

# Al<100>対称傾角粒界エネルギーの有限温度第一原理計算

## Finite-temperature first-principles calculations of Al <100> symmetric tilt grain-boundary energy

関西学院大・理工・西谷滋人

Dept. of Informatics, Kwansai Gakuin Univ. ◦ S. R. Nishitani

### 1 イントロ

Al の粒界エネルギーでは、実験結果 [1] と計算 [2] あるいは理論的に予測される [3] 値に齟齬がある。端的には粒界傾角に対するエネルギーの立ち上がり角度が 0 度側と 90 度側で異なっているかどうかの差異である。この齟齬は一見微小な誤差と捕らえられてきたが、理論式が根拠としている転位論に見直しを迫る重大な齟齬である。

その齟齬の原因を明らかにするため、大規模な計算が企画されてきた。本研究では、基底状態エネルギーと有限温度自由エネルギーをすべて第一原理計算から求めた。ここで key となる手法は、長年状態図計算で培われてきた

- 基底状態 (Boettger 法)
- 調和振動子近似 (Einstein モデル)
- 非調和振動効果 (Frenkel 法)

である。これらの手法のコンセプトと、計算結果を以下で簡単に紹介する。詳しくは、添付の論文を参照されたい。

### 2 基底状態 (Boettger 法)

欠陥エネルギーは、欠陥を含んだ系と完全結晶とのエネルギー差で通常は求められる。ところが、粒界や表面などのいびつなスラブモデルを使う系では、標準のエネルギーをどのように定めるかによって結果が微妙に変化する。

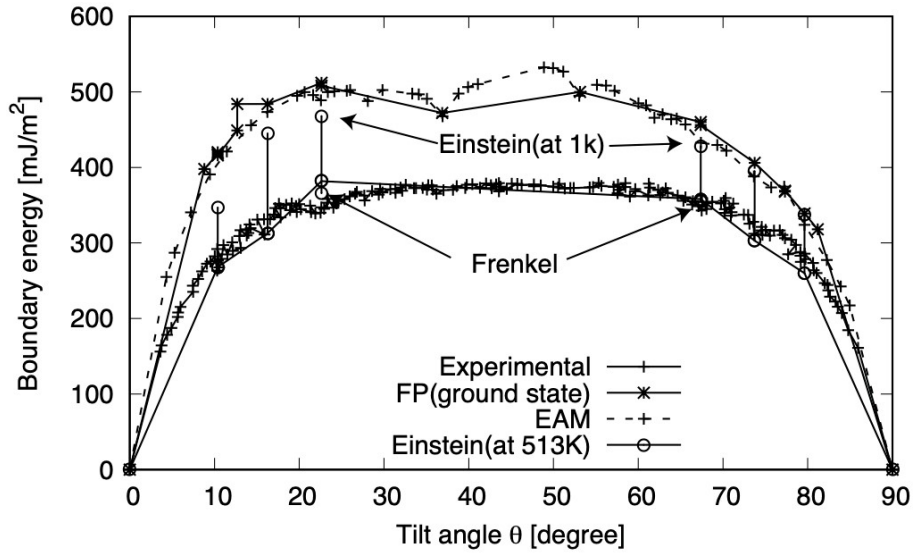


図 1 実験および各種計算による Al(100) 粒界エネルギーの比較.

表面エネルギーの計算で多用される Boettger 法を粒界に適用し、精確なエネルギーを導いた [4]. その結果を図 1 にまとめて示している. 基底状態のエネルギーは、経験的ポテンシャル EAM により求められた結果 [2] と一致している. また、傾角に対するエネルギーの立ち上がり角度は 0 度側と 90 度側で異なっている.

### 3 調和振動子近似 (Einstein モデル)

図 2 には Einstein 結晶と VASP 結晶の関係と、後述する Frenkel 法の関係を示している. 第一原理計算 (VASP) で求められるエネルギーに系がしたがった状態を現実結晶の最良モデルとするならば、Einstein model は原子がそれぞれのサイトに釘付けされて、その周りを熱振動しているモデルである.

原子それぞれのサイト  $i$  での有限温度での Helmholtz 自由エネルギー  $F_i$  は、

$$F_i = E_i^0 - k_B T \ln Z_i = E_i^0 - k_B T \sum_{j=x,y,z} \ln \left( \frac{\exp(-\hbar\omega_j/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega_j/k_B T)} \right)$$

で求められる. ここで  $E_i^0$  は基底状態のエネルギーを、 $\omega_j$  は  $x,y,z$  方向のバネ定数から求めた振動数を表している. この値を求めるために第一原理計算には VASP を用いた. 完全結晶と粒界モデルを用意して全ての等価なサイトでバネ定数を計算する.  $k$ -点は VASP が用意している自動生成機構を用いて、length=50 を用いた.

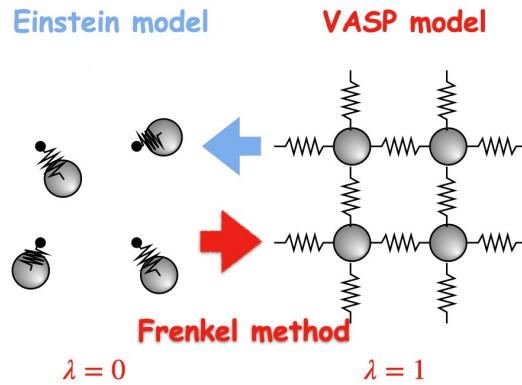


図 2 Einstein model と VASP model の対応関係.

粒界エネルギーは完全結晶のエネルギーとの差から求める。まず、完全結晶のある温度での最安定体積を定める。その体積での、粒界モデルのフィッティングで得られたバネ定数から計算される自由エネルギーとの差を求めて、その温度での粒界エネルギーを定めた。計算結果と実験結果 [1] との比較を図 3 に示した。温度依存性はよく一致している。また実験の測定温度 513K では、高傾角は、低傾角に近い値を示している。

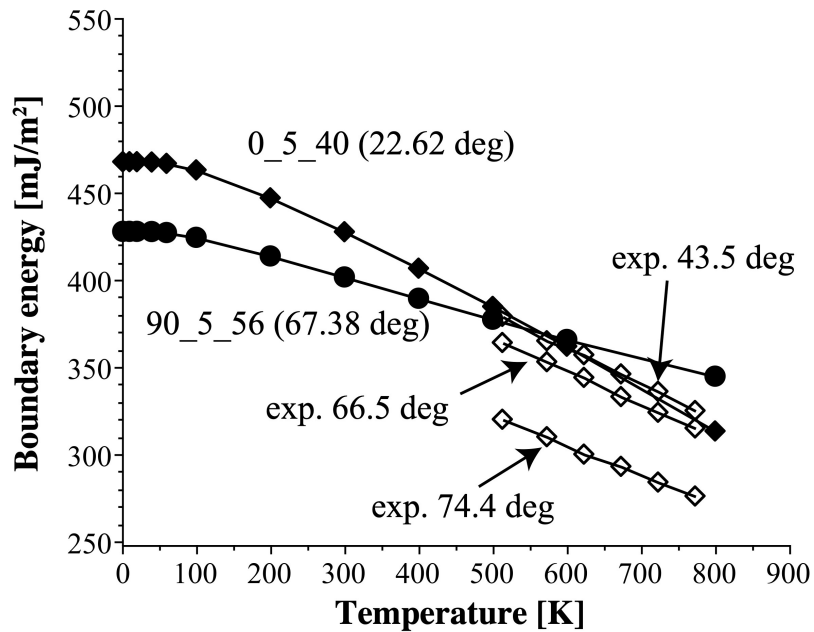


図 3 粒界エネルギーの温度依存性.

## 4 非調和振動効果 (Frenkel 法)

ここで用いた Frenkel 法は, Einstein モデルが示す調和振動子近似の理想モデルを出発点にして第一原理計算モデルが示す非調和振動子系へ向かって熱力学的積分 (Thermodynamical integration;TI) をとる [5].

仮想的な系のエネルギーを

$$E_{\text{total}} = \lambda E_{\text{VASP}} + (1 - \lambda) E_{\text{Einstein}}$$

とし, この  $\lambda$  を変えて平衡 Monte Carlo(MC) シミュレーションを行い, 各ステップでの

$$\frac{dE_{\text{total}}}{d\lambda} = E_{\text{VASP}} - E_{\text{Einstein}}$$

を記録する. その平均から,

$$F_{\text{VASP}} = F_{\text{Einstein}} + \int_0^1 \left\langle \frac{dE_{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle d\lambda$$

にしたがって, 解析的に求められる Einstein 結晶の自由エネルギーを基準にして, 積分によって VASP 自由エネルギーを求める.

Frenkel 結晶では Einstein 結晶で求めた体積に固定して MC を行った. 得られた計算結果と実験結果 [1] をまとめた値を図 1 にプロットしている. 基底状態では実験結果から離れているが, Einstein 結晶でほぼ一致している. また, Frenkel 結晶は Einstein 結晶からあまり離れておらず, 非調和効果は少ないと結論づけられる.

参考文献

- [1] 大槻徹, 「アルミニウムの粒界エネルギーに関する研究」, 京都大学学術情報リポジトリ, (1990), p.233.
- [2] M. A. Tschopp and D. L. McDowell, *Phil. Mag.*, **87**(2007), 3871.
- [3] W. T. Read and W. Shockley, *Phys. Rev.*, **78**(1950), 275.
- [4] 西谷滋人, 大澤一人, 山本洋佑, *軽金属*, 第 69 巻 10 号 (2019), p.518.
- [5] D. Frenkel, in *Molecular-dynamics simulation of statistical-mechanical systems: proceedings of the 97th international school of physics " Enrico Fermi,"* (1986), pp. 151–188.