

平成 22 年 5 月 28 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20760439

研究課題名 (和文) 非稠密な酸化物結晶の安定構造探索のための理論計算手法の開発

研究課題名 (英文) Development of methodologies for determination of stable structures in non-closed packed oxides

研究代表者

世古 敦人 (SEKO ATSUTO)

京都大学・次世代開拓研究ユニット・助教

研究者番号：10452319

研究成果の概要 (和文)：材料開発において、温度や圧力、化学組成の関数としての相平衡関係を把握することは極めて重要であり、その情報を記述するものが平衡状態図である。セラミックス系では、基本的な熱力学データが不足していることが多い。本研究では、経験的データを用いない第一原理計算から高精度平衡状態図を作成する一般的な技術を開発した。その結果、高温領域における熱力学量の計算精度が向上した。

研究成果の概要 (英文)：The central subject in the materials science is the understanding of the phase relationships as a function of temperature and chemical composition. We plan to develop a general method to make such phase relationships on the basis of first principles calculations in which no empirical parameters are used as inputs for calculations. In this study, we propose an improved procedure. Using the procedure, the prediction error is reduced, thereby significantly improving configurational properties at high temperatures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：第一原理計算, 平衡状態図, 結晶構造, セラミックス

1. 研究開始当初の背景

材料開発において、温度や圧力、化学組成の関数としての相平衡関係を把握することは極めて重要であり、その情報を記述するものが平衡状態図である。セラミックス系では、基本的な熱力学データが不足していること

が多く、実験結果に基づいた状態図はほとんど報告例がない。また、第一原理計算で計算状態図を作製するためには、結晶構造が一般的に複雑であるために、従来の単純化された統計熱力学的手法が適用できないことや、第一原理計算そのものの精度が低いことなど

がボトルネックとなっていた。このようなことから理論計算、とりわけ経験的パラメータを用いない第一原理計算に基づいて熱力学量や状態図の定量的な導出することは、金属材料系に比べてさらに重要度は高く、この技術を確立することは、セラミック材料の効率的な研究・開発のために不可欠である。

研究代表者は、これまで第一原理計算による汎用的な状態図作成のための理論構築と計算による実証に従事してきた。第一段階として、岩塩型構造およびウルツ型構造と構造を異にする ZnO-MgO 擬二元系平衡状態図を圧力、組成、温度の関数として作成し、実験を定量的に再現させることに成功した。次に、複雑な構造を有する場合にも適用可能な格子モデルに基づいた一般的クラスター展開法を開発し、遺伝的アルゴリズムやモンテカルロ法と結びつけることで、機能性酸化物の代表的な結晶構造であるスピネル型複合酸化物に適用し、2種の陽イオンサイト間での規則-不規則相転移挙動を定量化することに成功した。しかしながら、このような平衡状態図計算を高精度に行うためには、さらなる手法の発展が必要となる。その一つとしては、クラスター展開法を行う際のモデル構造の選択方法の改善である。

2. 研究の目的

第一原理計算からの構造探索や平衡状態図計算を行う方法としてクラスター展開法が広く用いられている。クラスター展開法では、クラスターの有効相互作用エネルギー (ECI) を用いて、系の配置のエネルギーを表す。これまでは、交差検定スコア (CV score) が最小となるクラスターの組み合わせを選ぶことが、配置のエネルギーを精度良く表現するための唯一の条件だと考えられていた。しかし、精度の指標として第一原理計算を行った構造のみ誤差評価する CV score を用いていること、その第一原理計算を行う構造に任意性があること、および基底状態の収束によりクラスター展開の収束を判定していることから、最小の CV score を持つクラスターの組み合わせが、必ずしも全配置のエネルギーを再現するモデルとは言えない。本研究では、クラスター展開を精度良く行うため、CV score を最小にするようなクラスターを選択することに加え、第一原理計算を行うべき重要なモデル構造を探索し、より精度の高いクラスター展開を行うことを目指した。非稠密なセラミックス系においては、稠密な構造を持つ系に比べ、重要なモデル構造を探索することが非常に重要となる。本研究により、高精度の第一原理熱力学法による状態図計算を行うことが可能となる。

3. 研究の方法

精度の高いクラスター展開には、CV score が低いことは必要条件であるが、十分条件ではない。図 1 に示すように、クラスター展開を偏った相関関数を持つ構造についてのみを行い、その結果を用いて、相関関数が大きく離れた構造のシミュレーションを行うと、CV score が低いにも関わらず、計算誤差は大きいというような場合がありえる。このような問題を避けるためには、CV score の絶対値だけを精度の指標にするのではなく、相関関数が大きく離れた構造に対する予測精度についても検討しなければならない。

図 1 のような予測エネルギーの誤差は、予測エネルギーの分散により表される。この予測エネルギーの分散が小さくなるような、重要なモデル構造を選択することで、より精度の高いクラスター展開を行うことができる。すべての構造に対する予測精度を向上させるためには、予測エネルギーの分散の平均を小さくする必要がある。分散の平均を小さくする構造を選び、モデル構造に追加することによって、クラスター展開の予測精度を向上させることができる。

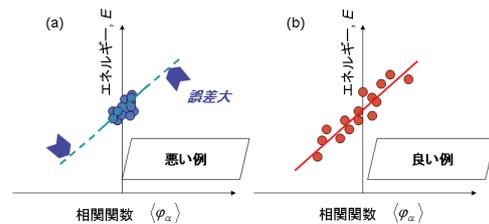


図 1 (a) クラスター展開を極端に偏った相関関数に限定して行っている例。(b) の良い例に比べて、CV score が小さくなっていたとしても、相関関数として取り入れている領域での予測誤差は大きくなってしまい、適切なクラスター展開ではない。ただし、非稠密構造で相関関数を広範囲で指定することは、点の相関関数を除いては、困難な場合がある。

4. 研究成果

非稠密な構造を持つ系においては、モデル構造を予測エネルギーの分散が小さくなるよう選択することが非常に重要となる。非稠密系では、対称性が低いいためクラスターの候補が多く、エネルギーを表現するために多くのクラスターが必要となるので、多くのモデル構造が重要である。また、非稠密系では特徴的な構造がよく知られていないため、モデル構造の選択が難しい。稠密系の場合、よく知られている規則構造が存在する。例えば fcc 構造の場合 Al, Ll₀, Ll₂, D0₂₂, Z2 構造などを初期構造とすることで、広い範囲の相関関数をカバーすることができる。本研究では、非稠密な構造を持つ MgAl₂O₄ スピネルでの規

則不規則転移を対象に、クラスター展開法におけるモデル構造の選択の重要性を調べた。

まず、20個の初期モデル構造を準備し、CV score が最小となるクラスターの組み合わせを選択し ECI を求めた。追加するモデル構造として、予測エネルギーの分散を最小にするような構造をシミュレーテッドアニーリングにより探索した。・および・は、10,000個の構造をランダムにサンプリングすることにより、近似的に見積もった。クラスター選択と構造探索を反復して行い、収束したクラスターの組み合わせの ECI を評価した。得られた ECI を用いて、モンテカルロシミュレーションにより陽イオンの置換比率の温度依存性を見積もった。

クラスター展開の精度は、モデル構造に含まれていない構造の予測精度により評価されるべきである。よって、モデル構造 N 個に含まれていない 300 個の構造の第一原理計算によるエネルギーとクラスター展開によるエネルギーとの平均二乗偏差から誤差を評価した。図 2 にクラスター展開の誤差のモデル構造数依存性を示す。クラスターの個数 m は 17 個に固定した。エネルギー予測の分散を小さくするモデル構造を追加すると、誤差が減少し、 $N=55$ で収束している。この収束した誤差のほとんどは、クラスターの打ち切りによるものである。

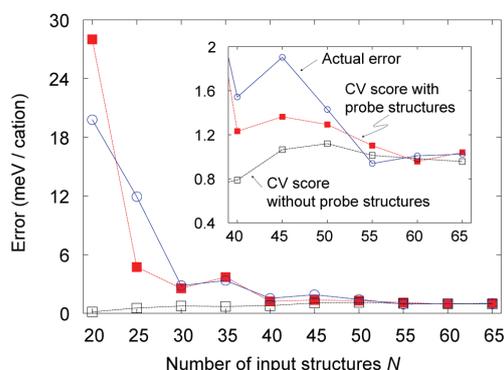


図 2 誤差の構造数依存性

次に、この収束した $N=55$ でのクラスターの組み合わせを用いて陽イオンの置換比率の温度依存性を計算した。図 3 に本研究の方法および従来の方法により計算された陽イオンの置換比率の温度依存性を示す。より正しい温度依存性と比較するため、より精度の高いクラスター展開 ($N=370, m=27$) による温度依存性も示している。従来の方法では、基底状態探索によりモデル構造を追加し、基底状態の収束によりクラスター展開の収束を判定しているため、低温側では精度の高い計算と一致しているものの、高温側では一致しない。これは、基底状態周辺の構造のエネルギーは正しく評価できているものの、高温で重要となる多くの構造のエネルギーを正し

く評価できていないことを示している。一方、本研究によるものは、精度の高いクラスター展開による温度依存性に良く一致しており、重要なモデル構造を探索・追加することにより、モデル構造に含まれていない構造のエネルギーを正しく評価していることを示している。

結論として、第一原理計算とクラスター展開法を組み合わせる熱力学量を計算する場合、クラスターの組み合わせの最適化に加え、重要なモデル構造について第一原理計算によりエネルギー計算することが不可欠である。本稿では、第一原理計算を行うモデル構造の選択の重要性および探索方法を示した。従来の計算方法に比べて、すべての構造に対して予測精度が高く、低温だけでなく高温での状態をも正しく評価できる。

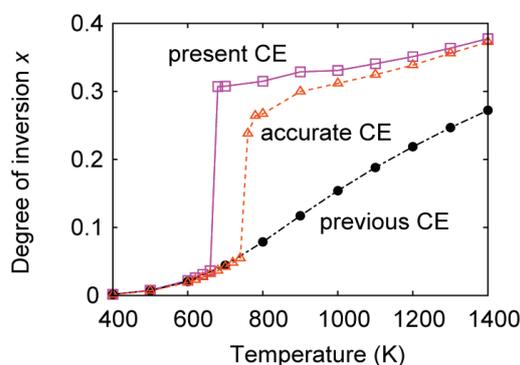


図 3 $MgAl_2O_4$ における置換比率の温度依存性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

① 田中功, 世古敦人, 東後篤史, 小山幸典, 大場史康, Phase relationships and structures of inorganic crystals by combination of cluster expansion method and first principles calculations, J. Phys.: Condens. Matter, 査読有, 掲載決定 (2010).

② 世古敦人, Exploring structures and phase relationships of ceramics from first principles, J. Am. Ceram. Soc., 査読有, Vol. 93 1201-1214 (2010).

③ 世古敦人, 大場史康, 田中功, Classification of spinel structures based on first-principles cluster expansion analysis, Phys. Rev. B, 査読有, Vol. 81, 054114 (2010).

④ 世古敦人, 小山幸典, 田中功, Cluster expansion method for multicomponent systems based on optimal selection of

structures for density-functional theory calculations, Phys. Rev. B, 査読有, Vol. 80, (2009) 165122.

[学会発表] (計4件)

世古敦人, スピネル型酸化物における陽イオン分布の第一原理熱力学計算, 日本金属学会 春季大会, 2010年3月29日, 筑波大学.

世古敦人, Prediction of structures and order-disorder phase transitions of spinel oxides, MS&T 09, 2009年10月26日, ピッツバーグ, アメリカ合衆国.

世古敦人, 正確な誤差指標に基づいたクラスター展開法, 日本金属学会 春季大会, 2009年3月29日, 東京工業大学.

世古敦人, 逆スピネル型 Mg_2TiO_4 における規則不規則転移の第一原理熱力学計算による予測, 日本金属学会 秋期大会, 2008年9月25日, 熊本大学.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://cms.mtl.kyoto-u.ac.jp/seko.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

世古 敦人 (SEKO ATSUTO)

京都大学・次世代開拓研究ユニット・助教
研究者番号: 10452319