

京都大学	博士 (工学)	氏名	SONG YUXI
論文題目	Temperature-dependent phonon states of some ionic compounds by first principles calculation (第一原理計算によるイオン化合物の有限温度フォノン状態の研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、フォノンの非調和性を採り入れた有限温度での第一原理フォノン計算の新手法を提案し、その有効性をいくつかのイオン性化合物において検証したものであり、5章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、研究の目的と背景について一般的な特徴をまとめ、論文全体の流れを総括している。近年、第一原理計算は材料科学に広く利用されるようになっており、熱的性質を評価するために第一原理フォノン計算が活用されている。しかし、ほとんど計算は、原子間ポテンシャルエネルギーを原子変位で展開するとき、二次項だけを採り入れるという調和近似に基づいている。この方法では、計算負荷は比較的小さく抑えることができるものの、フォノン振動数の体積依存性を採り入れておらず、熱膨張が現れない。フォノン同士の相互作用を取り扱えないために、格子熱伝導度が無限大になる。フォノン振動数の温度依存性が出ないために、温度による構造相転移が記述できないなどの問題がある。さらに多くの結晶が、高温において熱振動の非調和効果に起因して高対称性の構造を取ることが知られているが、そのような高温相の計算を調和近似のもとで実行すると、フォノン振動数に虚数モードが現れてしまい、実験に対応するようなフォノン状態を求めることができない問題もある。このような様々な問題を解決するために、擬調和近似や、原子間力の三次の項の第一原理計算などが行われてきたが、非調和効果が顕著な結晶については、実験結果を定量的に再現することは困難であった。本研究では、様々な原子変位パターンに対して第一原理計算により原子間力のセットを求め、それをセルフコンシステントに繰り返す方法を新たに開発し、非調和項を採り入れたフォノン分散など有限温度の格子振動状態を求めている。原子変位パターンは、カノニカル分布に従ってランダムに生成し、有効調和力定数は、力と変位についてのデータセットを線形回帰することで評価している。この方法を二種類の結晶構造のイオン化合物に対して適用した結果を報告している。</p> <p>第2章では、温度に依存したフォノン状態を第一原理計算する手法の詳細を述べている。フォノンの非調和項のうち原子間力の三次項を第一原理計算することは、調和近似に比べると必要な原子変位のパターンが多いものの、単純構造の結晶については、現行の標準的な計算機クラスターを用いて実行可能である。しかし、これよりも高次の項を、厳密に採り入れることは計算コストの観点で現実的でない。本研究では、様々な原子変位パターンを、カノニカル分布に従ってランダムに生成し、力と変位についてのデータセットを線形回帰することで有効調和力定数を評価し、この手続きを原子変位パターンに依らずにセルフコンシステントにフォノン状態が求められるまで繰り返す。こうして得られたフォノン状態を基に、ボルツマン輸送方程式を解くことで、格子熱伝導度を評価している。</p> <p>第3章では、開発した方法を 32 種類の岩塩型構造のハライドとカルコゲナイドに応</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	SONG YUXI
------	---------	----	-----------

用し、フォノン分散、フォノン状態密度、および格子熱伝導率を計算した結果を報告している。本研究でフォノン分散曲線の温度依存性の実験結果を良く再現する結果が得られ、フォノン振動数の温度依存性は、調和近似に熱膨張効果だけを採り入れた擬調和近似に比べて大幅に改善されると報告している。さらに、本研究で計算された格子熱伝導率は、原子間力の三次項までを計算した場合に比べて、実験値との一致が改善している。格子熱伝導率の温度依存性についても、実験結果を良く再現している。格子熱伝導率の計算結果を解析し、どのエネルギー範囲のフォノンが、格子熱伝導度に大きく寄与しているかを定量的に評価している。

第4章では、9種類の立方晶ペロブスカイト型構造の酸化物  $ABO_3$  ( $A=Ca, Sr, Ba; B=Ti, Zr, Hf$ ) に対して適用した結果を報告している。従来の調和近似に基づくフォノン計算では、これらの酸化物のうち、8種において虚数のフォノンモードが出現し、絶対零度では立方晶ペロブスカイト型構造が動的不安定であることを示している。それに対し、温度 1000K でのフォノン計算を実施すると、 $SrTiO_3$  および  $BaTiO_3$  において、虚数モードが消滅した。これらの結晶は、実験的には、それぞれ 105K および 403K 以上で立方晶ペロブスカイト型構造を取ることが知られており、今回の計算結果は、実験結果と矛盾しないものである。虚数モードが消滅した高温相  $SrTiO_3$  について、格子熱伝導率を計算した結果も、温度依存性を含めて実験値とよく一致している。さらに解析の結果、 $SrTiO_3$  の格子熱伝導率の約 70% が、振動数 4.5THz 以上の光学モードによって担われていることも明らかにした。

第5章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、フォノンの非調和性を採り入れた有限温度での第一原理フォノン計算の新手法を提案し、その有効性をいくつかのイオン性化合物において検証したものであり、主な成果は以下のとおりである。

1. 様々な原子変位パターンに対して第一原理計算により原子間力のセットを求め、それをセルフコンシステントに繰り込む方法を新たに開発し、非調和項を採り入れたフォノン分散など有限温度の格子振動状態を求めた。そしてボルツマン輸送方程式を解くことで、格子熱伝導度を求めることに成功した。
2. 32種類の岩塩型構造のハライドとカルコゲナイドに応用した結果、他の理論計算の結果よりも、格子熱伝導率の計算精度が向上した。
3. 9種類の立方晶ペロブスカイト型構造の酸化物に対して適用した結果、 $\text{SrTiO}_3$ および $\text{BaTiO}_3$ において、有限温度で虚数モードが消滅し、高温相の格子熱伝導率が計算可能となった。格子熱伝導率の計算値と実験値の一致は、温度依存性も含めて良好であった。

これらの結果から、新しく開発された計算方法により、非調和性が顕著となる結晶における有限温度でのフォノン状態が定量的に評価できることが示された。その成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和3年8月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、令和4年9月23日までの間当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。