

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 24 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19051016

研究課題名（和文） 配列ナノ空間物質の物性理論

研究課題名（英文） Theoretical study of materials with regulated nano spaces

研究代表者

有田 亮太郎 (ARITA RYOTARO)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：80332592

研究成果の概要（和文）：ゼオライト、フラーレン、カーボンナノチューブ、ゼオライト鑄型炭素、芳香族超伝導体といった配列ナノ空間物質に対して結晶構造と内部ナノ空間の巨大自由度を活用した新しい物性、機能の可能性を理論的に探った。超原子描像に基づいて非経験的な手法により低エネルギー有効モデルを導出し、上記配列空間物質の磁氣的、電気磁氣的、あるいは超伝導的性質の解析を系統的に行った。

研究成果の概要（英文）：Exploiting the huge degrees of freedom of the crystal structure and inner nano space, we theoretically explored novel physical properties and functionalities of materials with regulated nano spaces, such as zeolites, fullerenes, carbon nanotubes, zeolite template carbon, and newly discovered aromatic superconductors. Based on the superatom picture, we derived an effective low energy model by non-empirical method, and studied magnetic, electromagnetic, and superconducting properties of these compounds systematically.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	22,700,000	0	22,700,000
2008年度	15,400,000	0	15,400,000
2009年度	18,200,000	0	18,200,000
2010年度	13,600,000	0	13,600,000
2011年度	9,100,000	0	9,100,000
総計	79,000,000	0	79,000,000

研究分野：物性理論

科研費の分科・細目：複合新領域・ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ゼオライト、フラーレン、カーボンナノチューブ、ゼオライト鑄型炭素、芳香族超伝導体、強相関効果、第一原理電子状態計算、分子動力学シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

研究開始後に発見された芳香族超伝導体や、新しいフラーレン系超伝導体はまだ存在していなかったものの、エレクトライドで超伝導発見の報告があるなど、配列ナノ空間物質の多様な可能性を示唆する実験的研究の報告が相次いでいた。理論グループのメンバ

ーは、研究開始当時フラーレン、カーボンナノチューブ、ゼオライトなどの系に対する研究をそれぞれ独自に行っていた。特にゼオライトにおいては、系を超原子と呼ばれる大きな構成単位からなる超結晶とみなす描像を定量的に確立する萌芽的な研究がはじまっていた。

2. 研究の目的

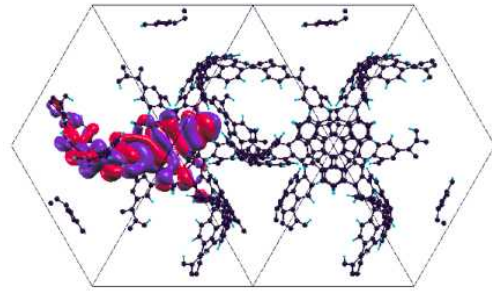
ユビキタス元素（クラーク数が大きく地表付近に豊富に存在する元素）によって構成される配列ナノ空間物質に対する理論解析を行う。第一原理計算による非経験的手法をベースとして、分子動力学法や強相関モデル計算を組み合わせた複合的理論手法を駆使し、ゼオライト、フラレンおよびカーボンナノチューブといった配列ナノ空間物質に対して配列空間の多様性と内部空間の自由度を活用した新しい物性物理の可能性を探る。

3. 研究の方法

一般に物質の電子状態を非経験的、定量的に解析する際には、密度汎関数理論の方法を活用することが多い。特に結晶などの周期系においては、電子状態を波数空間で表現し、エネルギーバンド分散をプロットすることでその物性を議論する。このアプローチは、通常の物質のようにユニットセルに含まれる原子の数が少数で、その構造が比較的単純な場合には非常に有効で広く活用されている。

しかしながら、配列ナノ空間物質の場合は、ユニットセルに含まれる原子の数が数十個から数百個に及ぶため、小さなブリルアンゾーンに多数のバンドがあらわれ、通常の方法での解析は非常に困難である。配列ナノ空間物質のような複雑な系の場合は、まず波数空間で電子状態を求めた後、フェルミ面近傍の低エネルギーの電子状態だけを抽出し、これを出来るだけ単純な実空間基底で表現するというアプローチが「超原子描像」と直接関連づけられ、より賢明と考えられる。例えば、本研究の最終段階で研究が進められたゼオライト鑄型炭素の場合、ユニットセルに360個の原子が含まれるため、そのバンド構造の全体は非常に複雑であるが、フェルミ面の下1eV程度の範囲内におさまるバンドを選び、これを少数自由度のモデルで表現すると以後の解析の見通しがよくなる。

このような作業をする際に重要な役割を果たすのが最局在ワニエ関数である。ゼオライト鑄型炭素の例の場合、着目するEnergy windowの中には24個のバンドがあり、各波数において24個のプロック波数がある。各波数において適切なユニタリ変換をほどこしたあとフーリエ変換をおこなうと実空間で局在したワニエ関数を得ることが出来る（下図参照、局在した、と言っても炭素原子一つ一つの大きさ程度にまで局在したものではなく、系の構成単位である $C_{36}H_9$ ひとつ程度に局在したもので、ちょうど $C_{36}H_9$ をひとつの巨大な超原子とみなした場合の超原子のvalence軌道に対応することが見て取れる）。



一般にワニエ軌道のサイズが超原子の大きさ程度であれば、これを基底にとって構築された強束縛モデルは近距離サイトにしかtransferがない非常に単純なモデルになることが期待される。実際、ゼオライト鑄型炭素の場合には、 $C_{36}H_9$ ひとつあたり3つの軌道をもつモデルが得られるが、隣接サイト間にしかtransferがないので、独立なパラメータはわずか4つという非常に単純なものとなる。

低エネルギーの電子状態がひとつたび単純なモデルで精密に表現されれば、ユニットセルの中に含まれる原子の数にはよらずに低エネルギー物性の解析が効率よく行えるようになる。本特定領域における配列ナノ空間物質の理論研究においては、まず初期段階においてこの最局在ワニエ関数の方法を整備し、その後の研究において有効に活用された。

さて、このようなワニエ軌道が与えられ、ハミルトニアンの一項目が構成された後に次の課題となるのが、これらの軌道に働く電子相関がどのような大きさになるか、という問題である。例えば遷移金属化合物の場合は、フェルミ面近傍に存在する遷移金属のd軌道に対してHubbard U などの相互作用パラメータを導入して磁性やモット転移、非従来型超伝導などを議論する。配列ナノ空間物質の超原子軌道においても相互作用パラメータが定義できれば、遷移金属化合物などと同様に多体効果を微視的に議論することが可能となる。

この相互作用パラメータを超原子軌道についても通常の原子軌道と同様に評価する方法として制限乱雑位相近似というものがある。この方法の基本的な考え方は以下の通りである。まず、有効モデルが記述するエネルギー領域を T 、その領域より高いエネルギー領域を V 、低い領域を 0 と呼ぶことにする。求めるべきは T の領域にある電子状態同士の間に働く有効相互作用であり、その評価にあたっては 0 と V の領域に属する電子による遮蔽の効果を考慮しなければならない。そこでこの遮蔽の効果を乱雑位相近似によって考慮することにする。その際に注意しなければならないことは、 T の領域にある電子自身による遮蔽の効果は取り除いておかなければならないことである（ T の電子による遮蔽の効果はモデルを解くときに考慮されるので、模

型を導出する際には2重にその効果を考慮しないように注意する必要がある)。乱雑位相近似にこの制限を加えたものを制限乱雑位相近似と呼び、遷移金属化合物などを中心に適用が進められてきた。この手法のメリットは、Tの領域の電子状態を記述する基底が通常の原子の原子軌道であろうと超原子のバレンス軌道であろうと全く同じ手続きで相互作用パラメーターが評価できることである。本特定領域研究においては、この制限乱雑位相近似のコードを開発し、様々な配列名の空間物質に適用が行われた。

配列ナノ空間物質の興味深い特徴のひとつに、その発現機構が完全に理解されていない高温超伝導体が数多く存在するという事実がある。例えば、フラーレン超伝導体については、初期のデータにおいて格子定数と転移温度が単調に相関していることから教科書的なBCS理論で記述されるという考えもあった。しかしながら、最近のCsドープのフラーレン系のデータでは転移温度と格子定数が単調に関係せず、超伝導相に隣接して磁性相も存在するなどの事実も明らかにされ、この系の超伝導発現機構に再び興味が集まっている。

一般に超伝導体の物性を非経験的かつ定量的に計算することは物性理論における大きな挑戦課題の一つと言ってよい。この問題について、最近、密度汎関数理論を拡張し、密度だけでなく超流動密度も考慮して非経験的に超伝導を取り扱う枠組みが提案された(超伝導密度汎関数理論、SCDFT)。

この方法論に従えば、同じ形の交換相関汎関数を用いて、経験的なパラメーターを一切導入することなく任意の物質の超伝導が議論できることになる。そのような理想的な汎関数の構築は将来の課題として残っているが、現在、単純金属やMgB₂などのMigdal-Eliashberg理論によって記述される従来型の超伝導体については、その転移温度を非常に高い精度で再現する汎関数が提案されている。

SCDFTは世界でもヨーロッパの限られたグループでのみ開発が進んでいるが、本研究グループでも配列ナノ空間物質に対する適用を目指し、数年をかけてSCDFTのコード開発に取り組み、本特定領域の実験グループによって発見された層状窒化物超伝導体への適用を行った。

4. 研究成果

配列ナノ空間物質では、系の構成単位となる量子ナノ空間とこの構成要素が3次元的に組む結晶構造のとり合わせによって多彩な電子状態が実現し、系に含まれる元素の名前から想像されない様々な物性が実現す

る。このような意外性は配列空間の構成単位をあたかもひとつの巨大な原子とみなし、この超原子に通常の原子では期待できない性質を付加した上で、これを適切に配列させるという設計指針によって実現される。以下にこの超原子描像という観点に立って本特定領域で行われてきた配列ナノ空間物質に対する理論研究の代表的成果をまとめるとともに、今後の展望を述べる。

(1) 電気磁気効果

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周期律表中の軽い元素だけで行うことは一般に非常に難しい。

一方で、配列ナノ空間物質では、軽元素のみからでも特異的な電子状態をもつ超原子を3次元的に適切に配列することで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非常に興味深い。実際、本特定領域研究においては、京谷らによって、ゼオライトを鋳型にした多様な炭素ネットワークが合成され、その基本物性に興味が集まっている。

そこでゼオライト鋳型炭素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C₃₆H₉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、上で述べた方法を用いてフェルミ面近傍の電子状態を精密に再現する有効モデルを構築した。その結果、この系は各サイトに3つのp軌道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 l_z 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。

スピン軌道を活用した、current誘起スピン磁性については、後にこれがトポロジカル絶縁体の研究の嚆矢になったことがよく知られている。トポロジカル絶縁体は一般に重元素を含むが、本研究で指摘されたcurrent誘起軌道磁性の可能性は、将来軽元素からなる物質でのnew state of matterの研究に発

展することが期待される。

(2) 強相関効果、相対論効果

本特定領域における中心的研究対象物質の一つであるアルカリ金属クラスターを吸蔵したゼオライトについては、フェルミ面近傍の電子状態がアルカリ金属のs電子から構成されるにもかかわらず、強磁性をはじめとする様々な基底状態やモット転移の可能性など、様々な強相関多体効果が発現することが知られている。また、軌道運動量がゼロであるs電子に対して通常は期待されないスピン軌道相互作用の効果が磁気秩序のパターンを決める上で重要な役割を果たしうることが本特定領域の実験グループにより報告されている。

このような一見非自明な物性を理解するには、アルミニウム、シリコン、酸素からなるゼオライト骨格に閉じ込められたアルカリ金属クラスターがあたかも遷移金属原子や重元素のような性質をもつと考えることで理解できる。このようなアイデアを理論的に実証するには、この「超原子」における電子相関の強さやスピン軌道相互作用の強さを非経験的計算によって定量的に見積もることが重要である。

そこで、アルカリ金属を吸蔵したLTAやSODといった典型的ゼオライトに対して、その超原子のHubbard U の大きさやスピン軌道相互作用の大きさを第一原理計算に基づいて系統的に評価した。その結果、超原子の物性を制御することで、3d, 4d, 5dの遷移金属化合物に対応した系を実現していることが明らかになった。

(3) 超伝導

本特定領域研究における特筆すべき新物質の発見の中に、アルカリ金属をドーピングしたピセン結晶などの芳香族超伝導体の発見がある。最近では、転移温度が最高で33Kになることも報告され、その超伝導発現機構に注目が集まっている。本班では発見直後から芳香族超伝導体の第一原理電子状態を世界にさきがけて実行し、各種法後続超伝導体の電子状態の類似点、相違点、ドーピングの結晶構造、電子状態への影響を明らかにしてきた。

また、超伝導は一般に非常に低温でおこる現象であるため、分子性固体における超伝導発現機構を考える際には、系を構成している分子のLUMOやHOMOを超原子のバレンス軌道とみなし、これらの軌道から系の低エネルギー物理を表現する有効モデルを構築することが重要なステップになる。

芳香族超伝導体はフェルミ面近傍のバンドのバンド幅などの点において、フラーレン超伝導体と共通点も多く、その比較も興味深い。そこで、上で詳述した方法論を活用し、

芳香族超伝導体とフラーレン超伝導体の低エネルギー有効モデルを構築し、その系統的定量比較を行った。その結果、超伝導転移温度と電子相関の強さの関係において、フラーレン超伝導体には正の相関があるのに対し、芳香族超伝導体には負の相関があることがわかった。この系は、これら炭素系超伝導体の発現機構の解明のための基本的情報を与えるものと期待される。

(4) その他

このほか、ナノチューブやクラスレート、層状窒化物超伝導体など、特長的な配列ナノ空間を有する物質に対し、熱伝導特性、超伝導などの物性に着目した理論計算を行った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 37 件)

(1) Y. Nohara, K. Nakamura, and R. Arita
Ab initio Derivation of Correlated Superatom Model for Potassium Loaded Zeolite
J. Phys. Soc. Jpn. 80, 124705 (2011) 7 pages

(2) T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi, R. Arita, and H. Aoki
“First-principles structural optimization and electronic structure of the superconductor picene for various potassium doping levels”
Phys. Rev. B 84, 214506 (2011) 8 pages

(3) T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi, R. Arita, and H. Aoki
Ab initio electronic structure of solid coronene: Differences from and commonalities to picene
Phys. Rev. B 84, 020507(R) (2011) 4 pages

(4) Y. Nohara, K. Nakamura, and R. Arita
Spin density functional study of magnetism in potassium-loaded zeolite A
Phys. Rev. B 80 220410(R) (2009) 4 pages

(5) K. Nakamura, T. Koretsune, and R. Arita
Ab initio Derivation of Low-Energy Model for Alkali-Cluster-Loaded Sodalites
Phys. Rev. B 80, 174420 (2009) 8 pages

[学会発表] (計 104 件)

(1) R. Arita
“Mechanism of high T_c superconductivity in layered nitride superconductors: Insights

from DFT for superconductors”
Novel Quantum States in Condensed Matter
2011 (NQS2011)

Dec. 5 - Sep 9, 2011, Kyoto, Japan

(2) R. Arita

“Alkali-metal loaded zeolites:
Relativistic and correlated s electron
systems”

Zurich Theoretical Physics Colloquium

Oct. 31, 2011, Zurich, Switzerland

(3) R. Arita

“Mechanism of high Tc superconductivity in
layered nitride superconductors: Insights
from DFT for superconductors”

Tokyo-Cologne Workshop on Strongly
Correlated Transition-Metal Compounds

Sep. 7 - Sep 9, 2011, Cologne, Germany

(4) R. Arita

“Toward taylor-made correlation in
Zeolites”

Opening Symposium of QS2C Theory Forum

Sep. 27 - 30, 2010, RIKEN, Saitama

(5) R. Arita

“Toward taylor-made correlation in
Zeolites: ab initio derivation of
low-energy models”

International Symposium of Electronic
Structure Calculations -Theory,
Correlated and Large Scale Systems and

Numerical Methods-

Dec 07-09, 2009, Tokyo

[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]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

有田亮太郎 (ARITA RYOTARO)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号 : 80332592

(2) 研究分担者

青木秀夫 (AOKI HIDEO)

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号 : 50114532

丸山茂夫 (MARUYAMA SHIGEO)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号 : 90209700

草部浩一 (KUSAKABE KOUICHI)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号 : 10262164

(3) 連携研究者

常行真司 (TSUNEYUKI SHINJI)

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号 : 9019774

三宅隆 (MIYAKE TAKASHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシス

テム研究部門・主任研究員

研究者番号 : 30332638