計算機ナノ材料デザイン手法の開発

大阪大学大学院理学研究科 ○赤井 久純

Development of methods for computational nano-materials design

Hisazumi Akai, Department of Physics, Osaka University

Abstract:

We have developed the various methods which enable us to perform materials design in the nano-meter scale. These methods have been applied to nano-spintronics materials, surface reactions, and nano-layered system satisfactory, which proves their efficiency. Also we have organized Computational Materials Design (CMD) Workshop, twice a year (totally 5 times before the end of the project) in order to open and distribute the methods thus developed.

1. はじめに

計算機ナノ材料デザインは、現実物質の微視的機構を第一原理に基づく計算物理学的手法を用いて解明し、その結果に立脚して、原子レベルでの物性の制御方法とこれらを利用した新機能を持つナノ材料、特にナノスピントロニクス材料をデザインしようとするものである。経験的パラメータを用いたモデルに頼ることなく、物性理論の立場から現実の物質系を非経験的に創生しようとするものであり、現実物質の個別性の起源を正面から取り扱うことに出発点を置く。3年間の研究で、ナノ構造を持つナノスピントロニクス材料、ナノフォトニクス材料のマテリアルデザイン可能な手法の整備とそれらを用いたナノ材料デザイン、およびそれらの手法を計算・先端情報共同利用センターの応用ソフトとして公開すること、さらにコンピューショナル・マテリアルズ・デザイン（CMD）ワークショップ各年度2回ずつ開催してその普及と発展を実現することを目指してきた。

2. 研究開発項目とその成果概要

大きな成果として、MACHIKANNEYAMA2000、OSAKA2000、KANSAI2000、NANIWA2000等の蓄積された阪大オリジナルソフトウェア群を総合的に使用できるようにしたこと、公開とワークショップを通じて、一般の利用に供することができるようになったこと、それらの過程で多くのテストと整備が行われ、高信頼性を得たことを上げることができる。また、それらの手法と計算機コードが本プロジェクトチーム以外のグループでも使われるようになり、実績が出始めていることも、開発者にとってのインセンティブであるとともに大きな成果に数えることができる。以下に主要な研究開発項目ごとにその成果の概要をまとめる。

2.1 高速電子状態計算コードパッケージMACHIKANNEYAMA2000を中心とした算機ナノ材料デザイン手法の整備・開発と応用

2.1.1 LDAを超える第一原理電子状態計算方法の開発

多くの場合に、密度汎関数法の局所近似（LDA）はよい結果を与える。特に、複数個の少しずつ異

なった系に適用した場合に、その化学的傾向性を正確に再現することができる。しかしながら、金属—非金属転移近傍にある系や、局在化した状態に対しては、十分な記述をあたえないことがある。このような場合にも、密度汎関数法の枠内で、LDAを超えた取り扱いを可能にする手法の開発を行った。交換相関エネルギーを、コーン・シャム軌道を用いて書き下した後、最適化有効ポテンシャルの方法を用いて、局所交換相関ポテンシャルを構成した。この方法を用いて希薄磁性半導体(Ga,Mn)Asの電子状態を詳細に調べた。その結果、Mnのd状態はLDAで得られるものよりも局在化し、そのため、二重交換相互作用がLDAの結果よりも抑制されることがわかった。現在のところ相関効果を分子等の記述に用いられるColle-Salvetti型の用いているため、金属的な遮蔽が十分に取り入れることができていない。このため、相関交換が過小評価されており、d状態の局在化も強く出すぎる傾向がある。今点については今後も改良を進める必要がある。

2. 1. 2 磁性超格子のトンネル磁気抵抗の計算

強束縛近似を用いて、多層構造の輸送現象を計算する計算機コードを開発した。このコードを用いてNi/Cu/バリア層/Niの4層構造をもつTMR素子のMR比のCu層厚依存性を調べた。産総研の湯浅らによってなされた実験ではフェルミ面の特定のkベクトルに対応する振動が観測されているが、計算結果はこれを再現しない。各層における散乱過程が入れられていないためと考えられる。この点を改良し、さらに現実的な計算をおこなうために、第一原理計算である遮蔽KKR法を導入した輸送現象計算コードの開発を開始している。

また、上記の計算機コードとは独立に、KKR-CPA-LDAコード(MACHIKANEYAMA 2000)をベースに、久保公式を用いてトンネル磁気抵抗を計算するコードを開発した。このコードを用いてFeCo合金/バリア/FeCo合金の三層構造を持つトンネル素子のMR比を計算した。結果は、FeCo層の界面のスピンの偏極でMR比がほぼ決まっていることを明らかにした。

2. 1. 3 カルコパイライト型希薄磁性半導体のマテリアルデザイン

佐藤らによって発見された(Zn,Mn)GeP₂や(Cd,Mn)GeP₂などのII-IV-VI₂カルコパイライト型希薄磁性半導体は室温で強磁を示す希薄磁性半導体である。しかし、この場合の強磁性発現には欠陥の存在、あるいは化学量論的組成からのずれの存在等が不可欠であることを計算によって示した。また、CrやVをMnのかわりに用いることができれば強磁性が安定化することを予言した。異方性の強いカルコパイライト型結晶構造で正しく格子定数などの凝集の性質を記述するために、多数の原子空孔を導入しなければならない。現実的な計算時間で電子上体をシミュレートするために、小さな原子空孔にはs状態あるいはp状態までのみを使って、その代わり原子空孔の数を増やすことが非常に効果的である。そのような手法を可能にするデータ構造とポインターを導入してシステムの大幅な改良を行った。それを用いて新しいII-IV-V₂型磁性半導体を設計し、これまでに知られていない一連の強磁性半導体を提案した。

2. 1. 4 フルポテンシャルKKR法の開発

フルポテンシャルによる高速計算が可能なフルポテンシャルKKRコードを開発した。これによって、計算機マテリアルデザインの高精度化と高速化が可能になる。この手法を用いて複雑な構造を持つ結晶の微視的電子状態計算を行うことに成功した。

2.2 非局所応答理論と光学マテリアルデザイン

フォトニック結晶に関する2つの問題 1) フォトニックバンドの高精度計算法、2) 多分枝域における入射光の分岐比の計算方法に関するプログラム開発を行った。この他に 3) 量子井戸の周期配列などを念頭に置いた「共鳴フォトニック結晶」の分散関係を求める理論的枠組みと、それをさまざまな問題に応用してバンド構造と光学応答スペクトルを計算するプログラムの開発も行った。また、「フォトニックバンドの高精度計算法」と「多分枝域における分岐比の計算法」を立方晶だけでなく正方晶や六方晶にも使えるように拡張するプログラム開発と、電子的な共鳴があるフォトニック結晶の分散と光学応答を計算する仕組みおよび対応する計算プログラムの開発を行ってきた。

2.3

強い電子相関効果を示す物質系に対する第一原理的電子状態計算法となり得るLDA+U法に対する厳密な基礎付けを、草部が以前に行っていた。この方法による、磁性材料や有機分子磁性体の理論設計を推進するための計算プログラムの開発が必要となった。その実現するため、U項の自動決定プログラムの中心部である、ジェリウム中の磁性不純物原子の電子状態計算プログラムを開発することを目的とする研究を行った。

具体的には、ジェリウム中の原子を非一様電子ガスとして取り扱い有限多体電子系としてtranscorrelated法などクーロン系の精密計算を実行するには、展開基底の選択が重要である。ここでは、多粒子積分が比較的簡単になる多項式展開を併用したPahl-Handyの新しい混合基底展開法が有用であると考えている。この、昨年に発表された方法を実際にコード化することが第一の開発項目であり、Hartree-Fock法に対して与えられているアルゴリズムをtranscorrelated法に適用可能なようにインプリメントすることが第二の開発項目である。

2.4 表面反応ダイナミクスのデザイン

水素 - 表面反応は、水素貯蔵技術の開発、燃料電池電極の開発、触媒表面の設計、表面ナノ領域における物性制御、超高真空作成技術開発など多くの産業分野と密接に関連しており、その反応のメカニズムを電子論に基づくミクロな立場から理解することは実用上非常に重要である。従来の理論解析では、電子状態の第一原理計算により反応経路を探索し、活性化障壁等を見積もることに重点が置かれていた。しかしながら水素 - 表面反応は、表面原子や表面吸着原子、飛来する原子などの運動状態が量子論的に複雑に絡み合う動的過程であり、反応メカニズムを理解するためにはこれらの量子ダイナミクスの効果も取り入れて理論解析を行う必要がある。第一原理量子ダイナミクス計算では、まず電子状態の第一原理計算により反応に関与する原子間に作用するポテンシャル・エネルギー曲面(PES)をシステムを構成する原子のすべての座標の関数として求める。つぎに、求めたPES上での量子ダイナミクスを、波動的描像で核の運動を追跡する(量子第一原理計算)。この手法を用いて、表面に飛来する水素と表面吸着水素の反応ダイナミクスを解析することが出来る。我々は、この量子第一原理計算を実行する一連のコードを開発してきた。

具体的には、量子ダイナミクスの定式化し、量子反応ダイナミクス計算のアルゴリズムを開発し、第一原理量子ダイナミクス計算コードをコーディングした。それを用いて各種表面における水素様態・水素反応ダイナミクスを解析し、様々な量子効果を見出した。平成16年度には、半導体表面上の水素反応として「Si(001)ダイマーへの水素分子の解離吸着反応」を取り扱い、新たに、水素分子の伸縮振動-補助解離吸着促進効果に、吸着サイト選択性があることが分かった。

2.5 第一原理擬ポテンシャル法プログラムOsaka2000の開発と応用

今日、固体中の電子状態の第一原理計算はほとんどexact scienceといえるまでにその信頼性が高まっており、実験結果の解釈だけでなく、実験困難な条件での物性予測、新しい物性を持つ材料設計などを意図している研究者からの、誰にでも使えるプログラム開発の要望が高い。本プロジェクトでは、このような現場からの要望に応えるべく、固体の広範囲な性質を計算する擬ポテンシャル法計算プログラムOsaka2000を開発し、関心ある研究者に資することを目的とする。開発に当って、特に実験家が独習により習得できることを想定し、プログラムの仕様面だけでなく、できる限りマニュアルの完備に力を注いだ。

その結果、セルフコンシステント計算、結晶構造の最適化、バンド、DOS計算、フォノン計算、および分子動力学シミュレーション計算を含む、壮大なパッケージを完成させることができた。バンド計算ではTSPACEという空間群計算ライブラリーを用いることで極めて完成度の高いバンド図が描ける。また分子動力学シミュレーションでは、能勢の方法などによる温度、圧力制御が可能である点に特色がある。

以上のように「Osaka2000」は一応の完成を見ている。しかしこの分野の進歩は非常に早く、新しい機能、計算方法の取り入れは常に考えなければならないことであり、実際そのようにしている。特に現在は局所密度近似を越える近似を取り込み中である。

3. ネットワークの活用

MACHIKANNEYAMA2000やOSAKA2000の開発においては、ネットワークの活用によってプログラム開発過程で多大の恩恵を受けた。汎用を目指す上でさまざまなプラットフォームでの間髪を入れないテストは不可欠である。研究室にもある程度の計算機資源はあるが、代表的機種を網羅している状況からはほど遠い。従ってネットワークによる異種の機種でのテストができる環境は非常にありがたいものである。

また、LDA+U法に対する厳密な基礎付けに関連して、大規模数値計算の基礎となるプログラム開発を実施している。混合数値基底展開法では積分計算が幾種類かの特殊関数に対する加算からなる有限数のループで計算が実施される。このため、比較的容易に並列化、分散処理が可能であると考えられており、ネットワーク活用型プログラムを念頭においたf90によるプログラミングが利用されている。

反応ダイナミクスデザインの手法の開発においては、ネットワークの活用は以下の通りである。反応ダイナミクス記述するための量子第一原理計算の実行は、2つのステップにわけることができる。最初のステップは、反応に関わるPESを計算する段階であり、独立した所謂、第一原理電子状態計算を多数回実行する必要がある。その結果を集約し、次のステップへ送る。次のステップでは、得られたPES上での量子反応ダイナミクス計算を実行する。この研究に不可欠な最初のステップは、多量の入出力データの転送を伴い、高負荷の独立した演算がメインであるため、高速ネットワーク上に分散したスーパーコンピュータシステムが好適である。得られたPESのデータを集約したあとのステップは、逐次型の非分散スーパーコンピュータが適する。

4. まとめ

具体的な研究は多岐にわたったが、一貫して計算機ナノマテリアルデザインの手法開発とその公開が全体にわたる研究テーマであった。それらの研究を通じて多数の研究成果、特に、多くのスピントロニクス材料の開発が行われ、多数の特許も出願された。特に誇ることのできる点は、年2回のコンピューショナル・マテリアルズ・デザイン（CMD）ワークショップを大阪大学、JST、日本原子研究所、国際高等研究所の共催で開催し、開発した手法の公開と普及に大きな実績をあげた点である。現在、プロジェクト終了後の平成17年3月までCMDワークショップの開催を計画しているが、参加延べ人数は300人近く

になる。企業からの参加が半数近くを占め、大きな成果と考えている。

5. 研究開発実施体制

代表研究者 大阪大学大学院理学研究科 赤井久純

研究分担

① 計算機ナノマテリアルデザイン手法の開発

大阪大学大学院理学研究科

赤井久純、Keith Slevin、小谷岳生、小倉昌子 (J S T)

② 非局所応答理論と光学マテリアルデザイン

大阪大学大学院基礎工学研究科

張紀久夫 (元)、石原 一、安食博志、坂上 護 (元 J S T)

③ 短距離相関を取り入れたマテリアルデザイン

大阪大学大学院基礎工学研究科

鈴木 直、草部浩一、浜田幾太郎 (元 J S T)、竹澤 智樹 (元 J S T)

④ 表面反応とマテリアルデザイン

大阪大学大学院工学研究科

笠井秀明、中西寛、Wilson Agerico Diño (J S T)、三浦良雄 (元 J S T、現東北大学)

⑤ 半導体ナノスピントロニクス材料のマテリアルデザイン

大阪大学産業科学研究所

吉田博、播磨尚朝 (元、現神大)、白井光雲、森川良忠、佐藤和則、真砂 啓 (J S T)

研究協力者

東北大学電気通信研究所

白井 正文

N E D 基礎研究所

牛田 淳

サンディア国立研究所 (米国)

マーク・フォン・シルフガーデ (元、現アリゾナ州立大)