

非調和振動の効果を入れた有限温度の自由エネルギー計算

関西学院大学大学院理工学研究科
情報科学専攻 西谷研究室 M5308 榊原 健

1 はじめに

材料設計において系の有限温度における自由エネルギーの変化は基本となる物性値である．第一原理計算は絶対零度での計算のため熱振動の効果を検討していない．しかしながら，熱膨張，比熱，電気伝導率などの諸物性は有限温度において振動の影響を受ける．そのため，有限温度での物性を計算により求めるには，振動の効果を取り入れて計算することが必要となる．

第一原理計算ソフト VASP(Vienna ab initio simulation package) では，擬調和振動子近似に基づいた Phonon 計算パッケージが開発されており，Phonon-DOS 法を用いて自由エネルギーを見積もることができる [1]．しかし，Ti 結晶での相変態温度近傍での振る舞いと体積膨張率において実験を再現する結果が得られない [2]．これは相互作用の高次項である非調和項の影響が大きいと考えられる．

Vu Van Hung らが開発した Moment 法では，原子間の相互作用エネルギーの高次微分を考慮に入れることによって，非調和効果を取り入れた有限温度における自由エネルギー，熱膨張などを見積もることができる [3]．

本研究では，Moment 法が前提としている経験的な原子間ポテンシャルではなく，VASP による計算結果の組み込みを試みる．今回は対称性に優れており等方的である fcc 金属の Cu, Ag, Au, Al で計算をおこなった．また，計算の信頼性を確かめるために VASP を利用した Phonon-DOS 法による自由エネルギーの計算ができる MedeA, Phonopy と比較した．

2 Moment 法

Moment 法では i 番目の原子の平衡位置からの変位が u_i であり，系に働いている外力を a としたときの u_i の平均変位を $\langle u_i \rangle_a$ とする．この $\langle u_i \rangle_a$ を利用するのが Moment 法の特徴である．

2.1 熱膨張の計算

線形結合の系に対して $\langle u_i \rangle_a$ を利用することによって外力が無い場合の変位 y_0 が得られる．

$$y_0 = k_B T \sqrt{\frac{2\gamma}{3k^3} A} \quad (1)$$

k_B はボルツマン定数， T は温度， k はポテンシャルの 2 次微分， γ はポテンシャルの 4 次微分を 6 で割ったもの， A は k, γ, T の関数であり長いため省略している．計算者の設定する

平衡原子間距離からの変位を y とすると， k, γ は y によって決定され，それにより y_0 が定まる． y_0 導出の過程で使用した式から $y=y_0$ のとき熱膨張による平衡原子間距離からの変位が得られることがわかる．

2.2 自由エネルギー

熱膨張が求まれば，その原子間距離における k, γ から自由エネルギーを計算できる．

2.3 VASP の導入

各元素のユニットセルに対して，VASP の構造最適化によって得られた格子定数を 0.95 倍から 1.10 倍まで 0.01 刻みで変化させエネルギーの計算を行い，得られた 16 点に対してフィッティングをおこなった．fitting 関数の n 次までの基本形は次式となる．

$$U(r) = a_0 + a_1(r - x_0) + \cdots + a_n(r - x_0)^n \quad (2)$$

x_0 は平衡原子間距離， a_0 から a_n はフィッティングパラメータである．今回は検討の末，4 次微分した際に 3 次の項まで残る 7 次までのフィッティング関数を用いた．フィッティングにより得られたポテンシャル関数は VASP の計算結果のため 3 次元を考慮している．しかし，Moment 法の熱膨張は線形結合を前提としているため，そのまま計算しても熱膨張を再現することができない．そのため，今回は fcc 構造が等方的であることからポテンシャル関数を 3 で割ることにより線形結合への対応を試みた．これにより得られる関数の 2 次微分を k ，4 次微分を 6 で割ったものを γ とし計算をおこなった．

3 結果

図 1 に VASP を導入した Moment 法，従来の Moment 法，MedeA, Phonopy の熱膨張の結果を示す．また，図 2 に熱膨張の温度微分である線膨張係数を示す．VASP を導入した Moment 法は，従来の Moment 法と比べて MedeA, Phonopy, 実験値に近い値を出している．Au の熱膨張は MedeA, Phonopy では Phonon に負の値が混じり上手く再現できていないが，Phonon とは違うアプローチで計算をする Moment 法では実験に近い数値が出ている．Al では MedeA, Phonopy は実験値をよく再現できているが，VASP を導入した Moment 法は熱膨張が小さい結果となった．図 3 に内部エネルギーと熱膨張を考慮した自由エネルギーの温度依存性を示す．Cu, Ag はよく一致しているが，Au, Al は熱膨張に差があることもあり異なるカーブを描いている．

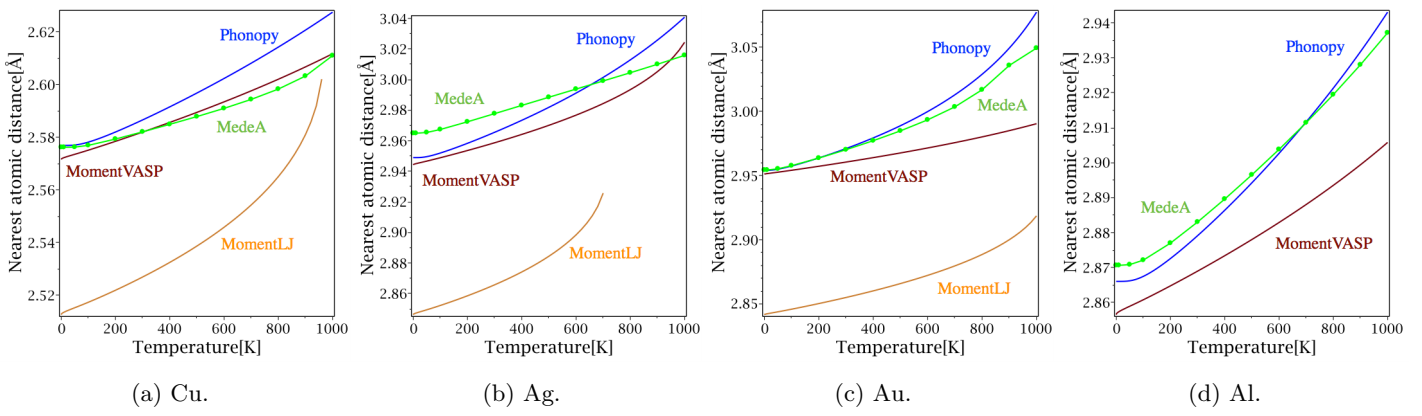


図 1: 最近接原子間距離の温度依存性 .

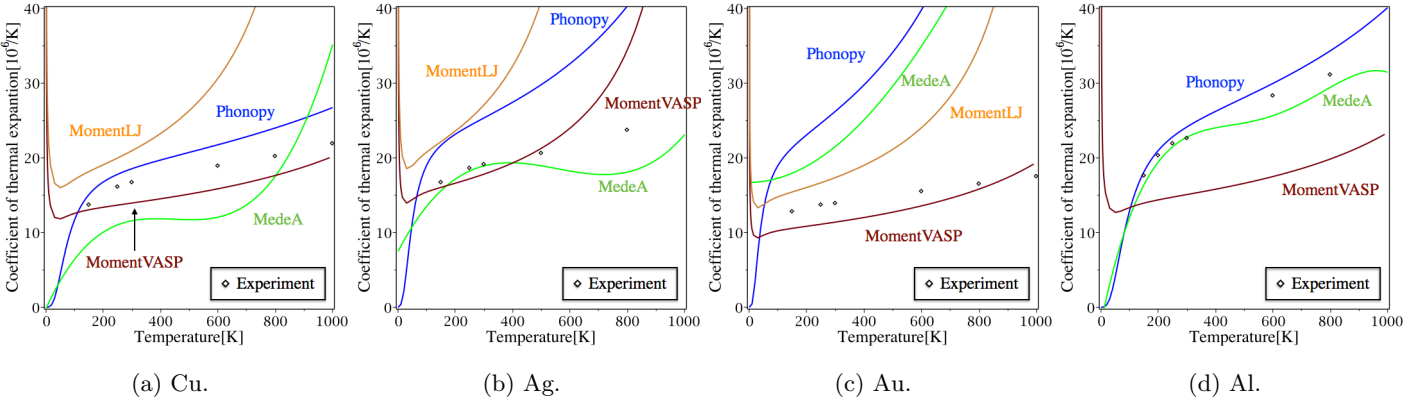


図 2: 線膨張係数の温度依存性 .

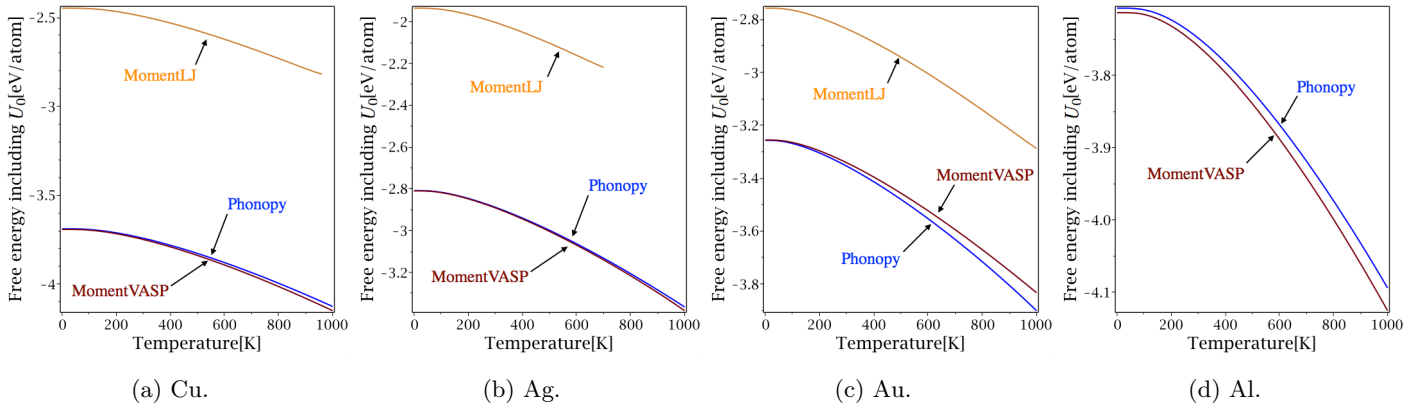


図 3: 内部エネルギーと熱膨張を考慮した自由エネルギーの温度依存性 .

4 総括

VASP を導入した Moment 法は比較的良い結果が得られた．この手法は改善の余地があり今後の計算精度の向上が期待できる．今後の課題としては以下が挙げられる．

- 今回は fcc 構造の等方性に注目し線形結合に対応するためにポテンシャルを 3 で割るという手法を試みたが，もっと良い手法がないか検討を行う必要がある．また，等方的ではない hcp 構造ではどうするのか考える必要がある．
- 今回の計算ではポテンシャルをフィッティングする際に 7 次の項まで利用したが，拾えていない成分が残っている

るかもしれない．そのため，フィッティング精度を高めてさらに高次の項まで取り込むなどの改善を期待する．

参考文献

- [1] K. Parlinski, Z. Q. Li, and Y. Kawazoe, Phys. Rev. Let., **78** (1997), 4063-4066.
- [2] 清原資之, 「Ti 結晶多形における Phonon 第一原理計算」, 関西学院大学 理工学部 卒業論文, 2013.
- [3] Vu Van Hung, and K. Masuda-Jindo, J. Phys. Soc. Jpn., **69** (2000), 2067.