

研究報告書

「非バルク的環境を活用した次世代材料の理論設計」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年4月～平成26年3月

研究者: 有田 亮太郎

1. 研究のねらい

革新的次世代デバイスを実現するために、「非バルク的環境」と「クラーク数上位(ユビキタス)元素」をキーワードに、新しい理論手法の開発も視野にいれつつ、非経験的理論設計を行う。

「非バルク的環境」とは、3次元的に一様等方でない、物質の表面や異なる物質同士の界面といった環境を指す。ナノスケールでの挙動が鍵となる次世代材料では、電子のバルクにおける振る舞いよりも非等方的特殊環境下における振る舞いが重要となる。一方、一般に非バルク的環境ではバルクの物性とは全く異なる興味深い物性が現れ得ることが知られている。絶縁体と絶縁体の界面で金属状態が実現する現象などはそのよい例である。本プロジェクトでは非バルク的環境下における、次世代材料の開発につながる第一原理的研究を行う。

実際の設計にあたっては、環境負荷の少ない新材料の実現を目標として、できるだけクラーク数が上位の元素からなる系を優先して検討する。計算は、概念先行型の机上の空論にならないように個々の物質の個性を忠実に反映した現実的なものを目指し、すべて第一原理計算を基礎におく。

超伝導については、その転移温度の定量評価に焦点をあて、計算方法として超伝導密度汎関数理論(SCDFT)を採用する。SCDFTは、これまで比較的単純な金属にのみ適用されてきたが、強電場下のバンド絶縁体など特殊環境下の物質への適用には標準的な従来型超伝導体に対する仮定が成立しないため、様々な限界がある。そこで、より広範な超伝導物質設計を可能にするため、SCDFTの適用範囲の拡充を念頭においた方法論開発も行う。

非バルク的環境下にある系は、一般に計算規模が大きくなり、精密な解析を直接行うことが困難なことが多い。このため、フェルミ面近傍の電子およびそれと結合する格子の自由度を正確に表現する有効モデルを第一原理的に導出し(downfolding)、解析するアプローチが有効である。これまで電子の自由度に関する downfolding 法は多く開発されてきたが、格子の自由度は無視されてきた。格子の自由度も重要になる誘電体や熱電材料などの開発を念頭に置き、電子格子結合系の downfolding 法の開発も行う。

2. 研究成果

(1) 概要

クラーク数上位の元素の組み合わせから通常期待されない物性の実現の可能性を検討した。ゼオライトやエレクトライドといった系は、数十の原子がユニットセルを構成し、この単位を一つの大きな超原子と見なせる。この超原子の電子状態を制御することで特異な機能を付与するという設計指針のもと、ゼオライトを鋳型にした炭素のネットワークについて考察した。この系はユニットセルに360個の原子を含むが、低エネルギーの電子状態はわずか4つのパラメーターを含む強束縛近似で正確に記述できること、特異な電気磁気効果が期待できること

を示した。(文献 1)

超伝導体の物質設計のための基礎基盤技術として超伝導密度汎関数理論(SCDFT)の方法論開発を行った。SCDFT は DFT の拡張のひとつで、正常密度の他に異常密度を考慮する。これまでアルミニウムやニオブ、鉛といった従来型超伝導体の超伝導転移温度を 1K の精度で再現することに成功しているが、その適用範囲は狭く限定されていた。一方、本さきがけ領域では、バンド絶縁体に強い電場をかけ、少量の電荷を注入することによって比較的高い転移温度の超伝導転移が実現されている。このような特殊環境下にある系では、従来の枠組みで仮定されていた条件が成立しない。例えば、電子密度が希薄であるとフェルミエネルギーのエネルギースケールが小さくなり、誘電関数に特徴的な周波数依存性があらわれる。この動的構造によって超伝導転移温度が増大することが知られているが(プラズモン機構)、このような効果は従来の枠組みでは取り扱えない。そこで従来の方法論を拡張することで SCDFT の適用範囲を広げることになった。(文献 2,3,4)

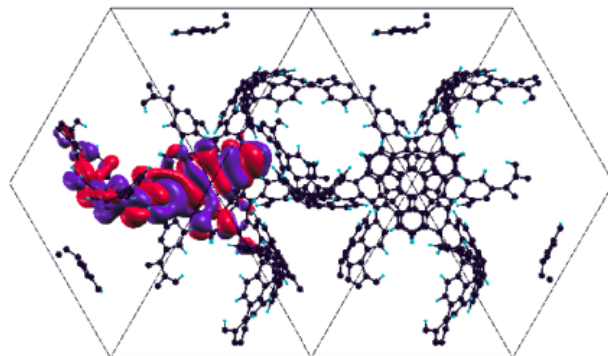
非バルクの環境下にある系は、一般に計算規模が大きくなり、物理量の精密な解析を直接行うことが困難なことが多い。そこで低エネルギー電子の自由度を第一原理的に抽出し有効モデルを構築するアプローチ(downfolding 法)の開発が進められている。しかしながら、格子の自由度は無視されてきたため、電子格子結合系の精密な取り扱いが満足に進められていない。これは格子の自由度が重要な誘電体や熱電材料の設計などの際に深刻な問題となる。そこで、格子の自由度に対する downfolding 法の開発を行った。ベンチマークとして鉄系超伝導体を解析し、電子格子結合が軌道揺らぎ媒介超伝導に与える影響を調べた。(文献 5)

(2) 詳細

研究テーマ A「軽元素物質の電気磁気効果の設計」

物質の磁氣的性質、電気的性質をそれぞれ電場、磁場で制御するためには、通常、電子の軌道運動の自由度とスピンの自由度を結合するスピン軌道相互作用が重要な役割を果たす。このスピン軌道相互作用は相対論効果によってもたらされるため、特異な電気磁気効果をもつ物質の合成を軽元素だけで行うことは一般に非常に難しい。

しかしながら、軽元素のみからでも特殊なユニットセルを3次元的に適切に配列することで特異な電子状態を作り、興味深い電気磁気効果を発現させる可能性がある。この可能性を、ダイヤモンド、グラフェン、ナノチューブ、フラーレンなど多彩な構造を持つ炭素原子を材料に考察することは興味深い。



そこでゼオライト鑄型炭素(右図)

についてその電子状態を第一原理計算によって調べた。この系では8つの $C_{36}H_9$ がユニットセル中でダイヤモンド格子を構成している。ユニットセルに 360 個の原子が含まれるため、バンド構造はきわめて複雑であるが、この系は各サイトに 3 つの p 軌道(そのうち一つを赤と青で

位相を表現して図に示す)をもつ超原子からなる超結晶と見なせることがわかった。GaAsなどの通常の物質との違いは、軌道角運動量がゼロの状態と有限で chiral な状態にレベル差があること、フェルミ面近傍の状態は chiral な状態のみから構成されること、である。この系には反転対称性がないので、電場によって二つの chiral な状態の population に差をつけることによって current 誘起軌道磁性を実現させる可能性が期待できる。

研究テーマ B「超伝導体物質設計基盤技術の確立」

超伝導体を特徴づける物理量の中でもっとも注目される物理量の一つは転移温度である。しかしながら、その定量評価は一般に非常に困難で、実際の理論研究においては避けられることが多い。一方で新奇超伝導体、特に高温超伝導体を理論的に設計することを目指すならば転移温度を非経験的に見積もる理論手法を確立しなければならない。

この問題について、10年ほど前に超伝導密度汎関数理論(SCDFT)の定式化がなされ、アルミニウムや鉛やニオブといった従来型超伝導体の転移温度が 1K の精度で再現できることが示された。この SCDFT の適用範囲を標準的な従来型超伝導体から非従来型超伝導体へと広げていくことは新奇高温超伝導体の設計につながりえる魅力的な挑戦的課題といえる。しかしながら、2000年代半ばから SCDFT の方法論開発の進展は滞り、その適用範囲も狭く限られたものにとどまっていた。

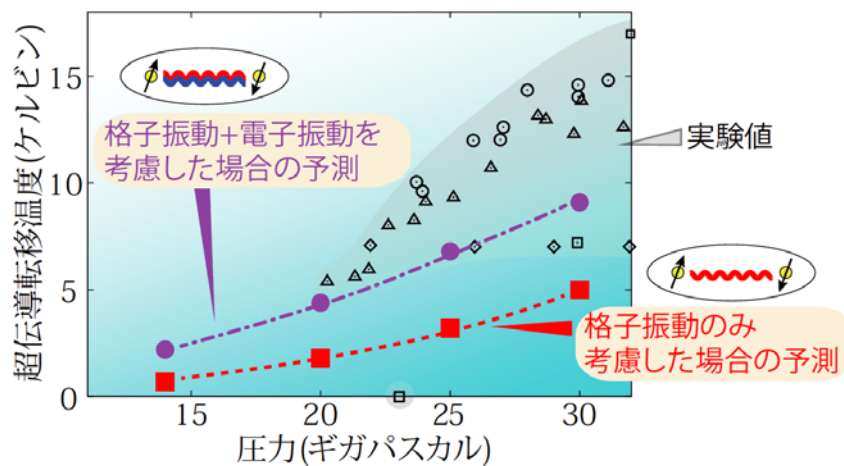
そこで、非従来型超伝導体に対する SCDFT の開発の第一歩として、フォノン媒介の電子間引力だけでなく、電荷揺らぎ媒介の引力を記述する方法論の構築を行った。この機構(プラズモン機構)は、フェルミエネルギーのエネルギースケールが小さくなり、誘電関数に特徴的な周波数依存性が低エネルギー領域に現れるときに重要になる。本さきがけ領域で研究されている、電場によってバンド絶縁体に電荷を薄くドーピングしたときに実現する超伝導などにおいてこの機構が重要となる。

この方法論の最初の適用として、圧力下のリチウムの超伝導を扱った。リチウムは常圧下では 1mK より低い転移温度をもつが、圧力下で転移温度が 20K 近くに上昇する。電子状態が比較的単純で、電子密度が低く、新手法のベンチマークとして最適な系である。

従来の方法論ではこの転移温度の圧力依存性が再現されなかったが、新しい手法では実験値との一致が格段に向上した(右図)。

この結果をうけて、母物質がバンド絶縁体である層状窒化物超伝導体などにも適用が進められ、実験値との一致の向上が得られた。

面心立方格子構造リチウム(圧力下)



研究テーマ C「電子格子結合系の強相関第一原理計算基盤技術の確立」

非バルク的環境下にある系は、一般に計算規模が大きくなり、物理量の精密な解析を直接行うことが困難なことが多い。そこで低エネルギー電子の自由度を第一原理的に抽出し有効モデルを構築するアプローチ(downfolding法)の開発が進められてきた。しかしながら、格子の自由度は無視されてきたため、電子格子結合系の精密な取り扱いが満足に進められていない。これは格子の自由度が重要になる誘電体や熱電材料の設計などの際に深刻な問題となる。そこで、格子の自由度に対する downfolding 法の開発を行った。

格子の振動スペクトルや電子格子相互作用の大きさを見積もる方法として、密度汎関数摂動論と呼ばれる方法がある。この手法は、密度汎関数理論において物理量が基底状態の電子密度の汎関数でかけているため、原子の移動に対する電子密度の応答がわかれば格子振動スペクトルや電子格子相互作用の情報が計算できるというアイデアに基づく。しかしながら、この手法で有効モデルを構築すると低エネルギー電子による遮蔽効果を二重にカウントしてしまうという問題がある。そこで密度の応答から低エネルギー電子の寄与を適切に取り除く方法(制限密度汎関数摂動論)を考案した。

さらに新しく開発した手法を鉄系超伝導体に適用した。鉄系超伝導体では、電子格子相互作用が軌道揺らぎ媒介超伝導を誘起するという理論的提案がなされ、注目されている。しかしながら、電子格子相互作用の非経験的見積もりがなかったため、このシナリオの妥当性が検証できなかった。新手法による解析の結果、電子格子相互作用は軌道揺らぎ媒介超伝導を誘起することはないということが明らかになり、鉄系超伝導体の発現機構の理解に重要な進歩をもたらした。

3. 今後の展開

本プロジェクトでは物質設計に関わる基礎基盤技術の開発が重点的に進められた。

電荷揺らぎが重要となる超伝導体に対する超伝導密度汎関数理論の開発については、いくつかの化合物については実験値を非常によく再現する結果が得られており、今後幅広い応用を計画している。SrTiO₃やMoS₂など電界誘起超伝導が観測されている系はもちろん、トポロジカル絶縁体など基礎物理学の観点からも興味を持たれている系への応用はこの分野に大きなインパクトを与えるものと考えている。非従来型超伝導発現機構については電荷揺らぎだけでなく、スピン揺らぎや軌道揺らぎ等の機構も提案されている。より長期的には、これらの機構をすべて正確に記述する超伝導密度汎関数理論の構築を目指したい。適用範囲の広い方法論が構築できれば、どの物質をどのような環境においたときに転移温度がどれくらい変化するかだけでなく、全く未知の物質を予言することも視野に入ってくる。

電子格子結合系の Downfolding 法については、熱電材料の設計への活用が計画されている。方法論の基本アイデアは非常に単純なもので、プログラム開発にもそれほど技術的困難をとまなわないため、今後この分野の標準技術になることが期待される。海外の研究グループからいくつか共同研究の問い合わせがあり、誘電体やマルチフェロイクス系、格子自由度が重要になるC₆₀などの超伝導体への適用が計画されている。

4. 評価

(1) 自己評価

当初の予定に比べ、既存の方法論による物質設計よりも、物質設計のための新しい基盤技術の開発に重心がおかれた。これは方法論開発の進展が予想外に順調に進んだためであるが、領域会議を通してこの方針を支持して下さった研究総括、アドバイザーの先生方に感謝したい。期間内に達成された基盤技術は今後幅広い応用が期待され、得られた成果には満足している。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

ゼオライトを鋳型とした複雑なカーボンの電子状態をたった4つのパラメータで表現できることを示した研究は見事であった。しかし、それ以上に大きな進展があったのは2つの第一原理計算の方法論の開拓に成功したことである。すなわち、被バルク環境下の系を精密にかつ現実的時間で計算するための downfolding の手法を電子—格子系に適用できるようにしたこと、および、超伝導体の T_c を定量的に評価する SCDF 理論を拡張し、強電場下のバンド絶縁体での超伝導化に適用できるようにしたことである。これによって、強誘電体や興味ある超伝導体への適用の道が開けるものと期待される。

本領域は物性理論から物質科学の新しい領域を切り開くことを大きな目的の一つとしているが、本研究者の成果はそれに相応しいものであると高く評価される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| 1. Y. Nomura, K. Nakamura and R. Arita, "Effect of electron-phonon interactions on orbital fluctuations in iron-based superconductors", Phys. Rev. Lett., in press |
| 2. R. Akashi and R. Arita, "Nonempirical study of superconductivity in alkali-doped fullerides based on density functional theory for superconductors", Phys. Rev. B 88, 054510-1~5 (2013) |
| 3. R. Akashi and R. Arita, "Development of Density-Functional Theory for a Plasmon-Assisted Superconducting State: Application to Lithium Under High Pressures", Phys. Rev. Lett., 111, 057006-1~5 (2013) |
| 4. R. Akashi and R. Arita, "Density functional theory for superconductors with particle-hole asymmetric electronic structure", Phys. Rev. B 88, 014515-1~13 (2013) |
| 5. T. Koretsune, R. Arita and H. Aoki, "Magneto-orbital effect without spin-orbit interactions in a noncentrosymmetric zeolite-templated carbon structure", Phys. Rev. B 86, 125207-1~5 (2012) |

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

受賞

文部科学大臣表彰若手科学者賞(2012年4月)

プレスリリース

「超伝導体の物質設計に道を開く新たな理論計算手法の開発」(2013年7月)

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20130731/index.html>