

理工学研究科

2023年3月

修士論文

アルミニウム $\langle 100 \rangle$ ねじり粒界の有限温度第一原理計算

47021719 堀川恭平

(情報科学専攻)

概要

第一原理計算とは 0K を意味する基底状態での計算であり、実際の実験は有限温度で行われるため、結果の比較が困難であった。そこで、西谷らは、欠陥エネルギーの有限温度第一原理計算手法を提案し、Al の対称傾角粒界エネルギーに適用した [1]。その結果は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 [2] と非常に良い一致を示した。本研究では、この有限温度第一原理計算手法を、Al $\langle 100 \rangle$ ねじり粒界を対象に適用し、その妥当性を検証した。調和振動子近似である、Einstein model と非調和振動子の影響を求める Frenkel method を適用して第一原理計算シミュレーションを行った。Einstein model のシミュレーション結果は、実験結果の温度依存性、角度依存性共に定性的に良い一致を示した。低角度ではエネルギーの絶対値を再現したが、高角度では有意に大きな値となっていた。原因として、界面間の距離が近いことが考えられたため、3x3 のモデルの界面間距離を 2 倍にした 3x3 longer モデルを作成し、同様にシミュレーションを行った。結果は、500K における粒界エネルギーは、3x3 と比較して低下し、実験結果をより再現することができた。Frenkel method を 3x3 に適用し、モンテカルロシミュレーションを 1000step 行った。粒界エネルギーは、絶対値として約 10% 増加した。西谷が調べた傾角粒界に対する非調和の影響と比べて、ねじり粒界では小さい値となった。

目次

第1章 序論	5
1.1 研究の背景	5
1.2 先行研究	6
1.3 本研究の目的	6
第2章 手法	7
2.1 VASP	7
2.1.1 POSCAR	8
2.1.2 INCAR	8
2.1.3 POTCAR	9
2.1.4 KPOINTS	9
2.2 計算モデル	11
2.2.1 傾角粒界 (tilt) とねじり粒界 (twist)	11
2.2.2 ミラー指数	12
2.3 状態緩和 (relax)	13
2.4 Einstein model	13
2.4.1 python による実装コードの解説	15
2.4.2 バネ定数の導出	16
2.5 等価なサイト	18
2.6 Frenkel method	18
第3章 結果と考察	20
3.1 Einstein model によるエネルギー計算	20
3.1.1 完全結晶 (perfect)	20
3.1.2 3x3 モデル	20

3.1.3	5x5 モデル	22
3.1.4	7x7 モデル	22
3.1.5	実験結果との比較	23
3.1.6	3x3_longer モデル	25
3.1.7	実験結果, 傾角粒界との比較	25
3.2	Frenkel method によるエネルギー計算	27
3.2.1	完全結晶 (perfect)	27
3.2.2	3x3 モデル	30
3.2.3	Frankel method まとめ	31
3.3	まとめ	31
第4章	まとめ	33
第5章	付録	37

目次

1.1	Al $\langle 100 \rangle$ 対称傾角粒界におけるシミュレーションと実験結果の比較.	5
2.1	POSCAR ファイルの例.	8
2.2	INCAR ファイルの例.	10
2.3	傾角粒界 (上) とねじり粒界 (下) の模式図 [17].	11
2.4	ねじり粒界の 3x3 モデル ($\theta = 36.87^\circ$).	12
2.5	任意の面をミラー指数で表す手順.	13
2.6	構造緩和を行い, 最安定なモデルを決定する様子.	14
2.7	Einstein model の模式図.	14
2.8	バネ定数を多項式フィッティングによって決定する様子.	17
2.9	ねじり粒界の 0 層と 7 層の平面図.	18
3.1	完全結晶に対する Einstein model によるフィッティング.	21
3.2	3x3 モデルの粒界エネルギーの温度依存性とバネ定数分布.	22
3.3	5x5 モデルの粒界エネルギーの温度依存性とバネ定数分布.	23
3.4	7x7 モデルの粒界エネルギーの温度依存性とバネ定数分布.	23
3.5	500K におけるシミュレーション結果と実験結果 [2] の比較.	24
3.6	3x3_longer モデルの模式図.	25
3.7	3x3_longer モデルの粒界エネルギーの温度依存性とバネ定数分布.	26
3.8	シミュレーション結果と実験結果 [2] 角度依存性の比較.	26
3.9	シミュレーション結果と実験結果 [2] の温度依存性の比較.	27
3.10	twist と tilt のシミュレーション結果 [1] の温度依存性の比較.	28
3.11	傾角粒界面の原子配置の平面図.	28
3.12	完全結晶に Frenkel method を適用した結果のまとめ.	29
3.13	3x3 に Frenkel method を適用した結果のまとめ.	30

表 目 次

2.1	ねじり粒界のモデル名とねじり角, 原子数.	12
3.1	Frenkel シミュレーションの結果.	31

第1章 序論

1.1 研究の背景

第一原理計算とは絶対零度 (0K) を意味する基底状態での計算であり、実際の実験は有限温度で行われるため、結果の比較が困難であった。そこで、西谷らは、欠陥エネルギーの有限温度第一原理計算手法を提案し、Alの対称傾角粒界エネルギーに適用した [1]。その結果は図 1.1 であり、縦軸に粒界エネルギー (Boundary Energy), 横軸に傾角 (Tilt angle) をとり、黄色の四角形は、第一原理計算による基底状態のシミュレーション結果、丸印は原子挿入法 (Embedded Atom Method:EAM) ポテンシャルを用いたシミュレーション結果、青色のバツ印は実験結果 [2], 三角印は、後述する Einstein model を用いた 513K におけるシミュレーション結果を表している。有限温度の計算結果は、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示した。

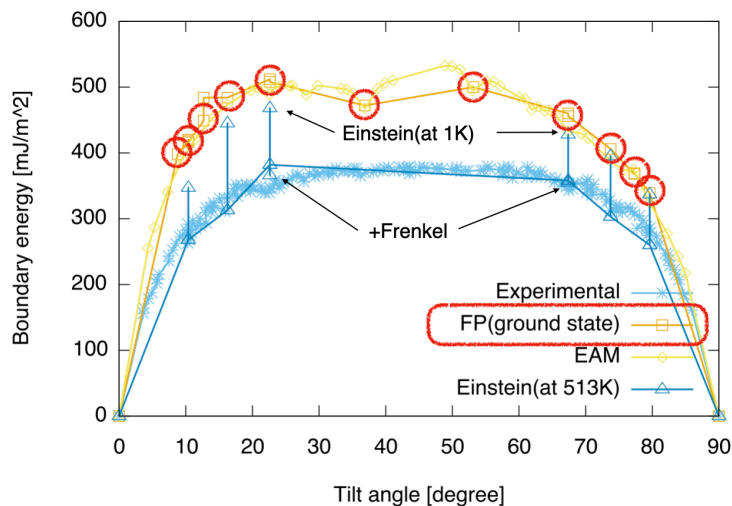


図 1.1: Al $\langle 100 \rangle$ 対称傾角粒界におけるシミュレーションと実験結果の比較.

1.2 先行研究

第一原理計算は正確なエネルギーを得ることができるが、513Kの熱平衡を含んだ大規模の実験結果 [2] と比較することが不適切である。粒界研究に関するバイブルとされる、Sutton と Balluffi [3] では、粒界エネルギーの有限温度計算は Au のねじり粒界のみ紹介されている。Najafabadi らは、調和近似を適用し、実験で観察される温度による粒界エネルギーの低下を再現した [5, 6]。彼らは、体積を増加した際の粒界エネルギーの線形依存性について報告している。自由空隙 (free space) のエントロピー効果は、Hashimoto らによって初めて報告された [7]。彼らは、 $\langle 100 \rangle$ 傾角粒界における整合性の高い粒界を作るために不可欠となる、五員環構造 (Pentagonal bipyramid) が、エントロピーに主に影響を与えるとして初めて報告した。Foiles は、粒界の自由エネルギーの温度依存性に立ち戻り、物質の弾性定数の温度依存性を用いることで推測した [8, 9]。しかし、これらの計算は、経験的ポテンシャルによる調和近似を用いて行われた。

第一原理計算に非調和効果を取り入れるために、最近、Neugebauer のグループは、粒界ではなく、積層欠陥を含む系に、UP-TILD 法 (UP-sampled Thermodynamic Integration using Langevin Dynamics) を提案した [10, 11, 12]。熱力学統合の重要な方法の適用性は、Frenkel と Ladd によって提案された [13]。この方法は、いまだに修正と変更と共に広く用いられている [14, 15]。しかし、ごく最近、Ganguly と Horbach は、Frenkel-Ladd 法の限界を記し、Lennard-Jones ポテンシャルを用いた、粒界エネルギーの roughening 効果を含めた、新しいアプローチを提案した [16]。第一原理計算は、いまだに有限温度の粒界エネルギー計算に適用されていない [1]。

1.3 本研究の目的

現状では、粒界に有限温度第一原理計算を適用した例は、我々のグループが行った Al $\langle 100 \rangle$ 傾角粒界に対してしか報告されていない。粒界は材料の電気伝導率や熱伝導率に關与する重要な欠陥構造であり、それらの物性値は粒界の性格に依存すると考えられている。そこで、本研究では、この有限温度第一原理計算手法を、Al $\langle 100 \rangle$ ねじり粒界に適用し、その違いがあるのかどうかを検証した。

第2章 手法

本研究のシミュレーションには、VASPによる第一原理計算を用いる。また、計算モデルを考えるにあたって、傾角粒界とねじり粒界の違いを図示し、ミラー指数を用いて粒界面を表す。状態緩和 (relax) 計算を行い、調和振動子近似である Einstein model を適用し、バネ定数を求め、熱振動を考えることで、有限温度効果を取り入れて第一原理計算を行う。その際に、等価なサイトを考えることで計算量を大幅に削減する。さらに、Frenkel method を適用し、非調和効果を求める。また、西谷が開発した初期コードは Ruby 言語を用いていたが、より多くの研究者に提供するために、Python への書き換えを行い、Github による一般公開を行なった。

2.1 VASP

原子位置を入力として、電子構造をシュレディンガー方程式にしたがって計算し、系のエネルギーを出力する手法 [4] であり、様々な物性を予測することが可能である第一原理計算を使用した。計算は複雑で時間を必要とするが、精密で高精度な結果を求める事ができる。

内殻電子を有効的に取り込んだポテンシャルであり、全く近似を行わないフルポテンシャル法 (full potential) に比べて計算が高速である平面波擬ポテンシャル法 (pseudo potential) を用いて実装された VASP (Vienna Abinitio Simulation Package) を用いて、第一原理計算を行なった [4]。VASP による第一原理計算には、計算するモデルの原子位置が記述されている POSCAR、原子のポテンシャルが記述された POTCAR、計算の条件が記述された INCAR、計算の精度を決定する KPOINTS の 4 種類のファイルを入力として使用する。その結果として、モデルの基底状態でのエネルギー等が出力され、それらを加工して分析していく。

2.1.1 POSCAR

POSCAR ファイルは、格子定数や原子数、および各原子の相対座標を入力して、原子モデルを構築するために使用するファイルである。図 2.1 に、POSCAR ファイルの例を示した。実線で囲まれた部分は、格子定数の倍率である。この倍率を 1.1 や 1.2 に変更することで、基本並進ベクトルはすべて 1.1 倍、1.2 倍され、格子を膨張させることができる。点線で囲まれた部分は基本並進ベクトルで、1, 2, 3 行目は a, b, c のベクトルを表す。破線で囲まれた部分は原子数を表し、太線で囲まれた部分はそれぞれの原子の相対座標を表している [4]。

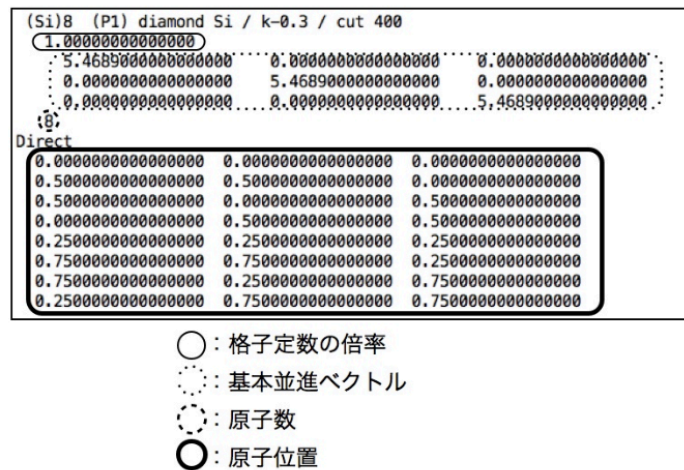


図 2.1: POSCAR ファイルの例.

2.1.2 INCAR

INCAR ファイルは VASP における入力ファイルである。INCAR ファイルにはどのような条件下で第一原理計算を行うかを決定するパラメータが明記されている。図 2.2 は、INCAR ファイルの例である。実際に計算に使用したいいくつかのパラメータについて解説を加える [4]。

- PREC

- 計算の精度をつかさどるパラメータである。Low, Medium, High, Normal, Accurate などがあり、Normal と Accurate は VASP4.5 以降の ver. のみで使用で

きる. なお, 構造最適化を目的とした計算の場合, より正確なエネルギーを求める必要があるので, もっとも精度の高い Accurate と設定するのが望ましい.

本研究では, Accurate を使用した.

- ISMEAR

- 波動関数の表現法を設定するパラメータである. より正確に全エネルギーを計算する場合, Tetrahedron with Blochol correction (-5) を推奨する. 本研究では-5を使用した.

- ISTART

- WAVECAR ファイルを読み込み, 波動関数に使用するかを指定するパラメータである. 1:WAVECAR ファイルを読み込む. 0:WAVECAR ファイルを読み込まない. 常に初期化された波動関数を使用. 本研究では 1 を使用した.

2.1.3 POTCAR

POTCAR ファイルは計算に用いる各原子の擬ポテンシャルを示したファイルである [4]. 本研究では, PAW_PBE(Projector Augmented Wave - Perdew-Burke-Ernzerhof) 法を使用した.

2.1.4 KPOINTS

逆格子空間における点のことを k 点と呼ぶ. KPOINTS ファイルはその k 点のメッシュの細かさ, また k 点の数を指定するファイルである [4]. 本研究では, auto 50 mesh を使用した.

```
PREC = Accurate
ENCUT = 600
IBRION = 2
NSW = 100
ISIF = 3
NELMIN = 2
EDIFF = 1.0e-05
EDIFFG = -0.02
VOSKOWN = 1
NBLOCK = 1
NELM = 60
ALGO = Normal (blocked Davidson)
ISPIN = 1
INIWAV = 1
ISTART = 0
ICHARG = 2
LWAVE = .FALSE.
LCHARG = .FALSE.
ADDGRID = .FALSE.
ISMEAR = 1
SIGMA = 0.2
LREAL = .FALSE.
RWIGS = 1.11
```

図 2.2: INCAR ファイルの例.

2.2 計算モデル

2.2.1 傾角粒界 (tilt) とねじり粒界 (twist)

材料科学において、粒界は多結晶体における2つの結晶粒の界面である。粒界は結晶構造における2次元的な欠陥であり、材料の電気伝導率や熱伝導率を低下させる傾向がある。図2.3は、傾角粒界 (tilt) とねじり粒界 (twist) を模式的に示したものである。傾角粒界において θ を傾角、ねじり粒界では、ねじり角と呼ぶ。また、粒界が存在しない物体より粒界が存在する物体の方がエネルギーが高く、その差を粒界の単位面積に換算したものを粒界エネルギーと呼ぶ。

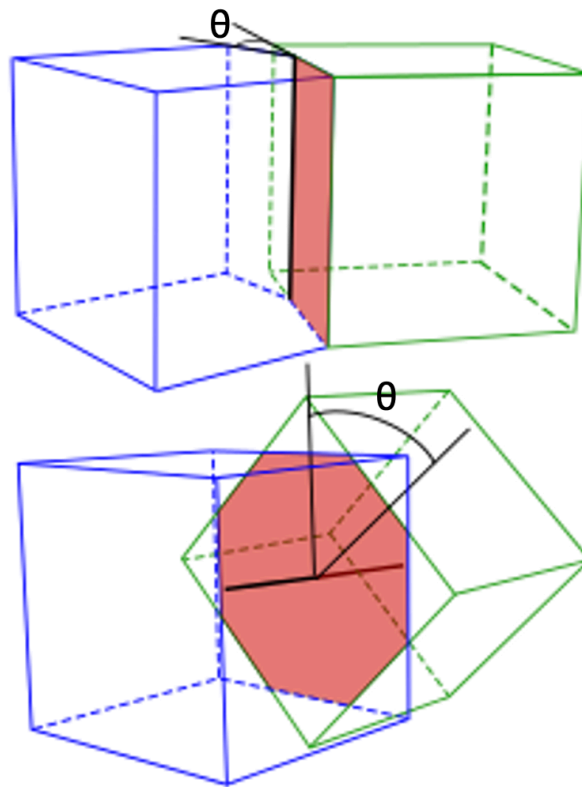


図 2.3: 傾角粒界 (上) とねじり粒界 (下) の模式図 [17].

表 2.1 に、本研究に用いたねじり粒界モデルのモデル名とねじり角、原子数をそれぞれ示した。

図 2.4 は、ねじり粒界の 3×3 モデルを示したものである。ピンクの面で示した部分が粒界 (Grain Boundary) である。

System	ねじり角 θ	原子数
3x3	36.87°	40
3x3 longer	36.87°	80
5x5	22.62°	104
7x7	16.26°	200

表 2.1: ねじり粒界のモデル名とねじり角, 原子数.

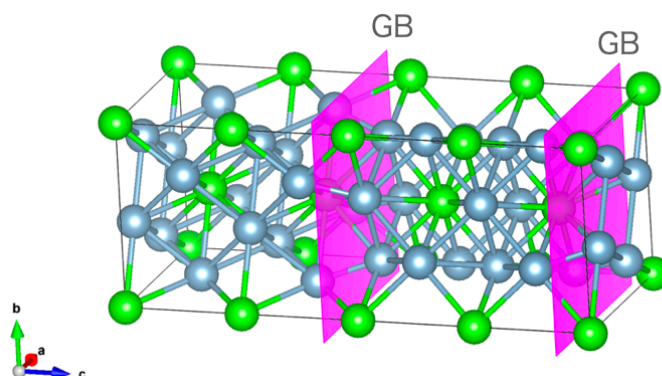


図 2.4: ねじり粒界の 3x3 モデル ($\theta = 36.87^\circ$).

2.2.2 ミラー指数

結晶の性質はその方位によって異なることがある。そのため結晶の方位を議論するために、ミラー指数 (Miller Index) が用いられる。任意の面をミラー指数を用いて表す手順を以下に示す [18].

- 単位格子の3つの主軸を座標軸にとり、それぞれの単位格子の辺の長さ (格子定数) を単位として目盛りを打つ。
- 表したい格子面がこの3つの座標軸を切る交点の位置を、先ほど打った目盛りの単位で表す。
- これの逆数を取り、分母の最小公倍数を掛けて同じ比の最小の整数比に直す。
- 等価な面を $\langle \rangle$ でまとめて表す。

また、面がある軸と交わらない、つまりある軸と平行なときには、その軸の指数は0とする (無限遠で交わると考える)。

図2.5では、赤色の矢印で指した面は、 $a,b,c=0,1,0$ であり、ミラー指数は (010) となる。また、格子が立方晶であるならば、 $(100),(010),(001)$ は等価な面であるため、それらをまとめて $\langle 100 \rangle$ と表す。

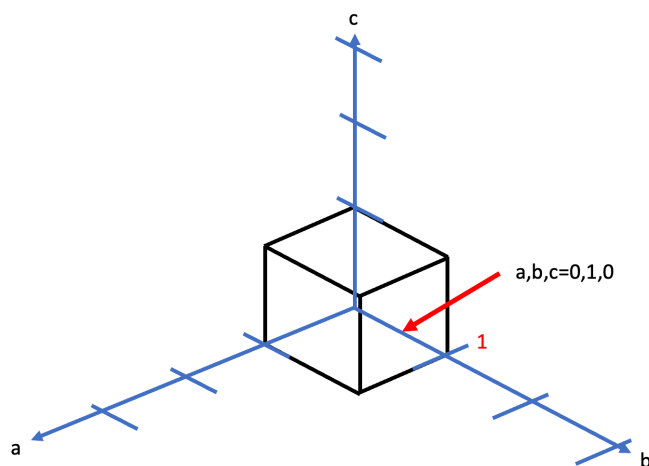


図 2.5: 任意の面をミラー指数で表す手順.

2.3 状態緩和 (relax)

VASPを用いて、第一原理計算を行うにあたって、原子配置を考える必要があるが、平衡状態や基底状態の計算でも、与えられた配置が最適な配置であるとは限らない。最適な配置とは、各原子に全く力がかからない状態である [4]。そこで、図2.6のようにユニットセルのサイズを変化させながら、第一原理計算のエネルギーを z 軸にとって、3次元フィッティングをすることで最安定な配置を決定する。このように格子定数を変化させて行う構造緩和を外部緩和と呼ぶ。

2.4 Einstein model

有限温度の計算には、Einstein 近似を適用した。これは、図2.7のように、各原子がサイトに釘付けにされて熱振動しているモデルである。

有限温度の自由エネルギーの導出は以下の手順で進める。

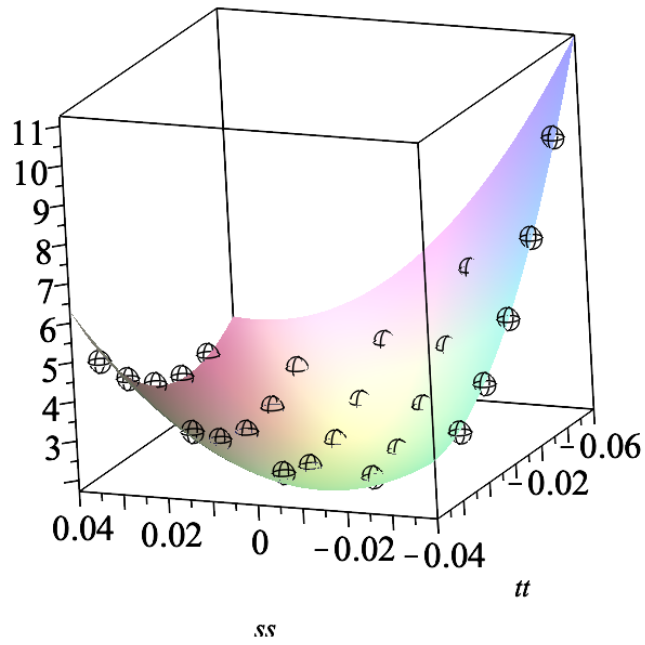


図 2.6: 構造緩和を行い, 最安定なモデルを決定する様子.

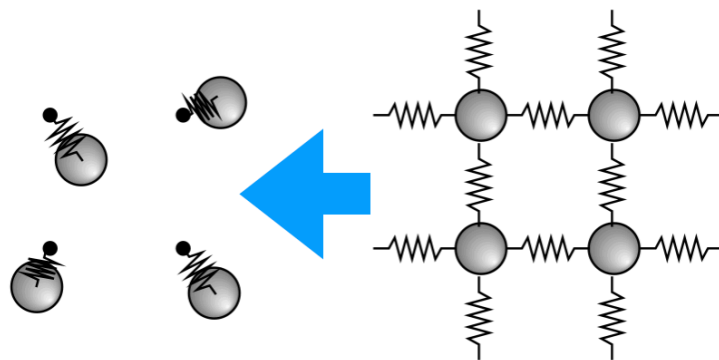


図 2.7: Einstein model の模式図.

- いくつかの格子定数 (a) で最安定構造を求める.
- サイト (i) ごとに位置を $x=x,y,z$ 方向に少しずらして (δ_j) 第一原理計算を行い, バネ定数をフィッティングで求める.
- 求めたバネ定数 k_{ij} から, 振動数 $\nu_{ij} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{ij}}{m}}$ を求め,
- さらに, Einstein 温度と呼ばれるパラメータ $\Theta_{ij} = \frac{h\nu_{ij}}{k_B}$ を求める.

Θ_{ij} を用いて, ある温度 (T) における自由エネルギー F_i は,

$$F_i(T, a) = E_i^0(a) - k_B T \sum_{j=x,y,z} \ln \frac{\exp(-\frac{\Theta_{ij}}{2T})}{1 - \exp(-\frac{\Theta_{ij}}{T})}$$

で求められる [1]. ここで, $m, h, k_B, E_i^0(a)$ は, それぞれ, 原子の質量, プランク定数, ボルツマン定数, その格子サイズ (a) での基底状態の欠陥エネルギーである. さらに, 求めた自由エネルギー $F_i(T, a)$ を用いて, 欠陥エネルギー dE を完全結晶とのエネルギー差

$$dE = F_{\text{boundary}} - r_{\text{atom}} \times F_{\text{perfect}}$$

から求め, 単位面積あたりの粒界エネルギー (boundary energy) [mJ/m^2] を

$$E_{\text{boundary}} = \frac{dE}{2A} \times 1.60218 \times 10 \times 1000$$

で求める. ただし, r_{atom} は完全結晶との原子数の比, A は粒界の面積である.

2.4.1 python による実装コードの解説

以下のコードは, Einstein model を python にて実装したもの (einstein_calc.py) を抜粋したものである. 特徴的な部分について解説を加える.

```
def mod_site(self, site, idx, dev):
    print(f'* fix calc kpoints:50, site:{site}, xyz_idx:{idx}, dev:{dev}')
```

```
    print(f'** start {datetime.datetime.now()}')
```

```
    r_dev = self.calc_dev(idx, dev)
```

```

print(r_dev)
xyz = re.findall(r'(\d\.\d*)', self.lines[site + self.offset])
print(xyz)
print(idx)
xyz[idx] = float(xyz[idx]) + r_dev
xyz[idx] = str(xyz[idx]) + self.dynamics
self.lines[site + self.offset] = f'{float(xyz[0]):.15f} \\
{float(xyz[1]):.15f} {float(xyz[2]):.15f}\n'

```

```

def calc_dev(self, idx, dev):
    whole = re.findall(r'(\d\.\d*)', self.lines[1])[0]
    l_xyz = re.findall(r'(\d\.\d*)', self.lines[idx + 2])[idx]
    return float(dev) / float(l_xyz) / float(whole)

```

mod_siteメソッドでは、引数にsite(修正したい原子の行番号), idx(0:x, 1:y, 2:z), dev(ずらし幅)を取り、POSCARからサイトの座標を取得し、指定した方向にcalc_devメソッドで計算したずらし幅を加えPOSCARを修正(modify)している。Einstein modelの特徴である熱振動を、原子の座標をずらすことによって実現している。

```

for site in sites:
    for direction in xyz_dir:
for dev in devs:
    ModPoscar(vol, site, direction, dev)
    vasp.submit_vasp('50', 'fix', cpu)

```

各サイトについて、x,y,zの三方向それぞれにずらして、POSCARを修正し、VASPで計算を実行する。

2.4.2 バネ定数の導出

Einstein modelを適用した第一原理計算で得られたエネルギーの数値を多項式フィッティングすることによって、バネ定数を導出する。これは以下のコード(calc_ks.ipynb)によっ

て実現する.

```
from scipy.optimize import curve_fit

def fitting(X, a, b, c): # 2次式近似
    Y = a + b * X + c * X ** 2
    return Y

x = [-20 / 100.0, -10 / 100.0, 0, 10 / 100.0, 20 / 100.0]
y=[-146.80745, -146.89904, -146.92992, -146.90103, -146.81153]

popt, pcov = curve_fit(fitting,x,y)
print(popt[2])
```

図 2.8から, 上記コードによって得られたバネ定数がフィッティングが正しく行われていることが確認できる.

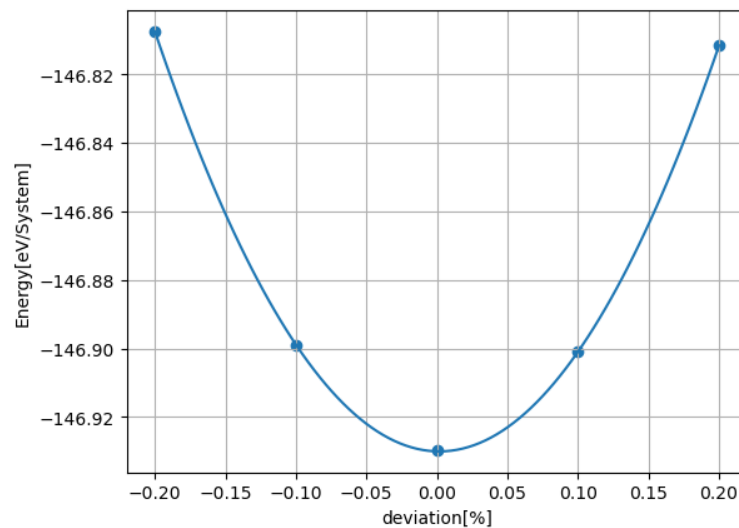


図 2.8: バネ定数を多項式フィッティングによって決定する様子.

2.5 等価なサイト

粒界エネルギーの有限温度第一原理計算では，Einstein model のバネ定数決定に大量の第一原理計算が必要となる．ねじり角の違いにより，3x3 のモデルでは 40 原子，5x5 のモデルでは 104 原子，7x7 モデルでは 200 原子となる．100 原子程度のサイズの系の計算では，一回あたり 10 分程度であるが，100 原子全てについて，4 種類のずれ，x,y,z の 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 [19]．そこで，原子への力のかかり方から同一の原子として扱えるものを等価なサイトと呼び，それらの計算結果も同じであるとすることによって計算時間を大幅に短縮する．図 2.9 は，ねじり粒界の 0 層と 7 層の平面図であり，例えば 0 番と添えられたサイトは全て，原子の配置より等価なサイトであると確認できる．このように目視で確認する方法と，z 軸方向のバネ定数である k_z に着目してプログラムで判断する方法を合わせて，等価なサイトの探索を行った．

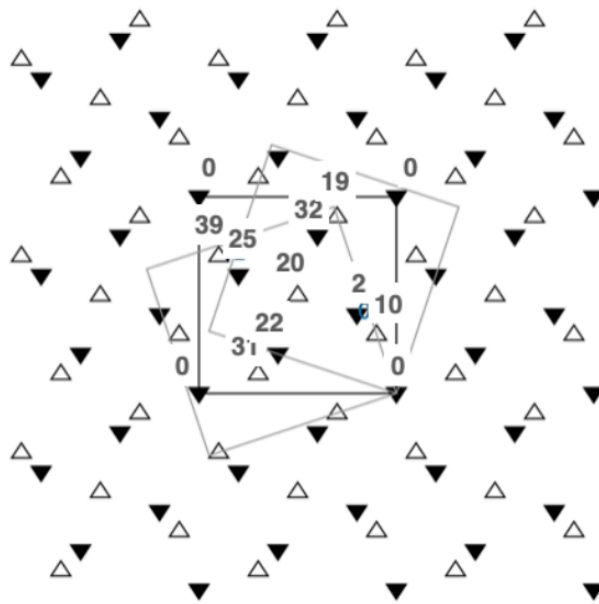


図 2.9: ねじり粒界の 0 層と 7 層の平面図.

2.6 Frenkel method

非調和振動効果を求めるために，Frenkel method を用いた．統計力学で使われる平衡モンテカルロ (MC) 法は，ありそうな状態を次々と生成しながら平均を取る手法であり，

モンテカルロシミュレーションの Frenkel 法は Einstein 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。VASP(現実的な結晶)と Einstein 結晶(理想的な結晶)の線形結合(linear combination)の以下の計算で表される。

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

非調和の自由エネルギーは熱力学的積分(thermodynamic integration)で求める。

$$F^{\text{target}} = F^{\text{Einstein}} + \int_0^1 \left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle d\lambda \quad (2)$$

式(1)を λ で微分すると以下の式(3)になり、式(2)の被積分関数が導出される。

$$\left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle = \langle E^{\text{VASP}} - E^{\text{Einstein}} \rangle \quad (3)$$

この値を MC シミュレーションの実行中に記録していく。詳しい解析法は、3.2 節の結果にて解説する。

第3章 結果と考察

3.1 Einstein model によるエネルギー計算

3.1.1 完全結晶 (perfect)

初めに 32 原子の完全結晶に Einstein model を適用した。格子定数の変化は、図 3.1(a) に示すように、バネ定数とエネルギーに影響を与える。バネ定数は格子定数の増加とともに急激に減少する。基底状態でのエネルギーは、図 3.1(b) の $E - a$ 曲線に示すように、格子定数によって変化し、格子定数の変化が 0% の時に最小値を取るような 2 次曲線を描いた。また、各温度における自由エネルギーの格子定数依存性と、その最小値を図 3.1(c) に示す。温度 T は、

$$F_i(T, a) = E_i^0(a) - k_B T \sum_{j=x,y,z} \ln \frac{\exp(-\frac{\Theta_{ij}}{2T})}{1 - \exp(-\frac{\Theta_{ij}}{T})} \quad (4)$$

上記の式 (4) に明示的に含まれているが、格子定数の変化の影響は、振動数の式

$$\nu_{ij} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{ij}}{m}}$$

を通じて、暗黙的に含まれている。各温度曲線の最小値をとると、図 3.1(d) の熱膨張曲線が得られ、温度が高くなるにつれて膨張率も高くなることが分かる。

3.1.2 3x3 モデル

ここからは欠陥を含むモデルに適用し、完全結晶とのエネルギー差から、粒界エネルギーを求める。初めに、3x3 モデルに、Einstein model を適用した。図 3.2(a) は、縦軸に粒界エネルギー、横軸に温度をとり、粒界エネルギーの温度依存性を表している。粒界エ

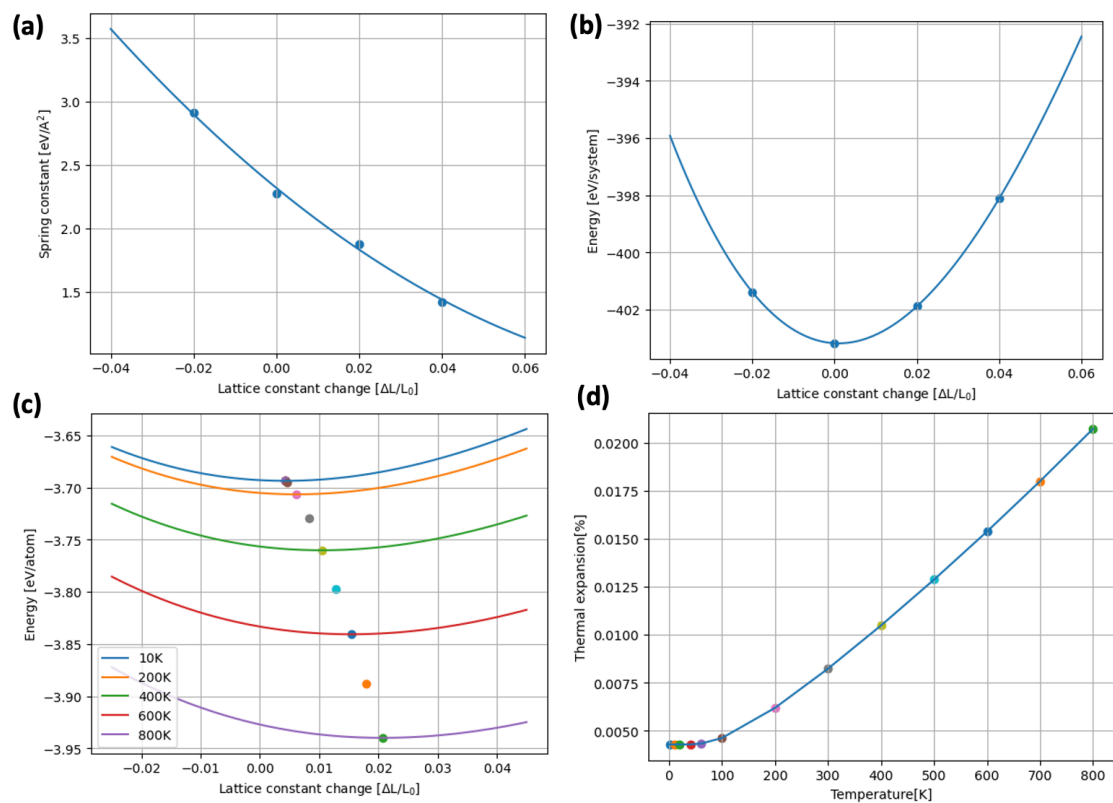


図 3.1: 完全結晶に対する Einstein model によるフィッティング. (a) バネ定数の格子定数依存性, (b) 基底状態でのエネルギーの格子定数依存性, (c) 各温度に対するエネルギーの格子定数依存性と最小値, (d) 熱膨張曲線.

エネルギーは、0K(基底状態)の約 333 mJ/m^2 から 800K では、 300 mJ/m^2 まで低下するような温度依存性を示した。図 3.2(b) は、縦軸にバネ定数、横軸に昇順ソートされた原子番号をとり、バネ定数の分散を示したバネ定数分布を描いた。3x3 のねじり粒界では、1.3 から $2.7 \text{ [eV/\text{\AA}]}$ 程度の値を取り、perfect のバネ定数を基準にして、ほぼ対称の値となった。

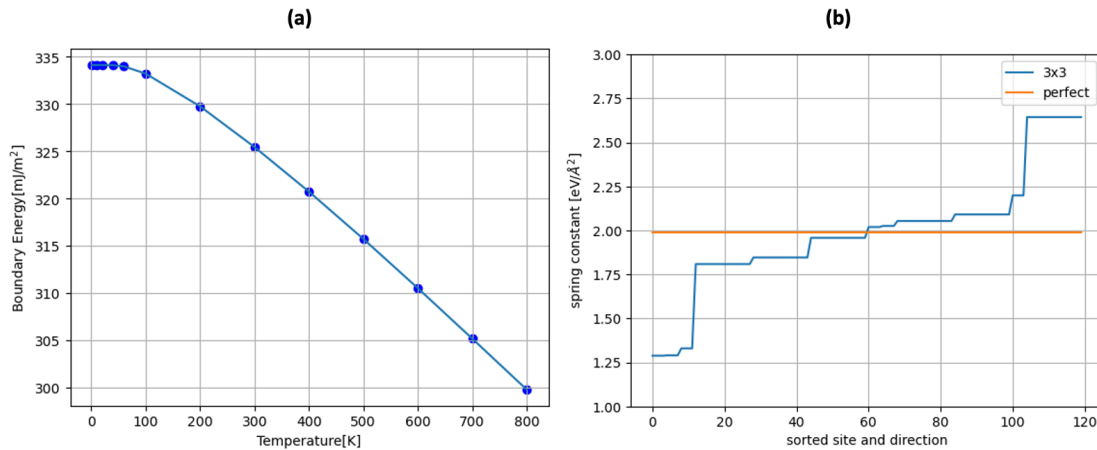


図 3.2: 3x3 モデルの粒界エネルギーの温度依存性 (a) とバネ定数分布 (b).

3.1.3 5x5 モデル

次に、5x5 モデルに、Einstein model を適用した。図 3.3(a) は、縦軸に粒界エネルギー、横軸に温度をとり、粒界エネルギーの温度依存性を表している。粒界エネルギーは、0K(基底状態)の約 333 mJ/m^2 から 800K では、 298 mJ/m^2 まで低下するような温度依存性を示した。図 3.3(b) には、バネ定数分布を描いた。5x5 のねじり粒界では、1.4 から $2.75 \text{ [eV/\text{\AA}]}$ 程度の値を取り、perfect のバネ定数を基準とすると低い値が多く分布していることがわかった。

3.1.4 7x7 モデル

次に、7x7 モデルに、Einstein model を適用した。図 3.4(a) は、縦軸に粒界エネルギー、横軸に温度をとり、粒界エネルギーの温度依存性を表している。粒界エネルギーは、0K(基底状態)の約 292 mJ/m^2 から 800K では、 250 mJ/m^2 まで低下するような温度依存性を示した。図 3.4(b) は、縦軸にバネ定数、横軸に昇順ソートされた原子番号をとり、バネ定

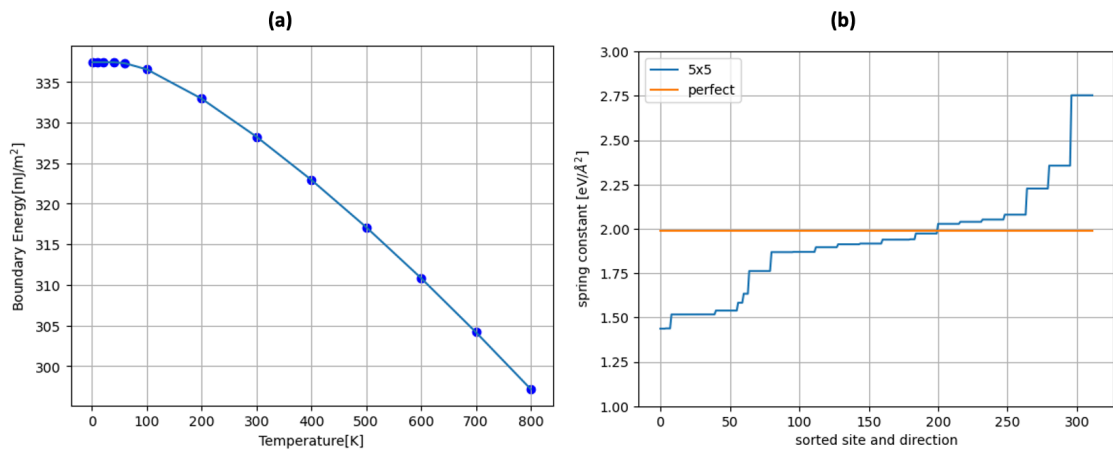


図 3.3: 5x5 モデルの粒界エネルギーの温度依存性 (a) とバネ定数分布 (b).

数の分散を示したバネ定数分布を描いた. 7x7 のねじり粒界では, 1.4 から 2.8 [eV/Å] 程度の値を取り, 5x5 と同様に, perfect のバネ定数を基準とすると低い値が多く分布していることがわかった.

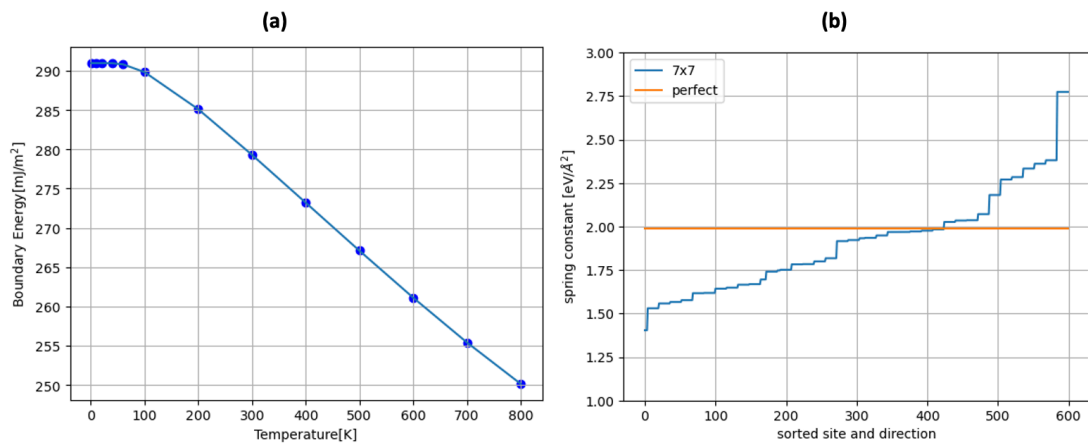


図 3.4: 7x7 モデルの粒界エネルギーの温度依存性 (a) とバネ定数分布 (b).

3.1.5 実験結果との比較

500K におけるシミュレーション結果と実験結果 [2] をまとめて図 3.5 に示した. 全ての角度で近い値を示している. さらに, 低角度で粒界エネルギーが低下し, 実験結果 [2] に一致する値が得られた. しかし, 3x3, 5x5 のシミュレーション結果では, 有意に大きな値となっている.

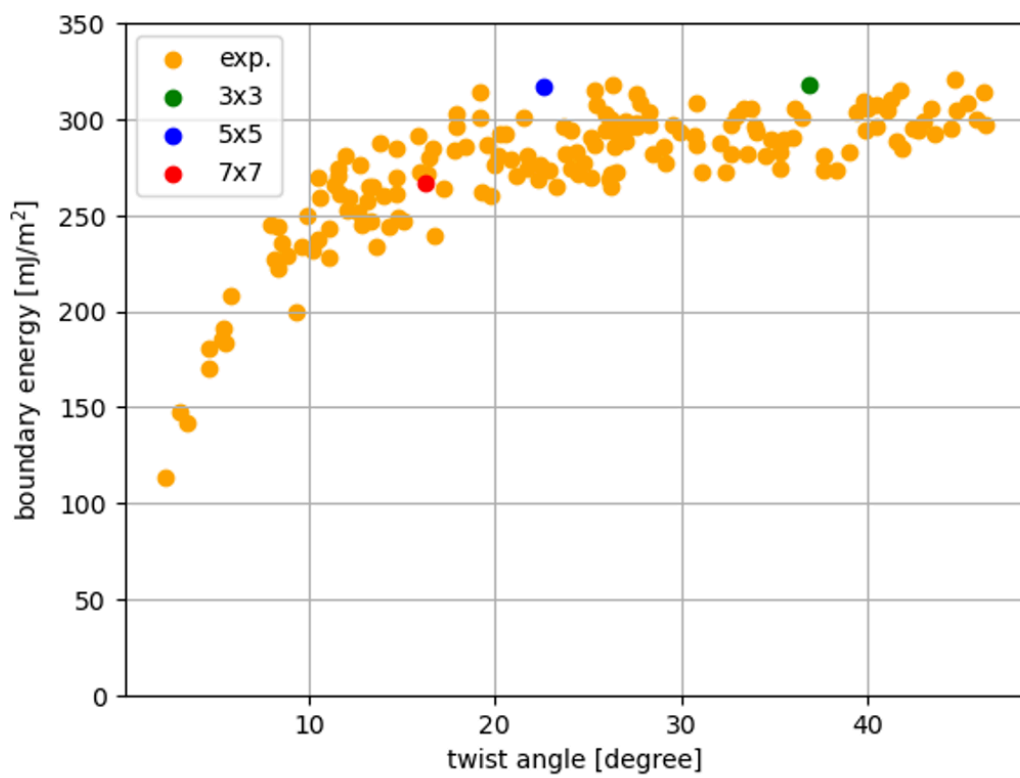


図 3.5: 500K におけるシミュレーション結果と実験結果 [2] の比較.

3.1.6 3x3_longer モデル

3x3のシミュレーションで有意に大きな値をとっていた原因として「界面間の距離が近いことが、影響を及ぼしている」と推測した。そこで、3x3のモデルの界面間距離を2倍にし、図3.6に示した3x3_longerモデルを作成した。

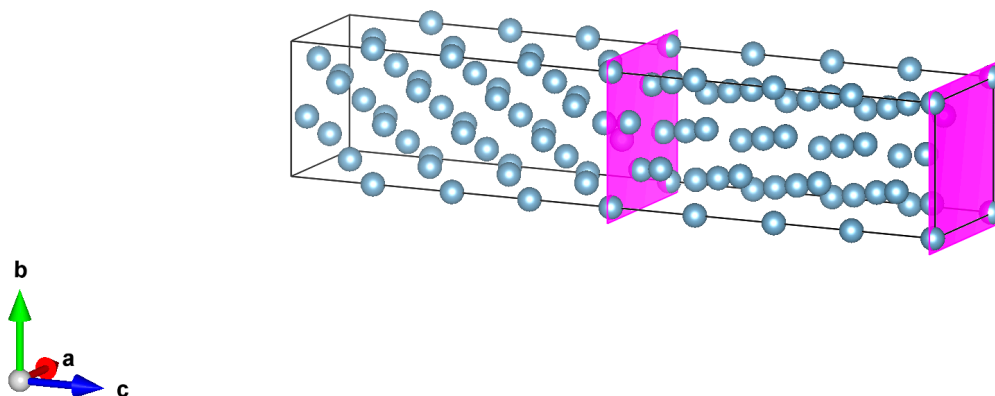


図 3.6: 3x3_longer モデルの模式図.

3x3_longerモデルに、Einstein modelを適用した。図3.7(a)は、縦軸に粒界エネルギー、横軸に温度をとり、粒界エネルギーの温度依存性を表している。粒界エネルギーは、0K(基底状態)の約338 mJ/m²から800Kでは、270 mJ/m²まで低下するような温度依存性を示した。図3.7(b)は、縦軸にバネ定数、横軸に昇順ソートされた原子番号をとり、バネ定数の分散を示したバネ定数分布を描いた。3x3_longerのねじり粒界では、1.2から2.6 [eV/Å]程度の値を取り、3x3、5x5よりも、多くの低い値が分布していることがわかった。

3.1.7 実験結果、傾角粒界との比較

3x3_longerを加えた500Kにおけるシミュレーション結果と実験結果[2]を図3.8に示した。3x3_longerでは、3x3よりもエネルギーが低下し、実験結果と良い一致を示した。

図3.9には、シミュレーション結果と実験結果[2]の温度依存性の比較を示した。実験結果と比較すると、絶対値がずれてはいるが、着目すべき点はその傾きであり、これは、実験結果をよく再現している。

図3.10には、twistと西谷が詳しく調べたtiltのシミュレーション結果[1]の温度依存性の比較を示した。twistはtiltと比較すると、0Kにおけるエネルギーが小さいことと、温

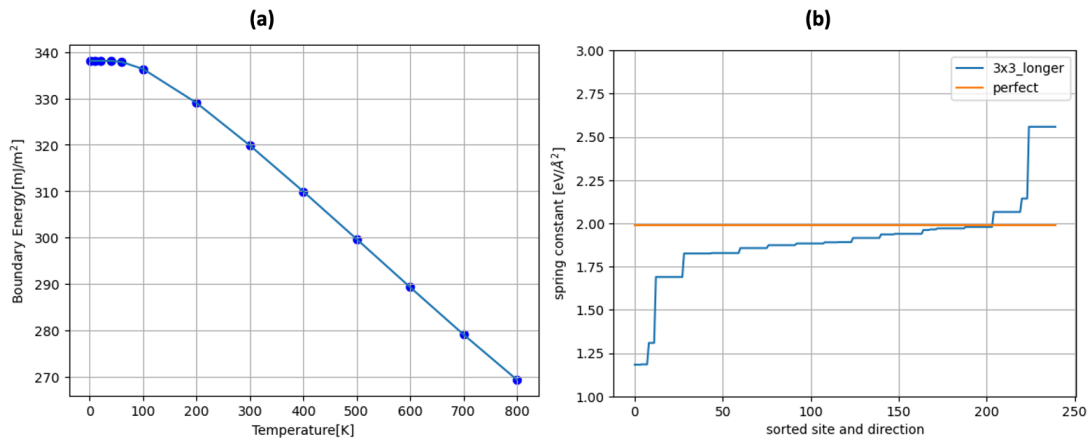


図 3.7: 3x3_longer モデルの粒界エネルギーの温度依存性 (a) とバネ定数分布 (b).

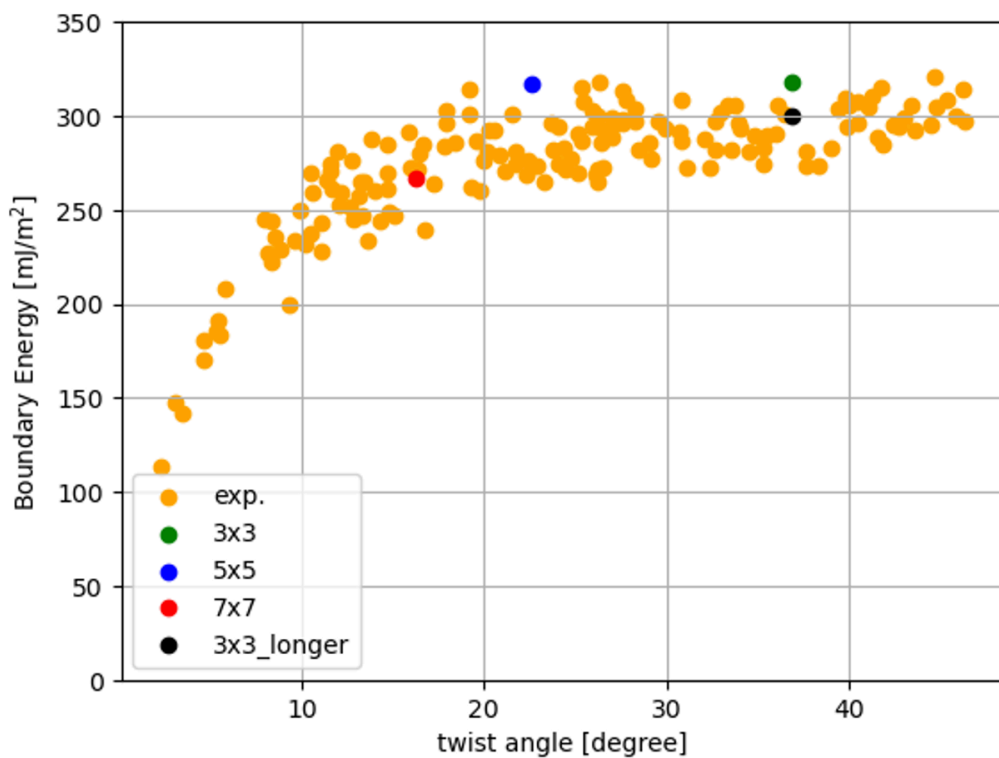


図 3.8: シミュレーション結果と実験結果 [2] 角度依存性の比較.

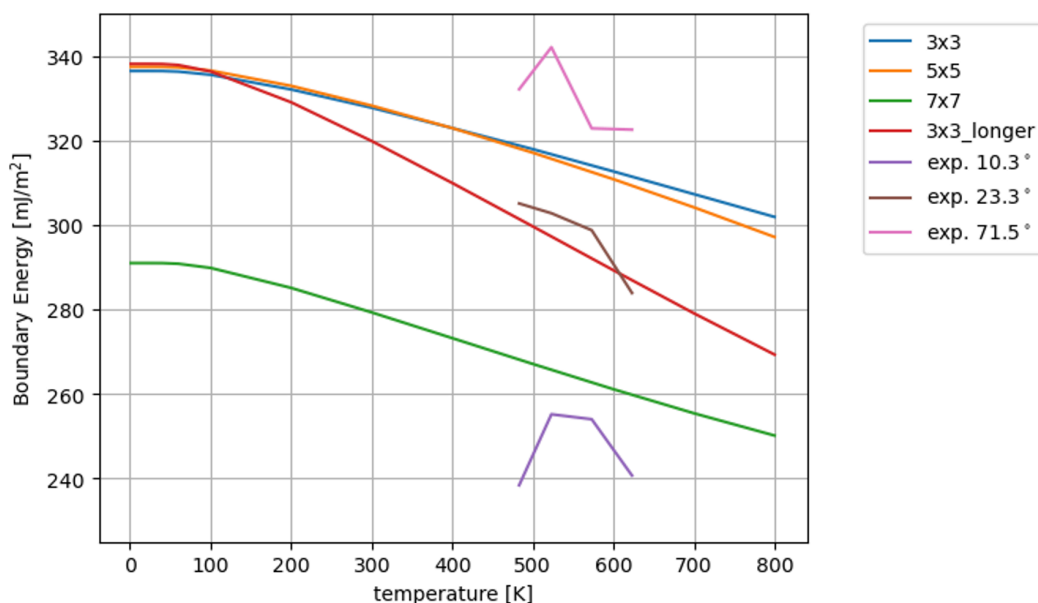


図 3.9: シミュレーション結果と実験結果 [2] の温度依存性の比較.

度依存性の傾きが小さいことがわかる. 図3.11には, ねじり粒界面と傾角粒界面の原子配置の平面図を示した. ねじり粒界では全ての粒界サイトで12配位であるが, 傾角粒界では転位芯に対応する位置で10配位となる. このため, 配位数の大きな変化により絶対零度でのエネルギーは大きくなるが, バネ定数は小さくなり, 温度が上昇するに連れてエントロピーの増大によって自由エネルギーが下がることが定性的に理解できる.

3.2 Frenkel method によるエネルギー計算

3.2.1 完全結晶 (perfect)

完全結晶に Frenkel method を適用し, モンテカルロシミュレーションを1000step 行った. $\lambda = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ に対して, 採択された全ステップの2/3のエネルギーの平均値, $dE/d\lambda$ の平均値をとった. 図3.12に結果を示した.

$dE/d\lambda$ を3次関数にフィッティングして, 積分値を計算すると以下のようにになった.

$$\int_0^1 \left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle d\lambda = -0.320$$

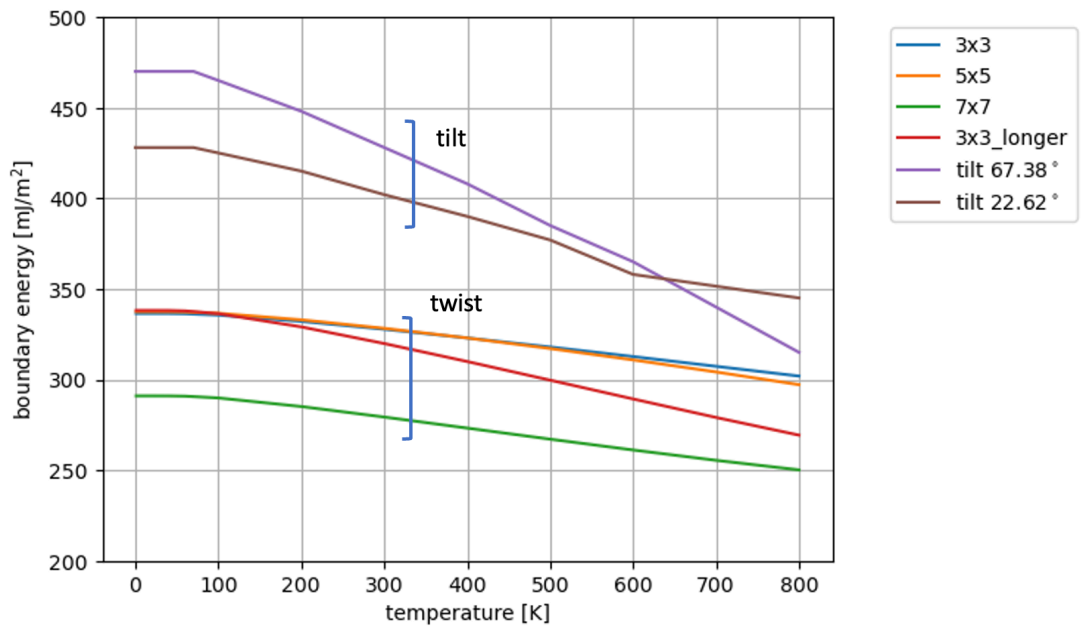


図 3.10: twist と tilt のシミュレーション結果 [1] の温度依存性の比較.

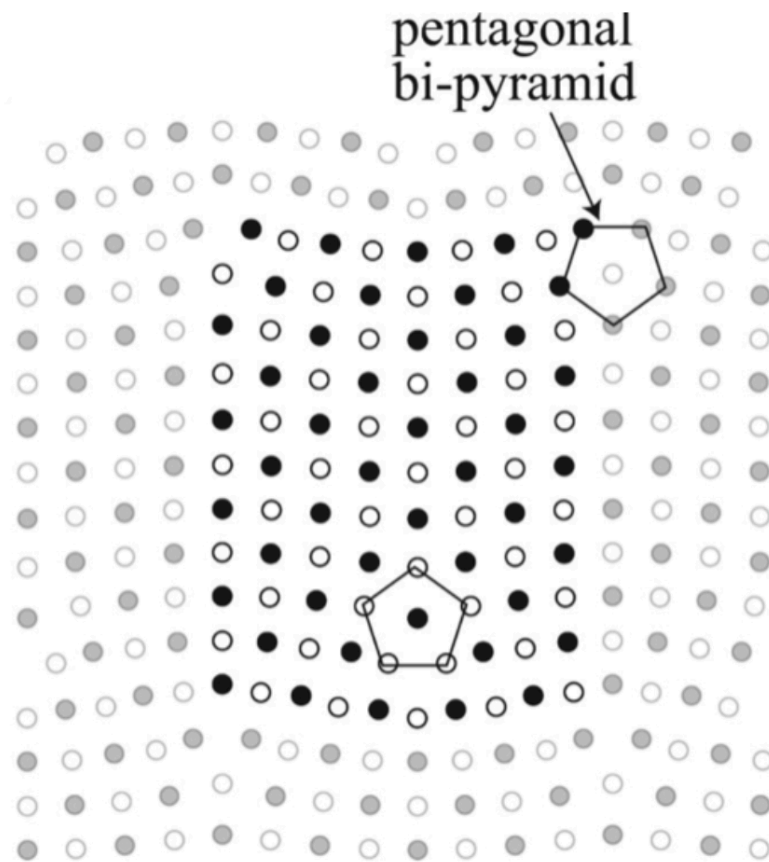


図 3.11: 傾角粒界面の原子配置の平面図.

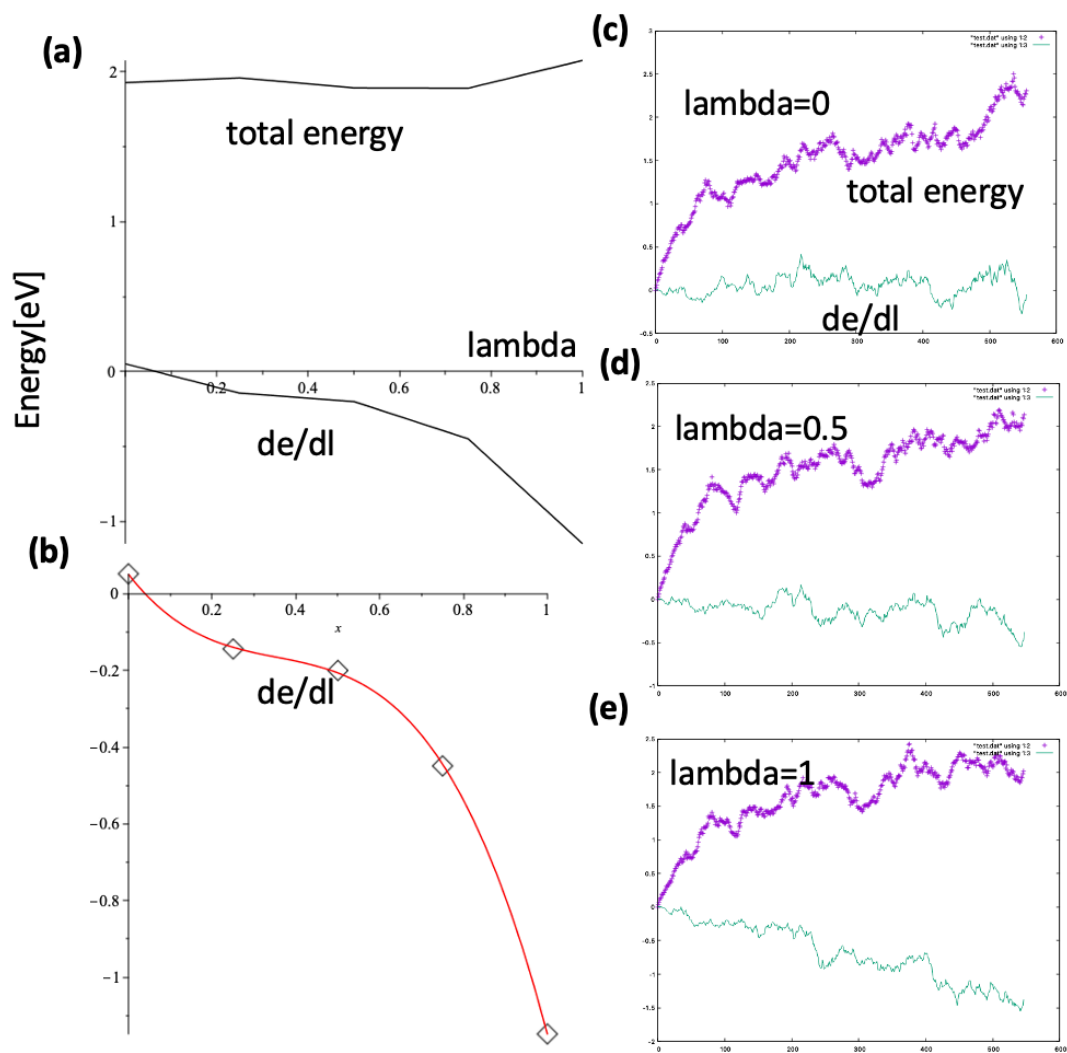


図 3.12: 完全結晶に Frenkel method を適用した結果のまとめ. (a) 各 λ の採択された全ステップの 2/3 のエネルギーの平均値, $dE/d\lambda$ の平均値, (b) 3 次関数にフィッティングされた $dE/d\lambda$, (c)-(e) $\lambda=0.0, 0.5, 1.0$ における total energy と $dE/d\lambda$.

3.2.2 3x3 モデル

次に 3x3 モデルに Frenkel 法を適用した。 $\lambda = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ に対して、採択された全ステップの 2/3 のエネルギーの平均値， $dE/d\lambda$ の平均値をとった。 図 3.13 に結果を示した。

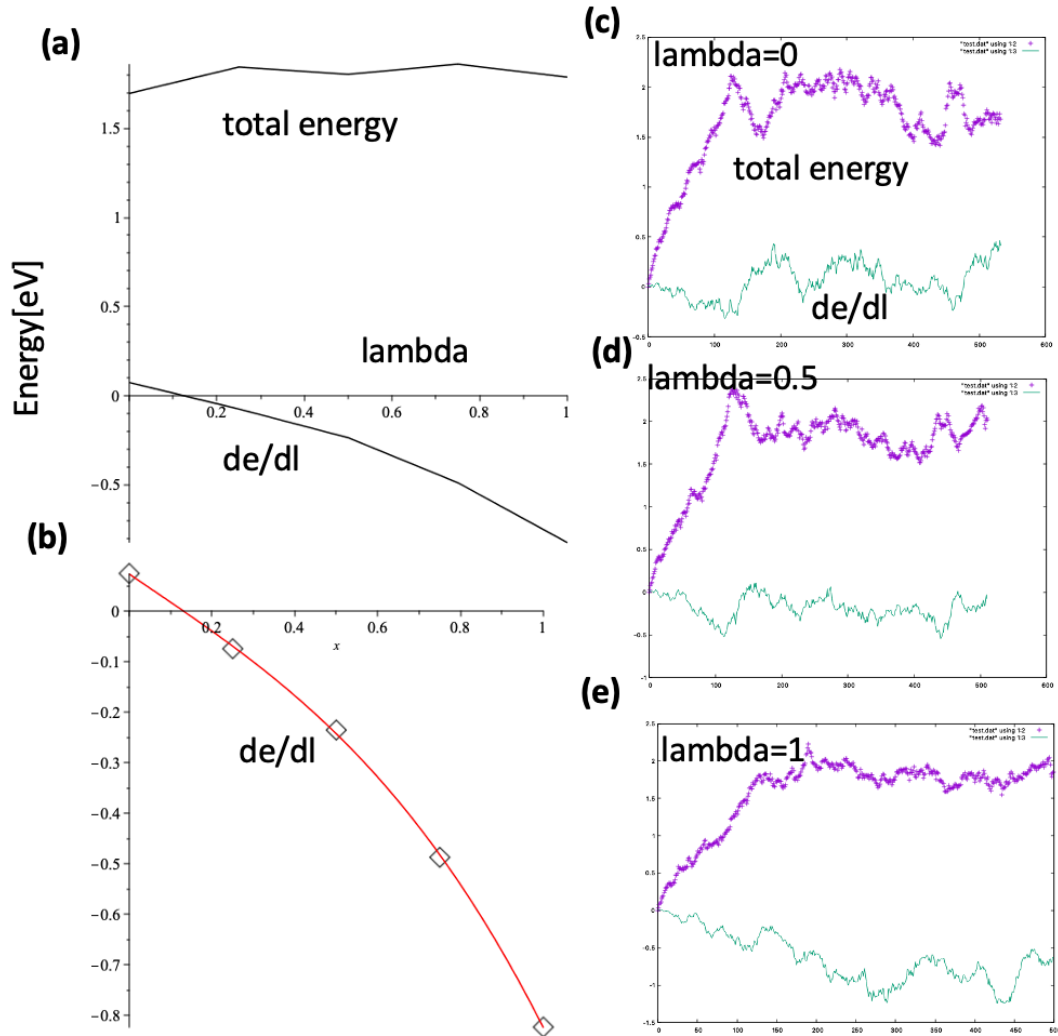


図 3.13: 3x3 に Frenkel method を適用した結果のまとめ。 (a) 各 lambda の採択された全ステップの 2/3 のエネルギーの平均値， $dE/d\lambda$ の平均値， (b) 3 次関数にフィッティングされた $dE/d\lambda$ ， (c)-(e) lambda=0.0 , 0.5 , 1.0 における total energy と $dE/d\lambda$ 。

$dE/d\lambda$ を 3 次関数にフィッティングして，積分値を計算すると以下ようになった。

$$\int_0^1 \left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle d\lambda = -0.286$$

3.2.3 Frankel method まとめ

今回シミュレーションした系について原子数, Einstein 計算による自由エネルギー, Frenkel 計算による自由エネルギー差, 原子数の比, 粒界の面積を表 3.1 にまとめた.

System	n_{atom}	F^{Einstein}	F^{Frenkel}	r_{atom}	$A(\text{area}) [\text{\AA}^2]$
Perfect	32	-121.695	-0.320	-	-
3x3	40	-150.459	-0.286	40/32	40.832

表 3.1: Frenkel シミュレーションの結果.

粒界と完全結晶のエネルギー差である, 欠陥エネルギーを式 (1) で求めた.

$$dE = (F_{\text{boundary}}^{\text{Einstein}} + F_{\text{boundary}}^{\text{Frenkel}}) - r_{\text{atom}} \times (F_{\text{perfect}}^{\text{Einstein}} + F_{\text{perfect}}^{\text{Frenkel}}) = 1.773$$

その欠陥エネルギーを用いて, 非調和効果を考慮した, 粒界のエネルギーを求めた.

$$E_{\text{boundary}} = \frac{dE}{2A} \times 1.60218 \times 10 \times 1000 [\text{mJ/m}^2] = 347.992$$

Al<100> ねじり粒界エネルギーの非調和振動の影響は, 絶対値としては 10%ほどプラスの値として出た. また, 西谷が詳しく調べた傾角粒界に対する Frenkel の影響 [1] と比べて, ねじり粒界では小さい値となった.

3.3 まとめ

Einstein model を 3x3,5x5,7x7 に適用し, 粒界エネルギーの温度依存性, バネ定数の分布を詳しく調べた. その結果, 高温でエネルギーが低下するという実験結果 [2] をよく再現することができた. また, 傾角粒界 [1] との比較では, 0K での粒界エネルギーの差, 温度依存性の傾きの違いを配位数の違いから考察した. 500K におけるエネルギーの角度依存性を詳しく調べたところ, 3x3,5x5 では, 有意に大きな値となっていた. それは, 「界面間距離が近いこと」が原因と推測し, より界面間距離の大きなモデルである 3x3_longer を作成し, 同様に粒界エネルギーの温度依存性, バネ定数の分布を詳しく調べた. 結果は, 実験結果の温度依存性をよりよく再現し, 500K におけるエネルギーの値も低下し, よりよい一致を示した. また, 非調和効果を調べるために, 3x3 に Frenkel method を適用し,

モンテカルロシミュレーションを 1000step 行った. 非調和の効果は大きくないことがわかった.

第4章 まとめ

本研究では、アルミニウム $\langle 100 \rangle$ ねじり粒界において、調和振動子近似である、Einstein model と非調和振動子近似である Frenkel method を適用して第一原理計算シミュレーションを行った。Einstein model のシミュレーション結果は、 3×3 、 5×5 、 7×7 ともに実験結果の温度依存性と良い傾きの一致を示した。エネルギーの角度依存性については、全ての角度で、良い一致を示し、低角度でのエネルギー低下を再現したが、 3×3 、 5×5 では有意に大きな値となっていた。また、傾角粒界 [1] と比較して、0K でのエネルギーが小さく、温度依存性の傾きも小さいことがわかった。原因として、界面間の距離が近いことが考えられたため、 3×3 のモデルの界面間距離を 2 倍にした $3 \times 3_longer$ モデルを作成し、同様にシミュレーションを行った。結果は、500K における粒界エネルギーは、 3×3 と比較して低下し、実験結果をより再現することができた。また、Frenkel method を 3×3 に適用し、モンテカルロシミュレーションを 1000step 行った。粒界エネルギーは、絶対値として約 10% 増加した。西谷が詳しく調べた傾角粒界に対する非調和の影響と比べて、ねじり粒界では小さい値となった。

今後の課題としては、

- $5 \times 5_longer$ モデルを作成し、Einstein model を適用する。
- 平衡に達するように、step 数を増やして、Frenkel method によるモンテカルロシミュレーションを実行する。

といった内容が挙げられる。

謝辞

本論文の作成にあたり，多くの方々にご支援いただきました。

まず，貴重なご指導とご助言を賜りました西谷滋人教授に心より深く感謝いたします。教授のご指導のおかげで，システムの仕様を定め研究を行うことができました。そして，研究の進行に伴い，様々な助力や助言，知識の供給を頂きました西谷研究室の同輩や，先輩方に深く感謝いたします。本当にありがとうございました。

参考文献

- [1] S. R. Nishitani, “Finite-temperature first-principles calculations of Al $\langle 100 \rangle$ symmetric tilt grain-boundary energy”, *Phil. Mag.*, 101, (2021), pp.622-42.
- [2] 大槻徹, 「アルミニウムの粒界エネルギーに関する研究」, 京都大学学術情報リポジトリ, (1990), p.118,238.
- [3] A.P. Sutton and R.W. Balluffi, *Interfaces in Crystalline Materials*, Oxford Classic Texts in the Physical Sciences, Clarendon Press, Oxford, 1997.
- [4] 西谷滋人, 「はじめての VASP 原理から使用法, 適用例まで」, (2011).
- [5] R. Najafabadi, D.J. Srolovitz, and R.A. LeSar, Finite temperature structure and thermodynamics of the Au $\Sigma 5$ (001) twist boundary, *J. Mater. Res.* 5 (1990), pp. 2663–2676.
- [6] R. Najafabadi, D.J. Srolovitz, and R. LeSar, Thermodynamic and structural properties of [001] twist boundaries in gold, *J. Mater. Res.* 6 (1991), pp. 999–1011.
- [7] M. Hashimoto, Y. Ishida, R. Yamamoto, and M. Doyama, Thermodynamic properties of coincidence boundaries in aluminum, *Acta Metall.* 29 (1981), pp. 617–626.
- [8] S.M. Foiles, Temperature dependence of grain boundary free energy and elastic constants, *Scr. Mater.* 62 (2010), pp. 231–234.
- [9] S.M. Foiles, Evaluation of harmonic methods for calculating the free energy of defects in solids, *Phys. Rev. B* 49 (1994), pp. 14930–14937.
- [10] B. Grabowski, L. Ismer, T. Hickel, and J. Neugebauer, Ab initio up to the melting point: Anharmonicity and vacancies in aluminum, *Phys. Rev. B* 79 (2009), p. 134106.
- [11] A.I. Duff, T. Davey, D. Korbmacher, A. Glensk, B. Grabowski, J. Neugebauer, and M.W. Finnis, Improved method of calculating ab initio high-temperature thermodynamic properties with application to ZrC, *Phys. Rev. B* 91 (2015), p. 214311.
- [12] X. Zhang, B. Grabowski, F. Körmann, A.V. Ruban, Y. Gong, R.C. Reed, T. Hickel, and J. Neugebauer, Temperature dependence of the stacking-fault Gibbs energy for Al, Cu, and Ni, *Phys. Rev. B* 98 (2018), p. 224106.
- [13] D. Frenkel and A.J. Ladd, New Monte Carlo method to compute the free energy of arbitrary solids, application to the FCC and HCP phases of hard spheres, *J. Chem. Phys.* 81 (1984), pp. 3188–3193.
- [14] J.M. Polson, E. Trizac, S. Pronk, and D. Frenkel, Finite-size corrections to the free energies of crystalline solids, *J. Chem. Phys.* 112 (2000), p. 5339.
- [15] C. Vega and E.G. Noya, Revisiting the Frenkel-Ladd method to compute the free energy of solids: The Einstein molecule approach, *J. Chem. Phys.* 127 (2007), p. 154113.
- [16] S. Ganguly and J. Horbach, Free energy of grain boundaries from atomistic computer simulation, *Phys. Rev. E* 98 (2018), p. 031301(R).
- [17] Grain boundary, https://en.wikipedia.org/wiki/Grain_boundary (accessed on 29 Dec 2022).

- [18] 物理のかぎしっぽ - ミラー指数 (面) <https://hooktail.sub.jp/solid/millerIndex1/> (accessed on 29 Dec 2022).
- [19] 天川純平 「Al ねじり粒界エネルギーの有限温度第一原理計算」 関西学院大学卒業論文, (2020).

第5章 付録

以下に、本研究に使用したプログラムや計算結果、解析結果をまとめた github のリポジトリ (https://github.com/kyohei-horikawa/horikawa_work_summary) の tree 構造を示した。必要に応じて、ファイルを参照していただけると幸いである。

```
.
├── docs
│   ├── calphad21s
│   │   ├── Abstract_CALPHAD_2021_Kyohei_Horikawa.docx
│   │   ├── calphad_21s.key
│   │   ├── movie.m4v
│   │   └── poster.pdf
│   ├── jps21f
│   │   ├── jps.pdf
│   │   ├── jps21f.pptx
│   │   ├── jps21f_poster.pdf
│   │   └── twist_frenkel.key
│   ├── jps21s
│   └── jps22f
│       ├── jps.pdf
│       └── jps22f.key
├── einstein
│   ├── 3x3
│   │   ├── 3x3.ipynb
│   │   ├── v_098
│   │   └── v_100
```

```

| | | └── v_102
| | | └── v_104
| | └── 3x3_longer
| | | └── 3x3_longer.ipynb
| | | └── 3x3_longer.o5468
| | | └── v_096
| | | └── v_098
| | | └── v_100
| | | └── v_102
| | | └── v_104
| | └── 5x5
| | | └── 5x5.ipynb
| | | └── einstein_5x5.o348
| | └── 7x7
| | | └── 7x7.ipynb
| | | └── v_096
| | | └── v_098
| | | └── v_100
| | | └── v_102
| | | └── v_104
| | └── bin
| | | └── README.org
| | | └── calc_ks.ipynb
| | | └── calc_site_ks.md
| | | └── calc_site_ks.py
| | | └── calc_site_ks.rb
| | | └── calc_spring_constant.rb
| | | └── check_auto_calc_2r2.rb
| | | └── einstein.md

```



```
|   |   |—— einstein_calc.py
|   |   |—— einstein_calc.rb
|   |   |—— einstein_calc.sh
|   |   |—— find_equi_site.rb
|   |   |—— temp_einstein_calc.py
|   |   |—— tmp.py
|   |   └── vasp_run_asura.sh
|—— frenkel
|  |—— 3x3
|  |  |—— 10
|  |  |—— 1025
|  |  |—— 105
|  |  |—— 1075
|  |  └── 110
|  |—— bin
|  |  |—— README.org
|  |  |—— check_frenkel.rb
|  |  |—— check_running_mc.rb
|  |  |—— eam.rb
|  |  |—— einstein.rb
|  |  |—— frenkel.rb
|  |  |—— frenkel_gnuplot.gp
|  |  |—— poscar.rb
|  |  |—— vasp.rb
|  |  |—— vasp_run_frenkel.sh
|  |  └── vasp_templates_twist
|  └── perfect
|     |—— 10
|     |—— 1025
```

```

|   |—— 105
|   |—— 1075
|   |—— 110
|—— relax
    |—— 3x3
        |—— POSCAR_1013183183183183183_1013183183183183183
        |—— r3x3.o98
        |—— 3x3_longer
            |—— POSCAR_1003497902967_101720107612
            |—— relax_3x3_longer.o5448
        |—— 5x5
            |—— POSCAR_10003225547049_103390086248
            |—— r5x5.o317
        |—— 7x7
            |—— POSCAR_10001237514924_103429230653
            |—— relax7x7.o782
        |—— bin

```

46 directories, 49 files