

# 自由エネルギーの第一原理計算

関西学院大・理工 西谷滋人

【目的】材料開発の基礎となる状態図は、Calphad 法などの実験データに基づいた計算法が定着している。さらに近年の第一原理計算コードの普及によって、研究者が手軽に自由エネルギーを計算できる環境が整ってきている。いくつかの系における自由エネルギー計算の試みを紹介する。

【擬調和振動子近似】自由エネルギーの計算には、第一原理計算で得られるエンタルピー項だけでなく、エントロピー項を求める必要がある。いくつか知られた手法の中でも、擬調和振動子近似による有限温度効果の取り扱い信頼性が高い。これは、固体原子があるサイトの周りにほぼ調和振動する振動子として釘付けされているとして扱う。固体においては配置と振動の時定数が極端に違い、それらを独立して取り扱うことが可能となる。

【熱膨張，配置への影響】振動の自由エネルギーの変化を振動数の変化と見なしてテイラー展開すると次の式のように表せる。

$$\Delta F = \sum_i \{f(\omega_i + \delta\omega_i) - f(\omega_i)\} \simeq \sum_i f^{(1)}(\omega_i)\delta\omega_i \simeq f^{(1)} \sum_i \delta\omega_i$$

ここで、最後の変形は自由エネルギーの一次微分が振動数に依存しない場合に成り立つ。これは、高温において普通の金属同士の結合や固溶元素の周りで考えられる振動数変化程度では成り立っていることが図 1 よりわかる [1]。

さらに振動数の変化の和が 0 の場合は、自由エネルギー変化自身も消える。これは、固くなるサイトと柔らかくなるサイトが等しく、さらにバネモデルで考えると異種原子間のバネの硬さが同種原子間の相加平均のときに成り立つ。これは実際の系では考えにくいですが、理論計算においてよくとられるポテンシャルの相乗平均では自動的に満たしてしまう。

さらにいくつかの系における計算結果を通してどの程度信頼できる結果が得られているかを紹介する。

[1] K.Yuge, S.R.Nishitani & I.Tanaka, Calphad, **28** (2004), 167--171.

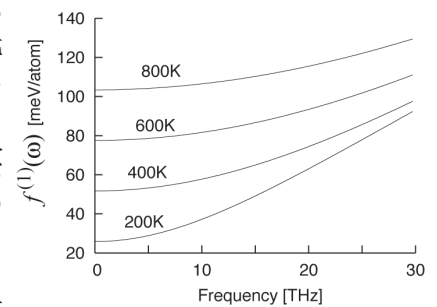


図1 振動自由エネルギーの一次微分の周波数依存性.