

# 格子欠陥自由エネルギーの非調和性

## Anharmonicity of lattice defect free energy

関西学院大・工, 西谷滋人  
Kwansei Gakuin Univ., Eng., S. R. Nishitani

### 概要

Alの対称傾角粒界自由エネルギー計算に適用した調和振動子近似のEinsteinモデルとモンテカルロ法をベースにした熱力学積分法であるFrenkel-Ladd法を, そのほかの格子欠陥に適用した. 調和振動子近似と現実の格子欠陥の差となる, 非調和効果がそれぞれの欠陥でどのように影響するかを吟味した.

## 1 緒言

我々は格子欠陥研究の定量的な評価指標として, エネルギーを計算する手法を析出物の核生成および粒界を対象に確立してきた. このようなアプローチは, 状態図研究で工夫されてきた, 実験データを自由エネルギーから理解するという視点である.

最近求めた粒界の有限温度自由エネルギー [1] では, 経験パラメータを含まない第一原理計算のみで, Einstein 調和振動子と Frenkel-Ladd 法 [2] を組み合わせた手法を適用した. Fig. 1に示したように, Al(001) 方位の対称傾角粒界自由エネルギーの 500K での実験データと基底状態計算とにみられた微妙な差異を再現している [3, 4, 5]. この差は, 傾角 0 度側と, 90 度側の幾何学的に必要な GN(geometrically necessary) 転位の温度依存性の違いに起因する. Fig. 2に示した原子レベルの振る舞いから理解することができる. バネ定数の違いに起因する揺らぎの大きさの違いが, 有限温度での局所的なエントロピーの違いを引き起こし, 全体の自由エネルギーの温度依存性に違いをもたらしている.

このバネ定数のエネルギー依存性を示すと Fig. 2 の右側にプロットした通り, 熱膨張に対応して系全体の格子定数を拡大していくと非調和的な振る舞いを示すことが読み取れる. 前報では, これを赤線で示した通り二次関数で近似して, 調和振動子エネルギーを求めた. これは, phonon 計算 [6] を確立してきた Parlinski の助言に従ったものである. 高温域では非調和性が影響する方位が存在することが, Matsuura らにより報告されているが [7], 実験温度となる 500K では非常に小さいことを, Frenkel-Ladd 法で確認した.

以上の粒界への適用では, 非調和効果は小さく, 調和振動子近似で十分と思われる. そこで, この手法を他の格子欠陥である空孔および表面へ適用した. しかし, これらの系では, 非調和の影響が無視できない可能性があることが判明した. 最初に, この研究過程で導入したポテンシャルの高次項まで拡張したモーメント法を紹介し, 完全結晶に適用した結果を報告する. さらに単空孔および表面の結果を報告し, どのような非調和性が問題となったかを議論する.

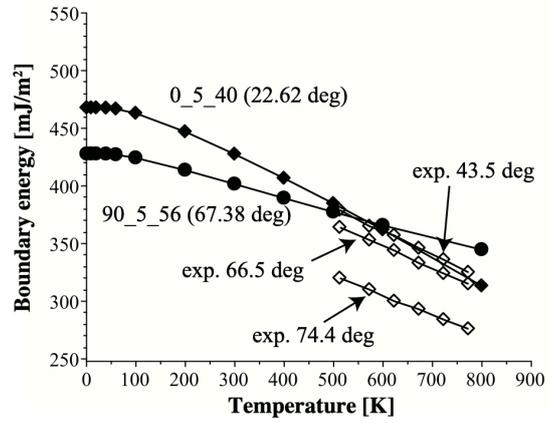


図 1: 対称傾角粒界エネルギーの温度依存性。

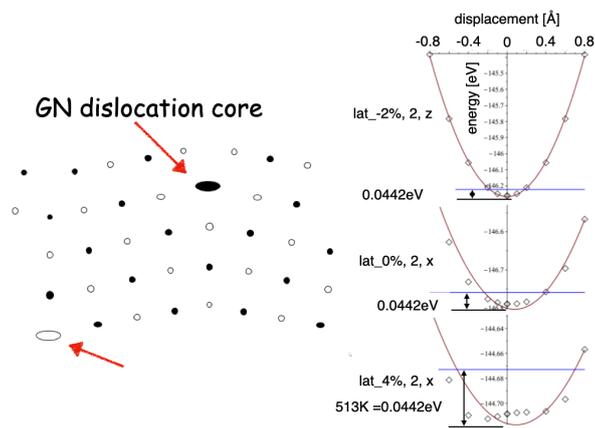


図 2: Al(001) 傾角粒界にある Geometrically necessary(GN) 転位とその周りでの揺らぎに対するエネルギー依存性。

## 2 手法：モーメント法

有限温度の非調和性を含めて自由エネルギーを計算する手法が、MD 計算で広く使われる LAMMPS(Large-scale Atomic/ Molecular Massively Parallel Simulator) 用に開発されている [8]. また, Quasi-harmonic 近似となるフォノン分散から熱力学積分する手法は Neugebauer らによって実用化されている [9]. しかし, これらを第一原理計算だけを用いて実装することは難しい. そこで, エネルギーポテンシャルへの高次項を取り入れる, Vu Van Hung らにより開発されている, モーメント法を試した [10, 11]. これを完全結晶に適用した結果をここで示す.

非調和な自由エネルギー  $F_{\text{anharm}}$  は,

$$\begin{aligned} F_{\text{anharm}} \approx & E_0 + F_{\text{harm}} \\ & + 3 \left\{ \frac{\theta^2}{k^2} \left[ \gamma_2 x^2 \coth^2 x - \frac{2\gamma_1}{3} \left( 1 + \frac{x \coth x}{2} \right) \right] \right. \\ & + \frac{2\theta^3}{k^4} \left[ \frac{4}{3} \gamma_2^2 x \coth x \left( 1 + \frac{x \coth x}{2} \right) \right. \\ & \left. \left. - 2(\gamma_1^2 + 2\gamma_1\gamma_2) \left( 1 + \frac{x \coth x}{2} \right) (1 + x \coth x) \right] \right\}, \end{aligned}$$

と求められる. ここでそれぞれ,

$$E_0 \equiv \sum_j \varphi(|a_j|),$$

がポテンシャルエネルギー,

$$F_{\text{harm}} = \theta[x + \log(1 - e^{-2x})],$$

が調和自由エネルギー,  $\theta = k_B T$ ,  $x = \frac{\hbar\omega}{2\theta}$  は温度と,  $\omega$  を振動数としてもとめた Einstein 温度で,

$$k = \frac{1}{2} \sum_{j\alpha} \left( \frac{\partial^2 \varphi_{j0}}{\partial u_{j\alpha}^2} \right) = m\omega^2$$

がポテンシャルの  $j$  サイトの  $\alpha$  方向の 2 次微分から調和振動子として求められる振動数  $\omega$  となる.  $m$  は Al の質量である.  $\gamma_{1,2}$  がそれぞれの高次項,

$$\gamma_1 = \frac{1}{48} \sum_j \frac{\partial^4 \varphi_{j0}}{\partial u_{j\beta}^4}, \gamma_2 = \frac{6}{48} \sum_j \frac{\partial^4 \varphi_{j0}}{\partial u_{j\alpha}^2 \partial u_{j\beta}^2}$$

で, それぞれの  $j$ - サイト上の  $\alpha, \beta$  方向についての 4 次微分である. fcc 完全格子では次の Table に示す通り 3 次の項はほぼゼロである.

微少偏位させて得られたエネルギー変化を VASP で計算し,

$$E_{\text{higher}}(l') = E_0(l') + \sum_{[k,l,m]} k_{klm}(l') \delta x^k \times \delta y^l \times \delta z^m$$

としてフィッティングによって  $k, l, m$  を指数とする高次項を求めた.

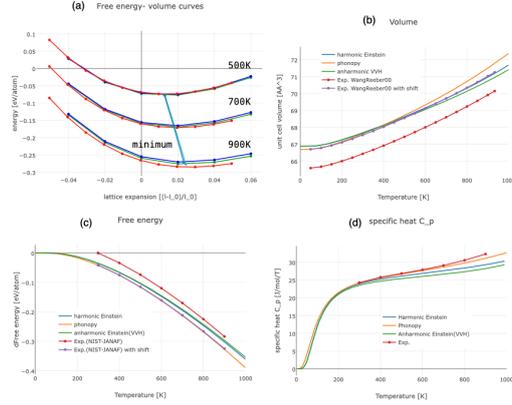


図 3: Moment 法で得られた完全結晶の熱物性. (a) エネルギーの格子定数依存カーブ, (b) 熱膨張, (c) 自由エネルギー, および (d) 比熱を調和振動子 (Einstein), phonopy および実験結果と比較している.

TABLE I. Higher order coefficients of the energy potential.

indexes	analytical	numerical	numerical	harmonic	VASP(2x2x2)	VASP(2x2x2)	VASP(3x3x3)
		p4 dev.=0.04	p4 dev.=0.10		dev.=0.04	dev.=0.10	dev.=0.10
0 [0 0 0]	-2.47840	-2.47840	-2.47840	-3.72303	-3.69879	-3.723027	
1 [2 0 0]	6.60522	6.60496	6.60288	6.66320	3.30538	3.37042	4.26487
2 [0 2 0]	6.60522	6.60496	6.60288	6.66320	3.33010	3.35011	4.27330
3 [0 0 2]	6.60522	6.60496	6.60288	6.66320	3.39418	3.35422	4.28811
4 [0 1 1]		1.720e-12	2.842e-13		0.02135	0.01158	-0.00212
5 [1 1 0]		1.600e-11	-1.125e-12		-0.02505	-0.01058	0.00217
6 [1 0 1]		1.720e-12	8.527e-13		0.03010	0.01165	-0.00154
7 [3 0 0]		-2.852e-09	-1.218e-10		-0.05000	0.00020	0.00054
8 [0 3 0]		-1.158e-09	-5.801e-11		-0.25417	-0.00222	0.00374
9 [0 0 3]		-2.147e-09	2.404e-11		0.25833	-0.00588	0.02284
10 [1 1 1]		-2.224e-26	-8.807e-12		-0.04375	0.00024	0.00056
11 [2 2 0]	29.14519	29.23755	29.34441		53.12500	9.96245	10.62694
12 [2 0 2]	29.14519	29.23755	29.34441		46.30102	9.91347	10.73143
13 [0 2 2]	29.14519	29.23755	29.34441		40.24235	10.46694	10.46041
14 [4 0 0]	6.35142	6.51689	6.84933		-3.54167	0.30400	-0.56800
15 [0 4 0]	6.35142	6.51690	6.84933		-14.47916	2.01067	-1.22133
16 [0 0 4]	6.35142	6.51689	6.84933		-47.29167	1.58400	-2.62133
standard dev.		0.000000	0.000014		0.000025	0.000047	0.000031

得られたいくつかのポテンシャルでの結果を Table I に示した. VASP で求めた高次のエネルギーはそれほど大きくない. 一方で, 第 2 近接までの相互作用を Lennard-Jones(LJ) 型の相互作用で見積もったポテンシャルでは, 4 次項が大きくなっていることがわかる.

この LJ 型のポテンシャルでいくつかの熱物性を完全結晶で求めた結果を Fig. 3 に示した. 調和振動子近似よりも実験値 [12, 13] に近づくことを期待したが結果はほとんど変わらなかった. 擬調和振動子近似の Phonopy の結果が実験値によく一致していることがわかる [14, 15].

LJ ポテンシャルで長時間のモンテカルロ計算を行い, Frenkel-Ladd 法により非調和効

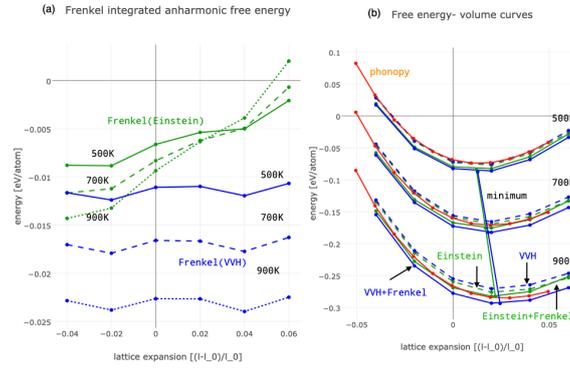


図 4: (a) Frenkel-Ladd 法により非調和自由エネルギー，および (b) その効果を加えたエネルギーの格子定数依存カーブ。

果を求めた。900K で，モンテカルロ計算の揺らぎの影響を抑えるには，10,000 ステップ程度のシミュレーションが必要となる。Frenkel-Ladd 法により非調和自由エネルギー，およびその効果を加えたエネルギーの格子定数依存カーブを Fig. 4 に示した。モーメント法を用いると，格子定数の依存性がほぼゼロとなるため，静的な計算だけで，有限温度の信頼性の高い格子定数が求められる。しかし，その差は微小である。従って，我々の対象系では，計算コストの高いモーメント法を導入するメリットは認められなかった。

### 3 計算結果

#### 3.1 Vacancy

Al の単空孔の生成自由エネルギーを求めた。この系に関しては，Neugebauer らが精密な計算を行っており，彼らは，UP-TILD(upsampled thermodynamic integration using Langevin dynamics) によって実験とほぼ一致する結果を報告している [9]。

2x2x2(31 原子) および 3x3x3(107 原子) ユニットセルサイズで求めた我々の計算結果を Fig. 5 に示した。2x2x2 では実験と一致しているが，より大きな 3x3x3 では実験と一致していない。これは，系の大きさが不十分なためと考えられる。それぞれのバネ定数を求めてみると，2x2x2 では，完全結晶より空孔モデルのバネ定数が低く出ていることから，高温になるにつれて空孔モデルが安定化し，生成エネルギーが小さくなる。一方，3x3x3 ではこれが逆転して，高温で生成エネルギーが上昇する。バネ定数の位置依存性をプロットすると Fig. 5(c) のようになる。空孔位置から最も離れたサイトのバネ定数においても，完全結晶のバネ定数から大きく離れており，より大きなサイズモデルの必要性が示唆される。

#### 3.2 Surface

表面エネルギーを  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  方位で計算した。基底状態でのエネルギーの大きさは，Wang らの第一原理計算 [17] や，Saxena らの経験ポテンシャルの結果 [16] と

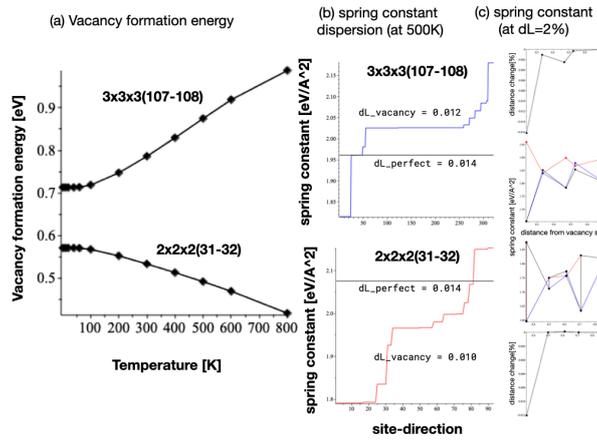


図 5: Al の単空孔の生成自由エネルギーの温度依存性, および各サイトのバネ定数分布.

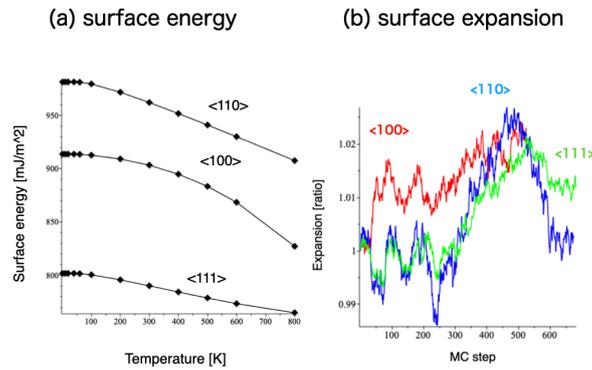


図 6: (a) Al 表面エネルギーの温度依存性, (b) Monte-Carlo シミュレーション中の Al 表面の面間隔変化.

一致している。しかし、温度依存性は大きく出ている。

この系では、静的な計算である Einstein 法だけでは信頼できる結果が得られているか確信がない。Einstein 法では、有限温度の熱膨張につれて系のサイズを大きくする。ところが、基底状態計算で表面を拡張する方向に体積変化させると、鉛直方向が正方歪によって収縮する。このような状態で求めた表面のバネ定数が有限温度を再現しているかは不明である。実際、Monte-Carlo シミュレーションを実行すると、全ての方位で 500K での格子定数に対応する 2% 程度の膨張が確認できる。これは、いかなる静的な計算でも克服できず、動的なシミュレーションが不可欠な格子欠陥と考えられる。

## 4 まとめ

Al のいくつかの格子欠陥を対象に、有限温度の自由エネルギー計算を試みた。粒界エネルギーは、500K 程度の時効温度域では、Einstein(Harmonic) で十分に信用できる結果

が得られる。バネ定数の非調和性を取り入れたモーメント法を完全結晶に適用した結果は、調和振動子近似とあまり変わらない結果であった。表面エネルギーに対しては、熱膨張の効果を静的に再現することが不可能であるため、動的なシミュレーションを伴った熱力学的積分が必須と考えられる。単原子空孔においても、この影響は無視することは難しく、さらに相互作用に欠陥サイトの影響を小さくするには、より大規模な動的計算が必要となる。

## 5 謝辞

本研究は JSPS 科研費基盤研究 (C) JP20K05067 「格子欠陥自由エネルギーの精密計算法の開発」により実施したものです。

## 参考文献

- [1] S. R. Nishitani, *Finite-temperature first-principles calculations of Al  $\langle 100 \rangle$  symmetric tilt grain-boundary energy*, Phil. Mag. 101(2021), 622, <https://doi.org/10.1080/14786435.2020.1855371> .
- [2] D. Frenkel, A.J. Ladd, *New Monte Carlo method to compute the free energy of arbitrary solids. Application to the fcc and hcp phases of hard spheres*, J. Chem. Phys. 81 (7) (1984) 3188–3193.
- [3] A. Otsuki, *Dissertation: Research on boundary energy of Al*, Kyoto Univ., 1990, in Japanese.
- [4] A. Otsuki, *Energies of  $[001]$  small angle grain boundaries in aluminum*, J. of Mater. Sci., 40 (2005), pp. 3219–23.
- [5] M.A. Tschopp and D.L. McDowell, *Asymmetric tilt grain boundary structure and energy in copper and aluminium*, Phil. Mag. 87 (2007), pp. 3871–92.
- [6] K. Parlinski, Z. Q. Li, and Y. Kawazoe, *Ab initio calculations of phonons in  $\text{LiNbO}_3$* , Phys. Rev. B, 61(2000), 272.
- [7] M. Matsuura, T. Yokoi, Y. Ogura, K. Matsunaga, *Anharmonicity in grain boundary energy for Al: Thermodynamic integration with artificial-neural-network potential*, Scripta Mater., 236 (2023), 115685.
- [8] R. Freitas, M. Asta, M. de Koning, *Nonequilibrium free-energy calculation of solids using LAMMPS*, Comp. Mater. Sci., 112 (2016) 333–341.
- [9] A. Glensk, B. Grabowski, T. Hickel, and J. Neugebauer, *Breakdown of the Arrhenius Law in Describing Vacancy Formation Energies: The Importance of Local Anharmonicity Revealed by Ab initio Thermodynamics*, Phys. Rev X 4, 011018 (2014).

- [10] Nguyen Tang, Vu Van Hung, *Investigation of the Thermodynamic Properties of Anharmonic Crystal by the Momentum Method, I. General Results for Face-Centred Cubic Crystals*, Phys. Stat. Sol. (b), 149(1988).
- [11] Vu Van Hung, K. Masuda-Jindo, Pham Dinh Tam, S.R. Nishitani, *Calculation of Thermodynamic Quantities of Metals and Alloys by the Statistical Moment Method*, J. Phase Equilibria, 22 (2001), 400–5.
- [12] K. WANG, R. R. REEBER, *The perfect crystal, thermal vacancies and the thermal expansion coefficient of aluminium*, Phil. Mag. A, 80 (2000), 1629-1643.
- [13] *Aluminum*, NIST Chemistry WebBook, SRD 69, (<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7429905&Mask=2#Thermo-Condensed>, accessed 23/11/23).
- [14] A. Togo, L. Chaput, I. Tanaka, and G. Hug, *First-principles phonon calculations of thermal expansion in  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$ , and  $Ti_3GeC_2$* , Phys. Rev. B, 81(2010), 174301.
- [15] A. Togo, and I. Tanaka, *First principles phonon calculations in materials science*, Scripta Mater., 108 (2015), 1–5.
- [16] S. Saxena, M. Spinola, P. Gupta, D. M. Kochmann, *A fast atomistic approach to finite-temperature surface elasticity of crystalline solids*, Comp. Mater. Sci., 211 (2022) 111511.
- [17] Z. Wang, D. Chen, Q. Fanga, H. Chen, T. Fan, B. Liu, F Liu, P. Tang, *Effects of finite temperature on the surface energy in Al alloys from first-principles calculations*, Appl. Surf. Sci. 479 (2019), 499–505.