

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：56101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05001

研究課題名（和文）遺伝的アルゴリズムを用いたフォノン状態密度解析手法の確立と実在物質への適用

研究課題名（英文）Phonon density of states determined by genetic algorithm and its application to real materials

研究代表者

上田 康平（Ueda, Kohei）

阿南工業高等専門学校・創造技術工学科・准教授

研究者番号：60612166

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：比熱はフォノンを含むすべての自由度の寄与を反映するが、フォノンの周波数分布($g(\omega)$ 、 ω は振動数)を比熱から求めることは、一般に困難であり、実在物質の $g(\omega)$ を比熱から解析し、さらにその解析結果を熱異常に対する正常比熱の決定に用いることは、ほとんど成功していなかった。本研究では遺伝的アルゴリズムを利用した $g(\omega)$ の解析方法を開発し、さらにそれを比熱の解析方法に応用する方法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

比熱からの $g(\omega)$ 解析は、Einstein模型、Debye模型から始まる100年間にわたって取り組まれてきた問題である。しかし、従来の手法には多くの制約があり実在物質の解析はほとんど行われていなかった。本研究ではこれらの制限を解決した。この新手法により、これまで議論できなかった小さな熱異常や低エネルギー励起等の解析が可能となった。また、熱工学や材料科学の分野で $g(\omega)$ の情報が必要とされ、データベースの構築も進んでいる。中性子実験などに比べてはるかに手軽な比熱測定から、正確な $g(\omega)$ を決定できるようになり、実学への応用も大いに期待できる。

研究成果の概要（英文）：The phonon density of states ($g(\omega)$) can be determined from a set of heat capacity data by solving the inverse problem. However, solving the inverse problem is difficult, and there are only a few cases where $g(\omega)$ has been obtained from the heat capacity for a real material. A method was proposed to derive $g(\omega)$ of real materials from their heat capacity data using a genetic algorithm, and the results were used to determine the normal specific heat for thermal anomalies.

研究分野：物理化学

キーワード：比熱 フォノン

1. 研究開始当初の背景

比熱は選択則無く全ての自由度の寄与を反映する。分子回転や並進、分子内振動からなるフォノンや、さまざまな自由度等は、比熱に必ず寄与する。そのため、新たな相転移や物性が発見された時、比熱測定は重要である。ところが、すべての自由度を反映するという事は、どの自由度がどのように寄与しているかの分離を困難にする。固体の比熱の大部分は、フォノンによる格子比熱($C_{\text{格子}}$)である。 $C_{\text{格子}}$ を解析的に扱えるのであれば、フォノンの状態密度($g(\omega)$ 分子・原子の振動の分布、 ω は振動数またはエネルギーであり本稿ではK単位としている)が解るだけでなく、興味ある過剰比熱の正確な分離が可能になる。 $g(\omega)$ と $C_{\text{格子}}$ とは次の式で関係づけられる。

$$C_{\text{格子}} = \int_0^{\infty} g(\omega) R(\omega/T)^2 \frac{e^{(\omega/T)}}{(e^{(\omega/T)}-1)^2} d\omega \quad (1)$$

R は気体定数、 T は温度を表す。積分を行うことで $g(\omega)$ から $C_{\text{格子}}$ は簡単に求まる。しかし、 $C_{\text{格子}}$ から $g(\omega)$ を求める逆問題を解くことは困難である。比熱からフォノンを求める試みは、Einstein 模型(1907)、Debye 模型(1912年)の取り組みから100年間行われてきたが、実在物質の解析に成功した例は、ほとんどない。この逆問題を解くことができれば、 $g(\omega)$ を決定するだけでなく、格子熱比熱を解析的に決定することで過剰比熱を正確に分離可能になる。熱異常が存在しない場合、 $C_{\text{格子}}$ は定積比熱 C_V と等しい。実験的には、 C_V ではなく、定圧熱比熱(C_P)を求める方が容易である。これまでの研究の多くでは、 C_P と C_V の差を近似的に無視して、 $g(\omega)$ が導出されてきた。しかし、分子性物質では、 C_P と C_V の差は数%になることも多く、無視できない。そのため、分子性物質の $g(\omega)$ の導出には、 C_P-C_V 補正を含む解析法の開発が必要である。

$g(\omega)$ は他の方法でも求められる。実験的には、中性子弾性散乱、X線散乱、ラマン散乱、遠赤外分光等がある。これらは、エネルギー分解能は高く、正確である一方で、 $g(\omega)$ の強度は、正確とはいいがたい。実際、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の中性子弾性散乱から求めた $g(\omega)$ を使い式1から算出した比熱は、実験によって得られた比熱とは大きく食い違うことが、T. Wenらに指摘されている。分光測定を選択律も制約となる。第一原理計算から $g(\omega)$ を求めることもできる。ただし、ファンデルワールス力は近似的に扱われ、例えば、分子性結晶の構造最適化を行うと、実験値より数%程度体積が大きくなる。このため、計算によって得られる $g(\omega)$ は概形が正しくとも、エネルギー、絶対値の両面で真の $g(\omega)$ からずれる。現在のところ、 $g(\omega)$ を決定する実験は相互に補完的であり、一つの実験から $g(\omega)$ の全容を求めることはできない。比熱からの解析と、他の手法を組み合わせることで、真の $g(\omega)$ が明らかにできるはずである。

2. 研究の目的

本研究の目的は、比熱から $g(\omega)$ を導出する方法の確立である。遺伝的アルゴリズムは、様々な問題に適用できる汎用性と、モデルの構築に柔軟性を持つ点が優れる。そこで、遺伝的アルゴリズムを用い、 C_P-C_V 補正を取り込んだ、比熱からの $g(\omega)$ 解析手法を開発する。得られた $g(\omega)$ を、他の手法で得られた $g(\omega)$ と比較することで、真の $g(\omega)$ が得られているかを確認し、局所解に陥らず常に真の $g(\omega)$ が得られる方法を考案する。これらにより、実在物質の $g(\omega)$ を比熱から求める手法を確立し、これまで出来なかった、小さな熱異常の分離・解析へ応用することを目的とする。

3. 研究の方法

式1に示した通り、 $g(\omega)$ が分かれば、 $C_{\text{格子}}$ は容易に求まる。そこで、本研究では $g(\omega)$ を適当に仮定し、その $g(\omega)$ から $C_{\text{格子}}$ を算出した。 $C_{\text{格子}}$ は熱異常が無ければ C_V そのものであるから、算出した $C_{\text{格子}}$ にネルンスト-リンデマンの式に従って C_P-C_V 補正を行い、さらに(存在するならば)熱異常成分を加え、理論的 C_P をもとめた。理論的 C_P を実験的 C_P と比較することで評価した。当然適当に仮定した $g(\omega)$ からでは、まったく実験的 C_P を再現しない。そこで遺伝的アルゴリズムを用いて、理論的 C_P が実験的 C_P を再現するように $g(\omega)$ を最適化した。

遺伝的アルゴリズムは、生物の進化を模した最適化手法である。遺伝子と呼ばれるパラメータセットで解の候補となる個体を表現し、適応度関数により個体の適応度を評価する。個体の集合として個体群を用意し、解の最適化は交叉や自然選択をもちいた次世代個体群の生成によって行う。世代交代を重ねることによって最適解に近づく。本研究では、 $g(\omega)$ と C_P-C_V 補正のパラメータ、熱異常を表すパラメータを遺伝子として、理論的 C_P と実験的 C_P の残差の二乗和を用いて適応度を評価した。残差二乗和が比熱測定の実験誤差内に収まることを収束の目安とした。

遺伝子表現の異なる2種類の最適化アルゴリズムを開発した。一つ目は、 $g(\omega)$ に制限を与えず、ランダムに生成した $g(\omega)$ を初期値として、比熱データのみから最適化するアルゴリズムである(以下で手法1とする)。二つ目は、解析方法をさらに発展させ比熱測定以外の他の実験結果を取り込んだ最適化である。比熱と別の実験手法の結果を組み合わせ $g(\omega)$ を導出できるようにした。現在のところ、第一原理計算で求めた $g(\omega)$ を比熱で補正するアルゴリズムを開発できた(以下で手法2とする)。

4. 研究成果

(1) 導出された $g(\omega)$ の信頼性評価

本研究では、安息香酸 (BAh) およびその重水素置換体 (BAd) の C_p を断熱型熱量計で測定し、手法1をもちいて $g(\omega)$ を決定した。得られた $g(\omega)$ は、分子振動モードの分光観測結果と合理的に一致し、手法1で決定した $g(\omega)$ の信頼性が示された。

また、得られた $g(\omega)$ は、30~130K の温度範囲での逆同位体効果を示した。通常、重水素化は振動モードをレッドシフトさせるが、BAd の $g(\omega)$ は、BAh に比べて 80~100K および 150~230K の範囲でブルーシフトを示した。このことは、BA 二量体内の O-H...O 水素結合と二量体間相互作用の間に反協同効果が生じていることが示唆している。分子の凝縮状態を詳細に明らかにするためには、低エネルギーの $g(\omega)$ を調べるのが重要である。比熱データを用いた $g(\omega)$ 解析は、分子の凝縮状態の詳細な理解に有用であると考えられる。

(2) ガラス状態の低エネルギー励起

本研究では、ジフェニルホスフェート (DPP) のガラス状態および結晶状態の C_p を断熱型熱量計で測定し、手法1をもちいて $g(\omega)$ を決定した。ガラス状態の DPP は、融解状態から急冷することで得た。DPP (glass) の $g(\omega)$ は、 $\omega < 20$ K の範囲で非デバイ成分を有しており、これはガラスおよびアモルファス材料に一般的に観察される低エネルギー励起に起因するボゾンピークの存在を示唆している。これは安定結晶相の $g(\omega)$ と対照的である。安定結晶相の場合、低エネルギー領域の $g(\omega)$ は、デバイモデルに従う振る舞いをしていた。同様の、非デバイ成分は準安定結晶相の $g(\omega)$ にも観測された。準安定結晶相は、残留エントロピー $4.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を有しており、0 K でも一定の構造的無秩序が残っている。このような構造的無秩序の存在が、低 ω 領域での追加のフォノンの出現に繋がった可能性がある。

(3) 次亜リン酸結晶の二次相転移に対する正常比熱の決定への応用

本研究では、次亜リン酸 (HPA) 結晶の C_p を断熱型熱量計で測定し、手法1をもちいて $g(\omega)$ を決定した。 C_p は 210.4K で二次相転移を示し、さらに低温で、159K, 149K, 139.4K と多段階に小さな熱異常を示す相転移を示した。手法1に熱異常の寄与を含めて導出した $g(\omega)$ から相転移に対する正常比熱を決定し、相転移に伴う全エントロピーを算出したところ、 $0.35 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と評価された。HPA は強い水素結合で形成される1次元鎖構造を持つ化合物であり、この相転移は、水素結合を形成するプロトンの変位に関連していると解釈される。HPA で観測された、2次相転移とそれに続く1次相転移は、lock-in 転移の特徴である。小さな転移エントロピーとあわせて考えると、210.4 K 以下で、プロトン配置の不整合相が発現し、159 K 以下で、水素結合一次元鎖内でプロトン配置が秩序した秩序相になっていることが示唆される。このような小さな熱異常に対して解析的に正常比熱を決定できたことは、本手法の有用性を示している。これまで解析が困難であった様々な系への適用が期待される。

解析に用いた比熱の温度領域に比べ相応に高いエネルギー領域にある高振動数の分子振動は、比熱には平均的な物としての寄与としてしかなく、量子化学計算の結果を用いて近似すれば十分と考えていた。しかし、HPA の 210 K 以下の比熱には、エネルギースケールが約4倍の $\omega = 800$ K 近くまでの分子振動の情報が有意に含まれていることが分かった。

(4) 比熱と第一原理計算からの $g(\omega)$ 導出

第一原理計算から $g(\omega)$ を求めることもできる。計算化学で求めた $g(\omega)$ の概形は、中性子散乱や分光測定の結果とおおむね一致するが、エネルギーに関する信頼性は低い。一方で、比熱測定はエネルギーに関する信頼性は非常に高い。そのため、比熱と第一原理計算で互いに補完しあうことができるはずである。第一原理計算で求めた $g(\omega)$ を初期値として、そこから比熱を使ってエネルギーを変える方法を開発した (手法2)。このようにして求めた $g(\omega)$ はあらゆる実験結果と無矛盾であり、真の $g(\omega)$ が導出できたと結論できる。

現在までのところ、ベンゼンやナフタレンといった単純で剛直な分子に対して、本手法を適用した。柔らかく分子内外に構造の自由度がある物質や水素結合を有する物質、相転移を示す物質へ適用できるかが今後の課題である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kohei Ueda and Masaharu Oguni	4. 巻 127
2. 論文標題 Phase-Transition Behaviors of Crystalline Hypophosphorous Acid and a Feasible Incommensurate Wave-like Array of the Proton Displacements from Each Center of Hydrogen Bonds along the 1-Dimensional Chain	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 403-410
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.2c07061	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 上田 康平, 小國正晴
2. 発表標題 定圧熱容量からフォノン状態密度分布を導出する方法の開発と実在物質への適用
3. 学会等名 第57回熱測定討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------