

卒業論文

Ti bcc-hcp 相変態の有限温度第一原理計算

関西学院大学工学部

情報科学科 西谷研究室

27018505 辻 丈毅

2022年3月

## 概要

Ti は二つの結晶構造を持つ金属元素である。低温域においては、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 構造と比較すると強度は劣るものの加工性に優れた性質を持つ bcc 構造に相変態する。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。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算される。その為、比較が困難であり、第一原理計算で有限温度の Ti 相変態のエネルギーを計算する手法の開発が望まれる。

本研究では、Einstein の計算で求めた調和振動子近似の相変態の自由エネルギーの精度がどこまで正しいと判断できるかどうか、また、より現実に近い近似である Frenkel 法で求めた非調和振動子近似の相変態の自由エネルギーを組み合わせることにより実験結果を再現できるかどうかを確かめることを目的としている。自由エネルギーの計算において精度を高める為には熱膨張を考慮しなければならない。そこで、bcc 構造、hcp 構造共に熱膨張を加え体積の変化を考慮し自由エネルギーを調べた。

# 目次

<b>第1章</b>	<b>序論</b>	<b>3</b>
1.1	Tiの特徴	3
1.2	相変態	3
1.3	目的	4
<b>第2章</b>	<b>手法</b>	<b>5</b>
2.1	第一原理計算	5
2.2	VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)	5
2.3	relaxでの最安定配置計算	5
2.4	Einstein計算	6
2.5	Frenkel法	6
<b>第3章</b>	<b>結果</b>	<b>8</b>
3.1	bcc_222の計算	8
3.1.1	relaxでの最安定配置計算	8
3.1.2	Einstein計算	8
3.1.3	自由エネルギーの温度依存性	10
3.1.4	熱膨張係数	10
3.1.5	Frenkel法	10
3.2	hcp_222の計算	14
3.2.1	relaxでの最安定配置計算	14
3.2.2	Einstein計算	14
3.2.3	自由エネルギーの温度依存性	15
3.2.4	熱膨張と体積膨張	15
3.2.5	Frenkel法	19



# 目次

1.1	bcc 構造 Ti と hcp 構造 Ti[1]. . . . .	3
1.2	物質の相変態 [1]. . . . .	4
3.1	bcc 222 の最安定値. . . . .	9
3.2	fitting:体積 1.02. . . . .	9
3.3	fitting:体積 1.06. . . . .	10
3.4	bcc 222 の自由エネルギーの体積断面. . . . .	11
3.5	bcc 222 の熱膨張係数. . . . .	11
3.6	lambda による $E^{\text{total}}$ と $dE/d\lambda$ の変化, (a)0, (b)0.5, (c)1.0. . . . .	12
3.7	$dE/d\lambda$ の $\lambda$ 依存性とその熱力学的積分 $\int_0^1 \left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle d\lambda$ の様子. . . . .	13
3.8	hcp 222 の最安定値. . . . .	14
3.9	fitting:体積 a 軸 0.98, c 軸 1.02. . . . .	15
3.10	fitting:体積 a 軸 1.04, c 軸 1.00. . . . .	16
3.11	800K における各体積でのエネルギー. . . . .	16
3.12	1200K における各体積でのエネルギー. . . . .	17
3.13	自由エネルギーの温度依存性. . . . .	17
3.14	hcp 熱膨張係数 a 軸. . . . .	18
3.15	hcp 熱膨張係数 c 軸. . . . .	18
3.16	lambda による $E^{\text{total}}$ と $dE/d\lambda$ の変化, (a)0, (b)0.5, (c)1.0. . . . .	19
3.17	$dE/d\lambda$ の $\lambda$ 依存性とその熱力学的積分 $\int_0^1 \left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle d\lambda$ の様子. . . . .	20
4.1	bcc 構造, hcp 構造の Einstein 自由エネルギーの温度依存性と Frenkel 法による補正. . . . .	22

# 第1章 序論

## 1.1 Tiの特徴

図 1.1 のように、Ti は bcc (body-centered cubic) 構造、hcp (hexagonal close-packed) 構造の二つの構造を持ち、室温では、hcp 構造であるが、約 1150K 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。Ti は低温域においては、加工性は劣るが高強度な hcp 構造を形成する。高温域において、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。

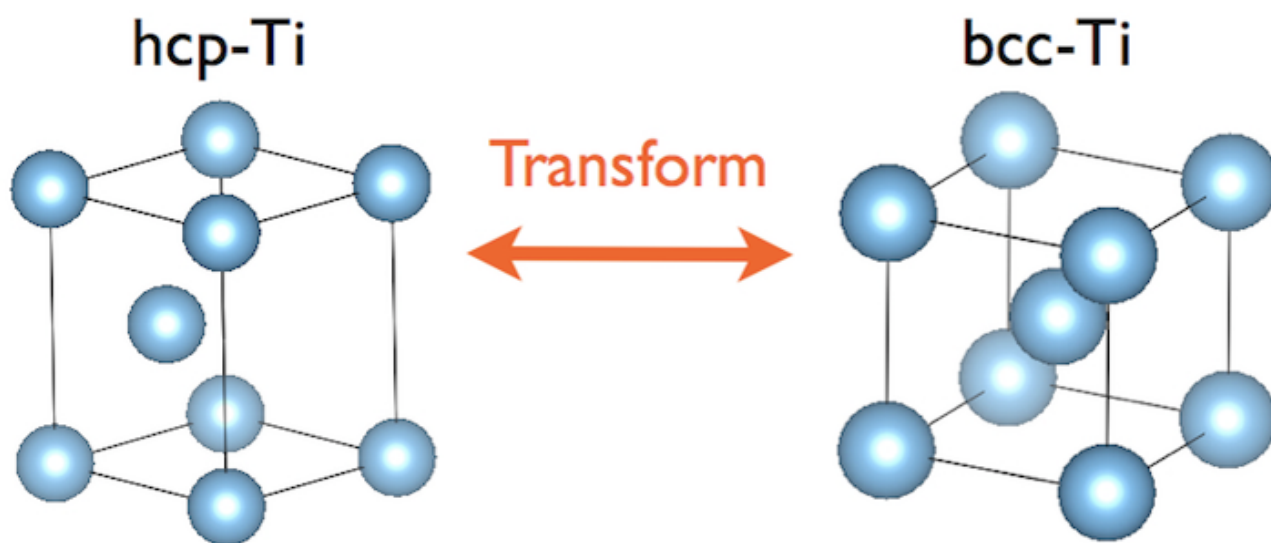


図 1.1: bcc 構造 Ti と hcp 構造 Ti[1].

## 1.2 相変態

低温で安定な I 相と準安定な II 相が、異なったバネ定数を持っているとすると、自由エネルギーの温度依存性により、図 1.2 のように I 相と II 相が変態点で交差する。Ti は低温域においては、加工性は劣るが高強度な hcp 構造を形成する。高温域において、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。

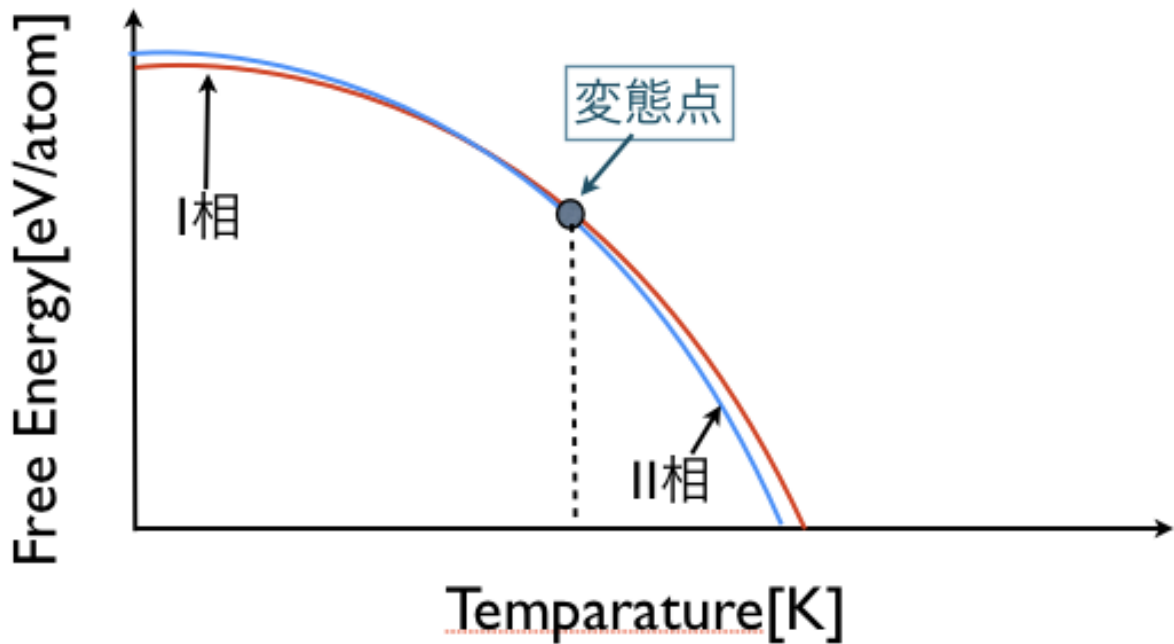


図 1.2: 物質の相変態 [1].

### 1.3 目的

昨年度、西谷研に所属していた森川の卒業研究において Einstein 法によって Ti の相変態の自由エネルギーを求めたが、実験結果の 1150K よりも低い温度で自由エネルギーが交差する結果となった。その原因は調和振動子近似では精度よく計算できなかった為と考えられる [2]。本研究では、Einstein の計算で求めた調和振動子近似の相変態の自由エネルギーの精度がどこまで正しいと判断できるかどうか、また、より現実に近い近似である Frenkel 法で求めた非調和振動子近似の相変態の自由エネルギーを組み合わせることにより実験結果を再現できるかどうかを確かめることを目的としている。

## 第2章 手法

本章では計算原理と計算手順について記述する.

### 2.1 第一原理計算

第一原理計算とは、量子力学におけ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、第一原理計算は高い精度が要求される複雑なものである [3].

### 2.2 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)

VASP は第一原理量子力学計算を行うための計算化学ソフトウェアで、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、高い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 [3].

### 2.3 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ため、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 [4].



bcc 構造は等方的であるため、POSCAR の体積を 1.11 から 1.19 までの範囲で 0.02 ずつ変化させ、各体積に対して最安定位置を計算する。

hcp 構造は異方的であるため、 $a$  軸、 $c$  軸の二つのパラメータに対し、POSCAR の体積を  $a$  軸は 0.98 から 1.02 までの範囲で 0.02 ずつ、 $c$  軸は 0.96 から 1.02 までの範囲で 0.02 ずつ変化させ、各体積に対して最安定位置を計算する。

計算終了後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 計算

Einstein 計算は、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である。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 [4]。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、

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

$$= E_i^0 - k_B T \sum_{j=x,y,z} \ln \left( \frac{\exp(-\hbar\omega_j/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega_j/k_B T)} \right) \quad (2.2)$$

で求められる。ここで  $E_i^0$  は基底状態のエネルギーを、 $\omega_j$  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。

## 2.5 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 [5]。モンテカルロ・シミュレーションの Frenkel 法は Einstein モデルという理想状態のモデルを用いて、理想状態のエネルギーから推移して現実状態のエネルギーを求める手法をとる。メトロポリスアルゴリズム (Metropolis algorithm) を使用しており、現実的な結晶と Einstein 結晶 (理想的な結晶) の線形結合 (linear combination) 式 (2.3) の計算で表さ

れる.

$$E^{\text{total}} = \lambda E^{\text{VASP}} + (1 - \lambda) E^{\text{Einstein}} \quad (2.3)$$

式(2.3)は,  $\lambda = 0$  から 1 まで変更した際,  $\lambda = 0$  のとき完全に Einstein 結晶,  $\lambda = 1$  のとき完全に現実の結晶を得ることができる. ここで VASP のシステムは第一原理計算によって得られる値をエネルギーとして使用し, 非調和的に振る舞うことを期待する. 非調和の自由エネルギーは熱力学的積分 (thermodynamic integration) で求める.  $F$  は自由エネルギーを表しており,

$$F^{\text{VASP}} = F^{\text{Einstein}} + \int_0^1 \left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle d\lambda \quad (2.4)$$

式(2.4)のように  $F$  は  $\lambda = 0$  の  $F$  を基準にして  $dE/d\lambda$  の平均を  $\lambda = 0$  から 1 まで積分することで求まる.

$$\left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle = \langle E^{\text{VASP}} - E^{\text{Einstein}} \rangle \quad (2.5)$$

ここで被積分関数  $\left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle$  を微分すると, 式(2.5)のように求まる. これは,  $E^{\text{VASP}}$  と  $E^{\text{Einstein}}$  の差を表し, この値をモンテカルロ・シミュレーション中に記録することで, 数値積分が可能となる [6]. 以下のプロットおよび本文では  $du/dl$  と表記している.

## 第3章 結果

bcc 構造と hcp 構造についての計算とプロットを行った. bcc 計算に関して, ユニットセル  $2 \times 2 \times 2$  の 16 原子で計算を行った. hcp 計算に関して, ユニットセル  $2 \times 2 \times 2$  の 32 原子で計算を行った.

### 3.1 bcc\_222 の計算

#### 3.1.1 relax での最安定配置計算

ユニットセル  $2 \times 2 \times 2$  の 16 原子で最安定配置計算を行った. POSCAR の体積を 1.11 から 1.19 まで 0.02 ずつ変化させ, 各体積に対して最安定位置を計算する. その計算結果を用いて, maple で線形最小二乗法を用いて関数にフィットし求めたのが図 3.1 である. 図 3.1 では, 横軸に体積, 縦軸にエネルギーを取る. 最安定値をとる体積は 1.1570 であった. 計算終了後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.

#### 3.1.2 Einstein 計算

POSCAR\_full\_relaxed を POSCAR として, 自由エネルギーの温度依存性についての計算を行った. 体積を 0.96 から 1.06 まで 0.02 ずつ変化させ, deviation を -0.2 から 0.2 の範囲で 0.01 ずつ変更し, エネルギーを求めた. 例として, 図 3.2, 3.3 で体積を変更した例を二つ示した. 横軸に deviation, 縦軸にエネルギーを取る. 図の点が data の energy の値であり, 点は fitting curve に沿っている. 図より, 体積が 1.02, 1.06 の時のどちらも同様に deviation が 0 の時に最安定のエネルギーを取っていることがわかる. このことから, 計算は成功していることがわかる.

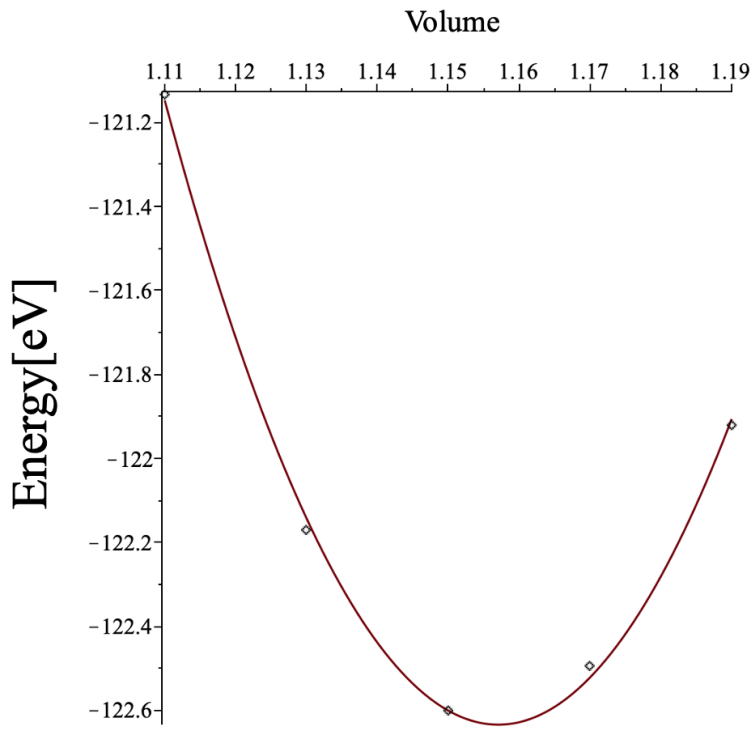


図 3.1: bcc 222 の最安定値.

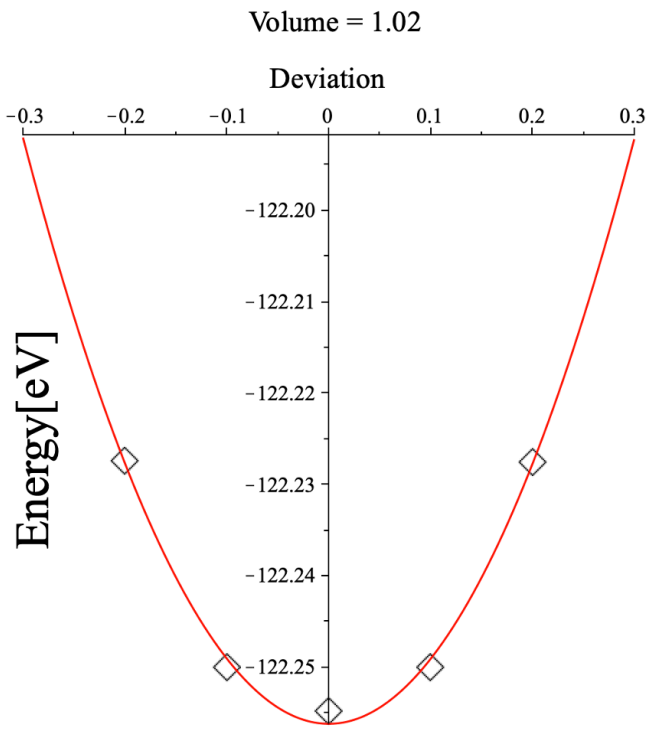


図 3.2: fitting:体積 1.02.

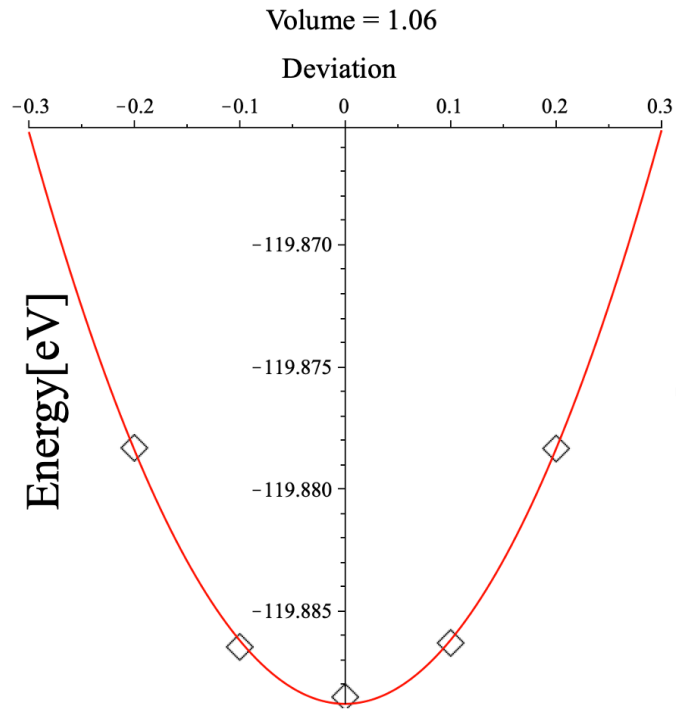


図 3.3: fitting:体積 1.06.

### 3.1.3 自由エネルギーの温度依存性

次に、自由エネルギーの温度依存性についてのプロットを行った。図 3.4 は自由エネルギーの体積断面を表している。体積断面では横軸に体積、縦軸にエネルギーを取る。図 3.4 により、800K までしか最安定値を取れない結果となった。

### 3.1.4 熱膨張係数

熱膨張係数は体積断面の最低値より求められる。800K までの熱膨張係数をプロットしたのが図 3.5 である。横軸に温度、縦軸に熱膨張率を取る。

### 3.1.5 Frenkel 法

$\lambda$  は、 $du/dl$  の値を調節している。800K における Einstein の最安定の値を利用し、POSCAR の値を変更した。今回の計算では、試行回数を 5000 回とし、 $\lambda$  を [0, 0.5, 1.0] と変更し、計算を行った。図 3.6 は横軸に受け入れ回数 (Step)、縦軸にエネルギーの変化を取りプロットした様子である。

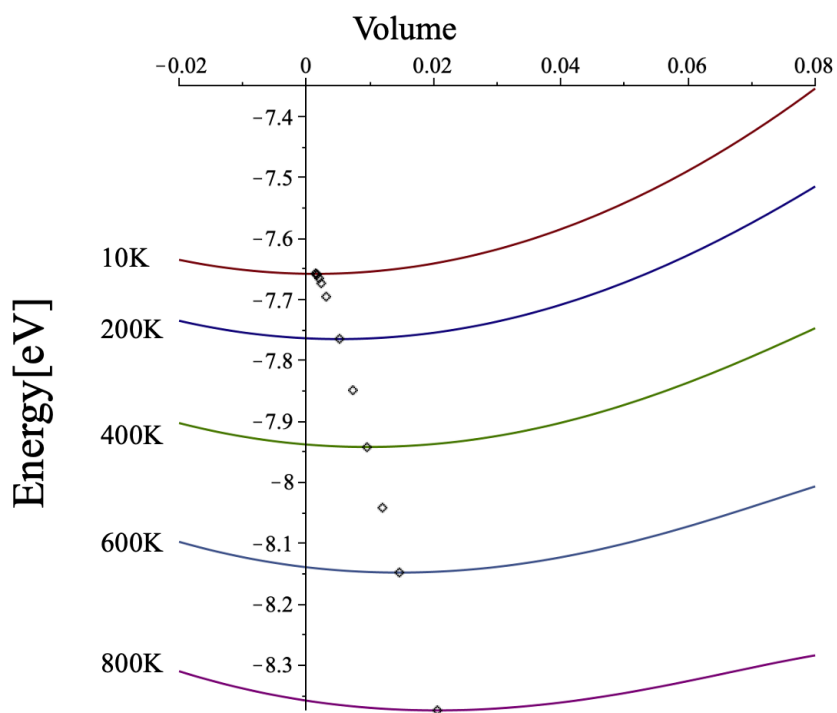


図 3.4: bcc 222 の自由エネルギーの体積断面.

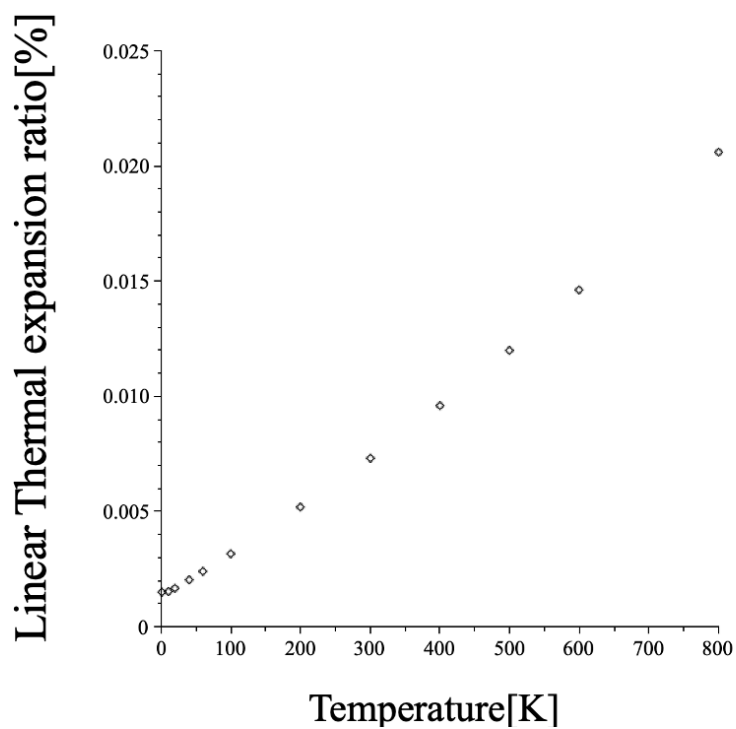


図 3.5: bcc 222 の熱膨張係数.

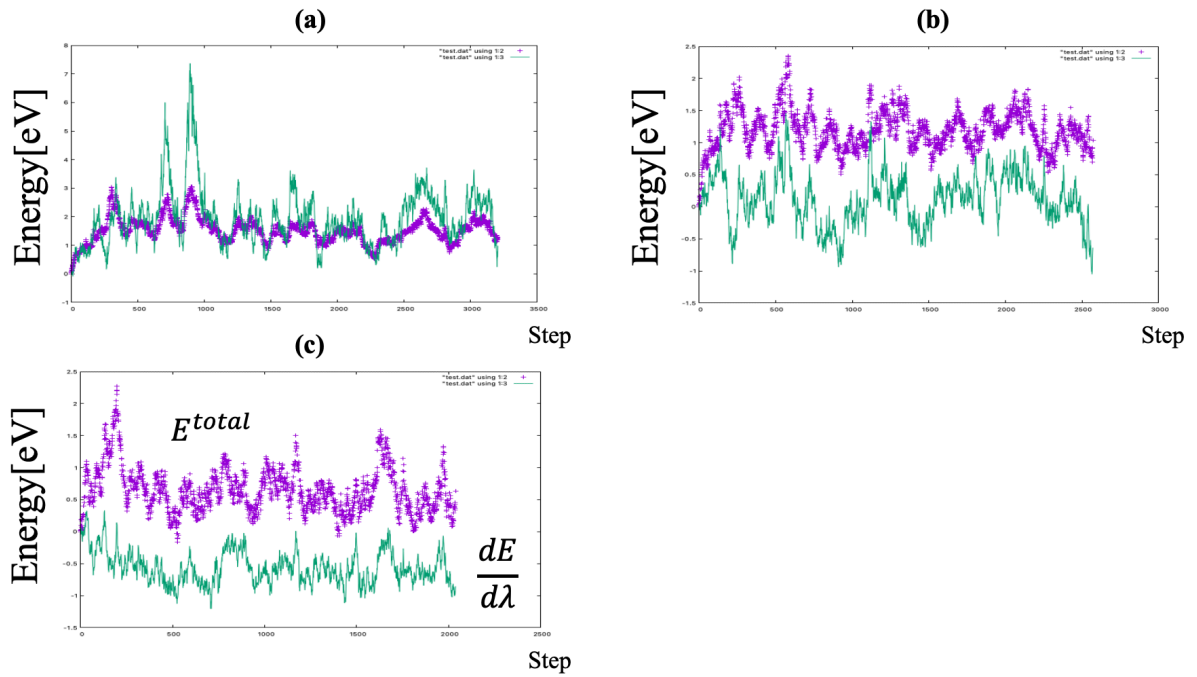


図 3.6: lambda による  $E^{\text{total}}$  と  $dE/d\lambda$  の変化, (a)0, (b)0.5, (c)1.0.

図 3.6 の  $E^{\text{total}}$  は (a) は  $dE/d\lambda$  と一緒のような図形となっているため, 失敗していると考えられる. (b) は 1.2 程度, (c) は 0.5 程度の値を取っており, (c) の値は  $E^{\text{total}}$  の値としては低い値となっている.  $dE/d\lambda$  の値は, (a) は  $E^{\text{total}}$  と一緒のような図形となっているため, 失敗していると考えられる. (b) は揺らぎが大きすぎるため平均の値を取るのが困難である. (c) は -0.6 程度の値を取っている.

図 3.7 は式 (2.4) の右辺の定積分を求めたグラフである. 図 3.7 で示した Frenkel 法の熱力学的積分を実行すると,

$$\int_0^1 \left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle d\lambda = 0.34 \quad (3.1)$$

と求まった. よって, 非調和効果は 0.34 [eV] であることが判明した.

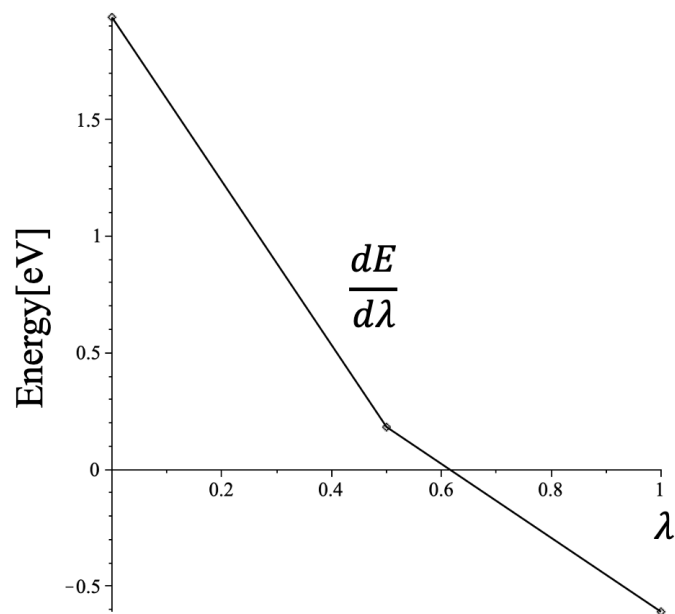


図 3.7:  $dE/d\lambda$  の  $\lambda$  依存性とその熱力学的積分  $\int_0^1 \left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle d\lambda$  の様子.



## 3.2 hcp\_222 の計算

### 3.2.1 relax での最安定配置計算

32 原子で最安定配置計算を行った. hcp 構造は異方的であるため,  $a$  軸,  $c$  軸の二つのパラメータに対し, POSCAR の体積を  $a$  軸は 0.98 から 1.02 までの範囲で 0.02 ずつ,  $c$  軸は 0.96 から 1.02 までの範囲で 0.02 ずつ変化させ, 各体積に対して最安定位置を計算する. 計算結果をプロットしたのが図 3.8 である. 図 3.8 では, 手前に  $a$  軸の体積, 奥行きに  $c$  軸の体積, 縦軸にエネルギーを取った. 最安定値をとる体積は  $a$  軸が 0.99098,  $c$  軸が 0.98846 であった. 計算終了後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.

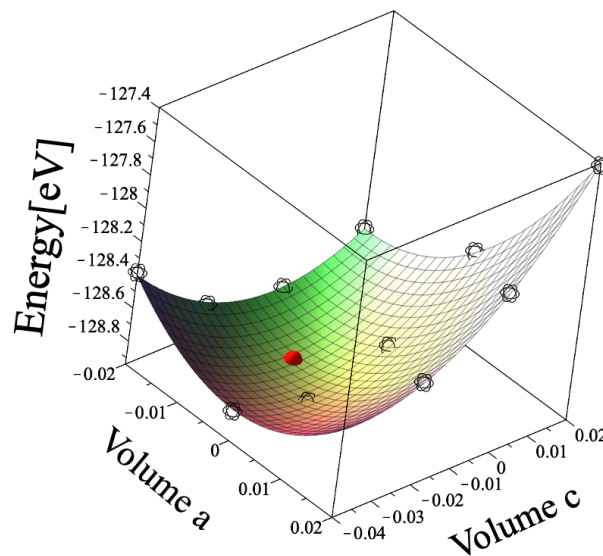


図 3.8: hcp 222 の最安定値.

### 3.2.2 Einstein 計算

hcp 構造は異方的であるため,  $a$  軸,  $c$  軸の二つのパラメータに対し, POSCAR の体積を 0.98 から 1.06 までの範囲で 0.02 ずつ, deviation を -0.2 から 0.2 まで 0.01 ずつ変更し,

エネルギーを求めた。横軸に deviation, 縦軸にエネルギーを取る。例として, 図 3.9, 3.10 で  $[a, c]$  の体積を変更した例を二つ示した。それぞれの体積でフィッティングにズレがあることがわかる。

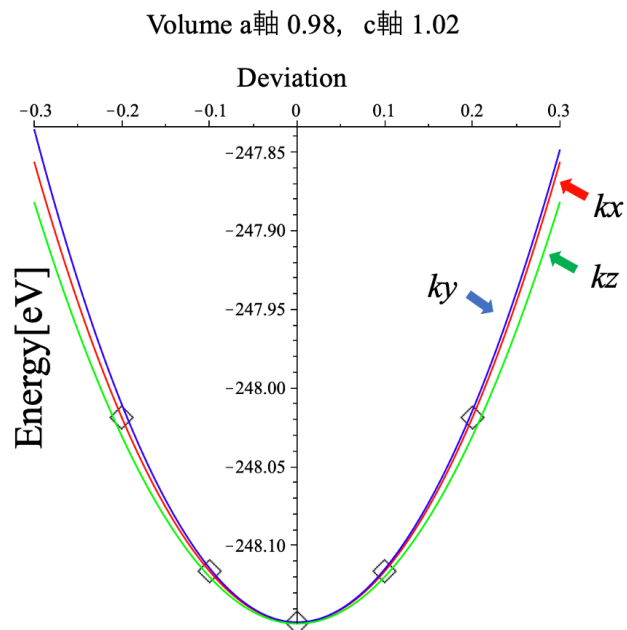


図 3.9: fitting:体積 a 軸 0.98, c 軸 1.02.

### 3.2.3 自由エネルギーの温度依存性

次に, 自由エネルギーの温度依存性についてのプロットを行った。図 3.11, 3.12 はそれぞれ 800K と 1200K における各体積でのエネルギーを表している。手前に  $a$  軸の体積, 奥行きに  $c$  軸の体積, 縦軸に一原子あたりのエネルギーを取った。赤玉には, 各温度での最安定エネルギーを三次元プロットしており, その点をとることで自由エネルギーの温度依存性についてのプロットを行ったのが図 3.13 である。

### 3.2.4 熱膨張と体積膨張

各温度で最安定エネルギーを取る体積を元に熱膨張係数をプロットした。図 3.14, 3.15 でそれぞれ  $a$  軸,  $c$  軸の熱膨張係数をプロットした。横軸に温度, 縦軸には熱膨張率を取る。 $a$  軸,  $c$  軸共に短調に増加する結果となった。

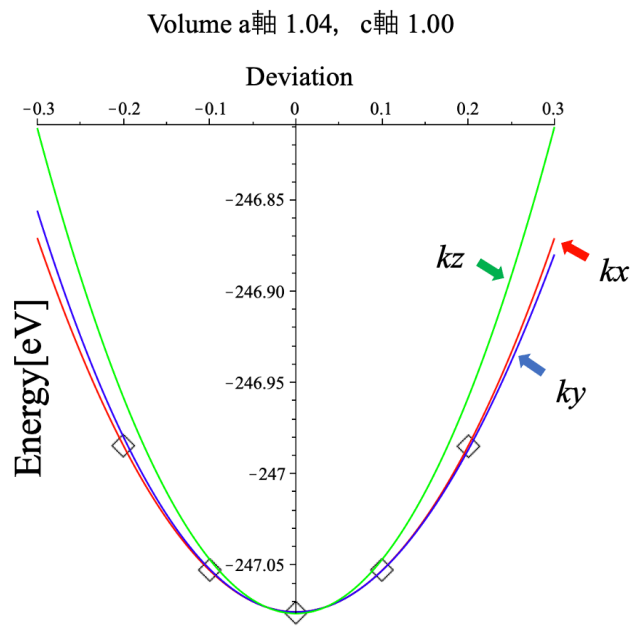


図 3.10: fitting:体積 a 軸 1.04, c 軸 1.00.

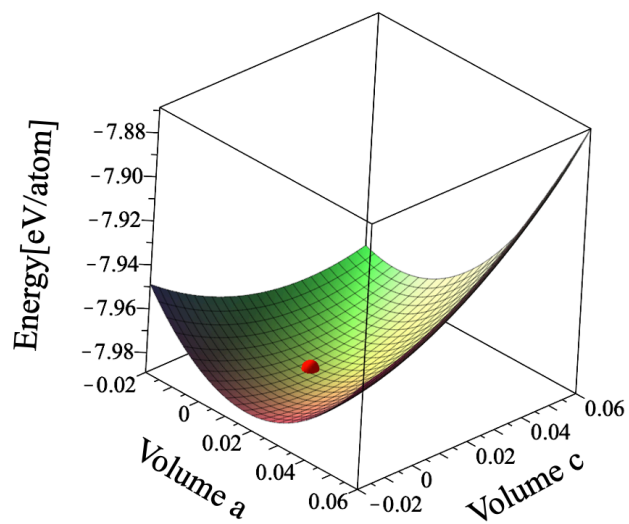


図 3.11: 800K における各体積でのエネルギー.

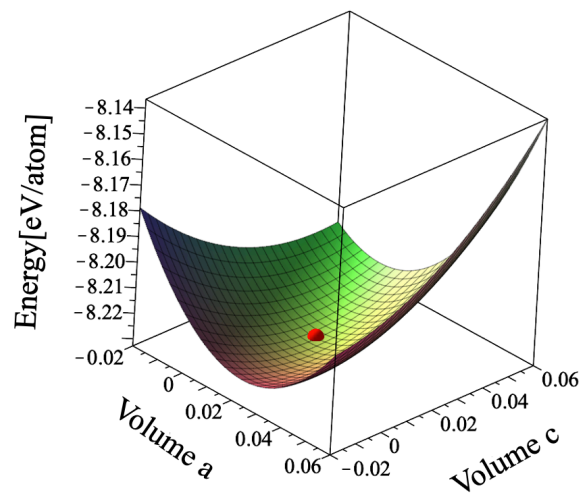


図 3.12: 1200K における各体積でのエネルギー.

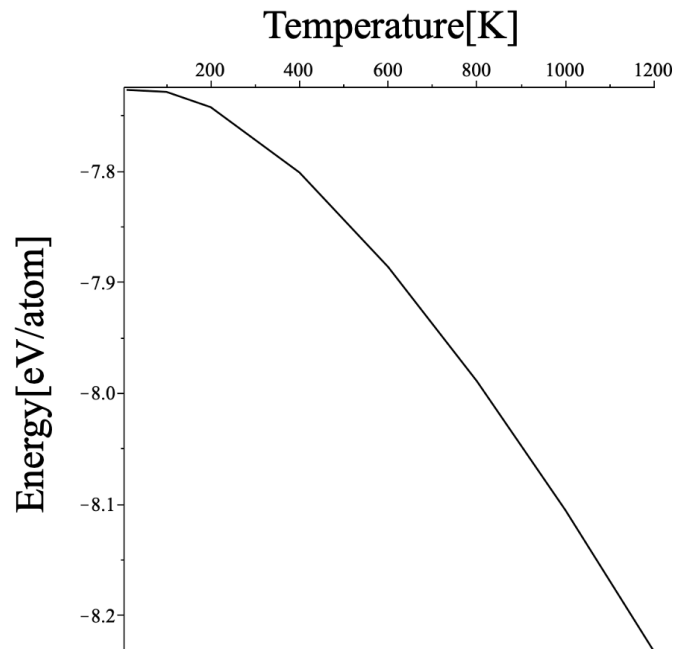


図 3.13: 自由エネルギーの温度依存性.

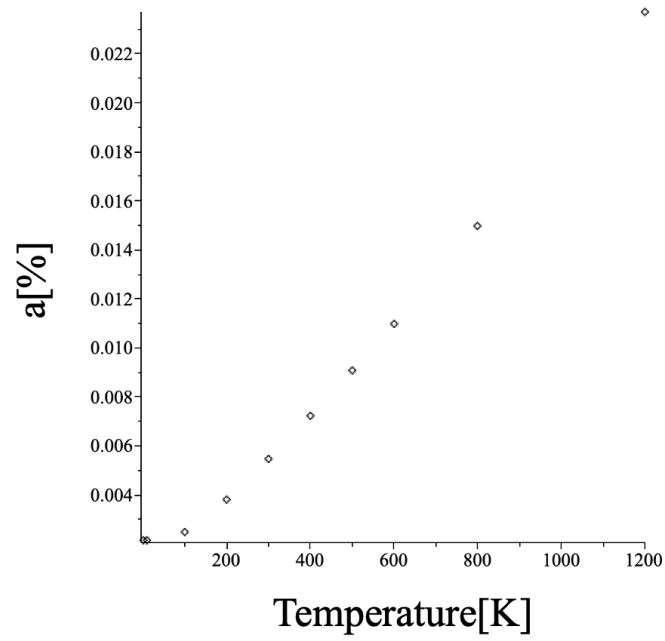


図 3.14: hcp 熱膨張係数 a 軸.

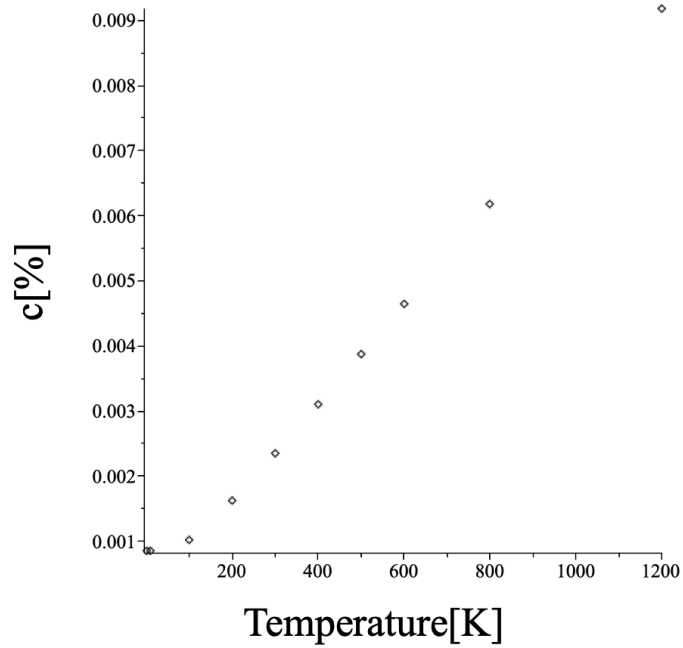


図 3.15: hcp 熱膨張係数 c 軸.

### 3.2.5 Frenkel 法

lambda は,  $du/dl$  の値を調節している. 800K における Einstein の最安定の値を利用し, POSCAR の値を変更した. 今回の計算では, 試行回数を 5000 回とし, lambda を [0, 0.5, 1.0] と変更し, 計算を行った. 図 3.16 は横軸に受け入れ回数 (Step), 縦軸にエネルギーの変化を取りプロットした様子である.

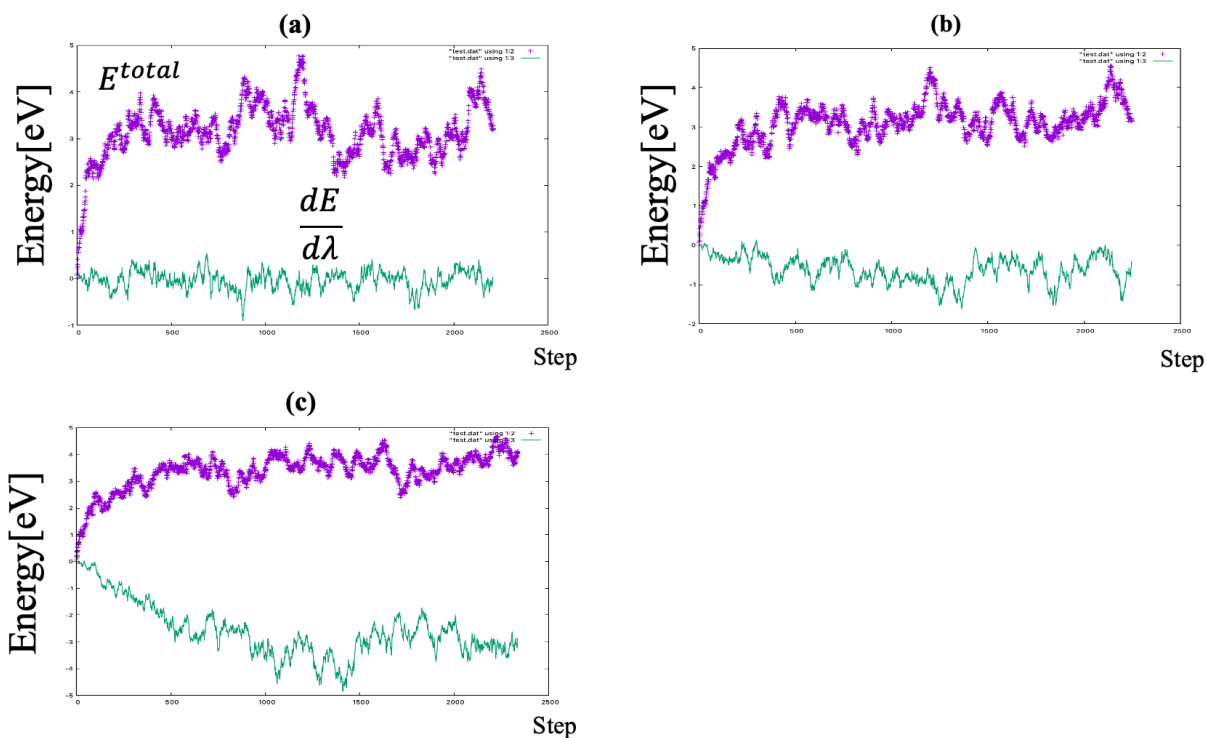


図 3.16: lambda による  $E^{\text{total}}$  と  $dE/d\lambda$  の変化, (a)0, (b)0.5, (c)1.0.

図 3.16 の  $E^{\text{total}}$  は (a) は 2.4 程度, (b) は 2.7 程度, (c) は 3.0 程度の値を取っており, lambda が大きくなればなるほど揺れ動きが小さくなる結果となった.  $dE/d\lambda$  の値は, (a) は 0 程度, (b) は -0.6 程度, (c) は -2.8 程度の値を取っており, lambda が大きくなればなるほど揺れ動きが大きくなる結果となった.

図 3.17 は式 (2.4) の右辺の定積分を求めたグラフである. 図 3.17 で示した Frenkel 法の熱力学的積分を実行すると,

$$\int_0^1 \left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle d\lambda = -0.88 \quad (3.2)$$

と求まった. よって, 非調和効果は  $-0.88$  [eV] であることが判明した.

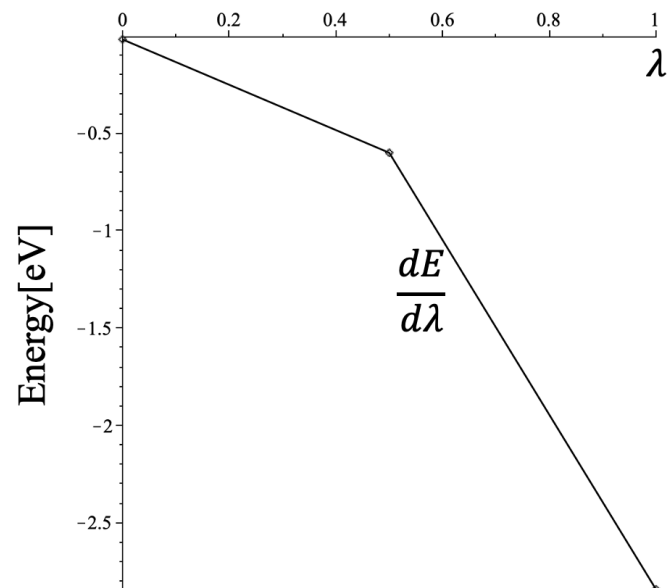


図 3.17:  $dE/d\lambda$  の  $\lambda$  依存性とその熱力学的積分  $\int_0^1 \left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle d\lambda$  の様子.

## 第4章 考察

本研究では、Einstein の計算で求めた調和振動子近似の相変態の自由エネルギーの精度がどこまで正しいと判断できるかどうか、また、より現実に近い近似である Frenkel 法で求めた非調和振動子近似の相変態の自由エネルギーを組み合わせることにより実験結果を再現できるかどうかを確かめることを目的とした。

Einstein の計算で求めた調和振動子近似の相変態の自由エネルギーの計算の結果、実験での変態点は約 1150K であるが、今回の研究結果では、図 4.1 のように自由エネルギーの交差する変態点は約 200K という予想より低い温度で相変態する結果となった。図 4.1 では、横軸には温度、縦軸には一原子あたりのエネルギーをとる。Einstein 計算で予想より低い変態点で相変態した原因は bcc 構造、hcp 構造それぞれ 16 原子、32 原子と小さい原子数で計算したことであると考えられる。小さい原子数で計算した理由として、計算時間と cpu を含む計算資源が不足したためである。また、Frenkel 法で求めた非調和振動子近似の相変態の自由エネルギーを組み合わせた結果、図 4.1 内の矢印で示した通り、Einstein 計算の 800K でのエネルギーの点の位置から bcc 構造は 0.34 [eV/atom] 上がり、hcp 構造は 0.88 [eV/atom] 下がる結果となった。この結果から、Einstein 計算に Frenkel 法を組み合わせることにより、hcp 構造は安定化、bcc 構造は不安定化して、変態点がより高温側にズレると考えられる。また、高温になるほど bcc 構造と hcp 構造の自由エネルギーの差が大きくなるため、bcc 構造、hcp 構造の自由エネルギーが交差しない可能性も考えられる。

また、bcc 構造における Frenkel 法の  $\lambda=0$  の時の計算結果を示す図 3.6 の (a) の図は  $E^{\text{total}}$  と  $dE/d\lambda$  が一緒のような図形となっているため、失敗していると考えられる。queue(待ち行列) に qsub する時に投入するシェルスクリプトの該当箇所は、`ruby ../bin/frenkel.rb lambda=0, iter=5000, n_seed=3.0, move_scale=1.2, temp=800` となっており、この  $\lambda$  の値を変えただけであるので、間違った変更を行なったとは考えにくい。失敗した原因は Frenkel 法の計算の際に使用したプログラムのコードに間違いの可能性があると考えられるが、コードが膨大なため調べることができていない。



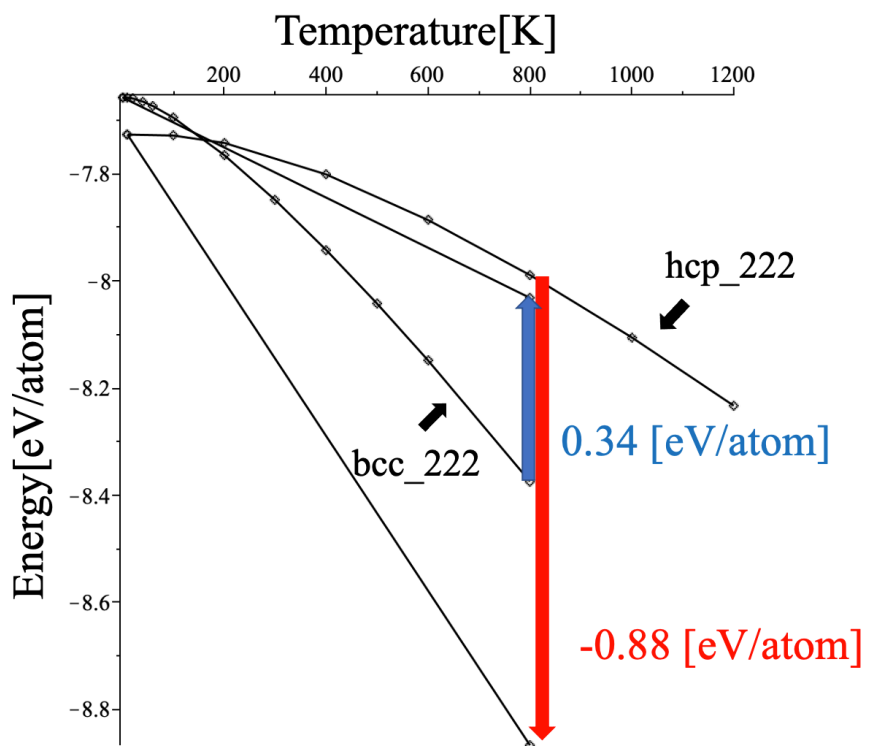


図 4.1: bcc 構造, hcp 構造の Einstein 自由エネルギーの温度依存性と Frenkel 法による補正.

# 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] 清原 資之, 「Ti 結晶多形における Phonon 第一原理計算」, 卒業論文, (関西学院大学, 2013).
- [2] 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).
- [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] 西谷滋人 - 日本物理学会講演概要集, 19aB43(2020).
- [5] 山田 真大, 「Al(111)表面での Frenkel 計算」, 卒業論文, (関西学院大学, 2021).
- [6] S. R. Nishitani, Philosophical Magazine, 101, (2021), 635-636.