

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：82502

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K20895

研究課題名（和文）実験を参照せず物質の準安定構造を探索するシミュレーション法の開発

研究課題名（英文）Development of simulation methods for seeking metastable materials without referring to experiments

研究代表者

明石 遼介（Akashi, Ryosuke）

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 量子機能創製研究センター・主任研究員

研究者番号：40734356

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,400,000円

研究成果の概要（和文）：人間が利用可能な材料は原則低いエネルギーを持つ。しかしエネルギーが最低でない準安定状態の材料も現存する。後者を探索するには、必ずしもエネルギーが低くない状態への遷移を記述できるシミュレーション法が必要である。本研究課題では準安定状態への遷移を少数の変数で表す研究を行なった。主要な成果として、実際にエネルギー曲面上で準安定状態間を繋ぐ軌道と対応する一般的座標を定式化し、これを用いて、本来シミュレーションでは稀にしか起こらない遷移を効率的に発生させる基礎的実証に成功した。また、実験から報告された準安定材料に応用できる電子状態理論についても開発を進めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

準安定構造への遷移は物質シミュレーションの時間スケール（～ナノ秒）では極めて稀にしか発生しない。これを引き起こすために様々な手法が開発されてきたが、それらは概ね人間の直観に基づき特定の構造変化に恣意的重み付けを付けるものである。本成果はポテンシャル曲面の性質のみ参照し、人間の直観が入らない非経験的準安定構造探索への発展の道筋を拓く。またシミュレーションで発見された未発見構造がどのような電子的性質をもたらすかについても本課題により新たな理論的知見が得られた。これらの成果は人間が応用できる新たな材料を探索する上で有用な基礎をなす。

研究成果の概要（英文）：The materials available for human use generally have low energies, but some metastable materials also exist. For theoretical search for the latter, simulation methods for transitions that are not always energetically stable are necessary. In this project, we attempted description of the transitions between (meta)stable phases by a small number of variables. As a major result, we indeed formulated a general coordinate that connects the metastable structures on the energy surface, and implemented a simulation method that enhances the rare probability of the metastable-metastable transitions. Also, we developed electronic structure theories for experimentally reported metastable materials.

研究分野：物性物理学

キーワード：第一原理計算 結晶構造探索

1. 研究開始当初の背景

(1)

平衡熱力学によれば、物質材料の構造はその自由エネルギーによって決まる。すなわち、様々な原子配置のうち最も自由エネルギーの低いものが低温では実現する。しかしエネルギー的に安定でなくても、現実中存在する準安定構造もまた存在する。準安定構造は現代の物質構造探索シミュレーションでは多数見つかるが、そのうち実際に合成可能なものはごく少数である。準安定構造の実現可能性は平衡熱力学の枠外の要因—例えば安定構造との原子配置の近さや準安定構造への遷移確率など—で支配されていると思われるが、それらをうまく特徴付けられるシミュレーション手法は確立していない。

(2)

本研究課題代表者(以下、代表者)は上記課題の解決に有用と思われる基礎手法”非経験的重み付き Langevin 法[1]”を開発した。この手法は原子配置空間におけるポテンシャル関数について、これを鞍点へ向けて遡る性質を持つ確率過程に基づくものである。これに基づき安定構造から準安定構造を探るシミュレーション手法へ発展させられる可能性がある。

(3)

一方で課題申請と時期を同じくして、高圧実験技術の進歩により、実際に非自明な安定/準安定構造を持つ新しい水素化物超伝導体の実験報告が次々になされていた。新たに発見された新奇結晶構造の電子状態理解のニーズが増している一方、有用な電子状態理論は発展が遅れている点を代表者は見てとった。

2. 研究の目的

(1)熱力学的に不安定でも合成可能な固体準安定構造を探るシミュレーション手法を確立する。そのために準安定構造の間を遷移する過程を特徴づける量について検討し、それを参照した力学シミュレーション法を開発する。

(2)また実験の進展に鑑み、準安定構造の電子状態に関する基礎理論についても開発を進める。

3. 研究の方法

(1)材料の原子配置が(準)安定構造間を遷移する様子は、原子配置を変数としたポテンシャル曲面上で稀に起こるダイナミクスとして理解できる。数値シミュレーションにより該当する稀なダイナミクスを発生させ、そのデータを検討することにより、準安定構造遷移の特徴量の抽出する。特徴量を用いて、未知の準安定構造への遷移を効率的にシミュレートできる手法の構成を試みる。

(2)実験で合成された準安定構造の電子状態を第一原理計算により調べる。そこから特異な特徴を抽出、モデルへと単純化し、このモデルの振る舞いを検討する。これにより準安定構造における電子状態の一般的特徴の理解を試みる。

4. 研究成果

(1)

原子配置の空間において、準安定相の間を移り変わる相変態ダイナミクスについて、これをよく記述する有効集団座標を突き止めた。相変態はポテンシャル面における谷型の経路を遡ることで起こると理解されていたが、代表者はこの経路の定量的指標を決定し、指標を用いてポテンシャル関数を補正した運動方程式を構成、谷を遡るダイナミクスが実現することを発見

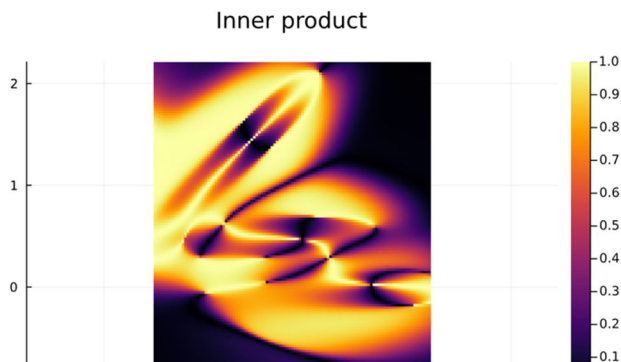


図 1: Muller モデルポテンシャルにおける、谷を辿る有効集団座標の可視化。谷底から指標が大きい線状領域が延びており、これが谷線に対応する(論文執筆中)。

した．従来このようなダイナミクスは確率過程により多数のサンプル点を同時に時間発展することで実現していたが，新たな運動方程式はごく少数(場合によっては一つ)のサンプル点により同等のダイナミクスを実現する．これにより準安定相間遷移のシミュレーションが大幅に効率化される(論文執筆中)．

(2)

ランタン-イットリウム-水素の三元系において，新たな準安定超伝導体の高圧合成が報告され，この物質の国際共同研究に参画した．代表者はその電子状態，および超伝導状態のシミュレーションによる解析を行なった．この系では既知のランタン水素化物、イットリウム水素化物においては安定化しない結晶構造が両者の混合物から合成された．代表者は，回折実験をもとに，ありうる超伝導状態のシミュレーションを第一原理計算により行った．フォノンによって電子間に媒介される引力によって超伝導が引き起こされるとする Eliashberg 理論に基づき，観測された超伝導転移温度が確かに再現されることを確かめた．この結果はランタン-イットリウム-水素混合系の超伝導が典型的なフォノン機構に因るものであるという強力な証拠を与えた．この系は混合による機能性準安定結晶の安定化の実例として興味深い．本結果は Materials Today 誌に採択された[2]．

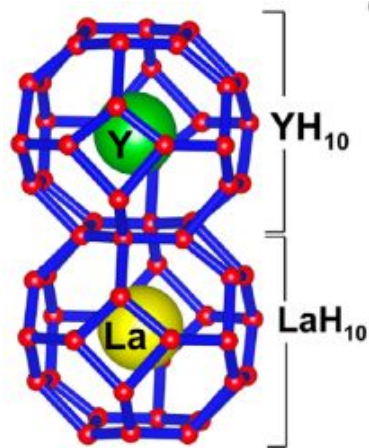


図 2 ランタン-イットリウム-水素系における準安定構造 [2]．代表者はこの構造を用いた電子シミュレーションにより超伝導転移温度を再現．

(3)

高圧下新奇準安定超伝導体を念頭として，一様性の強い電子系における電子バンド構造および，超伝導状態を記述する基礎理論である Eliashberg 理論の振る舞いについて研究した．Eliashberg 理論においては，電子間 Coulomb 相互作用による電子自己エネルギーの効果は，大きな計算コストのため理解が進んでいなかった．代表者は一様電子ガス極限においてこの自己エネルギー項の振る舞いを調べ，それが超伝導ペアリングにもたらす効果を解明した．自己エネルギーは伝導電子の有効質量にほとんど影響を与えない

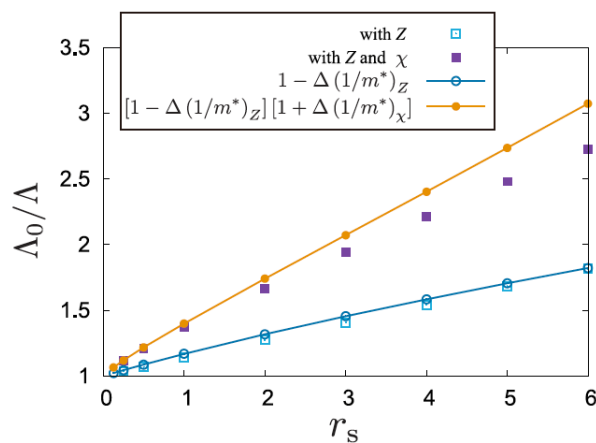


図 3 Eliashberg 理論に基づく，一様電子ガス系における超伝導ペアリング効果への補正．有効質量については打ち消す二つの効果(Z とχ)が協調的に働く [3]．

ことが従来知られており，ペアリングへの効果も同様に小さいとこれまでは(検証無しに)推測されていたが，代表者はペアリングと有効質量の自己エネルギー補正は全く異なるメカニズムに起因し，後者が実験に表れない状況でも前者が強く働くことを示した．本結果は Physical Review B 誌に採択された[3]．また，一様電子ガスに弱い結晶ポテンシャルが働いたモデル系において，電子バンドが狭いエネルギー領域に集中するメカニズムが存在することを発見した(論

文執筆中) .

<引用文献>

- [1]R. Akashi and Y. S. Nagornov, J. Phys. Soc. Jpn. 87, 063801 (2018).
- [2]D.V. Semenok, R. Akashi et al., Materials Today 48, 18 (2021).
- [3]R. Akashi, Phys. Rev. B 105, 104510 (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ryosuke Akashi	4. 巻 105
2. 論文標題 Revisiting homogeneous electron gas in pursuit of properly normed <i>ab initio</i> Eliashberg theory	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.105.104510	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 D. V. Semenov, I. A. Troyan, A. G. Ivanova, A. G. Kvashnin, I. A. Kruglov, M. Hanfland, A. V. Sadakov, O. A. Sobolevskiy, K. S. Pervakov, I. S. Lyubutin, K. V. Glazyrin, N. Giordano, D. N. Karimov, A. L. Vasiliev, R. Akashi, V. M. Pudalov, A. R. Oganov	4. 巻 48
2. 論文標題 Superconductivity at 253K in lanthanum-yttrium ternary hydrides	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Today	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.matod.2021.03.025	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 4件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Ryosuke Akashi
2. 発表標題 Development of density functional theory for superconductors: recent progress
3. 学会等名 YITP Workshop "Fundamentals in density functional theory"（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryosuke Akashi
2. 発表標題 Eliashberg theory in the uniform electron gas revisited
3. 学会等名 Challenges in Designing Room Temperature Superconductivity 2022 (CDRTS2022)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 明石遼介
2. 発表標題 高度電子状態計算における一様ガス極限
3. 学会等名 物性研究所スパコン共同利用・CCMS合同研究会「計算物質科学の新展開2022」(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryosuke Akashi
2. 発表標題 Strictly constrained neural network exchange-correlation potentials
3. 学会等名 Psi-k Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryosuke Akashi
2. 発表標題 Machine learning exchange-correlation potentials
3. 学会等名 Mean-field and cluster dynamics in nuclear systems 2022(MCD2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ロシア連邦	Skolkovo Inst. Sci. Tech.	Shubnikov Inst. Crystallogr.	Dukhov Research Institute of Automatics	他3機関
フランス	ID15B High Pressure Diffraction Beamline			
ドイツ	Deutsches Elektronen-Synchrotron			