

hinshinkiei

第一原理熱力学に基づいた 相平衡の高精度計算

1. はじめに

材料の相平衡を議論するためには、材料の自由エネルギー を温度の関数として求めることが必要である. 第一原理計算 により絶対零度における材料の全エネルギーを評価すること ができるが、有限温度下での自由エネルギー、平衡状態図を 評価するためには、第一原理計算と統計熱力学手法を組み合 わせた方法が必要である. これを著者らは「第一原理熱力学 計算」と呼んでいる. 例えば, 二元固溶体に対する最も単純 な近似は、正則溶体近似であり、第一原理計算から相互作用 パラメータを求めれば、固溶体の自由エネルギーを評価する ことができる.しかし,正則溶体近似は混合エンタルピーが 組成50%のところで対称であり、原子配置によるエネルギ 一差を表現できないなど、一般的な合金での熱力学を表現す るときには妥当なモデルでない.現実の系に適した配置のエ ネルギーを表現するため、構造に含まれる原子のペアや三角 形,四面体といった「クラスター」の数と相互作用の大きさ により合金構造のエネルギーを表現するというのがクラスタ ー展開法⁽¹⁾⁻⁽³⁾であり、古くから主に FCC, BCC といった構 造を持つ系での平衡状態図計算に適用されてきた. 例えば, Connoly-Williams の方法⁽⁴⁾⁽⁵⁾では,FCC の二元系合金にお いて、5個の規則構造の計算から、5個のクラスターの相互 作用を評価する.しかし、この方法では正則溶体近似と同様 に,エネルギー予測の精度が不十分である.

近年,計算機と計算技術が飛躍的に進歩したことにより, 高精度の第一原理計算を多数実行することが可能になってき た.この網羅的な第一原理計算とクラスター展開法や統計熱 力学手法を組み合わせることにより,自由エネルギーの高精

世 古 敦 人*

度な予測が可能となった. また,非最密構造や欠陥構造,表面、界面,多元系などに適用範囲を広げることが可能になり,実用的に興味ある材料系についての相平衡を議論することが視野に入ってきた.本稿では,著者らが提案してきた計算手法を中心に,第一原理熱力学計算について紹介する.また,著者が中心となって行ってきた第一原理熱力学計算を用いた研究として,酸化スズにおける結晶構造の予測や,スピネル酸化物における規則不規則過程の予測結果について紹介する.

2. 高精度クラスター展開法

クラスター展開法では、各格子点iでの原子種をスピン変数 σ_i で区別する. A-B二元系において、原子配置のエネル ギーは

$$E = V_0 + \sum_i V_i \sigma_i + \sum_{i,j} V_{ij} \sigma_i \sigma_j + \cdots$$
$$= \sum_{\alpha} V_{\alpha} \cdot \varphi_{\alpha}$$
(1)

と表される. α はクラスターの識別子である. φ_{α} は, クラ スター α の相関関数と呼ばれ, 与えられた原子配置におけ るクラスターの平均的原子配置を表現したものであり, 相関 関数により異なる原子配置が区別される. 例えば, A 原子 を $\sigma_i = +1$, B 原子を $\sigma_i = -1$ とした場合に, 最隣接の格子 点にあるペアがすべて A-A, A-B, B-B である原子配置の場 合, 最隣接ペアの相関関数 φ_{NNpair} はそれぞれ $\varphi_{NNpair} = +1$, $\varphi_{NNpair} = -1$, $\varphi_{NNpair} = +1$ となる. V_{α} はクラスター α 項のエ ネルギー E への寄与の大きさを表す係数であり, 有効クラ スター相互作用 (Effective cluster interaction, ECI)と呼ばれ

^{*} 京都大学助教;工学研究科材料工学専攻(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

First-Principles Thermodynamic Calculation of Phase Stability with Controlled Accuracy; Atsuto Seko(Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: first principles calculation, cluster expansion, phase stability, thermodynamic calculation, spinel oxides, tin oxides, order-disorder 2012年2月27日受理

る. この ECI を第一原理計算から高精度に見積もることが できれば,基底状態の構造,自由エネルギーや平衡状態図を 高精度に評価することができる.

第一原理計算では、原子の種類と組成、原子座標を決めた 上で、構造最適化計算を行い、全エネルギーを評価する.第 一原理計算とクラスター展開法を組み合わせる場合、一般的 に、N種類のモデル構造について第一原理によるエネルギ ー計算を行い、最小二乗法によりm(<N)個の ECI を決定 する⁽²⁾. この場合、エネルギーの予測精度に影響を与えるも のは、クラスターの数・種類、エネルギー計算を行うモデル 構造の数・種類である.クラスターの組み合わせは、遺伝的 アルゴリズムなど効率の良い手法により最適化され⁽⁶⁾、



クラスター α の相関関数

図1 (a)偏った相関関数を持つモデル構造を用いてク ラスター展開を行っている例.点が第一原理計算 によるエネルギー値,点線がクラスター展開によ るエネルギー値.(b)の幅広い相関関数を持つモ デル構造を用いてクラスター展開を行っている例 と比べて,予測誤差は大きくなる.(c)すべての 原子配置(構造母集団)の相関関数に対する分布. 幅広い相関関数を持つようにモデル構造を最適化 するため,文献(8)では,回帰分析に基づき,予 測精度が最も高まる構造をモデル構造として選択 する.文献(9)では,(c)のように,構造母集団の 構造を,統計学に基づいた方法により相関関数に 従って分類し,それぞれのグループから均一にモ デル構造を選択する.

$$(\text{CV})^2 = \frac{1}{N} \sum_i |\hat{E}_{\text{CE}}(i) - E_{\text{DFT}}(i)|^2$$
 (2)

で表される交差検定スコア(Cross validation (CV) score)を 最小にするような組み合わせを探索することが一般的であ る⁽⁷⁾.ここで、 $\hat{E}_{CE}(i)$ は、i番目の構造以外の N-1 種類の第 一原理計算を元にクラスター展開して求めたi番目の構造の エネルギー値、 $E_{DFT}(i)$ はi番目の構造の第一原理計算によ るエネルギー値である.交差検定スコアは、第一原理計算を 行った構造以外に対する予測精度を、第一原理計算を行った 構造のみから評価する指標の一つである.

しかし,図1(a)のように,偏ったモデル構造について第 一原理計算を行い、その結果を用いて、大きく離れた構造の 予測を行うと、交差検定スコアが低いにも関わらず、計算誤 差の大きい場合がある.構造の分布は、一般的に相関関数に 対して図1(c)のようになっているので、ランダムにモデル 構造を選択したときに、このようなことが起こりやすい. す べての構造に対する計算誤差を小さくするためには,図1 (b)のように、幅広いモデル構造に対して第一原理計算を行 い、その結果を用いてクラスターの組み合わせを最適化する 必要がある.著者らは、統計学的な方法に基づくモデル構造 の選択方法を提案した⁽⁸⁾⁽⁹⁾.有限温度での自由エネルギーや 平衡状態図を計算する場合には、すべての構造のエネルギー を高精度に予測することが重要であるため、モデル構造選択 の重要性が高くなる. さらに,構造が非稠密の場合,対称性 が低いため独立なクラスターの数が増える. それに従って, 必要となるモデル構造も多くなるため、モデル構造選択の手 法が有効である.

実用的には、上述のクラスター選択とモデル構造選択を交 互に繰り返し、交差検定スコアの構造数に対する収束を調べ ることにより、最適なクラスターの組み合わせ、モデル構造 の数・組み合わせを決定する.同様の手続きを幾つかのクラ スター数mに対して行い、交差検定スコアのクラスター数 に対する収束を調べ、最適なクラスター数を決定し、最適な ECIを得る.

3. 不定比酸化スズの構造

SnO₂は常温・常圧下でルチル型構造を持ち,酸素欠乏型の不定比を取りやすいことが知られている.不定比SnO_{2-x} (0 < x < 1)については,Sn₂O₃のような化合物形成の報告例はあるものの,その構造や相安定性についてほとんど実験的情報はなかった.著者らは,第一原理計算とクラスター展開法を組み合わせることで,不定比SnO_{2-x} (0 < x < 1)の構造と相安定性についての知見を得た⁽¹⁰⁾.実験的に知られているSnOのリサージ型構造は,ルチル型構造のSn原子副格子を保ったまま,O原子副格子に空孔を規則的に配置した構造と考えることができる.著者らはこれに注目し,不定比SnO_{2-x}の酸素空孔の配列を検討した.

酸素空孔を様々に取り入れた750種類のモデル構造につい て第一原理計算を行い,261種のクラスターの候補から遺伝



図2 酸化スス化合物のリサージ構造 SnO とルチル構造 SnO₂を基準にしたエネルギー. ●および〇は ルチル構造の(101)面に酸素空孔が一層並んだ Sn_{n+1}O_{2n}ホモロガス構造. ●は安定な構造.

的アルゴリズムによって最適な25種のクラスターを選び出 した.FCC などの結晶構造を持つ二元系と比較すると,結 晶構造の対称性が低く,多くのクラスターが必要となる.ま た,モデル構造に多くの酸素空孔を含んでいるため,第一原 理計算において構造緩和が大きく,構造緩和によるエネルギ ーを表現するためには,多くのクラスターが必要となる.こ のように酸化スズ系では多くのクラスターが必要となる.こ のように酸化スズ系では多くのクラスターが要求されるた め,多くのモデル構造における第一原理計算が必要となって いる.ECI の評価後,48原子の2×2×2 スーパーセルの中 でのすべての酸素原子配置のエネルギーを算出し,基底状態 での構造探索を行った.また,より長周期の構造を探索する ため,10368原子までのスーパーセルを用いて,焼きなまし 法(Simulated Annealing, SA)を行った.

図2は、幾つかの組成において、最安定構造の生成エネル ギーを示したものである、生成エネルギーはリサージ型 SnO とルチル型 SnO₂を基準としている、凸包上にエネルギ ーが位置する Sn₂O₃ を Sn₃O₄ だけが安定相となることを示 している、図2に示すように、この Sn₂O₃ および Sn₃O₄ は、ルチル構造の(101)面に酸素空孔が並んだ層状構造を持 ち、酸素空孔層の間隔が組成に応じて変化する Sn_{n+1}O_{2n} と いう一連のホモロガス構造となることが判明した、この構造 は、従来の粉末 X 線回折の実験結果と矛盾しないものであ った、電子状態の解析の結果、酸素空孔層に隣接した Sn は 形式電荷+2 価の状態にあり、孤立電子対(ローンペア)をも つことがわかった、これがホモロガス構造における酸素空孔 層の安定化に寄与しているものと推測できる.

4. MgAl₂O₄ スピネルにおける規則不規則過程

スピネル酸化物は, AB₂O₄ という組成式で表現され, A, B 原子が O 原子副格子(FCC)の四面体位置と八面体位置を

占有する構造を持つ.温度上昇により、A原子とB原子の 置換に起因した陽イオンサイトにおける不規則化が起こる. このような構造を持つ $MgAl_2O_4$ スピネルにおいて、第一原 理熱力学計算により、規則不規則過程の予測を行っ た⁽⁸⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾.有限温度下における原子配置効果を取り入れる 統計力学的手法として、モンテカルロ法を採用した.

上述のように,有限温度物性を高精度に予測するために は,クラスター選択,モデル構造選択に基づいた方法を用い ることが重要となる.また,スピネル酸化物のような形式電 荷の異なるイオンの配置を伴う複合酸化物においては,原子 配置に伴う長距離の相互作用が非常に大きく,長距離相互作 用を取り入れることが重要である.通常,周期的境界条件を 持った100原子以内の構造での第一原理計算から独立な相互 作用を抽出する場合,短距離のクラスターの相互作用のみ抽 出することができる.このとき,第一原理計算において周期 的境界条件のもとで考慮されている長距離相互作用が短距離 相互作用に繰り込まれるため,10000原子程度のセルを用い たモンテカルロ法などの統計熱力学計算を行う際にエネルギ ーの予測誤差が大きくなる.

ここでは、精度の異なる三種類のクラスター展開を行った。一つ目は陽イオン配置をランダムに選んだ115種類のモ デル構造のエネルギーから、5種類のペアクラスターを含む 24種のクラスターを最適化したものである(CE1)⁽¹¹⁾.二つ 目は、最適化した55構造のエネルギーから5種類のペアク ラスターを含む17種のクラスターを最適化したものである (CE2)⁽⁸⁾.CE1と比較すると、交差検定スコアはほぼ同じ であるものの、モデル構造を最適化することにより、幅広い 構造に対する予測精度が向上した。三つ目は、最適化した 250構造から14種類のペアクラスターを含む41種のクラスタ ーを最適化すると同時に、点電荷モデルにより長距離クーロ ン相互作用を有効的に取り入れたものである(CE3)⁽¹²⁾. CE1,CE2と比較すると、短周期の構造に対する予測精度だ けでなく、より長周期の構造に対する予測精度も向上した.

まず,得られた三種類のクラスター展開を用いて,56原 子のユニットセル内でのすべての陽イオン配置のエネルギー を計算し,基底状態の構造を探索した.その結果,三種類す べてのクラスター展開において、基底状態の構造は、四面体 位置にすべての Mg 原子が存在する正スピネル構造と予測 された. これは実験報告と一致している. 次に, カノニカル アンサンブルのモンテカルロ法により陽イオンの置換比率の 温度依存性を見積もった. モンテカルロ法により求めた陽イ オンサイトの置換比率(Mg原子が八面体位置を占有する比 率)の温度依存性を図3に示す.すべてのクラスター展開に おいて、温度の上昇に伴い置換比率が上昇し、実験において も温度上昇に伴い置換比率が上昇するという傾向は見られ る.しかし、計算では温度が下がるにつれて正スピネルに近 づくものの、実験では置換比率が0.1以下にならない.これ は、MgAl₂O₄のような酸化物では一般的に陽イオンの拡散 が遅く、実験的に熱平衡状態を得るのが困難であることがそ の理由として考えられる.



図3 MgAl₂O₄スピネルにおける置換比率の温度依存 性. 点は実験値.

次に、三種類のクラスター展開による高温域での置換比率 について、実験との比較を行った.CE1による置換比率の 予測は実験に近いものの、上述のようにエネルギーの予測誤 差は大きいため、CE1による予測は偶然の一致であると考 えられる.CE2では、CE1に比べて短周期構造に対する予 測精度は向上しているものの、長周期構造に対する予測精度 が低く、不連続に置換比率が変化し、実験と一致しない.し かし、長距離相互作用を含めたCE3では、予測された置換 比率は実験に近くなる.以上の結果は、短距離相互作用、長 距離相互作用の両方を高精度に評価して初めて、置換比率の 温度依存性が高精度に評価できることを示している.このよ うに、有限温度下での現象や熱力学量の予測においては、す べての構造に対するエネルギーの予測精度を評価すると同時 に、その予測精度を向上させることが非常に重要である.

5. おわりに

本稿では、第一原理計算とクラスター展開法、モンテカル 口法を組み合わせた有限温度での相平衡を計算する方法を紹 介した.この方法により、非稠密構造を持つ系に対しても、 実験データに依らずに、第一原理計算の精度を損なうことな く自由エネルギー・平衡状態図を求めることができる.本稿 では,原子配置による有限温度効果を取り入れる方法につい てのみ紹介したが,必要に応じて,格子振動や磁気配置によ る効果を含めることでより精度の高い計算が可能となる.こ のような第一原理熱力学計算の方法はまだ発展途上であり, 今後の発展が期待される.なお,著者が開発したクラスター 展開法,モンテカルロ法に基づいた自由エネルギー・平衡状 態図計算のためのプログラムが⁽¹³⁾に公開されている.ま た,本研究は科研費若手研究A(23686090)の助成を受けた ものである.

文 献

- (1) J. M. Sanchez, F. Ducastelle and D. Gratias: Physica, **128 A** (1984), 334.
- (2) D. de Fontaine: Solid State Physics, edited by H. Ehrenreich and D. Turnbull, Academic Press, 47 (1994), 33–176.
- (3) F. Ducastelle: Order and Phase Stablity in Alloys, Elsevier Science, (1994).
- (4) J. W. D. Connolly and A. R. Williams: Phys. Rev. B, **27** (1983), 5169.
- (5) 菊池良一,毛利哲雄:クラスター変分法-材料物性論への応用,森北出版,(1997).
- (6) G. L. W. Hart, V. Blum, M. J. Walorski and A. Zunger: Nat. Mater., 4 (2005), 391.
- (7) A. van de Walle and G. Ceder: J. Phase. Equil., 23 (2002), 348.
- (8) A. Seko, Y. Koyama and I. Tanaka: Phys. Rev. B, **80** (2009), 165122.
- (9) A. Seko and I. Tanaka: Phys. Rev. B, 83 (2011), 224111.
- (10) A. Seko, A. Togo, F. Oba and I. Tanaka: Phys. Rev. Lett., 100 (2008), 045702.
- (11) A. Seko, K. Yuge, F. Oba, A. Kuwabara, I. Tanaka and T. Yamamoto: Phys. Rev. B, 73 (2006), 094116.
- (12) A. Seko and I. Tanaka: in preparation.
- (13) A. Seko: clupan code, http://sourceforge.net/projects/clupan/



世古敦人