

理工学研究科

2021年3月

修士論文

A1表面の有限温度第一原理計算

47019706 河野 大登

(情報科学専攻)

概要

第一原理計算は基底状態の計算であるが、実際に行われる実験は有限温度で計測されるため、計算結果と実験結果を比較することが困難である。そのため、第一原理計算で有限温度の欠陥エネルギーを計算する手法の開発が望まれる。Alの対称傾角粒界エネルギーの有限温度第一原理計算を西谷が行った。有限温度での第一原理計算法には、調和振動子近似であるEinstein modelによる計算と、モンテカルロシミュレーションを用いた非調和振動子計算である、Frenkel法を用いた。Einstein modelによる計算では、Al < 100 > , Al < 110 > において、温度依存性が確認できなかったが、Al < 111 > は、温度とともに表面エネルギーが減少する結果となった。この原因を詳しく検討したところ、正方晶歪みが見られ、内部のバネ定数が低い値を取っているのが原因と見られた。そこで、この原因を調べるために、拘束の少ないFrenkel法を検討した。対称傾角粒界やねじり粒界に適用したところ、対称傾角粒界は顕著の温度依存性を示したが、ねじり粒界は示さなかった。ねじり粒界ではバネ定数が完全結晶とほとんど変わらず温度依存性がないためと理解できる。しかし、表面エネルギーは各粒界とは異なり、原子の拘束が無く、温度変化に伴う体積膨張が再現できない。そのため、熱膨張による、バネ定数の顕著な低下が見られない。そこでAl < 100 > , Al < 110 > , Al < 111 > において、Frenkel法による、非調和振動子計算法を試みた。Frenkel法には、モンテカルロシミュレーションを用いた。MC stepによる表面間距離において、Al < 100 > , Al < 111 > に関しては、膨張し、収束の兆しが見える結果となった。表面間距離が膨張するという事は、熱膨張が起きているという事であり、熱膨張が起きるという事は、自由エネルギーが低下している事を期待できる結果となった。しかし、Al < 110 > において、表面エネルギーを求めたところ、Einstein modelによる表面エネルギーとの有意な差が見られず、非調和振動効果によって自由エネルギーが下がるという仮説は棄却される結果となった。

目次

第1章	はじめに	4
第2章	手法	5
2.1	第一原理計算	5
2.1.1	VASP	5
2.2	完全結晶の計算	5
2.3	状態緩和	6
2.4	計算モデル	7
2.4.1	スラブモデル	7
2.5	Einstein model	8
2.6	Frenkel 法	9
第3章	結果と考察	11
3.1	完全結晶のエネルギー計算	11
3.2	状態緩和	12
3.3	Einstein model によるエネルギー計算	13
3.3.1	Al< 100 >	15
3.3.2	Al< 110 >	17
3.3.3	Al< 111 >	19
3.4	Frenkel 法によるエネルギー計算	23
3.4.1	Al< 100 >	23
3.4.2	Al< 110 >	25
3.4.3	Al< 111 >	27
3.4.4	Frenkel 法による自由エネルギー計算	29

目 次

2.1	表面のスラブモデル.	7
2.2	各方位でのスラブモデル.	8
3.1	(a) バネ定数, (b) on site の基底状態エネルギーの体積依存性.	11
3.2	自由エネルギーの温度, 体積依存性.	12
3.3	熱膨張曲線の実験結果との比較.	12
3.4	表面における構造緩和傾向.	14
3.5	Al < 100 > における各体積でのエネルギーとバネ定数.	15
3.6	バネ定数による等価なサイトの表示.	16
3.7	vol 1.02 のバネ定数のプロットとモデル.	16
3.8	Al < 100 > における表面エネルギーの温度依存性.	17
3.9	Al < 110 > における各体積でのエネルギーとバネ定数.	18
3.10	vol 1.02 のバネ定数のプロットとモデル.	18
3.11	Al < 110 > における表面エネルギーの温度依存性.	19
3.12	Al < 111 > における各体積でのエネルギーとバネ定数.	20
3.13	vol 1.02 のバネ定数のプロットとモデル.	21
3.14	Al < 111 > における表面エネルギーの温度依存性.	21
3.15	Al < 111 > における relaxation の体積依存.	22
3.16	Al < 111 > のスラブモデルと正方晶歪み.	22
3.17	バネ定数の layer 依存性.	23
3.18	Al < 100 > における MC step による表面間距離.	24
3.19	$\lambda = 1.0$ の時の total energy と de/dl の変化.	24
3.20	Al < 110 > における MC step による表面間距離.	25
3.21	(a) $\lambda = 0.0$, (b) $\lambda = 0.5$, (c) $\lambda = 1.0$ の時の total energy と de/dl の変化.	26

3.22 Al $\langle 111 \rangle$ における MC step よる表面間距離.	27
3.23 Al $\langle 100 \rangle$,Al $\langle 110 \rangle$,Al $\langle 111 \rangle$ における表面間距離の比較.	28
3.24 $\lambda = 1.0$ の時の total energy と de/dl の変化.	28
3.25 λ ごとの energy 変化.	30

表 目 次

2.1 Al $\langle 100 \rangle$,Al $\langle 110 \rangle$,Al $\langle 111 \rangle$ で用いる原子数.	8
---	---

第1章 はじめに

第一原理計算は0度を意味する基底状態の計算であるが、実験は有限温度で計測されるため、比較することが困難である。そのため、第一原理計算で有限温度の欠陥エネルギーを計算する手法の開発が望まれる。Alの対称傾角粒界エネルギーの有限温度第一原理計算を西谷が行った [1]。粒界エネルギーは完全結晶のエネルギーとの差から求めた。次に、完全結晶のある温度での最安定体積を定め、その体積での、粒界モデルのフィッティングで得られたバネ定数から計算される自由エネルギーとの差を求めその温度での粒界エネルギーを定めた。計算結果は、温度依存性はよく一致し、実験の測定温度 513K では、高傾角は、低傾角と近い値を示した。さらに、第一原理計算による Frenkel 法の影響は非常に小さい結果が得られ、計算結果は実験結果を概ね再現している [2]。

粒界において、上記の結果となったが、表面は粒界と違い、中間に値する原子は、原子同士の釣り合いにより安定するが、表面に値する原子では、外部に値する方向からの力がない。そのため、粒界とは違う結果が得られる可能性があるかと推測し、Alの表面においても有限温度第一原理計算を行った。

有限温度の計算は、調和振動子近似である、Einstein model を用いた計算と非調和振動効果を、モンテカルロシミュレーションから求める、Frenkel 法を用いた。本研究では、Al $\langle 100 \rangle$, Al $\langle 110 \rangle$, Al $\langle 111 \rangle$ について適用する。

第2章 手法

2.1 第一原理計算

第一原理計算は、系の原子位置を入力し、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 [3]。計算は複雑で時間を有するが、精密で高精度な結果を求める事ができる。

2.1.1 VASP

VASP とは、密度汎関数理論による平面波・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。本研究では、VASP を用いて第一原理計算を行った。内殻電子を除いた価電子だけ考慮するのが、擬ポテンシャル法である。そのため、全電子を計算するフルポテンシャル法に比べ、高速な計算が可能であり、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。VASP による第一原理計算には、計算モデルの原子構造が記述された POSCAR, 計算条件が記述された INCAR, 原子情報が記述された POTCAR, k -mesh 法に基づく k 点の取り方を記述し計算精度を表す KPOINTS の 4 つの入力ファイルを用い計算を行う。出力は、計算モデル内における原子の安定位置、モデル全体のエネルギー等が、OUTCAR 等の出力ファイルに出力される。計算は、基底状態で行われるため、実際の実験とは比較し難いと言う欠点がある。

2.2 完全結晶の計算

表面エネルギーの計算に用いる、完全結晶の計算を行う。手順は、

1. 計算に必要なファイルを準備する。

- POSCAR

- INCAR
- POTCAR
- KPOINTS
- surface_vasp.sh

2. POSCAR の値を変更する.

体積は, 0.98,1.00,1.02,1.04 とし, 各体積に対して, deviation として-0.02,-0.01, 0.0, 0.01, 0.02 ずつ変化させる毎に POSCAR の値を変化させ, 計算する. POSCAR の値変更には, ruby のプログラムにより, 体積を標準入力することで自動で変化するようにした.

3. 計算結果から得られたデータを table にする.

ruby のプログラムにより, 各体積において変化させて得られた各エネルギーを table にする.

4. fitting.

fitting は, 2次多項式で Maple を用いて計算した.

計算結果から得られた table を Maple へ入力し,

- バネ定数
- E-V 曲線
- 各温度, 体積における自由エネルギー
- 膨張曲線

を plot する.

2.3 状態緩和

第一原理計算を行うにあたり, モデルの構造や, 原子配置を決定しなければならない. 最適な構造は, 各原子に外部からの力がかからない状態である. 原子配置の乱れがない完

全結晶であっても、体積等において、文献値と実験値がずれているため注意しなければならない。また、VASPは、基底状態での計算であるため、モデルのエネルギーを計算しても、考案した結晶構造が最適であるとは限らない。そこで、状態緩和のために第一原理計算を行い、原子に働く力を計算する。その後、得られた力の向きに従って原子を移動させ、その構造に対して再度第一原理計算を行う。この過程を繰り返すことで、最安定構造を見つける。

2.4 計算モデル

2.4.1 スラブモデル

図 2.1は表面のスラブモデルである。実際には有限である表面は、周期的境界条件と呼ばれる、同じモデルが全方向に無限に隣接したようなモデルを考えることで、無限周期の固体と見なし平面波を考慮することができるという計算条件を用いて拡張することで、小さいユニットセルでバルク全体を表現する。スラブモデルは、スーパーセルという大きなセルを考え、固体を真空層で囲うモデルである。現実の表面は、大気に触れることで酸化物で覆われるが、実験室での表面は、真空中で酸化物のない状態を観察するため、スラブモデルが多用される。

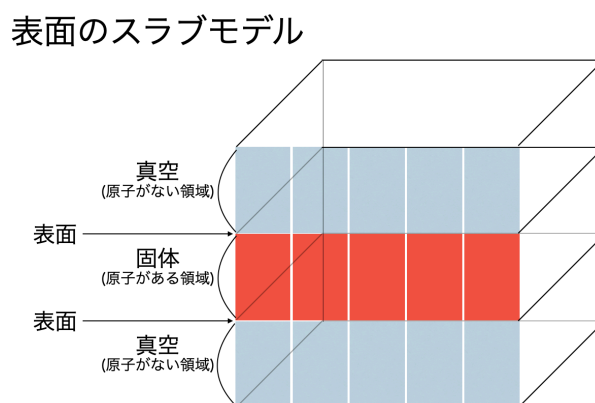


図 2.1: 表面のスラブモデル。

また、図 2.2は、各方位での表面の取り方を示している。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 2.2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ことで，スラブモデルとする．

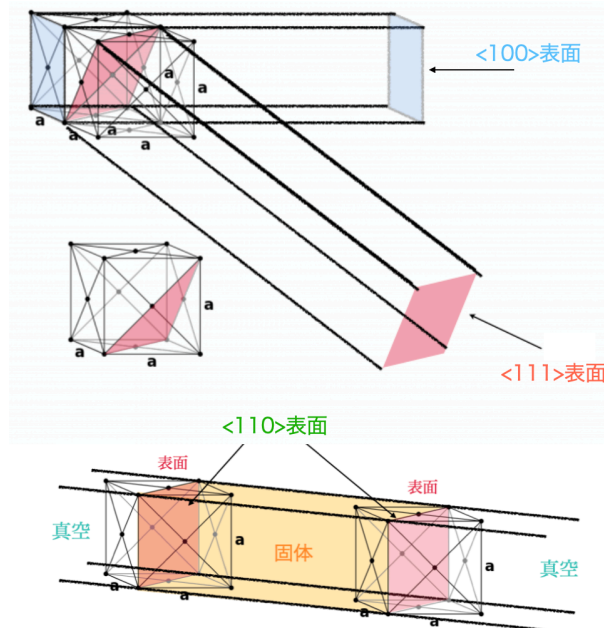


図 2.2: 各方位でのスラブモデル.

表 2.1は Al $\langle 100 \rangle$, Al $\langle 110 \rangle$, Al $\langle 111 \rangle$ におけるこれからの計算に使用する原子数を表したものである．

表 2.1: Al $\langle 100 \rangle$, Al $\langle 110 \rangle$, Al $\langle 111 \rangle$ で用いる原子数.

	原子数
Al $\langle 100 \rangle$	40
Al $\langle 110 \rangle$	20
Al $\langle 111 \rangle$	22

2.5 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．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，

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

で求められる [2]. 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.

この値を求めるために第一原理計算には VASP を用いた.

2.6 Frenkel 法

Frenkel 法とは, Einstein 結晶と VASP 結晶を線形で結ぶ, 非調和振動子計算法であり, 熱平衡モンテカルロ法を基礎とする, 平衡状態を導き出す方法である. また, 熱平衡モンテカルロ法は, 起こりうる状態を次々に生成しながら, 平均を取るシミュレーションである. アルゴリズムは, Metropolis algorithm を用いる. Metropolis algorithm は,

$$E^{total} = \lambda E^{target} + (1 - \lambda) E^{Einstein} \quad (2.1)$$

で表せる. E^{total} は, VASP 結晶である E^{target} と, Einstein 結晶である $E^{Einstein}$ を線形で結ぶことで得られる. target は, 第一原理計算によって得られたエネルギーを非調和の振る舞いとして期待する. またそこで得られる非調和の自由エネルギーは, 以下の TI(Thermodynamic integration) で求められる.

$$F^{target} = F^{Einstein} + \int_0^1 \left\langle \frac{dE^{total}}{d\lambda} \right\rangle d\lambda \quad (2.2)$$

F^{target} は, $F^{Einstein}$ と $\int \frac{dE^{total}}{d\lambda}$ の平均を 0 から 1 まで積分しており, $\left\langle \frac{dE^{total}}{d\lambda} \right\rangle$ は被積分関数を導いている. また, $\left\langle \frac{dE^{total}}{d\lambda} \right\rangle$ を微分する事で以下の式が成り立つ.

$$\left\langle \frac{dE^{total}}{d\lambda} \right\rangle = \langle E^{target} - E^{Einstein} \rangle \quad (2.3)$$

このシミュレーション実行時, $E^{target} - E^{Einstein}$ を記録する [9].

第3章 結果と考察

3.1 完全結晶のエネルギー計算

図 3.1は完全結晶に対する，Einstein model による fitting の様子を示したものである．結晶のサイズは， $2 \times 2 \times 2$ のユニットセルを並べた 32 原子であり，バネ定数は体積膨張により小さくなり，柔らかくなる．その変化を図 3.1(a) に示した．図 3.1(b) は，on site での基底状態のエネルギーを表した図である．on site エネルギーは $vol=0$ で最小値をとる 2 次曲線となっている．

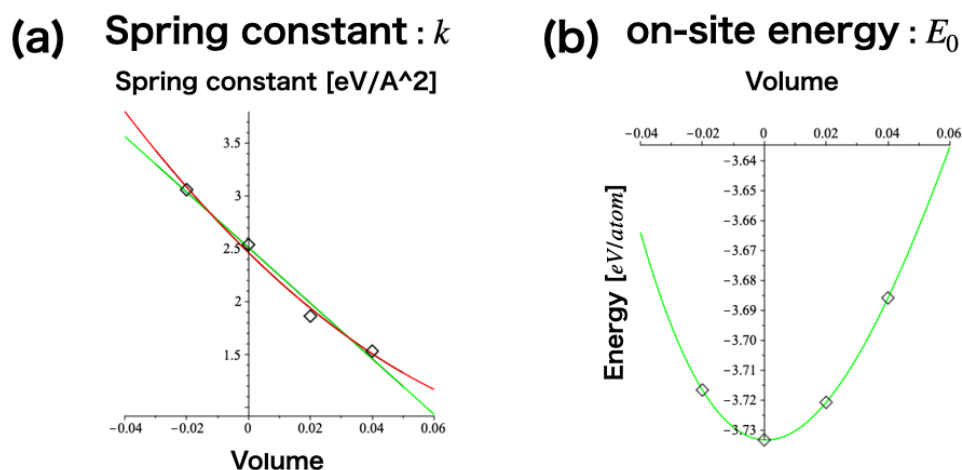


図 3.1: (a) バネ定数, (b)on site の基底状態エネルギーの体積依存性.

図 3.2(a), 図 3.2(b) は，各温度，各体積における自由エネルギーの変化を示した図である．温度 T は，明示的に式に現れているが， V の影響はバネ定数と基底状態のエネルギー E_i^0 を通じて入っており，それぞれの温度で体積を変えた時のエネルギー変化を図 3.2(c) に記した．

図 3.3は，図 3.2(c) の最安定位置を温度に対してプロットする事で得られた熱膨張曲線であり，この曲線が線膨張係数となる．第一原理計算のよく知られた系統的誤差により実験結果と比べると，絶対値がずれているが，着目すべき点は，その傾きであり，これは

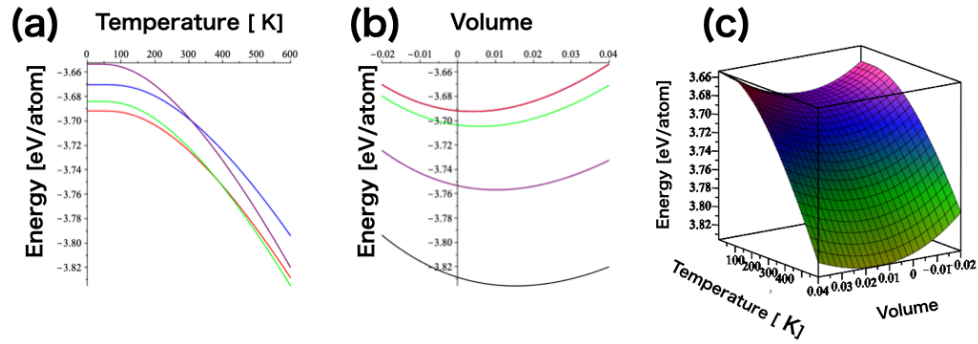


図 3.2: 自由エネルギーの温度, 体積依存性. (a) 体積断面, (b) 温度断面及び (c) 表面の俯瞰を表す.

フォノン計算等で得られる値とほぼ同じ精度で実験を再現している [4].

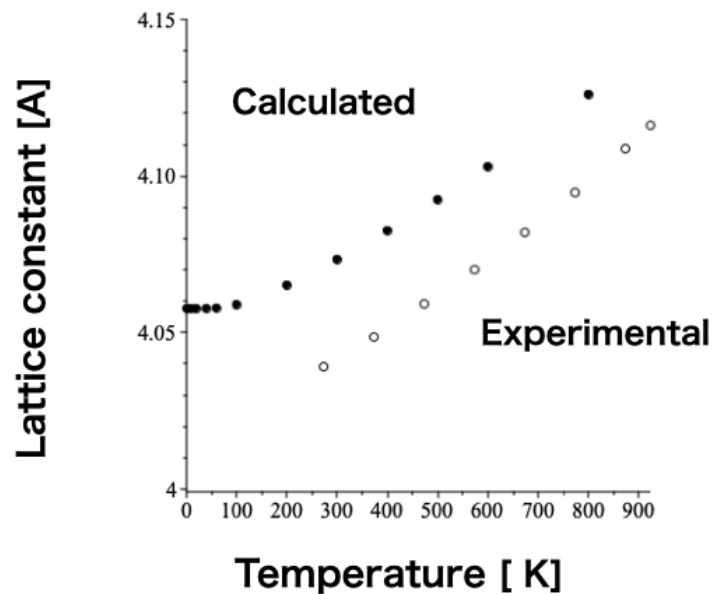


図 3.3: 熱膨張曲線の実験結果との比較.

3.2 状態緩和

完全結晶や粒界などの欠陥エネルギーの計算には, 最安定体積を求める必要がある. これは, 原子の対称性を考慮し, POSCAR の格子定数を x, y の 2 軸, あるいは, x, y, z の軸を等方的に変化させ, 最安定なエネルギーを求める過程である [5]. 体積変化においては, 0.98, 1.00, 1.02, 1.04 の各体積を計算する. ここで言う体積変化とは, POSCAR の x, y の格子定数をその値だけ拡張していることを意味する.

Alの表面エネルギーの計算は、x,y軸を等方的に変化させ、その時の各層において状態緩和 (full relaxation) を行い、各原子の最安定位置を決定する。

図 3.4は、表面における構造緩和傾向を表したものである。図 3.4(a) は、各層の距離に依存した層間隔をプロットしたものである。これは、Rodríguezらによって報告された、実験結果、計算結果と比較できる。層間隔は d_{12} の完全結晶を基準とし%でプロットしている。

Al $\langle 110 \rangle$ は、実験と計算の両方で、最初の層間の 10 %の収縮と 2 番目の層間の 5 %の膨張が見られた。対して、Al $\langle 100 \rangle$, Al $\langle 111 \rangle$, においては、 d_{12} から少しずつ減少し、0 付近の値を散乱する結果となった。どちらに対しても、値が小さいが、膨張が見られるという結果になった。層間隔のプロットと比較すると、Al のさまざまな表面の緩和に対する同一の挙動を示している。

図 3.4(b) は、各層における EAM で得られた距離の広がりを表示している。全ての原子において、1 層は 2%から 4%の拡大が見られた。しかし、2 層においては全ての原子でそれぞれ違うふるまいが確認できた。2 層からそれ以降の層においては、それぞれ大きなふるまいがなく、0%付近を保つような結果となった。

図 3.4(c) は、Al $\langle 100 \rangle$, Al $\langle 110 \rangle$, Al $\langle 111 \rangle$ における、歪みを表したものである。図 3.4(a), 図 3.4(b) に見られるように、歪みと層間距離の異なる依存性は、配位数によるものである。左上に書かれた小さな数字が、各層の配位数である [7]。Al $\langle 110 \rangle$ のみで見られた、 d_{23} で上昇し、そこから減少をする結果は、バックボンド強化と呼ばれている。バックボンド強化とは、空孔のまわりで結合が一つ減ったとしても、電子は空孔と反対の後ろの結合側に流れ、その結合を強化するものである [8]。

3.3 Einstein model によるエネルギー計算

Einstein model を用いた表面エネルギーを計算した。エネルギー dE は、以下のよう求める。

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

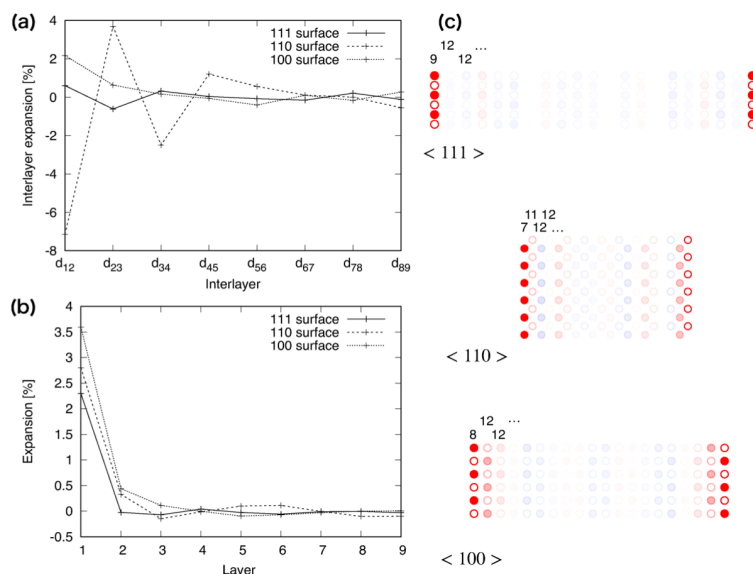


図 3.4: 表面における構造緩和傾向.

原子数は n , 完全結晶のエネルギーを E_p とし, $E_d(n)$ に含まれる, 原子数 n に完全結晶の 1 原子のエネルギー E_p を乗算したエネルギーが参照エネルギーとなる. この式は基底状態での欠陥エネルギーを求める式であるが, E を F に変える, すなわち基底状態のエネルギーを有限温度の自由エネルギーに変えても成立する. そこでは, 熱膨張による, 体積と, それに伴うバネ定数の変化を元に温度依存性を確認する.

1. 計算手順

- 各体積の POSCAR_full_relaxed を準備する.
- 計算に必要なファイルである,
 - INCAR
 - POTCAR
 - KPOINTS
 - einstein_calc.sh
 - einstein_calc.rb
 を準備する.
- fitting に用いる Maple ファイルである, temp_einstein.mw を準備する.
- einstein_calc.sh により, VASP を用いて計算を行う.

となる。POSCAR は、状態緩和された各体積事の POSCAR_full_relaxed を使用した。

3.3.1 Al < 100 >

Al < 100 > の表面では、原子数 40 で計算を行った。図 3.5は、原子数 40 での各体積のエネルギーとバネ定数 (kx,ky,kz) である。左から、[サイト, 原子数 (40), エネルギー, kx,ky,kz] である。

Vol 0.98		バネ定数			Vol 1.00						
サイト	原子数	エネルギー	k_x	k_y	k_z	サイト	原子数	エネルギー	k_x	k_y	k_z
vol_m2:=						vol_0:=					
[0, n_atom,	-147.34188,	1.87879,	1.86729,	1.25600],		[0, n_atom,	-147.46250,	1.52300,	1.52186,	1.23357],	
[2, n_atom,	-147.34226,	2.45186,	2.45443,	2.24014],		[2, n_atom,	-147.46251,	2.13464,	2.15186,	2.19829],	
[4, n_atom,	-147.34231,	2.45350,	2.46593,	2.34564],		[4, n_atom,	-147.46240,	2.14229,	2.14243,	2.29693],	
[6, n_atom,	-147.34220,	2.56450,	2.53886,	2.40721],		[6, n_atom,	-147.46254,	2.17743,	2.17771,	2.35857],	
[8, n_atom,	-147.34228,	2.58121,	2.56857,	2.44907],		[8, n_atom,	-147.46264,	2.19864,	2.19757,	2.39821],	
[10, n_atom,	-147.34195,	2.56750,	2.56521,	2.37871],		[10, n_atom,	-147.46250,	2.19866,	2.18929,	2.33786],	
[12, n_atom,	-147.34249,	2.55843,	2.54543,	2.42729],		[12, n_atom,	-147.46234,	2.17464,	2.17586,	2.35236],	
[14, n_atom,	-147.34229,	2.58857,	2.59093,	2.53671],		[14, n_atom,	-147.46237,	2.17493,	2.17479,	2.33093],	
[16, n_atom,	-147.34219,	2.60243,	2.60650,	2.51114],		[16, n_atom,	-147.46255,	2.14436,	2.14421,	2.31793],	
[18, n_atom,	-147.34181,	2.54421,	2.54264,	2.45536],		[18, n_atom,	-147.46249,	2.16900,	2.16900,	2.37864],	
[20, n_atom,	-147.34188,	2.54186,	2.53107,	2.47000]]:		[20, n_atom,	-147.46263,	2.21057,	2.21086,	2.36771]]:	

Vol 1.02					Vol 1.04						
サイト	原子数	エネルギー	k_x	k_y	k_z	サイト	原子数	エネルギー	k_x	k_y	k_z
vol_2:=						vol_4:=					
[0, n_atom,	-147.25364,	1.23779,	1.23664,	1.24943],		[0, n_atom,	-146.66525,	0.95443,	0.95450,	1.12864],	
[2, n_atom,	-147.25359,	1.87579,	1.87343,	2.18800],		[2, n_atom,	-146.66551,	1.63957,	1.63957,	2.07307],	
[4, n_atom,	-147.25381,	1.84714,	1.84721,	2.26186],		[4, n_atom,	-146.66543,	1.60871,	1.60871,	2.08993],	
[6, n_atom,	-147.25368,	1.90707,	1.90707,	2.30614],		[6, n_atom,	-146.66540,	1.61279,	1.61386,	2.04243],	
[8, n_atom,	-147.25354,	1.98671,	1.98679,	2.42207],		[8, n_atom,	-146.66544,	1.65314,	1.65314,	2.16064],	
[10, n_atom,	-147.25390,	1.94500,	1.94329,	2.36350],		[10, n_atom,	-146.66541,	1.62393,	1.62379,	2.16343],	
[12, n_atom,	-147.25358,	1.95421,	1.95093,	2.32864],		[12, n_atom,	-146.66541,	1.67857,	1.67850,	2.17164],	
[14, n_atom,	-147.25365,	1.94357,	1.94500,	2.30914],		[14, n_atom,	-146.66536,	1.67843,	1.67843,	2.21786],	
[16, n_atom,	-147.25382,	1.91421,	1.91786,	2.24514],		[16, n_atom,	-146.66537,	1.68486,	1.68479,	2.21807],	
[18, n_atom,	-147.25369,	1.95857,	1.95814,	2.27079],		[18, n_atom,	-146.66536,	1.69107,	1.69114,	2.22664],	
[20, n_atom,	-147.25365,	1.95986,	1.95936,	2.26914]]:		[20, n_atom,	-146.66540,	1.68950,	1.68943,	2.22279]]:	

図 3.5: Al < 100 > における各体積でのエネルギーとバネ定数。

ここで、表示するサイト数が、[0,2,4,6,8,10,12,14,16,18,20]であるのは、図 3.6に示された、kz が同値なものが存在する。これは等価なサイトと呼び、0 サイトと 3 サイト、1 サイトと 2 サイト、5 サイトと 6 サイト... と各対応したサイトが存在するためである。等価なサイトを見つけることで、計算時間を短縮でき、以後の計算の効率化に繋がる。

図 3.7は、vol 1.02 のバネ定数をプロットしモデル化したものである。縦軸をバネ定数、横軸を z 軸方向の方位としている。バネ定数は、kx と ky は重なっており、下のモデルと比較した際の、17-18 サイトに当たる半分でちょうど左右が綺麗な対称を取っているのが分かる。また、バネ定数は、表面に値する最初と最後が極端に低い値を取っている。これは、表面に近ければ近いほど、柔らかく、中心に近いほど、硬いためである。また、中間は、硬いため 1.9eV/A^2 付近を保つような値である。バネ定数 kz も同じく、ちょうど真ん中のサイトを境に左右対称の値を取っている。また、最初と最後は極端に低い値を取

```

vol_0:=
[0,n_atom,-147.46250, 1.52300, 1.52186, 1.23357],
[1,n_atom,-147.46251, 2.13464, 2.15186, 2.19829],
[2,n_atom,-147.46251, 2.13464, 2.15186, 2.19829],
[3,n_atom,-147.46250, 1.52300, 1.52186, 1.23357],
[4,n_atom,-147.46240, 2.14229, 2.14243, 2.29693],
[5,n_atom,-147.46254, 2.17743, 2.17771, 2.35857],
[6,n_atom,-147.46254, 2.17743, 2.17771, 2.35857],
[7,n_atom,-147.46240, 2.14229, 2.14243, 2.29693],
[8,n_atom,-147.46264, 2.19864, 2.19757, 2.39821],
[9,n_atom,-147.46250, 2.19086, 2.18929, 2.33786],
[10,n_atom,-147.46250, 2.19086, 2.18929, 2.33786],
[11,n_atom,-147.46264, 2.19864, 2.19757, 2.39821],
[12,n_atom,-147.46234, 2.17464, 2.17586, 2.35236],
[13,n_atom,-147.46237, 2.17493, 2.17479, 2.33093],
[14,n_atom,-147.46237, 2.17493, 2.17479, 2.33093],
[15,n_atom,-147.46234, 2.17464, 2.17586, 2.35236],

```

図 3.6: バネ定数による等価なサイトの表示.

り、中間では、 $2.3\text{eV}/\text{\AA}^2$ 付近を保つような値を取っているのが分かる。最初と最後の極端に低いエネルギーと、中間地点の大きいエネルギーが打ち消し合い、横向きエネルギーとなっている。

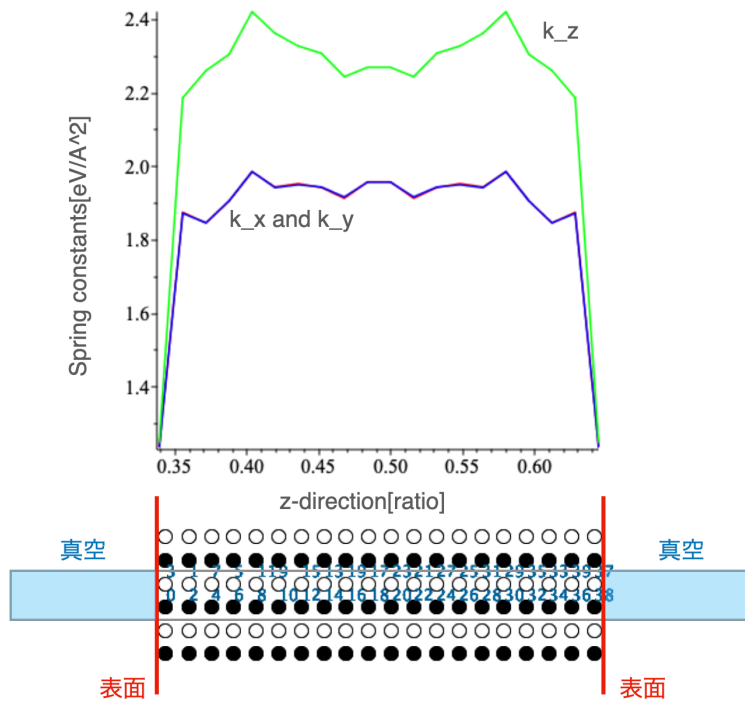


図 3.7: vol 1.02 のバネ定数のプロットとモデル.

Al $\langle 100 \rangle$ における表面エネルギーの結果は図 3.8 となった。基底状態で $600\text{mJ}/\text{m}^2$ をとり、そこから高温にかけて緩やかな低下を見せた。しかし、高温にかけて極端な低下が見られないため、Einstein model による温度依存性は見受けられなかった。

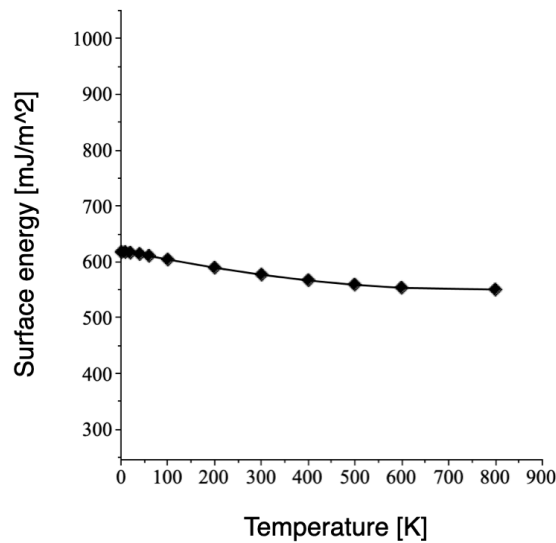


図 3.8: Al < 100 > における表面エネルギーの温度依存性.

3.3.2 Al < 110 >

Al < 110 > の表面は、原子数 20 で計算を行った。図 3.9 は、原子数 20 での各体積のエネルギーとバネ定数 (k_x, k_y, k_z) である。左から、[サイト, 原子数 (20), エネルギー, k_x, k_y, k_z] である。

Al < 110 > では、原子数を 20 で計算したため、等価なサイトは取っておらず、20 サイト全てのデータを使用する。原子数が少ない程、計算精度が下がるため、20 サイトは全てのデータをこれから使用する事とした。

図 3.10 は、vol 1.02 のバネ定数をプロットしモデル化したものである。縦軸をバネ定数、横軸を z 軸方向の方位としている。Al < 100 > との違いとして、中間を 0.5 で取っていないモデルのため、左右対称にならない事である。バネ定数に関しては、 k_x, k_y は重ならない結果となった。しかし、バネ定数は、表面が極端に小さく、そこから上昇し、中間にあたるサイト間で $1.9\text{eV}/\text{\AA}^2$ 付近を保ち、表面に近い、14 サイトから 16 サイトにかけて上昇、そこから表面にかけて極端に低下した。

k_z では、表面のバネ定数が、少し大きく始まり、2 サイトにかけて低下し、極端に低くなっている。また、そこから、極度に上昇し、4 サイトあたりで、最高値を記録した。それ以降は低下し、中間にあたるサイト間では $2.5\text{eV}/\text{\AA}^2$ 付近を保っている。その後、12 サイトから 14 サイトにかけて上昇し、16 サイトにかけて極端に減少し、表面にかけて少し上昇した。

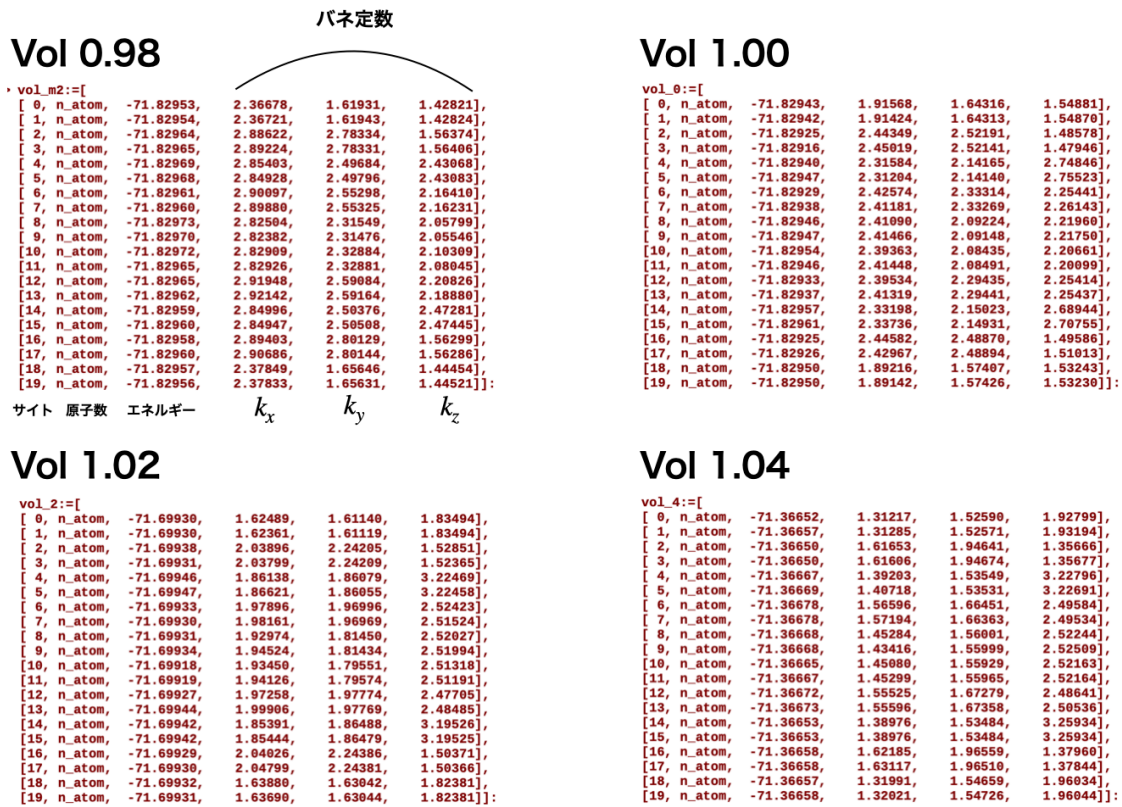


図 3.9: Al < 110 > における各体積でのエネルギーとバネ定数。

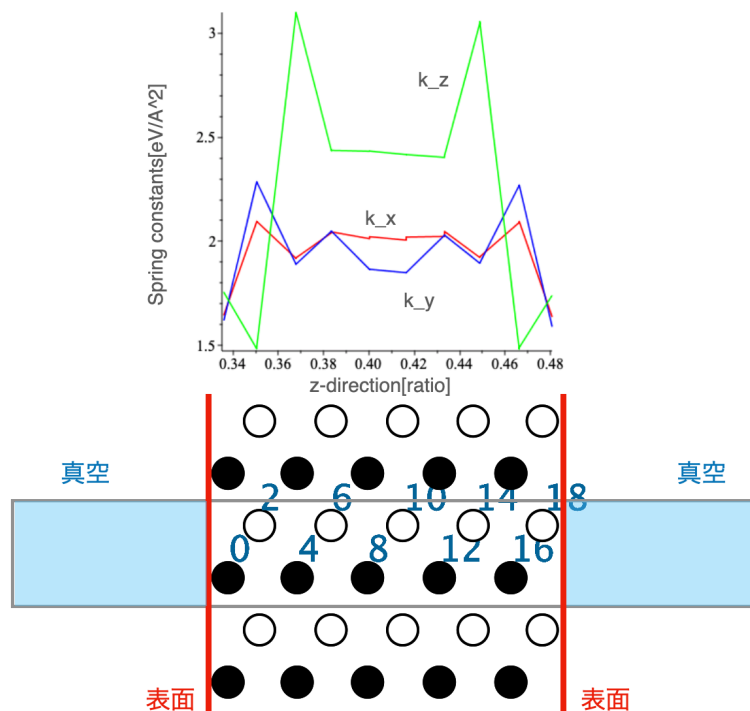


図 3.10: vol 1.02 のバネ定数のプロットとモデル。

また、Al $\langle 110 \rangle$ における表面エネルギーの結果は図 3.11 となった。基底状態から、400K にかけて緩やかに低下し、そこから高温になるに連れて緩やかに上昇する値となった。基底状態から高温にかけて、 950mJ/m^2 付近の値を取る、極端な低下が見られないため、Einstein model による温度依存性は見受けられなかった。

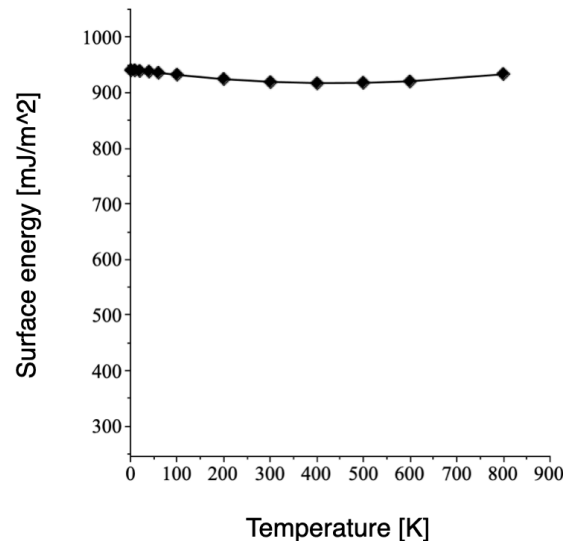


図 3.11: Al $\langle 110 \rangle$ における表面エネルギーの温度依存性。

3.3.3 Al $\langle 111 \rangle$

Al $\langle 111 \rangle$ の表面では、原子数 22 で計算を行った。図 3.12 は、原子数 22 での各体積のエネルギーとバネ定数 (k_x, k_y, k_z) である。左から、[サイト, 原子数 (22), エネルギー, k_x, k_y, k_z] である。

図 3.13 は、vol 1.02 のバネ定数をプロットしモデル化したものである。縦軸をバネ定数、横軸を z 軸方向の方位としている。

Al $\langle 100 \rangle$ との違いとして、 k_x, k_y は重ならない結果となった。バネ定数 k_x が k_y, k_z と比べるとかなり小さい値を取っている。表面では極端に小さく、2 サイトにかけて上昇している。中間にあたるサイト間では、 $0.85\text{eV}/\text{\AA}^2$ 付近を保ち、17 サイトから表面にかけて低下し、極端に低い値を取っている。

k_y は、 k_x と同じく表面では小さい値を取り、中間地点で $2.1\text{eV}/\text{\AA}^2$ 付近を保った。また、17 サイトから表面にかけて、低下し、 $1.75\text{eV}/\text{\AA}^2$ に落ち着いた。

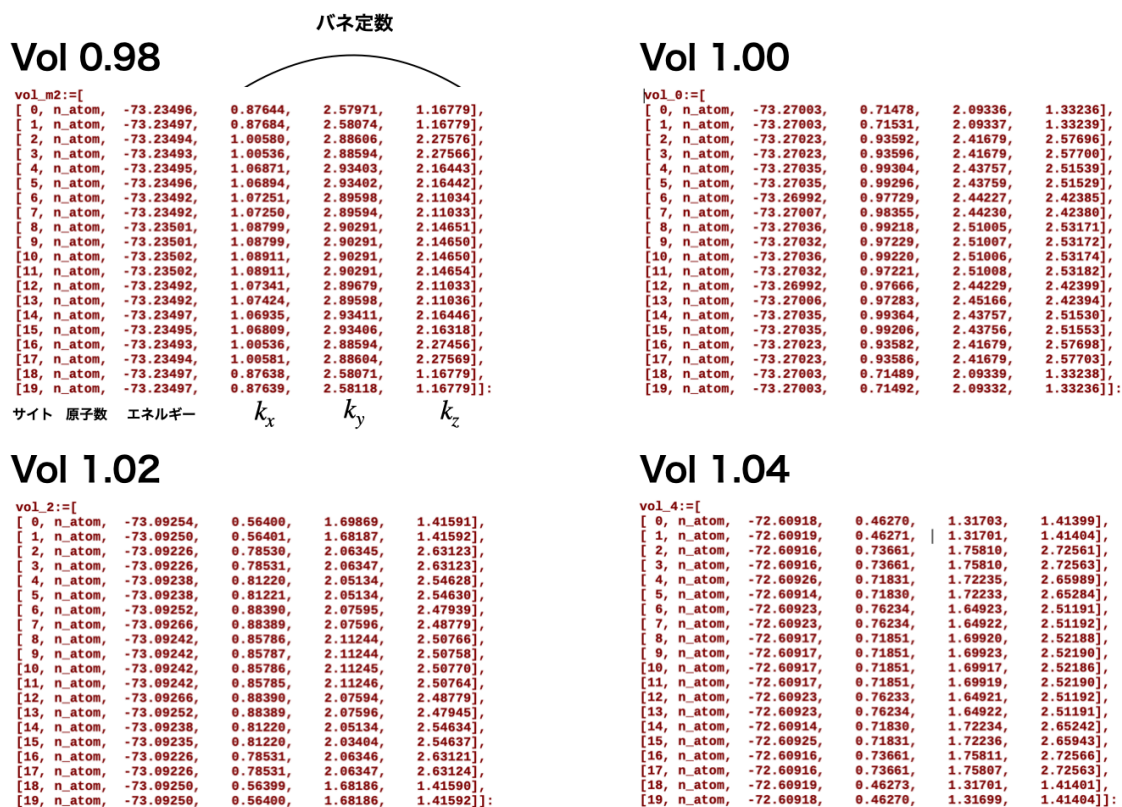


図 3.12: Al < 111 > における各体積でのエネルギーとバネ定数.

k_z では、表面のバネ定数が、極端に小さい、 $1.4\text{eV}/\text{\AA}^2$ 付近に始まった。そこから、2 サイトにかけて、 $2.65\text{eV}/\text{\AA}^2$ まで上昇し、中間にあたるサイトにかけて少し減少した。中間においては、 2.55 付近を保ち、17 サイトで上昇、表面にかけて極端に低下する、Al < 100 > と同じような変化であった。最初と最後の極端に低いエネルギーと、中間地点の大きいエネルギーが打ち消し合い、横向きエネルギーとなっている。

Al < 111 > における表面エネルギーの結果は図 3.14 となった。基底状態から、の値は $750\text{mJ}/\text{m}^2$ を取り、温度とともに表面エネルギーが減少する結果となり、Al < 100 > , Al < 110 > とは異なる結果となった。

Al < 111 > のみ、異なる結果となったため、Al < 111 > の Einstein model をより詳しく検討した。図 3.15 は、各層の z 軸位置の体積依存性を示した。図 3.15(a) は、表面から計測した z 位置の絶対値を示しており、体積を大きくするに従って、 z 軸の長さが縮んでいるのが分かる。

また、図 3.16 は、この様子を模式的に示している。表面のスラブモデルは、上段の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、下段のように模式的に表せる。

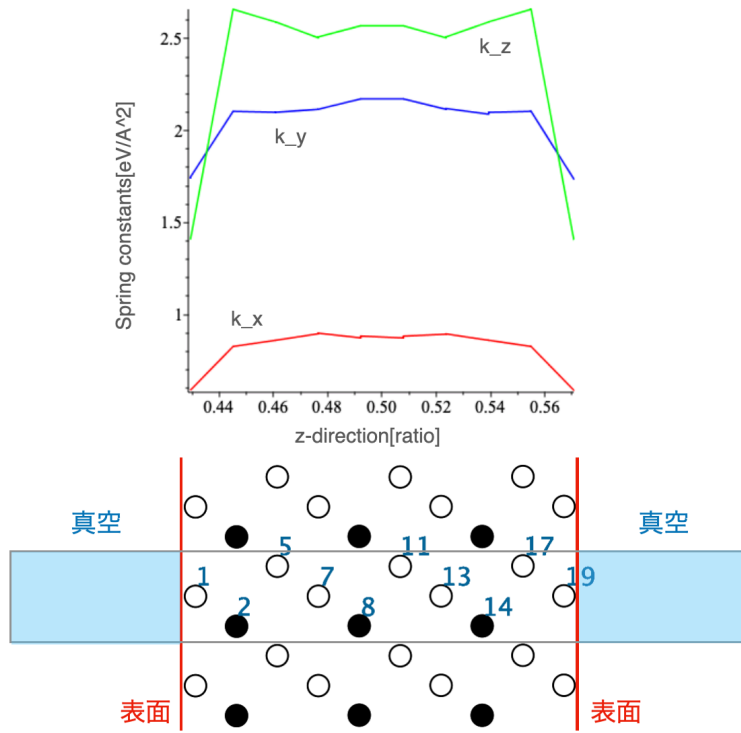


図 3.13: vol 1.02 のバネ定数のプロットとモデル.

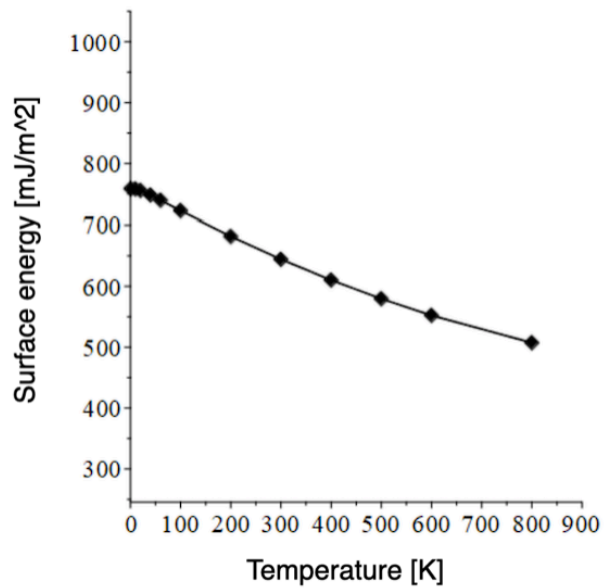


図 3.14: Al $\langle 111 \rangle$ における表面エネルギーの温度依存性.

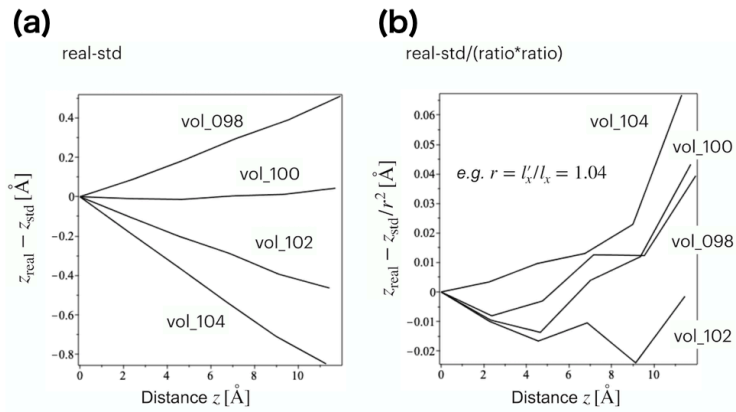


図 3.15: Al < 111 > における relaxation の体積依存.

x, y 軸を 4% 膨張されると、それにつれ 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事を意味している。実際に、体積一定を見なして規格化した図 3.15(b) 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事が分かる。つまり、relax した結果は、正方晶歪みであることが分かる。

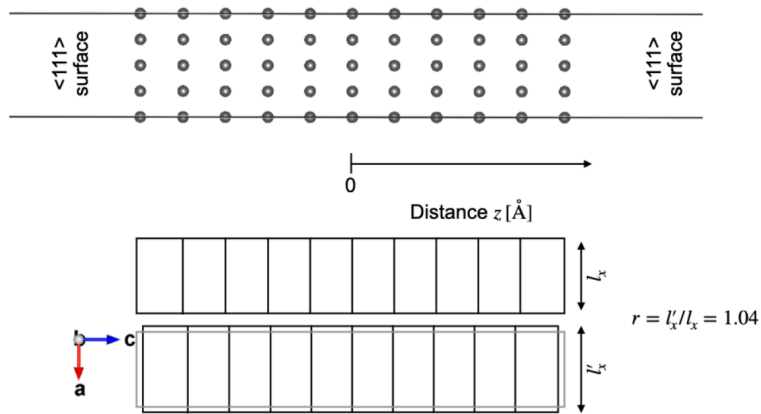


図 3.16: Al < 111 > のスラブモデルと正方晶歪み.

また、図 3.16 は、バネ定数の依存性を示している。表面のバネ定数は、片側が真空であるため、結合が弱くなっており、これは、Al < 110 > , Al < 111 > のどちらでも観測される。しかし、完全結晶のバネ定数が約 $2\text{eV}/\text{Å}^2$ であるのに対して、内部は逆に硬くなっている。これにおいても、Al < 110 > , Al < 111 > のどちらでも観測される。しかし、Al < 110 > の内部に比べ、Al < 111 > の内部のバネ定数は $2.2\text{eV}/\text{Å}^2$ から $2.4\text{eV}/\text{Å}^2$ とそれほど高くない。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。

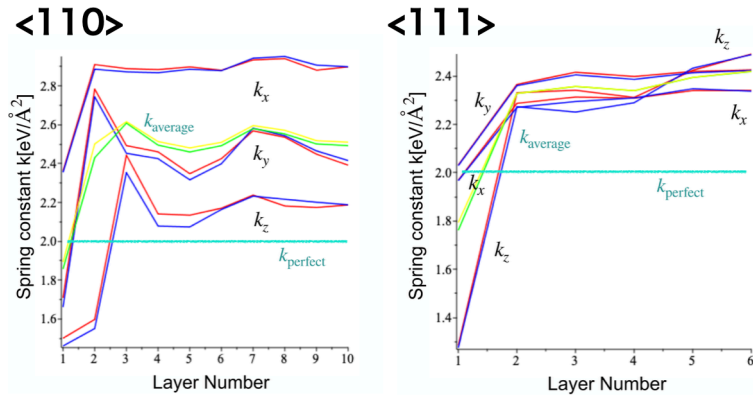


図 3.17: バネ定数の layer 依存性.

3.4 Frenkel 法によるエネルギー計算

非調和振動子計算の Frenkel 法は，モンテカルロシミュレーションを用いた。

調和振動子近似である Einstein model による計算において，Al < 111 > の内部のバネ定数は $2.2\text{eV}/\text{\AA}^2$ から $2.4\text{eV}/\text{\AA}^2$ とそれほど高くなく，自由エネルギーの低下が見られた．この原因を調べるために，拘束の少ない Frenkel 法を適用する．また，Al < 100 > , Al < 110 > においては自由エネルギーの低下が見られず温度依存性が確認できなかった．そこで，非調和の効果を入れて熱膨張がうまく取り入れられて自由エネルギーが下がることを確認するため Frenkel 法による非調和振動子計算を行った．

3.4.1 Al < 100 >

図 3.18 は，モンテカルロシミュレーションのステップ数 (MC step) 1000, $\lambda = 1.0$ の時の，表面間距離を表したものである．MC step 数が 1000 まで表示されないのは，acceptation された数が表示されているためである．MC step が増えるに連れて，徐々に上昇しているのが分かる．これらの膨張は，現実を再現していると期待でき，ある一定の値に収束すると考えらる．

図 3.19 は， $\lambda = 1.0$ の時の，横軸に MC step，縦軸にエネルギーの変化を plot したものである．total energy は，上昇し， de/dl は低下しており，この後収束すると推測される．傾向としてはうまく計算できているため， λ を変更し，MC step を増やす事で長期間計算を行う必要がある．

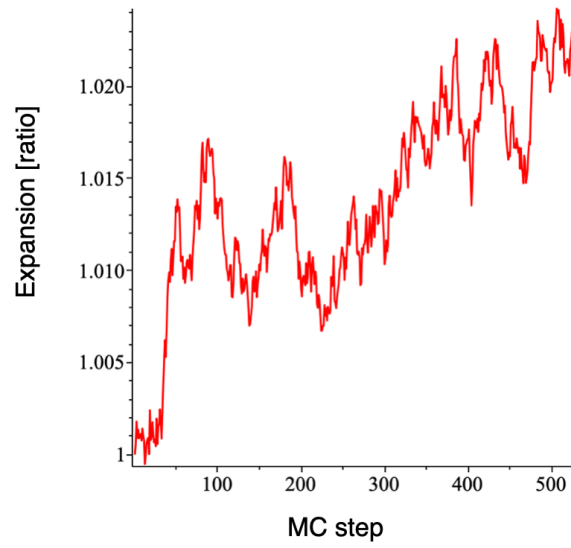


図 3.18: Al $\langle 100 \rangle$ における MC step による表面間距離.

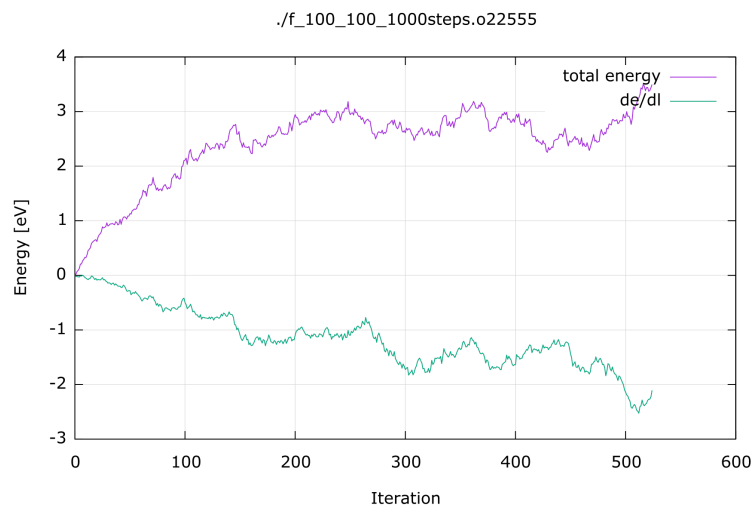


図 3.19: $\lambda = 1.0$ の時の total energy と de/dl の変化.

3.4.2 Al < 110 >

図3.20は、モンテカルロシミュレーションのステップ数(MC step)1000, $\lambda = 1.0$ の時の、表面間距離を表したものである。MC step 数が1000まで表示されないのは、acceptationされた数が表示されているためである。Al < 110 > においても、MC stepが増えるに連れて、徐々に上昇しているのが分かる。また、500 step以降、低下し収束の兆しを見せる結果となった。これらの上昇と低下は、現実を再現していると期待でき、ある一定の値に収束すると考えらる。

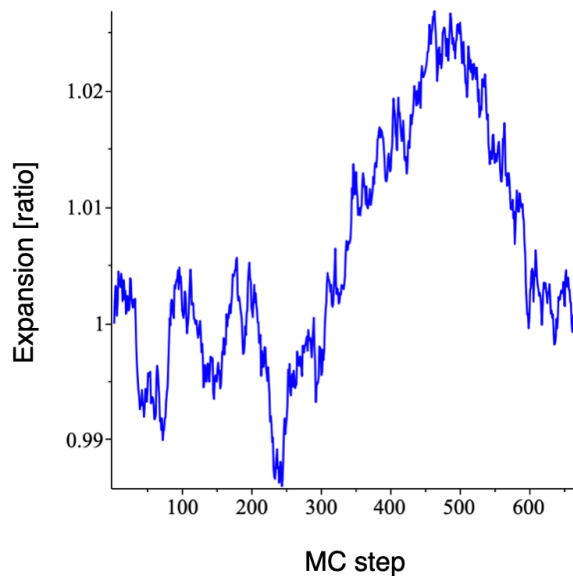


図 3.20: Al < 110 > における MC step による表面間距離。

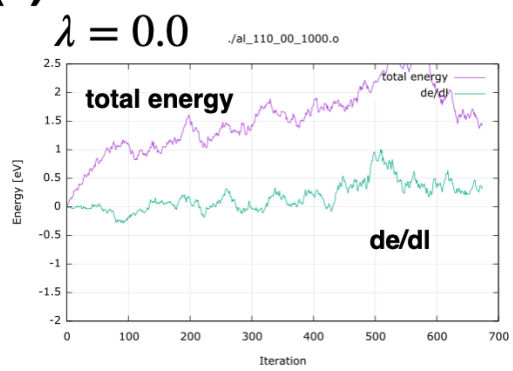
図 3.21(a) は、 $\lambda = 0.0$ の時の total energy と de/dl の変化の様子を示している。total energy は、Al < 100 > と同じように変化をしているが、 de/dl がエネルギー 0 付近を保つような結果となった。

図 3.21(b) は、 $\lambda = 0.5$ の時の total energy と de/dl の変化の様子である。total energy は期待する上昇を見せ、収束する兆しが見えた。一方で、 de/dl は、少しの低下を見せた後、0 付近を保つ結果となった。

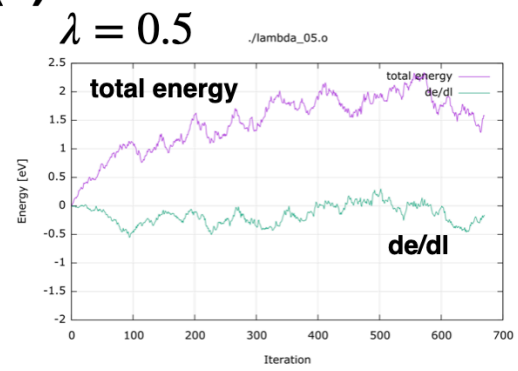
そこで、 λ を 1.0 にしたのが、図 3.21(c) である。これまでの λ と違い、 de/dl が低下し、収束は見られないが、 $\lambda = 0.75$ あたりが最適ではないかと推測ができる結果となった。

Al < 110 > の 20 原子では、Al < 110 > より計算が早いため、 λ の変更を加え計算を行った。計算結果から、 $\lambda = 0.75$ が適切であると考えられるため、その計算を行ってい

(a)



(b)



(c)

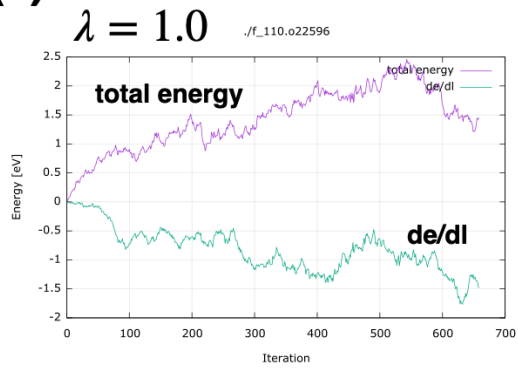


図 3.21: (a) $\lambda = 0.0$, (b) $\lambda = 0.5$, (c) $\lambda = 1.0$ の時の total energy と de/dl の変化.

る。ステップ数においては、計算時間が莫大となるため、 λ を確定した後、長期間において計算をする必要がある。

3.4.3 Al < 111 >

図3.22は、モンテカルロシミュレーションのステップ数(MC step)1000, $\lambda = 1.0$ の時の、表面間距離を表したものである。MC step 数が1000まで表示されないのは、acceptationされた数が表示されているためである。Al < 111 > においても、Al < 110 > ,と同様にMC stepが増えるに連れて、徐々に上昇した後、低下する結果となった。これは、収束の兆しであり、今後MC stepを増やし、長期的な計算を行う事で、収束を目指す。Al < 111 > の結果においても、現実を再現していると期待でき、ある一定の値に収束すると考える。

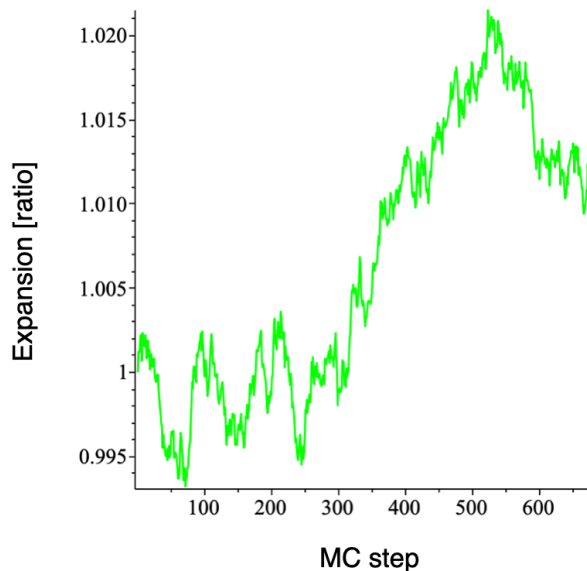


図 3.22: Al < 111 > における MC step よる表面間距離。

図3.23は、Al < 100 > ,Al < 110 > ,Al < 111 > における MC step による表面間距離の比較である。MC step 数が1000まで表示されないのは、acceptationされた数が表示されているためである。表面間距離において、Al < 100 > , Al < 111 > に関しては、膨張し、収束の兆しが見える結果となった。表面間距離が膨張するという事は、熱膨張が起きているという事であり、また、熱膨張が起きているという事は、自由エネルギーが低下している事を期待できる結果となった。

図3.24は、 $\lambda = 1.0$ の時の total energy と de/dl の変化を表した図である。total energy

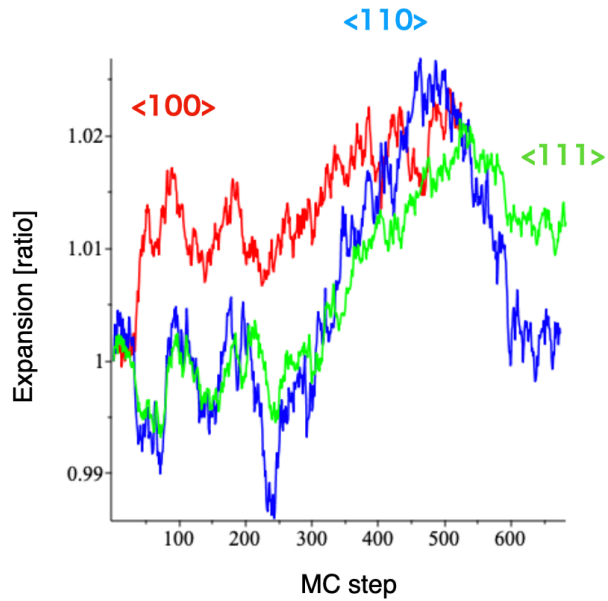


図 3.23: Al $\langle 100 \rangle$, Al $\langle 110 \rangle$, Al $\langle 111 \rangle$ における表面間距離の比較.

は MC step が 500 以降でエネルギー 1.5eV 付近を保つような結果となった. de/dl は, MC step 400 以降に収束するような動きを見せる結果となった.

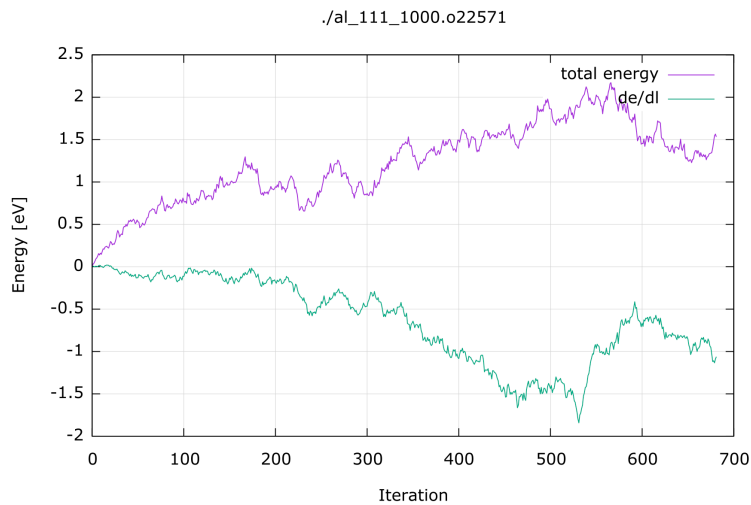


図 3.24: $\lambda = 1.0$ の時の total energy と de/dl の変化.

Al $\langle 111 \rangle$ において, total energy は, 上昇し, de/dl は減少した後収束の兆しを見せる結果となった. 傾向としてはうまく計算できているため, 収束も観測するために, λ を変更し, MC step を増やす事で長期間計算を行う必要がある.

3.4.4 Frenkel 法による自由エネルギー計算

Frenkel 法による自由エネルギーの計算を 20 原子の Al < 110 > で行った。図 3.25 は、 λ ごとの energy 変化を示した図である。de/dl の値は、x 軸と三角形を取っているのが分かる。これは、調和振動子計算で求めた自由エネルギーと、非調和振動子計算で求めた自由エネルギーの差分に等しい。よって、自由エネルギーは de/dl の平均を $\lambda = 0$ から 1 まで積分する事で求まり、これは、手法で示した式 (2.2) で表される。また、この積分を $\lambda \in [0, 0.5, 1.0]$ の 3 点のよい近似を与えるシンプソン法により求める。シンプソン法は、

$$F \int_{x_1}^{x_3} f(x) dx = 1/3h(f_1 + 4f_2 + f_3) - 1/(90)h^5 f^{(4)}(\xi) \quad (3.2)$$

で表せる [10]。 $\lambda = 0$ で 0.1692, $\lambda = 0.5$ で -0.2012, $\lambda = 1$ で -0.9815 を取り、これらを f_1, f_2, f_3 , h を 0.5 とし、シンプソン法を用いると、-0.2695eV となった。

この値を、非調和振動の効果 ΔF とし、 ΔF を調和振動子近似の表面エネルギーの値に加える。その結果、

$$\begin{aligned} dF(T, V) &= (F_d(n, T, V) + \Delta F) - n \times E_0(T, V) \quad (3.3) \\ &= -77.6201 + (-0.2695) - (-80.4132) \\ &= 2.5227 \end{aligned}$$

となる。しかし、これは、完全結晶の非調和振動の効果が含まれていないため、完全結晶の非調和振動の効果 -0.37/32eV を加えると、

$$\begin{aligned} dF(T, V) &= (F_d(n, T, V) + \Delta F) - n \times E_0(T, V) \quad (3.4) \\ &= -77.6201 + (-0.2695) - (-80.4132 + (-0.2356)) \\ &= 2.7592 \end{aligned}$$

となる。単位が eV であるため、単位換算すると、表面エネルギーは、926mJ/m² となり、Einstein による表面エネルギーと比較すると、あまり変化がないという結果となっ

た。従って、非調和効果により自由エネルギー下がると考えた仮説は、有意な差が見られず、棄却される結果となった。

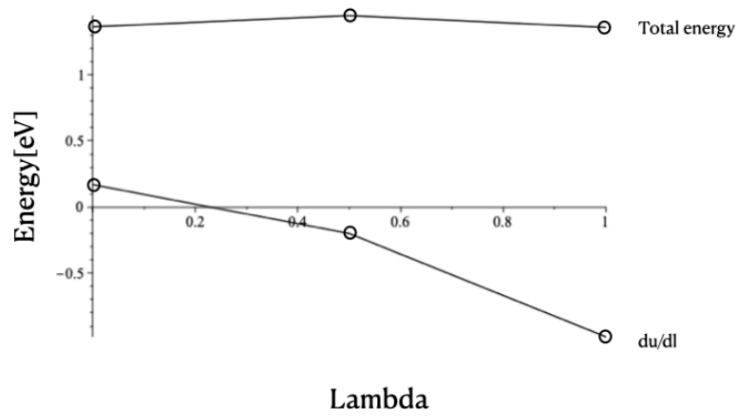


図 3.25: λ ごとの energy 変化.

第4章 総括

本研究では、Al < 100 > , Al < 110 > , Al < 111 > において、調和振動子近似である Einstein model による計算と非調和振動子計算である Frenkel 法をモンテカルロシミュレーションを用いて計算することで、Al の表面の第一原理計算を行った。Al の対称傾角粒界エネルギーにおいては Einstein model による計算と Frenkel 法において自由エネルギーの低下が見られたため、それを前提とし、表面エネルギーに適用した。Einstein model と Frenkel 法のどちらにも必要な完全結晶の計算を初めに行った。Einstein model による計算は、Al < 100 > , Al < 110 > において、温度依存性が確認できなかったが、Al < 111 > は、温度とともに表面エネルギーが減少する結果となった。Frenkel 法による計算は、計算時間が莫大になるため、Al < 100 > は 40 原子で行ったが、Al < 110 > は 20 原子、Al < 111 > は 22 原子で計算を行った。モンテカルロシミュレーションを用い、表面間距離を求めることで、膨張し自由エネルギーが低下している事を期待できる結果となった。また、Al < 110 > において、表面エネルギーを求め、Einstein model との比較を行った。結果をまとめると以下のようなになる。

- Einstein model において、バネ定数は表面に近ければ近い程極端に低い値を取った。
- Al < 110 > の Einstein model において、バックボンド強化が見られた。
- Einstein model による自由エネルギーの温度依存性は Al < 100 > , Al < 110 > では見られなかった。
- Al < 111 > の Einstein model において、正方晶歪みが観測され、内部のバネ定数が低いため、自由エネルギーが低下したと考えられる結果となった。
- モンテカルロシミュレーションによる、表面間距離の計測により、熱膨張が見られた。
- Al < 110 > において、表面エネルギーの有意な差は見られず、非調和振動効果によって、自由エネルギーが下がるという仮説は棄却された。

以上が挙げられる.

謝辞

本研究を行うにあたり，終始多大なる御指導，御鞭撻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，本研究の進行に伴い，様々な助力，知識の供給を頂きました西谷研究室の同輩，後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, 日本物理学会講演概要集, 第 75 卷 · 19aB43(2020).
- [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] 西谷滋人, 『はじめての VASP 原理から使用法, 適用例まで』 ,(2011).
- [4] A. A. Quong and A. Y. Liu, Phys. Rev. B, **56**(1997-I),7767–70.
- [5] daddygongon, check relaxation の使い方,
<https://nishitani.qiita.com/daddygongon/items/33840284299b676a1461>,(accessed on 18 Jan 2021).
- [6] A. M. Rodríguez, G. Bozzolo, and J. Ferrante, “Multilayer relaxation and surface energies of fcc and bcc metals using equivalent crystal theory,” Surf. Sci., (1993),vol. 289,pp. 100–126.
- [7] Shigeto R. Nishitani, Strain analysis based on EAM and applications on surface, vacancy, and boundary of Al ,<https://arxiv.org/abs/1911.04765v1>,(2019),(accessed on 25 Jan 2021).
- [8] 西谷滋人, 固体物理の基礎,(2006),p54.
- [9] S. R. Nishitani, Finite-temperature first-principles calculations of Al $\{100\}$ symmetric tilt grain-boundary energy, (2020), pp11-12.
- [10] Newton-Cotes Formulas – from Wolfram MathWorld,<https://mathworld.wolfram.com/Newton-CotesFormulas.html>,(accessed on 20 Jan 2021).

付録

Einstein 計算には、プログラミング言語である ruby によって書かれた、einstein_calc.rb を用いた。einstein_calc.rb, 西谷が粒界エネルギーの計算で開発したものを、表面エネルギーのものに改良したものである。状態緩和された POSCAR_full_relaxed を POSCAR_orig, 新たな POSCAR とし計算を始める。各体積に対して、deviation として-0.02,-0.01, 0.0, 0.01, 0.02 ずつ変更し、xyz 方向の 3 つにおいて、変更事に POSCAR の値を変更し計算を行う

以下にソースコードを記載する。

```
#+begin_src ruby -n

require 'command_line/global'
require 'scanf'
require 'date'

class ModPoscar

  def initialize(vol, site=0, idx=0, dev=0.0)

    @offset = 7

    @lines = File.readlines('POSCAR_orig')

    volume(vol)

    mod_site(site,idx,dev)

    File.write('POSCAR', @lines.join)

  end

  def mod_site(site, idx, dev)

    puts "* fix calc kpoints:50, site:#{site}, xyz_idx:#{idx}, dev:#{dev}"

  end

end
```

```

    puts "** start: #{DateTime.now}"
    p r_dev = calc_dev(idx, dev)
    xyz = @lines[site+@offset].scanf("%f %f %f")
    xyz[idx] =xyz[idx]+r_dev
    @lines[site+@offset] = sprintf("%20.15f %20.15f %20.15f\n", *xyz)
end

def volume(vol)
  whole = @lines[1].scanf("%f")[0]
  @lines[1] = sprintf("%20.15f\n", whole*vol.to_f)
end

def calc_dev(idx, dev)
  whole = @lines[1].scanf("%f")[0]
  l_xyz = @lines[idx+2].scanf("%f %f %f")[idx]
  return dev/l_xyz/whole
end

end

class VaspSubmit
  def initialize
    system "cp POSCAR_full_relaxed POSCAR_orig"
  end

  def submit_vasp(kpoint, relax, cpu)
    com = command_line "mpirun -np #{cpu} vasp"
    puts com.stdout
  end
end

end

```



```

vols = ARGV[0] || '1.00'
vols = vols.split(',').map(&:to_f)
p ['vols', vols]
sites = ARGV[1] || '0'
p sites
direction = sites.split(',')[0].split('_')
if direction[1]
  sites = [direction[0].to_i]
  xyz_dir = [direction[1].to_i]
  devs = [ARGV[2].to_f]
  cpu = ARGV[3] || 36
else
# sites = sites.split(',').map(&:to_i)
  sites = sites.split(/\s+/).map(&:to_i)
  xyz_dir = [0, 1, 2]
  cpu = ARGV[2] || 36
  devs = [-0.2, -0.1, 0.1, 0.2] # 4
end
p ['devs', devs]
p ['sites', sites]
p ['xyz_dir', xyz_dir]
p ['cpu', cpu]
vasp = VaspSubmit.new

vols.each do |vol| # vols, 5
  puts "* volume= %4.2f" % vol
  if devs.size>2 # specific dir and dev only

```

```
ModPoscar.new(vol)
  vasp.submit_vasp('50', 'fix', cpu)
end
sites.each do |site| # sites, 40
  xyz_dir.each do |direction| # xyz 3
    devs.each do |dev| # 4 devs
      ModPoscar.new(vol, site, direction, dev)
      vasp.submit_vasp('50', 'fix', cpu)
    end
  end
end
end
end
```