

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月25日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2011～2012

課題番号：23686090

研究課題名（和文） 多元系材料の第一原理熱力学計算への一般的な精度向上技術の開発

研究課題名（英文） First principles thermodynamics calculation with controlled accuracy in multicomponent systems

研究代表者

世古 敦人（SEKO ATSUTO）

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10452319

研究成果の概要（和文）：

長距離相互作用を効率的に考慮しうる第一原理熱力学計算の開発を行った。まず、長距離相互作用を取り扱う理論・方法の構築、プログラムの開発を行い、点電荷モデルにおける計算を行った。さらに、材料を対象とした規則不規則現象の計算を行った。その結果、形式電化の異なるイオンの配置を伴う複合酸化物においては、長距離クーロン相互作用が不可欠であることがわかった。さらに、構造母集団の分類に基づいた構造選択・誤差評価の方法を提案した。

研究成果の概要（英文）：

We proposed a procedure of the first principles thermodynamic calculation with considering long-range interactions. First we developed source codes for calculating the long-range interaction and applied the procedure to a point-charge model of the chalcopyrite structure. Then, we applied the procedure to order-disorder behavior on cation sites in MgAl_2O_4 spinel. We found that it is essential to consider the long-range interactions accurately in order to predict the order-disorder behavior accurately in multicomponent system with configurations of heterovalent ions. In addition, we proposed a procedure for evaluating the accuracy of the cluster expansion method based on the structure selection. Using the procedure, the accuracy of the cluster expansion method for a wide range of structures is improved.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	9,100,000	2,730,000	11,830,000
2012年度	11,900,000	3,570,000	15,470,000
総計	21,000,000	6,300,000	27,300,000

研究分野：計算材料科学

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・状態図・セラミックス・長距離相互作用・クラスター展開法・熱力学・統計力学

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。基本的な熱力学データ

が整備されているような合金系では、実験により見積もった自由エネルギーを補間・外挿することにより、熱力学量の評価・計算状態図の作成が行われている。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。近年では、第一原理計算と統計熱力学的手法による有限温度計算を組み合わせた第一原理熱力学計算による計算状態図について多く報告されている。しかし、単純な結晶構造を持つ合金系における報告が大勢であった。結晶構造が複雑な実用的に興味ある材料系において、第一原理計算を用いた計算状態図に関する研究を行っているグループは、米国 MIT の Ceder 教授グループなど申請者らを含めて世界的に数箇所しかない。申請者はこれまでに第一原理熱力学計算の技術開発を進めてきており、その成果を Phys. Rev. Lett. 誌, Phys. Rev. B 誌等合わせて 16 報出版するに至った。さらに、複雑な結晶構造にも適用可能な第一原理熱力学計算のソースコードの開発を進めており、CLUPAN コードとして無償で公開している。これらの成果により、単純な結晶構造の金属、合金、化合物に限らず、非稠密構造を持つ化合物や表面・界面、多元系などに適用範囲を広げることが可能になり、第一原理熱力学計算により実用的に興味ある材料系についての相平衡を議論することが視野に入った。

2. 研究の目的

過去の多くの計算では、単純な結晶構造の金属、合金、化合物を対象としているため、短距離の相互作用のみを第一原理計算から抽出することにより、統計熱力学計算においても十分な精度が保たれていた。しかし、 MgAl_2O_4 スピネルや太陽電池に応用されている CuInSe_2 カルコパイライト等に代表される形式電荷の異なるイオンの配置を伴う複合酸化物、イオン伝導性セラミックスとして用いられるイットリア安定化ジルコニアなどのような形式電荷の異なるイオンの配置に加え点欠陥の配置を伴う多元系においては、原子配置に伴う長距離クーロン相互作用エネルギーが大きくなる。その結果、例えば、 MgAl_2O_4 スピネルにおける陽イオンの規則不規則現象は計算によるものと実験によるものは一致しない。さらに、小さいセルでの第一原理計算から抽出した短距離相互作用を用いて、大きなセルでの原子配置のエネルギー予測した時の誤差が大きくなるということが起こる。このように、形式電荷の異なるイオンの配置を伴う多元系化合物においては、**長距離クーロン相互作用**を取り入れることが不可欠である。本研究では、長距離相互作用を効率的に考慮しうる第一原理熱力学計算の開発を行うことにより、第一原理熱力学計算の実用的に興味ある材料系への展開を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、長距離相互作用を効率的に考

慮しうる第一原理熱力学計算の開発を行った。具体的には、第一原理計算から原子間の相互作用を抽出する方法として、クラスター展開法を採用し、クラスター展開法の枠組みの範囲内で長距離クーロン相互作用を含めた二体間相互作用を評価する方法を開発した。まず、長距離相互作用を取り扱う理論・方法の構築、プログラムの開発を行った。長距離相互作用を取り扱う方法の候補として、①実空間での相互作用を用いるクラスター展開法、②逆格子空間での相互作用を用いるクラスター展開法、③エバルト法に類似した実空間と逆格子空間クラスター展開法を組み合わせる方法、④短距離相互作用を実空間クラスター展開法により高精度に取り入れ、長距離相互作用を遮蔽されたクーロン相互作用として近似する方法（点電荷近似）を考えた。

次に、開発したプログラムを用い、陽イオンの副格子が FCC である単純なカルコパイライト構造の点電荷モデルにおいて、それぞれの手法に基づいた計算を行った。具体的に行う計算として、まずエバルト法により、点電荷により構成されるいくつかの規則構造に対してエネルギー計算を行った。得られたエネルギーから、それぞれの手法に応じた二体間相互作用を評価した。得られた相互作用エネルギーを用いて、エバルト法によりエネルギー計算を行ったセルよりも大きいセルを持つ規則構造に対する予測精度を評価した。最後に、モンテカルロ法により規則不規則現象を評価した。計算に用いられた相互作用エネルギーの収束の評価に加え、モンテカルロ計算の計算精度、計算時間、計算の再現性について比較検討することにより、最も有効な方法を探った。次に、結晶格子としてカルコパイライト構造に比べ複雑なスピネル構造を採用した。複雑な結晶構造においては単純な結晶構造と比べ多くの種類の相互作用が必要であるため、複雑な結晶構造においても手法の検証が必要である。

次に、材料を対象とした規則不規則現象の計算を行った。陽イオンの副格子が FCC である CuInSe_2 、 ZnSnP_2 カルコパイライトにおいても、4つの手法に基づいて計算を行い、エネルギー予測精度の評価を行うことにより、手法の比較検討を行った。さらに、最適と判断された方法を用いて、より複雑な結晶構造・相互作用を持つ材料を対象にした計算を行うことにより、手法が最適であるかどうか再度評価した。 MgAl_2O_4 スピネル酸化物における規則不規則現象を対象とした。まず、第一原理計算によりいくつかの規則構造に対してエネルギー計算を行った。得られたエネルギーから、最適な手法に基づいた相互作用エネルギーを評価した。多体の相互作用エネルギーは遺伝的アルゴリズムにより最適化し

た. 得られた相互作用エネルギーを用いて, モンテカルロ法により規則不規則現象を計算した. すべての計算を通して, 計算精度等について検討することにより, 計算手法の評価を行った.

4. 研究成果

平成23年度は, 長距離相互作用を取り扱う理論・方法の構築, プログラムの開発を行った. 手法の検討の結果, 長距離相互作用を取り扱う方法として, 実空間により相互作用を取り入れる方法, 短距離相互作用を実空間クラスタ展開法により高精度に取り入れ, 長距離相互作用を遮蔽されたクーロン相互作用として近似する方法(点電荷近似)の2種類の方法を採用し, プログラムの開発を行った. さらに, 開発したプログラムを用い, 陽イオンの副格子がFCCである単純なカルコパイライト構造, より複雑な構造であるスピネル構造の点電荷モデルにおいて, 計算を行った. この点電荷モデルにおける計算を通して, 多元系材料における長距離相互作用計算に対する指針を得た.

さらに, 高精度クラスタ展開を行うための構造母集団の分類に基づいた構造選択・誤差評価の方法を提案し, それに関するプログラム開発を行った. 開発した方法を MgAl_2O_4 スピネルなどに適用した結果, クラスタ展開法の予測精度が向上することが分かった. 特に非稠密な結晶構造を持つ系においては, 構造選択や誤差の高精度評価は重要であり, 開発した方法を用いることにより, 従来の方法よりも自由エネルギーや平衡状態図の高精度予測が可能となった. これは想定を超えた成果である.

平成24年度においては, 点電荷モデルでの計算で得た知見を用いて, 材料を対象とした規則不規則現象の計算を行い, 計算手法, 精度評価方法の検討を行った. 具体的には, MgAl_2O_4 スピネル酸化物における規則不規則現象を対象とした. 具体的には, クラスタ展開法により, 短距離相互作用を評価し, 遮蔽された点電荷モデルを用い, 長距離相互作用を有効的に評価した. その際, パラメータである誘電率は, クラスタ展開法での短距離相互作用の距離より大きなクラスタを含む250個の規則構造の第一原理計算によるエネルギーから評価した. これらの有効相互作用エネルギーを用いて, カノニカルモンテカルロ法により陽イオンの置換比率の温度依存性を計算した.

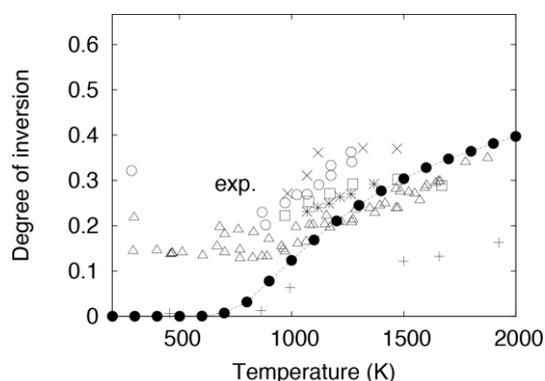


図1 長距離相互作用を含めて計算した MgAl_2O_4 スピネルの陽イオンの置換比率の温度依存性.

長距離相互作用を有効的に評価した結果, クラスタ展開法の相互作用の距離より大きいクラスタを含む構造において精度が向上した. また, 長距離相互作用を含めない計算では, 一次相転移であるのに対し, 長距離相互作用を含めた計算では, 図1のような連続的な陽イオンの置換比率の温度依存性が得られた. このように, 形式電化の異なるイオンの配置を伴う複合酸化物においては, 長距離クーロン相互作用が不可欠である.

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12件)

- (1) K. Fujimura, A. Seko, Y. Koyama, A. Kuwabara, I. Kishida, K. Shitara, C. A. J. Fisher, H. Moriwake and I. Tanaka, “Accelerated materials design of lithium superionic conductors based on first-principles calculations and machine learning algorithms”, Adv. Energy Mater., in press. (査読有)
- (2) B. Liu, A. Seko and I. Tanaka, “Cluster expansion with controlled accuracy for the MgO/ZnO pseudobinary system via first-principles calculations”, Phys. Rev. B 86, 245202 (2012). (査読有)
- (3) A. Seko, Y. Koyama, A. Matsumoto and I. Tanaka, “First-principles molecular dynamics study for average structure and oxygen diffusivity at high temperature in cubic Bi_2O_3 ”, J. Phys.: Condens. Matter 24, 475402 (2012). (査読有)
- (4) Y. Kumagai, Y. Soda, F. Oba, A. Seko and I. Tanaka, “First-principles calculations of the phase diagrams and band gaps in CuInSe_2 - CuGaSe_2 and CuInSe_2 - CuAlSe_2 pseudobinary systems”, Phys. Rev. B 85, 033203 (2012). (査読有)
- (5) Y. Kumagai, A. Seko, F. Oba and I. Tanaka, “Ground-state search in multicomponent magnetic systems”, Phys. Rev. B 85, 012401 (2012). (査読有)

(6) I. Tanaka, A. Seko, Y. Koyama and A. Togo, “Structure and dynamics of oxide crystals at high temperatures by first principles calculations”, AMTC Letters 3, 98-99 (2012). (査読有)

(7) A. Seko and I. Tanaka, “Grouping of structures in cluster expansion of multicomponent systems”, AMTC Letters 3, 114-115 (2012). (査読有)

(8) 世古敦人, 熊谷悠, 大場史康, 田中功, 第一原理熱力学計算によるセラミックス材料の相平衡, セラミックス 47, 494-499 (2012). (査読無)

(9) 世古敦人, 第一原理熱力学に基づいた相平衡の高精度計算, まてりあ 51, 258-261 (2012). (査読無)

(10) 田中功, 世古敦人, 大場史康, 東後篤史, 高精度第一原理計算に基づいたマテリアルズ・インフォマティクスの展開, 工業材料 60, 23-26 (2012). (査読無)

(11) A. Seko and I. Tanaka, “Grouping of structures for cluster expansion of multicomponent systems with controlled accuracy”, Phys. Rev. B 83, 224111 (2011). (査読有)

(12) 田中功, 東後篤史, 世古敦人, 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, セラミックス 46, 450-455 (2011). (査読無)

[学会発表] (計6件)

(1) 世古敦人, 「クラスター展開法による第一原理熱力学」, 計算材料科学と数学の協働によるスマート材料デザイン手法の探索, 2013年3月13日, 東北大学.

(2) 世古敦人, 「クラスター展開法に基づいた第一原理熱力学計算」, 物性物理学の視点からの二次電池研究, 2012年10月22日, 筑波大学.

(3) 世古敦人, 「クラスター展開法に基づいた第一原理熱力学計算」, 計算材料科学のフロンティア勉強会, 2012年3月9日, 大阪府池田市.

(4) 世古敦人, 「 $MgAl_2O_4$ スピネルにおける規則不規則現象の高精度第一原理熱力学計算」, 日本金属学会 春季大会, 2012年3月29日, 横浜市.

(5) 世古敦人, 「規則構造の分類に基づいた高精度クラスター展開法による第一原理熱力学計算」, 日本金属学会 秋季大会, 2011年11月8日, 沖縄市.

(6) 世古敦人, 「複合酸化物における長距離クーロン相互作用を考慮した第一原理熱力学計算」, 日本金属学会 秋季大会, 2011年11月7日, 沖縄市.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

世古 敦人 (SEKO ATSUTO)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 10452319

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし