

# 卒業論文

hcpTi による第一原理計算精度の検証

関西学院大学 理工学部 情報科学科  
5719 松井 宏真

2009 年 3 月

指導教員 西谷 滋人 教授

## 概 要

チタン (Ti) は、腕時計や眼鏡のフレームからジェットエンジンや人工骨まで幅広い分野で使われており、現代社会に欠かせない金属の一つである。しかし、その扱いやすさに過信しすぎた事故もあり、まだまだ研究途上の構造材料である。より強く、より信頼のできる構造材料の開発は、情報化社会の進んだ現代において、重要な責務である。そこで、当初は第一原理計算を用いて、有限温度での Ti 結晶の精確な自由エネルギーを求めることが当初の目的であった。しかしながら、本研究過程において精確な振動自由エネルギーを求めるためには、パラメータ関数を細かく制御して、計算を行うことが最重要であるということが判明した。そこで、本研究では有限温度での Ti 結晶の精確な自由エネルギーを求めるために、第一原理計算の計算精度を hcp Ti により検証するということを目的とした。

第一原理計算ソフトは VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いて結晶の静止エネルギー (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、その結果により有限温度での自由エネルギーを求める。

第一原理計算の計算精度については、計算過程において計算精度の指標であるパラメータ (SCF K-POINT, DOS K-POINT, cut off energy) を変化させ、それらから算出された計算結果を比較する事によって検証した。パラメータについては第 2 章の計算原理で詳しく説明する。なお、本研究で用いた研究材料は hcp Ti であり、これは hcp-bcc Ti の変態点が 880 度で、常温常圧では hcp Ti が安定しているためである。

また、本研究では計算結果 (result) の精度と計算時間 (cost) のトレードオフに着眼し、より効率の良い第一原理計算の実現を目的とする。

研究結果は、hcp Ti のフォノン分散曲線について、計算の精度を上げる事によって改善されるという知見を得た。hcp Ti の振動自由エネルギーについては、パラメータはデフォルトのままで、精確な計算結果が得られるということがわかった。

# 目次

第1章	序論	1
1.1	研究の背景	1
1.2	Tiの性質	1
第2章	計算原理	3
2.1	Tiの構造の作成	3
2.2	phonon-DOS法	3
2.2.1	格子定数の計算のながれ	3
2.2.2	平面波基底擬ポテンシャル法	4
2.2.3	VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)	4
2.2.4	PAW(Projector Augmented Wave)法	4
2.3	パラメータ	5
2.3.1	K-POINT	5
2.3.2	cut off energy	6
第3章	計算結果	8
3.1	概要	8
3.2	エネルギー・体積曲線	11
3.3	VASP計算結果	12
3.4	フォノン計算結果	13
3.4.1	フォノン分散曲線	13
3.4.2	フォノン計算時間	20
3.4.3	自由エネルギー	21
第4章	まとめ	28

# 第1章 序論

## 1.1 研究の背景

Ti は、腕時計や眼鏡のフレームからジェットエンジンや人工骨まで幅広い分野で使われており、現代社会に欠かせない金属の一つである。しかし、その扱いやすさに過信しすぎた事故もあり、まだまだ研究途上の構造材料である。より強く、より信頼のできる構造材料の開発は、情報化社会の進んだ現代において、重要な責務である。そこで、当初は第一原理計算を用いて、有限温度での Ti 結晶の精確な自由エネルギーを求めることが本研究の目的であった。しかしながら、本研究過程において精確な振動自由エネルギーを求めるためには、精確なパラメータ関数のもとで、計算を行うことが最重要であるということが判明した。そこで、本研究では有限温度での Ti 結晶の精確な自由エネルギーを求めるために、パラメータ (SCF K-POINT, DOS K-POINT, cut off energy) を変更させることによって求められる第一原理計算の計算結果を比較検討し、第一原理計算の精度を検証する。また、本研究では計算結果 (result) の精度と計算時間 (cost) のトレードオフに着眼し、より効率の良い第一原理計算の実現を目的とする。

## 1.2 Ti の性質

Ti は IV 族の金属元素であり、原子番号は 22。チタン族元素の 1 つで、金属光沢を持つ遷移元素である。地球を構成する地殻の成分として 9 番目に多い元素で、遷移元素としては鉄 (Fe) に次ぐ。ルチルやチタン鉄鋼といった鉱物の中に多数含まれる。存在は豊富であるが、集積度が、さほど高くないことや精製が難しいことから、金属として広く用いられるのが遅れた。酸化物である二酸化チタンは非常に安定な化合物で、白色顔料として利用され、また光触媒としての性質を持つ。

見た目は銀灰色の金属元素であり、比重は 4.5、融点は摂氏 1812 度 (1667 度, 1668 度)、沸点は摂氏 3285 度 (3287 度) であり、遷移金属としては平均的な値である。常温常圧で安定な結晶として六方最密充填構造 (hcp) を持つが、880 度以上で体心立方構造 (bcc) に転移する。hcp から bcc に転移する点を変態点という。純粋なものは耐食性が高く、展性、延性に富み、引張強度が大きい。空気中では常温で酸化被膜を作り、内部が保護される。フッ化水素には少し溶け、加熱した塩酸に溶ける。150 度以上でハロゲンと、700 度以上で水素、酸素、窒素、炭素と反応する。原子

価は、3 価または 4 価であり、磁石をわずかに引きつけるほどの弱い常磁性や極めて低い電気伝導性、熱伝導性を持っている。

(図 1.1) は、bcc Ti と hcp Ti の結晶構造であり、常温常圧では hcp Ti が安定である。また、hcp Ti から bcc Ti に転移する変態点は 880 度と高いため、本研究では常温常圧で安定な hcp Ti を研究材料とした。

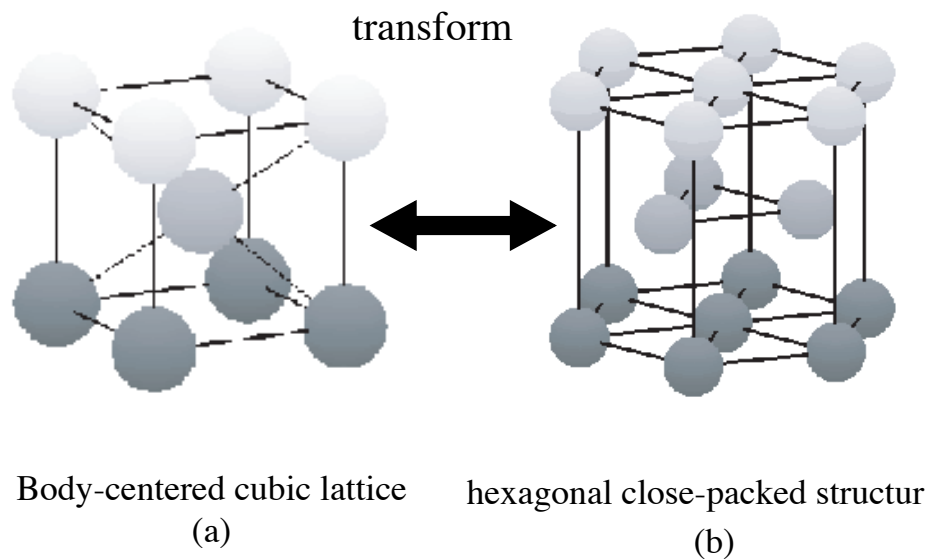


図 1.1: Ti の相変態 (a)bcc Ti (b)hcp Ti

## 第2章 計算原理

この章では，本研究で行った計算原理について説明する．

### 2.1 Tiの構造の作成

MedeA というソフトウェアを使い結晶モデルを作成する．MedeA は，データベースと第一原理計算を1つのプラットフォームで統合した，材料設計支援のための統合ソフトウェアである．グラフィックスインターフェースおよび計算プログラムは全て Windows システム上で稼働するので，構造の検索・構築・編集・計算・解析までを1つのプラットフォーム上で行うことができる．

### 2.2 phonon-DOS 法

今日における第一原理計算は振動効果のない状態，すなわち絶対零度での計算となっている．しかし，熱膨張率，比熱，電気伝導率などの諸物性は有限温度において振動の影響を受ける．それ故，有限温度での物性を計算により求めることは，振動効果を取り入れて計算することが必要となる．また，今日の計算機のめざましい発展により，振動効果を取り入れて計算することが可能となっている．

計算過程でフォノン分散関係を求める．第一原理計算によるフォノン分散関係の求め方は大きく分けて2種類ある．1つ目はスーパーセルを用いない linear response method，もう1つはスーパーセルを用いる direct method である．本研究では後者の direct method を用いて計算する．

#### 2.2.1 格子定数の計算のながれ

格子定数を求める計算のながれについて簡単に説明する．次のような手順で行う．

1. 第一原理計算ソフトは VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いて結晶の静止エネルギー (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により力の定数を求め，それより周波数 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の状態密度を求める．
4. 状態密度より振動自由エネルギーを求め，それに静止エネルギーを足し，系全体の自由エネルギーを求める．
5. 格子の長さを変化させ，1 から 4 を繰り返す．そして各温度での自由エネルギーを格子の長さ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格子の長さをその温度における計算上の平衡な格子定数とする．

以下さらに詳しく説明していく．

### 2.2.2 平面波基底擬ポテンシャル法

密度汎関数に基づく第一原理擬ポテンシャル法によるバンド計算 VASP code を用いて計算を行う．この手法では，3 次元周期境界条件を満たす平面波の基底関数を用いて電子被占有の軌道を展開し，その波動関数をもとに一電子方程式を解くことにより電子状態を求める．交換相関ポテンシャルは GGA (generalized gradient approximation) を用いた．そして，擬ポテンシャルとして PAW (projector augmented wave) 法を用いた．

### 2.2.3 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)

VASP[1] は平面波・擬ポテンシャル法（ならびに PAW 法）による第一原理バンド計算プログラムである．平面波基底の重ね合わせで波動関数を表現し，密度汎関数理論に基づいて電子状態の計算を行う．平面波を使用する利点として，その系の原子にかかる力の計算を精確かつ高速に行える点が挙げられる．このことから，VASP は構造最適化や第一原理分子動力学計算のツールとして幅広く用いられている．また，擬ポテンシャル法により内殻電子をポテンシャルに置き換えて取り扱うため，波動関数の表現に用いる平面波基底の数を大幅に減らし，計算量を軽減する．内殻電子の取り扱いについては，擬ポテンシャル法の他に，全電子計算 PAW 法を採用しており，擬ポテンシャル法と比べさほど計算量を増やすことなく，精度を上げることができる．バルク構造，表面，界面など広範に渡る問題に適用できる汎用的なソフトウェアである．

### 2.2.4 PAW (Projector Augmented Wave) 法

本論では，VASP を使用するに至り，擬ポテンシャル法として PAW 法を用いた．擬ポテンシャル法には，フルポテンシャル・PAW ポテンシャル・(ウルトラソフト型) 擬ポテンシャルの 3 つに分類される．PAW ポテンシャルは Blochl が考案した

全電子計算の方法で，フルポテンシャルの精度と擬ポテンシャルの高速性の両者を兼ね備えた方法で，それぞれの特徴を表 2.1 に示す．

表 2.1: 擬ポテンシャル法とフルポテンシャル法の比較

フルポテンシャル	精度が高い 全元素対応 × 計算時間がかかるため，小さな系のみ × 原子半径等，パラメータ設定に熟練が必要
PAW 法	フルポテンシャルの精度を維持しながら計算時間を軽減 全元素対応
(ウルトラソフト型)	計算時間を軽減 × アルカリ金属，アルカリ土類，希土類に難

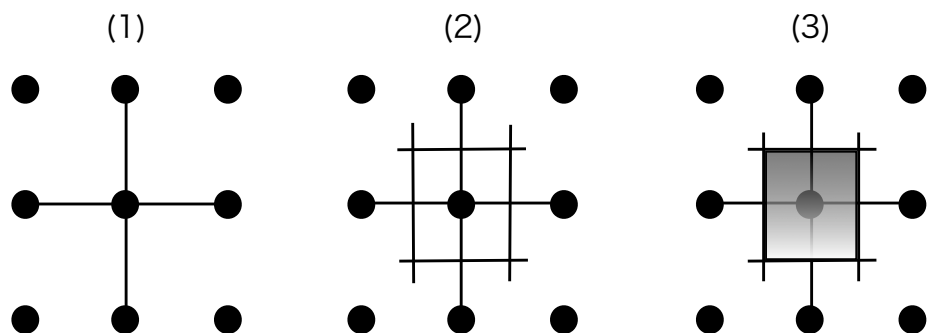
## 2.3 パラメータ

本研究では，第一原理計算の計算精度の向上を図るため，計算過程でパラメータを変更させ，それらから得た計算結果を比較検討する．本研究では K-POINT と cut off energy のパラメータを変更する．それらについては以下，詳しく説明する．

### 2.3.1 K-POINT

K-POINT(以下 k 点) について説明する．k 点は，エネルギーバンド計算において，ブリルアンゾーン内においてメッシュによって区分された各点 (Sampling points) のことである．ブリルアンゾーン (Brillouin Zone) とは，逆格子におけるウィグナーザイツ胞のことで，ある逆格子点の周りの逆格子点の垂直二等分面によって作られる領域を指す．本研究では，SCF K-POINT と DOS K-POINT のパラメータを変更した．(図 2.1) に示すのは正方格子でのウィグナーザイツ胞の具体例である．図の各点が K-POINT であり，パラメータは一辺の長さを指している．すなわち，k 点を小さくすればするほど，計算の精度はあがるが，それだけ計算量が増えるというトレードオフをとる．





1. まず隣り合う格子点に直線を引く.
2. 各直線の垂直二等分線を引く.
3. それらの垂直二等分線で囲まれる領域が、ウィグナーザイツ胞である.

図 2.1: 正方格子でのウィグナーザイツ胞

本研究では、SCF K-POINT と DOS K-POINT のパラメータを変更させている。

### SCF K-POINT

SCF K-POINT は電子状態を決定するための SCF(セルフコンシスト) 解を得る際に用いられる K-POINT のことである。なお、MedeA が構築する VASP のデフォルト計算では、この SCF K-POINT は 0.5 である。

### DOS K-POINT

バンド構造および状態密度 (DOS) 作画のために、セルフコンシスト計算により求めた電子状態 (電化密度) に基づいて、今度は非セルフコンシストな計算 (反復無し) を実行する際に用いられる K-POINT のことである。なお、MedeA が構築する VASP のデフォルト計算では、この DOS K-POINT は 0.5 である。

### 2.3.2 cut off energy

cut off energy は、平面波基底を用いる場合、その基底の数を決めるパラメータ (単位の次元はエネルギー) のことである。この値が大きいと平面波基底の数は多

くなり、計算の精度は増し、その反面計算量は増加する。平面波基底とは、波動関数において基底関数で展開した形で記述するときに用いられる基底の一つである。バンド計算における表式が比較的簡易で（それ故、プログラムも構築し易い）あり、力やストレスの計算も他の基底（局在基底など）を使った場合より容易に実現が可能である。また、平面波基底では、Pulay 補正項の問題が回避できることも利点の一つである。欠点は、例えば波動関数や電荷密度を、s,p,d 軌道毎に分けた場合や、ユニットセル内の特定の原子の電荷を求めることが、困難になることである。なお、MedeA が構築する VASP のデフォルト計算では、この cut off energy は 289.039 である。

## 第3章 計算結果

### 3.1 概要

まず、振動の自由エネルギーを求めるためには結晶の静止エネルギーを求めなくてはならない。そのため、第一原理バンド計算プログラムである VASP を使用して Ti の静止エネルギーを求めた。

次に、phonon-DOS 法を用いて振動の自由エネルギーを求めた。パラメータは変えずに (SCF K-POINT 0.5,DOS K-POINT 0.5,cut off 289.039) , phonon 分散曲線を求めると、(図 3.1) のようになる。

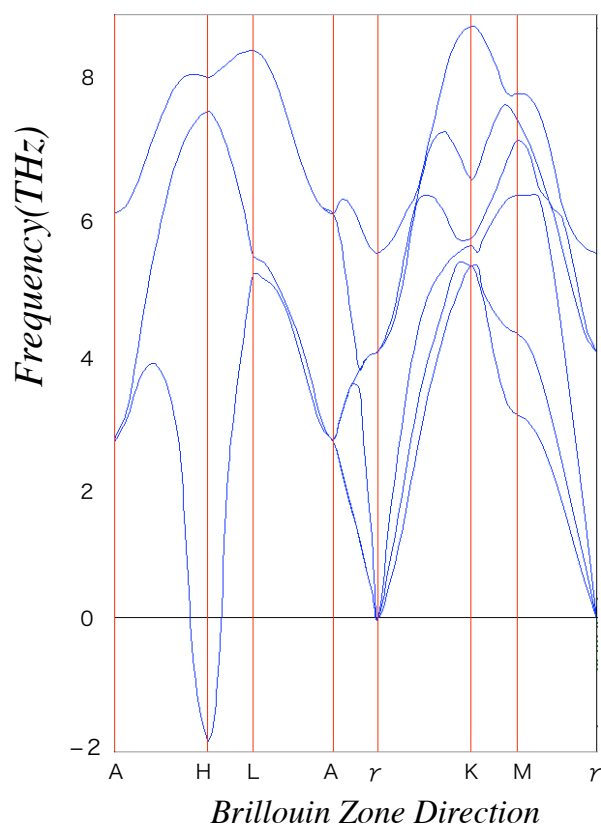


図 3.1: hcp Ti のフォノン分散曲線 SCF K-POINT 0.5 , DOS K-POINT 0,5 , cut off 289.039

(図 3.1) からわかるように，ブリルアンゾーンで虚の値をとる範囲がある．虚の振動が出る理由は 2 つある．1 つは計算精度が不十分である．もう一つは構造が不安定である．

計算精度が原因の場合は，精度を上げていくことで分散曲線が改善されていくかを確認する必要がある．Phonon の計算を行うときには，計算に用いる構造モデルが重要である．Phonon 計算を行う前に構造最適化を行う．このときに収束条件を厳しく設定することで計算精度を上げることができる．安定でない構造のとき虚の振動数がでる理由は単純な 2 次元のポテンシャル曲線で考えると，下に凸 (図 3.2) な場合，その曲線の底がエネルギー最安定な状態に対応している．この点の振動数を見積もるとき，例えば 2 次曲線近似を導入すると，エネルギーは次式で定義される．

$$E = k(r - r_0)^2 \quad (3.1)$$

振動数は次式で定義される．

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (3.2)$$

$k$  バネ定数であり， $k$  の正負によって振動数  $\nu$  は正の値あるいは虚の値になる．下に凸の曲線の場合は  $k$  は正であり，振動数  $\nu$  も正になる．もし曲線が上に凸 (図 3.2) であるとする， $k$  は負になり，振動数  $\nu$  も虚になる．ポテンシャル曲線が上に凸であるということは，この極点はエネルギーが高い状態にあり，より下がることのできる．

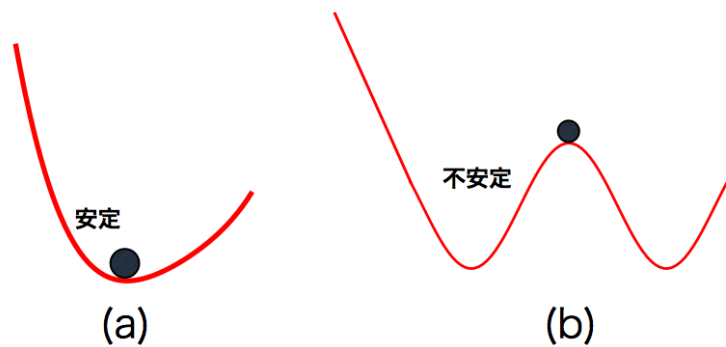


図 3.2: (a) 下に凸の曲線 . (b) 上に凸の曲線

そこで本研究では、仮に計算精度が問題であるとし、計算過程でパラメータの値を変更し、計算を行った。静止エネルギーの計算では、SCF K-POINT と cut off、振動自由エネルギーの計算では SCF K-POINT、DOS K-POINT、cut off のそれぞれのパラメータを変更した。そして計算結果を比較検討し、精度よく計算でき、かつ計算時間がより短いパラメータを導きだした。

### 3.2 エネルギー・体積曲線

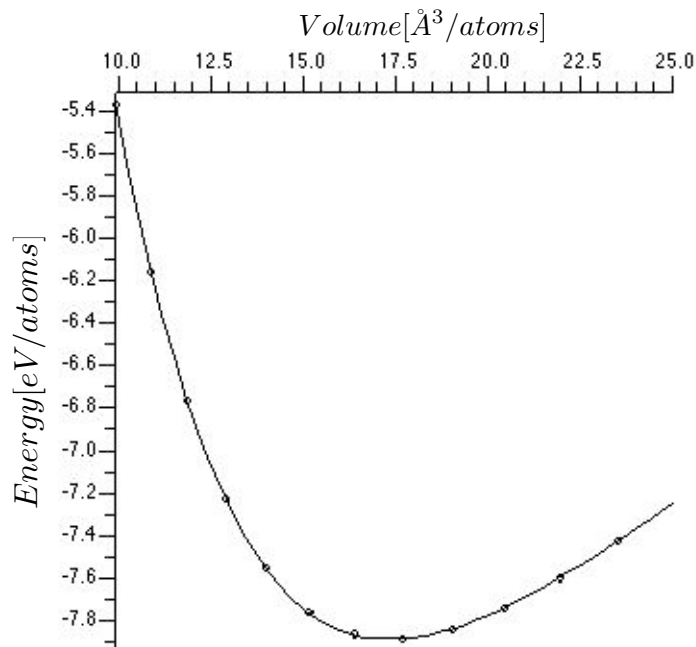


図 3.3: 第一原理計算で求めた hcp Ti のエネルギー・体積 (E-V) 曲線 .

エネルギーの体積依存性を求めた曲線を求めた . x 軸座標に体積をとり , y 軸座標にエネルギーをとっている . y 軸座標は下にいくほどエネルギーが低くなっている . この曲線において , 頂点にあたる位置が平衡状態であり , x 座標が各結晶における最安定時の体積となり , y 座標が結合エネルギーとなる . (図 3.3) は他の研究者と同等な結果が得られている [7] . したがって , この研究での第一原理計算の結果は他の第一原理計算と同じ程度の精度を持つと判断できる .

### 3.3 VASP 計算結果

SCF K-POINT と cut off のパラメータを変化させ，それぞれの hcp Ti 原子の静止エネルギーを求めた．結果を (図 3.4) に示す．計算時間とは，計算の開始から終了までの時間である．これは CPU の稼働状況や性能によって左右されるが，VASP 計算は比較的短い時間の計算なので，ある程度計算時間は計算量と比例する．なお，VASP energy については，小数点以下 4 桁で四捨五入した．

SCF KPOINT	cut off	VASP energy(J/mol)	計算時間(s)
0.5	600	-15.784	67
0.5	400	-15.784	31
0.5	289.039	-15.788	27
0.3	600	-15.781	183
0.3	400	-15.780	89
0.3	289.039	-15.785	36
0.1	600	-15.780	1203
0.1	400	-15.779	634
0.1	289.039	-15.783	186

図 3.4: VASP で求めた hcp Ti の静止エネルギー

(図 3.4) より，SCF K-POINT，cut off による静止エネルギーの変化は殆ど見られなかった．しかし，計算時間は両者とも精度を上げるに連れて長くなっていくという結果が得られた．この計算結果をもとにフォノン計算を行った．

## 3.4 フォノン計算結果

### 3.4.1 フォノン分散曲線

フォノン計算では，SCF K-POINT，DOS K-POINT と cut off のパラメータを変化させ，分散曲線を求めた．分岐については，単位格子あたり  $n$  個の原子があるときには， $3n$  個の分岐が存在する．したがって，Ti はユニットセルで計算したので，6 個の分岐が存在する．ここで，SCF K-POINT のパラメータに関して， $0.5 \cdot 0.4 \cdot 0.3$  で評価した．これは， $0.1$ ， $0.2$  では精度よく計算できるが，本研究の課題である”時間 (cost)”を大幅に費やしてしまうからである．

(図 3.5)，(図 3.6)，(図 3.7) に示すのは，各パラメータにおけるフォノン分散曲線 (青)，フォノン状態密度 (緑) である．SCF K-POINT のパラメータを軸に表示させているが，これは本研究で求めたフォノン分散曲線の中で，SCF K-POINT のパラメータが最もフォノン分散曲線に作用しているからである．

これらの図から，ブリルアンゾーンの”H”に着眼してみると，(図 3.5) では 1 個の分岐がおおよそ  $2\text{THz}$  程度なのに対し，(図 3.6) では，おおよそ  $1\text{THz}$  である．さらに (図 3.7) を見てみると， $0\text{THz}$  に近い値をとっていることがわかる．このことから，(図 3.7) の図がより精確であり，hcp Ti の 1 個の分岐はブリルアンゾーンの”H”で  $0\text{THz}$  に近づくということがわかる．

フォノン状態密度に関しても，(図 3.5) では  $0\text{THz}$  より下で値が検出されているのに対し，(図 3.6) と (図 3.7) では，値が検出されていないということがわかる．



表 3.1: hcp Ti の H 点付近のフォノン分散曲線の数値 . (SCF K-POINT 0.5 , DOS K-POINT 0.5 , cut off 289.039)

波数空間	振動数 1	振動数 2	振動数 3	振動数 4	振動数 5	振動数 6
:	:	:	:	:	:	:
0.1614	2.4	2.4	6.965	6.965	8.017	8.017
0.1936	-0.745	-0.745	7.369	7.369	8.106	8.106
0.2259	-1.831	-1.831	7.555	7.555	8.063	8.063
0.2421	-1.6	-1.6	7.488	7.488	8.094	8.094
0.2582	-0.403	-0.403	7.307	7.307	8.174	8.174
0.2743	1.927	1.927	7.043	7.043	8.267	8.267
:	:	:	:	:	:	:

以下 44 点続くが省略する .

表 3.2: hcp Ti の H 点付近のフォノン分散曲線の数値 . (SCF K-POINT 0.5 , DOS K-POINT 0.1 , cut off 600)

波数空間	振動数 1	振動数 2	振動数 3	振動数 4	振動数 5	振動数 6
:	:	:	:	:	:	:
0.1613	2.368	2.368	6.959	6.959	8.045	8.045
0.1935	-0.854	-0.854	7.361	7.361	8.135	8.135
0.2258	-1.879	-1.879	7.544	7.544	8.097	8.097
0.2419	-1.654	-1.654	7.48	7.48	8.127	8.127
0.258	-0.58	-0.58	7.301	7.301	8.203	8.203
0.2741	1.883	1.883	7.038	7.038	8.293	8.293
:	:	:	:	:	:	:

以下 44 点続くが省略する .

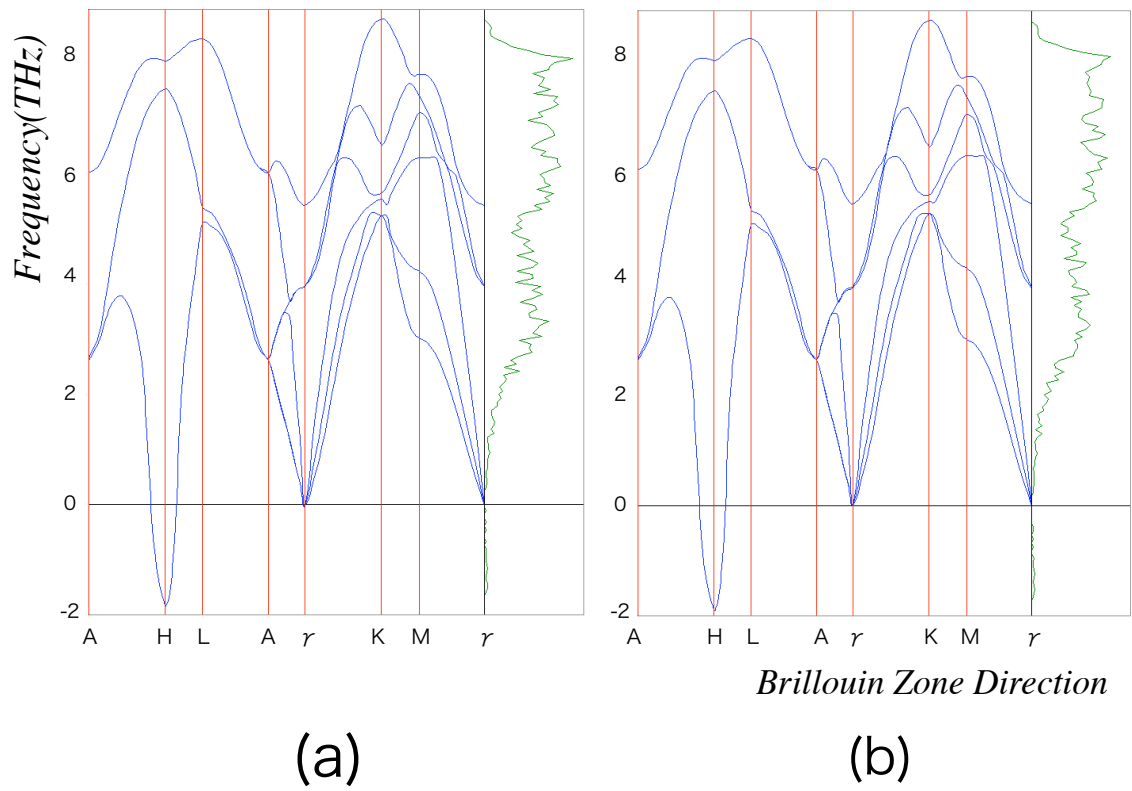


図 3.5: hcp Ti の分散曲線 .

(a):SCF K-POINT 0.5 , DOS K-POINT 0.5 , cut off 289.039

(b):SCF K-POINT 0.5 , DOS K-POINT 0.1 , cut off 600

表 3.3: hcp Ti の H 点付近のフォノン分散曲線の数値 . (SCF K-POINT 0.4 , DOS K-POINT 0.5 , cut off 289.039)

波数空間	振動数 1	振動数 2	振動数 3	振動数 4	振動数 5	振動数 6
:	:	:	:	:	:	:
0.1614	2.718	2.718	6.695	6.695	7.543	7.543
0.1937	1.645	1.645	7.102	7.102	7.636	7.636
0.226	0.773	0.773	7.321	7.321	7.555	7.555
0.2421	1.095	1.095	7.233	7.233	7.606	7.606
0.2582	1.746	1.746	7.033	7.033	7.702	7.702
0.2744	2.466	2.466	6.771	6.771	7.796	7.796
:	:	:	:	:	:	:

以下 44 点続くが省略する .

表 3.4: hcp Ti の H 点付近のフォノン分散曲線の数値 . (SCF K-POINT 0.4 , DOS K-POINT 0.1 , cut off 600)

波数空間	振動数 1	振動数 2	振動数 3	振動数 4	振動数 5	振動数 6
:	:	:	:	:	:	:
0.1614	2.835	2.835	6.733	6.733	7.593	7.593
0.1937	1.837	1.837	7.136	7.136	7.691	7.691
0.226	1.127	1.127	7.345	7.345	7.622	7.622
0.2421	1.368	1.368	7.265	7.265	7.663	7.663
0.2582	1.928	1.928	7.073	7.073	7.75	7.75
0.2744	2.598	2.598	6.814	6.814	7.839	7.839
:	:	:	:	:	:	:

以下 44 点続くが省略する .

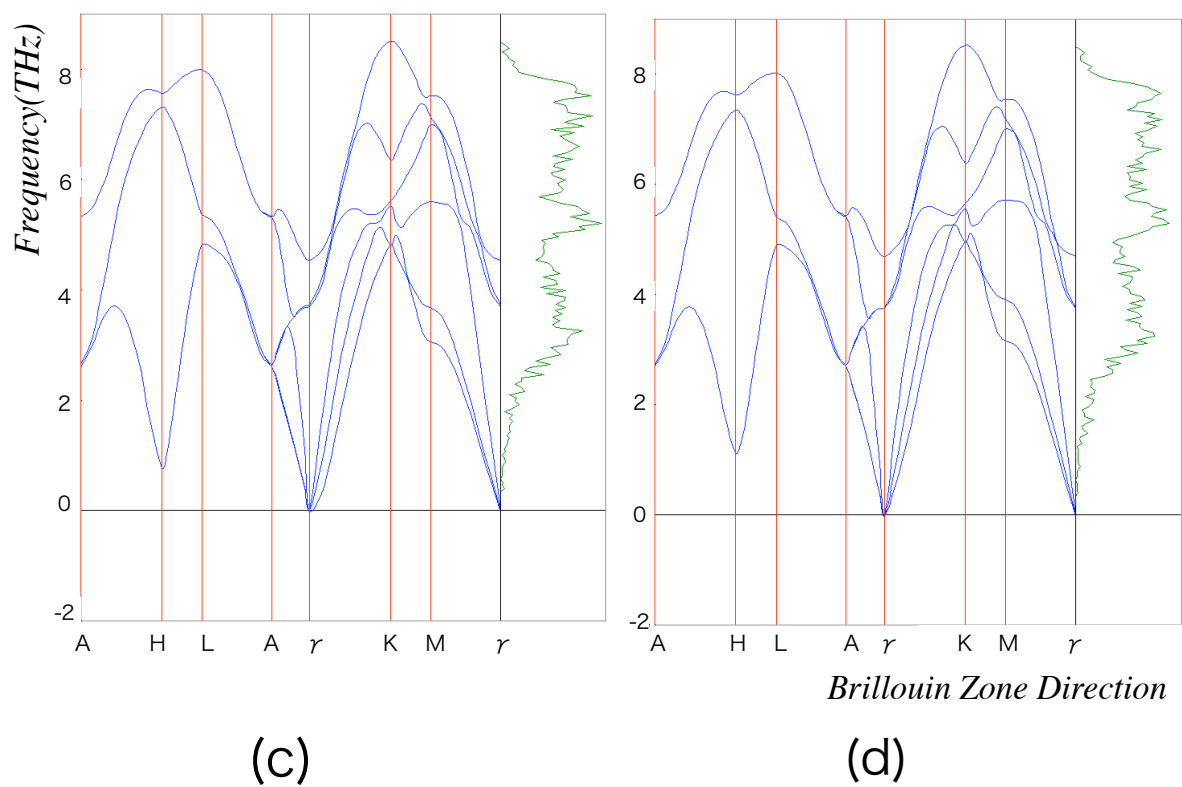


図 3.6: hcp Ti の分散曲線 .

(c):SCF K-POINT 0.4 , DOS K-POINT 0.5 , cut off 289.039

(d):SCF K-POINT 0.4 , DOS K-POINT 0.1 , cut off 600

表 3.5: hcp Ti のフォノン分散曲線の数値 . (SCF K-POINT 0.3 , DOS K-POINT 0.5 , cut off 289.039)

波数空間	振動数 1	振動数 2	振動数 3	振動数 4	振動数 5	振動数 6
:	:	:	:	:	:	:
0.1614	2.773	2.773	6.954	6.954	8.167	8.167
0.1936	1.499	1.499	7.353	7.353	8.227	8.227
0.2259	-0.397	-0.397	7.528	7.528	8.176	8.176
0.2421	0.728	0.728	7.466	7.466	8.207	8.207
0.2582	1.62	1.62	7.294	7.294	8.291	8.291
0.2743	2.46	2.46	7.038	7.038	8.397	8.397
:	:	:	:	:	:	:

以下 397 点続くが省略する .

表 3.6: hcp Ti のフォノン分散曲線の数値 . (SCF K-POINT 0.3 , DOS K-POINT 0.1 , cut off 600)

波数空間	振動数 1	振動数 2	振動数 3	振動数 4	振動数 5	振動数 6
:	:	:	:	:	:	:
0.1614	2.792	2.792	6.949	6.949	8.189	8.189
0.1936	1.536	1.536	7.347	7.347	8.247	8.247
0.2259	-0.22	-0.22	7.52	7.52	8.198	8.198
0.2421	0.801	0.801	7.46	7.46	8.229	8.229
0.2582	1.655	1.655	7.29	7.29	8.313	8.313
0.2743	2.484	2.484	7.036	7.036	8.419	8.419
:	:	:	:	:	:	:

以下 397 点続くが省略する .

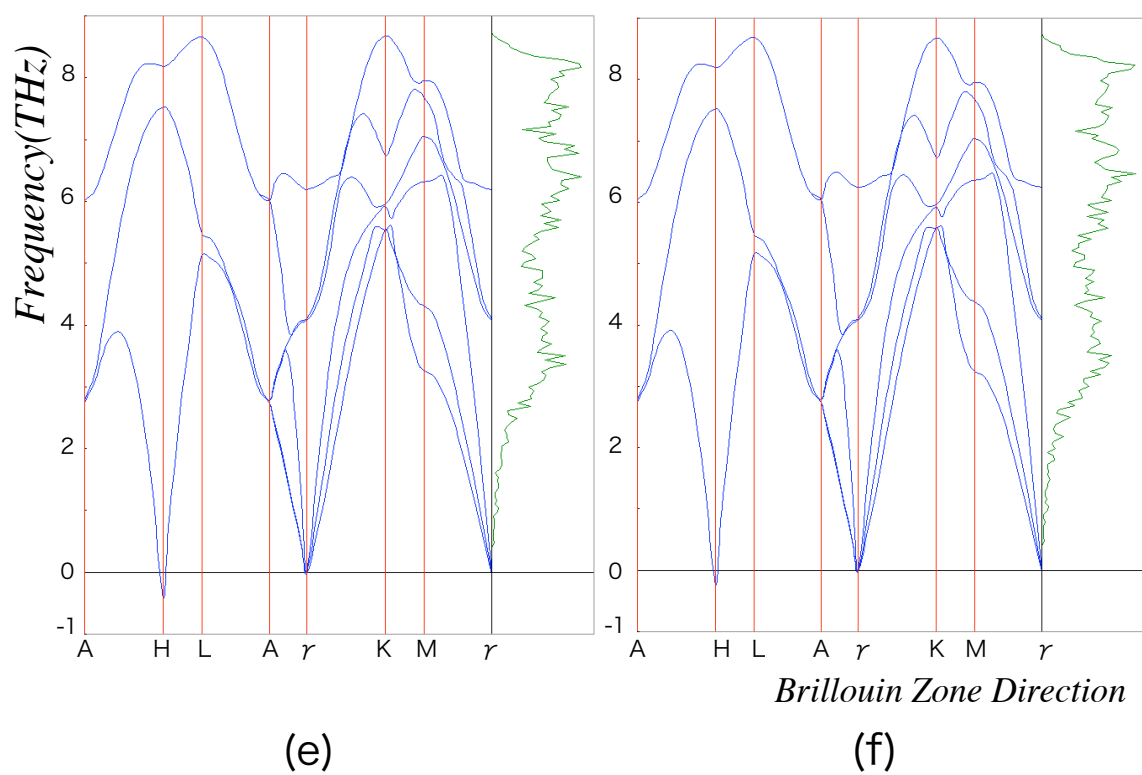


図 3.7: hcp Ti の分散曲線 .

(e):SCF K-POINT 0.3 , DOS K-POINT 0.5 , cut off 289.039

(f):SCF K-POINT 0.3 , DOS K-POINT 0.1 , cut off 600

### 3.4.2 フォノン計算時間

各パラメータでのフォノン計算に要した時間をまとめた．図の total CPU time とは，フォノン計算の各ジョブで要した時間を足し合わせた時間である．したがって，コンピュータの稼働状況に左右されずに要した時間を把握できる．なお，フォノン分散曲線と同様 SCF K-POINT を軸に表記した．

(図 3.8) から，DOS K-POINT は精度が上がっても，計算時間に影響しないということがわかる．一方，SCF K-POINT と cut off については，精度が上がるに連れて，計算時間が長くなるという結果が得られた．

図 3.8: hcp Ti のフォノン計算の total CPU time

SCF K-POINT	cut off	DOS K-POINT	total CPU time(S)
0.5	289.039	0.1	15282.490
0.5	289.039	0.3	14632.120
0.5	289.039	0.5	14555.360
0.5	400	0.1	30894.580
0.5	400	0.3	32598.080
0.5	400	0.5	32380.960
0.5	600	0.1	96267.141
0.5	600	0.3	103583.831
0.5	600	0.5	103472.010

0.4	289.039	0.1	13149.050
0.4	289.039	0.3	11809.530
0.4	289.039	0.5	11421.840
0.4	400	0.1	27868.520
0.4	400	0.3	27694.420
0.4	400	0.5	29931.810
0.4	600	0.1	92126.050
0.4	600	0.3	79914.980
0.4	600	0.5	90042.650

0.3	289.039	0.1	33954.240
0.3	289.039	0.3	32968.440
0.3	289.039	0.5	32351.060
0.3	400	0.1	66697.770
0.3	400	0.3	70107.460
0.3	400	0.5	67751.260
0.3	600	0.1	186555.872
0.3	600	0.3	197044.553
0.3	600	0.5	167458.078

(図 3.8) より, x 軸を total CPU time に, y 軸を SCF K-POINT にとったグラフを作成した 3.9. なお, DOS K-POINT では計算時間にほぼ変化が見られないので 0.5 に固定した. 3.9 より, SCF K-POINT が 0.4 のときは 0.3 のときと計算時間に変化は見られない. しかし, SCF K-POINT が 0.5 になると, 計算時間は一気に長くなることわかる.

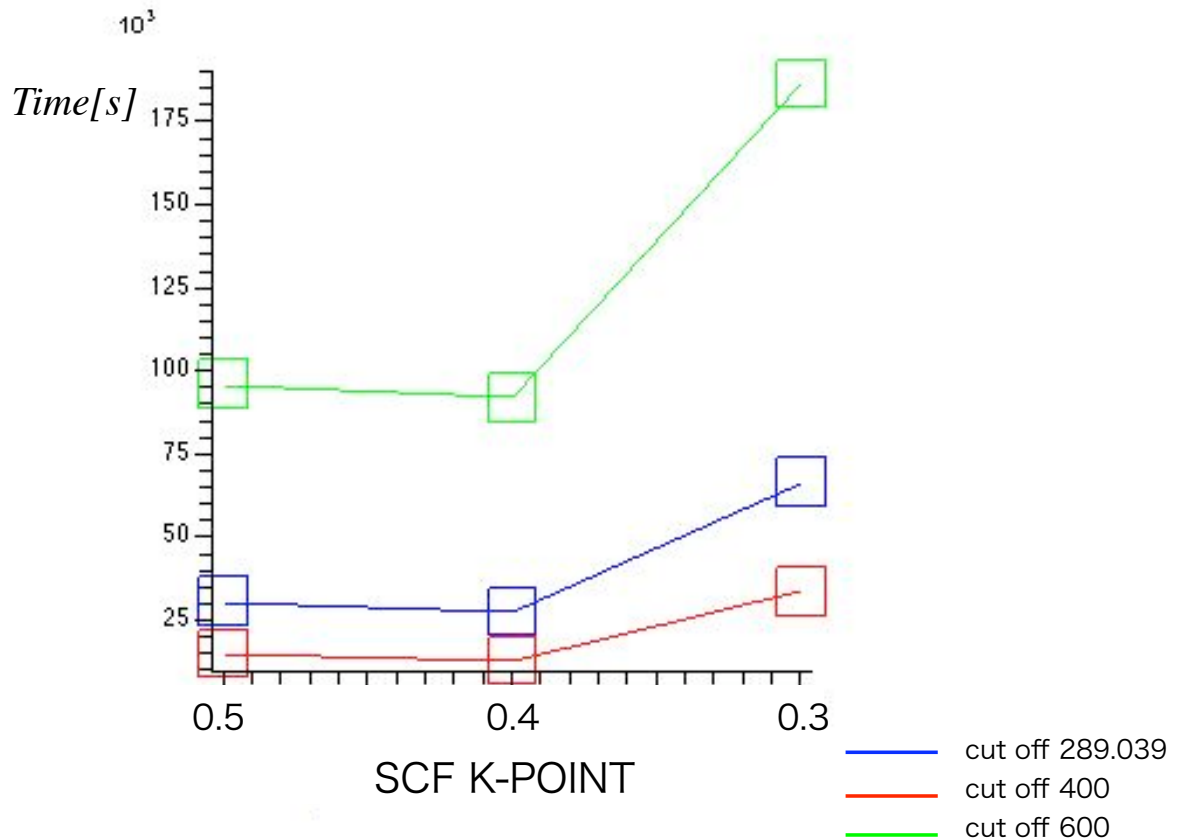


図 3.9: hcp Ti のフォノン計算の total CPU time2

### 3.4.3 自由エネルギー

(図 3.10) は, 本研究において精度を変えずに計算した hcp Ti の温度に対する自由エネルギーと精度をあげて計算した自由エネルギーをプロットしたものであるが, 温度に対してエネルギーの差はほとんどないことがわかる.



- $C_v$  : vibrational heat capacity at constant volume.  
 $E(T)-E(0)$  : the change in vibrational internal energy from 0 K.  
 $E(0)$  is the zero point energy (ZPE).  
 $S(T)$  : the vibrational entropy at temperature T.  
 $-(A(T)-E(0))$  : the change in the vibrational Helmholtz free energy from 0 K.  
 $E(T)$  : the electronic plus vibrational energy of formation.  
 $A(T)$  : the electronic plus vibrational Helmholtz free energy.

表 3.7: Ti の Phonon 計算結果の数値 (SCF K-POINT 0.5,DOS K-POINT 0.5,cut off 289.039)

T K	$C_v$ J/K/mol	$E(T)-E(0)$ kJ/mol	$S(T)$ J/K/mol	$-(A(T)-E(0))$ kJ/mol	$E(T)$ kJ/mol	$A(T)$ kJ/mol
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	3.6299	3.6299
50	5.7553	0.0848	2.3081	0.0306	3.7147	3.5993
100	15.0844	0.6277	9.4551	0.3178	4.2576	3.3121
500	24.3688	9.6153	43.9107	12.3400	13.2451	-8.7101
1000	24.7978	21.9421	60.9832	39.0407	25.5720	-35.4108
1500	24.8785	34.3652	71.0564	72.2187	37.9950	-68.5888
2000	24.9069	46.8124	78.2179	109.6224	50.4423	-105.9925
2500	24.9200	59.2695	83.7773	150.1725	62.8994	-146.5427
3000	24.9272	71.7314	88.3214	193.2314	75.3613	-189.6015

表 3.8: hcp Ti の Phonon 計算結果の数値 . (SCF K-POINT 0.5,DOS K-POINT 0.5,cut off 289.039)

T K	$C_v$ J/K/mol	$E(T)-E(0)$ kJ/mol	$S(T)$ J/K/mol	$-(A(T)-E(0))$ kJ/mol	$E(T)$ kJ/mol	$A(T)$ kJ/mol
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	3.3645	3.3645
50	5.5141	0.0849	2.3641	0.0333	3.4494	3.3312
100	14.5202	0.6038	9.1923	0.3154	3.9683	3.0491
200	21.3182	2.4765	21.9044	1.9044	5.8410	1.4602
500	24.1980	9.4767	43.0984	12.0723	12.8413	-8.7078
1000	24.6608	21.7294	60.0667	38.3370	25.0939	-34.9724
1500	24.7481	34.0859	70.0858	71.0423	37.4504	-67.6777
2000	24.7788	46.4686	77.2103	107.9510	49.8332	-104.5864
2500	24.7930	58.8619	82.7412	147.9898	62.2264	-144.6253
3000	24.8007	71.2604	87.2623	190.5247	74.6249	-187.1602

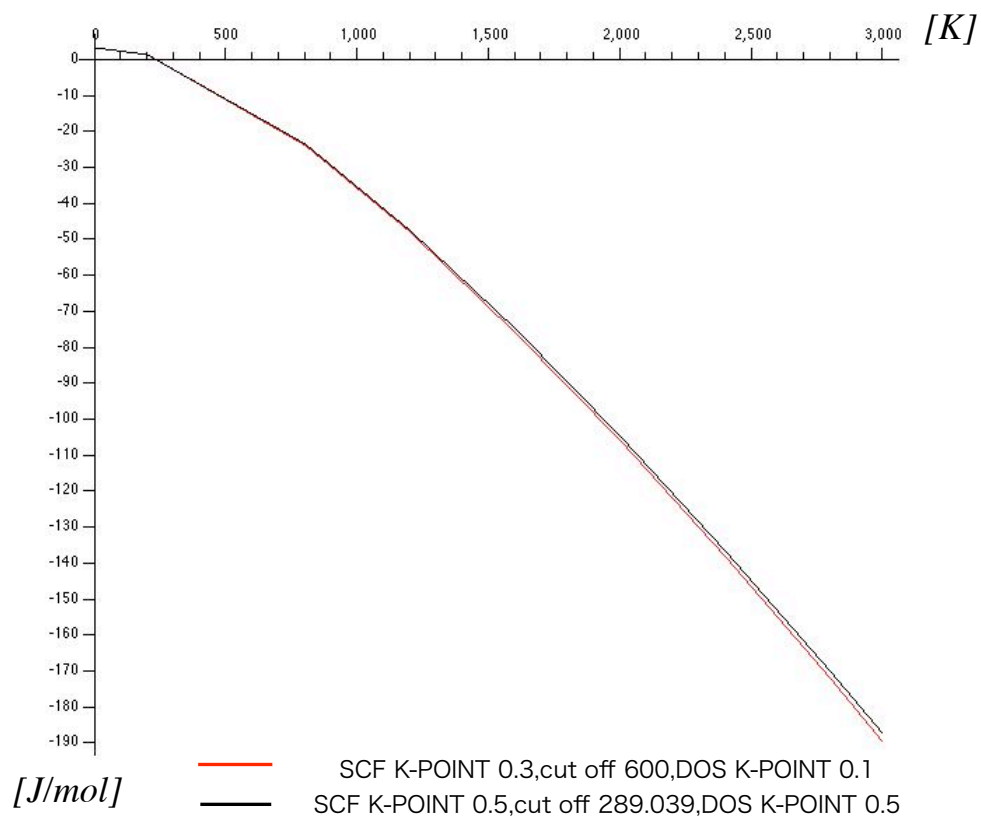


図 3.10: hcp Ti の自由エネルギー

(図 3.10) より，精度の向上に関わらず温度に対する自由エネルギーに差は見られない．つまり，第一原理計算の計算精度の向上は，必ずしも，自由エネルギーの計算精度の向上にはつながらないと考えられる．そこで，(図 3.10) の 1000K 周辺を拡大し，(図 3.11) に示す．

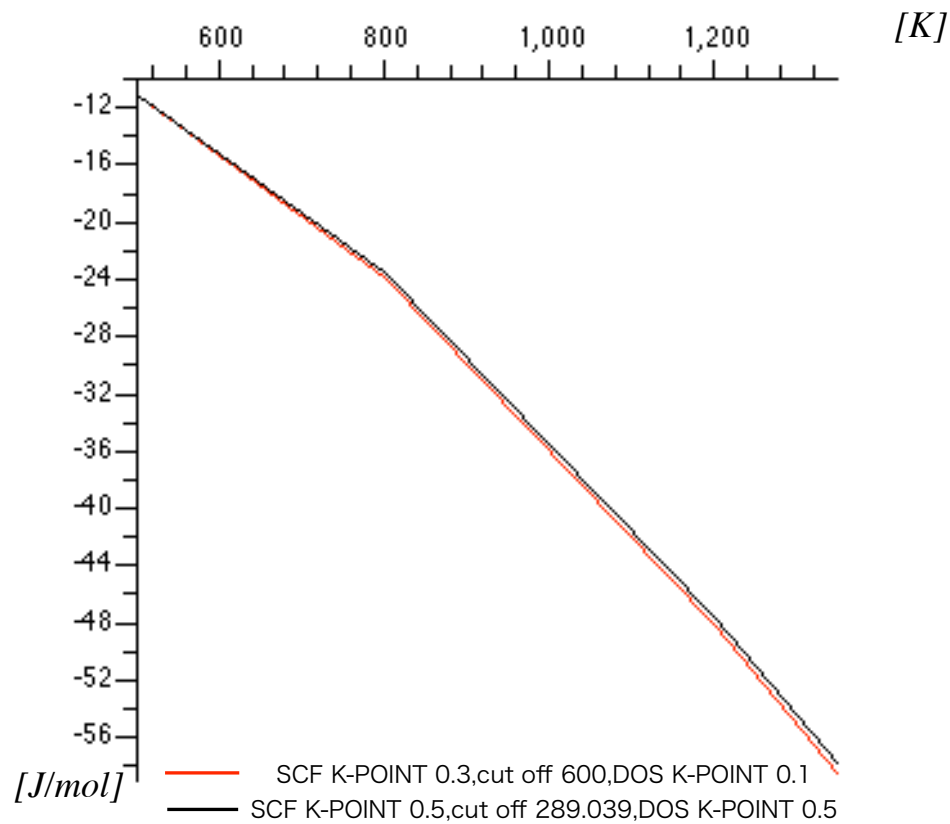


図 3.11: hcp Ti の自由エネルギー

そこで，さらに詳しく自由エネルギーを調べるため，(図 3.12) では，1000K における hcp Ti の自由エネルギーを SCF K-POINT 0.5，0.4，0.3 DOS K-POINT 0.5 cut off 289.039，400，600 のそれぞれをプロットした．温度は，hcp Ti の変態点が約 900 度ということで，hcp Ti の構造が不安定であるということから 1000K に選定した．

表 3.9: 1000K での hcpTi の Phonon 計算結果の数値．(DOS K-POINT)

K-POINT SCF	cut off energy	Cv J/K/mol	E(T)-E(0) kJ/mol	S(T) J/K/mol	-(A(T)-E(0)) kJ/mol	E(T) kJ/mol	A(T) kJ/mol
0.5	289.039	24.7978	21.9421	60.9832	39.0407	25.5720	-35.4108
0.5	400	24.6657	21.7319	60.0734	38.3411	25.1789	-34.8941
0.5	600	24.6601	21.7238	60.0352	38.3111	25.1545	-34.8803
0.4	289.039	24.8012	21.9833	61.4523	39.4686	25.5080	-35.9440
0.4	400	24.7986	21.9496	61.0607	39.1106	25.6108	-35.4495
0.4	600	24.7978	21.9421	60.9832	39.0407	25.5720	-35.4108
0.3	289.039	24.7795	21.7755	59.6757	37.8999	25.0261	-34.6493
0.3	400	24.7794	21.7745	59.6681	37.8933	25.1106	-34.5572
0.3	600	24.7792	21.7697	59.6168	37.8467	25.0734	-34.5430

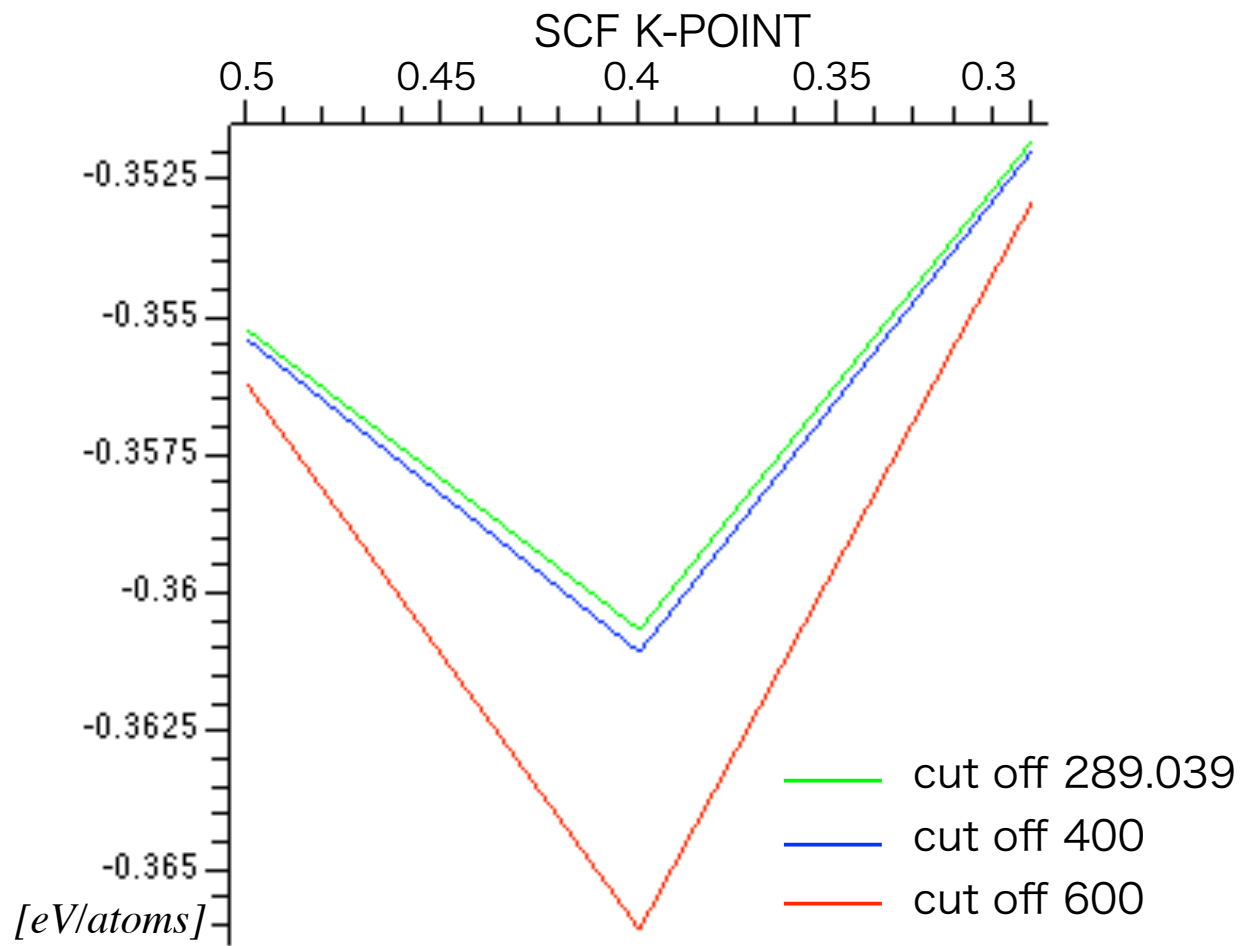


図 3.12: 1000K での hcp Ti の自由エネルギー

(図 3.12) より, cut off 289.039 の時, SCF K-POINT による自由エネルギーの変化はおよそ 0.005eV. 同様に cut off 400 の時もおよそ 0.005eV. cut off 600 の時は, およそ 0.01eV となっている. また, 全体を見ても, SCF K-POINT による自由エネルギーの変化は約 0.01eV となっている. これより, パラメータの変化にも関わらず, 自由エネルギーの誤差はほとんど無いということがわかる. 故にパラメータは既定 (SCF K-POINT 0.5, DOS K-POINT 0.5, cut off 289.039) のままで, 非常に精度の良い自由エネルギーの値が算出されるということがわかる.

## 第4章 まとめ

本研究では、振動の自由エネルギーの求め方は擬調和振動子近似である phonon-DOS 法を用い、それを Ti に適用し計算を行った。

フォノン分散曲線に関して、虚の振動が出るという問題に対しては、SCF K-POINT のパラメータがグラフの形に大きく作用し、精度を上げるにより改善された。具体的には、SCF K-POINT のパラメータは基底では 0.5 であるが、このまま計算を行うとブリルアンゾーンの H 点で虚の振動が出る。そこで、SCF K-POINT のパラメータを 0.5 から 0.3 に変更することによって、虚の振動が消え、より正確なフォノン分散曲線が求められた。故に虚の振動が出る理由として、計算の精度が問題であるという知見を得た。また、SCF K-POINT のパラメータを 0.2 や 0.1 にするとより精度良く計算できるが、計算量が膨大に増えてしまい、本研究の課題である計算結果 (result) の精度と計算時間 (cost) のトレードオフという概観念から、SCF K-POINT は 0.3 が適切であるという判断をした。

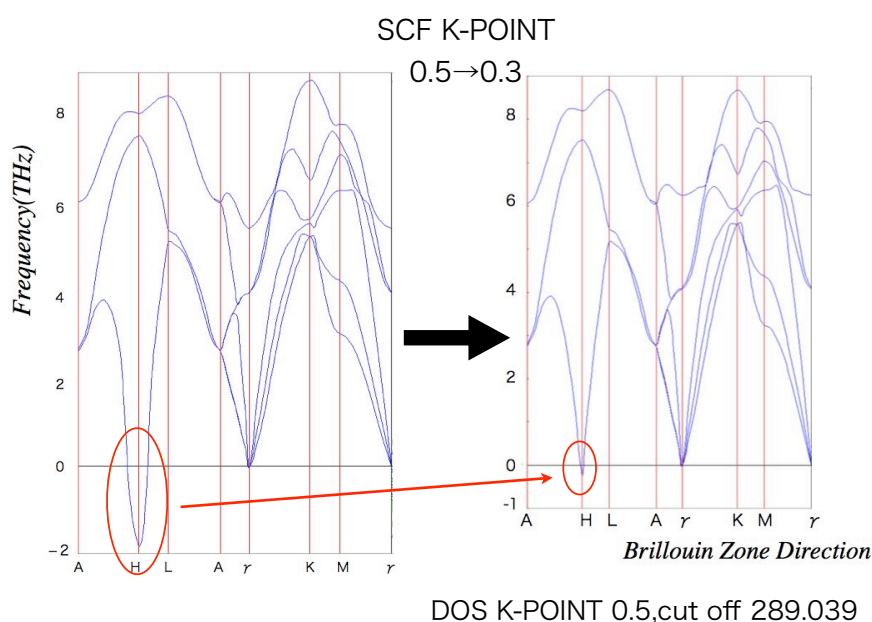


図 4.1: hcp Ti のフォノン分散曲線

一方，hcp Tiの振動自由エネルギーに関しては，SCF K-POINTのパラメータに注目したところ，図(4.2)のような結果が得られた．(図4.2)より，SCF K-POINT，cut offのパラメータの変化に対しても，1000Kにおけるhcp Tiの振動自由エネルギーの誤差は0.01eV程度である．これは，hcp Tiの1000Kと変態点に近い温度であるにも関わらず，非常に精度のよい計算結果である．故に，振動自由エネルギーに関しては，第一原理計算においてパラメータは基底状態(SCF K-POINT 0.5,DOS K-POINT 0.5,cut off 289.039)で，精度の良い計算結果が得られるということがわかった．

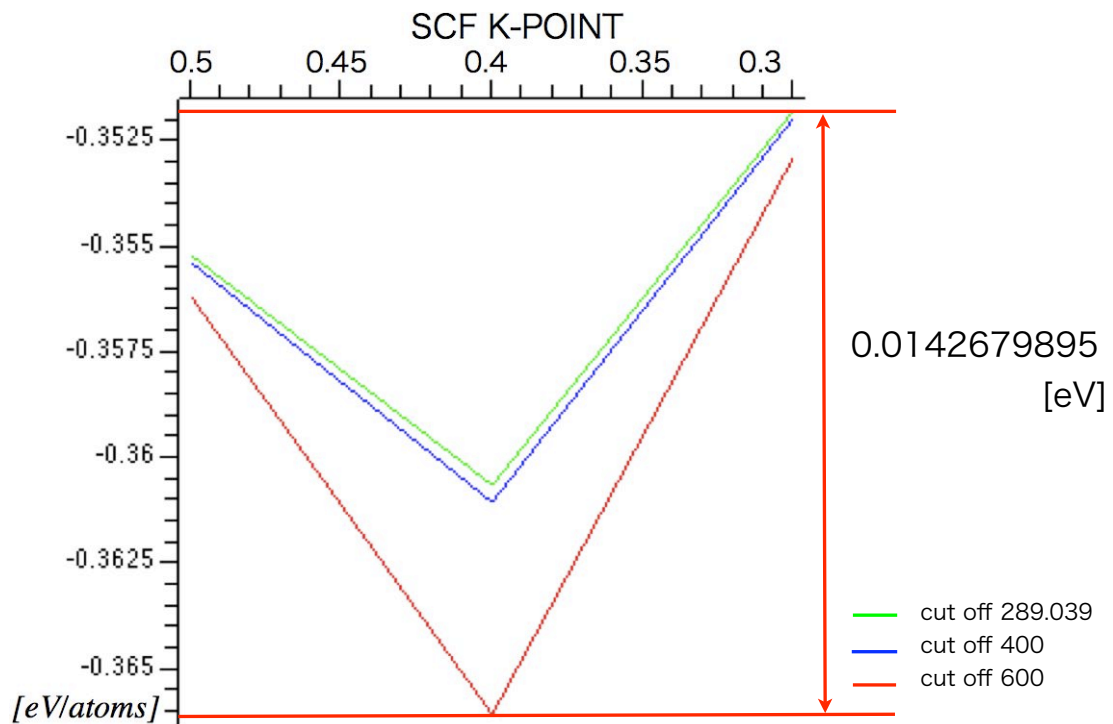


図 4.2: hcp Ti の自由エネルギー



以上の実験結果をまとめると、以下のような知見を得た。

- hcp Ti の第一原理計算で、フォノン分散曲線について、計算の精度を上げる事によって改善される。
- hcp Ti の第一原理計算で、振動自由エネルギーについては、パラメータはデフォルトのままで、精確な計算結果が得られる。

計算時間とパラメータについて、SCF K-POINT, cut off の精度をあげると、計算時間はそれに従って増え、DOS K-POINT については、パラメータを変更しても、計算時間に変化は見られなかった。これは、DOS K-POINT は、セルフコンテスト計算 (SCF K-POINT) によって求められた電子状態 (電化密度) に基づいて非セルフコンテストな計算をしているからであると考えられる。これより、DOS K-POINT に関しては、精度をあげても計算時間はほとんど変わらないが、結果もほとんど変わらないと予想できる。

本研究では，hcp Ti について第一原理計算の精度の検証を行った．しかしながら，他の原子では，第一原理計算においてパラメータの設定によってそれぞれ違う結果が予測される．故に，より精確な第一原理計算のために，他の原子においても今回の研究と同様の手順を踏む必要がある．

また，第一原理計算での，K-POINT の設定 [2] について，バンド構造や DOS を精度よく計算するには通常多くの k 点が必要になる．しかし，単位格子のサイズが大きい場合，必ずしも十分な k 点数を設定する必要がなくなる．すなわち，逆格子サイズが小さいため少ない k 点数で SCF 解が精度よく得られる．ただし，このような場合であっても，バンドの分散曲線や DOS 作画のためには k 点数が十分で無い恐れが生じる．このような事態を解消するためには，

SCF K-POINT < DOS K-POINT

といった設定をする．

以上を踏まえて，第一原理計算は原子の構造をよく理解した上で，その原子に最適なパラメータを与え，精確な計算を行う必要がある．今回 hcp Ti を用いた理由は，Ti の変態点シミュレーションであったということからも，今回の研究を材料とし，それらの研究の発展につながることを期待する．

## 参考文献

- [1] VASP マニュアル <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp>
- [2] アクセルリス株式会社サポートページ <http://accelrys.co.jp/index.html>
- [3] Wikipedia <http://ja.wikipedia.org/wiki/>
- [4] W.Cochran, 小林正一 福地充 訳, 格子振動 (固体物性シリーズ 3) 丸善
- [5] 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
- [6] G.Burns, 小島誠治 澤田昭勝 中村輝太郎 訳, 固体の諸性質, 東海大学出版会
- [7] 西谷滋人「bcc 型金属, 金属間化合物の結合と欠陥構造」pp.193/207.
- [8] 真田裕示「チタンの面欠陥エネルギーの第一原理計算」(卒業論文資料)
- [9] 竹田諒平「SiC の有限温度における相安定性の第一原理計算」(卒業論文資料)

# 謝辞

本研究を遂行するにあたり，終始多大なる御指導および御教示を賜りました関西学院大学理工学部情報科学科西谷滋人教授に深く感謝の意を表すとともに，厚く御礼申し上げます．そして，折に触れご助言を頂きました関西学院大学理工学部情報科学専攻西谷滋人研究室の皆様にも深く感謝の意を表します．最後になりましたが，卒業されました関西学院大学西谷滋人研究室の皆様にも心から感謝の意を表します．