

インシリコ材料探索に向けた低熱・負熱膨張材料の 系統的計算と機構解明

東京科学大学 物質理工学院材料系 望月泰英

Systematic Calculations and Mechanism Elucidation of Low and Negative Thermal
Expansion Materials toward *in silico* Materials Design

Yasuhide Mochizuki

Department of Materials Science and Engineering, School of Materials and
Chemical Technology, Institute of Science Tokyo

温度上昇に伴い、格子定数、格子体積が収縮する負熱膨張材料は、1世紀以上前から研究されてきた材料である。しかし、熱膨張現象は、原子間ポテンシャルの非調和項に由来するため、困難な研究課題として知られてきた。その機構解明はもちろん、負熱膨張材料の設計指針を立てることすら難題として知られている¹⁾。筆者は、固体の熱物性の設計指針を確立すべく、46種類の単体元素と45種類の二元系酸化物について、第一原理フォノン計算を用い、有限温度における体積熱膨張係数 α_V 、体積弾性率 B_T 、平均原子体積 V (格子体積を格子内の原子数で割った値)、Grüneisen定数 γ の系統的な計算を行った。その結果、(1)大きな V を有する結晶は小さな B_T をもつ傾向があること、(2) γ の主要な役割は α_V の符号の決定であり、その値は結晶構造と配位数によって支配されること、(3)横波音響フォノンや低周波数の横波フォノンが、負熱膨張挙動に大きく寄与していること、(4)負熱膨張材料は比較的大きな V を有し、結晶構造内に空隙のある構造を有すること、(5)負熱膨張材料の共通の特徴は、結晶内の空隙空間に向かって振動するフォノンが存在することであることを突き止めた。本研究成果は、低熱・負熱膨張材料を設計できる幅広い物理化学的視点を提供することが期待される。

Negative thermal expansion (NTE) materials, in which the lattice constant and lattice volume contract upon heating, have been studied for over a century. However, because thermal expansion of solids originates from the anharmonicity of the interatomic potential, the study of NTE has been known as a challenging topic, and consequently, elucidation of NTE behavior and a rational design of NTE materials have been known as difficult tasks^[1]. To establish design principles of the thermal properties of solids, the systematic calculations were performed for the volumetric thermal expansion coefficient α_V , bulk modulus B_T , average atomic volume V (lattice volume divided by the number of atoms in the lattice), and Grüneisen parameter γ at finite temperatures for 46 elements and 45 binary oxides by using first-principles phonon calculations. As a result, it has been shown that (1) crystals with large V tend to have small B_T , (2) the main role of γ is to determine the sign of α_V , and the sign of γ is ruled by the crystal structure and coordination number, (3) transverse acoustic phonons and low-frequency transverse phonons contribute dominantly to the NTE behavior,

(4) NTE materials have a relatively large V and a structure with *void* space in the crystal structure, and (5) a common feature of NTE materials is the presence of phonons that vibrate toward the *void* spaces in the crystal. It is expected that these results would provide a broad physical and chemical perspective for designing low-thermal and negative-thermal expansion materials.

1. はじめに

本稿では、調和結晶における状態方程式を導出し、熱膨張を支配する因子を紹介する。その後、単体元素、二元系酸化物の熱膨張係数を網羅的に計算した内容、代表的な負熱膨張材料 ScF_3 における熱膨張挙動の理論解析を行なった成果を紹介する。

2. 研究方法

2.1 理論背景

固体物理学の教科書の大半は、電子状態のバンドや超伝導に焦点が当てられており、熱膨張に関する物理学はあまり馴染みのないものになっている。しかし、波動関数の確率解釈でノーベル物理学賞を受賞した Max Born の著書²⁾、Ashcroft と Mermin の著書³⁾の中に熱膨張に関する式が記述されており、その内容を元に得られた筆者の知見⁴⁾を紹介する。

固体の体積熱膨張係数は、以下のように定義される。

$$\alpha_V \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1)$$

ここで、 V , P , T はそれぞれ 1 原子あたりの体積 (以後、平均原子体積と表現する)、結晶の内圧、温度である。式(1)の $-1/V(\partial V/\partial P)_T$ は圧縮率 κ (体積弾性率 B_T の逆数) であるため、体積一定の条件における結晶の内圧の温度微分を求めれば良い。結晶の内圧は、次の Mie-Grüneisen の状態方程式により表現される。

$$P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V} \sum_{q,v} \gamma_{qv} U_{qv} \quad (2)$$

$$U_{qv} = \left(\frac{1}{e^{\hbar\omega_{qv}/k_B T} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_{qv} \quad (3)$$

$$\gamma_{qv} \equiv \frac{-V}{\omega_{qv}} \left(\frac{\partial \omega_{qv}}{\partial V} \right)_T \quad (4)$$

ただし、 E , U_{qv} , ω_{qv} , $C_{V,qv}$, γ_{qv} は、それぞれ結晶の全エネルギー、波数 $\mathbf{q}$ におけるフォノンの内部エネルギー、フォノン振動数、定積比熱、Grüneisen 定数である。ここで、 $\mathbf{q}$ と v は、波数 $\mathbf{q}$, バンドの下から v 番目のフォノンバンドの状態を記述するものである。式(2)により、結晶の内圧の温度微分は、

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{V} \sum_{q,v} \left[\left(\frac{\partial U_{qv}}{\partial T} \right)_V \gamma_{qv} + U_{qv} \left(\frac{\partial \gamma_{qv}}{\partial T} \right)_V \right] \cong \sum_{q,v} \frac{C_{V,qv} \gamma_{qv}}{V} = \frac{C_V \gamma}{V} \quad (5)$$

と表現される。ここで、結晶全体の定積比熱 C_V は $\sum_{q,v} C_{V,qv}$ 、Grüneisen 定数 γ は $\sum_{q,v} C_{V,qv} \gamma_{qv} / \sum_{q,v} C_{V,qv}$ である。また、Grüneisen 定数の温度微分は 0 になると近似 (擬調和近似)

した. すると, 固体の体積熱膨張係数は, 以下のように表現される.

$$\alpha_V = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (6)$$

式(6)の C_V , B_T , V が負になることはないため, α_V が負となるには, Grüneisen 定数 γ が負でなければならない. ただし, 系によっては Grüneisen 定数の温度変化が激しいことがあり, 擬調和近似では熱膨張係数を表現しきれないことがある⁵⁾が, 本稿では触れない.

擬調和近似計算では, 調和振動子の Schrödinger 方程式の解を用いて, フォノン由来の Helmholtz 自由エネルギーの体積依存性を温度別に計算し, 特定の温度で自由エネルギーを最小化する体積を求めることである(詳細は東後篤史氏らの論文⁶⁾を参照). この際, 虚数のフォノン振動数は入ってはならない.

2.2 計算方法

第一原理電子状態計算は VASP⁷⁾の PAW 法⁸⁾を使って行った. すべての計算において, 平面波カットオフエネルギーは 550 eV とした. 構造緩和および原子間力の計算には GGA-PBESol⁹⁾, 電子構造の計算には HSE06 型ハイブリッド汎関数¹⁰⁾を用いた. 結晶構造データは Materials Project¹¹⁾から取得した. フォノン振動数の算出には, PHONOPY¹²⁾を用いた. Band-unfolding 法¹³⁾および状態密度の情報を組み合わせた電子バンド図(Projected-Band)の作成には VASPKIT¹⁴⁾を使った. 電子軌道の既約表現の解析は irRep¹⁵⁾で行なった.

擬調和近似に基づく計算では, 緩和した格子定数を一元系固体では-5%から+5%, 二元系酸化物では-0.66%から+0.66%に等方的に体積を変更した. ここで, 部分的に占有された 3d 遷移金属酸化物の計算で, 反強磁性構成での Dudarev の + U 補正を使用して, 動的に安定した相を取得した. V, Cr, Fe, Ni のオンサイト 3d 電子の + U 補正をそれぞれ 3, 3, 4, 7 eV 適用した.

3. 結果と考察

3.1 負熱膨張材料の設計指針策定に向けた, 単体元素・二元酸化物における熱物性の系統的計算

2.1 節で触れた擬調和近似をもう少し説明すると, “体積一定の条件では, フォノン振動数は温度変化しないこと, フォノン振動数の変化は全て体積変化に由来すること”になる. この擬調和近似がどこまで通用するか? 熱膨張係数を最も強く支配する因子は何か? を説明するため, 筆者は単体元素と二元系酸化物を第一原理格子動力学計算から網羅的に調べた.

単体元素について見ていくと, 擬調和近似計算から, 体積熱膨張係数(Fig.1a), 体積弾性率(Fig.1b)は実験値をかなりよく再現していると言える. しかし, Grüneisen 定数(Fig.1c)については, 計算値による実験値の再現度が若干低いことがわかる. そして, 式(6)から, 熱膨張係数は Grüneisen 定数と定積比熱に比例し, 体積弾性率と平均原子体積に反比例することが予想されるが, 全て数式通りとは限らない. 結論から言えば, 熱膨張係数は平均原子体積に反比例せず, 逆に比例する傾向が見られるが, これは体積弾性率と反比例の関係性を有するため, 原子体積が大きいほど, 体積弾性率は減少し, 熱膨張係数が大きくなるためである. そして, 熱膨張係数に最も大きく寄与するパラメーターは, 体積弾性率である(Fig.1d). ここで, 定積モル比熱は固体によらず, 常温付近では 3R であ

ること (Dulong-Petit の法則), Grüneisen 定数はおよそ 1 から 3 であることに留意する。

Grüneisen 定数は 1912 年に提案された概念¹⁶⁾であるが, 比較的固体物理学の教科書に触れることが少なく, 馴染みのある研究者は非常に少ないように思う。この Grüneisen 定数についてもう少し詳しくみていく。体積弾性率, 平均原子体積, Grüneisen 定数は, 周期性があることがわかる (Fig.2a-2c)。Fig.2c から, Grüneisen 数(γ)には, (i) s ブロック元素の γ は他の元素に比べて小さいこと, (ii) p ブロック元素の γ は主量子数が大きくなるにつれて増加する傾向があること, (iii) d ブロック元素の γ は周期表の左から右に向かって増加することがわかる。単体元素における既報の経験的な非調和定数 (金属の原子間距離を示唆する Wigner-Seitz 平衡半径 r_{WSE} を強い原子間力が届く距離 1 で割った値¹⁷⁾。平たく言えば, 原

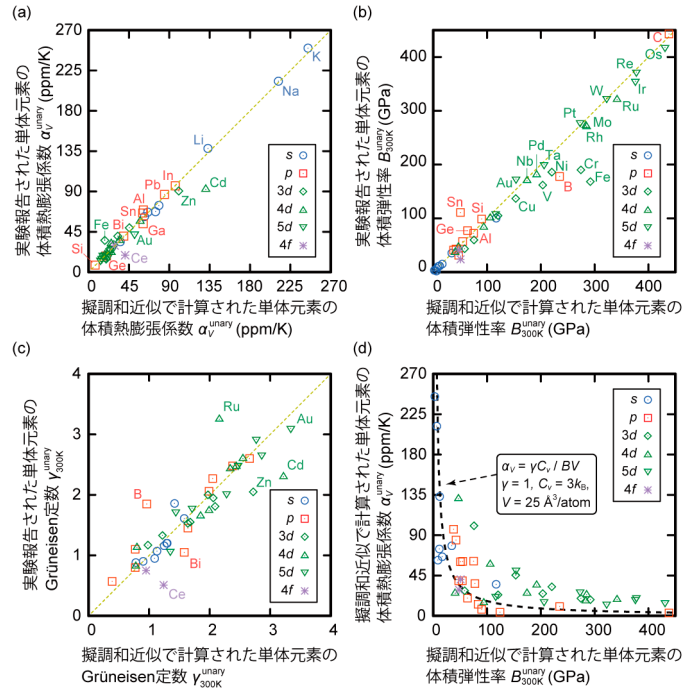


Fig. 1. Validations of the calculated (a) volumetric thermal expansion coefficients α_v , (b) bulk moduli B_T , and (c) Grüneisen parameters γ by using quasi-harmonic approximation compared to the experimental values. Note that α_v , B_T , and γ are the calculation results in the condition of $T = 300 \text{ K}$. (d) The calculated volumetric thermal expansion coefficients as a function of the bulk modulus. The dashed line depicts the relation of α_v and B_T as presented in Eq. 6 with assuming the C_v , γ , and V as $3k_B$, 1, and $25 \text{ \AA}^3$, respectively⁴⁾.

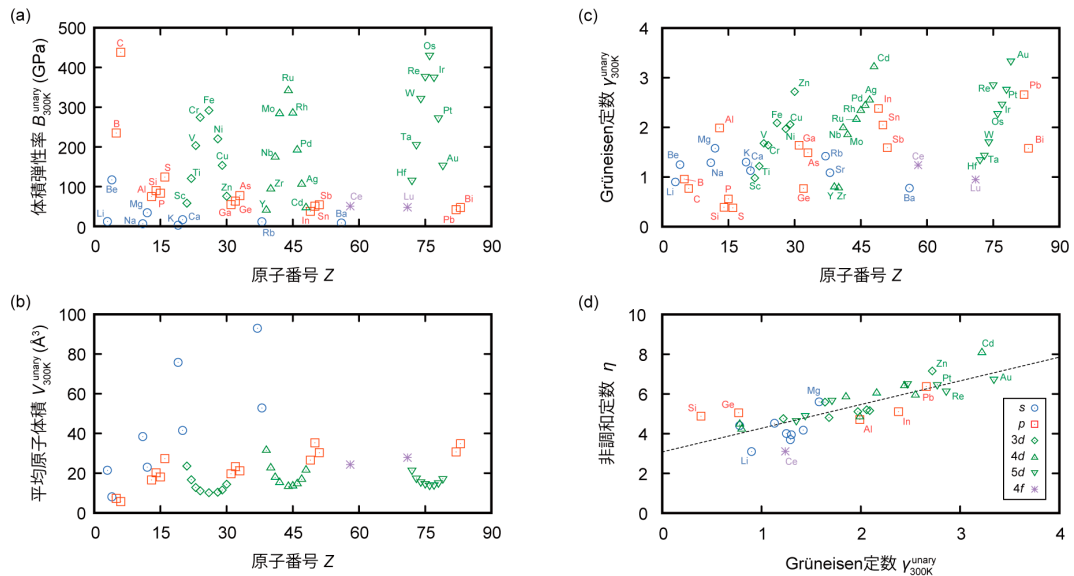


Fig. 2. Calculated (a) bulk moduli, (b) atomic volumes, and (c) Grüneisen parameters of the elements with the condition of $T = 300 \text{ K}$ using quasi-harmonic approximation, which are aligned with the atomic number. (d) Comparison of our calculated Grüneisen parameters of the elements with the previously reported anharmonic parameter η by Rose *et al.*¹⁷⁾ The black dashed line was derived by least-squares linear fitting⁴⁾.

子半径が大きく、原子間力が遠くまで届かないと、非調和定数が大きくなる)と筆者の計算した γ を並べてみると、正の相関があることがわかった。すなわち、Grüneisen 定数は、体積変化によってフォノン振動数が変化する非調和性の度合いを示唆することが再確認できる。

次に、二元系酸化物について考えよう。詳細は割愛するが、遷移金属に d 電子が残留する場合(例: NiO)には、磁性と $+U$ 補正を加えて計算を行なった⁴⁾。熱膨張係数の計算値による実験値の予測精度が、単体元素の場合に比べて低いことがわかる(Fig.3a)。これは、単体元素の場合は、面心立方格子、体心立方格子、六方最密格子のいずれかであることが多かったが、二元系酸化物で、結晶構造が多様化したため、予測精度が低下したと考えられる。そして、前述のように、二元系酸化物においても、体積弾性率と熱膨張係数は反比例する(Fig.3b)。このことから、格子振動に由来する巨大な負熱膨張挙動を示す無機材料には、体積弾性率が低く(平均原子体積が大きく)、負のGrüneisen 定数を有する特徴が必要であると言える。この知見は、平均原子体積が大きいほど、負熱膨張挙動がより顕著に現れる化学的傾向を経験的に見出した報告¹⁸⁾と矛盾しない。

単体元素と二元系酸化物の熱膨張係数とGrüneisen 定数を比較してみると、前者は正の相関が見られる(Fig.3c)一方、後者は相関があるとは言い難い(Fig.3d)。熱膨張係数は元素自体の特徴がある程度反映されるが、Grüneisen 定数は元素そのものよりも、結晶構造に由来するため(後述の Fig.4a, 4bを参照),

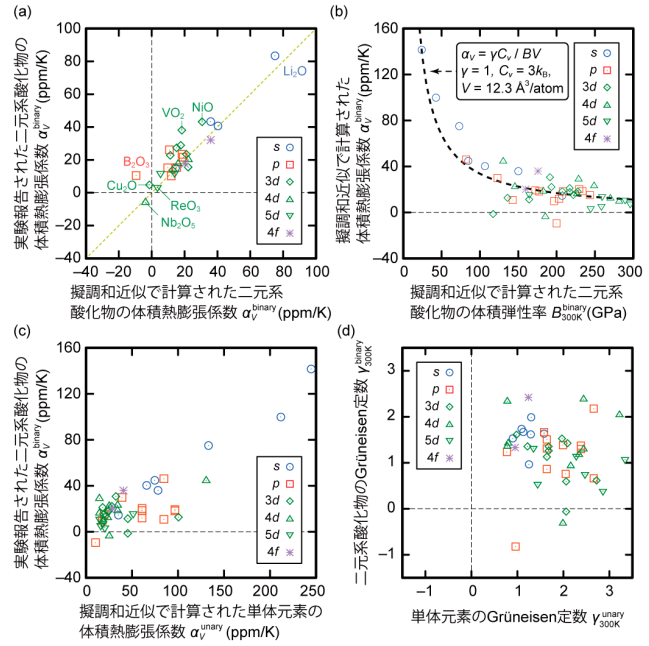


Fig. 3. (a) Comparison of experimental and calculated volume thermal expansion coefficients α_V of binary oxides. (b) Calculated volume thermal expansion coefficients as a function of bulk modulus B_T for binary oxides. Comparisons of (c) volume thermal expansion coefficients α_V and (d) Grüneisen parameters γ between the elements and binary oxides. α_V , B_T , and γ are the calculation results at $T=300$ K.

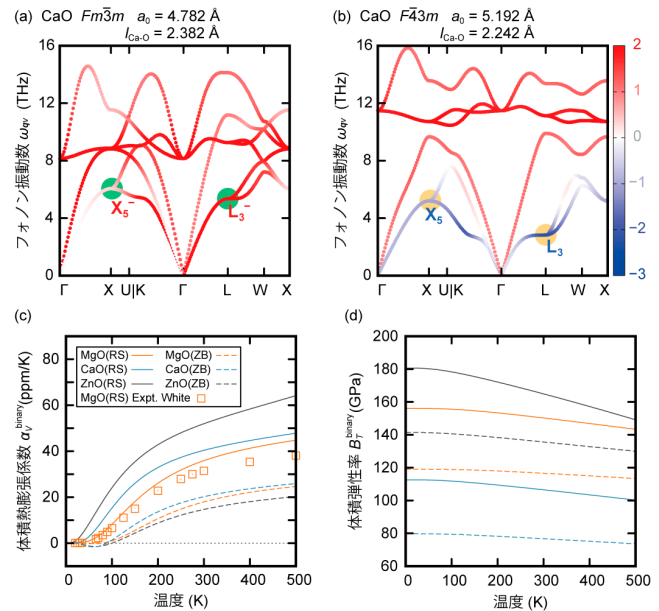


Fig.4. Calculated (a) volumetric thermal expansion coefficients α_V and (b) bulk moduli B_T for MgO, CaO, and ZnO of rock-salt and zincblende structures as functions of temperature. The phonon bands with Grüneisen parameters for CaO of (c) rock-salt (RS) and (d) zincblende (ZB) structures are also shown. The red and blue indicate the positive and negative mode-Grüneisen parameters, respectively. The lattice constants and bond lengths of the RS and ZB structures at 0 K are also indicated.

相関が見られないと考えられる。

Grüneisen 定数が結晶構造に由来するかどうか？を確認するには、同一組成で、異なる構造について計算すれば良い。ただし、フォノンの Helmholtz 自由エネルギーを計算する際、虚数振動数を有するフォノン状態のない、動的に安定である条件(最安定か準安定)が必須である。例として、CaO の岩塩型構造と閃亜鉛鉱型構造について、Grüneisen 定数の情報を組み込んだフォノン分散をみると、岩塩型構造は正の Grüneisen 定数のみ (Fig.4a) だが、閃亜鉛鉱型構造は負の Grüneisen 定数のフォノン状態を X 点、L 点に有することがわかる (Fig.4b)。他の組成、例えば、MgO, ZnO についても同様の振る舞いを示す。擬調和近似に基づいた熱膨張係数、体積弾性率の計算を行うと、岩塩型構造は熱膨張係数が大きく、閃亜鉛鉱型構造は熱膨張係数が小さいことがわかる。これは、前者には負の Grüneisen 定数を有するフォノン状態がなく、後者にはそれらが存在するためである。

3.2 ScF₃の熱膨張挙動と相安定性

ScF₃ は、ReO₃ 型構造(空間群 $Pm\bar{3}m$, A サイトが抜けたペロブスカイト構造)を有し、広い温度域(0K から 1100K)で負熱膨張挙動を示す代表的な材料である¹⁹⁾。ここで Sc は非常に高価な元素であるため、他の元素(Al, Ga, In など)に元素置換することを必然的に考える。しかし、Sc 以外の元素を置換すると、八面体回転歪みが現れ、対称性が下がり(空間群 $R\bar{3}c$)、正熱膨張挙動を示すようになる。吉田傑氏の論文にて

示された手法²⁰⁾を用いると、ScF₃ も対称性の制約上、八面体回転歪みが現れうるということになるが、実際は ScF₃ を極低温まで下げても、八面体回転歪みは現れない。次の式のように、ScF₃ の価電子帯上端の既約表現 R_4^+ を Φ_0 、伝導帯下端の既約表現 Γ_5^+ を Φ_n 、そして八面体回転歪みの既約表現 R_4^+ を Φ_p として代入し、直積を求めると以下のようになる²¹⁾。

$$\Phi_0 \otimes \Phi_p \otimes \Phi_n = R_4^+ \otimes R_4^+ \otimes \Gamma_5^+ = \Gamma_1^+ + \Gamma_2^+ + 2\Gamma_3^+ + 3\Gamma_4^+ + 4\Gamma_5^+ \quad (7)$$

式(7)の中に、全対称な既約表現 Γ_1^+ がある。これは、八面体回転歪みによって電子系のエネルギーが安定化することを示唆する。八面体回転歪みが電子構造に与える影響をより定量的に見ていこう。

ScF₃ と InF₃ (Sc と In のイオン半径に近い)において、高対称相(空間群 $Pm\bar{3}m$)の電子構造と、低対称相(空間群 $R\bar{3}c$)の電子構造を比較した結果、ScF₃ においても、価電子帯

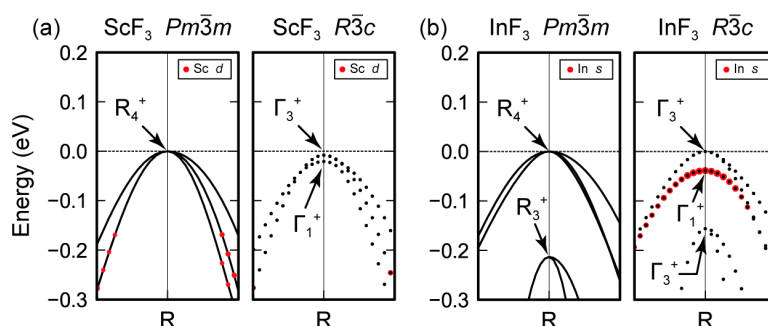


Fig.5. Calculated electronic band structures with and without the octahedral rotational distortions for (a) ScF₃ and (b) InF₃ by using the HSE 06 hybrid functional in the vicinity of VBM. All of the band structures of the $R\bar{3}c$ phases are unfolded into the first Brillouin zone of $Pm\bar{3}m$. The black dots in the $R\bar{3}c$ phase band structures represent the band edge with the spectral weight over 50%. The B–F–B bond angles of the $Pm\bar{3}m$ and $R\bar{3}c$ phases are, respectively, 180° and 172.6°. The relevant $R\bar{3}c$ structures (B–F–B = 172.6°) were generated by equidistantly separating the relaxed $Pm\bar{3}m$ and the $R\bar{3}c$ phases. The red circles represent the degree of the relevant projected DOS.

上端が分裂し、電子系のエネルギーが若干減少していることがわかる (Fig. 5a). 一方 InF_3 の場合、対称性の低下に伴い、 In-5s 状態が価電子帯の F-2p 状態と強く混成していることがわかる (Fig. 5b の赤色の状態). この結果から、 Sc-3d 状態が In-5s 状態よりも軌道が広がっておらず、 ScF_3 における全エネルギー安定項 $-\sum_n \{ |\langle 0 | \mathcal{H}^{(1)} | n \rangle|^2 / (E_n - E_0) \} Q^2$ の絶対値が非常に小さいため、八面体回転歪みが極低温においても現れないことが分かった²¹⁾.

4. 結 論

固体における熱膨張係数に最も影響するパラメーターは体積弾性率であることと、熱膨張係数の符号を決めているのは Grüneisen 定数であり、それは元素というより、結晶構造と配位数によって決定されていることが明らかになった. また、代表的な負熱膨張材料 ScF_3 において、対称性が高い状態を維持することが大事だが、 Sc-3d と F-2p の軌道混成が非常に小さいため、低対称構造へ相転移しないことが明らかになった.

5. 謝 辞

本研究は、令和4年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものです. 同助成会に心より感謝致します. また、東京科学大学の中島章教授、磯部敏宏准教授、京都大学の吉田傑特定准教授(研究当時 The Pennsylvania State University の Research Assistant Professor)、東京大学の永井隆之特任助教、東北大学の Bae Soungmin 助教、そして、筆者の指導学生の永松楓氏、小磯宏喜氏にも感謝致します.

6. 参考文献

- 1) Q. Li, K. Lin, Z. Liu, L. Hu, Y. Cao, J. Chen, and X. Xing, *Chem. Rev.*, 122, 8434 (2022).
- 2) M. Born and K. Huang, “Dynamical Theory of Crystal Lattices”, Oxford University Press, New York, 1954.
- 3) N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, “Solid State Physics”, Saunders College, New York, 1976.
- 4) **Y. Mochizuki**, H. Koiso, K. Nagamatsu, S. Bae, T. Isobe, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. C*, 128, 525 (2024).
- 5) Y. Shen, C.N. Saunders, C.M. Bernal, D.L. Abernathy, M.E. Manley, and B. Fultz, *Phys. Rev. Lett.*, 125, 085504 (2020).
- 6) A. Togo, L. Chaput, I. Tanaka, and G. Hug, *Phys. Rev. B*, 81, 174301 (2010).
- 7) G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, 54, 11169 (1996); G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B*, 59, 1758 (1999).
- 8) P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, 50, 17953 (1994).
- 9) J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, 100, 136406 (2008).
- 10) J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, 118, 8207 (2003); J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, 124, 219906 (E) (2006); A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 125, 224106 (2006).
- 11) A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter,

- D. Skinner, G. Ceder, and K. A. Persson, *APL Mater.*, 1, 011002 (2013).
- 12) A. Togo, L. Chaput, T. Tadano, and I. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter*, 35, 353001 (2023); A. Togo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 92, 012001 (2023); A. Togo and I. Tanaka, *Scr. Mater.*, 108, 1 (2015).
- 13) V. Popescu and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, 104, 236403 (2010); V. Popescu and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 85, 085201 (2012).
- 14) V. Wang, N. Xu, J.-C. Liu, G. Tang, and W.-T. Geng, *Comput. Phys. Commun.*, 267, 108033 (2021).
- 15) M. Iraola, J. L. Mañes, B. Bradlyn, M. K. Horton, T. Neupert, M. G. Vergniory, and S. S. Tsirkin, *Comput. Phys. Commun.*, 272, 108226 (2022).
- 16) E. Grüneisen, *Ann. Phys.*, 344, 257 (1912).
- 17) J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea, and J. Ferrante, *Phys. Rev. B*, 29, 2963 (1984).
- 18) N. Shi, A. Sanson, Q. Gao, Q. Sun, Y. Ren, Q. Huang, D. O. de Souza, X. Xing, and J. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 142, 3088 (2020).
- 19) B. K. Greve, K. L. Martin, P. L. Lee, P. J. Chupas, K. W. Chapman, and A. P. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 15496 (2010).
- 20) S. Yoshida, H. Akamatsu, and K. Hayashi, *Phys. Rev. Lett.*, 127, 215701 (2021).
- 21) H. Koiso, S. Yoshida, T. Nagai, T. Isobe, A. Nakajima, and Y. Mochizuki, *Phys. Rev. B*, 110, 064104 (2024).