

大規模計算機シミュレーションによるマテリアルデザイン

大阪大学大学院理学研究科

赤井久純

1. はじめに

望むままの性質を物質に付与しようとして発展した錬金術は古来人類の夢であった。中世においてそれは魔術の仲間であったが、現代において錬金術はマテリアルデザインとして欠くことのできない先端技術となりつつある。マテリアルデザインにも色々な段階があるが、ここでは、われわれが最近開発と適用を行ってきた計算機マテリアルデザインについて、その手法のあらましと実情について解説する。

マテリアルデザインの目的は新しい物質や材料を得るための処方箋をつくることである。このようなデザインを行うためには、データベースの活用や、経験則の適用や、現象論の適用などが重要な助けになるが、基本は実験室で試行錯誤的に材料をつくりながら処方箋を確立していくことである。このような手法で構造材料などのそれぞれの目的にあった多くの材料が開発されてきた。また、今日では材料開発は単純な構造材料や

基本的な物性値だけを問題にする材料ではなく高機能性をもつ材料の開発が要求されるようになってきた。情報産業を支える半導体材料やカーボンナノチューブに代表されるような構造由来の機能を持った材料が典型である。

これらの材料開発、特に機能性材料の開発において、試行錯誤的な方法は必ずしも開発効率が高いとはいえないし、なによりも高コストで環境に対する負荷も一般には高い。このような問題を軽減するために考えられた方法が計算機シミュレーションによる材料開発である。このアイデアに基づいていろいろな方法が開発されてきたが、真に強力な方法は少ない。なぜなら、与えられた状況をシミュレートすることはできてもそこから新しいものを生み出すことが困難な場合が多いからである。そこで、予言能力のある理論にもとづいてシミュレーションを行い、そこから新しい材料を生み出していく手法の開発が強く望まれてきた。計算機マテリアルデザインはそのような方向を目指したものである。

計算機マテリアルデザインは物質中の電子の状態を量子力学的に求めることによって物質の性質を明らかにする手法—量子シミュレーション—に基礎をおいている。しかし、量子シミュレーションが「与えられた物資の示す性質を見出す」のに対して計算機マテリアルデザインは「与えられた性質を示す物質を見出す」ことである。後者はいわば前者の逆問題であり一般には格段に高度なプロセスが要求される。

以下では、まず量子シミュレーションについて背景と概要を紹介し、次に計算機マテリアルデザインとそこで行われる大規模計算機シミュレーションについてのべる。最後に典型的な例について説明を行う。

2. 量子シミュレーション

2.1. 密度汎関数法

物質は原子が化学結合を起こし凝縮することによって出来上がっている。このような化学結合を担っているのは電子であり、物質のさまざまな性質はこのような化学結合の様相と電子の状態の反映である。したがって、物質のシミュレーションは電子状態のシミュレーションが出発点であるといつて良い。電子状態はマクロな数(アボガドロ数程度)の電子の集合が作る多体的な状態である。電子は量子力学に基づいて正確に記述されることがわかっているが、量子力学によると電子の状態はマクロな数の電子の座標を含む偏微分方程式を解くことによって決めることができる。しかし、もちろんこのような微分方程式を数値的に厳密に解くことはせいぜい数個から10個程度の電子を含む場合にしか成功していない。この問題をあつかうために色々な近似法が考えられてきたが現在までもっとも成功を収めてきたのは密度汎関数に基礎をおく近似である。

密度汎関数法は上の多体問題に対して一つの変分原理が存在することを主張する。つまりある評価関数 W があり、その評価関数は系の基底状態(エネルギーが最も低く有限温度で実現している確率が一番高い状態)で最小値をとるといふものである。このような評価関数の存在は特に珍しくはなく、普通の量子力学でもエネルギー最小の変分原理から基底状態を得ることができる。大きな違いは量子力学における変分原理の評価関数がマクロな数の座標を含む関数の汎関数であるのに対して密度汎関数法の評価関数が位置の関数(すなわちただ1個の位置座標を与えれば決まる場の量)である粒子密度 $n(\mathbf{r})$ の汎関数で与えられるという点である。

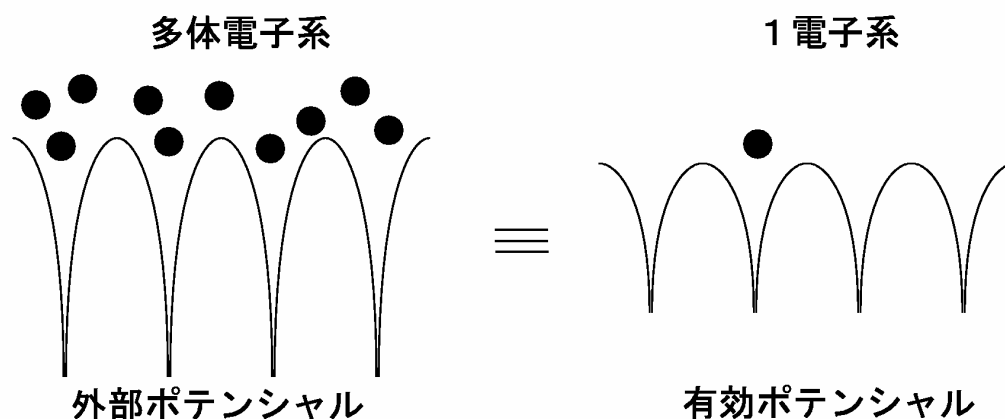


図1. 多体問題を記述する一体有効ポテンシャル.

このような評価関数に対するオイラー・ラグランジュの方程式（これを、コーン・シャム方程式と呼ぶ）は位置に関する偏微分方程式となり、マクロな数の自由度をあつかう問題がいつのまにか1個の座標を扱う、いわば仮想的な一体問題に還元されている。しかも、偏微分方程式は有効ポテンシャルの中を運動する1個の粒子に対するシュレーディンガー方程式とまったく同じ形である(図1)。ただし、有効ポテンシャルは解くべき偏微分方程式自身の解を用いて表されているので、それはセルフ・コンシステントに決めなければならない。しかしこのことは困難な問題ではなく、したがって、この方法は多体問題を数値的に扱う場合の強力な出発点となる。

2.2. 局所密度近似

密度汎関数法は近似を含まない厳密な方法ではあるが、困難に対する代償を支払わないで、問題が単純化する訳はない。もちろんトリックがあり、それは評価関数の存在は示したが、その正しい形が分かっていないという点である。いわば、多体問題の困難さをこの部分に押し付けたわけである。しかし、評価関数を近似的にせよ作るとはもとの問題よりもかなり扱いやすく、事実多くの評価関数が試みられてきた。なかでも局所密度近似と呼ばれる方法によって作られた評価関数は驚くほど良い結果を与えることが知られている。

例えば、局所密度近似を用いてすべての単体、多くの金属間化合物、合金などの凝集的な性質、すなわち密度や結晶構造、磁性、格子定数、体積弾性率、などを1%程度の誤差で計算のみから予測することができる。もちろん、局所密度近似でうまく扱えない問題も存在する。たとえば、モット絶縁体と呼ばれる、電子相関によって本来金属であるものが絶縁体になってしまう現象等は局所密度近似で扱うことができない。一般的に言って、電子相関が中程度で金属と絶縁体の境界付近に存在する物質を局所密度近似であつかうことは困難である。しかし多くの物質で局所密度近似が有効であることは事実である。

局所密度近似を超える近似を数値計算に耐える形で導入することは必要であり、現在最も重要な課題の一つである。しかし、本稿では一応局所密度近似に基づく計算に標的を絞り、これを量子シミュレーションと呼ぶことにする。

3. 計算機マテリアルデザイン

3.1. バンド計算の手法

前節で述べたように基底状態における電子状態はある変分原理を解くことによって得られる。そのときのオイラー・ラグランジュ方程式（コーン・シャム方程式）は一体の粒子の量子力学的な方程式の形になっている。したがって、局所密度近似等によってオイラー・ラグランジュ方程式に現れる有効ポテンシャルを与えることができれば、形式的には数値計算によって解ける形になっている。

しかしながら、物質中の複雑な有効ポテンシャルと境界条件を反映した偏微分方程式は、一体問題といえども実際に数値的に解こうとすると簡単に解くことはできない。さまざまな手法が開発されてきたが代表的なものとして、APW (augmented plane wave)法、KKR (Kohrringa-Kohn-Rostoker)法、FLAPW (full-potential linearized APW)法、FPKKR (full-potential KKR)法、LMTO(linear combination of muffin-tin orbital)法、擬ポテンシャル(pseudo-potential)法などがある。

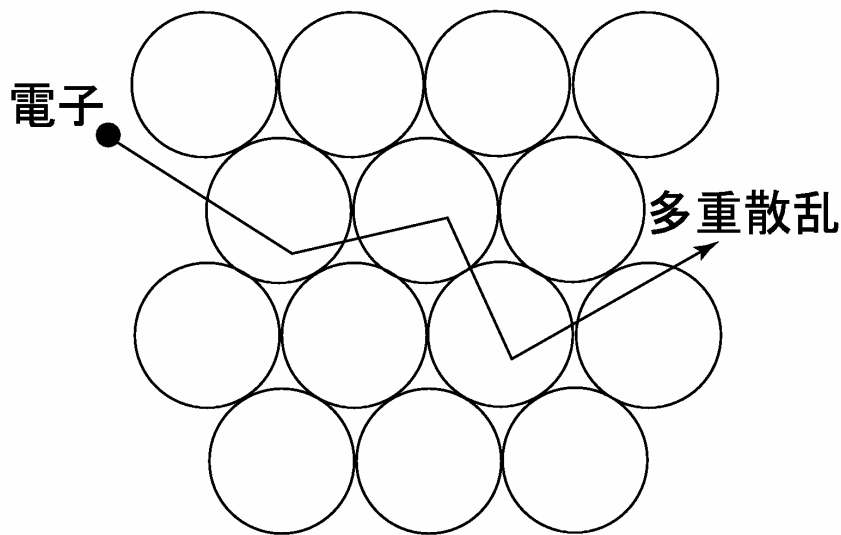


図2 . マフィンティン・ポテンシャルによる電子の多重散乱 . 大円はそれぞれの原子位置を中心とする球対称ポテンシャルを表す .

APW 法では偏微分方程式の解を適当な基底関数で展開して行列の対角化という形で問題を解く . APW 法ではそれぞれの原子位置を中心とした球対称ポテンシャル (マフィンティン・ポテンシャルと呼ばれる) の集合で固体を表す . FLAPW 法は APW 法を線形化し、さらに APW 法で仮定されるマフィンティン・ポテンシャルの制限をはずしたものである . KKR 法では問題をマフィンティン・ポテンシャルによる電子の多重散乱の問題として取り扱い、散乱の定常状態を求める (図2) . グリーン関数を求めることに帰着するので、グリーン関数法ともよばれる . FPKKR 法はポテンシャルに対する制限をはずしたものの、LMTO 法は KKR 法を線形化したものである . 擬ポテンシャル法

は、有効ポテンシャルに対して、考えているエネルギー領域では真の有効ポテンシャルと同じ結果を与えるが、真の有効ポテンシャルのように原子核付近の特異性をもたない、なめらかな擬ポテンシャルを有効ポテンシャルの代わりに用いて平面波展開の形で解を求めようとするものである。それぞれ特徴があり、問題に応じた向き不向きもあるが、精度や安定性、ユーザーの多さなどの観点から FLAPW 法の結果が標準とされる場合が多い。

いずれの場合にも、有効ポテンシャルをセルフ・コンシステントに定める操作も含めてバンド計算とよぶ。すなわち、まず仮定した有効ポテンシャルから出発していずれかの方法でコーン・シャム方程式をとく。でてきた解を用いて有効ポテンシャルを再構築し、その有効ポテンシャルを用いて再びコーン・シャム方程式を解く。このような操作を繰り返すことによってセルフ・コンシステントな有効ポテンシャルとそれに対する解を得ることができる。

3.2. 量子シミュレーション

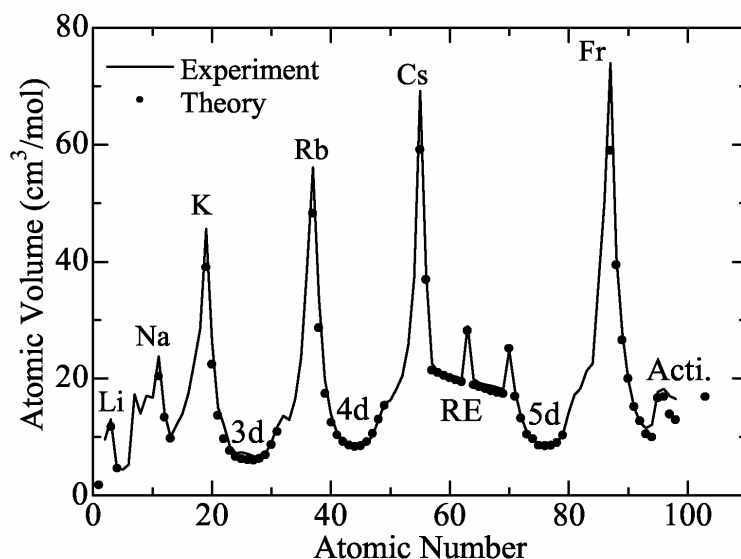


図3．単体のモル当たり体積．実線は実験，黒丸は計算値を示す．

固体の量子シミュレーションは狭い意味では、バンド計算をさすが、広い意味では、バンド計算の手法やその変形を用いて固体の性質をシミュレートすることを言う。バンド計算では結晶構造や格子定数を与えれば、それに応じた電子状態を決めることができ

るのであるが、そのためには、結晶構造等を実験結果からあらかじめ知っている必要がある。量子シミュレーションではこのような情報を実験から得るのではなく、量子シミュレーション自身で決定しようとする。具体的には考えられるいくつかの結晶構造のもとで様々な格子定数を用いてシミュレーションを行い、全エネルギーが最低になるようにそれらを調整する。古典的な例として、すべての単体について計算された固体のモル当たりの体積を量子シミュレーションによって計算した結果を図3に示す。実験値が実線で示されており、黒丸が計算値であるが計算と理論の一致は驚くほど良い。

これらの計算では密度汎関数法の局所密度近似が用いられているが、このような量子シミュレーションが予言能力のある理論であることが認識されたのは1970年代から80年代である。このころから、単体の固体のみならず、金属間化合物、化合物半導体、磁性体、希薄および高濃度不規則合金、など様々な凝縮系にこのような量子シミュレーションが適用され、その多くの基本的物性がこのようなアプローチで理解できることが明らかになってきた。

3.3. 第一原理分子動力学

さらに、1980年代の終わり頃より、カーとパリネロによって開発された、第一原理分子動力学の手法が量子シミュレーションに対する一つの方向性を示している。この方法では、密度汎関数法における評価関数の最適化と固体をつくっている原子のダイナミクスが同時進行的に扱われる。これは次のような意味である。密度汎関数法では評価関数が最適化されるように変分パラメータである電子波動関数を決める。最適化のためには電子波動関数を一定のアルゴリズム（例えば最急降下法等）で更新していけば良いが、これを一つの力学過程ととらえることができる。一方、それぞれの原子は力（これは電子波動関数によって決まる）を受けて古典力学にしたがって運動する。これらの二つの力学を一つのラグランジアンで記述して、適当なタイムステップのもとにそのダイナミクスを追う方法である。

この方法においては電子波動関数の仮想的な力学は物理的意味の無いものであるが、その動きが十分早く原子の動きに追従していく（あるいはそのようなタイムステップを用いる）ならば、各タイムステップにおける原子配置に最適な電子波動関数に十分近いと考えて良い。このとき、原子の動きは現実の力学を表していると見なせる。このような方法で、現実の固体中の原子の運動、例えば格子振動や不純物拡散をモデルにたよらず精度よく計算することができる。別の応用としては、力学系の全エネルギーを徐々に減少することによって基底状態の安定構造を決めることができる。これは典型的なシミュレーティッド・アニーリング法であるが、大域的な極小を見出す極めて効率的な方法の一つである。

第一原理分子動力学法ではバンド計算の手法としては擬ポテンシャル法（ノルム保存擬ポテンシャル）を用いるのが普通である。基本的に平面波展開であり高速処理が可能

である．計算機コードも単純であり良く整備されている．ポテンシャルの生成等にも様々な改良が加えられており，固体は勿論，表面，界面，分子，高分子，たんぱく質，酵素，化学反応，DNA 損傷など，複雑で大規模な系やソフトマテリアル等への応用が盛んになってきている．

3.4. 計算機マテリアルデザイン

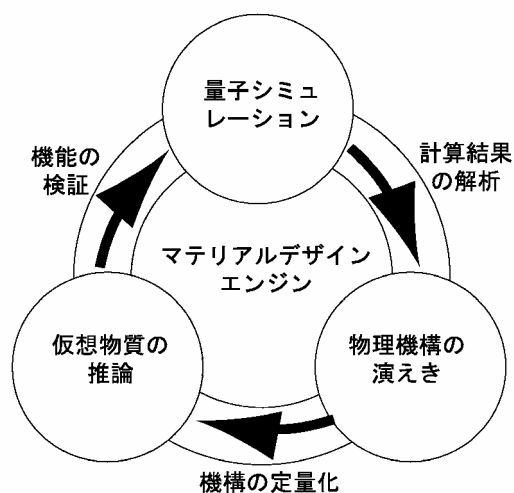


図4．マテリアルデザインエンジン．

量子シミュレーションは，現実に存在する物質やプロセスのシミュレーションであり，その目的とするところは個々の物質の物性や機能発現の微視的機構の解明である．一方マテリアルデザインは欲しい物性を実現する材料を設計することが目的である．そのような一般的アルゴリズムは存在しないから，計算機マテリアルデザインにおいてはなんらかの発見的な手法を用いてそれを実現する必要がある．もっとも確かな方法は実現したい物性に関連した微視的機構を解明することである．微視的機構が明らかになれば，その機構を実現する物質・構造を見出す確率は飛躍的に高くなる．現実的には十分狭い領域にターゲットとなる物質群を追い込んでから，しらみつぶしに可能性をあたるというやや原始的な方法をとることになる．結果として可能性のある物質が多数見つければ，合成の可能性，計算機マテリアルデザインで考慮しなかった条件等を吟味した上で，最も可能性の高い候補から実証実験にまわすということになる．一般的なプロセスを図示すると図4のようになる．このような一般的手法をマテリアルデザインエンジンと呼んでいる．

4. 計算機マテリアルデザインの例

4.1. 強磁性希薄磁性半導体

最近、強磁性希薄磁性体と呼ばれる物質が脚光をあびている。磁性体と半導体はともに物性物理学、材料科学、電気・電子工学の分野で古くから最も精力的に研究されてきた物質群を形成している。それでは磁性体でありかつ半導体であるような物質は存在するのだろうか。強磁性を示す（すなわち永久磁石になる）半導体は昔からいくつかの例が知られおり、それ以外にも強磁性体ではないものの磁性を示す（磁場に反応する）半導体は希薄磁性半導体としてよく知られている。しかし、特に注目を浴びるようになったのは、インジウム砒素や、ガリウム砒素などの半導体デバイスに用いられる化合物半導体にマンガン为数パーセント混ぜると強磁性を示すことが発見されてからである。このことは、半導体デバイスでこれまで利用されてきた電子の運ぶ電荷の情報以外に強磁性を作っている電子スピンの情報を用いる可能性を意味する。このように磁性半導体にかぎらず電荷とスピンの情報を利用しようとする試みはスピントロニクスという新分野を生み出している。ハードディスクの記録密度の飛躍的な伸びに貢献している GMR ヘッドや次世代メモリーとして期待を集める MRAM などはスピントロニクスの代表的な成功例である。このスピントロニクスでホープと目されているのが強磁性希薄磁性半導体である。

現在、素性の良い強磁性希薄磁性半導体（つまり、特性のはっきりしている磁性半導体）はインジウム砒素マンガンとガリウム砒素マンガンに限られている。問題はこれらの強磁性キュリー温度（強磁性が消える温度）がインジウム砒素マンガン 10 度 K 程度ガリウム砒素マンガンが最高 150 度 K 程度と室温にほど遠いことである。デバイスへの応用まで考える場合、どうしても室温よりかなり高いキュリー温度を実現する必要がある。このような条件を満足する磁性半導体をデザインできないだろうか。

4.2. 希薄磁性半導体の量子シミュレーション

出発点となるのは強磁性になることが実験的に明らかなインジウム砒素マンガンについて量子シミュレーションを行うことである。これはかなり難しいシミュレーションに属する。理由はこの物質ではインジウム砒素という典型的な III-V 族化合物半導体で、5% 程度のマンガンがインジウムをランダムに置き換えているからである。どの位置にあるインジウムを置き換えるかは確率的な問題であるから、系の巨視的な性質は様々な置き換え方について平均をとったものである。このような平均を厳密にとることはできないから近似的な方法に頼らざるを得ない。第一原理電子状態計算でこのような配置平均を高い精度の近似でとれる実用的な手法は KKR-CPA（CPA はコヒーレント・ポテンシャル近似の略）と呼ばれている方法にほぼ限られている。

インジウム砒素マンガンに対してこのようなシミュレーションを実行してみるとこの系には、

- 1) 非磁性状態,
- 2) スピングラス状態,
- 3) 強磁性状態,

の3種類の磁気状態が可能であることがわかる。これらは系の持つ対称性から見ても許される状態である。スピングラスというのはここでは厳密な意味で用いているわけではなく、局所的な磁気モーメントがランダムな方向を向いていて、全体としては磁化を発生していない（永久磁石にはなっていない）状態を指している。調べてみると、1)の非磁性状態は安定ではない。つまり、非磁性状態を作っても無限小の磁場を与えるだけで、2)あるいは3)の状態へと移ってしまう。2)と3)の状態はともに安定である。つまり、それぞれの状態から少しずらしても復元力が働く。次に2)と3)の間でどちらが好ましい状態かを調べなければならないが、これは全エネルギーを計算して比較するしかない。実際に計算してみるとスピングラスより強磁性状態の方がエネルギーが低い。この2個の状態のエネルギー差は強磁性キュリー温度と関連付けることができ、それより見積もったキュリー温度は実験値よりはやや高くなるものも、室温よりははるかに低いことがわかる。これらの結果は確かに実験事実を再現しており、そのような意味で量子シミュレーションは成功であったと言える。

4.3. 機構の解明とその定量化

単に量子シミュレーションを実行するだけでは物性発現の機構は演えきできない。量子シミュレーションの強みは計算機の上で仮想的な実験を好きなだけ行える点である。インジウム砒素マンガンの場合に我々が行った仮想実験は、さらに色々な物質を溶かしこんで物性の変化を見ることである。その一つとして数パーセントインジウムを砒素や錫で置き換えてみた。その結果わかったことはIII族のインジウム位置にIV族のイオン（例えば錫）やV族のイオン（砒素など）を導入（ドーピングとよぶ）すると急激に強磁性が不安定化し、数パーセント濃度でスピングラス状態になってしまうことである。

これらの結果を分析してみると、インジウム砒素マンガンにもともと存在していた正孔（電子の抜けたあとの正の電荷を帯びた状態）と呼ばれる電流を運ぶことのできるキャリア（担体）が、ドーピングによって持ち込まれた電子によってつぶされる（補償という）と強磁性が不安定化することがわかる。このことから、この物質の強磁性はキャリアの存在によって強磁性が安定化されているキャリア誘起強磁性であり、さらに微視的な強磁性発現機構についての考察の結果、二重交換相互作用と呼ばれる量子力学的な機構が重要な働きをしていることが結論され、それに基づき定量的な議論が行われた。

4.4. 新物質の推論とマテリアルデザイン

主要な機構が解明されると、より高いキュリー温度を示す可能性のある希薄磁性半導体の候補を考えることができる。ポイントは閃亜鉛鉱型（ダイヤモンド構造に似た構造

で化合物半導体の多くが持つ)の化合物半導体では溶かした磁性イオンの t_{2g} 軌道と呼ばれる対称性を持つ電子軌道に空きがある場合に強磁性が安定化する。このような化学的系統性は佐藤らによってまとめられており, III-V 族あるいは II-VI 族化合物半導体にどのような磁性元素を入れれば強磁性が発生する可能性が高いかは一目瞭然である。実際, このような方針にそって候補となる系の量子シミュレーションが佐藤, 吉田らによってなされた結果, 酸化亜鉛や窒化ガリウム等をベースにした希薄磁性半導体が提案され, それらのいくつかは実際に合成に成功している。また, これらの比較的良く知られた化合物半導体以外にもカルコパイライト型と呼ばれる, I-III-VI₂ 型, II-IV-V₂ 型化合物半導体に関して筆者らによってマテリアルデザインが行われ, 室温以上で安定な強磁性半導体が得られることが予言されているが, まだ合成されていない。

5. まとめ

物性物理学, 材料科学における第一原理電子状態計算に基づく大規模シミュレーションと量子シミュレーションを用いた計算機マテリアルデザインについて解説した。ここで紹介された計算機マテリアルデザインの例については文献[1]~[4]およびそこに挙げられた文献を参照いただきたい。

参考文献

- [1] H. Akai, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 3002.
- [2] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Jpn J. Appl. Phys. 40 (2001) L485.
- [3] 吉田博, 佐藤和則, 化学工業 53 (2002) 47.
- [4] 赤井久純, 化学工業 53 (2002) 264.