

令和元年6月24日現在

機関番号：56301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06710

研究課題名(和文) FPKKR法とCVMによる遠距離原子間相互作用を正確に扱う状態図の第一原理計算

研究課題名(英文) Ab-initio Calculations for Phase Diagrams based on FPKKR and CVM including Long-range Interactions between Impurity Atoms

研究代表者

安里 光裕 (ASATO, Mitsuhiro)

新居浜工業高等専門学校・数理科・教授

研究者番号：20353261

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：フルポテンシャルKKR - Green関数法 (FPKKR法) の第一原理計算から求めた金属中の(第1近接から第10近接を超えるような)長距離間の不純物原子間相互作用エネルギーを用いて内部エネルギーを記述し、また、原子配列エントロピーをクラスター変分法 (CVM) を用いて記述し、その結果得られた自由エネルギーを用いた計算からPd基合金であるPdRuおよびPdRhについて状態図の一部である不純物溶解度限の温度依存性を再現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

材料物性を理解するためには状態図は不可欠である。本研究で用いるFPKKR法により計算した(局所格子歪と遠距離原子間相互作用を含む)種々の点欠陥エネルギーを用いて内部エネルギー項を正確に記述し、これに対応するCVMとの組み合わせによる自由エネルギーの第一原理計算法を確立すれば状態図計算の精度や信頼性を飛躍的に向上させることができ、新たな材料研究開発の発展に貢献できる。通常、KKR法以外の第一原理計算では不純物等の欠陥エネルギーを算出する際にスーパーセル等の近似を必要とするが、KKR法では無限結晶中の格子欠陥を正確に取り扱うことができるため、本研究は高精度の状態図計算に最も適している。

研究成果の概要(英文)：The ab-initio calculations have been performed for the solvus temperatures of Pd-based alloys. The interaction energies among the impurities in Pd are determined by the full-potential Korringa-Kohn-Rostoker Green's function method (FPKKR), combined with the generalized gradient approximation (GGA) in the density functional theory (DFT). The configuration entropy calculations are based on the cluster variation method (CVM) within the tetrahedron approximation. In order to take into account the long-range 2-body interaction energies among the impurities, we renormalized the 1st-nearest neighbor interaction energy by including up to 10th nearest neighbor interaction energies.

研究分野：計算材料科学

キーワード：第一原理計算 FPKKR法 CVM 格子欠陥 遠距離原子間相互作用 合金状態図 格子歪

## 1. 研究開始当初の背景

状態図の理論的研究には、クラスター変分法 (CVM) による自由エネルギーの計算がよく用いられる。この手法は、対象とする系の自由エネルギー (= 内部エネルギー項 + エントロピー項) のうち、エントロピー項の記述を与え、近似度を上げていけばエントロピーがより正確に計算される。内部エネルギーを記述するには、Connolly-Williams の方法 (Phys. Rev. B27(1983),5169) が広く用いられている。これは、FLAPW 法や VASP 等をはじめとする代表的な (あるいは、一般公開されているような) 第一原理計算法のプログラムコードを用いて、(いくつかの選択された) 規則相の全エネルギーから、対象とするクラスターの相互作用エネルギーを引き抜くというものである。しかしながら、この方法では、相互作用エネルギーが一義的に求まらないという欠点がある。また、FLAPW 法や VASP 等の第一原理計算では全エネルギーを求めるにあたり、スーパーセル近似を用いるため、局所格子歪や遠距離原子間相互作用の計算を実行するには、その計算精度に問題がある。研究代表者 (安里) は、合金中の添加元素や不純物元素を、母体金属元素に対する不純物として扱い、原子空孔形成エネルギーや不純物溶解エネルギー、不純物原子間相互作用エネルギーなど、すなわち、金属中の点欠陥エネルギーを高精度で求めるフルポテンシャル KKR 法 (FPKKR 法) の第一原理電子構造計算プログラムの開発と応用を行ってきた。高精度の実験結果がある系では、計算結果が実験値を非常によく再現することも示している。特に、不純物や添加元素が低濃度の系においては、不純物周りの母体原子の格子歪も取り入れた計算が近年可能になった。また、原子間相互作用のメカニズムを明らかにするため、合金の内部エネルギーのクラスター展開法 (dilute-limit からのアプローチ) を提案し、その有効性も明らかにした。計算材料科学の分野でよく用いられている FLAPW 法や VASP 等の第一原理計算と比べて、本研究で用いる FPKKR 法の第一原理計算には、特に、dilute-limit をはじめとする低濃度領域において多くの優れた点がある。

以上を総括すると、FPKKR 法により計算した (局所格子歪と遠距離原子間相互作用を含む) 種々の点欠陥エネルギーを用いて内部エネルギー項を正確に記述し、これに対応する CVM の組み合わせによる自由エネルギーの第一原理計算法を確立すれば状態図計算の精度や信頼性を飛躍的に向上させることができ、材料研究開発に貢献できるという着想に至った。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、FPKKR 法と CVM を組み合わせて、局所格子歪効果と遠距離原子間相互作用を正確に取り入れた自由エネルギー計算を行うための第一原理計算手法、および、プログラムコードを開発し、その応用として合金状態図を再現することである。あわせて、組織形成等のメカニズムを解明して新材料の物性予測の指針を提案する。最終的には、材料分野の実験グループや、分子動力学等の大規模シミュレーションを行っている理論グループと連携をとり、我が国における材料開発・研究の更なる発展に貢献することを目的としている。

## 3. 研究の方法

本研究は、(1)FPKKR 法と CVM を組み合わせた遠距離相互作用の効果を正確に取り入れた自由エネルギー計算のためのプログラムコード開発と、その応用として、(2)合金状態図を再現・予測するための自由エネルギー計算の実行とその結果解析の 2 つから構成される。

(1)では、第 10 近接程度までの遠距離原子間相互作用を正確に取り扱い、(2)では Pd 基合金中の不純物溶解度曲線 (不純物原子の溶解度限の温度依存性) を再現した。具体的には、PdRu および PdRh を扱った。

## 4. 研究成果

Pd 中の Rh, Ru 不純物溶解度限について、2 体不純物原子間相互作用エネルギーを第 10 近接まで取り込み、不純物原子周り (第 1 近接母体原子) の局所格子歪エネルギーも取り入れる計算を行った。Pd 中の Ru 不純物溶解度限については、実験値が高温領域まで広がっているため (T=800 ~ 1600K)、温度効果が重要であり、不純物原子間相互作用エネルギーの電子占有の Fermi-Dirac 分布と母体の熱振動の温度変化も取り入れて計算した (図 1)。これらの効果を取り入れることにより、実験から得られる不純物溶解度限を不純物原子の高濃度 (10%ほど) まで再現できることを示した。また、種々の効果についても定量的に説明できることを示した。

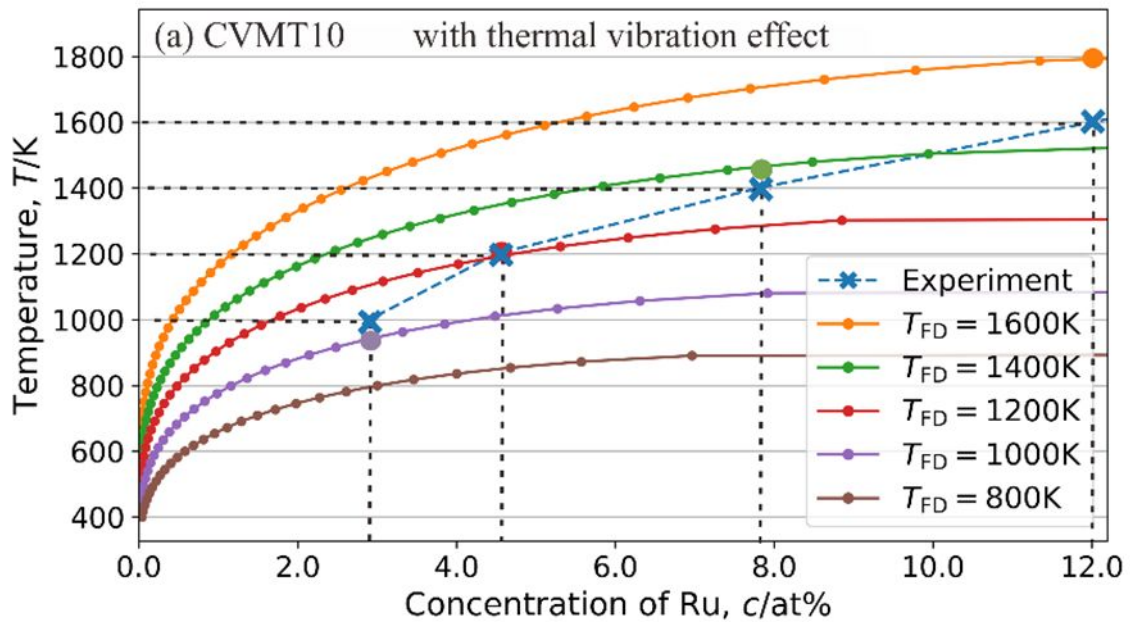


図1 本研究の第一原理計算によるPd中のRu溶解度限の温度依存性

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)

M.Asato, C.Liu, N.Fujima, T.Hoshino, Y.Chen, T.Mohri  
 Accuracy of Real Space Cluster Expansion for Total Energies of Pd-rich PdX (X=Rh, Ru) Alloys, based on Full-Potential KKR Calculations for Perfect and Impurity Systems  
 MATEC Web of Conferences 264, 2019 p.03002  
 doi:10.1051/mateconf/201926403002 査読有

C.Liu, M.Asato, N.Fujima, T.Hoshino, Y.Chen, T.Mohri  
 Real Space Cluster Expansion for Total Energies of Pd-Rich (X=Rh,Ru) Alloys, Based on Full-Potential KKR Calculations: An Approach from a Dilute Limit  
 Materials Transactions 59(11) 2018 pp.1669-1676  
 doi:10.2320/matertrans.M2018194 査読有

C.Liu, M.Asato, N.Fujima, T.Hoshino, Y.Chen, T.Mohri  
 Ab-Initio Calculations for Solvus Temperatures of Pd-Rich PdRu Alloys: Real-Space Cluster Expansion and Cluster Variation Method  
 Materials Transactions 59(3) 2018 pp.338-347  
 doi:10.2320/matertrans.M2017292 査読有

C.Liu, M.Asato, N.Fujima, T.Hoshino, Y.Chen, T.Mohri  
 Interaction Energies among Rh Impurities in Pd and Solvus Temperatures of Pd-Rich PdRh Alloys  
 Materials Transactions 59(6) 2018 pp.883-889  
 doi:10.2320/matertrans.M2017409 査読有

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

[学会発表](計2件)

安里光裕、劉暢、藤間信久、星野敏春、陳迎、毛利哲夫

「Pd中のRh, Ru不純物溶解度限の第一原理計算：実空間クラスター展開とクラスター変分法」  
日本金属学会2017年秋季講演大会 平成29年9月7日 北海道大学

M.Asato, C.Liu, N.Fujima, T.Hoshino, Y.Chen, T.Mohri

「Accuracy of Real Space Cluster Expansion for Total Energies of Pd-rich PdX Alloys, based on Full-Potential KKR Calculations for Perfect and Impurity Systems」  
2nd International Conference on Composite Material, Polymer Science and Engineering 2018.09.22,  
OSAKA

## 6. 研究組織

### (1) 連携研究者

研究協力者氏名：星野 敏春  
ローマ字氏名：HOSHINO Toshiharu  
所属研究機関名：静岡大学  
部局名：工学部  
職名：名誉教授

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：劉 暢  
ローマ字氏名：LIU Chang  
所属研究機関名：統計数理研究所  
部局名：ものづくりデータ科学研究センター  
職名：特任助教