

# 卒業論文

## 熱膨張に伴う自由エネルギー変化の モンテカルロシミュレーション

関西学院大学 理工学部 情報科学科  
2701 飯田 圭一

2006年 3月

指導教員 西谷 滋人 教授

## 概要

固体は、温度が上がってエネルギーが高い状態に移行すると振動する原子の平衡位置は、原子間距離が長くなる方向へ移る。このため、温度とともに固体の体積は増加する。これを熱膨張という。その時、自由エネルギーが変化する。この自由エネルギーは、ある一定の温度  $T$ 、体積  $V$  から求められる。現在、自由エネルギーについて、多くの研究がなされているが、自由エネルギーの正確な値を得るためには、かなりの量の計算が必要であり、とても時間が掛かる。この自由エネルギーの計算量を削減できれば、物質や材料設計の際の時間短縮が期待できる。そこで、本研究では、いくつかの簡単な仮定によって、熱膨張に伴う自由エネルギー変化予測の理論式を導出した。その理論式の精度を確認するため、シミュレーションの結果と比較し誤差を出し、理論式の確認を行った。シミュレーションに使う系は、hcp 構造の Ti を使用した。格子振動による hcp 構造の自由エネルギーを求めるにあたって、Ti は非調和振動の効果が強いため Quasi-harmonic 近似を用いることができなかった。そこで、何らかの有限温度計算から自由エネルギーを見積もる必要があった。そこで、自由エネルギーを高精度に求めることが可能であるモンテカルロシミュレーション、特に Frenkel の方法を試みることにした。モンテカルロシミュレーションは、定温、定圧のシミュレーションができ、force の計算があまりいらないため使用した。モンテカルロシミュレーションを 100K, 200K, 400K, 800K で自由エネルギー計算をし、自由エネルギー変化予測の理論式と比較した。理論式と実測結果の誤差は、100K が 0.001[eV].200K が 0.0005[eV].400K が 0.0001[eV]. 800K が 0.002[meV] であった。このように温度が上昇するに連れて誤差が減少しており、精度が上がっていることがわかった。この理論式を使用すれば、簡便に信頼できる自由エネルギーが予測できることが判った。

# 目次

第1章 緒言	2
第2章 検証手法	3
2.1 理論式の導出	3
2.2 モンテカルロ法 (MC)	4
2.2.1 加重サンプリング	4
2.2.2 マルコフ連鎖	5
2.2.3 メトロポリスの方法	6
2.3 正準モンテカルロアルゴリズム	8
2.4 定温一定圧モンテカルロアルゴリズム	8
2.5 自由エネルギーの求め方	10
2.5.1 Einstein モデル	11
2.5.2 Frenkel 法	13
2.5.3 境界条件の改良	14
第3章 計算手順と結果	16
3.1 プログラム mc の動かし方	16
3.1.1 control.data の入力例	17
3.2 ポテンシャルパラメータ	17
3.3 NPT シミュレーションによる熱膨張	18
3.4 $du/d\lambda$ の $\lambda$ 依存	18
3.5 $du/d\lambda$ の積分	20
3.6 Einstein モデルの自由エネルギー	23
3.7 $\sigma, T$ による自由エネルギー変化	25
3.8 理論式とモンテカルロ法の結果の比較	27
第4章 まとめ	29
付録 A	30
A.1 $T=100\text{K}$ での $du/d\lambda$ の $\lambda$ 依存	30
A.2 $T=200\text{K}$ での $du/d\lambda$ の $\lambda$ 依存	31

# 第1章 緒言

固体は、温度が上がってエネルギーが高い状態に移行すると振動する原子の平衡位置は、原子間距離が長くなる方向へ移る。このため、温度とともに固体の体積は増加する。これを熱膨張という。その時、自由エネルギーが変化する。この自由エネルギーは、ある一定の温度  $T$ 、体積  $V$  から求められる。現在、自由エネルギーについて、多くの研究がなされているが、自由エネルギーの正確な値を得るためには、かなりの量の計算が必要であり、とても時間が掛かる。この自由エネルギーの計算量を削減できれば、物質や材料設計の際の時間短縮が期待できる。その手法として、従来の自由エネルギー変化の理論式より、静的エネルギーと動的エネルギーの値を計算し、自由エネルギー変化予測可能な理論式を導出し、シミュレーションより求めた自由エネルギーと比較し、その理論式の精度を確認することを目的とする。シミュレーションに使う系は、hcp 構造の Ti を使用する。格子振動による hcp 構造の自由エネルギーを求めるにあたって、Ti は非調和振動の効果が強いので Quasi-harmonic 近似を用いることができない。そこで、何らかの有限温度計算から自由エネルギーを見積もる必要がある。そこで、本研究ではその第一歩として、自由エネルギーを高精度に求めることが可能であるモンテカルロシミュレーション、特に Frenkel の方法を試みることにした。モンテカルロシミュレーションは、定温、定圧のシミュレーションができ、force の計算があまりいらないため使用した。Frenkel の方法とは、 $(N, P, T)$  一定のシミュレーションを行い格子定数を求め、次に、この格子定数を用いて  $(N, V, T)$  一定のシミュレーションを行い非調和振動の効果による自由エネルギーを計算する手法である。まとめると、本研究では hcp 構造である Ti の特定の温度での自由エネルギーの体積  $V$  の依存を調べ、自由エネルギー変化を求める理論式がモンテカルロシミュレーションをした結果とどの程度一致するかを検証し、自由エネルギー変化予測の理論式的确立を試みた。

## 第2章 検証手法

### 2.1 理論式の導出

熱膨張は、振動する原子によって、原子間距離が長くなる方向へ移る。この膨張に伴う静的なエネルギーと熱振動による動的なエネルギーの影響で、自由エネルギーが変化する。いくつかの簡単な仮定によって、熱膨張に伴う自由エネルギー変化予測の理論式を導出できる。まず、熱膨張における自由エネルギー変化  $F_{\text{tot}}$  は、

$$F_{\text{tot}}(T, V) = F_{\text{tot}}(T, V_0) + \{\Delta E_{\text{stat}}(V) + \Delta F_{\text{vib}}(T, V)\} \quad (2.1)$$

と形式的に取ることが可能である。右辺の第一項は、 $T = 0\text{K}$  の体積  $V_0$  における、有限温度  $T$  での自由エネルギーを意図している。右辺の第二項は静的なエネルギー変化を表し、

$$\Delta E_{\text{stat}}(V) = \frac{B_0}{2V_0} (\Delta V)^2 \quad (2.2)$$

である。 $B_0$  は、体積が  $V_0$  の時の体積弾性率である。また、 $\Delta V = V - V_0$  である。(2.2) 式を (2.1) 式に代入すると、

$$F_{\text{tot}}(T, V) = F_{\text{tot}}(T, V_0) + \frac{B_0}{2V_0} (\Delta V)^2 + \left. \frac{\partial F_{\text{vib}}}{\partial V} \right|_{V=V_0} \Delta V \quad (2.3)$$

と書き換えれる。 $\Delta V$  を導出するため、(2.3) 式を 2 次微分をすると、

$$\Delta V = -\frac{V_0}{B_0} \left. \frac{\partial F_{\text{vib}}}{\partial V} \right|_{V=V_0} \Delta V \quad (2.4)$$

なる。(2.4) 式を (2.3) 式に代入すると、自由エネルギー変化予測の理論式、

$$F_{\text{tot}}(T, V) = F_{\text{tot}}(T, V_0) + \frac{1}{2} \frac{V_0}{B_0} c - \frac{V_0}{B_0} c \quad (2.5)$$

になり、(2.5) 式の右辺にある  $F_{\text{tot}}(T, V_0)$  を左辺に移項すると、

$$F_{\text{tot}}(T, V) - F_{\text{tot}}(T, V_0) = -\frac{1}{2} \frac{V_0}{B_0} c \quad (2.6)$$

となる。ここで、

$$c = \left( \left. \frac{\partial F_{\text{vib}}}{\partial V} \right|_{V=V_0} \right)^2 \quad (2.7)$$

が導出できる。(2.6)式の左辺は、体積 $V$ の時の自由エネルギーと体積 $V_0$ の時の自由エネルギーの差である。つまり、(2.6)式の右辺計算することにより、自由エネルギー変化の値を得ることが可能である。(2.6)の理論式の精度を確証すれば、自由エネルギー変化予測可能になる。

## 2.2 モンテカルロ法 (MC)

モンテカルロ法は、乱数により系の粒子の微視的状态を作成していく手法である。以下において基本概念である加重サンプリング、マルコフ連鎖そして、計算で用いたMetropolisの方法について述べる。それから個々の統計集団に対するモンテカルロ・アルゴリズムを説明する。

### 2.2.1 加重サンプリング

$N$ 粒子からなる系が熱力学的平衡状態にある場合、粒子の位置をまとめて $\underline{r}$ で表せば、 $\underline{r}$ のみに依存する量 $A$ の平均 $\langle A \rangle$ は、対象としている集団の確率密度を用いて評価することができる。例えば、粒子数、圧力、温度が一定である正準集団を考えた場合には、ポテンシャルエネルギー $U(\underline{r})$ を用いて次のように書ける。

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z_U} \int A(\underline{r}) \exp\left\{-\frac{1}{kT}U(\underline{r})\right\} d\underline{r} \quad (2.8)$$

一般に、配置積分 $Z_U$ の解析的な評価は不可能である。そこで、確率論的手法であるモンテカルロ法が用いられることになる。

単純なモンテカルロ法の場合には、 $r_i (i = 1, \dots, N)$ の値を数値領域に一様に分布した乱数を用いてランダムにサンプリングして、多重積分(2.8)を評価する。 $n$ 番目にサンプリングされた粒子の配置を $\underline{r}^n$ とすれば、式(2.8)は次のようにも書ける。

$$\langle A \rangle \approx \frac{\sum_{n=1}^M A(\underline{r}^n) \exp\left\{-\frac{U(\underline{r}^n)}{kT}\right\}}{\sum_{n=1}^M \exp\left\{-\frac{U(\underline{r}^n)}{kT}\right\}} \quad (2.9)$$

ここに、 $M$ はサンプリング数である。しかし、直接平均をとるこの方法は、自由度が数個以上あるたいていの興味深い系では実用的ではない。というのは相空間のほとんどの部分が無視できる確率しかもたないためである。そこで、次に述べる加重サンプリング(importance sampling)の方法が用いられる。

加重サンプリングの概念は、積分値により大きく寄与する粒子配置をより頻繁に

サンプリングしようとするものである。これは、重み関数  $w(\underline{r})$  を用いて次のように表すことができる。

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z_U} \int \frac{A(\underline{r})}{w(\underline{r})} \exp\left\{-\frac{1}{kT}U(\underline{r})\right\} w(\underline{r}) d\underline{r} \quad (2.10)$$

この  $w(\underline{r})$  は、正準分布などの確率密度関数でなければならないが、適切に決めることで積分値に重要な配置が集中的にサンプリングされる。正準集団の場合、 $w(\underline{r})$  として正準分布を用いて、

$$w(\underline{r}) = \frac{\exp\left\{-\frac{U(\underline{r})}{kT}\right\}}{Z_U} \quad (2.11)$$

とする。したがって、粒子の配置を積分領域から一様な確率でサンプリングする代わりに、 $w(\underline{r})$  という重みをつけてサンプリングすれば、式 (2.10) は次のような簡単な式になる。

$$\langle A \rangle \approx \frac{\sum_{n=1}^M A(\underline{r}^n)}{M} \quad (2.12)$$

以下によって、 $\langle A \rangle$  の評価が可能になったように見えるが  $Z_U$  の値が前もって分かっている限り重み関数 (2.11) を用いることができない。この困難さは Metropolis らによってエルゴートのマルコフ連鎖の概念を使うことによって解決することができる。

## 2.2.2 マルコフ連鎖

モンテカルロ法は、以下に示すようなマルコフ過程 (Markov process) またはマルコフ連鎖 (Markov chain) (時点も状態空間 (state space) も、ともに離散的であるような過程をマルコフ連鎖という) と呼ばれる重要な概念に基づいている。

いま、確率過程 (stochastic process) によって粒子の配置が、 $\underline{r}^0, \underline{r}^1, \dots, \underline{r}^n, \dots$  に遷移するとする。ここに、 $\underline{r}^n$  は、 $N$  粒子系に対して時点  $n$  での粒子の位置をまとめて表したものである。そこで、 $\underline{r}^0, \underline{r}^1, \dots, \underline{r}^n, \dots$  の状態が既知であるとする、状態  $\underline{r}^n$  が出現する確率は、条件付き確率  $p(\underline{r}^n | \underline{r}^{n-1}, \dots, \underline{r}^1, \underline{r}^0)$  で表される。この条件付き確率を用いると、確率過程  $\underline{r}^0, \underline{r}^1, \dots, \underline{r}^n, \dots$  がマルコフ過程であるとは、任意の  $n$  に対して

$$p(\underline{r}^n | \underline{r}^{n-1}, \dots, \underline{r}^1, \underline{r}^0) = p(\underline{r}^n | \underline{r}^{n-1}) \quad (2.13)$$

が成り立つときである。このように、時点  $(n-1)$  の状態から時点  $n$  の状態に推移する確率が、時点  $(n-1)$  以前の状態に無関係である性質をマルコフ性といい、マルコフ性を有する確率過程をマルコフ過程 (マルコフ連鎖) という。式 (2.13) は、

状態  $r^{n-1}$  から状態  $r^n$  への推移確率 (transition probability) を表すものである。改めて、状態  $r_i$  から状態  $r_j$  への推移を考えると (添字  $i, j$  は時点を表すものでなく、状態の相違を意味する)、推移確率  $p_{ij}$  は次のように表せる。

$$p_{ij} = p(r_j | r_i) \quad (2.14)$$

状態  $r_i$  が非周期的および再帰的で、さらに、有限の平均再帰時間を有するならば、状態  $r_i$  はエルゴートの (Ergodic) と呼ばれ、このようなエルゴートの状態のみを有するマルコフ連鎖をエルゴートのマルコフ連鎖という。このエルゴートのマルコフ連鎖は定常的な出現確率をあたえ、また初期状態とは無関係な出現確率を得る。これよりモンテカルロシミュレーションではエルゴートのマルコフ連鎖を生成するような適当な推移確率を用いることによって所望の確率密度を有するような状態が、初期状態とは無関係に生成することが可能となる。

### 2.2.3 メトロポリスの方法

式 (2.12) で表された平均値  $\langle A \rangle$  を求めるには、重み関数  $w(r)$  が前もってわかっていなければならない。ある推移確率を用いて状態を推移させ、最終的に状態  $i$  (すなわち、状態  $r_i$ ) の出現する確率  $\rho_i (= \rho(r_i))$  が例えば、正準集団の場合、

$$\rho_i = \frac{\exp\left\{-\frac{U(r_i)}{kT}\right\}}{\sum_i \exp\left\{-\frac{U(r_i)}{kT}\right\}} \quad (2.15)$$

となれば、式 (2.11) の重み関数を用いて加重サンプリングをしたことになる。したがって、 $\langle A \rangle$  が式 (2.12) より求まる。よって、エルゴートのマルコフ連鎖を用いれば、定常的な出現確率が存在するので、適当な推移確率を使用して、それを式 (2.15) に一致させることが可能である。

定常的な出現確率  $\rho_i$  (正準分布に限定しない) を与える推移確率  $p_{ij}$  は、少なくとも次の状態を満足しなければならない。

- (1)  $p_{ij} > 0$  (for all  $i$  and  $j$ )
- (2)  $\sum_j p_{ij} = 1$  (for all  $i$ )
- (3)  $\rho_i = \sum_j \rho_j p_{ij}$  (for all  $i$ )

条件 3 に代えて次の微視的可逆性の条件 (condition of microscopic reversibility) を用いる。

- (3)'  $\rho_i p_{ij} = \rho_j p_{ji}$

この条件が条件 (3) の成立のための十分条件であることは、式 (2.2.3) の両辺を  $j$  について和を取り、さらに、条件 (2) を用いると条件 (3) が得られることより明らかである。条件 (1),(2),(3)' によって推移確率  $p_{ij}$  を明確に規定できないので、 $p_{ij}$  の決定にはかなりの自由度がある。

Metropolis らは条件 (1),(2),(3)' を満足する推移確率を次のように提案した。

$$p_{i,j} = \begin{cases} \alpha_{ij} & (i \neq j \frac{\rho_j}{\rho_i} \geq 1) \\ \alpha_{ij} \frac{\rho_j}{\rho_i} & (i \neq j \frac{\rho_j}{\rho_i} < 1) \end{cases} \quad (2.16)$$

$$p_{ij} = 1 - \sum_{j(\neq i)} p_{ij} \quad (2.17)$$

ここに、 $\alpha_{ij}$  は次式を満足しなければならない。

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (2.18)$$

$$\sum_j \alpha_{ij} = 1 \quad (2.19)$$

$$(2.20)$$

式 (2.17) で表された推移確率は、 $\rho_j/\rho_i$  という比を用いているので、 $\rho_i$  そのもの、すなわち、式 (2.15) でいえば、分母の値を知る必要のないようになっているのが大きな特徴である。

最後に、Metropolis のモンテカルロ法の計算アルゴリズムにおける、状態  $i$  から状態  $j$  への推移に関する部分を示す。

1. 乱数を用いて粒子をランダムに選ぶ。
2. その粒子を乱数を用いて  $R$  内の一点にランダムに移動させその状態を状態  $J'$  とする。
3. もし、それがエネルギーを減少させる移動なら状態  $j'$  を状態  $j$  としてステップ 1 から繰り返す。
4. もし、それがエネルギーを増加させる移動なら 0 から 1 の範囲に分布する一様乱数列から乱数  $A$  を取り出し、
  - 4.1  $\rho_{j'}/\rho_i \geq A$  なら、状態  $j'$  を状態  $j$  としてステップ 1 から繰り返す。
  - 4.2  $\rho_{j'}/\rho_i \leq A$  なら、状態  $i$  を状態  $j$  としてステップ 1 から繰り返す。

$\rho_i$  の形、計算アルゴリズムは対象とする統計集団によって違うのでそれらを説明する。

## 2.3 正準モンテカルロアルゴリズム

(N,V,T) が規定された正準分布を対象とする場合, 推移確率  $p_{ij}$  で必要である  $\rho_j/\rho_i$  は次式で表せる.

$$\frac{\rho_j}{\rho_i} = \exp\left[-\frac{\{U(r_j) - U(r_i)\}}{kT}\right] = \exp\left\{-\frac{(U_j - U_i)}{kT}\right\} \quad (2.21)$$

前節で示した計算アルゴリズムより正準モンテカルロの計算アルゴリズムは次のようになる.

1. 圧力などの初期条件を与える.
2. ポテンシャルエネルギー  $U$  を計算する.
3. ランダムに粒子を選ぶ.
4. その粒子をある範囲内の任意の一点にランダムに移動させる.
5. 移動した場合のポテンシャルエネルギー  $U'$  を計算する.
6. もし,  $\Delta U = U' - U > A$  のとき移動を受け入れステップ3から繰り返す.
7. もし,  $\Delta U \leq 0$  なら.
  - 7.1.  $\exp(-\Delta U/kT) > A$  のとき移動を受け入れステップ3から繰り返す.
  - 7.2.  $\exp(-\Delta U/kT) \leq A$  のとき移動を受け入れずステップ3から繰り返す.

ステップ6はポテンシャルエネルギーが最小となるような状態付近の微視的状态を集中的にサンプリングして, ステップ7でサンプリングのちらばりを与える.

## 2.4 定温一定圧モンテカルロアルゴリズム

定温一定圧集団の場合を定温一定圧モンテカルロ法という. 系の体積が  $V$  で粒子の位置が  $\underline{r}$  となる状態が出現する確率, すなわち, 確率密度  $\rho(\underline{r}, V)$  は次式で表せる.

$$\rho(\underline{r}, V) = \frac{\exp\left(-\frac{PV}{kT}\right) \exp\left\{-\frac{U(\underline{r}, V)}{kT}\right\}}{Y_U} \quad (2.22)$$

ただし,

$$Y_U = \iint \exp\left(-\frac{PV}{kT}\right) \exp\left\{-\frac{U(\underline{r}, V)}{kT}\right\} d\underline{r} dV \quad (2.23)$$

である。したがって、粒子の体積と位置の関数である任意の量  $A(\underline{r}; V)$  の集団平均  $\langle A \rangle$  は次式のようになる。

$$\langle A \rangle = \iint A(\underline{r}; V) \rho(\underline{r}; V) d\underline{r} dV \quad (2.24)$$

$$= \iint A \frac{\exp\left(\frac{-PV}{kT}\right) \exp\left\{\frac{-U(\underline{r}; V)}{kT}\right\}}{Y_u} d\underline{r} dV \quad (2.25)$$

ここで、座標変換を施して、体積変化に影響されない座標系で粒子の位置を考える。系の体積を一辺  $L$  の立方体と仮定して、粒子の位置  $\underline{r} (= (r_1, r_2 \dots r_N))$  を次式によって  $\underline{s} (= (s_1, s_2 \dots s_N))$  に変換する。

$$\underline{s} = \frac{\underline{r}}{L} \quad (2.26)$$

さらに、代表体積  $V_0$  を用いて  $V$  を無次元化し、 $V^* = V/V_0$  と置く。変数  $\underline{s}$  および  $V^*$  を用いて式 2.25 を書き換えると、

$$\langle A \rangle = \iint A(L\underline{s}; V) \frac{\exp\left(\frac{-PV_0V^*}{kT}\right) \exp\left\{\frac{-U(L\underline{s}; V)}{kT}\right\}}{Y_u'} V^{*N} d\underline{s} dV^* \quad (2.27)$$

となり、 $Y_u'$  は次のように書ける。

$$Y_u' = \iint V^{*N} \exp\left(-\frac{PV_0V^*}{kT}\right) \exp\left\{-\frac{U(L\underline{s}; V)}{kT}\right\} d\underline{s} dV^* \quad (2.28)$$

したがって、粒子数  $N$ 、圧力  $P$ 、温度  $T$ 、代表体積  $V_0$  が与えられた条件下で、体積  $V^*$  および粒子の位置が  $\underline{s}$  となる状態の出現する確率  $\rho(\underline{s}; V^*)$  は、

$$\rho(\underline{s}; V^*) = \frac{\left[ \exp - \frac{\{PV_0V^* + U(L\underline{s}; V) - NkT \ln V^*\}}{kT} \right]}{Y_u'} \quad (2.29)$$

ゆえに、 $\underline{s}_i, V_i^*$  なる状態  $i$  から  $\underline{s}_j, V_j^*$  なる状態  $j$  に推移するとすれば、

$$\frac{\rho_j}{\rho_i} = \exp \left[ \frac{-\left\{ PV_0(V_j^* - V_i^*) + U_j - U_i - NkT \ln \left( \frac{V_j^*}{V_i^*} \right) \right\}}{kT} \right] \quad (2.30)$$

が得られる。これより、体積変化の計算アルゴリズムは次のようになる。

- 1, 体積などの初期条件を与える。
- 2, ポテンシャルエネルギー  $U_i$  を計算する。
- 3, 体積を  $V_i^*$  からある範囲内の体積  $V_j^*$  にランダムに変化させる。

- 4, ポテンシャルエネルギー  $U_j$  を計算する.
- 5,  $\Delta H' = \{PV_0(V_j^* - V_i^*) + U_j - U_i - NkT \ln V_j^*/V_i^*\}$
- 6, もし,  $H' \leq 0$  ならば, 体積を  $V_j^*$  にしてステップ3から繰り返す.
- 7, もし,  $H' > 0$  ならば, 一様乱数から乱数  $A$  を取り出す.
- 7.1,  $\exp(-\Delta H'/kT) > A$  のとき, 体積を  $V_j^*$  にしてステップ3から繰り返す.
- 7.2,  $\exp(-\Delta H'/kT) \leq A$  のとき, 体積を変化させる前の状態すなわち  $V_i^*$  にしてステップ3から繰り返す.

定温一定圧のシミュレーションではこの操作と正準モンテカルロと同様の粒子の移動の操作を交互に繰り返し行う.

## 2.5 自由エネルギーの求め方

MC は, 平衡状態のシミュレーションを効率的にしてくれるが, その計算結果だけから entropy 等が直接求まるわけではない. 参照状態から対象状態までの MC をおこない, その間を数値積分することによって値を求める必要がある. 必要となる積分のための関係は熱力学関数の微分形で求められる. カノニカル分布ではヘルムホルツの自由エネルギーは,

$$F(T, V, N) = E - TS(E, V, N) \quad (2.31)$$

で与えられる. ただし右辺の  $E$  は

$$\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (2.32)$$

によって,  $V, T, N$  の関数とみなされる. 以上の関係の組は  $-F/T$  が  $S$  からの (独立変数を  $E$  から  $1/T$  に変えた) Legendre 変換であることを示す. したがって,

$$-\frac{\partial}{\partial(1/T)} \left( \frac{F}{T} \right) = \left( \frac{\partial S}{\partial T} - \frac{1}{T} \right) \frac{\partial E}{\partial(1/T)} - E = -E \quad (2.33)$$

これより, エントロピー  $S$  は  $1/T - E$  を, 自由エネルギー  $F/T$  は  $E - 1/T$  を積分することによって求まることが判る. 自由エネルギーを求めるという操作は, MC シミュレーションでは  $E - T$  を求めるということに帰着できる.

ある温度での参照状態の自由エネルギーが判っていれば, 温度  $T$  を変数として求めることが可能である. しかし,  $0K$  では発散してしまうのでたとえ微小温度を取ったとしても極端に精度が落ちる. 一方, 高温の自由ガスの状態を参照状態にしたとしても, 固体の自由エネルギーを求めるには低温までの状態を移す間に相

変態が起こり、信頼できる絶対値を得られない。そこで、Frenkel らが提唱している Einstein モデルからの遷移状態を使って求める方法が必要となる。この標準状態として Einstein モデルを用いる Frenkel らによって開発された方法について以下に説明していく。

基本的な考え方は以下の通りである。例えば、エントロピーを求める場合は、

$$S(E) = \int_{E_r}^E \frac{1}{T(E)} dE + S_r \quad (2.34)$$

である。ここで  $r$  は参照状態をさす。何らかのパラメータ  $\Gamma$  を導入すると以上の積分は

$$S(E) = \int_{E_r}^{\Gamma} \frac{dE(\Gamma)}{d\gamma} d\gamma + S_r \quad (2.35)$$

に変換される。

### 2.5.1 Einstein モデル

振動数  $\omega$  の振動子の平均熱エネルギーは  $\langle n \rangle \hbar \omega$  である。 $\langle n \rangle$  はプランク分布

$$\langle n \rangle = \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{\tau}\right)} \quad (2.36)$$

$$\langle n \rangle + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \quad (2.37)$$

で与えられる。

Einstein は、相互作用しないがすべての原子が同一の共鳴振動数を持つと仮定したモデルを構築した。3次元の  $N$  個の振動子に対して、正準分配関数は、

$$Z_C = \left( \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{\tau}\right)} \right)^{3N} \quad (2.38)$$

エネルギー  $U$  は

$$U = 3N \langle n \rangle \hbar \omega = \frac{3N \hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{\tau}\right) - 1} \quad (2.39)$$

である。ここで、 $\tau = k_B T$  である。比熱は

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3N k_B \left( \frac{\hbar\omega}{\tau} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{\tau}\right)}{\left( \exp\left(\frac{\hbar\omega}{\tau}\right) - 1 \right)^2} \quad (2.40)$$

となる。Einstein モデルの Maple での外形は以下に示す。

Maple のプログラム

```

> restart;
> U:=(x)->1/(exp(1/x)-1):
> d1:=unapply(diff(U(x),x),x):
> plot(d1(x),x=0..1,color=black);
> int(U(1/x),x);
      ln(exp(x) - 1) - ln(exp(x))
> F:=x->ln(exp(x)-1)-ln(exp(x));
      F := x -> ln(exp(x) - 1) - ln(exp(x))
> plot(F(1/x)*x,x=0..1,color=black);

```

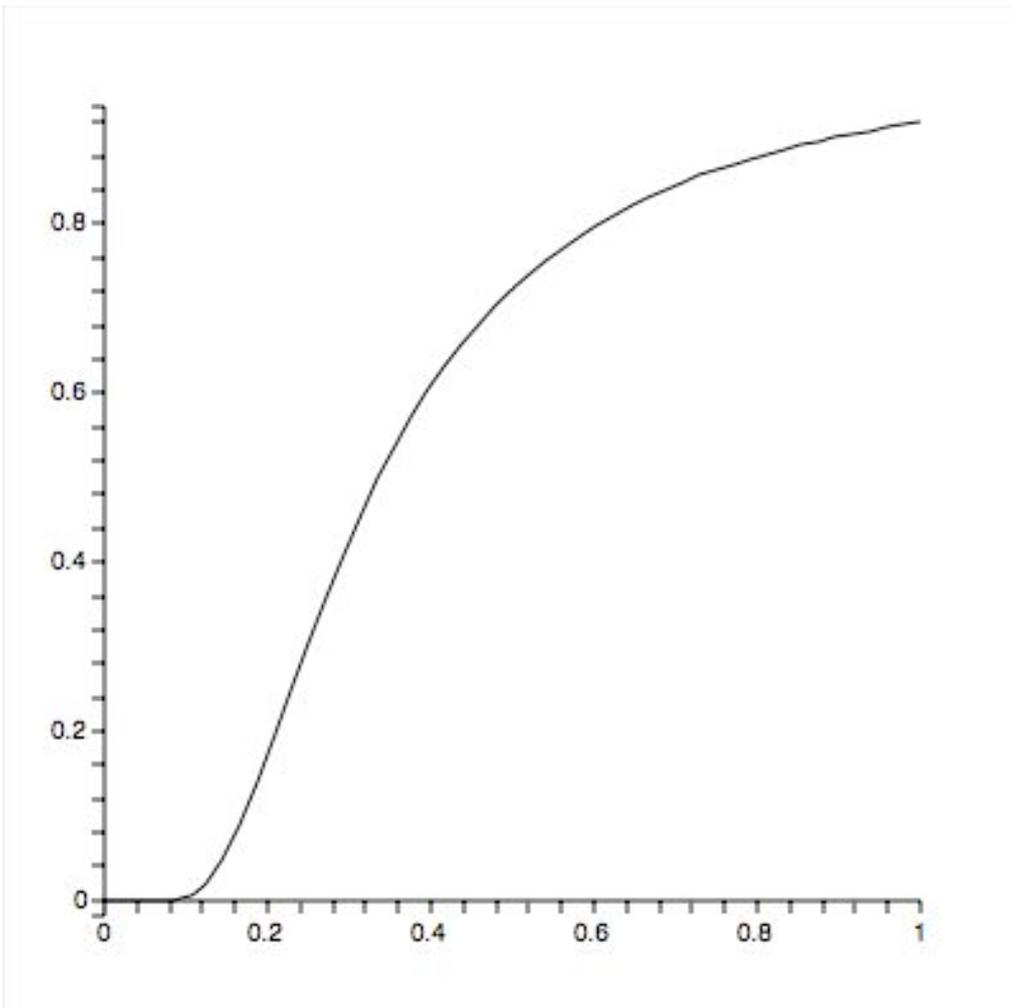


図 2.1: Einstein モデルの外形 1

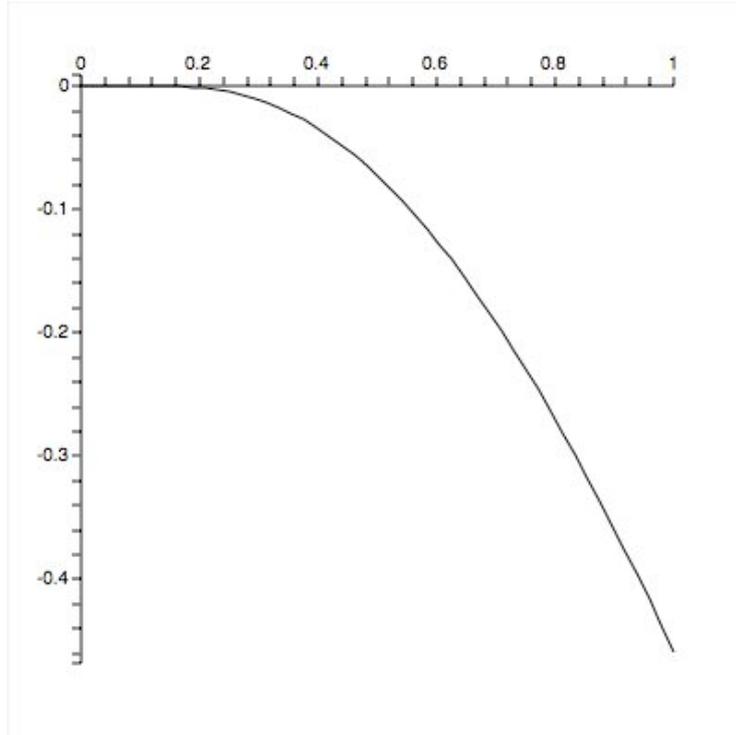


図 2.2: Einstein モデルの外形 2

## 2.5.2 Frenkel 法

系の Hamiltonian を  $\lambda$  の関数  $H(\lambda)$  とする. free energy も  $\lambda$  に依存するため,

$$F(\lambda) = -kT \ln \left( \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int \exp[-\beta U(\lambda)] dq^N \right) \quad (2.41)$$

ポテンシャルエネルギーは今,  $\lambda$  にのみ依存すると限定する. 普通  $U(\lambda)$  の形を  $F(\lambda = 0)$  が分かっている,  $F(\lambda = 1)$  を求めたい free energy に取る. そうすると,

$$\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{\int \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \exp[-\beta U(\lambda)] dq^N}{\int \exp[-\beta U(\lambda)] dq^N} = \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} \quad (2.42)$$

から  $F(\lambda = 1)$  は

$$F(\lambda = 1) = F(\lambda = 0) + \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U(\lambda')}{\partial \lambda'} \right\rangle_{\lambda'} d\lambda' \quad (2.43)$$

として求めることができる. ここで  $\langle \partial U(\lambda) / \partial \lambda \rangle_{\lambda}$ , つまり Hamiltonian  $H(\lambda)$  で記述される系の機械的量 (mechanical quantity)  $\partial U(\lambda) / \partial \lambda$  の canonical 平均は, コンピュータシミュレーションによって計算される.

Einstein 法と呼ばれる Free energy の求め方では、以下のようなポテンシャルエネルギー関数を考える。

$$U(\lambda) = \lambda U(r^N) + (1 - \lambda) \left( K \sum_{i=1}^N (r^i - r_0^i)^2 + U_0(r_0^N) \right) \quad (2.44)$$

ここで  $U_0$  はすべての原子がそれぞれのサイトにある場合のポテンシャルエネルギーである。  $U(r)$  は原子間ポテンシャルを通じて相互作用をしている  $N$  粒子の集合の和である。  $K$  はすべての原子を格子サイトに結びつけている可変のばね定数である。  $\lambda = 1$  では、  $U(\lambda)$  は結晶の相互作用を表し、  $\lambda = 0$  では、  $U(\lambda)$  は同じ構造の Einstein 結晶のポテンシャルエネルギー関数である。 実際  $K$  は Einstein 結晶内の原子の平均次乗変位が unperturbed 固体のそれと仮想的に一致するように選ばれる。

Einstein 結晶の自由エネルギーの絶対値は解析的に計算できるので、任意の同じ構造の自由エネルギーは熱力学的な積分で求められる。

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \left\langle V(r^N) - V_0 - K \sum_{i=1}^N (r^i - r_0^i)^2 \right\rangle \quad (2.45)$$

### 2.5.3 境界条件の改良

今までの計算では periodic boundary condition を用いてきた。 Frenkel 法の  $\lambda = 1$  の条件でモンテカルロシミュレーションをおこなうと、原子の集団移動 (drift だけでなく rotation も) が起こってしまいい、Einstein potential を適切に計算することができない。 前章では Einstein potential のばね定数を大きくすることで、  $\lambda = 1$  に近い値まで、原子の集団移動を抑制して計算をおこなった。 系のサイズを大きくすることでこの現象の発生をさらに抑えることは可能であるが、問題の本質的な解決にはならない。

ここでは boundary condition を periodic boundary condition から何らかのサイトに拘束された boundary condition へ変更してみた。 この際、もっとも適切と思われるのがサイトの周りにばねで結びつけられる調和振動子 (Einstein 結晶) である。 この条件を使うことによって、系は Einstein 結晶のなかに pair potential で拘束された集団が浮いているような描像となる。 boundary の拘束の影響をさらに抑えるためには、ソフトバウンダリーのような二重セルのモデルを使い、十分に大きな境界の幅をとればよい。

これらのモデルの概念を図 (2.3) に示す。 Einstein 結晶を boundary に配置することによって drift を抑えることが可能である。 適当な配置をモンテカルロシミュレーションにより生成すれば、  $\left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle$  を計算する中心部の原子の pair potential も適当な値が期待できる。 より正確に求めるためには図 (2.3)(c) に示したように、  $\left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle$  を計算する中心部の結晶の周りに同じ pair potential を取る boundary 原子

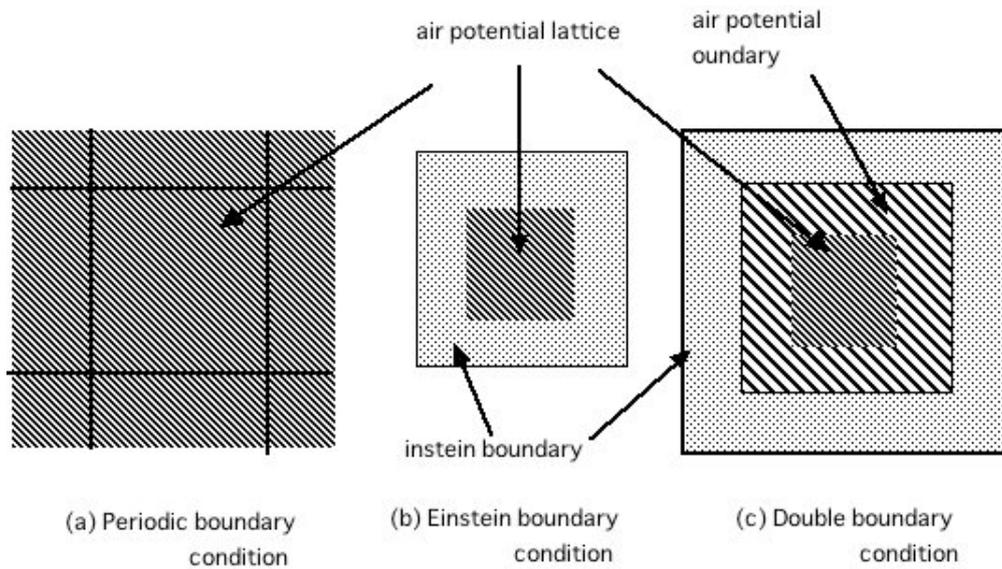


図 2.3: 種々の boundary condition の概念図

を配置し、そのさらに外側に Einstein boundary で囲むことによって、potential の違いによるモンテカルロシミュレーションで生成する配置の違いをさらに抑えることが可能と考えられる。この boundary condition を使うことによって、 $\lambda=1$  の原子の集団移動を抑えることも可能となり、積分計算の精度が格段に向上する。しかし、本研究では計算時間の関係から、図 (2.3)(b) で示した single boundary の結果を示す。

## 第3章 計算手順と結果

Frenkel 法により実際に自由エネルギーを求める手順をまとめると以下のようになる。

1. NPT シミュレーションにより熱膨張を確証する。(温度に対して  $\sigma$  を求める)
2. 一定の  $V, T$  で,  $\lambda$  を変えながら  $du/d\lambda$  を求める。
3.  $\lambda$  に対して  $du/d\lambda$  を数値積分し,  $F(\lambda = 0)$  に足す。
4. 各温度での Einstein モデルの自由エネルギーを求める。
5.  $F(\lambda = 0)$  にさらに Einstein モデルの自由エネルギーを足す。

これは, 前章で述べた式 (2.43) を数値積分するための手順である。このように自由エネルギーを求める。次に  $\sigma$  をプラス, マイナス 10 パーセントずつずらして, 各  $\sigma$  の自由エネルギーを求め, グラフにし, 各温度と比較していく。

### 3.1 プログラム mc の動かし方

まず, シミュレーションのモードやポテンシャルなどを決めるため, control.data に入力していく。プログラム mc を動かす手順は以下のようにする。

1. MCmode, Lattice, Potential を 0,1,2 で選択する。
2. Maxiteration, Temperature を設定する。
3.  $\lambda$  と,  $\sigma$  を設定する。
4. control.data を保存する。
5. コマンドに mc と入力し, プログラムを走らせる。

### 3.1.1 control.data の入力例

以下は、NPT シミュレーション、Potential が、Lennard-Jones、T=400, Lambda が 0.0, sigma が 1.0000 の入力例を示す。

```
1          MCmode, 0 : NVT, 1 : NPT, 2 : FRENKEL
1          Lattice0 : inter-, 1 : on - site, 2 : Einstein
0          Potential, 0 : Lennard - Jones, 1 : EAM
1000       Maxiteration
10         SamplingInterval
100        Averagestartiteration
400        TemperatureinKelvin
0          Pressure
0.01       Atommovedelta
0.01       Volumeadjustd
0.0        Lambdafordu/dl
1.0000     sigmaforvolume
2          Latticesize
0          0 : FCC, 1 : BCC
1.2        R_curformkNeiborList
```

## 3.2 ポテンシャルパラメータ

ポテンシャルは、以下の通りである。本研究では、Ti の fcc 構造であるため、AA, BB, pp, qq を適当な値を設定する。LJ-Einstein

$$r = \text{dist}_0 * \text{norm}(ij, ec) / \text{sigma}$$
$$\text{Einstein} E_0 + K_c \text{onst} * r^2$$

Kconst	E0	dist0
5.43	-2.4780	2.5487

$$\text{LJr} = \text{sigma} / \text{dist}$$
$$A * (M * r^N - N * r^M)$$

RCUT2	A	M	N
1.8	0.355527452	5.5	9.0

```

EAM-Einstein
r = dist0 * norm(ij,ec)/sigma
EinsteinE0 + Kcconst * r2;
KcconstE0dist0 = 3.307 * 0.8660254

```

```

4.5      -2.424844794      2.863945998
4.5     -4.963364087881271  2.863945998

```

```

doubler = sigma/dist;
cutting = -(r2/rc/r)nc + (r1/rc)nc;

```

```

      r1      r2      rc  nc
0.8660254  0.8660254000  1.4  7.5

```

```

doubler = sigma/dist
rep = AA * exp(-pp/r + pp) * exp(pp * cutting);
hop = BB * exp(-qq/r + qq) * exp(pp * cutting);

```

```

RCUT2      AA      BB      pp  qq
1.5      0.177621  2.020161  12.6  2.8

```

### 3.3 NPT シミュレーションによる熱膨張

温度に対して  $\sigma$  を求める。まず，control.data で， $T=100 \sim 800$  に置き換える。そして，長い time step を取り，密度が落ち着くまで NPT シミュレーションをさせる。その落ち着いてる部分で，密度の平均を計算し，各温度で調べる。結果は，以下のようになった。

(表 3.1) のように温度が上がるにつれて，密度が減少している。体積=1/密度なので，温度が上がるにつれて，体積は増加している。縦軸体積，横軸温度でグラフ化した結果である。これより，温度が上がると体積も増加していることは明らかである。よって，熱膨張が確認できる。

### 3.4 $du/d\lambda$ の $\lambda$ 依存

$\sigma=1.0$  に設定し，シミュレーションモードを Frenkel 法に設定する。次に，一定の  $VT$  で， $\lambda$  を  $0.0 \sim 1.0$  まで変化させて，それぞれの  $\lambda$  での  $du/d\lambda$  を求める。そ

表 3.1: 温度に対する密度

$T[K]$	密度
100	4.274974813
200	4.256856906
300	4.232113433
400	4.214010331
500	4.194783186
600	4.174492949
700	4.151926419
800	4.128379271

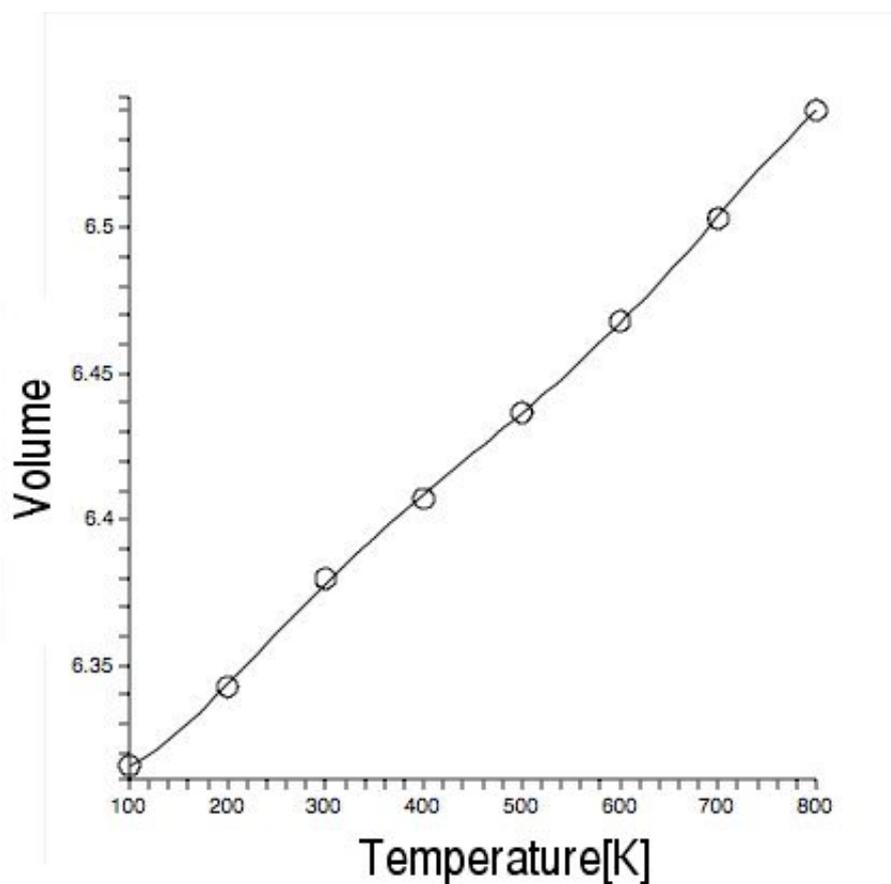


図 3.1: 温度に対する体積

れをすべての温度での  $du/d\lambda$  の  $\lambda$  依存を計算する。以下は、 $T=400$  と  $T=800$  を計算した結果である。

表 3.2:  $T=400$  での  $du/d\lambda$  の  $\lambda$

$\lambda$	$F$	$du/d\lambda$
0.0	-2.426554	0.016099
0.1	-2.426201	0.014400
0.4	-2.425233	0.007223
0.7	-2.424406	-0.002467
0.8	-2.423827	-0.009006
0.9	-2.422846	-0.017103
1.0	-2.423264	-0.027816

表 3.3:  $T=800$  での  $du/d\lambda$  の  $\lambda$

$\lambda$	$F$	$du/d\lambda$
0.0	-2.374269	0.019122
0.1	-2.375074	0.013441
0.4	-2.3742082	0.000298
0.7	-2.3724923	-0.020821
0.8	-2.3721426	-0.031134
0.9	-2.3727385	-0.045454
1.0	-2.3725925	-0.068236

### 3.5 $du/d\lambda$ の積分

$\lambda$  に対して  $du/d\lambda$  を積分する。生データを fit してもあまりきれいに fit できず、次数をあげると振動してしまう。そこで、片 log でデータをフィットしてその関数を積分する。 $\lambda = 0$  でプラスの値を取る場合があるため、原点をずらし、 $-0.1$  程度にするとフィットがきれいにできる。本来、ばね定数が LJ と調和振動子で一致するように調整する必要があるが、ここでは積分をするために片 log にフィッティングして、数値積分をした。以下に、数値積分のためのフィッティングをしたグラフを示す。

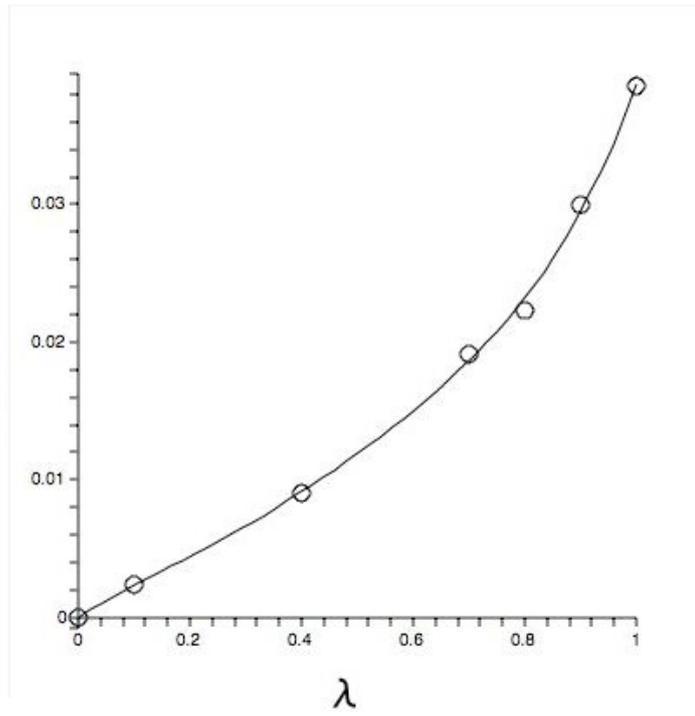


図 3.2:  $T=400, \sigma=1.00, \log$  のグラフ

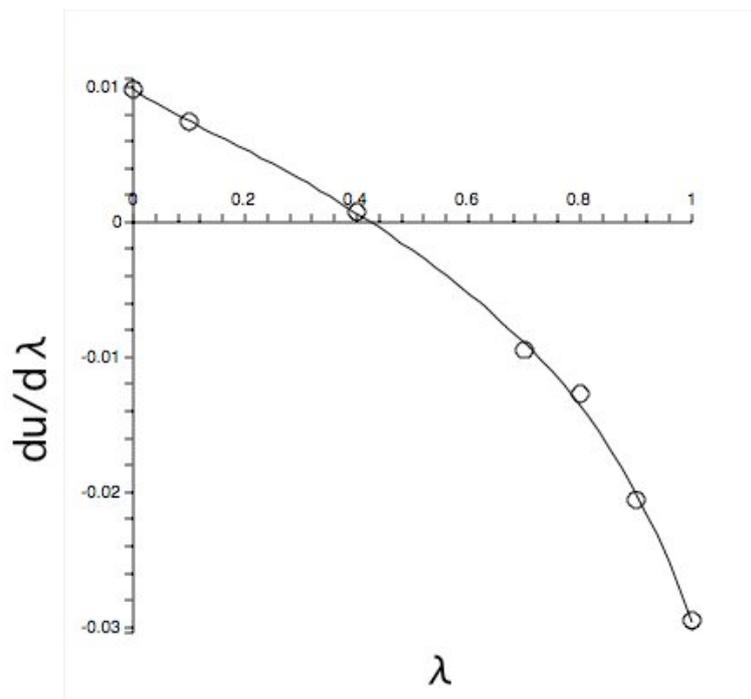


図 3.3:  $T=400, \sigma=1.00$  の時の  $du/d\lambda$  の  $\lambda$  依存性

この図(3.3)は、テキストに記載したフィッティングによって得られた関数である。この関数を式(2.43)にしたがって、積分をする。積分をする Maple のプログラムを以下に示す。

```

> restart:
> with(stats):
> with(plots):
> with(linalg):
> with(Maplets[Examples]):
> file1:=GetFile();
> D1:=readdata(file1,3);
  file1 := "/Users/iidakeiichi/Desktop/MC/400-%1.00sigma.res"
D1 := [[0., -2.426400760, 0.009843572929], [0.1, -2.426544181, 0.007450246037],
> y0:=1+D1[1][3]; //原点をずらすために、1を足す。
> data1:=map(u->[u[1],u[3]],D1);
                y0 := 1.009843573
data1 := [[0., 0.009843572929], [0.1, 0.007450246037], [0.4, 0.0007629125868],
> nn:=nops(D1):
> for i from 1 to nn do
> D1[i][3]:=D1[i][3]-y0;
> od;
                D1[1][3] := -1.000000000
                D1[2][3] := -1.002393327
                D1[3][3] := -1.009080660
                D1[4][3] := -1.019311047
                D1[5][3] := -1.022552082
                D1[6][3] := -1.030418269
                D1[7][3] := -1.039353256
> data2:=map(u->[u[1],log(-u[3])],D1); //logの片にフィッティングする。
> data3:=convert(transpose(convert(data2,array)),listlist):
> fit2:=fit[leastsquare][[x,y],y=c0+c1*x+c2*x^2+c3*x^3+c4*x^4+c5*x^5,{c0,c1,c2,c3,c4,c5}]:
> f2:=unapply(rhs(fit2),x):
> p_1:=plot(data2,color=black,style=POINT,symbol=circle,symbolsize=15):
> p_f1:=plot(f2(x),x=0.0..1.0,color=black):
> display(p_1,p_f1);
> p_1:=plot(data1,color=black,style=POINT,symbol=circle,symbolsize=15):
> p_f1:=plot(-exp(f2(x))+y0,x=0.0..1.0,color=black):
> display(p_1,p_f1);
> evalf(int(-exp(f2(x))+y0,x=0..1)); //0.0から1.0で数値積分する。

```

### 3.6 Einsteinモデルの自由エネルギー

数値積分して求めた値は，格子の位置を Einstein モデルとして考慮していないため，正確な値ではない．だから，Einstein モデルの自由エネルギーを計算する．前節で述べた式 (2.39) を変形させ，

$$U = 3kT(\log(1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{kT})) + \frac{\hbar\omega}{2kT}) \quad (3.1)$$

にし，式 (3.1) を使って，400K の Einstein の自由エネルギーを以下のように計算した．

```

> restart:
> with(plots):
> Avogadro:=6.02217e+23:
> ergtoeV:=1.60219e-12://単位換算をするために定義する.
> ergtoJ:=1.0e7:
> k_B:=1.38061e-16://ボルツマン定数を定義する.
> k_B:=k_B/ergtoeV;
      k_B := 0.00008617017957
> hbar:=6.62620e-27:
> hbar:=evalf(hbar/ergtoeV/2/Pi);
      hbar := 6.582193643 10
> M:=47.88://Ti の質量.
> k:=5.43*2://Ti 体積弾性率.
> U0:=-2.3758://400K の F(λ=0)
> k_prime:=k*ergtoeV*10^(-7)/(1e-10)^2:
> M_prime:=M*10^(-3)/Avogadro:
> omega:=sqrt(k_prime/M_prime);
      omega := 4.678119977 10^13
> T:=400:
> theta:=k_B*T:
> xx:=evalf(hbar*omega/(2*theta)):
> U:=3*theta*(ln(1-exp(-2*xx))+xx)+U0;
      U:= -2.384044816

```

-16

この計算した Einstein モデルの自由エネルギー  $U$  を  $du/d\lambda$  を数値積分した値を足して、自由エネルギーを求めることができる。この以上の過程をし、ある  $\sigma$  の値の自由エネルギーを求めることができる。この過程を  $\sigma$  のプラス、マイナス 10 パーセントの間で、変化させた。400K で全体の外形は以下のようになった。図 (3.4) の

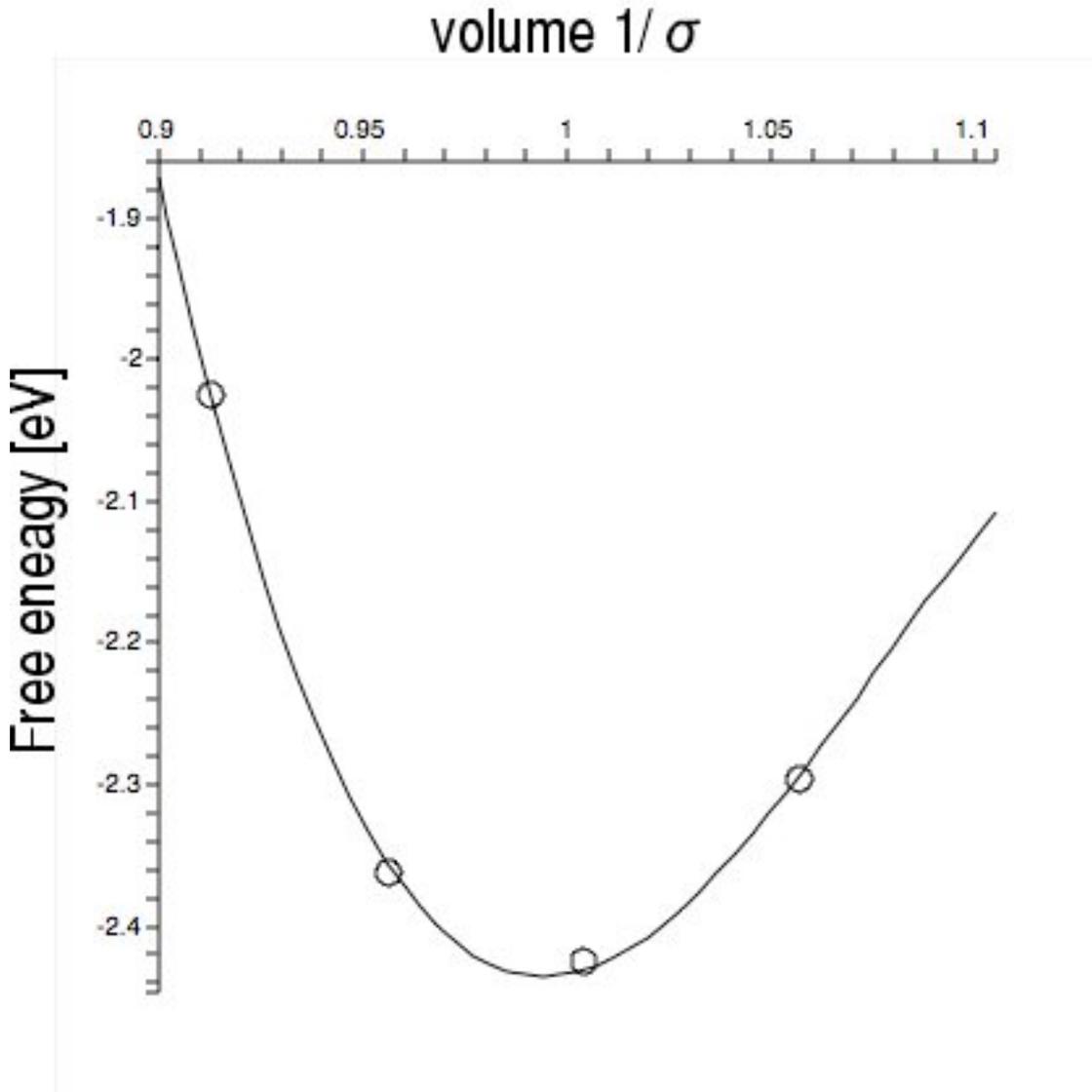


図 3.4:  $T=400\text{K}$  の自由エネルギー

ようにきれいな放物線を描いている。エネルギー最小値は平衡位置を表しており、熱膨張の平衡位置付近を描いている。

### 3.7 $\sigma, T$ による自由エネルギー変化

Frenkel 法の自由エネルギー計算は,

$$F(\lambda = 1) = F(\lambda = 0) + \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U(\lambda')}{\partial \lambda'} \right\rangle_{\lambda'} d\lambda' \quad (3.2)$$

で求めたエネルギーに

$$U = 3kT(\log(1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{kT})) + \frac{\hbar\omega}{2kT}) \quad (3.3)$$

である Einstein の自由エネルギーを加えることにより, 自由エネルギーを正確に求めることができた. 以下に求めた自由エネルギーのグラフを示す. 本研究では, 温度 100K, 200K, 400K, 800K の自由エネルギーを求めた.

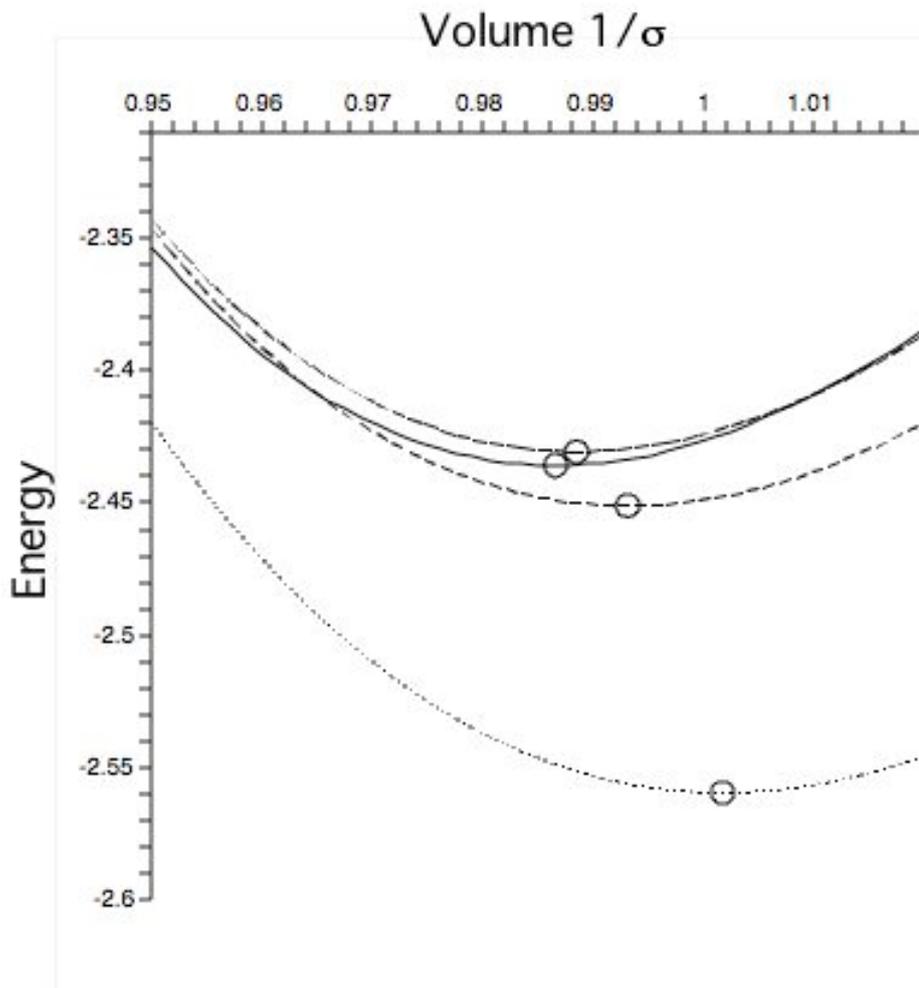


図 3.5:  $T=100, 200, 400, 800\text{K}$  の自由エネルギー

図(3.5)の放物線は、上から100K,200K,400K,800Kの自由エネルギーである。図(3.5)のcircleは、原子が最も安定する平衡位置である。このように温度が上がるにつれて、若干であるが平衡原子間距離が原子間距離が長くなる方向へ移動している。つまり、熱膨張していることがわかる。もっと詳しく見れるように、それぞれの関数を微分して最小値を求め、各温度での平衡原子間距離を求めた。図(3.6)

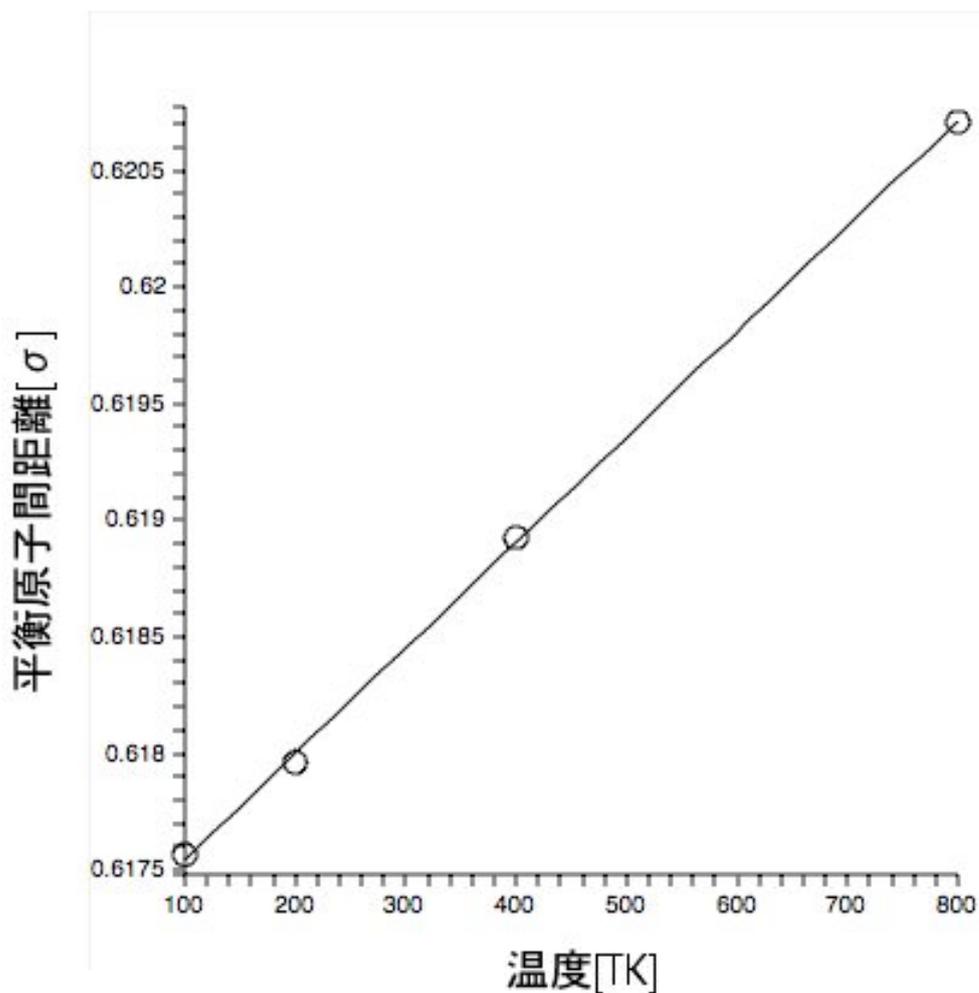


図 3.6: T=100,200,400,800K の平衡原子間距離

の直線からわかるように温度が上昇するにつれて、原子間距離が増加している。つまり、熱膨張を確認できる。これより、熱膨張に伴う自由エネルギー変化を計算することができた。この結果を使って、自由エネルギー変化を計算し、自由エネルギー変化予測の理論式と比較していく。

### 3.8 理論式とモンテカルロ法の結果の比較

まず，800K のシミュレーションの結果を使って検証する．まず，実測値の自由エネルギー変化を計算する．図 (3.5) の 800K のグラフより，2 次式の式を導出する．そして，その式にある体積  $V_0$  と  $V_1$  での自由エネルギーを求め，自由エネルギー変化を求めます．次に，理論式より自由エネルギー変化を計算する．検証手法で述べた通り，自由エネルギー変化は，

$$\Delta F = \frac{1}{2} \frac{V_0}{B_0} \left( \left. \frac{\partial F_{\text{vib}}}{\partial V} \right|_{V=V_0} \right)^2 \quad (3.4)$$

になる．この式 (3.4) に，計算させた値を代入し自由エネルギー変化を計算した．検証結果は以下ようになった．

```
> f800:=unapply(79.13416497-116.3076835*x-33.95772801*x^2+29.76667643*x^3+99.2
>
理論
> dV:=diff(f800((V/V0)^(1/3)),V):
> dFdV:=subs(V=V0,dV);
> ddV:=simplify(diff(dV,V)):
> (dFdV)^2/2/subs(V=V0,ddV);
0.0001347943308
実測
> V1:=solve(dV=0,V)[1];
V1 := 1.005186017 V0
> df:=- (f800((V1/V0)^(1/3))-f800(1));
df := 0.00013620
```

以下に各温度での自由エネルギー変化の比較の結果を表，グラフに示す．

表 3.4: 各温度での自由エネルギー変化比較

温度	理論式の $\Delta F$ [eV]	MC の $\Delta F$ [eV]	$\Delta F$ [eV] の誤差
100K	-0.01043317	-0.00946058	0.001
200K	-0.00729186	-0.00672319	0.0005
400K	-0.00241539	-0.00231114	0.0001
800K	-0.00013479	-0.00013620	0.000002

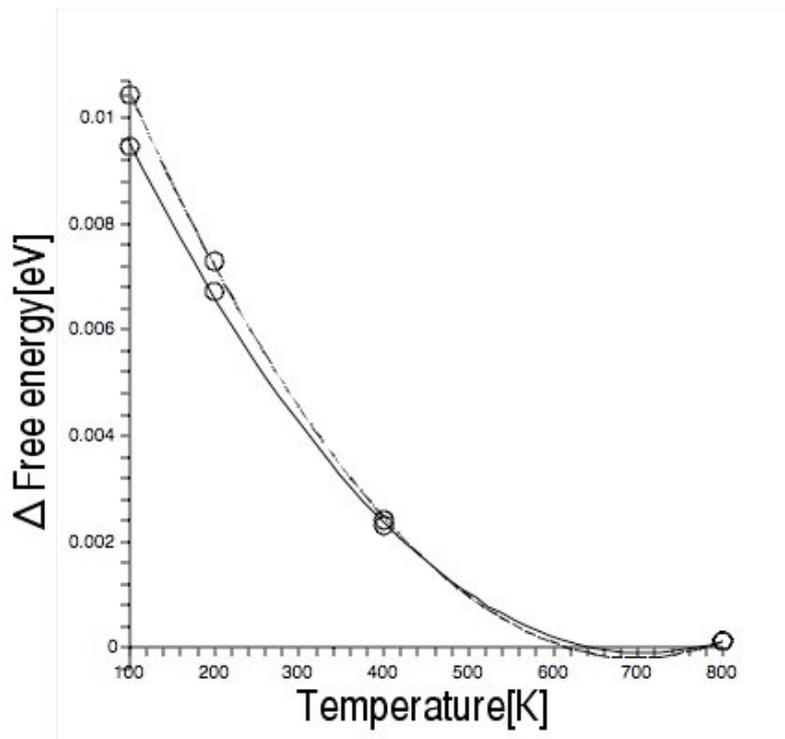


図 3.7: 自由エネルギー変化比較の理論式とモンテカルロ法との誤差

図(3.7)は、縦軸 $\Delta F$ 、横軸温度でグラフ化した。点線は、理論式から求めた $\Delta F$ 、棒線は、シミュレーション結果から求めた $\Delta F$ である。理論式と実測結果の誤差は、100Kが0.001[eV].200Kが0.0005[eV].400Kが0.0001[eV]. 800Kが0.002[meV]であった。図(3.7)より、温度が上昇するに連れて誤差が減少し、0に近づいている。800Kでは、ほぼ0である。

## 第4章 まとめ

本研究では、いくつかの簡単な仮定によって、熱膨張に伴う自由エネルギー変化予測の理論式を導出した。その理論式の精度を確認するため、シミュレーションの結果と比較し誤差を出し、理論式の確認を行った。本研究では、自由エネルギーを高精度に求めることが可能であるモンテカルロシミュレーション、特にFrenkelの方法を試みた。シミュレーションには、hcp構造のTiを使用し、100K,200K,400K,800Kでの自由エネルギーを求め、理論式と比較を行った。その結果、高温になるほど理論式で計算した自由エネルギー変化と実測値で計算した自由エネルギーとの誤差が0に近づいていった。この理論式を使用すれば、ほぼ簡便に信頼できる自由エネルギーが予測できることが分かった。

# 付録A

## A.1 T=100Kでの $du/d\lambda$ の $\lambda$ 依存

表 A.1: 左の  $F, du/d\lambda$  は  $\sigma=0.9144$ , 右の  $F, du/d\lambda$  は  $\sigma=0.9652$

$\lambda$	$F$	$du/d\lambda$	$F$	$du/d\lambda$
0.0	-2.465086	0.395983	-2.465086	0.113225
0.1	-2.455631	0.390790	-2.462359	0.110644
0.4	-2.428275	0.367444	-2.454560	0.101097
0.7	-2.402998	0.312132	-2.447254	0.084580
0.8	-2.395708	0.269471	-2.445136	0.077143
0.9	-2.389715	0.183868	-2.443273	0.064575
1.0	-2.387027	-0.054999	-2.441642	0.045429

表 A.2: 左の  $F, du/d\lambda$  は  $\sigma=1.016$ , 右の  $F, du/d\lambda$  は  $\sigma=1.0668$

$\lambda$	$F$	$du/d\lambda$	$F$	$du/d\lambda$
0.0	-2.465075	0.003146	-2.465151	0.219495
0.1	-2.465067	0.002171	-2.460603	0.199949
0.4	-2.465155	-0.000512	-2.449183	0.154620
0.7	-2.465319	-0.003418	-2.440340	0.117500
0.8	-2.465341	-0.005078	-2.437877	0.104381
0.9	-2.465469	-0.006470	-2.435614	0.092836
1.0	-2.465555	-0.008436	-2.433722	0.079721

表 A.3:  $\sigma=1.1176$

$\lambda$	$F$	$du/d\lambda$
0.0	-2.465045	0.982896
0.1	-2.444603	0.867147
0.4	-2.394330	0.642726
0.7	-2.356329	0.482181
0.8	-2.345804	0.433712
0.9	-2.336497	0.391393
1.0	-2.327931	0.345896

## A.2 T=200K での $du/d\lambda$ の $\lambda$ 依存

表 A.4: 左の  $F, du/d\lambda$  は  $\sigma=0.9144$ , 右の  $F, du/d\lambda$  は  $\sigma=0.9652$

$\lambda$	$F$	$du/d\lambda$	$F$	$du/d\lambda$
0.0	-2.452169	0.386289	-2.452038	0.107234
0.1	-2.442732	0.379068	-2.449395	0.104792
0.4	-2.415383	0.353605	-2.441586	0.093249
0.7	-2.390113	0.290699	-2.434587	0.075401
0.8	-2.382945	0.247852	-2.432397	0.064722
0.9	-2.376960	0.163726	-2.430466	0.050845
1.0	-2.374193	-0.085355	-2.428873	0.024983

表 A.5: 左の  $F, du/d\lambda$  は  $\sigma=1.016$ , 右の  $F, du/d\lambda$  は  $\sigma=1.0668$

$\lambda$	$F$	$du/d\lambda$	$F$	$du/d\lambda$
0.0	-2.452338	0.006787	-2.452092	0.241824
0.1	-2.452189	0.005272	-2.447579	0.216422
0.4	-2.452400	0.000664	-2.436247	0.162820
0.7	-2.452410	-0.005099	-2.427544	0.122357
0.8	-2.452419	-0.007395	-2.424848	0.108782
0.9	-2.452617	-0.010430	-2.422503	0.094524
1.0	-2.452584	-0.013978	-2.420852	0.080990

表 A.6:  $\sigma=1.1176$

$\lambda$	$F$	$du/d\lambda$
0.0	-2.452210	1.035101
0.1	-2.431629	0.901200
0.4	-2.381284	0.657343
0.7	-2.343312	0.491046
0.8	-2.332937	0.443694
0.9	-2.323477	0.394907
1.0	-2.315137	0.348943

# 謝辞

本研究を遂行するにあたり，終始多大な御指導及び有益な御指示を戴きました西谷滋人教授に深く感謝の意を示すとともに厚くお礼申し上げます。物理の理論をわかっていない私にわかりやすく説明して下さった，物理学科の坂本君，西川君に心から感謝します。また，同じ自由エネルギーの研究ということで共に協力し，また議論しながら切磋琢磨した澤尾君，永山君にも心から感謝します。同じ研究室の友人として研究に協力していただき，時に激励して下さった竹田君，真田君，中田君，梶本君，伊達君にも感謝いたします。

## 参考文献

- [1] 伊藤 英之 京都大学 工学部平成 13 年修士論文
- [2] 西谷 滋人 Frenkel 法メモ 京都大学工学研究科
- [3] Koretaka Yuge Vibrational Contribution to Nucleation Free Energy in Binary Alloy Systems