

高精度第一原理計算に基づいた定量的な材料予測：マテリアルズ・インフォマティクスの展開

Quantitative Prediction of Materials Properties by First Principles Calculations: Toward Materials Informatics
Key-words : First principles calculations, Phonon, Free energy, Phase transition, Zirconia, Silicon nitride, Bismuth oxide, Gallium oxide, Carbon dioxide

田中 功・東後 篤史・
世古 敦人

Isao TANAKA, Atsushi TOGO and Atsuto SEKO
(Kyoto University)

1. はじめに

材料科学において、さまざまなスケールでの構造と特性との関連性を知ることは本質的に重要である。材料設計とは、この関連性についての論理や知識をベースに、最適な構造や化学組成を決めるという作業である。材料の構造のうち、最も基本的なものは原子配列あるいは結晶構造である。無機材料においては、ポーリング以来、構成原子のイオン半径や電気陰性度などの原子のパラメータを用いて結晶構造を整理するのが常套手段であった。しかしこれら原子のパラメータは、すべて電子状態を反映したものであり、精確な電子状態計算を行えば、安定な結晶構造だけでなくその生成エネルギーなどの熱力学諸値を定量的に求めることが可能である。このような計算のうち、実験結果などの経験値を入力として使わず、量子力学の原理のみに基づいてシュレディンガー方程式の数値解を求めるものを第一原理計算と呼んでいる。第一原理計算の歴史は、何十年も遡ることが可能であるが、計算機と計算技術の進展により、近年その計算精度と速度が大幅に向上した。その結果、材料研究が大きく変貌を遂げつつある。

高精度な第一原理計算が高速に実行可能になったことにより、物質の有限温度での構造や物性を第一原理計算の精度を損ねることなく予測することが可能と

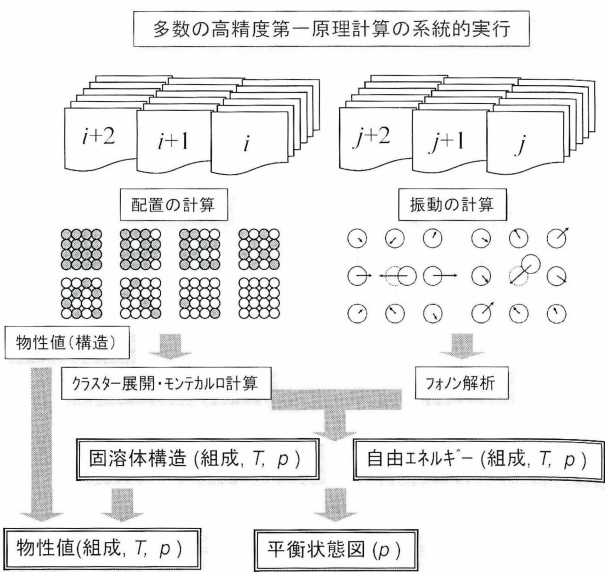


図1 多数の高精度第一原理計算を系統的に実行することで、物質の構造や物性を温度や圧力の関数として系統的に予測するスキーム。

なった。温度の効果を取り入れる第1ステップは、格子振動（フォノン）の計算である。純物質結晶の比熱や自由エネルギーの温度依存性はフォノンによるものが主である。本稿で述べるように、第一原理計算により準調和近似のもとでこれらの熱力学関数を評価すると実験値がよく再現できる。

2元系以上の固溶体では、溶質原子の配置効果を取り入れることが必須である。温度効果の第2ステップは、網羅的な第一原理計算結果にクラスター展開法などの統計処理を施すことで、この溶質原子の配置効果を取り入れることである。第一原理計算とクラスター展開法とを連携させるというアイデアは1980年代に早くも提案されているが、その適用範囲はFCCなど最密構造の合金に限定されており、クラスター展開も最近接の相互作用に限定されていた。最近になって非最密構造や欠陥構造、表面・界面、多元系などに適用範囲を広げることが可能になり、実用的に興味ある材料系についての状態図を議論することが視野に入ってきた^{1), 2)}。筆者らは汎用的なクラスター展開のコードclupanを開発しオープンソースとして公開している³⁾。第一原理計算によって得られた情報に基づいた熱力学計算を筆者らは第一原理熱力学計算と呼んでいる。その概要を図1に示す。本特集号には、状態図計算や、水溶液中におけるセラミックスの第一原理熱力学計算についての優れた解説記事があるので、本稿では主にフォノン計算を利用した成果について紹介し、最後に今後の展望について述べる。

2. フォノン計算とセラミックス多形の相安定性

何らかの結晶構造を与えて、その電子状態を第一原理計算すると、電子系の全エネルギーのほかに、原子位置が最適位置からずれていることに起因する力（ヘルマン・ファインマン力）が計算できる。この力を最小化する手続きのことを構造最適化、そして最適化された原子位置を平衡位置と呼ぶ。原子が平衡位置を中心に振動すると、平衡位置からの変位に応じて復元力としてのヘルマン・ファインマン力が生じる。この復元力を図1に示すようにさまざまな原子変位のセットについて系統的に第一原理計算すると、格子振動の各モードについての振動数を求めることができ、フォノン振動数の分散曲線や状態密度が評価できる。この手続きは単純明快であるが、このようなフォノン計算のためには、力の精度を十分に配慮した第一原理計算を平行して多数実行することが必要であり、近年ようやく信頼性の高い計算が可能になった。筆者らは汎用的なフォノン計算のコード phonopy と fropo を開発しオープンソースとして公開している^{4),5)}。

フォノン振動数が計算できると、純物質結晶の比熱や自由エネルギーの温度依存性を評価することができる。単位胞あたりのフォノン系のヘルムホルツ自由エネルギー F_{vib} は、フォノンの状態密度 $g(\nu)$ を用いて次式で与えられる。

$$F_{vib} = 3nk_B T \int_0^\infty d\nu g(\nu) \ln[2 \sinh(h\nu / 2k_B T)] \quad (1)$$

ここで ν は振動数、 n は単位胞に含まれる原子数、 k_B と h はボルツマン定数とプランク定数である。単位胞あたりの定積比熱 C_V は $g(\nu)$ を $W(x) = x^2 e^x / (e^x - 1)^2$ の重み付けで積分して次式で求められる。

$$C_V = 3nk_B \int_0^\infty d\nu g(\nu) W(h\nu / k_B T) \quad (2)$$

ヘルムホルツ自由エネルギーに圧力 p と体積 V の積を加えたものに対して、圧力と温度一定のもと、体積を自由に变化させると、ギブズ自由エネルギーがその最小値として得られる。温度の効果として、振動のエントロピーが支配的であるならば、 $U(V)$ を 0K での電子系の内部エネルギーとすると、ギブズ自由エネルギーは

$$G(T, p) = \min_V [U(V) + F_{vib}(T, V) + pV] \quad (3)$$

である。そして定圧比熱は次式で与えられる。

$$C_p = -T \frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial T^2} \quad (4)$$

図2にジルコニアについてのヘルムホルツ自由エネ

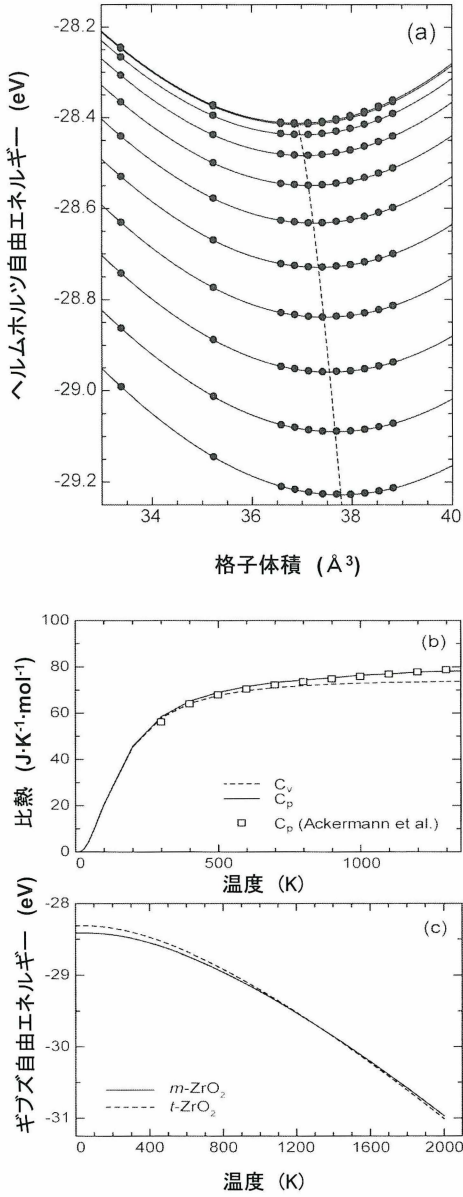


図2 (a)単斜晶 ZrO₂ のヘルムホルツ自由エネルギーを 11 種類の体積と 11 種類の温度 (0-1000K の範囲で 100K 毎) について計算した結果. (b)単斜晶 ZrO₂ の比熱の計算結果と実験結果⁷⁾の比較. (c)単斜晶と正方晶 ZrO₂ のギブズ自由エネルギーの比較.

ルギーと比熱の計算結果⁶⁾を示す。図2(a)の 11 本のヘルムホルツ自由エネルギー曲線は、単斜晶ジルコニア ($m\text{-ZrO}_2$) について上から 0K から 1000K まで 100K おきに、それぞれ黒丸で示す 11 種の格子体積について計算した結果をプロットしたものである。このように体積を与えてヘルムホルツ自由エネルギーを調和近似で計算する手法を準調和近似と呼んでいる。この図で各曲線の極小点を繋いだ破線は 0GPa での熱膨張を示している。この手法で計算した定積および定圧比熱が図2(b)であり、図中の定圧比熱の実験結果⁷⁾を定量的によく再現していることがわかる。また同様

な計算を正方晶ジルコニア ($t\text{-ZrO}_2$) についても行い、その 0GPa におけるギブズ自由エネルギーを比較したのが図 2(c) である。2 相のギブズ自由エネルギーは 1350K で交差し、高温で正方晶が安定になることが示されている。実験的には単斜晶と正方晶の相転移はマルテンサイト変態であり、相転移はヒステリシスを示す。その相転移温度の昇温時・降温時の平均は 1350K であり、実験と計算はよい一致を示している。

ジルコニアは、実験的に相転移温度がよく知られているケースであった。次に実用上重要なセラミックス材料であるが、その相転移挙動が不明である 2 つのケースについての計算結果を紹介する。図 3 は、窒化ケイ素についての、準調和近似でのギブズ自由エネルギーの計算結果である⁸⁾。窒化ケイ素には、六方晶で c 軸方向への積層が異なる α 相と β 相が古くから知られており、1999 年に高温高压下で立方スピネル型構造を持つ γ 相の合成が報告された⁹⁾。窒化ケイ素焼結体の出発原料として α 相を用いると、昇温途上で β 相に相転移することが実験的に広く知られている。したがって、少なくとも高温で β 相が安定と推定されているが、 α 相が低温相なのか準安定相なのかは実験的に

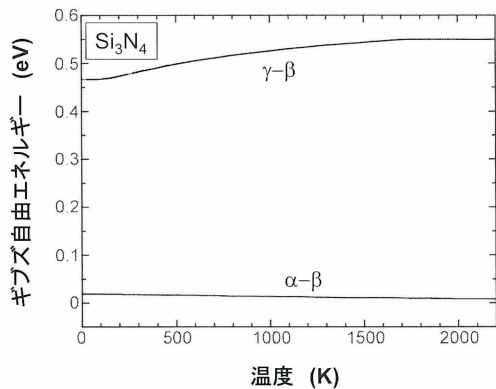


図 3 窒化ケイ素の α および γ 相の β 相を基準にした相対ギブズ自由エネルギーの温度依存性。

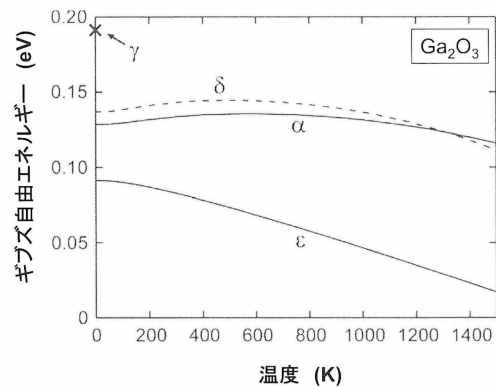


図 4 酸化ガリウム多形の β 相を基準とした相対ギブズ自由エネルギーの温度依存性。

は不明であった。1999 年に Liang ら¹⁰⁾ は、合計 7 種類の α 相と β 相試料を用いて溶解熱カロリーメリー法実験を行った結果、両者の標準生成エンタルピーに実験誤差 (約 20kJ/mol) 以上の有意差は見られないと結論した。図 3 に示した計算結果では、 α 相に比べて β 相の方が絶対零度で化学式あたり 20meV (2kJ/mol) 程度安定で、その差は高温になると若干小さくなるものの、2000K に至るまで β 相の優位性は変わらないという結果になった。 α - β 相のギブズ自由エネルギー差は、上記の実験誤差の 1/10 程度であり、実験での決定が困難なことと対応している。なお γ 相は圧力を加えない場合は、 α 、 β 両相に比べて 0.5eV 程度高いギブズ自由エネルギーを示すが、計算では 0K において 16GPa 程度で β 相より安定になった。

酸化ガリウムは、アルミナと同様に、多数の多形が報告されている。通常的高温合成法では β 相が生成することから、これが安定相と考えられているが、合成条件により、 α 、 γ 、 δ 、 ϵ などの相の生成が報告されている。それぞれの相では、電子特性や化学的性質が異なるため、酸化ガリウムを触媒や電子材料として利用する場合には、相安定性についての情報は極めて有用である。図 4 には、これまでと同様に、各相の準調和近似でのギブズ自由エネルギーの計算結果¹¹⁾を示す。 γ 相は欠陥スピネル構造を持ち、自由エネルギーの温度依存性を考える場合には、カチオンサイトの 1/9 の割合で存在する空サイトに起因した配置の自由エネルギーを考慮する必要がある。そこで計算結果は絶対零度のエネルギーとして、40 原子からなる単位胞における 14 種類のすべての空サイト配置のうち最も低いエネルギーのみを示した。図からわかるように、絶対零度での内部エネルギーは、 $\beta < \epsilon < \alpha < \delta < \gamma$ の順に高くなった。図に示す温度範囲では、 β 相の優位性は保たれているが、 ϵ 相の温度依存性は顕著であり、1800K 付近で β 相と逆転すると予測された。

3. 格子振動の不安定モードに基づく安定構造探索

フォノンの計算結果から、対象とする結晶の動的安定性についての重要な知見が得られる。動的安定な結晶では、原子を平衡位置からわずかに変位させたときに生じる力を計算することで、前章で述べたようにフォノンの振動数が求められる。それに対し、動的不安定な結晶では、ある特定の原子の変位に対してエネルギーが低下し、その変位に対応するフォノン振動数が虚数になる。このような動的不安定な結晶では、虚数モードの振動ベクトルの方向への原子変位が自発的

に生じて結晶の対称性が低下する。このことを理論計算によって調べることで、与えられた結晶についての動的安定性が議論できるだけでなく、変位型相転移の経路や、未知の安定構造の系統的な探索が可能となる。

酸化ビスマス（Ⅲ）には幾つかの多形が知られている。その中で、高温で見られる立方晶 δ 相は極めて高い酸化物イオン伝導を示す。この δ 相の原子配列は、ホタル石型構造の酸素副格子の 1/4 が非占有となったもので、酸素副格子の占有状態が不規則化している。そして、この占有状態を規則化すれば、立方晶のホタル石型構造は動的に不安定となり、動的安定構造に変位型相転移すると予想される。実験的には、 δ 相を冷却することで、イオン伝導度が著しく低い β 相が生成することが知られている。しかし、この β 相と δ 相の対応関係や、 β 相以外の動的安定相の存在などは不明である。図 5 に立方晶ホタル石型構造 Bi_2O_3 の 1 つのモデルとして、 $\langle 111 \rangle$ 方向に酸素空サイトが並んでいる構造（図 5(a)）について、第一原理計算に基づいてフォノン分散曲線を描いた結果¹²⁾を示す。図 5(b)の振動数がゼロ以下の部分に、虚数の振動数をプロットしてある。図からわかるように、フォノンの波数空間全体で虚数の振動数が現れ、 R 点で虚数の絶対値が最大となっている。この波数ベクトル $(1/2, 1/2, 1/2)$ に相当する原子の変位方向は図 5(a)に矢印で示したものである。この原子変位を与え、対称性を低下させて構造最適化を行うと、図 5(d)に示すように Bi のまわりの局所環境が大きく歪んだ空間群 $R\bar{3}m$ の構造が得られた。この構造は Bi_2O_3 の多形としての実験報告はないが、動的安定構造であり、 As_2O_3 では方砒素華、 Sb_2O_3 では方安鉱として知られている鉱物と同じ構造である。同様に $\langle 100 \rangle$ 方向に酸素空サイトが並んでいる構造についてもフォノン計算を行うと、動的に不安定であることがわかり、その虚数の振動数の方向に従って対称性を低下させて構造最適化を行うと、空間群 $P4_2/c$ の構造が得られた。これは Bi_2O_3 の多形として知られている β 相と同じ構造である。さらに出発構造の酸素空サイトの配列を変えることにより、これまでに未知であったピクスパイト型やヴァレンチナイト型の構造が動的に安定であり、生成エネルギーが β 相と同様に低いことを見いだした。

このような計算は、高压などの特殊環境下で生成する未知構造の予測や、実験データの解釈・補完において大きな威力を発揮する。その一例として二酸化炭素結晶の高压相転移の計算結果¹³⁾を紹介する。固体 CO_2 としては、分子性結晶のドライアイス（相Ⅰ）がよく知られている。これに高温・高压を加えると、相

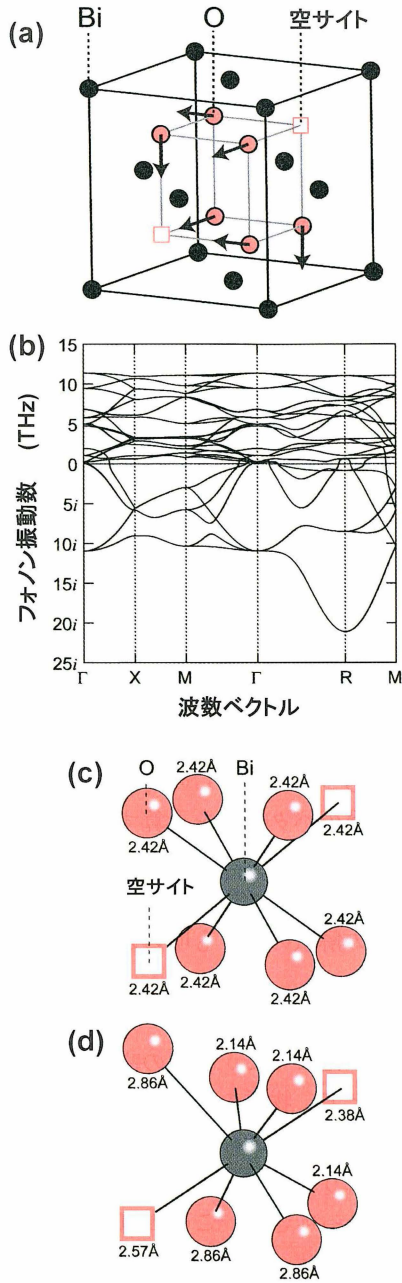


図 5 (a) 欠陥ホタル石型構造の酸化ビスマス $\langle 111 \rangle$ 空サイト配列モデルと、波数ベクトル R 点での原子変位方向（図中矢印）。(b) 同モデルについてのフォノン分散曲線。(c) (d) 動的に不安定な立方晶モデルと、対称性が低下して動的に安定となったモデルにおけるビスマスイオンの配位環境。

Ⅱ、Ⅲ、Ⅳと呼ばれる構造に相転移する。2007 年に、これらの高压相に、さらに高压を加えることで別の構造相転移が生じることが実験的に報告された¹⁴⁾。しかし構造解析の実験データは十分でなく、その構造の詳細は不明であった。筆者らは、第一原理フォノン計算により、相Ⅱ、Ⅲ、Ⅳのいずれもが高压下で動的に不安定になることを明らかにし、その虚数の振動数の方向に従って対称性を低下させて構造最適化を行った。

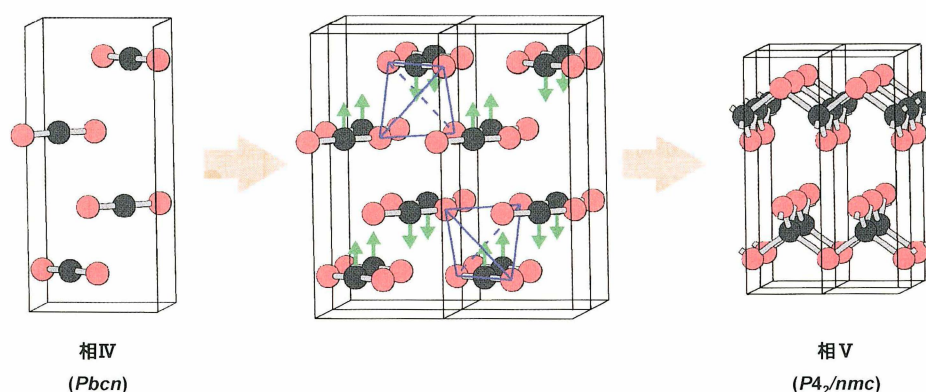


図6 二酸化炭素結晶における高圧下での相IVから相Vへの相転移経路と両相の構造

その結果の一例を図6に示す。空間群 $Pbcn$ を有する相IV aを出発構造とした場合、図の矢印方向への変位モードが虚数の振動数となった。その結果、空間群 $P4_2/nmc$ を有する動的安定な層状構造に帰着した。出発構造を別の相にした場合も、層の積層順序の異なる2種類の層状構造のいずれか (layer AA または AB) に帰着し、両者ともに炭素原子が酸素原子を4配位する構造であった。これらの構造をもとに、X線回折やラマン散乱のパターンを計算すると、実験結果とよく一致した。2007年の実験報告¹⁴⁾では、相Vは炭素原子が酸素原子を6配位する構造であると解釈されていたが、その解釈の誤りも明らかになった。

4. マテリアルズインフォマティックスの展開

ここまで述べたように、多数の高精度第一原理計算を実行することで、物質の構造や物性を温度や圧力の関数として系統的に予測することが可能となってきた。そして、このような計算結果をデータベース化することが現実的になってきた。この計算結果のデータベースは、実験結果のデータベースに比べて、情報量を飛躍的に多くすることが可能であることと、情報を均質に揃えることが可能であるという長所を持つ。そして、その延長線上にはデータマイニング、すなわち巨大データに情報処理技術を適用することによる知識獲得が視野に入ってくる。このような網羅的計算あるいは網羅の実験から、材料設計・創出技術に繋がる一連の流れを、筆者らはマテリアルズインフォマティックスと呼んでいる。すでに広く用いられているバイオインフォマティクスという用語からの類推である。バイオインフォマティクスとは、実験によるゲノムの構造 (塩基配列) や機能 (遺伝子発現情報) の一次情報から生命現象を理解し、その情報に基づいて、創薬をはじめとする医療技術を設計・開発するものである。マテリアルズインフォマティクスにおいて、結晶構造、

電子 (磁気) 構造、フォノン状態、生成自由エネルギー、誘電率、弾性率などの一次情報は、実験だけでなく第一原理計算によって網羅的に獲得できる。そして、その一次情報と材料機能を結びつけることにより、材料設計・開発に繋ぐのである。

注意しなければならないのは、データベースに入った物質の一次情報と材料機能の関係が自明ではない上、非常に複雑なことである。多くの材料機能は、さまざまなスケールでの階層構造の性質が創発的に現れたものであり、物質の一次情報から直接的に演繹されるものではない。材料機能の多くは、基底状態についての静的情報だけでなく、物質内のイオン、電子、熱のトランスポート機能に伴う励起状態についての動的情報を必要とする。さらに材料特性の多くが化学組成に対して加算的でないため、多元系における巨大自由度のもとでの材料探索は容易ではない。

この物質の一次情報と材料機能とを繋ぐためには、理論モデルを構築し、それにしたがって材料探索を行うという方法が正攻法である。典型例が最初に述べたポーリングの諸概念に基づくものである。現在に至るまで80年近く電気陰性度やイオン半径といった単純な経験的情報に基づいて材料探索が行われ、多くの材料の構造や機能が整理・発見されている。一方で、データベースの情報を、最終的な材料開発に応用することだけを目的として考えると、その相関についての論理を一切考えないという極端なアプローチも可能である。たとえば、ニューラルネットワークという数学モデルを利用して大量の入力データと出力データの対応性を学習させると、出力結果が未知の場合についての、入力データの帰結を予測することが可能になる。このときに、入力データと出力データの間に、物理という論理やモデルを入り込ませる必要はない。ニューラルネットワーク手法による予測の簡単な例を図7に示す。76種類のABという2元組成の物質を対象に、

岩塩型構造（A と B 両方の原子とも 6 配位）とせん
重鉛鉱型構造（A と B 両方の原子とも 4 配位）につ
いての第一原理計算によるエネルギー差をまず計算し
た。次に、これらのエネルギー差を、A 原子と B 原子、
それぞれについての第一、第二、第三イオン化エネル
ギーと電子親和力という合計 8 つの基本的なパラメー
タとの相関をニューラルネットワーク手法で学習させ
る。図中△に示すように、この学習に用いたデータ
セットにおいて、第一原理計算結果と、ニューラル
ネットワーク手法による予測結果を一致させることが
できる。最後にこの学習結果のテストとして、学習に
採用しなかった 2 元組成の物質を出題し成績を調べる。
図中●で示すように、このテストの成績は極めて良好
で、岩塩型構造とせん重鉛鉱型構造のエネルギー差が
よい精度で予測できていることがわかる。ポーリング
以来の伝統では、結晶構造、とくに陽イオンの配位数
はイオン半径比によって整理されており、その論理も
明快である。しかし、図 7 の例のような新しい手法を
用いると、明快な論理なしに予測ができてしまう。
ニューラルネットワーク手法は、元来ヒトの脳機能を
模倣して構築されたものであるので、この論理なき予
測というのは、実は「直感」という脳機能を計算機に
代行させているのかもしれない。「直感」の精度が高
ければ、「予備知識」ととらわれないほうが、大きな
飛躍に繋がり得るだろう。このような研究は未だ黎明
期であるが、情報工学による社会の急速な変化を見る
に付け、材料研究への展開が急速になされることも大
いに予想される。すでに米国ではリチウム電池材料研
究にデータマイニング手法を用いる研究¹⁵⁾ などが盛
んになってきている。わが国でも急いで注力すべき
テーマと筆者らは考えている。

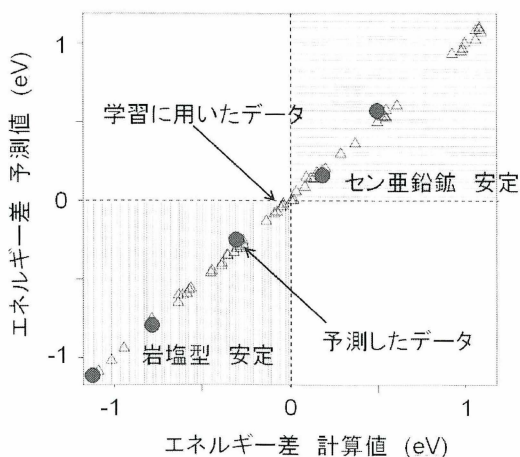


図 7 2 元 AB 化合物についての第一原理計算による岩塩型
構造とせん重鉛鉱型構造のエネルギー差とニューラル
ネットワーク手法により予測した結果との比較。

謝 辞 本研究は、文部科学省科学研究費補助金特定領域研
究「機能元素のナノ材料科学（領域番号 474）」（第一原理熱力
学に基づいた機能元素の材料設計（科学研究費番号 19053005））
により行われた。ここに謝意を表する。

文 献

- 1) A. Seko, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 1201 (2010).
- 2) I. Tanaka, A. Togo, A. Seko, F. Oba, Y. Koyama and A. Kuwabara, *J. Mater. Chem.*, **20**, 10335 (2010).
- 3) <http://sourceforge.net/projects/clupan/>
- 4) A. Togo, F. Oba and I. Tanaka, *Phys. Rev. B*, **78**, 134106 (2008).
- 5) <http://phonopy.sourceforge.net/> fropho コードの開発は中止し、その機能はすべて phonopy コードに移植した。
- 6) A. Kuwabara, T. Tohei, T. Yamamoto and I. Tanaka, *Phys. Rev. B*, **71**, 064301 (2005).
- 7) R. J. Ackermann, E. G. Rauh and C. A. Alexander, *High. Temp. Sci.*, **7**, 304 (1975).
- 8) A. Kuwabara, K. Matsunaga and I. Tanaka, *Phys. Rev. B*, **78**, 064104 (2008).
- 9) A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll and R. Boehler, *Nature*, **400**, 340 (1999).
- 10) J.-J. Liang, L. Topor, A. Navrotsky and M. Mitomo, *J. Mater. Res.*, **14**, 1959 (1999).
- 11) S. Yoshioka, H. Hayashi, A. Kuwabara, F. Oba, K. Matsunaga and I. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 346211 (2007).
- 12) A. Matsumoto, Y. Koyama and I. Tanaka, *Phys. Rev. B*, **81**, 094117 (2010).
- 13) A. Togo, F. Oba and I. Tanaka, *Phys. Rev. B*, **77**, 184101 (2008).
- 14) V. Iota, C. S. Yoo, J. H. Klepeis, Z. Jenei, W. Evans and H. Cynn, *Nature Mater.*, **6**, 34 (2007).
- 15) G. Ceder, *MRS Bulletin*, **35**, 693 (2010).

筆 者 紹 介



田中 功 (たなか いさお)

京都大学修士課程および大阪大学博士後期課程修了。大阪大学産業科学研究所を経て、現在京都大学大学院工学研究科材料工学専攻教授。第一原理計算と電子分光実験を用いた機能性材料やエネルギー材料などの基礎科学研究に従事。
[連絡先] 〒606-8501 京都市左京区吉田本町
京都大学大学院工学研究科材料工学専攻
E-mail: tanaka@cms.MTL.kyoto-u.ac.jp



東後 篤史 (とうご あつし)

2006 年京都大学博士後期課程修了。現在京都大学大学院工学研究科材料工学専攻特定研究員。第一原理計算に基づいた格子振動および熱伝導をはじめとする関連物性や変位型相転移についての基礎研究に従事し、プログラム開発を進めている。
E-mail: togo.atsushi@gmail.com



世古 敦人 (せこ あつと)

2007 年京都大学博士後期課程修了。京都大学次世代開拓研究ユニットを経て、現在京都大学大学院工学研究科材料工学専攻助教。第一原理計算と統計熱力学を組み合わせ、セラミック材料の構造や特性予測、状態図の計算手法開発に従事。
E-mail: seko.atsuto.4x@kyoto-u.ac.jp