

# Al<100> ねじり粒界エネルギーの非調和振動の影響

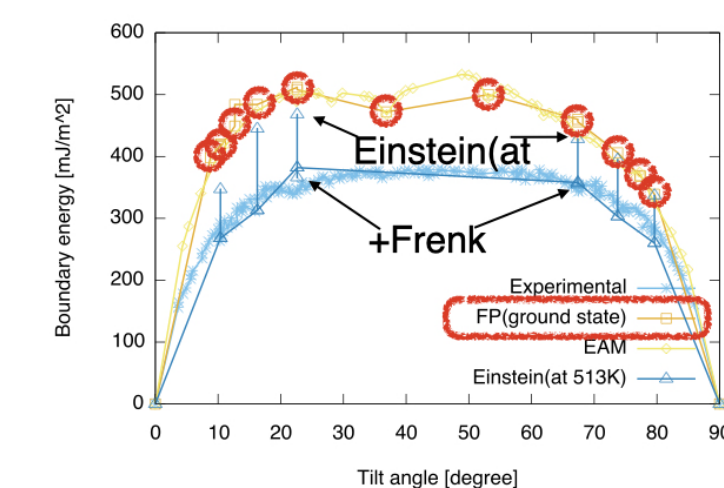
関西学院大, 理工

堀川恭平, 天川純平, 西谷滋人

物理学会(22pPSK-9)  
2021/09/20-23

## はじめに

- Al の対称傾角粒界エネルギーを有限温度の第一原理計算で求める手法を西谷が開発した [1].
- その結果は、大槻の実験結果[2]と非常に良い一致を示した.

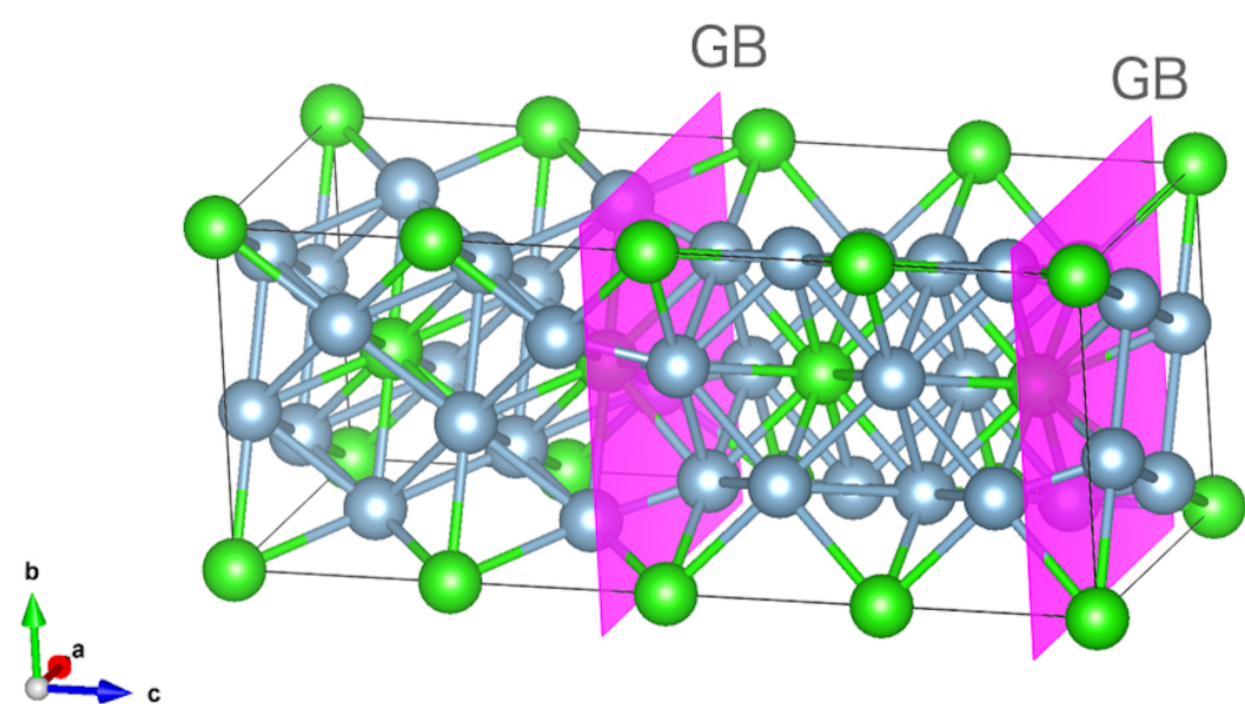


[1] S. R. Nishitani, "Finite-temperature first-principles calculations of Al(100)symmetric tilt grain-boundary energy", Phil. Mag. (in press), <https://doi.org/10.1080/14786435.2020.1855371>.

[2] 大槻徹, 「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.115,118

- 本研究では、この有限温度の第一原理計算手法を Al のねじり粒界を対象にして検討した.

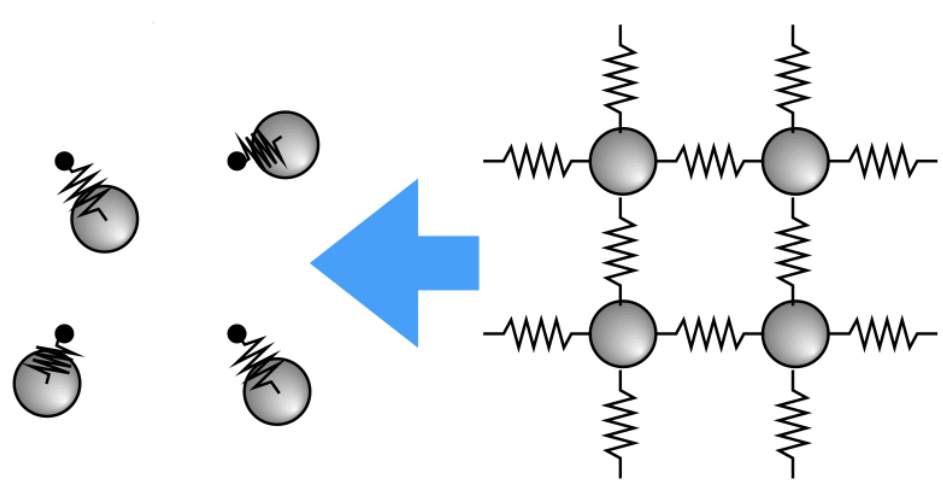
## 手法 I (twist boundary model)



- ねじり角36.87°
- 40原子
- 3x3モデル

## 手法 II (Einstein)

- 現実では、各原子がバネで繋がれているが、各原子を釘付けにした Einstein モデルを考える.



Helmholtzの自由エネルギー

$$F_i = E_i^0 - k_B T \ln Z_i$$
$$= E_i^0 - k_B T \sum_{j=x,y,z} \ln \left( \frac{\exp(-\hbar\omega_j/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega_j/k_B T)} \right)$$

- そうすると、自由エネルギーは右のように導出できる.

## 手法 III (Frenkel)

- 統計力学で使われる平衡モンテカルロ法は、ありそうな状態を次々と生成しながら平均を取る手法である.
- モンテカルロシミュレーションの Frenkel 法は Einstein モデルを用いて、理想状態のエネルギーから推移して現実状態のエネルギーを求める手法をとる.
- VASP(現実的な結晶)とEinstein 結晶 (理想的な結晶) の線形結合 (linear combination) の以下の計算で表される.

$$E^{\text{total}} = \lambda E^{\text{VASP}} + (1 - \lambda) E^{\text{Einstein}} \quad (1)$$

## 手法 III (Frenkel)

- 非調和の自由エネルギーは熱力学的積分 (thermodynamic integration) で求める

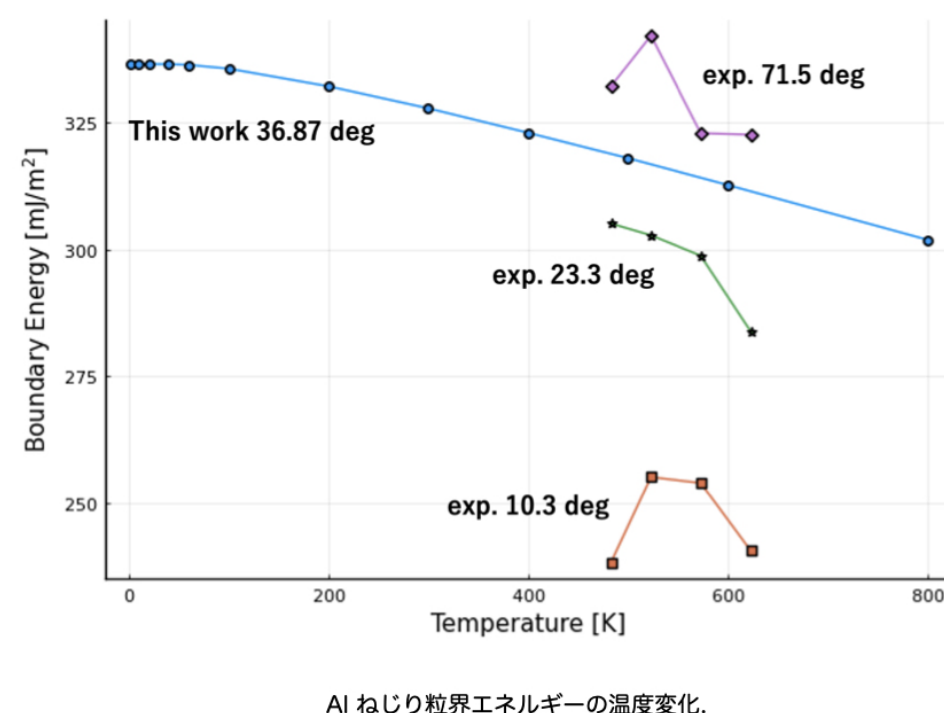
$$F^{\text{target}} = F^{\text{Einstein}} + \int_0^1 \left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle d\lambda \quad (2)$$

- 式(1)をを微分すると以下の式(3)になり、式(2)の被積分関数が導出される.

$$\left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle = \langle E^{\text{VASP}} - E^{\text{Einstein}} \rangle \quad (3)$$

## 結果 I (Einstein)

- 3x3モデルの粒界エネルギーの温度依存性と、大槻による実験結果 [3]は右図のようになった.

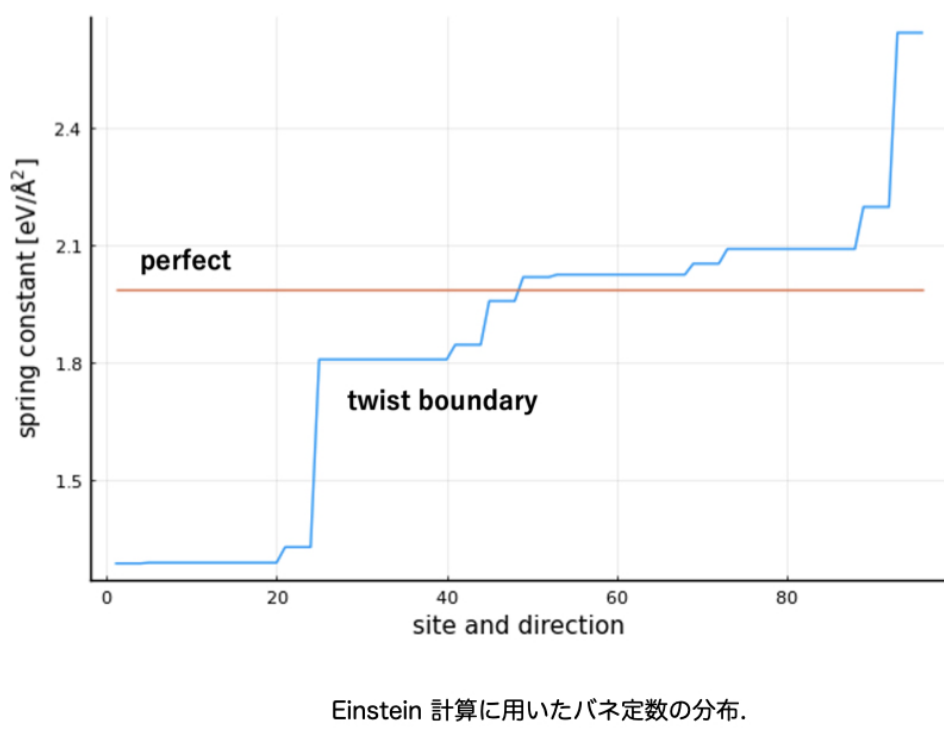


Al ねじり粒界エネルギーの温度変化.

[3] 大槻徹, 「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.238.

## 結果 I (Einstein)

完全結晶 (perfect) とねじり粒界モデルの、513K の体積に対応する 1.3% 膨張時の各サイトでのバネ定数をプロットすると右図のようになった.



Einstein 計算に用いたバネ定数の分布.

## 結果 II (Frenkel perfect)

- モンテカルロシミュレーションを1000Step行った.
- 各lambdaに対して、全ステップの2/3の
- エネルギーの平均値
- dE/dl

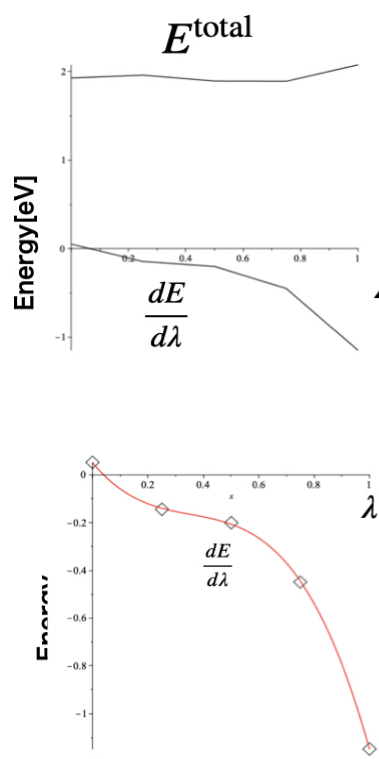
の値を以下に示した.

$\lambda$	0.0	0.25	0.5	0.75	1.0
$\langle E^{\text{total}} \rangle$	1.927	1.959	1.892	1.890	2.075
$\langle \frac{dE}{d\lambda} \rangle$	0.052	-0.144	-0.200	-0.449	-1.148

## 結果 II (Frenkel perfect)

- 各lambdaに対して、エネルギーの平均、dE/dlの平均をプロットした.
- dE/dlを3次関数にフィッティングして、積分値をとると以下のようになった.

$$\int_0^1 \left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle d\lambda = -0.320$$



## 結果 II (Frenkel twist)

- モンテカルロシミュレーションを1000Step行った.
- 各lambdaに対して、全ステップの2/3の
- エネルギーの平均値
- dE/dl

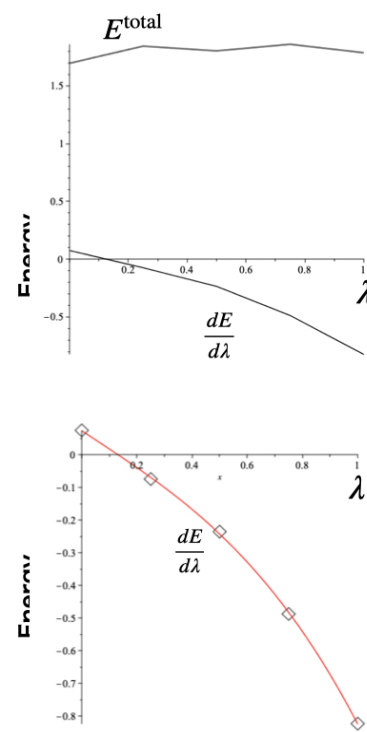
を以下に示した.

$\lambda$	0.0	0.25	0.5	0.75	1.0
$\langle E^{\text{total}} \rangle$	1.696	1.844	1.803	1.860	1.787
$\langle \frac{dE}{d\lambda} \rangle$	0.075	-0.074	-0.235	-0.487	-0.823

## 結果 II (Frenkel twist)

- 各lambdaに対して、エネルギーの平均、dE/dlの平均をプロットした.
- dE/dlを3次関数にフィッティングして、積分値をとると以下のようになった.

$$\int_0^1 \left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle d\lambda = -0.286$$



## 結果 III (summary)

- 今回シミュレーションした系について
  - 原子数, Einstein計算による自由エネルギー, Frenkel計算による自由エネルギー差, 原子数の比, 粒界の面積を以下にまとめた.

System	$n_{\text{atom}}$	$F^{\text{Einstein}}$	$F^{\text{Frenkel}}$	$r_{\text{atom}}$	$A(\text{area}) [\text{\AA}^2]$
Perfect	32	-121.695	-0.320	-	-
3 x 3	40	-150.459	-0.286	40/32	40.832

## 結果 IV (defect energy)

- 粒界と完全結晶のエネルギー差である、欠陥エネルギーを以下の式で求めた.
- その欠陥エネルギーを用いて、非調和効果を考慮した、粒界のエネルギーを求めた.

$$dE = (F_{\text{boundary}}^{\text{Einstein}} + F_{\text{boundary}}^{\text{Frenkel}}) - r_{\text{atom}} \times (F_{\text{perfect}}^{\text{Einstein}} + F_{\text{perfect}}^{\text{Frenkel}}) = 1.773$$

$$E_{\text{boundary}} = \frac{dE}{2A} \times 1.60218 \times 10 \times 1000 [\text{mJ/m}^2] = 347.992$$

## まとめ

- Al<100> ねじり粒界エネルギーの非調和振動の影響は、絶対値としては10%ほどプラスの値として出た.
- また、西谷が調査したtiltに対するFrenkelの影響[3]と比べて、twistでは、小さい値となった.
- Frenkelシミュレーションが平衡に達していない可能性があるため、今後はStep数を増やして検証していく.

[3] S. R. Nishitani, "Finite-temperature first-principles calculations of Al(100)symmetric tilt grain-boundary energy", Phil. Mag. (in press), <https://doi.org/10.1080/14786435.2020.1855371>, p.638