

# 第一原理フォノン計算によるせん断応力下の結晶における原子の集団運動

田中 功<sup>1)</sup> 溝上 慧祐<sup>2)</sup> 世古 敦人<sup>3)</sup> 東後 篤史<sup>\*\*</sup>

## 1. はじめに

プラストンとは、固体材料における塑性変形の素過程を示す。応力下で集団励起された原子集団が核形成し、その運動により塑性変形が生じる<sup>(1)</sup>。プラストンは、結晶表面(単結晶)や結晶粒界(多結晶)、亀裂先端で優先的に核形成し、結晶方位、応力レベル、変形速度・温度などに応じて、種々の転位、双晶やマルテンサイトなどに進展する。プラストンを制御することで高強度材料に延性を付与することや、脆性破壊を抑制することが可能となるため、この素過程についての実験および理論計算、そしてプラストン概念に基づいた材料設計や開発が近年精力的に行われている<sup>(2)</sup>。

プラストンの理論計算には、対象とする時間・空間スケールに応じて、様々な方法が用いられる。本特集では、プラス

トンの原子論的解析について尾方ら<sup>(3)</sup>の計算や、栃木ら<sup>(4)</sup>の実験結果が紹介されている。本稿では、第一原理計算による研究成果を述べる。対象とするのは、HCP構造のチタンおよびマグネシウムの $\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}1\rangle$ 双晶である。両者ともに軸比 $c/a$ が $\sqrt{3}$ よりも小さく、この双晶変形は $c$ 軸引張で活性化される。図1に示すように、単結晶を塑性変形させた場合に、試料表面でプラストンが核形成し、それが進展すると母相・双晶界面が形成される。そして、この界面が移動することで、双晶変形が進展する。

## 2. 完全結晶の双晶変形に伴うシャフリング

HCP構造のように、1つの格子点に複数の原子が所属している結晶を双晶変形させるには、単位胞のせん断変形と共に、原子位置の短距離移動が必要になる。これをシャフリングと呼ぶ。シャフリングの原子過程については、古くから様々な議論がされてきた<sup>(5)(6)</sup>。最近になり、第一原理計算によりせん断応力下での原子の集団運動を解析することで、定量的に曖昧さのない結論が導かれつつある。

図2に、HCPの基本単位胞と、 $\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}1\rangle$ 双晶を表現できる拡張単位胞を示す。Tiについて第一原理計算によって得られたフォノン分散曲線を、ひずみの大きさに応じて図2(f)に示す。第一原理計算にはVASP<sup>(7)</sup>を、フォノン計算にはphonopy(フォノパイ)<sup>(8)</sup>を用いた。図からわかるように、せん断ひずみの増加とともに、フォノン分散曲線のうち $M'$ 点(1/2, 0.0)での1つの振動モードだけが顕著にソフト化し、ひずみ量 $s$ と双晶ひずみの大きさ $s_t$ の比が0.68以上で虚数振動数となった。これは、このせん断ひずみの下で、結晶が動的不安定になることを示している。この $M'$ 点でのモ

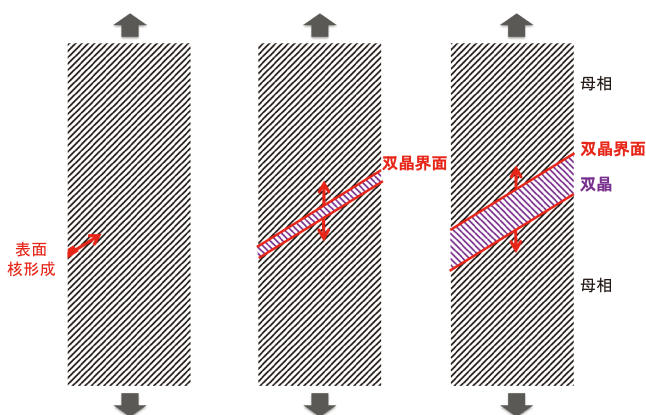


図1 変形双晶の核形成・進展過程。(オンラインカラー)

\* 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻; 1)教授, 2)大学院生, 3)准教授(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

\*\* 物質・材料研究機構統合型材料開発・情報基盤部門 データ駆動無機材料グループ; 主幹研究員  
Collective Atomic Motion in Crystals Under Shear Stress by First Principles Phonon Calculations; Isao Tanaka\*, Keiyo Mizokami\*, Atsuto Seko\*, Atsushi Togo\*\* (\*Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Sakyo, \*\*NIMS, Tsukuba)  
Keywords: *plaston, plastic deformation, deformation twin, HCP, titanium, magnesium, dislocation, machine learning potential, imaginary mode*

2022年7月11日受理[doi:10.2320/materia.61.841]

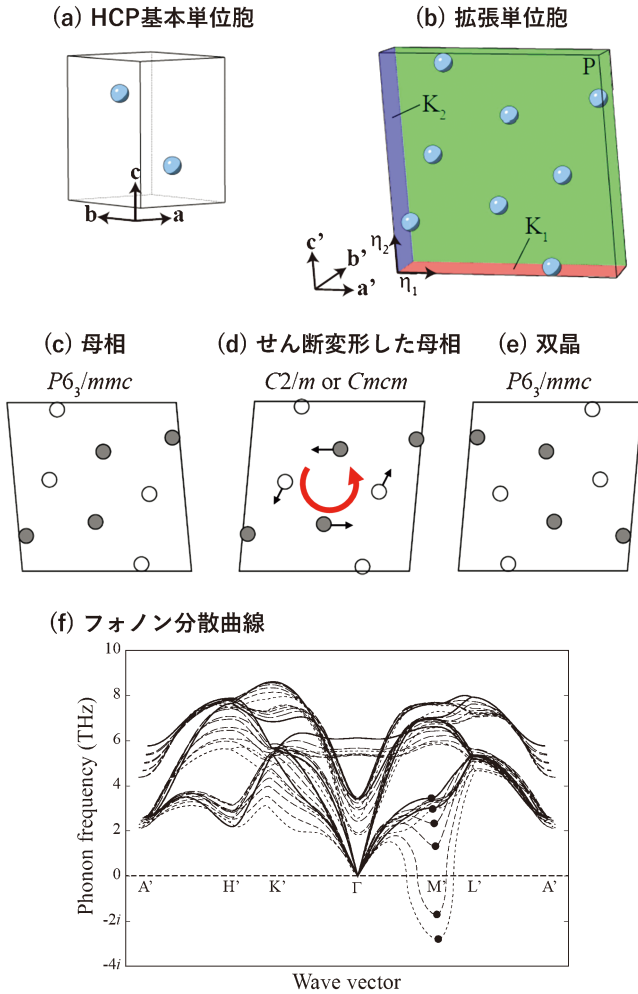


図2 (a) HCPの基本単位胞, (b)  $\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}1\rangle$ 双晶を表現できる拡張単位胞.  $K_1, K_2$ と $\eta_1, \eta_2$ は双晶の不変面と不変方向. Pはせん断面. (c) (d) (e) 拡張単位胞の空間群とP面への投影図. ○と●は $b'$ 軸方向の高さの違いを表す. (f) フォノン分散曲線のひずみ量による変化.  $s/s_t$ を0から1.0まで0.2刻みに計算. フォノン分散曲線の横軸は波数ベクトルを記号で表しており, 拡張単位胞での結果を基本単位胞に焼き直し,  $M'$ のように基本単位胞での記号にプライムを付している<sup>(9)</sup>. (オンラインカラー)

ードの固有ベクトルを図2(d)に示した. 母相が双晶変形するときのシャフリングは, 図に示す4原子を単位とした協調的移動(集団運動)であることが曖昧さなく示された<sup>(9)</sup>.

### 3. コヒーレント双晶界面におけるシャフリング

先に述べたような完全結晶全体が双晶変形するモデルは単純化しすぎている. 実際の双晶変形は, 図1に示す段階を経ると考えられる. 以下では計算モデルの中に双晶界面を置き, 界面が移動することによる双晶変形の進展過程を調べる. 図3(a)は, 第一原理計算に用いたMgの $\{10\bar{1}2\}$ 面のコヒーレント双晶界面(CTB)を含むモデルを示す. 図中の長方形で囲んだものが拡張単位胞であり,  $\{10\bar{1}2\}$ 層を母相と双晶それぞれ10層ずつ含む合計22層となっている. このCTBモデルについてフォノン計算するために,  $x$ 軸方向に単位胞をさらに3倍させて第一原理フォノン計算を行ったところ, せん断ひずみを与えない状態では, 虚数モードは出現しなかった. 各層での部分フォノン状態密度を求めたところ, 界面から4層目で完全結晶のフォノン状態密度に収束しており, この拡張単位胞の妥当性が確認できた.

このCTBモデルに対し, せん断ひずみを段階的に加え, フォノン計算した結果を図3(b)に示す. せん断ひずみの増加に伴い, 波数ベクトル $\Gamma$ 点で, 光学モードのうち最小の振動数を持つフォノンモードがソフト化し, せん断ひずみが0.01となったときに虚数モードが出現した. これに対応する固有ベクトルを図示したのが図3(c)である. せん断ひずみを与えた時に, 主に母相内に原子の集団運動が励起されている. CTB上では, 図中に円弧の矢印で示すような原子の移動が生じており, これに伴って双晶界面が移動する.

### 4. 双晶界面に転位対がある場合のシャフリング

前章では,  $\{10\bar{1}2\}$ 面のCTBを含むモデルを取り扱った. 近年の高分解能電子顕微鏡観察では, このような双晶界面には双晶転位と呼ばれる原子ステップが存在し, 応力下での双晶の進展は, 双晶転位の運動に支配されると報告されてい

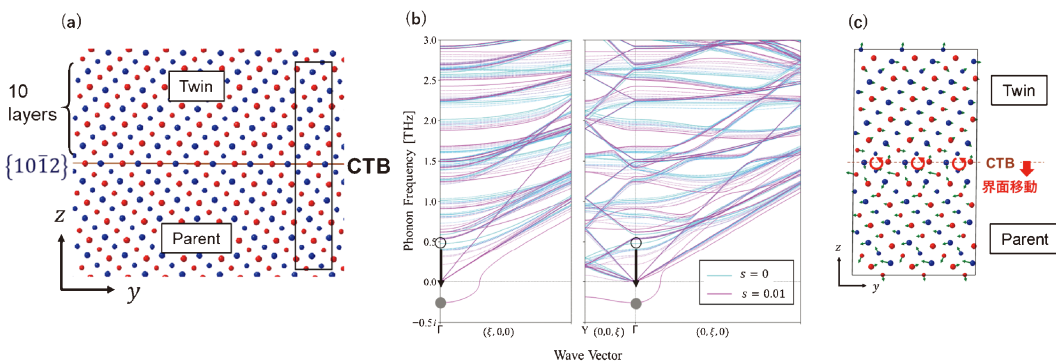


図3 (a) Mgの $\{10\bar{1}2\}$ 面のCTBを含む計算モデル. (b) フォノン分散曲線のひずみ量による変化. せん断ひずみを0から0.01まで0.001刻みに計算. (c) 図(b)の虚数モードに対応した固有ベクトルの方向. (オンラインカラー)

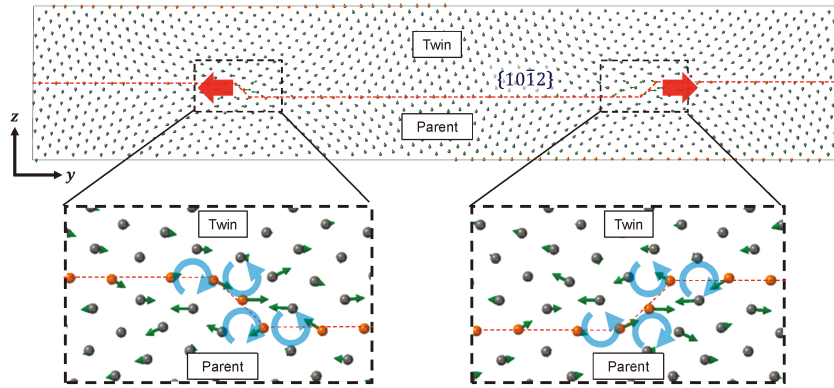


図4 Mgの $\{10\bar{1}2\}$ 面のCTBに双晶転位対が存在する計算モデルと双晶転位の移動に対応する虚数振動モード．赤矢印の方向に双晶転位が移動し、それに伴って双晶変形が進展する．(オンラインカラー)

る<sup>(10)</sup>．本特集の栃木ら<sup>(4)</sup>の成果は、六方晶の酸化アルミニウム(サファイア)についてのものであり、同様の双晶転位の運動が報告されている．このようにMgの双晶界面に双晶転位が存在する場合のシャフリングについてフォノン計算により検討した．計算に用いたモデルを図4に示す．このモデルは周期的境界条件を満たすために2つの逆符号の双晶転位を導入しており、双晶転位間の人工的な相互作用を小さくするために、図3のモデルに比べてy軸方向に29倍拡張してある．フォノン計算のために図3の場合と同様にx軸方向に3倍拡張した単位胞を考えると、原子数は3828個となる．フォノン計算のためには、単位胞の対称性に依りて構成原子に系統的に微小変位を与え、各原子に働く復元力を評価する必要がある．このモデルのように対称性が低い場合には、必要となる計算数が多くなる．このモデルでは合計5104構造となり、第一原理計算を行うことは容易ではない．そこで本研究では多数の第一原理計算結果を学習させた高精度の機械学習ポテンシャルを利用してフォノン計算を実施した．機械学習ポテンシャルにはPolynomial Machine Learning Potential Repository<sup>(11)</sup>に公開されている多項式機械学習ポテンシャル<sup>(12)</sup>を用い、LAMMPS<sup>(13)</sup>によりエネルギーと各原子に加わる力を計算し、phonopy<sup>(8)</sup>によってフォノン計算を行った．まずMgのCBTモデルについてフォノン計算を行い、機械学習ポテンシャルによる計算結果が第一原理計算によるものと極めて良く一致することを確認した．

図4のモデルでの計算の結果、双晶転位が存在する場合、図3のCTB構造に比べて小さなせん断ひずみのもとで、双晶転位の移動に対応する虚数振動モードが出現した．この虚数モードに対応する原子変位は、図4に示すとおりであり、図中に円弧の矢印で示すような原子の移動が生じ、これが双晶転位の界面上の移動(太い赤矢印方向)を起こし、双晶変形を進展させていることがわかった．これが双晶界面でのプラストンに相当すると考えられる．

## 文 献

- (1) N. Tsuji, *et al.*: *Scr. Mater.*, **181**(2020), 35.
- (2) *The plaston concept*: ed. by I. Tanaka, N. Tsuji and H. Inui, Springer (2022).
- (3) 尾方成信: まてりあ, **61**(2022), 853–855.
- (4) 栃木栄太, 苗 斌, 中村篤智, 柴田直哉, 幾原雄一: まてりあ, **61**(2022), 856–859.
- (5) J. W. Christian and S. Maharajan: *Prog. Mater. Sci.*, **39**(1995), 1.
- (6) 吉永日出男: 稠密六方晶金属の双晶変形マグネシウムを中心として, 内田老鶴圃, (2007).
- (7) G. Kresse and J. Furthmüller: *Phys. Rev. B*, **54**(1996), 11169.
- (8) A. Togo and I. Tanaka: *Scr. Mater.*, **108**(2015), 1.
- (9) A. Togo, Y. Inoue, and I. Tanaka: *Phys. Rev. B*, **102**(2020), 024106.
- (10) 一例として Y. He, B. Li, C. Wang and S. X. Mao: *Nat. Comm.*, **11**(2020), 2483.
- (11) A. Seko: <https://sekocha.github.io>
- (12) A. Seko, A. Togo and I. Tanaka: *Phys. Rev. B*, **99**(2019), 214108.
- (13) A. P. Thompson, *et al.*: *Comp. Phys. Comm.*, **271**(2022), 10817.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 田中 功  
 1982年 京都大学工学部卒業  
 1984年 京都大学大学院工学研究科修士課程修了  
 1987年 大阪大学大学院基礎工学研究科博士後期課程修了(工学博士)  
 2003年 京都大学大学院教授(工学研究科材料工学専攻)現在に至る  
 専門分野: 材料物性学, セラミックス材料学, 金属材料学  
 ◎第一原理計算を活用した機能材料から構造材料に及ぶ幅広い材料科学研究に従事。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



田中 功

溝上慧祐

世古敦人

東後篤史