

MedeAは、第一原理計算や力場計算を基に材料のさまざまな物性を算出することができる分子シミュレーションの統合環境です。固体の振動特性を計算するMedeA Phononを用いることで、熱振動に起因する熱力学諸量やIR/Ramanスペクトルを算出することができます。本稿では、MedeA Phononの解析機能を中心に解説します。

### ■ MedeA Phonon概要

MedeA-Phononは、直接法<sup>1)</sup>によって固体の振動特性を計算するソフトウェアです。直接法では、格子を構成する原子の座標を3次元方向に微小変化させ、得られた原子上の力の変化量から、格子の固有振動ベクトルおよび振動数を算出します。力の計算にはMedeA-VASPを用いますので、第一原理計算の精度で振動特性を予測することができます。

#### ■ MedeA Phononで必要な入力

バルクの単位格子モデルを入力として指定するだけで、必要な計算の設定(スーパーセルや変位構造の設定)や計算の投入・管理、および計算結果の集計・解析はすべてソフトウェアが自動で行います。

MedeA Phononでは調和振動子近似を用いているため、計算に用いる構造モデルは予め構造最適化を行っておく必要があります。

対称性が低い、あるいは単位格子が大きい場合は、原子変位の数が多くなり、計算が煩雑になります。MedeA Phononでは変位構造を自動的に生成し、JobServer/TaskServer機能を用いて効率よく計算を実行できます。

#### ■ MedeA Phononで得られる出力・解析機能

- ・ 結晶の固有振動数
  - ・ フォノン分散図(振動モードのアニメーション表示)
  - ・ フォノン状態密度図
  - ・ 熱力学諸量(振動エントロピー、ヘルムホルツ自由エネルギー、比熱)
  - ・ IR/Raman スペクトル
- 各出力や解析機能について、以降で解説します。

### ■ フォノン分散図および状態密度図

MedeA Phononで計算された固有振動数をk空間全体で積算するとフォノン状態密度(式1)が得られます。

フォノン状態密度を用いて振動エントロピーや比熱、ヘルムホルツ自由エネルギーなどの熱力学諸量が計算できます。

$$g(\omega) = \frac{1}{nd\Delta\omega} \sum_{k,j} \delta_{\Delta\omega}(\omega - \omega(k,j))$$

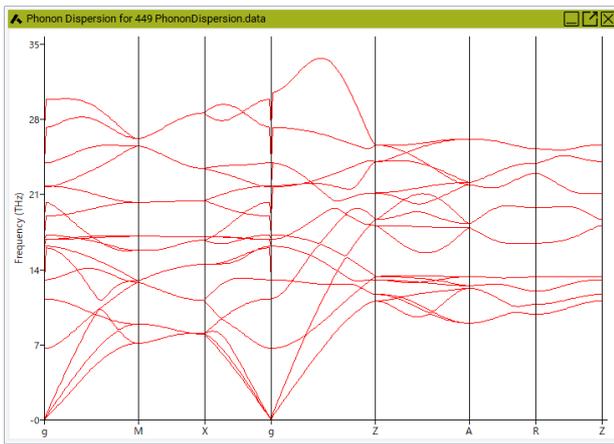
$$\text{where } \delta_{\Delta\omega} = \begin{cases} 1 & \frac{\Delta\omega}{2} < x \leq \frac{\Delta\omega}{2} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad \text{式1}$$

ここで $n$ は波数ベクトルの数、 $d$ は固有振動モードの数、 $k$ は波数ベクトル、 $j$ は固有振動モード、 $\Delta\omega$ は $g(\omega)$ を求める際の振動数の刻み幅です。

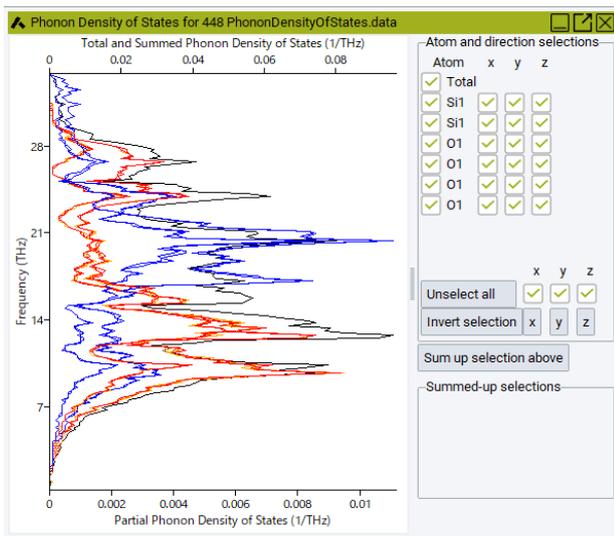
図1にMedeA Phononで得られたルチル型SiO<sub>2</sub>のフォノン分散図およびフォノン状態密度図を示します。これらの図はフォノンの振動特性を解析する際の典型的なツールとして活用されます。

フォノン分散図では、 $\Gamma$ 点における音響モードの収束は計算精度が十分であるかの指標の一つとなります。また、虚の振動領域に分散がある場合は格子が不安定であることを示唆します。また、フォノン分散の各ブランチからマウス操作で固有振動モードのアニメーションを表示することができ、固有振動の様子を視覚的に理解する助けとなります。

フォノン状態密度図では、各原子の寄与が3次元方向別に部分状態密度としてプロットされますので、どの原子のどの方向への変位が、どの振動数の固有振動に寄与しているかを判断する助けとなります。



(a)



(b)

図1. ルチル型SiO<sub>2</sub>の(a) フォノン分散図と(b) 状態密度図

## ■ 熱力学諸量

MedeA Phononインターフェースでは、各熱力学諸量その他、それらの各原子および変位方向の寄与への分割、原子の自乗平均変位の温度依存性をプロットすることができます。

図2にルチル型SiO<sub>2</sub>の熱力学諸量のプロットを示します。ヘルムホルツ自由エネルギーAは他の諸量と以下の関係にあります(式2)。

$$A = E + pV - TS \quad \text{式2}$$

ここで、Eは内部エネルギー、Sはエントロピーです。

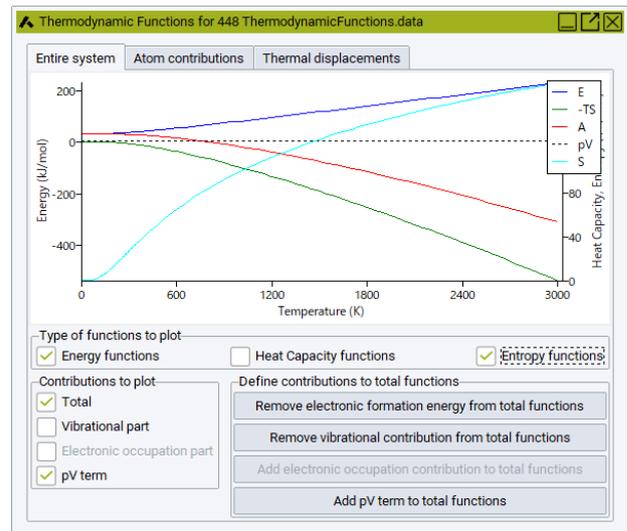


図2. ルチル型SiO<sub>2</sub>の熱力学諸量。青:内部エネルギー、緑:-TS項、赤:ヘルムホルツ自由エネルギー、黒点線:pV項、淡青:エントロピー。

## ■ IRスペクトル

赤外線吸収(InfraRed, IR)スペクトルの強度は、MedeA VASPによる電場に対する応答計算から算出されます。この時に、ボルン有効電荷も同時に計算され、LO-TO分裂が考慮されます。例として、MedeA Phononで得られたルチル型SiO<sub>2</sub>のIRスペクトルを図3に示します。

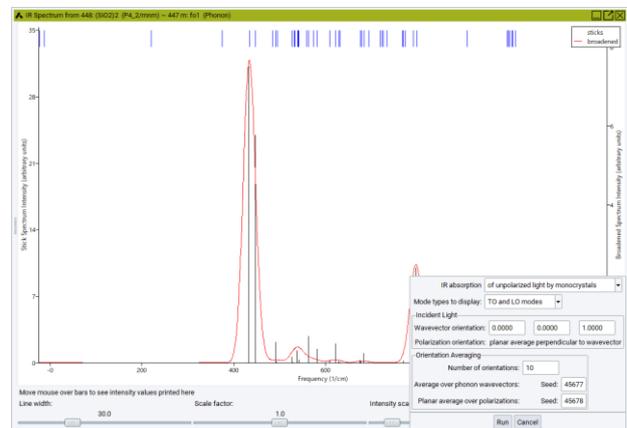


図3. ルチル型SiO<sub>2</sub>のIRスペクトル

結果読み込み後、測定条件を変更して再計算する機能が搭載されています。入射光の偏光や散乱光の方向、単結晶・多結晶の選択、平均化するサンプルスペクトルの数などを指定することができます。また、ブロードニング関数(GaussianまたはLorentzian)の選択や半値幅の変更、スケーリングなどを行い、表示スペクトルの形状を編集することが可能です。

## ■ Ramanスペクトル

Ramanスペクトルの強度は、電場に対する2次微分に加えさらに原子座標での微分が必要になります。

MedeA Phononでは、直接法の場合と同様に、原子座標を微小変化させ、その差分をもって微分値とします。従って、複数の構造に対して応答計算を行うため、多くの計算資源を必要とします。

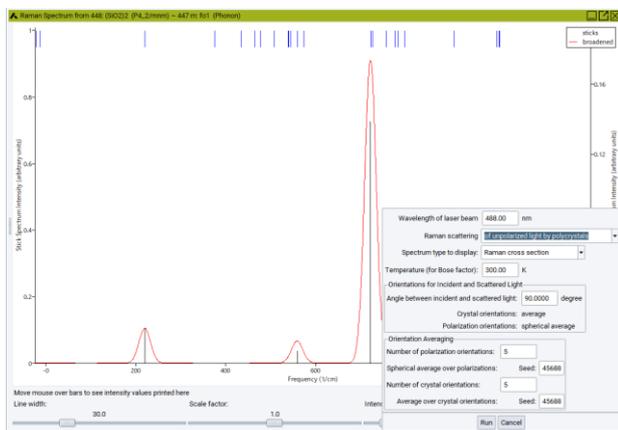


図4. ルチル型SiO<sub>2</sub>のRamanスペクトル

MedeA Phononで得られたルチル型SiO<sub>2</sub>のRamanスペクトルを図4に示します。IRスペクトル表示機能と同様に、測定条件を変更した再計算機能、表示変更機能が実装されています。

## ■ まとめ

本稿ではMedeA Phononに搭載される解析機能について解説しました。熱力学諸量やIR/Ramanの解析機能が強化され、フォノン計算の結果を利用しやすくなりました。MedeA Phononで得られる情報は、本稿記載のような解析だけではなく、さまざまな応用が可能です。例えばヘルムホルツ自由エネルギーは、相安定性の検討や熱膨張率の算出に利用することができます。

1) K. Parlinski, Z.Q. Li, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4063.