

第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASEの適用事例

胡 春平* 田中 大地* 伊藤 哲* 岡崎 一行*

Case Studies of First-Principles Calculation Software, Advance/PHASE

Chunping Hu*, Daichi Tanaka*, Akira Itoh* and Kazuyuki Okazaki-Maeda*

Advance/PHASE は密度汎関数理論に基づき、物質の性質を原子・分子レベルから解析する第一原理計算ソフトウェアである。本章では、Advance/PHASE を用いた適用事例について紹介する。

Key word: 第一原理計算、液体シミュレーション、固液界面、ボルツマン輸送方程式、輸送係数

1. はじめに

材料の微細化などにより、近年の材料開発では、その特性を原子・分子レベルから解明するための研究が必要となってきた。また、計算機技術の発展により、原子・分子レベルの計算が可能となってきた。さらに、実験技術も発展しており、計算によって求められた原子・分子レベルの結果と実験による観察結果とが直接比較できるようになってきている。このような背景により、材料研究・開発の分野で第一原理計算が用いられる場面が多くなってきた。

一方で、さまざまな材料シミュレーションにおいては、第一原理計算だけでは解析できない事例も増えてきている。Advance/PHASE では、第一原理計算では一般的に取り扱いが困難な溶液を取り扱う手法の実装や、ボルツマン方程式に従って輸送係数を求めるプログラムとの連成を行ってきた。本章では、その事例を紹介する。

また、Advance/PHASE の適用範囲をより広げるための取り組みも行っている。その1つで、大阪大学大学院基礎工学研究科の草部浩一准教授と行っている共同研究についても簡単に説明する。

2. 手法

本節では、Advance/PHASE に実装されている溶液を扱う手法とボルツマン方程式に従って輸送

係数を求めるプログラムとの連成の方法を簡単に説明する。

2.1. 3D-RISM-SCF 法

一般に、第一原理計算では溶媒（液体）の直接的な取り扱いが困難である。なぜなら、溶媒を構成する分子は熱運動により一定の構造を取らず、分子の揺らぎを統計力学的に表現する必要があるためである。この困難を克服して第一原理計算に溶媒の効果を取り入れるため、PCM 法[1]やCOSMO 法[2]をはじめとするさまざまな計算手法が考案されている。3D-RISM-SCF 法[3]も、これらの手法の1つである。3D-RISM-SCF 法は溶液論を基礎としており、他の計算手法よりも高精度な溶媒の取り扱いが可能である。また、得られる情報が多く、適用範囲が広いことも特徴である。

3D-RISM-SCF 法は、3D-RISM 法[4]と第一原理計算(SCF) を組み合わせる手法である。3D-RISM 法は統計力学に基づく溶液論の実装方法の1つであり、この手法にて溶媒分子を統計分布として取り扱う。一方、溶質は第一原理計算にて、その電子状態を量子力学的に取り扱う。つまり、3D-RISM-SCF 法では、溶質の電子状態と溶媒分子の統計分布を同時に決定する。

3D-RISM-SCF 法の計算スキームでは、SCF 計算の開始前に、溶媒-溶媒間の相関を 1D-RISM[5]法にて計算する。SCF 計算が開始されると、溶質の価電子密度およびイオンコアに由来するハートリーポテンシャルを用いて、溶質ポテンシャル

*アドバンスソフト株式会社 第1事業部

1st Computational Science and Engineering Group,
AdvanceSoft Corporation

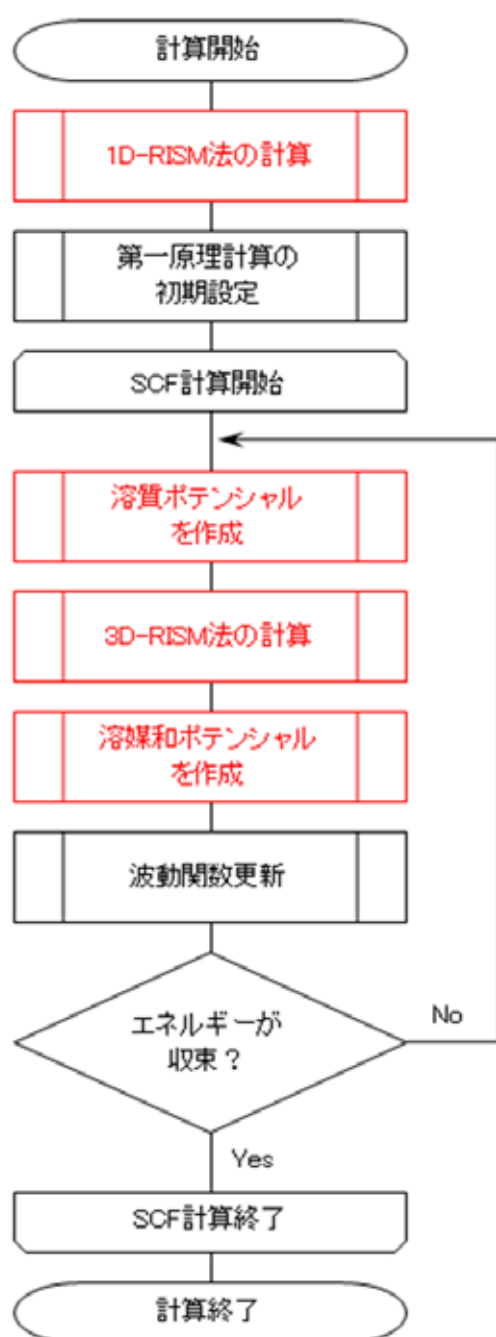


図 1 3D-RISM-SCF 法の計算スキーム

(溶質が溶媒に及ぼすポテンシャル)を作成する。1D-RISM 法の計算結果および溶質ポテンシャルを利用して、溶媒-溶質間の相関を 3D-RISM 法にて計算する。さらに、3D-RISM 法にて計算された溶媒分子の統計分布を用いて、溶媒和ポテンシャル(溶媒が溶質に及ぼすポテンシャル)を作成する。溶媒和ポテンシャルを考慮して波動関数を更新する。エネルギーが収束するまで一連の処理を繰り返すことで、溶液論である RISM (Reference Interaction Site Model)法と第一原理計算の連成計算が行われる(図 1)。

2.2. BoltzTraP との連成

BoltzTraP はボルツマン方程式に従って輸送係数を求めるプログラムである[6]。そこでは緩和時間を入力ファイルに記述しない場合、エネルギーに依存せず一定であるとした緩和時間近似が用いられる。温度によるフェルミ準位の変化は電子状態密度分布に対してフェルミディラック分布関数や他の式を用いて予めユーザー側が求めておくことが望まれる。ゼーベック係数が計算可能であり、緩和時間が実験的に分かれば電気伝導度の予測も可能になる。

BoltzTraP では、第一原理計算で求められた電子状態(エネルギー準位や占有状態など)の情報が必要となり、Advance/PHASE を用いて計算が可能である。計算手順は、

- (1) phase による SCF 計算
- (2) ekcal によるサンプリング k 点や電子準位を増加させた計算
- (3) スクリプトを実行して、BoltzTraP 用の入力ファイルを作成
- (4) BoltzTraP の実行

のようになる。BoltzTraP の詳細は、そのマニュアルや論文[7]に記述されている。

3. 計算事例

3.1. 水/TiO₂(1 1 0)界面

電気分解、Li イオン電池や燃料電池の電極反応、光触媒反応などでは、固液界面の状態が重要な支配因子となっている。固液界面における化学反応を解明するためには、原子・分子レベルのシミュレーションを行うことが必要であり、第一原理計算は有効な手段である。しかし、第一原理計算で液体を扱うことは困難である。Advance/PHASE では、先に述べたように液体を溶液論により扱う手法が実装されているので、固液界面のシミュレーションを行うことが可能となっている。本節では、固液界面シミュレーションの例として、水/TiO₂ 界面のシミュレーションを紹介する。

TiO₂ は光触媒の 1 つであり、その表面でヒドロキシルラジカル(OH^{*})が生成されることがその反応機構の素過程であることが提案されている。第

一原理計算を用いた水/TiO₂ 界面のシミュレーションでは、水をどのように取り扱うかが問題点の1つである。すべての原子を第一原理的に取り扱うシミュレーションが行われている[8]が、さまざまな表面状態や条件を変えたシミュレーションを行うには、さらなる計算機の進歩や計算手法の開発が必要であると考えられる。

Advance/PHASE で用いた計算条件を表1に示す。酸化チタン表面は、ルチル型 TiO₂(1 1 0)表面を用いた。

まずは、真空条件で溶媒を用いずに第一原理計算を行った。ルチル型 TiO₂(1 1 0)理想表面と表面酸素欠陥が存在する場合のシミュレーションを行い、酸素欠陥生成エネルギーを解析した。酸素欠陥生成エネルギー E_{form} は、

$$E_{\text{form}} = E_{\text{Odef}} + \frac{1}{2} E_{\text{O}_2} - E_{\text{TiO}_2} \quad (1)$$

のように定義され、正で大きな値は表面酸素欠陥が形成され難いことを意味する。ここで、 E_{Odef} は表面酸素欠陥を有する TiO₂(1 1 0)表面の全エネルギー、 E_{O_2} は酸素分子の全エネルギー、 E_{TiO_2} は TiO₂(1 1 0)理想表面の全エネルギーである。真空環境下でのシミュレーションでは、2.90 eV となる。水が存在する環境で、この酸素欠陥生成エネルギー

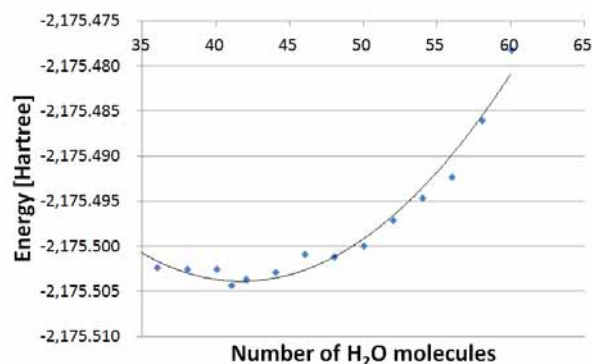


図 2 全エネルギーの水分子数依存性

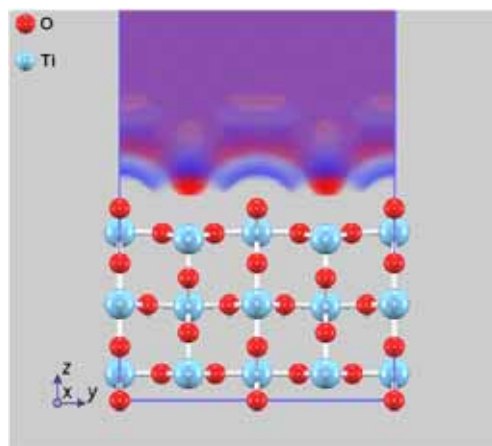


図 3 水/ルチル型 TiO₂(1 1 0)界面の 3D-RISM-SCF 計算結果

ーが変化するのか、固液界面はどのような状態になっているのかを 3D-RISM-SCF 法を用いてシミュレーションした。

表 1 計算に用いた条件

交換・相関エネルギー汎関数	GGA (PBE 汎関数)	
平面波基底カットオフエネルギー	波動関数	18.75 Hartree
	電子密度	168.75 Hartree
サンプリング k 点	4×2×1 一様メッシュ	
擬ポテンシャル	ウルトラソフト型擬ポテンシャル	
エネルギー準位数	444	
収束条件	SCF エネルギー	1.0×10 ⁻⁸ Hartree/atom
	構造最適化 最大の力	1.0×10 ⁻³ Hartree/bohr
TiO ₂ (1 1 0)スラブの構造		
3D-RISM	水 SPC/E model, 300 K	

3D-RISM-SCF 法で用いる水は、SPC/E モデル[9]を用いている。ルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ 理想表面が水と接している場合のシミュレーションを行う。このとき、計算セル内に入れることができる水の量を見積もるために、計算セル内の水分子数を変化させたときの全エネルギーの変化を調べた。図 2 に結果を示す。この結果から、41 分子/セルの水が入ったときがもっとも安定であることが分かった。図 3 に、赤を酸素原子の分布、青を水素原子の分布としたときの水分子の分布状況を示す。ルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ 表面上では、Ti 原子の近くに水の O 原子が、表面 O 原子の近くに水の H 原子が分布しやすくなっている。また、 $\text{TiO}_2(110)$ 表面から少し離れた領域でも、表面上の分布を反映して、O 原子や H 原子が分布しやすい領域が見られる。このように、表面近くには水分子が分極していることから現れる溶媒和構造が 3D-RISM-SCF 法によるシミュレーションで表現できることが分かる。このときの溶媒和エネルギーは、2.58 eV (=59.52kJ/mol)と求められた。

次に、表面酸素欠陥を有する $\text{TiO}_2(110)$ 表面が水に接している場合のシミュレーションを行った。理想表面の場合と同様に、計算セル内に入れることのできる水の量を調べた。結果を図 4 に示す。計算セル内には 44 分子の水を入ると安定であることが分かった。図 5 に、赤を酸素原子の分布、青を水素原子の分布としたときの水分子の分布状況を示す。理想表面の場合と同様に、Ti 原子の近くに水の O 原子が、表面 O 原子の近くに水の H 原子が分布しやすくなっている。また、表面近くには水分子が分極していることから現れ

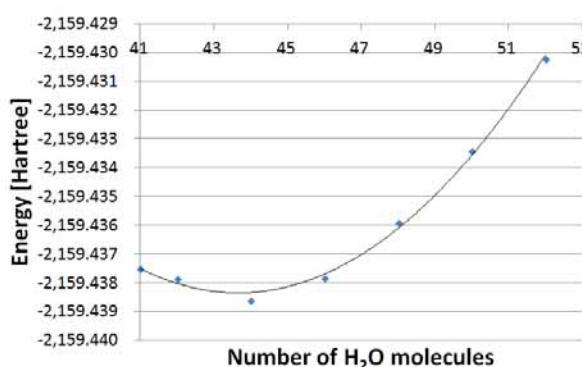


図 4 表面酸素欠陥がある場合の、全エネルギーの水分子数依存性

る溶媒和構造が 3D-RISM-SCF 法によるシミュレーションで表現できることが分かる。理想表面と異なる部分は、表面酸素の欠陥が存在していることにより、水分子の O 原子が張り込んでいる領域（図の太線の四角）があることである。このときの溶媒和エネルギーは、2.91 eV (=67.02kJ/mol)と求められた。理想表面よりも、表面酸素欠陥が存在する方が、より水に濡れやすいことを示している。

次に、酸素欠陥生成エネルギーが水の影響を受けるかを調べた。式(1)に従って、求められた E_{form} は、計算セル内に 41 分子の水が存在する場合は 2.94 eV となり、44 分子の水が存在する場合は 2.87 eV となった。この結果からは、酸素欠陥生成エネルギーには、水の存在はほとんど影響しないことが分かる。

3D-RISM-SCF 法では、水は統計力学的に扱っている。分子の形などは第一原理計算から得られる結果を反映するように入力している。しかし、溶媒分子（今回の例では水分子）と溶質材料（今回の例では $\text{TiO}_2(110)$ 表面）の間の電子の移動や軌道の混成のような量子力学的な効果は考慮できない。化学反応のように電子が関与する現象をシミュレーションするためには、関連する物質すべてを量子力学的に扱う必要がある。そのためには、水/ $\text{TiO}_2(110)$ 界面近傍の水分子を原子・分子として取り扱うことができるモデルを作る必要がある。そのために、3D-RISM-SCF 法で求められた水

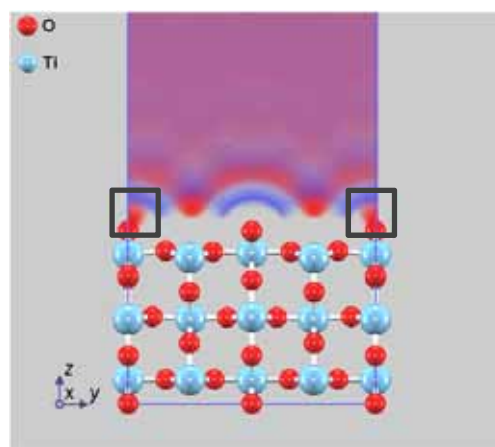


図 5 水/ルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ 界面の 3D-RISM-SCF 計算結果(表面酸素欠陥がある場合)

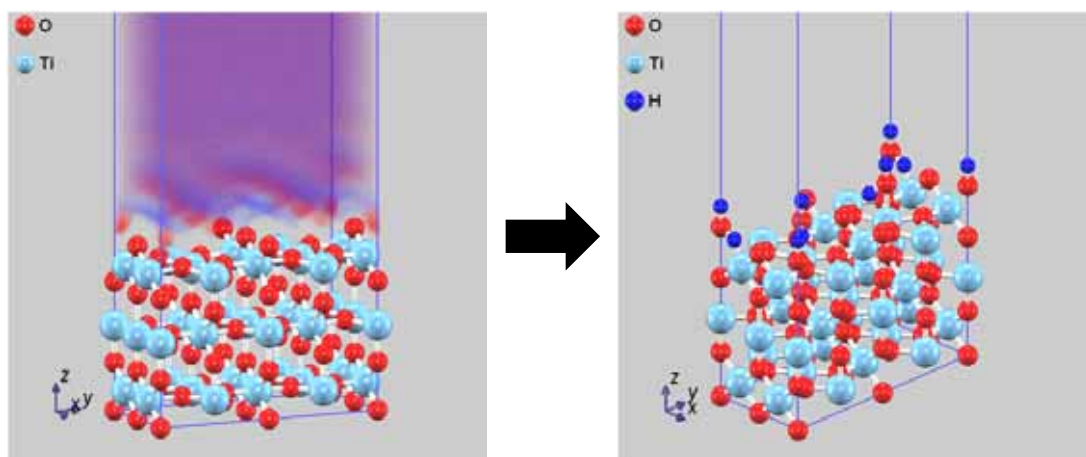


図 6 3D-RISM-SCF 法の結果から界面の水分子を原子モデルに置き換えた一例

の分布関数を参考に、界面にある水分子に対して原子を置きなおす。図 6 に、高い存在確率の領域に O 原子と H 原子を配置し、水分子となるようなモデルの一例を示す。3D-RISM-SCF 法で得られるものは、分布関数なのでここから作ることで原子モデルは 1 つとは限らない。しかし、無限にある候補の中からもっともらしいモデルを作成するための参考にする可以考虑される。

3D-RISM-SCF 法を用いて、水/TiO₂(1 1 0)界面のシミュレーション事例を示した。3D-RISM-SCF 法を用いて求められた水の分布関数では、水/TiO₂(1 1 0)界面で溶媒和構造を表現できることが分かった。溶媒和エネルギーの解析では、理想表面よりも表面酸素欠陥がある表面の方が水に濡れやすいことが分かった。しかし、表面酸素欠陥の生成エネルギーは、真空条件下と水存在下

でほとんど差がなかった。これは、表面酸素欠陥の生成には水の存在は影響しないことを意味する。しかし、今回のシミュレーションでは、表面酸素欠陥が形成された後の酸素原子は酸素分子となり、真空領域に脱離することを想定している。この想定が水存在下での表面酸素欠陥生成の正しい過程であるかを検討する必要がある。

3.2. 熱電材料

消費されるエネルギーの大部分は使われることなく、熱エネルギーとして放散されている。エネルギー問題を解決する 1 つの手段として、この放散された熱エネルギーを有効利用することが挙げられる。熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する材料として、熱電材料がある[10]。熱電材料の性能は、無次元性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ で表される。ゼーベック係数 S および電気伝導率 σ が高く、熱伝導率 κ が低い材料の性能が優れていることが分かる。熱電材料の熱電特性（無次元性能指数やパワーファクター）をシミュレーションすることにより、材料のスクリーニングができれば、新規材料開発の助けになると考えられる。第一原理計算によって求められた電子状態から、ボルツマン方程式に従って輸送係数を求めるプログラムに BoltzTraP がある。そこで、電子状態を求める第一原理計算ソフトウェアとして Advance/PHASE を使い、BoltzTraP により熱電特性をシミュレーションした。

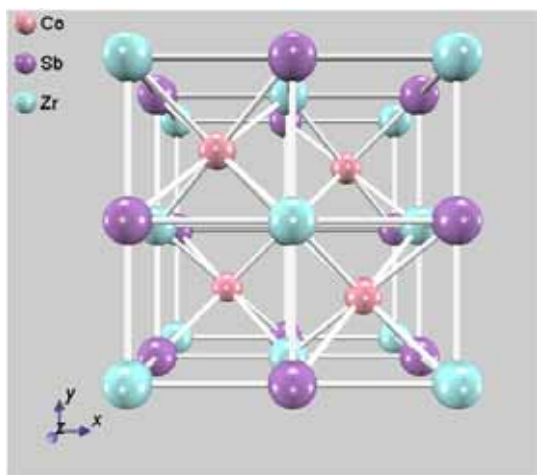


図 7 ハーフホイスラー化合物の 1 つである ZrCoSb の結晶構造

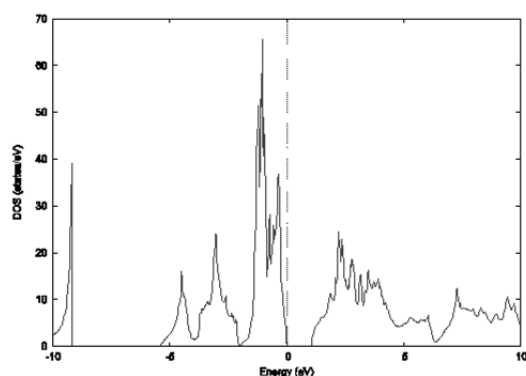


図 8 ZrCoSb の状態密度

高いパワーファクター($S^2\sigma$)を示す材料として、ハーフホイスラー化合物が注目されている。ハーフホイスラー化合物は三元系の化合物で、図 7 に示したような ZrCoSb がある。この材料を例にして、Advance/PHASE と BoltzTraP の連成による解析事例を示す。第一原理計算ソフトウェア VASP[11]と BoltzTraP を連成させた結果が報告 [12]されている。

まず、ZrCoSb の電子状態計算を行った。計算条件は、表 2 に示す。BoltzTraP による計算では、SCF 計算より多くのサンプリング k 点や電子準位必要となるので、ekcal を用いて多数のサンプリング k 点で電子準位を求める計算を行った。

第一原理計算によって求められた状態密度 (DOS)を図 8 に示す。第一原理計算で求められた電子状態から、ゼーベック係数と電気伝導率を解析し、パワーファクターを見積もる。温度 300 K で得られた各物性値を図 9 に示す。ゼーベック係数は、バンドギャップ中央付近で大きな絶対値をも

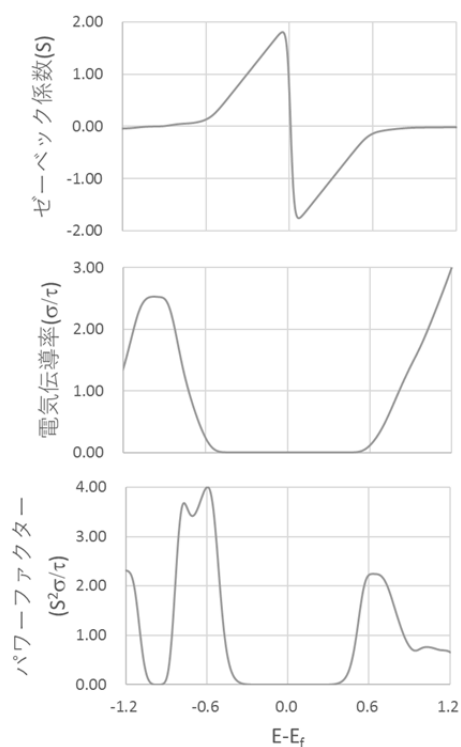


図 9 BoltzTraP により求められた ZrCoSb の熱電特性

つことになる。しかし、電気伝導率が極めて小さくなり（伝導に関わる電子状態が存在しないため）、その結果としてパワーファクターは小さくなる。フェルミ準位が価電子帯内や伝導帯内に位置すると、電気伝導率が大きくなるが、ゼーベック係数の絶対値が小さくなる。結果として、パワーファクターが大きくなる条件は、フェルミ準位が価電子帯の頂上付近にきたときとなり、ZrCoSb は p 型材料に適していることになる。熱電変換素子は、p 型と n 型がそろって初めて動作する。同様のシミュレーションで n 型材料を探索すること

表 2 BoltzTraP による解析のための第一原理計算に用いた計算条件

交換・相関エネルギー汎関数	GGA (PBE 汎関数)
平面波基底カットオフエネルギー	波動関数 25.0 Hartree
	電子密度 225.0 Hartree
サンプリング k 点	6×6×6 一様メッシュ
擬ポテンシャル	ウルトラソフト型擬ポテンシャル
エネルギー準位数	80
収束条件	SCF エネルギー 1.0×10^{-8} Hartree/atom

ekcal で用いたサンプリング k 点とエネルギー準位数

サンプリング k 点	12×12×12 一様メッシュ
エネルギー準位数	120

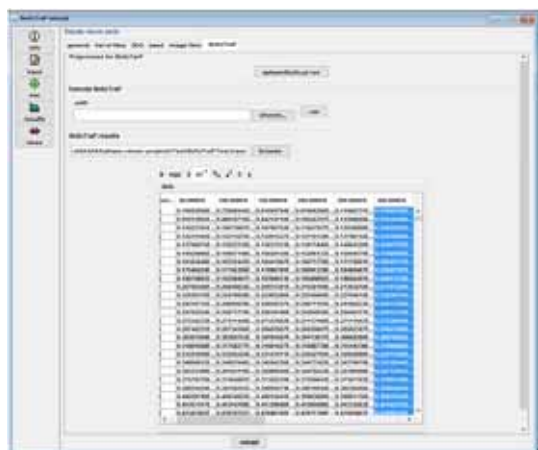


図 10 PHASE-Viewer の BoltzTraP を操作
するインターフェイス

により、優れた熱電変換素子の開発につながると考えられる。

第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE と BoltzTraP の連成による熱電材料の特性シミュレーションは、パワーファクターを見積もるうえで重要なシミュレーションとなることが分かる。Advance/PHASE-BoltzTraP の連成解析は、GUI である PHASE-Viewer を用いて行うことができる(図 10)。

熱電材料の無次元性能指数には、熱伝導率を低くする必要がある。BoltzTraP では、電子由来の熱伝導率を解析することが可能である。しかし、半導体材料(バンドギャップが存在する材料)では、熱伝導率は電子由来よりも格子振動由来の方がその寄与が大きいことが知られている。格子振動などに由来する熱伝導率を見積もるには、第一原理計算による電子状態解析だけではなく、フォノン解析などを組み合わせる必要がある。

4. 共同研究による取り組み

密度汎関数法[13]に基づき、Kohn-Sham 法[14]によって電子状態を求めるとき、局所密度近似(LDA)や一般化勾配近似(GGA)のような近似を行う必要がある。これらの近似の詳細について知りたい方には、文献[15]をお勧めする。

LDA や GGA は、自己相互作用誤差のために電子を過剰に非局在化させる傾向がある。この問題は、遷移金属酸化物や希土類を含む材料(強相関系や重い電子系と呼ばれる)の d 電子や f 電子の

ように、電子の局在性が強い系では深刻となる。局在化した軌道内の電子間に強い相互作用が働く効果を基底状態エネルギーに付加的に取り入れた補正として、LDA+U や GGA+U 呼ばれる方法が開発されている[16]。

LDA(GGA)+U では、軌道に依存した付加的な相互作用は Hubbard モデル[17]における相互作用 U と同じ形式で、同一サイト(オンサイト)の局在した原子軌道を占有した電子間の相互作用のみを考慮して補正する。しかし、オンサイトクーロン相互作用の U がパラメーターとなり、厳密な意味での第一原理計算の定義から外れることになる。

強相関電子を含む系には、希土類永久磁石や超伝導体、非線形光学応答材料など興味深い材料が多くある。そのため、新しい理論により強相関電子を正確に取り扱う(パラメーターや近似を使用しない)手法を開発することは、新規材料開発に有効な手段の提供になると考えている。われわれは、大阪大学大学院基礎工学研究科の草部浩一准教授[18]と共同研究・開発を進めることによって、強相関電子を正確に取り扱う手法を開発している。

5. まとめ

第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE の適用事例を紹介した。特に、Ver. 3.3 と Ver. 3.4 に実装された機能の中で、第一原理計算と他の手法と連成している機能を紹介した。3D-RISM-SCF 法は第一原理計算と溶液論の連成であり、BoltzTraP の利用は第一原理計算とボルツマン方程式の連成である。Advance/PHASE には、これ以外にも多くの機能が実装されている。半導体材料に Advance/PHASE を適用したより多くの計算事例は、書籍[19]で紹介している。

Advance/PHASE は、文部科学省の国家プロジェクト「戦略的基盤ソフトウェアの開発」[20]とそれに続く「革新的シミュレーションソフトウェアの研究開発」[21]によって開発された第一原理計算ソフトウェアを基に、アドバンスソフト株式会社で独自に改良・開発し、販売をしているソフトウェアである。まだまだ発展途中の計算ソフトであ

り、これからもさらなるバージョンアップを行い、より使いやすく、より広い分野の材料開発に適用できる第一原理計算ソフトウェアを目指している。

参考文献

- [1] S. Mietus, E. Scrocco, J. Tomasi, Chem. Phys. **55** (1981) 117.
- [2] A. Klamt, G. Schüürmann, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II (1993) 799.
- [3] H. Sato, A. Kovalenko, F. Hirata, J. Chem. Phys. **112** (2000) 9463.
- [4] A. Kovalenko, F. Hirata, Chem. Phys. Lett. **290** (1998) 237.
- [5] F. Hirata, P. J. Rossky, Chem. Phys. Lett. **83** (1981) 329.
- [6] <http://www.icams.de/content/research/software-development/boltztrap/>
- [7] G. K. H. Madsen, D. J. Singh, Comp. Phys. Commun. **175** (2006) 67.
- [8] L. -M. Liu, C. Zhang, G. Thornton, A. Michaelides, Phys. Rev. B **82** (2010) 161415(R).
- [9] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, T. P. Straatsma, J. Phys. Chem. **91** (1987) 6269.
- [10] https://www.aist.go.jp/science_town/environment/environment_04/environment_04_01.html
- [11] G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6** (1994) 15.
- [12] 山本佳亮、志賀拓磨、塩見淳一郎、日本機械学会論文集 **81** (2015) 14-00652.
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136** (1964) B864.
- [14] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. **140** (1965) A1133.
- [15] 常田貴夫「密度汎関数法の基礎」講談社 (2012).
- [16] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein, J. Phys.: Condensed Matter **9** (1997) 767.
- [17] Hubbard J. Proc. Roy. Soc. London, A **276** (1963) 238; **277** (1964) 237; **281** (1965) 401.
- [18] <http://www.artemis-mp.jp/index.html>
- [19] 加藤信彦、西原慧徑、岡崎一行、「第一原理計算の LSI 設計への応用」(2014) アドバンスソフト出版事業部.
- [20] <http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/fsis/index.html>
- [21] <http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/rss21/index.html>

※ 技術情報誌アドバンスシミュレーションは、アドバンスソフト株式会社 ホームページのシミュレーション図書館から、PDF ファイルがダウンロードできます。(ダウンロードしていただくには、アドバンス/シミュレーションフォーラム会員登録が必要です。)