

第一原理計算による物性予測と物質設計



研究室紹介

小口 多美夫*

First-Principles Calculations of Properties for Materials Design

Key Words : First-Principles Calculations, Density Functional Theory, Prediction of Properties, Materials Design

1. はじめに

物質が固有に有する性質（物性）の多くはその物質中における電子の状態に支配されています。電子の状態は量子力学の基本原則に従い決まっております、その基本原則（第一原理）に立脚して、いくつかの近似の導入を経て、具体的な物質系に対して電子状態を求め、諸物性の発現機構の解明を図る理論手法が第一原理計算です。物性を理論的に予測し、望まれる物性を有する物質を設計する方向に研究は展開を始めています。

現在の標準的な第一原理計算は密度汎関数理論に立脚し、また固体系・表面系に対する定式化は量子力学の完成に続き展開されてきたバンド理論に基づいています¹⁾。これまでの第一原理計算の発展には、その計算手法・計算コードの開発やスーパーコンピュータに代表される電子計算機の飛躍的進歩が重要な役割を演じています。

第一原理計算により得られる最も重要な物理量は全エネルギー（断熱ポテンシャル）です。原子の配列（構造）を与えればその系のエネルギーが計算され、安定構造を決定し、圧力に対する安定性の変化や反応過程における構造の変化・遷移状態でのポテンシャルバリア等を知ることができるようになりました。元素は100種程度ですがその組み合わせであ

る物質は非常に多種多様であり、その構造・物性も多岐にわたっています。我々の研究室では、第一原理計算により種々の固体系・表面系の電子状態を求め、その構造と対称性の考察を踏まえて、多岐にわたる物性発現機構の解明に関する研究を進めています（図1）。本稿では、そのうちいくつかの最近の研究を紹介しましょう。



図1 研究室で進めている第一原理計算による固体物性。

2. スピン軌道相互作用に起因する新奇現象

スピン軌道相互作用（SOC）は相対論的な効果のひとつであり、その絶対値は小さいのですが、構造と絡む電子の軌道とスピンのカップリングの形をもっているために、構造に依存した磁場として系の対称性を破る効果をもたらし、しばしば新奇物性の発現に導いています。その一つが表面系で現れる電子状態のスピン分裂現象（Rashba 効果）です。

表面（二次元系）で現れる Rashba 効果はその対称性から整理されており²⁾、いくつかの典型的な表面系でのスピン分裂は第一原理計算から説明されています³⁾。Bi はバルクとしては半金属ですが、薄膜系に対しては膜厚に依存した量子井戸状態とスピン分裂を示す表面状態に関して最近の角度分解光電子分光（ARPES）実験と第一原理計算によりよく理



* Tamio OGUCHI

1956年3月生
 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻
 博士課程（1983年）
 現在、大阪大学産業科学研究所 産業科学
 ナノテクノロジーセンター ナノ機能
 予測研究分野 教授 理学博士
 物性理論
 FAX：06-6879-8539
 E-mail：oguchi@sanken.osaka-u.ac.jp

解されてきました⁴⁾。ごく最近、Bi 薄膜表面に非常に微弱な Rashba 型の分散をもつバンド構造が ARPES 実験により発見され、種々の表面モデルに対する第一原理計算から、三角形に成長したバイレイヤー島構造のエッジ状態による一次元的なバンド (図2) であることが判明しました⁵⁾。その一次元バンドは SOC により Rashba 分裂を起こし、そのスピン分極はエッジ方向に垂直な表面内及び表面垂直成分を同程度に有することが明らかとなりました。これら関連する ARPES 実験との共同研究として、Si(557) 微斜面上の Au 鎖構造における一次元バンドの Rashba 分裂の研究^{6,7)}、及びトポロジカル絶縁体 TlBiSe₂ 表面の 2 原子層 Bi 超薄膜系におけるトポロジカル近接効果に関する研究⁸⁾ を上げることができます。

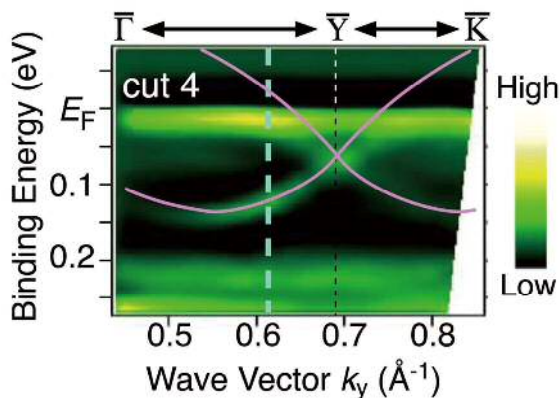


図2 Bi 表面で観測された一次元エッジ状態の ARPES 強度と第一原理計算より得られたバンド構造 (実線)

Rashba 効果は磁場や磁化のない系でのスピン分裂を可能とするため、次世代のスピン트로ニクス素子への応用が期待されています。半導体系の価電子帯の頂、もしくは伝導体の底にその様なスピン分裂状態が実現されれば、ドーピングにより特定スピンの伝導バンドが現れることとなります (スピンバレー物理)。構造における反転対称性の破れが Rashba 効果を増大させることから、強誘電性ヘテロ構造 BiAlO₃/BiIrO₃ を対象としてスピンバレー電子状態の発現を予測しました⁹⁾。ここでは、バレー構造に伴い現れるスピン分極が強誘電性により反転制御できることが示されました。

3. A サイト秩序型ペロフスカイト遷移金属酸化物の磁性

ペロフスカイト酸化物系は、強誘電・圧電素子をはじめ最近では光発電素子まで、応用面での高い多様性を有する機能性材料として多くの注目を集めています。これは、ペロフスカイト酸化物が複数の陽イオンを含むその許容性に起因しています。その典型は、大きなイオン半径の陽イオン (アルカリ、アルカリ土類元素、もしくは典型元素) A と小さなイオン半径の陽イオン (多くの場合、遷移金属元素) B から構成される ABO₃ です。A サイト秩序型ペロフスカイト酸化物 AA'₃B₄O₁₂ (AOPO) は、ABO₃ の 4 倍の単位胞をもち、その A サイトが二種類の陽イオン A と A' によって秩序配列した構造をもっています (図3 参照)。BO₆ 八面体の大きな回転と傾斜により陽イオン A' は O イオンにより平面四配位され、多くの場合ヤーン・テラー元素 (Mn や Cu) により構成されています。AOPO は A' 及び B サイトに異なる磁性遷移金属イオンを含むことができるため、その間の磁気相互作用における複雑さにより様々な磁気秩序が実現されます。我々は、AOPO 系の磁性を調べる最初の取り組みとして、B サイトに非磁性イオンを含むいくつかの AOPO 系 (CaCu₃B₄O₁₂, (B=Ti, Ge, Sn), YMn₃Al₄O₁₂, LaMn₃V₄O₁₂) を取り上げ、第一原理計算から A' イオン間の磁気相互作用を求めました¹⁰⁻¹²⁾。得られた磁気相互作用から、古典的なハイゼンベルグ模型に基づき、実験的に観測されている磁気秩序を定性的に説明する

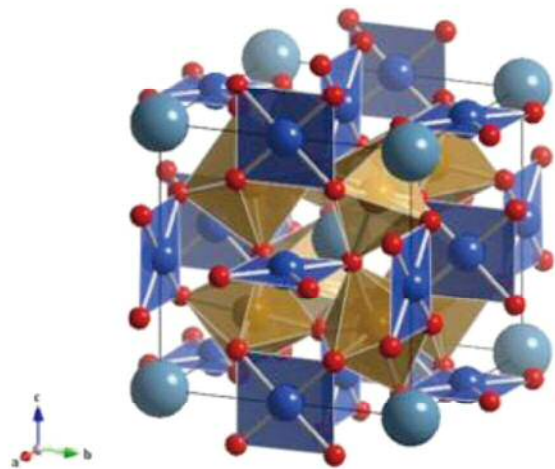


図3 A サイト秩序型ペロフスカイト酸化物 AA'₃B₄O₁₂ の結晶構造。薄青:A、青:A'、茶:B、赤:O。BO₆ 八面体六配位構造、A'O₄ 平面四配位構造が特長的。

ことができました。これらの系の磁気相互作用で特長的な点として、A' イオンの第三近接までの超交換相互作用が重要であり、特に第三近接の超交換相互作用ではB イオンの役割の重要性が明らかとなりました。

4. Na 二次電池正極材料の放電反応過程

Li イオン二次電池は小型電子機器や自動車用電源など様々な用途で利用されており、電池性能の向上を目的とした新規材料の探索と研究開発が活発に行われています。特に正極と負極でのLi イオンの出入りによって表される充放電反応は電池動作の基礎原理のひとつであり、充放電に伴う電子状態や局所的原子構造の変化を電子・原子のスケールで理論解析することが必要となります。最近では資源量やコストなどの観点から、ポストLi イオン電池の候補としてNa イオン二次電池の研究開発が注目されており、その正極材料の候補のひとつとしてFeS₂系物質を挙げ、Na/FeS₂系に対して放電反応過程が第一原理計算から調べられました¹³⁾。まず、Na-Fe-S系の相安定性が検討され、その始状態・終状態として4Na + FeS₂ → 2Na₂S + Feであるコンバージョン反応であることが示されました。反応の中間生成物としてはNa_xFeS₂ (x ~ 1.5) が現れ、電圧-容量曲線に二つの段が現れることが明らかとなりました。これらの終状態生成物と中間生成物の存在を確認するため、SとFeのK端X線吸収スペクトルが計算

され、実験結果と比較することから理論的に予測された放電反応過程が実験を総合的によく説明し得ることが示されました。Na 二次電池の正極材料に関しては、Na/S系¹⁴⁾、Na/Na₂C₆O₆系¹⁵⁾での放電反応過程に関する第一原理計算についても報告しています。

5. 固体ホウ素の相図予測

物質の基底状態を記述する第一原理電子状態計算と熱力学的考察を組み合わせることにより、有限温度における物質合成予測が可能となります。相図予測はその中心的な課題で、我々はこれまで固体ホウ素の相図予測を進めてきました。炭化ホウ素結晶は高いT_cの超伝導物質として理論予測されていますが、実験では金属的な振る舞いさえ観測されず、半導体となります。この理論と実験との相違は長い間未解決の問題で、最近、我々はその安定結晶構造を探索し、この問題を解決しました¹⁶⁾。重要なポイントは化学量論的組成比からのずれにありました。化学量論的組成比の結晶であれば金属になり、共有性結合の条件が満たされないことから結晶は不安定になります。この不安定性を和らげるような化学量論的組成比からのずれがエネルギー的に許されれば結晶は絶縁体となり、そのような条件を満たすような欠陥構造が第一原理計算から発見されました。それは4つのB原子から成る環状構造の欠陥で、このモデルによりそれまで未解決であった様々な現象が説明できるようになりました。

6. おわりに

当研究室は、第一原理計算により様々な物質系の多様な物性を理解する研究を推進し、近い将来には望まれる物性を有する物質をデザインし、有用な材料・デバイスに発展させる研究段階に展開することを狙っています。物質を選択する自由度はとても広範で、全てを第一原理計算だけから進めることには限界が見えています。最近、データマイニングや機械学習手法等のインフォマティクスとの融合からより効率よく物質をデザインする方向性が積極的に提案されています。現在、我々の研究室はスタッフ8名(教授:小口、准教授:白井、助教:山内、初田、特任准教授:福島、ポスドク:山下、小鷹、秘書:栗林)、招聘教授3名、学生11名(理学研究科7名、

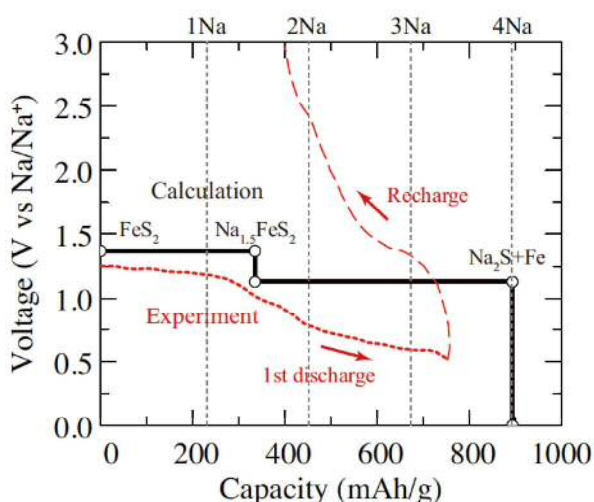


図4 Na/FeS₂二次電池の電圧-容量特性。黒実線:第一原理計算、赤点線:最初の放電過程、赤破線:充電過程。

工学研究科1名、基礎工学研究科1名、基礎工学部2名)の総勢22名で活動しています。ご興味のある方は研究室のWEBサイト (http://www.cmp.sanken.osaka-u.ac.jp/index_jp.html) をご覧下さい。

参考文献

- 1) 小口多美夫、バンド理論 (内田老鶴圃、1999).
- 2) T. Oguchi, T. Shishidou, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 092001 (2009).
- 3) M. Nagano, A. Kodama, T. Shishidou, T. Oguchi, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 064239 (2009).
- 4) A. Takayama, T. Sato, S. Souma, T. Oguchi, T. Takahashi, *Nano Lett.* **12**, 1776 (2012).
- 5) A. Takayama, T. Sato, S. Souma, T. Oguchi, T. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 066402 (2015).
- 6) T. Okuda, K. Miyamoto, Y. Takeichi, H. Miyahara, M. Ogawa, A. Harasawa, A. Kimura, I. Matsuda, A. Kakizaki, T. Shishidou, T. Oguchi, *Phys. Rev. B* **82**, 161410(R) (2010).
- 7) T. Oguchi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **201**, 18 (2015).
- 8) T. Shoman, A. Takayama, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, T. Oguchi, K. Segawa, Y. Ando, *Nature Commun.* **6**, 6547 (2015).
- 9) K. Yamauchi, P. Barone, T. Shishidou, T. Oguchi, S. Picozzi, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 037602 (2015).
- 10) M. Toyoda, K. Yamauchi, T. Oguchi, *Phys. Rev. B* **87**, 224430 (2013).
- 11) T. Saito, M. Toyoda, C. Ritter, S. Zhang, T. Oguchi, J. P. Attfield, Y. Shimakawa, *Phys. Rev. B* **90**, 214405 (2014).
- 12) M. Toyoda, T. Saito, K. Yamauchi, Y. Shimakawa, T. Oguchi, *Phys. Rev. B* **92**, 014420 (2015).
- 13) H. Momida, A. Kitajou, S. Okada, T. Yamashita, T. Oguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 124709 (2015).
- 14) H. Momida, T. Yamashita, T. Oguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 124713 (2014).
- 15) T. Yamashita, H. Momida, T. Oguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 074703 (2015).
- 16) K. Shirai, K. Sakuma, N. Uemura, *Phys. Rev. B* **90**, 064109 (2014).

