第一原理計算手法による材料物性研究

ミニ特集の企画に当たって

大 野 かおる*

クラスター、薄膜、バルクに至る純粋材料およびその複合材料、表面や界面、欠陥・不純物を含むあらゆる現実材料のいかなる性質も電子レベルの物理学の基本法則にしたがっている。「第一原理」とは First Principles の訳であり、原子番号と初期原子配置と速度を指定するだけで、その後のすべての状態が決まる原理、つまり原子核も含む多電子系の量子力学を指す。同じ意味で「非経験的」(*ab initio*)という言葉も「経験的」(*empirical*)の反意語として用いられる。これに従えば原理的にはすべての材料のあらゆる性質が、経験的なパラメータを一切導入せずに決まってしまうのである。

最近の計算機の発達により、第一原理計算の果たす役割には大きな期待が持たれている。原子の運動を扱う方法として第一原理分子動力学法も発展してきた⁽¹⁾。ただし、現状では単位胞中の数百個の原子を扱うのが限度であり、動力学も数ピコ秒が限度である。結晶ではバンド理論が成り立つので無限系を扱えるが、欠陥や不純物を含んだり非晶質・多層膜あるいはクラスターの場合には、単位胞を大きくしなければならない。表面を扱う際にも単位胞中にスラブを置く。したがって、この種の計算は自ずと大規模になる。しかし計算機の性能は年々飛躍的に向上しており、第一原理計算は材料物性を調べるのに今後ますます活用されていくであろう。

材料科学において、現在最も広く使われている第一原理計算手法は、密度汎関数理論に基づく方法である⁽¹⁾。通常は局所密度近似(LDA)や、局所スピン密度近似(LSDA)がよく用いられる。最近では、一般化勾配近似(GGA)も用いられる。これらの近似理論によって密度汎関数が与えられると、あとは一電子方程式をセルフコンシステントに解くことになる。

電子状態を解く際には、ポテンシャルや波動関数の種々の

記述方法がある。つまり、いろいろな計算手法があるのである。金属などでは、ポテンシャルを各原子の周りで球対称にして、外側を一定値で置き換えるマフィントン近似が成り立ち、これを用いた全電子計算手法として LMTO 法や APW 法がある。同じ近似でも電子の散乱問題を Green 関数で扱う KKR 法は、無限系の中の点欠陥を厳格に扱うことができる。マフィントンに非球対称性を含めるフルポテンシャルの方法も開発されている。磁性などの芯電子の効く問題を除くと、芯電子の効果を擬ポテンシャルに押し込めて価電子のみを扱うことが許される。この方法は、単純金属や半導体の計算や分子動力学を行うのに優れている。芯電子を含めて共有結合性や磁性を扱う場合は、動力学にも適用できる全電子混合基底法が有望である。DV-X α 法のような分子軌道法は、大きなクラスターを極めて手軽に扱える他、バルクも近似的に扱える。

本ミニ特集は、これらの第一原理計算手法を用いて材料研究を積極的に推進している幾人かに最近の研究成果や動向をまとめてもらうことにより、会員の方々にこの分野の最近の発展を知って頂こうと企画された。会報には、1992年に堂山昌男先生が企画された「計算機による材料設計」⁽²⁾という特集記事があるが、その後このようなまとまった特集が組まれたことはなかった。今回の特集が今後の材料物性研究の理論面での進展に少しでもお役に立てば幸いである。

文 献

- (1) 川添良幸, 他: コンピュータ・シミュレーションによる物質科学—分子動力学とモンテカルロ法—, 共立出版, (1996).
- (2) 堂山昌男, 他: 日本金属学会会報「特集: 計算機による材料設計」第31巻第7号(1992).

* 東北大学助教授; 金属材料研究所(〒980-0812 仙台市青葉区片平2-1-1)

Preface for Special Issue on Study of Material Properties with First-principles Approaches; Kaoru Ohno (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: *first-principles, ab initio, electronic structure calculations, ab-initio molecular dynamics, density functional, theory*

1998年3月5日受理