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

Hiroshi OHTANI*

*大谷 博司 フェロー

This study aims to construct theoretical phase diagrams based on first-principles calculations and establish methodologies for calculating the relative stability of the desired phase compared to other phases, as well as overcoming metastability. Previous research has revealed that the thermodynamic properties evaluated by first-principles calculations demonstrate an accuracy comparable to experimental values. However, in phase diagram calculations, even a slight energy difference of about 1 kJ/mol between phases can significantly impact phase equilibrium, necessitating careful consideration of calculation conditions for constructing accurate theoretical phase diagrams. Despite many unresolved issues in theoretical phase diagram research centered on first-principles calculations, it has been found that thermodynamic quantities and phase equilibria of alloys can be predicted with an accuracy comparable to experimental values through the examination of thermodynamic effects on such calculation conditions and property quantities. This research method allows for obtaining information on the accurate energy space (composition, temperature, etc.) of not only stable phases but also metastable phases and their equilibrium with competing phases in any alloy system. Therefore, it is considered possible to propose new methods for constructing phase diagrams as alternatives to experiments and thermodynamic calculations, as well as estimating unknown phase diagrams. Additionally, since this method allows for freely handling information on metastable phases hidden within thermodynamically stable phase equilibria, it can be applied to improve alloy properties using metastable phases and synthesize metastable phases with excellent properties. Furthermore, it is expected to enable diverse developments, such as the application to various simulation techniques like the Monte Carlo method and phase-field method through the formulation of complex energy spaces.

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1kJ/mol程度異なるだけで相平衡に大き な影響が現れるため,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った.こ のような計算条件や物性量に及ぼす熱力学的効果の検討により,第一原理計算を主軸とする理論状態図 研究にはまだ多くの解決すべき課題があるものの,実験値に匹敵する精度で合金の熱力学量と相平衡を 予測できることがわかった.本研究手法により,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.従って未知 の状態図の推定,実験や熱力学計算に代わる新しい状態図構築法の提案が可能となる.また本手法では 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,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展開ができる.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 応用も可能になるなど多様な展開が期待される.

2025年2月14日 受理

*豊田理化学研究所フェロー

専門分野:金属組織学,計算材料熱力学

東北大学名誉教授, 工学博士

1. はじめに

各種材料の組織制御の基本情報は状態図から得られる が、これまでCALPHAD法に代表される熱力学的状態 図計算法はこの分野の研究に大きな進展をもたらしてき た.しかしこの手法では、実測値に基づいて熱力学パラ メータを決定するため,実験が行えない領域の物性の予 測はきわめて困難であった.一方,最近の第一原理計算 法やマテリアルズ・インフォマティクスの目覚ましい発 達によって、このような手法から提供される熱力学デー タや相平衡データなどの精度は年々向上している. そこ で本研究では、これまで実験値がないとパラメータを決 定できなかったCALPHAD法へ. これらの計算結果を 「本当に実験して得たものとほぼ同じ精度のデータ」と して組み入れることで,安定相ばかりでなく,熱力学的 には不安定な相の物性をパラメータ化することを研究目 的とした、本報告書では、これまでの研究成果を総括し ながら、今後のこの分野の研究展開について述べる.

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,突然変異を採用した計算手法である. 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.
- (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。



図1 理論状態図の計算手法.

- (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 そこからの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.

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

ここでU₀は原子位置平衡状態におけるエネルギー, q_i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.

$$G(T) = \min_{V} \left[F_{V}(T) + PV \right] \approx \min_{V} \left[F_{V}(T) \right]$$
(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 ($P = 10^5$ 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 $\langle \phi_a \rangle$ を導入して,規則構 造のエネルギー E_R を相関関数とECI $(e_{null}, e_{point}, e_{pair}, e_{tri},$ …)との積の総和で表す.

$$E_{R} = \sum_{\alpha}^{\alpha_{\max}} e_{\alpha} \cdot \langle \phi_{\alpha} \rangle \tag{3}$$

式(3)において理論上は無限の種類のクラスターを用い 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〈 ϕ_a 〉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_a 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⁾.

ー旦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。

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

これは式 (3) に右辺第二項のエントロピー項が加わった 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 の計算手法は第一原理分子動力学法と呼ばれる.この計 算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手法を適用した.

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(ω)が式(5)の ように固相成分D^s(ω)と気相成分D^s(ω)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.

$$D^{l}(\omega) = D^{s}(\omega) + D^{s}(\omega)$$
(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。

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

ここでW,W[®]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ま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ランダム構造から構成されるアンサンブルの全エネルギーの統計平均から求める.

計算結果と考察

3.1. 計算条件の検討

実際の計算では、第一原理計算のソフトウェアをその まま使っても役には立たず、それぞれの手法について多 くの計算条件や物性値に影響するさまざまな熱力学的効 果を考慮する必要があった.例えばFe-Si二元系の理論 状態図の計算では、bcc 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重要であった。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った. この効果を取り入 れることによって、次節3.2で比較するように計算結果 と実験値はよく対応することがわかった.また第一原理 分子動力学法を用いた液相の熱力学量の計算では、低温 側では液体の構造からアモルファス化する可能性がある ので、拡散係数の活性化エネルギーの変化する点からガ ラス転移温度を評価した上で、液相の自由エネルギーは これよりも高温で計算する必要があった. これ以外に も、各手法について多くの計算条件、熱力学的効果の検 討を行った.

3.2. 理論状態図の計算結果

いくつかの計算結果を実測値と比較しながら示す.初 めにCu-Ti二元系での比較を図2に示した.(a)が理論 状態図.(b)が実験値に基づいてCALPHAD法で解析 された状態図である.不変系温度などに多少の違いはあ るものの,理論計算の結果は実験結果にかなりよく一致



(a)理論状態図

(b) 熱力学的解析(実験)状態図

図2 Cu-Ti二元系の理論状態図と実験状態図の比較.



図3 Fe-Si二元系の理論状態図と実験状態図の比較.

していることがわかる.図3は磁性材料として重要な Fe-Si二元系の理論状態図と熱力学的解析による計算状 態図の比較である.この二元系では固溶体に格子振動の 影響を取り入れる必要があったため、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.その結 果,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.また図4は、代表的な銅合金で あるCu-Ni-Ti三元系の1073 Kにおける計算結果であ る.化合物に対する元素の固溶度も含めて理論状態図は 実験結果をよく再現していることがわかる⁶.

3.3. 状態図の不確実性の検討

3.2で述べたように、原子番号だけを指定して計算し た理論合金状態図は現実の相平衡をよく再現した.しか し、相平衡の実験結果とは細かい点でまだ乖離がある. 例えば図5に示したCu-Si二元系理論状態図では、実線 の理論状態図はCu側の相境界の実験結果とは必ずしも 一致していない.そこでその要因について統計学的観点 から検討した.方法は、第一原理計算にも誤差があり絶 対ではないことを前提に、その計算値に対する確率的分 布を仮定し、ベイズ推定法とマルコフ連鎖モンテカルロ 法を組み合わせて、実験値に近づけた.この操作は実験 値に対して熱力学的拘束条件、すなわち第一原理計算の 結果をベイズ推定における事前確率として導入したこと に相当する.

ベイズ推定による熱力学量の不確実性を確率的に視覚 化したものが図6である.各相の自由エネルギーは幅が あり,実験的にも計算上も完全には記述できていないこ とを示している.これは一般に尤度と呼ばれる不確実性 を示す量であり,この幅が大きいほど信頼性が乏しいこ とを示している.また状態図も一般には相境界線として 示されているが,実際には図7に示したように相境界に 幅があり,不確実性があることがわかった.この不確実 性の起源としては,第一原理計算で見落としている熱力 学的効果,相境界や熱力学量の実験値の誤差,熱力学モ デルの不十分さなど様々な要因が考えられる.これは確 立されたと考えられている既存の合金状態図全てに言え ることで,この起源を考えて,両者の差をできるだけ縮





(a) 理論状態図 (b) ベイズ推定法とマルコフ連鎖モンテカルロ 法を用いて実験値を考慮した状態図 1600 1600 1400 1400 Temperature (K) Temperature (K) 1200 1200 1000 1000 ₽ ₩ 800 800 600 600 400 400 200 200 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 0.0 1.0 Cu Cu Si Si Mole fraction of Si Mole fraction of Si

図5 Cu-Si二元系における実験値と理論計算結果の不確実性についての検討.



図6 ベイズ推定による各相の自由エネルギーの不確実性の視覚化.



図7 ベイズ推定によるCu-Si二元系状態図の不確実性の視覚化.

める努力が今後の状態図研究の最も重要な課題であると 考えている.

3.4. 本研究から期待できること

本研究により,第一原理計算を主軸とする理論状態図 研究にはまだ多くの解決すべき課題があるものの,実験 値に匹敵する精度で合金の熱力学量と相平衡を予測でき ることがわかった.最後に理論状態図の研究によって, どのような展開が期待できるかについて述べておく.本 研究手法により,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.従っ て未知の状態図の推定,実験や熱力学計算に代わる新し い状態図構築法の提案が可能である.また本手法では熱 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、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冶金学的プロセスによ る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 可能になるなど多くの応用が期待できる.その一例とし て、Al-Cu二元系におけるGPゾーン形成の起源を探索 する研究に準安定状態図を適用した結果を述べる.

時効硬化型合金として広く知られるAl-Cu二元系合金 はジュラルミンの基本系であり、低温での時効によって 強度が向上することが知られている.この合金は室温で の時効初期にG.P.(I)とよばれる円板状のCuのクラス ターが母相(100)面上に形成され、少し温度を上げると それがAl三層を単層Cu原子面二枚が挟んだG.P.(II)に 変化する.このように時効にともなう生成相の変化は実 験的によく知られているものの、何故このような特異な 構造が形成されるのかについては、1906年にこの現象 が発見されてから一世紀以上も謎のままであった.そこ で、クラスター展開法で評価したFCC固溶体の自由エ ネルギーから準安定状態図を計算し、この固溶体内での 構造変化の起源を調査した.

図8は平衡状態図に準安定平衡相境界を重ねたもので ある⁷⁾. 平衡状態図に見られるように, FCC固溶体の安 定領域はきわめて小さい. そこでこの固溶体が全組成領 域に広がっている場合の準安定相境界を計算した. 不規 則状態の固溶体の自由エネルギー曲線では, Al-richな 領域に上に凸な領域が存在することからAl-richな領域 とCu-richな領域に共通接線が引けるので, 不規則固溶 体内には二相分離領域が存在することがわかる. 一方こ の二元系FCC相には規則化して安定化する傾向があり, Cu濃度が0.25における規則構造は実験的に得られた G.P.(II)の構造に一致していることがわかった. そこで この規則状態の自由エネルギーにも共通接線を引くと,



図8 Al-Cu二元系準安定平衡状態図の計算結果⁷⁾.

G.P.(II)を中心に二本の接線が引ける.すなわち,この 二元系には二種類の二相分離が存在する.一つは不規則 FCC内部での二相分離であり,もう一つは不規則FCC とG.P.(II)との間の平衡である.従って時効後期に出現 するCu原子が二列に並んだG.P.(II)は準安定規則構造が この合金系に存在するために生ずることは明らかであ る.さらにクラスター展開法から評価された有効クラス ター相互作用エネルギーをマルコフ連鎖モンテカルロ法 に導入して,この時効条件での原子位置の時間変化を計 算した.

モンテカルロシミュレーションの結果を図9に示した⁷⁾. この図ではAl原子を表示せず, Cu原子だけを表示している.初期状態ではCu原子はランダムに配置しているが,500ステップではCu原子が1レイヤーに集合したG.P.(I)の存在が確認できる.そこからやや時間が進んだ600ステップでは、上側のCu原子層から下部に三原子層離れた位置にCu原子が集合し始め,しだいに明瞭なG.P.(II)構造が形成されていることがわかる.このことから,不規則FCC固溶体の不安定化により生ずるG.P.(I)が準安定規則構造G.P.(II)へ連続的に構造遷移することが,この不可解な現象の本質であることが明らかになった.このように理論状態図によって評価された熱力学量は,現象の本質に切り込める実力を有する.



図9 有効クラスター相互作用を導入したモンテカルロシミュレー ション⁷⁾(2 at %Cu, 250 K).

4.まとめ

第一原理に基づく合金熱力学量の計算手法は独立に発展してきたため、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.1kJ/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明らかになった.

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の貢献と有益な議 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

- M. Enoki, S. Minamoto, I. Ohnuma, T. Abe and H. Ohtani, *ISIJ* International, 63 (2023) 407-418.
- 2) H. Marcel F. Sluiter, C. Colinet and A. Pasturel, *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 174204.
- 3) R. Kikuchi, Phys. Rev., 81 (1951) 988-1003.
- L. F. Zhu, B. Grabowski and J. Neugebauer, *Phys. Rev. B*, 96 (2017) 224202.
- S.-T. Lin, M. Blanco and W. A. Goddard, J. Chem. Phys., 119 (2003) 11792-11805.
- 6) 鈴木昂生, 榎木勝徳, 大谷博司, 日本金属学会2025年春期(第 176回) 講演大会, 2025, 講演番号 174.
- 7) T. Suzuki, T. Yabe, M. Enoki and H. Ohtani, *Scripta Materialia*, *投稿中*.