

卒業論文

AI ねじり粒界エネルギーの有限温度第一原理計算

関西学院大学理工学部

情報科学科 西谷研究室

27017599 氏名 天川純平

2021年3月

概要

第一原理計算は0度の状態を意味する基底状態での計算であり、現実での実験では有限温度で行われるため、第一原理計算の結果と実験の結果を比較する事が困難であった。そこで、西谷は有限温度における第一原理計算の手法を開発した。[1] 有限温度での第一原理計算は、調和振動子近似には Einstein モデルを、非調和振動子近似には熱平衡モンテカルロシミュレーションから自由エネルギーを計算する Frenkel 法を用いて計算される。本研究では、Al ねじり粒界に有限温度 Einstein モデルを適用し、その温度依存性を求めることを目的とした。また、粒界 Energy の有限温度第一原理計算では、Einstein モデルのバネ定数決定に大量の第一原理計算が必要であり [2]、膨大な計算時間を要することから、計算モデルの等価なサイトを抽出し、その計算時間を減らす手法を考えた。実験の結果、計算時間を1/4にまで減らすことに成功した。この手法を適用し計算を進め、Einstein モデルによって温度依存性を求めた。その結果、温度依存性はあまり見られなかった。

目次

第1章 序論	3
第2章 手法	4
2.1 第一原理計算	4
2.2 VASP	4
2.3 外部 relax での最安定配置計算	4
2.4 Einstein model	5
2.4.1 Einstein 計算	6
2.5 等価サイト	6
2.5.1 twist_viewer	6
2.6 maple での fitting 表示	7
第3章 結果	8
3.1 3×3 モデルでの等価なサイトの検出	8
3.2 5×5 モデルでの外部 relax での最安定配置計算	10
3.3 Einstein 計算	15
3.4 maple での fitting	18
3.5 Einstein モデルによる twist boundary の温度変化	21
第4章 総括	24

目 次

3.1	fcc 金属の $\langle 100 \rangle$ 方位の対称ねじり粒界の粒界面の上下の原子配置の透視図	8
3.2	fcc 金属の $\langle 100 \rangle$ 方位の対称ねじり粒界の 0-7 層の平面図	9
3.3	twist_viewer での各層のサイトナンバーの描画.	11
3.4	auto_calc で求めた計算 data	11
3.5	5×5 model 二次元 fitting の plot	12
3.6	data を絞る前の plot	14
3.7	data を絞った後の plot	14
3.8	等方的に膨張する model	15
3.9	5×5 model twist_viewer での各層のサイトナンバーの描画.	16
3.10	ex:vol=0.98,site0,x,y,z 方向の energy の data	18
3.11	fitting 成功例:098_0_x	19
3.12	fitting 失敗例:098_0_z	19
3.13	Vasp の計算結果 (失敗例) vol=0.98,dev=0.1	20
3.14	Vasp の計算結果 (成功例) vol=0.98,dev=0.2	20
3.15	修正後の fitting:098_0_z	21
3.16	3×3 model での twist 粒界の温度によるエネルギー変化	22
3.17	5×5 model での twist 粒界の温度によるエネルギー変化	22

第1章 序論

Al の対称傾角粒界エネルギーを有限温度における第一原理計算で求める手法を西谷が開発した [1]. 有限温度における第一原理計算は, 調和振動子近似には Einstein モデルを, 非調和振動子近似には熱平衡モンテカルロシミュレーションから自由エネルギーを計算する Frenkel 法を用いて計算される.

本研究では, Al ねじり粒界に有限温度 Einstein モデルを適用し, その温度依存性を求めることを目的とする. 粒界 Energy の有限温度第一原理計算では, Einstein モデルのバネ定数決定に大量の第一原理計算が必要となる [2]. ねじり粒界の傾角の違いにより, 3x3 のモデルでは 40 サイト全てで計算することが可能であるが 5x5 のモデルでは 104 サイトとなる. 100 原子程度のサイズの計算では, 系のエネルギー計算は一回あたり 10 分程度である. これを 100 原子, 4 点, 3 方向, 4 体積で計算するとすると, 30 日程度が必要となる [3].

そこで, この膨大な量の計算を減らす手法はないかと考え, 計算モデルの等価なサイトを抽出することにした. 理論上, 計算モデルの等価なサイトを抽出することで計算時間を約 1/4 にまで短縮することができる. つまり, 1ヶ月必要な計算を1週間で終えることが可能になるのだ. この, 等価なサイトの抽出についても本研究の中で行った.

第2章 手法

2.1 第一原理計算

第一原理計算は基底状態での計算である。系の原子の位置を入力として、それを元に電子構造をシュレディンガー方程式に従って計算し、系のエネルギーを出力する [4]。計算がとても複雑であり、膨大な計算時間を要する。

2.2 VASP

VASP とは、第一原理計算を行う計算ソフトである。密度汎関数理論による平面波・擬ポテンシャル法を用いている。擬ポテンシャル法とは内殻電子を除いた価電子だけ考慮することである。全電子を計算するフルポテンシャル法に比べ、高速な計算が可能であり、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ため、高精度での計算が可能である [4]。VASP による計算には、以下のファイルが必要である。

- POSCAR
- INCAR
- POTCAR
- KPOINTS

2.3 外部 relax での最安定配置計算

einstein 計算を行うにあたって、計算するモデルの最安定エネルギーが必要となる。第一原理計算を行う事で原子に働く力を計算し、得られたベクトルに従って原子を移動さ

せ、各層の full relaxation を行う事で各サイトの安定位置を計算し、最安定エネルギーを求める [5]. 最安定配置計算に必要なファイルは以下の通り

- POSCAR
- INCAR
- POTCAR
- KPOINTS
- auto_calc.sh
- auto_calc_2.rb

auto_calc_2.rb では、xy 方向と zz 方向のそれぞれに relax させる。そのため、POSCAR の体積を 0.98 から 1.06 の範囲で変化させ、各体積に対して最安定位置を計算する。ここでいう体積変化とは、POSCAR の x,y の格子定数をその値だけ拡張している事を意味している。計算が終わると同じディレクトリに、各体積に対して full_relax させた POSCAR_full_relaxed が生成される。この POSCAR_full_relaxed を Einstein 計算で利用する。

2.4 Einstein model

有限温度計算には Einstein 法を用いた。Einstein model は原子がそのサイトに釘付けされて、その周りを熱振動しているモデルである [6] [7]. 原子それぞれのサイト i での有限温度での Helmholtz 自由エネルギー F_i は、

$$F_i = E_i^0 - k_B T \ln Z_i \quad (2.1)$$

$$= E_i^0 - k_B T \sum_{j=x,y,z} \ln \left(\frac{\exp(-\hbar\omega_j/k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega_j/k_B T)} \right) \quad (2.2)$$

で求められる。ここで E_i^0 は基底状態のエネルギーを、 ω_j は x, y, z 方向のバネ定数から求めた振動数を表している。

2.4.1 Einstein 計算

einstein 計算では、系のエネルギーを求めることができる。エネルギーはある値に収束していく。計算に必要なファイルは以下の通り

- INCAR
- POSCAR
- POTCAR
- KPOINTS
- einstein_calc.sh
- einstein_calc.rb

2.5 等価サイト

粒界 Energy の有限温度第一原理計算では、Einstein モデルのバネ定数決定に大量の第一原理計算が必要となる [2]。ねじり粒界の傾角の違いにより、3x3 のモデルでは 40 サイト全てで計算することが可能であるが 5x5 のモデルでは 104 サイトとなる。100 原子程度のサイズの計算では、系のエネルギー計算は一回あたり 10 分程度である。これを 100 原子、4 点、3 方向、4 体積で計算するとなると、30 日程度が必要となる [3]。計算モデルの等価なサイトを抽出することで、この膨大な計算の量を激減させることができる。実験データは VASP を用いて、それぞれのサイトで微量移動させて計算を行い、そのエネルギーをフィッティングすることでバネ定数を求める。twist_viewer によって描画された各層の図の目視による確認と、計算で求めた各サイトのバネ定数の値の比較によって等価なサイトを抽出する。

2.5.1 twist_viewer

twist_viewer は、ねじり粒界を見やすく表示するために、描画機能に優れた processing 言語で記述されたプログラムである。今回のモデルでは、各層ごとのサイトナンバーを表示するように変更して 2 層ごとに表示させた。

以下のプログラムは, twist_viewer の一部である.

```
void draw() {
    ellipseMode(RADIUS); // Set ellipseMode to RADIUS
    background(255);

    rect(-0.5*x_lat+width/2, 0.5*y_lat+height/2, x_lat, -y_lat);
    draw_atom(true, 0.125, 0.0, 1.0); // 0-7
    // draw_atom(true, 0.125, 0.125, 0.5-0.125); // 1-2
    // draw_atom(true, 0.125, 0.5-0.125, 0.5+0.125); // 3-4
    // draw_atom(true, 0.125, 0.5+0.125, 1.0-0.125); // 5-6

    draw_tilt_rect(153);
    endRecord();
}
```

ここで, 表示したい層の行のコメントアウトを外してプログラムを動かすことで, 各層ごとの図を描画することができる.

2.6 maple での fitting 表示

vasp で計算した自由エネルギーの計算結果の正誤を確認するために, maple を使って計算結果の fitting 表示を行う.

第3章 結果

3.1 3×3 モデルでの等価なサイトの検出

3×3 のモデルで等価なサイトを抽出する. 図 3.1, 図 3.2 は, fcc 金属の $\langle 100 \rangle$ 方位の対称ねじり粒界 (twist grain boundary) の粒界面の上下の原子配置の透視図と平面図であり, それぞれ, 透視図中の 0-7 層と各サイトナンバー, 0-7 層の平面図と各サイトナンバーを表している [8].

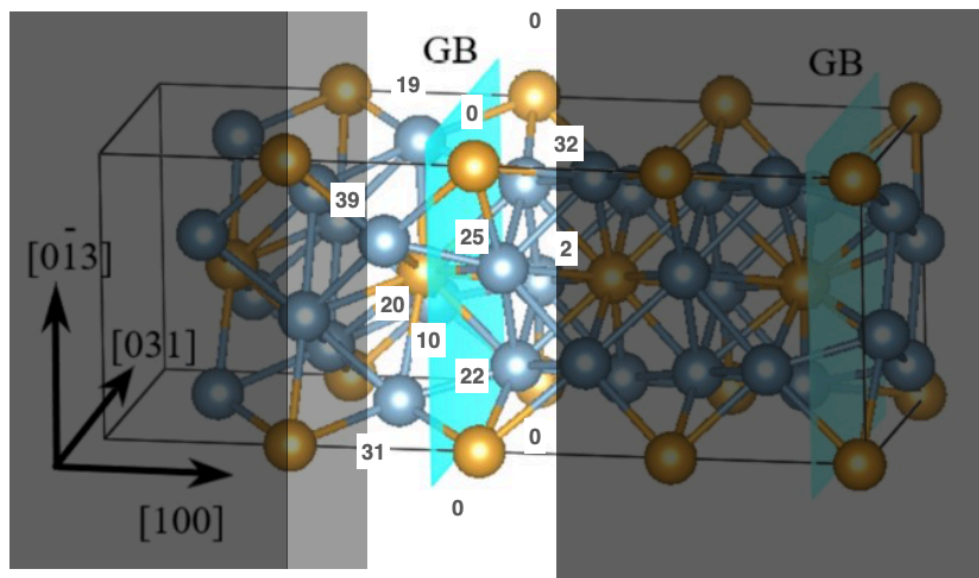


図 3.1: fcc 金属の $\langle 100 \rangle$ 方位の対称ねじり粒界の粒界面の上下の原子配置の透視図

3×3 のモデルでのデータの一部として No.0\ No.4 のサイトのバネ定数を示した.

```
no, E_0, k_x, k_y, k_z]
```

```
vol_0:=[
```

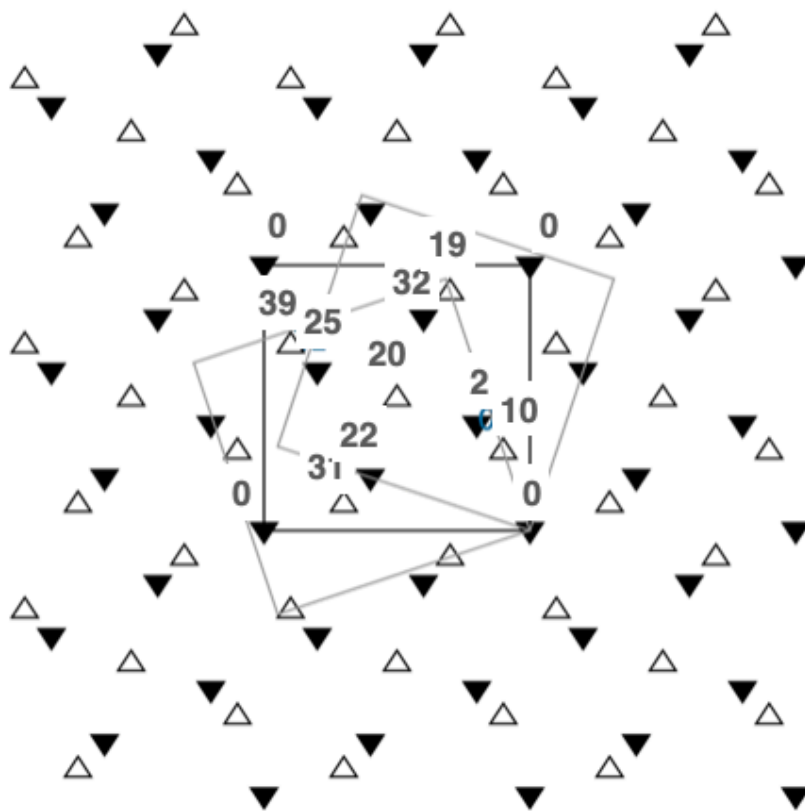


図 3.2: fcc 金属の $\langle 100 \rangle$ 方位の対称ねじり粒界の 0-7 層の平面図

[0, -147.60127, 1.47321, 1.46964, 1.59114],
 [1, -147.60134, 2.34843, 2.37286, 2.13214],
 [2, -147.60142, 2.24814, 2.03157, 2.98286],
 [3, -147.60132, 2.31893, 2.31729, 2.53493],
 [4, -147.60143, 2.24814, 2.03171, 2.98250],
 ...

この中で特徴的なのは k_z の値で、例えば、No.2 と No.4 の値が一致している。VASP の計算で得られた、バネ定数の z 方向の値に従って、サイトを分類した表が表 3.1 である。

表 3.1: 3×3 model サイトの分類.

k_z 値	sites
2.97	2, 4, 8, 10, 13, 14, 17, 19, 22, 25, 28, 31, 32, 35, 36, 39
2.53	3, 9, 16, 23
2.13	1, 5, 7, 11, 12, 15, 18, 21, 24, 26, 29, 30, 33, 34, 37, 38
1.59	0, 6, 20, 27

また、twist_viewer での描画の様子を図 3.3 に示した。サイト 3 は 1-2 層の左下隅に位置する。これと等価なサイトと思われる、サイト 23 は同じ層の中心に位置する。同様に、5-6 層の左下、中心が 9,16 サイトに対応している。他の等価サイトも同様で、VASP で得られたバネ定数による分類と、各層の位置で読み取れるサイトの分類が一致している。この作業によって、等価なサイトの検出方法がわかったため、同じ方法で次の step である 5×5 のモデルでも等価なサイトを検出する。

3.2 5×5 モデルでの外部 relax での最安定配置計算

einstein 計算を行うにあたって、計算するモデルの最安定エネルギーが必要となる。そこで、今回の 5×5 のモデルで外部緩和によって最安定エネルギーを求める。

まずはじめに、auto_calc.2.rb を使って各体積ごとの energy の data を入手する。出力された data を使って maple で二次元 fitting を行い、 5×5 モデルでの最安定位置を取得する。

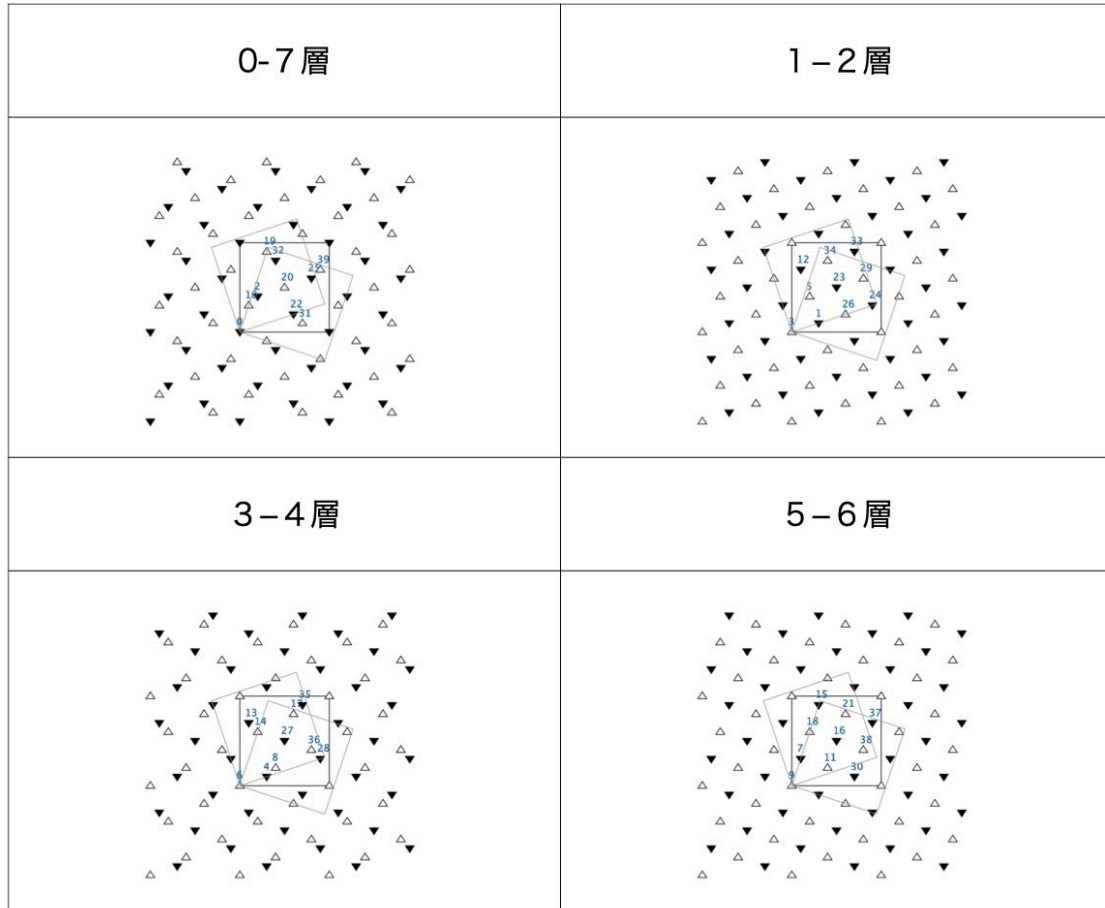


図 3.3: twist_viewer での各層のサイトナンバーの描画.

```

data:=
[[[0.98, 0.98, -379.5304], [0.98, 1.0, -381.41713], [0.98, 1.02, -382.58181],
[0.98, 1.04, -383.10249], [0.98, 1.06, -383.2116],[1.0, 0.98, -381.71184],
[1.0, 1.0, -382.98824], [1.0, 1.02, -383.64332], [1.0, 1.04, -383.74619],
[1.0, 1.06, -383.35286],[1.02, 0.98, -382.51153], [1.02, 1.0, -383.05975],
[1.02, 1.02, -383.22783], [1.02, 1.04, -382.88262], [1.02, 1.06, -382.13631],
[1.04, 0.98, -382.14073], [1.04, 1.0, -382.05387], [1.04, 1.02, -381.60119],
[1.04, 1.04, -380.87813], [1.04, 1.06, -379.76181],[1.06, 0.98, -380.65412],
[1.06, 1.0, -380.11514], [1.06, 1.02, -379.1439], [1.06, 1.04, -377.92187],
[1.06, 1.06, -376.49589]];

```

図 3.4: auto_calc で求めた計算 data

図 3.4 が energy の data であり, 図 3.5 が maple で 3 次元 plot を行った結果である. s が xy 軸方向の変化を表しており, t が z 軸方向の変化を表している.

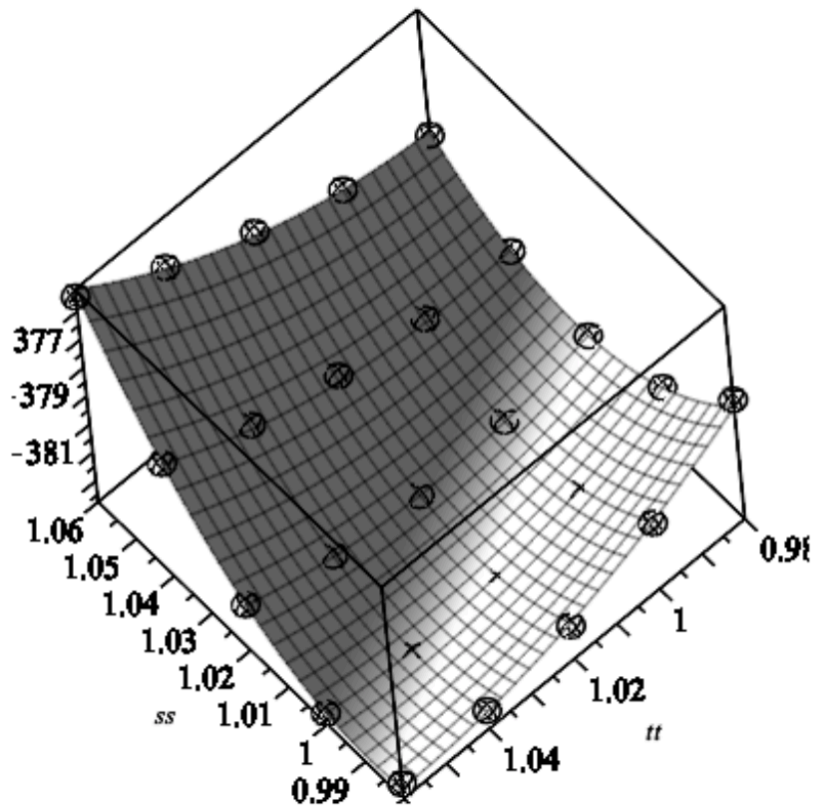
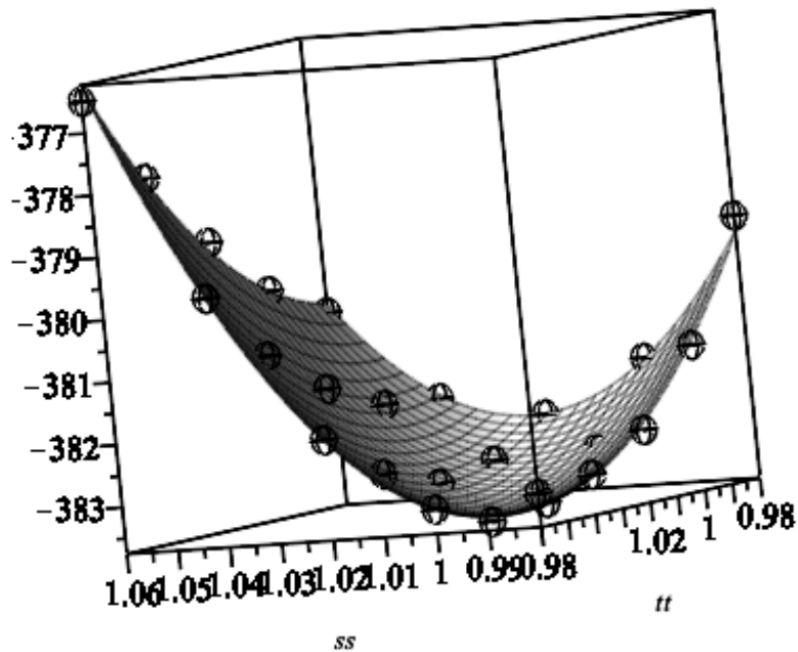


図 3.5: 5×5 model 二次元 fitting の plot



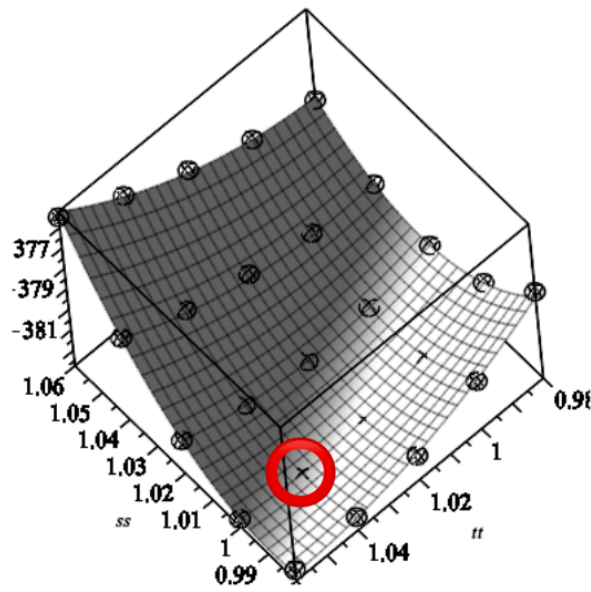
この図から、 $ss=1.00$, $tt=1.04$ あたりに minimum があることがわかる。fitting curve から出した最小値は次のとおり。

```
solve({eq1=0,eq2=0});
{s = 0.9977554143, t = 1.040658673}
E1:=subs(s1, f1(s,t));
E1 := -383.617823
```

次に,data をより狭い範囲に絞った場合の計算を行った。その結果が以下の通りである。

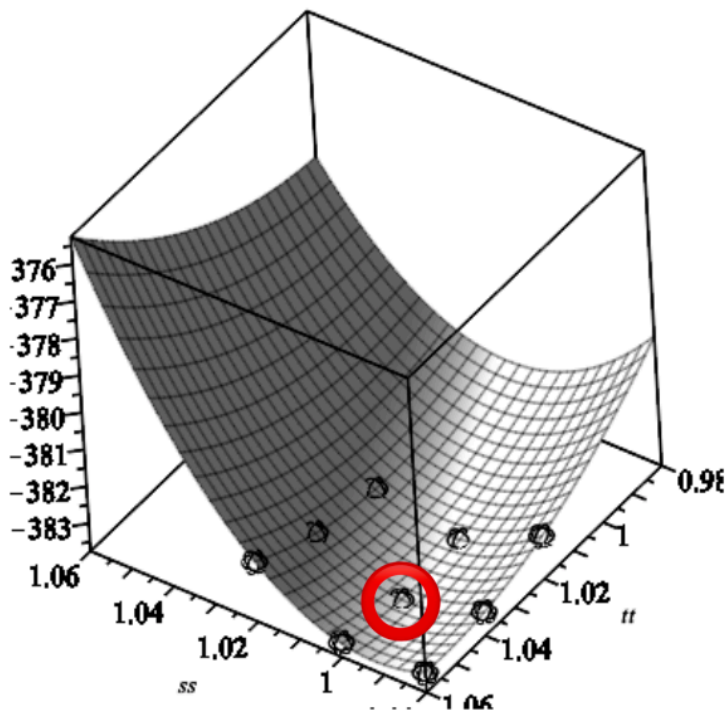
```
s2:=solve({eq1=0,eq2=0});
s2 := {s = 1.000307916, t = 1.033933766}
E2:=subs(s2, f1(s,t));
E2 := -383.743657
```

data を絞った場合、 s が 0.003 , t が 0.007 変わっており、また、エネルギーの値が低かった
ので、この値を最安定の値として採用する。ここで特に t の値の変化が重要であり、これ



{s = 0.9977554143, t = 1.040658673}

図 3.6: data を絞る前の plot



{s = 1.000307916, t = 1.033933766}

図 3.7: data を絞った後の plot

によって、より精確な最安定位置を導き出すことができた。図 3.6 が data を絞る前の plot であり、図 3.7 が絞った後の plot である。

赤の丸が最安定の点を表している。data を絞った場合と、絞る前の plot を比較すると、最安定の点の表示がより分かりやすくなっていることがわかる。ここで出てきた最安定の値を POSCAR_0.5_full_relaxed として採用し、次の step である einstein 計算で使用する。

今回の計算では、等方的に膨張収束すると仮定して計算を進める。等方的に膨張収束するとは、例えば xy 軸方向に 1.02 倍膨張すれば、z 軸方向にも 1.02 倍膨張するということである。model を 図 3.8 に示す。[8]

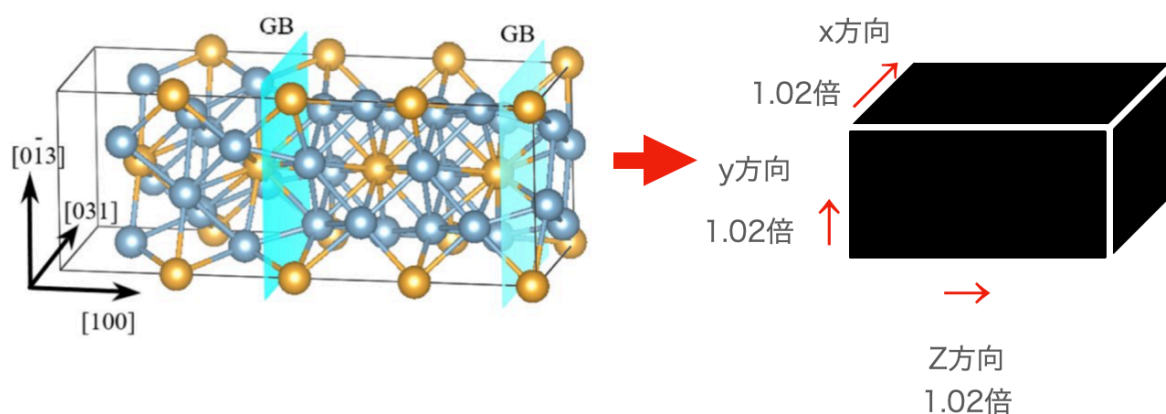


図 3.8: 等方的に膨張する model

3.3 Einstein 計算

Einstein model に基づいて、各サイトの各方向のバネ定数を求める。計算には、vasp という計算ソフトを用い、その vasp を asura というクラスターマシンで扱うことにより、今回の einstein 計算を行った。前項で求めた最安定の値 POSCAR_0.5_full_relaxed を POSCAR として計算を進める。

以下の einstein_calc.sh により vasp を用いて einstein 計算を行う。

```
#!/bin/sh
#$ -cwd
```

```

#$ -V -S /bin/bash
#$ -q all.q@asura5
#$ -pe smp 32
#$ -N twist

```

```
export LD_LIBRARY_PATH=${LD_LIBRARY_PATH}:/usr/local/libgmp
```

```
ruby ../../bin/einstein_calc.rb 1.00 '3, 16, 1, 19, 13, 14, 0, 5' 32
```

einstein 計算によって求めた各サイトのバネ定数の値から、2章に記載した内容と同じ手法で等価なサイトを分類していく。まずは目視での等価なサイトの判別を行うために、twist_viewer で各層ごとの図を表示する。図 3.9 が各層ごとの描画である。

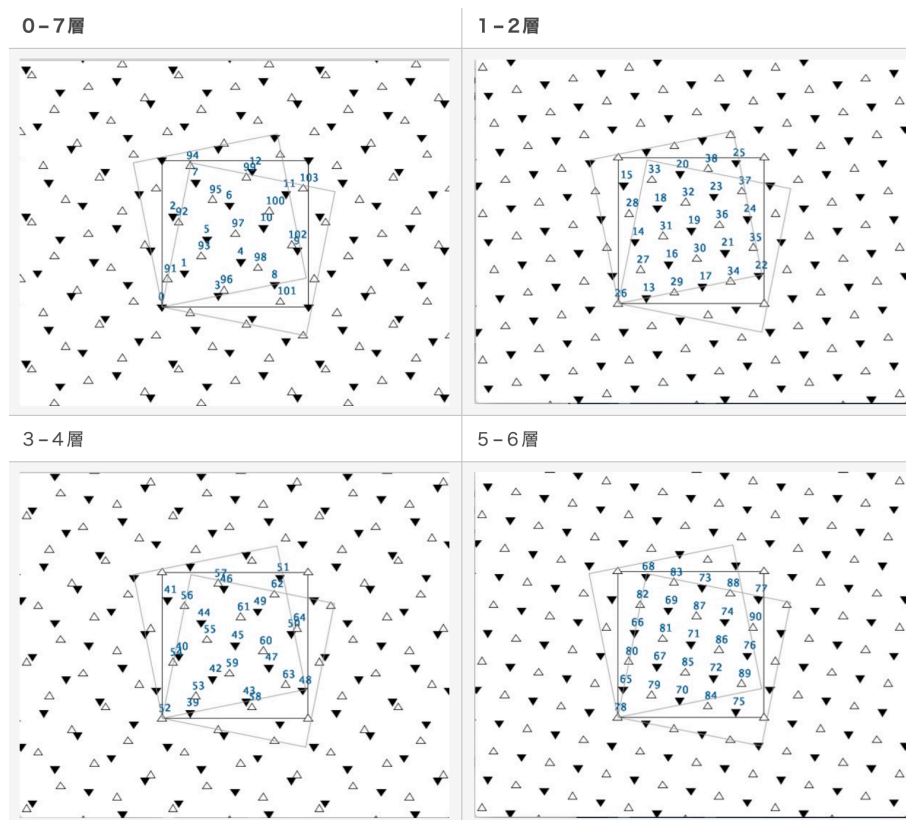


図 3.9: 5x5 model twist_viewer での各層のサイトナンバーの描画。

次に、計算結果の一括回収を行うプログラム calc_site.ks.rb で回収した、各サイトの xyz 方向のバネ定数の data を比較し、各値ごとにサイトを分類する。回収した data の一部が

以下の通りである.

```
no,    E_0,    k_x,    k_y,    k_z]
vol_4:=[
[ 0,   -378.60649, 0.97971, 0.98114, 1.05379],
[ 1,   -378.60651, 1.50350, 1.08221, 1.71907],
[ 2,   -378.60657, 1.36457, 1.36279, 2.05007],
[ 3,   -378.60657, 1.36279, 1.36521, 2.05121],
[ 4,   -378.60651, 1.03121, 1.07236, 1.40000],
[ 5,   -378.60650, 1.03336, 1.07386, 1.40021],
...
```

ここで注意したいのが、 3×3 のモデルでは k_z の値のみで比較できていたが、 5×5 のモデルでは k_x, k_y, k_z の3つの値を比較しなければならないことである。 3×3 のモデルでは、 k_z の値が、それぞれはっきり区別されていたが、 5×5 のモデルの場合、 k_z の値は似ていても、 k_z, k_y の値が違うということが多かったので、3つの値を比較する必要があるのだ。この作業の結果、8つの値にサイトを分類することができた。サイトを分類した結果の表は以下の通りである。

表 3.2: 5x5model サイトの分類

k 値	sites
2.05	2, 3, 9, 12, 40, 43, 46, 50, 54, 57, 58, 64, 92, 96, 99, 102
1.72	1, 7, 8, 11, 42, 44, 47, 49, 53, 56, 62, 63, 93, 95, 98, 100
1.40	4, 5, 6, 10, 39, 41, 48, 51, 55, 59, 60, 61, 91, 94, 101, 103
1.33	16, 18, 21, 23, 27, 33, 34, 37, 67, 69, 72, 74, 79, 82, 88, 89
1.32	14, 17, 20, 24, 28, 29, 35, 38, 66, 70, 73, 76, 80, 83, 84, 90
1.30	13, 15, 22, 25, 30, 31, 32, 36, 65, 68, 75, 77, 81, 85, 86, 87
1.11	19, 26, 71, 78
1.05	0, 45, 52, 97

表の8つの値それぞれのサイト群の中から、一つずつサイトを抜き出し、計算を実行した。今回、体積を 0.98,1.00,1.02,1.04 の4通りに変更した場合の計算が必要であり、 5×5 のモデルでは計 104 個のサイトが存在するため、本来なら $104 \text{sites} \times 4 \text{通り}$ の 416 個の

計算が必要なのだが、等価なサイトを検出するための1通りの計算で済むため、等価なサイトを検出することによって、計算量を $104 / 416 = 1 / 4$ にすることができた。

これを利用して、体積を 0.98,1.00,1.02,1.04 のそれぞれに変更した場合の自由 energy の計算を実行した。

3.4 maple での fitting

第5章で自由エネルギーの計算を行った。その計算結果の正誤を確認するために、maple で計算結果の fitting 表示を行う。自由 energy の計算結果の data の例が以下の図 3.10 である。

```
data:=[[0.98],[-0.2,-379.429080],
[-0.1, -379.505170],
[0.0,-379.530400],
[0.1, -379.505060],
[0.2, -379.428800],
[-0.2,-379.428970],
[-0.1,-379.505110],
[0.0,-379.530400],
[0.1, -379.505370],
[0.2,-379.429290],
[-0.2,-379.416190],
[-0.1,-379.423540],
[0.0, -379.530400],
[0.1, -379.530420],
[0.2, -379.401020]];
```

図 3.10: ex:vol=0.98,site0,x,y,z 方向の energy の data

この data は、上から5つ区切りでそれぞれ、x 方向、y 方向、z 方向を data を表している。x 方向の data を maple で plot した結果が図 3.11 である。

図の点が data の energy の値であり、点は fitting curve に沿っている。このことから、計算は成功していることがわかる。

次に、z 方向の data を maple で plot した結果が図 3.12 である。

点が data の energy の値なのだが、x 方向の時と違い、点が fitting curve から明らかにずれている。このことから、計算が失敗していることがわかる。

また、図 3.12 から、dev が 0.1,-0.1 の時の値が間違っていると予測できる。そこで、計算が成功していると思われる dev = 0.2 である場合と計算が失敗していると思われる dev

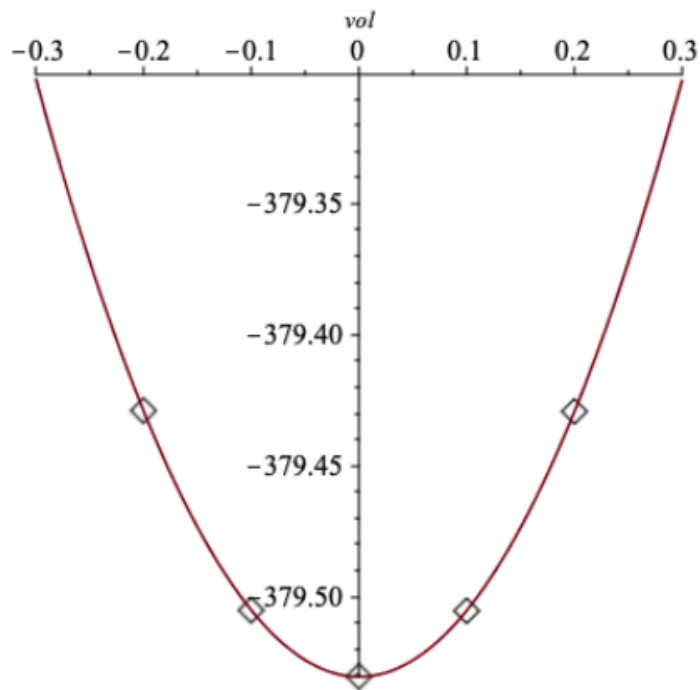


图 3.11: fitting 成功例:098_0_x

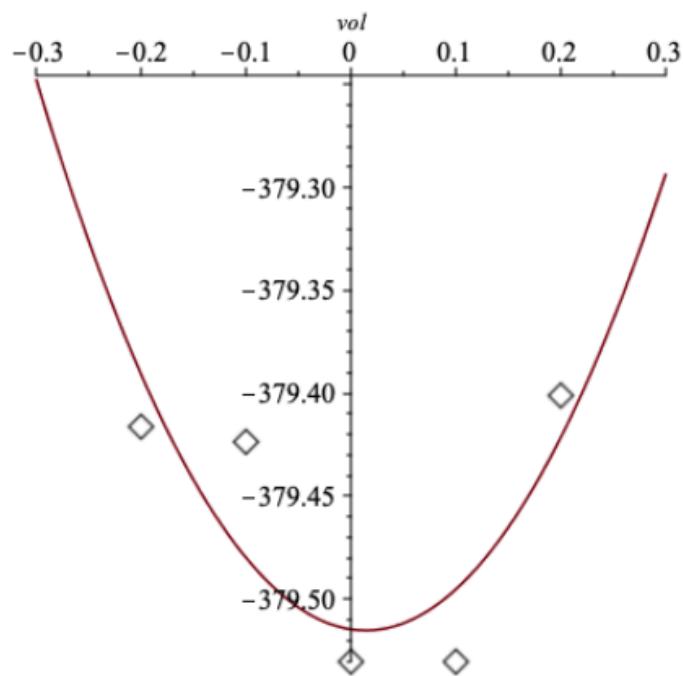


图 3.12: fitting 失败例:098_0_z

= 0.1 である場合のそれぞれの計算結果を詳しく調べてみる。下の図 3.13 の data が, dev = 0.1 の場合の計算結果の表示であり, 図 3.14 の data が, dev = 0.2 の場合の計算結果の表示である。

```

N      E      dE      d eps      ncg      rms      rms(c)
DAV:  1      0.190626283077E+03      0.19063E+03      -0.68029E+04      6048      0.625E+02
DAV:  2     -0.355702758484E+03     -0.54633E+03     -0.52012E+03      7200      0.109E+02
DAV:  3     -0.382049739436E+03     -0.26347E+02     -0.25638E+02      7560      0.205E+01
DAV:  4     -0.382404604350E+03     -0.35486E+00     -0.35406E+00      7344      0.258E+00
DAV:  5     -0.382408434388E+03     -0.38300E-02     -0.38292E-02      7524      0.272E-01      0.101E+01
DAV:  6     -0.380535216902E+03      0.18732E+01     -0.24957E+00      7272      0.222E+00      0.623E+00
DAV:  7     -0.379642941699E+03      0.89228E+00     -0.68697E-01      7452      0.130E+00      0.206E+00
DAV:  8     -0.379560309284E+03      0.82632E-01     -0.67762E-01      7452      0.130E+00      0.658E-01
WARNING: DENTET: can't reach specified precision
Number of Electrons is NELECT = 312.022520513959
DAV:  9     -0.379303595851E+03      0.25671E+00     -0.31295E-01      7308      0.882E-01BRMIX: very serious problems
the old and the new charge density differ
old charge density: 312.00000 new 312.02252
0.191E-01
WARNING: DENTET: can't reach specified precision
Number of Electrons is NELECT = 312.010617320071
DAV: 10     -0.379406346176E+03     -0.10275E+00     -0.21217E-02      7128      0.227E-01BRMIX: very serious problems
the old and the new charge density differ
old charge density: 312.02252 new 312.01062
0.921E-02

```

図 3.13: Vasp の計算結果 (失敗例) vol=0.98,dev=0.1

```

N      E      dE      d eps      ncg      rms      rms(c)
DAV:  1      0.190891283684E+03      0.19089E+03     -0.68033E+04      6048      0.625E+02
DAV:  2     -0.355633138094E+03     -0.54652E+03     -0.52032E+03      7200      0.109E+02
DAV:  3     -0.381995371067E+03     -0.26362E+02     -0.25652E+02      7560      0.205E+01
DAV:  4     -0.382350967785E+03     -0.35560E+00     -0.35483E+00      7380      0.258E+00
DAV:  5     -0.382354666221E+03     -0.36984E-02     -0.36792E-02      7488      0.269E-01      0.101E+01
DAV:  6     -0.380443539499E+03      0.19111E+01     -0.26848E+00      7308      0.230E+00      0.623E+00
DAV:  7     -0.379595815283E+03      0.84772E+00     -0.89844E-01      7560      0.151E+00      0.222E+00
DAV:  8     -0.379539699280E+03      0.56116E-01     -0.15727E+00      7128      0.192E+00      0.101E+00
DAV:  9     -0.379398980931E+03      0.14072E+00     -0.61374E-01      7380      0.122E+00      0.192E-01
DAV: 10     -0.379401306883E+03     -0.23260E-02     -0.43635E-02      7200      0.325E-01      0.111E-01
DAV: 11     -0.379401130595E+03      0.17629E-03     -0.23456E-03      7560      0.881E-02      0.723E-02
DAV: 12     -0.379401050267E+03      0.80328E-04     -0.14723E-03      7560      0.596E-02      0.305E-02
DAV: 13     -0.379401019686E+03      0.30582E-04     -0.48285E-04      6624      0.325E-02
1 F= -.37940102E+03 E0= -.37940102E+03 d E =0.000000E+00
writing wavefunctions

```

図 3.14: Vasp の計算結果 (成功例) vol=0.98,dev=0.2

dev = 0.1 の結果を見てみると, 計算の途中で error が発生していることがわかる。それと比べ, dev = 0.2 の場合は, error がなくスムーズに計算が進んでいることがわかる。dev = 0.1 の場合は, error が発生しているにも関わらず, 無理やり計算が終了されているのだ。そこで error が起きていた箇所を西谷教授が再計算を行った。fitting 表示により計算結果の正誤を確認したところ, 再び error が見つかった。これは plot が役に立ったと言える。

このようにして, maple での fitting 表示により計算ミスを見つけることができた。各体積に対しての各サイトの xyz 方向の全ての data について fitting を行ったが, 計算に失敗

していたのは幸い、全計算のうちわずか2点のみであった。最終の計算に及ぼすこの影響はわずかではあったが、目視による確認が役に立った。今回は、errorの原因が分からなかったため、計算に失敗した2点に関しては目を瞑ることにし、残りの3点で fitting を行った。その結果が図 3.15 である。

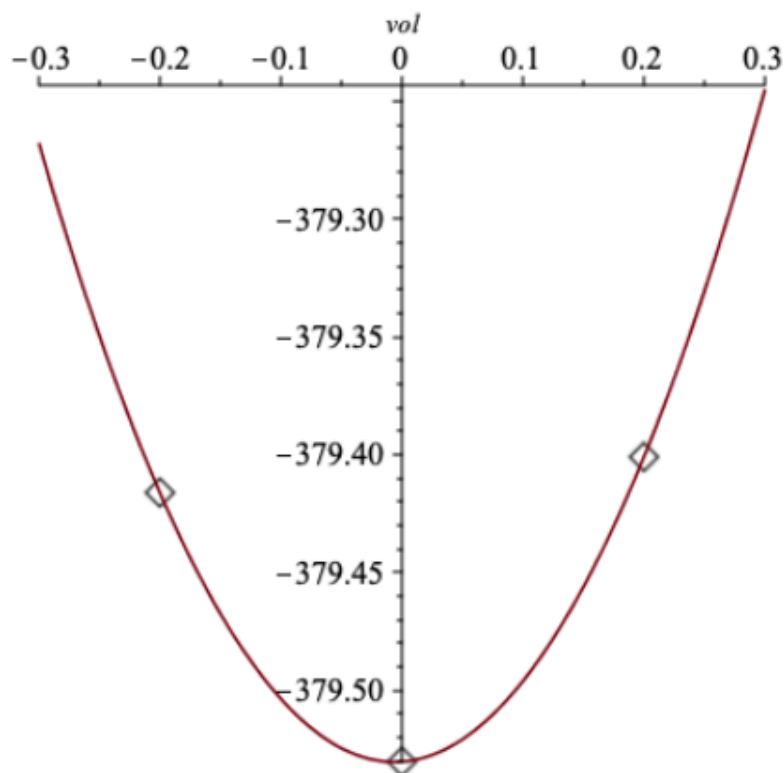


図 3.15: 修正後の fitting:098_0.z

図から点が fitting curve に沿っていることがわかる。よって、今回はこの結果を採用することとする。

3.5 Einstein モデルによる twist boundary の温度変化

最後に、twist 粒界の温度によるエネルギー変化を Einstein モデルで計算する。結果は図 3.16, 図 3.17 の通り

2つのモデルを比較すると、似ている点はエネルギーの変化の傾きで、どちらの model も温度が高くなるにつれてエネルギーが低くなっている。違う点としては、 3×3 model

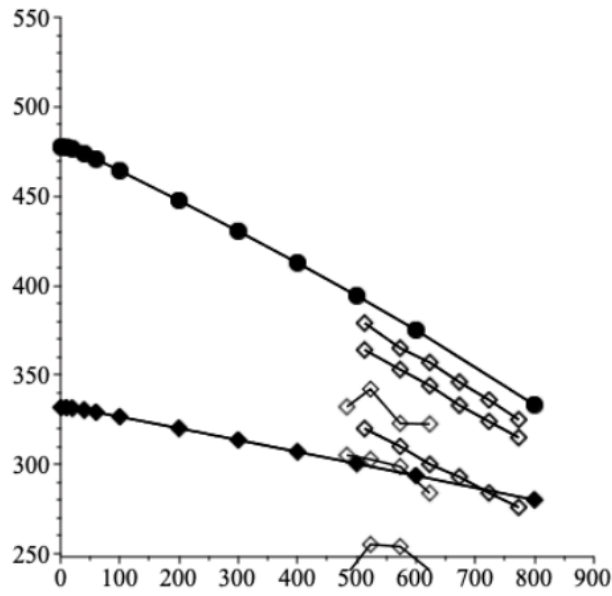


図 3.16: 3×3 model での twist 粒界の温度によるエネルギー変化

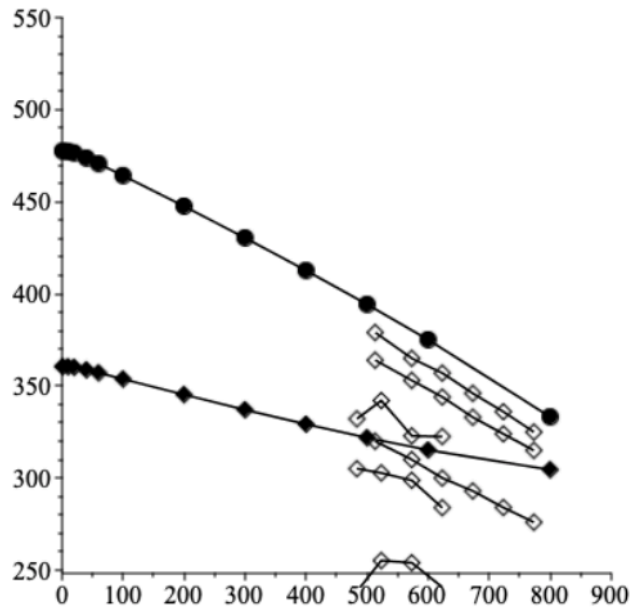


図 3.17: 5×5 model での twist 粒界の温度によるエネルギー変化

と比べ, 5×5 modelの方が全体的にエネルギーが高いことが挙げられる. また, 温度依存性はあまり見られないという結果になった.

第4章 総括

本研究では、Al ねじり粒界に有限温度 Einstein モデルを適用し、その温度依存性を求めることを目的とした。また、第一原理計算はとても複雑な計算であり、膨大な計算時間を要することから、計算モデルの等価なサイトを抽出し、その計算時間を減らす手法を考えた。実験の結果、計算時間を大幅に短縮することに成功した。この手法を適用し計算を進め、Einstein モデルによって温度依存性を求めた。その結果、温度依存性はあまり見られなかった。

謝辞

本研究を行うにおいて、終始多大なる心温かい御指導、御鞭撻を頂いた西谷滋人教授に対し、深く御礼申し上げます。また、本研究の進行の中で、同研究室に所属する同輩達、並びに先輩方からの多くの御協力があり、様々な知識の共有を頂いたことに心から感謝の意を示します。本当にありがとうございました。

参考文献

- [1] S. R. Nishitani (2020) Finite-temperature first-principles calculations of Al $\langle 100 \rangle$ symmetric tilt grain-boundary energy, Philosophical Magazine, DOI: 10.1080/14786435.2020.1855371.
- [2] 西谷滋人, Al 粒界エネルギーの有限温度第一原理計算, 日本金属学会,(2020-09-17),S4.11.
- [3] daddygongon,twist viewer,<https://nishitani.qiita.com/daddygongon/items/9aacc25a3c588120d570>.
- [4] 西谷 滋人,『はじめての VASP 原理から使用法,適用例まで』,(2011),
https://ist.ksc.kwansei.ac.jp/~nishitani/?c=plugin;plugin=attach_download;p=RecentPublications;file_name=11VASPManual.pdf
- [5] daddygongon,check relaxation の使い方, <https://nishitani.qiita.com/daddygongon/items/e86794b263726906e328?ref=incremental>.
- [6] 森川 耀,「Ti bcc-hcp 相変態 有限温度第一原理計算」, 卒業論文, (関西学院大学, 2021).
- [7] 川崎拓也,「Al 単一空孔の有限温度第一原理計算」, 卒業論文, (関西学院大学, 2021).
- [8] F.J.H.Ehlers,M.Seydou,D.Tingaud,F.Maurel,Y.Charles,et al..H induced decohesion of an Al grain boundary investigated with first principles: General conditions for instant break - age and local delayed fracture.Computational Materials Science,Elsevier,2019,pp.109403. 10.1016/j.commatsci,2019.109403.hal-02367144.