

卒業論文

Ti結晶多形における Phonon 第一原理計算

関西学院大学理工学部

情報科学科 西谷研究室

0556 清原 資之

平成 26 年 2 月 24 日

概 要

Ti は二つの結晶構造を持つ金属元素である. 低温域において, 加工性は劣るが高強度な hcp 構造を形成する. また, 高温域においては hcp 構造に比べて強度は劣るものの, 加工性に優れる bcc 構造に相変態することが知られている. 自由エネルギーが hcp 構造 Ti から bcc 構造 Ti への相安定性の変化を支配している. 本研究では, まず体積一定の条件のもと, hcp 構造 Ti に比べて bcc 構造 Ti は非調和の影響が大きいという予想をふまえて擬調和振動子近似でどこまで再現できるかを調べた. 第一原理計算ソフト VASP と, 擬調和振動子近似による Phonon-DOS 法をもちいて, 自由エネルギーを算出した. 本シミュレーション結果と実験結果を検証しながら, 擬調和振動子近似のもとで有限温度の第一原理計算を行った. また, 精度の高い自由エネルギー計算をするためには, 熱膨張による体積変化を考慮しなければならない. そこで, hcp 構造 Ti に熱膨張を加え体積変化を考慮した自由エネルギーを調べた. 熱膨張を加味した場合とそうでない場合で, 自由エネルギーに大きな差はなかった. また, 熱膨張を加えた場合の線膨張, 体積膨張を確認したところ, 一部で軸が収縮していることが確認できた. その結果から熱膨張係数を算出し, 実験値の比較を行ったところ, 本シミュレーション結果は実験結果と定性的にほぼ一致していたが, 定量的には異なった結果となった. これは擬調和振動子近似では, 精度よく計算できなかったためと考えられる.

目次

第1章	序論	3
1.1	特徴	3
1.2	相変態	3
1.3	目的	5
第2章	計算原理と手法	6
2.1	第一原理計算	6
2.2	VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)	6
2.3	構造緩和	6
2.4	Tiの構造の作成	7
2.5	自由エネルギー	7
2.6	Phonon-DOS法	8
2.7	擬調和振動子近似	8
2.8	実空間と逆格子空間	9
2.8.1	実空間	9
2.8.2	逆格子空間	11
2.9	Phonon分散曲線	13
2.10	熱膨張	13
2.10.1	線膨張率	14
2.10.2	体積膨張率	14
第3章	結果	15
3.1	構造緩和と有限温度下の自由エネルギー	15
3.1.1	Tiの構造緩和	15
3.1.2	擬調和振動子近似における有限温度下の自由エネルギー	15
3.2	熱膨張を考慮した自由エネルギー	16
3.2.1	熱膨張を考慮した構造緩和および格子定数, 自由エネルギー	17

3.2.2 膨張率の計算結果	21
第4章 考察	24
4.1 体積一定の条件下での自由エネルギー	24
4.2 熱膨張を考慮した自由エネルギー	26
4.3 熱膨張率	30
第5章 総括	32
第6章 謝辞	33

第1章 序論

1.1 特徴

図 (1.1) のように, Ti は hcp(hexagonal close-packed) 構造, bcc(body-centered cubic) 構造の二つの構造を持ち, 室温では, hcp 構造であるが, 885 °Cで相変態をして, それ以上の温度では bcc 構造に変態する金属である. 純 Ti の場合, 室温での結晶構造は hcp 構造でなので hcp 相の性質が, 即室温での純 Ti の性質となる.

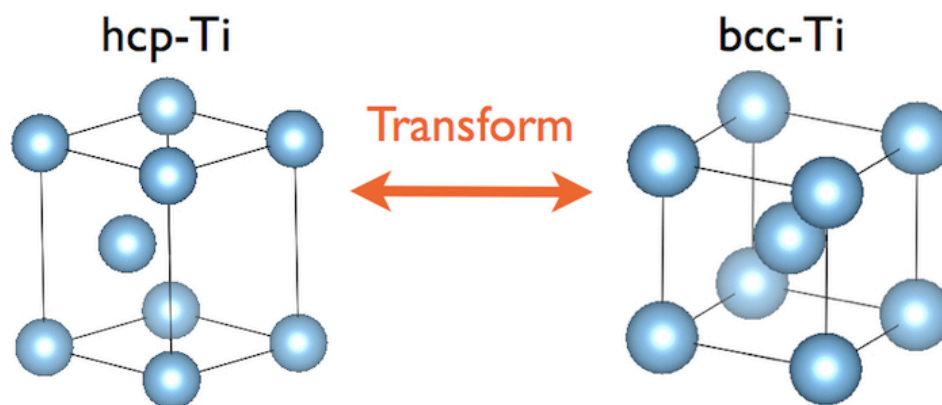


図 1.1: bcc 構造 Ti と hcp 構造 Ti.

1.2 相変態

図 (1.2) のように, 相図には必ず自由エネルギーが隠れている. 1 元系の相平衡を自由エネルギーから調べてみる. 2つの相を考えると, 低温で安定な I 相と準安定な II 相 ($E_0^I < E_0^{II}$) が, 異なったバネ定数 ($K^I < K^{II}$) をもっているとする, 自由エネルギーの温度依存性により, 図 (1.2) のようになる. I 相を固相, II 相を液相と考えてもよい [1].

Ti は低温域において, 加工性は劣るが高強度な hcp 構造を形成する. しかし高温域においては hcp 構造に比べて, 強度は劣るものの, 加工性に優れる bcc 構造に相変態すること

が知られており、自由エネルギーが hcp 構造 Ti から bcc 構造 Ti への相安定性の変化を支配している。

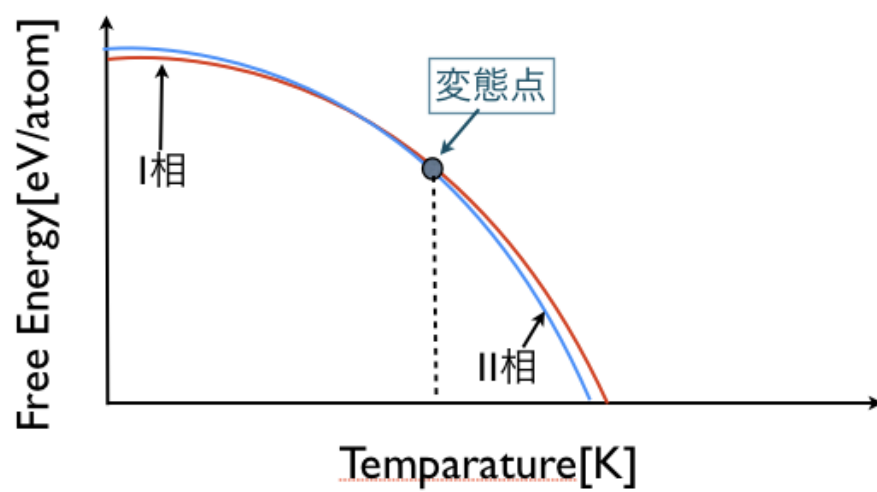


図 1.2: 物質の相変態.

1.3 目的

bcc 構造 Ti は有限温度の振る舞いが, hcp 構造 Ti に比べて非調和の影響が大きいと予想されている [2]. しかし, 本研究では体積一定および擬調和振動子近似のもとでどこまで再現できるかを計算して調べた。また, 精度の高い自由エネルギーを算出するために, 熱膨張の影響を加味した自由エネルギーを擬調和振動子近似の範囲内で求め, a, c 軸, 体積の膨張係数を実験結果との比較を行うことを目的とした。

第2章 計算原理と手法

本章では研究で用いた計算原理と手法について記述する.

2.1 第一原理計算

第一原理計算とは, 量子力学を支配するシュレディンガー方程式を正確に解いて, 原子の種類だけから電子構造を求め, いろいろな物性を予測する計算である. しかし, 第一原理計算は非常に高い精度が要求される複雑なものである.

2.2 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)

VASP は, 密度汎関数法による平面波・擬ポテンシャル法を用いた第一原理計算プログラムパッケージである. 擬ポテンシャル法は原子の内殻電子を除いた価電子だけを考慮する方法である. そのため, 全電子を計算するフルポテンシャル法に比べ比較的高速な計算が可能となる. また, 内殻電子は化学結合や物性に影響を与えることが少ないのため, 擬ポテンシャル法であっても十分な精度で計算ができる. VASP の計算原理についての説明は, 西谷研究室の VASP manual に詳細が記述されているため, 本節では簡略化する.

2.3 構造緩和

VASP を用いて結晶の静止エネルギー (振動効果のない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. このときの動かした原子とかった力により力の定数を求め, それより周波数 ω と波数の k の関係 (分散関係) を求める. 分散関係より, Phonon の状態密度を求め, この状態密度から振動自由エネルギーを求める. 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. 格子の長さを変化させ, 以上の過程を繰り返し, 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。

2.4 Tiの構造の作成

MedeA というソフトウェアを用い、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。グラフィックインターフェースおよび計算プログラムはすべて 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。

2.5 自由エネルギー

自由エネルギーは、

$$F(a, T) = E(a) + \int_0^\infty D(\omega) f(\omega, T) d\omega \quad (2.1)$$

と表される。 a は格子の長さ、 T は温度を表している。また右辺第一項の $E(a)$ は振動していないときに格子がもつエネルギーを表し、右辺第二項は振動の自由エネルギーを表す。また、右辺第二項の $\int_0^\infty D(\omega) f(\omega, T) d\omega$ は Phonon 一個あたりの自由エネルギーを表し、式 (2.2) と定義される。

$$F(a, T) = k_B T \ln \left(2 \sinh \left(\frac{h\omega}{4\pi k_B T} \right) \right) d\omega \quad (2.2)$$

式 (2.2) を用いてある格子定義のもとでの各々での温度における自由エネルギーを求める。ただし、 k はボルツマン定数、 h はプランク定数を表す。

2.6 Phonon-DOS 法

第一原理計算は振動の効果のない状態，すなわち絶対零度での計算となっている。しかしながら，熱膨張，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。そのため，有限温度での物性を計算により求めることは，振動の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，振動の効果を取り入れて計算する事が可能となっている。化学結合からは結晶はばねモデルとみなすことができる。そのバネ定数を第一原理計算によって求め，波数 k と振動数 ω の分散曲線を算出し，この分散曲線を逆格子空間にわたって積分することにより，Phonon-DOS を求めます。そして Phonon-DOS の自由エネルギー関数を積分し，振動自由エネルギーを求めます。最終的に求める自由エネルギーは基底状態のエネルギーと振動効果を含むエネルギーの和となる。計算過程で Phonon 分散関係を求める。第一原理計算による Phonon 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。

2.7 擬調和振動子近似

まず擬調和振動子近似の元になる調和振動子近似を考える。固体物理学や振動・波動の教科書にある通り，固体原子の周りに調和振動する振動子として釘付けされているとする図 (2.1) のようなアインシュタイン格子である固体においては配置と振動の時定数が極端に異なり，それらを独立して取り扱う事が可能となる [3]。アインシュタインモデルが成功している理由がこの近似の正しさを示している。ただし，純粋な調和振動子近似とアインシュタインモデルでは，熱振動は，進行波ではなく，バネ定数を k ，原子量を M としたとき， $\omega = \sqrt{\frac{k}{M}}$ で定まる振動数で一点で振動する定在波と見なしている。これは熱膨張や振動の異方性などは無視しているが，擬調和振動子近似では固体の振動効果の重要な寄与となる熱膨張効果を，計算精度の高い第一原理計算と組み合わせて求める事が可能である。

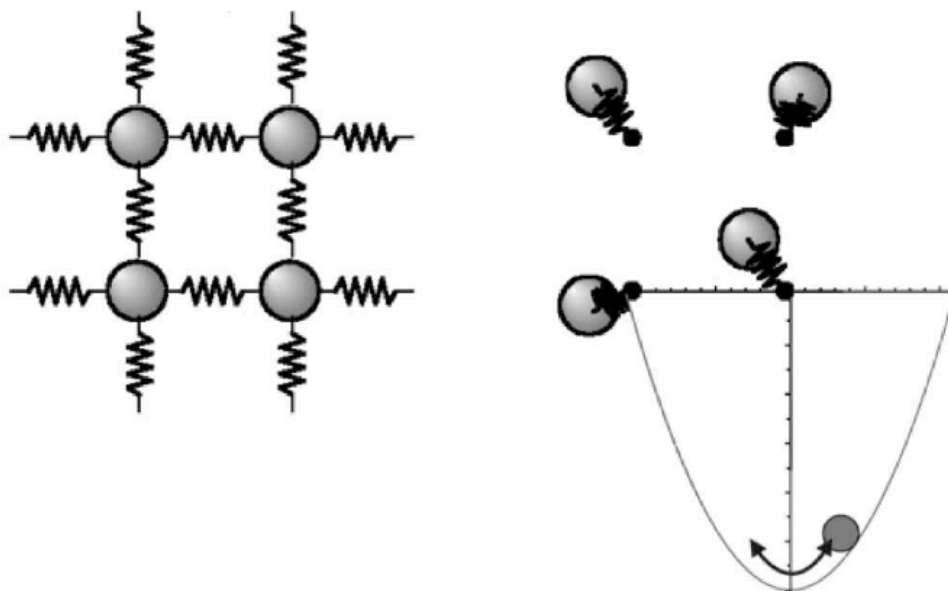


図 2.1: バネモデルとアインシュタインモデルの格子モデル.

2.8 実空間と逆格子空間

Phonon とは、振動を量子化したものであり、主に結晶中での格子振動を表す Phonon 分散曲線は、逆格子空間において視覚化されている. ここではまず、前知識として必要な逆格子空間と実空間の波動の差異について述べる.

2.8.1 実空間

図 (2.2) は、ある時刻における波の形を表しており、横軸が時間に対し、縦軸は原子の運動の基準からの変位を表している. Phonon 分散曲線を理解するためには、実空間と逆格子空間の関係を前知識として知る必要がある. ここではまず、実空間について説明する. 実空間における物理現象の波を表す、式 (2.3) が図に対応する、高校物理で習う一般的な波の式である.

$$y = A \sin \left\{ 2\pi \left(ft - \frac{x}{\lambda} \right) \right\} \quad (2.3)$$

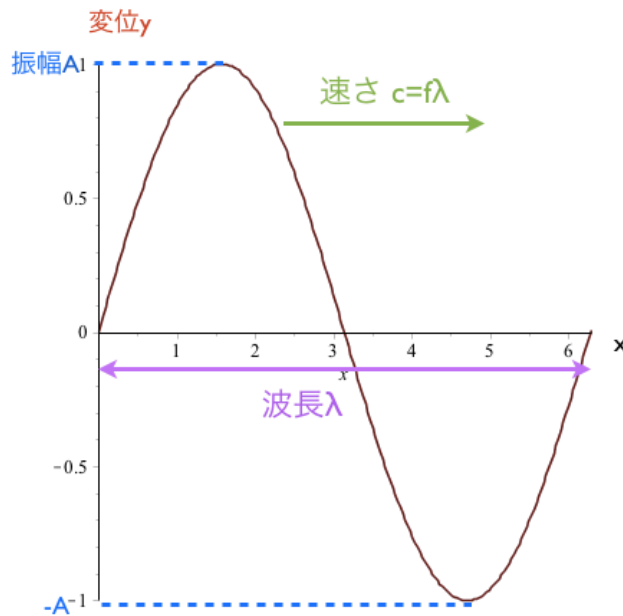


図 2.2: 実空間における 1 次元の正弦波.

ここで, y : 変位, A : 振幅, f : 振動数, t : 時間, x : x 軸上でのある点 x の位置, λ : 波長と表す. そこで, 等速円運動の基礎公式である, $\omega = 2\pi f$ を用いる (ω は角振動数). 最も基本的な正弦波 $y = \sin \theta$ における 1 波長の長さは 2π である (波数は 1 である). したがって, 1 波長の長さが λ である波の波数を k とすると,

$k = \frac{2\pi}{\lambda}$ とかけるので, この 2 式を式 (2.3) に代入すると

$$y = A \cos(\omega t - kx) \quad (2.4)$$

となる. y は位置 x と時間 t の関数である. 一般的に, 位置は位置ベクトルで表されるが, 三角関数の中身はベクトルでは表示できない. よって, 方向を持たない量を持つスカラーに直す必要がある, 位置ベクトルと別のベクトルを掛け合わせると, 内積をつくることができる. つまり, 式の中の波数は, 波が進む向きを向いたベクトルを表すので, 波数ベク

トルとし、位置ベクトルと波数ベクトルの内積で波の式がたてられる事になる。

2.8.2 逆格子空間

逆格子とは、実在の結晶において定義される面を逆空間における格子点として扱う概念である。逆格子空間を二次元の座上軸で表すと、横軸がブリルアンゾーンにおける座標に対し、縦軸はその座標に対する運動量の周波数を表している。ブリルアンゾーンは実格子空間における、ウィグナーザイツセルと同様に導くことができる。格子点と格子点を結ぶ線分の垂直二等分線で囲まれた領域における最小のセルのことを、ウィグナーザイツセルという。具体的な例として、正方格子を図(2.3)にこのウィグナーザイツセルの求め方を以下に示した。面心立方格子 (fcc) 構造と体心立方格子 (bcc) 構造のブリルアンゾーンを図(2.4)に示す。

1. 中央の格子に注目し、隣り合う格子をそれぞれ直線で結ぶ。
2. 各直線の垂直二等分線を引く。
3. 垂直二等分線で囲まれた範囲がウィグナーザイツセルである。

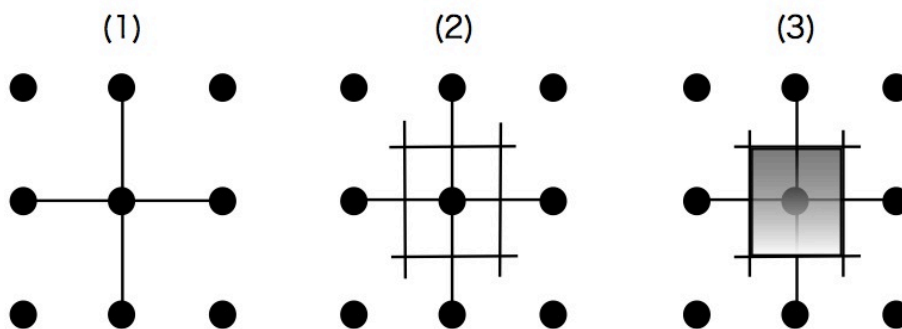


図 2.3: ウィグナーザイツセル。

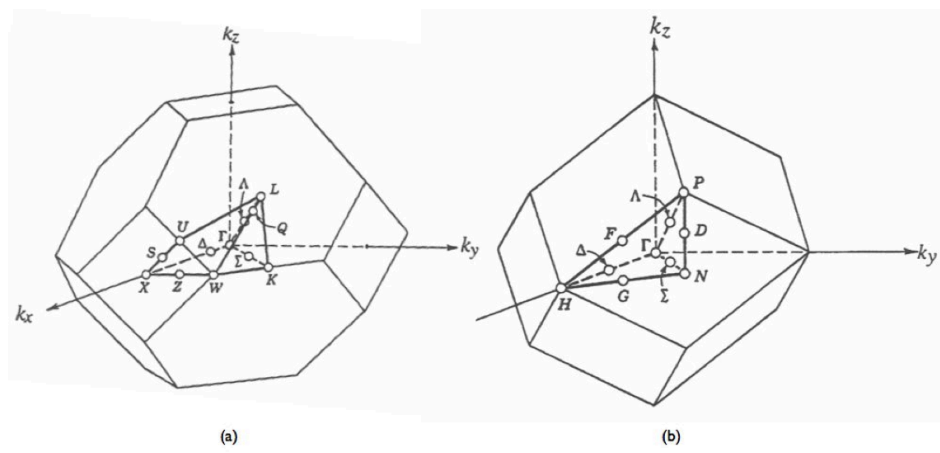


図 2.4: (a)fcc 構造 (b)bcc 構造のブリルアンゾーン.

2.9 Phonon 分散曲線

Phonon とは振動を量子化したものであり，結晶中での格子振動を表す. 図(2.5)に Phonon 分散曲線を示した. これは hcp 構造 Ti の格子モデルの分散曲線を表している.

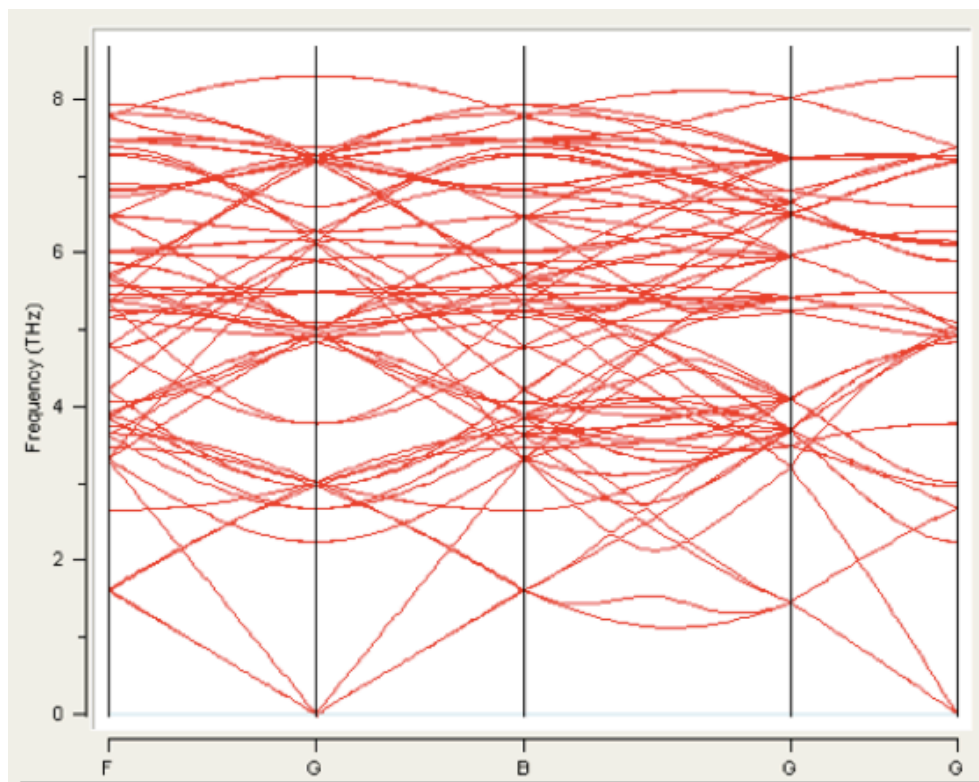


図 2.5: hcp 構造 Ti の Phonon 分散曲線

この図は，逆格子空間においてプロットされている. Phonon 分散曲線の横軸は，ブリルアンゾーンの対称点の記号と対応している. つまり，実空間における結晶の周期性を逆格子空間に変換し，Phonon 分散曲線を描くために必要な知識となる.

2.10 熱膨張

熱膨張とは温度の上昇に伴う物体の長さ，体積が膨張する割合を 1[K] 当たりで示したものである. 長さの変化する割合を線膨張率といい，体積の変化する割合を体積膨張率という.

2.10.1 線膨張率

線膨張率は式 (2.5) で定義される.

$$\alpha = \left(\frac{a(T) - a_0}{a_0} \right) \quad (2.5)$$

ここで a_0 は基準となる格子の長さを表す. また線膨張率係数は式 (2.6) で定義される.

$$\alpha(T) = \frac{1}{a_0} \left(\frac{da(T)}{dT} \right) \quad (2.6)$$

2.10.2 体積膨張率

固体の体積膨張率 β は物体の体積 V , 温度 T を用いて, 線膨張率と同様に次の式 (2.7) で定義される.

$$\beta(T) = \frac{V(T) - V_0}{V_0} \quad (2.7)$$

第3章 結果

3.1 構造緩和と有限温度下の自由エネルギー

3.1.1 Tiの構造緩和

表 (3.1) , (3.2) 構造緩和の前後での hcp 構造および bcc 構造の Ti モデルの格子定数, 及び実験値の格子定数の比較の表である. 構造緩和を行う前は最安定を持つモデルの格子定数が分からないので, 構造緩和を行ってそれが最安定かどうかを調べた. 既知の実験結果と緩和後のモデルの c/a がほぼ一致していたためこの格子定数を用いて Phonon 計算を行った.

表 3.1: hcp 構造 Ti における構造緩和.

	a[Å]	b[Å]	c/a
緩和前	2.94	4.59	1.56
緩和後	2.93	4.62	1.58
実験結果	2.95	4.68	1.59

表 3.2: bcc-Ti における構造緩和.

	a[Å]	b[Å]	c[Å]
緩和前	2.84	2.84	2.84
緩和後	3.23	3.23	3.23
実験結果	3.33	3.33	3.33

3.1.2 擬調和振動子近似における有限温度下の自由エネルギー

図 (3.1) は横軸に温度 [K], 縦軸に自由エネルギー [eV/atom] をとる, hcp 構造 Ti および bcc 構造 Ti の擬調和振動子近似における自由エネルギーの変化を示した. 破線は Ti の

融点 1158[K] を表している. 擬調和振動子近似の下では全温度で bcc-Ti が hcp 構造 Ti よりも不安定であるという予想と一致する結果が得られた.

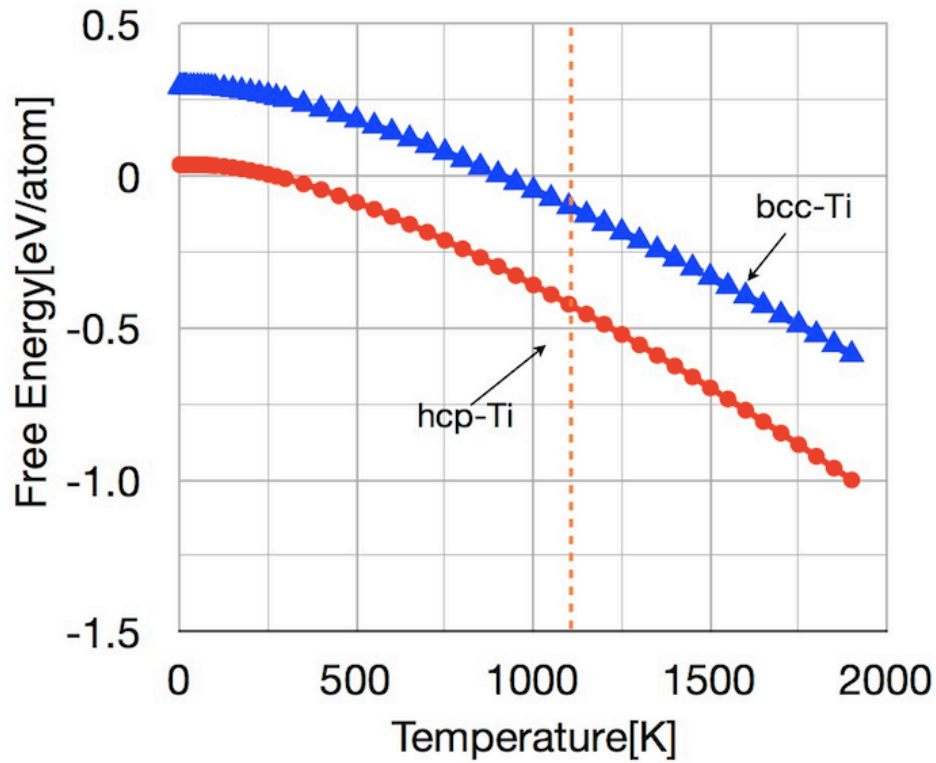


図 3.1: hcp 構造 Ti, bcc-Ti における擬調和振動子における自由エネルギー.

3.2 熱膨張を考慮した自由エネルギー

先ほどの計算結果は, 体積一定という条件のもと phonon 計算を行ったので, 熱膨張の影響を加える必要があった.c, a 軸の膨張係数を実験結果と比較しながら, 擬調和振動子近似の範囲内での自由エネルギーを求めた.

熱膨張を考慮した計算では c/a を変化させ, 各温度での最安定な熱膨張を導出し, その時の自由エネルギーを算出した. c/a 変化については, 表 (3.1) の c , a を基準とし, それらを 1.00 から 1.05 まで 0.01 ずつ増やして, 合計 16 の体積で計算し, それぞれの温度に対しての極小のエネルギーを出している.

3.2.1 熱膨張を考慮した構造緩和および格子定数, 自由エネルギー

hcp 構造 Ti の各温度における自由エネルギーと格子定数の倍率との依存性について記述する. 3.1.1 節で述べた通り, hcp 構造 Ti の自由エネルギー計算では c , a を変化させ, 各温度における安定な格子定数を算出している. 図 (3.2) は, a 軸, c 軸を底面にとり, 縦軸は自由エネルギーを取る図である. このエネルギー表面は 16 点をとったエネルギーを結んでおり, 温度は 0[K] から 1500[K] まで 300[K] 刻みで示した. 黒点は各倍率での格子定数をもちいたモデルの自由エネルギーを表している. また赤点はその温度における最も安定な自由エネルギー, および各格子定数の倍率 (表 (3.1) が基準) を示している. なお, 表 (3.3) に (a) から (f) における赤点の詳細を示した. 0[K] では, $a/a_0=1.0052$, $c/c_0=1.0081$ が最安定構造であり, 温度上昇に伴い, 最安定構造の体積は大きくなっていった.

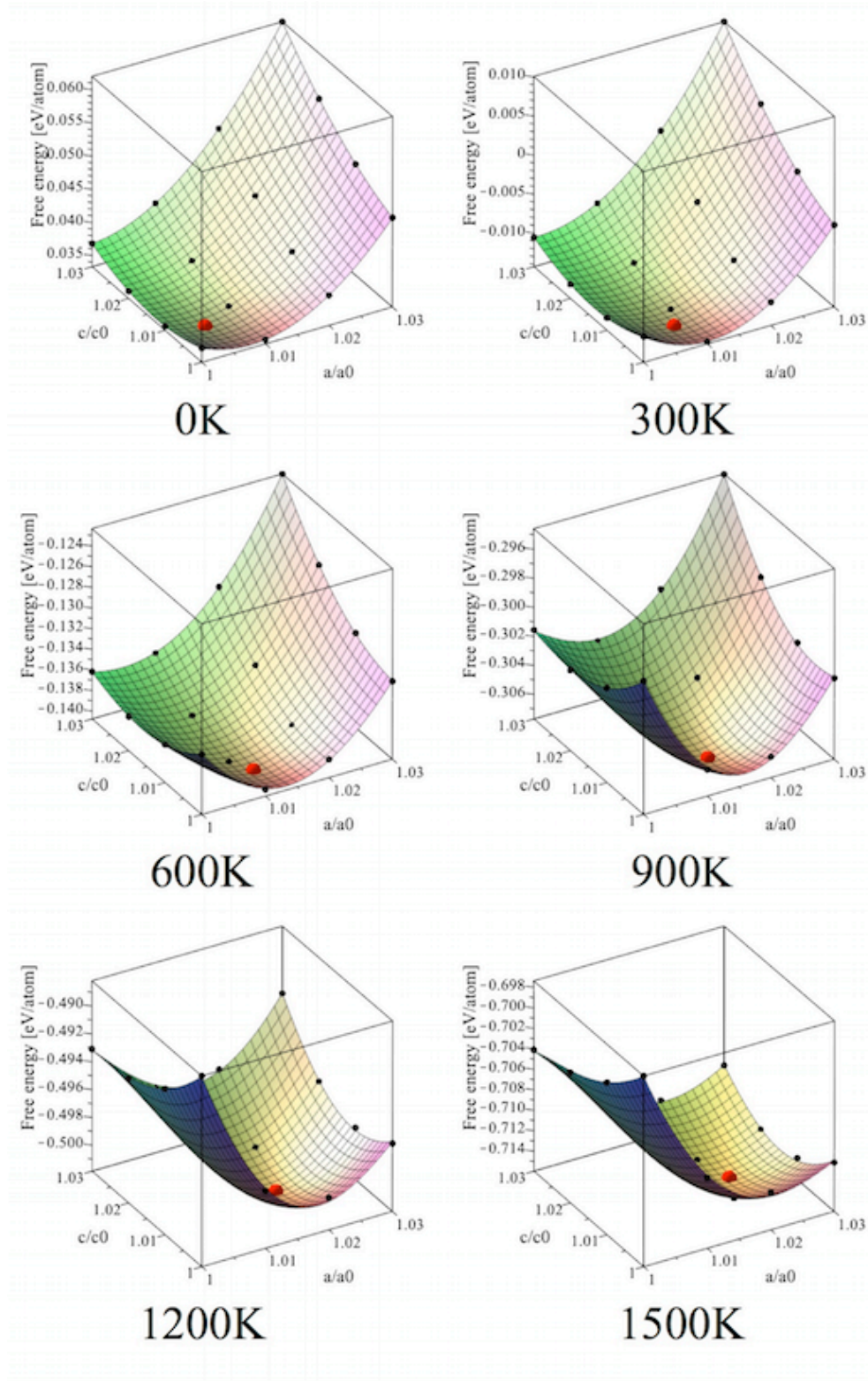


図 3.2: 各温度における hcp 構造 Ti の格子定数の倍率と自由エネルギー。

表 3.3: 各温度での最安定エネルギーと c, a 軸比.

Temperature[K]	a/a ₀	c/c ₀	Energy[eV/atom]
0	1.0052	1.0081	0.0333
300	1.0085	1.0064	-0.0143
600	1.0121	1.0068	-0.3077
900	1.0152	1.0088	-0.3077
1200	1.0184	1.0116	-0.5016
1500	1.0220	1.0147	-0.7159

図 (3.3) は, 横軸に温度 [K], 縦軸に自由エネルギー [eV/atom] をとる, 熱膨張を加味した場合とそうでない場合での自由エネルギーを示している.hcp 構造 Ti は体積一定の条件で Phonon 計算を行ったときの自由エネルギー, hcp-Ti2 は熱膨張を加味した hcp 構造 Ti の自由エネルギーをさしており, 全温度で熱膨張を加味した場合としていない場合で, 大きな差異がないと確認できた.

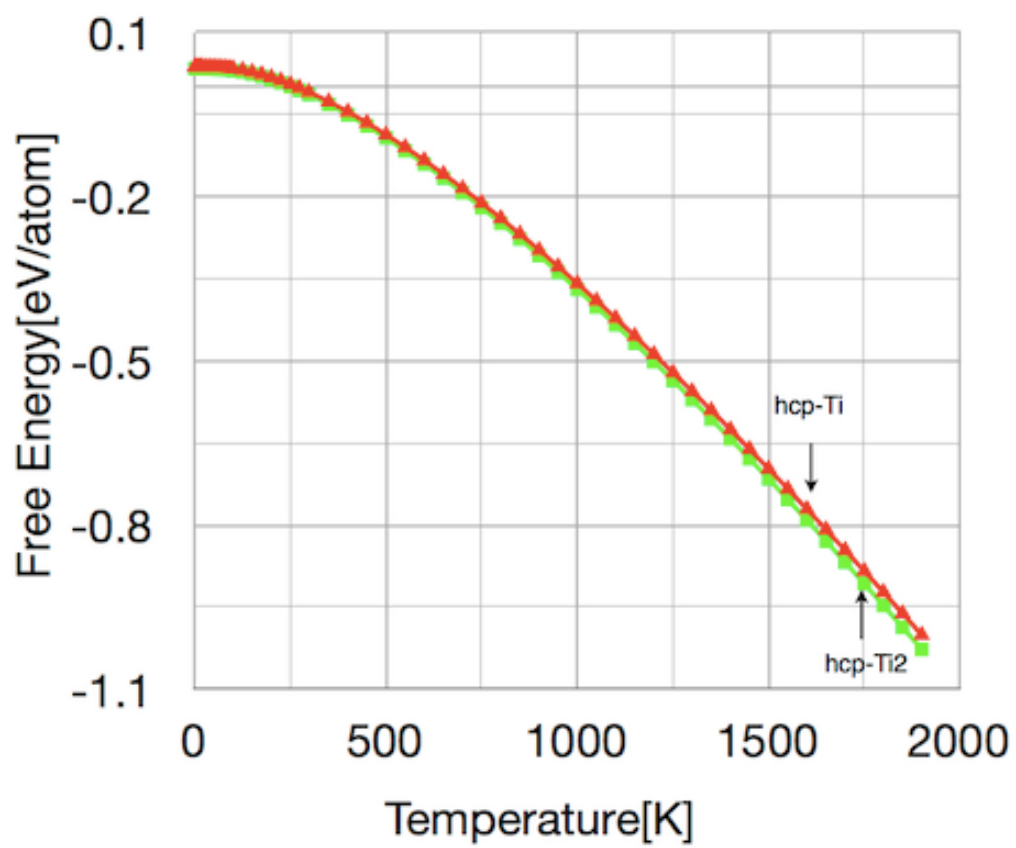


図 3.3: 各温度における hcp 構造 Ti の格子定数の倍率と自由エネルギー.

3.2.2 膨張率の計算結果

線膨張

図 (3.4) に hcp 構造 Ti の熱膨張率を示した. 赤点で示した図は a 軸の線膨張率を, 青点で示した図は c 軸の線膨張率を表しており, 縦軸に軸の長さ [\AA], 横軸に温度 [K] をとり, 各温度で最安定なエネルギーをとる時の c, a 軸の長さをプロットしている. a 軸は温度上昇に伴って軸比が右肩上がりに増加していったが, c 軸に関しては, 減少している部分が見られ, 数 10K から約 400K までは c 軸が縮んでいるのが確認できた.

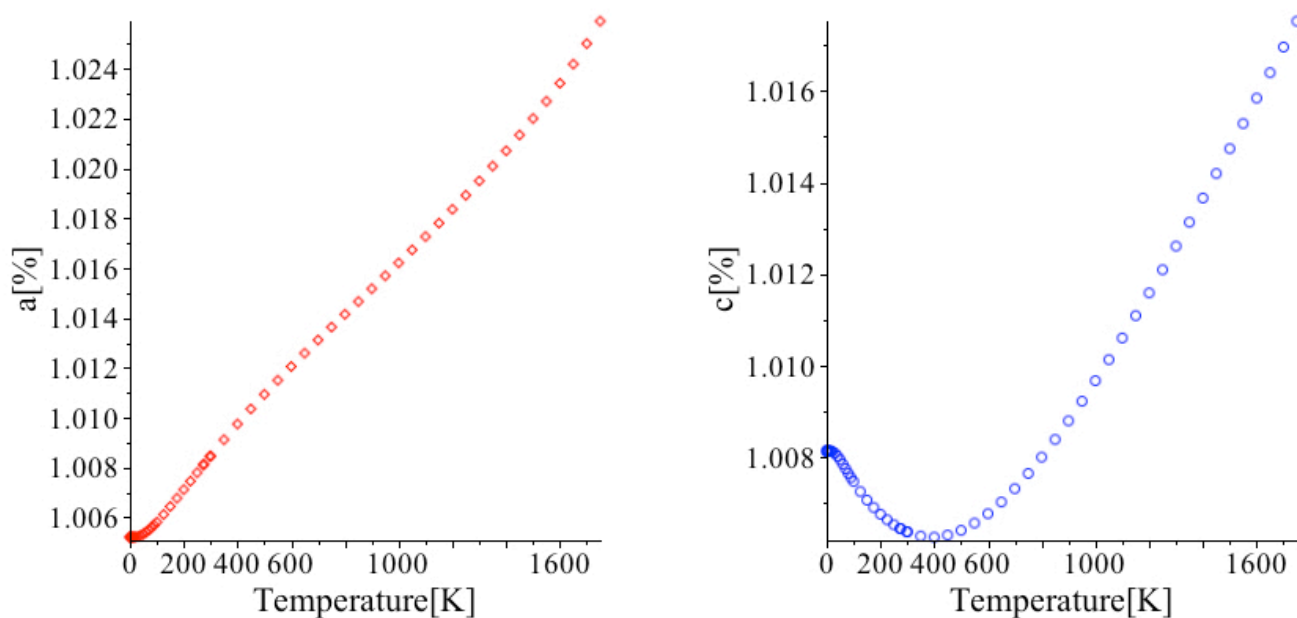


図 3.4: a, c 軸の線膨張の温度依存性.

体積膨張

図 (3.5) は、縦軸に hcp 構造 Ti の体積 [\AA^3], 横軸に温度 [K] をとり, 各温度で最安定なエネルギーをとる時の hcp 構造 Ti の体積を示した.

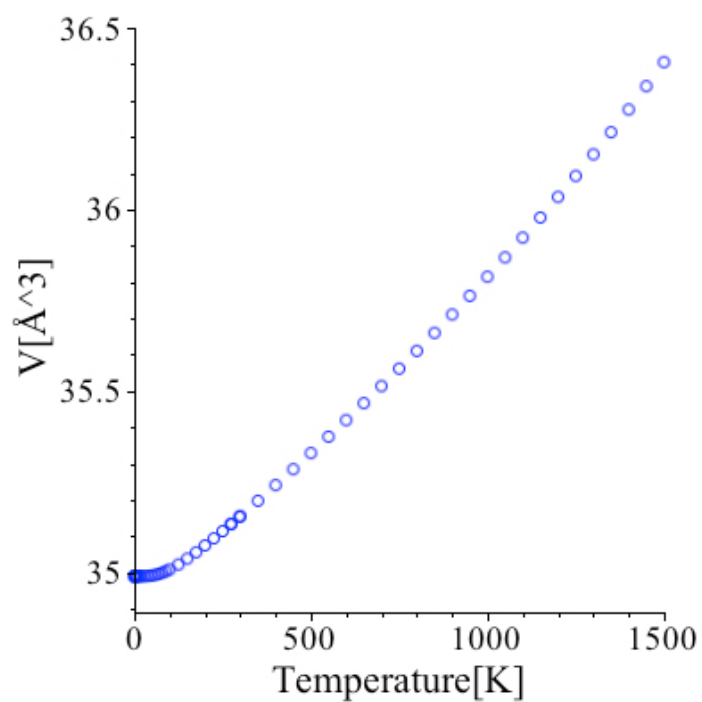


図 3.5: hcp 構造 Ti の体積膨張の温度依存性.

図 (3.6) は、横軸に温度 [K]，縦軸に膨張係数 $\alpha \cdot 10^6 [K^{-1}]$ をとる，各温度での a, c 軸，体積の膨張係数を示したグラフである．青点が a 軸，赤点が c 軸，黒点が体積の膨張係数をそれぞれ表している．

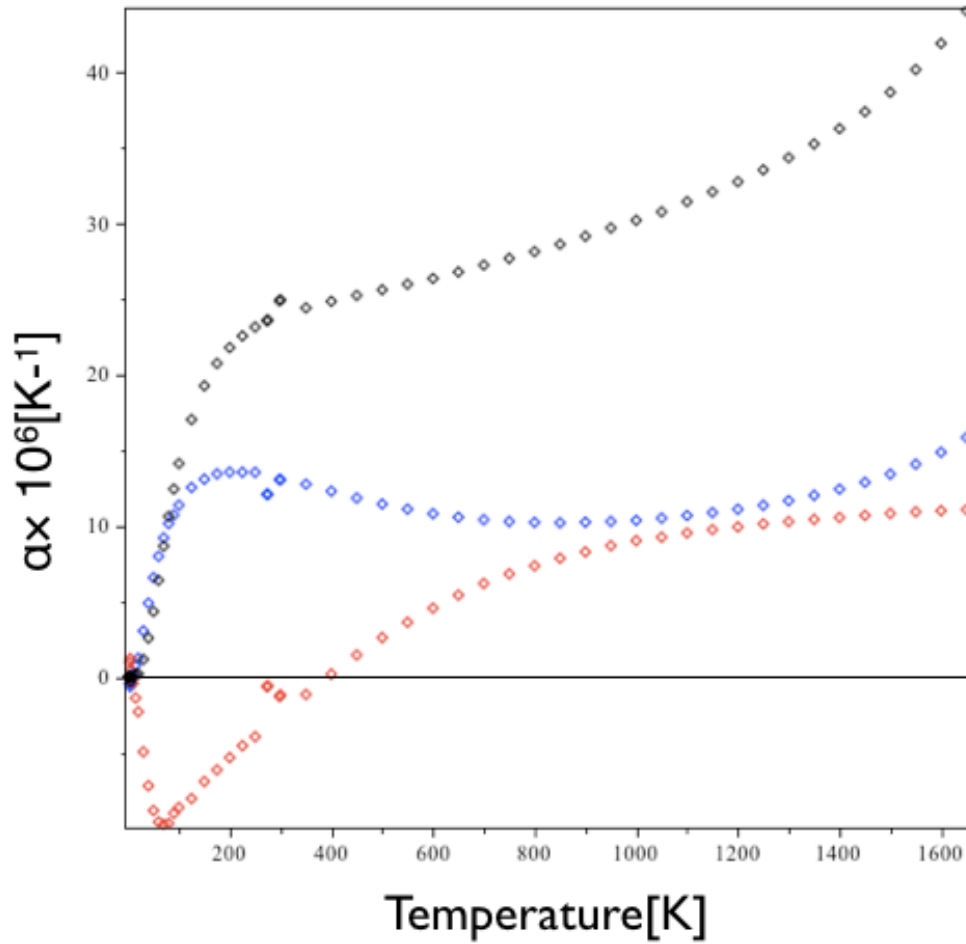


図 3.6: a, c 軸の線膨張係数及び体積の膨張係数.

第4章 考察

4.1 体積一定の条件下での自由エネルギー

図 (4.1) は、横軸に温度 [K]、縦軸に自由エネルギー [eV/atom] をとる hcp, bcc 構造 Ti の擬調和振動子近似における自由エネルギーの温度依存性を示した図である。破線は Ti の融点 1158[K] を示している。実験的な安定性から、自由エネルギーが低い相に変態するので、破線部において、自由エネルギーの大小が逆転すると考えられる。しかし擬調和振動子近似における有限温度下での自由エネルギーは全温度において、hcp 構造 Ti の自由エネルギーが bcc 構造 Ti のエネルギーを下回っていた。この結果は、非調和の影響が大きい bcc 構造の計算において、擬調和振動子近似では、調和モデルとして近似ができなかったためと考えられる。

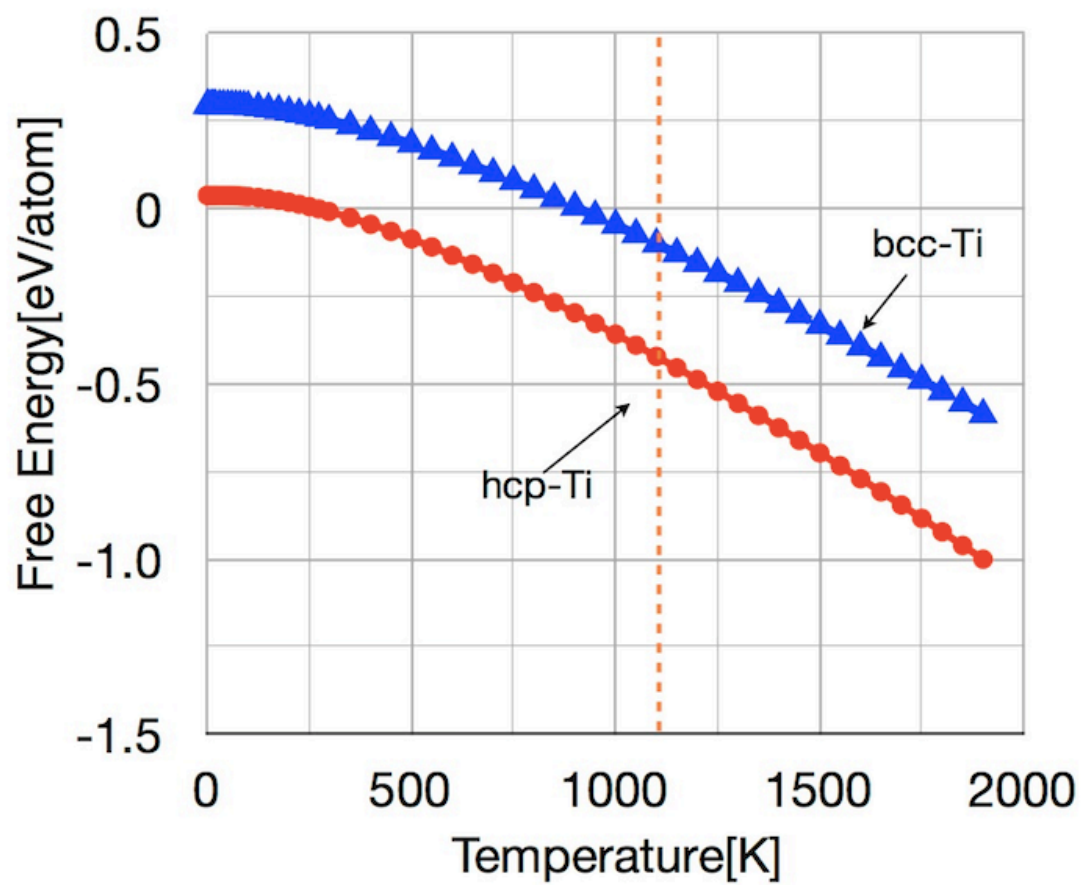


図 4.1: hcp 構造 Ti, bcc 構造 Ti における擬調和振動子における自由エネルギーの温度依存性.

4.2 熱膨張を考慮した自由エネルギー

温度上昇に伴う，hcp 構造 Ti の膨張を加味し，自由エネルギーを測定した．

熱膨張を加味した場合の自由エネルギーを，a 軸比，c 軸比，自由エネルギーの三次元グラフでプロットした結果，温度上昇に伴い，最安定構造の体積は大きくなっていった．

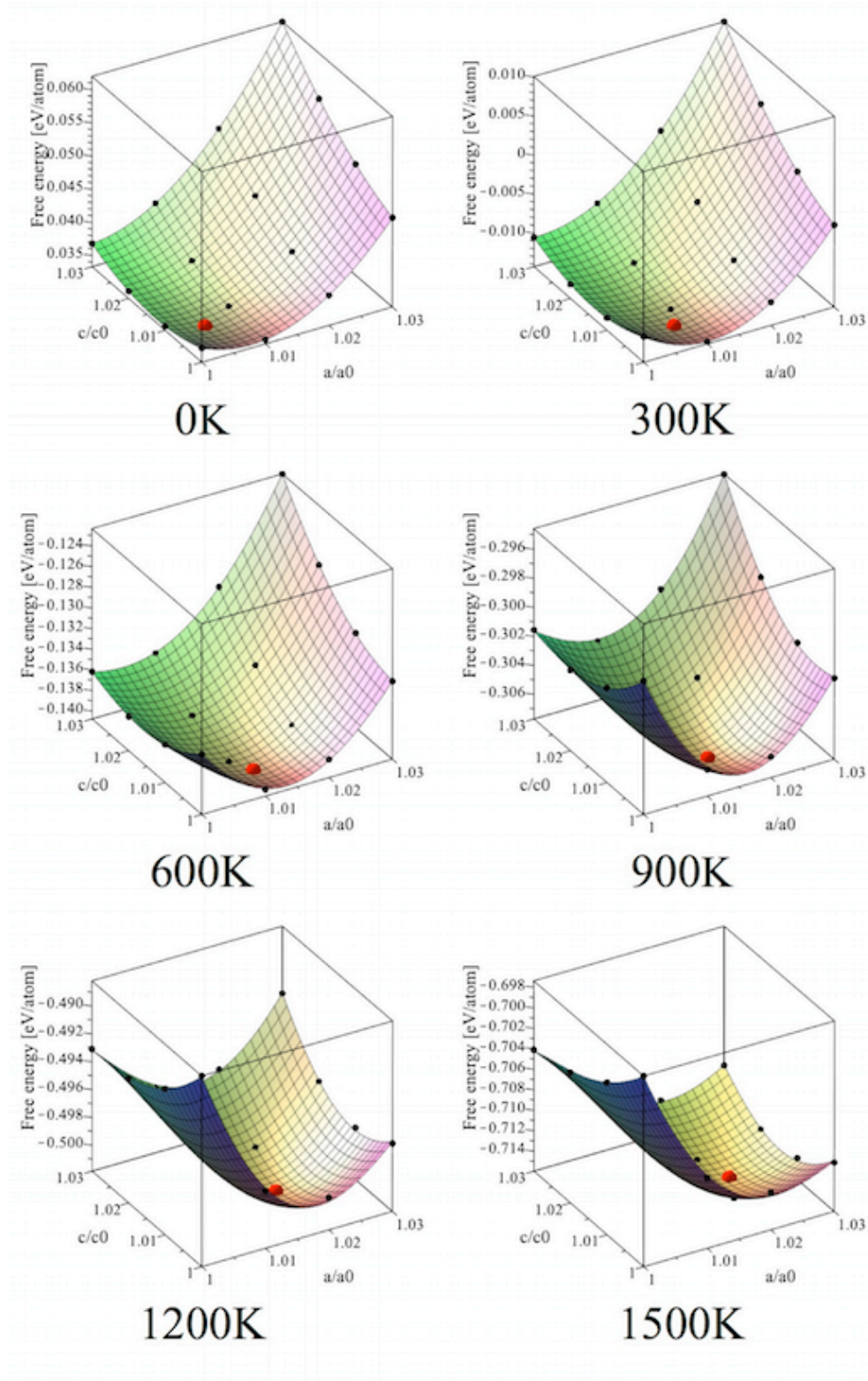


図 4.2: 各温度における hcp 構造 Ti の格子定数の倍率と自由エネルギー。

図 (4.3) , (4.4) は, 軸比を変化させつつ, 各温度における最安定なエネルギーを求め, 横軸に温度 [K], 縦軸に自由エネルギー [eV/atom] とし各温度での最安定エネルギーを示した図である. 図 (4.3) は, 体積一定での hcp 構造 Ti の自由エネルギーと熱膨張による体積変化を考慮した hcp 構造 Ti 自由エネルギーを示し, 図 (4.4) は, 体積一定での bcc 構造 Ti の自由エネルギーもあわせて示した. こちらの結果では熱膨張を加味した場合としていない場合で大きな差異は見られず, 体積一定の条件で示したグラフとほぼ一致した.

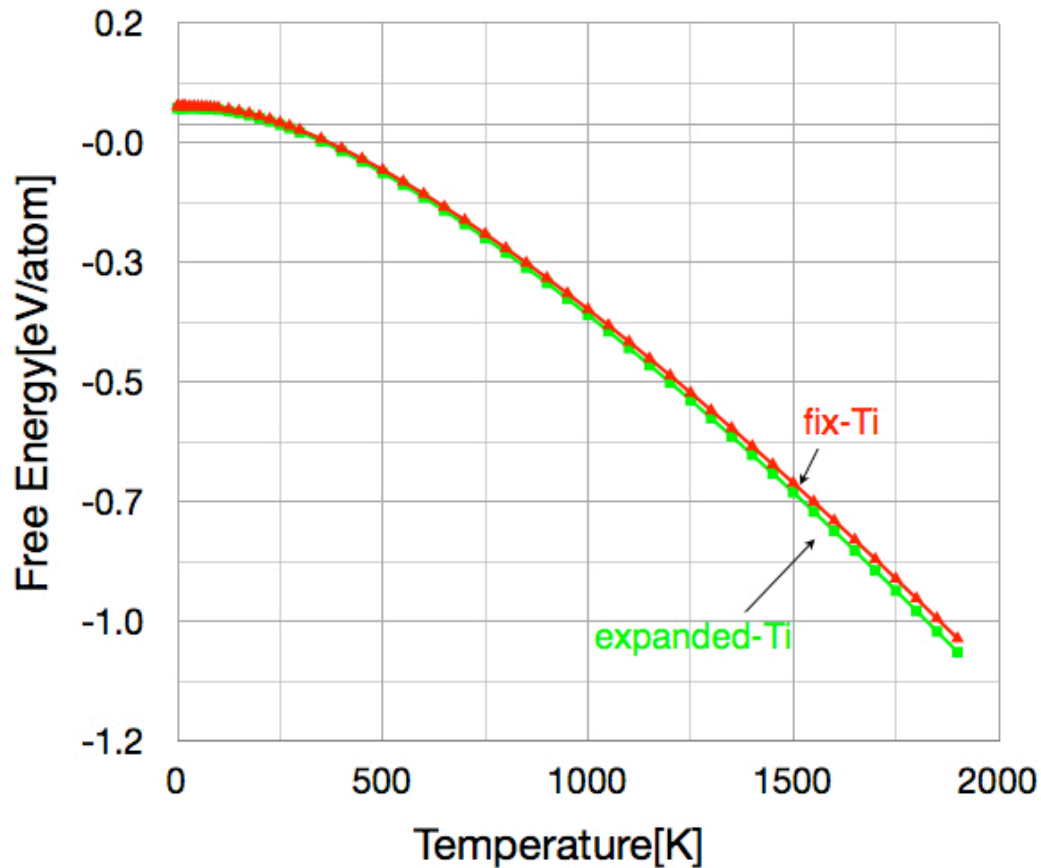


図 4.3: 熱膨張を加えた hcp 構造 Ti と加えていない hcp 構造 Ti の自由エネルギーの温度依存性.

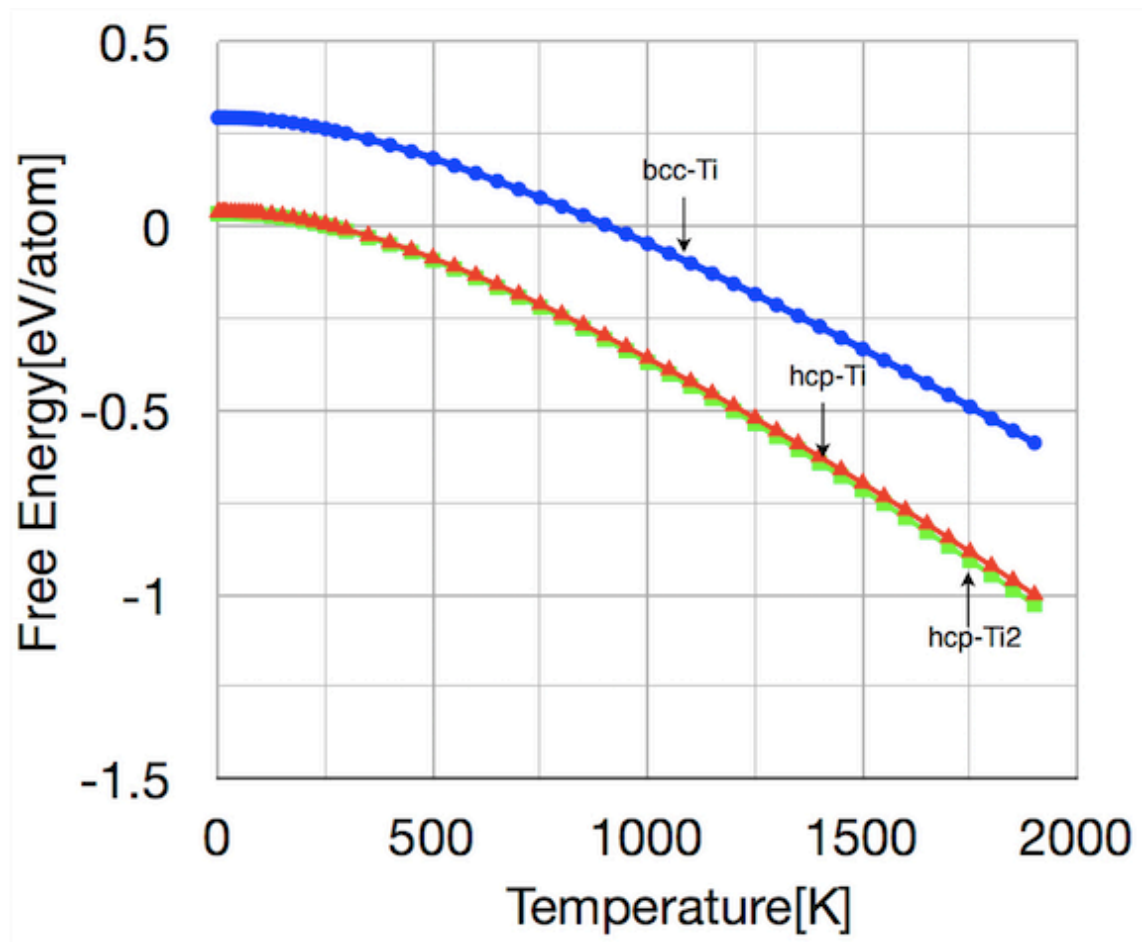


図 4.4: 熱膨張を加えた hcp 構造 Ti と加えてない hcp 構造 Ti および bcc 構造 Ti の自由エネルギーの温度依存性.

4.3 熱膨張率

hcp 構造 Ti の熱膨張を加味した Phonon 計算における, a, c 軸の線膨張および体積膨張を確認した.

図 (4.5) より, 最安定構造の体積は温度の上昇につれて増加した.

線膨張の c 軸が低温で収縮することが示されたが, 体積膨張は単調に増加する傾向を示している. また, 下に凸なゆるやかなカーブを描いている.

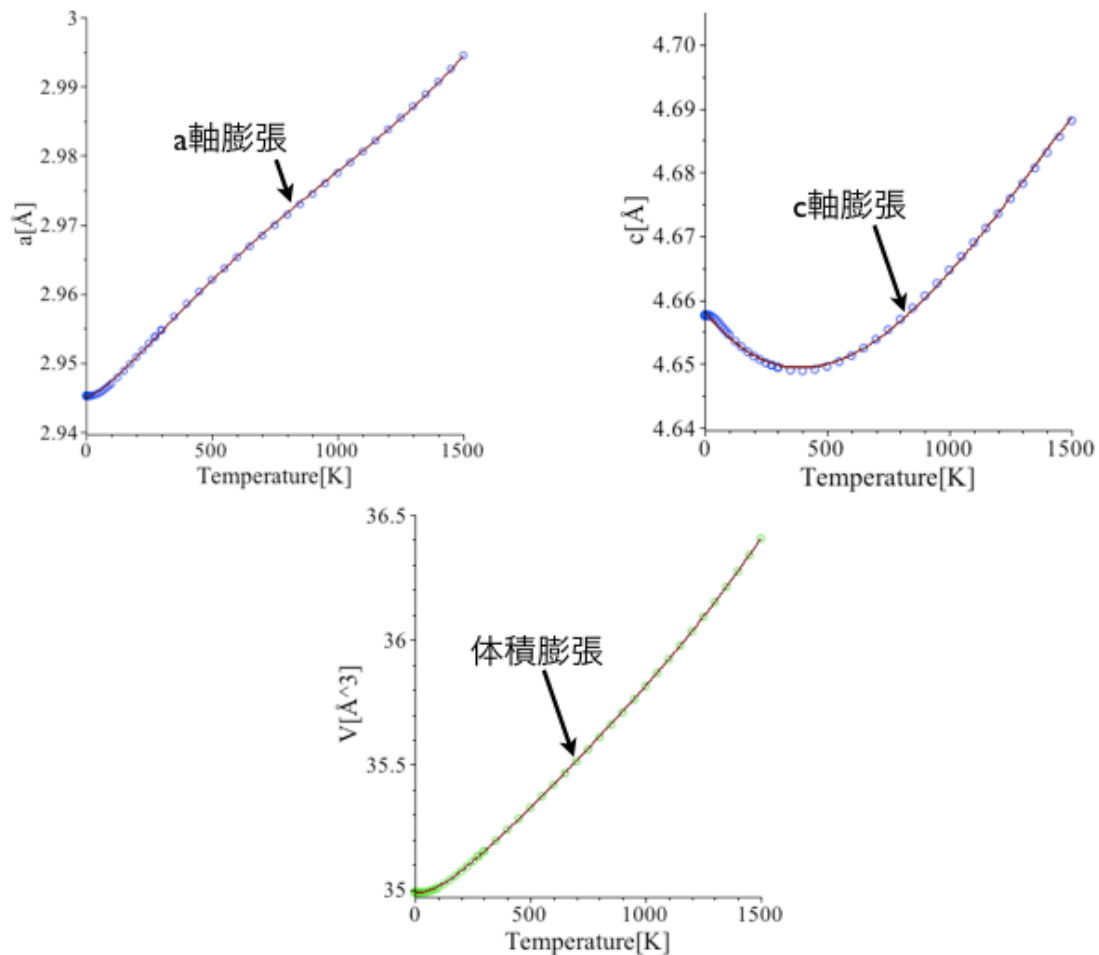


図 4.5: c, a 軸の線膨張率および体積膨張.

図 (4.6) は、本シミュレーションと、実験結果との比較である. 左図が本シミュレーションの結果、右図が実験結果の図となっている. 右図は、Nizhankovskii による報告値である. 丸で示した点は実測点である. さらに破線は LDA, GGA の第一原理計算結果を示している [4]. 実験結果では 170[K] で膨張係数が負から正になったのに対して、本シミュレーションの結果は 400[K] 付近で膨張係数が、負から正に変わっていた. 本シミュレーション結果は実験結果と、定性的にはほぼ一致していたが、定量的には異なった結果となった. これは擬調和振動子近似では精度よく計算できなかったためと考えられる.

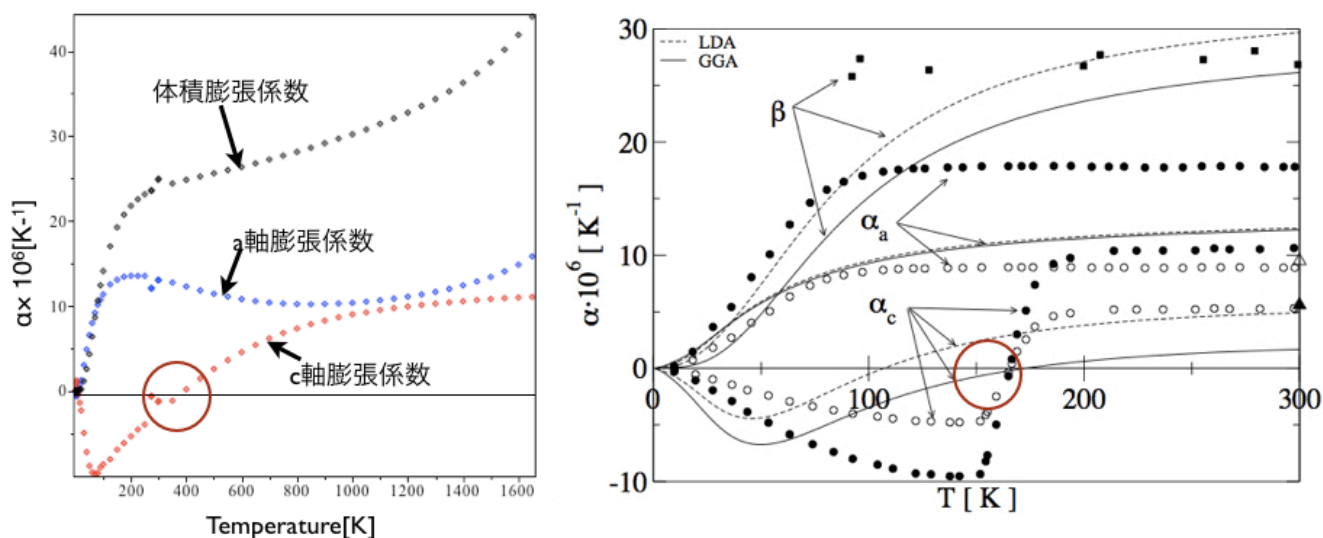


図 4.6: c, a 軸および体積膨張率と実験結果.

第5章 総括

本研究では、Ti 結晶多形における相変態性について、bcc 構造 Ti は有限温度での振る舞いが、hcp 構造 Ti に比べ非調和の影響が大きいというといった予想を、擬調和振動子近似のもとでどこまで再現できるかを調べた。予想どおり、有限温度下での hcp 構造 Ti, bcc 構造 Ti の自由エネルギーは全温度で、hcp 構造 Ti の方が下回っていた。この結果は体積一定という条件のもと Phonon 計算を行ったので、熱膨張を加味し、擬調和振動子近似の範囲で自由エネルギーを求めた。

構造緩和後の hcp 構造 Ti の a , c 軸比を 1.00 倍から 1.05 倍まで変化させ、合計 16 点の自由エネルギーを計算し、 a , c 軸、体積の膨張率および膨張係数を計算した。各温度における自由エネルギーは有限温度下で、体積一定の条件の下での計算を行った場合と、熱膨張を加味した場合の間に、自由エネルギーの差は微少なものであった。膨張によるエネルギーの変化は大きくなかったと確認できた。また線膨張率、体積膨張率を計算したところ、 c 軸は軸が収縮している部分がみられた。これらの結果をふまえて、熱膨張係数を計算し、実験結果と比較したところ、その膨張係数の変化は、実験結果とは定性的にほぼ一致していたが、定量的に異なる結果であった。これは擬調和振動子近似では、精度よく計算できなかったためと考えられる。今後は非調和の影響が大きい bcc 構造 Ti だけでなく、hcp 構造 Ti にも非調和の影響をとり入れた計算をする必要がある。

第6章 謝辞

本研究の遂行にあたって、終始多大なる有益な御指導、及び丁寧な助言をいただいた西谷滋人教授に深く感謝いたします。また、本研究を進めるにつれて、西谷研究室に所属する同輩たち、並びに先輩方からの様々な知識の供給、ご協力をいただき、本研究を成就させることができました。この場を借りて心から深く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] 西谷滋人著, 「固体物理の基礎」 (森北出版, 2006)
- [2] S. R. Nishitani, H. Kawabe and M. Aoki, Mat. Sci. Eng., A, **312** (2001) 77-83.
- [3] A. Einstein, Annalen der Physik, **22** (1907) 180-190.
- [4] P. Souvatzis, O. Eriksson and M. I. Katsnelson, Phys. Rev. Lett., **99** (2007) 015901-3.