

研究課題名 紫外・真空紫外透明ガラス材料の開発

研究代表者名

大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・清水俊彦

研究分担者名

大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・猿倉信彦
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・山ノ井航平
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・瀬戸慧大
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・ムイ・ロン・ヴィエト

1. はじめに

現在、実用化されている VUV 領域の透明光学素子材料は結晶のみで、結晶に比べ大型化・成形の容易な VUV 領域で透明なガラスの実現は、VUV 光応用を飛躍的に進展させる鍵となりうる。ガラス物性研究手法には、ラマン分光法や EXAFS やクラスター近似による量子化学計算があり、短距離・中距離構造およびそれに由来する物性を解明してきた。しかし、長距離構造については例えば Salmonet al.による報告例があるものの、詳細については不明なことも多い。近年、計算機科学の進歩により複雑な組成のガラスでも再現できるほど多数の原子をユニットセルに組み込むことも可能となり、結晶のような理論計算に基づく物質設計による材料開発を行う環境がガラスでも整いつつある。そこで、本申請者は真空紫外発光ペロブスカイト型フッ化物開発で用いたバンド計算に基づく物質設計および分光学的手法による特性評価という手法をガラス開発に応用し、従来からあるラマン分光や広域エックス線吸収微細構造(EXAFS)解析による物性評価手法と組み合わせ、ガラス物性制御・開発手法の確立を目指す。

2. 研究経過

物質設計に関しては、ペロブスカイト型フッ化物のバンド計算を行い、多くの直接遷移型フッ化物の存在を明らかにした[1]。そして、SPring-8にある EUV-FEL(SCSS 試験加速器)を励起源に、KMgF₃の時間分解発光スペクトル測定に成功した。その他にも、紫外・真空紫外発光する様々な希土類添加フッ化物結晶を開発し、その光学特性を明らかにしてきた。また、これらのフッ化物結晶を利用した紫外レーザーの増幅にも成功している。我々は新たに複合フッ化物を圧縮することでバンド構造の折り畳みを発生させ、VUV 発光が可能なバンドギャップが生み出せるのではないかと考えた。そこで、その可能性のある材料のラウエ計測とバンド計算を行った。

[1] T. Nishimatsu, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002) L365.

3. 研究成果

本年度は複合フッ化物を圧縮することに関連した話題を中心に取扱い。まず実験面では KEK フォトンファクトリにおいて幾つかの複合フッ化物を圧縮しラウエパターンを取得した。この結果から実際にバンド構造の折りたたみの可能性が示唆された。理論面からは、LuLiF と YLF のバンド計算を行った。計算スキームは ab-initio 法を採用し、東北大学金属研所有のスーパーコンピュータに搭載されているシミュレーションパッケージ ABINIT を利用し無圧縮時のバンド計算を行った。目標は複合フッ化物を圧縮した際のバンド構造の変化であるので、来年度以降はこちらの計算に移行する予定である。

4. まとめ

今年度は主に VUV 発光のためのバンド構造についての足がかりとなるような調査を行った。現状はまだ理論面からの VUV 発光が確認できる段階までは辿りつけてはいないが、貴研究機関の西松助教の協力のもと達成の見込みである。ガラスのバンド計算はこれまでに例がなく、実際に行うには今しばらく時間がかかると思われるが、実現すれば材料設計分野の重要な指針の一つとなるため、慎重にすすめていくべきであると考え。

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

横浜国立大学・大学院工学府、アクセルリス（株） 桑原 理一

物資・材料研究機構 佐原 亮二

東北大学・未来科学技術共同研究センター 川添良幸

東北大学・金属材料研究所 Rodion Belosludov

1. はじめに

本研究では、Rodion Belosludov 博士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、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 25 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) Broyden 法+RMM-DIIS 法+Davidson 法による電子状態の収束高速化ルーチン、(2) 電子状態収束ループにおける Broyden 法による電荷密度混合ルーチン、(3) Broyden 法による構造最適化ルーチン、(4) 状態密度とフェルミ準位を計算するルーチン、などのインプリメントを行うと同時に、(5) 原子球内ポテンシャルの Chebyshev 多項式によるフィッティングによるポテンシャル行列の計算の高速化、(6) 斜方格子系に対して三角関数の計算を多用する 3 次元 (Fourier 成分) \leftrightarrow 1 次元 (動径方向) フーリエ変換の高速化、(7) 自己無撞着 GW 近似における全エネルギー計算ルーチンのインプリメント、(8) 2nd exchange などのパーテックス補正を取り入れた自己無撞着 GW Γ 法のインプリメント、などを行った。この内、(1)-(3) は以前金属材料研究所の助教授だった Marcel Sluiter 氏 (現: デルフト工科大学准教授) が TOMBO の開発のために独自に作成していたものを移植する作業で、文部科学省 HPCI 戦略プログラム (分野 2「新物質・エネルギー創成」) の支援 (補正予算) を受けて企業委託により行った。具体的には日立ソリューションズ東日本に委託し、同社の安達齊氏との共同で移植作業を進め、平成 25 年 8 月末には納品・検収が完了した。(4) は 1997 年当時の古いバージョンから大野が移植した。(5), (6) は小野が新規に多数のサブルーチンを作成してインプリメントした。これらは平成 25 年 11 月頃までに完了したが、幾つかの不備があったため、さらに調整を続けている。(7), (8) については、横浜国大の社会人ドクターコースに在籍中の桑原が作業を行った。(7) はインプリメントが完了して Li₂ に対するベンチマークテストを行った。(8) は一部の計算部分に不具合があったために、まだ完全には動作していないが、来年度中には完成する予定である。

3. 研究成果

(1) Broyden 法を用いた電子状態の収束と構造最適化が可能となり、計算効率が大幅にアップした。(2) 状態密度とフェルミ準位の計算から金属のバンド計算が出来るようになり、Al や Cu, Ni などのバンド計算を行い、計算精度を確かめた。(3) Chebyshev 多項式ポテンシャル・フィッティングによる行列要素計算部分の高速化と斜方格子系に対する 3 次元 \leftrightarrow 1 次元フーリエ変換の高速化により、計算時間が大幅に短縮することが分かった。(4) 様々な結合長の Li₂ に対する GW 全エネルギーの計算に成功し、最適結合長の場合に virial 定理 (ポテンシャルエネルギーと運動エネルギーの比が -2 にな

るという定理)を0.04%の誤差で満たすことを確認した。結合長が離れた場合の漸近的振る舞いは良好で、GW近似が分散力の記述に向いていることを確かめることが出来た。(5)バーテックス補正を取り入れたGW Γ 法でNaクラスターの計算を行っているが、Bethe-Salpeter方程式を用いた光吸収スペクトルの計算結果が芳しくないことからプログラムを精査したところ、2nd exchangeの計算ルーチンに不具合があることが見つかった。この部分のプログラムを慎重に修正することにより、TOMBOにより、これまで誰も行って来たことのないGW Γ 法+Bethe-Salpeter方程式による夢の高精度計算が実現できる可能性が見えて来た。

TOMBOの普及活動としては、平成25年度には、7月5日にTOMBOセミナー(東京駅八重洲北口サピアタワー10階「東北大学」東京オフィス)、7月22日-23日にTOMBO Workshop(タイ、スラナリ工科大学)、8月22日にTOMBO 20周年記念研究会(東北大学)、11月8日にTOMBO Tutorial(東北大学、ACCMS-VO8)などを開催した。

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開発・整備・応用が進んでいる。平成25年12月から平成26年3月中旬まで大野が病気で仕事を中断したために、平成25年度中に予定していたTOMBOのLDA部分の一般公開は時期を遅らさざるおえない状況にあるが、来年度に入ってからすみやかに公開に向けた準備を進めていきたいと考えている。

電子構造計算とマルチスケール・シミュレーションによる物性研究

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, 山口大学・大学院理工学研究科・金平 大輝

1. はじめに

我々は、様々な材料の性質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。本研究では、第1原理電子構造計算に基づいて、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、マクロスケールなサイズの探針で試料表面のミクロスケールな原子像を観測できる原子間力顕微鏡 (AFM) の観測原理を解明することをめざしている。

2. 研究経過

カゴ状構造をもつクラスレート半導体は、3族元素と4族元素の混晶化により半導体特性を実現している。この材料は高性能熱電材料として注目されているが、熱電特性を評価するためには、混晶原子の空間的な組成ゆらぎとキャリア輸送係数の相関を明らかにする必要がある。しかし、この系においてどの程度の組成ゆらぎがあるのかは知られていない。そこで、原子間相互作用を考慮したモデルを用いて、3族元素と4族元素間の組成ゆらぎを理論的に検討した。

AFM観測におけるカンチレバーの振動減衰の仕組みは未だ解明されていない。AFMのマルチスケール・シミュレーションにより、この振動減衰の仕組みを調べた。カンチレバー先端と試料表面間の原子間相互作用は古典的分子動力学法によって追跡し、カンチレバーのマクロスケールな振動はバネの振動としてモデル化した。これら2つのスケールの異なる計算モデルを我々の研究グループが開発したMD/連続体接続法を用いて接続して、AFMのマルチスケールモデルを作成した。

3. 研究成果

中温域で高い熱電性能をもつクラスレート半導体 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ (BGS) の組成ゆらぎについて調べた。BGSはタイプ8型のクラスレート構造をもつ物質で、ゲスト原子Baは2価のカチオン、ホスト原子のBaは1価のアニオン、Snは中性と考えられ、イオン結晶的な特徴をもつ。このBaイオンとGaイオン間のクーロン相互作用を考慮して、Gaの空間的分布を計算した。BGSではGaは単位格子内に平均として16個存在するが、実際には単位格子間でばらつきが生じる。計算により1.3個のばらつき(ゆらぎ)が生じることがわかった。完全にランダムな場合には単純なモデルで約3個のばらつきが生じる。

AFMのマルチスケール・シミュレーションの結果、カンチレバーの振動が減衰する原因として、(1)プローブ・表面間の原子の熱振動によってカンチレバーに非保存力が作用したため、(2)プローブ・表面間の原子間相互作用を通してカンチレバーの振動エネルギーが表面結晶格子へ吸収されたためであることがわかった。また、先行研究で使用されていた揺動散逸定理を用いた原子熱振動による減衰量と本計算結果を定量的に比較した。揺動散逸定理による減衰量は本計算結果と比べて数オーダー程度の小さな値を示し、熱振動によるAFMのエネルギー散逸量を予測する場合、この定理の適用は不向きであることを指摘した。

4. まとめ

今年度の研究により、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の混晶構造に起因するGa分布のゆらぎを計算した。その結果、イオン間の相互作用によりGaの空間的なばらつきは1/3程度に抑えられるが、1個程度の大きなGa分布ゆらぎが存在している。今後、このゆらぎが輸送係数におよぼす影響を検討する予定である。

AFMのマルチスケールモデルによりカンチレバー振動のエネルギー減衰を再現することができた。今後は、観測量との定量的比較が可能な現実のAFM観測に近い計算モデルを用いて減衰のメカニズムを解明する予定である。