

Cu 完全結晶の解析的・数値的 非調和 自由エネルギー

関西学院大・理工
西谷滋人

Analytical/numerical anharmonic free energy of pure Cu system

Dept. of Informatics, Kwansei Gakuin Univ.

S. R. Nishitani

■背景 著者らは、調和振動 Einstein 近似をベースにして欠陥エネルギーを計算する有限温度第一原理計算手法を Al の対称傾角粒界エネルギーに適用し、実験結果 [1] と非常に良い一致を示した [2]。対象となった 500K での非調和効果は、平衡モンテカルロ法 (Metropolis MC) で熱力学積分を実行する Frenkel 法ではあまり大きくなかった。この手法では、より高温や非調和効果の大きい系では、第一原理計算を併用すると計算に時間がかかる。そこで、本研究では、Vu Van Hung らが開発した非調和効果を解析的に求める手法 [3] と比較検討を行った。

■手法 Vu Van Hung らは Statics moment method(SMM) と名付けた、自由エネルギーの非調和項をポテンシャルの高次微分係数から解析的に求める表式を導いている。

本研究では、系のサイズ (whole scale parameter, l') において、対象の原子座標を微小量 $\delta x, y, z$ 移動させ高次の多項式にフィッティングし、

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

[2,2,0] および [4,0,0] の微係数 k_{klm} を求めた。エネルギーは、経験的 2 体間ポテンシャルおよび VASP による第一原理計算によって求めた。

■結果 図 1 に第一原理計算で求めた Cu のエネルギーを使って、調和近似、非調和効果も含めた熱膨張係数を実験結果とともに示した。高温では非調和効果が大きく影響して、計算結果に差が出ている。経験的ポテンシャルを用いて求めた非調和効果は、解析的な SMM は正の寄与であるが、Frenkel 法によるシミュレーション結果は負の寄与となる。発表では、これらの詳細な議論と、Al の結果について報告する。

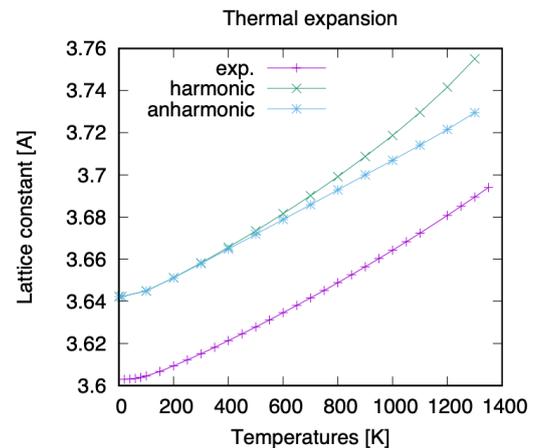


図 1 Cu の熱膨張の調和近似計算 (harmonic), 非調和効果を取り込んだ計算 (anharmonic) と実験結果 (exp.).

- [1] 大槻, 「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] S. R. Nishitani, “Finite-temperature first-principles calculations of Al <100> symmetric tilt grain-boundary energy”, *Phil. Mag.*, **101**, (2021), 622-642.
- [3] Nguyen Tang and Vu Van Hung, “Investigation of the Thermodynamic Properties of Anharmonic Crystals by the Momentum Method. I. General Results for Face-Centred Cubic Crystals”, *Physica Status Solidi (b)*, **149**, (1988), 511-519.