

# 第一原理統計熱力学計算に基づく合金の 構造・相安定性と物性の予測

弓削 是貴\*

## 1. はじめに

合金の物性は原子配置や組成、結晶構造などに大きく左右されるため、対象とする系の熱力学的安定性や物性と構造の関係を実験的なパラメータを必要としない第一原理計算に基づいて理解することは、合理的かつ効率的な合金材料設計において極めて重要であると考えられる。しかし、これらの理解には一般に天文学的な数の構造に対する電子系・格子系の計算が必要であり、第一原理からの直接のアプローチは通常不可能である。そこで代替手法との組み合わせが必須となるが、規則構造同士のエネルギー差が meV/atom オーダーの合金系が多数存在する<sup>(1)</sup>ことをふまえると、精確な安定性予測の為に同程度のオーダーの精度を有すること、かつエネルギー(或いは物性)が系の構造を指定する原子配置や組成などで完全に記述可能な手法を用いることが望ましい。クラスター展開(Cluster Expansion, CE)法<sup>(2)</sup>は原子配置・組成に関して完全かつ規格直交化された基底関数でエネルギーを表現する手法であり、第一原理計算との組み合わせにより電子系・格子系の自由エネルギーを考慮して最も高精度・高効率に合金の構造・相安定性を予測できる手法の一つとして発展してきた。その適用範囲は2元系・多元系のバルクの平衡状態図<sup>(3)(4)</sup>や、表面偏析<sup>(5)(6)</sup>、合金ナノ粒子<sup>(7)</sup>などの安定性の予測に加え、系が取りうる全ての規則・不規則構造に対する誘電定数<sup>(8)</sup>や弾性定数<sup>(9)</sup>などの物理量の包括的な予測にも応用されている。また、基底関数や相互作用を統計学の理論に基づいて最適化する研究<sup>(10)-(12)</sup>も盛んに行われ、多くの系で第一原理の精度を殆ど損なわずにエネルギーや物性を予測可能になってきている。しかし、CE法では本質的な欠

点があり、(1)相互作用が格子に依存する、(2)エネルギーや物性に対する歪の効果が精確に評価できない。これらに起因して従来のCE法の適用範囲は実験的に結晶構造の良く分かっている系や単一の格子のみを含む系、構造が温度・組成・原子配置などに依存しない系などに限定され、さらには特定の系において予測精度が顕著に低下するという問題を抱えていた。近年、著者らは上記(1)、(2)の問題点を克服できる新規CE法の開発に成功した。本稿では特に(1)に焦点を絞り、問題点克服の為に手法の概念と導出、応用について簡単に紹介する。

## 2. 多形を有する系を扱うクラスター展開法の開発

従来のCE法ではスピン変数 $\sigma_i$ を導入し、格子点 $i$ における占有元素を指定する(例.  $\sigma_i = +1$ はA,  $\sigma_i = -1$ はBが占有)。このとき原子配置 $\vec{\sigma}$ に依存した任意のスカラー量 $f$ は、原子配置に関して完全かつ規格直交化された基底関数(クラスター関数) $\Psi$ で以下のように展開される。

$$f(\vec{\sigma}) = \sum_w \langle f(\vec{\sigma}) | \Psi_w(\vec{\sigma}) \rangle \Psi_w(\vec{\sigma}) \quad (1)$$

ここで $\langle | \rangle$ は $\vec{\sigma}$ 空間における内積であり、和 $w$ は格子点の組み合わせで構成される全ての可能な「クラスター」についてとる。 $\langle f(\vec{\sigma}) | \Psi_w(\vec{\sigma}) \rangle$ はクラスター $w$ のクラスター有効相互作用(Effective Cluster Interaction, ECI)と呼ばれ、複数の規則構造に対して第一原理から得たスカラー量(例えば内部エネルギー)を式(1)に適用することで求まる。基底関数 $\Psi$ は、各格子点において $\sigma$ の冪乗から適当な直交化法で構築した基底の張るベクトル空間のテンソル積をとることで得られる。以上のことから、CE法での相互作用は格子に依存す

\* 京都大学助教；大学院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-based Statistical Thermodynamics Approach to Phase Stability and Configurational Properties in Alloys; Koretaka Yuge (Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)  
Keywords: first-principles calculation, alloy, variable-lattice cluster expansion, multiple lattices, phase stability, surface alloy  
2013年1月23日受理[doi:10.2320/materia.52.278]

ることが明らかである。これは、スピン変数  $\sigma$  が格子点の位置に関する情報を持っていないことに起因する。したがって、従来の CE 法では複数の格子点の規則構造のエネルギーを単一の式で表現することができないという問題点がある。

このような問題点を克服する為に、著者は CE 法を拡張した可変格子 CE (Variable-Lattice CE, VLCE) 法<sup>(13)(14)</sup>を開発した。VLCE 法では、原子配置を指定する「基準格子」と、基準格子からの格子点の変位を指定する抽象的な「仮想格子」という 2 種類の新しい概念の格子を導入し、結晶構造を表現する。基準格子上の元素の占有をスピン変数  $\sigma_i$  で、格子点の変位を仮想格子点のスピン変数  $\tau_p$  で表現する。複数の格子点の原子配置は  $\vec{\sigma}, \vec{\tau}$  によって指定される。この概念の模式図を図 1 に示す。図中では例として、仮想格子の黒四角は基準格子からの変位がゼロ、白四角は水平方向に単位格子の格子定数の 2 分の 1 変位すると定義されている。このようにして、VLCE 法での複数の格子点での原子配置で決定されるスカラー量を表現する為の基底関数  $\Phi$  は次の手続きで得られる。

$$v: \{\Phi(\vec{\sigma}, \vec{\tau})\} = v: \{\rho(\sigma_1)\} \otimes \dots \otimes v: \{\rho(\sigma_N)\} \otimes v: \{\zeta(\tau_1)\} \otimes \dots \otimes v: \{\zeta(\tau_R)\} \quad (2)$$

ここで  $v: \{\rho(\sigma_i)\}$  と  $v: \{\zeta(\tau_p)\}$  はそれぞれ基準格子、仮想格子の格子点  $i, p$  上の基底  $\rho, \zeta$  の張るベクトル空間である。式 (2) から、スカラー量を展開する VLCE 法の表式が直ちに得られる。さらに、格子に依存する CE 法と格子に依存しない VLCE 法の相互作用の間には、与えられた格子  $\vec{\tau}_i$  に対して次の関係式が成立する。

$$\langle \Psi_w(\vec{\sigma}) | f(\vec{\sigma}) \rangle = \langle \Phi_\alpha(\vec{\sigma}, \vec{\tau}) | f(\vec{\sigma}, \vec{\tau}) \rangle + \sum_{\beta} \sum_L \langle \Phi_{\alpha, \beta}^{(L)}(\vec{\sigma}, \vec{\tau}) | f(\vec{\sigma}, \vec{\tau}) \rangle \Phi_{\beta}^{(L)}(\vec{\tau}_i) \quad (3)$$

ここで、左辺は CE 法のクラスター  $w$  の相互作用、右辺第一項は  $w$  に対応した基準格子点上のクラスター  $\alpha$  の相互作用、第二項はクラスター  $\alpha$  とカップリングする仮想格子点上の全てのクラスター  $\beta$  と基底の種類  $L$  の組み合わせ  $\beta, L = \{\beta, \beta', \beta'', L, L', L''\}$  に対応する ( $L'$  は直交座標の各座標軸方向を表す)。したがって直感的には、実際の格子点のク

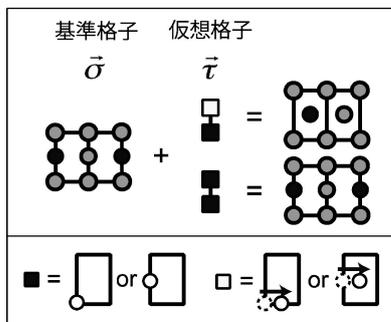


図 1 VLCE 法の概念の模式図。上図：原子配置を指定する「基準格子」と格子の変位を指定する「仮想格子」の組み合わせにより、構造が決定される (右辺)。下図：上図で用いた仮想格子の格子点の変位の定義。

ラスター  $w$  の相互作用は、変位前の基準格子点の対応するクラスターの相互作用と、そのクラスターを変位させる仮想格子点のカップリングの寄与 (右辺第二項) を全て足し合わせたものとして解釈できる。このように与えられた単一格子での CE 法の相互作用が VLCE 法の相互作用で記述できるということは、CE 法の基底関数や相互作用を最適化する手法が、VLCE 法にそのまま適用可能であることを示唆している。

VLCE 法を実際の合金系に適用する場合には、対称操作の扱いが問題となる。即ち、CE 法では格子の持つ対称操作で移すことのできるクラスターは全て等価となる為、式 (1) の和は実際には非等価なクラスターのみを考え、基底関数  $\Psi_w(\vec{\sigma})$  の値はクラスター  $w$  と等価な全てのクラスターに関する平均値を取れば良い。対称性に基づくクラスターの分類により、CE 法で用いる基底関数の数を減らすことが可能になる。しかし、VLCE 法では一般に異なる対称操作を有する複数の格子を同時に扱うことと、仮想格子は人為的に導入した抽象格子の為、クラスターの分類方法は自明ではない。実際に、VLCE のクラスターを特定の格子の対称性に基づいて分類すると、複数の規則構造に対してエネルギーの予測精度が顕著に減少する。このような問題点を解決するため、著者は格子の対称性の情報を演算子に取り入れた次式の新規分類手法を開発<sup>(14)</sup>した。

$$(\Phi_{\text{aug}})^{-1}(\hat{T}_{\text{aug}} \cdot \mathbf{f}) = \hat{U}_{\text{aug}} \cdot \mathbf{V}_{\text{VLCE}} \quad (4)$$

ここで  $\Phi_{\text{aug}}$  は対称操作から得られる全ての構造のクラスターの基底関数の行列、 $\mathbf{f}$  は全ての非等価な構造に対するスカラー量を要素に持つベクトル、 $\hat{T}_{\text{aug}}$  は  $\mathbf{f}$  を  $\Phi_{\text{aug}}$  に対応させる対称性に関する演算子、 $\hat{U}_{\text{aug}} \cdot \mathbf{V}_{\text{VLCE}}$  は  $\Phi_{\text{aug}}$  に対応した VLCE の相互作用である。  $\mathbf{V}_{\text{VLCE}}$  が等価な class に分類後のクラスターの相互作用であり、 $\Phi_{\text{aug}}$  と  $\hat{T}_{\text{aug}}$  は格子の対称操作から一意に決まる為、実際には  $\mathbf{f}$  の要素を適当に代入し、演算子  $\hat{U}_{\text{aug}}$  の性質を調べることで VLCE での等価なクラスターを厳密に決定できる。したがって VLCE 法を式 (4) と組み合わせることで、実際の合金系への適用が可能となる。以下では二つの適用例を示す。

### 3. BN ナノシートの安定構造の探索

VLCE 法の有用性を確認する為に、内部エネルギー  $E$  に対する原子配置と格子の変位のカップリングが重要と考えられる、窒化ホウ素 (boron nitride, BN) のナノシートをモデル系として安定構造の探索を行う。BN は常圧下で六方晶が安定構造であるため、二次元のナノシートにおいてもその単層の honeycomb 格子が安定構造の一つであると予想される。そこで、VLCE の相互作用を求める際に敢えて honeycomb 格子点の規則構造のエネルギーを用いず、正方・三角および正方と三角格子を混合した 3 種類の格子点の規則構造のエネルギーを用いる。正方格子を VLCE の基準格子とし、正方格子の各辺に平行な直交座標において座標軸に平行に格子点を  $+a/2$  変位する ( $a$  は格子定数) 場合を仮想格子のスピン

変数  $\tau = -1$ , 変位ゼロの場合を  $\tau = +1$  と定義する. このような変位の条件では, 原子配置・組成・格子変位に依存した BN ナノシートの内部エネルギーは次式で厳密に展開できる<sup>(14)</sup>.

$$E(\vec{\sigma}, \vec{\tau}) = \sum_{\alpha, \beta} \left( D_{F(\alpha, \beta)} \left\langle \prod_{i \in \alpha} \sigma_i \prod_{j \in \beta} \tau_j \right\rangle V_{\alpha, \beta} \right) \quad (5)$$

ここで和は, 基準格子と仮想格子のクラスター  $\alpha, \beta$  についてとる.  $D_{F(\alpha, \beta)}$  は  $\alpha, \beta$  で指定される式(4)で求めた class  $F$  に属するクラスターの総数,  $\langle \rangle$  はクラスターあたりの基底関数の値の平均,  $V_{\alpha, \beta}$  は相互作用である.

上記3種類の格子の合計22個の規則構造を初期構造として第一原理から構造緩和を行って内部エネルギーを計算し, 式(5)に適用して相互作用を求める. その相互作用から計算した複数の格子上の規則構造のエネルギーを第一原理の結果と比較したものを図2に示す. 図中の(a)はVLCEの相互作用を求めるのに用いた格子上の規則構造, (b)はそれ以外の格子上の規則構造である. 図2から明らかなように, 相互作用を求めた格子だけでなく, 相互作用を求めるのに用いていない未知の格子上の規則構造についてもVLCEのエネルギーは第一原理計算のエネルギーと良く一致しており, VLCEは複数の格子上の構造のエネルギーを高精度に予測可能であることが示される. 具体的に未知の構造のエネルギーの予測精度の指標として交差検定スコア(Cross validation (CV) score)を求めると, 0.01 (eV/atom)であった. この相互作用を Simulated Annealing アルゴリズムを用いたモンテカルロ法に適用し, 128原子までから構成される可能な格子上の規則構造から安定な構造を探索した(図3). その結果, 図3に示すように honeycomb 格子上に B と N が最近接ペアとなるように配置した構造が BN ナノシートの最安定構造と予測された. この構造は, 実験的に報告されている三次元の六方晶の構造の単層と等しい. 以上のことから VLCE 法を第一原理と組み合わせることで, 結晶構造の良く分かっていない未知の合金系に対しても安定・準安定構造を包括的に予測可能になると考えられる.

合金の安定性の高精度計算の為に, 予測精度が 1 meV/atom のオーダーであることが望ましい. 一方で BN ナノシートにおいて CV score が 10 meV/atom と高い値をとる主要な原因は, 相互作用の Fourier 変換が逆格子空間の  $\Gamma$  点で特異点を持つことで, 格子定数の違いに起因した歪の効果を有限個の CE の基底関数で表現できない点<sup>(15)</sup>にある. 著者はこの問題を克服するために VLCE 法をさらに発展させ, 変位を表現するスピンの内積を連続値に拡張した手法(Continuous spin basis VLCE, CS-VLCE 法)を開発し, 特異点問題を解消して歪の効果を有限個の基底関数で表現することに成功している. CS-VLCE 法を用いると, BN ナノシートでの CV score は同条件下で 0.7 meV/atom まで下げることができ, 第一原理の精度を殆ど損なうことなくエネルギーの予測が可能になる.

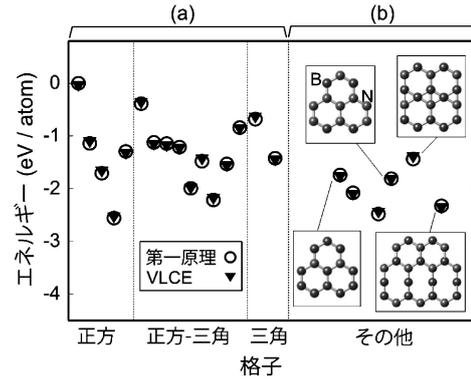


図2 第一原理計算と VLCE 法での各格子上の規則構造のエネルギーの比較. (a) は VLCE の相互作用を求める際に用いた格子上の規則構造, (b) はそれ以外の格子上の規則構造.

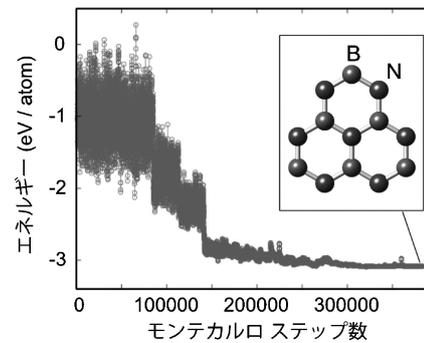


図3 VLCE の相互作用と Simulated Annealing アルゴリズムを用いたモンテカルロ法から BN ナノシートの最安定構造を探索したシミュレーションの結果.

#### 4. 合金表面の熱力学的安定性に対する積層欠陥の効果

VLCE 法では対象とする格子の組み合わせに応じて仮想格子の定義を変えることで, 効率的に系のエネルギーを記述することができる. 例えば合金表面の熱力学的安定性に対する積層欠陥の効果を考える. 代表的な例として, fcc と hcp の2元系合金における最稠密表面がある. この場合, 表面偏析に起因して表面の安定な積層構造は積層欠陥が入ったものになる可能性がある. 積層欠陥の効果を正確に取り入れるる為には, エネルギーに対する原子配置と積層のカップリングの寄与の考慮が必須であり, 従来の手法では評価が不可能であった. そのため, 積層欠陥が表面の安定性に及ぼす効果は定量的には明らかになっていない. fcc, hcp の最稠密面の積層は各々 ABCABC..., ABABAB... であるので, VLCE の仮想格子のスピนว数  $\tau = 0, +1, -1$  がそれぞれ A, B, C の積層を表すと定義する. この場合, 仮想格子は表面に垂直方向に伸びる抽象的な一次元格子として描かれる. したがって, 積層構造の変化を考慮した二元系合金の表面のエネルギーは次式のように記述できる<sup>(16)</sup>.

$$E = V_0 + \sum_{\Lambda} V_{\Lambda} \sigma_{i;\Lambda} + \sum_{\alpha} \left\{ V_{\alpha} \prod_{i \in \alpha} \sigma_i \right\} + \sum_{\beta(L)} \left\{ V_{\beta}^{(L)} \prod_{\substack{\Lambda \in \beta \\ d \in (L)}} \rho_d(\tau_{\Lambda}) \right\}$$

組成, 原子配置:  $\vec{\sigma}$

積層:  $\vec{\tau}$

$$+ \sum_{\alpha, \beta(L)} \left\{ V_{\alpha, \beta}^{(L)} \prod_{i \in \alpha} \sigma_i \prod_{\substack{\Lambda \in \beta \\ d \in (L)}} \rho_d(\tau_{\Lambda}) \right\}$$

原子配置と積層のカップリング:  $(\vec{\sigma}, \vec{\tau})$

Eへの寄与

(6)

ここで白丸と白四角は基準格子と仮想格子の格子点、実線・点線で結びつけられた黒丸や黒四角はクラスターを表す。また、 $\Lambda$  は表面のレイヤーを指定する変数で、 $\Lambda=1$  を最表面と定義する。右辺の第四項・五項が従来の手法では考慮できない寄与に相当する。

本研究では fcc と hcp の合金として Pt-Re 合金をモデル系として選択する。この系の相互作用を求めるために、様々な積層・原子配置・組成を有する726個の表面スラブのエネルギーを第一原理で計算し、式(6)に適用した。予測精度の CV score が最小になるように最適化を行った結果、111個のクラスターが選出され、CV score が 0.1 meV/atom という精度を得た。このときの相互作用を式(6)の各寄与毎に分けてプロットしたものを図4に示す。図より  $\Lambda=1$  での組成、すなわち最表面の組成についての相互作用の絶対値が最も大きく、負の値を持っている。これは、Pt-Re 合金表面では最表面に Pt 原子が顕著に偏析することを示唆しており、過去の実験報告<sup>(17)</sup>における Pt 原子の偏析の結果と矛盾しない。他のクラスターの相互作用は同程度のオーダーであり、さらに原子配置と積層のカップリングのクラスターの数が多いことから、Pt-Re 合金表面の安定性は組成と原子配置では単純には決まらず、積層とのカップリングの寄与の考慮が極めて重要であることが示唆される。積層欠陥の重要性を具体的に確認する為に、積層欠陥の効果を無視した場合(図5左)と考慮した場合(図5右)の表面の混合のエネルギーを図4の相互作用から計算した。丸(○)が fcc, 三角(▽)が hcp, 四角(□)が積層欠陥の入った表面の絶対零度での基底状態での積層構造であり、図中の曲線は表面のある組成において最も混合のエネルギーが低くなる、不規則状態での各積層である( $\gamma$ ,  $\delta$ は積層欠陥の入った表面)。積層欠陥を考慮しない場合、表面組成が Pt リッチのときは fcc, Re リッチのときは hcp の積層が基底状態・不規則状態ともに安定となり、Pt-Re 合金のバルクの状態図と同様の傾向を示す。しかし、積層欠陥の効果を考慮すると、左図の(a)と(b)は基底状態ではなくなり、積層欠陥を有する表面規則構造(i)と(ii)がより安定な状態となる。同様のことが不規則状態においても確認され、Pt リッチ側では fcc の積層は Pt が100%の場合のみ安定で、Re 濃度の増加とともに積層欠陥を有する  $\gamma$ ,  $\delta$  が安定となり、Re 濃度90%以上では hcp が

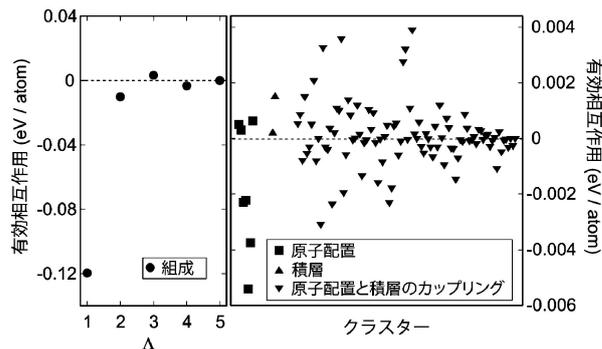


図4 積層欠陥の効果を考慮した場合の Pt-Re 合金最稠密表面の VLCE 相互作用。

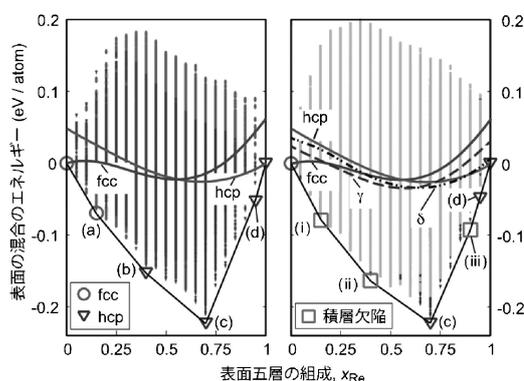


図5 VLCE の相互作用から求めた、Pt-Re 合金最稠密表面の規則構造に対する表面の混合のエネルギー。左図: 積層欠陥を考慮しない場合。右図: 積層欠陥の効果を考慮した場合。丸, 三角, 四角印は基底状態での fcc, hcp, および積層欠陥を有する積層。基底状態は表面80原子までから構成される可能な表面の規則構造(図中各組成の縦線)のエネルギーを計算し、最安定なものを探している。曲線は表面の不規則状態における混合のエネルギー。

安定となる。以上から、合金の最稠密表面の熱力学的安定性に対しては、基底状態と高温での不規則状態ともに積層欠陥の効果を正確に考慮することが本質的に重要であることが明らかとなった。

## 5. おわりに

本稿では従来のアプローチでは評価が困難であった、構造の自由度の高い系の基底状態や有限温度での安定性と物性を第一原理に立脚して高精度・高効率に予測する為に、結晶構造を「基準格子」と「仮想格子」という新しい概念の格子で表現する VLCE 法の基礎と応用を簡単に紹介した。仮想格子は抽象格子のため非常に柔軟性が高く、今後は整合・非整合な歪の効果、塑性変形に伴う系のエネルギー変化や格子振動の高次の非調和項、原子スケールでの複雑な異相界面を考慮した nm~ $\mu$ m オーダーの系の熱力学的安定性の予測など

