

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 18 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820323

研究課題名(和文) 界面原子構造を考慮した合金の熱力学的安定性解明の為に理論計算手法の確立

研究課題名(英文) First-principles-based statistical thermodynamics simulation on multicomponent alloys including interfaces

研究代表者

弓削 是貴 (Yuge, Koretaka)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70512862

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、第一原理計算に立脚して合金の界面、特に異種構造間の界面を含む系の熱力学的安定性を高精度に予測可能な理論計算手法の開発と応用を目指した。まず界面を含む系の内部エネルギーを、格子定数の違いに起因した長距離の歪の効果を精確に考慮できる一般化イジングハミルトニアンを開発し、相互作用のフーリエ変換が逆格子空間のガンマ点で真性特異点を持つ問題点の克服に成功した。また、界面やバルクを含む非常に多数の微視的状态で本質的に記述される平衡状態の巨視的な物理量とその温度依存性を、構成元素や温度に依存しない特殊な微視的状态のみで記述できる新しい理論を開発し、現実の系への応用を通してその有用性を確認した。

研究成果の概要(英文)：We develop theoretical approaches based on first-principles calculation, which leads to accurate and efficient prediction of thermodynamic stability for multicomponent alloys including interface. First, we successfully develop generalized Ising Hamiltonian that can accurately predict internal energy for interfaces, where long-range strain effects due to difference in lattice parameters can be reasonably included: Our proposed Hamiltonian successfully overcome the problem in existing Ising models that cannot treat the long-range strain effects, leading to essential singularity at Gamma-point in Fourier-transformed interactions. We also develop a theoretical approach, which can predict macroscopic physical properties for bulk including interface, using information only about specially selected microscopic states established from the crystal lattice: This will enable efficient and systematic prediction of thermodynamic stability for interfaces based on first-principles calculation.

研究分野：統計熱力学

キーワード：第一原理計算 統計熱力学 界面 合金

## 1. 研究開始当初の背景

近年の計算技術の目覚ましい発展により、第一原理に基づいた合金の平衡状態図の高精度計算が可能になってきており、実験データの不十分な系における材料設計の指針や既存のデータの合理的な解釈に役立っている。これには現在、第一原理と「クラスター展開 (CE) 法」を組み合わせた手法が最も高精度・高効率であり、1984 年の CE 法の開発以降、清浄表面や分子吸着表面への適用範囲の拡大や高精度化を目指した研究が欧米のグループを中心に行われてきた。この中で我々は、電子系・格子系双方の自由エネルギーを考慮した、合金表面の熱力学的安定性の高精度計算を可能にする CE 法に立脚した計算手法の構築に成功してきた。

しかし、現実の合金材料の平衡状態を考えた場合、従来の平衡状態図の情報だけでは不十分であり、それは共存する相の間で存在する界面の情報である。従来の理論計算のアプローチでは、界面を含む組織の形態や構造の定性的な議論にとどまっており、界面構造を陽に含む合金系の熱力学的安定性や界面偏析挙動、およびこれらと密接に関連する物性を、対象とする系を限定せずに定量的に予測するための理論計算手法の確立には至っていないというのが現状であった。

## 2. 研究の目的

上記のような背景のため、本研究では第一原理計算に立脚して多元系合金の界面、特に整合界面だけではなく異種構造間の非整合な界面の原子構造も含めて系の熱力学的安定性や界面への偏析挙動などを高効率・高精度に予測可能な理論計算手法の開発と応用を目的としている。特に、従来用いられてきた一般化イジングモデルと第一原理計算を組み合わせる方法では、原子半径の違いに起因した界面での長距離の歪の効果を精確に考慮することができないため、本研究ではまずこの歪の効果を精確に取り入れることを可能にするイジングハミルトニアンの開発と応用を目指した。

また、界面近傍でのバルクの理想的な原子位置を基準とした原子変位に伴う系の内部エネルギーの変化を定量的に評価するために、与えられた系のポテンシャルエネルギーサーフェスを格子上の原子配置と原子変位の関数として表すことのできる新しい

計算手法の開発も行った。

さらに、バルクや界面を含む系の平衡状態の物理量とその温度依存性は、本質的には非常に多数の微視的状态の統計平均として与えられるが、これを第一原理計算から定量的に予測する場合は一般化イジングモデルとの組み合わせでも特に界面を含む系では膨大な原子数と原子配置に対するゼネラルエネルギーの計算が必要になる。この問題点を克服するために、平衡状態、特に多数の微視的状态の情報が必要になると考えられる不規則相の平衡状態の巨視的な物理量と温度依存性を、構成元素や温度に依存しない特殊な微視的状态の物理量のみで記述できる新しい理論の開発を目指した。

## 3. 研究の方法

(1)まず界面近傍での原子半径や格子定数の違いに起因した、長距離の歪の効果を精確に考慮できるイジングハミルトニアンを開発を行う。通常のイジングモデルでは、相互作用のフーリエ変換が逆格子空間のガンマ点で真性特異点を有するため、弾性定数の異方性を考慮した長周期の超格子構造の形成エネルギーやその他の物理量を精確に評価することが本質的に困難である。これは、イジングモデルでは各格子点における元素の占有情報のみがスピン変数として用いられ、その格子の格子定数や理想位置からの歪みなどの情報が露わに入っていないことに起因する。そこで本研究では、我々が過去に多形を有する系の内部エネルギーを単一のイジングハミルトニアンで取り扱える「可変格子クラスター展開法 (VLCE 法)」を、スピン変数の関数同士の内積を離散値から連続値に拡張した連続スピン基底 VLCE 法を開発し、格子定数や格子の歪の情報を仮想格子上のスピン変数で表現して基準格子上で表現される原子配置の情報とカップリングさせることで上記イジングモデルの問題点を克服する。

(2)次に、多元系合金の原子配置と原子変位の双方を考慮したポテンシャルエネルギーサーフェスを構築するために、我々が過去に開発した **Grid-Increment** クラスター展開法 (GICE 法) の応用を試みる。GICE 法では、通常の結晶格子の格子点以外にも格子点を多数配置し、構成元素と仮想空孔を用いる手法である。本研究では特に原子変位を表現するために、元の結晶格子の格子点の周囲に等方的にメッシュを切ったグリ

ッド状に格子点を配置し、ポテンシャルエネルギーサーフェスを離散的な空間点上で高精度に予測できる計算手法を開発する。この場合、 $R$  個の構成元素に対して仮想空孔を含めた  $(R+1)$  個の構成元素の原子配置の関数として原子変位に伴うエネルギーの変化を記述することが可能になる。このとき、格子点を増やした後の格子に対する対称操作が、格子点を増やす前のもとの格子の対称操作に全て含まれるようにメッシュの切り方を工夫することで、エネルギーの展開に用いる基底関数の対称性に対する取り扱いを従来のクラスター展開法と同様に行えるようになる。

(3)最後に、バルクや界面を含む系の平衡状態の巨視的な物理量と温度依存性を、構成元素や温度に依存しない特殊な微視的状态の物理量のみで記述することを考える。この場合、まず元素や相互作用に依存せず「先験的に」決定できるのは、配位空間上の微視的状态密度である。この状態密度は微視的状态の空間的な拘束条件のみで決まるため、具体的には例えばバルクにおける結晶構造が分かれば先験的に求めることができる。系全体のエネルギーやその他の物理量が、原子配置に対して一意に決まる場合は各格子点上で構築した規格直交基底関数の張るベクトル空間の全格子点にわたるテンソル積をとることで、配位空間上の微視的状态密度を記述する座標系を設定できる。したがって、この座標系に適当な変数変換を施すことで、微視的状态密度をエネルギーと物理量の2次元空間上で結晶格子の幾何的性質を反映した形で表現することが可能になる。したがってこの空間上での微視的状态密度の大局的な形状を決定できる特殊な微視的状态を、先験的に決められる配位空間の情報のみに基づいて構築することが可能になる。本研究ではこの考えに基づき、代表的な格子である fcc 格子に対する特殊な微視的状态の構築と、巨視的な物理量の温度依存性を第一原理計算を用いて評価し、その有用性を吟味した。

#### 4. 研究成果

(1)図 1 に、本研究で開発した CS-VLCE 法および従来の一般化イジングモデルに基づくクラスター展開法 (CE 法) における、Cu-Au<sub>2</sub> 元系合金の多体相互作用を第一原理計算に基づいて抽出した結果を示す。図から明らかなように、従来の手法ではたと

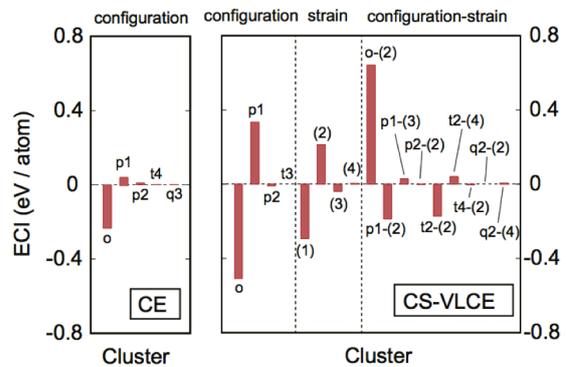


図 1 第一原理計算から求めた、Cu-Au 合金の多体相互作用。左：従来の CE 法。右：本研究で開発した CS-VLCE 法。

え格子自体が変位していても、相互作用に対する原子配置の効果としてのみその寄与が反映されている。これに対して、CS-VLCE 法では変位を導入した場合に、原子配置、変位、原子配置と変位のカップリングという寄与毎に相互作用を抽出できていることが分かる。特に Cu と Au では原子半径が 10%程度異なるため格子の変位の寄与が無視できない。

これらの相互作用を用いて、歪の効果が無視できない(100)方向への長周期の規則構造の内部エネルギーを第一原理計算 (DFT)、および CE, CS-VLCE 法で予測した結果が図 2 である。このように、従来手法では  $p=2$  程度の比較的短い周期の規則構造であってもその内部エネルギーを正確に予測することができないのに対し、CS-VLCE 法では  $p=2, p=4$  いずれの場合でも第一原理計算の精度を殆ど損なうことなく内部エネルギーを予測できていることが分かる。このことから、CS-VLCE 法を第一原理計算と組み合わせることで、格子定数の違い等に起因した超虜裏の歪の効果を正確に考慮した内部エネルギーの計算が可能であることが示唆

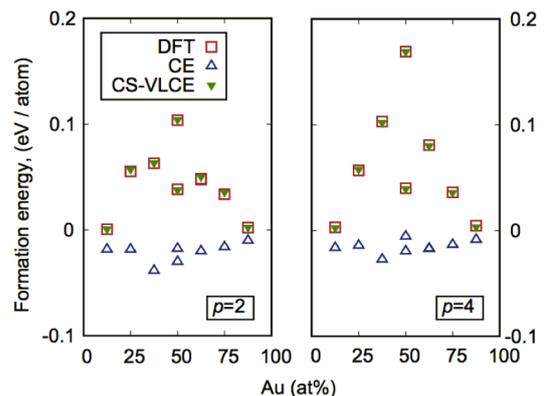


図 2 (100)方向への長距離周期を持つ規則構造の内部エネルギーの計算結果の比較。

される。

(2)次に、図 3 左図・右図には、それぞれ Cu 単体および Cu-Ti<sub>2</sub> 元系合金の fcc 格子上的様々な原子配置に対して、理想的な原子位置から変位を与えた場合の系のエネルギーの変化を、横軸に第一原理計算 (DFT)、縦軸に本研究で用いた GICE 法での計算の結果をプロットしたものを示す。これらの図では、GICE 法での多体相互作用を抽出するのに用いた第一原理計算のエネルギーの情報を省いた道の原子変位に対するテストデータのみをプロットしている。図から

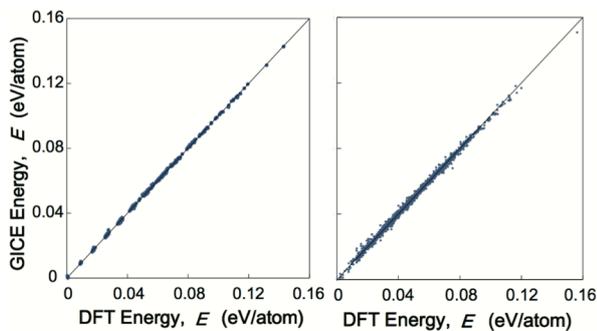


図 3 Cu 単体 (左) および Cu-Ti 合金 (右) 上の複数の原子配置に原子変位を与えた際の、エネルギー変化の第一原理計算 (DFT) と GICE 法の予測結果

明らかなように、GICE の予測結果は、様々なエネルギー変化に対して第一原理計算と極めて高い精度で一致しており、離散的な空間点上の合金のポテンシャルエネルギーサーフェスを GICE 法に基づいて高精度に予測可能であることが分かる。これを現実的な界面構造に応用するためにはメッシュを切ったグリッド間のエネルギー変化を連続的に評価できるように手法を改良する必要があり、今後の課題となる。

(3) 図 4 左に、上述の考えに基づいて導いた fcc 格子上的特殊な微視的状态、およびそれらの情報がエネルギーと物理量の空間において微視的状态密度の大局的形状をどのように決定しているのかを示した。図 4 右では、それらの特殊な微視的状态のエネルギーと密度の情報のみを用いて、本理論から予測した Pt-Rh 合金の巨視的なエネルギーと密度の温度依存性を、モンテカルロ法とクラスター展開法に基づいて熱力学シミュレーションを行った結果と比較した物を示す。図より、相転移温度以上においては本理論は熱力学シミュレーションの結果と極めて良い一致を示し、不規則相の巨視的な物理量とその温度依存性が、構成元素

や温度に依存しない特殊な微視的状态の物理量のみで表されることが明らかになった。一方で低温では予測にずれが生じており、これは配位空間上における微視的状态密度の統計的な擬独立性が破れることに起因している。この点は、配位空間上の微視的状态密度の性質をランダム行列の固有値分布等に基づいてを詳細に調べることで今後の改善を目指す。

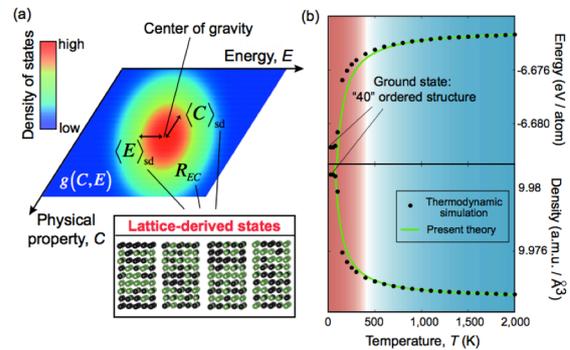


図 4 左：エネルギーと物理量の 2 次元空間上での微視的状态密度およびその大局的形状が特殊な微視的状态から決定されることの模式図。右：本理論と熱力学シミュレーションから予測した Pt-Rh 合金の巨視的なエネルギーと密度の温度依存性。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1) R. Tanaka and K. Yuge: Modeling potential energy surface for multicomponent alloys through first-principles, Bull. Soc. Discrete Variational Xa 26, 110-114 (2013). (査読無)

2) K. Yuge and R. Okawa: Cluster expansion approach for modeling strain effects on alloy phase stability, Intermetallics 44, 60-63 (2014). (査読有)

3) R. Tanaka, K. Takeuchi and K. Yuge, Application of grid increment cluster expansion to modeling potential energy surface of Cu-based alloys, Mater. Trans. (in press) (査読有)

4) K. Yuge, Crystal lattice rules disordered states, J. Phys. Condens. Matter (submitted) / arxiv: 1311.1664 (2015).

[学会発表] (計 11 件)

- 1) 田中亮平, 弓削是貴, 「第一原理計算による多元系合金の Potential energy surface のモデリング」, 第 26 回 DV-X $\alpha$ 研究会, 京都, 2013 年 8 月
- 2) 弓削是貴, 「第一原理統計熱力学に基づいた合金の構造・相安定性の理論計算」, 金属学会 秋季大会, 金沢, 2013 年 9 月. (基調講演)
- 3) 竹内一仁, 田中亮平, 弓削是貴. "Direct evaluation of free energy for large system through structure integration approach.", 第 23 回 日本 MRS 年次大会, 横浜, 2013 年 12 月.
- 4) K. Yuge, "Modeling alloy configurational properties on multiple lattices through first-principles", Thermec 2013, Las Vegas, USA, Dec. 2013. (招待講演)
- 5) 弓削是貴, 「第一原理統計熱力学に基づく合金材料設計」, 第 27 回 DV-X $\alpha$ 研究会, 名古屋, 2014 年 8 月. (招待講演)
- 6) R. Tanaka, K. Yuge, "Generalized modeling of potential energy surface through first principles", Thermec 2013, Las Vegas, US, Dec. 2013.
- 7) 竹内一仁, 田中亮平, 弓削是貴. 「格子の統計情報に基づく自由エネルギー計算」, 日本金属学会 2014 年度春期大会, 東京, 2014 年 3 月.
- 8) 田中亮平, 弓削是貴, 「クラスター展開法に基づく Potential energy surface のモデリング」, 日本物理学会 春季大会, 神奈川, 2014 年 3 月
- 9) R. Tanaka, K. Takeuchi, K. Yuge, "Discrete representation of potential energy surface through extended cluster expansion", Joint Symposium on Materials Science and Engineering for Next Generation 2014, Sendai, Japan, June, 2014.
- 10) 竹内一仁, 田中亮平, 弓削是貴, 「格子統計情報理論に基づく大規模系の自由エネルギー計算」, 日本金属学会 2014 年度秋期大会, 愛知, 2014 年 9 月.
- 11) 竹内一仁, 石川崇, 田中亮平, 弓削是貴, 「構造積分の磁性統計への応」, 日本金属学会 2015 年度春期大会, 東京, 2015 年 3 月.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

弓削 是貴 (YUGE, Koretaka)  
京都大学大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 70512862