

# 第一原理計算に基づく材料研究の新展開

田中 功\*

## 1. はじめに

物質中の電子の状態を、実験的に知られている物性値など経験値を参照することなしに、量子力学の原理に基づいて計算する手法のことを第一原理計算と呼ぶ。その特長は、経験値を参照する計算手法と対比させることで際立つ。たとえば多くの大規模分子動力学計算では、経験値を参照することで構築した原子間ポテンシャルを用いて、ニュートン力学に基づいて物質中の原子の挙動をシミュレーションする。このような計算は、原子間ポテンシャルを作る際に参照した原子配列や元素の組み合わせから逸脱したときに予測能が乏しいことが難点である。第一原理計算には、そのような問題はない。

何らかの単位胞と原子配列を与え、その電子系について第一原理計算を実施すると、電子状態が求められるだけでなく、電子系の全エネルギーと、各構成原子に及ぼされる力、および単位胞に及ぼされる応力が求められる。この3つの量は、材料研究において極めて有用である。たとえば原子配列最適化という手続きは、想定している圧力(たとえば1気圧)のもとで、各構成原子に及ぼされる力をできるだけゼロに近づけるように行われる。

第一原理計算と一括りにしても、電子系の多体問題を近似的に解く手法や基底関数に応じて、計算負荷や精度が大きく異なる。現在、金属・無機材料分野で広く用いられているのは、密度汎関数法(DFT)に基づく、平面波基底による擬ポテンシャル法やPAW法である。これらの方法が開発され、安定して動作するように様々な改良が重ねられた。また計算機の演算性能や記憶容量が飛躍的に増大し、上述の全エネルギー、力と応力が、PCレベルの計算機によっても手軽に高

精度で計算できるようになった。それが材料科学における第一原理計算の役割を大きく変えた。今や、材料科学における諸問題を解決するための不可欠なツールになったのである。特筆すべきは、材料科学が依拠する統計熱力学と第一原理計算とを定量的に結び付けることが可能になったことである。本稿では、そのような最近の流れについて紹介する。

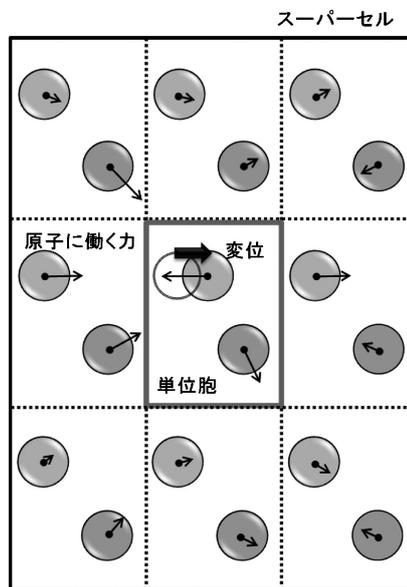


図1 拡張単位胞(スーパーセル)中の1つの原子に微小変位を与えたときに、当該原子および周囲の原子に働く力。

\* 京都大学大学院工学研究科; 教授(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)  
 New Approaches to Computational Materials Science Using First Principles Methods; Isao Tanaka (Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)  
 Keywords: *phonon, thermal properties, structure evolution diagram, phase transition pathway, phonon anharmonicity, lattice thermal conductivity, materials informatics*  
 2016年3月29日受理[doi:10.2320/materia.56.234]

## 2. 第一原理計算に基づいたフォノン状態

図1に示すように、構造最適化した結晶に対し、1つの原子をある方向に微小変位させると、一般に全エネルギーは増大し、当該原子が元の位置(平衡位置)に戻ろうとする復元力が働く。周囲の原子にも、原子配列の乱れに対応した力が働く。最近の第一原理計算では、この復元力を高精度に求めることができるため、調和近似のもとで運動方程式から原子の振動数を求めることができる。このような計算を結晶の対称性に基づいて系統的に実行すると、フォノンの分散曲線や状態密度を求めることができる。フォノン状態が求められると、ポーズ・アインシュタイン統計にしたがって、調和近似の範囲で定積比熱や、ヘルムホルツ自由エネルギー、エントロピーの温度依存性を評価することが可能となる。さらに準調和近似、すなわち結晶の体積が温度によって変化するとき、それぞれの体積においてフォノン状態に調和近似が成り立つと近似すると、フォノンの体積依存性の系統的な計算から定圧比熱や熱膨張係数が簡便に求められる(図2)。このようなフォノン計算のためのプログラムの1つが、東後が開発した phonopy (フォノパイ)<sup>(1)</sup> であり、現在、世界中で広く利用されている。いまフォノン計算は、単純構造の結晶であれば、最近のPCクラスターを利用してルーチン的に実行することが可能である。我々は結晶構造データベース ICSD

に収録されている多数の物質についてのフォノン計算結果をデータベース phonondb<sup>(2)</sup> として公開している。電子状態の第一原理計算のデータベースが米国の Materials project<sup>(3)</sup> や aflowlib<sup>(4)</sup> などとして、すでに公開されているのに対し、フォノン状態のデータベースは、本稿の執筆時点では、phonondb が唯一である。このようなデータベースは、後章で述べる材料インフォーマティクスによる材料探索に極めて有用となる。

## 3. 虚数振動モード解析に基づく構造探索

前章で述べたように、一般に結晶中の原子を任意の方向に微小変位させると、全エネルギーは増大し、原子に対して平衡位置に戻ろうとする復元力が働く。これを動的(機械的)安定条件と呼ぶ。この条件は、調和近似のもとでは、すべてのフォノン振動数が正の実数であることと等価である。一方で、実際に存在しないような仮想的な結晶についてフォノン計算を行うと、この動的安定性条件を充足せず、ある特定の方向に原子を微小変位させることで全エネルギーが減少することがある。この場合、フォノン振動数は虚数となる。虚数振動モードは、仮想的な結晶が、どのような原子の協調運動と関連して構造変化するかを明確に示している。これを利用すれば、構造相転移に伴う原子の移動経路、応力下での未知構造探索やせん断応力下での塑性変形の素過程など、材料科

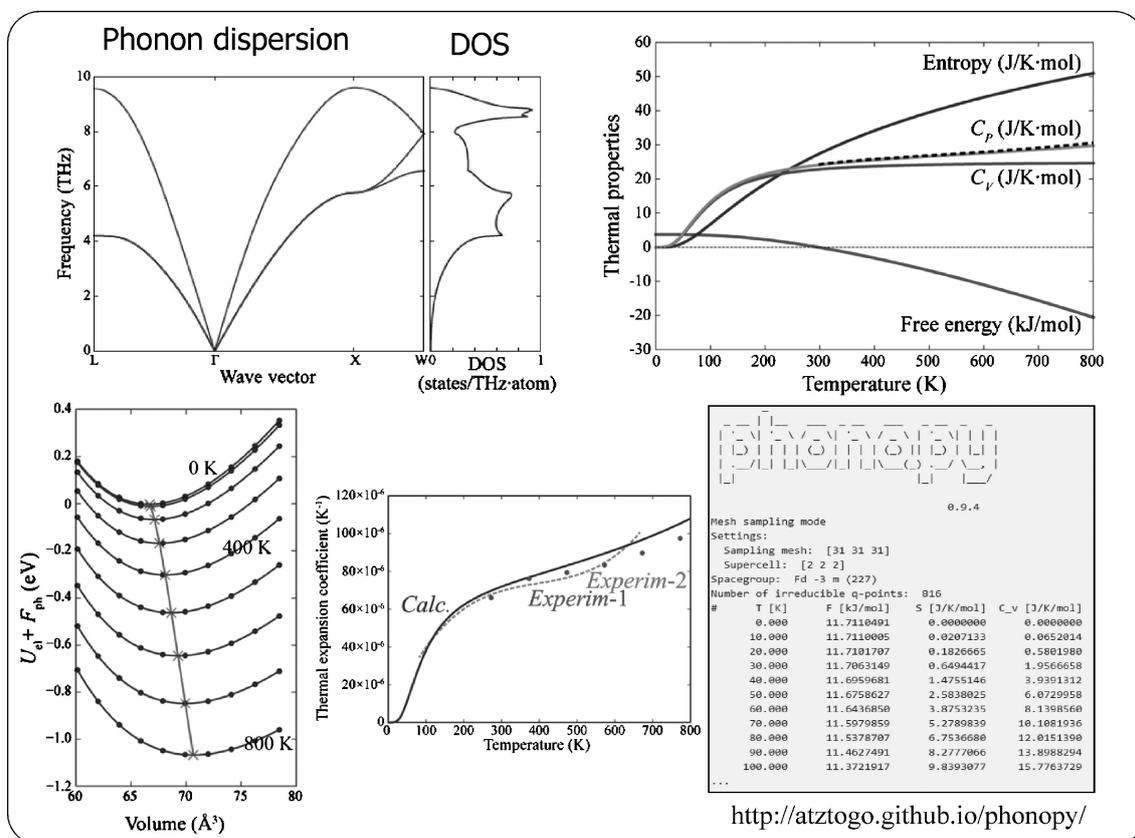


図2 phonopy コードの出力例: Al (FCC) について、調和近似のもとで計算したフォノン分散曲線、状態密度と様々な熱的性質。

学のような問題に解決の糸口を与えることができる。このようなアプローチは、高精度のフォノン計算が多数実行できるようになって初めて可能になったものであり、今後、様々な問題への適用例が増えると期待される。

図3には、Cuを対象に単純立方(SC)構造を出発として、様々な結晶構造が形成される過程を虚数振動モード解析によって追究した結果を示す<sup>(5)</sup>。図中の白抜きシンボルは、動的不安定な構造に対応する。これらは不安定構造であり、準安定構造ではない。Cuで動的安定であるのは、FCCとHCPだけである。HCPの方がFCCよりもわずかにエネルギーが高く、HCPは準安定構造である。図中で2つの構造が線分で結ばれている場合は、両構造が線分の横に示した空間群のもとでエネルギー障壁なしに、虚数振動モードに従って遷移可能であることを示している。この図のことを、evolution diagramと呼んでいる。

SC-Cuについてのフォノン分散曲線は、図3の挿入図にあるように、波数ベクトルのM点( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ )とX点( $\frac{1}{2}, 0, 0$ )において虚数の振動数を持つ。SCが空間群 $Pm\bar{3}m$ であるのに対し、M点の虚数振動モードに対応させた微小変位を与えるためには、単位胞サイズを $2 \times 2 \times 1$ と拡張し空間群を $P4/mmm$ とする必要がある。この空間群 $P4/mmm$ の下で構造最適化を行うと、エネルギー障壁なしにBCT構造に至り、これも動的不安定構造であるために、空間群 $Cmcm$ のもと、最終的に動的安定構造であるHCPに至る。一方X点では振動モードは2重に縮退しており、そのうちの1つの経路は、SC→SH→ $\omega$ → $P31m$ →FCCという経路を取る。もう一方の経路は、空間群 $Cmcm$ のもと、FCC構造に至る。このevolution diagramから、様々な情報が得られる。たとえばFCCとHCPのエネルギーは、Cuではごく僅かしか違わないが、これらの構造間の相転移を図中の経路に沿った原子の集団運動の結果として起こすには、鞍点として $\omega$ 構造にまでエネルギーを0.08 eV/atom増加させなければならない、これは1000 K近い温度に相当する。HCPからFCCへの相転移を原子の集団運動の結果として起こすのは容易でないことがわかる。

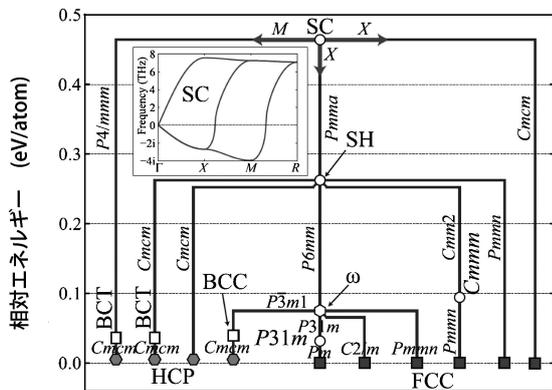


図3 Cuについて、単純立方(SC)構造を出発として計算により構築したevolution diagram<sup>(5)</sup>。

このHCP-FCCの相転移経路上にBCCが存在することも興味深い。CuではBCCは動的不安定構造であるが、Feの場合は強磁性(FM)の場合のみならず、キュリー温度770°C以上の常磁性(PM)状態でも動的安定である<sup>(6)</sup>。このBCC(FM)-Feに400°C以下で静水圧を加えるとHCPに相転移するのに対し、BCC(PM)-Feに静水圧を加えると、FCCに相転移することが実験的に知られている。フォノン計算の結果、BCC(PM)-Feに静水圧を加えると、BCCから $\omega$ 構造に至るフォノンモードが著しくソフト化し、BCC→ $\omega$ →FCCという構造相転移が容易に生じることが明らかとなっている<sup>(6)</sup>。

#### 4. フォノンの非調和性と格子熱伝導度

第2章で述べたのは、調和近似のもとでのフォノン計算であった。実験的に知られている多くの結晶では、高温を除く広い温度域でこの近似により熱的性質を適度に算出することができる。しかし、本質的に調和近似や準調和近似では導出できない物性値もある。代表的なものが格子熱伝導度である。格子熱伝導の抵抗は、フォノン同士の散乱に起因する。調和フォノン同士は相互作用しないため、調和近似のもとでは、格子熱伝導度は無限大になる。格子熱伝導度には、フォノンの非調和性が本質的である。フォノンの非調和性の最大成分となる3次の力定数を求めるためには、図1のスーパーセル内で、2つの原子を同時に変位させる必要がある。これにより、フォノンの寿命が求められ、ボルツマン方程式を使うことで格子熱伝導度が算出できる。これは、調和近似でのフォノン計算に比べて桁違いに多い計算量となるが、東後の開発したphono3py<sup>(7)</sup>を利用すると、自動的に計算が実行できる。図4には、この手法で第一原理計算によって求めた300 Kでの格子熱伝導度を、実験結果と比較して示す<sup>(8)</sup>。計算結果は、実験結果と精度が比肩できるレベルになっていることが見てとられる。

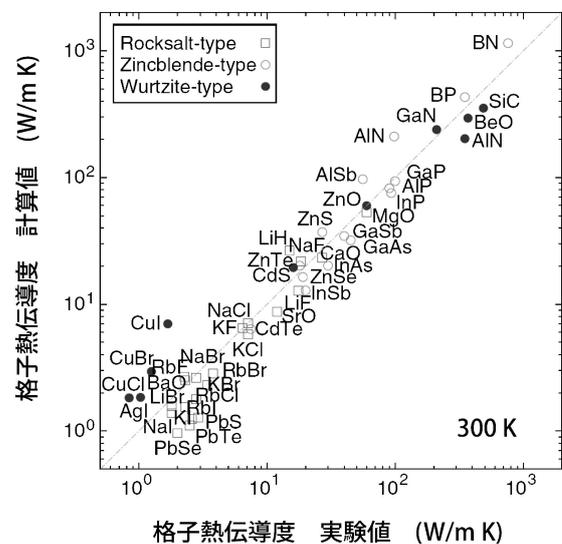


図4 第一原理計算による300 Kにおける格子熱伝導度の実験値と計算値の比較<sup>(8)</sup>。

