

研究課題名

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

研究代表者名

山口大学・大学院理工学研究科・嶋村 修二

研究分担者名

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、今橋 信行、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、(1) 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；(2) 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；(3) シリカガラスの摩擦ルミネッセンスのメカニズムを解明すること、などをめざしている。

2. 研究経過

カゴ状構造をもつクラスレート半導体は、カゴに内包されるゲスト原子のラットリングによりガラス並みの低い熱伝導率をもち、ホスト原子の共有結合による高いキャリア伝導を示すため、高性能熱電材料として注目されている。最近、タイプ II 構造をもつ Sn クラスレートで高い熱電性能が報告された。そこで、ホスト原子の一部を置換する III 族元素の配置とバンド構造の関係を計算し、バンド構造最適化による熱電性能増強の可能性について検討を行った。

AFM は原子スケールの表面像を得る観測装置として広く使用されているが、原子像が得られる原理・しくみに関する原子レベルからの理解は十分ではない。とくに、非接触型の AFM のカンチレバーの振動が減衰する原因は未だ明らかでない。この振動が減衰するしくみを調べるために、マクロスケールなカンチレバーの振動とミクロな原子間相互作用を結合したマルチスケール・シミュレーションを行った。

摩擦ルミネッセンスは古くから知られているが、そのメカニズムは十分に解明されていない。そこで、シリカガラスの摩擦ルミネッセンスの熱放射説と欠陥説について理論的な考察を行った。

3. 研究成果

高い熱電性能が得られた Sn クラスレート半導体 $K_8Ba_{16}Ga_{40}Sn_{96}$ を (KBGS) の Ga 配置とバンド構造の関係を計算した。熱電性能を特徴づける伝導帯端のバンド構造は、バンド端が L 点にあり、3つのバレイで構成される。また、L 点のエネルギーから約 0.2eV 上に、 Γ 点を極小にもつ第4バレイが存在している。この L 点および Γ 点での波動関数分布の計算から、これらのバンドは主にホスト原子の軌道で構成されているため、ラットリングの影響を受けにくいことがわかった。また、ゲスト構造の変化により Γ 点のエネルギーは下がるため、バンド構造の制御によって熱電性能を高めることができる可能性がある。

AFM のマルチスケール・シミュレーションでは、原子振動の時間間隔から MHz (マイクロ秒) に及ぶ広い時間スケールのシミュレーションを行った。この時間スケールは AFM 観測での振動数 (数百 kHz) に匹敵し、AFM 計算モデルのカンチレバー振動は定量的に AFM 観測と同等の減衰を示した。時間スケール (振動数) の違いによる振動減衰のしくみを詳しく調べた。その結果、MHz スケールの振動の減衰は、原子振動や GHz 付近の時間スケールでの減衰のしくみと異なることがわかった。

シリカガラスの摩擦ルミネッセンスでは、一つの極大と二つの極大をもつ異なる発光スペクトルが報告されている。破壊面近傍に生成される2種類の欠陥を仮定し、破壊方法の違いによる破壊面近傍の原子配置の乱れを考慮すると、異なる発光スペクトルは欠陥説によって説明できることがわかった。

4. まとめ

熱電材料の研究では、Sn クラスレート半導体 KBGS の Ga 配置とバンド構造の関係が明らかにされた。今後、Ga 配置を通してバンド構造を制御することにより熱電性能を高める可能性について、更に詳細に検討する予定である。

AFM のシミュレーションでは、AFM 観測に近い MHz スケールのカンチレバー振動の系の計算を行った。今後はこの計算結果に基づき、カンチレバー振動減衰の原因を原子レベルから詳細に明らかにしていく。

摩擦ルミネッセンスの研究では、今後、破壊による欠陥生成のメカニズム、欠陥の電子状態について検討する予定である。

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、山ノ井 航平、
瀬戸 慧大、ムイ ヴィエト・ロン

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た、ガラス物性制御・開発手法の確立を目指す。

2. 研究経過

短波長で使用が可能となりうるガラス材料として、フッ化物ガラスに注目し、APLF (20Al(PO₃)₃-80LiF) の応用を進めてきた。希土類をドーパした APLF においては真空紫外発光が観測され、ガラスでも真空紫外材料として可能性があることが示された。

これまで、フッ化物ガラスにおけるバンド計算モデル構築のため、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てきた。ある程度手法が確立できた段階でガラスにおいても計算を行うことを想定している。ガラスの構造を計測し、計測された範囲の構造を大きな 1 ユニットセルとして計算できればガラスのバンド計算も可能になると推測される。

3. 研究成果

ガラス材料 APLF:Pr に関し、放射光 (あいち SR) を使用し、XAFS 計測及び XRD 計測を行った。構造特定にはさらなる計測が必要と思われるが、APLF ガラスのような複雑なガラスにおいても結晶と同様の構造解析手法が一部適用可能であることが示され、今後 APLF の計算のためのユニットセル構築へ向けた計測を継続する。

一方、フッ化物材料のバンド計算も引き続き実施し、バンドギャップやバンド構造 (DOS) 計算も Ab initio calculation で計算することができた。今後はこの手法をユニットセルを大きくしてガラスのバンド計算ができるか検討することが望まれる。

4. まとめ

実験、計算の両面で APLF ガラスの構造解明へ向けて大きな前進があった。今後はこれらの手法をリンクさせ、APLF ガラスの真空紫外域での設計を実施することが期待できる。今回の放射光による構造解析においては、ガラス作成時の条件によるガラス化の成功・失敗があったことに対して構造がどのように影響するかも含まれるため、計算ができるようになれば、バンド計算による使用波長域設計だけでなく、育成条件の計算予測も将来的には可能になるかもしれない。

研究課題名

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、BHATTACHARYA Swastibrata
 横浜国立大学・大学院工学府、ダッソーシステムズ・バイオピア (株) 桑原 理一
 横浜国立大学・大学院工学府、日本学術振興会 (DC2) 野田 祐輔
 物質・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、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。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。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。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 26 年度は、密度汎関数理論を超えて、多体摂動論の Green 関数法に基づく自己無撞着 GW 近似の TOMBO へのインプリメントを完成させるとともに、von der Linden-Horsch のプラズモン・ポール近似の範囲内で、Luttinger-Ward 汎関数 $\Phi[G]$ を簡便に評価する方法を発見し、それをインプリメントした。そして、そのプログラムを用いて 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) の検証を行うこととした。一般に自己エネルギーはエネルギー依存性を持つことから、非エルミートであり、取り扱いが難しい。そこで、この問題を取り扱うべく、我々は自己エネルギーをエネルギーについて線形化する全く新しい計算手法 (linearized GW method) を開発し、インプリメントするとともに、プログラムを MPI 並列、openMP 並列、分散メモリ化に対応させた。そして、このプログラムを用いて幾つかの計算を行った。さらに、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を完了した。これらについては、横浜国大の社会人ドクターコースに 9 月まで在籍した桑原が中心に研究を行ったもので、彼の博士論文としてまとめられた。また、ドクターコースの留学生、張明が中心となり、one-shot GW 近似に基づいて、TiO₂ や ZnO のバンド計算を行い、ルチル型の TiO₂ については Nb 原子を不純物として導入した系の電子状態を計算した。これらの結果は、論文投稿中である。さらに、芯電子 XANES スペクトルを一切のパラメタを使用せずに計算するために、TOMBO の one-shot GW+Bethe-Salpeter 方程式のプログラムを改良し、Ne や Ar 原子の内殻 (K 殻) 吸収スペクトル計算を行い、実験データとの比較を行った。

3. 研究成果

密度汎関数理論を超えて、多体摂動論の Green 関数法に基づく one-shot GW 近似に基づいて、TiO₂ や ZnO の TOMBO によるバンド計算を行い、ルチル型の TiO₂ については Nb 原子を不純物として導入した系の電子状態を計算した。図 1 は、Ti_{0.75}Nb_{0.25}O₂ の準粒子スペクトルである。価電子帯のトップをエネルギー 0 に設定してあるが、この準位は図 2 の部分電荷密度分布を見れば分かるように、Nb 不純物準位である。また、Conduction Band Minimum (CBM) にも O と Nb の軌道混成が確認される (Phys. Rev. B 掲載予定)。

また、自己無撞着 GW 近似の TOMBO へのインプリメントを完成させるとともに、von der Linden-Horsch のプラズモン・ポール近似の範囲内で、Luttinger-Ward 汎関数 $\Phi[G]$ の簡便な評価法を提案し、全エネルギー計算を可能とし、様々な結合長の Na₂ などに対する自己無撞着 GW 全エネルギー計算を行い、最適結合長の場合に virial 定理を 0.04% の誤差で満たすことを確認した (J. Chem. Phys.)。また、He₂ の

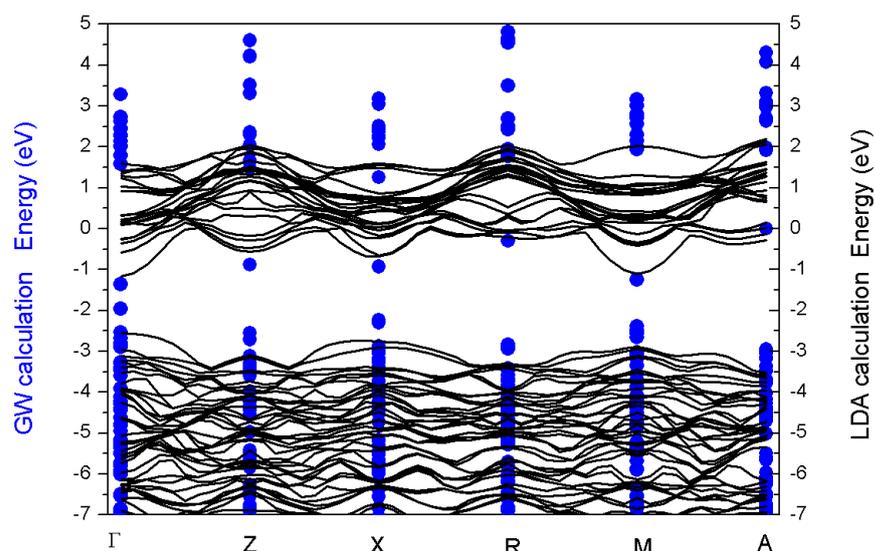


図 1. $\text{Ti}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_2$ のバンド構造 (青点 : GW 準粒子スペクトル、黒線 : LDA 固有値)。縦軸のエネルギー原点は価電子帯トップ。この価電子レベルは Nb 不純物準位に相当する。

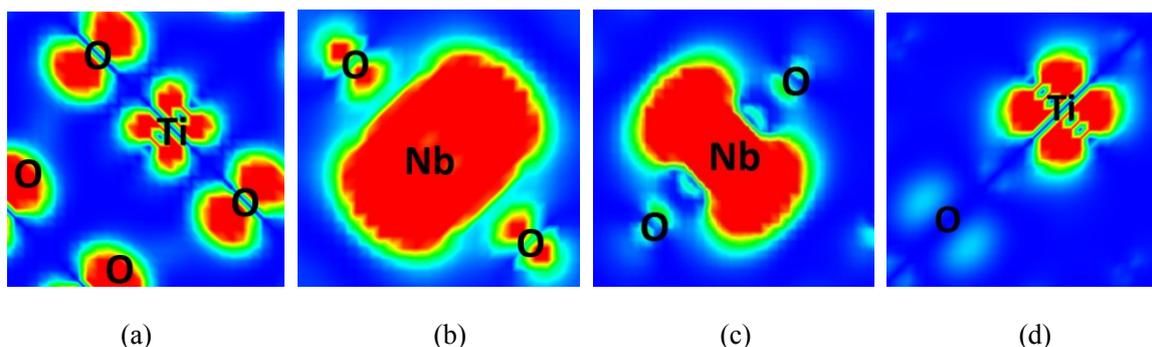


図 2. $\text{Ti}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_2$ の部分電荷密度分布。(a) は VBM-1 (Γ 点), (b) は VBM (A 点), (c) は CBM (X 点), (d) は CBM+1 (X 点). (b), (c) は不純物 Nb 原子に振幅を持っている。

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。さらに、この計算手法を用いて、 B_2 , Al_2 , Si_2 の最安定スピン配置を求めることに成功した (Mod. Phys. Journal B)。一般に自己エネルギーはエネルギー依存性を持つことから、非エルミートであり、取り扱いが難しい。この問題を取り扱うべく、我々は自己エネルギーをエネルギーについて線形化する近似を提案した (Phys. Rev. A)。この方法によれば、自動的に狭義 ($\omega = q = 0$ 極限) の Ward 恒等式が満たされる。さらに、バーテックス補正を取り入れた GW Γ 法のプログラムをほぼ完成させることができた。これにより、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、2月 26 日 (木) に日本テクノセンターで企業向けのセミナー「計算材料科学 (第一原理計算手法) の基礎と新材料開発への応用 ～1 人 1 台 PC 実習付～」(新宿第一生命ビル 10 階) を開催した。

4. まとめ

全電子混合基底法プログラム TOMBO を用いて世界でも計算例の少ない不純物ドーピングされた遷移金属酸化物の GW 計算を行うことが可能となった。さらに、GW Γ 法への発展にも着手しており、他に類を見ない非常に高精度な第一原理計算が可能となりつつある。平成 27 年度には TOMBO の LDA 部分の一般公開を行う予定である

研究課題名

全電子混合基底法プログラム TOMBO による金属クラスター上での
分子の解離シミュレーション

研究代表者名

物質・材料研究機構・佐原亮二

研究分担者名

東北大・池庄司民夫、名古屋大・尾上順、滋賀県立大・奥 健夫、滋賀県立大・鈴木 厚志
早稲田大・小笠原 義仁、山梨大・小林 潔、山梨大・堀 裕和、東京工業大・増田 秀樹、山梨大・根城 均

TOMBO (TQhoku Mixed-Basis Orbitals *ab-initio* program) は、「全電子混合基底法」に基づいた第一原理計算プログラムであり、理論の構築からコード化までを一貫して川添良幸・東北大学名誉教授、大野かおる・横浜国立大学教授を中心とする TOMBO 開発グループで行っている [1-3]。全電子混合基底法とは、原子に局在した原子軌道関数 (AO) と空間的に一様に広がる平面波 (PW) で一電子波動関数を記述し、内殻電子から価電子までの全電子状態を記述することが可能である。混合基底であるため、比較的少ない平面波で電子状態を記述することができる効率的な計算手法である。

本年度は、昨年度に引き続き、時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) により水素分子の解離に対するニッケルクラスターの効果を調べた。その際、担持金属としてニッケルクラスターを導入し、その直上に水素分子を配置する系を導入した。これは、地球環境およびエネルギー供給に関する問題解決の手段として、水素は理想的な二次エネルギー源として注目されており [4]、実用化可能な貯蔵性能 (6wt.% 以上 (DOE 目標値)) 達成を目的として、スピルオーバーを利用した水素貯蔵量向上法が注目されていることによる。ここでスピルオーバーとは、水素貯蔵材料に水素解離能を持つ金属種を担持することで、水素分子を原子状水素に解離し、材料中へ拡散させる方法のことである。本研究ではスピルオーバーの初期段階である、担持金属上での水素分子の解離過程のダイナミクスを解析している。

謝辞

本研究を行うにあたり、東北大学金属材料研究所スーパーコンピューティングシステムを利用させて頂きました。ここに記して感謝いたします。

References:

- [1] K. Ohno, K. Esfarjani and Y. Kawazoe, *Computational Materials Science From *ab initio* to Monte Carlo Methods*, Springer Series in Solid-State Sciences 129 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999), pp. 42-46.
- [2] M. S. Bahramy, M.H.F. Sluiter, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **73**, (2007) 045111.
- [3] S. Ono, Y. Noguchi, R. Sahara, Y. Kawazoe, and K. Ohno, *Computer Physics Comm.*, **189** (2015) 20.
- [4] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Science*, **300** (2003) 1127-1129.

投稿論文:

- [1] 佐原亮二、小野頌太、大野かおる：全電子混合基底法プログラム TOMBO を活用した材料科学、*まてりあ* **53** (2014) 400-404.
- [2] 佐原亮二、水関博志、M. H. F. Sluiter、大野かおる、川添良幸：全電子混合基底法プログラムを用いた水素貯蔵材料の設計、*水素利用技術集成 Vol. 4 高効率貯蔵技術 -水素社会構築を目指して-* (NTS 出版) pp. 143-148 (2014).