

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05165

研究課題名(和文) ファン・デル・ワールススピン密度汎関数法の開発および超高压下と超強磁場下への応用

研究課題名(英文) Development of van der Waals spin density functional method and application to the systems under high pressure and high external magnetic field

研究代表者

小田 竜樹(Oda, Tatsuki)

金沢大学・数物科学系・教授

研究者番号：30272941

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：分子性結晶等ではファン・デル・ワールス(VDW)力(分散力)を精度良く評価することが物質の性質を明らかにするために必要となるが、磁性をもつ物質においても適用できる計算手法の開発を行った。当研究グループで世界に先駆けて開発したスピン密度を考慮したファン・デル・ワールススピン密度汎関数(VDW-SDF関数)の特徴を明らかにするため、酸素分子対や固体酸素の系で具体的に電子状態解析、原子構造の最適化等を行った。さらに高压下や超強磁場下等の極限状態での酸素への応用研究、およびいくつかの系への応用研究を実施した。

研究成果の概要(英文)：It is required to evaluate accurately van der Waals's forces (dispersion forces) in a material such as molecular crystal, for the analysis of material properties. Our group has developed a new van der Waals spin density functional first in the world, which is capable of accepting magnetic materials. To capture properties of the new functional, we practically carried out the analysis of electronic structures in a pair of oxygen molecules and in solid oxygens, and optimized the atomic structures for them. Furthermore, we performed several applications to oxygen systems under an extremum state condition, such as under high pressure or under high magnetic field, and to some other systems.

研究分野：分子性固体の高压・強磁場極限物性

キーワード：密度汎関数法 分散力 固体酸素 強制強磁性

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 物質の示す多様な物性は、一つには、電子の運動エネルギー、電子間相互作用エネルギー、電子格子相互作用エネルギーの競合から生れる。圧力を加えることは、このような相互作用の相対的大きさを変化させることができる、最も単純でかつ有効な手段である。また電子間相互作用と電子運動の優劣により物質の磁性発現が決まる。磁場印加することは、物質内の電子間相互作用の内、磁気的なものを変化させ、磁気格子相互作用を誘起する。これらのような変化や現象は、磁性分子結晶の高圧下や強磁場下において実現される。ファン・デル・ワールス (VDW) 力 (ロンドン分散力)、磁気的相互作用 (主に交換相互作用)、電子相関 (前者 2 つ以外の電子間相互作用) の 3 者の関係の理解が重要となる。

(2) 上記 3 者の関係を解明するための最適な現実系の 1 つが、固体酸素を含む系である。強磁場科学分野では新しい固体相 (8 番目の相) が発見されつつあること [T. Nomura et al., Phys. Rev. Lett. 112, 247201 (2014)], 高圧科学分野では酸素分子と窒素分子の混合結晶において磁気力ゴメ格子 [赤浜裕一ら, 日本物理学会 2013 年秋季分科等] が形成されることなど、国内実験研究グループにより、世界に先駆けて新奇の物性が報告されるなど、研究計画時にめざましい展開が起きていた。

(3) VDW 力を非経験的に取り入れた計算手法 (ファン・デル・ワールス密度汎関数法: VDW-DF 法) の開発が進展し、これにより経験的パラメータを用いず電子構造計算を実行することにより構造最適化と同時に自由エネルギーを評価することが可能となった。このような研究においては磁性物質への応用が実施されない問題が長年続いていた。本研究代表者グループでは VDW-DF 法の開発を推進するだけでなく、磁性をもつ酸素分子クラスターへの適用を通して、VDW 力と磁性が共存する系の計算手法 (ファン・デル・ワールス密度汎関数法: VDW-SDF 法) の開発に成功し [M. Obata, ..., I. Hamada, and T. Oda, J. Phys. Soc. Jpn. 82, 093701 (2013)], 反強磁性相である固体酸素 (相) への適用も開始したところであった。固体酸素において、従来手法に比べて格段に良い結果を与えることが明らかであり、結晶構造最適化のための、圧力テンソルや原子に働く力などの計算手法も整備されつつあった。世界的にみても VDW-SDF 法と類似の方法の報告例はなく、新しい研究成果が期待された。

## 2. 研究の目的

(1) 近年、安定的超高压発生技術の進展および X 線源 (SPring8 など) の充実に伴い、物質科学に新たな展開を与える新奇物性が超高压下で次から次へと観測されてきた。一方、

超強磁場下での実験技術も高度化を達成しスピン科学への貢献が進展している。このような極限状態で、分子性固体を中心に未解明課題も数多く残されてきた。本研究は、ファン・デル・ワールス (VDW) 相互作用を非経験的に考慮した計算手法 (経験的パラメータを用いない計算法) の改良と新規汎関数の開発を行うことを目的の一つとした。

(2) 高圧下および強磁場下の固体酸素等の磁性分子結晶が示す特異な構造相転移と磁気構造相転移を理論的に解明・予測し、物質科学に新しい知見を与えることをもう一つの目的とした。

## 3. 研究の方法

高圧下や強磁場下での物質科学と電子相関の知見を明らかにするために、次の 4 項目を研究した。

(A) ファン・デル・ワールス密度汎関数 (VDW-SDF) 法に基づいて開発された VDW と交換相関の汎関数を改良し、VDW-SDF 法の開発を推進した。

(B) 開発された手法を用いて、酸素の低温固体相 (相) のエンタルピーを見積ることによって、結晶構造および磁気構造の圧力依存性 (0-10 GPa) を決定する計算を実施した。

(C) 固体酸素の強制強磁性状態での結晶構造を決定する。並行して一般的な強磁場下での結晶構造を決定する手法を開発する。これを固体酸素 (相) に適用し、強磁場下での結晶構造変化や磁化過程の決定を通して、開発手法の有効性を検証する。

(D) 圧力依存性および磁場依存性の計算で得られた結晶構造および磁気構造を仮定し、多体電子論に基づいた高精度電子構造計算を実施し、電子交換効果および相関効果を明らかにする。

## 4. 研究成果

(1) VDW-SDF 法の開発を推進するため、汎関数の改善を試みた。汎関数は完全なものではないことがこれまでの研究で明らかであるので、人工的パラメータを導入することにより汎関数に足りない部分を推測するという方法を採用した。1 つはスピン依存電子相関部分をスケールする人工的パラメータ  $\alpha_{GC}$  を導入した。もう一つはスピン分極率を表す部分をスケールするパラメータ  $\beta_{GC}$  を導入し現実的な結果を得られるかどうか検討した。図 1 には導入したパラメータ  $\alpha_{GC}$  に対する酸素分子対 (H 型) の磁気的ポテンシャル  $J$  の距離依存性を示した。パラメータが 1 のときは、これまでの汎関数で、 $J$  は正で、分子対の磁気結合は反強磁性的であることを示す。  $\alpha_{GC}$  が大きくなるに従いその数値に比例して電子相関部分が増大することになるが、この増大とともに  $J$  が減少し  $\alpha_{GC} = 10$  程度になると負の部分が現れ、分子対の磁気結合が強磁性的となる。 $J$  が小さくなるのは、現実的な状

況に近づいていることを示している。DF理論を用いた場合に、バンドギャップが過小評価されると $J$ が過大評価される傾向にあるためである。図からもわかるように分子間距離が遠く、パラメータ $\alpha_{GC}$ が大きい場合には強磁性結合が安定になる傾向がある。このようなパラメータ値では、固体酸素において最近接分子対ではなく、次近接分子対を安定化させることにより、最近接分子対とのエネルギー的不安定性を緩和する働きが生じると考えられる。

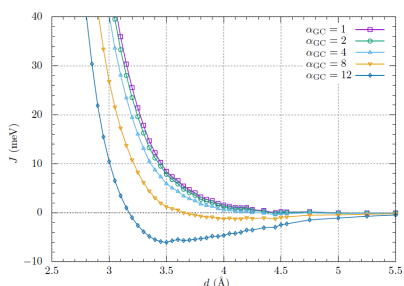


図1 磁気結合係数のパラメータ依存性

スピン分極率をスケールするパラメータに対しては、図2のように分子間ポテンシャル曲線の変化を示す。ただし図2は反強磁性結合の場合のみを示す。(強磁性結合の場合は2つのパラメータに対して両方ともポテンシャルに変化は現れない。)

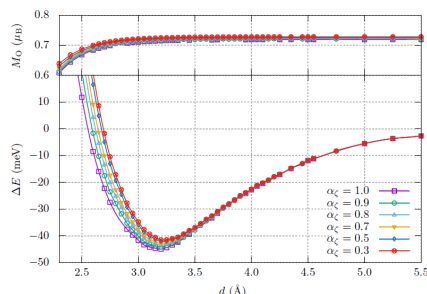


図2 磁気結合係数のパラメータ依存性

これら2つのパラメータを組み合わせると固体酸素(相)の安定な結晶構造を求めた結果、VDW-DF法で以前に求めた格子定数のデータから実験で知られている格子定数へ近づいたことは確かであるが、十分ではなくDFT法で期待される典型的な誤差範囲の1%程度には入らなかった。

(2) 低温固体相(相)のエンタルピーを見積る計算を実施した。図3には相と相(低温相)のエンタルピーの差を示した。計算結果から分かることは、エンタルピーの差が非常に小さいことである。相の低温相は100K程度までは安定であるが、得られたエンタルピー差は10K程度であるため、現在の計

算方法は相または相を十分に記述できていないことを示唆していると考えられる。これは相から相へは磁気構造に変化が伴う相転移であることと関係している可能性がある。そして磁気結合係数 $J$ に対する過大評価と結び付けて考える必要があることを暗示している。磁気結合を高精度に考慮した全エネルギーの評価手法の開発が必要とされる。

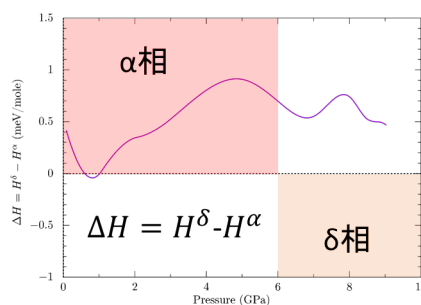


図3 磁気結合係数のパラメータ依存性

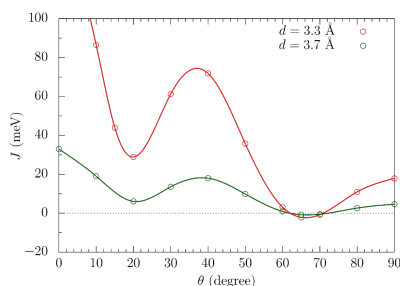


図4 S型酸素分子対の磁気結合係数

(3) 図4には酸素分子対の磁気結合係数 $J$ を分子軸と分子の中心を結ぶ方向との成す角に対してプロットした。2つの曲線は、分子対間距離を2つの場合に考慮した。どちらも角度が20度と65度の辺りで小さくなり、符号が変化する手前である。 $J$ の符号が、負になると磁気結合は強磁性的となるが、20度辺りで負になると中性子回折実験で報告されている相の低温相の磁気構造に対して、層間の磁気結合を安定化することになる。

(4) 計算の手法の項(C)で研究初期に計画した強制強磁性状態での結晶構造の構造最適化について、いくつかの結晶構造に対して実施し、予想されているドライアイス構造の場合、相結晶から測った膨張率は18%であると得られた。実験測定による値がないが、小さな磁場からの外挿から考えると十分現実的な値に近いと考えられる。外部磁場下での構造最適化を実施する方法の開発には至らなかったが、本研究期間中の磁場との相互作用を取り入れる手法開発について手がかりを得ることができた。

(5) 多体電子論に基づいた高精度電子構造

計算手法である準粒子自己無撞着 GW 法を用いて 相の電子構造を計算した。バンドギャップが 10eV 以上となり,密度汎関数法(GGA)にて得られる値の 4 倍近い値が得られることが判明した。この大きなバンドギャップは交換エネルギーからの寄与が大きいと示唆された。また QSGW では GGA に比較して  $p$  軌道のバンド幅が若干広がり,図 5 から分かるように,分子周りの電子密度から波動関数が非局在化したことが明らかとなった。後者は GW の一般的傾向と合致する傾向である。

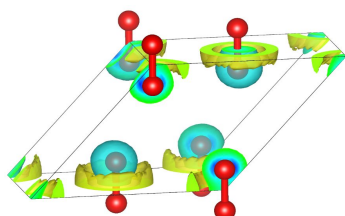


図 5 相固体酸素における QSGW 法における電子密度。GGA との差を表示。黄色が増加分部分,青色が減少部分。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

Takahiro Ishikawa, Akitaka Nakanishi, Katsuya Shimizu, and Tatsuki Oda, Phase Stability and Superconductivity of Compressed Argon-Hydrogen Compounds from First-Principles, J. Phys. Soc. Jpn. 86, 124711(2017).

Naohiro Kitagawa, Masao Obata, Tatsuki Oda, Density functional study on positively charged six-coordinate  $\text{FeO}_2$  porphyrin complex for a trigger of  $\text{O}_2$  dissociation, Chemical Physics Letters 643, 119-125 (2016).

Takahiro Ishikawa, Akitaka Nakanishi, Katsuya Shimizu, Hiroshi Katayama-Yoshida, Tatsuki Oda, and Naoshi Suzuki, Superconducting H5S2 phase in sulfur-hydrogen system under high-pressure, Scientific Reports (Sci. Rep.) 6, 23160(2016).

Masao Obata, Ikutaro Hamada, and Tatsuki Oda, Molecular Interactions for Modeling of Oxygen System Using van der Waals Density Functional Approach, JPS Conference Proceedings 5, 011011(1-7), 2015.

Masao Obata, Ikutaro Hamada, and Tatsuki Oda, First principles study on solid oxygen using van der Waals density functional, Physics Procedia, 75 (2015) 771-778.

[学会発表](計 14 件)

Tatsuki Oda, “Computational Characterization of magnetic anisotropy and its electric field effect in the interfaces of ferromagnetic metal and dielectric insulator”, Workshop on Computational Nano-Materials Design and Realization for Energy-Saving and Energy-Creation Materials, Sigma-Hall, Graduate School of Engineering Science, Toyonaka Campus, Osaka University, March 26th, 2016.(招待講演)

Tatsuki Oda, Computational characterization of the phenomena related to the spin-orbit interaction, European Material Research Science (E-MRS) 2016 Fall Meeting, Central Campus of Warsaw University of Technology, Warsaw, Poland, September 19th, 2016.(招待講演)

Tatsuki Oda, Magnetic interaction between the molecules attracting on weak potential: approach along van der Waals density functional method, Spintronics and Core-to-Core Workshop 2017,Serni Hankyu Hotel, Osaka, February 21th 2017) (招待講演)

Tatsuki Oda, Magnetic material applications with van der Waals density functional and other developments and applications in density functional approach, Institut Jean Barriol, University of Lorraine, Metz(France), March 16th 2018.(招待講演)

Masao Obata, Ikutaro Hamada, Tatsuki Oda, “First principles study on solid oxygen using van der Waals density functional”, 20th International Conference on Magnetism, Palau de Congressos de Catalunya, Barcelona, Spain, 8th July 2015.

小幡正雄, 濱田幾太郎, 小田竜樹, 「固体酸素における電子弱相関効果」, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢大学角間キャンパス, 2016 年 9 月 14 日 (口頭発表)

Masao Obata, Ikutaro Hamada, and Tatsuki Oda, Investigation of spin dependent van der Waals density functional approach, International Workshop on Computational Science 2017, Kanazawa University, Kanazawa, February 17th 2017, (招待講演)

Masao Obata, Ikutaro Hamada, Takao Kotani, Tatsuki Oda, Influence of van der Waals and magnetic interaction on solid oxygen, 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets, Miyagi Zao Royal Hotel, Miyagi, September 24-29th, 2017.

Tatsuki Oda, Tomosato Kanagawa, Nurul Ikhsan, Indra Pardede, Itsuki Murata,

Masao Obata, Proximity effect of spin-orbit interaction in electric field effect on magnetic anisotropy, 第4回「京」を中核とする HPCI システム利用研究課題 成果報告会(合同開催 HPCI コンソーシアム国際シンポジウム), 2017年11月2日, コクヨホール, 東京, ポスター発表 C-19

Hasan Al Rasyid, Masao Obata, Nurul Ikhsan, Takao Kotani, and Tatsuki Oda, First-Principles Study of Electronic, Magnetic, and Optical Properties of Nickel Cobaltite: DFT and QSGW methods, International Workshop on Computational Science 2017, Kanazawa University, Kanazawa, February 15th 2017.

Hasan Al Rasyid, Masao Obata, Nurul Ikhsan, Takao Kotani, and Tatsuki Oda, First-principles study on Electronic and Magnetic structures of Nickel Cobaltite Spinel: DFT and QSGW methods, International Symposium on Computational Science 2017, Kanazawa University, July 27th 2017.

Mega Christivana, Masao Obata, Tatsuki Oda, First-principles approach with van der Waals density functional to the atomic and magnetic structure in  $\beta$ -phase solid oxygen, International Symposium on Computational Science 2017, Kanazawa University, July 27th 2017.

Mega Christivana, Masao Obata, Tatsuki Oda, Non-collinear magnetic structure with spin-dependent van der Waals density functional approach:  $\beta$ -phase solid oxygen, 第73回年次大会, 東京理科大野田キャンパス, 2018年3月25日(口頭発表)

Berlian Filda Y.S., Nurul Ikhsan, Masao Obata, Tatsuki Oda, Study of CO adsorption on Ni (111) surface using van der Waals density functional, International Symposium on Computational Science 2017, Kanazawa University, July 27th 2017.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：

発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ  
<http://cphys.s.kanazawa-u.ac.jp/~oda-web/contents/oda/oda-result.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小田 竜樹(オダ タツキ)  
金沢大学数物科学系・教授  
研究者番号：30272941

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

濱田 幾太郎(ハマダ イクタロウ)  
大阪大学大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：80419465

### (4) 研究協力者

小幡 正雄(オバタ マサオ)  
金沢大学数物科学系・助教

小谷 岳生(コタニ タケオ)  
鳥取大学大学院工学研究科・教授

以上。