

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

山口大学・大学院理工学研究科・今橋 信行

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

タイプ8クラスレート構造をもつ $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ は低い熱伝導度と高いキャリア移動度をもつため、 n 型試料では熱電性能を特徴づける無次元性能指数が実用材料と同程度の性能が得られている。しかし、高温でのタイプ1型への相変化に起因する熱安定性の問題および p 型性能の向上が課題となっている。これに対し、最近 Ge を置換した4元系の可能性が実験的に調べられている。我々はこの系の熱電物性について理論的に検討を行った。

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高分子液体と原子間力顕微鏡 (AFM) に適用した。長い鎖構造を持つ高分子の内部構造の緩和の様子を調べた。AFM のマルチスケールモデルを作成して、AFM カンチレバーの振動減衰のしくみを調べた。

粉粒体の偏析現象の計算機シミュレーションを行い、サイズと密度の異なる2種類の粒子の混合物における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体積弾性率の理論的研究を行った。

3. 研究成果

Ge を置換した $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_x\text{Sn}_{30-x}$ では Ga と Ge の原子番号はほぼ同じであるため、X線構造解析では Ge がどのようなサイトにあるのかが不明である。まず、この情報を得るため、全エネルギー計算により Ge 位置の決定を行った。その結果、タイプ8構造の2aサイトおよび8cサイトに Ge が占有されやすいことが分かった。これに基づく構造モデルを用い、Ge置換が電子構造におよぼす効果を計算した。その結果、バンド構造に対しては Ga/Sn 混晶化による影響が大きく、Ge置換による影響が小さい結果となった。しかし、この結果は Ge置換がキャリア濃度をほとんど変化させずに熱電能を大きく変化させることと合わない。この点を調べるため、計算されたバンド構造を用い、実験による熱電特性の解析を行い、実験による熱電能は不純物準位が関係していることを示唆する結果を得た。

マルチスケールモデルによる高分子シミュレーションにより、高分子構造が速やかに平衡状態に収束することを確認した。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、これらの研究成果が米国物理学会誌に掲載された。AFM の計算では、原子の熱振動による摩擦抵抗によって AFM カンチレバー振動が減衰することが確認された。この熱振動由来の摩擦による減衰は従来からその可能性が理論的に予測されていたが、シミュレーションによって直接確認されたのは初めてである。

粉粒体の偏析のシミュレーションによって、サイズ比と密度比によって定まる偏析の相図を作成した。また、ナノ多孔材料の体積弾性率のモデル計算から、数 nm 程度の細孔が規則的に配列したナノ多孔材料では、 μm 程度の孔をもつ多孔材料よりも、同じ細孔率での体積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、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の高い熱電能が不純物準位に起因する可能性を得た。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更に進め、クラスレート系熱電材料の高性能化への指針を探る。

長い鎖構造の高分子液体に対しマルチスケール法が有効であることがわかったので、他の多様な分子構造をもつ高分子に対しても本手法の有効性を示す予定である。また、熱振動による AFM カンチレバー振動の減衰の仕組みについても今後詳細に調べていく。

粉粒体については、今後、シミュレーションから得られた偏析の相図を説明する理論を考察する。

全電子混合基底第一原理プログラム TOMBO の開発と応用

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研究院 小野頌太、RAEBIGER, Hannes
横浜国立大学大学院工学府 桑原理一、野田祐輔、張明、PHAM Thi, Nu
塚本起、池岡幹裕、藤田武士
東京大学物性研究所 野口良史

1. はじめに

本研究では、水関博志研究室（旧川添研究室）との共同で全電子混合基底法プログラム TOMBO の開発と応用を進めている。このプログラムには幾つかのバージョンがあり、それらを統合して、ユーザーフレンドリなプログラムパッケージとして完成させ、一般公開することを目標にしている。全電子混合基底法は1電子軌道を数値的原子軌道関数（AO）と平面波（PW）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で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、孤立系から表面、結晶まで扱うことができる。

2. 研究経過

平成 24 年度は、プログラムの統合に向けて、任意の斜方結晶に適用できる MPI+OpenMP ハイブリッド並列バージョンの TOMBO に (1) 力と全エネルギーの計算ルーチンの付加、(2) TDDFT ダイナミクス計算の付加、(3) 半相対論効果の付加、(4) one-shot GW の結晶計算の付加、などを行った。移植したプログラムの並列化作業はまだ終わっていないが、とりあえず正常な結果を与えることを確認している。

3. 研究成果

(1) 力と全エネルギーの計算については、 Li_2 クラスタや CO_2 分子に対して単純立方格子と面心立方格子の単位胞でほぼ同じ結果が再現できることを確認し、 Fe_2 や Ni_2 クラスタでも期待されるスピン磁気モーメント ($6\mu_B$ と $2\mu_B$) で期待されるボンド長 (いずれも約 2\AA) が得られることを確認し、さらに、鉄の腐食の初期反応 $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ や蟻酸生成最終反応 $\text{CO}_2 + 2\text{H} \rightarrow \text{HCOOH}$ の第一原理分子動力学シミュレーションに成功した。(2) TDDFT ダイナミクス計算では、adiabatic LDA の範囲内で半古典的な Ehrenfest ダイナミクスを解く問題に話を限り、原子核のスピードと電子状態がカップルする非断熱項を取り入れ、 $\text{OC} + \text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{OC} + \text{OCO}$ 反応の場合に、初期配置の高い位置エネルギーが原子核の運動エネルギーに変化するのではなく、電子の励起エネルギーに変化するプロセスをシミュレーションすることに初めて成功した。(3) 半相対論的效果として Darwin 項と mass velocity 項をプログラムに取り入れ、相対論的效果が無視出来なくなるような重い原子にも最新バージョンの TOMBO が適用できるようにした。(4) 最新バージョンのプログラムで結晶の one-shot GW 計算を可能にし、Si やダイヤモンドは勿論、今回新しく TiO_2 のバンド計算にも成功した。

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。平成 25 年度中の一般公開に向けて LDA 部分を完璧なものに仕上げたいと考えている。