

第一原理計算を用いた 熱伝導・電気伝導予測 の frontline

Frontier of thermal and electrical conductivity prediction using first-principles calculations

Keywords: First-principles calculation, phonons, electrons, thermoelectricity, inverse perovskite

只野 央将

Terumasa TADANO
(National Institute for Materials Science)

1. はじめに

量子論に基づく電子状態計算、特に密度汎関数理論 (DFT) に基づくバンド計算はセラミックス材料を含むあらゆる材料物性を解析するツールとして広く普及している。近年では大量の DFT 計算の結果から機械学習モデルを構築し、それによって効率的に新材料設計を行う試み¹⁾が報告されており、予測の信頼性には改善余地があるものの²⁾、電子状態計算の存在感は以前にも増している。DFT 計算を行えばバンド構造や電子状態など基本的な物性は比較的容易に解析可能である。一方、実際の材料設計で興味がある複素誘電率などの光学特性や、超伝導転移温度、電気・熱伝導率などを非経験的に予測するのはより難しく、これまでは現象論に基づく解析に頼らざるを得なかった。しかし、効率的な計算手法の確立やアクセス可能な計算資源の増加のおかげで、現代ではこれらの物性値を第一原理的に定量測出来るようになってきている。本稿では、熱電変換材料の設計で重要な熱伝導率、電気伝導率、およびゼーベック係数の第一原理計算に焦点を当て、近年の計算手法の進展と逆ペロブスカイト Ba₃SiO, Ba₃GeO への応用例³⁾を紹介し、その有効性を示す。

2. 熱伝導率

固体における熱伝導の担い手は格子振動(フォノン)と荷電粒子であり、磁性体の場合はスピン励起(マグノン)による寄与もある。セラミックス材料や熱電材料はバンドギャップが開いているか、あるいは金属的伝導を示す場合でもキャリア濃度がそれほど高くない場合が多く、そこではフォノンによる熱伝導が支配的になる。フォノン熱伝導を第一原理から評価する場合、

Boltzmann 方程式が広く用いられており、緩和時間近似 (RTA) の元で以下の式から計算される。

$$\kappa_{\text{ph}} = \frac{1}{N_q} \sum_{q\nu} c_{q\nu} v_{q\nu} \otimes v_{q\nu} \tau_{q\nu} \quad (1)$$

ここで q, ν はフォノンの運動量ベクトルとバンドインデックスであり、 $c_{q\nu}, v_{q\nu}, \tau_{q\nu}$ はそれぞれフォノンモード $q\nu$ の比熱、群速度、および緩和時間である。比熱と群速度はそれぞれフォノン分散曲線から得られる一体の物理量であるが、緩和時間 $\tau_{q\nu}$ を決定するにはフォノン散乱効果を取り入れる必要がある。フォノン散乱過程には、格子振動の非調和性に起因するフォノン-フォノン散乱、電子格子相互作用に起因するフォノン-電子散乱、さらにフォノン-不純物散乱やフォノン-境界散乱がある。このうち前者二項は内因性の散乱過程であり、第一原理的に評価可能である。一方、外因性の散乱過程については汎用的な評価手法が確立していないが、同位体不純物によるフォノン散乱確率に関しては古くに提案された計算手法⁴⁾が利用されており、また異種元素置換や空孔によるフォノン散乱についてもいくつか計算手法が提案されている^{5),6),7)}。これらの散乱効果をすべて考慮できれば理想的だが、実際には低温域を除く温度域で主要項となるフォノン-フォノン散乱を考慮すれば十分であることが多い。その中で最も重要なのは、3つのフォノンが関わる3フォノン散乱過程であり、その散乱強度は

$$\Pi_{q\nu}^{(3)}(\omega) = \frac{1}{16N_q} \sum_{q_1\nu_1, q_2\nu_2} \frac{\hbar |\Phi^{(3)}(-q\nu; q_1\nu_1; q_2\nu_2)|^2}{\omega_{q\nu} \omega_{q_1\nu_1} \omega_{q_2\nu_2}} \times \Delta(-q + q_1 + q_2) f(1, 2, \omega_c) \quad (2)$$

の虚部で与えられる。 $\Pi_{q\nu}^{(3)}(\omega)$ はフォノンの自己エネルギーと呼ばれる量である。ここで、 $\Phi^{(3)}(-q\nu; q_1\nu_1; q_2\nu_2)$ は3つのフォノンモードの相互作用係数であり、これはポテンシャルエネルギーの3階微分である3次非調和力定数 (IFC) から計算する。 $\Delta(q)$ は q が逆格子ベクトルの整数倍の時に 1、それ以外の時にゼロとなる関数であり、運動量保存を反映している。一方、 $f(1, 2, \omega_c)$ はエネルギー保存を反映した項であり、

$$f(1, 2, \omega_c) = \sum_{\sigma=\pm 1} \sigma \left[\frac{1 + n_1 + n_2}{\omega_c + \sigma(\omega_1 + \omega_2)} - \frac{n_1 - n_2}{\omega_c + \sigma(\omega_1 - \omega_2)} \right]$$

で定義される。ここで $n_i = [\exp(\hbar\omega_i/k_B T) - 1]^{-1}$ は Bose-Einstein 分布関数、そして $\omega_c = \omega + i0^+$ (0^+ は正の微量) である。式(2)から求まるフォノン散乱確率 $\tau_{q\nu}^{-1} = (2/\hbar) \text{Im} \Pi_{q\nu}^{(3)}(\omega_{q\nu})$ は Fermi の黄金律による導出と等価である。式(2)で温度に依存する項は $f(1, 2, \omega_c)$ に含

まれる n_i 項のみで、これは高温極限で温度 T の線形関数になる。したがって、高温域で $\tau_{qv}^{-1} \propto T$ となり、式(1)の比熱 c_{qv} は高温域ではほぼ Dulong-Petit 極限で一定になることを考えると $\kappa_{ph} \propto T^{-1}$ が得られる。この温度依存性は多くの単結晶材料で見られるものと整合する。以上の式(1), (2)にもとづく熱伝導計算が最も標準的な第一原理アプローチであるので、以下では「従来法」と呼ぶことにする。従来法は、例えば ShengBTE, phono3py, ALAMODE, Phoebe などさまざまなソフトウェアで利用可能であり、共有結合性が強い半導体や絶縁体を中心に良好な予測精度を示す事が確認されている⁸⁾。では以下では従来法が不十分なケースとその場合に用いられるより先進的な計算手法を紹介しよう。

一つ目は、4つのフォノンが関わる4フォノン散乱の効果で、この重要性が初期に示されたのはシリコンやBAsなどの高熱伝導材料である。特にBAsにおいてはその影響は大きい。BAsは、従来法で予測された極めて高い室温熱伝導($\sim 2,300$ W/mK, ダイヤモンドに匹敵)が当初注目を浴びたが⁹⁾、その後の単結晶での熱伝導測定の結果、熱伝導率は予想の半分程度($\sim 1,200$ W/mK)しか無かった¹⁰⁾。この差を説明するには、式(2)に加えて4フォノン散乱過程を考慮し、フォノン散乱確率の評価式を $\tau_{qv}^{-1} = (2/\hbar)[\text{Im}\Pi_{qv}^{(3)}(\omega_{qv}) + \text{Im}\Pi_{qv}^{(4)}(\omega_{qv})]$ と改める必要があると結論されている。 $\Pi_{qv}^{(4)}(\omega_{qv})$ の具体的な計算式は他文献¹¹⁾に譲るが、 $\Pi_{qv}^{(4)}(\omega_{qv})$ の計算には4次の非調和IFCが必要となり、また積分自体もさらに多重になるため計算コストが大きく跳ね上がる。なお、 $\Pi_{qv}^{(4)}(\omega_{qv})$ は高温極限で T^2 の温度依存性を示すため、4フォノン散乱を考慮する場合の熱伝導率は $\kappa_{ph} \propto T^{-\alpha}$ ($\alpha > 1$)となり従来法よりも温度増加に伴う低下が速くなる。しかし、熱伝導率が低い熱電材料などでは、熱伝導率の温度依存性が $\kappa_{ph} \propto T^{-1}$ よりも緩やかな事が多いため、4フォノン散乱を考慮すれば実験結果をより良く再現するとも限らない点に注意が必要である。

二つ目はフォノン振動数や分極ベクトルの有限温度効果で、これはペロブスカイトなど構造相転移を起こす物質系では特に重要になる。例えば105 Kで正方晶-立方晶転移を示すSrTiO₃では、構造相転移に関連する低エネルギーモード(ソフトモード)の振動数が顕著な温度依存性を示すが、従来法は原子変位が格子間隔に比べて十分小さい極限で正当化される調和近似を用いており、フォノンの温度変化が記述できない。これを解決するには、有限の熱振幅下で非調和効果を取

り込めるフォノン計算法を用いる必要がある。それを実現する方法の一つが自己無撞着フォノン(SCP)法¹²⁾である。SCP法では原子座標の熱分布がGaussianであると仮定し、その元で非調和効果を平均場近似で取り入れる。より具体的には、以下の式を解けば良い。

$$\Phi_{ij}^{\text{eff}}(T) = \Phi_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{kl} \Phi_{ijkl} \langle u_k u_l \rangle_{\text{eff}}. \quad (3)$$

ここで、 Φ_{ij} および Φ_{ijkl} は2次および4次IFCであり、 u_i は平衡点からの原子変位量である。左辺の $\Phi_{ij}^{\text{eff}}(T)$ は非調和効果によって補正された有効的な2次IFCであり、これを用いて動力学行列を構成し、それを対角化することで有限温度でのフォノン振動数 $\Omega_{qv}(T)$ が求まる。一方、右辺の $\langle u_k u_l \rangle_{\text{eff}}$ は温度に依存する平均自乗変位である。このアンサンブル平均は左辺 $\Phi_{ij}^{\text{eff}}(T)$ の結果から計算するため、式(3)は両辺を自己無撞着に解く必要がある。筆者らはSCP法を立方晶SrTiO₃へ適用することで、従来法では不可能だった高温相のフォノン計算および熱伝導計算を実現した¹³⁾。そこでは式(3)を解くことで、さまざまな温度でのフォノン振動数 $\Omega_{qv}(T)$ および分極ベクトルを計算し、それを式(1), (2)の ω_{qv} のかわりに使うことでフォノン散乱強度と κ_{ph} を求めた。この手続きによって、 $\kappa_{ph} \propto T^{-\beta}$ ($\beta \sim 0.6 - 0.7$)という $\kappa_{ph} \propto T^{-1}$ よりも緩やかな温度依存性まで含めて実験結果を定量的に説明する事に成功した。温度依存性が $\kappa_{ph} \propto T^{-1}$ よりも緩やかである理由は以下のように説明できる。非調和効果によってフォノン振動数は温度上昇とともにハード化(増加)する。この傾向は低エネルギー領域の光学フォノンで特に顕著である。すると、 $f(1, 2, \omega_c)$ に含まれる n_i の温度変化が $n_i \propto T$ よりも緩やかになり、さらに光学フォノンと音響フォノンの混成も弱まるため、式(2)の散乱強度が $\tau_{qv}^{-1} = (2/\hbar)\text{Im}\Pi_{qv}^{(3)}(\omega_{qv}) \propto T$ よりも穏やかになる。したがって、式(1)の熱伝導率も $\kappa_{ph} \propto T^{-\beta}$ ($\beta < 1$)となる。SCP法は熱伝導シミュレーションだけでなく、有限温度での変位型構造相転移¹³⁾や熱膨張¹⁴⁾の効率的なシミュレーションにも応用可能であり、SCP法を利用した研究例は増加傾向にある。また、SCP法を超える試み^{15), 16)}もなされており、今後も更なる理論的な進展が期待される。

以上の他にも、フォノン散乱が極めて強く、フォノン準粒子描像など Boltzmann 輸送方程式の前提が破綻する場合にも有効な計算手法が提案されるなど^{17), 18)}、多くの基礎的な進展が見られる。これらの効果をすべて考慮すれば理論的には最も高い予測精度が期待され

るが、そのレベルの計算が常に実験結果を定量的に説明するとも限らないところが難しい点である。例えば、従来法で無視する複数の効果が違いにキャンセルして、たまたま実験の熱伝導率を良く再現することもある。また、すべての計算の元になる DFT にもさまざまなレベルの近似が存在し、フォノン振動数や熱伝導率の値もそれに依って変化する。したがって、定量性については第一原理計算に過度な期待はできない。しかし、従来法よりも信頼性が高い予測が可能になった点に加え、熱伝導の物質依存性などを微視的に理解する上でこれらの第一原理手法が有用である点に異論は無い。

3. 電気伝導率・ゼーベック係数

熱電変換材料で熱伝導率と同じく重要になるのは電気伝導率 σ およびゼーベック係数 S である。これらも Boltzmann 方程式を用いて計算するのが一般的であり、 $\sigma = e^2 K_0$ および $S = -\frac{1}{eT} K_0^{-1} K_1$ から評価する。ここで、 K_j は以下で定義される。

$$K_j = \frac{1}{N_k} \sum_{kn} \tau_{kn} \mathbf{v}_{kn} \otimes \mathbf{v}_{kn} (\epsilon_{kn} - \mu)^j \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right). \quad (4)$$

ここで、 ϵ_{kn} , \mathbf{v}_{kn} , τ_{kn} はそれぞれ固有状態 kn の一体バンドエネルギー、群速度、および緩和時間である。また、 μ は化学ポテンシャル、 $f_{kn} = \{\exp[(\epsilon_{kn} - \mu)/k_B T] + 1\}^{-1}$ は Fermi-Dirac 分布関数である。従来の第一原理計算では電子の緩和時間 τ_{kn} を定量計算せず、 $\tau_{kn} \approx \tau$ と近似する一定緩和時間近似 (CRTA) がよく用いられてきた。例えば BoltzTraP コードでは CRTA が採用されている。この近似を用いれば式(4)の τ_{kn} が和の外側へ移動でき、さらに S では分母と分子で τ がキャンセルするので τ に依らない評価が可能である。しかし、 σ ではそのようなキャンセルは発生しないので、定量予測には τ の情報が必要となる。過去の研究では τ の値として $\tau \sim 10$ fs が近似的に用いられてきたが、それが広い材料系で良い近似になる保証は全くない。

近年では、電子格子相互作用を考慮して τ_{kn} を第一原理的に評価することが可能になっている。具体的には電子自己エネルギーの Fan-Migdal 項¹⁹⁾

$$\Sigma_{kn}^{\text{FM}}(\omega) = \sum_{m,qv} |g_{mnv}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \times \left[\frac{n_{qv} + f_{k+qm}}{\omega - \epsilon_{k+qm} + \omega_{qv} - i0^+} + \frac{n_{qv} + 1 - f_{k+qm}}{\omega - \epsilon_{k+qm} - \omega_{qv} - i0^+} \right], \quad (5)$$

の虚部から $\tau_{kn}^{-1} = (2/\hbar) \text{Im} \Sigma_{kn}^{\text{FM}}(\epsilon_{kn})$ と求める。ここで、 $g_{mnv}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \langle \psi_{k+qm} | \partial_{q_v} V_{\text{scf}} | \psi_{kn} \rangle$ は電子格子結合定数で

あり、原子座標の微小摂動に対する DFT 計算で用いる有効ポテンシャル V_{scf} の応答から計算される量である。これは密度汎関数摂動論 (DFPT) を用いて効率的に計算可能である。

電気伝導率やゼーベック係数には、式(4)からも分かるとおり、フェルミエネルギー ϵ_F (または化学ポテンシャル) から測って $\pm k_B T$ 程度の狭いエネルギー領域の状態のみ寄与する。したがって、計算結果を収束させるために非常に密に \mathbf{k} 点サンプリングをする必要がある。しかし、密な \mathbf{k} 点で $g_{mnv}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ を DFPT 計算するのはコスト的に困難である。これに対処するため、最局在 Wannier 関数を用いた補間方法が広く利用されている。Wannier 補間を用いれば、比較的疎な \mathbf{k} 点と \mathbf{q} 点で $g_{mnv}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ を DFPT 計算し、それを何倍も密な \mathbf{k}, \mathbf{q} 点へ精密に補間出来る¹⁹⁾。この際、輸送に寄与する ϵ_F 近傍のバンドを正確に再現する最少の Wannier 軌道の組を利用すれば、補間のコストも大幅に削減できる。しかし、最適な最局在 Wannier 関数を構築するのは多くの場合簡単ではなく、ある程度の試行錯誤が必要である。

近年では、上述の DFPT+Wannier よりも簡便な τ_{kn} の計算手法も利用可能である。AMSET コード²⁰⁾では電子散乱過程として、音響フォノンによる変形ポテンシャル散乱、イオン化不純物散乱、極性光学フォノン散乱、そしてピエゾ散乱を考え、それぞれの現象論に含まれるパラメータを第一原理計算から決定するというアプローチを採用している。この方法は、さまざまな近似を用いているため精度は DFPT+Wannier に劣るが、計算コストが非常に低いのが魅力である。さらに、広い物質系に対して DFPT+Wannier と定量的にも近い輸送係数を与える事が報告されており²⁰⁾、CRTA を超える第一歩として魅力的な選択になっている。ただし、実験結果に頼らずに新物質の σ, S や熱電変換性能 ZT を理論予測する場合には、利用する近似が対象物質において妥当なものか十分吟味することを推奨する。

4. 逆ペロプスカイト物質への応用とまとめ

これまで解説してきた先進手法を Ba_3BO ($B=\text{Si}, \text{Ge}$) へ適用した最近の研究例を紹介し、手法の有効性を議論する。 Ba_3BO は比較的高い p 型の熱電変換性能 ZT を有することが近年実験的に見出された³⁾。結晶構造はいわゆる逆ペロプスカイト構造であり、酸素原子の周りを Ba 原子が八面体配位している (図 1a)。室温で空間群は $Pnma$ である。多結晶試料で熱伝導率を測

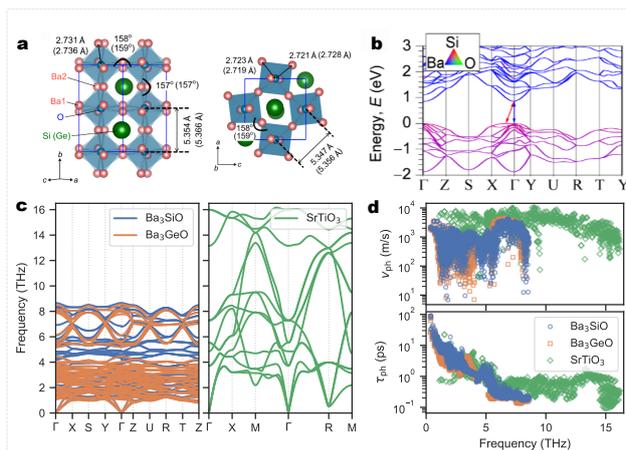


図1 Ba₃BOの結晶構造と電子バンド構造(Ba₃SiO), および・フォノン分散曲線・群速度・緩和時間のSrTiO₃との比較. 文献3)よりCC BY 4.0のもとレイアウトを一部改変し掲載.

定したところ, 室温で $\kappa \sim 0.77 - 1.00 \text{ W/mK}$ という極めて低い値が得られた. これは構成元素が似たペロブスカイトSrTiO₃と比較して一桁小さい. また, パワーファクター σS^2 も十分大きな値が実現され, 結果として温度600 Kで0.8を超える ZT 値がBa₃SiOで達成された. そこで, この低熱伝導の起源が何か, さらに ZT 値を向上する余地はあるのかという点を解明するため, 第一原理計算を行った. フォノン物性にはALAMODEコードを利用し, SCP計算と3フォノン散乱を考慮した熱伝導率計算を実施した. また, τ_{kn} の計算にはDFPT+Wannier法を利用し, 電子輸送係数はPerturboコード²⁰により求めた. その際, 孤立した12本のvalenceバンド(図1b)を再現するために12個の p 軌道を用いて最局在Wannier関数を構築した. 計算条件の更なる詳細については原論文3)を参照されたい.

室温でのフォノン分散曲線を図1cに示す. SrTiO₃と比較するとBa₃BOのフォノン振動数は大きく低下しているのが見える. これは八面体を構成するTi-O結合に比べてO-Ba結合の共有結合性が弱いためと理解できる. その結果, 音響フォノン群速度もSrTiO₃の半分程度となっている(図1d). また, SrTiO₃で顕著な群速度が大きな光学フォノンモードもBa₃BOには存在しない. 一方, 同じエネルギーで比較すれば, フォノン緩和時間 τ_{ph} はSrTiO₃と大きな違いは無い

(図1d). したがって, 低熱伝導率の主な原因は, 共有結合性の低いO-Baネットワークによるフォノン群速度の低下であると結論づけられる.

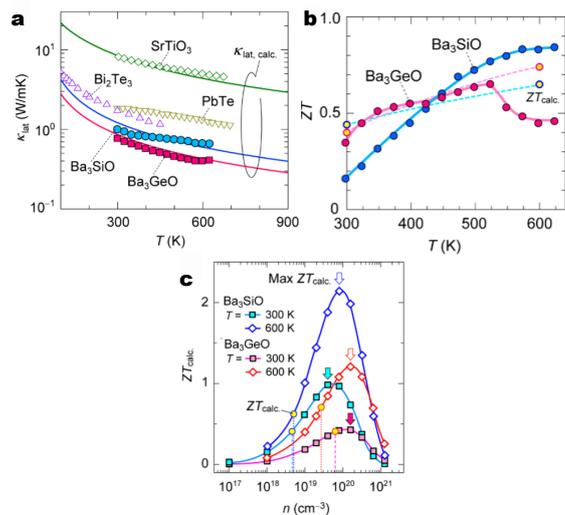


図2 Ba₃BOの熱伝導率, ZT 値の温度依存性, および計算から予測された ZT 値のキャリア濃度依存性. 文献3)よりCC BY4.0のもとレイアウトを一部改変し掲載.

図2に熱伝導率および ZT 値の実験結果と計算結果の比較を示す. 第一原理計算によって低熱伝導を定量的に再現できている(図2a). また, ZT 値についても, 制御可能な計算パラメータが存在しないことを考えれば, 実験結果を十分に再現できていると言える(図2b). なお, Ba₃GeOで500 K以上で見られる ZT 値の減少は, 構造相転移の影響があるものと推察されている³⁾. 最後に, 第一原理計算から予測した ZT 値のキャリア濃度依存性を図2cに示す. この予測によると, キャリア濃度を 10^{20} cm^{-3} 程度まで増やすことが出来ればBa₃SiOの ZT 値がさらに上昇し, 600 Kで $ZT=2$ に到達し得ることを示している. この予測の実験的な検証は今後の課題だが, 本成果は環境負荷の低い元素のみから構成される逆ペロブスカイトが熱電材料としての高いポテンシャルを持つことを示しており, 組成最適化など今後のさらなる進展が期待される.

本稿では第一原理計算を用いた熱伝導・電気伝導およびゼーベック係数の予測手法について, 近年の発展を中心に解説を行った. また, その手法がどのように物性の理解や材料設計に応用できるかを, Ba₃BOを例に実演した. 本稿が熱・電子輸送特性の第一原理計算を始めるきっかけになれば幸いである.

謝辞 本稿で紹介した研究の一部は片瀬貴義, HE Xinyi, 神谷利夫の各氏をはじめとする共同研究者との研究成果に基づきます. この場を借りてお礼申し上げます.

文 献

- 1) A. Merchant, S. Batzner, S. S. Schoenholz, M. Aykol, G. Cheon, and E. D. Cubuk, *Nature* **624**, 80 (2023).
 - 2) A. K. Cheetham and R. Seshadri, *Chem. Mater.* **36**, 3490 (2024).
 - 3) X. He, S. Kimura, T. Katase, T. Tadano, S. Matsuishi, M. Minohara, H. Hiramatsu, H. Kumigashira, H. Hosono, and T. Kamiya, *Adv. Sci.* **e2307058** (2023).
 - 4) S.-I. Tamura, *Phys. Rev. B* **27**, 858 (1983).
 - 5) N. A. Katcho, J. Carrete, W. Li, and N. Mingo, *Phys. Rev. B* **90**, 094117 (2014).
 - 6) F. Körmann, Y. Ikeda, B. Grabowski, and M. H. F. Sluiter, *npj Comput. Mater.* **3**, 36 (2017).
 - 7) S. Thébaud, C. A. Polanco, L. Lindsay, and T. Berlijn, *Phys. Rev. B* **102**, 094206 (2020).
 - 8) L. Lindsay, *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* **20**, 67 (2016).
 - 9) L. Lindsay, D. A. Broido, and T. L. Reinecke, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 025901 (2013).
 - 10) Tian, B. Song, X. Chen, N. K. Ravichandran, Y. Lv, K. Chen, S. Sullivan, J. Kim, Y. Zhou, T.-H. Liu, M. Goni, Z. Ding, J. Sun, G. A. G. Udalamatta Gamage, H. Sun, H. Ziyace, S. Huyan, L. Deng, J. Zhou, A. J. Schmidt, S. Chen, C.-W. Chu, P. Y. Huang, D. Broido, L. Shi, G. Chen, and Z. Ren, *Science* **361**, 582 (2018).
 - 11) Z. Han, X. Yang, W. Li, T. Feng, and X. Ruan, *Comput. Phys. Commun.* **270**, 108179 (2022).
 - 12) T. Tadano and S. Tsuneyuki, *Phys. Rev. B* **92**, 054301 (2015).
 - 13) R. Masuki, T. Nomoto, R. Arita, and T. Tadano, *Phys. Rev. B* **106**, 224104 (2022).
 - 14) R. Masuki, T. Nomoto, R. Arita, and T. Tadano, *Phys. Rev. B* **107**, 134119 (2023).
 - 15) T. Tadano and W. A. Saidi, *Phys. Rev. Lett.* **129**, 185901 (2022).
 - 16) E. Xiao and C. A. Marianetti, *Phys. Rev. B* **107**, 094303 (2023).
 - 17) M. Simoncelli, N. Marzari, and F. Mauri, *Nat. Phys.* **15**, 809 (2019).
 - 18) L. Isaeva, G. Barbalinardo, D. Donadio, and S. Baroni, *Nat. Commun.* **10**, 3853 (2019).
 - 19) F. Giustino, *Rev. Mod. Phys.* **89**, 015003 (2016).
 - 20) A. M. Ganose, J. Park, A. Faghaninia, R. Woods-Robinson, K. A. Persson, and A. Jain, *Nat. Commun.* **12**, 2222 (2021).
 - 21) J.-J. Zhou, J. Park, I.-T. Lu, I. Maliyov, X. Tong, and M. Bernardi, *Comput. Phys. Commun.* **264**, 107970 (2021).
-