

第一原理計算を用いた物質設計： その電子状態の次元性に注目して



研究ノート

越 智 正 之*

Materials design by first-principles calculation:
from the viewpoint of the dimensionality of the electronic structure
Key Words : First-principles calculation, Condensed-matter physics

はじめに

物性物理学は、(主に) 固体電子系の示す豊かな性質を理解し、さらにそれを制御・活用することを目指す学問分野である。磁性、熱物性、超伝導といった様々な物性は、その多様性とは裏腹に、「クーロン力で相互作用をしあう原子核と電子」という、本質的にただ一種類の多体問題の異なる解である。すなわち、このような系の運動方程式 (シュレーディンガー方程式) をいかにして解き、理解するか、物性理論の問題は集約される。

ただしアボガドロ数もの原子核と電子が相互作用する問題は極めて複雑であり、何らかの (ときに大胆な) 単純化をして解くことになる。一方、問題が複雑になればなるほど、対象の物質あるいは物理現象に対して、どのような単純化が本質を捉えうるかもまた非自明になる。また、単純化したモデルに含まれるパラメータをどう決めるかという問題もある。それらの問題を解決するために、大元の方程式に恣意的な単純化を施さず、電荷素量やプランク定数といった基礎定数や構成元素の情報のみを用いて解くのが第一原理計算である。現実の計算では、導入されるいくつかの近似のために、正確に記述できる状態に制限はあるものの、その強力は現在の物性研究に必要不可欠である。よく使われる密度汎関数理論^{1,2)}はその提案から50年以上が経ち、いまや、比較的簡単な計算ならば、誰もがノートパソコンで実

行可能であり、ソフトウェアも無料で様々なものが入手できる。

本稿では、そうした第一原理計算が物性研究にどのように適用されるのか、その事例を紹介したい。特に、電子状態の次元性に注目した理論研究を紹介する。通常、電子状態の次元性はその結晶構造によって規定される。すなわち層状物質ならば2次元、カーボンナノチューブのようなチューブ状の物質ならば1次元、という具合である。しかしながら、固体でどのような電子状態が実現するかを丁寧に調べると、上に述べた前提を覆すような次元性を実現される場合がある。またそれはしばしば、物質の性質を決める上で本質的な役割を果たしうる。第一原理計算という道具を通して、複雑な多電子状態の本質をいかに切り出していくか、そしてそれがいかにして理論物質設計に繋がるのかを楽しんでいただければ幸いである。

電子軌道の異方性と低次元電子状態

最初の例は、電子軌道の異方性から生じる低次元性である。これは本質的にはシンプルな話であり、例えば「 p_x 軌道は x 方向にのびている軌道なので、 x 方向に電子は動きやすい」という性質に基づく。ただし、一般には固体中では様々な原子軌道が複雑に混成するので、個々の原子軌道の異方性が固体物性に顔を出すとは限らない。

ここでは、 p_x, p_y 軌道を価電子 (の一部) とする原子が正方格子ネットワークを組んでいる場合を考えてみよう。そのとき軌道と格子のもつ対称性のために、最隣接サイト間の移動積分 (ホッピング) としては、同種軌道間のものしか許されない (図1 (a))。そのため、結晶全体に広がる電子軌道 (ブロッホ軌道) にも、単一原子軌道の異方性が色濃く残ることとなる。

その具体例として、 LaOBiS_2 に代表される BiS_2 系



* Masayuki OCHI

1987年2月生まれ
東京大学大学院理学系研究科物理学専攻
博士課程 (2014年)
現在、大阪大学大学院理学系研究科物理学
専攻 助教 理学博士
専門/物性理論
TEL : 06-6850-6749
E-mail : ochi@phys.sci.osaka-u.ac.jp

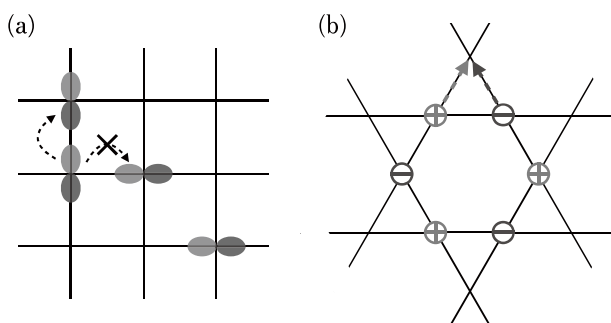


図1 (a) 正方格子上的 p_x, p_y 軌道のネットワーク。
(b) カゴメ格子における量子干渉効果。サイトに描かれた符号は波動関数の符号に対応し、何も描かれていないサイトには波動関数は重みを持たない。

層状化合物を挙げよう。この物質群は、2012年に超伝導が発見されたことで有名^{3,4)}であり、BiとSが交互に並んだ正方格子を伝導層とする結晶構造を持つ。そこでは上に書いた事情から、一次元性の強い（擬一次元的な）電子軌道が実現する⁵⁾。ところで低次元的なバンド分散は、バンド端において高い状態密度を有することが知られている。一般にフェルミ準位がバンド端近傍にくる熱電物質においては、そのようなバンド端での高い状態密度は、多くのキャリアが伝導に寄与することを意味するため、高い熱電性能の起源となりうる。

そこで筆者らは、BiS₂系層状化合物において高い熱電性能を実現するための物質設計指針を理論的に提案した⁶⁾。その指針は、おおまかには「より低次元性を強める元素を選択することで、LaOBiS₂の熱電性能が著しく高められる」というものである。実際、仮想的な元素置換を施して第一原理計算を行った結果、バンド分散の低次元性が強まる元素を選べると、熱電性能の指標となる無次元性能指数 ZT が数倍高くなる可能性を見出した。ここで、手軽に仮想的な元素置換を「実験」できるのは第一原理計算の強みであるといえよう。すると今度は、どのような元素置換が低次元性を強めるのか、が問題となるが、それについても、第一原理計算で求まるバンド分散の変化を通して、定量的な解析ができる。その結果、バンドの擬一次元性を弱める一つの要因はスピン軌道相互作用であることがわかった。スピン軌道相互作用は p_x 軌道と p_y 軌道を混成させる役割を持つことから、ここまで述べた、異軌道の弱い混成を起源とする擬一次元性を弱めることは理解しやすい。これを弱めるには軽元素を用いれば良い。ま

た最隣接以外のホッピングが弱いことも先の議論には重要である。実際、元素置換に伴うイオン半径の変化と非最隣接ホッピングの大きさは連動し、バンド分散の異方性そして熱電性能もそれに伴って変化することがわかった。このように第一原理計算は、物理的直感と定量的解析を繋ぎ、その解釈に確かな裏付けを与えることのできる強力な道具である。なおここで「擬一次元的」といっているものの、正確には「 x 方向に擬一次元的なバンドと y 方向に擬一次元的なバンド」のように、異なる方向に擬一次元的なバンドが二つ存在するため、実際の電気伝導特性は（正方格子という構造から期待される通り）二次元面内で等方的である。しかし、「等方的な二次元バンド」が存在する場合と違って、「一次元バンドが二方向に存在」する場合はバンド端で状態密度が高まるため、高い熱電性能の起源となりうる。

このような擬一次元的電子状態は、（積層した）正方格子上の t_{2g} 軌道 (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} 軌道) についても同様に実現する。つまりこれらの軌道は互いが殆ど混成せずに、ほぼ単一の軌道種でひとつのバンドを形成する。特に d_{xz}, d_{yz} 軌道に注目することで、二次元的な正方格子構造から一次元的な電子状態を抽出することができる⁷⁾。正方格子が2枚積層した伝導層を有する、2層 Ruddlesden-Popper 化合物では、ここで実現する一次元的なネットワークは二本鎖梯子型格子に対応することを小倉、青木、黒木が指摘した⁸⁾。二本鎖梯子型格子における高い超伝導転移温度の可能性は古くから指摘されており、このような「隠れた梯子型電子状態」における高温超伝導の理論提案がその論文でなされており興味深い。

量子干渉効果と低次元電子状態

次に、より非自明な効果で低次元性が実現する機構を紹介する。カゴメ格子において図1(b)のような波動関数を考えると、実はこれは固有状態になっている。これは（同一の値の）最隣接ホッピングしか含まないハミルトニアンでは正しい。実際、図中に矢印で示すようなホッピングは、出発点となるサイトにおける波動関数の符号が逆向きであるためにキャンセルしてしまい、波動関数はこれ以上の広がりを持たない。これはちょうど、波の山と谷とが重ね合わさることで振幅が打ち消されるのと同じである。このような波動関数の干渉は量子干渉効果とよばれる。その帰結として、このように局在化した固

有状態が存在する。図1 (b)に示したようなケースでは波動関数はどの方向にも広がることができず「0次元的」な状態が実現する。このような局在固有状態は中心を平行移動させても同様に存在するので、マクロな数のエネルギー縮退が実現することが直ちにわかる。そのために、波数空間のいたるところで平坦なバンドが実現することになる。このような局在固有状態に起因した平坦バンドは、強磁性の起源になることが古くから議論されていた⁹⁻¹¹⁾。より一般に、このような干渉の結果として、特定の方向にだけ波動関数が広がることができなくなれば、電子状態の低次元化が起こることになる。

具体例を考えてみよう。炭素元素が蜂の巣格子状に並んだグラフェンは、2010年ノーベル物理学賞の対象となるなど活発に研究されている。近年、グラフェンとよく似た構造を持つ遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) も強い注目を集めている。バルクのTMDは、二次元層が弱く相互作用して積層している。実は3R型という積層構造では、層間の結合が量子干渉効果によって抑制され、電子状態の二次元性が著しく強まることが明らかになった¹⁰⁾。この論文では、明石らが結晶および軌道対称性に基づき量子干渉効果の議論を行い、筆者らが第一原理計算を用いて、励起子のエネルギースペクトルのシミュレーションを行った。その結果、同論文で実験グループの報告している、2H型と3R型とで著しく異なる励起子スペクトルが、量子干渉効果による励起子の低次元化によって説明されることが明らかになった。

ここで述べた干渉機構は、層状構造が「ずれて」積層していることが本質的に重要である。明石らはこの理論を一般の空間群に拡張している¹³⁾。また、ここで述べた機構は、2018年に超伝導が発見され¹⁴⁾強い注目を浴びている、捻り二層グラフェンにおける平坦バンドとも関連している¹⁵⁾。さらに、実は先に述べたBiS₂系層状化合物も伝導層がずれて2枚重なっており、同様の量子干渉効果が層間結合を弱めていることを筆者らが指摘した¹⁶⁾。そのことは層間結合によるバンド分裂を弱め、バンド端での状態密度の増加を通して熱電性能に有利に働いている。

おわりに

複雑な多体問題を扱う物性理論は、いかにして現

象を単純化するかが最大の問題である。「シンプルでもっともらしい説明」が常に正しいわけではなく、確かな裏付けがあって初めて信頼できる理論になるともいえよう。第一原理計算はそのために重要な手がかりを与える。本稿で紹介した研究は、ある意味で隠された性質である「電子状態の次元性」に注目して、それが実は様々な物性機能の鍵となっていることを、第一原理計算を通して明らかにしたものである。確かな裏付けのもとにそうした物理的描像を得ることは、さらに性能を高めるための物質設計の道筋をも与える。第一原理計算の新奇物質開発へのますますの応用が期待される。

参考文献

- 1) P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864–871 (1964).
- 2) W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133–1138 (1965).
- 3) Y. Mizuguchi *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 220510 (2012).
- 4) Y. Mizuguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 114725 (2012).
- 5) H. Usui, K. Suzuki, and K. Kuroki, Phys. Rev. B **86**, 220501(R) (2012).
- 6) M. Ochi, H. Usui, and K. Kuroki, Phys. Rev. Appl. **8**, 064020 (2017).
- 7) $d_{xz/yz}$ 軌道は z 方向からは $p_{x/y}$ 軌道に見えることに注意すれば、 $p_{x/y}$ 軌道に関する議論と同様に理解できる。
- 8) D. Ogura, H. Aoki, and K. Kuroki, Phys. Rev. B **96**, 184513 (2017).
- 9) E. H. Lieb, Phys. Rev. Lett. **62**, 1201 (1989).
- 10) A. Mielke, J. Phys. A **24**, L73 (1991); *ibid.* 3311 (1991).
- 11) H. Tasaki, Phys. Rev. Lett. **69**, 1608 (1992).
- 12) R. Akashi *et al.*, Phys. Rev. Appl. **4**, 014002 (2015).
- 13) R. Akashi *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 245401 (2017).
- 14) Y. Cao *et al.*, Nature (London) **556**, 43 (2018).
- 15) T. Kariyado and A. Vishwanath, Phys. Rev. Res. **1**, 033076 (2019).
- 16) M. Ochi, R. Akashi, and K. Kuroki, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 094705 (2016).