

# 擬調和振動子近似による熱振動効果を取り入れた有限温度の第一原理計算

関西学院大学大学院理工学研究科  
情報科学専攻 西谷研究室 石井 英樹

## 1.背景

有限温度での物性を計算により求めることは、実用上非常に必要である。第一原理計算は元来原子の振動のない基底状態における物性を求める手法と考えられて来た。ところが実用材料は有限温度、すなわち原子が振動する状態で用いられる。このとき熱膨張、比熱、電気伝導率などの諸物性は有限温度において振動の影響を大きく受ける。そのため有限温度での物性を計算により求めるには、振動の効果を取り入れて計算することが必要となる。今日の計算機の目覚ましい発展により、振動の効果を取り入れて計算することが可能となっている。

自由エネルギーを求める手法として $F=H-TS$ から、エンタルピー:H, エントロピー:S, の2項に分けて計算を行っている。そこで、そのエントロピー項に振動の効果を検討することにより、有限温度での物性の計算が可能になる。

## 2.目的

現在まで西谷研究室において、エントロピー項は擬調和振動子近似であるphonon-DOS法により、種々の系の熱振動効果を含む自由エネルギーを計算してきた。しかし、複雑な系を多く計算する際、phonon-DOS法では計算量が多く、時間がかかってしまい、実用的ではなかった。

本研究では3C,4H,6H及び2H-SiC多形の熱振動効果を含む自由エネルギー計算に対し、E-V(Energy-Volume)曲線から、計算する簡便法を適用し、その信頼性を調べた。

## 3.計算手法

- i)第一原理計算ソフトのVASP[1](Vienna Abinitio Simulation Package)を用いて、結晶の基底状態における、E-V曲線を求める。
- ii)求めたE-V曲線から、結晶の硬さの指標となる、体積弾性率を求める。
- iii)求めた体積弾性率から、Debye温度を求め、Debye関数を定義する[2]。
- iv)自由エネルギー関数[2]に代入し、熱振動効果を含む自由エネルギーを求める。

## 4.計算結果とphonon-DOS法との比較

SiC多形に対し、擬調和振動子近似である、a:phonon-DOS法とb:E-V曲線から、熱振動効果を取り入れた有限温度の第一原理計算を行ってきた。図1はphonon-DOS法とE-V曲線から計算で求めた、熱膨張の体積増加率の温度

依存性である。2H-SiCはphonon-DOS法と比べて、あまり良い一致はしなかった。しかし、この図では少し確認しづらいが、両方ともに増加率のオーダーが等しく、4Hと6H-SiCの体積増加率が等価であり、その二つの多形に比べて3C-SiCの体積増加率が大きくなっていることがわかる。

図2はa:phonon-DOS法とb:Energy-Volume曲線から計算した、4H-SiCを基準とした自由エネルギーの変化量の温度依存性である。この図から見てわかるように、良い一致を示した。

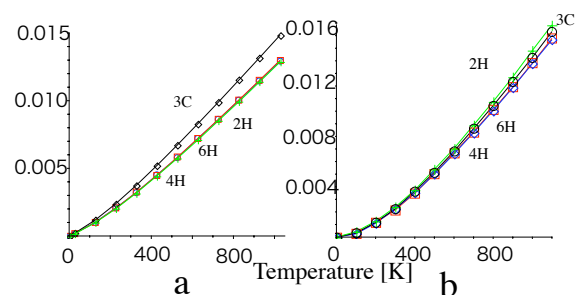


図1:a:phonon-DOS法, b:E-V曲線から計算した、熱膨張の体積増加率(縦軸:[%])の温度依存性。

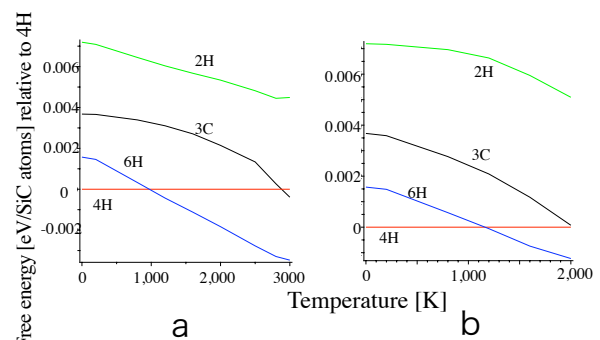


図1:a:phonon-DOS法, b:E-V曲線から計算した、4H-SiCを基準とした自由エネルギーの変化量の温度依存性。

## 5.総括

今回の新しい手法は、今後、種々の系に対し簡易な見積もりをするのには有効であるが、適用可能性を検証する必要がある。

## 参考文献

- [1] VASP マニュアル “<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp>”.
- [2] V.L.Moruzzi, J.F.Janak and K.Schwarz, "Calculated thermal properties of metals," Phys. Rev. B, 37(1998), 790-799.