

卒業論文

Al $\langle 111 \rangle$ 表面での Frenkel 計算

関西学院大学理工学部

情報科学科 西谷研究室

27016699 山田真大

2021年3月

概要

現実での実験では有限温度で行われる。第一原理計算は基底状態での計算であるため、実験の結果と第一原理計算による計算結果と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]。有限温度における第一原理計算は、調和振動子近似である Einstein model による計算を行う Einstein 法と、非調和効果取り入れたモンテカルロシミュレーションから求めることが出来る Frenkel 法を用いて計算を行う。第一原理計算は PAW 型擬ポテンシャル法と平面波基底を用いた第一原理計算ソフトである VASP を用いて行う。

本研究では、Al(111) 表面において Einstein 法を行い、その後 Frenkel 法による非調和効果を取り入れた計算を行う事にした。MC step による表面間距離がステップ数が増えるにつれ徐々に上昇していった。この膨張はある一定の値へ収束すると考えられ現実を再現出来ている事が期待できた。これにより Frenkel 法による自由エネルギーの低下を観測する事が出来る結果となった。しかし、Al(111) では、Einstein 法を行った段階で自由エネルギーが低下し、Frenkel 法による自由エネルギーの低下は少なく、Frenkel 法による影響が少ないという結果も観測された。

目次

| | |
|--------------------------------|----|
| 第1章 序論 | 3 |
| 第2章 手法 | 4 |
| 2.1 VASP | 4 |
| 2.2 Einstein 法 | 4 |
| 2.3 Frenkel 法 | 5 |
| 2.4 スラブモデル | 7 |
| 2.4.1 指数 $\langle 111 \rangle$ | 7 |
| 第3章 結果 | 9 |
| 3.1 完全結晶 | 9 |
| 3.2 Einstein 計算 | 10 |
| 3.3 Frenkel 計算 | 10 |
| 第4章 考察 | 15 |
| 第5章 総括 | 18 |

目次

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Einstein の原理を示すポンチ絵. | 5 |
| 2.2 | Al<100> 対称傾角粒界の Einstein シミュレーションの様子. | 6 |
| 2.3 | VASP model. | 7 |
| 2.4 | スラブモデルのイメージ. | 8 |
| 2.5 | <111> でのスラブモデルのイメージ. | 8 |
| 3.1 | 完全結晶のトータルエネルギーの温度依存性の格子定数断面. | 9 |
| 3.2 | 温度による熱膨張率の変化の様子. | 10 |
| 3.3 | vol=0.98 でのエネルギーとバネ定数. | 11 |
| 3.4 | vol=1.00 でのエネルギーとバネ定数. | 11 |
| 3.5 | vol=1.02 でのエネルギーとバネ定数. | 11 |
| 3.6 | vol=1.04 でのエネルギーとバネ定数. | 12 |
| 3.7 | Al<111> の表面エネルギーの温度依存性. | 12 |
| 3.8 | - | 13 |
| 3.9 | Al<111> の MC シミュレーションによる表面間距離. | 13 |
| 3.10 | Al<111> の $\lambda = 1.0$ でのトータルエネルギーと de/dl の変化. | 14 |
| 4.1 | relaxation の体積依存. | 15 |
| 4.2 | Al<111> のスラブモデルと正方晶歪 | 16 |
| 4.3 | バネ定数の layer 依存性 | 16 |

第1章 序論

第一原理計算は基底状態での電子の運動を数値計算により解く手法である。第一原理計算とは基底状態で行う計算である。基底状態とは温度を持たない、即ち絶対零度の状態を指す。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を行い、系のポテンシャルエネルギーを出力する [1]。計算が複雑で1回あたりの計算に時間がかかってしまう。近年では計算機の性能が向上し、非常に精度の高い計算結果を求めることが出来るようになった。しかし、現実での実験値は有限温度の状態で計測される為、第一原理計算では実験との比較が難しい。

そこで西谷は新しく有限温度の欠陥エネルギーを第一原理計算で求める手法を開発した [2]。西谷は Al の対称傾角粒界エネルギーに適用し、液体金属との接触角計測により平衡状態で求められた実験結果と非常に良い一致を得た。エネルギーの温度変化は Einstein model で求められる結果が支配的で、非調和の効果は小さく、バネ定数の体積変化による温度依存性や、整合界面を作るための刃状転位の free volume が大きく効いていることが判明した。

本研究では、Al(111) 面の表面エネルギーを対象に欠陥エネルギーを計算する事とした。その計算を行う手法として調和振動子近似である Einstein 法、非調和振動の効果モンテカルロシミュレーションから求める Frenkel 法を用いている。

第2章 手法

2.1 VASP

第一原理計算は VASP(Vienna Ab initio Simulation Package) で計算を行う。VASP は PAW 型擬ポテンシャル法と平面波基底を用いた第一原理計算ソフトである。擬ポテンシャル法とは原子中の内殻電子を除いた価電子だけを考慮する事である。そのため全電子を考慮するフルポテンシャル法に比べ高速な計算を可能とする。VASP で計算を行う際には、計算条件を設定する INCAR, k-mesh の設定をする KPOINTS, 格子定数や原子数, 相対座標等を設定する POSCAR, 原子のポテンシャルを設定する POTCAR の4つのファイルが必要となる。計算を行う事でその結果を OUTCAR 等のファイルに出力され、系全体のエネルギーなどの情報が記述される。

2.2 Einstein 法

第一原理計算では基底状態での系のエネルギーしか求める事が出来ない。そこで有限温度での計算を行うために、Einstein 法を用いる。Einstein model は図 2.1 のようにあるサイトに釘付けされているバネに、原子が連結し熱運動をしている調和振動子近似であると捉える。Einstein model における原子それぞれのサイト i での有限温度の Helmholtz 自由エネルギー F_i は

$$\begin{aligned} F_i &= E_i^0 - k_B T \ln Z_i \\ &= E_i^0 - k_B T \sum_{j=x,y,z} \ln \left(\frac{\exp(-\hbar\omega_j/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega_j/k_B T)} \right) \end{aligned} \quad (2.1)$$

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指す。この Einstein 法の第一原理計算には VASP を用いて実行する。

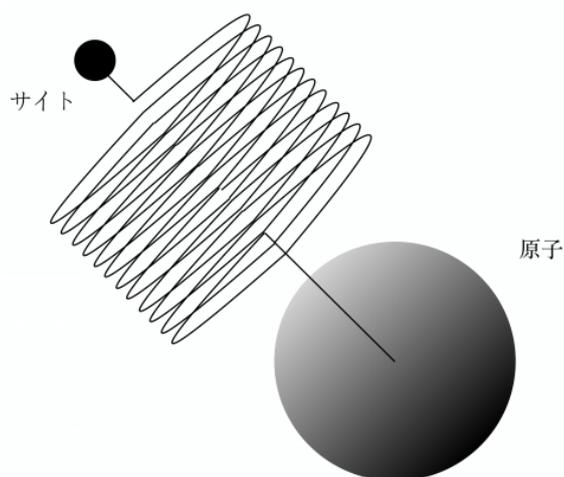


図 2.1: Einstein の原理を示すポンチ絵.

図 2.2 には Al(100) 対称傾角粒界の Einstein シミュレーションの様子を示した [2]. 左には緩和させたときの原子位置を示している. 赤い矢印で示したサイトは粒界上に存在する転位の芯を指している.

右側にはある原子をある方向にずらしたときのエネルギーの変化を示した. 一番上の図は体積を-2%に取ったときの No.2 サイトの z 軸方向への変化を示している. このズレに伴うエネルギー変化は, 赤線で示した 2 次多項式の曲線にきれいにフィットできることがわかる. ところが 0%に変えた x 軸方向では, そのフィッティングが悪くなっていることがわかる. しかし, このスケールで見るとそれほど悪くはない. ところが 4%まで増やすと, 同じサイトの同じ方向でも典型的な非調和の振る舞いが見て取れる.

エネルギーの最大値を 0.044eV, すなわち 513K の温度幅を取ると, 揺らぎの領域は右のような楕円で示されたものとなる. 最大の揺らぎは 0.7\AA 程度で, これが転位芯サイトである. これが Einstein で得られるゆらぎ, あるいは熱振動の描像である.

2.3 Frenkel 法

Frenkel 法は熱平衡モンテカルロを元に Einstein 法に非調和効果を取り入れた計算である. VASP model は Einstein model に Frenkel 法を適用する事で, 図 2.3 のように現実の結晶を再現すると考える. モンテカルロシミュレーションで E_{total} を使用して実行され, 理

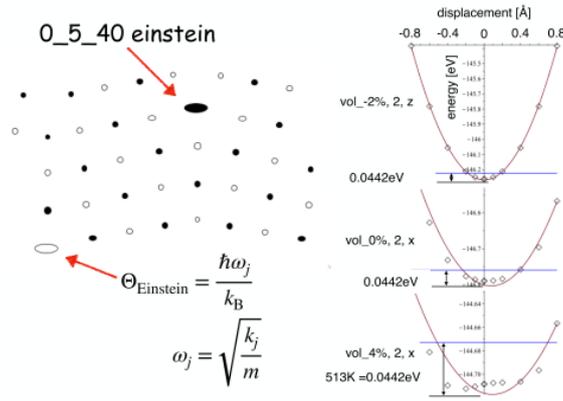


図 2.2: Al<100> 対称傾角粒界の Einstein シミュレーションの様子.

想的な系のエネルギーを

$$E_{\text{total}} = \lambda E_{\text{VASP}} + (1 - \lambda) E_{\text{Einstein}} \quad (2.2)$$

と表す. E_{total} は Einstein model である E_{Einstein} と VASP model である E_{VASP} の和に等しくなる. E_{VASP} は Frenkel 法を用いる事で非調和効果を取り入れたため, 第一原理計算によって得られたエネルギーが非調和な振る舞いをするものと期待する. またそこで得られる自由エネルギーは, 次のようにして得ることが出来る.

式(2.2)を λ で微分すると

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = E_{\text{VASP}} - E_{\text{Einstein}}$$

となる. つまり, $\frac{\partial E}{\partial \lambda}$ は VASP で得られるエネルギーと, Einstein モデルで得られるエネルギーの差を意味しており, これはモンテカルロシミュレーションを実行する間に, 記録しておく.

VASP の自由エネルギー F_{VASP} は解析的に得られる Einstein の自由エネルギー F_{Einstein} からの熱力学積分 (Thermodynamical Integration) を λ を変化させて取ることによって,

$$F_{\text{VASP}} = F_{\text{Einstein}} + \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \left\langle \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda$$

として得られる. ここで被積分関数の括弧はその値の平均を取ることを意味している.

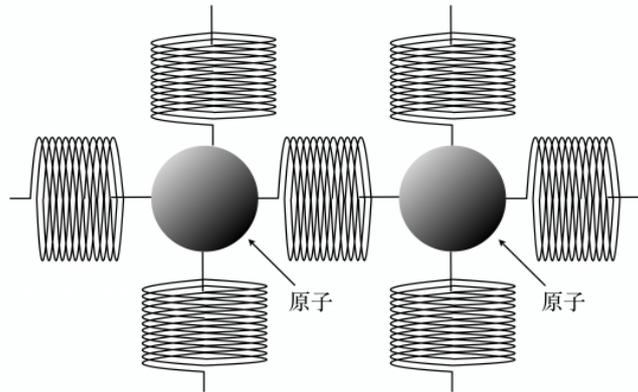


図 2.3: VASP model.

2.4 スラブモデル

Einstein model を用いて表面エネルギーを計算する場合、周期的境界条件に縛られるバンド計算手法を表面に適用しなくてはならない。そこでスラブモデルをイメージする事が重要になってくる。スラブモデルは図 2.4 のように固体が真空層に上下を囲まれたスーパーセルと呼ぶ大きなセルとして考える。スーパーセルには固体のスラブ層と真空層が存在し、そのスラブ層と真空層との隣接する面を表面と捉える。更に周期的境界条件により、1つのスーパーセルが全ての方向へ無限に隣接するモデルと考える。そうすることで現実では有限である表面を無限周期の固体とみなし、平面波を考慮出来るという計算条件を用いて拡張し、バルク全体を表現する事で AI 表面への第一原理計算が行えるようになる。

2.4.1 指数 $\langle 111 \rangle$

$\langle 111 \rangle$ とは、スラブモデルでの表面の取り方を示している。 $\langle 111 \rangle$ での表面は、図 2.5 のように立方体を 2つ並べ、一方の上側の対角線ともう一方の下側の対角線が平行になるように選び、互いの対角線の両端同士を繋げた形となる。スラブモデルの表面と表面の間のスラブ層に原子が存在しスラブ層の上下は真空層でおおわれている。図 2.5 が並ぶことで 1つのスーパーセルとなり、スーパーセルを周期的境界条件で拡張していく。現実での金属の表面に触れているのは真空ではなく大気であるため、酸化物で覆われるが、実験室で

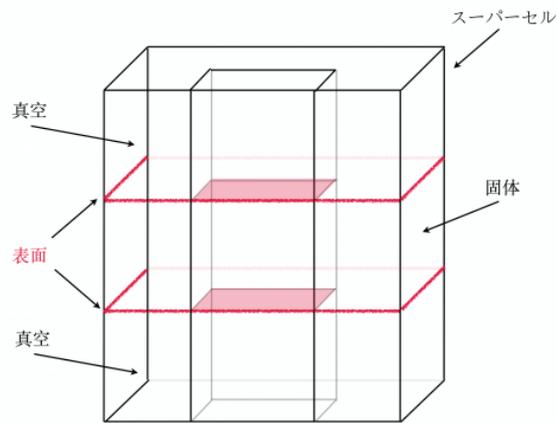


図 2.4: スラブモデルのイメージ.

実験する際には真空中で表面に酸化物が無い状態を観察するため, 第一原理計算においても真空中で固体が覆われているスラブモデルが多用される.

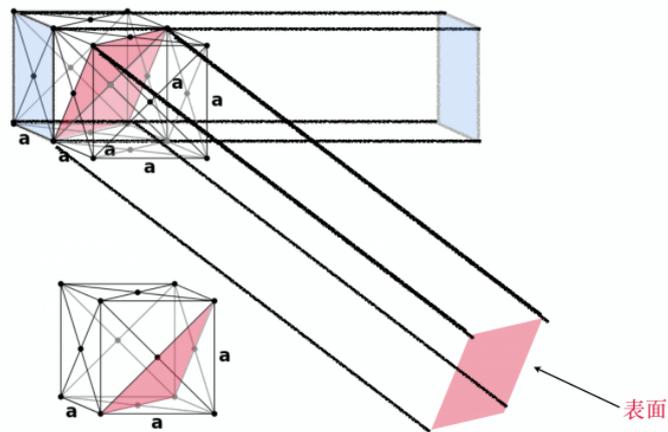


図 2.5: $\langle 111 \rangle$ でのスラブモデルのイメージ.

第3章 結果

3.1 完全結晶

有限温度の計算において、体積膨張が大きく効いてくる。つまり、体積膨張によってバネ定数や基底エネルギーが大きく変化する。よって、対象系の熱膨張を求めるのが第一ステップとなる。

図 3.1 は完全結晶のトータルエネルギーの温度依存性の格子定数断面である。エネルギーの格子定数依存性は、それぞれの温度で最安定の位置があり、それは温度につれて増加していく。これは体積が膨張することを意味している。この最安定位置を示す黒丸を温度に対してプロットすると図 3.2 のような熱膨張率が得られる。これは第一原理計算のよく知られたバイアス効果から実験的に得られる値とは系統的なズレがある。しかし、その傾きとなる熱膨張係数はよく一致する。ここから規定した温度での、VASP で定まる体積を読み取ることが可能である。

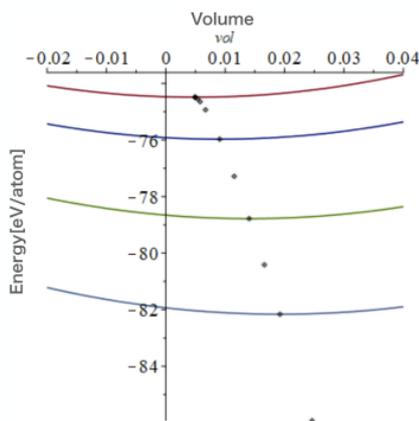


図 3.1: 完全結晶のトータルエネルギーの温度依存性の格子定数断面。

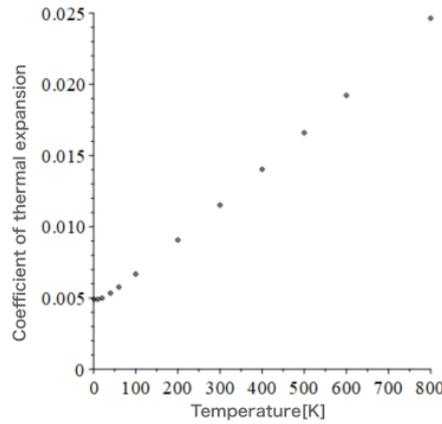


図 3.2: 温度による熱膨張率の変化の様子.

3.2 Einstein 計算

欠陥エネルギー dE は以下の式から求める事が出来る.

$$dE = E_d(n) - nE_p \quad (3.1)$$

(3.1) 式の通り, dE は完全結晶 $E_d(n)$ (n は原子数) と自由エネルギー E_p の差で求まる. Al<111> での Einstein 計算では, 原子数 20 に設定し, 0.98, 1.00, 1.02, 1.04 の各体積でエネルギーとバネ定数の計算を行った. 図 3.3,3.4,3.5,3.6 はそれぞれの体積でのエネルギーとバネ定数の値である. 左から [サイト, 原子数 (20), エネルギー, k_x, k_y, k_z] を表す. k_x, k_y, k_z はバネ定数である. このバネ定数を用いて表面エネルギーの計算を行った. その結果をプロットしたのが図 3.7 である. 横軸を温度, 縦軸を表面エネルギーとしてある. Al<111> での表面エネルギーは, 基底状態となる 0K から温度を上昇させていくと, それに伴って減少するという結果が得られた.

3.3 Frenkel 計算

Al<111> では, 調和振動子近似である Einstein model で表面エネルギー, 即ち自由エネルギーが低下するという結果になった. しかし, <110> や <100> で同様に Einstein 計算を行っても自由エネルギーの低下は見られず, Einstein model による温度依存性が無いという結果を示していた.

```

vol_m2:=[
[ 0, n_atom, -73.23496, 0.87644, 2.57971, 1.16779],
[ 1, n_atom, -73.23497, 0.87684, 2.58074, 1.16779],
[ 2, n_atom, -73.23494, 1.00580, 2.88606, 2.27576],
[ 3, n_atom, -73.23493, 1.00536, 2.88594, 2.27566],
[ 4, n_atom, -73.23495, 1.06871, 2.93403, 2.16443],
[ 5, n_atom, -73.23496, 1.06894, 2.93402, 2.16442],
[ 6, n_atom, -73.23492, 1.07251, 2.89598, 2.11034],
[ 7, n_atom, -73.23492, 1.07250, 2.89594, 2.11033],
[ 8, n_atom, -73.23501, 1.08799, 2.90291, 2.14651],
[ 9, n_atom, -73.23501, 1.08799, 2.90291, 2.14650],
[10, n_atom, -73.23502, 1.08911, 2.90291, 2.14650],
[11, n_atom, -73.23502, 1.08911, 2.90291, 2.14654],
[12, n_atom, -73.23492, 1.07341, 2.89679, 2.11033],
[13, n_atom, -73.23492, 1.07424, 2.89598, 2.11036],
[14, n_atom, -73.23497, 1.06935, 2.93411, 2.16446],
[15, n_atom, -73.23495, 1.06809, 2.93406, 2.16318],
[16, n_atom, -73.23493, 1.00536, 2.88594, 2.27456],
[17, n_atom, -73.23494, 1.00581, 2.88604, 2.27569],
[18, n_atom, -73.23497, 0.87638, 2.58071, 1.16779],
[19, n_atom, -73.23497, 0.87639, 2.58118, 1.16779]]:

```

サイト エネルギー kx ky kz

バネ定数

図 3.3: vol=0.98 でのエネルギーとバネ定数.

```

vol_0:=[
[ 0, n_atom, -73.27003, 0.71478, 2.09336, 1.33236],
[ 1, n_atom, -73.27003, 0.71531, 2.09337, 1.33239],
[ 2, n_atom, -73.27023, 0.93592, 2.41679, 2.57696],
[ 3, n_atom, -73.27023, 0.93596, 2.41679, 2.57700],
[ 4, n_atom, -73.27035, 0.99304, 2.43757, 2.51539],
[ 5, n_atom, -73.27035, 0.99296, 2.43759, 2.51529],
[ 6, n_atom, -73.26992, 0.97729, 2.44227, 2.42385],
[ 7, n_atom, -73.27007, 0.98355, 2.44230, 2.42380],
[ 8, n_atom, -73.27036, 0.99218, 2.51005, 2.53171],
[ 9, n_atom, -73.27032, 0.97229, 2.51007, 2.53172],
[10, n_atom, -73.27036, 0.99220, 2.51006, 2.53174],
[11, n_atom, -73.27032, 0.97221, 2.51008, 2.53182],
[12, n_atom, -73.26992, 0.97666, 2.44229, 2.42399],
[13, n_atom, -73.27006, 0.97283, 2.45166, 2.42394],
[14, n_atom, -73.27035, 0.99364, 2.43757, 2.51530],
[15, n_atom, -73.27035, 0.99206, 2.43756, 2.51553],
[16, n_atom, -73.27023, 0.93582, 2.41679, 2.57698],
[17, n_atom, -73.27023, 0.93586, 2.41679, 2.57703],
[18, n_atom, -73.27003, 0.71489, 2.09339, 1.33238],
[19, n_atom, -73.27003, 0.71492, 2.09332, 1.33236]]:

```

サイト エネルギー kx ky kz

バネ定数

図 3.4: vol=1.00 でのエネルギーとバネ定数.

```

vol_2:=[
[ 0, n_atom, -73.09254, 0.56400, 1.69869, 1.41591],
[ 1, n_atom, -73.09250, 0.56401, 1.68187, 1.41592],
[ 2, n_atom, -73.09226, 0.78530, 2.06345, 2.63123],
[ 3, n_atom, -73.09226, 0.78531, 2.06347, 2.63123],
[ 4, n_atom, -73.09238, 0.81220, 2.05134, 2.54628],
[ 5, n_atom, -73.09238, 0.81221, 2.05134, 2.54630],
[ 6, n_atom, -73.09252, 0.88390, 2.07595, 2.47939],
[ 7, n_atom, -73.09266, 0.88389, 2.07596, 2.48779],
[ 8, n_atom, -73.09242, 0.85786, 2.11244, 2.50766],
[ 9, n_atom, -73.09242, 0.85787, 2.11244, 2.50758],
[10, n_atom, -73.09242, 0.85786, 2.11245, 2.50770],
[11, n_atom, -73.09242, 0.85785, 2.11246, 2.50764],
[12, n_atom, -73.09266, 0.88390, 2.07594, 2.48779],
[13, n_atom, -73.09252, 0.88389, 2.07596, 2.47945],
[14, n_atom, -73.09238, 0.81220, 2.05134, 2.54634],
[15, n_atom, -73.09235, 0.81220, 2.03404, 2.54637],
[16, n_atom, -73.09226, 0.78531, 2.06346, 2.63121],
[17, n_atom, -73.09226, 0.78531, 2.06347, 2.63124],
[18, n_atom, -73.09250, 0.56399, 1.68186, 1.41590],
[19, n_atom, -73.09250, 0.56400, 1.68186, 1.41592]]:

```

サイト エネルギー kx ky kz

バネ定数

図 3.5: vol=1.02 でのエネルギーとバネ定数.

```

vol_4:=
[ 0, n_atom, -72.60918, 0.46270, 1.31703, 1.41399],
[ 1, n_atom, -72.60919, 0.46271, 1.31701, 1.41404],
[ 2, n_atom, -72.60916, 0.73661, 1.75810, 2.72561],
[ 3, n_atom, -72.60916, 0.73661, 1.75810, 2.72563],
[ 4, n_atom, -72.60926, 0.71831, 1.72235, 2.65989],
[ 5, n_atom, -72.60914, 0.71830, 1.72233, 2.65284],
[ 6, n_atom, -72.60923, 0.76234, 1.64923, 2.51191],
[ 7, n_atom, -72.60923, 0.76234, 1.64922, 2.51192],
[ 8, n_atom, -72.60917, 0.71851, 1.69920, 2.52188],
[ 9, n_atom, -72.60917, 0.71851, 1.69923, 2.52190],
[10, n_atom, -72.60917, 0.71851, 1.69917, 2.52186],
[11, n_atom, -72.60917, 0.71851, 1.69919, 2.52190],
[12, n_atom, -72.60923, 0.76233, 1.64921, 2.51192],
[13, n_atom, -72.60923, 0.76234, 1.64922, 2.51191],
[14, n_atom, -72.60914, 0.71830, 1.72234, 2.65242],
[15, n_atom, -72.60925, 0.71831, 1.72236, 2.65943],
[16, n_atom, -72.60916, 0.73661, 1.75811, 2.72566],
[17, n_atom, -72.60916, 0.73661, 1.75807, 2.72563],
[18, n_atom, -72.60919, 0.46273, 1.31701, 1.41401],
[19, n_atom, -72.60918, 0.46270, 1.31699, 1.41404]:

```

サイト
エネルギー
kx
ky
kz

バネ定数

図 3.6: vol=1.04 でのエネルギーとバネ定数.

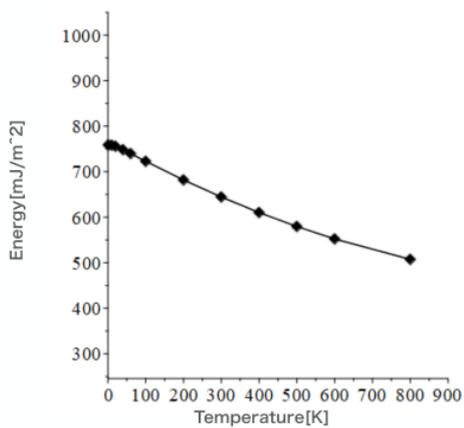


図 3.7: Al<111> の表面エネルギーの温度依存性.

そこで、この違いを比べるために、Frenkel法による非調和効果を取り入れて計算を行った。Frenkelによる非調和の効果から熱膨張を上手く取り入れる事で、自由エネルギーがどのように変化するかを確認する。図3.8はEinstein計算からFrenkel計算を行うために用いたエネルギーとバネ定数である。図3.9はモンテカルロシミュレーションのステップ数:1000, $\lambda = 1.0$ での表面間距離をプロットしている。MC stepが増えるに伴い、表面間距離も上昇している。この膨張はある一定の値へと収束すると予測され、現実を再現していると期待する事が出来る。

図3.10は $\lambda = 1.0$ でのエネルギーの変化をプロットしたものである。total energyはMC stepが500以降で1.5eV付近を保つような結果となった。de/dlはMC stepが400以降で-1.0eV付近を保つような結果となった。

```

all_d = [
0.5891420248, 1.7475241780, 1.4080533830],
[-73.1268012100, 0.5893576083, 1.7378484600, 1.4080775690],
[-73.1267432600, 0.8266814229, 2.1051545230, 2.6594999770],
[-73.1267446200, 0.8267670574, 2.1051822440, 2.6595349680],
[-73.1268768400, 0.8604682692, 2.0995201250, 2.5911653270],
[-73.1268668700, 0.8604020138, 2.0995300110, 2.5906230200],
[-73.1267441600, 0.8959272966, 2.1157689950, 2.5044481440],
[-73.1268982100, 0.8990387107, 2.1157943400, 2.5091890080],
[-73.1268898600, 0.8833170188, 2.1728332560, 2.5699418540],
[-73.1268699500, 0.8734230610, 2.1728453600, 2.5699042620],
[-73.1268884900, 0.8831741066, 2.1728417540, 2.5699794020],
[-73.1268685900, 0.8732190349, 2.1728588130, 2.5699826000],
[-73.1268235500, 0.8954901778, 2.1156612890, 2.5092835750],
[-73.1268138400, 0.8934656751, 2.1204475290, 2.5045242350],
[-73.1268655100, 0.8606788316, 2.0995084890, 2.5906151220],
[-73.1268591100, 0.8600651272, 2.0897008800, 2.5914236910],
[-73.1267446200, 0.8266973768, 2.1051772900, 2.6596659580],
[-73.1267432600, 0.8266558660, 2.1051664450, 2.6595514760],
[-73.1267778700, 0.5892014420, 1.7378568380, 1.4080591000],
[-73.1267771600, 0.5892185299, 1.7377564140, 1.4080626370],
]
エネルギー          kx          ky          kz
          バネ定数

```

図 3.8: Frenkel 法を適用する為に必要な ks_data.

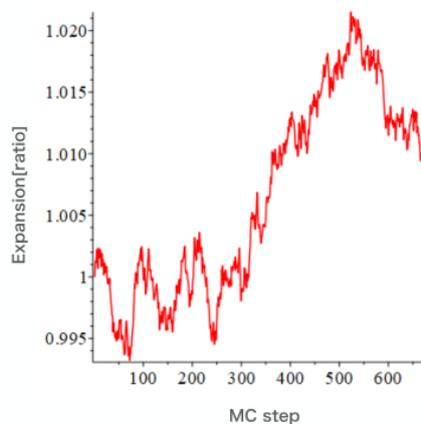


図 3.9: Al<111> の MC シミュレーションによる表面間距離.

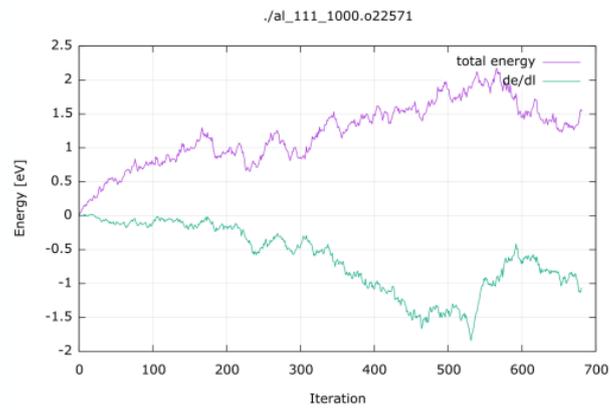


図 3.10: Al<111> の $\lambda = 1.0$ でのトータルエネルギーと de/dl の変化.

第4章 考察

Einstien 計算を行った結果, Al(111) では温度が上昇するにつれて表面エネルギー, つまり自由エネルギーが低下している事を示した. しかし, $\langle 110 \rangle$ や $\langle 100 \rangle$ で同様に Einstein 計算を行っても自由エネルギーの低下は見られず, Einstein model による温度依存性が無いという結果を示していた.

そこで, Einstein model を詳しく検討した. まず図 4.1 には, それぞれの層の z 軸位置の体積依存性を示した. 左パネルは表面から測った z 位置の絶対値を示している. 体積を大きくするに従って z 軸の長さが縮んでいることを示している.

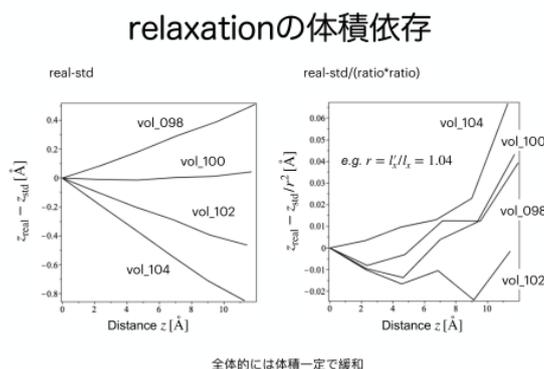
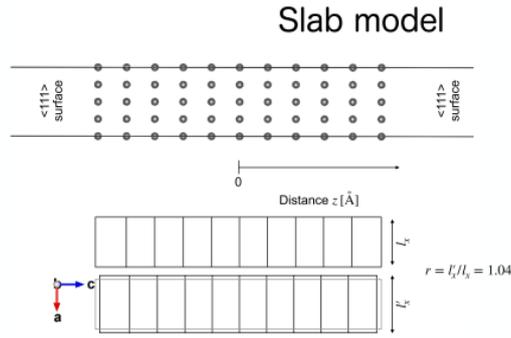


図 4.1: relaxation の体積依存.

この様子を模式的に示したのが図 4.2 である. 表面のスラブモデルは実際上パネルに示したような原子配置である. それぞれの層と全体を箱で示すと真ん中のパネルのように模式的にかける. x, y 軸を 4% 膨張させるとそれにつれて z 軸方向が縮んでいる. すなわち正方晶歪みが起こっていることを意味している. 実際に, 体積一定を見なして規格化した図 4.1 の右パネルでは, 正方晶歪みから予測される層の変化をよく再現していることがわかる. つまり relax した結果は, 正方晶ひずみであることがわかる.

次にバネ定数の依存性を調べると図 4.3 のようになる. 表面のバネ定数は, 片側が真空で何もないので, 結合がなくなり弱くなる. これは $\langle 110 \rangle$ でも $\langle 111 \rangle$ でも観測される. と



正方晶歪が起こっている

図 4.2: Al<111> のスラブモデルと正方晶歪

ところが、完全結晶のバネ定数が約 $2\text{eV}/\text{\AA}^2$ であるのに対して、内部は逆に硬くなる。これも $\langle 110 \rangle$ でも $\langle 111 \rangle$ でも観測される。しかし、 $\langle 111 \rangle$ は内部のバネ定数はそれほど高くない。この違いが Einstein 計算による自由エネルギーの低下の原因と考えられる。

バネ定数のlayer依存性

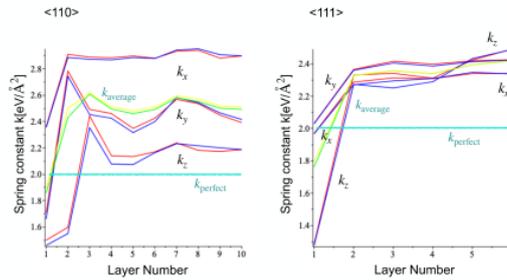


図 4.3: バネ定数の layer 依存性

次に Frenkel 計算による結果を確認すると $\langle 111 \rangle$ は de/dl が -1eV 付近になったが、他と比べるとこの負の値は小さくなっている。この Einstein と Frenkel の計算結果から、 $\langle 111 \rangle$ では Einstein model による調和振動子近似の効果が大きく、Einstein 計算を行った段階で自由エネルギーが減少する。しかし Frenkel による非調和を取り入れた効果は少なく、自由エネルギーは余り減少しない。

$\langle 110 \rangle$ では $\lambda = 0, 0.5, 1.0$ で Frenkel 法を実行し、その結果から Einstein 法による自由エネルギーと、Frenkel 法による自由エネルギーの差を計算した。その結果、非調和効果による自由エネルギーが下がるという仮説には有意な差が見られないという結論に至った

[3]. よって $\langle 111 \rangle$ の非調和の効果が最も大きい $\lambda = 1.0$ での計算結果と $\langle 110 \rangle$ での結果から $\langle 111 \rangle$ でも Frenkel 法による非調和を取り入れた効果は少なく, 自由エネルギーの低下は少ないのではないかと考えられる.

第5章 総括

本研究では, Al<111> の表面エネルギーに対して, 西谷が開発した有限温度での第一原理計算を適用し, 欠陥エネルギーの計算を試みた.

その手法は調和振動子近似である Einstein model を用いた Einstein 法と, 非調和の効果を取り入れたモンテカルロシミュレーションから求められる Frenkel 法がある. 欠陥エネルギーは完全結晶と自由エネルギーの差から求める事が出来る. そこで, Einstein model に適用するバネ定数を求めた. このバネ定数を用いて, Einstein 法での自由エネルギーを求めた. その結果, Al<111> では Einstein による自由エネルギーの低下を確認し, 温度依存性があるという結果が得られた.

Frenkel 法による非調和効果を取り入れる事による自由エネルギーの変化を期待し, 次に Einstein 法から Frenkel 法へと手法を変更し, 計算を行った. ステップ数 1000, $\lambda = 1.0$ という条件での計算を行った所, Al<111> では自由エネルギーの低下が少ないという結果が得られた. これは Al<111> では Einstein model の効果が大きく Einstein 法を行った時点で自由エネルギーが低下するが, その一方で Frenkel 法によって非調和を取り入れた効果は小さく, エネルギーがあまり低下しないと推測できる結果となった.

謝辞

本研究を行うにあたって、終始多大なる御指導をいただいた西谷滋人教授に対し、深く御礼申し上げます。また本研究を行う際に、様々な知識の供給や助言、助力を頂きました西谷研究室の先輩、同輩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] 西谷滋人:『はじめての VASP 原理から使用法, 適用例まで』,
https://ist.ksc.kwansei.ac.jp/nishitani/?c=plugin;plugin=attach_download;p=RecentPublications;file_name=11VASPManual.pdf, (2011).
- [2] S. R. Nishitani (2020): Finite-temperature first-principles calculations of Al<100> symmetric tilt grain-boundary energy, Philosophical Magazine, DOI:10.1080/14786435.2020.1855371.
- [3] 高木幹也:Al<110> 表面における有限温度第一原理計算, (2021)