

# 卒業論文

## フォノン分散曲線を用いた自由エネルギー計算

関西学院大学 理工学部 情報科学科  
2653 澤尾 佳宏

2006年3月

指導教員 西谷 滋人 教授

## 概要

第一原理計算により求められる物性は原子の振動のない状態における物性である。ところが、Ti や Ni といった実用材料は有限温度、すなわち原子が振動する状態で用いられる。このとき多くの物性は振動の影響を強く受ける。よって、有限温度での物性を計算により求めることは実用上非常に有益である。

そこで本研究の目的は、格子振動の自由エネルギーを精密に求めるフォノン分散曲線を用いて、有限温度における自由エネルギーを計算することである。また、本研究で求めた熱膨張の結果を他の計算手法と比較する。第一原理計算でのフォノン分散曲線の計算は非常に計算時間がかかるため、原子間ポテンシャル法を用いる。

本研究で実際に求めた物性値はフォノン分散曲線、フォノン状態密度、自由エネルギー、熱膨張である。フォノン分散曲線を用いて求めた熱膨張の結果と本研究室の永山と坂本が求めた Quasi-harmonic 近似法での熱膨張を比較したところほぼ一致することがわかった。よって、原子間ポテンシャル法を用いて有限温度における熱膨張を再現できたといえる。

# 目次

第1章 緒言	3
第2章 計算方法	4
2.1 計算原理	4
2.1.1 平衡原子間距離の計算の流れ	4
2.1.2 力の定数	4
2.1.3 分散関係	6
2.1.4 状態密度	8
2.1.5 自由エネルギー	8
2.1.6 原子間距離	9
2.1.7 熱膨張	10
2.2 計算条件	11
第3章 計算結果および考察	12
3.1 BCC Tiの結果	12
3.1.1 フォノン分散曲線	12
3.1.2 フォノン状態密度	14
3.1.3 静的エネルギー	15
3.1.4 動的エネルギー	16
3.1.5 800Kでの自由エネルギー	17
3.1.6 各温度における自由エネルギー	18
3.1.7 熱膨張	19
3.2 熱膨張の比較	20
第4章 総括	22
付録A 補足	23
A.1 EAMポテンシャル	23
A.2 最小2乗法による2変数のフィッティング	24
付録B スクリプト	25
B.1 力の定数の計算原理	25
B.2 プログラム	26

B.2.1	静的エネルギーを求めるプログラム . . . . .	26
B.2.2	動的エネルギーと自由エネルギーを求めるプログラム . . . . .	26
B.2.3	熱膨張を求めるプログラム . . . . .	28
付録 C	マニュアル	<b>32</b>
C.1	gnuplot . . . . .	32
C.2	Maple からのプロット . . . . .	33
C.3	latex による文書作成の流れ . . . . .	33
C.3.1	TAO での下書き . . . . .	33
C.3.2	ターミナル上で latex のコンパイル . . . . .	33

# 第1章 緒言

熱膨張率や、比熱、電気伝導率などといった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、有限温度における物性を計算により求めるためには、振動の効果を取り入れて計算することが必要となる。

本研究の目的は、原子間ポテンシャル法を用いて有限温度における BCC Ti の自由エネルギーを計算することである。また、得られた自由エネルギーから熱膨張も計算する。そして、フォノン分散曲線を用いて求めた熱膨張と本研究室の永山と坂本が求めた Quasi-harmonic 近似法での熱膨張と比較することで計算の信頼性を確かめる。

自由エネルギーの計算の過程でフォノン分散曲線を求める。原子間ポテンシャル法によるフォノン分散曲線の求め方は、1つの原子を動かして原子にかかる力を計算し、それをもとに力の定数を求める方法である。フォノン分散曲線の計算は BCC 構造 Ti について行う。

熱膨張の比較においては、各手法で求めた平衡原子間距離を用いて線形熱膨張率で比較する。

## 第2章 計算方法

### 2.1 計算原理

#### 2.1.1 平衡原子間距離の計算の流れ

平衡原子間距離を求める計算の流れについて簡単に説明する。次のような手順をふむ。

1. 原子間ポテンシャル法を用いて、結晶の静的エネルギー（振動していないときの格子の持つエネルギー）および、原子を1つ動かしたときに各々の原子にかかる力を求める。

2. 動かした原子とかかった力より力の定数を求め、それより周波数 $\omega$ と波数 $k$ の関係（分散関係）を求める。

3. 分散関係よりフォノン状態密度を求める。

4. 状態密度より動的エネルギーを求め、それに静的エネルギーを足して系全体の自由エネルギーを求める。

5. 原子間距離を変化させて、1から4を繰り返す。そして各温度で自由エネルギーを原子間距離についてプロットし、自由エネルギーが極小値をとるときの原子間距離をその温度における計算上の平衡原子間距離とする。

以下さらに詳しく説明していく。

#### 2.1.2 力の定数

力の定数の求め方は1次元調和振動子（図2.1）を例にすると、力の式は次のように示される。

$$F = Cu \tag{2.1}$$

ここで  $F$  は力,  $C$  は力の定数,  $u$  は動かした距離を表す. このように, 力の値と動かした距離がわかれば力に定数  $C$  の値が求められる.

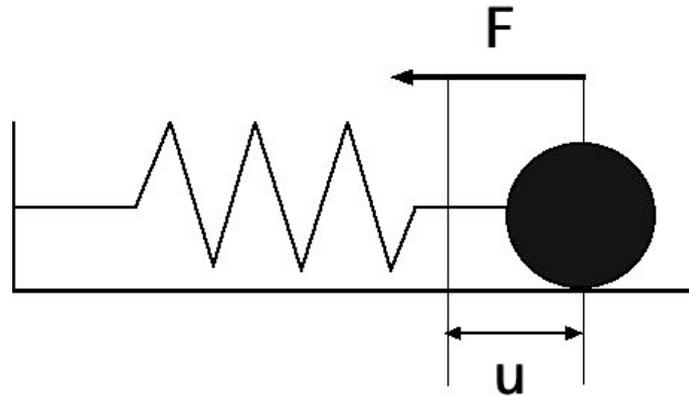


図 2.1: 1次元調和振動子

3次元では基本的に求め方は同じであるが, 力の式は次のようなものとなる.

$$F = - \sum_l C_l u_l \quad (2.2)$$

力  $F$  および動かした距離  $u_l$  はベクトル. 力の定数  $C_l$  は  $3 \times 3$  の行列となっている. また  $l$  は原子の番号をあらわす. この式より, 力の定数の値を求める.

原子間ポテンシャル法を用いて, 結晶の静的エネルギー (振動していないときの格子の持つエネルギー), および, 原子を+方向と-方向に, それぞれ原子間距離の0.5%動かしたときに各々の原子にかかる力を求める.

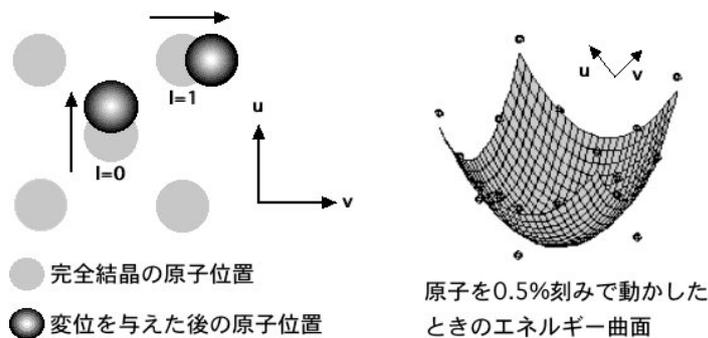


図 2.2: エネルギー曲面

得られたエネルギー曲面を2次関数でフィッティングし,  $u$  と  $v$  で微分することで各点での力の定数を求める.

### 2.1.3 分散関係

原子の振動を波だと捉えたときの、波数  $k$  と振動数  $\omega$  の関係を分散関係とよぶ。原子の運動を波の式で表し、それを運動方程式に代入することで求められる。まず例として1次元の分散関係を求める (図 2.3)。

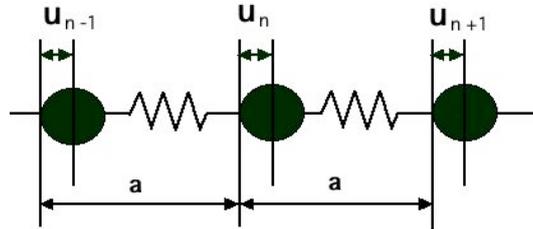


図 2.3: 1次元バネモデル

ある時刻  $t$  において  $n$  番目の原子の平衡位置からの変位を  $u_n$  とする。  $n$  番目の原子に働く力を考えると運動方程式は次のようなものとなる。

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = C(u_{n+1} - u_n) - C(u_n - u_{n-1}) \quad (2.3)$$

この式 (2.3) に次のような進行波の解

$$u_n = A \exp i(\omega t - kr_l) \quad (2.4)$$

を代入すると式 (2.4) は次のように変形できる。ただし  $A$  は振幅、  $a$  はバネの長さを表す。

$$-m\omega^2 u_n = -4C u_n \sin\left(\frac{1}{2}kr_l\right) \quad (2.5)$$

式 (2.5) を  $\omega$  について解くと

$$\omega = \left(\frac{4C}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \left|\sin\left(\frac{1}{2}kr_l\right)\right| \quad (2.6)$$

式 (2.6) を波数  $k$  についてプロットすると、図 2.4 のようになる。

3次元の場合についてもほぼ同様の計算を行う。原点での運動方程式は

$$m \frac{d^2 u_0}{dt^2} = \sum_l C_l u_l \quad (2.7)$$

式 (2.7) に次に示す平面波の解を代入する、

$$u_l(k) = A \exp i(\omega t - kr_l) \quad (2.8)$$

すると式 (2.7) は

$$-m\omega^2 A = \sum_l C_l \exp(-ikr_l) \quad (2.9)$$

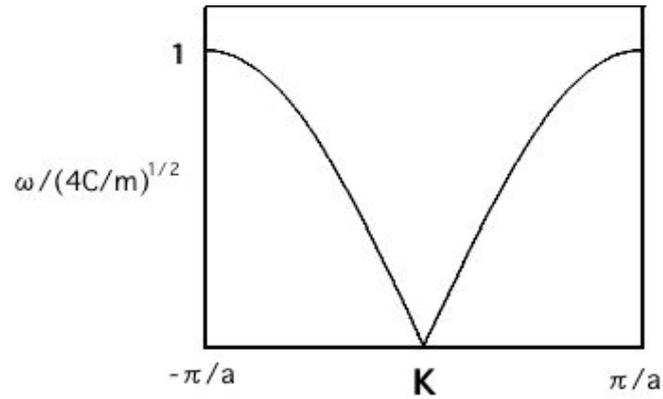


図 2.4: 1次元の第一ブリルアンゾーン内の分散曲線

さらにダイナミカルマトリクスを次式で定義する.

$$D(k) = -\frac{1}{m} \sum_l C_l \exp(-ikr_l) \quad (2.10)$$

式 (2.10) を用いると式 (2.9) は次のようなものとなる.

$$\omega^2 A = D(k)A \quad (2.11)$$

$D(k)$  は  $3 \times 3$  の行列,  $A$  はベクトルとなっている. すなわち 3次元では固有値問題となっていて, ダイナミカルマトリクスの固有値を求めることにより波数  $k$  と周波数  $\omega$  の分散関係が求められる. ただし, 3次元分散曲線では横波と縦波が存在するため, 曲線は複数個存在する.

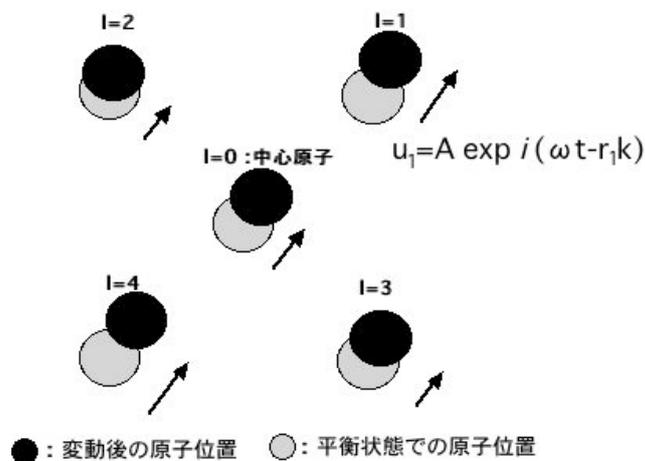


図 2.5: 波数  $k$  の波による原子の変動

## 2.1.4 状態密度

分散関係を用いてフォノン状態密度を描く方法について述べる。まず、系の第一ブリルアンゾーンを等間隔でメッシュに区切る。これにより、振動数の分布が離散的に求まる (図 2.6(a))。この分布連続的に描くために、ガウス分布を用いて各振動数に幅を持たせる。ガウス分布から描かれる曲線を全て足し合わせると連続的な状態密度が描かれる (図 2.6(b))。

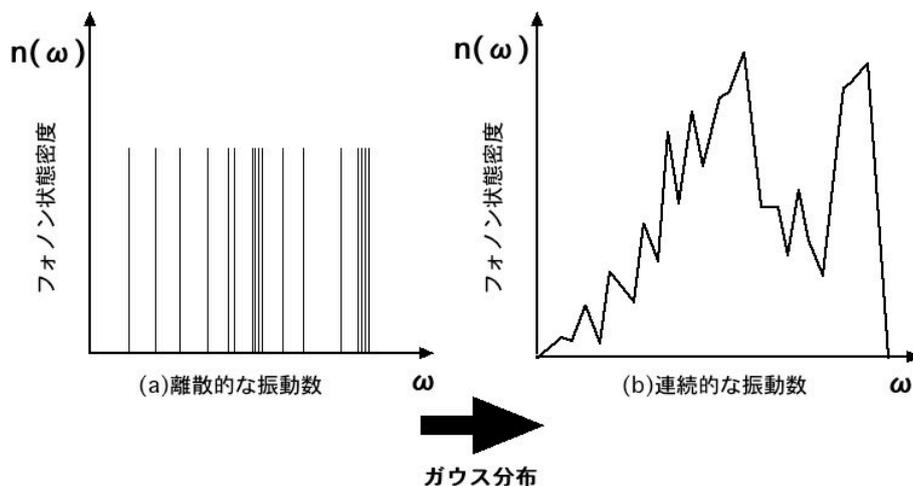


図 2.6: フォノン状態密度の描き方

## 2.1.5 自由エネルギー

熱力学の公式によると、自由エネルギーはフォノン状態密度  $n(\omega)$  を用いて、式 (2.12) で示される。

$$F(a, T) = E(a) + k_B T \int_0^\infty n(\omega) \ln(2 \sinh(\frac{h\omega}{2k_B T})) d\omega \quad (2.12)$$

$a$  は原子間距離、 $T$  は温度、 $k_B$  はボルツマン定数、 $n(\omega)$  はフォノン状態密度を示す。右辺第一項は静的エネルギー (平衡原子位置に原子が止まっているときのエネルギー)、右辺第二項は動的エネルギーを示す。

静的エネルギーは温度に依存しなく、原子間距離を決めると静的エネルギーは求まる。動的エネルギーは温度に依存し、フォノン状態密度が求まれば、式 (2.12) の右辺から求まる。

式 (2.12) より静的エネルギーと動的エネルギーを足し合わせることで各温度における全系統の自由エネルギーが求まる。

## 2.1.6 原子間距離

式(2.12)の右辺第一項の静的エネルギーは、原子間距離に依存し、図2.7のような曲線が描けることが予測される。

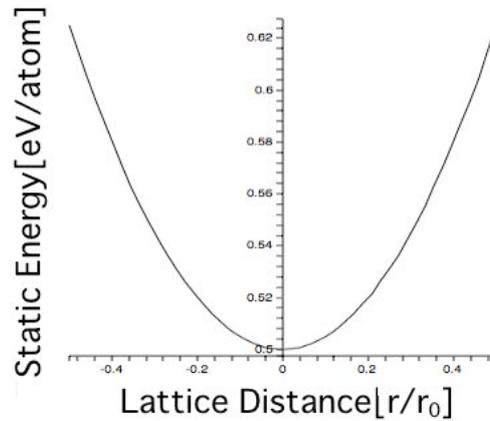


図 2.7: 静的エネルギーの模式図

また、右辺第二項の動的エネルギーは温度を一定にすると、原子間距離に対して単調に減少する関数が予測される (図 2.8)。

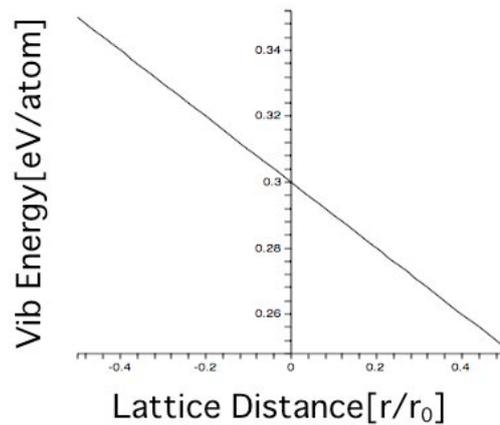


図 2.8: 動的エネルギーの模式図

式 (2.12) より，右辺第一項の静的エネルギーと第二項の動的エネルギーを足し合わせるにより，全系統の自由エネルギーが得られる．そして自由エネルギーが極小値をとるときの原子間距離をその温度での計算上の平衡原子間距離とする (図 2.9)．

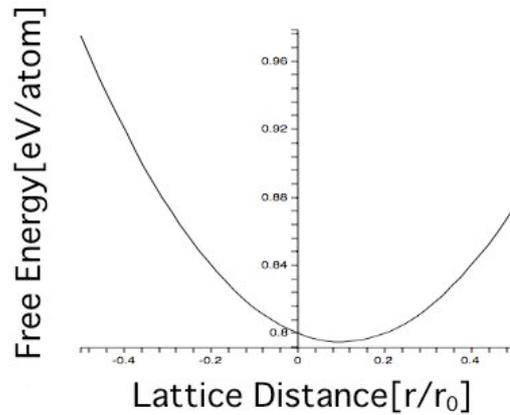


図 2.9: 自由エネルギーの模式図

### 2.1.7 熱膨張

熱膨張は，有限温度において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現象である．

線形熱膨張率は式 (2.13) で定義される．

$$\epsilon(T) = \frac{a(T) - a_0}{a_0} \quad (2.13)$$

ここで  $a_0$  は基準となる平衡原子間距離をあらわす．

## 2.2 計算条件

Ti の結晶構造は体心立方格子 (BCC) で、原子間距離は 0K で 1.0000 であり原子量は 47.88 である。

Ti の計算条件について述べる。BCC 構造 Ti なので中心原子の周りの最近接原子数は 15 個あり、その 15 個各原子の周りにも 15 個の最近接原子が存在すると考える。実際に体心立方構造の格子を形成するにあたり、中心原子からの距離が原子間距離の 3 倍以内である原子のみを考慮した。エネルギー計算しなければならぬ原子の数は 65 個あった。そして 1 つの原子を X 軸の + 方向と - 方向に、それぞれ原子間距離の 0.5% 動かすことにより、力の定数の値を求めた。

計算した原子間距離の値は 0.9262, 0.9516, 1.0049, 1.0522, 1.0825 である。原子間距離は小数点第 4 まで計算した。それぞれの原子間距離でのフォノン分散曲線、状態密度そして自由エネルギーを求めた。

自由エネルギーが最小となる時の原子間距離  $r/r_0$  は温度 100K で 1.009892, 200K で 1.010666, 400K で 1.011915, 800K で 1.015544 となった。 $r/r_0$  は温度 0K の平衡原子間距離に規格化した。

## 第3章 計算結果および考察

### 3.1 BCC Tiの結果

計算により求めた物性値はBCC Tiのフォノンの分散曲線, 状態密度, 自由エネルギー, 平衡原子間距離, 熱膨張である.

#### 3.1.1 フォノン分散曲線

原子間距離を変化させて, 具体的には0.9262, 0.9516, 1.0049, 1.0522, 1.0825の原子間距離でフォノン分散曲線を求めた.

求めたフォノン分散曲線の数値は表3.1のようになった.

表 3.1: フォノン分散曲線

波数空間	振動数 1	振動数 2	振動数 3
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
1.00000	0.23111	0.23111	0.26405
2.00000	0.45967	0.45967	0.51882
3.00000	0.68323	0.68323	0.75514
4.00000	0.89943	0.89943	0.96405
5.00000	1.10615	1.10615	1.13676
:	:	:	:

以下 75 点続くが省略する.

図 3.1 のフォノン分散曲線の原子間距離は 1.0049 のときである。

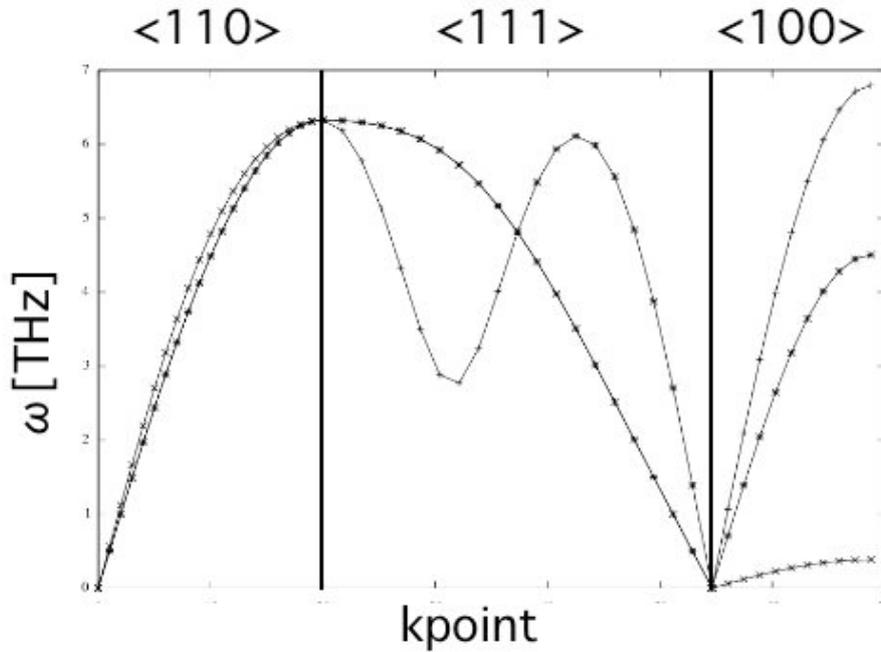


図 3.1: BCC Ti のフォノン分散曲線

3次元で、原子が3つの垂直な方向へ変位することができるとすると、1つは縦の変位、あとの2つは横の変位となる(図 3.2)。方位によっては、対称性から2つの横の変位に対する力の定数は相等しくなる。したがって、各波数ベクトル $k$ に対して3つの独立な振動モードがあり、そのうちの2つは同じ振動数をもつため、2つの分散曲線が得られる。

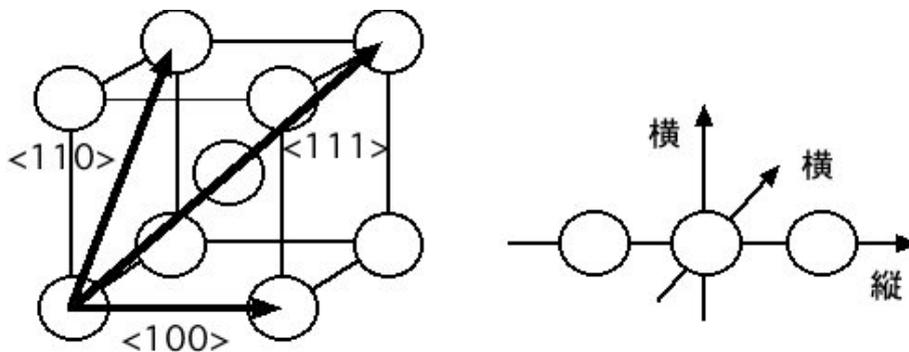


図 3.2: BCC 構造

### 3.1.2 フォノン状態密度

各原子間距離で求めたフォノン状態密度は、表 3.2 のようになった。

表 3.2: フォノン状態密度

周波数	状態密度
0.00000	0.02389
0.10000	0.08694
0.20000	0.16752
0.30000	0.27182
0.40000	0.40265
⋮	⋮

以下 75 点続くが省略する。

図 3.3 のフォノン状態密度の原子間距離は、フォノン分散曲線と同じく 1.0049 である。

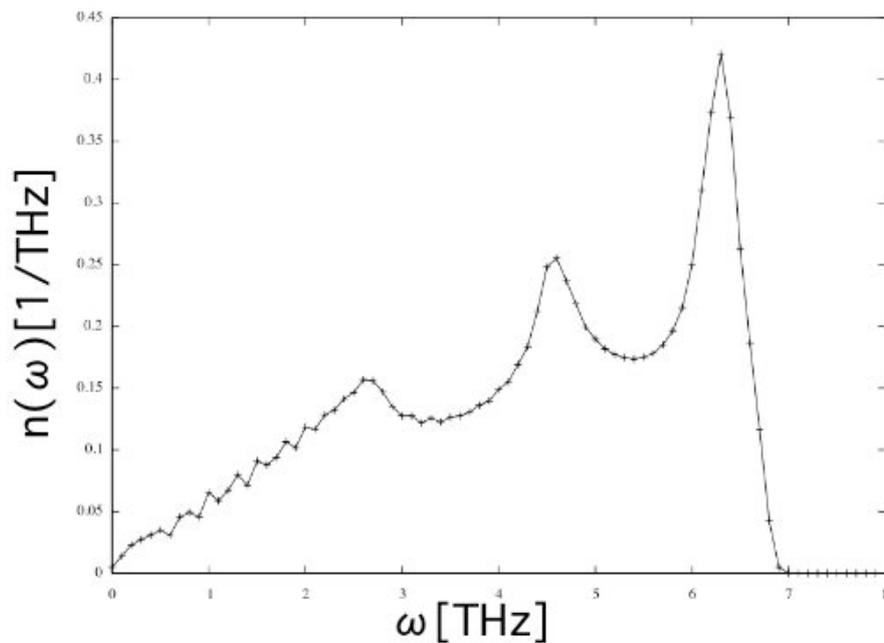


図 3.3: BCC Ti のフォノン状態密度

### 3.1.3 静的エネルギー

静的エネルギーは、式 (2.12) より原子間距離が決まれば求まる。

計算条件で挙げた各原子間距離での静的エネルギーをそれぞれ求めると表 3.3 のようになる。

表 3.3: 静的エネルギー

平衡原子間距離	静的エネルギー
0.9262	-4.4916
0.9516	-4.7107
1.0049	-4.8489
1.0522	-4.7372
1.0825	-4.5968

図 3.4 は静的エネルギーで、原子間距離は 0.9262, 0.9516, 1.0049, 1.0522, 1.0825 である

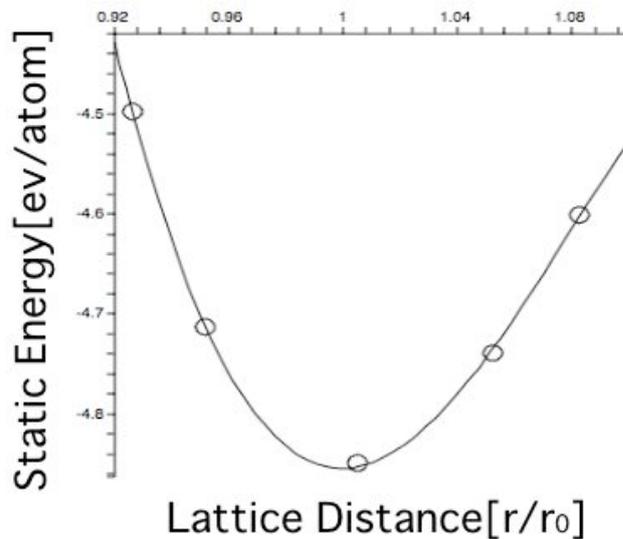


図 3.4: 静的エネルギー

図 2.7 の模式図と同じように平衡原子間距離の軸を中心にほぼ左右多少の放物線が描けた (図 3.4).

### 3.1.4 動的エネルギー

温度800Kで、計算条件で挙げた各原子間距離での動的エネルギーをそれぞれ求めると表3.4のようになる。

表 3.4: 動的エネルギー

平衡原子間距離	動的エネルギー
0.9262	-0.1636
0.9516	-0.1940
1.0049	-0.2272
1.0522	-0.2540
1.0825	-0.2792

図3.5は温度800Kでの動的エネルギーで、原子間距離は0.9262, 0.9516, 1.0049, 1.0522, 1.0825である。

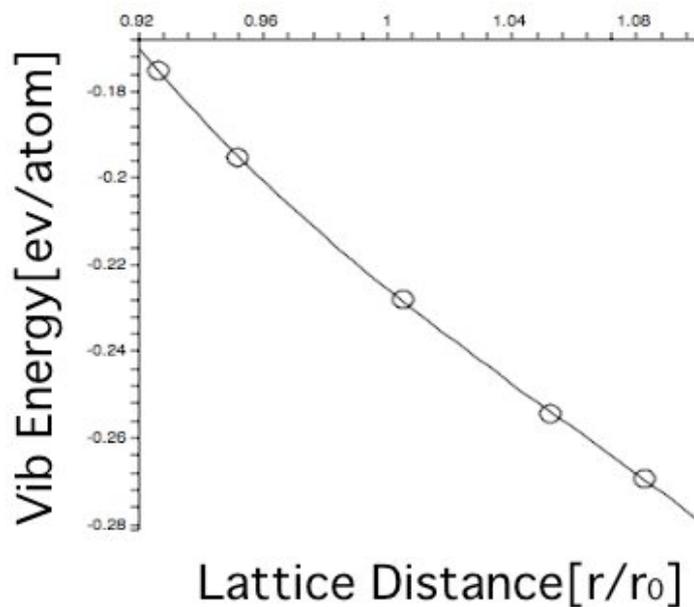


図 3.5: 動的エネルギー

図2.8の模式図と同じように原子間距離に対して単調に減少していくグラフが描けた(図3.5).

### 3.1.5 800Kでの自由エネルギー

計算条件で挙げた各原子間距離での静的エネルギーと動的エネルギーを足し合わせることで自由エネルギー求めると表 3.5 のようになる。

表 3.5: 800Kでの自由エネルギー

平衡原子間距離	自由エネルギー
0.9262	-4.6552
0.9516	-4.9147
1.0049	-5.0761
1.0522	-4.9912
1.0825	-4.8760

図 3.6 は温度 800K での自由エネルギーで、原子間距離は 0.9262, 0.9516, 1.0049, 1.0522, 1.0825 である。

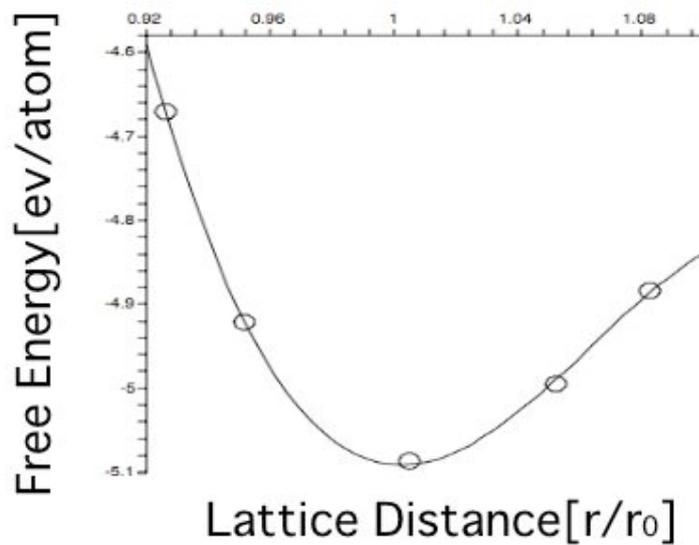


図 3.6: 800Kでの自由エネルギー

図 2.9 の模式図と同じように原子間距離に対して 2 次曲線のグラフが描けた (図 3.6).

### 3.1.6 各温度における自由エネルギー

100K, 200K, 400K, 800K 各温度で, 計算条件の原子間距離で自由エネルギーを求めた (表 3.6).

表 3.6: 各温度における自由エネルギー

原子間距離	100K	200K	400K	800K
0.9262	-4.61406	-4.64302	-4.71279	-4.87608
0.9516	-4.75123	-4.77704	-4.84051	-4.99126
1.0049	-4.86029	-4.88249	-4.93873	-5.07492
1.0522	-4.71831	-4.73790	-4.79991	-4.91471
1.0825	-4.49773	-4.51342	-4.55431	-4.65527

図 3.7 は温度 100K, 200K, 400K, 800K での自由エネルギーで, 原子間距離は左から 0.9262, 0.9516, 1.0049, 1.0522, 1.0825 である.

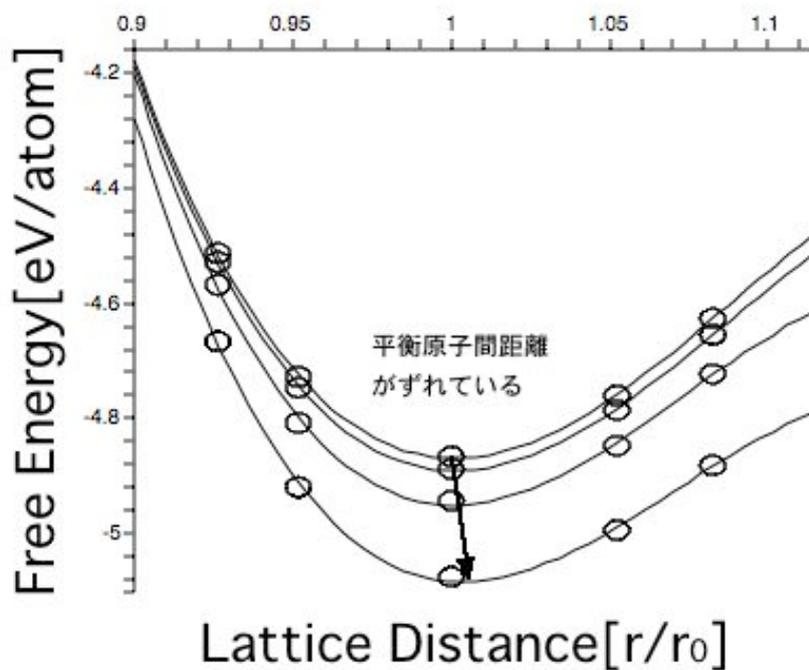


図 3.7: 自由エネルギー (上から 100K, 200K, 400K, 800K)

図 3.7 より温度が上がるに従い, 自由エネルギーの極小値が右にずれていることがわかる.

### 3.1.7 熱膨張

100K, 200K, 400K, 800K 各温度における平衡原子間距離を求めると表 3.7 のようになった。

表 3.7: 熱膨張.

温度	平衡原子間距離	自由エネルギー
100	1.009892	-4.86030
200	1.010666	-4.88258
400	1.011915	-4.93893
800	1.015544	-5.07619

表 3.7 を用いて熱膨張を求めた (図 3.8).

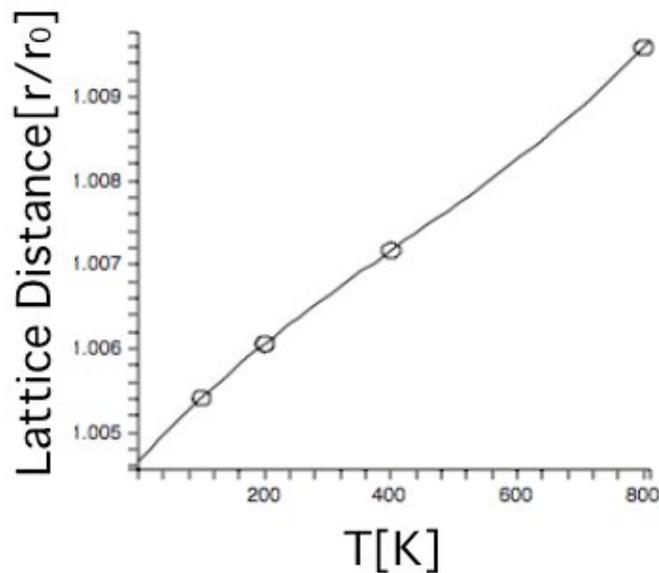


図 3.8: 線形熱膨張

図 3.8 より, 温度が上がるにつれて平衡原子間距離も増加していることから熱膨張を示していた。

## 3.2 熱膨張の比較

まず、フォノン分散曲線を用いた手法と永山と坂本によって求めた Quasi-harmonic 近似法のそれぞれの平衡原子間距離は表 3.8 のようになる。

表 3.8: 各温度における平衡原子間距離

温度	フォノン分散曲線の 平衡原子間距離	Quasi-harmonic 近似法の 平衡原子間距離
100	1.009892	2.806265
200	1.010666	2.807871
400	1.011915	2.812519
800	1.015544	2.823277

次に、線形熱膨張率を求めた (表 3.9).  
温度 100K の平衡原子間距離を基準値とした。

表 3.9: 線形熱膨張率

温度	フォノン分散曲線	Quasi-harmonic 近似法
100	0	0
200	0.000666	0.000572
300	0.001497	0.001347
400	0.002302	0.002228
800	0.005896	0.006062

表 3.9 を用いて線形熱膨張率を比較した (図 3.9)

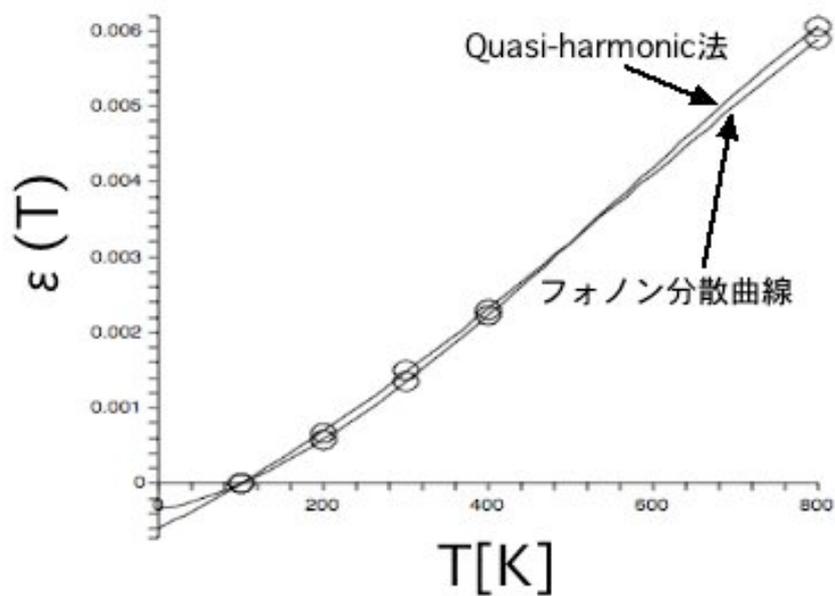


図 3.9: 線形熱膨張率

フォノン分散曲線を用いた手法と Quasi-harmonic 近似法の熱膨張率を比較したところ, 図 3.9 のようになることからほぼ一致することがわかった.

## 第4章 総括

本研究で求めた物性値は，BCC 構造 Ti のフォノン分散曲線，フォノン状態密度，自由エネルギー，熱膨張である．また，フォノン分散曲線を用いて求めた線形熱膨張率と本研究の永山と坂本によって求めた Quasi-harmonic 近似法の線形熱膨張率を比較したところほぼ一致していることがわかった．このことから熱膨張を再現できたといえる．

そして Ti のような単体金属原子では，フォノン分散曲線を用いて有限温度での物性を再現できる，つまり振動の効果を精確に計算できることが確認できた．

本研究により単体金属原子の Ti の物性の計算にはフォノン分散曲線は有効な手段であると思われる．そして，この手法はその他の単体金属原子にも応用可能であると思われる．

# 付録A 補足

## A.1 EAMポテンシャル

本研究では、計算にあたり、原子間に働く力をEAM(Embedded Atom Method)ポテンシャルで記述した。単純に2体間の相互作用のみを考える。Lennard JonesポテンシャルやMorseポテンシャルとは異なり、EAMポテンシャルは多体間の相互作用を考慮する。EAMポテンシャルでは、1原子あたりのエネルギーは、次の式で示される。(  $i$  は対象となる原子を示し、  $j$  はその周りの原子を示す。)

$$E_i = \sum_l \phi(r_{ij}) + F_i(\rho) \quad (\text{A.1})$$

ここでは、 $\rho$  は2体間斥力ポテンシャル、 $F(\rho)$  は挿入エネルギーを表している。挿入エネルギーとは、電子ガスの中に原子を一つ埋め込むエネルギーに相当し、密度汎関数の理論によると挿入エネルギーは電子密度  $\rho$  の関数で示される。これらの関係を図に模式的に示した。

本研究のEAMポテンシャルには、Finnis と Sinclair が提唱するモデルを用いた。Finnis と Sinclair によると、EAMポテンシャルはTight Binding理論の二次モーメント近似に相当し、そのとき電子状態は単純な放物線で描かれる。EAMポテンシャルにおける挿入エネルギーはTight Binding理論のバンドエネルギーに相当するので、挿入エネルギーの関数形は

$$F(\rho) = -\sqrt{\rho} \quad (\text{A.2})$$

と表すことができる。本研究で仮定したEAMポテンシャルの関数系は以下のとおりである。

$$F(\rho) = -\sqrt{\sum_l h^2(r_{ij})} \quad (\text{A.3})$$

$$\phi(r_{ij}) = A \exp\left(-p\left(\frac{r_0}{r_{ij}} - 1\right)\right) \quad (\text{A.4})$$

$$h(r_{ij}) = B \exp\left(-q\left(\frac{r_0}{r_{ij}} - 1\right)\right) \quad (\text{A.5})$$

ここで  $r_0$  は基底状態での原子間距離であり、 $A, B, p, q$  は任意のパラメータである。

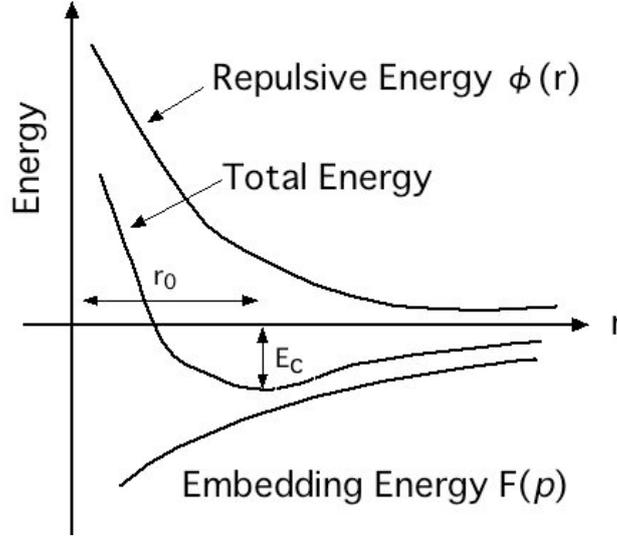


図 A.1: EAM ポテンシャルで描くエネルギー曲線 (模式図)

## A.2 最小2乗法による2変数のフィッティング

普通の  $(x, y)$  データに対する最小2乗法は

$$y_i(x) = a_1 + a_2x + a_3x^2, \dots, a_Mx^{M-1} \quad (\text{A.6})$$

として, このモデルとデータとの差の2乗の和

$$x^2 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{y_i - \sum_{k=1}^M a_k x_{k-1}}{N} \right)^2 \quad (\text{A.7})$$

を最小にするパラメータ  $a_k$  を求める. これをより一般の関数  $X(x_i)$  の線形結合で構成すると,

$$y(x) = a_1X_1(x) + a_2X_2(x), \dots, a_MX_M(x) \quad (\text{A.8})$$

と考えられる.  $X_k(x)$  は  $\sin, \cos, \exp$  でもよい. さらに, 2変数  $(x, y)$  に対する関数  $f(x, y)$  と考えてもよく, 例えば,

$$f(s, t) = a_1 + a_2s + a_3t + a_4st + a_5s^2 + a_6t^2 \quad (\text{A.9})$$

などとしてもよい. 要はパラメータ  $a_k$  に対して線形であれば, 関数  $X$  の形に影響される.  $(s_i, t_i)$   $(1, s, t, st, s^2, t^2)$  とデータ変換して, これを入力データ  $x_i$  として行列  $A$  を作る.  $A$  は,

$$(A^t A)a = A^t b \quad (\text{A.10})$$

として,  $M$  次連立方程式とみる. 通常の逆行列を求める方法でパラメータ  $a$  が決まる.

## 付録B スクリプト

本研究では、必要な計算を数式処理ソフト Maple を用いておこなった。この章では、本研究で作成した Maple のスクリプトを紹介する。

### B.1 力の定数の計算原理

サイト  $l$  の原子（中心原子）に対して、サイト  $l$  の原子が与える力の定数  $C_l$  とすると、 $C_l$  は次のように示される。

$$C_l = \begin{pmatrix} F_{xx} & F_{xy} & F_{xy} \\ F_{yx} & F_{yy} & F_{yz} \\ F_{zx} & F_{zy} & F_{zz} \end{pmatrix}, F_{uv} = \frac{dU}{du_0 dv_1} \quad (\text{B.1})$$

この  $F_{uv}$  を求めるために、プログラムでは図 B.1 のように、実際に原子を動かして、エネルギー曲面を作成している。

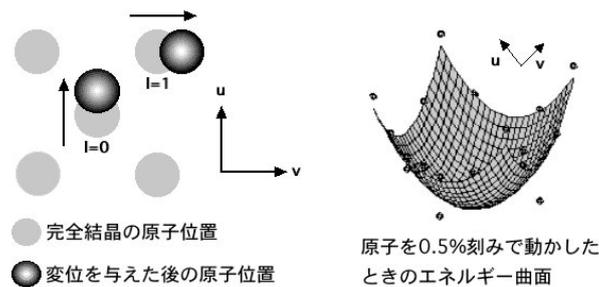


図 B.1: エネルギー曲面の計算法

得られたエネルギー曲面を式 (B.2) のように 2 次関数でフィッティングし、 $u$  と  $v$  で微分することで  $F_{uv}$  が求まる。

$$F(u, v) = au^2 + bv^2 + cuv + du + ev \quad (\text{B.2})$$

なお、以下の説明では、 $l = 0$  のように振動数を計算される原子を中心原子と呼び、中心原子の Dynamical Matrix を計算するために力の定数を求める原子を周辺原子と呼ぶことにする。BCC 構造で第 2 近接原子までの相互作用を考慮するときは、周辺原子は 14 個存在する。

## B.2 プログラム

### B.2.1 静的エネルギーを求めるプログラム

```
> with(Maplets[Examples]):

//原子間距離に対する静的エネルギー
> D1:=[[0.9262, -4.52714], [0.9494, -4.64321], [1.0066, -4.79135],
        [1.0548,-4.63215],[1.0782,-4.53109]]

> with(plots):
> with(stats):
> with(linalg):
> with(plots):

> data1:=convert(transpose(convert(D1,array)),listlist);
      data1 := [[0.9262, 0.9494, 1.0066, 1.0548, 1.0782],
                [-4.52714, -4.64321, -4.79135, -4.63215, -4.53109]]

//得られたデータよりフィッティング
> fit1:=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}],x];

//フィッティングより導出した関数
fit1 := y = 34.75407586 - 46.33458474 x - 32.63044315 x ^2 +
          25.34926556 x^3 + 34.84791667 x^4 - 20.76327991 x^5
> f1:=unapply(rhs(fit1),x);

> d1:=plot(f1(x),x=0.9..1.105,symbol=circle,symbolsize=18,color=black):
> display(d1);
```

### B.2.2 動的エネルギーと自由エネルギーを求めるプログラム

```
> restart;

>with(combinat,permute):
>with(plots):
>with(stats):
>with(LinearAlgebra):
>with(linalg):
```

```

//各原子間距離に対するフォノン状態密度のデータファイルを読み込む.
> with(Maplets[Examples]);
> file1:=GetFile();
    file1 := "/Users/sawaoyoshihiro/Desktop/Phonon/s866.txt"
> E0_data:=readdata(file1,2):
> d1:=pointplot(E0_data):
> display(d1);

> nops(E0_data);
> Num_kpoint:=nops(E0_data);

> eV:=1.6022e-19:
> boltz_con:=1.380658e-23/eV;
> avogado:=6.023e+23:
> planck:=6.626e-34/eV;
> hbar:=planck/(2.0*evalf(Pi));

//ここで各原子間距離での静的エネルギーを定義する.
> E0:=-4.849727104885395:

> nw:=E0_data*10^12:
> dw:=0.1/10^12;

//各温度における動的エネルギーを求める.
> F_list:=[]:
> #T:=200;
> for T from 1 to 810 by 100 do
> FreeE:=0:
> for i from 2 to nops(E0_data) do
> if E0_data[i][2]<0.001 then next;
> else

> FreeE:=FreeE+boltz_con*T*dw*nw[i][2]*ln(2*sinh
    (hbar*nw[i][1]/2/boltz_con/T));
> #FreeE:=FreeE+dw*nw[i][2]:
> fi;
> od:

```

```

/静的エネルギーと動的エネルギーを足すことで自由エネルギーを求める。
> F_list:= [op(F_list), [T, E0+FreeE]];
> end do;

//自由エネルギー
> FreeE;

//各温度における自由エネルギーのプロット
> F_list;
> pointplot(F_list);

```

### B.2.3 熱膨張を求めるプログラム

```

> restart;with(LinearAlgebra):

//各温度における各原子間距離での自由エネルギー
> T1:=[-4.83217,-4.84619,-4.84748,-4.84825,-4.84844,-4.84850,-4.84843]:
> T50:=[-4.83623,-4.84997,-4.85121,-4.85193,-4.85208,-4.85213,-4.85203]:
> T100:=[-4.84498,-4.85835,-4.85952,-4.86017,-4.86028,-4.86030,-4.86017]:
> T200:=[-4.86835,-4.88096,-4.88200,-4.88249,-4.88253,-4.88250,-4.88230]:
> T400:=[-4.92692,-4.93803,-4.93879,-4.93898,-4.93886,-4.93873,-4.93840]:
> T800:=[-5.06784,-5.07596,-5.07619,-5.07577,-5.07531,-5.07520,-5.07440]:

//sigma
> px:=[0.850,0.860,0.862,0.864,0.865,0.866,0.867];

//規格化
> px1:=map(x->evalf(sqrt(3)/2/x),px);
    px := [0.850, 0.860, 0.862, 0.864, 0.865, 0.866, 0.867]
//原子間距離
    px1 := [1.018853416, 1.007006284, 1.004669842, 1.002344217,
            1.001185438, 1.000029335, 0.9988758981]

> px := Float(8, -1);
    px := 0.8

> p1:=convert(Transpose(Matrix([px1,T1])),listlist);

```

```

> p50:=convert(Transpose(Matrix([px1,T50])),listlist):
> p100:=convert(Transpose(Matrix([px1,T100])),listlist):
> p200:=convert(Transpose(Matrix([px1,T200])),listlist):
> p400:=convert(Transpose(Matrix([px1,T400])),listlist):
> p800:=convert(Transpose(Matrix([px1,T800])),listlist):
> p:=[[1,.9998319408],[50,1.000105398],[100,1.000445748],
      [200,1.001126592],[400,1.00273],[800,1.005332995]];

```

//原子間距離に対する自由エネルギー

```

p1 := [[1.018853416, -4.83217], [1.007006284, -4.84619],
       [1.004669842, -4.84748], [1.002344217, -4.84825],
       [1.001185438, -4.84844], [1.000029335, -4.84850],
       [0.9988758981, -4.84843]]

```

//各温度に対する平衡原子間距離

```

p := [[1, 0.9998319408], [50, 1.000105398], [100, 1.000445748],
      [200, 1.001126592], [400, 1.00273], [800, 1.005332995]]

```

```

> with(stats):
> with(linalg):
> with(plots):

```

```

> d1:=pointplot(p1):
> d2:=pointplot(p50):
> d3:=pointplot(p100):
> d4:=pointplot(p200):
> d5:=pointplot(p400):
> d6:=pointplot(p800):
> d7:=pointplot(p):

```

```

> display(d1,d2,d3,d4,d5,d6);
> display(d7);

```

//各温度におけるリストを並べる,

```

> data1:=convert(transpose(convert(p1,array)),listlist);
> data2:=convert(transpose(convert(p50,array)),listlist):
> data3:=convert(transpose(convert(p100,array)),listlist):
> data4:=convert(transpose(convert(p200,array)),listlist):
> data5:=convert(transpose(convert(p400,array)),listlist):

```

```

> data6:=convert(transpose(convert(p800,array)),listlist):
> data7:=convert(transpose(convert(p,array)),listlist);

//原子間距離と自由エネルギーのリスト
data1 := [[1.018853416, 1.007006284, 1.004669842, 1.002344217,
           1.001185438, 1.000029335, 0.9988758981],
          [-4.83217, -4.84619, -4.84748, -4.84825, -4.84844,
           -4.84850, -4.84843]]

//温度と平衡原子間距離のリスト
data7 := [[1, 50, 100, 200, 400, 800],
          [0.9998319408, 1.000105398, 1.000445748,
           1.001126592, 1.00273, 1.005332995]]

//フィッティング
> fit1:=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}]](data1):
> f1:=unapply(rhs(fit1),x):
> 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}]](data2):
> f2:=unapply(rhs(fit2),x):
> fit3:=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}]](data3):
> f3:=unapply(rhs(fit3),x):
> fit4:=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}]](data4):
> f4:=unapply(rhs(fit4),x):
> fit5:=fit[leastsquare[[x,y],y=c0+c1*x+c2*x^2+c3*x^3,
                       {c0,c1,c2,c3}]](data5):
> f5:=unapply(rhs(fit5),x):
> fit6:=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}]](data6):
> f6:=unapply(rhs(fit6),x):
> fit7:=fit[leastsquare[[x,y],y=c0+c1*x+c2*x^2+c3*x^3,
                       {c0,c1,c2,c3}]](data7):
> f7:=unapply(rhs(fit7),x):

//熱膨張のプロット
> d1:=plot(f1(x),x=1.0..1.02,color=red):

```

```

> d2:=plot(f2(x),x=1.0..1.02,color=yellow):
> d3:=plot(f3(x),x=1.0..1.02,color=blue):
> d4:=plot(f4(x),x=1.0..1.02,color=pink):
> d5:=plot(f5(x),x=1.0..1.02,color=green):
> d6:=plot(f6(x),x=1.0..1.02,color=black):
> d7:=plot(f7(x),x=0.1..801,color=black):
> d8:=pointplot(p);

d8 := INTERFACE_PLOT(POINTS([1., 0.9998319408], [50., 1.000105398],
                             [100., 1.000445748], [200., 1.001126592], [400., 1.00273],
                             [800., 1.005332995]))

> display(d1,d2,d3,d4,d5,d6);
> display(d7,d8);

//極小値をとるときの原子間距離を求める。
//自由エネルギーが極小値をとる時の原子間距離が，その温度における平衡
原子間距離となる。
> fsolve(diff(f1(x),x)=0,x);
> fsolve(diff(f2(x),x)=0,x);
> fsolve(diff(f3(x),x)=0,x);
> fsolve(diff(f4(x),x)=0,x);
> fsolve(diff(f5(x),x)=0,x);
> fsolve(diff(f6(x),x)=0,x);

```

# 付録C マニュアル

## C.1 gnuplot

テキストのデータからグラフを書くにはまず、ターミナルでシェルを開き、グラフを描くためのデータのあるフォルダに進む。そして、以下のコマンドを入力する。

```
sawao[ /Desktop/Phonon] gnuplot
gnuplot; set style data linespoint
gnuplot; unset key
gnuplot; plot "phononDisp.dat" using 1:2 linecolor rgb "black",
"phononDisp.dat" using 1:3 linecolor rgb "black",
"phononDisp.dat" using 1:4 linecolor rgb "black"
```

コマンドを実行すると図 C.1 のようになる。

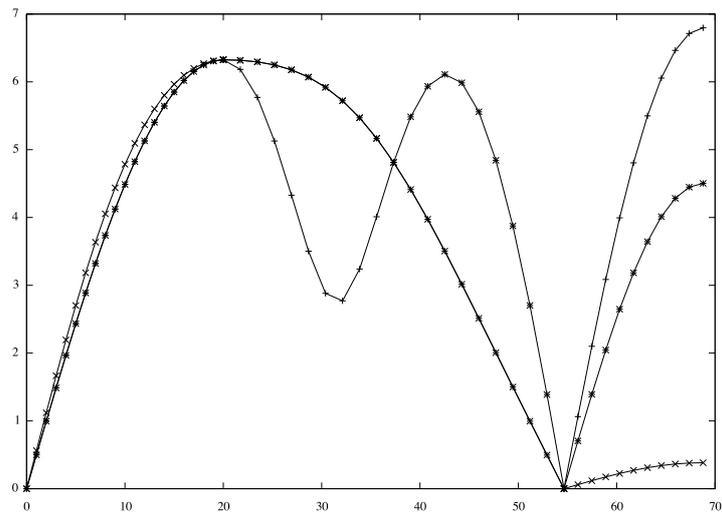


図 C.1: フォノン分散曲線

## C.2 Mapleからのプロット

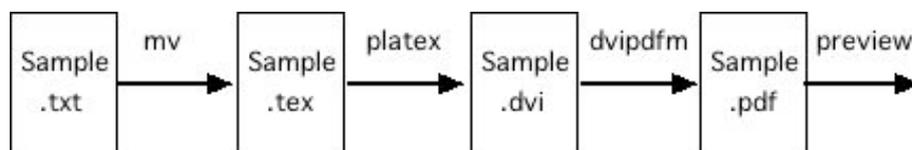
Mapleで作成した図は、座標の数値にむらがあり雑であるため綺麗な図を描く方法をまとめる。

1, まず Maple で作成した図にカーソルを合わせクリックし, plot 中の Export にある EPS に図を保存する。

2, そして保存したファイルを開き, pdf ファイルにして保存する。

3, 図を編集したい場合は, アップルワークから pdf ファイルを開き修正して上書き保存すればよい。

## C.3 latex による文書作成の流れ



### C.3.1 TAO での下書き

- 1, ファイルの書き出し。
- 2, 形式としてテキストを選択。
- 3, フォルダを選んで保存。

### C.3.2 ターミナル上で platex のコンパイル

- 1, まず, `mv Sample1.txt Sample1.tex` と入力する。
- 2, 次に `dvipdfm sample` を入力することで, dvi を pdf に変換する。
- 3, `open sample.pdf` を入力すると結果が出力される。

## 参考文献

- [1] 藤沢 晃治, 「理解する技術」 (PHP 研究所, 2005).
- [2] 福山 秀敏 監訳 松浦 民房 鈴木 順三 黒田 善浩 共訳 J.R.Hook  
H.E.Hall 原著者, 「固体物理学入門 上」 (丸善出版, 東京, 2002).
- [3] 西谷滋人, 「材料設計のための固体物理の基礎」 (森北出版, 東京, 2006).
- [4] C.Kittel, 宇野 良清 津屋 昇 森田 章 山下 次郎 訳, 「固体物  
理学入門 上」 (丸善, 東京, 2006).

# 謝辞

本研究を遂行するにあたり，西谷教授には終始多大なるご指導および丁寧な助言を頂き，深く感謝の意を示すとともに，厚く御礼申し上げます．最後に，常日頃からあらゆる面において親切かつ丁寧にご協力くださいました西谷研究室の皆様に心から厚く御礼申し上げます．