

# 第一原理格子力学計算に基づく単斜晶系負熱膨張材料 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の機構解析

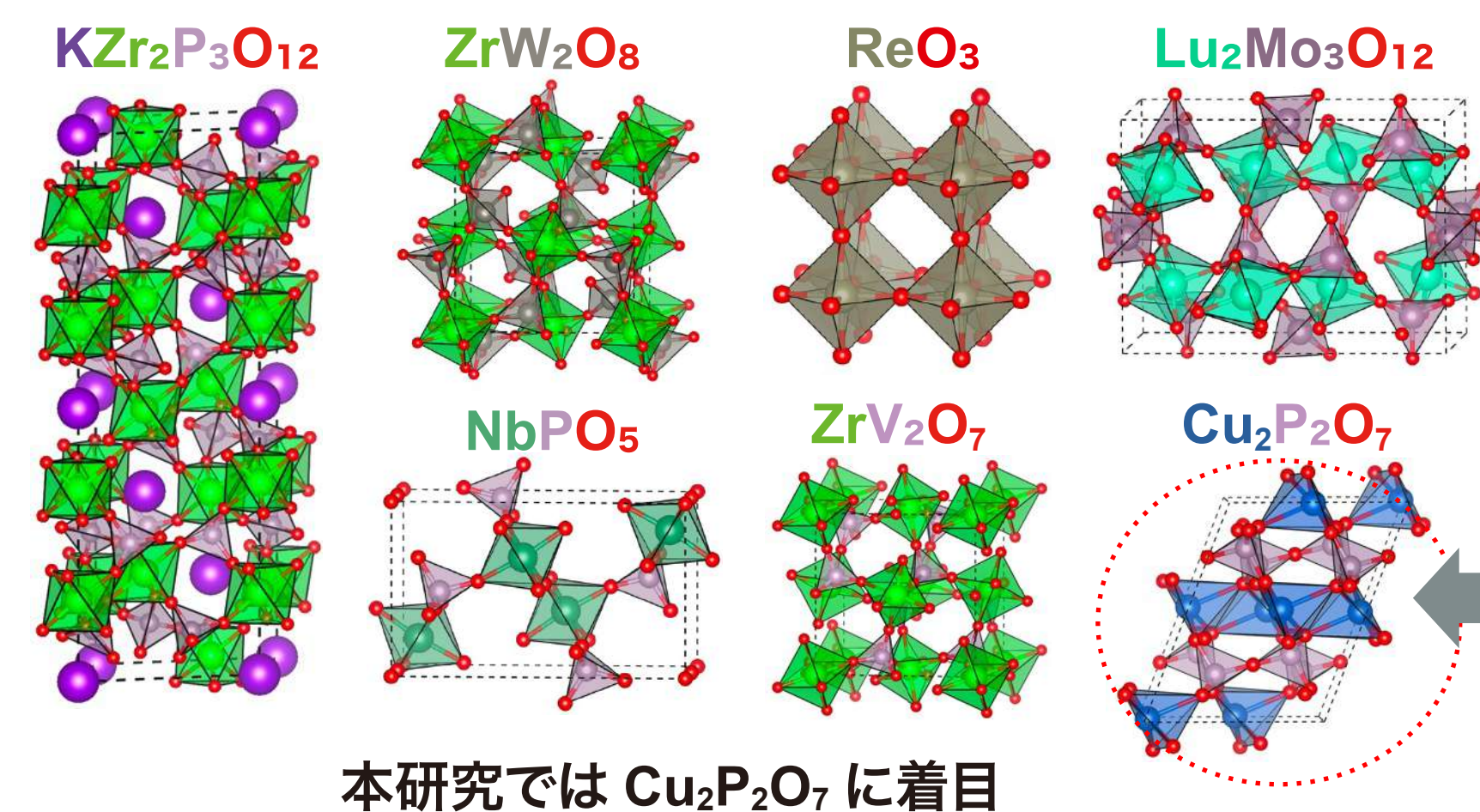
Mechanism elucidation of negative thermal expansion in monoclinic  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ : A first-principles lattice-dynamics study

(東工大) 永松楓・望月泰英\*・小磯宏喜・磯部敏宏・中島章 / K. Nagamatsu, Y. Mochizuki\*, H. Koiso, T. Isobe, and A. Nakajima (Tokyo tech.)

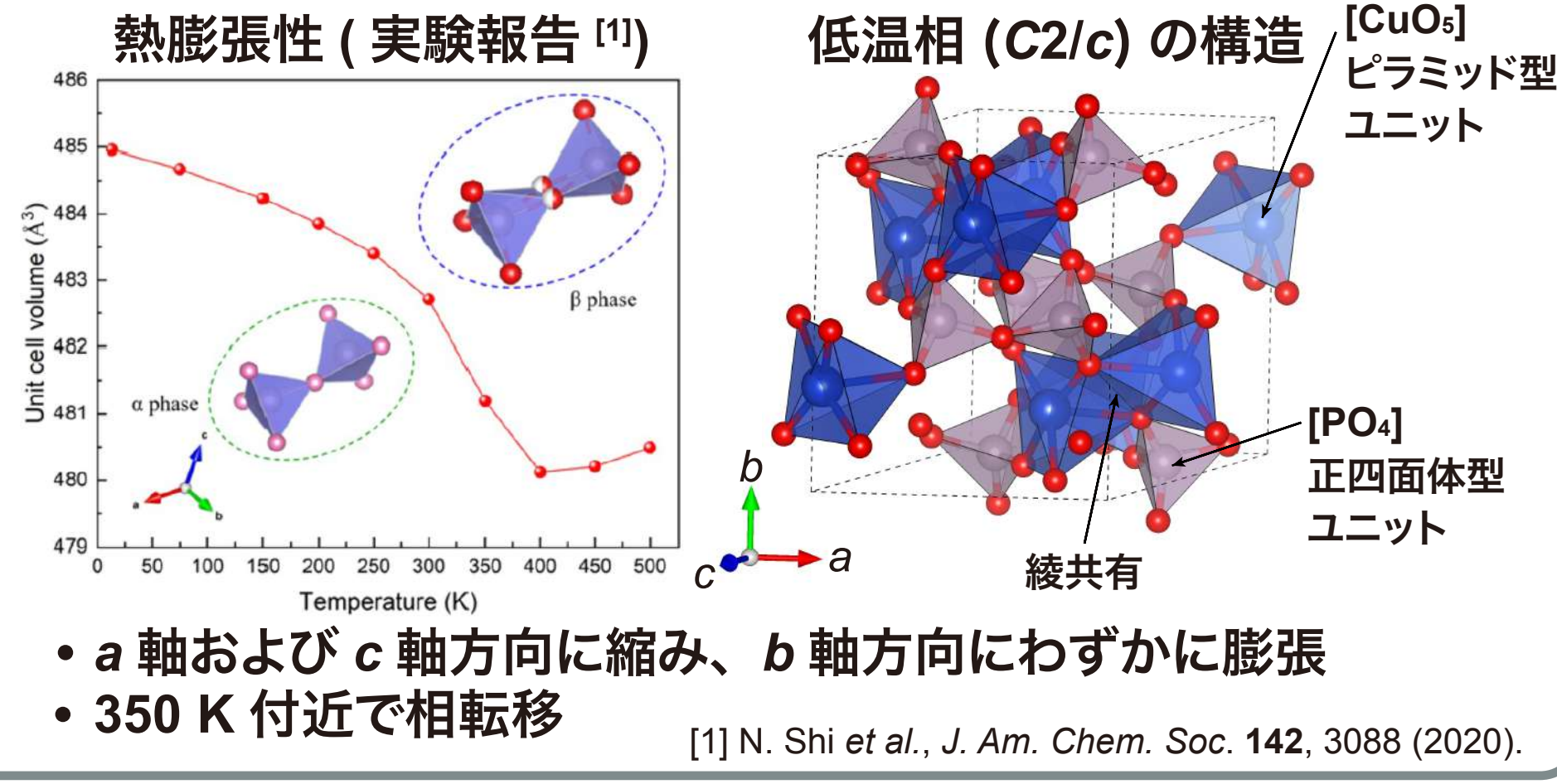
## 01 背景・目的

負熱膨張材料：温めると体積が縮む材料

### ◆ 代表的なフレームワーク型負熱膨張材料



### $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ はどんな物質か？



### ◆ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の特徴

- ① 緩共有を持つ
  - ② 対称性が低い
  - ③ 密な構造 (平均原子体積：小)
- 一般的な負熱膨張材料 [2] と異なる傾向を持つにもかかわらず、大きな負熱膨張性を示す
- 詳細な負熱膨張メカニズムは未解明

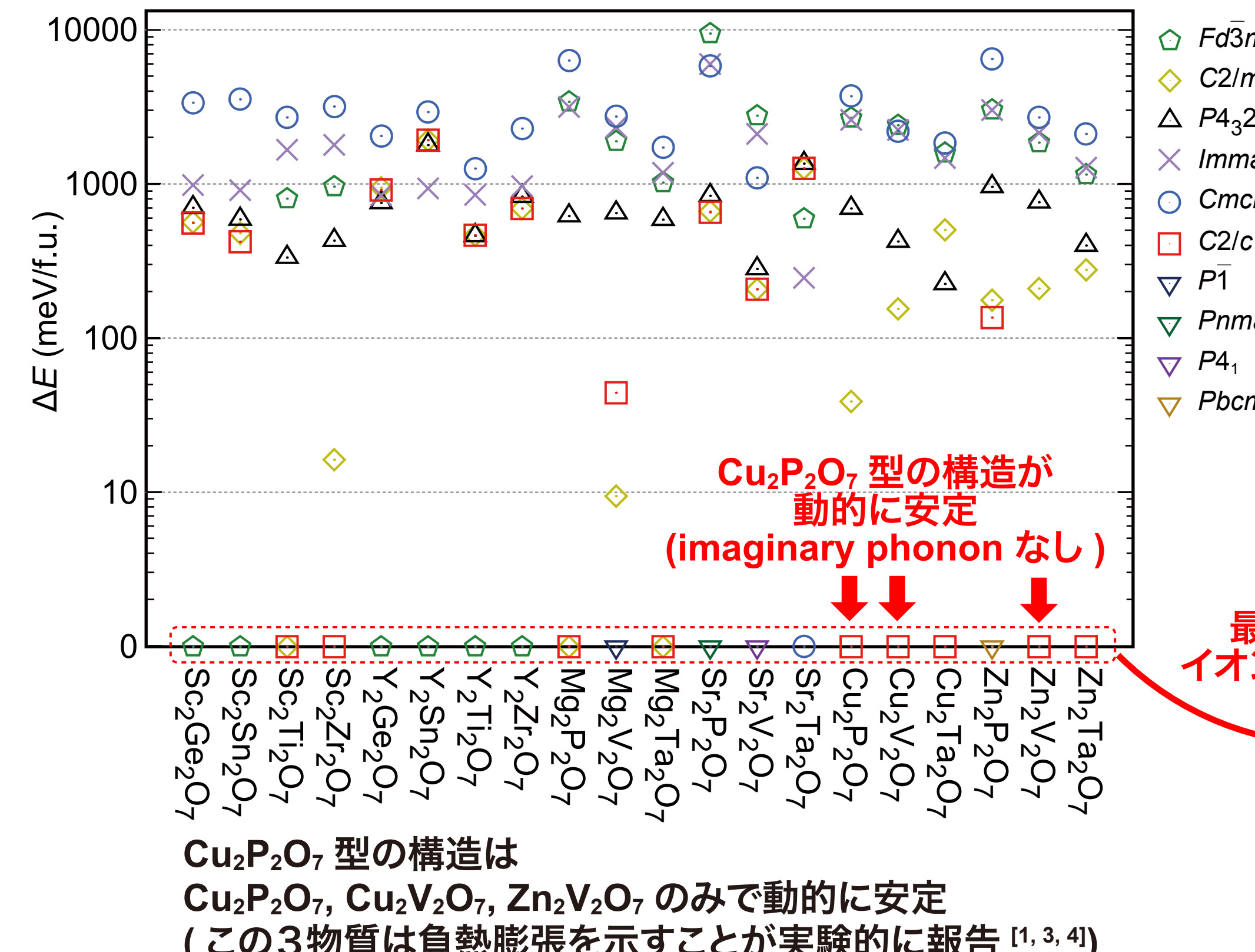
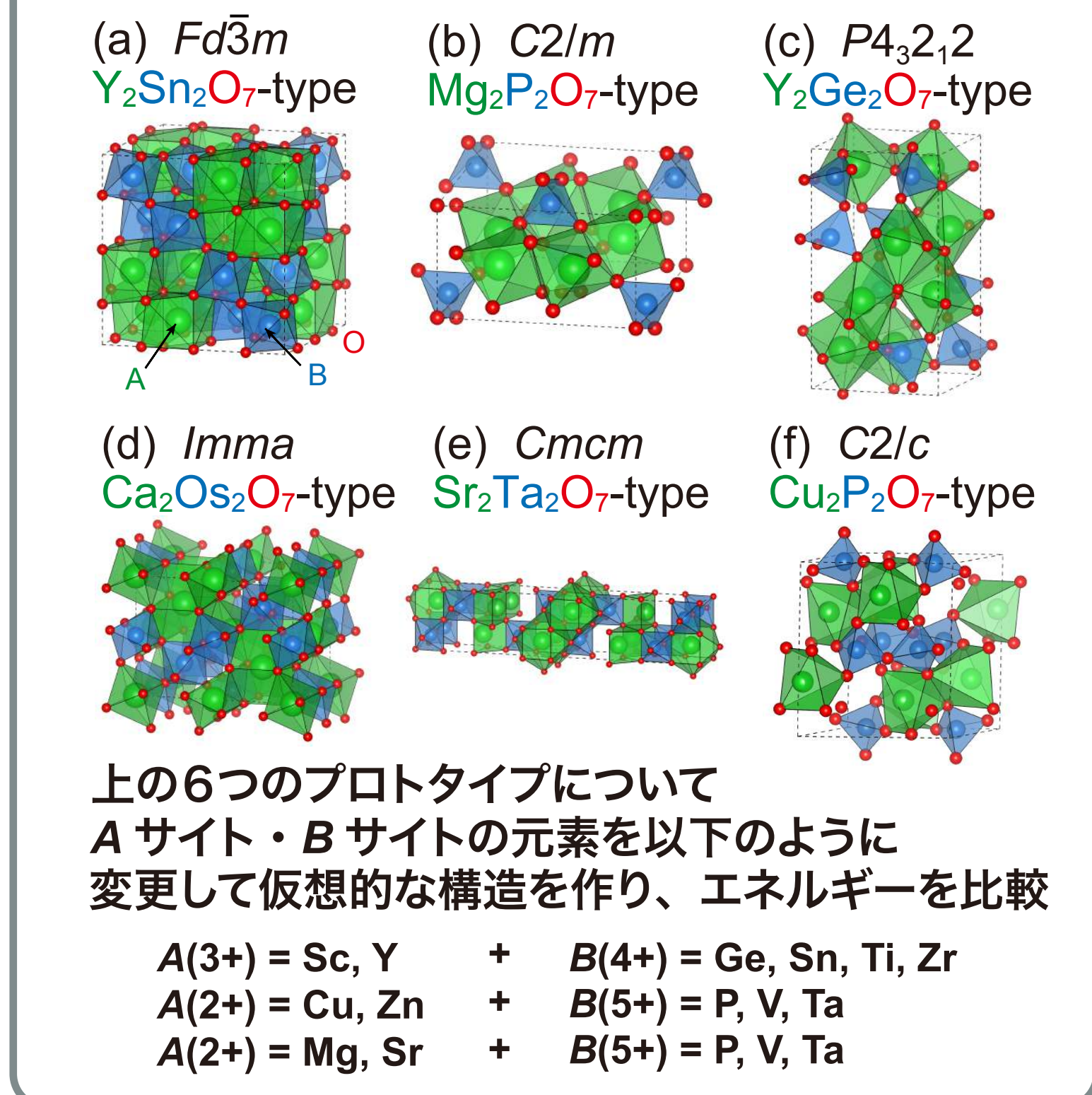
### 目的

負熱膨張材料  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  について第一原理格子力学計算を行い、  
 ・どのような材料が  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  型の構造をとるのか  
 ・なぜ  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  は温めると縮むのか  
 を明らかにする

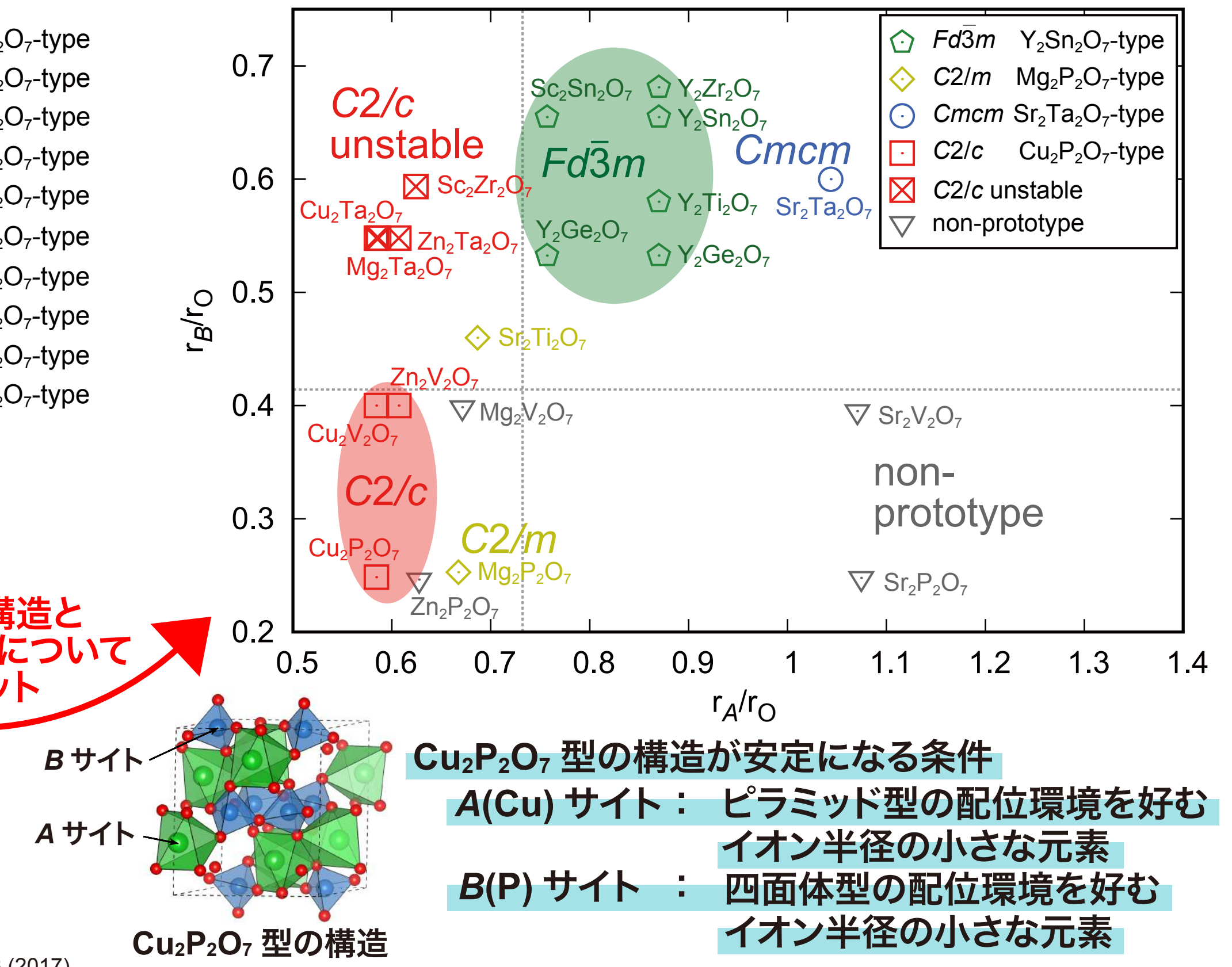
[2] Q. Gao, et al., J. Am. Chem. Soc. 142, 6935 (2020).

## 02 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ の構造安定性の比較

### ◆ 全エネルギーの比較

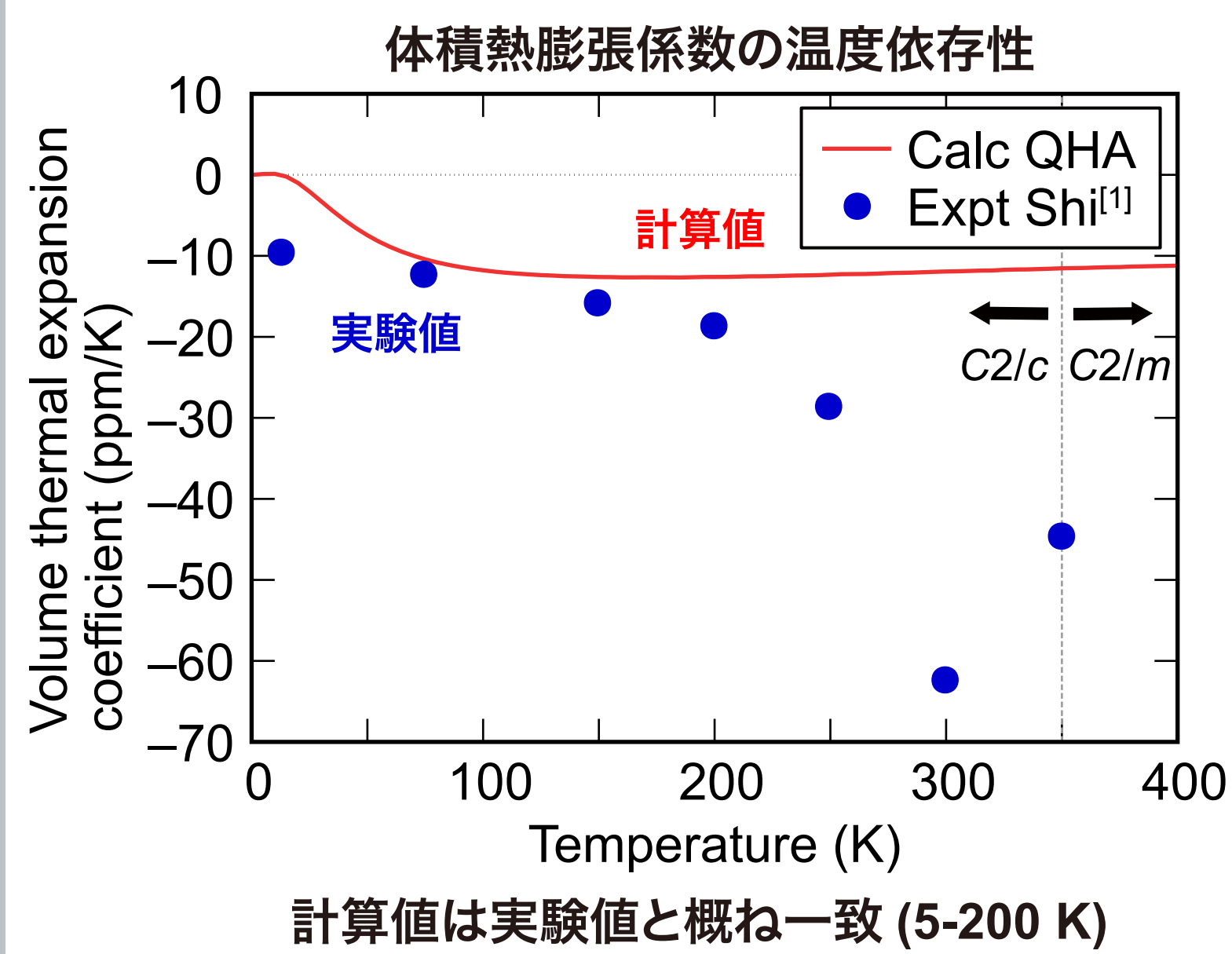


### ◆ 最安定構造とイオン半径比の関係

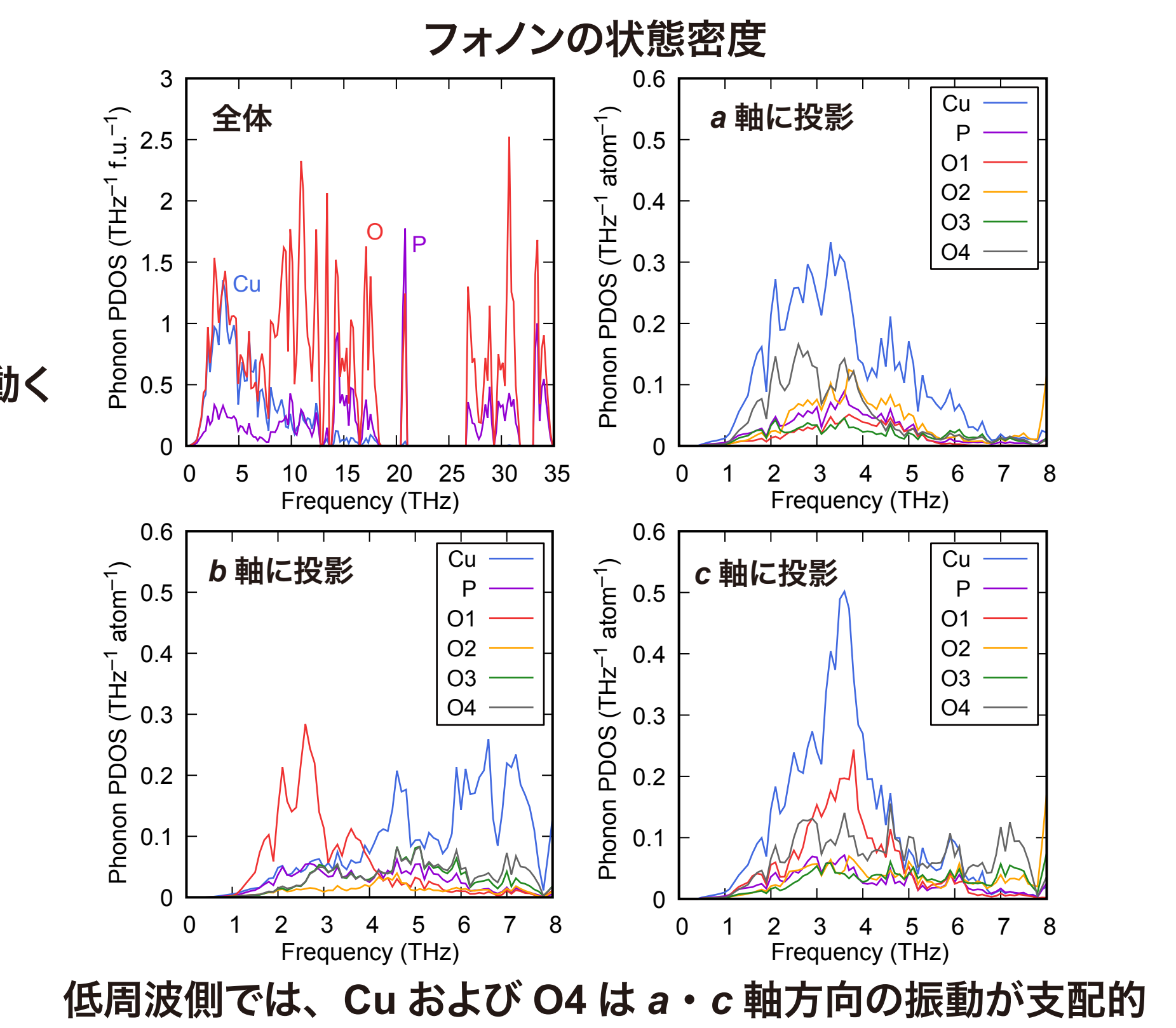
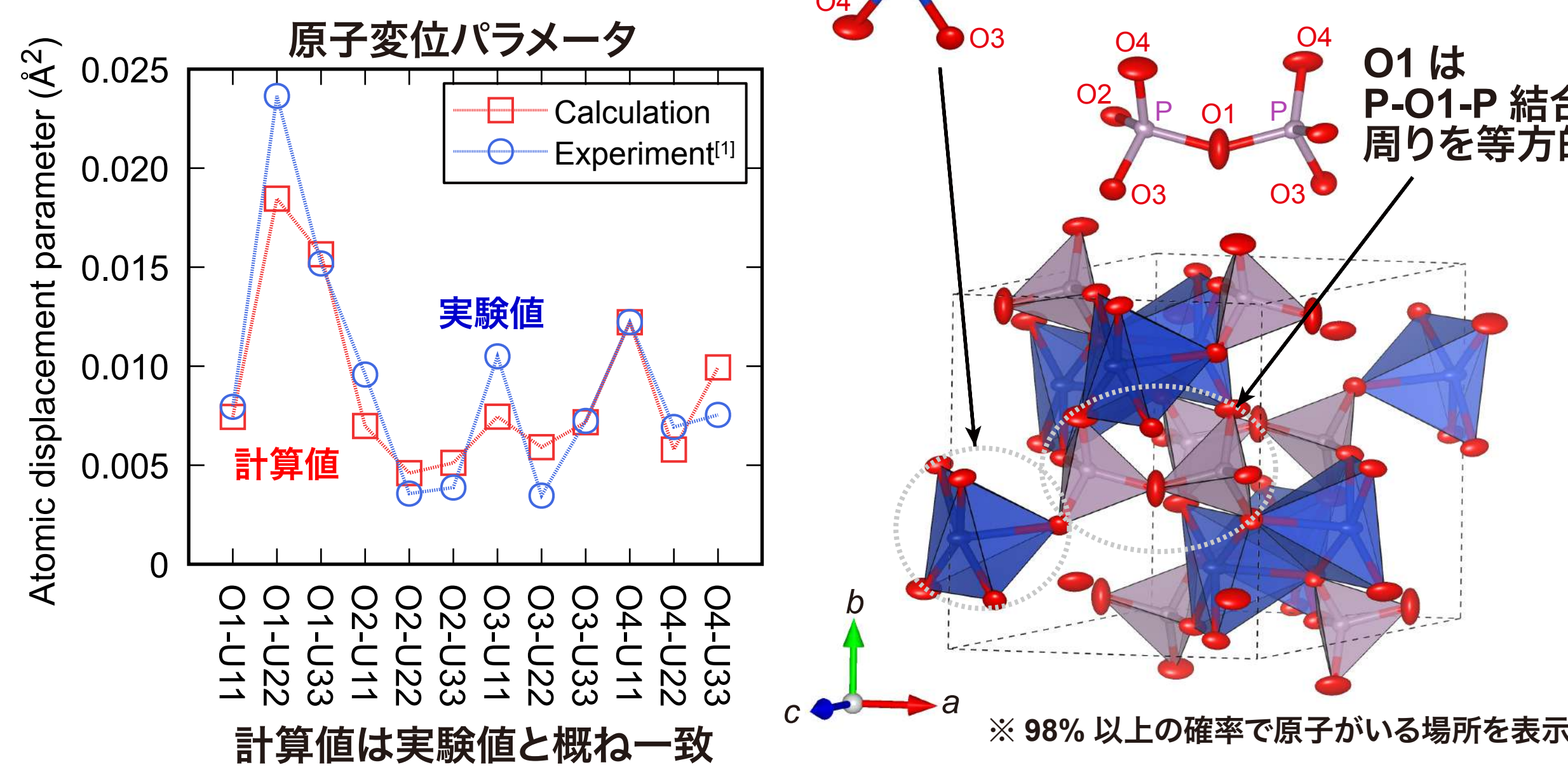


## 03 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の負熱膨張メカニズムの調査

### (1) 熱膨張性の評価



### (2) 振動の解析



### (3) どのようなフォノンモードが負熱膨張に寄与するのか

#### Grüneisen 定数とは？

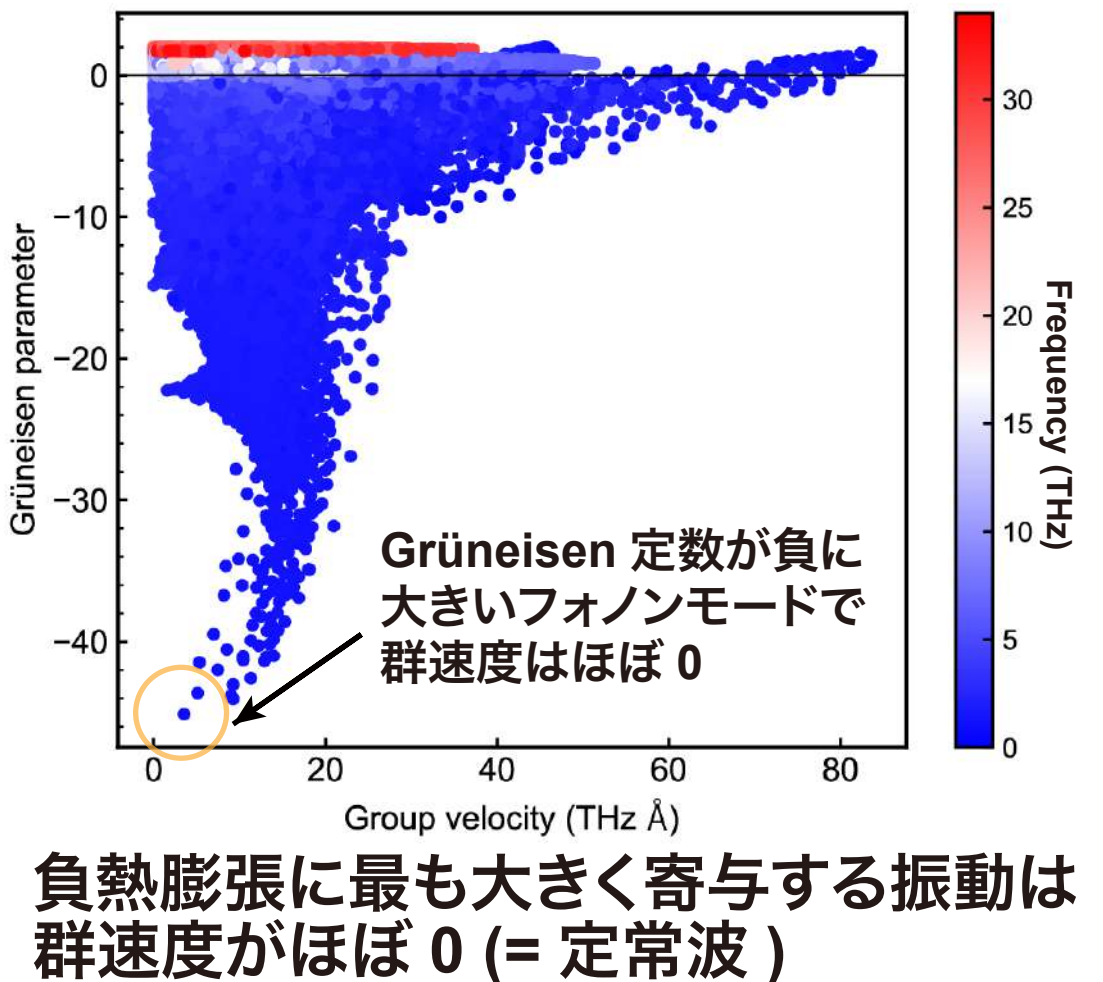
熱膨張性を評価するための指標。この値が負に大きいフォノンモードほど負熱膨張に大きく寄与することを示す。

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{3BV}$$

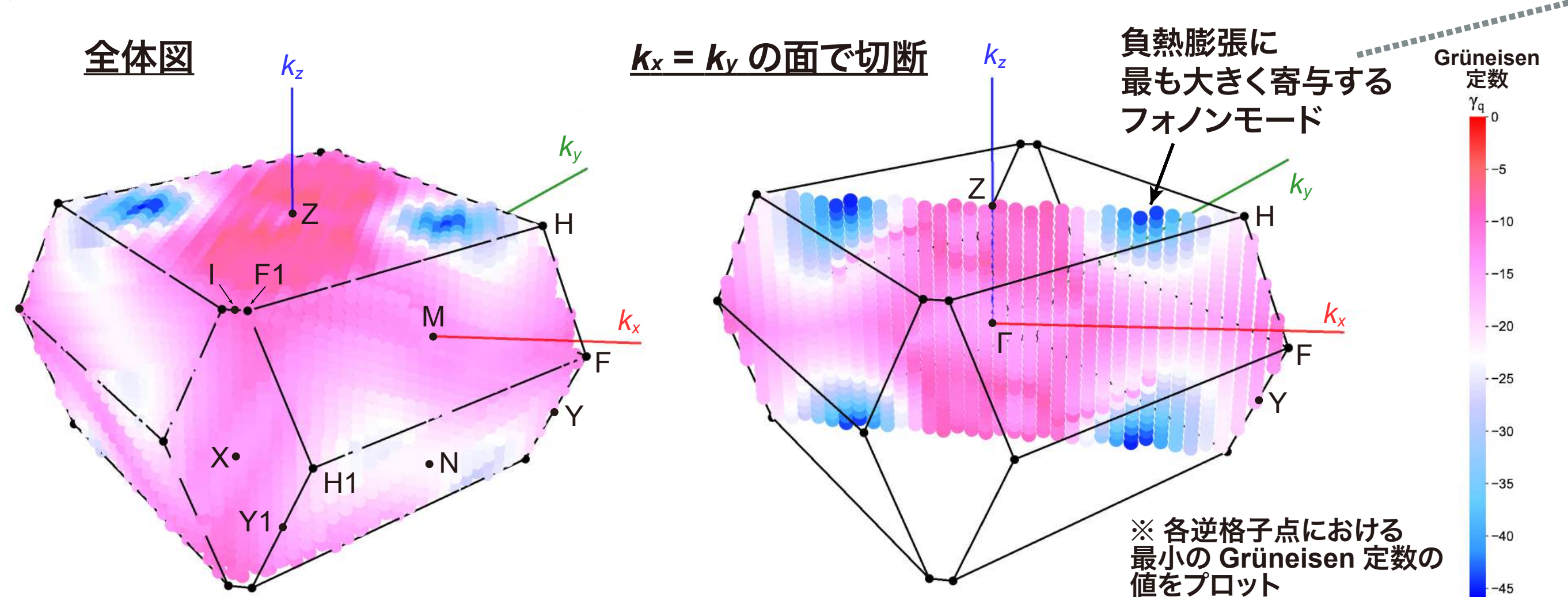
$\alpha$ : 線熱膨張率  $\gamma$ : Grüneisen 定数  
 $C_V$ : 比熱  $B$ : 体積弾性率  $V$ : 原子の体積

$$\gamma = \frac{\sum_{q,v} \gamma_{q,v} C_{q,v}}{\sum_{q,v} C_{q,v}}, \quad \gamma_{q,v} = \frac{-V}{\omega_{q,v}} \frac{\partial \omega_{q,v}}{\partial V}$$

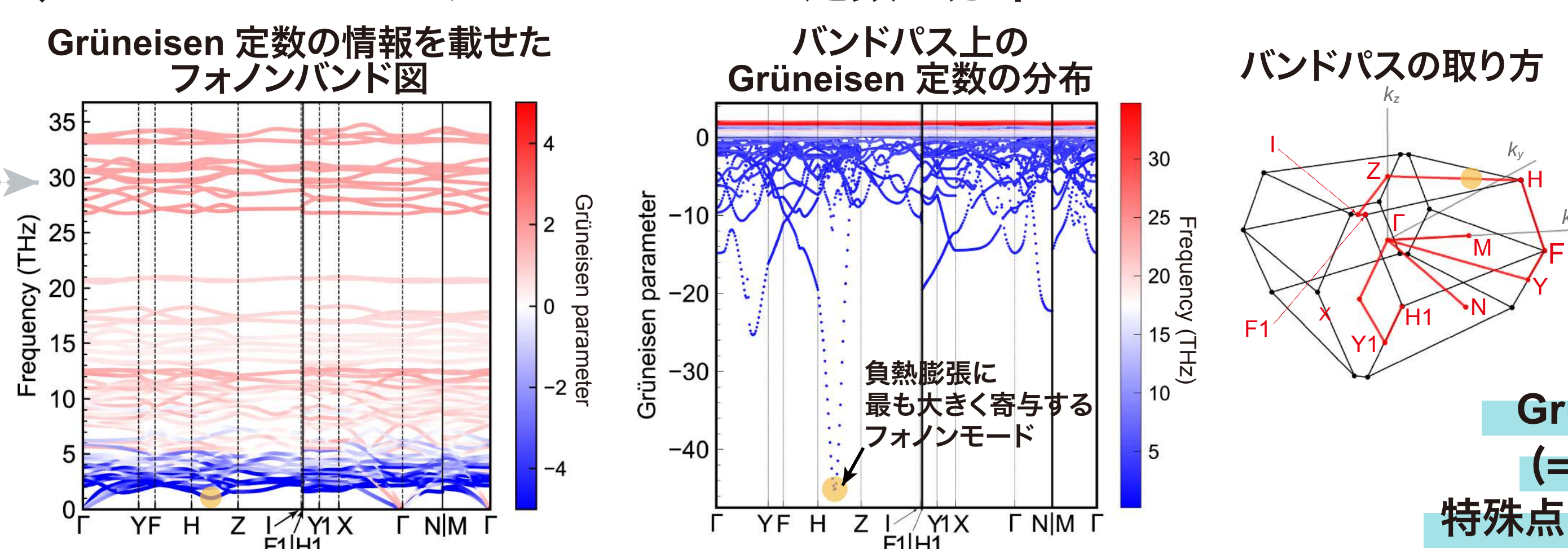
#### Grüneisen 定数と群速度の関係



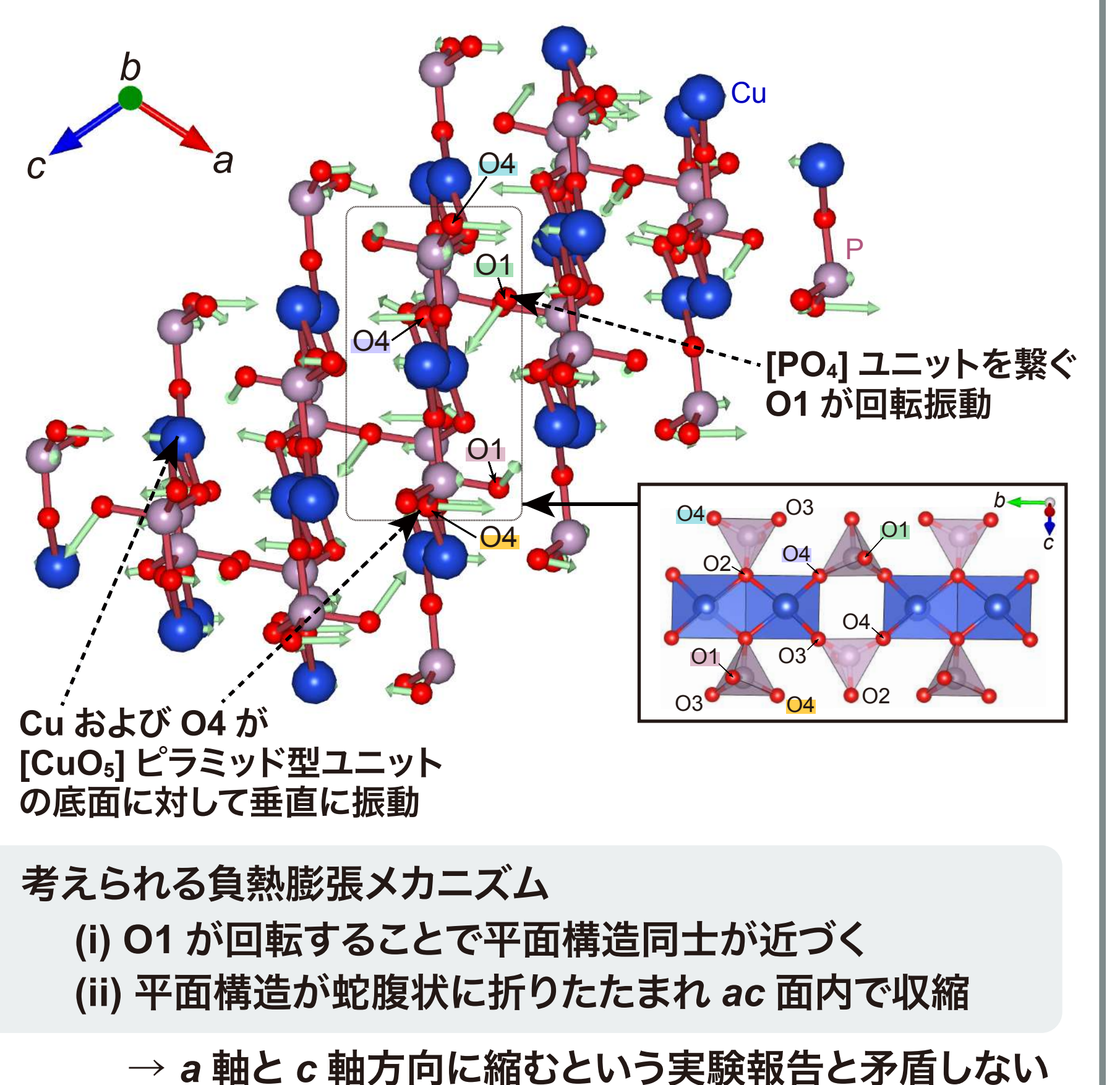
#### ◆ 第一 Brillouin ゾーン全体における Grüneisen 定数の分布



#### ◆ バンドパス上における Grüneisen 定数の分布



#### 負熱膨張に最も大きく寄与する振動の様子



Grüneisen 定数が最も負に大きくなるフォノンモード (= 負熱膨張に最も大きく寄与するフォノンモード) は特殊点上ではなく、特殊点 (H 点) と特殊点 (Z 点) の間に存在

## 04 結論・謝辞

- 負熱膨張材料  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  について構造安定性の調査および負熱膨張メカニズムの解析を行った。
- $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  型の構造は比較的珍しく、A サイトにピラミッド型の 5 配位環境を好む元素、B サイトに四面体型の 4 配位環境を好む元素が入ると安定になる傾向にある。
- $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  において、負熱膨張に最も強く寄与するフォノンモードは特殊点上に乗っておらず、H 点と Z 点の間に存在する。この振動は ac 面内で折りたたまれるような振動であるため、a 軸および c 軸方向に縮むという実験報告と矛盾しない。

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 22K14471 及び、池谷科学技術振興財団の助成により行われました。

## 計算条件

- 第一原理計算：VASP [5]
- Projector augmented wave method [6]
- 交換相関汎関数：PBEsol [7]
- 平面波カットオフエネルギー：550 eV
- 凍結フォノン法：PHONOPY [8]
- 熱膨張性の評価：QHA [9]

[5] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54, 11169 (1996); G. Kresse and D. Joubert, ibid 59, 1758 (1999). [6] P. E. Blochl, Phys. Rev. B 50, 17953 (1994). [7] J. P. Perdew et al., Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008). [8] 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). [9] A. Togo, L. Chaput, I. Tanaka, and G. Hug, Phys. Rev. B 81, 174301 (2010).