歪みによる分子間カップリングや、電子-フォノンカップリングなどがその起源として考えられている。
- (注 7) **長期間エネルギーを蓄熱できる蓄熱材料**：半永久的にエネルギーを保存できる蓄熱材料のこと。最初の例として、2015 年に大越教授・所准教授らにより“蓄熱セラミックス”が報告された[H. Tokoro, S. Ohkoshi, et al., *Nat. Commun.*, 6, 7037 (2015)]。

## 9. 添付資料

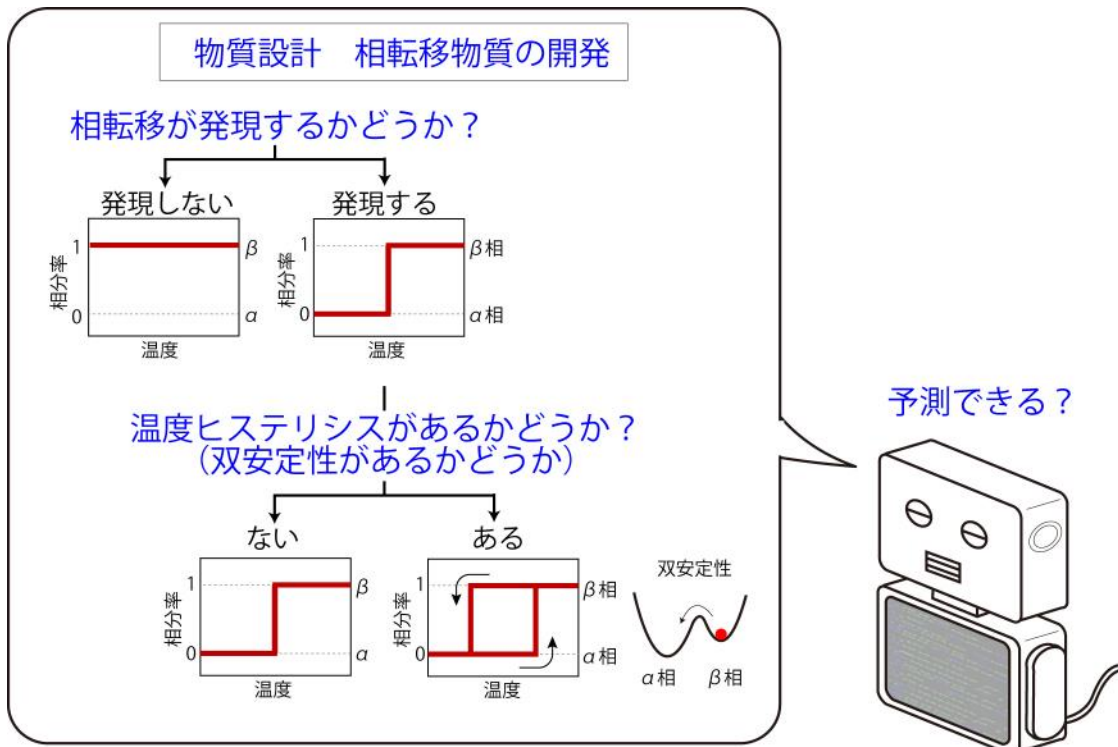


図 1. 相転移物質を理論的に設計することは、可能だろうか？

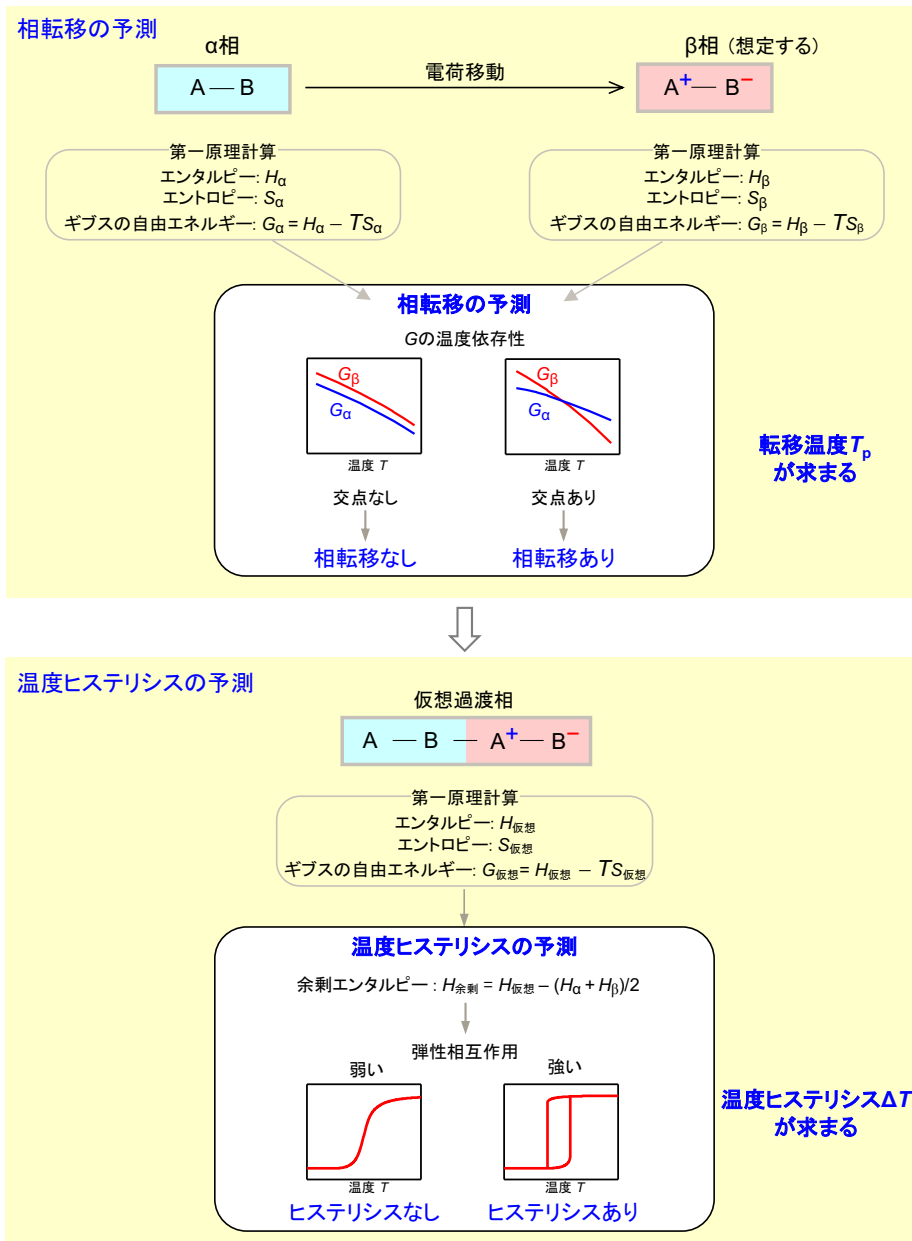


図 2. 相転移を予測するための方法論を示すフローチャート(上)と温度ヒステリシスを予測するための方法論を示すフローチャート(下)。(上図)相転移前後の 2 つの相を  $\alpha$  相と  $\beta$  相として、 $\alpha$  相と  $\beta$  相の間の電荷移動相転移を予測する方法論を示している。 $\alpha$  相は初期構造であるが、 $\beta$  相は自分で想定する必要がある。ここで、 $\alpha$  相と  $\beta$  相は、2 つの原子(A, B)からなる相で、 $\alpha$  相は(A-B)状態、 $\beta$  相は A から B に電荷が移動した(A<sup>+</sup>-B<sup>-</sup>)状態と考える。相転移を予測するには、生成エンタルピー、エンタルピー、エントロピー、ギブス自由エネルギーなどの熱力学的パラメータが必要となる。そこで、 $\alpha$  相と  $\beta$  相の生成エンタルピーを電子構造の第一原理計算によって求め、エンタルピー、エントロピーをフォノンモードの第一原理計算および軌道とスピンの縮重度によって求め、その結果から  $\alpha$  相および  $\beta$  相のギブス自由エネルギーの温度依存性を求める。もし、 $\alpha$  相と  $\beta$  相のギブス自由エネルギーがある温度で交差することが認められれば、交差温度(=相転移温度:  $T_p$ )で相転移が発現するという理論予測になる。(下図)温度ヒステリシスの予測。温度ヒステリシスを予測するには、材料内部に働く内部圧力(注6)の値が必要となるため、 $\alpha$  相と  $\beta$  相の中間相を仮想に(-A-B-A<sup>+</sup>-B<sup>-</sup>)と設定し、この相がもつ余剰生成エンタルピーを電子構造の第一原理計算によって求め、その結果にもとづき内部圧力を求める。得られた内部圧力の値を統計熱力学理論式に組み込むことで、温度ヒステリシスを予測する。

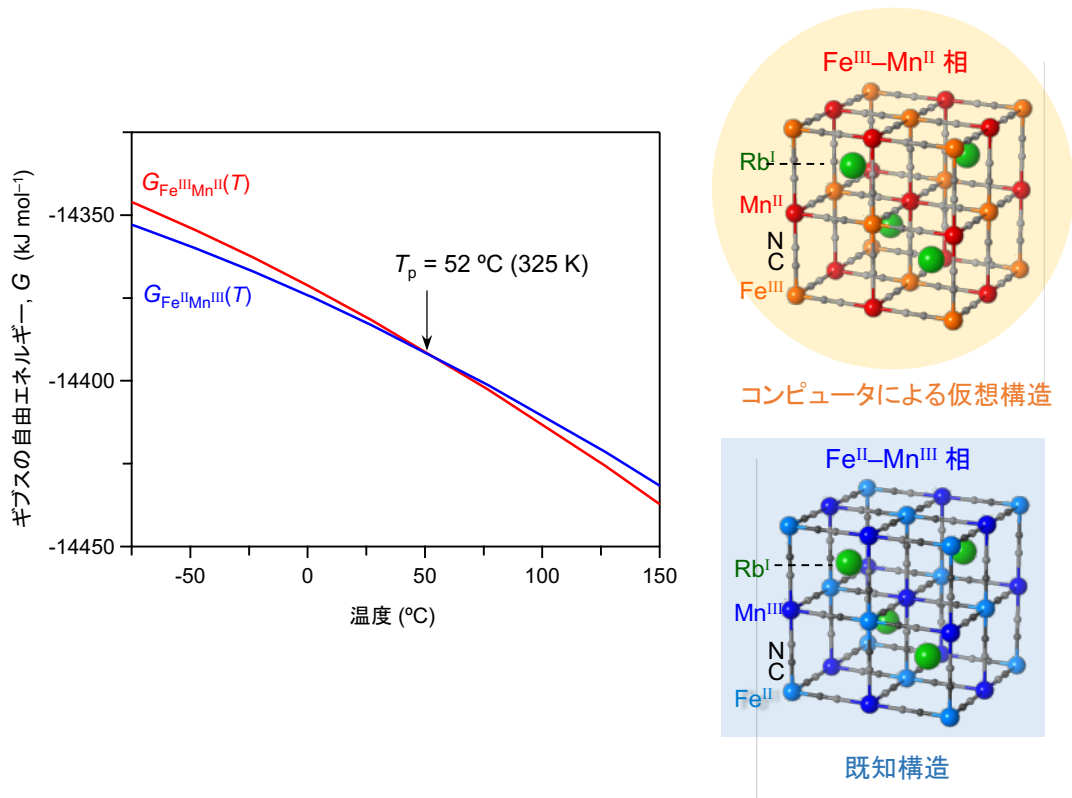
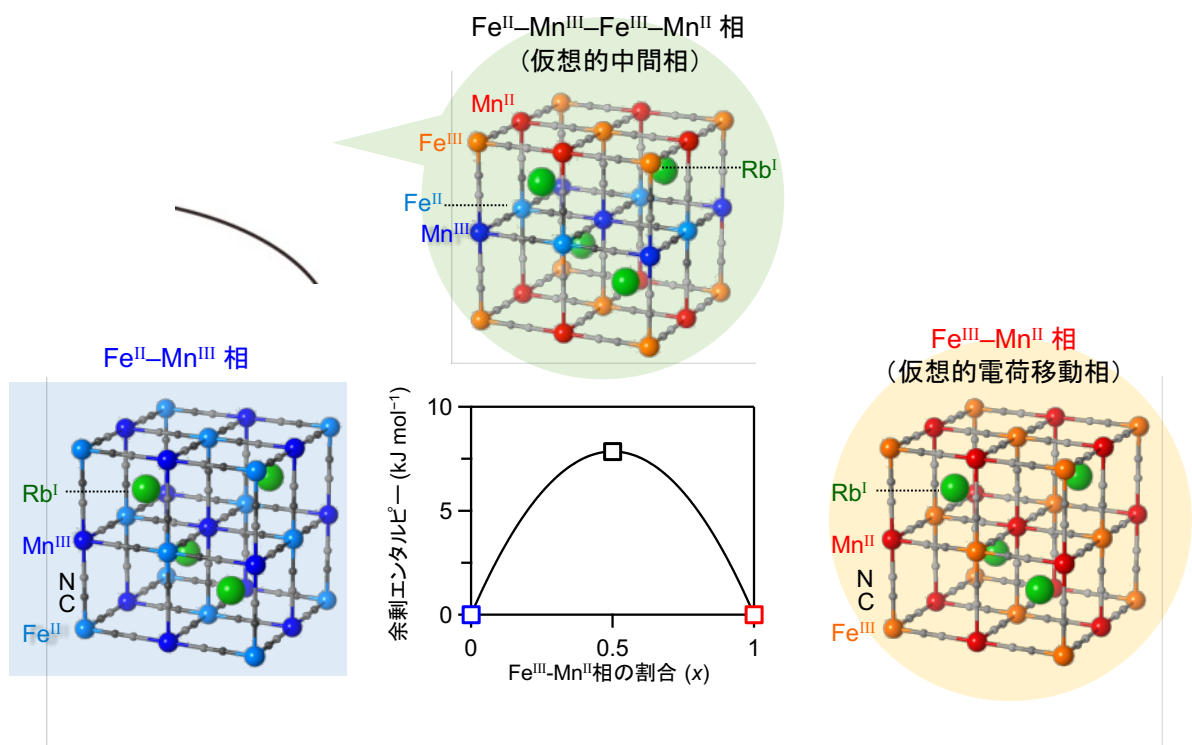


図3. ルビジウム-マンガン-鉄シアノ錯体を対象として計算した、ギブスの自由エネルギーの温度依存性(左)と Fe<sup>II</sup>-Mn<sup>III</sup> 相および仮想的電荷移動相である Fe<sup>III</sup>-Mn<sup>II</sup> 相(右)。



統計熱力学理論計算

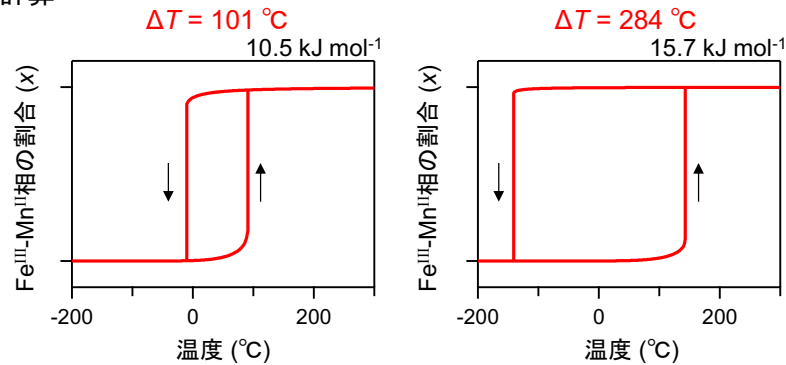


図4 ルビジウム-マンガン-鉄シアノ錯体における  $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{III}}$  相、 $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Mn}^{\text{II}}$  相(仮想的電荷移動相)、 $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Mn}^{\text{II}}$  相(仮想的中間相)と、転移温度における余剰エンタルピーの関係(上図)。下図はルビジウム-マンガン-鉄シアノ錯体を対象として計算した温度ヒステリシスで、仮想的安定相の第一原理計算から予測される内部圧力の値をもとに統計熱力学理論式を用いて計算したものである。100°Cを超える大きな温度ヒステリシスの発現が示唆される。



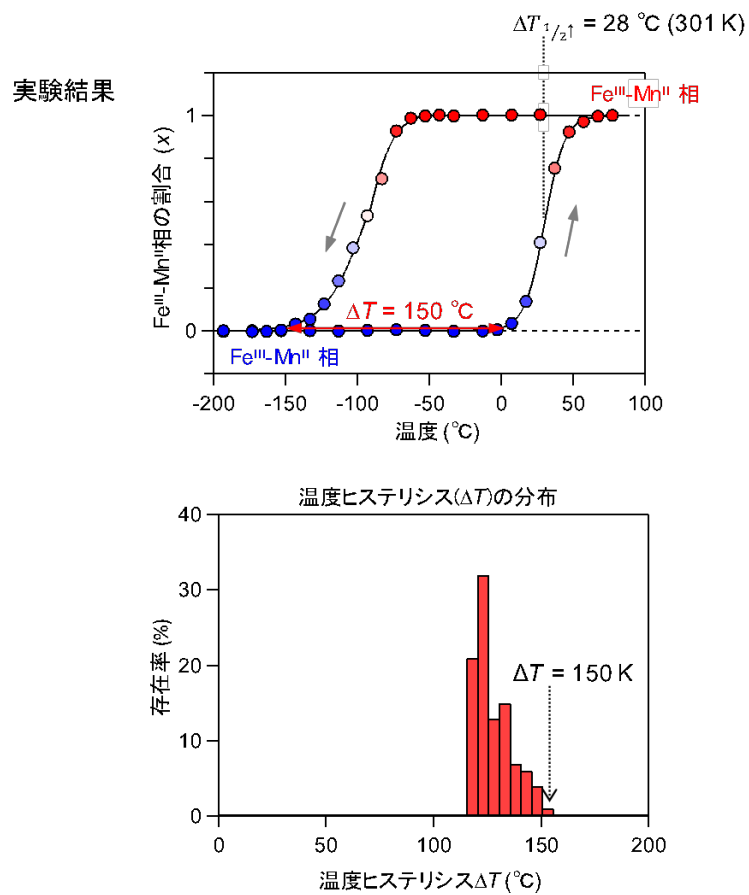


図 5 (上図)ルビジウム-マンガン-鉄シアノ錯体の相転移挙動。赤外吸収スペクトルの温度依存性を測定し、Fe<sup>II</sup>-Mn<sup>III</sup>相に帰属されるピーク強度を温度に対してプロットしたグラフ。(下図)温度ヒステリシスの分布。