

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

1. はじめに

我々は、熱電材料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・解明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、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。また、マルチスケール・シミュレーションによって、ミクロスケールとマクロスケールが密接に絡む現象を解明することをめざしている。更に、粉粒体やナノ多孔材料の性質の研究も行っている。

2. 研究経過

熱電材料として有望な Ba 充填クラスレート半導体を対象に、III/IV 族原子の空間配置に注目した研究を行っている。実験によると、Cu を添加して合成した $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ (BGS) では、合成された試料に Cu はほとんど含まれないこと、n 型領域での熱電性能が 30% 以上向上すること、作成方法により試料の熱電性能が大きく異なることが報告されている。そこで、Cu 添加による Ga/Sn 構造への影響と熱電性能への影響を調べた。

粒子モデルと連続体を接続したマルチスケールモデルを原子間力顕微鏡 (AFM) と高分子液体に適用した。我々のグループが提案している MD/連続体ハイブリッド法を用いて、探針-試料表面間の原子の動きとカンチレバーのマクロスケールな振動を接続した。簡易的な計算モデルを用いて原子間相互作用とカンチレバーの振動の関連について調べた。

サイズや密度の異なる 2 種類の粒子の混合物である粉粒体の偏析現象の計算機シミュレーションを行い、振動と回転による偏析の様相を調べた。また、ナノメートル程度の細孔をもつナノ多孔材料の機械的性質の理論的研究を行った。

3. 研究成果

Cu 添加による BGS の性能評価として、Cu が実際に入っている BGS のエネルギーバンド構造計算と熱電能計算を行った。計算されたバンド構造から、Cu の d バンドは、バンド端から 2eV 程度低エネルギー側に幅の狭いバンドを形成するのみで、BGS のバンド構造に大きな影響を及ぼさないことがわかった。このことは、散乱ポテンシャルとしても影響が小さいと考えられる。他方、熱電能は 20%~30% 増大する計算結果が得られ、実験の傾向と一致する。Ga/Sn 構造への影響については、1 ナノ程度の空間スケールで 1 個程度の Ga 不均一性が生じることがわかった。また、この Ga の不均一性により、バンド端の有効質量が大きく変化し、Ga 不均一性が抑えられた場合に熱電性能が向上することがわかった。

AFM の計算では、探針-表面間原子の相互作用によってカンチレバーの振動が変化することがわかった。また、この原子間相互作用は非可逆的であり、カンチレバーの振動減衰の一因と考えられることがわかった。これらの結果をプローブ顕微鏡の専門領域の学会で公表したところ、減衰運動の仕組みをミクロスケールな視点から解明する有力な手法として専門家からも大きな期待が寄せられた。また、マルチスケールモデルによる高分子液体の計算結果を他の計算方法によるものと比較した結果、長い鎖状構造を持った系に対しこの手法は非常に有効であることが示された。現在この成果を米国物理学会誌に投稿中である。

粉粒体の偏析現象については、振動と回転による偏析それぞれに対して、サイズ比、密度比によって定まる偏析の相図を明らかにした。ナノ多孔材料の体積弾性率のモデル計算から、細孔が規則的に配列したナノ多孔材料では、マイクロメートル程度の孔をもつ多孔材料より弾性率が大きくなることを示した。

4. まとめ

今年度の研究により、熱電材料については、Ga 分布の不均一性や第 4 原子添加によるホスト構造がクラスレート系の熱電性能に強く影響していることが示唆された。今後、ホスト構造の原子レベルの乱れと熱電物性の関係について研究を進め、クラスレート系熱電材料の高性能化への指針を探る。

マルチスケール・シミュレーションについては、今後、摩擦や相転移など、広い空間スケールが絡む現象に対してマルチスケールモデルを適用する。また、AFM の簡易な計算モデルを改良し、エネルギー減衰と原子像取得の仕組みをミクロな視点から解明する。

粉粒体については、偏析現象を説明する理論構築をめざす予定である。

研究課題名

第一原理分子動力学シミュレーションによるリチウム伝導体の研究

研究代表者名

産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・土田 英二

研究分担者名

産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・森下 徹也
東北大学・未来科学技術共同研究センター・池庄司 民夫

1. はじめに

東北大学金属材料研究所において研究されているリチウム水素化物は、水素吸蔵機能を示すと同時に高いリチウム伝導特性を持つという非常に興味深い性質を持っている [1]。従って多くの研究者が関心を持っており、この系のミクロな構造やダイナミクスに関して数多くの研究が行われて来たが、未だ完全に解明されていない。特に高温相においては非調和的な運動が重要な役割を持つこともあり、不明な点が多い。今後の機能向上を目指す上で、原子レベルの理解は非常に重要であり、我々は大規模な分子シミュレーションを用いてこれらの点を解明することを目標としている。

2. 研究経過

産総研側のグループでは効率の良い第一原理分子動力学プログラム **FEMTECK** の開発を進めてきた。このプログラムについては文献[2]に概略を紹介しているが、既存のコードと比べて (i) 並列性能が優れている (ii) オーダーN法を実装している、という二つの大きな特長を持っている。具体的には、100並列を超えるような大規模並列計算機上でも十分な性能を発揮することができ、日常的にこの程度の計算機資源を使用している。最大では4096並列まで動作確認を行っている。また、1000原子を超えるような大規模系のシミュレーションを行う場合には従来の計算方法で十分な統計精度を達成することは困難であり、オーダーN法を使用することで初めて現実的な計算コストでシミュレーションを行うことが可能になると言える。

本プロジェクトではこのプログラムを用いて、様々な金属水素化物の性質を定量的に調べることを目指している。特に、構造最適化だけではなく分子動力学計算を行うことにより、高温相における安定構造や振動スペクトル、イオン伝導のメカニズム等を解明することを目指して研究を進めた。シミュレーションを行う際の初期構造や組成に関しては金属材料研究所の折茂グループが提供し、それに基づいて我々のグループでシミュレーションを行った。また、複数回相互訪問を行うことによって情報の共有を行った。

3. 研究成果

2011年度は主に $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 系について研究を進めた。660原子から成るユニットセルを用いて第一原理分子動力学計算を行い、解析を進めた。PBE型の交換相関エネルギーを使用し、また擬ポテンシャルを用いることで価電子のみを陽に扱った。数十ピコ秒のシミュレーションから得られた構造や振動数分布が実験と一致していることを確認した。また、完全結晶に対応する条件で行った計算では、 Mg イオン伝導は容易には起こらないが、移動し易い方向とそうでない方向があることが分かった。これを踏まえて、少量の不純物イオンを導入することでイオン伝導を促進するような方向を模索している。

4. まとめ

本共同研究のテーマである純粋な LiBH_4 系におけるリチウムイオン伝導のメカニズムについては論文にまとめ、既に出版済みである [3]。また、これに関連した特許を出願中である (特願 2012-057714)。現在進めている Mg 系については今後まとめる予定である。

[1] 松尾元彰、折茂慎一：「リチウムボロハイドライド LiBH_4 での多様なエネルギー関連機能」、*固体物理* **43**, 921-927 (2008)。

[2] 「有限要素法に基づく第一原理分子動力学法について」、土田 英二、*東京大学情報基盤センターニュース* 2009年特集号。

[3] T.Ikeshoji, E.Tsuchida, T.Morishita, K.Ikeda, M.Matsuo, Y.Kawazoe, and S.Orimo, "Fast-ionic conductivity of Li^+ in LiBH_4 ", *Phys. Rev. B* **83**, 144301 (2011)。

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

東京大学物性研究所 野口良史
横浜国立大学大学院工学研究院 RAEBIGER, Hannes
横浜国立大学大学院工学府 野田祐輔、鳥海優人、藤田武士、福富修平

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、当時助教授だった大野と後に助教授に採用された Marcel Sluiter（現デルフト工科大教授）および佐原亮二助教が完成させた全電子混合基底法プログラム TOMBO のさまざまな改良を行っている。全電子混合基底法は 1 電子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。

2. 研究経過

TOMBO の GW+Bethe-Salpeter 並列計算プログラムの並列化効率を計測し、さまざまなシステムで動くようにするための整備を行い、並列化効率の向上に努めた。また、Sluiter 氏と佐原氏が作成した LDA 公開バージョンの TOMBO プログラムと仕様を合わせるために、GW+Bethe-Salpeter バージョンでも原子コードとメインプログラムの一体化し、インプットファイルからデータを読み込むだけで、毎回コンパイルをしなくても実行モジュールを直接実行できるような改良を行った。また、神戸の京速コンピュータ「京」で試験的な実行を行い、プログラムのチューニングを行った。年度末には、プログラムの内容とこれまでの研究成果、試用 LDA 実行版をまとめたパンフレットを作成した。

3. 研究成果

GW+Bethe-Salpeter 並列計算プログラムの並列化効率は 90%を超えたが、川添研究室の志田和人准教授と 12 月に行った「京」での 1 回目の作業では高速フーリエ変換 (FFT) のコンパイルに失敗したために十分な性能を出すことができなかった。3 月に再度「京」での試験実行を行い、今度は満足のいく結果を出すことが出来た。原子コードとメインプログラムが 1 体化したことと、さまざまなシステムで計算出来るようになったことは、プログラムの整備の上で重要な進歩である。9 月にシンガポールの ACCMS6 で講習会を行い、プログラムの説明と実習を行った。また、全 100 頁カラーの TOMBO のパンフレットを作成し、プログラムの普及を図るための準備を行うことができた。

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たが、このようにいろいろな形で整備が進んでいる。まだ、若干の不具合があるために、さらなるプログラムの改良が必要であり、プログラムの完全な 1 体化にはさらに時間を要するが、TOMBO という名称で使い易く高度な第一原理計算が可能な並列プログラムとして着実に完成に近づいている。今後とも TOMBO のユーザーが広がることを期待している。

炭素ナノ材料の第一原理計算

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

半導体工学における微細化が限界に近づきつつあり、新しいナノ材料の研究が注目されている。グラフェンやナノチューブなどの炭素ナノ材料は、その候補である。これらは、ナノエレクトロニクス材料やナノスピントロニクス材料として重要である。デバイス応用を考える際、欠陥、不純物が材料にどのような影響を及ぼすかを明らかにする必要がある。本研究では、水素不純物が炭素材料にどのような影響を与えるのかを明らかにした。一般に水素分子は、炭素ナノ材料に対して物理吸着するのに対して、原子状の水素は、化学吸着する事が知られている。本研究では、水素原子が化学吸着した場合に、炭素ナノ材料の電子状態が劇的に変化する事を見出した。

2. 研究経過

たとえば、グラフェンにおける水素不純物が磁性に影響を与えることが報告されている (A. Ranjbar, M. Khazaei, M. S. Bahramy, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe: Phys. Rev. B82(2010)165446 ; M. Khazaei, M. S. Bahramy, A. Ranjbar, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe: CARBON47(2009)3306)。本研究では、グラフェンおよび、カーボンナノチューブにおける水素のモノマー、ダイマーについて、原子構造等を調べた。カーボンナノチューブとして、アームチェア端を持つ (5, 5) ナノチューブと、ジグザグ端を持つ (10, 0) ナノチューブについて研究を行った。

3. 研究成果

モノマーの場合、カーボンナノチューブではチューブの外側に水素不純物が吸着した方が、内側に吸着するよりもエネルギー的に安定であることが分かった。グラフェン、カーボンナノチューブいずれにおいても、 $1 \mu\text{B}$ の磁気モーメントが存在することが分かった。

孤立した水素原子が吸着する際のエネルギーは、グラフェンよりも、ナノチューブの方が大きいことが分かった。この事から、曲率のあるカーボンナノチューブの方が、グラフェンよりも、原子状の水素がより吸着しやすいと予想される。

ダイマーの場合、二つの水素原子は、最近接の二つの炭素原子に結合する構造が最安定である事が分かった。この際、二つの水素原子は、グラフェン面の反対側に存在する構造が最安定であることが明らかになった。水素原子が同じ側にある構造と比べてエネルギー的に安定なのは、水素が結合する炭素原子の結合角が、水素原子が反対側にある場合、より sp^3 混成の角度 (109.5°) に近づくからであると予想される。この系では、非磁性の電子構造が最安定である。

カーボンナノチューブの場合には、二つの水素原子はグラフェンと同様に、最近接の関係にある二つの炭素原子に結合した構造が最安定である事が分かった。ただし、二つの水素原子はともに、チューブの外側にある構造が安定である点が、グラフェンの場合とは異なっている。グラフェンの場合と同様に、非磁性の電子構造が最安定である事が結論される。

4. まとめ

本研究では、グラフェン、アームチェア端を持つ (5, 5) ナノチューブと、ジグザグ端を持つ (10, 0) ナノチューブの 3 種類の炭素ナノ物質に対して、水素不純物のモノマーとダイマーについて第一原理計算を実行した。曲率のあるカーボンナノチューブと曲率の無いグラフェンでは、水素の吸着のし易さや、原子構造が異なる事を発見した。上記 3 種類の炭素ナノ物質のいずれにおいても、モノマーの最安定構造では、 $1 \mu\text{B}$ の磁気モーメントを持ち、ダイマーの最安定構造においては、非磁性の電子構造を持つ事が明らかになった。

THz 波増幅用結晶最適化のための第一原理シミュレーション解析

猿倉 信彦

1. はじめに

近年になり、テラヘルツ(THz) 波(0.1-10THz)発生源の開発が急速に進められてきた。THz 波は新規的な周波数光源であり、様々な用途が期待されている。実際に、光源そのものや分光機器はいくつかの手法により既に実現し、活用されはじめている。さらなる応用研究、例えば高強度 THz 波を用いた非線形効果といった研究のためにはこの THz 波の増幅が不可欠である。増幅器の研究はまだ発展途上であり、その実現が非常に望まれている分野である。我々のグループは、増幅用結晶として有望な β -バリウムボレート(β BBO; β -BariumBorate)等の THz 帯での光学特性の調査を行ってきた。解明した特性を結晶設計にフィードバックし、THz 波出力の増強を目指すのが目的である。

これまでに我々は、主に集団的なフォノン挙動が特性に関与していると推測し、それに基づいて密度汎関数法を用いたフォノンモードの算出を行った。本研究ではより高精度な第一原理シミュレーションにより、高効率増幅システムに使用できるような結晶の設計・最適化を行う。最高クラスの計算機シミュレーションとレーザーシステム実験による相互フィードバック体制によって、適宜最先端の技術を取り入れて増幅器を初めとした THz 波デバイスの実現を目指す。本研究では、THz 波増幅用結晶として KTP に注目し、KTP の擬似位相整合を利用した差周波発生による THz 発生を目指した。

2. 研究経過

東北大学金属材料研究所・計算材料学センターのスーパーコンピューティングシステムを使用し、THz 波パラメトリック増幅メカニズムの最適化を行う。我々は計算機によるシミュレーションで 1THz 付近の特異的な吸収をに關与するフォノンモードの特定に成功し、その詳細な解析を進めてきた。今後は、基本的なメカニズム解明から実際の増幅の最適化へ計算のレベルを進めたい。そのためには、やはりスーパーコンピューティングシステムを利用した詳細な解析が必要となる。また、シミュレーションのみならず計算で得られた結果の実際の実験での測定を大阪大学レーザー研における最先端のレーザーシステムを用いて行う。計算・実験の結果を相互にフィードバックしながら目的の完遂を目指す。

まず初めに、パラメトリック増幅による高効率・高出力な THz 波増幅システムの設計を行い、試験を行った。

3. 研究成果

THz 領域における KTP の光学特性を調べるため、透過スペクトルを測定した。続いて、波長 1.21 μm と、1.199 μm から 1.221 μm の範囲の光との差周波として発生する THz 波の振動数を計算により求めた。透過スペクトル測定の結果、0.3~2 THz の広範囲にわたって 40% の高い透過率が期待されることを明らかにした。

続いて、差周波として発生する THz 波の振動数を東北大金属材料研究所のスーパーコンピューター等を利用して計算した。その結果、発生する THz 波の振動数は 0.3~2 THz であった。さらに発生する THz 波の発散角が 4.2 度と非常に指向性が高い光源が設計可能であることを明らかにした。

4. まとめ

今回、擬似位相整合 KTP 結晶の差周波発生による THz 源を考案した。その結果、KTP の透過率と運動量保存則より、計算の結果 0.3~2 THz の範囲で THz 波が発生することを示し、また、その際発生する THz 波の発散角が 4.2 度と非常に指向性が高い光源が設計可能であることを明らかにした。以上から、今回考案した擬似位相整合 KTP 結晶を用いた差周波発生による THz 波発生は、波長可変 THz 源としての可能性を持つことを示すことに成功した。このことは、同じ非線形結晶である BBO 結晶を利用した THz 増幅を初めとして、高強度 THz 波の実現に向けて非常に意義のある成果であると言える。