

第一原理計算に基づく理論状態図の構築と 準安定物質創成に関する研究

大 谷 博 司*

**Construction of Theoretical Phase Diagram Based
on First-principles Calculation
and Study on Metastable Substance Formation**



*大谷 博司 フェロー

Hiroshi OHTANI*

The purpose of this study is to construct a theoretical phase diagram based on the first-principles calculation, and to establish a technique to calculate the relative stability which the objective phase has for other phases as well as to obtain a methodology to overcome the metastability. By the research until now, it was clarified that the thermodynamic properties evaluated by the first-principles calculation showed the accuracy which is comparable to the experimental values. In the phase diagram calculation, however, it has been found that the phase equilibrium is significantly affected only by around 1 kJ/mol of energy-difference between each phase, and the calculation needs to be sufficiently examined for the construction of an accurate theoretical phase diagram. In this fiscal year, when all calculation conditions in the calculation technique until now were reexamined from the beginning, it was proven that overlooking on the technique and reconsideration of the calculation conditions were necessary in some points. In particular, the large effect on the phase equilibrium is attributed to the lattice vibration in the cluster expansion and variational methods of solid solutions. Therefore, a new method has been developed to calculate the free energy of the solid solution by incorporating the contribution of the vibrational energy into the cluster expansion and variational method, and the effectiveness of the vibrational entropy into the solid solution of the Fe-Si binary system was incorporated. As a result, the solid-liquid equilibrium temperature, which has been expanding to high temperatures, was greatly reduced, and the comparable theoretical phase diagram with experimental phase boundaries was obtained. Thus, it is found that consideration of the vibrational entropy is necessary especially in the solid solution of alloy systems with large interatomic interactions. In addition, it is necessary to establish a detection method of the solid solution range of the compound at high temperature, and to examine the origin of the difference and detailed comparison with the thermodynamic property values of each phase.

本研究は第一原理計算に基づく理論状態図の構築を行い、目的の相が他の相に対して有する相対的安定性を計算する手法と準安定性を克服する方法論の確立に取り組むことを目的としている。これまでの研究により、第一原理計算によって評価された熱力学的物性は実験値に匹敵する精度を示すことが明らかになった。しかし状態図計算では、各相のエネルギー差が1 kJ/mol程度異なるだけで相平衡に大きな影響が現れることが分かっており、正確な理論状態図の構築のためには計算条件を十分に検討する必要がある。本年度は、これまでの計算手法における計算条件を全て一から見直したところ、いくつかの点で手法上の見落としや計算条件の再考が必要であることがわかった。この中で特に相平衡に影響が大きかったのが固溶体のクラスター展開・変分法における格子振動の影響である。そこでクラスター展開・変分法に振動エネルギーの寄与を取り入れ、固溶体の自由エネルギーを計算する手法を新たに構築した。Fe-Si二元系の固溶体に対して振動エントロピーの効果を取り入れたところ、高温まで拡大していた固液平衡温度が大きく低下し、実験状態図に近い結果が得られた。このように、特に原子間相互作用が大きな合金系の固溶体では振動エントロピーの考慮が必要であることが分かった。この他にも高温における化合物の固溶範囲の検出方法の確立、各相の熱力学的物性値との詳細な比較と相違の起源の検討が必要であるので、引き続きこれらの問題解決に取り組む。

2024年2月15日 受理

*豊田理化学研究所フェロー

東北大学名誉教授、工学博士

専門分野：金属組織学、計算材料熱力学

1. はじめに

1800年代に始まったとされる状態図に関する研究は、その後現象論的な状態図計算法の著しい発展によって大きな躍進を遂げた。これまでに三元系として調べられている状態図の総数はおよそ3万3000前後とされるが、実際にその全容が明らかにされている系はその5%以下であると考えられる。さらに準安定相を含めると未踏の物質探索空間は無限であるが、この広大な物質探索空間に関する知識を我々はまだ手に入れていない。これからの材料研究には、この広大な物質空間に関する知識の集積が必要である。本研究では第一原理を基盤とする熱力学物性の計算による理論状態図の構築と、そこから得られる準安定相の利用の検討を行うことを目的としている。このような手法は探索すべき物質空間の拡大、特性の優れた多くの準安定物質の探索とその合成法の探求、安定相に隠されていたために理解不能であった様々な現象に対する新たな知識の獲得に寄与できると考えている。

2. 理論状態図の計算方法

本研究では、第一原理計算を基盤技術にして一切のフィッティングパラメータを用いずに、原子番号だけを指定して有限温度の理論状態図を計算する手法について検討してきた。この手法の概念図を図1に示した。まずこの手法では、実験による事前の情報が全くないので、目的の合金系に出現する安定、準安定相の予測が必要である。そこで遺伝的アルゴリズムによって基底状態で生成する相を特定し、その生成エネルギーを計算する。この結果をエネルギー最小の多面体である凸包、つまり

convex-hullによって解析すれば、基底状態での相平衡を計算できる。次にこれらの規則構造（化合物）の有限温度での自由エネルギーを計算する必要がある。しかし金属材料では、これらの化合物ばかりではなく、異種原子が固溶することで広い組成範囲にわたって相領域を示す固溶体や、高温での熱処理では液相も関与するのでこれらの自由エネルギーもそれぞれ異なる方法を用いて計算する必要がある。化合物の自由エネルギーへの温度効果は熱振動と格子膨張を計算し、固溶体の自由エネルギーはクラスター展開によって、広い温度、組成範囲にわたって評価する。さらに液体は第一原理分子動力学法によってその熱力学量を計算する。このように化合物、固溶体、液相に対して電子論ベースとはいえ異なる計算手法を用いるため、相互の計算精度の整合性が大変重要になる。目的の合金系における有限温度での自由エネルギー空間が計算されれば、エネルギー空間の凸包を求めることで相平衡を計算することができる。これらの手法の詳細を以下で述べる¹⁾。

2.1. 遺伝的アルゴリズム

遺伝的アルゴリズムはダーウィンの進化論を模倣し、自然淘汰と遺伝と突然変異を採用した計算手法である。図2は横軸に世代数を取った樹形図で、最適化する物性としては基底構造探索では一般にエネルギーを用いる。この手法の具体的な計算は以下の流れで行われる。

- (1) ランダムに作成した複数の規則構造のエネルギー計算を行い、その中でエネルギーの低いものを優先的に選択し、不安定な構造群を除去（淘汰）する。

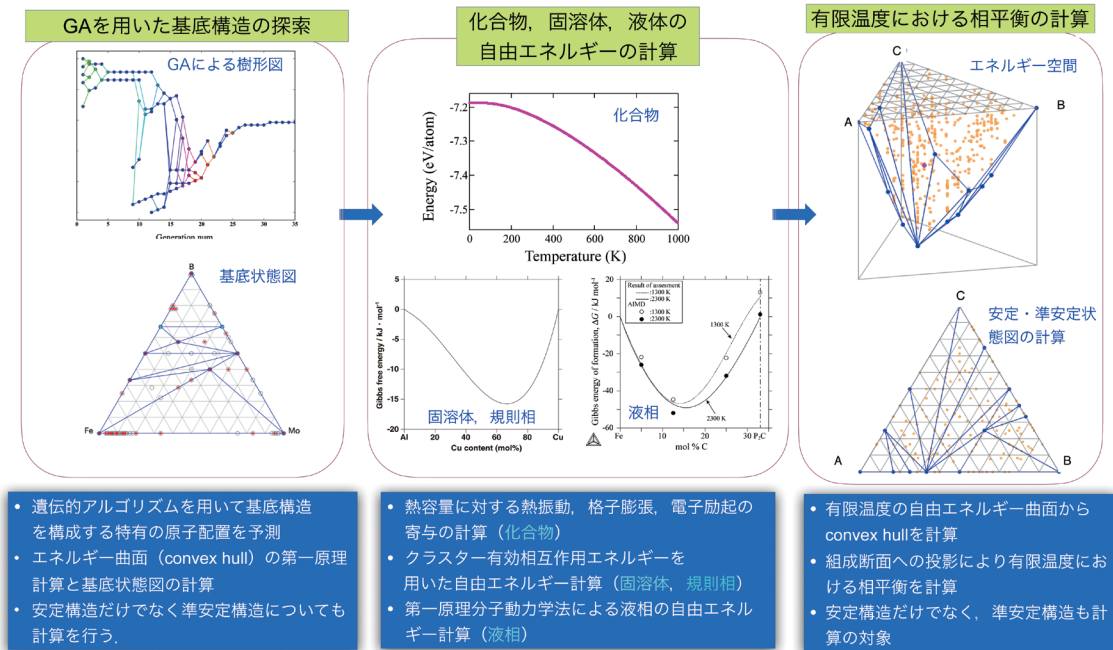


図1 理論状態図の計算手法。

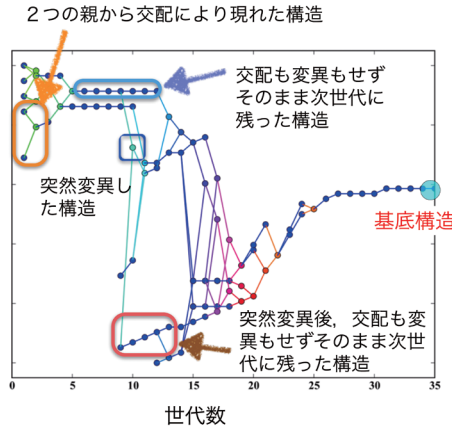


図2 遺伝的アルゴリズムによる基底構造の探索。

- (2) 残された安定構造の局所原子配置などの構成要素を遺伝子と見立て、以下の操作により新たな構造群を作成する。
 - (2-1) 安定構造のパラメータを改変しない同一構造 (生存)
 - (2-2) 安定構造である二つの構造パラメータを組み合わせた構造 (交配)
 - (2-3) 安定構造のパラメータの一部を乱数により変化させた構造 (突然変異)
- (3) 新たな世代の構造群に対してエネルギー計算を行い、エネルギーの低いものを再選択する。

その後(2)と(3)の過程を繰り返し実行しながら低エネルギー構造群を更新していくことで、安定構造を探索する。次にこのようにして得られた構造群の組成-エネルギー点から、構成される最低エネルギーの凸包体(convex-hull)を計算する。凸包体の頂点の構造が絶対零度における基底構造であり、第一原理計算をもとにした状態図が作成される。さらに得られた基底構造およびそこからエネルギー差が小さい準安定構造に対して、有限温度における自由エネルギー計算を行うことで、理論状態図を作成することができる。

2.2. 化合物の自由エネルギー計算

遺伝的アルゴリズムから生成が予測された構造(化合物)の自由エネルギーは、準安定構造も含めてそれらの熱振動と格子膨張を計算して評価する。本研究ではフォノン計算による準調和近似計算を適用した。この手法では具体的には結晶格子を拡張したスーパーセルを用いて、原子位置を平衡位置から微小変位させることで生じる復元力を評価する。これらの復元力から原子変位に対する二次の力定数を計算し、フォノンの振動数(ω)の波数依存性を求める。この二次の力定数の近似手法を調和振動近似と呼ぶ。これによって得られるフォノンの状態密度から、有限温度における格子振動の効果を含むヘルムホルツの自由エネルギーが式(1)のように与えられる。

$$F(T) = U_0 + \frac{\hbar}{2} \sum_j \omega(q_j) + k_B T \sum_j \ln \left[1 - \exp \left(\frac{-\hbar \omega(q_j)}{k_B T} \right) \right] \quad (1)$$

ここで U_0 は原子位置平衡状態におけるエネルギー、 q_j は j 番目のフォノンモードにおける波数ベクトルを表す。第二項は不確定性原理のために絶対零度でも原子振動が存在する効果に由来するゼロ点エネルギーである。ギブスの自由エネルギーは体積 V におけるヘルムホルツの自由エネルギー(F_V)から体積-エネルギー曲線を計算し、圧力一定の条件でエネルギー最小となる体積を求めることで計算される。

$$G(T) = \min_V [F_V(T) + PV] \approx \min_V [F_V(T)] \quad (2)$$

右辺の近似は PV 項の寄与が F_V に対して十分小さく無視できるとしたもので、常圧下($P = 10^5 \text{ Pa}$)の条件では良い近似となる。

2.3. 固溶体の自由エネルギー計算

フォノンによる自由エネルギーの計算は特定の規則構造を対象に行うが、固溶体のような連続的な組成範囲をもつ相は構造モデルの記述の困難さ、計算量の増大などの理由によって、クラスター展開・変分法(CE-CVM)という近似法を用いる。この手法では固溶体中に存在する様々な原子配置(クラスター)に着目し、それらのクラスターが持つ有効クラスター相互作用エネルギー(ECI)を解析的に決定する手法である。

具体的には規則構造に含まれるクラスターの濃度と一対一の対応関係を持つ相関関数 $\langle \phi_\alpha \rangle$ を導入して、規則構造のエネルギー E_R を相関関数とECI($e_{\text{null}}, e_{\text{point}}, e_{\text{pair}}, e_{\text{tri}}, \dots$)との積の総和で表す。

$$E_R = \sum_\alpha \alpha_{\text{max}} e_\alpha \cdot \langle \phi_\alpha \rangle \quad (3)$$

式(3)において、理論上は無限の種類クラスターを用いることで厳密に規則構造のエネルギーを再現することが可能であるが、現実の計算においては使用するクラスターを有限の数で打ち切る必要がある。クラスターの相互作用は短距離のものほど強く、長距離になると弱くなる傾向にあるため、考慮するクラスターの種類はクラスターの結合距離に閾値を設けて、それ以下のサイズのクラスターのみを選択する手法が一般的に採用される。そこで定められる最大サイズのクラスターを α_{max} として、最大クラスターに内包されるクラスター群(サブクラスター)についての相関関数とECIの総和をとる。相関関数 $\langle \phi_\alpha \rangle$ は規則構造から求まり、左辺の全エネルギーは第一原理計算から得られるために、未知数はECIの e_α のみであるが、異なる規則構造とエネルギーの関係式を多数用意することで、最小二乗法によりECIを決定する²⁾。

一旦ECIが決まると、任意の原子配列のエネルギーは第一原理計算を行うことなくクラスター展開の精度内で決定することができる。また、クラスターの配置の場合の数を考慮することで、配置のエントロピーを含む自由エネルギーを以下のように表すことができる。

$$F(T) = \sum_{\alpha}^{\alpha_{\max}} e_{\alpha} \cdot \langle \phi_{\alpha} \rangle - T \sum_{\alpha}^{\alpha_{\max}} \gamma_{\alpha} \cdot S_{\alpha} \quad (4)$$

これは右辺第二項のエントロピー項が式(3)に加わったものであり、 $\gamma_{\alpha} S_{\alpha}$ はKikuchi-Barker係数を用いたクラスター α からのエントロピーの寄与である³⁾。

2.4. 液相の自由エネルギー計算

第一原理計算では原子核に作用する力が計算できるため、この力に基づいた分子動力学計算が可能である。これは第一原理分子動力学法と呼ばれる。この手法では有限温度の原子の振動を非調和成分も含めて計算することが可能であると共に、液体のような無秩序な原子配列を有する系の熱力学量の評価も行うことができる⁴⁾。本研究では液相の自由エネルギー計算に二相モデルと呼ばれる近似計算法を適用した。

液相における振動エントロピーが固相と大きく異なる点として、振動数0における状態密度が存在することが挙げられる。このため式(1)の計算を行うと無限大に発散することから、固相と同様の計算が行えない。これを解決する一つの計算手法として、有限温度の振動エントロピーを解析的に計算する二相モデルが考案されている⁵⁾。このモデルでは液相の状態密度 $D^l(\omega)$ が式(5)のように固相成分 $D^s(\omega)$ と気相成分 $D^g(\omega)$ の2つから構成されると近似することにより、振動数0におけるエネルギー計算の発散の問題を回避する。

$$D^l(\omega) = D^s(\omega) + D^g(\omega) \quad (5)$$

具体的には、振動数0の状態密度は気相にすべて由来するものとして剛体球流体のエントロピー計算を適用し、固相成分とのエントロピーの和から振動のエントロピー S^{vib} を求める。

$$S^{vib} = k_B \int [D^s(\omega) W^s(\omega) + D^g(\omega) W^g(\omega)] d\omega \quad (6)$$

ここで W^s , W^g はエントロピーに対する固相成分と気相成分の重み関数である。一例として図3に $T=2000$ KにおけるFe-P二元系液相の二相モデルによる状態密度の計算結果を示した。太線が全状態密度を表し、破線と細線がそれぞれ解析から求められた気相成分と固相成分の状態密度である。

一方、配置エントロピーは各原子の配位数と配位している原子種の存在確率から求める配置の場合の数に基づいて計算される。本研究では最隣接位置での配位数だけを考慮した。またエンタルピーは、数百程度の原子数の

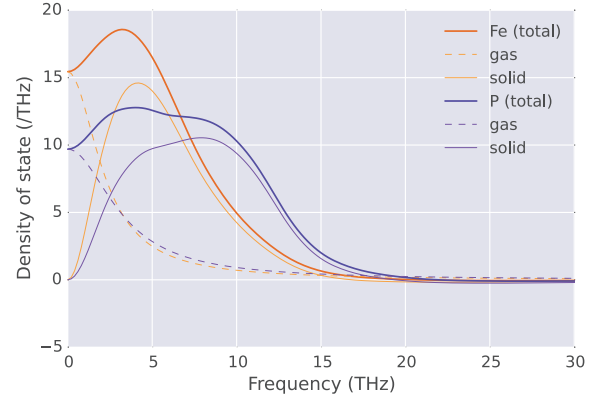


図3 Fe-P液相の二相モデルによる状態密度の計算結果。

ランダム構造から構成されるアンサンプルの全エネルギーの統計平均から求める。

3. 計算結果と考察

本年度は、これまでの計算手法における計算条件を全て一から見直したところ、いくつかの点で手法上の見落としや計算条件の再考が必要であることがわかった。この中で特に相平衡に影響が大きかったのが固溶体のクラスター展開・変分法における格子振動の問題であったので、これを取り上げて説明を行う。

3.1. 固溶体における格子振動の影響

Fe-Si二元系の理論状態図を図4に示した。実験状態図と比較すると、特にbcc固溶体と液相の固液平衡に大きな乖離があり、bcc固溶体の著しい安定化傾向があることが推測された。これについては、固溶体の自由エネルギーを計算するクラスター変分法において考慮されていない格子振動によるエントロピーの寄与が疑われる。そこで2.3節で述べたクラスター展開・変分法に振動エネルギーの寄与を取り入れ、固溶体の自由エネルギーを計算する手法を新たに開発した。はじめに目的とする基

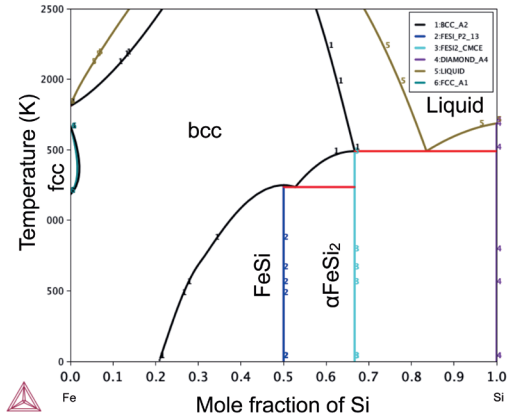


図4 Fe-Si二元系理論状態図。

bcc固溶体における格子振動が考慮されていないために高温領域で著しい安定化傾向がみられる。

本構造のプロトタイプを数百程度作成し、そのエネルギーを第一原理計算により評価する。さらにこれら全ての規則構造について準調和振動モデルを用いて零点振動を含む振動自由エネルギーを有限温度で計算した。この新しい手法により零点振動エネルギー、エンタルピーの温度依存性、格子振動効果を取り入れた固溶体の自由エネルギーを計算することが可能になる。

この振動項をFe-Si二元系の固溶体に導入すると、図5(b)に示したように、bcc固溶体の自由エネルギーは組成中央部で13 kJ/mol前後も上昇する。その結果液相線温度は大きく低下し、熱力学的解析による計算状態図にほとんど一致する理論状態図が得られた。この結果を図6に示した。

3.2. Cu-Ni-Si三元系状態図

このような計算条件の再考を行うことによって、多くの理論状態図に改善が見られた。今年度は優れた強度、導電率バランスを有している析出型合金であり、電子機器のコネクタ等に広く利用されているCu-Ni-Si三元系

の理論状態図を計算し、実験結果と比較した。この計算結果は、現在論文を執筆中であるためここには記載しないが、化合物の相互溶解度や液相の生成を含めて、実験値と良く一致することが明らかになった。しかし三元化合物として報告されている ϵ 相の存在は理論的には説明できず、この相の結晶構造の同定などを今後の研究課題としたい。

3.3. 準安定相の合成について

ここで説明した研究手段は、物質探索空間の飛躍的拡大をもたらし、これまで主として安定相だけを対象にしていた私たちの物質に関する知識を準安定相や不安定相まで飛躍的に拡大できることが期待される。実際このような計算を行うと特性の優れた物質が容易に探索されるが、残念ながらそれらの多くは安定構造に分解することを我々はしばしば経験する。このような準安定構造を巡るエネルギーの状態を図7に模式的に描いた。出発合金が安定構造である場合に準安定構造を作成するには、出発合金を不安定にする必要があるが、それは例えば温度

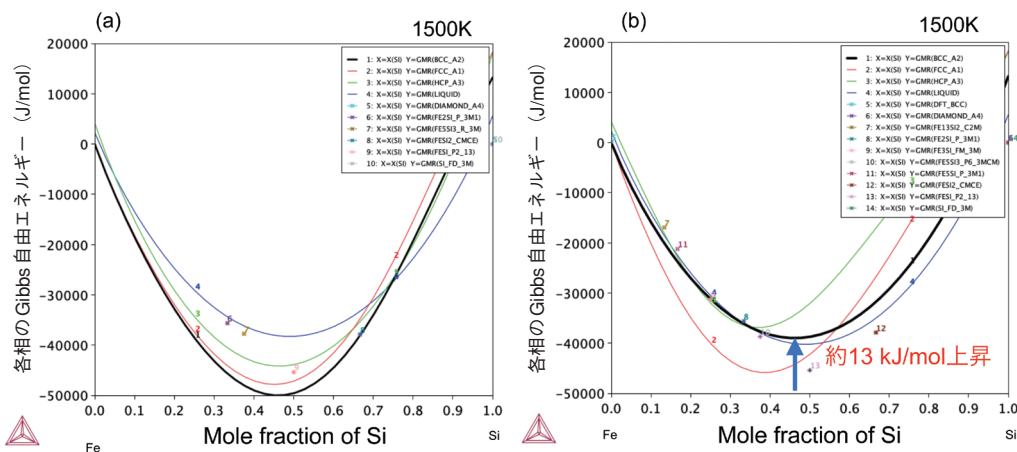


図5 Fe-Si二元系1500Kにおける自由エネルギー・組成曲線。

(a) 格子振動の導入前と (b) 導入後のエネルギーの比較を行った。格子振動の効果によってbcc固溶体でエネルギーの不安定化がみられた。

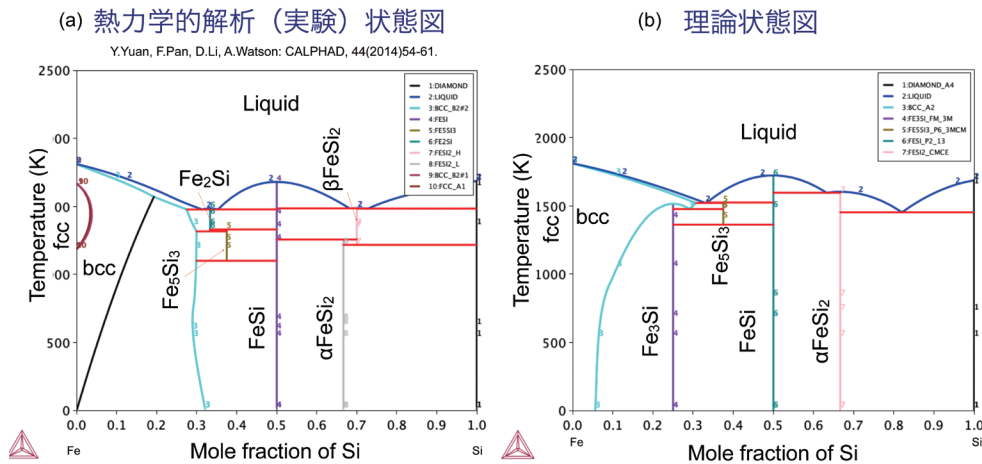


図6 Fe-Si二元系平衡状態図。

(a) CALPHAD法による実験状態図、(b) 理論状態図。格子振動の導入によって実験値をよく再現する理論状態図が得られた。

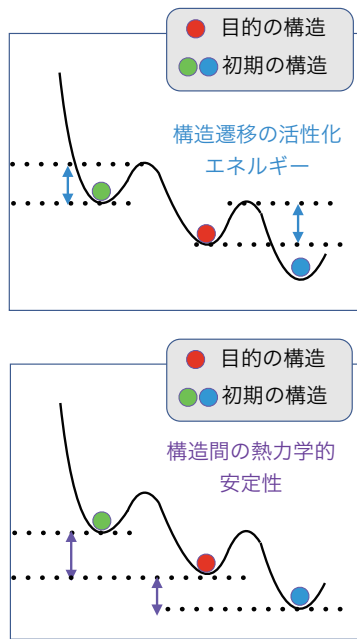


図7 準安定構造のエネルギーの模式図。

や圧力条件の変化で可能かもしれない。一方出発合金を、より不安定な、例えばアモルファス状態などにして、そこから準安定相を作成する場合も考えられる。どちらの場合でも、図7下図のエネルギー差は構造間の熱力学的安定性を示し、これは電子論計算によって簡単に計算ができる。この熱力学的安定性をしばしば準安定相を得るための指標と考えがちであるが、実際にはいかなる構造も local minimum の状態にトラップされているために、構造遷移には必ず越えるべきエネルギーギャップ、すなわち上図に示した活性化エネルギーが存在する。したがって実際に準安定物質を作成するためにはこの活性化エネルギーの大きさを知る必要がある。

この活性化エネルギーは、例えばある合金系のエネルギー曲面がわかれば評価できる。そこで、遺伝的アルゴリズムによって探索されたさまざまな構造のエネルギーを、ベイズ最適化の手法で連結してCu-Ni-Si三元系のエネルギー曲面を推定した結果が図8である。右下の図はエネルギーの大きさによって表示した曲面で、上の図はベイズ最適化における標準偏差に従って表示した結果である。明るい色ほど偏差が大きく、推定値に任意性があることを示している。計算されたエネルギー曲面は非常に複雑な形状をしているものの、このような手法によって、目的の準安定構造への反応経路パスに沿った活性化エネルギーを推定することは可能かもしれない。しかし、反応経路に沿った変化を通常の金属学的プロセスによって起こすためには拡散過程が必要であることが問題を複雑にしている。

拡散の問題を回避するために、図9に示したように目的の準安定相の組成を有する過飽和固溶体から、メカニカルアロイングでアモルファス状態にした試料を放電プラズマ焼結法 (SPS) で瞬間的に焼き固める手法は、実験的には最も簡単である。この手法は目的の準安定構造の組成の過飽和固溶体を用いるので、原子の拡散をほとんど必要としない。また構造遷移に伴うエネルギー障壁も第一原理的に計算できる。そこでこの方法を用いてFe-Ni-Si三元系のホイスラー構造を持つ準安定相の作成を試みた。Fe₂NiSiの組成の粉末をメカニカルアロイングによりアモルファス状態にして、これに700℃でごく短時間のSPSで焼結を行ったところ、結果的には安定相に分解して目的のホイスラー構造は得られなかった。この点については今後も実験条件の検討などを行いながら、研究を継続していく。

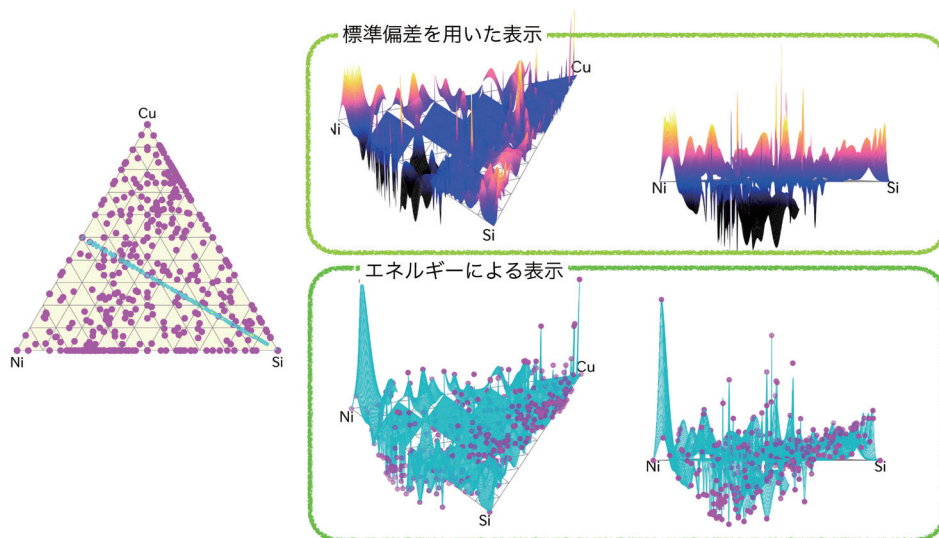


図8 ベイズ最適化によるCu-Ni-Si三元系のエネルギー曲面の推定。

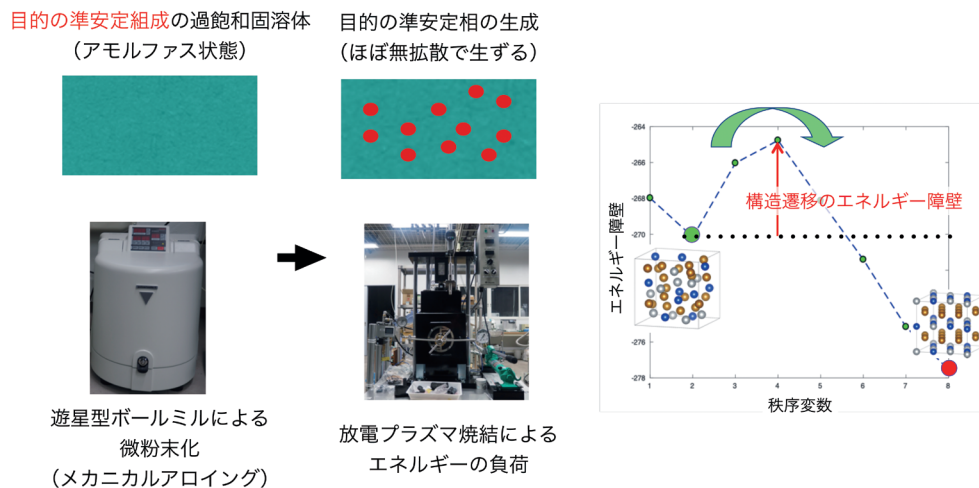


図9 放電プラズマ焼結法による準安定構造の合成法。

4. ま と め

本報告書に記載した理論状態図の計算は、まだ多くの解決すべき問題点があるものの、実験値に匹敵する精度で相平衡を予測できることがわかった。そこで、このような研究から何が明らかになったのか、どのような応用が可能なのかについて触れておきたい。第一原理に基づく合金熱力学量の計算手法はそれぞれ独立に発展してきたために、手法相互の整合性に関する検証が全く行われてこなかった。1 kJ/mol of atomsの違いで相平衡に大きな影響が現れる平衡状態図を作成することによって、異なる計算原理に立脚したそれぞれの手法は、少なくとも熱力学量として成立する範囲において科学的に正しい結果を導くことが本研究により明らかになった。またいかなる合金系においても、安定相のみならず準安定相の正確なエネルギー空間（組成、温度など）と競合相との平衡に関する情報が得られる。これにより未知の合金状態図の計算が可能になる。本手法では熱力学的に安定な相平衡に隠された準安定相に関する情報を自由に扱えるため、これを利用した準安定相を用いた合金の特性向上、優れた特性をもつ準安定相の合成などへの応用ができる。さらに複雑なエネルギー空間の定式化によるモンテカルロ法、フェーズフィールド法などのさまざまなシミュレーション技法への応用も可能になる。

謝 辞

本研究は島根大学材料マテリアル学部の榎木勝徳准教授と共同で行なっているものです。またここに示した多くの計算結果は東北大学大学院工学研究科博士課程に在籍する鈴木昂生氏（JX 金属株式会社）により行われたものです。この研究へのお二人の多大な貢献と有益な議論に心から感謝いたします。この研究成果の一部は、JSPS 科研費21H01602の助成を受けて得られました。ここに謝意を表します。

5. 参 考 文 献

- 1) M. Enoki, S. Minamoto, I. Ohnuma, T. Abe and H. Ohtani, *ISIJ International*, **63** (2023) 407-418.
- 2) Marcel H. F. Sluiter, C. Colinet and Alain Pasturel, *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 174204.
- 3) R. Kikuchi, *Phys. Rev.*, **81** (1951) 988-1003.
- 4) L. F. Zhu, B. Grabowski and J. Neugebauer, *Phys. Rev. B*, **96** (2017) 224202.
- 5) S-T. Lin, M. Blanco and W. A. Goddard, *J. Chem. Phys.*, **119** (2003) 11792-11805.