マテリアルズ・インフォマティクスの基礎と応用

格子物性の第一原理計算

分子科学研究所
大阪大学産業科学研究所

南谷英美

今日のお品書き

前半：理論・基礎編

・格子物性の基本：フォノン

格子振動の量子？　　どういう現象と関係がある？

・フォノンの第一原理計算

フローズンフォノン法

密度汎関数摂動法

計算の実例

実際にどうやって計算するのか？

今日のお品書き

後半：応用・発展編

・フォノン計算の応用

非調和効果と熱伝導率

・フォノン計算と機械学習ポテンシャルの組み合わせ

機械学習ポテンシャルとは？

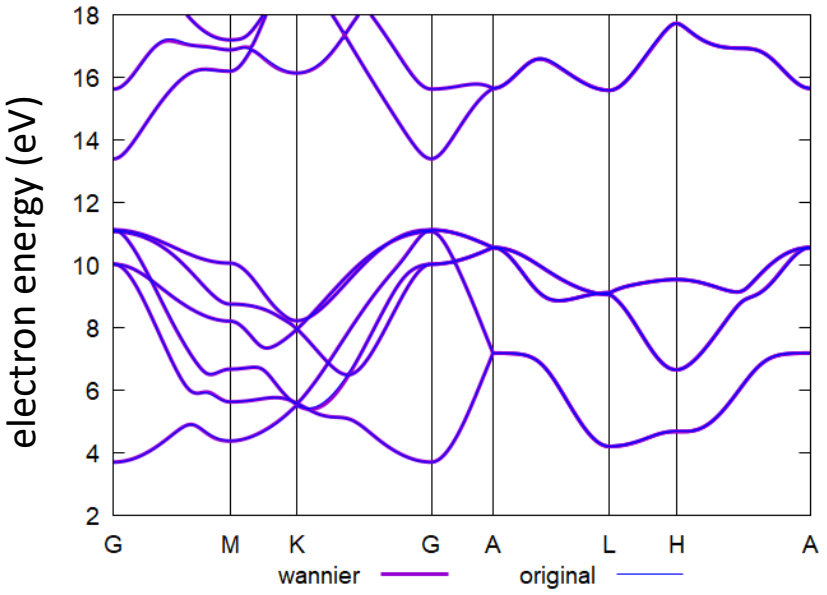
熱伝導率計算への応用

実例など

格子物性の基礎

第一原理計算といえば、電子状態？

GaNのバンド図



コーンシャム方程式

$$n(r) = 2\sum_{n=1}^{N/2}|\psi_n(r)|^2$$

$$H_{scf}\psi_n(r) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{scf}(r)\right)\psi_n(r) = \epsilon_n\psi_n(r)$$

$V_{ext} + V_{Hartree} + V_{xc}$

ヘルマン-ファインマンの定理

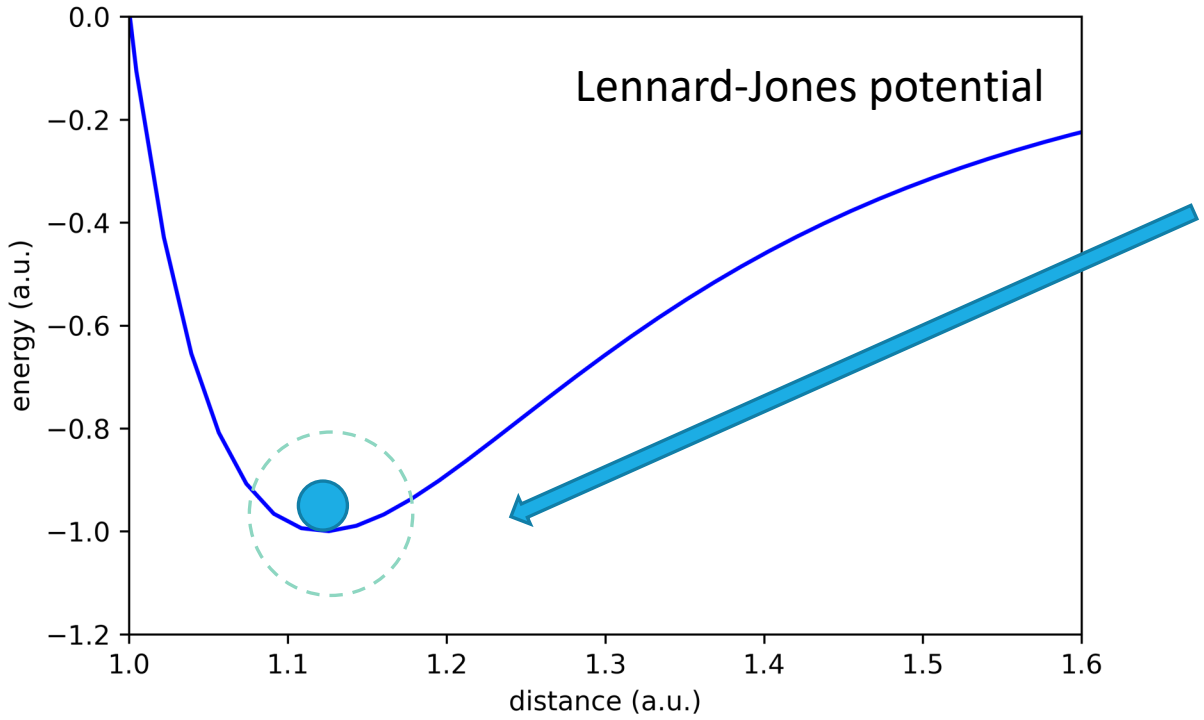
電子密度からの寄与　　他の核からの寄与

$$F_I = -\int d^3r\, n(r)\frac{\partial V_{ext}(r)}{\partial R_I} - \frac{\partial E_{II}}{\partial R_I}$$

原子に働く力を量子力学ベースで求められる
→原子の振動がわかる

原子の振動

原子の運動はポテンシャルエネルギーによって決まる



原子が安定に存在する位置：ポテンシャルの極小点

安定な位置周辺のポテンシャルの形状は、

$\sim x^2$　のような形で近似できそう

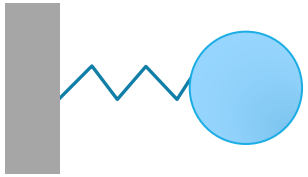
調和近似

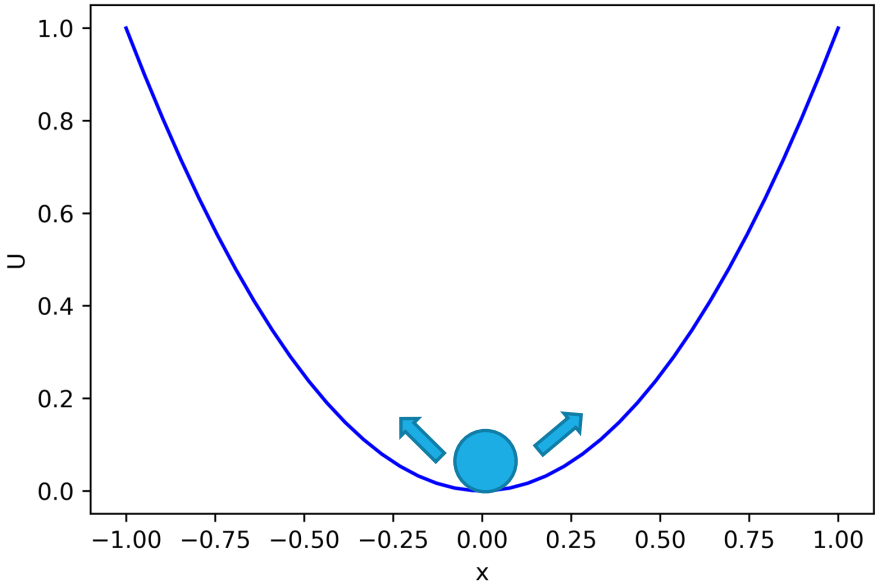
調和振動子ポテンシャル

$$U = \frac{1}{2}kx^2$$

調和振動子のおさらい

最も単純に古典的な1次元調和振動子が一つある時





$$U = \frac{1}{2}kx^2 \qquad F = -\frac{dU}{dx} = -kx = m\ddot{x}$$

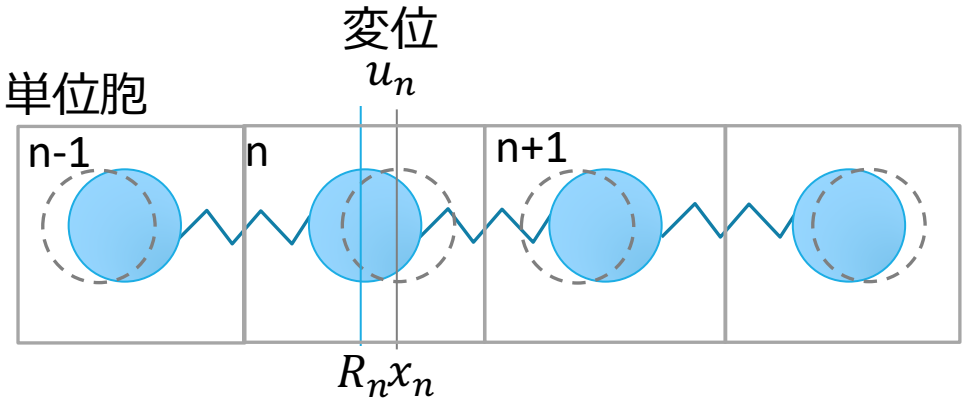
質量

$x = Ae^{i\omega t}$ の一般解を代入すると

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

古典の振動解

1次元原子の鎖の場合



1つの原子が入った単位胞が繰り返されるとする

隣の原子とのみ相互作用を持ち、
その相互作用の定数はKとおく

隣り合う原子の変位から生じる復元力を考えると

$$m\ddot{u_n} = K(u_{n+1} - u_n) - K(u_n - u_{n-1})$$

u_n ：平面波でかけるだろう（フーリエ変換のイメージ）

どれぐらいの周期を持つか

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{m}} u_q e^{i(q \cdot r_n - \omega t)}$$

$r_n = na$　　単位胞の基準点の座標
aは格子定数

1次元原子の鎖の解

$$-m\omega^2 u_q e^{i(qr_n-\omega t)}$$
$$= u_q K\left\{e^{i(q(r_n+a)-\omega t)} + e^{i(q(r_n-a)-\omega t)} - 2e^{i(qr_n-\omega t)}\right\}$$

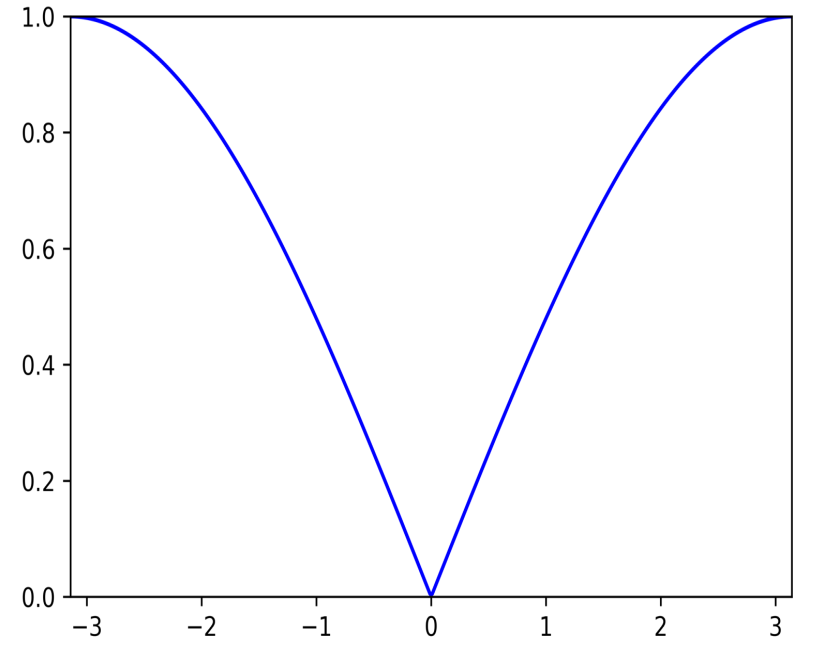
$$\Rightarrow \quad -m\omega^2 = K\left\{e^{iqa} + e^{-iqa} - 2\right\}$$

$$\omega^2 = \frac{2K}{m}\{1-\cos qa\}$$

$$\omega = 2\sqrt{\frac{K}{m}}\left|\sin\frac{qa}{2}\right|$$

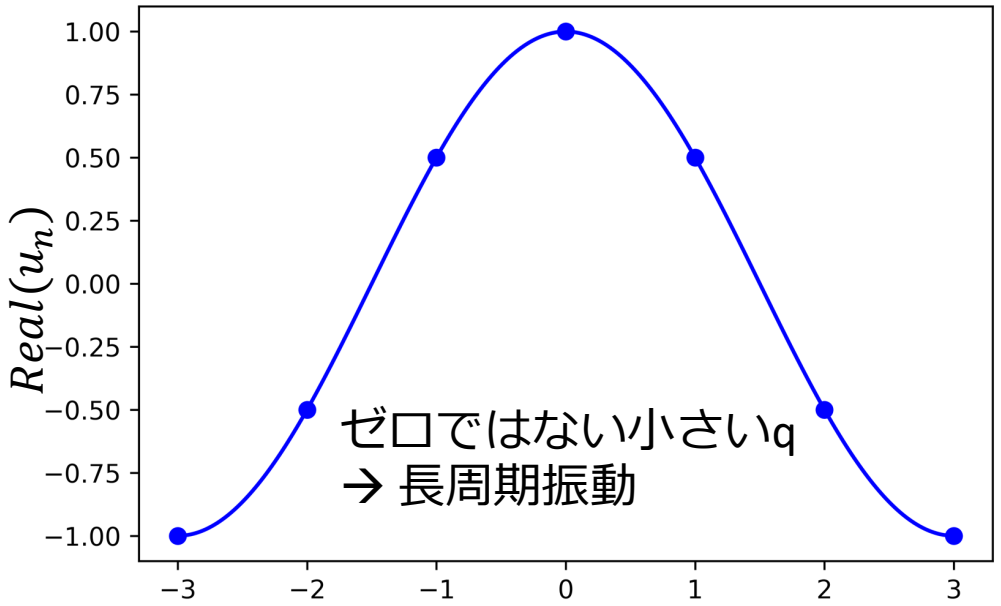
音響フォノン
(Acoustic phonon)

角振動数ωはqの関数になる



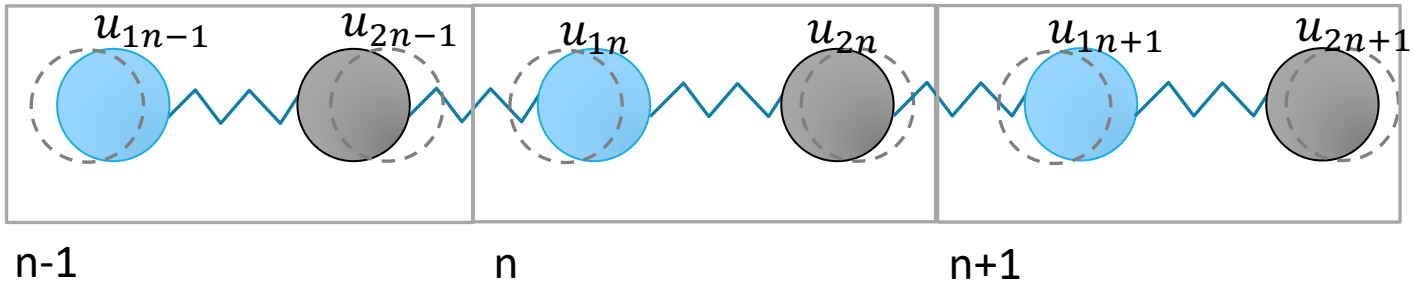
-π/a　第一ブリルアンゾーン　π/a

有限のq: 変位が単位胞ごとにずれる



異なる質量の原子がある場合

単位胞



$$m\ddot{u}_{1n} = K(u_{2n} - u_{1n}) - K(u_{1n} - u_{2n-1})$$
$$m\ddot{u}_{2n} = K(u_{1n+1} - u_{2n}) - K(u_{2n} - u_{1n})$$

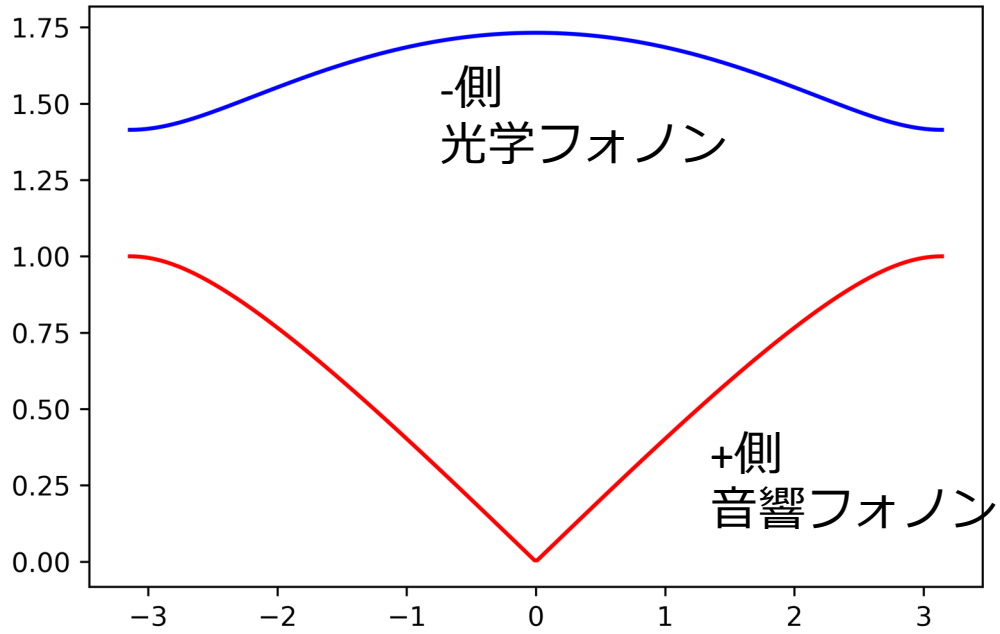
$$u_{1n} = \frac{1}{\sqrt{m_1}} u_{1q} e^{i(q \cdot r_n - \omega t)}$$

$$u_{2n} = \frac{1}{\sqrt{m_2}} u_{2q} e^{i(q \cdot r_n - \omega t)}$$

$$\begin{pmatrix} \omega^2 - \frac{2K}{m_1} & \frac{K(1 + e^{iqa})}{\sqrt{m_1 m_2}} \\ \frac{K(1 - e^{iqa})}{\sqrt{m_1 m_2}} & \omega^2 - \frac{2K}{m_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{1q} \\ u_{2q} \end{pmatrix} = 0$$

異なる原子がある場合の分散関係

$$\omega^2 = K\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right) \pm K\sqrt{\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)^2 - \frac{4}{m_1 m_2}\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)}$$



質量が異なる原子が入っていると、q=0でも０ではない
モードが出てくる→光学フォノン

双極子を発生するような方向に振動
→電磁場との相互作用（なので光学フォノンという）

一般的な格子振動

ばねの方程式より一般的な取り扱い

変位でポテンシャルをテイラー展開する

最安定な平衡点→原子にかかる力は０
→テイラー展開の1次は残らない

$$U = U_0 + \frac{1}{2}\sum_{ni\alpha}\sum_{mj\beta}\frac{\partial^2 U}{\partial u_{ni}^{\alpha}\partial u_{mj}^{\beta}}u_{ni}^{\alpha}u_{mj}^{\beta} + \cdots$$

3次元結晶を表現するために
m,n ユニットセルの番号
i,j: ユニットセル内の原子の番号
α β：x,y,z方向の添字

変位についての運動方程式

力定数、ヘシアン行列

u_{ni}^{α}による微分の結果

$$m_{ni}\frac{d^2 u_{ni}^{\alpha}}{dt^2} + \sum_{mj\beta}\underbrace{\frac{\partial^2 U}{\partial u_{ni}^{\alpha}\partial u_{mj}^{\beta}}}_{\Phi_{ni,mj}^{\alpha\beta}}u_{mj}^{\beta} = 0$$

表記は結構バラバラだが、
ユニットセル・原子・方向
の添字を持つ

一般的な格子振動

セルの位置＋セル内の位置

$$u_{ni}^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{m_{ni}}} u_i^{\alpha} e^{i(q\cdot(R_n+\tau_i)-\omega t)}$$

ブロッホ波動関数になる

$$-\sqrt{m_{ni}}\omega^2 u_i^{\alpha} + \sum_{mj\beta} \frac{1}{\sqrt{m_{mj}}} \Phi_{ni,mj}^{\alpha\beta} u_j^{\beta} e^{i(q\cdot(R_m-R_n)+q\cdot(\tau_j-\tau_i))} = 0$$

質量で割ったもの：ダイナミカルマトリックス:$D_{ij}^{\alpha\beta}(R_n - R_m)$

$$-\omega^2 u_i^{\alpha} + \sum_{mj\beta} e^{-iq\cdot(\tau_i-\tau_j))} \frac{\Phi_{ni,mj}^{\alpha\beta}}{\sqrt{m_{mj}m_{ni}}} e^{-iq\cdot(R_n-R_m)} u_j^{\beta} = 0$$

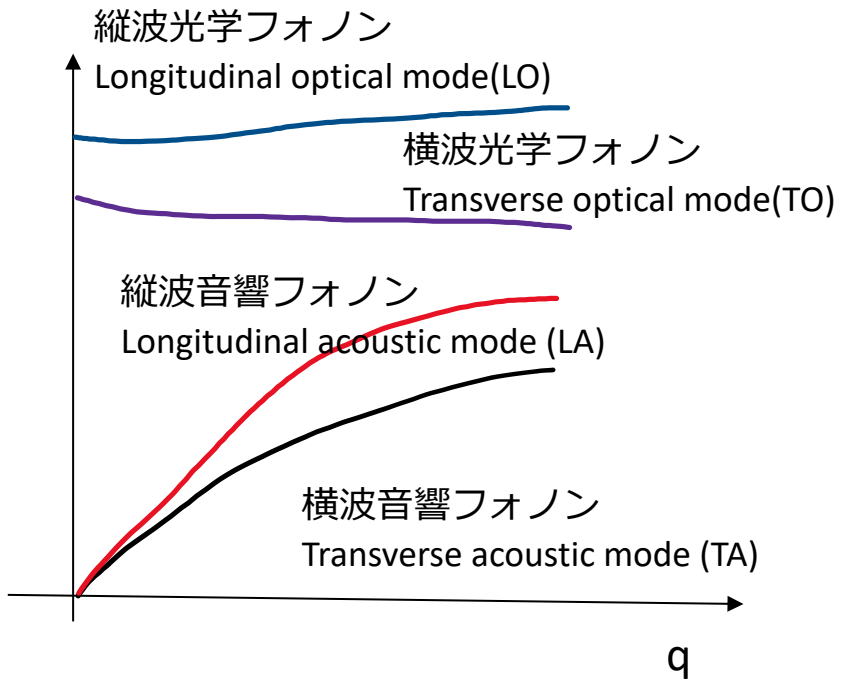
そのフーリエ変換形式: $D_{ij}^{\alpha\beta}(q)$

ダイナミカルマトリックスの
固有値問題に落ち着く

$$-\omega^2 u_i^{\alpha} + \sum_{mj\beta} D_{ij}^{\alpha\beta}(q) u_j^{\beta} = 0$$

音響と光学　横波と縦波

振動方向が波数の向きと平行かどうか



量子系

$$H\psi = E\psi$$

運動エネルギー

$$\frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)$$

ポテンシャルエネルギー

$$\frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

・量子系の場合、エネルギー準位は離散的になる

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

・ハミルトニアンの書き換え

$$a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega m}}(p - im\omega x) \qquad \text{生成演算子}$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega m}}(p + im\omega x) \qquad \text{消滅演算子}$$

$$H = \frac{1}{2}\hbar\omega\left(a^\dagger a + aa^\dagger\right)$$
$$= \hbar\omega\left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right)$$

$$aa^\dagger - a^\dagger a = 1 \qquad \text{交換関係}$$

離散的なエネルギー準位→“フォノン”がいくつ励起されたか

量子系

格子になった場合

変位と運動量のフーリエ変換 ＋ 基準振動の固有ベクトルへの射影
（質量の補正もここで取り込まれている）

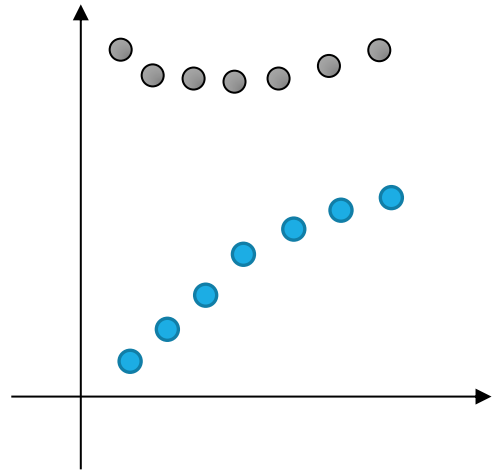
詳細はややこしいので割愛

$$a_{qs}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega(qs)}} P_{qs} - i\sqrt{\frac{\omega(qs)}{2\hbar}} X_{qs}^{\dagger}$$

$$a_{qs} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega(qs)}} P_{qs}^{\dagger} + i\sqrt{\frac{\omega(qs)}{2\hbar}} X_{qs}$$

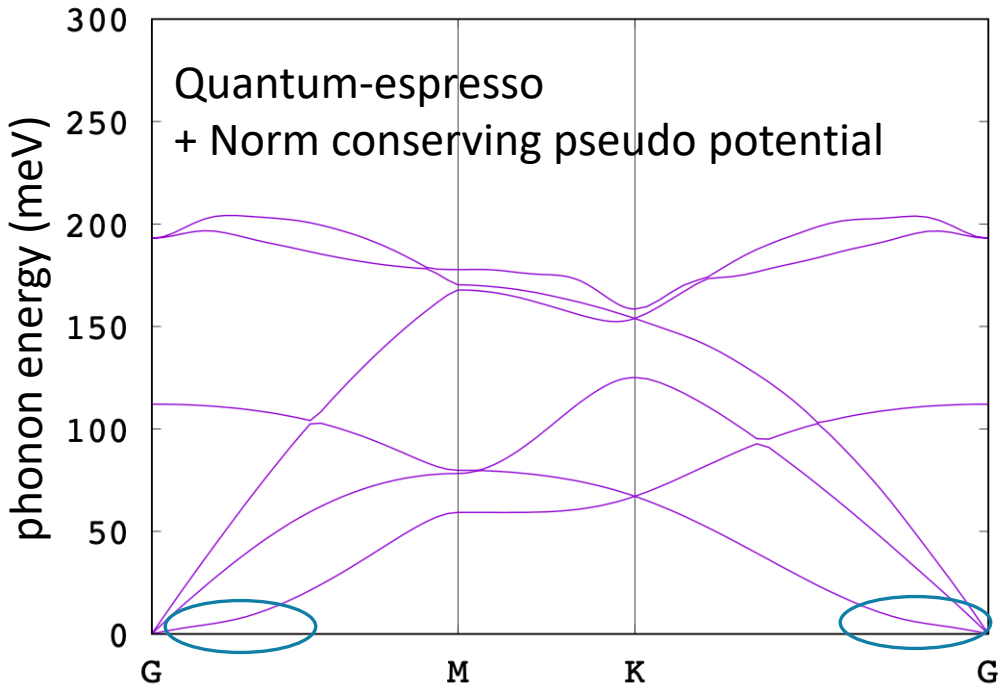
$$H = \hbar\omega(qs)(a_{qs}^{\dagger} a_{qs} + \frac{1}{2})$$

波数qブランチsのフォノン
エネルギー $\hbar\omega(qs)$



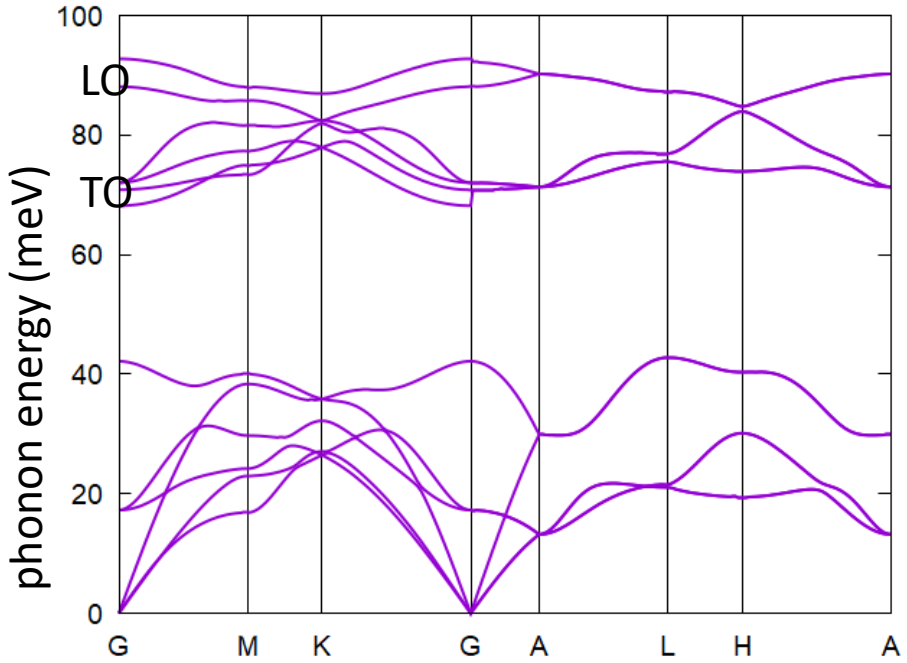
フォノンバンドの例

graphene



二次元物質特有の
ZAモードの分散関係　　Flexual phonon

GaN



GaN → 極性半導体
TOとLOがガンマ点で分裂　(LO-TO splitting)

フォノンバンドを計算してわかること

定積熱容量

フォノン系のエネルギー

$$E = \sum_{qv} \hbar\omega(qv)\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega(qv)}{k_B T}\right) - 1}\right]$$

ゼロ点振動＋ボーズ分布

定積熱容量（温度を上げるのに必要なエネルギー）

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v$$

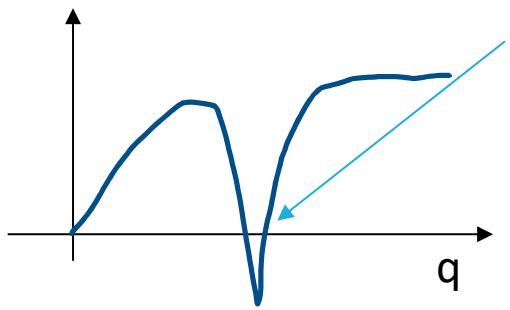
$$= \sum_{qv} k_B \left(\frac{\hbar\omega(qv)}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega(qv)}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega(qv)}{k_B T}\right) - 1\right]^2}$$

安定性

ダイナミカルマトリックスの対角化
→ωが虚数解を持つことがある

停留点はもつが、安定点ではない

準安定状態・相転移近傍



この部分に対応する
変位下では不安定

電荷密度波etc…

第一原理計算フォノン計算

フローズンフォノン法

$$-\omega^2 u_i^\alpha + \sum_{mj\beta} e^{-iq\cdot(\tau_i-\tau_j)} \frac{\Phi_{ni,mj}^{\alpha\beta}}{\sqrt{m_{mj}m_{ni}}} e^{-iq\cdot(R_n-R_m)} u_j^\beta = 0$$

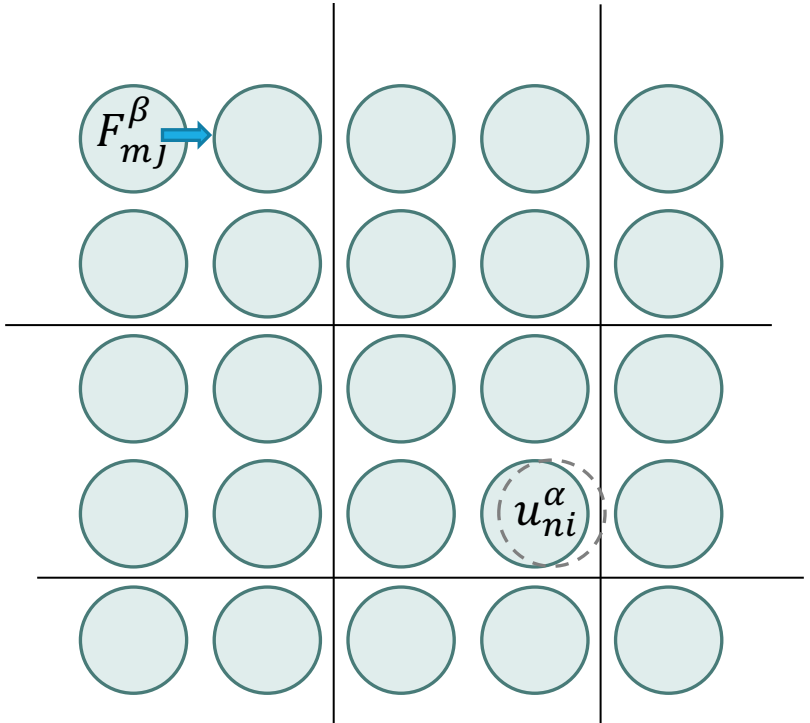
これをストレートフォワードに計算する

ただし、力に関する式に書き直す

$$\Phi_{ni,mj}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 U}{\partial u_{ni}^\alpha \partial u_{mj}^\beta} = -\frac{\partial F_{mj}^\beta}{\partial u_{ni}^\alpha}$$

n番目のセルの原子iをα方向に動かしたとき、m番目のセルの原子jにβ方向にどれだけの力が生じるか？

セルの繰り返し：スーパーセル



フローズンフォノン法によるフォノン計算

フローズンフォノン法で必要なワークフロー

(前処理)
・スーパーセルを作る
・独立な変位パターンを同定
・必要な変位パターンが入ったインプット構造を作成

・それぞれのパターンを第一原理計算

(後処理)
・第一原理結果を解析してダイナミカルマトリックスを計算
・フォノンバンドetc…

Phonopyはこの前処理・後処理部分を自動化

手作業でやるのは大変…

Phonopy　を使いましょう

https://phonopy.github.io/phonopy/index.html

第一原理計算部分は、
VASP, Quantum-Espressoなど代表的な
コードとのインターフェースがある

密度汎関数摂動理論（DFPT）

密度汎関数理論

コーン・シャム軌道で決まる電子密度

$$n(r) = 2\sum_{n=1}^{N/2} |\psi_n(r)|^2$$

コーン・シャム方程式

$$H_{scf}\psi_n(r) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{scf}(r)\right)\psi_n(r) = \epsilon_n\psi_n(r)$$

微小な原子変位の元でどのように変化するか
→微分を考える

微分で得られる式

$$\frac{\partial n(r)}{\partial R_I} = 4\,Re\sum_{n=1}^{N/2}\psi_n^*(r)\frac{\partial \psi_n(r)}{\partial R_I}$$

$$\frac{\partial}{\partial R_I}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r^2}+V_{scf}(r)\right)\psi_n(r) = \frac{\partial}{\partial R_I}\epsilon_n\psi_n(r)$$

↓

$$\left(H_{scf}-\epsilon_n\right)\frac{\partial \psi_n(r)}{\partial R_I} = -\left(\frac{\partial V_{scf}(r)}{\partial R_I}-\frac{\partial \epsilon_n}{\partial R_I}\right)\psi_n(r)$$

↓

$$\frac{\partial \psi_n(r)}{\partial R_I} = \sum_{m\neq n}\frac{\psi_m(r)}{(\epsilon_n-\epsilon_m)}\left\langle\psi_m\middle|\frac{\partial V_{scf}(r)}{\partial R_I}\middle|\psi_n\right\rangle$$

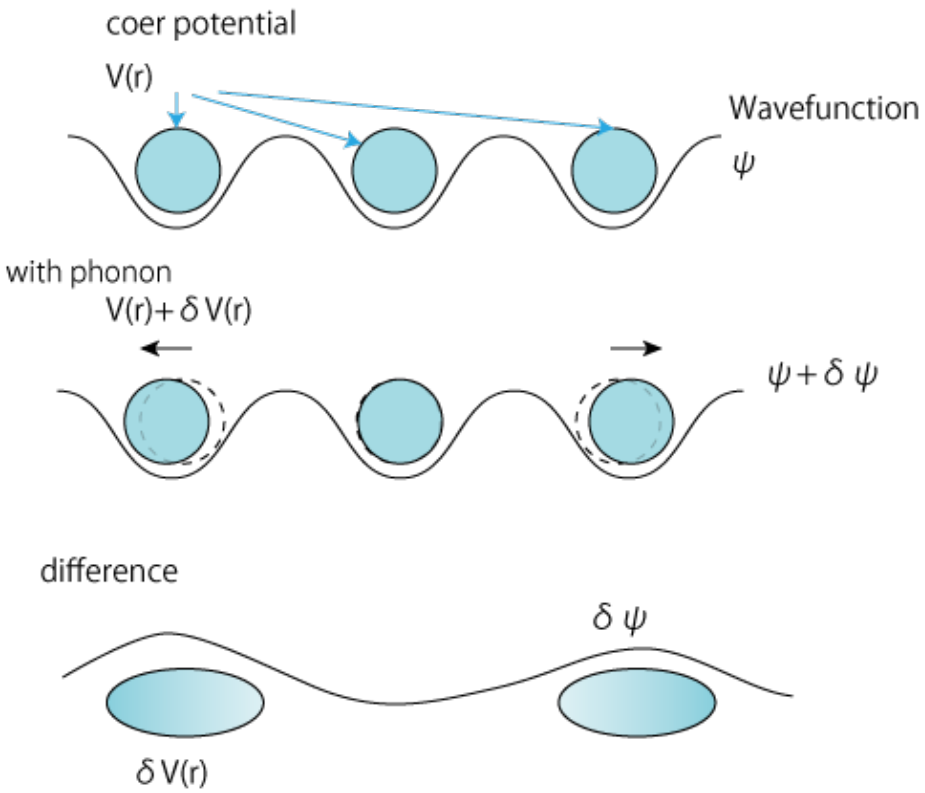
固有値で原子の移動に依存する部分→$V_{scf}(r)$の箇所
（ボルン–オッペンハイマー近似）

$$\frac{\partial \epsilon_n}{\partial R_I} = \left\langle\psi_n\middle|\frac{\partial V_{scf}(r)}{\partial R_I}\middle|\psi_n\right\rangle$$

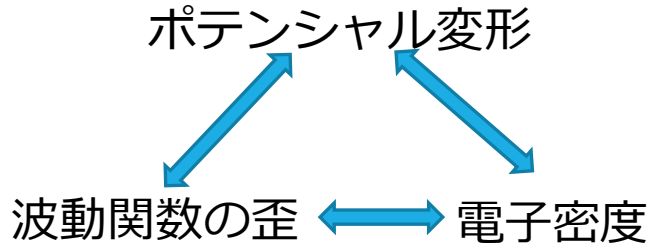
$$\sum_m \frac{|\psi_m><\psi_m|}{(\epsilon_n - H_{scf})}$$ で展開したときにm=nの部分は消える

1次摂動による波動関数の補正の式の形をしている
→密度汎関数摂動理論

セルフコンシステントな方程式



$$\frac{\partial n(r)}{\partial R_I} = 4\,Re\sum_{n=1}^{N/2}\psi_n^*(r)\frac{\partial \psi_n(r)}{\partial R_I}$$



$$\frac{\partial \psi_n(r)}{\partial R_I} = \sum_{m\neq n}\frac{\psi_m(r)}{(\epsilon_n-\epsilon_m)}\left\langle\psi_m\left|\frac{\partial V_{scf}(r)}{\partial R_I}\right|\psi_n\right\rangle$$

$$\frac{\partial V_{scf}(r)}{\partial R_I} = \frac{\partial V_R(r)}{\partial R_I} + e^2\int\frac{1}{|r-r'|}\frac{\partial n(r')}{\partial R_I}dr' + \int\frac{\delta v_{xc}(r)}{\delta n(r')}\frac{\partial n(r')}{\partial R_I}dr'$$

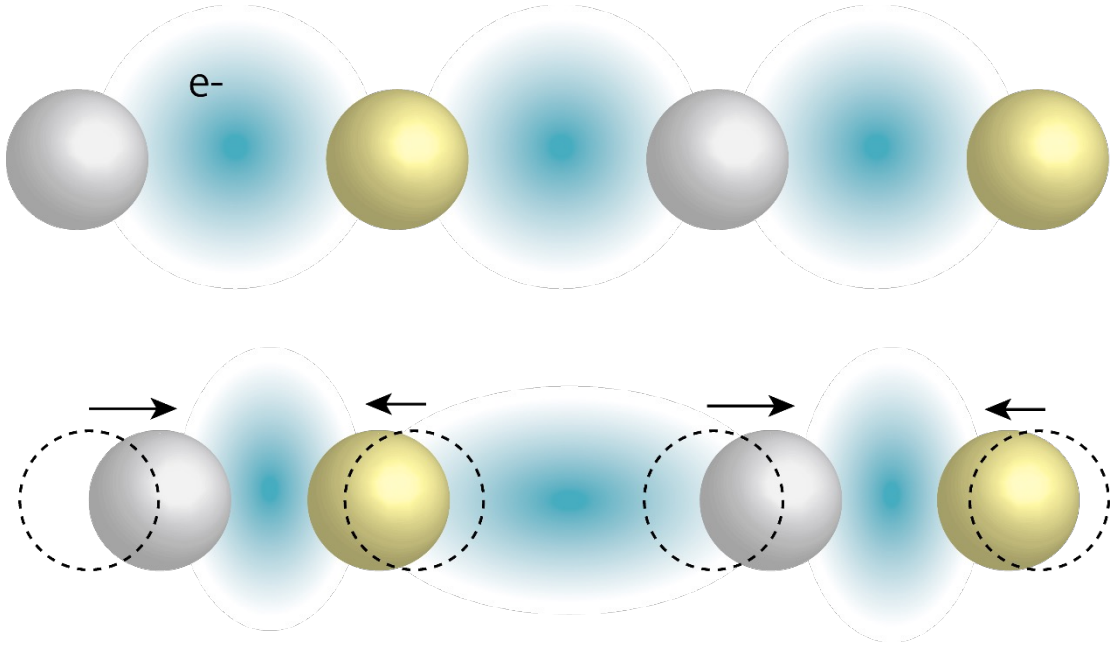
イオンからのポテンシャル　　電子–電子間のハートリー相互作用　　交換相関項

セルフコンシステントに計算することでポテンシャルの微分
→力定数を求めることができる

２つの計算方法のメリット・デメリット

	フローズンフォノン法	DFPT法
メリット	直感的 さまざまな汎関数や補正法の下でも計算できる	任意の波数での計算が可能 電子フォノン相互作用を計算できる
デメリット	小さい波数の点を計算する場合、非常に大きいスーパーセルが必要になる	実装が複雑なので、Quantum-espressoなどで一部の汎関数や補正法と組み合わせて使えない場合がある

電子フォノン相互作用



格子振動（フォノン）

↕

ポテンシャルの変形

↕

電子波動関数の歪

DFPTと電子フォノン相互作用

DFPTで解く方程式のうち２つ

電子波動関数の歪

$$\frac{\partial \psi_n(r)}{\partial R_I} = \sum_{m \neq n} \frac{\psi_m(r)}{(\epsilon_n - \epsilon_m)} \left\langle \psi_m \middle| \frac{\partial V_{scf}(r)}{\partial R_I} \middle| \psi_n \right\rangle$$

ポテンシャルの変形

$$\frac{\partial V_{scf}(r)}{\partial R_I} = \frac{\partial V_R(r)}{\partial R_I} + e^2 \int \frac{1}{|r - r'|} \frac{\partial n(r')}{\partial R_I} dr' + \int \frac{\delta v_{xc}(r)}{\delta n(r')} \frac{\partial n(r')}{\partial R_I} dr'$$

DFPTによるフォノン計算で得られる情報→電子フォノン相互作用を計算できる

電子フォノン相互作用の精密計算

DFPTはすごく計算が重い…🥺

最大局在化ワニエ関数(Maximally localized Wannier function) :MLWFとの組み合わせ

F. Giustino et al., Phys. Rev. B, 76, 165108 (2007)
S. Ponce et al., Comput. Phys. Commun., 209, 116 (2016)

Bloch function:

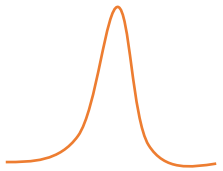
$$\psi_{nk} =< r|nk >= u_{nk}(r)e^{ikr}$$

Wannier function:

$$w_m(r-R) =< r|mR >= \sum_{nk} e^{-ikR} U_{nmk} \psi_{nk}$$

delocalize

suitable U
→localize



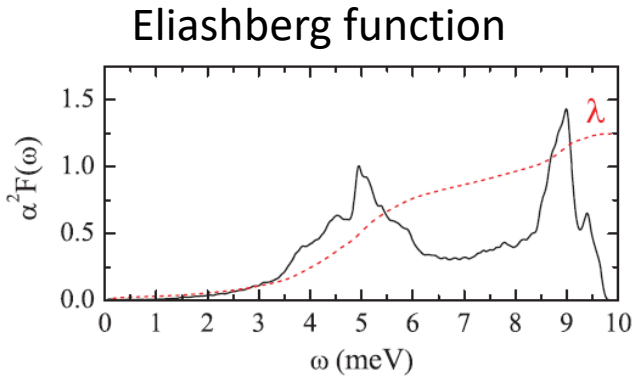
k空間(DFPT)のサンプル数が少なくても
→ 実空間に焼き直してMLWFで局在化すれば
→ もう一回 k 空間に焼き直すときに効率的に補間を行える

電子フォノン相互作用計算の応用例

代表的な応用先：超伝導転移温度の予測、半導体の輸送特性（ボルツマン方程式）

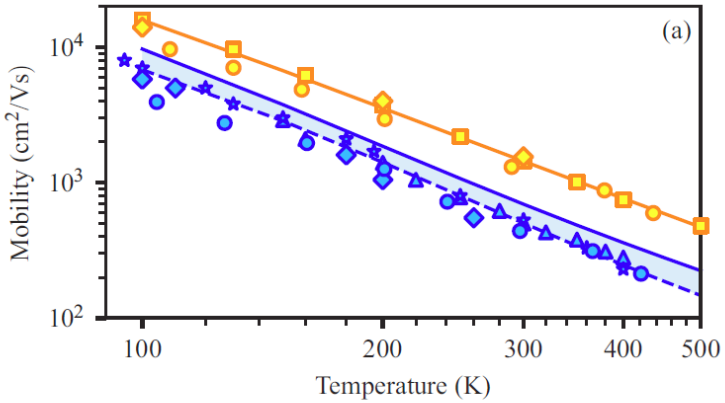
EPW(Electron-Phonon Wannier)パッケージ+Quantum-Espressoでこれらの計算が可能

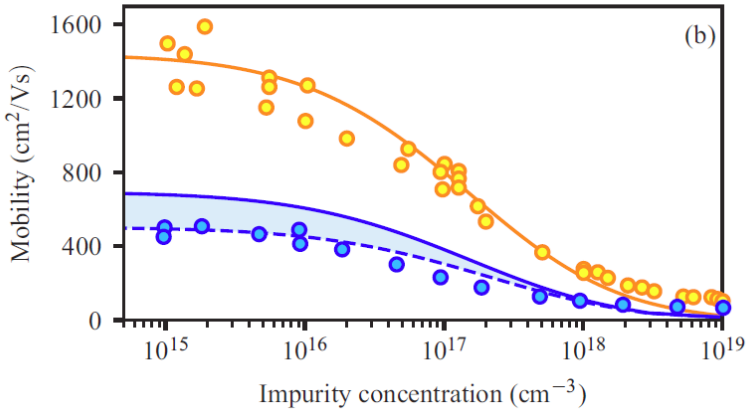
超伝導: Pb



E. R. Margine and F. Giustino Phys. Rev. B, 87, 024205(2013)

半導体移動度: Si





S. Ponce et al., Phys. Rev. B, 97, 121201 (2018)

前半のまとめ

格子振動の復習：調和振動子、生成消滅演算子とフォノン

フォノン分散の第一原理計算：フローズンフォノン法・DFPT法

電子フォノン相互作用の第一原理計算