

解 説

第一原理計算による格子振動と熱的性質の評価

田中 功^{a,b}, 東後 篤史^c^a 京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻^b ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所^c 物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門

(受取日: 2022年4月15日, 受理日: 2022年6月13日)

First Principles Calculations of Phonon and Thermal Properties

Isao Tanaka^{a,b} and Atsushi Togo^c^a Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University^b Nanostructures Research Laboratory, Japan Fine Ceramics Center^c Research and Services Division of Materials Data and Integrated System, NIMS

(Received Apr. 15, 2022; Accepted June 13, 2022)

A comprehensive review of the first principles phonon calculations is given here with special interests on their applications to metals and ceramics science. Thanks to the progress of high-performance computers, first principles phonon calculations are now practical with the accuracy comparable to experiments. They can be made using an ordinary PC-cluster within a reasonable research timeframe. A variety of thermal properties can be estimated from the phonon states. Firstly, we describe the harmonic approximation and derivation of heat capacity at constant volume, Helmholtz energy and entropy. Then, we explain the quasi-harmonic approximation that treats volume dependence of phonon states. Heat capacity at constant pressure, thermal expansivity and Gibbs energy can be evaluated. Next, we explain a method to compute lattice thermal conductivity by taking account the third order anharmonicity. We show how to trace the collective motion of atoms associated with phase transitions and deformation twins by analyzing imaginary phonon eigenvectors. We also briefly describe challenges of self-consistent phonon calculations to include higher order anharmonicity and electron-phonon interactions. Reliable phonon calculations have become routine because of the development of robust software and their persistent maintenance. Finally, some open-source codes are exemplified.

Keywords: heat capacity, free energy, thermal expansion, thermal conductivity, soft phonon analysis, software.

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。計算材料学においては歴史的に, 単純な物理モデルと実験的に知られている結晶構造についての格子定数や弾性定数などを参照することで構築した様々な関数形の原子間ポテンシャルが利用されてきた。これを用いた計算は, 参照した原子配列や物理量に近い範囲でのシミュレーションに適用され, 大規模な計算が行われているが, その精度は必ずしも保証されているわけではない。一方で第一原理計算には, その問題はない。任意の原子配列についてのエネルギーほか, 様々な物理量を一定の精度で定量予測することが可能である。

何らかの単位胞と原子配列を与え, 第一原理計算を実施

すると, 電子系の全エネルギーや電子分布が求められるだけでなく, 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も求められる。**Fig.1**に構造最適化の手続きを示す。入力した初期構造について第一原理計算を行い, 構成する原子核に及ぼされる力が全てゼロになり, かつ巨視的な応力が外から与えられる応力と釣り合うように原子位置や単位胞の形, 体積を決めるのである。

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) に基づく計算法である。この方法が開発され, 安定して高い精度で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, 単純構造の結晶については PC レベルの計算機によっても手軽に求められるようになり, 第一原理計算が材料研究に広く用いられるようになった。

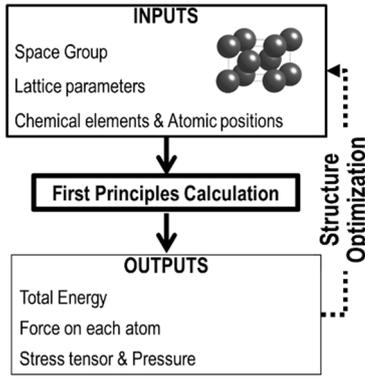


Fig.1 A flowchart of structure optimization by first principles calculation.

2. 第一原理計算に基づいた格子振動 (フォノン) の評価

第一原理計算に基づいた格子振動の評価法には、摂動論に基づいた密度汎関数摂動論 (Density Functional Perturbation Theory: DFPT) 法と有限変位法 (finite displacement) 法とがある。¹⁾ 以下では有限変位法について述べる。全ての構成原子が平衡位置にある結晶に対し、Fig.2 に示すように、1つの原子をある方向に微小変位させると、一般にポテンシャルエネルギーは増大する。この原子の変位によるポテンシャルエネルギー曲面は、

$$\begin{aligned} \Phi = & \Phi_0 + \sum_{l\kappa} \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha}(l\kappa) u_{\alpha}(l\kappa) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{l\kappa, l'\kappa'} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') u_{\alpha}(l\kappa) u_{\beta}(l'\kappa') \\ & + \frac{1}{3!} \sum_{l\kappa, l'\kappa', l''\kappa''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(l\kappa, l'\kappa', l''\kappa'') u_{\alpha}(l\kappa) u_{\beta}(l'\kappa') u_{\gamma}(l''\kappa'') \\ & + \dots \end{aligned} \quad (1)$$

と展開できる。ここで l は単位胞のラベル、単位胞中の原子の数を n_a として、 $\kappa (1 \leq \kappa \leq n_a)$ は単位胞内での原子のラベルを示す。 j を原子の直交座標系での座標成分として、 $u_j(l\kappa)$ ($j = \alpha, \beta, \gamma$) は原子の平衡位置からの変位を表す。展開係数 Φ_0 , $\Phi_{\alpha}(l\kappa)$, $\Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa')$, $\Phi_{\alpha\beta\gamma}(l\kappa, l'\kappa', l''\kappa'')$ は、それぞれ0次、

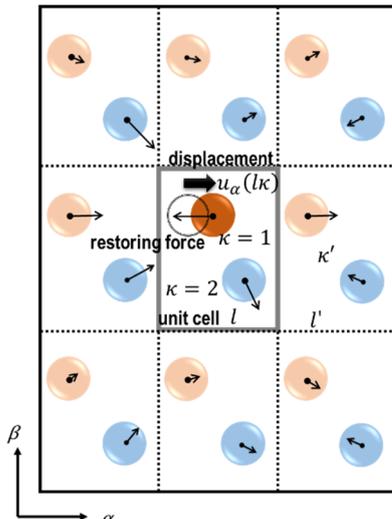


Fig.2 Restoring forces (thin arrows) acting on the atom and surrounding atoms when a small displacement (thick arrow) is applied to the atom κ of the unit cell l in a harmonic phonon calculation.

1次、2次、3次の力定数と呼ばれる。定積下で原子変位が小さいときに、式(1)を2次の項で打ち切るのが調和近似である。なお平衡位置は原子の変位に対するポテンシャルエネルギーの極小点であるので、1次の力定数はゼロである。

調和近似でのフォノン状態を求めるためには、ニュートン運動方程式(2)を解く。

$$m_{\kappa} \ddot{u}_{\alpha}(l\kappa, t) = - \sum_{l'\kappa'} \sum_{\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') u_{\beta}(l'\kappa', t) \quad (2)$$

m_{κ} は κ 番目の原子の質量で、 $\Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') u_{\beta}(l'\kappa', t)$ は、単位胞 l' 内にある原子 κ' が β 方向に $u_{\beta}(l'\kappa', t)$ だけ変位したときに、単位胞 l 内にある原子 κ の α 方向に働く力である。この解は、次式(3)で与えられる。

$$u_{\alpha}(l\kappa, t) = \frac{1}{\sqrt{m_{\kappa}}} \sum_{\mathbf{q}, \nu} U_{\alpha}(\mathbf{q}, \nu, \kappa) \exp [i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(l\kappa) - \omega(\mathbf{q}, \nu)t)] \quad (3)$$

$\mathbf{r}(l\kappa)$ は原子位置、 \mathbf{q} はフォノンの波数ベクトル、 $\nu (1 \leq \nu \leq 3n_a)$ はフォノンモードのラベル、 $\omega(\mathbf{q}, \nu)$ はフォノン振動数である。 $U_{\alpha}(\mathbf{q}, \nu, \kappa)$ は、単位胞のラベル l には依存しない。式(3)を(2)に代入することで次式(4)を得る。

$$\omega(\mathbf{q}, \nu)^2 U_{\alpha}(\mathbf{q}, \nu, \kappa) = \sum_{\kappa'} \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \kappa, \kappa') U_{\beta}(\mathbf{q}, \nu, \kappa) \quad (4)$$

式(4)は、次数 $3n_a$ の連立方程式であり、その $3n_a$ 個の解は以下の固有方程式を解くことで求められる。

$$|D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \kappa, \kappa') - \omega(\mathbf{q}, \nu)^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\kappa'}| = 0 \quad (5)$$

ここで $D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \kappa, \kappa')$ はダイナミカル行列と呼ばれ、結晶格子に対する並進不変性を考えると

$$\begin{aligned} D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \kappa, \kappa') &= \frac{1}{\sqrt{m_{\kappa} m_{\kappa'}}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0\kappa, l'\kappa') \exp [i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(l'\kappa') - \mathbf{r}(0\kappa))] \end{aligned} \quad (6)$$

となる。(6)の固有値が $3n_a$ 個の $\omega(\mathbf{q}, \nu)^2$ である。そして固有ベクトルを $\mathbf{e}(\mathbf{q}, \nu, \kappa)$ と表わす。これは原子の集団運動の方向を表している。

第一原理計算により、原子に及ぼされる力 $F_{\alpha}(l\kappa) = - \frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}(l\kappa)}$ が求まるので、2次の力定数 $\Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa')$ は、

$$\Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha}(l\kappa) \partial u_{\beta}(l'\kappa')} = - \frac{\partial F_{\beta}(l'\kappa')}{\partial u_{\alpha}(l\kappa)} \quad (7)$$

の形で評価すると便利である。このようなフォノン計算にあたっては、Fig.2 に示すような有限変位法では1つの原子の微小変位 ($\partial \mathbf{u} \rightarrow \Delta \mathbf{u}$) を系統的に多数行う必要がある。数値精度を上げ、かつ計算コストを低減させるため、結晶の対

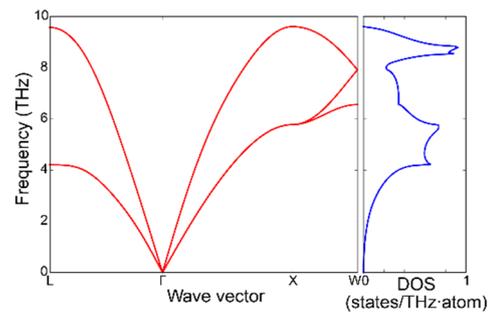


Fig.3 Phonon dispersion curves and phonon density of states (DOS) for FCC-Al by a first principles calculation.²⁾

称性の情報を適切に採り入れることが望ましい。

Fig.3には、FCC構造のAlについてのフォノン状態の第一原理計算結果²⁾を示す。距離に対して減衰する原子間相互作用を十分に採り入れるために、単位胞を各結晶軸方向に3倍に拡張したスーパーセルを用いて計算し、その結果をFCC構造の逆格子空間単位胞(ブリルアンゾーン)に表現している。FCC構造の単位胞は1原子、つまり $n_a=1$ であるので、各々の波数ベクトルに対し3つの振動モードが出現している。そのうち、波数ベクトル $\Gamma(0,0,0)$ -L($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)および $\Gamma(0,0,0)$ -X($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)の分枝では、2つのモードが縮退している。

3. 調和近似に基づく熱力学量と温度依存性

前章のようにフォノン振動数が求められると、調和振動のエネルギーは次式で与えられる。

$$E = \sum_{\mathbf{q}, \nu} \hbar \omega(\mathbf{q}, \nu) \left[\frac{1}{2} + n(\mathbf{q}, \nu) \right] \\ = \sum_{\mathbf{q}, \nu} \hbar \omega(\mathbf{q}, \nu) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar \omega(\mathbf{q}, \nu)/k_B T) - 1} \right] \quad (8)$$

ここで $\omega(\mathbf{q}, \nu)$ は波数ベクトル \mathbf{q} での ν 番目のフォノンモードの周波数、 $n(\mathbf{q}, \nu)$ は熱平衡状態でのフォノンの占有数である。 \hbar, k_B, T は、それぞれプランク定数、ボルツマン定数、温度で、 $\frac{1}{2} \hbar \omega(\mathbf{q}, \nu)$ は零点エネルギーである。したがって定積比熱 C_V 、ヘルムホルツエネルギー F 、エントロピー S は、それぞれ式(9)、(10)、(11)で与えられる。

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \sum_{\mathbf{q}, \nu} k_B \left(\frac{\hbar \omega(\mathbf{q}, \nu)}{k_B T} \right)^2 \hbar \omega(\mathbf{q}, \nu) \frac{\exp(\hbar \omega(\mathbf{q}, \nu)/k_B T)}{[\exp(\hbar \omega(\mathbf{q}, \nu)/k_B T) - 1]^2} \quad (9)$$

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, \nu} \hbar \omega(\mathbf{q}, \nu) + k_B T \sum_{\mathbf{q}, \nu} \ln [1 - \exp(-\frac{\hbar \omega(\mathbf{q}, \nu)}{k_B T})] \quad (10)$$

$$S = \frac{1}{2T} \sum_{\mathbf{q}, \nu} \hbar \omega(\mathbf{q}, \nu) \coth\left(\frac{\hbar \omega(\mathbf{q}, \nu)}{2k_B T}\right) - k_B \sum_{\mathbf{q}, \nu} \ln [2 \sinh\left(\frac{\hbar \omega(\mathbf{q}, \nu)}{2k_B T}\right)] \quad (11)$$

Fig.3のFCC構造のAlについてのフォノン状態の第一原理計算結果をもとに、これらの熱力学量とその温度依存性を計算した結果を**Fig.4**に示す。²⁾ なお定圧比熱 C_p は、次章で述べる擬調和近似によるギブズエネルギー G を使って求めた。

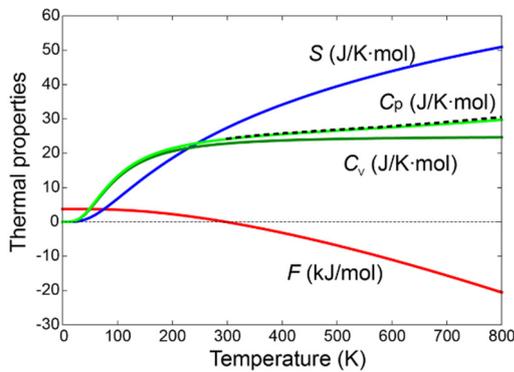


Fig.4 Thermal properties obtained by first principles phonon calculations for FCC-Al, i.e., entropy, S , Helmholtz energy, F , and specific heat at constant volume C_V and specific heat at constant pressure C_p . Only C_p is compared with the experimental results (dashed line).²⁾

4. 擬調和近似による熱膨張とギブズエネルギー

調和近似でのフォノン計算を、体積 V を変えて実施することで、**Fig.5(a)**に示すようにヘルムホルツエネルギーの体積依存性 $F(T, V)$ を与えられた温度 T について求めることができる。そして熱力学により、圧力 p のもとでのギブズエネルギー $G(T, p)$ は次式(12)で与えられる。

$$G(T, p) = \min_V [F(T, V) + pV] \quad (12)$$

この式の右边は、体積 V を変化させたときの、 $F(T, V) + pV$ の最小値を意味する。**Fig.5(a)**ではAlについて $p=0, T=0$ Kから800 Kまで100 K刻みで計算し、得られた各温度でのヘルムホルツエネルギーをVinetの状態方程式で回帰したうえで最小値を求めた。²⁾ この最小値がギブズエネルギーと対応する平衡体積であり、**Fig.5(a)**に示すようにギブズエネルギーの温度依存性が求められる。このようにフォノン状態の体積依存性を採り入れることを擬調和近似と呼ぶ。

Fig.5(a)で各温度での平衡体積が求められるので、体積熱膨張係数 $\alpha_{vol}(T)$ は、式(13)で求められる。

$$\alpha_{vol}(T) = \frac{1}{V(T)} \frac{\partial V(T)}{\partial T} \quad (13)$$

これを実験値と比較して**Fig.5(b)**に示した。さらに、定圧比熱 C_p は、式(14)で与えられる。

$$C_p(T, p) = -T \frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial T^2} \quad (14)$$

これが**Fig.4**に示したものである。

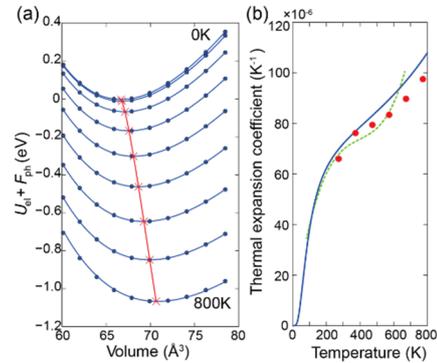


Fig.5 (a) Helmholtz energy F_{ph} for FCC-Al calculated every 100 K in the range 0-800 K from phonon states with different volumes, plus the total energy U_{el} of the electron system. (b) Calculated coefficient of volumetric thermal expansion coefficient (solid line) for FCC-Al. Dashed line and closed circles show separate experimental reports.²⁾

ギブズエネルギーの温度依存性を構造多形について計算すると、相転移温度を評価することが可能である。**Fig.6**にセラミックス材料として重要な酸化ジルコニウム ZrO_2 ³⁾と窒化ケイ素 Si_3N_4 ⁴⁾について計算した結果を示す。 ZrO_2 は常圧下で低温から単斜晶 \rightarrow 正方晶 \rightarrow 立方晶と相転移することが知られている。このうち単斜晶と正方晶については、**Fig.6(a)**に見られるように、計算で求められたギブズエネルギーが1350 K付近で交差している。実験的には相転移温度は昇温時と降温時で異なるが、その中間温度は1350 Kであり、実験と計算が良く対応している。なお最も高温で出現する立方晶 ZrO_2 は、第6章で述べるようにフォノンの非調和

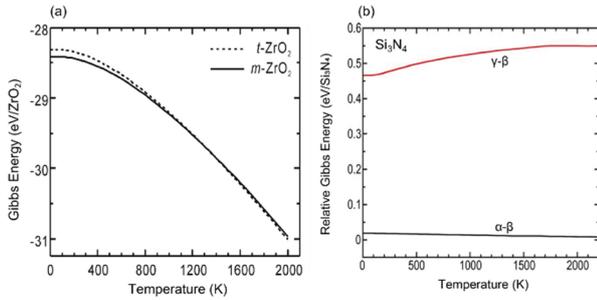


Fig.6 (a) Calculated temperature dependence of Gibbs energy for monoclinic (*m*) and tetragonal (*t*) ZrO₂.³⁾
 (b) Calculated temperature dependence of Gibbs energy for α , β , and γ phases of Si₃N₄ relative to the β -phase.⁴⁾

性が顕著であり、単純な調和近似でのフォノン計算は妥当でない。Si₃N₄の場合は、実験的には常温常圧下で α 相と β 相の存在が知られている。 γ 相は立方晶スピネル構造を持つ高压相である。**Fig.6(b)**は β 相を基準にしたギブズエネルギー差の計算結果を示しており、広い温度範囲で α 相のギブズエネルギーが高くなっている。セラミックス焼結実験では、 α 相を原料として焼結中に β 相を得ることが多いが、殆どの実験は焼結助剤としての酸化物の共存下での実験結果である。熱量測定実験は1999年にNavrotskyのグループで実施され、⁵⁾ 298 Kでの生成エンタルピーは β 相の方が α 相に比べて1.1 kJ/mol (11 meV/Si₃N₄) 低いと報告された。しかし実験誤差が22 kJ/molあり、実験的に相安定性は結論できないとしている。この物質のように高精度の実験が困難な場合は、第一原理計算で相安定性を評価することが有用である。

5. 格子振動の非調和性と格子熱伝導度

ここまで調和近似のもとでのフォノン計算について述べた。実験的に知られている多くの結晶では、この近似のもとで広い温度域での熱的性質を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 κ_{ph} である。物質の熱伝導度は、電子熱伝導度と格子熱伝導度の和で表され、金属では前者が、絶縁体では後者が主要な項となる。格子熱伝導の抵抗の起源にはフォノン同士の散乱による内因性のものと、点欠陥や界面との散乱に依る外因性のものがある。調和振動している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、格子熱伝導の内因性の抵抗がゼロ、つまり格子熱伝導度が無限大になる。したがって、外因性抵抗が存在しない完全結晶における格子熱伝導の本質はフォノンの非調和性である。多くの結晶でフォノンの非調和性の最大成分は、式(1)の3次の力定数であり、以下ではフォノン計算により格子熱伝導度を評価する手続き⁶⁾について述べる。

格子熱伝導度 κ_{ph} は、ボルツマン方程式を単モード緩和時間近似のもとで解くと次式で表される。

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{NV_0} \sum_{\lambda} C_{\lambda} v_{\lambda} \otimes v_{\lambda} \tau_{\lambda} \quad (15)$$

ここで \otimes はテンソル積、 N と V_0 は系に含まれる単位胞の数と単位胞の体積である。また λ は波数ベクトル \mathbf{q} とフォノンモード ν の組を指し、 $\lambda \equiv (\mathbf{q}, \nu)$ 、 $-\lambda \equiv (-\mathbf{q}, \nu)$ と表記する。フォノンモード λ の比熱 C_{λ} は、フォノン振動数 $\omega_{\lambda} \equiv \omega(\mathbf{q}, \nu)$ を用いて式(16)で定義される。

$$C_{\lambda} = k_B \left(\frac{\hbar \omega_{\lambda}}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega_{\lambda} / k_B T)}{[\exp(\hbar \omega_{\lambda} / k_B T) - 1]^2} \quad (16)$$

v_{λ} は式(17)で定義されるフォノンの群速度である。

$$v_{\lambda} = \nabla_{\mathbf{q}} \omega_{\lambda} \quad (17)$$

τ_{λ} は単モード緩和時間であり、ここでは計算で求めたフォノン寿命を τ_{λ} とする。**Fig.7**に、これらの関係を図示した。温度勾配に起因する微小温度差 ΔT のもとで、熱 $C_{\lambda} \Delta T$ と群速度 v_{λ} を持つ波束が、他のフォノンと衝突するまでの緩和時間 τ_{λ} での平均自由行程は $v_{\lambda} \tau_{\lambda}$ である。これを全てのフォノンモード λ について足し合わせると、格子熱伝導度 κ_{ph} が求められる。

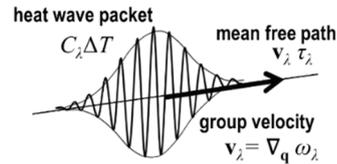


Fig.7 Evaluation of lattice thermal conductivity using group velocity and relaxation time of heat wave packet.

この τ_{λ} はフォノンの非調和性に起因する線幅 $2\Gamma_{\lambda}$ の逆数であり、3次のフォノン間相互作用による主要な寄与は、

$$\Gamma_{\lambda} = \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{\lambda' \lambda''} \Delta(-\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'') N_{-\lambda \lambda' \lambda''} |\Phi_{-\lambda \lambda' \lambda''}|^2 \quad (18)$$

で与えられる。ここで $\Delta(-\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'')$ は並進対称性に起因する $\Phi_{-\lambda \lambda' \lambda''}$ に含まれる運動量保存則を示す項で、 \mathbf{G} を逆格子ベクトルとして、 $-\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'' = \mathbf{G}$ のとき1、それ以外では0である。また $\Phi_{-\lambda \lambda' \lambda''}$ は、3フォノン散乱過程でのフォノン間の相互作用係数であり、 $N_{-\lambda \lambda' \lambda''}$ は熱平衡状態でのフォノンの占有数

$n_{\lambda} = [\exp(\hbar \omega_{\lambda} / k_B T) - 1]^{-1}$ を用いて次式(19)で与えられる。

$$N_{\lambda \lambda' \lambda''} = (n_{\lambda'} + n_{\lambda''} + 1) \delta(\omega_{\lambda} - \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}) + (n_{\lambda'} - n_{\lambda''}) [\delta(\omega_{\lambda} + \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}) - \delta(\omega_{\lambda} - \omega_{\lambda'} + \omega_{\lambda''})] \quad (19)$$

Fig.8に、フォノンの放出過程を模式的に示した。

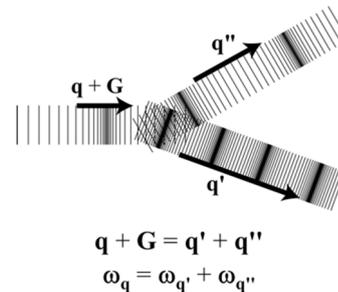


Fig.8 Schematic illustration of a phonon emission process.

3次の力定数 $\Phi_{\alpha\beta\gamma}$ は、**Fig.9**に示すようにスーパーセル内で、2つの原子を同時に変位させ、式(7)の2次の力定数の場合と同様に、第一原理計算で求めた原子に及ぼされる力を使い、

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma}(l\kappa, l'\kappa', l''\kappa'') = \frac{\partial^3 \Phi}{\partial u_{\alpha}(l\kappa) \partial u_{\beta}(l'\kappa') \partial u_{\gamma}(l''\kappa'')} = - \frac{\partial^2 F_{\gamma}(l'\kappa'')}{\partial u_{\alpha}(l\kappa) \partial u_{\beta}(l'\kappa')} \quad (20)$$

と評価する。

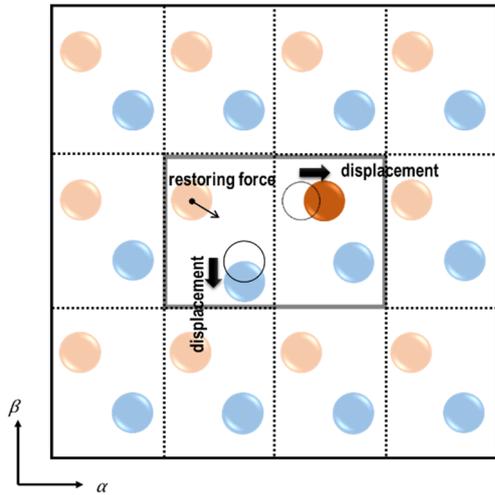


Fig.9 For the third-order anharmonic phonon calculation, two atoms are displaced (thick arrows) to obtain the restoring force (thin arrow). Restoring forces acting on the other atoms are omitted for simplicity.

SiO₂ の多形の一つである α -quartz について、第一原理フォノン計算を行い、格子熱伝導度を求めた結果⁸⁾を **Fig.10** に示す。 α -quartz は三方晶系 $P3_121$ の空間群を示し、単位胞は 9 原子から構成される。調和近似でのフォノンの分散曲線と状態密度は **Fig.10(a)** と **(b)** に示すとおりである。300 K でのフォノン寿命 τ_λ と、式(21)で与えられるフォノンモードの格子熱伝導度への寄与 $\kappa_{\text{ph}}^{\text{mode}}(\omega)$ をフォノン振動数に対してプロットしたのが **Fig.10(c)** と **(d)** である。

$$\kappa_{\text{ph}}^{\text{mode}}(\omega) = \frac{1}{N V_0} \sum_{\lambda} C_{\lambda} v_{\lambda} \otimes v_{\lambda} \tau_{\lambda} \delta(\omega - \omega_{\lambda}) \quad (21)$$

3 THz 以下の低振動数フォノンの寿命が長く、格子熱伝導度への寄与が大きいことがわかる。なお、 $\kappa_{\text{ph}}^{\text{mode}}(\omega)$ はテンソル量であり、 α -quartz では xx 成分と zz 成分で、約 2 倍の異方性を示している。 $\kappa_{\text{ph}}^{\text{mode}}(\omega)$ を全振動数について積分すると、式(22)により格子熱伝導度 κ_{ph} が求められる。

$$\kappa_{\text{ph}} = \int_0^{\infty} \kappa_{\text{ph}}^{\text{mode}}(\omega) d\omega \quad (22)$$

α -quartz では、300 K での格子熱伝導度の xx 成分と zz 成分の計算結果がそれぞれ 4.9 と 10.7 W m⁻¹ K⁻¹ となった。実験

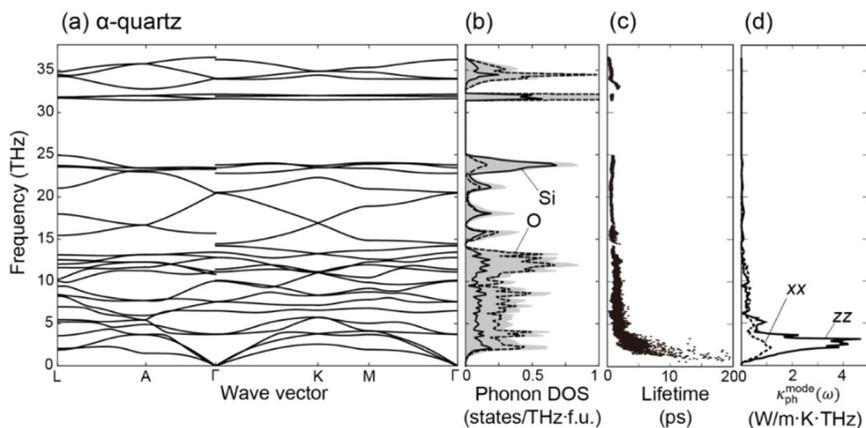


Fig.10 (a) Phonon dispersion curve and (b) phonon density of states for α -quartz(SiO₂). Contribution of each phonon mode at 300 K to (c) phonon lifetime and (d) lattice thermal conductivity. f.u. means formula unit, SiO₂.⁸⁾

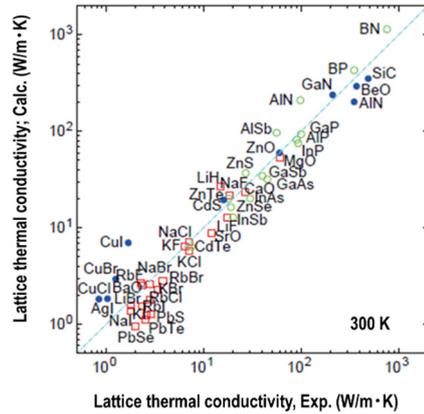


Fig.11 Comparison of experimental and first principles calculations of lattice thermal conductivity at 300 K.¹⁰⁾

では、それぞれ 6.49 と 13.9 W m⁻¹ K⁻¹ と報告されている。⁹⁾ 一般に格子熱伝導度の実測値は、格子欠陥などの存在に敏感であり、報告間でのばらつきが大きい。第一原理計算の場合も、交換・相関項の取り扱いなどで計算結果は微妙に変化するが、少なくとも完全結晶については実験と比肩できる精度での格子熱伝導度を求めることができる。

Fig.11 は実験値の報告がある 2 元の等組成化合物について 300 K での格子熱伝導度の実験値と計算値を比較したものであり、概ね良い一致が見られる。格子熱伝導度の第一原理計算は計算コストが高いため、単位胞に含まれる原子数が多い物質を網羅して多数の計算を実施することは難しい。そこで、機械学習の方法を使い、計算値をもとにした

Ranking	Score	Compound	First principles LTC (W/m·K)
1	1.90	PbRbI ₃	0.10
2	1.76	PbIBr	0.13
3	1.56	PbRb ₂ Br ₆	0.08
4	1.56	PbCl	0.18
5	1.56	PbClBr	0.09
7	1.44	PbI ₂ (R 3m)	0.29
8	1.43	PbI ₂ (P 6 ₃ mc)	0.29

Fig.12 The top seven compounds predicted to have low lattice thermal conductivity (LTC) and the results of first-principles calculations for them, based on Gaussian process regression using first-principles calculations of lattice thermal conductivity at 300 K for 101 materials as training data and a search range of 54 779 inorganic compounds with known structure.¹⁰⁾

低格子熱伝導度物質の効率よい探索が行われた。¹⁰⁾ その研究では、格子熱伝導度の計算をまず 101 種類の結晶について実施し、そのデータをもとに、ガウシアンプロセス回帰に基づいたベイズ最適化により、構造既知の無機物質ライブラリ全 54 779 件の範囲から物質探索を行ったのである。格子熱伝導度が低いと予測された化合物の上位 7 種について、再び格子熱伝導度の第一原理計算を行って検証したところ、**Fig.12** に示すように 300 K にて全て $0.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 以下という極めて低い値になった。これらは従来知られている低熱伝導度物質に比べて、熱伝導度が 1 桁以上低く、熱遮蔽体や熱電変換材料の選択肢が増大できた。

6. 格子振動計算の新しい展開

ここまで調和近似および擬調和近似に基づくフォノン計算と、3 次の力定数計算に基づく格子熱伝導度計算について述べた。調和近似は、格子振動の原子変位に対するポテンシャルエネルギー曲面が原子の平衡位置を極小値とする下に凸の二次曲線で近似するもので、格子振動の振幅が原子間距離に比べて十分小さいときに成り立つ。しかし、身近な物質であっても、この近似が破綻する場合がある。典型的な例は、立方晶ペロブスカイト構造の SrTiO_3 や立方晶ホタル石型構造の ZrO_2 など高温でのみ安定となる結晶である。これらの物質のポテンシャルエネルギー曲面は、**Fig.13(c)** に示すように、原子の平衡位置を極小値として上に凸の曲線となっており、調和近似の枠組みでフォノン計算を行うと、1 つ以上のモードで虚数振動数が現れる。両者の調和近似でのフォノン分散曲線を **Fig.13(a) (b)** に示す。これらの結晶構造は、温度効果を考えない場合は安定に存在できない。このような構造は動的（機械的）に不安定であると言い、低温ではポテンシャルエネルギー曲面の極小値を取るように、構造相転移を起こす。一方、高温では格子振動の振幅が大きくなるため、これらの構造が安定に存在できるようになる。実験的には、立方晶 SrTiO_3 と立方晶 ZrO_2 が見られるのは、それぞれ 105 K 以上、2500 K 以上である。

フォノンの非調和性が顕著で、調和近似が破綻する場合のフォノン計算の手法開発が近年精力的に行われている。その代表例がセルフコンシステントフォノン（SCP）理論¹¹⁾に基づく有限温度でのフォノン計算法である。この方法では、ポテンシャルエネルギー曲面を描くために、様々な原子変位を与えた構造サンプルを多数用意し、機械学習の方法を使った回帰により高次の力定数を求める。このように求めたフォノン状態がセルフコンシステントになるまで計算を続ける。これによって虚数振動数は消滅する。立

方晶 SrTiO_3 やクラスレート化合物ほか、様々な物質での有限温度フォノン状態や格子熱伝導度のこの方法での計算結果が報告されている。^{12,13)}

新しい計算の課題として、電子格子相互作用の計算が注目されている。本稿では熱伝導度の計算に、フォノン間の相互作用だけを考えたが、金属や半導体の場合にはフォノンと電子との相互作用、すなわち電子格子相互作用が本質的な役割を持つ。また BCS 理論に基づく超伝導転移現象の理解にも重要となる。その計算手法については、文献 14) を参照されたい。

7. 虚数モード解析に基づく構造探索

最後に本稿の主題である熱的性質からは少し離れるが、フォノン計算の応用例として、虚数モード解析に基づく構造探索について述べる。前章で述べたようにフォノン計算で虚数モード $\omega(\mathbf{q}, \nu)$ が現れた場合、構造が動的に不安定であり、対応する固有ベクトル $\mathbf{e}(\mathbf{q}, \nu, \kappa)$ の方向に原子の集団運動が自発的に起こることを示している。

虚数振動モードは、与えられた構造が、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塑性変形の素過程など、材料科学の様々な問題に解決の糸口を与えることができる。

Fig.14 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。¹⁵⁾ 図中の白抜きシンボルは、動的に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 で動的に安定であるのは、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。この図を evolution diagram と呼んでいる。¹⁵⁾

SC-Cu についてのフォノン分散曲線は、**Fig.14** 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、これも動的に不安定構造であるために、空間群 $Cmcm$ のもと、最終的に動的に安定構造である 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

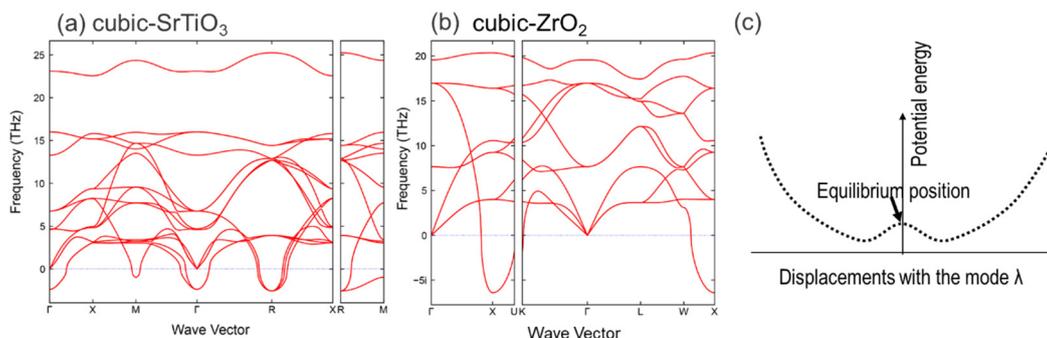


Fig.13 Results of first-principles phonon calculations with harmonic approximation for (a) SrTiO_3 with cubic perovskite structure and (b) ZrO_2 with cubic fluorite structure. Negative values on the vertical axis correspond to imaginary frequencies. (c) Schematic of the potential energy surface when an imaginary mode appears.

謝 辞

本研究は、文部科学省「京都大学 構造材料元素戦略研究拠点」JPMXP0112101000 および JSPS 基盤研究(C)JP21K04632 の助成を受けたものです。

文 献

- 1) フォノンに関わる教科書として M. T. Dove, Introduction to Lattice Dynamics, Cambridge University Press (1993), J. M. Ziman, Electrons and Phonons, Oxford University Press (2001), G. P. Srivastava, Physics of Phonons, CRC Press (1990), D. C. Wallace, Thermodynamics of Crystals, Dover Publications (1998).
- 2) A. Togo and I. Tanaka, *Scripta Materialia* **108**, 1 (2015).
- 3) A. Kuwabara, T. Tohei, T. Yamamoto, and I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **71**, 064301 (2005).
- 4) A. Kuwabara, K. Matsunaga, and I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **78**, 064104 (2008).
- 5) J. -J. Liang, L. Topor, A. Navrotsky, and M. Mitomo, *J. Mater. Res.* **14**, 1959 (1999).
- 6) L. Chaput, A. Togo, I. Tanaka, and G. Hug, *Phys. Rev. B* **84**, 094302 (2011).
- 7) A. Togo, L. Chaput, and I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **91**, 094306 (2015).
- 8) K. Mizokami, A. Togo, and I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **97**, 224306 (2018).
- 9) H. Kanamori, N. Fujii, and H. Mizutani, *J. Geophys. Res.* **73**, 595 (1968).
- 10) A. Seko, A. Togo, H. Hayashi, K. Tsuda, L. Chaput, and I. Tanaka *Phys. Rev. Lett.* **115**, 205901 (2015).
- 11) D. J. Hooton, *Philos. Mag.* **3**, 49 (1958).
- 12) T. Tadano and S. Tsuneyuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 041015 (2018).
- 13) 只野央将 応用物理 **89**, 35 (2020) .
- 14) L. Chaput, A. Togo, and I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **100**, 174304 (2019).
- 15) A. Togo and I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **87**, 184104 (2013).
- 16) A. Togo, Y. Inoue, and I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **102**, 024106 (2020).

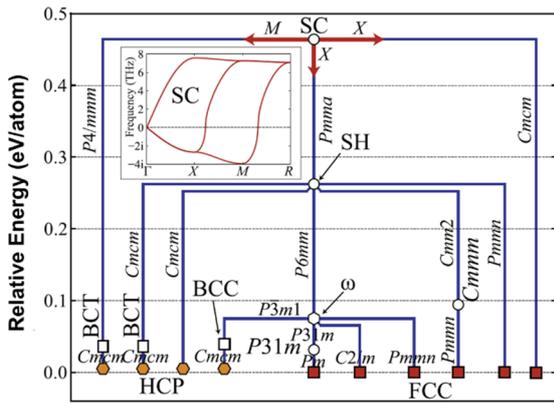


Fig.14 Evolution diagram of elemental Cu by first principles calculations.¹⁵⁾

経路は、SC→SH→ω→P31m→FCC という経路を取る。もう一方の経路は、空間群 Cmc2m 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 ではごく僅かしか変わらないが、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 ω 構造にまでエネルギーを 0.08 eV atom⁻¹ 増加させなければならず、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。

同様の計算は、HCP 構造を持つ Ti に対し、<101̄0>方向にせん断応力を加えた場合の{101̄2}双晶形成過程についても実施された。¹⁶⁾ その結果、4 原子を単位とした回転に相当する双晶形成の素過程となっていることが判明した。

8. フォノン計算のためのプログラム

フォノン計算にあたっては、調和近似では Fig.2 に示すような 1 つの原子を微小変位させた計算を系統的に行う。擬調和近似では、その様な計算を多数の体積のもとで実施する。3 次までの非調和性を採り入れるためには、Fig.9 に示すような 2 つの原子の微小変位させた計算を行う必要がある。それぞれ個々の計算で力定数を求めるためには、VASP, Quantum Espresso, Wien2k など標準的な第一原理計算コードだけでなく LAMMPS など原子間ポテンシャル計算コードを利用するが、入力データや出力データを間違いなく処理するためには、高度に自動化されたプログラムが不可欠である。東後らが開発し、長年にわたり維持管理を続けているプログラム phonopy や phono3py ほか、関連するプログラムを Table 1 に示す。全てオープンソースであり、誰もが自由に利用できるだけでなく、コードの進化に貢献することが可能である。実際に GitHub などのプラットフォームを利用した国際的な共同作業で、堅固なプログラム開発の努力が続けられている。



田中 功
Isao Tanaka
E-mail: tanaka@cms.mtl.kyoto-u.ac.jp



東後 篤史
Atsushi Togo
E-mail: togo.atsushi@gmail.com

Table 1 Open-source codes for calculations of phonon and related properties.

コード名	目的	ソース場所
phonopy	調和近似でのフォノン計算	https://github.com/phonopy/phonopy
phono3py	フォノンの 3 次非調和性の計算	https://github.com/phonopy/phono3py
aiida-phonopy	AiiDAへのphonopyのプラグイン	https://atztogo.github.io/aiida-phonopy/
phonolammps	lammpsからphonopy用に力定数を計算	https://github.com/abelcarreras/phonolammps
DynaPhoPy	MD計算から非調和フォノンを計算	https://github.com/abelcarreras/DynaPhoPy
ALAMODE	SCPや機械学習を応用した力定数計算	https://alamode.readthedocs.io/
	フォノン振動の可視化ツール	http://henriquemiranda.github.io/phononwebsite/
phonondb	フォノン計算結果のデータベース	http://phonondb.mtl.kyoto-u.ac.jp/