

解析的に求めたEAMポテンシャルの力の実装

関西学院大学工学部

情報科学科 西谷研究室

1501 片桐 壮太

2015年 3月

概要

Tiの有限温度の自由エネルギーを第一原理計算から求めるには、圧力一定モンテカルロシミュレーション (NPT-MC) を開発する必要がある。系のエネルギーの計算において、最も信頼性が高い第一原理計算を実行する VASP を用いた場合、一回の計算に数分の時間がかかる。そのため、コードの開発段階では、中井が開発した pseudo(疑似)VASP を用いる [1]。pseudoVASP は、Lennard-Jones(経験的) ポテンシャルを用いて系のエネルギーを高速に求め、その微分値から各原子の force を計算している。これまで、体積一定モンテカルロシミュレーション (NVT-MC) を開発したが、覚埜が圧力一定 (NPT-)MC に拡張したところ、pseudoVASP を用いたモンテカルロシミュレーション計算がうまくいかなかった [2]。そこで本研究では、原因として考えられることを検証した。また、Lennard-Jones ポテンシャルの代わりに EAM ポテンシャルを実装した。EAM ポテンシャルは単純な 2 体間ポテンシャルより複雑にエネルギーや force を求めるので、それを用いたモンテカルロシミュレーションの計算が上手くいくことを期待したが Lennard-Jones ポテンシャルとあまり変わらない結果となった。

目次

第1章	序論	2
第2章	背景	3
2.1	平衡モンテカルロ法	3
2.2	モンテカルロ法のアルゴリズム	4
2.3	pseudoVASP と VASP の違い	6
第3章	検証	7
3.1	force の計算方法 (Lennard-Jones)	7
3.1.1	比較方法	7
3.1.2	比較結果	7
3.2	ビリアル方程式の導出	8
第4章	EAM の実装	13
4.1	エネルギー計算	13
4.2	force 計算	15
第5章	結果及び考察	19
5.1	EAM ポテンシャルの force の結果	19
5.2	エネルギーと温度の plot	21
5.3	force の数値解との比較	22
5.4	考察	25
第6章	総括	26

第1章 序論

昨年，覚埜が行った研究では，pseudoVASP を用いた圧力一定モンテカルロシミュレーションは，体積変化を再現できなかった．原因として，pseudoVASP の force の計算が間違っていること，体積変化を計算するモンテカルロコントローラに不具合があることの二つが考えられた．そこで，本研究では，VASP と pseudoVASP の force の比較検証，モンテカルロコントローラのビリアル計算の確認を行った．次章で，モンテカルロシミュレーション，pseudoVASP と VASP の違いについて記す．3章でその検証結果の説明を行う．また，pseudoVASP に用いる原子間ポテンシャルを Lennard-Jones の代わりに EAM を実装したので，その結果を4章より解説する．

第2章 背景

本研究に用いた，モンテカルロシミュレーション法，VASP と pseudoVASP について解説する．

2.1 平衡モンテカルロ法

平衡モンテカルロ法は，乱数を用いてシミュレーションしエネルギーを平衡状態にする方法である．現在の状態のエネルギーより，新しい状態のエネルギーが小さいとき，そのエネルギーを必ず採択し，高いとき，ある一定の確率で採択するようにする．こうすることで，図 2.1 のようにエネルギーがある値から上下しながら平衡する．

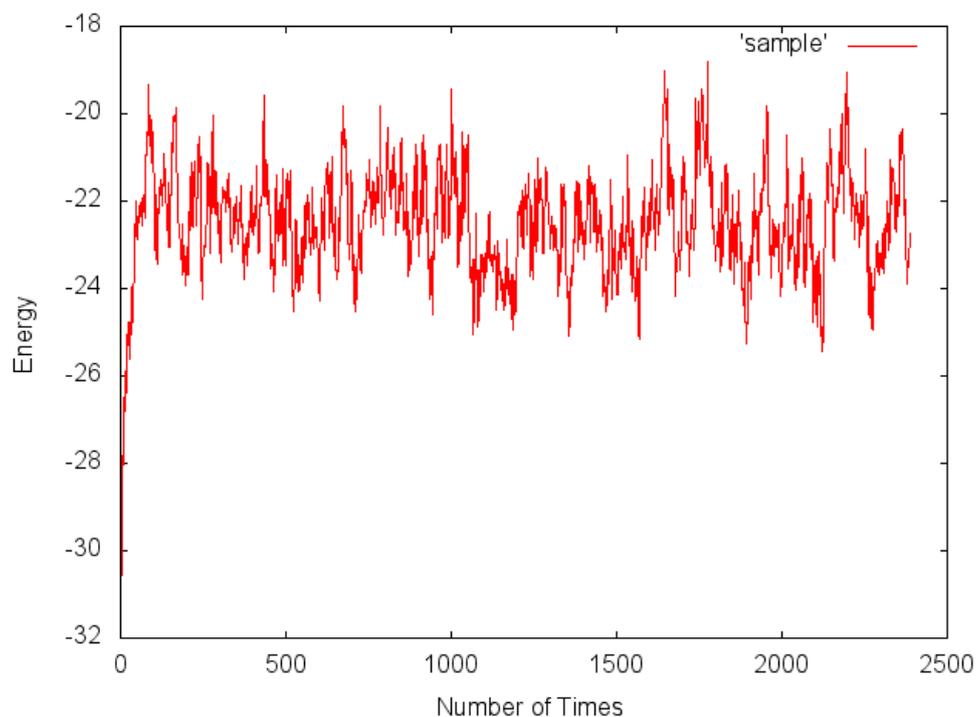


図 2.1: 平衡モンテカルロの例.

その確率は,

$$\exp(-\Delta E/(k_B T)) \quad (2.1)$$

であり, このとき ΔE はエネルギーの差, k_B はボルツマン定数, T は温度を表す. この温度を下げると採択率が下がり, 上げると採択率も上がる.

2.2 モンテカルロ法のアルゴリズム

NPT 一定モンテカルロ法は, 圧力 P を一定にし, 体積 V を変化させながら熱平衡状態のシミュレーションを行うアルゴリズムである. NPT-MC のアルゴリズムを下記に示す.

1. 初期配置 a_i から微小距離移動させた配置 a_j を生成する.
2. 状態 a_j から内部エネルギー $E(a_j)$ を求める.
3. $\Delta E = E(a_j) - E(a_i)$ を求める.
4. $\Delta E \leq 0$ ならば, 新たな配置を採択する.
5. $\Delta E > 0$ ならば, $\exp(-\Delta E/(k_B T))$ の確率で採択する. 採択されなかった場合, 1. へ戻る.

さらに NPT-MC では,

1. 初期体積 V_i を変化させ V_j とする.
2. ΔPV を求める.
3. $\Delta H = E(a_j) + PV_j$ を求める.
4. $\Delta H \leq 0$ ならば, 変化後の体積 V_j を採択する.
5. $\Delta H > 0$ ならば, $\exp(-\Delta H/(k_B T))$ の確率で変化後の体積 V_j を採択する. 採択されなかった場合, 1 へ戻る.

NVT-MC の流れのフローチャートを図 2.2 にて示した.

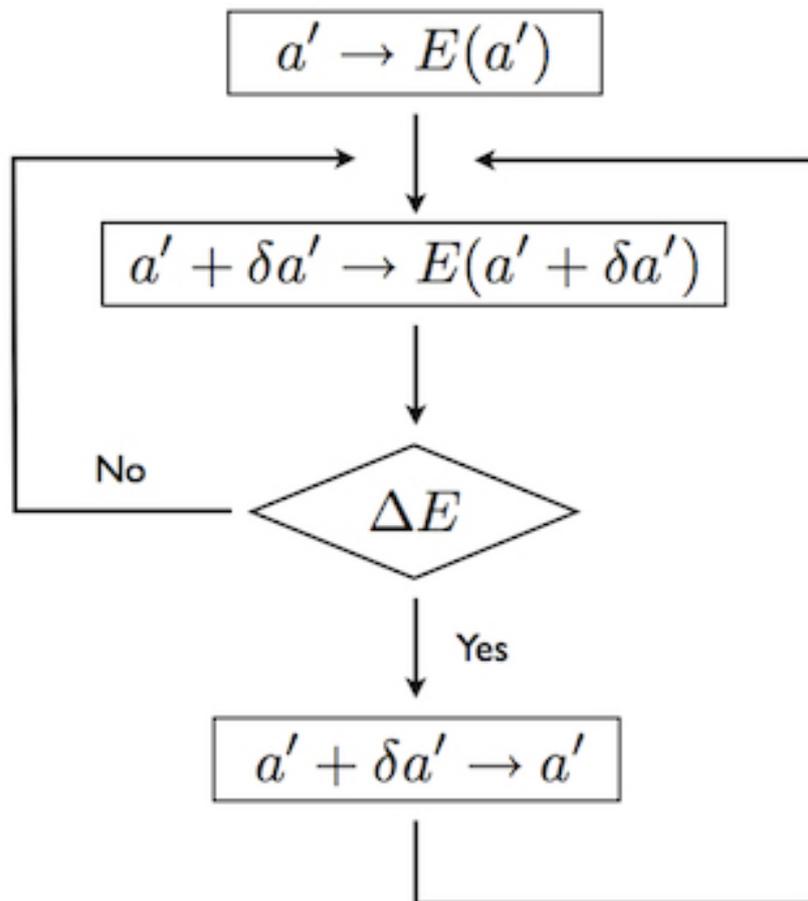


図 2.2: NVT-MC のフローチャート [3].

2.3 pseudoVASP と VASP の違い

VASP とは自由エネルギーを求める上で最も信頼性の高い計算である第一原理計算を用いて系のエネルギーや force を求めるソフトである。よって VASP は精度の高い計算ができるが、一度の計算に数分の時間が必要である。そこで、コードの開発段階では、中井が開発した pseudo(疑似)VASP を用いる。pseudoVASP はエネルギーを求める上で第一原理計算ではなく、原子間ポテンシャルである Lennard-Jones ポテンシャルを実行し計算する。これにより、原子間ポテンシャルを用いると信頼性は低くなるが、系のエネルギーを高速に求めることができる。

表 2.1: pseudoVASP と VASP の比較.

	pseudoVASP	VASP
信頼性	×	
計算時間		×

第3章 検証

本章で，VASP と pseudoVASP の force を比較検証，ピリアル計算について解説する．

3.1 force の計算方法 (Lennard-Jones)

pseudoVASP では，Lennard-Jones ポテンシャルを用いて求めたエネルギーを原子間の距離で微分し，原子の持つ force を計算している．

$$E_i = \sum_j \psi(R_{ij}) \quad (3.1)$$

$$\psi(R_{ij}) = A \left(\frac{1}{R_{ij}} \right)^{12} + B \left(\frac{1}{R_{ij}} \right)^6 \quad (3.2)$$

ここで ψ は相互作用エネルギーを表し， R_{ij} は原子 i と原子 j の原子間距離を示している．
A,B は定数， $\psi(R_{ij})$ は 2 原子間の距離 R_{ij} におけるエネルギーである．

3.1.1 比較方法

force が 0 である安定な原子配置から一原子を 0.5% 移動させる．その配置の POSCAR から VASP, pseudo VASP それぞれの force を計算し，結果を比較する．

3.1.2 比較結果

VASP および pseudoVASP の force の計算結果を x,y 平面だけ取り出し，図 3.1 に示した．各点が x,y 平面の最近接原子を，矢印が force の向きと大きさを表している．pseudoVASP

の force の大きさにおいては、値が小さすぎ比較が困難であったため、2 倍の大きさを表した。これより、以下のことがわかった。

1. pseudoVASP 結果は直感的なバネモデルの振る舞いを再現した。
2. VASP とは正反対の方向へ force が出ている位置 (サイト) がある。
3. VASP では原子の移動の影響を受ける最近接原子の force は単純なバネモデルである Lennard-Jones の値よりはるかに大きい。
4. つまり、VASP は直感的なバネモデルとは大きく異なる振る舞いをする。

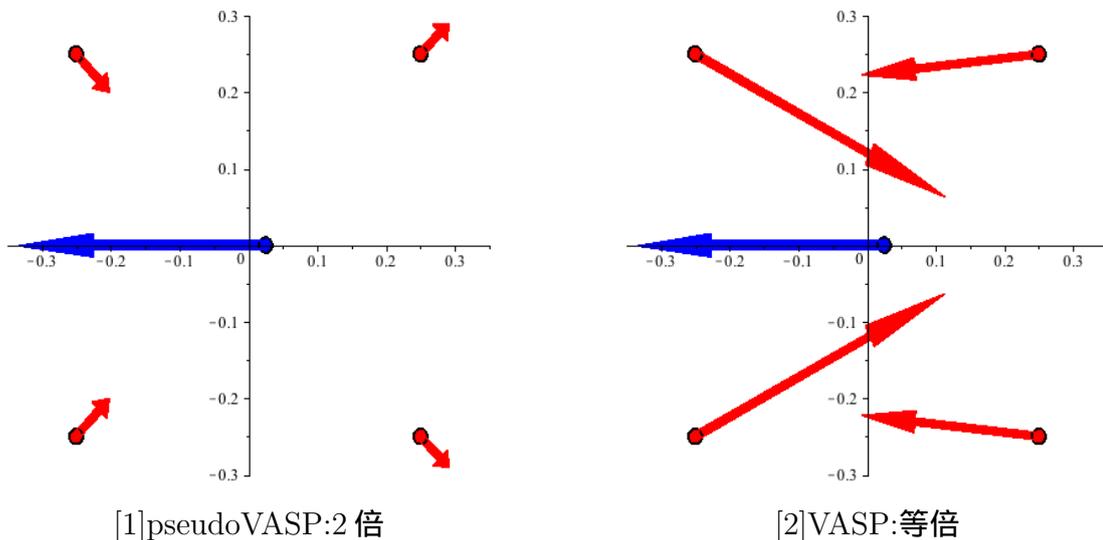


図 3.1: force の比較結果

3.2 ビリアル方程式の導出

NPT-MC での圧力 P はビリアル方程式から求める。今回、覚楚が体積変化を再現できなかった原因として、ビリアル計算が間違っている可能性が考えられたため、再度ビリアル計算を確認した。この方程式の導出を神山新一著「モンテカルロ・シミュレーション」に従って示す。[4]

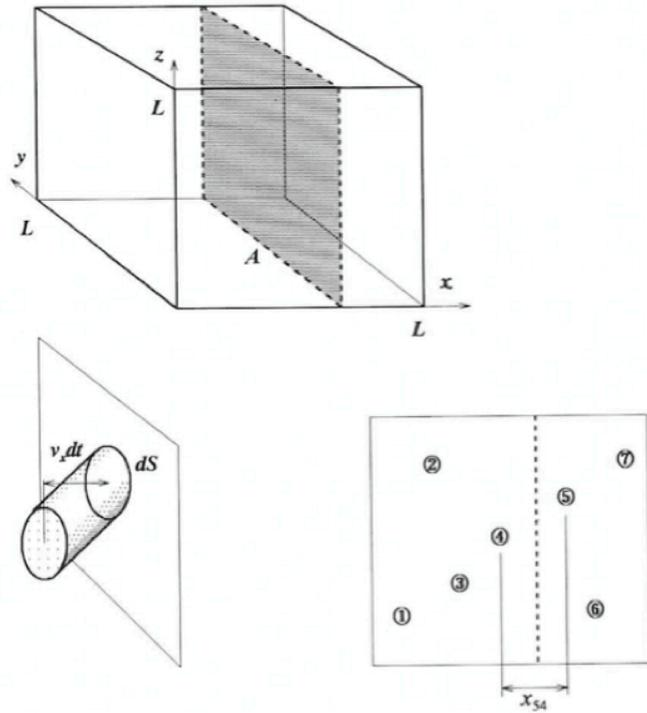


図 3.2: ビリアル状態方程式導出のための検査面 [4].

いま, 粒子数が N , 体積が V (一辺が L の立方体, つまり $V = L^3$) なる熱力学的平衡状態にある系を考える. 圧力は検査面に垂直に作用する単位面積当たりの力として定義される. 図 3.2 の場合, 検査面の右側部を個体のように考えて, 検査面左側の粒子によって引き起こされる, 個体の左側を圧縮する単位面積当たりの力, と考えれば分かりやすい. したがって, 図の場合, 圧力は x 方向の向きを正の方向として通常は定義される. 圧力は運動量輸送および粒子間力に起因して発生する. 圧力 P は P_K (運動量輸送) + P_U (粒子間力) で表されるので, まず最初に, 圧力 P_K を導出し, それから圧力 P_U を導出する. 検査面の左側にいる粒子 i に着目し, この粒子が微小時間後に検査面を横切り, 右側の領域の粒子と衝突して, また検査面を横切って左側の領域に戻った場合を考える. このときの運動量の変化を微小時間で除せば, 粒子 i が検査面に作用した力を求めることができる. しかし, 系が平衡状態ならば, 個々の粒子の運動を問題にする必要はなく, 統計的に処理できる. よって, ある微小時間に検査面に流入する粒子の運動量と流出する運動量を別々に評価することで, 検査面に作用する力が計算できる. 図 3.2 のように, 粒子が速度 $v = (v_x + v_y + v_z)$

で時間 dt の間に微小検査面 dS を横切ろうとすると、粒子がそのような速度を有する確率は、マクスウェル分布の速度分布 f

$$f(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{m}{2\pi kT}(v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2)\right\} \quad (3.3)$$

を開いて $f(v_i)dv$ で表すことができる。また、そのような速度で微小検査面を横切る粒子数は、図 3.2 の傾斜円柱の体積 $v_x dt dS$ を粒子一個の体積 V/N で割ると求めることができる。(傾斜円柱のなかにどれだけ粒子があるかを考える。) よって、速度 v で単位面積当たり、左側から検査面に流入する運動量の x 方向成分 p_{in}^x は、

$$p_{in}^x = \left\{ \frac{v_x dt dS}{V/N} f(v) dv m v_x \right\} / (dt dS) = m \frac{N}{V} v_x^2 f(v) dv \quad (3.4)$$

と表せる。この数式は、個数 \times 確率 \times 運動量を表している。ここで、単位面積単位時間あたりに流入する x 方向の運動量である、 σ_{in}^x は式 (3.4) を積分することで求めることができる。

$$\sigma_{in}^x = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} p_{in}^x dv_x dv_y dv_z \quad (3.5)$$

$$= m \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} v_x^2 f(v) dv \quad (3.6)$$

同様にして、検査面から左側へ流出する x 方向の運動量 σ_{out}^x は

$$\sigma_{out}^x = m \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^0 v_x^2 f(v) dv \quad (3.7)$$

となる。したがって、圧力 P_K^x は次のようになる。

$$P_K^x = \sigma_{in}^x + \sigma_{out}^x \quad (3.8)$$

$$= m \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v) dv \quad (3.9)$$

$$= m \frac{N}{V} \langle v_x^2 \rangle \quad (3.10)$$

また， P_k は， x, y, z 成分の平均として定義されるので，

$$P_K = \frac{1}{3}(P_K^x + P_K^y + P_K^z) \quad (3.11)$$

となり，各成分に $PV = 2E/1$ を用いて表し，運動エネルギー $E = mv^2/2$ より，

$$P_K = \frac{1}{3} \left(\frac{2E_x}{V} + \frac{2E_y}{V} + \frac{2E_z}{V} \right) \quad (3.12)$$

$$P_K = \frac{2}{3V} \left\langle \frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2} \right\rangle \quad (3.13)$$

E を全粒子数あたりの運動エネルギーに対応させるために N を掛けると，

$$P_K = \frac{2N}{3V} \left\langle \frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2} \right\rangle \quad (3.14)$$

ここで， $\langle v^2 \rangle = kT/m$ より，

$$P_K = \frac{2N}{3V} * \frac{3kT}{2} \quad (3.15)$$

$$P_K = \frac{2N}{3V} E \quad (3.16)$$

$2E/3 = kT$ より，

$$P_K = \frac{N}{V} kT \quad (3.17)$$

となる．次に，粒子間力に起因する圧力 P_U を求める．図 3.2 のように検査面が x_4 と x_5 の間にあるとき，粒子 i に作用する粒子 j の力の x 方向成分を f_{ij}^x とすれば，図 3.2 の検査面に作用する力の x 方向成分は，

$$- \sum_{i=1}^4 \sum_{j=5}^N f_{ij}^x \quad (3.18)$$

となる．また， $x_{ij} = x_i - x_j$ である．これを全原子間の検査面に作用する単位面積あたりの力の x 方向成分 τ^x を算出すると次式のようなになる．

$$\tau^x = - \left\{ \left(\frac{x_{21}}{L} \sum_{j=2}^N f_{1j}^x \right) + \left(\frac{x_{32}}{L} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=3}^N f_{ij}^x \right) + \cdots + \left(\frac{x_{N, N-1}}{L} \sum_{i=1}^{N-1} f_{i, N}^x \right) \right\} / L^2 \quad (3.19)$$

$L^3 = V$ より, 式 (3.19) を整理すると,

$$\tau^x V = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_{ij} f_{ij}^x \quad (3.20)$$

となる. よって, τ^x, τ^y, τ^z の集合平均の算術平均として P_U を求めると,

$$P_U = \frac{1}{3} \langle \tau^x + \tau^y + \tau^z \rangle \quad (3.21)$$

$$= \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \sum_j (x_{ij} f_{ij}^x + y_{ij} f_{ij}^y + z_{ij} f_{ij}^z) \right\rangle \quad (3.22)$$

$$= \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \sum_j (r_{ij} \cdot f_{ij}) \right\rangle \quad (3.23)$$

ここに, $(i < j)$ である. 以上より, 圧力 P は次式のようになる.

$$P = \frac{N}{V} kT + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \sum_j (r_{ij} \cdot f_{ij}) \right\rangle \quad (3.24)$$

この式 (3.24) をビリアル方程式という. ここに, $r_{ij} = r_i - r_j, f_{ij}$ は粒子 i が粒子 j に及ぼす力である.

第4章 EAMの実装

pseudoVASPにおいて, エネルギー, forceの計算を行う際に, 直感的なバネモデルである二体間ポテンシャルである Lennard Jones ポテンシャルの代わりに原子挿入法 (Embedded Atom Method:EAM) ポテンシャルを実装した. ここでは, 西谷滋人著, 「個体物理の基礎」と Masaaki IGARASHI 著, 「ATOMISTIC STUDIES ON EXTENDED LATTICE DEFECTS IN H.C.P. METALS」より, EAM ポテンシャルの解説を行う. [5],[6]

4.1 エネルギー計算

EAM ポテンシャルのエネルギー計算について解説する.

$$E_{i\text{-atom}} = \sum_j V(r_{ij}) + F(\rho_i) \quad (4.1)$$

$$= \sum_j V(r_{ij}) - \sqrt{\sum_i h(r_{ij})^2} \quad (4.2)$$

$$= zV(r_0) - \sqrt{z} |h(r_0)| \quad (4.3)$$

ここで, 式(4.1)が, EAMの一般系を示している. ψ は, 単純な2体間ポテンシャル, $F(\rho)$ は埋め込み関数, 挿入エネルギーを表しており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, ρ の関数で示される. また, ρ は電子密度とよばれる. 式(4.2)は埋め込み関数を理論的に意味のあるもっとも単純な形をとった場合の基本形である. 式(4.3)は完全結晶の場合のもっとも単純な形を示しており, z が最近接原子数, r_0 が最近接原子間距離を表している. 実際のコードを以下より説明する.

```

def atom_energy()

  q=3.00*0.2474390089

  a=24.18922289

  b=3.612254621

  poq=3.0

  p=q*poq

  ene=0.0

  rho=0.0

  nl.each do |j|

    r=distance(@pos,$atom_list[j].pos)

    ene = ene + a*exp(-p*r)

    h = b*exp(-q*r)

    rho = rho + h*h

  end

  ene = ene-sqrt(rho)

  return ene

end

```

それぞれ, $V(r_{ij}) = a * \exp(-pr)$, $h(r_{ij}) = b * e(-qr)$

で近似することができるので, 式(4.2)より, $E = \sum a * \exp(-pr) - \sqrt{\sum b * e(-qr)}$ とすることができる. コード内では,

```

ene = ene + a*exp(-p*r)

h = b*exp(-q*r)

rho = rho + h*h

```

とし, ループをまわしてエネルギーを求めている.

4.2 force 計算

Lennerd-Jonse ポテンシャルの場合，エネルギーを微分することで求めることができたが，EAM ポテンシャルの場合，エネルギーを求める式が複雑であるため，単純に微分することが難しい．そこで「ATOMISTIC STUDIES ON EXTENDED LATTICE DEFECTS IN H.C.P. METALS」より，force を求める．その式は下記の通りである． g が force を表しており， g_p が 2 体間ポテンシャル (the pairwise term) での force, g_N が多体間ポテンシャル (the Nbody contribution term) での force を表している．

$$g = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial r_{i\alpha}} = g_p + g_N \quad (4.4)$$

$$g_p = -\frac{\partial}{\partial r_{i\alpha}} \left(\sum_{j \neq i} V(r_{ij}) \right) = \sum_{j \neq i} \frac{r_{ij\alpha}}{r_{ij}} V'(r_{ij}) \quad (4.5)$$

$$g_N = -\frac{\partial}{\partial r_{i\alpha}} \left(-\sum_j f(\rho_j) \right) = \sum_j f'(\rho_j) \sum_{l \neq j} \phi'(r_{jl}) \frac{\partial r_{jl}}{\partial r_{i\alpha}} \quad (4.6)$$

$$= f'(\rho_i) \sum_{j \neq i} \frac{-r_{ij\alpha}}{r_{ij}} \phi'(r_{ij}) + \sum_{j \neq i} f'(\rho_j) \frac{-r_{ji\alpha}}{r_{ji}} \phi'(r_{ji}) \quad (4.7)$$

$$r_{ij} = |r_j - r_i| = \sqrt{(r_j - r_i)_1^2 + (r_j - r_i)_2^2 + (r_j - r_i)_3^2} \quad (4.8)$$

上記のように EAM ポテンシャルの force は，2 体間ポテンシャルと多体間ポテンシャルを足すことで求めることができる．ここで， α は x,y,z を表すので $r_{ij\alpha}/r_{ij}$ は原子 i と原子 j 間の分力を表す．また，式 (4.7) を見ると原子 i の force を求めるのに原子 i だけでなくその周りの原子 j についても計算しなければならないことが分かる．計算がしやすいように g_N を第 1 項と第 2 項を別々に求め，最後にそれらと g_p を足すように実装した．実際のコードは以下より解説する．

初期値

```
q=3.00*0.2474390089
a0=24.18922289
b0=3.612254621
poq=3.0
p=q*poq

ene=0.0
rho=0.0
rho_k=0.0
phi=0.0
f_rho_k=0.0
f=[0.0,0.0,0.0]
f_p=[0.0,0.0,0.0]
f_n_left=[0.0,0.0,0.0]
f_n_right=[0.0,0.0,0.0]
```

まず、初期値を適当に定める。ここでは、*個体物理の基礎* [5] を参考にした。

g_p の計算

```
x,y,z=f_distance(@pos,$atom_list[j].pos) #x,y,z成分の原子間の距離
r=sqrt(x**2+y**2+z**2)
tmp=exp(-q*r)

g_p=-a0*p*exp(-p*r) #g_pの計算
f_p[0] += (x/r)*g_p
f_p[1] += (y/r)*g_p
f_p[2] += (z/r)*g_p
```

$V'(r_{ij}) = -a_0 * p * \exp(-pr)$ より、 g_p を計算し、分力を求めてそれぞれ保存しておく。

— g_n の第 1 項目 —

```
rho+=tmp*tmp      #g_n_left の計算
phi=-2*b0*b0*q*tmp*tmp # '(r)
f_n_left[0]+=(-x/r)*phi
f_n_left[1]+=(-y/r)*phi
f_n_left[2]+=(-z/r)*phi
```

g_n は、後に計算しやすくするために 1 項目と 2 項目を分けて計算した。 $\phi(r_{ij}) = (b * q * \exp(-qr))^2$ であるので、 $\phi'(r_{ij}) = -2 * b^2 * q * \exp(-qr)^2$ 。ここで、 g_p 同様分力を計算している。

— g_n の第 2 項目 —

```
f_rho_k=0.0      #f_n_right の計算
$atom_list[j].nl.each{|k|#原子 j の最近接原子
  if ($atom_list[k].pos!=@pos) then
    rho_k=0.0
    kx,ky,kz=f_distance($atom_list[j].pos,$atom_list[k].pos)
    kr=sqrt(kx**2+ky**2+kz**2)
    ktmp=exp(-q*kr)
    rho_k=ktmp*ktmp
    f_rho_k+=1/(2*sqrt(rho_k))
  end
}
f_n_right[0]+=(x/r)*phi*f_rho_k
f_n_right[1]+=(y/r)*phi*f_rho_k
f_n_right[2]+=(z/r)*phi*f_rho_k
end
```

原子 j の最近接原子を k として、 $\phi(r_{ji})$ 計算している。さらに、 $f(\rho) = \sqrt{\rho}$ であるので、 $f'(\rho) = 1/2\sqrt{\rho}$ となる。

$$g_p + g_n$$

```
f_rho=1/(2*sqrt(rho))
3.times do |i|
  f_n_left[i]*=f_rho
  f[i]=f_p[i]+f_n_left[i]+f_n_right[i]
end
```

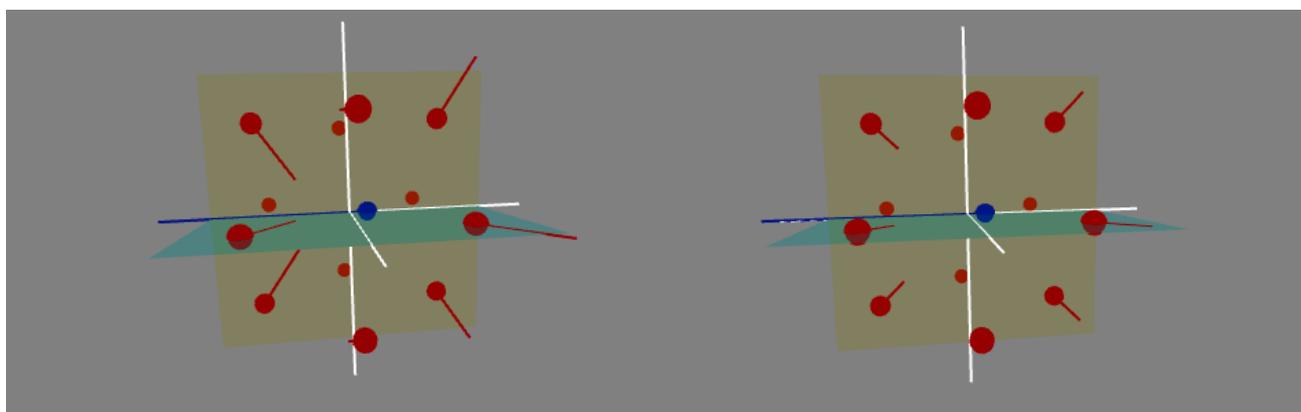
最後に，式 (4.7) でループの外にあった $f'(\rho_i)$ を計算し，それぞれ求めた x, y, z 成分の値を配列 f に格納している．

第5章 結果及び考察

実装した EAM ポテンシャルを用いた pseudoVASP の計算結果を解説する .

5.1 EAM ポテンシャルの force の結果

EAM ポテンシャルと Lennard-Jones ポテンシャルの force の比較を図 5.1 に示した . 比較しやすくするため , EAM の force の結果は 0.35 倍 , Lennard-Jones の force の結果は 5 倍で表示している . force の方向は Lennard-Jones ポテンシャルとほぼ同じ振る舞いを示した . また , force の大きさは EAM ポテンシャルの方が 10 倍ほど大きかった . したがって , force の大きさに関してだけならば , EAM をポテンシャルを実装した pseudoVASP は第一原理計算を実行する VASP の振る舞いに近づいたといえる .



[1]EAM の force の結果:0.35 倍.

[2]Lennard-Jones の force の結果:5 倍.

図 5.1: force の比較結果.

このグラフを作成したデータを表 5.1 に示す . 左から L-J,EAM,VASP の x 成分 , y 成分 , z 成分の force を表している . 3 行目が , 0.5%動かした原子の force であり , 以下 12 行が最近接原子の force である . また , POSCAR を下記に記す . 表 5.1 の座標番号と POSCAR の Direct 以下の座標に対応している .

1.0

8.0827999115 0.0000000000 0.0000000000
 0.0000000000 8.0827999115 0.0000000000
 0.0000000000 0.0000000000 8.0827999115

32

Direct

0.0050000000 0.0000000000 0.0000000000
 0.0000000000 0.0000000000 0.5000000000
 0.0000000000 0.5000000000 0.0000000000
 0.0000000000 0.5000000000 0.5000000000
 0.5000000000 0.0000000000 0.0000000000
 0.5000000000 0.0000000000 0.5000000000
 0.5000000000 0.5000000000 0.0000000000
 0.2500000000 0.2500000000 0.0000000000
 0.2500000000 0.2500000000 0.5000000000
 0.2500000000 0.7500000000 0.0000000000
 0.2500000000 0.7500000000 0.5000000000
 0.7500000000 0.2500000000 0.0000000000
 0.7500000000 0.2500000000 0.5000000000
 0.7500000000 0.7500000000 0.0000000000
 0.7500000000 0.7500000000 0.5000000000
 0.2500000000 0.0000000000 0.2500000000
 0.2500000000 0.0000000000 0.7500000000
 0.2500000000 0.5000000000 0.2500000000
 0.2500000000 0.5000000000 0.7500000000
 0.7500000000 0.0000000000 0.2500000000
 0.7500000000 0.0000000000 0.7500000000
 0.7500000000 0.5000000000 0.2500000000
 0.7500000000 0.5000000000 0.7500000000
 0.0000000000 0.2500000000 0.2500000000
 0.0000000000 0.2500000000 0.7500000000
 0.0000000000 0.7500000000 0.2500000000
 0.0000000000 0.7500000000 0.7500000000
 0.5000000000 0.2500000000 0.2500000000
 0.5000000000 0.2500000000 0.7500000000
 0.5000000000 0.7500000000 0.2500000000
 0.5000000000 0.7500000000 0.7500000000
 0.5000000000 0.5000000000 0.5000000000

表 5.1: EAM と L-J, VASP との force 比較

座標	L-J			EAM			VASP		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
0	-0.11925	-0.00000	-0.00000	-1.600136	0.000000	0.000000	-0.35916	0.00000	0.00000
7	0.01624	0.01657	0.00000	0.310656	0.463168	0.000000	-0.25701	-0.02761	0.00000
9	0.01624	-0.01657	-0.00000	0.310656	-0.463168	0.000000	-0.25701	0.02761	0.00000
11	0.01357	-0.01330	-0.00000	0.301490	-0.434253	0.000000	0.36313	-0.18717	0.00000
13	0.01357	0.01330	-0.00000	0.301490	0.434253	0.000000	0.36313	0.18717	0.00000
15	0.01624	-0.00000	0.01657	0.310656	0.000000	0.463168	-0.25701	0.00000	-0.02761
16	0.01624	-0.00000	-0.01657	0.310656	0.000000	-0.463168	-0.25701	0.00000	0.02761
19	0.01357	-0.00000	-0.01330	0.301490	-0.000000	-0.434253	0.36313	0.00000	-0.18717
20	0.01357	-0.00000	0.01330	0.301490	-0.000000	0.434253	0.36313	0.00000	0.18717
23	0.00000	-0.00015	-0.00015	-0.107482	-0.001418	-0.001418	0.02150	-0.29292	-0.29292
24	0.00000	-0.00015	0.00015	-0.107482	-0.001418	0.001418	0.02150	-0.29292	0.29292
25	0.00000	0.00015	-0.00015	-0.107482	0.001418	-0.001418	0.02150	0.29292	-0.29292
26	0.00000	0.00015	0.00015	-0.107482	0.001418	0.001418	0.02150	0.29292	0.29292

5.2 エネルギーと温度の plot

EAM で温度を 0.1 から 0.9 まで変化させて温度とエネルギーの関係を表したグラフを縦軸にエネルギー，横軸に温度をとって図 5.2 に示す．温度を上げるとエネルギーは大きくなり，下げると小さくなる．これは，物質をある温度で微小温度だけ上げるのに必要な熱量となる，比熱の振り舞い $C = dE/dT$ をほぼ再現している．

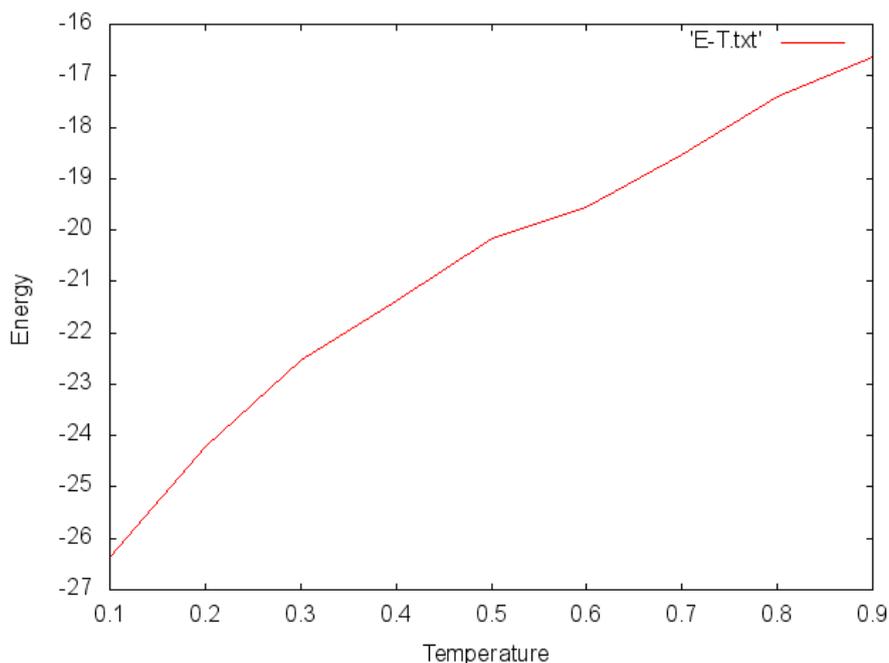


図 5.2: エネルギーと温度の計算結果.

5.3 force の数値解との比較

EAM を実装して得られた値を数値的に求めた値と比較した結果を説明する . 5.1 節の POSCAR の 7 番目の原子を x 軸 , y 軸それぞれ -0.1% から $+0.1\%$ を 0.05% 刻みで 5 点 , x, y 方向に合計 25 点のデータを EAM で求めた . その値を maple というソフトで , 埋め込み関数の leastsquare で $a_1 + a_2t + a_3s + a_4ts + a_5t^2 + a_6s^2$, に fit する . これを微分することで数値的に force が得られる . 以下がその結果である . 配列 z には , $E(-0.001, -0.001), E(-0.0005, -0.001), E(0.0, -0.001)$ と座標を移動させたエネルギーを格納しており , $E(-0.001, -0.0005), E(-0.0005, -0.0005), \dots, E(0.001, 0.001)$ と 25 個続いている .

```

restart;

with(plots):with(plottools):

z:=[-31.9951528 , -31.9967370 , -31.9973635 , -31.9970337 , -31.9957467 ,
-31.9967595 , -31.9983180 , -31.9989250 , -31.9985821 , -31.9972882 ,
-31.9974006 , -31.9989402 , -31.9995311 , -31.9991748 , -31.9978703 ,
-31.997078 , -31.9986061 , -31.9991842 , -31.9988142 , -31.9974953 ,
-31.9957944 , -31.9973160 , -31.9978842 , -31.9975001 , -31.9961629]:

x:=[]:
y:=[]:
p1:=2:
for i from -p1 to p1 do
  for j from -p1 to p1 do
    x:=[op(x),i*0.0005];
    y:=[op(y),j*0.0005];
  end do;
end do;

with(LinearAlgebra): p2:=convert(Transpose(Matrix([x,y,z])),listlist):
pp2:=pointplot3d(p2,symbol=circle,symbolsize=30,color=black):
with(stats): data:=[x,y,z]:
fit1:=fit[leastsquare[[t,s,u],
  u=a1+a2*t+a3*s+a4*t*s+a5*t^2+a6*s^2,
  {a1,a2,a3,a4,a5,a6}]](data);

fit1 := u = 1902.845714*s^2+56.22400000*s*t+1914.342857*t^2
-0.2377520000*s-0.2621120000*t-31.99953493

f1:=unapply(rhs(fit1),(s,t)):
pf1:=plot3d(f1(ss,uu),ss=-0.001..0.001,uu=-0.001..0.001,color=gray):
display(pf1,pp2,axes=boxed);

```

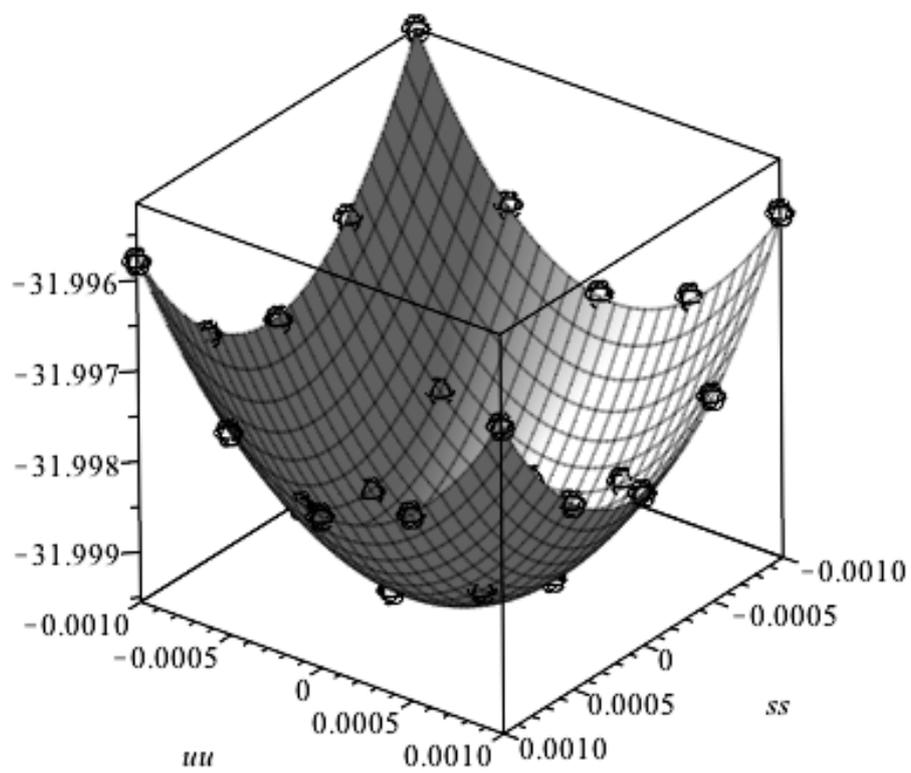


図 5.3: force の数値解.

これにより，得られた結果を微分することで次の値が求まった．

```
dudx:=unapply(rhs(diff(fit1,s)),(s,t));
(s, t) -> 3805.691428 s + 56.22400000 t - 0.2377520000
dudx(0,0);
- 0.2377520000
dudy:=unapply(rhs(diff(fit1,t)),(s,t));
(s, t) -> 56.22400000 s + 3828.685714 t - 0.2621120000
dudy(0,0);
-0.2621120000
```

ここで， $F = -du/dx = -du/ds$ と定義されるので，force は x,y 成分それぞれ +0.237752, +0.262112 となる．この結果と EAM を実装して得られた値との比較を表 5.2 に示す．

表 5.2: EAM と maple との force 比較

EAM			maple		
x	y	z	x	y	z
0.310656	0.463168	-0.00000	0.237752	0.262112	0.000000

これより，maple での数値解と EAM での値とでは一致しないことが分かった．しかし，正負は一致し，force の x 成分，y 成分の大小も一致した．このことから，EAM の実装の導出，数値解の間違いを詳しく検証する必要がある．

5.4 考察

以上の結果から Lennrad-Jones ポテンシャルと EAM ポテンシャルのエネルギーと force は同じような振る舞いをしたことが分かった．しかし EAM ポテンシャルを用いて NTP-MC を計算すると，採択回数が大幅に少なく，期待する平衡状態にはならなかった．採択率を上げるべく，温度と原子の移動距離の上限をいろいろ変えて実行してみたが，上手くいかなかった．したがって，エネルギーや force の振る舞いは Lennrad-Jones ポテンシャルと変わらなかったにもかかわらず，正しく動作しない原因を検討しなければならない．

第6章 総括

本研究では昨年の覚楚の研究からの課題であった圧力一定モンテカルロシミュレーションで計算を行い，熱膨張の再現の精度を上げることを目的としていた．そこで，モンテカルロシミュレーションを用いて計算を行っている pseudoVASP の force を VASP と比較検証，ビリアル方程式の再確認，また pseudoVASP でエネルギーの計算に用いられていた Lennard-Jones ポテンシャルの代わりに EAM ポテンシャルを実装した．その結果，pseudoVASP と VASP とでは，force が全く異なることが分かった．また，EAM ポテンシャルを実装すると，force の大きさは第一原理計算に近づいたが force の向きはバネモデルである Lennard-Jones ポテンシャルとほぼ同じ結果となった．EAM は Lennard-Jones より，はるかに複雑なポテンシャルであるため熱膨張の再現の精密化を期待したが，振る舞いは Lennard-Jones とあまり変わらないという結果が得られた．今後の課題として，EAM ポテンシャルをより精密に実装すること，体積変化コントローラの不具合の確認，別のポテンシャルでの計算が考えられる．

参考文献

- [1] 中井遥 , 「pseudoVASP の開発」 (関西学院大学 理工学部 情報科学科 卒業研究 2012).
- [2] 覚埜聡一郎 , 「圧力一定のモンテカルロシミュレーションコントローラーの開発」 (関西学院大学 理工学部 情報科学科 卒業研究 2013).
- [3] 細見有希 , 「モンテカルロシミュレーションによる Al の自由エネルギー計算」 (関西学院大学 理工学研究科 情報科学専攻 修士論文 2013).
- [4] 神山新一 , 佐藤明著 , 「モンテカルロ・シミュレーション」 ,(朝倉書店,1997).
- [5] 西谷滋人著 , 「固体物理の基礎」 ,(森北出版株式会社,2006) .
- [6] Masaaki IGARASHI 著 , 「ATOMISTIC STUDIES ON EXTENDED LATTICE DEFECTS IN H.C.P. METALS」 ,(1991).

謝辞

本研究を遂行するにあたって、終始多大なるご指導、御鞭撻をいただいた西谷滋人教授に対し、深くご御礼申し上げます。また、同研究室に所属する先輩方、同輩達からの多くの御協力、知識の共有があり、本研究を大成することができました。最後になりますがこの場をお借りして心から深く感謝いたします。