

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03601

研究課題名(和文) 格子振動の非調和効果に関する第一原理的予測精度と計算効率の向上

研究課題名(英文) Improvements of the first-principles calculations on anharmonic lattice vibrations

研究代表者

岩田 潤一 (IWATA, Jun-ichi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・講師

研究者番号：70400695

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,300,000円

研究成果の概要(和文)：格子振動の非調和効果に対する第一原理計算は、望みの熱伝導特性を有する材料の設計や、電子-格子相互作用の定量評価など、その重要性が近年非常に高まっている。本研究課題の成果は、超並列計算機向け第一原理計算プログラム「RSDFT」に、線形および非線形密度汎関数摂動法による計算機能、および格子変形や乱れた系の解析に有用な道具の実装を行い、格子と熱に関する材料設計に資する道具を提供するものである。また、熱電変換材料として興味深い電子状態を有する、SiGe合金系のようなランダム系の電子状態についての研究も行った。

研究成果の概要(英文)：The importance of the first principles calculation for the anharmonic effect of lattice vibration, which are related to design thermo electric materials and quantitatively evaluate electron - lattice interactions, has been increasing very much in recent years. The result of this research project is to implement calculation functions by linear and nonlinear density functional perturbation method and tools useful for analysis of lattice deformation and disturbed system in the first principle calculation program "RSDFT" for massively parallel computers. We aim to provide tools that contribute to material design related to the lattice and heat. We also conducted research on random electronic states such as SiGe alloys which show interesting electronic states as a thermoelectric conversion material.

研究分野：計算物質化学

キーワード：第一原理計算 密度汎関数 並列計算 実空間法 摂動論 格子振動 熱

1. 研究開始当初の背景

(1) クリーンなエネルギーとして注目される熱電変換では、温度差を保つために熱伝導率の低い(かつ電気伝導率の高い)材料が求められている。他方、ナノメートルサイズまで微細化の進んだ MOSFET では、熱伝導性を高めて熱を逃すことが一つの課題となっている。このように、物質の熱伝導性を、場合によってはナノスケールという非常に微小な空間で、制御・設計することが、様々な場面で求められるようになってきている。また熱に伴う格子の歪みや、乱れを利用した熱電変換材料の設計など、格子と熱に関する物理を解析するためには、実に様々な道具が必要となる。

(2) 密度汎関数法に基づく第一原理計算は、近年産業界での研究開発にも利用されるほど有用なツールとなっているが、通常、扱える原子数は非常に少ない。実用的な材料設計には大規模計算が必須であり、特に超並列計算機の有効活用は喫緊の課題である。従来の平面波基底による第一原理計算の実装では高速フーリエ変換のために並列化の効率がすぐに頭打ちとなり、超並列計算機を全く活かす事ができない。それに対し、実空間差分法による実装では、原理的に高速フーリエ変換は不要であり、そのため、並列数をつぎ込んで計算時間の短縮を図る、あるいは大規模問題に適用するという事が比較的用意に行えるようになる。

2. 研究の目的

(1) 本研究は、線形および非線形密度汎関数摂動理論(DFPT)による格子振動の調和および非調和効果に関する第一原理計算手法の実装を行い、また格子の変形や乱れた系を扱うための道具も整備し、熱と格子が関わる物質・材料の研究・設計・開発に資する道具を提供する事を目的とする。

(2) 実空間差分法による第一原理計算コードの一つである「RSDFT」は現在無償で公開されている。RSDFT 上記機能の実装を行い、それらを一般公開することで、実空間法の利点である超並列計算機の有効活用性により大規模計算が実現可能な、実材料設計に資するコード普及も目的の一つである。

3. 研究の方法

(1) 密度汎関数摂動理論に基づく線形および非線形格子振動によるエネルギー変化を算出する式を導出し、それに基づいて、実空間差分法による第一原理計算コード RSDFT の一機能として、それらの実装を行う。

(2) 格子変形を扱うために必要なストレス計算機能も同様に、計算式の算出および RSDFT への実装を行う。

(3) 乱れた系の電子状態を扱うためのバンドアンフォールディング法については、特に実装用の計算式を導出する必要もなく、文献 (V. Popescu and A. Zunger, Phys. Rev. B

85, 085201(2012).) 中の式から直接 RSDFT への実装を行った。

4. 研究成果

(1) ストレステンソル計算と格子最適化機能全エネルギーの歪みテンソル微分を計算します。微分を3つの項に分けて計算する。

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \varepsilon_{\lambda\mu}} &= \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\lambda\mu}} \sum_n \int d\Omega \phi_n^*(\vec{r}) H[\rho] \phi_n(\vec{r}) \\ &= \sum_n \int d\Omega \frac{\partial \Omega}{\partial \varepsilon_{\lambda\mu}} \phi_n^* H \phi_n \\ &\quad + \sum_n \int d\Omega \left(\frac{\partial \phi_n^*}{\partial \varepsilon_{\lambda\mu}} H \phi_n + \phi_n^* H \frac{\partial \phi_n}{\partial \varepsilon_{\lambda\mu}} \right) \\ &\quad + \sum_n \int d\Omega \phi_n^* \frac{\partial H}{\partial \varepsilon_{\lambda\mu}} \phi_n \end{aligned}$$

応力テンソル $\sigma_{\lambda\mu}$ を全エネルギー E_{tot} と歪みテンソルにより定義する。

$$\sigma_{\lambda\mu} = -\frac{1}{\Omega} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \varepsilon_{\lambda\mu}}$$

全エネルギーの各項に対応した応力テンソルの和として表すと次式のようなになる。

$$\begin{aligned} \sigma_{\lambda\mu} &= \sigma_{\lambda\mu}^{\text{kin}} + \sigma_{\lambda\mu}^{\text{har}} + \sigma_{\lambda\mu}^{\text{xc}} + \sigma_{\lambda\mu}^{\text{ion}} \\ &\quad + \sigma_{\lambda\mu}^{\text{non}} + \sigma_{\lambda\mu}^{\text{ewa}} + \sigma_{\lambda\mu}^{\text{cnt}} \end{aligned}$$

応力テンソルが0となるように、格子を緩和させる事で最適なユニットセルの体積あるいは形状が求まる。図1は Si 8 原子の立方体セルの格子定数の最適値を手動で求めたものである(点のみの k 点サンプリングによる計算のため、実験値よりも格子定数が大きくなっている)。図2は対応するストレスの大きさで、確かに最適な(全エネルギーが最も低くなる)格子定数においてストレスが0となっており、計算が正しく行われている事がわかる。

(2) DFPT による格子振動の(非)調和効果の計算

結晶中の1個の原子の変位に対する古典的運動方程式は

$$-\sum_b \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial \vec{u}_b^q \partial \vec{u}_a^q} \cdot \vec{u}_b^q = M_a \frac{d^2 \vec{u}_a^q}{dt^2}$$

と書ける。ここで、変位として

$$\vec{u}_a^l = \sum_q \vec{u}_a^q \exp(i\vec{q} \cdot \vec{l}_a - i\omega t)$$

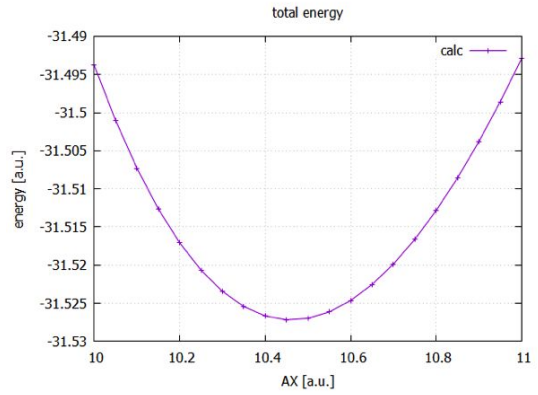
の形を考え、上式に代入すると、フォノンの分散関係を求める、ダイナミカル行列についての永年方程式が現れる。これを求めるのに必要なものは、したがって、全エネルギーの原子変位に関する2階微分ということになる。

その際、密度の変位に関する微分を求める必要が生じるが、それは密度汎関数摂動理論 (DFPT) により計算が可能である。DFPT によると、波動関数の変位に対する一時の変化を求めるシュテルンハイマー方程式が得られる。通常、この方程式を解くのに自己無撞着反復が必要とされるが、これは大規模疎行列の連立一次方程式として解く事ができる。

高次変位に対するエネルギー変化の式も複雑ではあるが、方程式としては一次の場合と変わらず、ソルバとして実装すべきものは共通する部分が多い。図3にダイヤモンドの場合のフォノン分散バンドについてのテスト計算結果を示す。

(3) バンドアンフォールディング

原子構造の乱れや、複数の周期構造が重なった系など、母体となる結晶本来の周期性が壊されたとき、元の Brillouin Zone でのバンド構造を見る事で、その系がどの程度の摂動を受けているかを伺い知る事ができる。熱電材料では、系の乱れを利用して格子熱伝導率を下げるという設計方針があるが、その際、電気伝導を司る電子バンド構造がどうなるかは非常に重要な情報である。学会発表およびでは、SiGe 合金において、バンドアンフォールディングによる電子構造と実験的に知られているバンド構造との対応を説明する事に成功している。また、フリースタンディングの状態では理想的な物性を示す物質が、デバイス構造を念頭においた、基板との相互作用等を考慮することで、どのように性質が変化するかも応用上重要な情報である。そのような例の一つとして、シリセンと Ag 基板との相互作用の例を発表論文において示した。シリセンバンド構造の変化を図4に示す。



(5)

図1 Si8 原子立方体セルの格子定数と全エネルギーの変化 (点サンプリング)

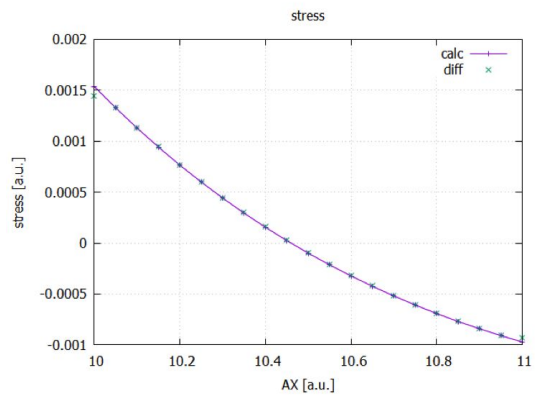


図2 図1と同じ系の格子定数とストレスの関係

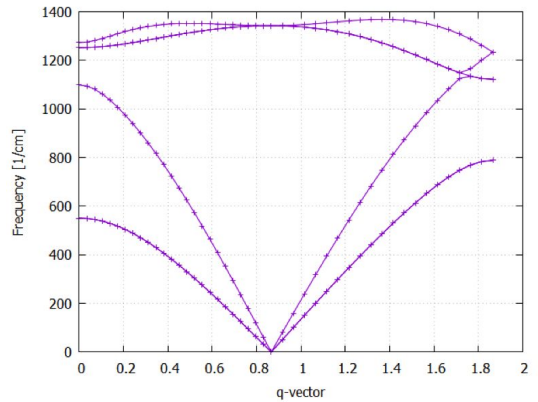


図3 ダイヤモンドのフォノン分散

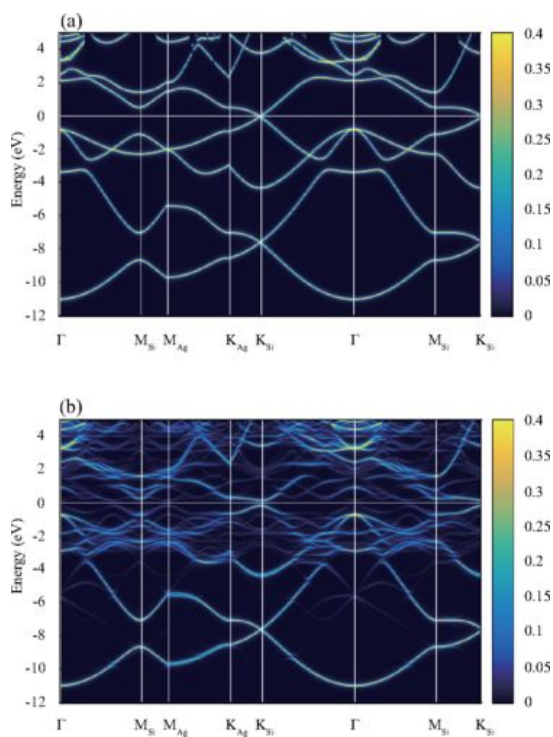


図4 シリセン 1x1 構造と 3x3 構造の電子バンドの 1x1 Brillouin Zone へのアンフォルディング

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](全て査読有り)(計 1 件)

J.-I. Iwata, Y.-i. Matsushita, H. Nishi, Z. X. Guo, A. Oshiyama,
 “Mining single-electron spectra of the interface states from an (3x3)silicene on an Ag(111) substrate with band-unfolding methodology”,
 Physical Review B 96, 235442,
 DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.235442>

[学会発表](計 6 件)

桂ゆかり、岩田潤一、押山淳、
 「Band unfolding によるランダム固溶熱電材料のバンド構造の考察」、
 第 12 回日本熱電学会学術講演会(九州大学筑紫キャンパス、2015 年 9 月 7 日, 8 日)

岩田潤一、
 「超並列計算機向け第一原理電子状態計算プログラム RSDFT の概要」、
 日本熱電学会計算&データ研究会(東京大学本郷キャンパス、2016 年 3 月 10 日, 11 日)
 (招待講演) Katsura Yukari, Jun-Ichi Iwata, Atsushi Oshiyama,
 “Unfolding band structures of alloyed

thermoelectric materials: visualization of band degeneracy in solid solutions”,
 The 35th International and 1st Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT2016) (Wuhan, P. R. China, 2016/5/29-6/2)

(招待講演) Jun-Ichi Iwata,

“Real-Space Grid DFT calculations in Petascale and Exascale Supercomputers”,
 The 19th Asian Workshop on First-Principles Electronic structure Calculations (Hsinchu, Taiwan, 2016/10/31-11/2)

Jun-Ichi Iwata,

“Large-Scale First-Principles Electronic Structure Calculations in Petascale and Exascale Supercomputers: A Real-Space Density Functional Theory code”,
 Interdisciplinary symposium on modern density functional theory (iDFT) (Riken, Wako, Japan, 2017/6/19-23)

Jun-Ichi Iwata,

“Large-scale first-principles calculations based on the density functional theory with a real-space finite-difference method”,
 Workshop ‘Development of next-generation quantum material research platform’ (Next QUMAT2017) (The University of Tokyo, Hongo, Japan, 2017/12/4)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称:
 発明者:
 権利者:
 種類:
 番号:
 出願年月日:
 国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
 発明者:
 権利者:
 種類:
 番号:
 取得年月日:
 国内外の別:

[その他]

ホームページ等

<https://github.com/j-iwata/RSDFT/>
<http://rsdft.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

岩田潤一 (IWATA, Jun-ichi)
東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・講師
研究者番号：70400695

(2)研究分担者

内田和之 (UCHIDA, Kazuyuki)
京都産業大学・理学部・准教授
研究者番号：10393810

(3)連携研究者

桂ゆかり (KATSURA, Yukari)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教
研究者番号：00553760

(4)研究協力者

()