

伊藤 聡  
S. Itoh

野崎 華恵  
H. Nozaki

石田 邦夫  
K. Ishida

原子、分子レベルでの基礎方程式を大規模数値計算によって解析することにより、物質設計、材料探索を行う計算材料科学は、スーパーコンピュータの著しい進歩と物性理論の着実な発展とを背景に確かな進歩が見られる。しかし、多くの計算材料科学的研究は、シリコン系を中心とした半導体や構造の比較的単純なものを取り上げている。新物質という観点からはさらにエキゾチックなものも取り上げるべきであるが、いくつかの原理的問題がある。

ここでは、これまでの計算材料科学的手法では取り扱えなかった異方性の強い材料の動的性質を解析する新しい手法を説明し、これによって初めて可能となった酸化物超伝導物質の格子振動の解析結果と擬一次元物質中の励起子の緩和過程の研究結果を述べる。酸化物超伝導物質では、酸素欠損が格子振動にどう影響するかが明らかになり、また、擬一次元物質中の励起子緩和からは、これらの物質の光学特性のごく短い時間領域でのふるまいを実験に先駆けて予測、理解することが可能となった。

Computational materials science, in which materials are designed by means of computer simulation based on a microscopic physical model, is progressing rapidly because of developments in supercomputers and advances in condensed matter theory. Many studies in computational materials science are addressed to simple-structured semiconductors such as silicon, while exotic materials are also studied from the viewpoint of materials design.

In this paper, new methods centering around the dynamic properties of materials with strongly anisotropic structures are presented. Using these methods we investigated two areas: lattice vibration of the high-Tc superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , and exciton relaxation processes in quasi one-dimensional materials. In the former, oxygen-atom deficiency plays an important role in the high-frequency region of the vibration spectrum, and in the latter, it has become possible to forecast very rapid changes in optical properties in connection with microscopic lattice deformations.

### 1 まえがき

最近のエレクトロニクス産業がシリコンテクノロジーにその基礎をおいていることは言うまでもないが、その一方で新物質・新材料の出現が期待されている。例えば、軽くて無公害プロセスで製造できる電池材料、超高速スイッチングを可能とする非線形光学材料、銅よりも電気伝導特性の優れた配線材料など、枚挙にいとまがない。しかし、材料科学が進んだ昨今では主な材料は検討され尽くしてしまったために、例えば酸化物超伝導物質に見られるように、新物質はいきおい構造が複雑ないし特殊になる傾向がある。このような状況にあって、所望の新物質・新材料を計算機シミュレーションを基に探索、設計する計算材料科学は次世代の材料開発における中核技術の一つとみなされている。

最近の計算材料科学の一つの大きな流れは第一原理的な計算によって電子状態を非経験的に調べるもので、これは主に

密度汎(はん)関数法と呼ばれる多電子系の理論に基づいている<sup>(1)</sup>。さらにこれを分子動力学法と組み合わせることで恣(し)意的なパラメータをいっさい含まないシミュレーションが実行可能となっている<sup>(2)</sup>。この方法によって、シリコン表面の原子構造の問題などがすでに取り扱われ、表面トンネル顕微鏡(STM)などによる実験結果を解析するうえで非常に大きな武器となっている。

この傾向は計算機の処理能力が高まるにつれて今後ますます強まると予想されるが、このような手だてだけでは複雑化する新物質の開発には不十分である。特に表面・界面での動的な問題、諸物性の時間変化や非線形応答など、現在の第一原理的分子動力学法では取扱いが本質的に困難な系も多い。その中でも重要なものとして二つの話題がある。一つは構造が極端に複雑な系であり、もう一つは電子の励起状態が関与する系である。ここでは、この両者についての新しい取組みかたを簡単に紹介する。

## 2 多重極相互作用モデルによる格子力学

微視的構造が複雑なものも多元系であるばかりでなく、最近の酸化物超伝導物質に見られるように強い構造異方性をもっていたり、また化学結合が共有結合とイオン結合の中間的な性質をもっていたりすることが多い。これまでの分子動力学法は主に共有結合系のシリコンやイオン結合系の超イオン導電体など、原子間相互作用が比較的単純なものを前提としていた。しかし、構造が複雑になるとこのような単純な相互作用では精度の高いシミュレーションを実行することは不可能である。そこでシミュレーション結果を優先させると、ある材料系にはこのような方針で構成された原子間相互作用、また別の系ではまったく違う観点からの考察による原子間相互作用と、場当たりの対応にならざるをえなくなり、物質設計、材料探索という観点からはどうも使い物にならない。つねに同じ材料科学的視点から古典力学的分子動力学シミュレーションの使用に耐える原子間相互作用を構築することはできないだろうか？これに対する一つの解答が、以下に述べる多重極相互作用モデルである<sup>(3)</sup>。

多重極相互作用モデルでは各原子位置に任意の次数の多重極を配置し、その相互作用の重畳で原子間相互作用を記述する。一般に多重極は方向性をもつ場(多重極場)をその周りに作るため、多重極の向きによって方向性のある相互作用を記述できる。このことは、多重極相互作用モデルが多体ポテンシャルの記述に適したものであることを意味している。数学的にいえば原子間相互作用を多重極展開(ルジャンドル展開)したことに相当しており、多重極展開は完全系による展開なので、この展開は数学的に厳密であることを証明することができる。現実にはある次数までの多重極を各原子位置に配する。多重極の各次数のモーメントは原子位置の平衡条件やその材料の弾性定数の実測値を再現するように決める。この意味で多重極相互作用モデルは経験的ポテンシャルに分類される方法であるが、手続きとしては完全に汎用的な原子間ポテンシャルである。

このポテンシャルを代表的な酸化物超伝導体である  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  に適用した結果を以下に示す<sup>(3)</sup>。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  はその結晶構造が図1に示すように複雑であり、しかも構造に異方性があるにもかかわらず  $\text{CuO}_2$  は平面的な正方格子を形作っている。また、酸素は-2価に、銅は+2価にイオン化していると考えられている。このように  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  は共有結合性とイオン結合性とが混在するのでこれまで経験的な原子間ポテンシャルではその格子振動を解析することが困難であった材料の一つである。この物質を多重極相互作用モデルによって解析した計算結果を図2に示す。格子振動の状態密度スペクトルは熱中性子散乱の実験によって直接求めることができる。この実験結果と計算結果との一致は図に示されているとおり非常に良い。さらに格子振動の分散関係を調べた結果、

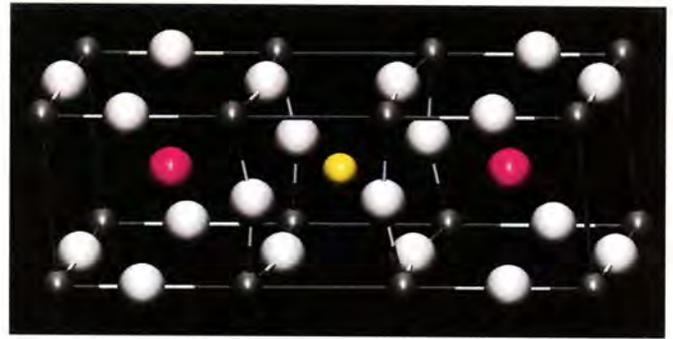


図1.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  の結晶構造 それぞれの球は原子を表す。黄色：イットリウム原子、赤色：バリウム原子、灰色：銅原子、白色：酸素原子。

Crystal structure of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

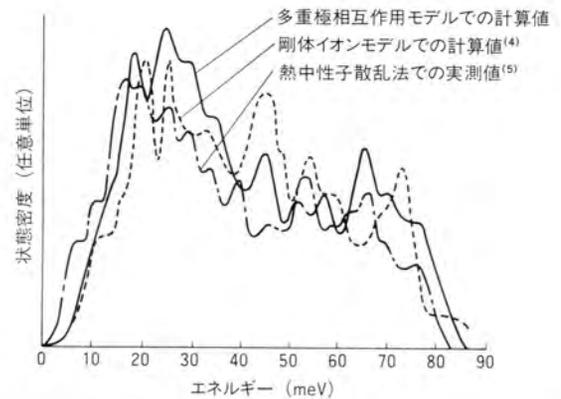


図2.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  の格子振動の状態密度 計算結果と実験結果はよく一致している。

Vibrational density of states spectra for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

酸素原子欠損に伴う格子欠陥が光学モードの格子振動に大きな影響を与えることを見いだした。

多重極相互作用モデルにおいて高次モーメント(双極子、4重極子など)による相互作用を無視したモデルは剛体イオンモデル(リジッドイオンモデル)として知られており、そこでは点電荷による等方的な相互作用だけが考慮されている。このモデルによる格子振動の状態密度も図2に併せて示してある<sup>(4)</sup>。バンド幅やピーク構造に関する実験結果との一致はそれほど悪くないように見えるが、分散関係をこのモデルで計算すると不安定モードが出現する。これは、剛体イオンモデルでは構造異方性を正しく取り込むことができないためである。しかし、多重極相互作用モデルではそのような不安定性が現れることもなく、このモデルは構造異方性の強い物質に対してもきわめて有効な原子間相互作用を与える。

現在の多重極相互作用モデルではそれぞれの原子が平衡位置の近傍にあるときしか解析することができない。結晶構造が大きく変形する場合やエピタキシー成長過程のシミュレーションにはこのまま適用することはできないが、現在そのような方向への展開が図られている。

### 3 低次元系励起子の緩和プロセス

半導体や絶縁体では、もっともエネルギーの低い状態(基底状態)のある電子が励起するとそこは見かけ上正の電荷をもつ粒子のようにふるまう。これを正孔と呼ぶ。励起された電子自身は負の電荷をもつので電子と正孔の間には電気的な引力(クーロン力)が働き、その結果、水素原子のように一種の束縛状態ができる。これを励起子という。励起子が水素原子と大きく違うのは真の安定状態ではないことである。すなわち電子と正孔は時間がたつにつれて再結合してエネルギー差分に相当する光を放出するなどの過程を経て、基底状態へと遷移していく。この遷移を微視的見地から調べるには、以下に述べるとおり、自己束縛過程の理解がキーポイントになってくる。

自己束縛とは、励起子が周囲にある原子核と相互作用することによって元の結晶格子を変形させ、その結果、励起子みずから作った格子ひずみの中に閉じ込められてしまう現象である。言いかえると、励起状態にある電子系(励起子)に対しては、基底状態において安定であった結晶格子はもはや安定ではなく、新たな準安定状態(自己束縛励起子)へ系全体が移行していくのである。自己束縛励起子による、物質の吸収波長ピークと発光波長ピークとのずれ(ストークスシフト)のような現象は古くから知られていたが、特に直鎖型高分子物質のような擬一次元物質で顕著に見られる fs(フェムト秒:  $10^{-15}$ 秒)のオーダーで起きる非線形光学特性の変化が、上述のような過程によって主に支配されていることが最近実験的に示され<sup>(6)</sup>、自己束縛の動的過程の解明は次世代の超高速光デバイスなどの基礎研究の側面からも不可欠なものとなっている。

励起子の緩和プロセスを取り扱うのがこれまで困難だった理由の一つは、固体電子論で中核的な役割を果たしている密度汎関数法では基底状態しか取り扱えないからであるが、今回、格子振動と相互作用する励起子系を適切に表すモデルハミルトニアンを見いだすことによって微視的な解析が可能になった<sup>(7)</sup>。このモデルに含まれるパラメータは系の静的な光特性などから一意的に決めることができる。このハミルトニアンを基に電子系の量子力学的効果を取り入れた分子動力学法で緩和過程を調べた。今回、解析の対象とした系は分子構造が簡単で良質の試料が得られるので実験的な研究がもっとも進んでいる高分子材料であるポリジアセチレンである<sup>(6)</sup>。

図3に励起子のエネルギーの時間変化を示す。励起子は格子振動と相互作用するので約20fs程度の周期をもって揺らぐが、100fs程度で急激に励起子のエネルギーが減少する。減少した分は格子系に移り、これによって格子は大きくひずんでいる。このようすを示したのが図4である。この図で丸は高分子を構成する単位ユニットを模式的に示したものであり、ポリジアセチレンの場合は  $[-CR-C\equiv C-CR'-]$  を

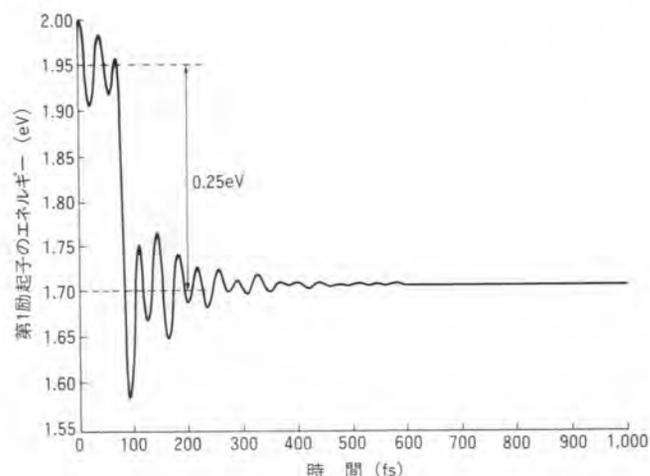


図3. 励起子エネルギーの時間変化 励起子は約20fs程度の周期で揺らぐが、100fs程度で急激に励起子のエネルギーが減少する。

Energy relaxation of an exciton

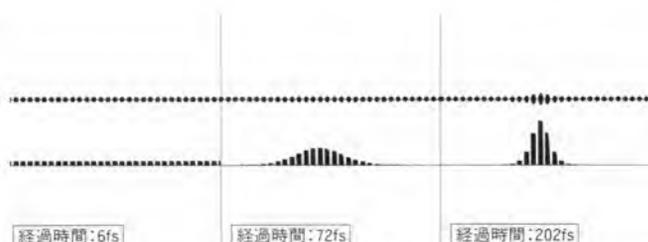


図4. 励起子の自己束縛過程 自己束縛過程のスナップショット。球形はポリジアセチレンのモノマーユニットを意味し、ヒストグラムは励起子の存在確率である。

Self-trapping process of one-dimensional exciton

意味している。この丸のひずみの度合いが単位ユニットにため込まれた格子ひずみの大きさを表している。下のヒストグラムはその単位ユニットに存在する励起子の存在確率を意味する。初期状態としては高分子全体に一樣に広がっている自由励起子状態を採った。

この図からわかるように、70fsを過ぎたあたりから急に格子変形が起こりだし、それに伴って励起子が空間的に局在化してくる。すなわち自己束縛過程は徐々に起こるのではなく、ある時点を境として急激に起こることがわかってきた。特に最初の数10fsの間、この時間は格子振動の数周期分に相当する時間であるが、この間、励起子系と格子系とはエネルギーのやり取りを行っているにもかかわらず、自己束縛は起きない。ここで起きる電子・格子系の急激な変化はこの物質の光学特性の変化に反映される。この物質の誘導吸収スペクトルの時間変化の計算結果を図5に示す<sup>(8)</sup>。吸収ピークはきわめて急峻(しゅん)であり、これが自己束縛の起こる前と起こった後でピーク位置が短波長側にシフトすることがわかる。この光学特性の時間変化は材料が示す非線形光学応答のなかでもっとも高速のものであり、将来の超高速オプトエレ

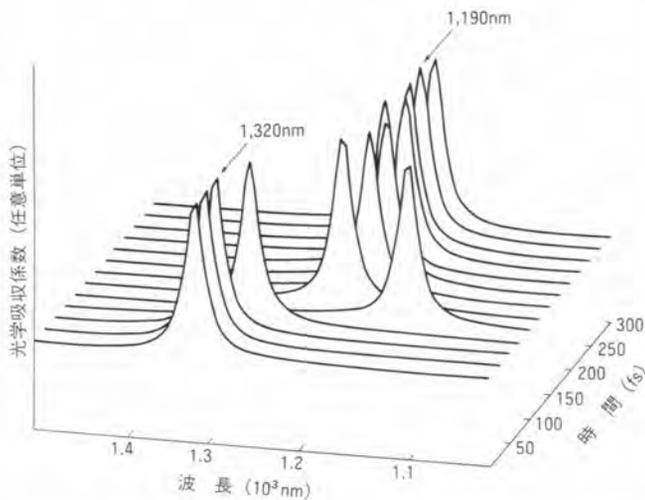


図5. 誘導吸収スペクトルの時間変化 自己束縛が起こる前と後でピーク位置が短波長側にシフトする。

Transient photo-induced absorption spectra

クトロニクス基礎を築くものになるものと思われる。

さらに、格子変形の進んだ形として結晶構造自体の変化という劇的な非線形応答も理論的には予想できる。これは光によって誘起される新しいタイプの構造変化であり、現在その詳細を検討中である。

4 あとがき

最近の計算材料科学のトピックスの中から通常の固体電子論や分子軌道法では議論し切れない話題を取り上げて、これに向けた新しいアプローチの一端を紹介した。物質設計、材料探索、プロセス設計という立場からは取り上げるべき話題はまだたくさんある。バーチャルラボラトリーという概念が提唱されてまだ間もないが、この根幹にはマイクロ世界の物理、化学にきちんと基礎を置く計算材料科学が必要である。このような道具立てによって学術的に新しい新事実を見いだすとともに、産業界に大きなインパクトを与えうる21

世紀における材料設計・物質設計支援システムとして統合化を旨としていく。

文献

- (1) S.Lundqvist and N.H.March : Theory of the Inhomogeneous Electron Gas, p.79, Plenum Press (1983)
- (2) R.Car and M.Parrinello : Unified Approach for Molecular Dynamics and Density - Functional Theory, Phys. Rev. Lett, **55**, 22, pp.2471-2475 (1985)
- (3) H.Nozaki and S.Itoh : Lattice Dynamics of  $YBa_2Cu_3O_7$ , Phys. Rev. B, Condens. Matter, **48**, 10, pp.7583-7589 (1993)
- (4) S.L.Chaplot : Phonon Dispersion Relation in  $YBa_2Cu_3O_7$ , Phys. Rev. B, Condens. Matter, **37**, 13, pp.7435-7442 (1988)
- (5) B.Renker et al. : Strong Changes in the Phonon Spectra of 123 Superconductors by Varying Oxygen Concentration, Z. Phys. B, Condens. Matter, **73**, 3, pp.309-312 (1988)
- (6) T.Kobayashi et al. : Relaxation Dynamics of Photoexcitations in Polydiacetylenes and Polythiophene, J. Opt. Soc. Am. B, **7**, 8, pp.1558-1578 (1990)
- (7) K.Ishida : Elementary Relaxation Processes of One - Dimensional Excitations Coupled with Lattice Vibration - A Molecular Dynamics Study, Solid State Commun. **90**, 2, pp.89-92 (1994)
- (8) K.Ishida and S.Itoh : Study on Transient Photoinduced Absorption of One - Dimensional Excitons by Molecular Dynamics, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, Suppl. pp.116-118 (1995)



伊藤 聡 Satoshi Itoh, D.Eng.

1985年入社。計算材料科学の研究に従事。現在、研究開発センター 基礎研究所主任研究員、工博。Advanced Research Lab.



野崎 華恵 Hanae Nozaki

1990年入社。計算材料科学の研究に従事。現在、研究開発センター 基礎研究所。Advanced Research Lab.



石田 邦夫 Kunio Ishida, Ph.D.

1992年入社。計算材料科学の研究に従事。現在、研究開発センター 基礎研究所、理博。Advanced Research Lab.