

精密第一原理計算と実験との協同によるナノ物質研究

研究代表者名

横浜国立大学大学院工学研究院 大野かおる

研究分担者名

横浜国立大学大学院工学府 鳥海優人

1. はじめに

本共同研究では、当時研究代表者も所属していた川添研究室の丸山豊氏（現産総研中部センター）の博士論文の研究テーマとして開発された全電子混合基底法プログラムのうち、Marcel Sluiter 氏（現デルフト工科大学）が書き換えたバージョン TOMBO の改良を試みている。全電子混合基底法も他の第一原理計算手法と同様に、密度汎関数理論の局所密度近似 (LDA) を全電子の枠組みで扱うが、1 電子 Kohn-Sham 軌道を数値的原子軌道関数と平面波の重ね合わせとして解くという特徴をもち、我が国が世界に誇ることのできる完全オリジナルな第一原理計算手法である。芯電子のような空間的に極めて局在している状態から、伝導電子のように空間的に広がっている状態まで、あらゆる電子状態を比較的少数の基底で表現できる。TOMBO は川添研究室の佐原亮二氏がデルフト大学で Marcel Sluiter 氏と共同して GGA 導入の不具合を修正することと、結晶のバンド計算において、 k 点の計算の不具合を修正することに取り組んでいたが、本共同研究ではそれに協力した。また、今年度後期は大野が金属材料研究所の客員教授となったことから、時間依存密度汎関数理論に基づく電子励起ダイナミクス・シミュレーションができるように改良し、半相対論的補正を計算できるように改良した。

2. 研究経過

TOMBO における GGA や結晶の k 点計算に関わる不具合を直すためのチェックを行った。また、今回の共同研究で TOMBO への密度汎関数理論 (TDDFT) のインプリメントが完了し、 H_2 の基底状態と励起状態の計算を行い、基底状態では安定だが、励起状態では解離するという、正しい計算結果が得られることを確認した。結晶の k 点計算プログラムでは、対称点で計算結果がおかしくなる明らかなバグを少なくとも 1ヶ所発見して修正を行った。TOMBO に半相対論的效果を取り入れる為に、ダーウィン項と mass-velocity 項の計算ルーチンを移植した。

3. 研究成果

時間依存密度汎関数理論によるシミュレーションにより、光化学反応シミュレーションなどの電子励起ダイナミクス・シミュレーションへの道が開けた。幾つかの典型的な簡単な分子で計算のチェックを行い、正常に動作することを確認した。また、重い元素で重要となる半相対論的效果を取り入れる計算が可能となった。これらのプログラムは並列化可能であり、スーパーコンピュータを用いた効率的な高速計算が可能である。

4. まとめ

全電子混合基底法 TOMBO は開発からかなりの時間を経過しているが、まだ幾つかの不具合があった。また、時間依存密度汎関数理論の取り扱いや半相対論的效果の取り扱いが必要とされていた。本共同研究では幾つかの不具合の原因を取り除くことができた。また、TOMBO に新しく、時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) 電子励起ダイナミクス計算ができるようになり、半相対論的效果を含む計算も可能となった。TOMBO は 2月に金研で講習会を行い、プログラムの説明と実習を行った。今後 TOMBO のユーザーが広がることを期待している。

熱電材料等の材料特性の計算機シミュレーションによる予測

研究代表者

山口大学・大学院理工学研究科・嶋村 修二

研究分担者

山口大学・メディア基盤センター・赤井 光治, 山口大学・大学院理工学研究科・仙田 康浩
放送大学・山口学習センター・松浦 満

1. はじめに

我々は、熱電材料、高分子材料、粉粒体など、様々な材料の特性を理論計算または計算機シミュレーションによって予測する研究を行っている。熱電材料では、第1原理電子構造計算によって、クラスレート系熱電材料の熱電特性を解明し、高い熱電性能をもつクラスレート系熱電材料の設計指針を得ることをめざしている。高分子材料では、マルチスケール・シミュレーションによって、高分子材料の諸特性を予測することをめざしている。また、同様のシミュレーションによって、原子間力顕微鏡で原子スケールの分解能が得られるミクロなメカニズムの解明もめざしている。粉粒体では、モンテカルロ・シミュレーションによって、サイズや密度の異なる粒子の混合物が分離する偏析現象の詳細なメカニズムを研究している。

2. 研究経過

Ba 原子をゲスト原子として内包するカゴ状構造を有するクラスレート半導体 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ では Ge/Ga がホスト構造を作っている。このとき、Ga はホストサイトをランダムに占有し、Ge/Ga で混晶となっている。この混晶の乱れによる局所的なバンド構造の対称性の低下に着目し、クラスレートのキャリア伝導に及ぼす影響についてバンド構造計算手法を用いて調べた。

長い鎖状構造を持つ高分子液体の緩和構造を、古典的分子動力学法 (MD) と連続弾性体を接続したハイブリッドモデルを用いて調べた。当グループによって提案されたMD/連続体ハイブリッド法を用いて、粗視化高分子モデルを連続体と接続し、MDの初期状態から平衡状態に至るまでの高分子構造の様子を調べた。また、このハイブリッド手法を用いて原子間力顕微鏡 (AFM) の簡易モデルの計算を行った。

粉粒体では、付着力の無視できる粉粒体を対象に、2次元モデルで、サイズと密度の異なる2種類の粒子の混合物 (粒子数 250 または 500) について、振動と回転のシミュレーションを行った。振動では、振動の振幅を変え、サイズと密度の違いによる偏析の様相を調べた。回転では、高速回転に相当する混合のシミュレーションによって、同様にサイズと密度の違いによる偏析の様相を調べた。

3. 研究成果

クラスレート半導体 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の単位格子内で、Ga を可能な限り隣接しない配置でバンド構造を計算した。これにより、伝導体の底にあたる3つのM点でのエネルギー準位が変化し、Ga配置のランダム性に起因したエネルギー分裂が 0.037eV となった。この値をキャリアに対する散乱因子と考えることで、電気伝導度を計算した。計算された電気伝導度の温度変化は実験の温度変化を再現する結果となった。しかし、絶対値は実験値の半分程度と大きく過小評価される結果となり、今回の計算手法ではキャリア散乱因子について、実験結果によらずに見積もることは難しいことが明らかになった。

数百原子程度の長さを持つ粗視化高分子の計算を行い、構造緩和に要するシミュレーション時間が通常のMDによる計算に比べ約 $1/100$ に短縮されることを確認した。連続体の振動により高分子にマクロスケールの揺らぎが発生し、多様な高分子のミクロ構造が出現した結果、速やかに構造緩和したことがわかった。AFM簡易モデルの計算では、カンチレバーのマクロスケールな振動とプローブ表面原子間における原子の挙動をハイブリッド法により結合することができた。プローブの原子と表面原子の間に引力が生じ、AFMで観測されるようにカンチレバーの振動数が変化した。

粉粒体の振動では、振動の振幅によって定まる偏析の相図を明らかにした。この相図から、臨界サイズ比があり、それ以上のサイズ比では密度比によらず大粒子が必ず上方に偏析することを示した。粉粒体の回転では、サイズ比と密度比の競合の結果、大粒子が容器の外側または内部に偏析することを示した。また、偏析の現れないサイズ比と密度比の組み合わせがあり、回転により均一に混ざる条件を明らかにした。

4. まとめ

キャリア伝導を特徴づける機構の検討のため、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ に対する電気伝導度の計算精度を向上させるために Ga/Ge の混晶による空間的なポテンシャルの乱れを直接考慮した計算を行う必要がある。

マルチスケール・シミュレーションの研究では、簡易計算モデルから現実的な系に拡張し、高分子材料の諸特性やAFMの原子像取得の仕組みを、マルチスケールな視点から理解することをめざす。

粉粒体の研究では、今後、偏析の理論的な考察、プログラムの高速化、3次元系のシミュレーションなどを計画しており、偏析現象の詳細なメカニズムの解明をめざす。

ナノ磁性の第一原理計算

金沢大学・理工研究域 斎藤峯雄

東北大学・金属材料研究所 川添良幸

1. はじめに

グラファイト1層のグラフェンが単離されるようになり、そのナノスピントロニクスへの応用が期待されている。従来、ジグザグ端を持つグラフェンナノリボンには、反強磁性を基底状態として持つことが知られていた。最近我々は、ノンコリニア磁性を考慮した密度汎関数理論に基づく計算を行い、キャリアをドーピングすることにより、グラフェンナノリボンの磁性を制御できることを明らかにした (K. Sawada et al., *Nano Lett.* 9 (2009) 269)。本研究では、これまで磁性とは無関係と考えられていた、アームチェア端を持つ脱水素型ナノリボンにおいて、ドーピングを行うと、磁性が発現する事を発見した。また、これまで、2層グラフェンの層間距離が、グラファイトにおける層間距離と同じなのかどうかという事が議論されてきた。本研究では、ファンデルワールス密度汎関数法 (VWDF) 計算を実行し、2層グラフェンにおける層間距離は、グラファイトのものに接近していることを結論した。

2. 計算手法

本研究では、OpenMX を使い、第 1 原理計算 (スピン分極 GGA) を行った。基底関数や k 点の取り方に十分配慮した計算を行っている。また、VWDF 計算を行うため、PHASE を用いた。

2. 研究経過

アームチェア端のグラフェンナノリボンの研究に関しては、電子ドーピングにより、磁性が発現する事を発見した。この研究成果を *Journal of Physical Society of Japan* 誌に投稿し、掲載された。また、2層グラフェンに関しては、VWDF 計算の実行により、その層間距離は、グラファイトのものに接近しているとの知見を得た。

3. 研究成果

アームチェア端を持つ脱水素型グラフェンナノリボンにおいては、まず、FETドーピングの影響を調べた。少量のドーピングにより、ある幅を持ったリボンは間接遷移型ギャップを持ち、少量のドーピングにより、ハーフメタルとなることが結論された。また、直接遷移型ギャップを持つリボンにおいても、ヘビドーピングを行うと、反強磁性構造が再安定となった。次に、炭素を窒素で置換した場合を調べた。この場合、安定なハーフメタルを実現できることを示した。

次に、2層グラフェンの層間距離を計算した。グラファイトの計算による層間距離(3.50 Å)と、接近した値 (3.49 Å) が得られた。ただし、準安定な A A 積層 2 層グラフェンにおける層間距離は、再安定な A B 積層の場合と比べて、0.16 Å 長いことが結論された。したがって、2 層カーボンナノチューブなどにおいて、積層が A B よりずれていれば、層間距離は長くなることが予想される。

4. まとめ

本研究では、はじめに、これまで磁性とは無関係と考えられていた、アームチェア端を持つ脱水素型グラフェンナノリボンにおいて、電子ドーピングを行うと磁性が発現することを明らかにした。つぎに、2層グラフェンにおいて、その層間距離は、グラファイトのものに接近している事を明らかにした。

発表論文

Y. Uramoto and M. Saito, "Stability and Dynamical Process of Graphene Adatom and Its Dimer", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 79 (2010) 074605 1-4

K. Sawada, F. Ishii, and M. Saito, "Magnetism in graphene nanoribbons on Ni(111): First-principles density functional study", *Phys. Rev. B* 82 (2010) 245426 1-5.