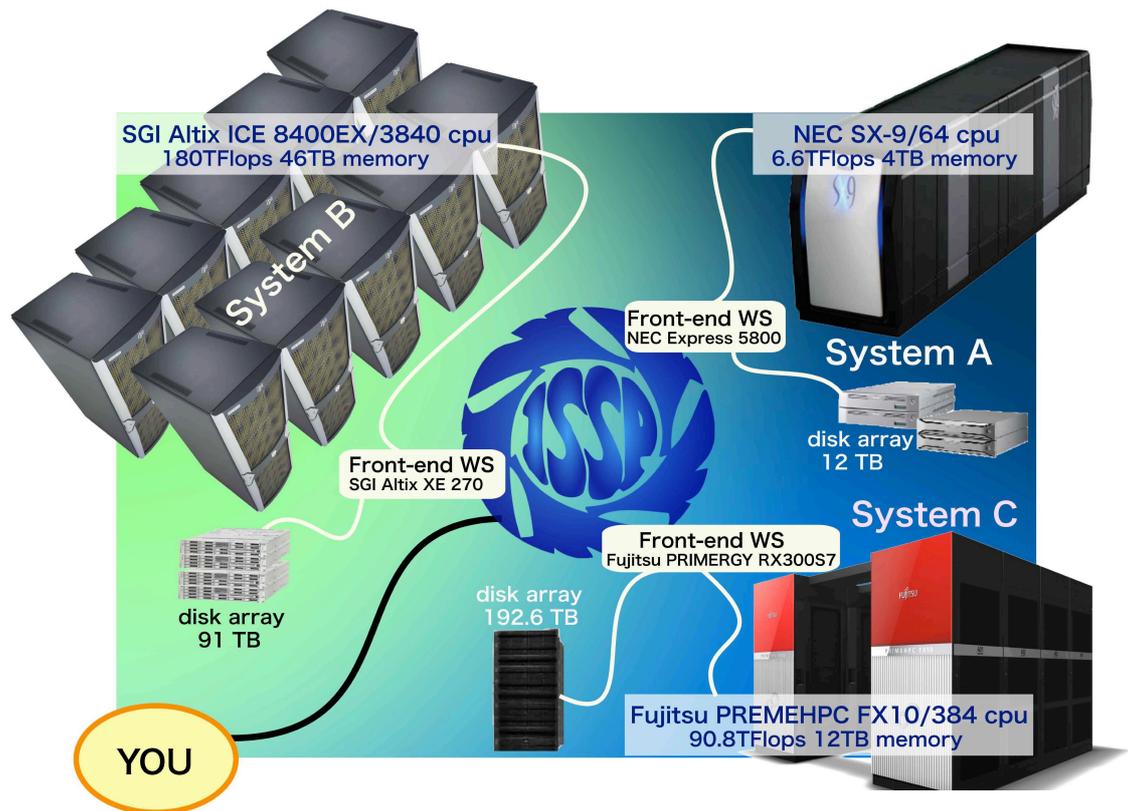


計算物性物理学の新展開



2013年4月運用開始

日時：2013年1月10日(木)～11日(金)

場所：東京大学柏キャンパス 物性研究所6階大講義室

ISSP 共同利用スーパーコンピューター・CCMS・元素戦略プロジェクト合同研究会

計算物性物理学の新展開

日時：2013年1月10日(木)～11日(金)

場所：東京大学柏キャンパス 物性研究所 6階大講義室

--- プログラム ---

口頭発表 (O)

1 月 10 日 (木)

セッション 1 -----

- 13:00-13:30 **O10-1** **[特別講演]** 松岡 聡 (東京工業大学)
“我が国初のペタフリップススパコン TSUBAME2.0
と 3.0 への進化”
- 13:30-13:50 **O10-2** 宮崎州正 (筑波大学)
“ガラス転移とジャミング転移の平均場描像”
- 13:50-14:10 **O10-3** 川崎猛史 (京都大学)
“過冷却液体における動的不均一性の階層性：構造再
配置運動と低周波振動運動”
- 14:10-14:30 **O10-4** 沖津康平 (東京大学)
“実験とシミュレーションによる 3,4,5,6,8,12 波 X 線
ピンホールトポグラフ”
- 14:30-14:50 **O10-5** 岡本祐幸 (名古屋大学)
“スピン系および分子系の拡張アンサンブルシミュレ
ーション”

14:50-15:10 --- 休憩 ---

セッション 2-----

- 15:10-15:30 **O10-6** 藤井慎太郎 (東京工業大学)
“グラフェンナノ構造のプローブ顕微鏡計測と電子状
態計算”

- 15:30-15:50 **O10-7** 笠松秀輔 (ISSP)
“軌道分離法によるナノキャパシタの第一原理シミュレーション”
- 15:50-16:10 **O10-8** 只野央将 (東京大学)
“第一原理に基づく I 型クラスレート化合物の格子熱伝導解析”
- 16:10-16:30 **O10-9** 吉澤香奈子 (ISSP)
“平面波基底第一原理計算コードの開発とソースコードの公開へ向けて”
- 16:30-18:00 ポスターセッション
- 18:00-20:00 懇親会 (カフェテリア)

口頭発表 (O)

1月11日 (金)

セッション 3 -----

- 10:00-10:30 **O11-1** 大場史康 (京都大学)
“酸化物半導体における点欠陥の原子・電子構造と機能”
- 10:30-11:00 **O11-2** 東後篤史 (京都大学)
“第一原理フォノン計算と自動計算環境”

11:00-11:10 --- 休憩 ---

セッション 4 -----

- 11:10-11:30 **O11-3** 渡邊聡 (東京大学)
“酸化タンタル原子スイッチに関する第一原理計算”
- 11:30-11:50 **O11-4** 小田竜樹 (金沢大学)
“電子添加された Ti/Si(111)表面における光電子分光スペクトルへの考察”
- 11:50-12:10 **O11-5** **[特別講演]** 吉本芳英 (鳥取大学)
“計算物性物理の発展のためのコンピュータ活用の考え方”

12:10-13:10 昼食

13:10-13:40 ディスカッション

セッション 5 -----

- 13:40-14:00 **O11-6** 宇田川将文 (東京大学)
“スピンスアイス伝導系の異常ホール効果”
- 14:00-14:20 **O11-7** 柳瀬陽一 (新潟大学)
“スピン三重項超伝導体のスピン軌道相互作用と d ベクトル”
- 14:20-14:40 **O11-8** 堀田貴嗣 (首都大学東京)
“電子・フォノン系の近藤効果の数値繰り込み群法による研究”

14:40-15:10 --- *Coffee break* ---

セッション 6 -----

- 15:10-15:30 **O11-9** 柳澤孝 (産業技術総合研究所)
“二次元ハバードモデルの電子状態の数値的研究”
- 15:30-15:50 **O11-10** 佐藤年裕 (ISSP)
“クラスタ動的平均場理論を用いた強相関電子系における光学伝導度の数値的研究”

15:50-16:00 --- 休憩 ---

セッション 7 -----

- 16:00-16:30 **O11-11** [特別講演] **Roderich Moessner**
(Max Planck Institute for the Physics of Complex Systems)
“Dipolar order by disorder in the classical kagome Heisenberg antiferromagnet”

- 16:30-17:00 **O11-12** 土浦宏紀（東北大学）
“永久磁石材料の保磁力機構に関する計算物理学的アプローチ”
- 17:00-17:30 **O11-13** 安藤康伸（産業技術総合研究所）
“次世代二次電池開発に向けた **ab initio MD** 及び **Informatics** による取り組み”

--- ポスターセッション ---

10日(木) 16:30 ~ 18:00

- P-1** “時間依存密度汎関数法による窒化ホウ素ナノ構造物質の誘電関数の計算”
後藤 広志(東京理科大学)
- P-2** “2次元量子系におけるエンタングルメントスペクトル”
田中 宗(東京大学)
- P-3** “ $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ における重い電子に関する FLEX 解析”
荒川 直也(東京大学)
- P-4** “Ru 酸化物における RuO_6 の tilting に関する FLEX 解析”
荒川 直也(東京大学)
- P-5** “ピセン超伝導体の4バンド有効モデルの FLEX による解析”
荻宿 俊風(東京大学)
- P-6** “ディラック電子系 α -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ における欠陥誘起ゼロエネルギー局在状態”
金尾 太郎(東京大学)
- P-7** “パルス光による固体表面の超高速誘電関数変化の第一原理計算”
佐藤 駿丞(筑波大学)
- P-8** “GaP 固溶体太陽電池材料の物質デザイン”
合田 義弘(東京大学)
- P-9** “平面波基底+PAW 法による相対論的第一原理電子状態計算の実装 L10 型合金の結晶磁気異方性の計算”
小杉 太一(産業技術総合研究所)
- P-10** “全電子第一原理グリーン関数法によるフラーレン分子の光励起スペクトル”
野口 良史(ISSP)
- P-11** “Ab initio Modelling of the Hydrogen Adsorption on Pt(111)”
Tran Thi Thu Hanh (ISSP)

- P-12** “Symmetric Tensor Decomposition Description of Fermionic Many-Body Wavefunctions”
植村 渉(ISSP)
- P-13** “色素増感型太陽電池における酸化還元対に関する考察”
城野 亮太(東京大学)
- P-14** “トランスコリレイティッド法と乱雑位相近似に基づく相関波動関数の最適化とその固体バンド計算への適用”
越智 正之(東京大学)
- P-15** “非天然型塩基対を含んだDNA系に対するオーダーN 法第一原理計算”
大塚 教雄(理化学研究所)
- P-16** “第一原理 O(N)計算プログラム CONQUEST における局在軌道の最適化”
中田 彩子(物質・材料研究機構)
- P-17** “Monte Carlo Simulations of Structure and Properties of Polyolefins”
Krzysztof Moorthi(三井化学株式会社)
- P-18** “歪んだ三角格子ハイゼンベルクモデルにおける相転移”
田村 亮(物質・材料研究機構)
- P-19** “スピン系の厳密対角化パッケージの並列化と高精度化”
坂下 達哉(ISSP)
- P-20** “ALPS/diagonalizationの並列化とそのフェルミオン系への応用の試み”
五十嵐 亮(ISSP)
- P-21** “動的異方性制御を用いた量子相転移の数値的解析”
安田 真也(東京大学)
- P-22** “局所 Z2 ベリー位相の量子モンテカルロ計算”
本山 裕一(東京大学)
- P-23** “Lennard-Jones 系の融解曲線”
浅野 優太(愛媛大学)
- P-24** “剪断流下の脂質膜系の構造形成”
芝 隼人(ISSP)

- P-25** “球状ベシクルに内包されたベシクルの形状決定機構の解明”
坂下 あい(お茶の水女子大学)
- P-26** “Quantum Monte Carlo study of high-pressure cubic TiO_2 ”
前園 涼(北陸先端科学技術大学院大学)
- P-27** “パイロクロア酸化物 $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ におけるスピン軌道物理の第一原理計算”
品岡 寛(産業技術総合研究所)
- P-28** “時間依存密度汎関数法と密度汎関数摂動論による非断熱結合係数の高精度計算”
胡 春平(東京理科大学)
- P-29** “計算機マテリアルデザインの役割—固体表面・界面ナノ領域における反応解析—”
國貞 雄治(大阪大学)
- P-30** “第一原理量子シミュレーションによる表面・界面ナノ領域における反応解析”
岡 耕平(大阪大学)
- P-31** “磁性薄膜の電子状態及び磁気異方性とその電界効果の第一原理計算”
田口 裕作(金沢大学)
- P-32** “トラップポテンシャル中ボーズ格子モデルにおける絶縁体領域の端状態”
鈴木 隆史(兵庫県立大学)
- P-33** “テンソルネットワーク変分法の開発”
原田 健自(京都大学)
- P-34** “ナノ構造磁性とバルクハウゼン効果”
小畑 修二(東京電機大学)
- P-35** “アナターゼ $\text{TiO}_2(101)$ 表面に吸着したアセトニトリル分子の電子状態”
隅田 真人(物質・材料研究機構)
- P-36** “吸着構造と分子骨格が生み出す分子における近藤効果”
南谷 英美(理化学研究所)

P-37 “銀表面に創成した新奇ハニカム物質—シリセン—”

高木 紀明(東京大学)

P-38 “カゴメ格子反強磁性体の数値対角化による研究”

坂井 徹(日本原子力研究開発機構)

口頭発表

13時00分~16時30分

2013年1月10日（木曜日）

10時00分~17時30分

2013年1月11日（金曜日）

セッション 1

13時00分~14時50分

2013年1月10日（木曜日）

我が国初のペタフロップススパコン TSUBAME2.0 と 3.0 への進化

松岡聡 (東京工業大学)

現代のスーパーコンピュータはペタフロップスからエクサフロップスに向かおうとしている。しかし、その原動力であった過去よりの「10年で1000倍」の性能のスケラビリティの達成が困難になっている。その律速要因は主に電力の限界と、メモリ・ネットワーク・ストレージのバンド幅の欠落、つまり、半導体/VLSIのフィーチャースケーリングによる計算能力の向上に対してシステムの転送バンド幅の相対的な縮退に起因する。これらを今後解決していかななくては、スパコンの大幅な性能向上は不可能である。

東京工業大学・学術国際情報センター(GSIC)が各社と共同で開発し、2010年11月にわが国初のペタフロップススパコンとして稼働した TSUBAME2.0[1]では、その諸問題を解決するために、JST Ultra Low Power HPC などの研究成果を応用し、メニーコアプロセッサである GPU による百万並列レベルの超並列化と高メモリバンド幅の確保や、最新のシリコンフォトニックデバイスによる 220 テラビットの高バイセクションバンド幅ネットワークの構築、更にはシリコンストレージである SSD による高バンド幅・低レーテンシ I/O などの活用など、最新技術を駆使して世界トップレベルの省電力とコンパクト化、低コスト化を実現した。またそれらハードウェア有効活用できるシステムソフトウェア・ライブラリ・プログラミング環境を研究開発・整備することにより、ペタフロップス級へ多くのアプリケーションがスケラリングする事を達成した。

過去二年以上の TSUBAME2.0 の運用において、全国共同利用や HPCI を含む登録ユーザは数千人にのぼり、マシン全体は高い利用率を示しており、GPU の利用率も 50% を超えている。企業の利用も累積で 100 社にも上る。のみならずペタフロップスのスケールの性能を示すアプリケーションは 10 以上もあり、物性・医療・環境など数々の分野をカバーしている。これにより、TSUBAME2.0 は世界のリーディングスパコンと認知され、2011 年 11 月の ACM ゴードンベル賞や 2012 年の文部科学大臣表彰を含む、数々の賞を受賞し、東工大の技術エクセレンスを示すシンボルの一つにもなっていて、多くの見学者が訪れている。

今後は 2020 年近辺のエクサフロップスのスパコンは今の 1000 倍の 10 億プロセッサのマシンとなると言われており、そのようなスパコンの性能目標達成は従来と比較して決して容易ではなく、多くの技術課題に現在直面している。我々は、これらの解決のために、更なる省電力化・高信頼化・超並列のプログラミング・超高速 I/O などに関する研究を推し進めるだけでなく、その成果をいち早く TSUBAME2.0 の後継である TSUBAME2.5, 3.0 などに適用し、実証を進めていく計画である。

文献

[1] http://www.gsic.titech.ac.jp/TSUBAME_ESJ.

ガラス転移とジャミング転移の平均場描像

筑波大・数理物質¹ [宮崎州正](#)¹、尾澤岬¹、黒岩健¹、池田昌司¹

ガラス転移とは、低温に冷却した液体が結晶化し損なって、ランダムな配置を保ったまま分子たちが動けなくなってしまう現象である。ガラス転移は液体に限らず、高分子系やコロイド分散系など幅広いソフトマターで普遍的に観測される現象だが、その本質は未だに明らかになっていない。これに似た現象にジャミング転移がある。大量の剛体球を箱に注ぎ入ると、驚くべきことに箱いっぱいランダムに詰まった剛体球の数密度は何回実験をしても64パーセントになる。これがジャミング転移である。剛体球はびっしり詰まった状態で動けないのだから、この現象はガラス転移とよく似ている。ではこの二つの転移は同じものであろうか？ 違うとすれば何が違うのか？ 本講演では、この二つの転移現象を統一的に理解する手掛かりとその背後にある理論を分かりやすく紹介する予定である[1]。

文献

[1] M. Ozawa *et al.*; Phys. Rev. Lett., **109**, 205701 (2012).

過冷却液体における動的不均一性の階層性：構造再配置運動と低周波振動運動

京大理¹、東大物性研² 川崎猛史¹、芝隼人²、小貫明¹

最近我々は、過冷却液体における動的不均一性を、下記に示す方法で更に詳しく調べた結果、そこには時空間スケールにおける階層性があり、主に長時間スケールで見られる粒子位置の再配置運動の不均一性と短時間スケールの振動的協同運動の不均一性から成ることを見出した。

動的不均一性の定量化で頻繁に使われる4体相関法[1]では、上記の2つの運動の区別をしない。これに対して本研究では、構造緩和と直接関係がある構造再配置粒子のみを抽出する理論的枠組（ボンド結合破断法）[2]を基に、4体相関法と対応する形で定式化を行った[3]。2次元系を中心に、これらの手法の解析結果を比較したところ、両者の間には時間スケール・空間スケールに大きな違いが生じた。4体相関から得られる動的感受率 $\chi_4(t)$ は振動モードの影響を強く受ける為、構造緩和時間が過小に評価され、ボンド結合破断法から求めた感受率 $\chi_b(t)$ の特徴的時間より短くなることが分かった。次に空間スケールについて調べたところ、振動成分を含まない再配置運動の不均一性の相関長 ξ_b からは有限サイズ効果は殆ど出なかったが、4体相関法で得られる相関長 ξ_4 からは強い有限サイズ効果が観測された。尚、相関長の有限サイズ効果は、極めて大きなシステムサイズでの計算を実行することにより得られた結果であることを補足する。このことから、過冷却液体においてこれまで各所で指摘されてきた相関長 ξ_4 の有限サイズ効果の物理的起源の一つが、上記の振動運動であることが示唆される[3]。

更に我々は、構造緩和に比べて極めて短時間でも観測される振動運動の不均一性が、長時間で観測されストリング運動などの構造再配置運動の不均一性と、空間相関があることを見出した。ここでの短時間の振動運動は静的構造から特徴付けられるものであるため、このことから静的構造由来の物理量と長時間の構造緩和のダイナミクスとの間に大きな関係があることが示唆される[4]。

文献

- [1] N. Lacey, F. W. Starr, T. B. Schroder, and S. C. Glotzer, *J. Chem. Phys.* **119**, 7372 (2003)
- [2] R. Yamamoto and A. Onuki, *Phys. Rev. E* **58**, 3515 (1998)
- [3] H. Shiba, T. Kawasaki, and A. Onuki, *Phys. Rev. E* **86**, 041504 (2012)
- [4] T. Kawasaki and A. Onuki, *J. Chem. Phys.* (in press)

実験とシミュレーションによる 3,4,5,6,8,12 波 X 線ピンホールトポグラフ

東大工 総合研究機構¹, SPring-8 JASRI² 沖津康平¹, 今井康彦², 依田芳卓²

筆者らは、2003 年以降、3,4,5,6,8,12 波ケースに対応する高木-Taupin 型 X 線多波動学的回折理論(T-T 方程式)を導出し、その数値解法を与えた[1-5]。T-T 方程式は、2 波ケース以外で解かれた前例はなく、1962 年の高木による導出以来、41 年ぶりにこれを多波ケースに拡張し解を与えることとなった。多波 T-T 方程式は、あらゆる偏光状態の入射 X 線に対応し[2-5]、任意の形状の結晶を取り扱うことができる[4]。多波ピンホールトポグラフの実験結果と多波 T-T 方程式によるシミュレーション結果はよく一致し、入射 X 線の偏光状態に強く依存することが確認された[2-5]。放射光の偏光状態は、透過型移相子の光軸収差と色収差を補償し[6]、任意偏光を生成可能な回折型四象限 X 線移相子システム[3,5,6]により制御された。2012 年には、3,4,5,6,8,12 波のすべてのケースに対して検証実験が完了した[5]。

1917 年に Ewald が導出し、1931 年に Laue が完成させた Ewald-Laue (E-L)動力学理論は、今日なお、標準的な X 線動学的回折理論とされている。T-T 方程式は、もっぱら結晶格子歪みを取り扱える特殊理論として議論されてきた。E-L 理論と T-T 理論は、いずれも Maxwell 方程式を周期的電子密度の中で解いていることから、両者が同等であることは当然ではあるが、このことを明言した著書はなかった。T-T 方程式を多波ケースに拡張してみると、多波 E-L 理論との等価性がはっきりしてきた[5,7]。前者が、連立偏微分方程式で記述され、後者が行列の固有値固有ベクトル問題で記述される点、量子力学の 2 つの形式の関係と非常によく似ている。E-L 理論と T-T 理論は、同列に扱われるべきであり、50 年間 T-T 理論を特殊理論としてきたことは、Heisenberg 形式を主流の量子力学であるとし、Schrödinger 形式を特殊理論と見なすほど、ひどいことであったように思われる。

本研究の最終目標は、タンパク質の結晶構造解析における位相問題に、最終解決を与えることである。3 波ケースの回折プロファイルを解析することで結晶構造因子の位相情報が抽出可能であることは、1949 年 Lipscomb によって指摘されていた。この手法による位相決定が主流となり得なかったのは、Hauptman と Karle による直接法が、低分子結晶に対して、きわめて有効だったことによる。タンパク質結晶に対しては、直接法だけで位相を決定できることはまずない。タンパク質結晶は、低分子結晶に比べ単位胞が懸絶して大きく、逆格子密度が極めて高くなるため、Ewald 球近傍に多くの逆格子点が存在することになる。このため、波の数の制限を取り払った理論を導出し、これを解くプログラムを開発中である。

[1] K. Okitsu; *Acta Cryst.* **A59**, 235-244 (2003).

[2] K. Okitsu, Y. Imai, Y. Ueji & Y. Yoda; *Acta Cryst.* **A59**, 311-316 (2003).

[3] K. Okitsu, Y. Yoda, Y. Imai, Y. Ueji, Y. Urano & X.-W. Zhang; *Acta Cryst.* **A62**, 237-247 (2006).

[4] K. Okitsu, Y. Yoda, Y. Imai & Y. Ueji; *Acta Cryst.* **A67**, 550-556 (2011).

[5] K. Okitsu, Y. Imai & Y. Yoda; *InTech Recent Advances in Crystallography*, 67-86 (2012).

[6] K. Okitsu, Y. Ueji, K. Sato & Y. Amemiya; *Acta Cryst.* **A58**, 146-154 (2002).

[7] G. Ishiwata, K. Okitsu & M. Ishiguro; *Acta Cryst.* **A66**, 484-488 (2010).

スピン系および分子系の拡張アンサンブルシミュレーション

名大院理¹、名大院工²、名大情報基盤セ³ [岡本祐幸](#)^{1,2,3}

多自由度複雑系にはエネルギー極小状態が無数に存在するために、カノニカルアンサンブルに基づく従来の手法では、シミュレーションがこれら極小状態に留まってしまうという困難があった。拡張アンサンブル法 (generalized-ensemble algorithm) と総称される手法は、エネルギーや他の物理量 (またはそれらに対応するパラメータ) のランダムウォークを実現することによって、この困難を克服する。我々はスピン系や分子系で有効な多くの拡張アンサンブル法を開発してきた (最新の総説としては、例えば、[1]を参照されたい)。特に、最近、マルチカノニカル法 (multicanonical algorithm)、レプリカ交換法 (replica-exchange method)、焼き戻し法 (simulated tempering) の3つの拡張アンサンブル法の多次元への拡張版の一般論を完成させ、多次元マルチカノニカル法及び多次元焼き戻し法の重み因子の有効な決定法を提案した[2]。本講演では、この多次元拡張アンサンブル法の一般論[2]の個別例として、まず、温度と外磁場に関する2次元焼き戻し法 (simulated tempering and magnetizing) [3]を2次元イジング模型の温度と外磁場に関する相転移のクロスオーバー[3]や2次元3状態ポッツ模型[4]に適用した結果を示す。次に、焼き戻し傘サンプリング法 (simulated tempering umbrella sampling) [5]をマロンアルデヒドのプロトン移動に関する自由エネルギーの密度汎関数分子動力学シミュレーションに適用した結果を示す[5]。更には、レプリカ交換傘サンプリング法 (replica-exchange umbrella sampling) [6]に基づく薬剤候補のドッキング法[7]に基づくシミュレーションの結果を示し、更に、同じ蛋白質に結合する2種類の薬剤候補の結合の強弱が実験結果と一致することを示した結果を示す[8]。更には、圧力焼き戻し法 (pressure simulated tempering) [9]をタンパク質の高圧変性に適用した結果を示す。最後に、遺伝的アルゴリズムの交叉を用いた並列徐冷分子動力学法[10]を小タンパク質の折り畳みシミュレーションに適用した結果[11]を示す。

文献

- [1] Y. Okamoto, *Mol. Sim.* **38**, 1282 (2012).
- [2] A. Mitsutake and Y. Okamoto, *Phys. Rev. E* **79**, 047701 (2009); *J. Chem. Phys.* **130**, 214105 (2009); A. Mitsutake, *J. Chem. Phys.* **131**, 094105 (2009).
- [3] T. Nagai and Y. Okamoto, *Phys. Rev. E* **86**, 056705 (2012).
- [4] T. Nagai, Y. Okamoto, and W. Janke, submitted; arXiv:1212.3084.
- [5] Y. Mori and Y. Okamoto, submitted; arXiv:1206.0348.
- [6] Y. Sugita, A. Kitao, and Y. Okamoto, *J. Chem. Phys.* **113**, 6042 (2000).
- [7] H. Kokubo, T. Tanaka, and Y. Okamoto, *J. Comput. Chem.* **32**, 2810 (2011).
- [8] H. Kokubo, T. Tanaka, and Y. Okamoto, in preparation.
- [9] Y. Mori and Y. Okamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 074003 (2010).
- [10] Y. Sakae, T. Hiroyasu, M. Miki, and Y. Okamoto, *J. Comput. Chem.* **32**, 1353 (2011).
- [11] Y. Sakae, T. Hiroyasu, M. Miki, and Y. Okamoto, in preparation.

セッション 2

15時10分~16時30分

2013年1月10日（木曜日）

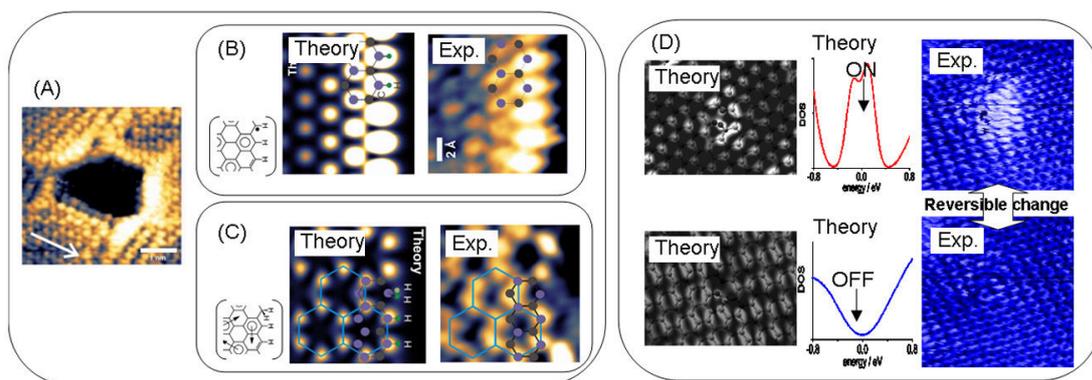
グラフェンナノ構造のプローブ顕微鏡計測と電子状態計算

東工大¹、阪大² 藤井慎太郎¹、Maxim Ziatdinov¹、草部浩一²

木口学¹、森健彦¹、榎敏明¹

グラフェンシートを切断することでアームチェア端およびジグザグ端とよばれる典型的な端構造を作り出すことができるが、それらの端周辺の電子状態はバルクのそれから大きく変調される。アームチェア端近傍では、電子波の谷間散乱に由来する定在波状態が発生し、一方ジグザグ端では端境界に局在した非結合 π 電子状態（エッジ状態）がフェルミ準位に生じる。このようなエッジ構造に依存した電子状態について、プローブ顕微鏡高分解能観察と密度汎関数法シミュレーションの協業により、原子レベルでの構造-電子状態相関の解明を試みた。

超高真空中でイオンビームにより予め作製したグラファイト表面点欠陥を、高温で原子状水素にさらすことで、パッチ状に分散した水素化ジグザグ終端ナノホール構造を作製した（図 A）。その結果、DFT シミュレーションと対応の良い、明瞭なエッジ局在状態を示す、原子レベルで均一な一水素化ジグザグ端の作製に成功した（図 B）。それに加えて、エッジ状態の失活と超周期の定在波状態の発現を示す、これまで例のないジグザグ端電子状態が観測された（図 C）。DFT 計算との比較から、一部の端原子が二水素化された、ケクレ構造式で表現される構造であると同定した[1]。このことにより、端の幾何学のみならず、微細な端の化学修飾がその電子物性に多大な影響を与えることを見出した。また、酸化グラフェンを還元することで、酸素で修飾された面内欠陥構造を作製した。プローブ顕微鏡マニピュレーションにより、欠陥周りの局在 π 電子状態が ON/OFF スイッチング現象を示した（図 D）。DFT 計算の結果を踏まえ、欠陥内 酸素原子の結合様式の変化、すなわち欠陥酸化端周りの π 電子ネットワークのトポロジー変化に鋭敏に応答して局在 π 電子状態のスイッチングが起こると理解される。



文献

[1] M. Ziatdinov; S. Fujii, K. Kusakabe; M. Kiguchi; T. Mori and T. Enoki; “Visualization of electronic states on atomically smooth graphitic edges with different types of hydrogen termination” submitted.

軌道分離法によるナノキャパシタの第一原理シミュレーション

東大院工¹、ソウル大工² (*現所属：東大物性研)

笠松秀輔^{1*}、渡邊聡¹、C. S. Hwang²、S. Han²

ナノ構造のキャパシタンスの制御は、電子デバイスのさらなるナノスケール化、集積化を推し進める上での最重要課題の1つである。一方、金属/絶縁体/金属構造のキャパシタンスを第一原理計算から評価するためには、バイアス電圧の影響を取り扱う必要があり、従来の Kohn-Sham 密度汎関数法では対応できない。近年、非平衡グリーン関数法をはじめとする種々の方法の開発によってこのような計算も可能になりつつあるが、計算の効率や精度に問題がある、考慮することのできる構造に制限がある、あるいは複雑すぎて既存のプログラムに導入するのが難しいなどの理由で広く材料の計算に用いられてきたとは言い難い。

そこで我々は、従来の方法よりシンプルで、現実的なキャパシタ構造に近いシミュレーションを比較的容易に行うことのできる方法「軌道分離法」を提案し、その適用を進めている。本方法では、フェルミレベル近傍の一電子軌道を各金属電極に分離し、各電極の軌道を異なるフェルミレベルに従って占有させることでバイアス電圧を考慮する。つまり、軌道の占有スキームを変えるだけなので、既存の Kohn-Sham 法の計算コードに容易に導入することができる[1]。

図に Au(100)/MgO(100)/Au(100)キャパシタ構造の局所比誘電率の逆数の計算結果を示す。実線は原子核の位置を固定して行った計算の結果であり、電子のみの応答に由来する光学的誘電率に対応する。一方、点線はバイアス下で構造最適化を行った場合の結果であり、イオンの分極の効果も含む静的誘電率に対応する。いずれの場合も Au 電極内部では誘電率の逆数が 0 に近づく金属的応答を示しており、界面から 0.5 nm 以上離れた MgO 膜中では MgO バルクと同じ値になっている。一方、界面近傍では、特に静的誘電応答(点線)において振動が見られており、バルクの性質からは予測しづらい挙動を示すことが分かる。

講演では、上記の内容に加えて量子キャパシタンスや界面 dead layer 効果、負の誘電率の発現[2]などの、誘電応答に関するナノサイズ効果のシミュレーションについて報告する。

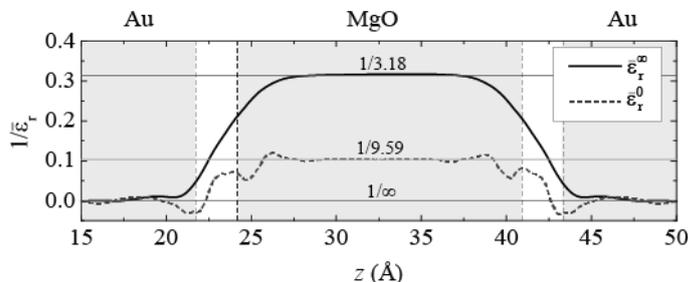


図: Au/MgO/Au キャパシタ構造の局所比誘電率の逆数。

文献

[1] S. Kasamatsu, S. Watanabe, and S. Han; Phys. Rev. B, **84**, 085120 (2011).

[2] S. Kasamatsu S. Watanabe, C. S. Hwang, and S. Han, submitted.

第一原理に基づく I 型クラスレート化合物の格子熱伝導解析

東大院理¹、東大物性研² 只野央将¹、合田義弘¹、常行真司^{1,2}

I 型クラスレート化合物 $A_8X_{16}Y_{30}$ は、12 面体および 14 面体を構成する骨格原子 X, Y と、各多面体に内包されるゲスト原子 A から構成される複雑な構造を持つ。この物質群は高い熱電変換性能 $ZT = \sigma S^2 T / (\kappa_c + \kappa_{ph})$ を示すことが知られており、そこでは極めて低い格子熱伝導率 ($\kappa_{ph} \approx 1.0$ W/mK) が重要な役割を果たしている。また、格子熱伝導率とゲスト原子の可動域の大きさの間には相関があることが明らかになっている[1]。ゲスト原子は熱伝導率を低減する要因になっていると考えられているが、その詳しい仕組みについては十分な理解が進んでいない。

我々はこれまで、固体の格子熱伝導率を非経験的に決定することを目的として、原子間の非調和力定数を、第一原理分子動力学法を用いて決定する手法を開発し整備を行ってきた。本研究では、この手法を I 型クラスレート化合物 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ (BGG) に適用し、そのフォノン伝導特性の解析を行った。格子熱伝導の計算には Boltzmann 方程式を緩和時間近似のもとで用い、緩和時間はフォノンの自己エネルギーから見積もっている。

第一原理計算の結果、100 K における計算値として $\kappa_{ph} = 0.8$ W/mK を得た。これは実験値 1.1-1.9 W/mK と定量的に一致する結果である。続けて、ゲスト原子 Ba からの影響を無視した骨格原子 $Ga_{16}Ge_{30}$ のみの構造モデルを構築し、同様の解析を行った。その結果、フォノン緩和時間に一桁以上の増加が見られ (図 1)、格子熱伝導率も BGG と比較して 10 倍以上に増加した。これより、ゲスト原子と骨格原子の相互作用によりフォノン散乱が大きく促され、その結果フォノン伝導率が大幅に低減するという仕組みが推察される。

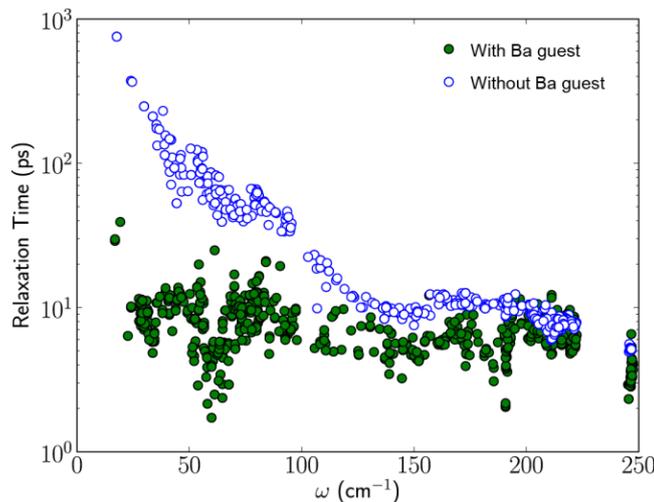


図 1 第一原理計算と摂動論により得られたフォノン緩和時間の振動数依存性。

文献

[1] K. Suekuni *et al.*, Phys. Rev. B, **77**, 235119 (2008).

平面波基底第一原理計算コードの開発とソースコードの公開へ向けて

東大物性研¹、鳥取大工応数²、東大院理³

吉澤香奈子¹、吉本芳英²、合田義弘³、川頭信之¹、常行真司^{1,3}

密度汎関数理論に基づく擬ポテンシャル法による平面波基底の第一原理計算コードは、原子に働く力の高精度計算が容易な上に、逐次的な固有系の解法と組み合わせることにより比較的大きな系にも適用できることから、様々な物性シミュレーションに使われてきた。また平面波基底による定式化は単純であるため、新しい方法論を導入することが比較的容易であり、現在も多様な発展を続けている。

我々は既存の国内の平面波基底のコードを基礎として、高並列スーパーコンピュータの性能を十分に生かす新しいコードの整備を目指している。そこでまず、TAPP [1,2] ver. 3.2.0、TAPP の改良版である xTAPP [3] ver. 110426、QMAS [4] ver. 110520 を取り上げ、それらの特徴を理解するため、計算条件をそろえてシリアルとパラレル計算の速度の比較を行った。そして、計算速度だけでなく、入力形式の簡便さや擬ポテンシャルの有無など、コードによる利便性の違いも明らかになった。また、現在各々のコードを使っている研究者に新しいコードを利用してもらうためには、彼らの既存の研究資産を保護する必要がある。それには、新しいコードを用いる時に既存のコードの入力ファイルがそのまま使えると良い。我々は既存のコードの入力形式を新しい入力形式へ変換するプログラムを作成し、入力形式を揃える作業を進めている。さらに今後は、入力形式だけでなく出力形式も統一し、各コードによって得られた Kohn-Sham 状態などを用いて他の物理量を計算することに役立てたいと考えている。

また、平面波基底によるコードは長い歴史があり、多機能も進んでおり、国内に多数のプログラムが存在する。発展するスーパーコンピュータや様々な物質や物理量に対応するため、日本のコード開発の今後の方向性を考えなければならない。現在の大規模な計算機を使いこなすための高並列化への対応や、汎用性、利便性の高いコードにするためのインターフェースの整備など、コード開発を個人の枠を超えて組織的に進めることの必要性が高まっている。それに対する1つの手段として、ソースコードの公開が考えられる。コードを公開して広く利用してもらうと共に、利用者がコードに修正や追加の機能を加えることによって、そのコードのさらなる発展が期待できる。現在我々は科学技術計算コードの一般公開とそのコミュニティ形成に必要な基盤「アプリ Cafe」の整備を進めており、その経過を報告する。

[1] J. Yamauchi, M. Tsukada, S. Watanabe, and O. Sugino, Phys. Rev. B **54**, 5586 (1996).

[2] O. Sugino and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. **68**, 1858 (1992).

[3] 吉本芳英、TAPP コンソーシアム tapp@cms.phys.s.u-tokyo.ac.jp.

[4] 石橋章司ほか, [<http://www.qmas.jp/>].

セッション 3

10時00分~11時00分

2013年1月11日（金曜日）

酸化物半導体における点欠陥の原子・電子構造と機能

京大工 大場史康

酸化物などの化合物では、複数のサイトにおける空孔、格子間原子、アンチサイト原子といった多様な欠陥種が存在し、さらに各欠陥が様々な荷電状態、スピン状態、緩和構造をとる。その結果として多彩な欠陥由来の電子状態が生じ、興味深い電気、光学、磁氣的機能をもたらしている。このような重要性から、酸化物半導体中の点欠陥は数多くの研究の対象となってきた。しかし、点欠陥の実験による直接的な検出や評価は容易でなく、その原子・電子レベルでの理解は十分になされていない。本講演では、ペロブスカイト酸化物を始めとした種々の酸化物半導体中の点欠陥の原子・電子構造とそれらに由来した機能について、第一原理計算から得られた知見を紹介する[1-6].

ペロブスカイト酸化物において、酸素空孔は様々な物性と密接に関係すると考えられている。立方晶 SrTiO_3 中の酸素空孔の格子緩和モードと電子状態について詳細な検討を行った結果、酸素空孔の近傍において、低温での正方晶相に見られるような TiO_6 八面体の回転が生じることがわかった[1]. 中性および荷電状態 1+ の酸素空孔については、 TiO_6 八面体の回転に伴って空孔由来の電子の 1 つが局在し、 SrTiO_3 の還元による n 型伝導性と可視発光を同時に説明できるような電子状態が得られた。また、図 1 に示すような局在電子状態を有する Ti オフセンター・アンチサイト欠陥の存在を予測し、これが酸素空孔とともに、還元された SrTiO_3 の電気・光学的特性の起源となることを提案している[2].

BaTiO_3 , NaTaO_3 , KTaO_3 中の酸素空孔については、安定および準安定の 2 種類の状態が存在し、これらの電気的特性への寄与が大きく異なることが予測された [3, 4].

その他、 p 型伝導性を示す SnO について、アクセプタとなる点欠陥種を調べた結果 [5] や、 SnO および SnO_2 中の点欠陥と SnO_x ($1 < x < 2$) 中間化合物の結晶構造との関係 [6] について述べる。

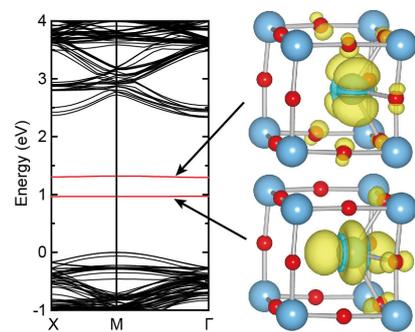


図 1. SrTiO_3 中の Ti オフセンター・アンチサイト欠陥により導入された局在電子状態 [2].

文献

- [1] M. Choi, F. Oba, Y. Kumagai, and I. Tanaka, *Adv. Mater.*, in press (adma.201203580).
- [2] M. Choi, F. Oba, and I. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 185502 (2009).
- [3] M. Choi, F. Oba, and I. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 172901 (2011).
- [4] M. Choi, F. Oba, and I. Tanaka, *Phys. Rev. B*, **83**, 214107 (2011).
- [5] A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, and K. Tatsumi, *Phys. Rev. B*, **74**, 195128 (2006).
- [6] A. Seko, A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 045702 (2008).

第一原理フォノン計算と自動計算環境

京大構造材料元素戦略研究拠点¹、京大工² 東後篤史¹、田中 功^{1,2}

多様な結晶の物理量を系統的に得ることは、材料の応用に向けた研究としてたいへん重要である。それは、ひとつの結晶について注意深く研究することとは違った意味や価値がある。フォノン計算からは格子系に関わるさまざまな物理量が得られるが[1]、第一原理フォノン計算による定量的な研究は、世界的にも未だ萌芽期にある。

フォノンに関する物理量はフォノン振動数から得られる。フォノン振動数を計算するためには、原子間に働く力の定数を知っている必要があるが、複雑でない結晶の場合は、第一原理計算の結果を用いて、力の定数を現実的な時間内で実用的な精度で計算できる。フォノンから物理量を計算するための一連の作業は「煩雑だがいつも同じ」であるので、十分な数のパソコン程度の計算機があれば、自動計算環境を用いて多数の第一原理計算を分散処理し、簡単に多様な結晶のフォノン物性を系統的に得ることできるようになる。本講演では、フォノン計算の手法や手順および自動計算システムの仕組みについて話す。第一原理計算にはVASP[2]を用いているが、その詳細については述べない。フォノン計算[3]と自動計算システム[4]は、我々が開発しているソフトウェアを用いた。図1と2にシリコンの熱膨張の自動計算の様子を示す。

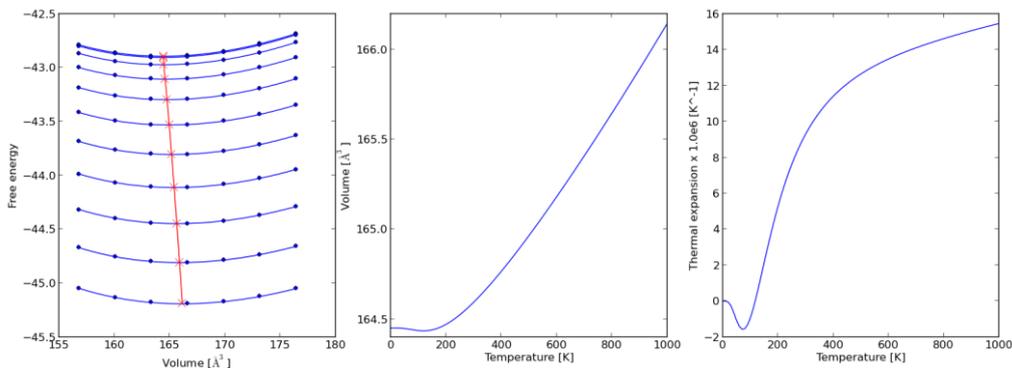


図1 シリコンの熱膨張の自動計算結果。図はフォノン計算コードの出力。

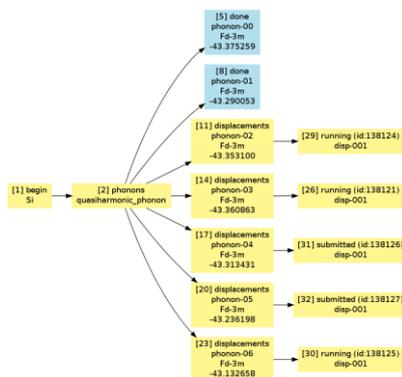


図2 シリコンの熱膨張の自動計算状況の可視化

文献

- [1] D. C. Wallace; Thermodynamics of Crystals, Dover Publications, 1998
- [2] <http://www.vasp.at/>
- [3] <http://phonopy.sourceforge.net/>
- [4] <http://atztogo.github.com/cogue/>

セッション 4

11時10分~12時10分

2013年1月11日（金曜日）

酸化タンタル原子スイッチに関する第一原理計算

東大院工¹、JST-CREST²、山東大電子³

渡邊聡^{1,2}、B. Xiao^{1,2}、俵有央^{1,2}、T. Gu³、多田朋史^{1,2}

固体電解質を金属電極で挟んだ構造を有し、電圧印加により低抵抗状態と高抵抗状態との間のスイッチングを起こす原子スイッチは、再構成可能ロジック素子中のスイッチや不揮発メモリとしての応用が期待され、研究が進められている[1]。スイッチングは電解質層中に侵入した金属による導電性架橋の形成によるものと考えられているが、その微視的な詳細は明らかになっていない。我々はこの点を解明すべく、特に活発に研究されている銅/酸化タンタル/白金から成る原子スイッチを中心に、密度汎関数法に基づく第一原理計算による解析を進めている。本講演では、その最近の計算結果を紹介する。

まず、酸化タンタル中の銅ナノワイヤが導電性経路として機能するかを VASP コードを用いた密度汎関数法計算で調べた。酸化タンタルが結晶相である場合には、究極的に細い銅単原子鎖構造でも導電性経路として機能しうることがわかった[2]。他方アモルファス相の場合、導電性が期待される銅単原子鎖構造もあるものの、検討した全ての単原子鎖構造が 500K での第一原理分子動力学計算でくずれてしまうことがわかった。そこでより太い銅ナノワイヤ架橋構造について検討したところ、断面が銅 3 原子以上のナノワイヤ構造であれば導電性経路として機能する可能性を示唆する結果が得られた。

次に、バイアス電圧印加による架橋構造形成を調べる準備として、銅架橋のない銅/酸化タンタル/白金接合構造（および銅/酸化タンタル/銅接合構造）に電圧を印加した場合のポテンシャル変化を非平衡グリーン関数法により調べた。計算には ATK コードを用いた。その結果、「印加電圧によるポテンシャル変化のプロファイルは金属電極内では平坦、酸化タンタル内では直線的」という古典電磁気学から予想される振舞いに近いケースと共に、それとは異なり、酸化タンタル層内の電極との界面近傍でポテンシャル変化がほとんどないケースもみられた（ただし、これまでのところ構造緩和前のモデルに対してのみみられており、このようなケースが実際にどの程度生じるかについてはさらなる検討を要する）。後者は、界面準位による電場の遮蔽から理解できるが、電極金属の酸化タンタル層への侵入の駆動力がバイアス電圧印加によって変わらないことを示唆する点で興味深い。

文献

[1] T. Hasegawa et al.; *Adv. Mater.* **24**, 252 (2012).

[2] T. Gu et al.; *ACS Nano* **4**, 6477 (2010).

電子添加された Tl/Si (111) 表面における光電子分光スペクトルへの考察

金沢大理工¹、金沢大自然²、小田竜樹¹、加藤春紀²

空間反転対称性が破れた表面や界面の系においては、スピン軌道相互作用(SOI)を起源とする興味深い電子状態が実現する。この相互作用による小さなエネルギースケールにより、超低消費電力を志向するスピントロニクス分野への展開が重要となっている。ラシュバ効果[1]はこういったものの基礎物理の一つでもあり、波数空間での各電子軌道状態のスピン量子化軸について特徴的な様相を示す。これは電子が受ける有効電場と電子軌道および電子スピンの三者の相互作用である。一般的に知られているラシュバ効果の他にも、2次元ブリュアン域の境界などで興味深いスピン分裂が角度分解光電子分光測定にて観測されており、第一原理計算においても分裂やスピン構造が得られている[2]。Tl/Si(111)表面のある波数領域において、一般的なラシュバ効果とは異なりスピンは完全に面直を向いている[2, 3, 4]。スピンの面直であることで、スピン流に対する後方散乱がない可能性があるため、トポロジカル絶縁体と称される物質群などのように、スピン整流性の議論が期待される。一方、実験ではラシュバ効果が期待される表面の研究において、観測される軌道スピン状態の観測から、時間反転が破れていると考察されるような結果[5]が得られている。そこで本研究では、Tl/Si(111)表面について、SOIをはじめ電子の相対論的効果を取り入れて、簡易な方法で光電子スペクトルを求めることにより、実験結果を解析することを試みた。また講演では、Tl/Si(111)表面について、 1×1 構造やTl添加された $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 超格子構造での計算結果を報告するとともに、実験により得られている円偏光に対するスペクトル分解についても議論する。

文献

- [1] S. LaShell et al.; Phys. Rev. Lett. 77, 3419 (1996).
- [2] K. Sakamoto *et al.*; Phys. Rev. Lett., **102**, 096805 (2009).
- [3] A. Araki *et al.*; J. Phys.: Conf. Ser., **200**, 062001 (2010).
- [4] J. Ibañez-Azpiroz et al.; Phys. Rev. B **84**, 125435 (2011).
- [5] A. Takayama et al.; Phys. Rev. Lett., **106**, 166401 (2011).

計算物性物理の発展のためのコンピュータ活用の考え方

鳥取大学 吉本 芳英

計算物理学はコンピュータの発展の恩恵を受け続けてきた。特に Intel Pentium(1993年 60MHz)から Intel Pentium 4 (2004年 3.8GHz)までの発展は、計算物理学の目的に使える CPU が安価な一般向けとして提供され、しかもその進歩がクロックの高速化という、プログラム開発者の負担のない形で実現していた状況を作り出した。しかしながら 2004 年以降、クロック速度の上昇は打ち止めとなり、代わって CPU の性能向上が、マルチコア化など開発者に負担を求める形で実現するようになった。また、同じくスーパーコンピュータにおいても 1994 年では TOP500 にリストされたシステムの合計計算能力の 50%が分散並列によるものだったが、2001 年ですでに 95%以上が分散並列によるものとなり[1]、時期が早まっているがやはり開発の負担が増大してきた。

本講演ではこの様な状況を踏まえて、今後の計算物性物理の発展のためにコンピュータを活用する上での考え方をコストをキーワードに提示したい。

一つは、計算機アーキテクチャの物理的実態から決まるコスト（処理に必要な時間）を理解することである。算術演算のコストを考えることはもちろんであるが、たとえ同一ノードの中であってもデータ移動に距離とその複雑さに応じたコストが必要になることも重要である。例として、この観点から $O(N)$ 第一原理計算と $O(N^3)$ 第一原理計算を比べると、実は $O(N^3)$ 計算は、その中核の行列積計算が単純かつ「近接した」データ移動でできるために安く、一方で $O(N)$ 計算に必要な複雑で飛び飛びのデータ移動はハードウェア的に高いということが分かり、 $O(N^3)$ 計算がしぶとい理由の一端が理解できる。

次に、コンピュータ製造のコスト（経済）を考える。ここで重要なことは社会的な汎用性（コモディティ）の有無がこのコストを大きく左右することである。GPGPU はコモディティ利用によって大きな演算能力を作り出した重要な一例である。また PC クラスタもその前の重要な一例と言える。次世代の計算機システムや計算手法（アルゴリズム）を考える際には、このコモディティ活用、つまりサイエンスドリブンの逆も一度は検討する価値があると考えている。ただし、コモディティがスマートフォンなど小型機器の方向に向かう可能性があり、こうなるとコモディティ活用は困難になるし、コモディティで実現することが困難であるが、科学的に重要な課題があることも事実である。

最後に可能ならば、これらの観点から次の物性研究において、明るくなると思われる方向、そのままでは困難であると思われる方向など研究の方向性についても議論したい。

文献

[1] TOP500: <http://www.top500.org>.

セッション 5

13時40分~14時40分

2013年1月11日（金曜日）

スピナイス伝導系の異常ホール効果

東大工¹、MPI PKS² 宇田川 将文^{1,2}、Roderich Moessner²

非共面型の磁気構造に誘起される異常Hall効果に近年、大きな関心が集まっている。とりわけ、並進対称性を持たない磁気構造と結合する伝導電子系については、運動量空間のBerry曲率による描像が成立せず、スピン構造の乱れがHall伝導度に及ぼす効果は自明ではない。一方で近年、パイロクロア酸化物Pr₂Ir₂O₇では磁場に対して非単調なHall伝導度の振る舞いが実験的に見出され、従来型のHall応答の理論では説明出来ない現象として注目されている[1]。この系ではIrの伝導電子がPr磁気モーメントの作るスピナイス的な磁気構造と相互作用しており、スピナイスの持つ非一様なスピンスカラーカイラリティーの空間分布がHall伝導度に非自明な影響を及ぼしていると考えられる。本講演では、Hall伝導度におけるスピン構造の空間的非一様性の効果の一般論について論じるとともに、以下の二重パイロクロア格子上的イジング近藤格子模型に基づいてPr₂Ir₂O₇のHall応答について考察する[2]。

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \alpha} (c_{i\alpha}^\dagger c_{j\alpha} + \text{H.c.}) - J \sum_i c_{i\alpha}^\dagger \sigma_{\alpha\beta} c_{i\beta} \cdot \mathbf{h}_i, \quad \mathbf{h}_i = J \sum_{j \in \text{n.n. of } i} \mathbf{S}_j.$$

二重パイロクロア格子は Fig. (a)に示すように、伝導電子(C_{iα})が定義されるパイロクロア副格子 A と<111>型の異方軸を持つ局在イジングスピン(S_j)が存在するパイロクロア副格子 B が入れ子になった構造を取り、サイト i ∈ A に存在する伝導電子は隣接する6つの B サイトの局在モーメントの和に比例する有効磁場(h_i)を感じる[Fig. (b)]。我々は局在スピン配置を理想スピナイスモデルの平衡モンテカルロサンプリングで生成し、Hall伝導度をスピン電子結合について3次まで摂動展開し、サンプル平均することによりHall伝導度の磁場依存性を求めた。

その結果、実験結果と良く整合するHall伝導度の振る舞いを再現する事が出来た。とりわけ、H||[111]で見出されたHall伝導度のピークはゼロ磁場のスピナイスからカゴメアイスの状態へのクロスオーバーに起因する事を見出した[Fig. (c)]。講演では軌道縮退の効果など現実的な電子状態を考慮した効果も合わせて議論する。

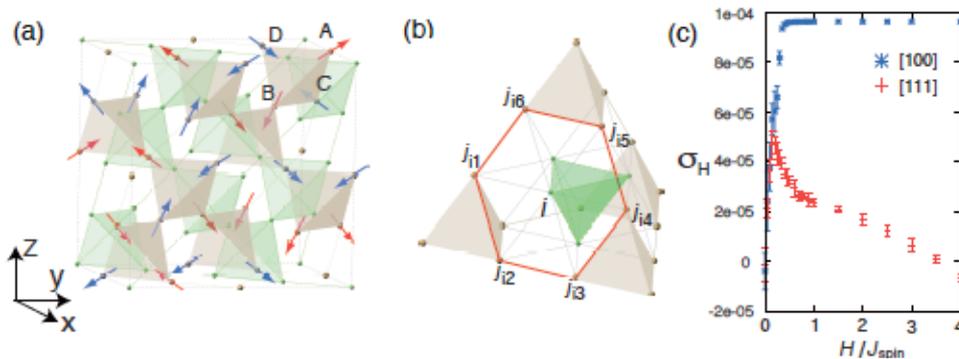


Fig.: (a)二重パイロクロア格子と (b)その局所構造 (c) H||[111]のHall伝導度

[1] Y. Machida et al. Phys. Rev. Lett. 98, 057203 (2007).

[2] M. Udagawa and R. Moessner, arXiv: 1212.0293.

スピン三重項超伝導体のスピン軌道相互作用と d ベクトル

新潟大学自然科学研究科¹、新潟大学理学部² 柳瀬陽一^{1,2}、高松周平¹

スピン三重項超伝導体ではクーパー対がスピン 1 の内部自由度を持つ。それは d ベクトルと呼ばれるベクトル型秩序変数で記述される。d ベクトルの構造に対してスピン軌道相互作用が決定的な役割を果たすことはほぼ自明だが、その具体的な役割についてはほとんど理解されていなかった。つまり、電子系のスピン軌道相互作用がどのようにしてクーパー対のスピン軌道相互作用に化けるのか、という問題である。UPt₃におけるスピン三重項超伝導の発見以来、この問題を解明する必要性が叫ばれて来たが、理論研究の進展はより簡単な電子構造を持つスピン三重項超伝導体 Sr₂RuO₄ の登場を待たねばならなかった。Sr₂RuO₄ に対して我々が行った研究により、d ベクトルの構造を決定する微視的メカニズムがある程度分かってきた。その結果をまとめたのが表 1 である。詳細については最近書いた解説[1]を参照されたい。

結晶対称性	正方晶 (Sr ₂ RuO ₄)		六方晶 (Na _x CoO ₂ · yH ₂ O)		
局所軌道	d _{xy}	d _{xz} , d _{yz}	E _g		A _{1g}
超伝導対称性	P-wave		P-wave	F-wave	P- or F-wave
d ベクトル	($\vec{d} \parallel c$)	$\vec{d} \parallel ab$	$\vec{d} \parallel ab$	both	both
異方性 (η)	$O(\lambda^2/E_F^2)$	$O(\lambda/E_F)$	$O(\lambda/E_F)$	$O(\lambda^2/E_F^2)$	$O(\lambda^2/E_F^2)$

表 1 : スピン三重項超伝導体における d ベクトル[1]。結晶対称性、局所軌道の対称性、超伝導対称性が決まれば、d ベクトルの方向とその異方性が決定される。

本講演の前半では、このような微視的理論に基づいて磁場中超伝導相図を決定した結果について報告したい。特に、c 軸磁場中ではヘリカル相、カイラル II 相、非ユニタリー相といった多彩な超伝導相が現れることとお話する[2]。カイラル II 相では半整数量子渦が現れることも興味深い。半整数量子渦は非アーベル統計に従うマヨラナ準粒子を伴うことから、最近の注目を集めるトポロジカル欠陥である。スピン軌道相互作用は半整数量子渦を不安定にすると言うのがこれまでの常識であるが、カイラル II 相では逆にスピン軌道相互作用が半整数量子渦を生み出すのである。

講演の後半では、[001]界面近傍のスピン三重項超伝導状態についての計算結果を報告する[3]。Sr₂RuO₄ では軌道縮退によって (広い意味での) ラシュバスピン軌道相互作用が特殊な構造を持ち、それが通常とは異なるスピン三重項超伝導状態を生み出すのである。

[1] 柳瀬陽一, 物性研究 (2011) 11 月号, 99–149.

[2] S. Takamatsu and Y. Yanase, 投稿準備中。

[3] Y. Yanase, 投稿中。

電子・フォノン系の近藤効果の数値繰り込み群法による研究

首都大院理工 堀田貴嗣、布施貴裕

近年、カゴ状構造物質において、「ラットリング」と呼ばれるカゴ内の原子の非線形振動に起因すると思われる近藤効果や、それに関連する現象が注目を集めている。そこで、さまざまなタイプの局所的な振動と結合するアンダーソン模型を数値繰り込み群法によって詳細に解析することにより、電子・フォノン系の近藤現象の新しい可能性を調べている。

さて、磁性イオンが金属中で振動すると、静止している場合と比べて、伝導電子との混成に新しいチャンネルが生じることが指摘されている [1, 2]。このとき、イオンが振動するので、電気双極子モーメントが発生する。このような状況では、磁気モーメントの遮蔽に起因した通常の近藤効果に加えて、電気双極子モーメントの遮蔽による新しい非磁性近藤効果の発現が期待される [3]。

振動する磁性イオンと混成する 2 チャンネルアンダーソン模型を数値繰り込み群法によって解析した結果を紹介する。モデルハミルトニアンは次のとおりである。

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\varepsilon_{\mathbf{k}s} c_{\mathbf{k}s\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}s\sigma} + \varepsilon_{\mathbf{k}p} c_{\mathbf{k}p\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}p\sigma}) + \sum_{\mathbf{k}\sigma} [V_s (c_{\mathbf{k}s\sigma}^\dagger f_\sigma + \text{h.c.}) + V_p (a + a^\dagger) (c_{\mathbf{k}p\sigma}^\dagger f_\sigma + \text{h.c.})] \\ + U n_\uparrow n_\downarrow + E_f \rho + \omega_b \sqrt{\alpha} (b + b^\dagger) \rho + \omega_a a^\dagger a + \omega_b b^\dagger b.$$

ここで、 $\varepsilon_{\mathbf{k}\mu}$ は波数ベクトル \mathbf{k} 、チャンネル μ の伝導電子のエネルギー、 $c_{\mathbf{k}\mu\sigma}$ はスピン σ 、波数ベクトル \mathbf{k} 、チャンネル μ の伝導電子の消滅演算子、 V_μ はチャンネル μ の伝導電子と局在電子の混成の強さ、 f_σ はスピン σ の局在電子の消滅演算子、 E_f は局在電子のエネルギー準位、 U はクーロン相互作用、 $n_\sigma = f_\sigma^\dagger f_\sigma$ 、 $\rho = \sum_\sigma n_\sigma$ 、 α は無次元化された電子とホルスタインフォノンの結合定数、 a と b はパイエルスフォノンおよびホルスタインフォノンの消滅演算子、 ω_a と ω_b はフォノンの振動数である。

ホルスタインフォノンを考慮しない場合、有限な U に対して V_p を増加させると、パリティの異なる状態が入れ替わり、2 チャンネル近藤効果が起こることが示されている [1, 2]。ホルスタインフォノンも考慮すると、引力によってクーロン相互作用が弱められる効果が期待されるが、それ以外にも影響が考えられる。パイエルスフォノンのみを考えて U を引力にした場合と比較しながら、パリティの異なる状態へのホルスタインフォノンの影響、特に 2 チャンネル近藤効果のラインの変化を議論する。

文献

- [1] S. Yashiki, S. Kirino, and K. Ueda: J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 093707.
- [2] S. Yashiki, S. Kirino, K. Hattori, and K. Ueda: J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 064701.
- [3] T. Hotta and K. Ueda: Phys. Rev. Lett. **108** (2012) 247214.

セッション 6

15時10分~15時50分

2013年1月11日（金曜日）

二次元ハバードモデルの電子状態の数値的研究

産業技術総合研究所 柳澤孝

銅酸化物高温超伝導体や重い電子系などに代表される強相関電子系においては、様々な特異な現象が現われる。超伝導（特に非 BCS 超伝導）、近藤効果、量子ホール効果、強磁性、反強磁性などはよく知られた例であり、これらは電子間相互作用による多体効果により引き起こされる量子現象である。高温超伝導の起源は、BCS 理論のように電子-格子相互作用にあるのか、あるいは電子間相互作用が絡んだものであるのだろうか。高温超伝導体において電気伝導は 2 次元的事であることが知られており、高い臨界温度や擬ギャップなどの特異な現象の起源を明らかにするためには、2 次元系のモデルを研究する必要がある。

ここでは、2 次元系のモデルに対してモンテカルロ法（変分モンテカルロ法 [1]、量子モンテカルロ法 [9]）により得られる結果について議論する。正方格子上の二次元ハバードモデルの基底状態は、変分モンテカルロ法によると、超伝導相が存在し超伝導の凝縮エネルギーが実験で見積もられているものとコンシステントな値が得られる [1]。超伝導凝縮エネルギーはクーロン相互作用が $U=10t$ くらいまでは単調に増加する。高温超伝導体の低ドープ域で中性子散乱により報告されているストライプ状態は、ハバードモデルにより説明することができる [2,3]。一様な反強磁性からのずれを表わす *incommensurability* はホールのドーピング量にほぼ比例して増大する。これは中性子散乱の結果とコンシステントである。Bi2212 等で報告されているチェッカーボード状の状態は、ハバードモデルの次近接トランスファー等のバンドパラメータの空間の中で安定な領域が存在する [4]。銅酸化物高温超伝導体のより基本的モデルである *d-p* モデルに対しても同様の結果が得られている [5]。また、低ドープ域では反強磁性と超伝導が共存する [6,7]。

重い電子系等では三角格子を成す面をもった超伝導体がいくつかあり、三角格子上の超伝導についても興味をもたれている。三角格子上のハバードモデルではフラストレーションの効果により、*d* 波より三重項超伝導状態の方が安定になるパラメータ領域が存在する。クーロン斥力から生じる引力は一重項対を作ろうとするはずであるが、格子のフラストレーションの効果により三重項対も安定になり得る。

- [1] K. Yamaji, T. Yanagisawa, T. Nakanishi, S. Koike: *Physica C* **304**, 225 (1998).
- [2] T. Yanagisawa, S. Koike, M. Miyazaki, K. Yamaji: *J. Phys. Condensed Matter* **14**, 21 (2002).
- [3] M. Miyazaki, T. Yanagisawa, K. Yamaji: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1643 (2004).
- [4] M. Miyazaki, K. Yamaji, T. Yanagisawa, R. Kadono: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 043706 (2009).
- [5] T. Yanagisawa, S. Koike, K. Yamaji: *Phys. Rev. B* **64**, 184509 (2001).
- [6] M. Miyazaki, K. Yamaji, T. Yanagisawa: *J. Phys. Chem. Solids*: **63**, 1403 (2002).
- [7] T. Yanagisawa, M. Miyazaki, K. Yamaji: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 013706 (2009).
- [8] K. Yamaji, T. Yanagisawa, M. Miyazaki, R. Kadono: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 083702 (2011).
- [9] T. Yanagisawa: *Phys. Rev. B* **75**, 224503 (2007).

クラスタ動的平均場理論を用いた強相関電子系における 光学伝導度の数値的研究

東大物性研 佐藤年裕、服部一匡、常次宏一

三角格子構造有機導体 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃の絶縁体相での光学伝導度の非常に小さいギャップや「重い電子系」物質 LiV₂O₄のインコヒーレントな金属状態を示唆する光学伝導度など、強相関電子系における興味深い光学伝導度の振る舞いが観測されている。また、温度-圧力相図で見られるモット転移の臨界終点近傍の電気伝導度に現れる臨界現象の実験的研究も進んでいる一方、強相関効果やフラストレーション効果を取り入れた光学伝導度の計算は非常に困難な問題である。

本発表では、三角格子ハバード模型を対象とし、クラスタ動的平均場理論と連続時間量子モンテカルロ法を用いて、物性研究所スーパーコンピュータを用いておこなった頂点補正を含んだ光学伝導度の数値的研究の成果を報告する。

モット転移の臨界終点近傍の温度 $T=0.10$ での光学伝導度の低周波数領域の特徴として、金属相ではコヒーレント伝導を示すドルーデピークが確認される一方、絶縁相ではモット転移近傍でハバードギャップ中に“インギャップ

ピーク”が現れることがわかった (図 1)。クーロン斥力 U の変化に伴う光学伝導度の特徴として、絶縁体側でのインギャップピークが金属側のドルーデピークに連続的に移り変わり、両者を合わせて臨界的振る舞いをする事がわかった。さらに、低周波数領域で見られたピークの重み D の $U-U^*$ に対する臨界指数はおおよそ 0.15 となり、熱力学的物理量 (二重占有率 d) におけるモット転移の臨界性で得られているイジング普遍的クラスの平均場近似の値 $1/3$ とは異なる [1-2]。

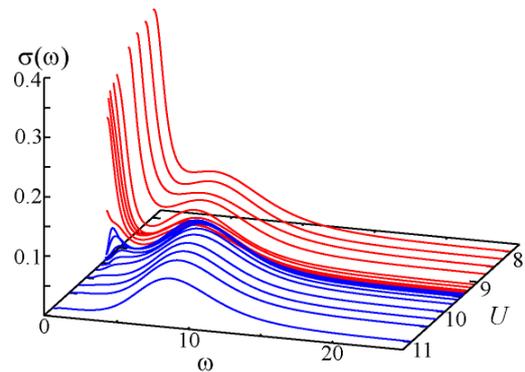


図 1. モット転移の臨界終点近傍の温度 $T=0.10$ における光学伝導度 $\sigma(\omega)$ のクーロン斥力 U 依存性。

文献

- [1] T. Sato, K. Hattori, and H. Tsunetsugu, J. Phys. Soc. Jpn. **81** 083703 (2012)
- [2] T. Sato, K. Hattori, and H. Tsunetsugu, accepted for publication in Phys. Rev. B (arXiv:1212.1227)

セッション 7

16時00分~17時30分

2013年1月11日（金曜日）

Dipolar order by disorder in the classical kagome Heisenberg antiferromagnet

Max Planck Institute PKS, Roderich Moessner

Ever since the experiments which founded the field of highly frustrated magnetism, the kagome Heisenberg antiferromagnet has been the archetypical setting for the study of fluctuation induced exotic ordering. To this day the nature of its classical low-temperature state has remained a mystery: the non-linear nature of the fluctuations around the exponentially numerous harmonically degenerate ground states has not permitted a controlled theory, while its complex energy landscape has precluded numerical simulations at low temperature. Here we present an efficient Monte Carlo algorithm which removes the latter obstacle. Our simulations detect a low-temperature regime in which correlations saturate at a remarkably small value. Feeding these results into an effective model and analyzing the results in the framework of an appropriate field theory implies the presence of long-range dipolar spin order with a tripled unit cell.

References

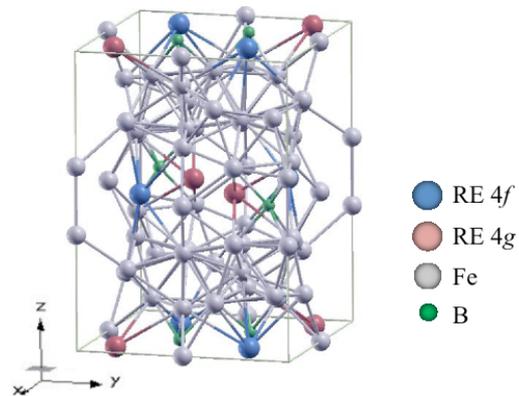
- [1] Gia-wei Chern and R.M., arXiv:1207.4752.

永久磁石材料の保磁力機構に関する計算物理学的アプローチ

東北大院工 土浦宏紀

希土類永久磁石，とくに Nd-Fe-B 磁石の保磁力機構を解明することは，学術的興味のみならず元素戦略的観点からも極めて重要である．しかし，保磁力は磁化の履歴現象において現れる材料特性値であり，その機構を一般的・微視的観点から解析することは現在でも非常に難しい．本講演では，このように通常の電子論的研究の枠組みに収まりづらい永久磁石の保磁力について，現在行われている理論的アプローチの現状について紹介する．

Nd-Fe-B 磁石の主相がもつ Nd₂Fe₁₄B 型結晶構造においては，ユニットセルに 68 個の原子が存在する（下図）．一般に希土類永久磁石において，その結晶磁気異方性は主に希土類イオンの 4f 電子に働く結晶場によってもたらされる．結晶場を定めるのは，4f 電子の周囲にある電荷分布であり，これは第一原理計算により求めることができる．また，Nd や Fe イオン上の磁気モーメント間に働く交換結合についてもおよその値を求めることが可能である．ただし，実際の計算においては 4f 電子の局在性や自己相互作用補正の問題などに注意を払う必要がある．さらに，第一原理計算的手法で直接的に調べることができるのはここままで，磁化反転過程や保磁力の評価を行うためには，別の階層の理論的枠組みが必要になる．そこで，磁化ダイナミクスを現象論的に記述する Landau-Lifshitz-Gilbert 方程式に第一原理計算で得られたパラメータを取り込み，物質の微視的情報を反映させたマイクロ磁気学的シミュレーションを行うことにより，保磁力評価を行う．このような複合的手法を用いることで，保磁力を増減させるような微視的要因をなんとか見出そうとすることが，現在とり得るもっとも着実なアプローチであると考えられる．



実際に我々は，上記の手法により Nd-Fe-B 磁石の保磁力評価を行ってきた．とくに，Nd₂Fe₁₄B 主相の(001)表面が存在するとき，その表面上に位置する Nd が面内磁気異方性を持ち，それによって系の保磁力が半減するという結果が得られている．講演では，これらの結果を概観するとともに，元素戦略磁性材料研究拠点（ESICMM）において今後進めていく予定の研究についても紹介したい．

文献

- [1] 土浦宏紀，榎裕太，守谷浩志，佐久間昭正；固体物理 **44**, 687 (2009).
- [2] 土浦宏紀，三俣千春，佐久間昭正；まてりあ (Materia Japan) **50**, 383 (2011).

次世代二次電池開発に向けた *ab initio* MD 及び Informatics による取り組み

産業技術総合研究所 安藤 康伸、大谷 実

次世代二次電池の研究開発は大容量化や安全性などの観点から近年盛んに進められている。特にリチウム空気電池はリチウムイオン電池と比べ10倍以上の重量エネルギー密度が得られるために電気自動車などへの応用が期待されている[1]。また元素戦略という視点でみた場合、レアメタルであるリチウムを用いない二次電池開発が求められており、ナトリウムイオン電池やマグネシウムイオン電池がポストリチウムイオン電池として注目を集めている。これら次世代二次電池研究に共通した課題は非常に多岐に渡っており、高機能・安全化のための材料探査（電解液または固体電解質・正極・負極）、電解液・電極劣化反応機構の解明、電池内における拡散係数などイオンの動的挙動、電極-電解質界面構造などが挙げられる。

こういった課題に対し、本グループでは現在、計算科学の立場から大きく分けて二つのアプローチを試みている。ひとつ目が密度汎関数法に基づいた第一原理分子動力学法 (*ab initio* molecular dynamics : AIMD) による解析、もうひとつが Informatics を用いた物質探査である。AIMD は本グループで開発した有効遮蔽媒質 (ESM) 法と AIMD を組み合わせることで帯電した電極-溶液界面への応用が可能となり、これまでに水の電気分解や電気二重層に関する研究などを行ってきた[2, 3]。また Informatics は低計算コストによる材料スクリーニングへの応用が期待されており、これまでに PLS 回帰分析を用いて、正極材料候補の結晶構造データからの正極内におけるリチウムのホッピングエネルギーの推定などがなされている[4]。

この講演では、本グループの昨今の研究状況を紹介する。AIMD による取り組みとして、まず手法開発の面から ESM 法の発展により可能となった電位一定の電極界面シミュレーション[5]について、また AIMD 計算に必要な手続きとして古典分子動力学を利用した電極-有機溶媒界面の初期構造モデリングなどの結果に関して、そして電池研究への応用例としてリチウム電極-固体電解質界面の電気二重層の研究について述べる。また Informatics に関してはその手法についてと、新構造・新物質探査に関する先行研究例を紹介する。

文献

- [1] Y. Wang, and H. Zhou, *Journal of Power Sources* **195**, 385 (2010).
- [2] M. Otani, I. Hamada, O. Sugino, Y. Morikawa, Y. Okamoto, and T. Ikeshoji, *J. Chem. Phys.* **25**, 3609 (2008).
- [3] Y. Ando, Y. Gohda, and S. Tsuneyuki, *Chem. Phys. Lett.*, in press.
- [4] R. Jalem, T. Aoyama, M. Nakayama, and M. Nogami, *Chem. Mater.* **24**, 1357 (2012).
- [5] B. Nicephore, T. Morishita, O. Sugino, and M. Otani, *Phys. Rev. Lett.*, in press.

ポスターセッション

16時30分~18時00分

2013年1月10日（木曜日）

時間依存密度汎関数法による窒化ホウ素ナノ構造物質の誘電関数の計算
Dielectric Function of BN nanostructures
by Time-Dependent Density Functional Theory

東京理科大学理学部物理学科、後藤広志、春山潤、胡春平、渡辺一之

近年、グラフェンの作成により二次元物質に対する関心が高まっている。そして、グラフェンと同様の蜂の巣型の原子構造を持つ窒化ホウ素に対しても窒化ホウ素シートが作成され、そのエネルギー損失スペクトルが測定された[1]。また別の報告では、窒化ホウ素ナノチューブを切り開くことによって窒化ホウ素ナノリボンが作成される[2]など、窒化ホウ素ナノ物質が身近な研究対象になってきている。

このような低次元の窒化ホウ素ナノ物質の実験による作成を受けて、本研究では実時間発展の時間依存密度汎関数法とベクトルポテンシャルの時間発展方程式を連立して解く[3]ことにより、バルク、シート、リボンの窒化ホウ素ナノ物質の誘電関数を求めた。

その結果、バルク及びシートのエネルギー損失スペクトルに対して実験結果と定性的に一致する計算結果が得られた。また、バルク窒化ホウ素、単層窒化ホウ素シート、一次元の窒化ホウ素ナノリボンのように構造が低次元になるにつれて、誘電関数の実部が減少し遮蔽効果が小さくなることが分かった。これらの傾向はグラファイトとグラフェンでも同様にみられるが[4]、窒化ホウ素では特に顕著に遮蔽効果の減少が見られた。この遮蔽効果の減少傾向について、グラフェンと窒化ホウ素について比較検討する。

文献

- [1]C. T. Pan, R. R. Nair, U. Bangert, Q. Ramasse, R. Zan, C. R. Seabourne, and A. J. Scott; Phys. Rev. B **85**, 045440 (2012).
- [2]H. Zeng, C. Zhi, Z. Zhang, X. Wei, X. Wang, W. Guo, Y. Bando, and D. Golberg; Nano. Lett. **10**, 5049 (2010).
- [3]G. F. Bertsch, J.-I. Iwata, A. Rubio, and K. Yabana; Phys. Rev. B **62**, 7998 (2000).
- [4]A. G. Marinopoulos, L. Reining, A. Rubio, and V. Olevano; Phys. Rev. B **69**, 245419 (2004).

2次元量子系におけるエンタングルメントスペクトル

東大院理 田中宗

エンタングルメントの研究は、量子情報科学・統計物理学・物性科学・量子基礎論・量子重力理論など非常に広範に渡る分野において、精力的に行われている。エンタングルメントエントロピーは量子情報処理の性能指標として重要な量であるだけでなく、エンタングルメントエントロピーを用いて、強相関量子系の特徴付けを行う試みが行われている。その一例として、1次元量子系におけるエンタングルメントエントロピーのサイズ依存性とギャップの有無の関係が知られており、ギャップがある場合には熱力学的極限においてエンタングルメントエントロピーの飽和値が端状態の自由度の対数となる。一方、criticalな系においては系のサイズとともに対数的な発散を示し、その係数が中心電荷で特徴づけられると理解されている。それに対し、2次元量子系における同様の関係については、計算の困難さゆえ、研究がそれほど進んでいないのが現状である。そこで我々は以下の2つのトピックについて検討した。

(A) 2次元 VBS 状態のエンタングルメント特性[1,2]

我々は VBS 状態を対称な2つの部分系に分割した場合の縮約密度行列をモンテカルロ法により求める方法を考案した。それを用いてエンタングルメントエントロピーのサイズ依存性及びエンタングルメントスペクトルを得た。特に正方格子上の VBS 状態の場合はエンタングルメントスペクトルの低エネルギー構造に1次元反強磁性ハイゼンベルク鎖のエネルギースペクトルと類似のものが見られた。これをより詳細に検討するために、*nested entanglement entropy* と呼ばれる量を導入し、2次元正方格子 VBS 状態のホログラフィック系における中心電荷を求めた。その結果、 $c=1$ (1次元反強磁性ハイゼンベルク鎖の中心電荷の値) に極めて近い値が得られた。

(B) 2次元量子格子気体模型のエンタングルメント特性[3]

排除体積効果のある正方格子ラダー及び三角格子ラダー上の量子格子気体模型の基底状態におけるエンタングルメント特性を検討した。その結果、対応する古典系の臨界点において、前者のホログラフィック系では2次元イジングモデルのユニヴァーサルティークラス、後者のそれでは2次元3状態ポッツモデルのユニヴァーサルティークラスでエンタングルメント特性が特徴づけられることを明らかにした。

上記の研究は、桂法称氏 (学習院大学)、川島直輝氏 (東大物性研)、Anatol N. Kirillov 氏 (京大 RIMS)、Vladimir E. Korepin 氏 (Stony Brook)、Jie Lou 氏 (Fudan Univ.)、田村亮氏 (物材機構) との共同研究である。

[1] H. Katsura, N. Kawashima, A. N. Kirillov, V. E. Korepin, and S. Tanaka: *J. Phys. A*, **43**, 255303 (2010). [IOP collections, Highlights of 2010 に選出]

[2] J. Lou, S. Tanaka, H. Katsura, and N. Kawashima: *Phys. Rev. B*, **84**, 245128 (2011).

[3] S. Tanaka, R. Tamura, and H. Katsura: *Phys. Rev. A*, **86**, 032326 (2012).

Ca_{2-x}Sr_xRuO₄における重い電子に関する FLEX 解析

東大院理 荒川直也

軌道自由度をもつ強相関電子系では、その多自由度性に由来して、単一軌道の系とは異なる、あたらしい現象が起こる。格子ひずみに敏感な超伝導転移温度、巨大磁気抵抗、異常ホール効果・スピンホール効果など、枚挙にいとまがない。

軌道自由度をもつ強相関電子系に属する Ca_{2-x}Sr_xRuO₄(CSRO)は豊富な電子状態をもち、Ru の t_{2g} 軌道と RuO₆ ひずみが電子状態を決定する上で重要な役割を果たす。実際、Ca 濃度に依存して、スピン三重項超伝導[1]、重い電子的な挙動[2]、金属絶縁体転移[3]を示す。しかし、多自由度性に由来する計算コストのため、この多様な電子状態の起源は解明されていない。

本研究課題では、CSRO の多様な電子状態の起源の解明および新しい概念の創出を目指し、ゆらぎ交換(FLEX)近似による電子状態解析を行っている。この手法の利点は量子臨界点近傍の金属の低温物性が議論できることである。したがって、 $x=0$ 近傍を除く CSRO の金属状態を定量的に議論する手法として FLEX 近似は適している。

CSRO の $x=0.5$ 近傍の重い電子的な挙動の起源を明らかにするため、電子・正孔型の散乱過程を考慮した FLEX 近似を使い、 $0.5 \leq x \leq 2$ の電荷ゆらぎとスピンゆらぎを考察した[4]。具体的には、 $x < 1.5$ で誘起される RuO₆ ひずみである rotation の効果を Ru の $4d$ 軌道と O の $2p$ 軌道の波動関数の重なり積分の変化として取り込んだ、有効 t_{2g} 軌道ハバードモデル[5,6]を用い、 $x=2, 0.5$ および d_{xy} 軌道のファンホープ特異点(vHs)の位置のみが $x=0.5$ と異なるモデルの 3 つの場合を詳しく調べた。

そして、本研究[4]は以下の 2 点を明らかにした：1) vHs の位置に依存する、 $q=(0,0)$ と $(\pi,0)$ のスピンゆらぎの競合による $x=0.5$ 近傍における著しい磁気不安定性の抑制、2) $q=(0,0)$ と $(\pi,0)$ 周りのスピンゆらぎの波数依存性のモード間結合による変調。前者は、スピンゆらぎが著しく増強されるにも関わらず、 $x=0.5$ 近傍が常磁性金属である実験事実を自然に説明できる。

本講演では、上述の 3 つのモデルの結果を比較し、CSRO の重い電子におけるゆらぎのモード間結合の効果に加え、rotation と vHs の位置の電子状態への影響について議論する。

文献

- [1] Y. Maeno *et al.*; Nature (London), **372**, 532 (1994).
- [2] S. Nakatsuji *et al.*; PRL, **90**, 137202 (2003).
- [3] S. Nakatsuji *et al.*; JPSJ, **66**, 1868 (1997).
- [4] N. Arakawa, in preparation.
- [5] N. Arakawa and M. Ogata; PRB, **86**, 125126 (2012).
- [6] N. Arakawa and M. Ogata; arXiv: 1211.1155.

Ru 酸化物における RuO₆ の tilting に関する FLEX 解析

東大院理 荒川直也

本研究会のもう一方の概要[1]で述べたように、本研究課題では、Ca_{2-x}Sr_xRuO₄(CSRO)の多様な電子状態の起源の解明および新しい概念の創出を目指し、ゆらぎ交換(FLEX)近似による電子状態解析を行っている。

これまでの研究では、CSROの $x=0.5$ 近傍の重い電子的な挙動[2]の起源を明らかにするため、 $0.5 \leq x \leq 2$ の組成の電子状態解析を行った[3-5]。そして、 $x=0.5$ 近傍の重い電子が、全軌道が絶縁体になるモット転移への臨界性として寄与をする $d_{xz/yz}$ 軌道と、 $q=(0,0)$ と $(\pi,0)$ 周りのスピンゆらぎの増大に伴う臨界的な電子・正孔散乱として寄与をする d_{xy} 軌道に由来することを明らかにした。

一方、 $x=0.5$ から Sr 濃度を減少させると、rotation に加え、RuO₆ の [110] 軸周りの回転である tilting が誘起され[6]、 $x=0.5$ から $x=0.2$ に向かって電子比熱係数が単調に減少する[2]。この実験事実は、CSRO の重い電子を理解するためには、tilting の電子状態への影響を明らかにする必要があることを示唆している。

そこで、rotation が有限な場合の tilting の影響を明らかにするため、電子・正孔型の散乱過程を考慮した FLEX 近似を使い、以下の3つのモデルの電荷ゆらぎとスピンゆらぎを調べた[7]：1) $x=0.2$ のモデル、2) $x=0.2$ に比べて rotation が小さいモデル、3) $x=0.2$ に比べて tilting が大きいモデル。ここで、tilting の電子状態への影響は、rotation のみを考慮した先行研究[3-5]と同様に、Ru の 4d 軌道と O の 2p 軌道の波動関数の重なり積分の変化として取り込んだ。

そして、本研究[7]は、rotation が有限な場合の tilting の影響が以下の2つであることを明らかにした：1) $q=(\pi,0)$ の反強磁性スピンゆらぎの増大、2) 最も主要である強磁性不安定性の抑制。

本講演では、上述の3つのモデルの結果を比較し、CSRO における tilting の電子状態への影響に加え、その他の Ru 酸化物における tilting の影響について議論する。

文献

- [1] 荒川直也;「計算物性物理学の新展開」, “Ca_{2-x}Sr_xRuO₄ における重い電子に関する FLEX 解析”, 2012.
- [2] S. Nakatsuji *et al.*; PRL, **90**, 137202 (2003).
- [3] N. Arakawa and M. Ogata; PRB, **86**, 125126 (2012).
- [4] N. Arakawa and M. Ogata; arXiv: 1211.1155.
- [5] N. Arakawa, in preparation.
- [6] O. Friedt *et al.*; PRB, **63**, 174432 (2001).
- [7] N. Arakawa, in preparation.

ピセン超伝導体の4バンド有効模型のFLEXによる解析

東大院 理¹ 荻宿俊風¹, 青木秀夫¹

アルカリ金属(K)をドープした芳香族分子(ピセン)は、有機超伝導としては高い転移温度 ($T_c=18\text{ K}$) を持つ[1]ことから注目を集めているが、超伝導メカニズムの理解は得られていない。例えば、フォノンによる従来型超伝導に関しても、ドーピングの取り扱い次第で T_c の理論値が変わってしまう[2]。一方、電子間相互作用も大きいと考えられ[3]、非従来型超伝導の可能性もあるが、その場合出発点とすべきモデルの選択が問題となる。

これについては、最近提案された K ドープ・ピセンの新しい合成方法[4]がヒントとなる。新しい方法では $T_c=18\text{ K}$ の相を選択的に合成できる(従来は $T_c=7\text{ K}$ の相も得られた)が、興味深いことに新しいサンプルは以前と異なる格子定数(より長い c 軸(層間)など)を与える。そこで、新しい格子定数を用いて第一原理計算により電子状態の解析を行った。今回は分子 1 個あたり 3 個の K がドープされた場合を考慮し、ドーパントの配置については、全ての K がピセン分子の herringbone 層内領域に配置される場合 ($K_3\text{picene}$) と、K が層間領域にも配置される場合 ($K_2K_1\text{picene}$) の 2 通りの場合を考えた[5]。その結果、例えばフェルミ面の構造が、以前の計算結果より単純になることを見出した。特に、c 軸長の伸長に応じてフェルミ面の 2 次元性が強くなっている(図 1 参照)。

次に、 $K_3\text{picene}$ と $K_2K_1\text{picene}$ の低エネルギー電子状態を多軌道(4バンド)ハバード模型で記述し、揺らぎ交換(FLEX)近似の範囲内で超伝導不安定性の強さ(線形化された Eliashberg 方程式の固有値 λ)を調べた。ここでは模型の性質の概観を知るため、軌道内(間)斥力 U (U') はパラメータとして扱い、温度は実際の T_c 程度とした。まず $U=U'$ のとき、スピンや軌道の揺らぎはあまり育たず、 λ も最大で 0.2 程度にとどまる。このとき最大の λ を与えるのは $K_3\text{picene}$ で U の値が全バンド幅に近いときであり、ギャップ関数はノードを持つ非従来型のものである。一方 $U'<U$ ($U'=0.5U$) の場合には、比較的スピン揺らぎが育ちやすく、 λ の最大値は 0.4 程度になる。以上の結果は、ピセンの超伝導を説明するには、今回無視した電子格子相互作用やフント結合などの効果を考える必要があることを示唆している。

[1] R. Mitsuhashi *et al*, Nature **464**, 76 (2010); Y. Kubozono *et al*, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 16476 (2011).
[2] A. Subedi and L. Boeri, Phys. Rev. B **84**, 020508 (2011); M. Casula *et al*, Phys. Rev. Lett. **107**, 137006 (2011).
[3] Y. Nomura *et al*, Phys. Rev. B **85**, 155452 (2012).
[4] T. Kambe *et al*, Phys. Rev. B **86**, 214507 (2012) (Editors' Suggestion).
[5] T. Kosugi *et al*, Phys. Rev. B **84**, 214506 (2011).

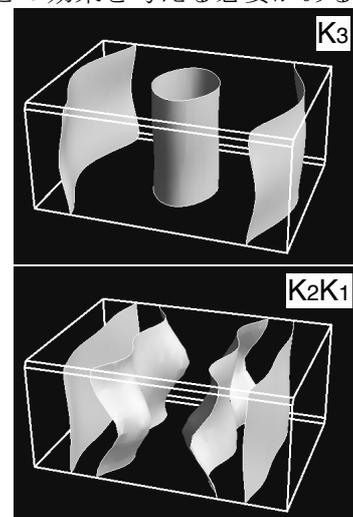


図 1. フェルミ面.

ディラック電子系 α -(BEDT-TTF)₂I₃ における欠陥誘起ゼロエネルギー局在状態

東大院理 金尾太郎、松浦弘泰、小形正男

近年、擬2次元分子性導体 α -(BEDT-TTF)₂I₃ (α -(ET)₂I₃) がディラック電子系であることが明らかにされ、注目を集めている[1, 2]。他のディラック電子系（グラフェン等）と異なり、この物質ではバルクの測定が可能であり、比熱[3]やNMR[4]の測定からディラック電子の存在が確かめられてきた。しかし、低温での電気抵抗はディラック電子系に期待される振る舞いとは異なり、 $\log T$ 依存性を示すことが報告されており、問題となっている[5]。サンプル依存性を示すことから、この振る舞いには I₃⁻アニオンの乱れや ET 分子欠陥が関係すると考えられる。

不純物や格子欠陥は結晶性固体の伝導性や磁性に影響を与えることが知られている。特にディラック分散を持つグラフェンにおいては、単原子空孔によりゼロエネルギー（ディラック点）に局在状態が生じることが明らかにされている[6, 7]。しかし、 α -(ET)₂I₃ におけるこうした欠陥の理論的研究は限られている[8]。

そこで本研究では α -(ET)₂I₃ 中の欠陥周辺における電子状態を調べた。手法として強束縛模型の実空間における対角化を用いた。その結果、グラフェンの場合と同様に局在状態がディラック点に現れることを見出した。さらに、スーパーセル法を用いて欠陥のある場合の熱力学量（比熱、スピン帯磁率）を計算した。その結果、欠陥のない場合には最低温でゼロとなるスピン帯磁率が、局在状態によるフェルミ面上の状態密度のために有限の値を取ることがわかった。

文献

- [1] N. Tajima, S. Sugawara, M. Tamura, Y. Nishio, and K. Kajita; *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 051010 (2006).
- [2] S. Katayama, A. Kobayashi, and Y. Suzumura; *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 054705 (2006).
- [3] T. Konoike, K. Uchida, and T. Osada; *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**, 043601 (2012).
- [4] M. Hirata, K. Ishikawa, K. Miyagawa, K. Kanoda, and M. Tamura; *Phys. Rev. B*, **84**, 125133 (2011).
- [5] N. Tajima, R. Kato, S. Sugawara, Y. Nishio, and K. Kajita; *Phys. Rev. B*, **85**, 033401 (2012).
- [6] K. Wakabayashi; *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 2500 (2002).
- [7] M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea, and J. M. Gomez-Rodriguez; *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 096804 (2010).
- [8] A. Kobayashi, S. Komaba, S. Katayama, and Y. Suzumura; *J. Phys. Conf. Ser.*, **132**, 012002 (2008).

パルス光による固体表面の超高速誘電関数変化の第一原理計算

筑波大数物科¹、原子力機構²、筑波大計科セ³、ワシントン大⁴
佐藤駿丞¹、篠原康¹、乙部智仁²、矢花一浩^{1,3}、George F. Bertsch⁴

本発表では、強いパルス光がフェムト秒程度の時間スケールで固体表面に引き起こす誘電応答の時間変化に対する第一原理計算について報告する。

我々のグループでは、時間依存密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、ブロッホ関数に対する時間依存 Kohn-Sham 方程式を実時間・実空間で解くことにより、高強度なフェムト秒程度のパルス光が引き起こす非線形な電子ダイナミクスを調べている。

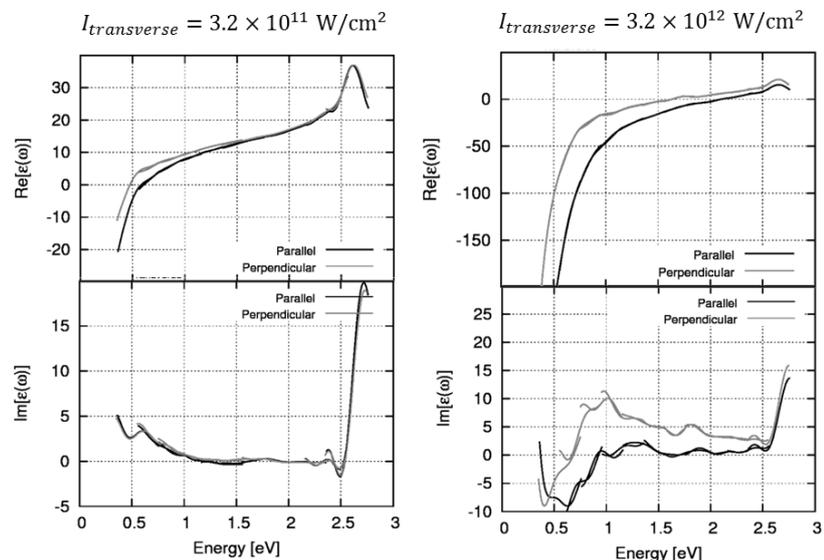
高強度なパルス光が物質へ入射すると、光電場により電子が励起され、物質の誘電的な性質はフェムト秒またはそれ以下の短時間のうちに大きく変化する。このような誘電的性質の超高速変化は、実験的には2つのパルス光を用いたポンプ・プローブ実験により調べられている。

我々は、このようなパルス光による物質の超高速誘電応答変化を理論的に調べるため、「ポンプ・プローブ数値実験」を行った。すなわち、時間差を伴う強弱2種類のレーザーパルスが物質に照射する第一原理シミュレーションを行い、最初の強いポンプ光が物質中の電子を励起し、2番目の弱いプローブ光に対する物質の応答から、ポンプ光により励起した物質の誘電的な性質を調べた。

Si 結晶に対するポンプ・プローブ数値実験から得られた、ポンプ光により電子励起が引き起こされた後の Si 結晶の誘電応答を図に示す。左右の図は、それぞれ物質内でのピーク強度が $3.2 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ 、 $3.2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ となるポンプ光が照射された後の、Si 結晶の誘電関数である。図中にはポンプ光とプローブ光の偏光方向が平行の場合(Parallel;黒)、垂直の場合(Perpendicular;灰)の誘電率がそれぞれ示してある。

図から、誘電関数の実部が低振動数側で大きな負の値をとっていることが分かる。これはポンプ光により電子が伝導帯へ励起し、物質の誘電的性質が金属的になっていることを示している。また高強度のポンプ光では、ポンプ光とプローブ光の偏光方向により異なる誘電的性質の変化がもたらされていることが分かる。

図. 強いパルス光が照射された後の Si 結晶の誘電関数



GaP固溶体太陽電池材料の物質デザイン

東大理¹、東大物性研² 合田 義弘¹、常行 真司^{1,2}

太陽電池材料として高格子ミスマッチ化合物半導体が注目されている[1]。これは、中間バンド半導体とも呼ばれ、光学遷移の可能な中間バンドの存在により複数のバンドギャップ値を活用出来るため、通常の太陽電池材料よりも多数の太陽光スペクトルを活用する事が出来る。一方理論的には、密度汎関数理論(DFT)の一般化密度勾配近似(GGA)はバンドギャップ値を過小評価してしまうため、太陽電池のための材料設計には不十分である。そのため、密度汎関数の近似における「ヤコブの梯子」[2]を一つ昇る必要がある。そこで本研究では、DFT-GGA汎関数と非局所Hartree-Fock交換項を断熱結合定理に基づき混合したハイブリッドDFT法により様々なGaP固溶体(完全結晶と異なりGaP固溶体は容易に直接ギャップとなり得る。)の電子状態と光学伝導度を第一原理的に計算し、ドーパントの種類・ドーパント量および欠陥構造の影響を考察した。

電子状態はハイブリッドDFTのHSE汎関数[3]を用いて計算し、光学伝導度は時間依存摂動論を用いて求めた。図1の通り、HSE汎関数はGGA-PBE汎関数において過小評価されていたバンドギャップ値を改善するため、光学伝導度スペクトルが上方にシフトしている事が分かる。また、ハイブリッドDFTの計算コストはGW等の非占有状態を用いた多体摂動論よりも十分に低く、実験で想定される格子ミスマッチ半導体におけるドーパント濃度(0.4-1.8%)を考慮したスーパーセルによる第一原理構造サンプリングを行う事が可能となった。様々なドーパント種を検討した結果、MgとOの同時ドーピングが生成エネルギーと中間バンド位置および光学遷移確率の観点から有望である事が分かった[4]。

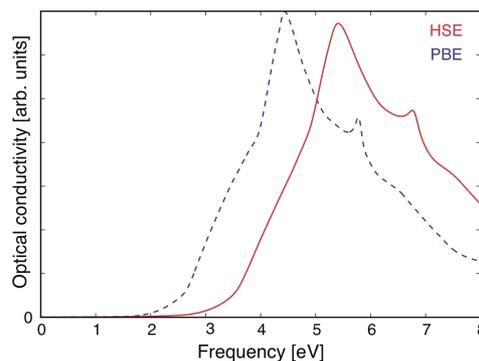


Figure 1: Optical conductivity of zinc-blende GaP.

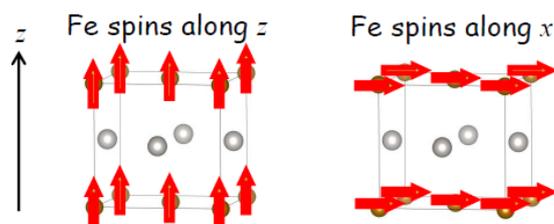
- [1] A. Luque and A. Marti, *Nature Photon.* **5**, 137 (2011).
- [2] J.M. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, and G.E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- [3] J. Heyd, G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **124**, 219906 (2006).
- [4] Y. Gohda and S. Tsuneyuki, *Appl. Phys. Lett.*, in press.

平面波基底+PAW 法による相対論的第一原理電子状態計算の実装と L1₀ 型合金の結晶磁気異方性の計算

産総研ナノシステム 小杉太一、三宅隆、石橋章司

物質科学研究が対象とする系や現象は近年ますます多様化してきている。中でもスピン自由度が関連する現象は、スピントロニクス研究の発展もあり、非常に注目を集めている。それらの現象はしばしば相対論効果によるものであることが知られており、正確かつ高速なシミュレーションへの需要が高まりつつある。現在我々はスピン-軌道相互作用(SOI)を含む相対論的第一原理電子状態計算の実装を QMAS (Quantum Materials Simulator)[1]に行っている。PAW 法[2]に基づき、平面波基底による 2 成分スピノル波動関数で電子状態を記述することで SOI を扱う手法を採用しているため、自己無撞着な相対論的第一原理計算を高精度かつ効率的に行うことができる[3]。今回の発表ではその進捗と応用を紹介する。具体的にはペナルティ汎関数により各原子のスピンの向きを固定する手法を実装した。これによりノンコリニア磁性や結晶磁気異方性(MCA)の計算が可能となった。また交換相関汎関数として局所密度近似(LDA)だけでなく一般化勾配近似(GGA)も実装した。軌道磁気モーメントの計算も実装した。

我々が実装した相対論的電子状態計算の応用として、今回は FePt などの L1₀ 型合金の MCA の計算を紹介する。FePt の鉄原子のスピンは強磁性的な配置であるが、その向きによって安定性が異なる（下図参照）ことが実験的に知られている。LDA と GGA の使用による計算値の比較や先行研究[4]の計算結果との比較も含め、これらの物質の MCA を系統的に調べた。また軌道磁気モーメントが全磁気モーメントにどのくらい寄与しているかも発表する予定。



FePt ではスピン-軌道相互作用により結晶磁気異方性が生じている

文献

[1] <http://qmas.jp>

[2] Blochl, Phys. Rev. B **50** (1994) 17953; Kresse and Joubert, Phys. Rev. B **59** (1999) 1758

[3] T. Kosugi, T. Miyake, and S. Ishibashi, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 074713

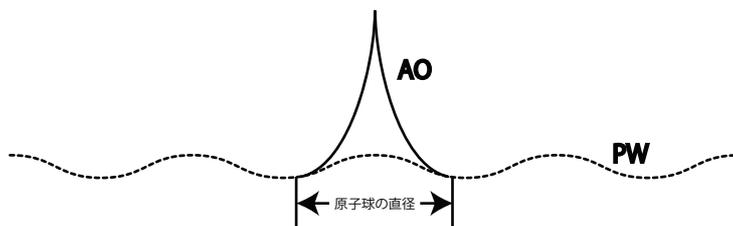
[4] G. H. O. Daalderop *et al.*, Phys. Rev. B **44** (1991) 12054; A. Sakuma, J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 1422; A. Sakuma, J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 3053

全電子第一原理グリーン関数法によるフラーレン分子の光励起スペクトル

東大物性研¹ 野口良史¹、杉野修¹

密度汎関数理論の枠組みを超えて多体の摂動論に基づく第一原理グリーン関数法は物質の光励起スペクトルを精度良く計算することの出来る手法である。一粒子グリーン関数の極は（逆）光電子分光などの基底状態から電子数を±1変化させる一電子励起エネルギーに対応しているし、また電子-ホール二粒子グリーン関数の極は電子が非占有状態に打ち上げられる際の遷移エネルギーに対応している[1]。これらの励起エネルギーを高精度に求めることができる手法として、一粒子グリーン関数に対する Dyson 方程式と二粒子グリーン関数に対する Bethe-Salpeter 方程式を共に *GW* 近似の範囲で解くいわゆる *GW+Bethe-Salpeter* 法が広く知られている。

近年、全電子混合基底法プログラム (TOMBO) に MPI+OpenMP によるハイブリッド並列版の第一原理 *GW+Bethe-Salpeter* 法を実装した。*GW* 計算では Fock 交換項の評価には芯電子準位を含むすべての占有軌道を求めなければならない一方で、*GW* 相関項の評価には真空準位よりも上の無限に広がった自由電子状態を求めなければならない。全電子混合基底法では図 1 に示すように一電子波動関数を原子軌道関数 (AO) と平面波 (PW) で表す。そのために、原子核に局在した芯電子状態から自由電子状態まであらゆる電子状態を効率よく記述することができる。また分子やクラスターなどの孤立系から結晶系まであらゆる物質を効率よく取り扱うことができる。



本研究では、全電子第一原理 *GW+Bethe-Salpeter* 法を、孤立フラーレン分子 (C₆₀、C₇₀、PCBM) に適応し、その第一イオン化ポテンシャルや電子親和力などの一電

図 1. 全電子混合基底法による一電子波動関数。原子球はお互いに重ならないように用意される。原子球内は主に孤立原子を動径方向に解くことで得られる原子軌道(AO)で、その外側は平面波 (PW) で記述される。また AO と PW は原子球の境界上でなめらかに接続される。

子励起エネルギーや光学ギャップなどを計算する。これらの結果は実験値や他の計算手法の結果などと比較をして本計算手法の精度を確認する。またフラーレン分子に外部電場を印加して、励起スペクトルに与える影響を議論する予定である。

文献

[1] Y. Noguchi, O. Sugino, M. Nagaoka, S. Ishii, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.*, **137**, 024306 (2012).

***Ab initio* Modeling of the Hydrogen Adsorption on Pt(111) Surface**

Tran Thi Thu Hanh, Yoshinari Takimoto, and Osamu Sugino
The Institute for Solid State Physics,
The University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan
thuhanhsp@issp.u-tokyo.ac.jp

The hydrogen adsorption on the Pt(111) electrode surface has been intensively investigated. To gain insight into detailed atomistic picture on the equilibrium coverage and structure, we have constructed a lattice gas model by determining the on-site energy and the interaction parameters using the first principles total-energy calculation. Therein atop, fcc, hcp and bridge sites are covered by hydrogen atoms under various coverage conditions ($0\text{ML} < \theta \leq 1\text{ML}$) and the total-energy calculations are done for the (1x1), (2x2) and (3x3) cells. The total-energies of (3x3) cell, corrected by the zero-point energy (ZPE), are found well fitted to the lattice gas model. With this model, the Monte Carlo (MC) simulation has been performed. The first-principles calculation combined with MC simulation successfully explains the interaction of H atoms on the Pt(111) surface. We are calculating to identify the active site of the hydrogen adsorption on the Pt(111) surface, which has been hitherto conceptually discussed but has not been shown by an atomistic simulation.

Title

Symmetric Tensor Decomposition Description of Fermionic Many-Body Wavefunctions

Authors

Wataru Uemura and Osamu Sugino
The Institute for Solid State Physics

Abstract

The configuration interaction (CI) is a versatile wavefunction theory for interacting fermions but it involves an extremely long CI series. Using a symmetric tensor decomposition (STD) method, we convert the CI series into a compact and numerically tractable form. The converted series encompasses the Hartree-Fock state in the first term and rapidly converges to the full-CI state, as numerically tested using small molecules. Provided that the length of the STD-CI series grows only moderately with the increasing complexity of the system, the new method will serve as one of the alternative variational methods to achieve full-CI with enhanced practicability.

色素増感型太陽電池における酸化還元対に関する考察

¹ 東大院総合文化, ² 東大院工, ³ 物材機構 城野亮太^{1,2}, 隅田真人³, 館山佳尚³, 山下晃一²

[背景]

色素増感型太陽電池は、シリコン系太陽電池と比べ製造工程が簡易で原料も入手容易であることから次世代のクリーンエネルギー源として期待されている。エネルギー変換効率 η は短絡電流密度 J_{SC} 、開放電圧 V_{OC} 、フィルファクター ff の積を入射光強度 P_{in} で除したものによって表される。

$$\eta = J_{SC} \cdot V_{OC} \cdot ff / P_{in}$$

短絡電流密度は色素の光捕集能力、開放電圧は電解液中の酸化還元対の電位と酸化チタン伝導体下端のエネルギー差で見積もることができ、それぞれの最適化が行われてきた。酸化還元対はヨウ素(I_3^-/I^-)が広く用いられおり、変換効率向上のためにより高い V_{OC} を示す酸化還元対の開発が望まれているが、その酸化還元反応機構について十分な理解が得られているとは言いがたい。そこで酸化還元準位を量子化学計算によって決定することで電解液中の酸化還元反応を考察した。

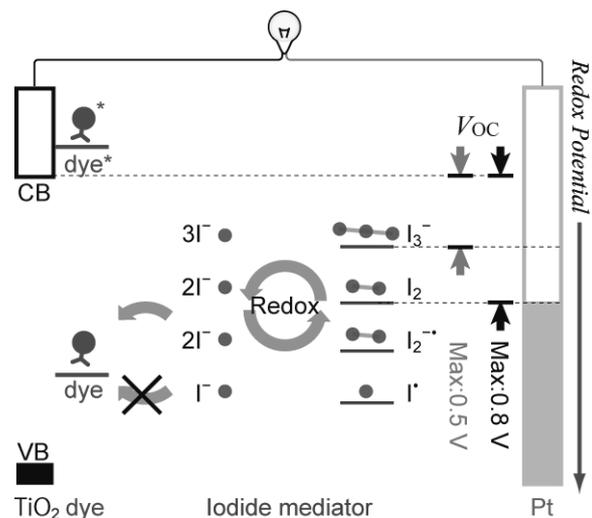
[方法]

計算はB3LYP/DGDZVPレベルで行った。アセトニトリル溶媒をIEFPCMを用いて連続体として近似した。酸化還元準位 $E(O/R)$ は熱力学的サイクルによって以下の式によって計算した。ここで IP_v は垂直イオン化ポテンシャル、 λ は再配向エネルギー、 $\Delta\Delta G_{gas}$ は気相における自由エネルギー変化の差、 $\Delta\Delta G_{sol}$ は溶媒和エネルギーの差 $E(H^+/\frac{1}{2}H_2)$ は標準水素電極(4.44 V)である。

$$E(O/R) = IP_v - \lambda + \Delta\Delta G_{gas} + \Delta\Delta G_{sol} - E(H^+/\frac{1}{2}H_2)$$

[結果と考察]

まずはじめにコバルト錯体に注目し、比較的簡単な計算方法によって酸化還元準位の実験値を再現することに成功した。また、配位子を構成する官能基の種類が IP_v を、配位子の構造が λ を決定づけている事がわかった。この研究により、コバルト錯体の酸化還元電位を自在に制御することが可能になると考えられる。次にコバルト錯体の酸化還元準位と、実験で測定された V_{OC} から酸化チタンの伝導体下端のエネルギーを -0.2 V vs NHE と見積り、ヨウ素を用いたDSSCの電子伝達機構を考察した。従来からの I_3^-/I^- が電子伝達を担うという考えは理論最大開放電圧(max V_{OC})が 0.55 V程度であるのに対し、実測の V_{OC} が 0.7 V以上を示すことから棄却され、 $I_2/2I^-$ が光電極・対極の両方において重要な電子移動反応であることがわかった。本研究を基にした新規酸化還元対の設計指針構築への発展が期待できる。



[文献]

[1] Jono, R.; Sumita, M.; Tateyama, Y.; Yamashita, K. *J.Phys.Chem.Lett.* **3**, 3581 (2012)

トランスコリレイティッド法と乱雑位相近似に基づく相関波動関数の最適化とその固体バンド計算への適用

東大院理¹、東大物性研² 越智正之¹、常行真司^{1,2}

固体における高精度な第一原理計算手法の開発を目指して、我々はトランスコリレイティッド (TC) 法 [1-4] の開発を行ってきた。TC 法は波動関数理論の一種であり、以下のようなジャストロウ・スレイター型の多体波動関数を仮定する。

$$\Psi = F\Phi$$

$$F = \exp\left(-\sum_{i,j} u(x_i, x_j)\right): \text{ジャストロウ因子} \quad \Phi = \det[\phi_i(x_j)]: \text{スレイター行列式}$$

そして、多体の第一原理ハミルトニアンをジャストロウ因子で相似変換することにより、多体問題を相似変換ハミルトニアンに関する一体問題に帰着させる。そして一電子の SCF 方程式をハートリー・フォック法等と同様に導出することによって、それを解いてバンド構造や全エネルギーを得ることが出来る。

こうしてスレイター行列式に含まれる一電子軌道は効率的に最適化することが出来る一方で、ジャストロウ因子の最適化は計算コストの観点から難しい。そのため従来、TC 法での固体計算では、一様電子ガスの RPA 解析に基づく遠距離漸近形とカusp条件を満たす簡単な形を適用してきた[4]。本研究では、ジャストロウ因子最適化のための新しい枠組みを提案し、その適用例を紹介する。具体的には、ジャストロウ因子の遠距離漸近形は、一様電子ガスではなく計算対象の物質に対して RPA を適用した結果を用いて決定し、これによってギャップの大きい絶縁体のバンドギャップは改善されることがわかった。また近距離の最適化には擬分散最適化という別の指導原理 (cf. 別だがよく似た手法として[5]) を用いて、固体シリコンのジャストロウ因子が効率的に最適化されることを確かめた。

文献

- [1] S. F. Boys and N. C. Handy, Proc. R. Soc. London Ser. A **309**, 209 (1969).
- [2] S. Ten-no, Chem. Phys. Lett. **330**, 169 (2000).
- [3] N. Umezawa and S. Tsuneyuki, J. Chem. Phys. **119**, 10015 (2003).
- [4] R. Sakuma and S. Tsuneyuki, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 103705 (2006).
- [5] S. F. Boys and N. C. Handy, Proc. R. Soc. London Ser. A **310**, 43 (1969).

非天然型塩基対を含んだDNA系に対するオーダーN法第一原理計算

理研 QBiC¹、物材機構²、UCL³ 大塚教雄¹、有田道朗²、David R. Bowler³、宮崎剛²

近年、核酸化学の分野では、人工的に設計した塩基（非天然型塩基）を DNA に導入し、遺伝子情報の拡張コードとした複製・転写・翻訳システムの理解や再構成、それに伴う人工アミノ酸を含んだ機能性タンパク質の創製を目指した研究が行われている。最近、理研の平尾等は、独自の設計指針から複製と転写で機能する非天然型塩基とその塩基対 Ds-Pa[1]の開発に成功している[2]。今後は、更なる機能性を持たせ、より洗練された非天然型塩基対を創製する分子設計指針が必要とされている。

本研究では、我々が開発してきたオーダーN法第一原理計算 CONQUEST [3,4]を用いて、計算シミュレーションによる分子設計や生体分子の機能理解といった観点から、この非天然型塩基対を含んだ DNA の系に対し、構造安定性や環境効果を電子状態から明らかにする事を目的としている。今回は、非天然型塩基対を含んだ DNA 系に対して、超大規模計算に向けたオーダーN法第一原理 DFT 計算の精査に関する報告を行う。

水溶液中の DNA モデル系として、非天然型塩基対 Ds-Pa の 1 対分を含んだ DNA12 塩基対に MD プログラム AMBER で水分子を加え、全原子数 11,912 原子 (DNA: 763 原子、Na: 22 原子、H₂O: 3709 分子 = 11,127 原子) を作成した。MD 計算による平衡状態計算後のスナップショットの 1 構造を用いた (図 1)。図 2 に CONQUEST 計算による、この水溶液中の DNA モデル系の Force を示す。この構造では、18 番目の Cytosine のリン酸部分の酸素が Force の最大値であった (桃色)。一方、薄緑色で示した部分は、人工塩基 Ds と Pa の Force 部分である。また、経験的な van der Waals 汎関数 (DFT-D2) を導入した結果を示す予定である。

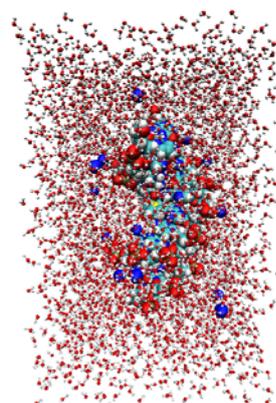


Figure 1. DNA including one unnatural base pair system, which contains 11,912 atoms.

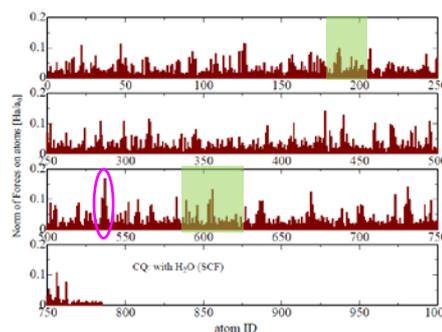


Figure 2. Atomic forces of DNA including one unnatural base pair.

文献

- [1] Ds: 7-(2-thienyl)-imidazo[4,5-b]pyridine, Pa: pyrrole-2-carbaldehyde.
- [2] I. Hirao et al., Nature Methods., 3, 729-735 (2006).
- [3] D. R. Bowler, T. Miyazaki, Rep. Prog. Phys. 75, 036503 (2012).
- [4] T. Otsuka, et al., J. Phys. Condens. Matter, 20, 294201 (2008)., T. Otsuka, T. Miyazaki, Int. J. Quantum Chem. (2012), DOI:10.1002/qua.24094.

第一原理 $O(N)$ 計算プログラム CONQUEST における局在軌道の最適化

物質・材料研究機構¹、ロンドン大² 中田彩子¹、D. R. Bowler²、宮崎 剛¹

$O(N)$ 第一原理計算は大規模系を高精度に取り扱うための有力な手法である[1]。我々の開発しているプログラム CONQUEST では、密度行列最小化法に基づいて計算を行う際に密度行列の局所性を利用することで $O(N)$ を実現しており、密度行列計算における切断半径を調節することで計算の精度やコストを制御できる。最近では百万原子を越える系に対する第一原理計算も可能であることを示している[2]。CONQUEST では有限要素基底、擬原子軌道(PAO)基底の二種類の実空間基底を用いることができる。PAO 基底では、各原子上に局在化した基底関数を用いることによって、少数の基底で効率的に高精度な結果を得ることが可能である。この各軌道上の複数の基底関数は、線形結合を取ることでより少数の基底関数(サポート関数)へと縮約することができる。CONQUEST では、この線形結合係数を最適化することで、精度を維持しながらサポート関数の数を減らすことが可能である。

本発表では、これまで各原子上の PAO で構成していたサポート関数を、近接原子上の PAO も含む形で作成する手法を導入することで、より高精度なサポート関数を作ることを試みる。多原子に跨るサポート関数を作成する際に、各原子上のサポート関数の直交性を課すように線形結合係数を決定することによって、重なり行列の打ち切りによる計算の不安定性を取り除くことができると考えられる。また、最近 Rayson らにより、各原子における切断半径内の分子軌道を少数の原子基底に射影することによって線形結合係数を決定する方法が提案された[3]。この方法を導入することで各サイトの化学結合に一層対応した係数を決定することができ、より高精度なサポート関数を作ることができる。

Rayson の方法を量子化学計算プログラム GAMESS に導入してテスト計算を行った。基底関数として、分極

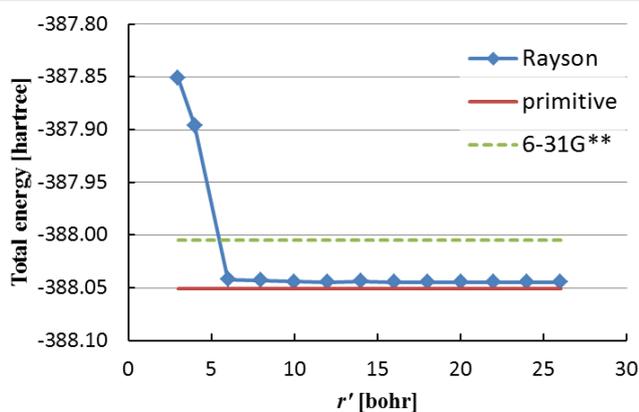


図 1. $C_{10}H_{12}$ の切断半径 r' による全エネルギー変化.

double ζ 基底である 6-31G** の縮約を解いた primitive 基底を用いた。図 1 に $C_{10}H_{12}$ 分子(全長約 25 bohr)における切断半径に対するエネルギーの収束性を示す。Rayson の方法による SZ 基底を用いた場合、6 bohr 程度の小さい切断半径でもエネルギーは primitive 基底のものにほぼ収束し、従来の DZP 基底よりも高精度なエネルギーが得られた。上記の方法の CONQUEST への導入については当日示す。

[1] D. R. Bowler and T. Miyazaki; Rep. Prog. Phys., **75**, 036503 (2012).

[2] D. R. Bowler and T. Miyazaki; J. Phys.: Condens. Matter, **22**, 074207 (2010).

[3] M. J. Rayson and P. R. Briddon; Phys. Rev. B, **80**, 205104 (2009).

Monte Carlo Simulations of Structure and Entanglements in Polyolefin Melts

Materials Science Laboratory, Mitsui Chemicals, Inc., Sodegaura City, Japan¹,
MCAnac, Sodegaura City, Japan², Dept. of Macromolecular Physics, IEM CSIC, Madrid, Spain³,
Dept. of Materials Science and Eng., National Technical University of Athens, Athens, Greece⁴
K. Moorthi¹, K. Kamio², J. Ramos³, D. N. Theodorou⁴

Short chain branched (SCB) polyolefins such as poly(ethylene-co-1-butene), poly(ethylene-co-1-hexene) or poly(ethylene-co-1-octene) are new generation polyolefin materials, which exhibit excellent mechanical properties in the solid state. We investigate the effect of comonomer on physical properties of the SCB polyolefin melts [1], which could also be relevant in characterizing the amorphous phase of solid SCB materials. We apply a connectivity altering Monte Carlo method specialized to SCB polymers [2] to equilibrate atomistic models of SCB melts containing ensembles of long chains (1000 atoms on average in the backbones) at 450 K. The MC trajectories are analyzed using the Z1 [3] and CReTA [4] codes to determine key microscopic properties related to entanglements. We report how chain dimensions, primitive path lengths, $\langle L_{pp} \rangle$, number of kinks between strands, Z_{topo} , and tube diameters, $\langle a_{pp} \rangle$, scale with backbone weight fraction, $\phi = M_{bb}/M$, where M_{bb} and M are the backbone and molecule molar masses. We find that the calculated tube diameters, $\langle a_{pp} \rangle$, of SCB melts scale with the backbone weight fraction, ϕ , as $\langle a_{pp} \rangle \sim \phi^{-0.46}$, close to the scaling predicted by the binary contact model, $\langle a_{pp} \rangle \sim \phi^{-0.5}$ and in disagreement with the packing model prediction $\langle a_{pp} \rangle \sim \phi^{-1.27}$. Similar scaling relationships are observed experimentally for polymer solutions, and reproduced by the present methods.

References

- [1] K. Moorthi, K. Kamio, J. Ramos, D.N. Theodorou, *Macromolecules* **45**, 8453 (2012).
- [2] R. Ramos, L. Peristeras, D.N. Theodorou, *Macromolecules* **40**, 9640 (2007)
- [3] M. Kröger, *Comput. Phys. Commun.* **165**, 209 (2005).
- [4] C. Tzoumanekas, D.N. Theodorou, *Macromolecules* **39**, 4592 (2006)

歪んだ三角格子ハイゼンベルクモデルにおける相転移

物材機構¹、東大院理²、東大物性研³ 田村亮¹、田中宗²、川島直輝³

幾何学的フラストレーションを内在する系では、スパイラルスピン構造のような、非従来型の磁気秩序が現れる。このような非従来型の磁気秩序が現れる場合、秩序変数空間に依存して興味深い相転移が現れる。例えば、三角格子反強磁性ハイゼンベルクモデルでは、基底状態が120度構造となるため、秩序変数空間は $S_0(3)$ である。このモデルではこの秩序変数空間 $S_0(3)$ に関連して、有限温度で Z_2 渦転移と呼ばれるトポロジカル相転移が起こることが示唆されている[1]。また、複数の競合する相互作用がある三角格子ハイゼンベルクモデルでは、秩序変数空間が $S_0(3) \times C_3$ で記述されるスパイラルスピン状態が現れる。この場合、有限温度で C_3 対称性の破れを伴う一次相転移が有限温度において起こることが報告されている[2, 3]。

本研究では、上述の複数の相互作用のある三角格子ハイゼンベルクモデルを変形し、秩序変数空間が $S_0(3) \times Z_2$ となるモデルの相転移現象に着目する。このモデルは、三角格子の三つの辺のうち一つの辺に沿った相互作用を他の辺に沿った相互作用とは異なる値に変化させることにより、元々のモデルが有している格子の三重回転対称性を取り除いたものである。この効果によって基底状態では二回対称性が破れた磁気構造が出現する。モンテカルロ法を用いた数値シミュレーションの結果からこのモデルでは二回対称性の破れを伴った連続相転移が有限温度で起こることがわかった。さらに有限サイズスケリングを用いた解析から、この二次相転移は二次元イジングモデルのユニバーサリティクラスに属していることがわかった[4]。さらに、秩序変数空間 $S_0(3)$ に関連して起こる Z_2 渦対の解離現象を調べるため、 Z_2 渦度の計算を行った。その結果、 Z_2 渦対の解離は二次相転移と同時に起こることがわかった。

このような格子の一つの軸に沿った方向の相互作用が他の軸に沿った方向とは異なるという状況は、ある方向に沿った格子の歪みによって現れると考えられる。つまり、本研究で得られた結果は、格子の歪みによる相転移の次数の変化が起こることを示している。格子歪みは、自発的な歪みや圧力によって現実物質において頻繁に出現する。そのため、本研究で得られた現象は、現実のフラストレート磁性体においても観測される可能性があると考えている。

文献

- [1] H. Kawamura and S. Miyashita, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 4138 (1984).
- [2] R. Tamura and N. Kawashima, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 103002 (2008).
- [3] R. Tamura and N. Kawashima, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 074008 (2011).
- [4] R. Tamura, S. Tanaka, and N. Kawashima, arXiv: 1209.2520.

スピン系の厳密対角化パッケージの並列化と高精度化

東大物性研¹ 坂下 達哉¹、藤堂 眞治¹、五十嵐 亮¹

[研究の概要]

統計物理の大規模シミュレーションには、量子モンテカルロ法等の統計的手法が知られているが、これらの手法では負符号や統計誤差の問題がある。このような問題が起こる場合には、厳密対角化の手法は依然として有用である。

厳密対角化のパッケージとしては TITPACK をはじめ KobePack, SpinPack といったライブラリが知られているが、いずれもボトルネックとなる固有値解法において十分な並列化が施されていない。そのため、例えば反強磁性ハイゼンベルグ鎖を対称性を用いてブロック対角化しても、扱えるサイト数は少ない。

本研究の目的は、上記のパッケージをもとに効率的な並列化を行うことで、扱えるサイト数をわずかでも増加させることである。また、固有値解法に対して数値誤差の少ない高精度な実装方法を追求することも課題としてあげられる。作成したパッケージは最終的に ALPS (Algorithms and Libraries for Physics Simulations) に組み込み公開することを目標とする。

[具体的な目標]

厳密対角化のプログラムは、小規模、中規模、大規模の系に対して三種類を用意する。

小規模用のプログラムでは、ハミルトニアンを密行列として扱い、固有値解法にも密行列用の Householder 三重対角化+二分法+逆反復法を用いる。既存の厳密対角化のパッケージにおいて、この実装は自前で提供されることが多いが、これを ScaLapack 等のライブラリに差し替えた場合との性能を比較する。また、QR 法や分割統治法など他の固有値解法の使用も検討する。

中規模・大規模用のプログラムでは、疎行列を扱う。疎行列の固有値解法においては、疎行列と近似固有ベクトルとの積演算を繰り返し行うが、スピン系に現れる疎行列はゼロ要素が非常に多く特殊な形状をしているため、これを利用した効率的な実装が期待できる。疎行列の固有値解法として既存のパッケージで用いられているのは、主に Lanczos 法である。最初に、これを MPI と OpenMP により並列化する。しかしながら、Lanczos 法は固有値が縮退に近い状況では不安定である。そのため、近年、疎行列の固有値解法として Jacobi-Davidson 法などの新しい解法が考案されている。Lanczos 法とこれらの新しい解法を適用した場合の解の収束速度、精度を比較する。

[現在までの進捗状況]

現在、eigenK, SLEPc 等の固有値計算ライブラリを ALPS のテストプログラムに組み込み、システム B を用いてベンチマークを採取している。これらのベンチマークは、ライブラリのリンクを容易にするために作成したスクリプト等と合わせて早期に公開して他の利用者の便宜を図る予定である。

ALPS/diagonalization の並列化とそのフェルミオン系への応用の試み

東大物性研 五十嵐亮、坂下達哉、藤堂眞治

ALPS(Algorithms and Libraries for Physics Simulations)プロジェクト[1,2]は、強相関量子格子模型のための、C++による高性能なシミュレーションコード、およびその基盤となるライブラリを提供するオープンソースプロジェクトである。我々は現在、ALPS ライブラリを基盤にした厳密対角化プログラム ALPS/diagonalization の並列化に取り組んでいる。今回は、フェルミオン系への応用を念頭に置いてその並列化の現状を報告する。

ALPS/diagonalization は、ハバード模型、アンダーソン模型からスピン模型まで、多様な強相関量子模型を、1次元鎖から3次元面心立方格子などまで、多様な格子形状に配置した系をシミュレーションできる汎用性の高いプログラムである。一方で、対角化という手法の制約から、大きい格子の計算には、並列化が必須である。ALPS/diagonalization は、その汎用性から、厳密対角化のリファレンス実装となりうると考えており[3]、また、ワークステーションから、スーパーコンピュータまで幅広い規模で利用できるよう、OpenMP 並列化による最大40倍(ノード内のコア数)の高速化、およびOpenMP/MPI ハイブリッド並列化による最大10000倍程度までのウィークスケーリングによる高速化を目指している。

一般に、ハミルトニアン行列の生成ルーチンは軽視されがちであるが、疎行列法であれば、計算量のオーダーが対角化と同等であるため、独自の並列化実装が必須である。本報告では、この生成ルーチンの並列化の現況について、OpenMP 並列化の効果を中心に報告する。

参考文献

- [1] A. F. Albuquerque et al. (ALPS collaboration), *J. Mag. Mag. Mater.* 310, 1187 (2007).
- [2] B. Bauer et al. (ALPS collaboration) *J. Stat. Mech.* P05001 (2011).
- [3] J. S. M. Anderson, M. Nakata, R. Igarashi, K. Fujisawa and M. Yamashita *Comp. Theor. Chem. in press* (doi:10.1016/j.comptc.2012.08.018).

動的異方性制御を用いた量子相転移の数値的解析

東大院工¹, 東大物性研² 安田真也¹, 藤堂眞治²

有限サイズスケールリングでは、複数のシステムサイズ L に対してシミュレーションを実行し、転移点直上で物理量が L に対して巾的に振る舞うことを用いて、臨界点(相転移点)を特定し、臨界現象を特徴づける臨界指数の組を求める。ここで、特に等方的な系においては L に対して同じ巾で振る舞う物理量同士の比(臨界振幅)も臨界現象を特徴付ける普遍的な値を取ることが知られており、一般的にこちらの方がより精密な評価が可能である。しかしながら、臨界振幅は系のアスペクト比に依存するため、系が異方的な相互作用を持っている場合には有用な量ではない。

近年、有限サイズスケールリングを用いて Wenzel らにより行われた研究で、ある種の異方的相互作用を持つ量子スピン系のモデルが通常予想されるものと異なるユニバーサリティクラスに属するという結果が出たことが報告され[1]、実際に特定の異方性をシステムが持っている場合は、有限サイズスケールリングに対する補正項の影響が大きくなるという可能性が指摘された[2]。我々は、異方性を取り除くことで有限サイズスケールリングに対する補正を小さくし、臨界振幅をより詳細に評価することにより、上記の結果をより精密に検証できると考えた。そこで Robbins-Monro アルゴリズムを用いて、モンテカルロシミュレーションの実行中に、異方的な相互作用を持つ系を effective に等方的な系に動的に調整するという手法を考案し、上記モデルでの計算を行った。当日は、我々のアルゴリズムの詳細に加え、文献[1]で提案されたモデルが通常ユニバーサリティクラスに属する古典系と同一の臨界振幅が得られたことを発表する。

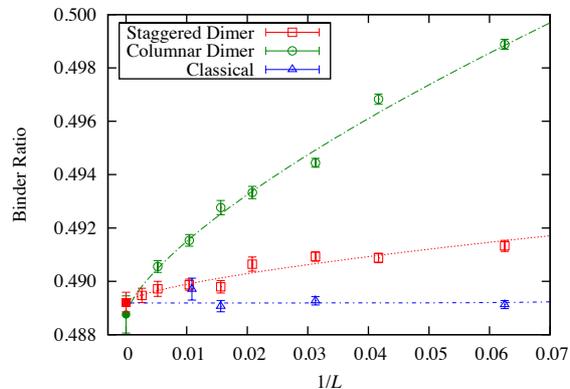


図: 計算結果. 赤(□)が問題となった2次元量子系, 緑(○)が異方性のパターンを変えた模型, 青(△)が3次元古典系に対応している. 熱力学極限では、いずれも同じ臨界振幅を得る.

文献

- [1] S. Wenzel, L. Bogacz, and W. Janke; Phys. Rev. Lett., **101**, 127202 (2008)
- [2] L. Fritz, R. L. Doretto, S. Wessel, S. Wenzel, S. Burdin, and M. Vojta; Phys. Rev. B, **83**, 174416 (2011)

局所 Z_2 ベリー位相の量子モンテカルロ計算

東大院工¹、東大物性研² 本山裕一¹、藤堂眞治²

$S=1$ 反強磁性鎖や $S=1/2$ 反強磁性梯子の基底状態は、全体として $S=0$ となり、また有限の励起ギャップが開いた状態となる。これらの基底状態は、相互作用の強さを変えることによって量子相転移を起こす。これらの相は磁化といった古典的な秩序変数では区別できないが、バレンスボンド描像を用いて、あるボンドや切断面を横切るバレンスボンドの数の偶奇を見ることで区別できる。そして、この偶奇を見るためには、例えばストリング秩序変数[1]などのトポロジカル秩序変数を用いる必要がある。

局所 Z_2 ベリー位相[2]はトポロジカル秩序変数の1つである。これは局所的に（たとえばある1本のボンドに）摂動をあたえて系を断熱的に変化させ、ひとまわりして元の系に戻ってきた時に基底状態が得る幾何学的位相である。基底状態に縮退がなく有限の励起ギャップが開いており、さらに系が反ユニタリー対称性（たとえば時間反転対称性）を持つ場合、この値は基底状態の、摂動を与えた局所的な性質に応じて 0 か π に二値化される。そして、この値は量子化されているので、ギャップが閉じない限り他の摂動に対して安定であり、秩序変数として用いることができる。スピン系では、摂動をあるボンドのひねりとして入れるとベリー位相が定義でき、バレンスボンド描像において、バレンスボンドが奇数本あるボンドでは π が、偶数本あるボンドでは 0 となる。ストリング秩序変数でもバレンスボンドの偶奇を測れるが、ベリー位相では有限系でも二値化されるので相転移を捉えやすく、また、2次元以上の系でも適用できるという利点がある。しかし、今までは厳密対角化でのみ計算が行われており、特に2次元系において、十分大サイズの計算がなされているとは言いがたい。そこで、量子モンテカルロ法のような、大規模計算を系の次元によらず、バイアスなしに行う計算手法が必要となる。

我々は量子スピン系の局所 Z_2 ベリー位相を、量子モンテカルロ法を用いて計算する手法を提案し、テストとして梯子系に適用した[3]。ベリー接続の計算において複素数重み問題が発生するが、これはメロンクラスターアルゴリズムと Wang-Landau アルゴリズムとを使うことで回避できる。また、梯子系においては、ベリー接続の値そのものからも熱力学的極限での相転移点を引き出すことができるとわかった。

一次元では転移の両側が共にギャップ系であり、両側共にベリー位相の値が 0 か π となって熱力学的極限での相転移点を見積もりやすい。一方二次元以上では大抵、転移の片側がギャップレス相となり、モンテカルロ法でうまく転移点を見出す方法は非自明であり、その方法の調査が今後の課題である。

文献

- [1] M. den Nijs and K. Rommelse, Phys. Rev. B 40, 4709 (1989).
- [2] Y. Hatsugai, J. Phys. Soc. Jpn. 73, 2604 (2004).
- [3] Y. Motoyama and S. Todo, arXiv:1211.3471

Lennard-Jones 系の融解曲線

愛媛大学大学院理工学研究科 浅野優太、湊崎員弘

Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルはアルゴンをはじめとする希ガス分子間の相互作用をよく記述できており、標準的なポテンシャル関数として物性理論の幅広い分野で用いられている。LJ 系に対しては、これまでに多くの計算機シミュレーションの結果の報告がなされており、熱力学的性質に関する豊富な知見が蓄積されている。しかしながら、これまでの結果は全て、数値計算の便宜上、引力ポテンシャルをある距離 r_c で 0 とする引力ポテンシャルの切断を採用している。この切断が系の熱力学的性質に大きく影響することはよく知られた事実である。即ち、切断の仕方如何で異なる巨視系が現れることになる。

よく用いられる切断の方法としては r_c において、(1)ポテンシャルを 0 とする、(2)ポテンシャルをシフトして連続的に 0 とする、(3)ポテンシャルの値と微係数を 0 とする、三方法があげられる。近年、引力ポテンシャルの取り扱いが系の平衡融点に及ぼす影響の体系的な調査が行われ、「純粋」な LJ 系の結果を再現するために必要な r_c 値は $6.0 \sim 6.5 \sigma$ と報告がなされている[1-2]。ここで、 σ は LJ 粒子の特徴的な長さを表す量である。また、方法(3)を用いれば純粋な LJ 系を再現するための r_c 値は他の二方法にくらべ小さくとることができ、計算量が大幅な減少できるとの報告もある[3]。ところが、これらの結果に用いられている「純粋」な LJ 系というのは、やはり有限の r_c 値を用いており、真に純粋であるとは言い難い。従って、後者の姿をあらわにすることは真の基準系を得るという点で極めて重要な意義をもつ。

本研究では、引力ポテンシャルの切断を避けるために、周期境界条件によって生じるイメージ粒子間相互作用の求和に対して拡張 Ewald 法[4]を適用した。粒子数 $N=256$ の系に対して λ 積分[5]を用いて固相及び液相での自由エネルギーを求め、平衡融点を決定する。この方法を有限サイズ効果が無視できる、より大きな系に適用することによって真の固-液相境界が得られる。

文献

- [1] A. Ahmed and R. J. Sadus; J. Chem. Phys. **133**, 124515 (2010).
- [2] E. A. Mastny and J. J. de Pablo; J. Chem. Phys. **127**, 104504 (2007)
- [3] S. Toxvaerd and J. C. Dyre; J. Chem. Phys. **134**, 081102 (2011)
- [4] K. Fuchizaki; J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 4051 (1993).
- [5] J. Q. Broughton and G. H. Gilmer; J. Chem. Phys. **79**, 5095 (1983).

剪断流下の脂質膜系の構造形成

東大物性研¹、Forschungszentrum Jülich²

芝 隼人¹、野口博司¹、Gerhard Gompper²

生体中の膜を構成する脂質分子二重膜系の構造変化は、ソフトマター科学の中心的課題の一つである。特にオニオン相と呼ばれる主に剪断流下で頻繁に観察される充填マルチラメラベシクル構造は長年の未解決問題として 20 年来議論されてきた。オニオン相は強い粘性の増加（シアシックニング）を伴い、ソフトマターレオロジーの典型的問題でもある。このオニオン相を構成する脂質膜の層数は 100 層以上におよび、その空間スケールの大きさからこれまでシミュレーションの研究対象とされることがなかった。本質的に大規模シミュレーションが必要となる課題であるとともに、非平衡系で起こる秩序形成の例として物理学的に興味深い課題である。

本研究ではオニオン相の形成機構解明に繋げることを目標として、マルチラメラベシクルを非経験的に研究できるよう、粗視化された脂質膜モデルを構築、大規模シミュレーションを用いて解いた。モデルは、脂質二重膜分子数百個を 1 粒子で表現し一重膜で表す粗視化度の大きな古典粒子モデルであり、少ない自由度でより多くの空間自由度を表すことが可能である。このモデルに陽溶媒を取り入れた合計 100 万粒子程度の分子動力学体系を空間分割型の並列化によって用意し、Lees-Edwards 型境界条件によって剪断を印加可能なシミュレーションスキームを構築・実装した。特に、最新の結果においては、粗視化粒子の離散性に伴うアーティファクトとして出現する、枯渇相互作用の排除に注意を払った。

物性研究所スーパーコンピューター、および東大情報基盤センターOakleaf-FX 上での最大 1024 コア並列計算により、剪断率、膜の組成比に対する相図を調べた。十分に膜の組成比が大きい場合には、剪断流に対して垂直面内に不安定化を起し、円柱形状に近づく。この状態から得られる膜密度に対する静的構造因子はリング状であり、実験で見られるものに近い。球状マルチラメラ充填ベシクル相の実現には時空間方向のサンプリングが不足しており、更なる計算の大規模化、ダイナミクスの加速がこれからの課題である。

文献

- [1] H. Shiba, H. Noguchi, and G. Gompper, in preparation.
- [2] H. Shiba and H. Noguchi, Phys. Rev. E 81, 051501 (2011).

球状ベシクルに内包されたベシクルの形状決定機構の解明

お茶大院理¹、東大物性研²、University of Ljubljana³、Jožef Stefan Institute⁴、東北大理⁵、坂下あい^{1,2}、Primož Ziherl^{3,4}、今井正幸⁵、野口博司²

生物の身体は適度な柔軟性と伸縮性を持ち合わせているため、目的に応じて様々な形状をとることが可能である。このような現象は細胞レベルでも起こっており、とりわけ赤血球はその優れた変形能から得られる形状は多岐にわたる。物理学の分野ではその形状決定機構の解明を目指し研究が行われてきた。先行研究で細胞の膜形状は脂質分子が担っていることが明らかにされたため、実験には脂質二分子膜から成る小胞（ベシクル）が用いられる。ベシクルは周囲の環境を変化させることで赤血球に見られるさまざまな形状に変形するが、それらは Area-difference-elasticity (ADE) model で説明が可能である[1,2]。

近年生体膜研究はより複雑な系へと展開されている中、我々はミトコンドリアに注目した。ミトコンドリアはほぼ全ての細胞に含まれる細胞小器官であり、外膜と内膜の二重の生体膜から成る。主な機能は生体活動に必要なエネルギーの生産で、内膜に特殊な陥入構造をとることで生産効率を高めている。従来この陥入構造は化学反応により再現されるものと考えられてきたが、我々は外膜の存在が形状決定の鍵を握っていると考えた。

そこで本研究では球状ベシクルに他の形状のベシクルが内包されているマルチラメラベシクルの変形過程を実験的に撮影し、それを元にシミュレーションを用いて形状決定機構の解明を目指した。我々が用いた手法は動的三角格子モデル[3]であり、現在最も実験と良く一致する理論モデルである ADE model の効果を取り入れている。その結果類似研究[4]で報告されている stomatocyte 状の陥入構造に加えて、新たにミトコンドリアに見られる陥入に似た形状や、胚のような区画構造を得ることに成功した。

文献

- [1] S. Svetina and B. Žekš, *Eur. Biophys. J* **17**, 101 (1989).
- [2] A. Sakashita, N. Urakami, P. Ziherl, and M. Imai, *Soft Matter* **8**, 8569 (2012).
- [3] H. Noguchi, and G. Gompper, *Phys. Rev. E* **72**, 011901 (2005).
- [4] O. Kahraman, N. Stoop, M. M. Müller, *New J. Phys.* **14**, 095021 (2012).

Quantum Monte Carlo study of high-pressure cubic TiO₂

北陸先端大情報科学¹、テヘラン大物理² 前園涼¹、モハデセ・アバスネジャド²

立方晶蛍石構造をとるチタン酸化物の高圧相は、超硬物質としての可能性[1,2]や、高い誘電定数故の光学的性質[3,4]から、応用可能性を含めて興味を持たれている物質である。本研究では、量子拡散モンテカルロ法電子状態計算を用いて、この相の物性を取り扱った[5]。当該手法においては、安定な数値的射影演算を確保し、且つ、格子定数などの基礎物性を適切に記述するチタン擬ポテンシャルの選定が挑戦的の難点とされている。この点について、異なる幾つかのコアサイズや擬ポテンシャル生成法について注意深い事前検討を行った[6]。超硬物質としての可能性に関して、密度汎関数法での結果の齟齬が議論されてきたが[1,2]、本手法による体積弾性率の算定では、ダイヤモンドの 450 GPa 程度に対し、250GPa 程度と同定され、超硬物質としての可能性に否定的な結果を支持した。光学的性質に関連して、光学ギャップの算定を行った。GW 法によるギャップ値の報告[7]と整合する結果を得た。当該物質の高い誘電定数を巡って、密度汎関数法による赤外モードのフォノン周波数算定に幾つかの取り組みがあり[3,4]、調和近似下での見積もりにおいて、互いの齟齬のある報告が知られている。本手法で赤外モードを見積もると、大きな非調和性が示され、これを取り入れる事で構造がより安定化する可能性が示唆された。

TABLE IV. The Excitation energies at the Γ and X wave vectors of c-TiO₂. The statistical error bars on the DMC energies are ± 0.07 eV. $\Gamma_{25\nu} \rightarrow \Gamma_{15\nu}$ is the width of the valance band at the Γ point calculated via indirect excitations to X_{2c} , and $X_{5\nu} \rightarrow X_{2\nu}$ is the width of the two highest valance bands at the X-point calculated via indirect excitations to Γ_{12c} .

Exciton	(in unit of eV)					
	DMC (Ewald) ^a	LDA-USPP ^a	PBE-USPP ^a	PBE-NCPP ^a	PBE-WIEN2k ^a	GW ^b
$X_{2\nu} \rightarrow \Gamma_{12c}$	2.90	1.05	1.11	1.22	1.13	2.369
$X_{5\nu} \rightarrow \Gamma_{12c}$	5.21	3.29	3.17	3.23	3.17	4.932
$\Gamma_{15\nu} \rightarrow X_{2c}$	4.76	2.76	2.65	2.63	2.64	3.994
$\Gamma_{25\nu} \rightarrow X_{2c}$	10.76	8.27	7.67	7.62	7.63	9.921
$\Gamma_{15\nu} \rightarrow \Gamma_{12c}$	4.10	1.98	1.97	2.06	1.98	3.602
$\Gamma_{25\nu} \rightarrow \Gamma_{15\nu}$	6.01	5.49	5.02	4.98	4.99	5.927
$X_{5\nu} \rightarrow X_{2\nu}$	2.31	2.23	2.06	2.02	2.04	2.563

a; Our work[1], b; ref.[3]

文献

- [1] V. Swamy et.al., Phys. Rev. Lett. **98**, 035502 (2007).
- [2] Y.C. Liang et.al., Phys. Rev. B **77**, 094126 (2008).
- [3] M. Mattesini et.al., Phys. Rev. B **70**, 115101 (2004).
- [4] G.-M. Rignanese et.al., Int. J. Quantum Chem. **101**, 793 (2005).
- [5] M. Abbasnejad, E. Shojaee, M. R. Mohammadizadeh, M. Alaei, and R. Maezono, Appl. Phys. Lett. **100**, 261902 (2012).
- [6] M. Abbasnejad, M. R. Mohammadizadeh and R. Maezono, Europhys. Lett. **97**, 56003 (2012).
- [7] X. G. Kong, Y. Yu, and T. Gao, Eur. Phys. J. B **76**, 365 (2010).

パイロクロア酸化物 $Y_2Mo_2O_7$ におけるスピン軌道物理の第一原理計算

産総研 NRI¹、JST-CREST²、東大工³ 品岡寛^{1,2}、三宅隆^{1,2}、石橋章司^{1,2}、求幸年³

4dパイロクロア酸化物 $R_2Mo_2O_7$ は、電子相関による金属絶縁体転移と格子構造の持つ幾何学的フラストレーションの効果を調べる格好の舞台として注目を集めている[1]。その中で、絶縁体である $R=Y, Dy, Tb$ といった物質群は、 Mo^{4+} が $S=1$ の磁気モーメントをもった典型的な 3次元幾何学的フラストレート磁性体として知られている。しかし、それらの物性には未解決の問題が多い。例えば、(1) これらの物質では、乱れの強さに依らず、従来の理論では説明できない高い温度 ($\sim 20K$) でスピングラス転移を示す。(2) Mo^{4+} は軌道自由度を持つが、どのような軌道状態が実現されているか不明である。(3) 絶縁体化の機構が明らかではない。近年、スピンと局所的な格子歪みとの結合の効果として、(1)の問題が理解できることが示された[2]。

今回の発表では、(2),(3)の問題を明らかにする目的で、最も精力的に実験が行われている物質のひとつである $Y_2Mo_2O_7$ に着目し、その電子状態を調べた結果を紹介する。相対論的電子構造計算コード QMAS [3]を用いて、local spin density approximation (LSDA)+ U 法に基づく計算を行った。このコードは、スピン軌道相互作用の効果や、ノンコリニア磁性を取り扱うことが出来る。実際の研究では、最大 1024 並列の並列計算を物性研スパコン・システム B にて実行した。

計算の結果、 U が大きい領域で、いわゆる all-in-all-out 磁気構造をもつ絶縁状態が基底状態であることを明らかにした。またそこでは、異なる磁気構造をもつ多数の状態が小さな励起エネルギー ($< 10meV/Mo$) を持って存在することを明らかにした。その中には、強磁性モーメントを持つ状態も含まれる (2-in-2-out 構造など)。このような特異な励起構造は、この物質が等方的な反強磁性体であるという従来の描像では説明できない。我々は、Dzyaloshinsky-Moriya (DM) 相互作用、異方的な交換相互作用、 $\langle 111 \rangle$ 容易軸異方性を含む古典スピン模型によって、これらの励起構造を説明できることを見いだした。特に、交換相互作用の成分のうち、 $Mo-Mo$ ボンドに平行な成分のみが反強磁性的であり、残りの非等価な 2 方向では強磁性的であることを示した。

以上の結果は、軌道の自由度とスピン軌道(LS)結合が重要な役割を果たしていることを示唆している。そのため、我々は、オンサイトクーロン相互作用、酸素 8 面体の三回対称歪み、LS結合を考慮した 3 軌道(t_{2g})模型を考えた。三回対称歪み、スピン軌道相互作用、 Mo 原子間のホッピングの値は最局在ワニア関数を用いて第一原理計算から決定した。本模型を解析した結果、(1) LS 結合によって軌道自由度の縮退が破れること、(2) 軌道自由度まで含めた幾何学的フラストレーションによって、低エネルギーに多数の異なる磁気秩序が現れることを明らかにした。これらの結果は、(2),(3)の問題のみならず、多くの実験結果を矛盾なく説明する可能性をもっている。

文献

[1] T. Katsufuji *et al.*, PRL **84**, 1998 (2000); S. Iguchi *et al.*, PRL **102**, 136407 (2009); J. S. Gardner *et al.*, Rev. Mod. Phys. **82**, 53 (2010).

[2] H. Shinaoka, Y. Tomita, and Y. Motome, PRL **107**, 047204 (2011).

[3] <http://qmas.jp/>

時間依存密度汎関数法と密度汎関数摂動論による 非断熱結合係数の高精度計算

東理大理¹、東大物性研² 胡春平¹、塚越隆行²、杉野修²、渡辺一之¹

電子励起状態においては状態の交差が頻繁に起こり、交差点の付近で断熱近似(ボルン・オッペンハイマー近似)が破綻するため、非断熱ダイナミクスを行う必要がある。これを念頭に、我々は時間依存密度汎関数法(TDDFT)に基づき、非断熱結合係数(NAC)を効率的に求める計算手法を開発してきた [1, 2]。特に、**d-matrix** (演算子 $\partial/\partial R$ の行列; R は原子核位置)に基づいた手法では、擬ポテンシャル近似による問題を回避でき、並進不変対称性を満たすように高精度な結果を達成した [2]。しかし、これまで **d-matrix** の行列要素の計算は、すべての原子の位置を微小に変位させ、それぞれの原子構造での DFT-SCF 計算をしてから差分法より実行してきた。このような数値微分の方法では、試行錯誤で微小な変位の量を適当に設定する必要がある。そこで今回、我々は密度汎関数摂動論(DFPT)を用いたことで、**d-matrix** を“analytic” に計算でき、計算コストも半分以下に抑えた。

フォノンの第一原理計算手法として知られた DFPT では、Kohn-Sham 軌道の原子変位に対する微分を **linear response orbitals** として定義し、それが Sternheimer 方程式の解であることが導かれていた[3]。よって、Sternheimer 方程式を自己無撞着に解けば **d-matrix** も求められる。(実装上は **linear response density** から **d-matrix** を求めることになっている)。この DFPT の手順は、ABINIT コード[4]にすでに実装されていたので、**d-matrix** の計算に非常に簡単な方法で移植することができる。発表ではさらに詳細な実装手順と計算結果を議論する[5]。

文献

- [1] C. Hu, H. Hirai and O. Sugino, J. Chem. Phys. **127**, 064103 (2007); **128**, 154111 (2008). C. Hu, O. Sugino, and K. Watanabe, J. Chem. Phys. **135**, 074101 (2011).
- [2] C. Hu, O. Sugino, H. Hirai and Y. Tateyama, Phys. Rev. A **82**, 062508 (2010).
- [3] Tavernelli et al., J. Chem. Phys. **130**, 124107 (2009).
- [4] X. Gonze et al., Comp. Mater. Sci. **25**, 478 (2002). URL: <http://www.abinit.org>
- [5] C. Hu, T. Tsukagoshi, O. Sugino, and K. Watanabe, submitted.

計算機マテリアルデザインの役割～固体表面・界面ナノ領域における反応解析～

阪大院工 國貞雄治, 中西寛, Wilson Agerico Diño, 笠井秀明

21世紀に入り科学技術の進歩は目覚ましく、これまで未来絵巻として描かれていた新規デバイスや新規材料が次々と開発されている。その一方では、従来の手法では解決できないような問題も浮上してきている。ナノテクノロジーの発展は目を見張るばかりだが、新規デバイス開発がナノメートルオーダーやそれ以下の微細領域に及ぶにつれ、量子効果を考慮しなければならなくなっている。また、効率良く新規材料を開発するためには、計算機シミュレーションで予測してから実験を行う必要がある。このような状況において、今日、量子力学に基づき、実験に頼らない高信頼性シミュレーションが求められている。

これらの要望に応える計算手法である第一原理計算は、量子力学から導かれる密度汎関数理論に基づいており、実験値等の経験的パラメータに頼らない物性予測が可能である。第一原理計算手法の開発と、最近の計算機性能の飛躍的な発展により、第一原理を根幹としたコンピューショナル・マテリアルズ・デザイン(CMD[®])が現実性を増しており、このCMD[®]による知的設計が産業へ応用展開されることが期待される。CMD[®]による先行特許出願についても、その戦力的重要性が高まるものとして期待される。

以上は文献[1]の「はじめに」より転載している。7年を経て、まさにそのとおりの思う。量子シミュレーションに基盤を置く新規デバイスや新規材料の開発は、実験のみに頼るアプローチに比べて、研究開発の方向性が明確となり、設備投資費や材料費等のコスト削減に貢献できるという点で優位性をもつ。

講演では、東京大学物性研究所共同利用スーパーコンピュータを用いて行った固体表面・界面ナノ領域における反応解析に関する最新の研究事例[2-8]を紹介する。特に、固体表面上での水素分子のオルソ・パラ転換[7]等に関する研究成果を報告する。

文献

- [1] 笠井秀明, 赤井久純, 吉田博 編; 計算機マテリアルデザイン入門, 大阪大学出版会 (2005).
- [2] Y. Kunisada, H. Kishi, F. Dimas, M. Y. David, H. Nakanishi, H. Kasai, T. Asari, S. Hayashi; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 02BB04 (2010).
- [3] Y. Kunisada, H. Nakanishi, H. Kasai; *J. Phys. Soc. Jpn.*, **80**, 084605 (2011).
- [4] Y. Kunisada, M. C. S. Escaño, H. Kasai; *J. Phys. : Condens. Matt.*, **23**, 394207 (2011).
- [5] Y. Kunisada, H. Nakanishi, W. A. Diño, H. Kasai; *Curr. Appl. Phys.*, **12**, S115 (2012).
- [6] H. Kishi, A. A. m B. Padama, R. L. Arevalo, J. L. V. Moreno, H. Kasai, M. Taniguchi, M. Uenishi, H. Tanaka, Y. Nishihata; *J. Phys. : Condens. Matter*, **24**, 262001 (2012).
- [7] Y. Kunisada, H. Kasai; *J. Phys. Soc. Jpn.*, in press.
- [8] その他関連論文リスト

<http://www.dyn.ap.eng.osaka-u.ac.jp/web/publications.html>

第一原理量子シミュレーションによる表面・界面ナノ領域における反応解析

阪大院工 岡耕平、中西寛、Wilson Agerico Dino、笠井秀明

固体表面では、原子・分子の吸着、表面内部への吸収、気相中への散乱、表面の吸着原子の剥ぎ取りによる分子生成等の様々な現象が起こる。また、このような原子・分子の吸着や剥ぎ取りによって、電子状態が変化して電気伝導特性、磁性状態の変化なども引き起こされる。このような原子・分子の表面反応とそれに付随する電子状態の変化は産業分野における技術開発と密接に関連している。例えば燃料電池電極触媒の開発、触媒表面の設計、表面ナノ領域における物性制御等が挙げられる。これらの表面での粒子の挙動を電子論に基づくミクロな立場から理解することは実用上非常に重要である。固体表面近傍における原子・分子の動的振る舞いに関する研究は、電子分光法、走査トンネル顕微鏡等、非常に高度な実験技術に支えられている。現在、計算機の発展に伴い理論計算は物性の解析や予測を超え、望まれる物性をもつデバイスをデザインする領域に踏み込みつつある。当該デザインは、現代の科学技術開発の目標である環境負荷の低下、エネルギー利用の高効率化、貴金属の代替材料探査等の実践に大きく貢献しうる。我々は、この観点から第一原理電子状態計算を援用して、固体表面ナノ領域における原子・分子の振る舞いを解析してきた。

表面ナノ領域での原子・分子の反応の中でも金属表面における水素及び酸素の表面吸着反応は、あらゆる自然現象において重要である。水素の生成過程は宇宙の物質状態の起源解明などにも大きな役割を果たすと期待されているが、同位体の生成比など未解明な点が多い。また、水素は次世代クリーンエネルギーとして注目を浴びており、高性能燃料電池や水素貯蔵材料の設計と開発には水素と表面との反応機構を十分に理解することが重要である。しかし、従来の水素のシミュレーションでは水素原子核の量子効果を入れておらず、水素反応の解明には至っていない。また、酸素に関しても、燃料電池極材料の開発に酸化反応と表面被覆過程の解明が重要である。金属表面での酸化被膜の形成による不動態化は古くから研究が行われているが、活性化障壁や反応経路は未だ完全な解明には至っていない。

本講演では、固体表面での水素及び酸素の反応において旧来の電子のみを量子論的に取り扱うのではなく、核の運動の内部自由度・量子効果も考慮に入れた量子力学に基づく量子ダイナミクスのシミュレーションについて講演する。具体的には、水素と酸素の持つ量子状態が表面での吸着反応に及ぼす影響について述べる。特に、燃料電池に焦点を当て、電極表面及び透過膜での水素と酸素の吸着(脱離)反応を解析し、高性能かつ安価な新規材料をデザインした研究について詳細に講演する予定である。

磁性薄膜の電子状態及び磁気異方性とその電界効果の第一原理計算

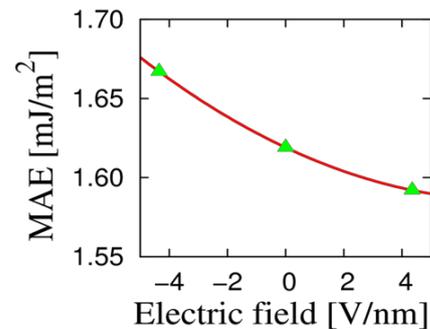
金沢大自然¹、金沢大理工²、田口裕作¹、加藤春紀¹、原口辰也¹、小田竜樹²

スピントロニクスにおける研究は、MRAM 開発の分野等で急速に推進されている。特に、スピン注入やスピントルク等の技術において、メモリ密度、書き換えスピード、メモリ不揮発性の面で優れたものが現れている。メモリの微細化に伴って磁化反転の際の低消費電力化は実現すべき課題であるが、電場によって磁性を制御することでメモリ書き換えの際の閾値電流を低減させる方法が試されてきた。近年では電場による磁性制御の考え方をさらに進めて、例えば、磁性薄膜の実験で誘電性層を使い、室温で電場を印加することによって保磁力または磁気異方性変化、強磁性転移温度の変化が報告されている[1,2]。電場印

加に伴い磁性金属層への電場侵入を考慮する必要があるので、電場による変調を理論計算の立場から明らかにすることは欠かせない。私たちはこれまで MgO/Fe/M 及び MgO/M/Fe/Au (M=Pt, Au 等)[3,4]において、Pt 基板は磁気異方性の電界効果を高めることを発見した。本研究は、試料作製の過程で界面に堆積する可能性がある元素の影響を調べるために、スピン軌道相互作用を考慮した相対論的計算の枠組みで、一般化密度勾配近似を使い MgO/Au(1 or 2ML)/Fe/Au(001) の系について第一原理計算を行った。系の磁化方向が z 軸と x 軸方向のエネルギーの差から磁気異方性エネルギー(MAE)を見積もった。

研究の結果、MgO/Au(1ML)/Fe/Au(001)のMgO層とFe層の間のAuを1原子層から2原子層へ増やすことで、電界効果が失われることが分かった(図1)。講演では、これらの結果を示し、電界効果が失われた原因についてバンド構造や状態密度等の電子状態の立場から議論を行う。

(a) MgO/Au(1ML)/Fe/Au(001)



(b) MgO/Au(2ML)/Fe/Au(001)

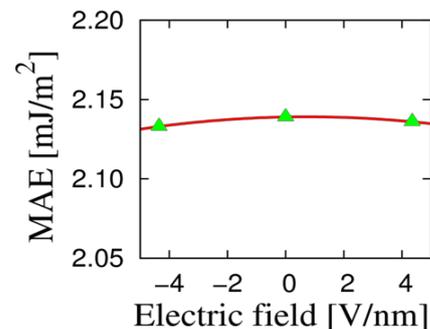


図1: (a)MgO/Au(1ML)/Fe/Au(001)と (b)MgO/Au(2ML)/Fe/Au(001)におけるMAEの電場依存性

文献

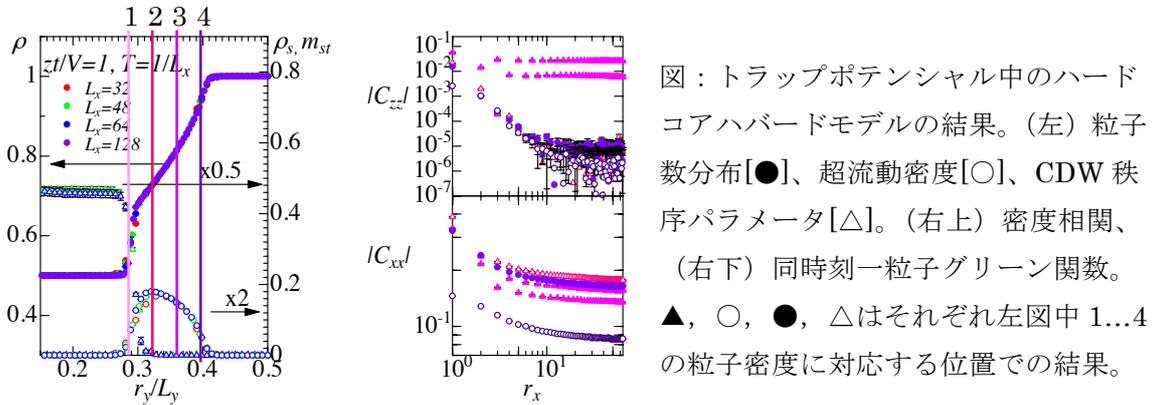
- [1] K. Shimamura *et al.*; Appl. Phys. Lett., **100**, 122402 (2012).
- [2] D. Chiba *et al.*; Nature Materials, **10**, 853 (2011).
- [3] M. Tsujikawa *et al.*; J. Appl. Phys., **109**, 07C107 (2011).
- [4] M. Tsujikawa *et al.*; J. Appl. Phys., **111**, 083910 (2012).

トラップポテンシャル中ボーズ格子モデルにおける絶縁体領域の端状態

兵県大工¹、青学理工² 鈴木隆史¹、佐藤正寛²

近年、トポロジカル絶縁体・超伝導体に対する研究が盛んに行われている[1]。これらの系は非局所的な秩序変数を有するバルクのギャップフル状態と多様な摂動に対して安定なバルク表面のギャップレス状態によって特徴付けられる。一方、量子スピン系に目を向けると、これとよく似た性質を持つ状態、すなわち Haldane gap 状態[2]の存在が知られている。Haldane gap 状態は整数スピンを持つ1次元反強磁性体の基底状態で局所的秩序を持たず、非局所ストリング秩序変数や端の自由スピンといったもので特徴付けられる。我々はこのような背景から2次元量子磁性体でギャップレスの端状態を持つ系が存在するかについて調べてきた。その結果、スピンパイエルズモデルや6体相互作用を持つ Heisenberg モデルにおいて U(1)対称性を破らない様々な摂動に対して安定なギャップレス状態が現れることを明らかにした[3]。

本研究では2次元量子磁性体の結果をふまえ、ボーズ格子モデルで類似の端状態が現れる系が存在するかについて考察した。特に光学格子における実験を念頭におき、トラップポテンシャル中の2次元ボーズハバードモデルで現れるモット絶縁相に注目して量子モンテカルロ計算を行った。ここで理想的な一様な系を構成するためには邪魔な存在であったトラップポテンシャルが、端を実現するためには有効な存在であることを注意したい。計算結果に対する解析を行ったところ、モット絶縁体相の端にギャップレスモードが現れることを明らかにした。



図：トラップポテンシャル中のハードコアハバードモデルの結果。(左) 粒子数分布[●]、超流動密度[○]、CDW 秩序パラメータ[△]。(右上) 密度相関、(右下) 同時刻一粒子グリーン関数。▲, ○, ●, △はそれぞれ左図中1...4の粒子密度に対応する位置での結果。

文献

- [1] See, M. Z. Hasan and C. L. Kane, Rev. Mod. Phys. 82, 3045 (2010); X. -L. Qi and S. C. Zhang, arXiv:1008.2026.
- [2] F. D. M. Haldane, Phys. Lett. 93A, 464 (1983); Phys. Rev. Lett. 50, 1153 (1983).
- [3] T. Suzuki and M. Sato, Phys. Rev. B 86, 224411 (2012).

テンソルネットワーク変分法の開発

京大情報 原田健自

量子モンテカルロ法など従来法では取り扱いが困難であった2次元量子系の基底状態計算の為にテンソルネットワークをベースにした新しい変分法の開発成果と、テンソルネットワーク変分法による量子フラストレーション系の大規模な数値的研究の例[1][2]について報告する。

テンソルネットワークは、量子状態を記述する理論的道具であり、特に量子エンタングルメント構造を表現することができる。それ以外の制約は特に持たないので、テンソルネットワークを変分波動関数として用いることで、バイアスが非常に少ない量子系の基底状態計算スキームが構成できる。本研究では、三角格子や直交ダイマー（ジャストリ・サザーランド）格子で定義される量子系に適したテンソルネットワークを研究し、その具体的な応用を行った。例えば、空間異方性をもつ三角格子上の反強磁性ハイゼンベルグモデル[1]とジャストリ・サザーランド格子モデル[2]の基底状態計算をテンソルネットワーク変分法を用いて行った。

空間異方性をもつ三角格子モデルでは、120度状態を含む安定したスパイラル秩序相が存在することを約2千サイト程度の大きさのユニットセルを用いた数値計算により明らかにした。スパイラル相では、一般的に波数が格子に対して非整合であるために、大規模なユニットセルが必要である[1]。

ジャストリ・サザーランド格子モデルでは、ゼロ磁場での基底状態と磁場下の磁化過程をテンソルネットワーク変分法により数値的に研究した。我々の数値計算では、ゼロ磁場では直交ダイマー相とネール相の間にプラケットダイマー相が存在した。その相境界は先行研究とほぼ一致した。また、磁化過程では、1/3, 1/2 プラトールなど通常のプラトール相だけでなく、それ以外の理論的に予想されていた他のプラトール相の同定を行うことができた。さらに、有効理論で議論されていたプラトール間の超固体相についてもその存在をはっきりと数値的に示すことができた[2]。

講演では、これらの成果を得るために、どのようにテンソルネットワーク変分法による数値計算を行ったかについて詳細に報告する予定である。

文献

[1] Kenji Harada: *Physical Review B* **86**, 184421 (2012).

[2] J. Lou, T. Suzuki, K. Harada, and N. Kawashima: arXiv:1212.1999.

ナノ構造磁性とバルクハウゼン効果

電機大理工、小畑修二

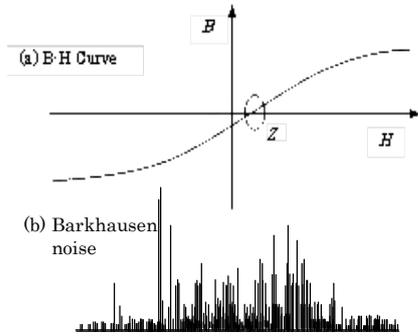


Fig.1 B-H curve and Barkhausen noise

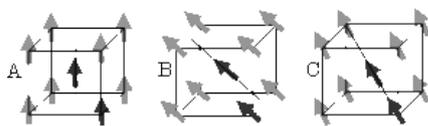


Fig.2 Magnetic moment in body center CB.

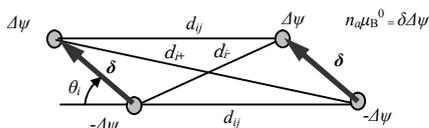
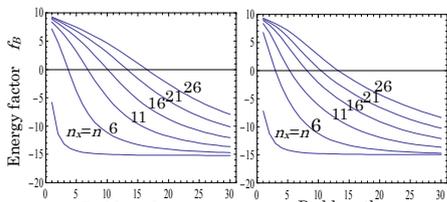
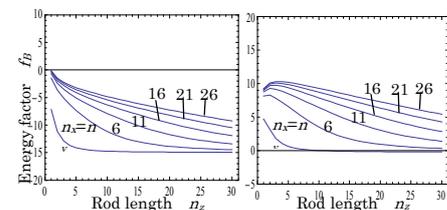


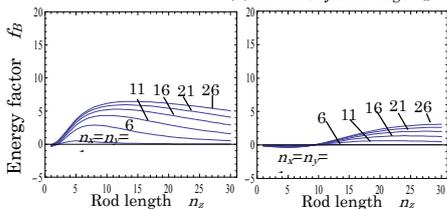
Fig.3 Magnetic moment interactions of $\delta\Delta\psi$ in Eq. (1).



(a) At the rod center $n_k=0$. (b) At a middle point $n_k=n_s/2$.



(c) At the rod edge $n_k=n_s$. (d) At the adjacent edge $n_k=n_s+1$.



(e) At near the rod edge $n_k=n_s+6$. (f) At far from the rod edge $n_k=n_s+21$.

Fig.4 MM energy factors for various domain rod at several positions.

磁区構造を磁気モーメントの集団として捉え、体心立方格子の鉄の磁化について調べた（物性研システム A：10時間/1描画）。磁区の集団磁気モーメントと磁気モーメント間相互作用エネルギーは磁区の構造に大きく依存し、ナノ構造体（ $\sim 10^4$ 原子）において磁束のループする磁区構造が安定化する。Fig.1は強磁性体の典型的な B-H 曲線とそれに伴うバルクハウゼンノイズ（ナノ構造の磁区ループが破壊し、磁束が磁性体の外に湧き出すことで生ずる）を示す。以下に磁気モーメント間相互作用のエネルギー構造の計算手順を示す。Fe 原子内の d 電子による n_b 個のボーア磁子を長さ δ 、磁束 $\Delta\phi$ の等価磁石

$$\mu_B^0 = \mu_0 \mu_B = \delta \Delta\phi, \quad n_b \mu_B^0 = \delta \Delta\psi \dots \dots \dots (1)$$

[$\text{NA}^{-2}\text{Am}^2, \text{J m/A}$]として見立てることができる。鉄の場合は体心立方格子構造 ($a=2.86 \times 10^{-10}\text{m}$) で、1格子体積当たり2原子、1原子当たり $n_b=4$ (電子数6) の d 電子スピンを有する。理想的な鉄は a^3 の体積に $8\mu_B^0$ の磁気モーメントを持つ。この原子磁気モーメントベクトルを $\mu = n_b \mu_B^0 e$ と表す。

これらの位置ベクトル d_{ij} だけ離れた磁気モーメント間の相互作用エネルギーは

$$W_{ij} = \frac{1}{4\pi\mu_0 d_{ij}^3} \{ (\mu_i \cdot \mu_j) - 3 \frac{(\mu_i \cdot d_{ij})(\mu_j \cdot d_{ij})}{d_{ij}^2} \} \dots \dots \dots (2)$$

となる。Fig. 10 に示した原子磁気双極子間の相互作用エネルギー W_{ij} は、格子定数 a 、双極子間の角度 θ_{ij} と距離 $d_i=ac_i$ を与えれば

$$W_{ij} = \mu_0 \frac{n_b^2 \mu_B^2}{4\pi d_{ij}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) = E_a f_{ij}, \quad \delta \ll d, \quad \dots (3)$$

$$E_a = \mu_0 \frac{n_b^2 \mu_B^2}{4\pi a^3} \rightarrow 5.883 \times 10^{-24} \text{J:Fe}(n_b=4), \quad \dots (4)$$

$$f_{ij} = (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) / c_{ij}^3, \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$W_j = \sum_i W_{ij}, \quad f_j = \sum_i f_{ij}, \quad \dots \dots \dots (6)$$

となる。これを様々な磁区形状に当てはめ磁化の安定化状態を調べた。Fig.4に図2(B)の f_j を示す。これより棒状磁区に隣接する磁気モーメントは逆向で安定化し、単一磁気モーメントの立方体の Fe は強磁性を示さない事が分かった。

アナターゼ TiO₂(101) 表面に吸着したアセトニトリル分子の電子状態

物材機構¹, 東大院工² 隅田 真人¹, 袖山 慶太郎¹, 城野 亮太², 館山 佳尚¹

【序】アナターゼ TiO₂(101)/アセトニトリル (MeCN) 界面は色素増感太陽電池において重要な系である。しかし、多くの色素増感太陽電池で MeCN 溶液が使われる化学的根拠が未解明のままである。著者らはバルク MeCN アナターゼ TiO₂(101)表面を、BLYP 汎関数基底を用いて解析を行った[1]が、系が複雑すぎる為に電子状態の解析が困難であった事と、normal GGA を用いている事から計算の信用性に問題があった。そこで、本研究においては、まず電子状態の解析の為に系を単純化し、アナターゼ TiO₂ 表面对し MeCN 一分子の系とした。さらに計算精度をあげる為にハートリーフォック交換相関汎関数を用いた密度汎関数法を適応した。

【計算】全ての計算には cp2k の密度汎関数法を用い、ハイブリッド汎関数には HSE06 を用いた。基底関数には Gaussian と Plane-wave のハイブリッド基底を適応しており、Gaussian 基底に MOLOPT, Plane-wave のカットオフエネルギーは 280 Ry とした。擬ポテンシャルには PBE 用の GTH 擬ポテンシャルを用いている。(TiO₂)₃₆に相当する 3×1 のアナターゼ TiO₂(101)面を用いており、単位セルのパラメーターには実験値を使い、11.35×10.240×44.058 Å, α=11.7°のモノクリニックセルを用いた。

【結果】MeCN が TiO₂ 表面に吸着前と吸着後の電子状態を比較する事によって、最も大きく変化しているアセトニトリルの軌道は 7a₁ 軌道 (MeCN が C_{3v} 対称を持つ事を仮定) である事が分かった。TiO₂ 表面に吸着した MeCN の 7a₁ 軌道は図 1 のように変化し、N_A-Ti_{5C} との静電的な相互作用の他に Ti_{5C} と隣接する二つの O_{3cn} の方に軌道が延びている様子がわかる。この事から、N_A-Ti_{5C} との間に結合を描くよりも、N_A-O_{3cn} の間に結合を描いた方が適切だといえる。この結合様式は MeCN の TiO₂ に対する被覆率にも大きく影響をするとと思われる[2]。

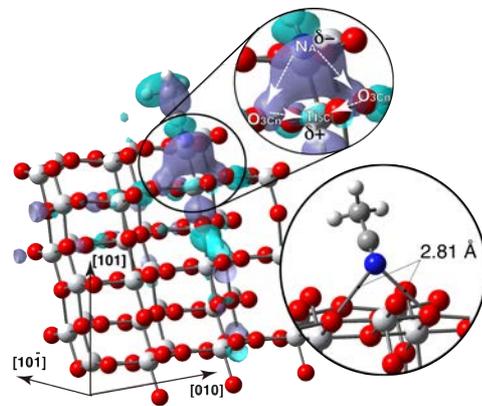


図 1. アナターゼ TiO₂(101)表面に吸着したアセトニトリルの 7a₁ 軌道。

文献

[1] Masato Sumita, Keitaro Sodeyama, Liyuan Han, and Yoshitaka Tateyama, *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 19849–19855, 2011.

[2] Masato Sumita, Keitaro Sodeyama, Ryota Jono, Liyuan Han, Yoshitaka Tateyama, *Chemical Physics Letters*, *In prss*.

吸着構造と分子骨格が生み出す分子における近藤効果

理化学研究所¹、東大新領域² 南谷英美¹、塚原規志²、金有洙¹、高木紀明²

金属表面上の磁性分子では、近藤効果の発現を走査トンネル顕微分光(Scanning tunneling spectroscopy : STS)によって観測できる。Au(111)表面上の鉄フタロシアニン(FePc)分子は近藤効果が表れる代表的な分子吸着系であり、単一吸着分子や薄膜状態において、STS スペクトルに近藤共鳴状態に由来するピーク(近藤ピーク)が現れる[1,2]。興味深いことに、FePc 単分子での近藤効果は吸着サイトに依存し、Au(111)表面のオントップサイトとブリッジサイトに吸着した場合には異なる近藤ピーク形状が現れる(図1)。オントップ構造ではブロードなピークの内側に鋭いディップ構造が現れるが、ブリッジ構造ではブロードなピークのみが現れる。

本研究では FePc/Au(111)での近藤効果のメカニズム解明のため第一原理電子状態計算と数値くりこみ群法を用いた理論的研究を行った。FePc 分子は気相状態では Fe の d_{z^2} 軌道と、縮退した d_{zx}/d_{yz} 軌道に存在する不対電子からなる $S=1$ のスピン状態を取る。近藤効果の吸着サイト依存性には、これらの d 軌道の電子状態が関与していると考えられる。

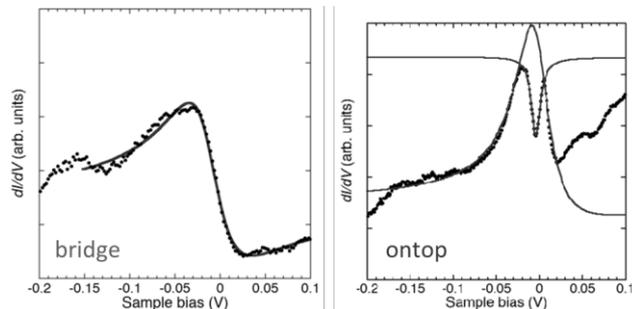


図1 オントップ・ブリッジ構造における STS スペクトルの実験結果

LDA + U 法を用いた第一原理電子状態計算結果から、オントップとブリッジ構造の最も大きな違いは、 d_{zx}/d_{yz} 軌道の縮重度であることが判明した。これらの結果から、以下のようなモデルが考えられる。オントップ構造では d_{zx}/d_{yz} 軌道の縮退が保たれ、スピン自由度に加えて軌道自由度が利用できることから、SU(4)近藤効果と呼ばれるタイプの近藤効果を生じ、近藤温度が高くなる。一方、ブリッジ構造では軌道縮退が解け、スピン自由度のみが近藤効果に関わるため、オントップ構造に比べて近藤温度が低くなる。その結果、ブリッジ構造ではオントップ構造で見られた鋭いディップ形状が観測されないと考えられる。

そこで、対応する 2 軌道アンダーソン模型に対する数値くりこみ群の解析結果と、スペクトルの磁場依存性を調査した。その結果より、FePc/Au(111)ではスピン自由度と軌道自由度が絡まりあった近藤効果が生じていると結論した。

文献

[1] N. Tsukahara et al., Phys. Rev. Lett. 106, 187201 (2011).

[2] E. Minamitani et al., Phys. Rev. Lett. 109, 086602 (2012).

銀表面に創成した新奇ハニカム物質—シリセン—

東大院新領域¹、NIMS-MANA²、東大工³、理研⁴、C. L. Lin¹、荒船竜一²、川原一晃¹、
閑野真央³、南谷英美⁴、金有洙⁴、川合真紀^{1,3}、高木紀明^{1,3}

シリセンは、シリコン原子からなる 2 次元ハニカム新奇物質である。シリセン研究は、現在、構造解析、電子状態の解明、新奇な量子物性の予言など、物質科学において非常にホットなトピックとなっている[1-10]。最近、いくつかの実験グループが無機固体基板上でシリセンを合成したことを報告している[4-7]。我々のグループも、トンネル顕微鏡/顕微分光(STM/STS)や第一原理計算を併用して、Ag(111)上に合成したシリセンの研究を進めている[4, 8-10]。

Ag(111)上のシリセンは、類似物質であるグラフェンと比較すると、Si-Si 結合が柔軟性に富むため、バククル構造をとることが可能であり、その結果多様な構造を示す。基板の温度や蒸着レートに依存して、 4×4 、 $\sqrt{13}\times\sqrt{13}R13.9^\circ$ 、 $\sqrt{19}\times\sqrt{19}R23.4^\circ$ など、多様な構造が観察された。また、1 層目にさらに蒸着することで多層膜も成長する。STM 観察と第一原理計算との比較から、 4×4 構造と $\sqrt{13}\times\sqrt{13}R13.9^\circ$ 構造の構造モデルを構築した[4,8]。

シリセンの電子状態は、グラフェンと同様ディラック電子系であるかどうか注目されている。 4×4 構造について磁場下での STS 計測を行った。ランダウ準位に由来する構造は、観測されなかった。第一原理計算によるバンド計算では、エネルギーギャップを持つこと、基板銀の sp バンドとシリセン由来の π バンドとの混成により複雑なバンド構造を示すこと、が明らかとなった。これら特徴は、磁場下での STS 測定においてランダウ準位が観測されなかったことを説明する。また、電荷密度分布では、シリセンと基板との間に結合電荷と考えられる電子密度の増加が見られ、Si と Ag との混成が強いことが分かった。これらの結果は、Ag(111)上の第一層シリセンは、構造的には 2 次元のハニカム物質であるが、その電子は、シリセン層内に局在しておらず、基板にも非局在化していることを示している[9,10]。

References

- [1] K. Takeda, K. Shiraishi, PR B50, 14916 (1994).
- [2] S. S. Cahangirov *et al.*, Phys. Rev. Lett. 102, 236804 (2009).
- [3] M. Ezawa, Phys. Rev. Lett. **109**, 055502 (2012).
- [4] C.-L. Lin *et al.*, Appl. Phys. Express 5, 045802 (2012).
- [5] P. Vogt *et al.*, Phys. Rev. Lett. 108, 155501 (2012).
- [6] A. Fleurence *et al.*, Phys. Rev. Lett. 108, 245501 (2012).
- [7] B. Feng *et al.*, Nano Lett. 12, 3507 (2012) .
- [8] R. Arafune *et al.*, Surf. Sci. 608, 397 (2013).
- [9] C.-L. Lin *et al.*, submitted in 2012.
- [10] C.-L. Lin *et al.*, in preparation.

カゴメ格子反強磁性体の数値対角化による研究

兵庫県立大物質理¹、原子力機構 SPring-8² 中野博生¹、坂井徹^{1,2}

カゴメ格子反強磁性体は、フラストレーションによるマクロな縮退がもたらす様々なエキゾチック現象の宝庫として注目されてきたが、最近 Herbertsmithite・Volborthite・Vesigniate などの理想的なカゴメ格子物質が発見されて以来、実験・理論両面からの研究が急展開を見せている。

カゴメ格子反強磁性体の従来の数値対角化を用いた研究によると、飽和磁化の 3 分の 1 のところに磁化プラトーのような振る舞いが現れると考えられてきたが、そのスピン構造など詳細な性質はまだ未解明である。我々は、ランチョス法による基底エネルギーの計算アルゴリズムを超並列スーパーコンピューター仕様にコーディングすることにより、世界最大規模となる39スピンまでのクラスターの基底状態磁化曲線を求めることに成功した。この計算結果を用いて、微分磁化の有限サイズスケールリングを行った結果、この 3 分の 1 磁化付近の異常な振る舞いは、実はプラトーではなく、ただ一つの臨界磁場で異常を示す磁化ランプと呼ぶべき新しい現象であることがわかった[1]。これは、マクロな縮退が解消されることによって三角形ユニットに生じる古典的な $\uparrow\downarrow\uparrow$ 構造が、量子ゆらぎによって融解し、新奇な量子スピン液体が実現している可能性を示唆する。この現象は上記二つの効果の競合によって起きていると考えられる。有限サイズスケールリングによる臨界指数の解析は、この磁化ランプが、三角格子反強磁性体に現れる従来磁化プラトーとは異なる現象であることを定量的に立証した[2]。

本研究では、三角格子の磁化プラトーとカゴメ格子の磁化ランプの相違をより明らかにするため、いくつかの反強磁性ボンドの大きさを調節することにより、三角格子とカゴメ格子を連続的につなぐ格子モデルを提案し、このモデルの 3 分の 1 磁化における状態がどのように変化するかを、数値対角化により調べた。その結果、カゴメ格子に近いパラメータ領域において量子臨界点が存在し、磁化プラトー相と磁化ランプ相に分かれることが示された[3]。

また、東大物性研の超並列型スーパーコンピューターにより、さらに世界記録を更新する42スピンのクラスターにおけるスピギャップを計算し、カゴメ格子反強磁性体にはスピギャップが無いという結論を得た成果についても報告する[4]。

[1] H. Nakano and T. Sakai: J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 053707.

[2] T. Sakai and H. Nakano: Phys. Rev. B **83** (2011) 100405(R).

[3] H. Nakano and T. Sakai: in preparation.

[4] H. Nakano and T. Sakai: J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 053704.