卒業論文

粒界構造計算の自動化

関西学院大学理工学部

情報科学科 西谷研究室

27014515 辻 脩人

2018年3月

目 次

表 目 次

図 目 次

第1章　はじめに

1.1　背景

西谷研では最安定の粒界エネルギーを第一原理計算で求める研究を行っている．

この研究において，第一原理計算は VASP という計算ソフトによって自動で行われるが，その前後の作業工程のいくつかが手動で行われている．

主な作業名称:コマンド名 (自動化の度合い)

をまとめると 1. 原子モデル作成:modeler 1. 粒界セルモデル作成:make_all(自動化済み) 1. 原子削除 (手動) 1. 計算サーバへのファイル転送:scp(手動) 1. 計算設定ファイル:vasprun 1. ファイル配置 (自動化済み) 1. 構造最適化の手動設定 (手動) 1. 第一原理計算:vasp(自動) 1. 結果の解析:rake gets finishedn(自動化済み)

である．

これらは使い慣れた作業者に取っては，間違った場合もすぐに気づくことができ，間違いのケアも迅速に出来るという点では良い．しかし，初心者がこれらの作業を手動でやると，途中で何をしているのか分からなくなり，効率が悪くなってしまう

1.2　目的

これらの手順の一部を自動で行ったり，間違いを検出してくれるようなシステムを構築し，初心者でも簡単に最安定な粒界エネルギーを求められるようにすることが本研究の目的である．

最初に構造最適化についておこなう．さらに，自動原子削除についての試みを記す．なお，作業全体の手順は藤村がまとめている [参照:藤村]．

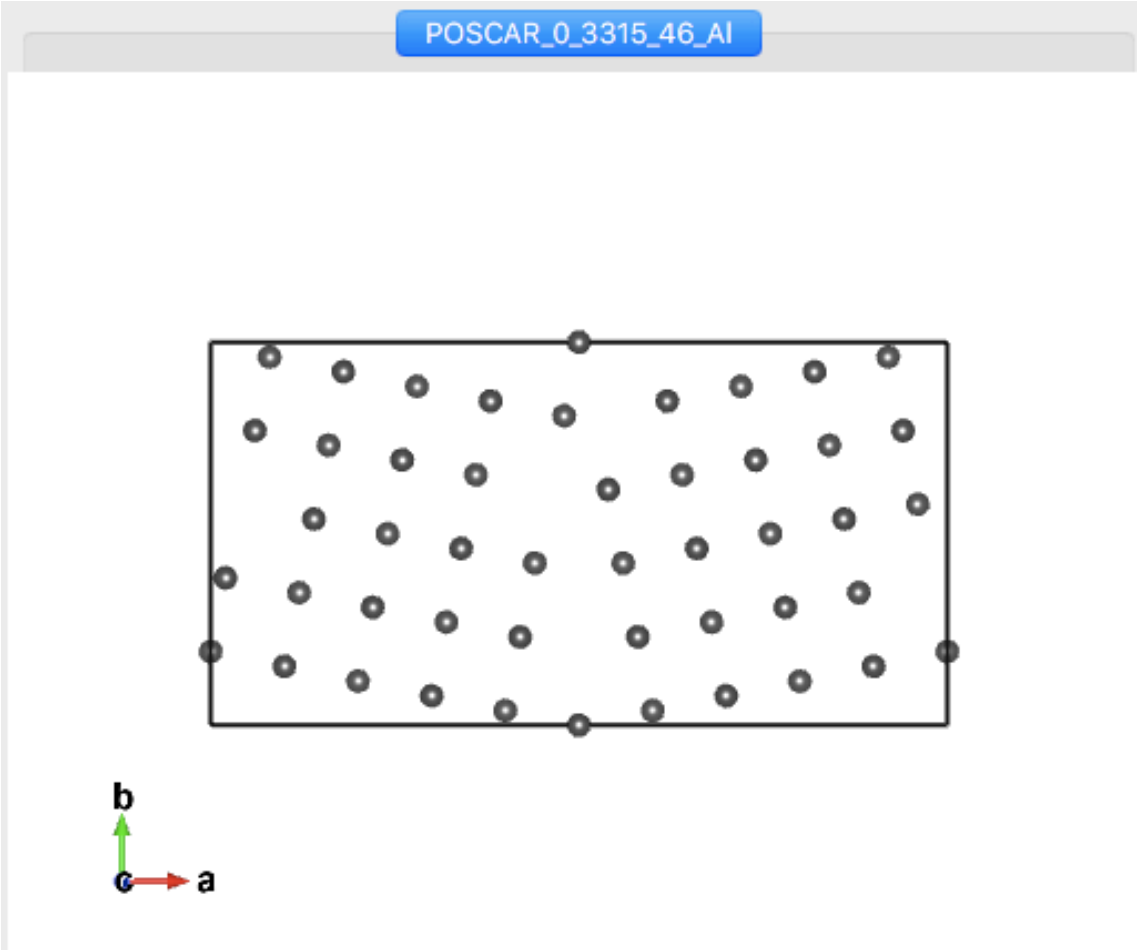
第2章　構造最適化

2.1　背景

構造最適化が何故必要となるかを初めに詳しく記しておく．

2.1.1　VASP の構造最適化ルーチン

図は Al の 3315 で作成したモデルの top view である．これを緩和させて最安定エネルギーを求める．このためには内部の原子配置と，外部のセル形状の両方を緩和させる必要がある．今後これらをそれぞれ内部緩和，外部緩和と呼んでいく．



一般的な第一原理計算では構造最適化のルーチンが用意されている．

我々が使用している VASP において用意されているルーチンは表の通りである．

ISIF	force	stress tensor	ions	cell shape	cell volume
0	yes	no	yes	no	no
1	yes	trace only*	yes	no	no
2	yes	yes	yes	no	no
3	yes	yes	yes	yes	yes
4	yes	yes	yes	yes	no
5	yes	yes	no	yes	no
6	yes	yes	no	yes	yes
7	yes	yes	no	no	yes

- Trace only means that only the total pressure, i.e. the line http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/guide/

VASP の呼称では ion が内部原子を，cell が外部セル形状を意味する．

例えば，ISIF=0 では ion=yes，cell shape, volume=no となっており，内部緩和は行うが，cell の形状と体積は fix したままである．

ISIF=7 では，内部緩和をおこないセルは形状を保ったまま，体積を変化させる．ところが，セル形状を保ったままでの体積変化は，等方的に緩和させるようである．

図は ISIF=3 で計算した場合の結果を示した．

外部緩和の失敗例

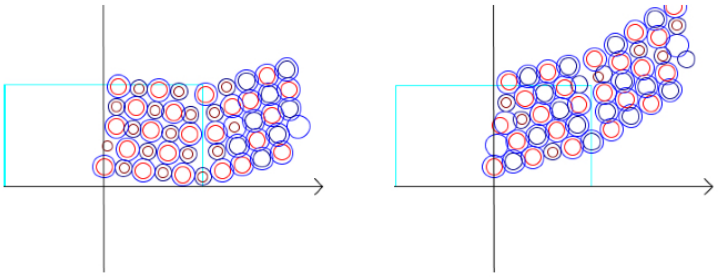


図 4.7: 4 個原子を削除し構造緩和した時の図.

図 4.8: 6 個原子を削除し構造緩和した時の図.

「原子削除操作を加えた対称傾角粒界のエネルギー計算」
岩佐 恭佑，関西学院大学 理工学部，卒業論文，2016年3月, p.18.

粒界構造のモデルで用いられる，いびつな立方晶のセル形状から外部，内部緩和を全て自動で緩和させると， 外部セル形状が極端に変形する．いびつな立方晶のセル形状を保ったままそれぞれの長さを変えるようなスイッチは用意されていない．したがってこれを行うルーチンは，独自に開発する必要がある．

2.1.2 POSCAR のファイル構造

モデルとして Cu_3315 をつかう．これは系のサイズが小さく，第一原理計算 VASP の計算時間が少なく済むからである．

いかに，VASP の計算に投入する原子の情報を集めた POSCAR と呼ばれるファイルである．

```
> head POSCAR_0_3315_46_Al
(Al) Source:.POSCAR_0;Expand:3,3,1;Shaped;Rotate:1/5,22.62[degrees];Mirrorred;Shaped2
   1.00000000000000
  19.8145937137     0.0000000000     0.0000000000
```

```
   0.0000000000    10.3035887311     0.0000000000
   0.0000000000     0.0000000000     4.0414000000
46
Selective dynamics
Direct
   0.6000000000     0.0384615385     0.5000000000 T T T
   0.5800000000     0.2307692308     0.0000000000 T T T
```
... 以下略

3 行目から 5 行目にかかれた 3 次元ベクトルが cell の外形の a,b,c を 示している．a が図では x 軸，b が y 軸，c が z 軸のベクトルのカーテシアン座標をオングストロームで示している．

さらに次の行にそのセルに含まれる原子の数 (=46) が表記されている．それ以降の 2 行にキーワードがあり，それ以下には，それぞれの原子のローカルな相対座標が記されている．これが POSCAR ファイルの構造である．

2.1.3 vasp 計算の結果

図は Al_3315 のセルサイズ変化によるエネルギー表面を示している．

[htbp]

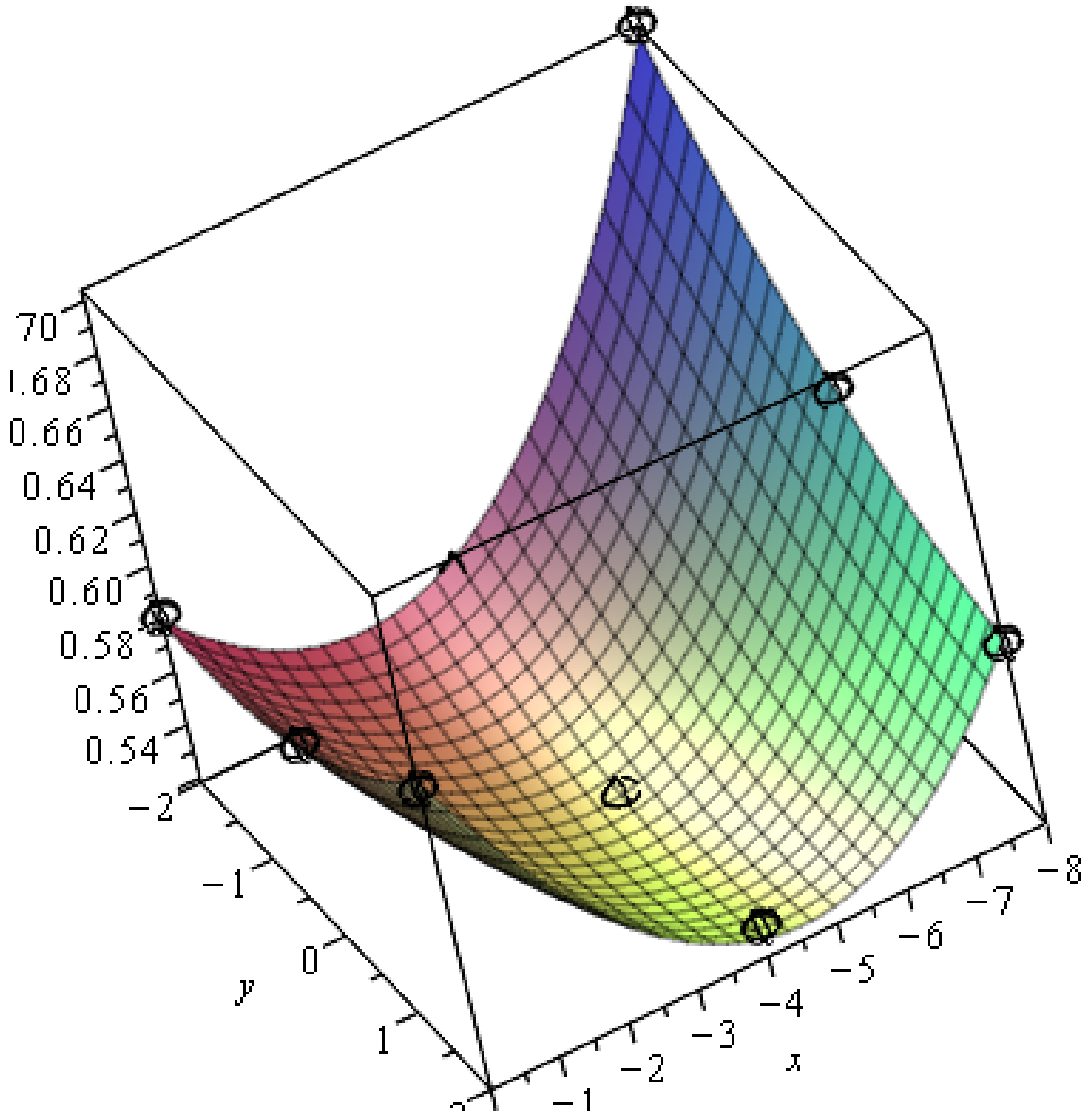


図 2.1

このエネルギー表面の特徴は次の通りである． 1. x=-8..0 1. y=-2..2 1. x 軸方向の変化は大きい． 1. y 軸方向の変化はねじれている．すなわち 1. x=0 では y の増加につれて上がっていくが， 1. x=-8 では y の増加につれて下がっている 1. x=-4 の直線上で minimum を取っている．

もう少し細かくエネルギー計算をした場合と，もう少し荒くエネルギー計算をした場合で，最小値やその位置が大きく変わるかどうかを検証する必要がある．

また，この例では最小値の囲い込みがうまくいっているが，初期には囲い込まれてい

なかった．したがって，どの程度の余裕をもって計算の初期値とするかを決定する必要がある．

これは，計算によって得られた値を 3 次元プロットした結果である．

x	y	E
-8	-2	0.70408
-8	0	0.62402
-8	2	0.58637
-4	-2	0.54846
-4	0	0.52160
-4	2	0.52985
0	-2	0.58105
0	0	0.59046
0	2	0.63185

これらの値は，粒界モデルの x 軸，y 軸を変化させ，セル形状を固定した状態で，内部緩和をおこないエネルギー計算を行っている．これを fitting して，最安定構造を求めるには次の Maple スクリプトで得られる．

```
x0:=-4;y0:=0;
with(stats): data:=[xx,yy,zz]:
fit1:=fit[leastsquare[[x,y,z],
    z=a1+a2*(x-x0)+a3*(y-y0)+a4*(x-x0)*(y-y0)+
      a5*(x-x0)^2+a6*(y-y0)^2,
    {a1,a2,a3,a4,a5,a6}]](data);


fit1 := z = .5026144708-0.4629870219e-2*x-0.7128049500e-2*y+
(0.5266188957e-2*(x+4))*y+0.5395943477e-2*(x+4)^2+0.4563284219e-2*y^2
```

これで求められた関数 fit1 を x,y で微分し，連立方程式として解くと

```
e1:=diff(f1(x,y),x);
```

```
e2:=diff(f1(x,y),y);
s1:=solve({e1,e2},{x,y});
       0.03853767760 + 0.005266188957 y + 0.01079188695 x
      0.01393670633 + 0.005266188957 x + 0.009126568438 y
              {x = -3.933335758, y = 0.7425554356}
subs(s1,f1(x,y));
                            0.5183331423
```

として求めることが可能である．

この最安定構造をできるだけ少ない手数で求めることが開発目標となる．

ところがこれらの結果はVASPによって得られたエネルギー値を示している．VASPはこの程度の計算であっても，一点の計算に現有の設備でAlで1時間50分程度，Cuの計算では6時間程度が必要となる [参照:藤村]．これを開発段階で使っていては応答時間が長すぎるため，現実的ではない．そこで，計算時間が劇的に短い経験ポテンシャルであるEAMを使って開発を進める．

2.2 手法

2.2.1 EAM

eamはembedding atom methodと呼ばれる原子間のポテンシャルで... ここ書きや．

2.2.2 ディレクトリー構造

pseudo_vaspに関連するファイルを作成する．

```
tree pseudo_vasp
.
├── CODE_OF_CONDUCT.md
├── Gemfile
├── Gemfile.lock
```

```
├── LICENSE.txt
├── README.md
├── Rakefile
├── bin
│ ^^c2^^a0^^c2^^a0 ├── console
│ ^^c2^^a0^^c2^^a0 └── setup
├── docs
├── exe
│ ^^c2^^a0^^c2^^a0 └── pseudo_vasp
├── lib
│ ^^c2^^a0^^c2^^a0 ├── pseudo_vasp
│ ^^c2^^a0^^c2^^a0 │ ^^c2^^a0^^c2^^a0 ├── eam.rb
│ ^^c2^^a0^^c2^^a0 │ ^^c2^^a0^^c2^^a0 └── version.rb
│ ^^c2^^a0^^c2^^a0 └── pseudo_vasp.rb
├── pseudo_vasp.gemspec
└── test
    ├── POSCAR_0
    ├── POSCAR_0_3315_46_Al
    ├── cell_bracket.rb
    ├── cell_relaxation.rb
    ├── eam.rb
    ├── pseudo_vasp_test.rb
    └── test_helper.rb

6 directories, 21 files
```

これは，ruby gems のライブラリーの標準構成で，

bundler gem init -b pseudo_vasp

で作成された．

lib の中に eam ポテンシャルの code が入っている．test にはそれぞれの計算駆動 code を置いている． それらは，

eam.rb	eam の e-v 曲線
cell_relaxation.rb	外部 cell 変形のエネルギー
cell_bracket.rb	cell 緩和の囲い込み

である．

2.3 結果

2.3.1 囲い込み

一般的な数値計算における最適化の最初の一歩は解の囲い込みである．数値計算のバイブル Numerical recipe にはそのための標準ルーチンとして mnbrak が用意されている．そこで，まずはこれを ruby で実装した．

”Numerical Recipes in C”, by W.H.Press 他,(技術評論社, 1993), pp.285-289

結果は次の通りである．

```
[1]init range:   1.00000-   1.02000
 init_x:=[ 1.0200,  1.0000,  0.9676]; init_y:=[ 0.2414,  0.0000,  1.1178];
final_x:=[ 1.0200,  1.0000,  0.9676];final_y:=[ 0.2414,  0.0000,  1.1178];
n_calc:   3

[2]init range:   0.98000-   0.99000
 init_x:=[ 0.9800,  0.9900,  1.0062]; init_y:=[ 0.3041,  0.0454,  0.0404];
final_x:=[ 0.9900,  0.9982,  1.0062];final_y:=[ 0.0454, -0.0033,  0.0404];
n_calc:   4

[3]init range:   0.97000-   0.97500
 init_x:=[ 0.9700,  0.9750,  0.9831]; init_y:=[ 0.9058,  0.5516,  0.1947];
```

```
final_x:=[ 0.9898,  0.9974,  1.0008];final_y:=[ 0.0475, -0.0034,  0.0027];
n_calc:   6

[4]init range:   0.97000-   0.97200
 init_x:=[ 0.9700,  0.9720,  0.9752]; init_y:=[ 0.9058,  0.7497,  0.5377];
final_x:=[ 0.9873,  0.9981,  1.0068];final_y:=[ 0.0900, -0.0034,  0.0465];
n_calc:   6

[5]init range:   0.97000-   0.97100
 init_x:=[ 0.9700,  0.9710,  0.9726]; init_y:=[ 0.9058,  0.8252,  0.7055];
final_x:=[ 0.9864,  0.9984,  1.0088];final_y:=[ 0.1075, -0.0032,  0.0688];
n_calc:   6

[6]init range:   0.97000-   1.00100
 init_x:=[ 0.9700,  1.0010,  1.0512]; init_y:=[ 0.9058,  0.0036,  0.8926];
final_x:=[ 0.9700,  1.0010,  1.0512];final_y:=[ 0.9058,  0.0036,  0.8926];
n_calc:   3
```

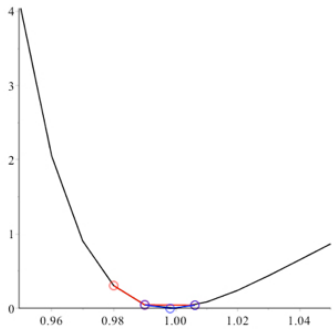
テストケース [1],[6] は，計算結果からわかる通り初期値とさらに cx = bx + GOLD*(bx-ax) で求められる値を計算するだけで囲い込みが成功している．

テストケース [2] は，初期の 3 点では囲い込んでいるかがわからず中簡点を追加計算することで求めている．この様子を図に示した．初期の 3 点は赤丸で，最終結果の 3 点を青丸で示している．初期の 3 点の中間に，青丸で示した 4 つ目の計算結果が追加されている．

一方，テストケース [4]-[6] は囲い込みが初期の 3 点ではうまくいっておらず，だいぶ外側に外れた位置での計算が必要となっている．初期値のステップの大小によるロスは mnbrak の計算ルーチンによってうまく回避されている (図 (b),(c))．

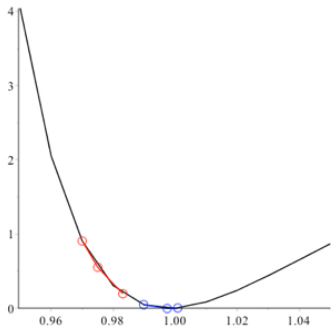
mnbrakの挙動

```
init range:   0.98000-   0.99000
 init_x:=[ 0.9800,  0.9900,  1.0062];
 init_y:=[ 0.3041,  0.0454,  0.0404];
final_x:=[ 0.9900,  0.9982,  1.0062];
final_y:=[ 0.0454, -0.0033,  0.0404];
n_calc:   4
```



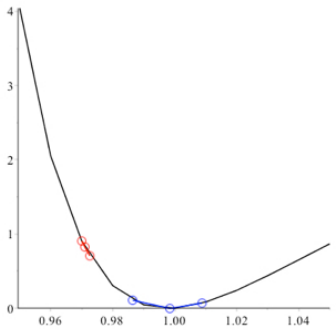
(a) case[2]

```
init range:   0.97000-   0.97500
 init_x:=[ 0.9700,  0.9750,  0.9831];
 init_y:=[ 0.9058,  0.5516,  0.1947];
final_x:=[ 0.9898,  0.9974,  1.0008];
final_y:=[ 0.0475, -0.0034,  0.0027];
n_calc:   6
```



(b) case[4]

```
init range:   0.97000-   0.97100
 init_x:=[ 0.9700,  0.9710,  0.9726];
 init_y:=[ 0.9058,  0.8252,  0.7055];
final_x:=[ 0.9864,  0.9984,  1.0088];
final_y:=[ 0.1075, -0.0032,  0.0688];
n_calc:   6
```



(c) case[6]

初期値の取り方を間違うと最大 6 になるが,

概ね，囲い込みは効率良く mnbrak によって可能であることが確認できた．そこで，このルーチンをそのまま使ってこの後の開発を進めることとした.

2.3.2 界面エネルギーへの変換

次に示すコードは計算サーバに用意されている Rakefile 内で VASP 計算結果から表面エネルギーを求めるメソッドである.

```
def calc_df_es(n_atom, lat_c)
  _status, stdout, = systemu("tail inner_*.o* |grep 'F='")
  df = stdout.scan(/F=(.+) E0/)[0][0].to_f
  de = df - n_atom * -3.739501247
  ss = lat_c[1] * lat_c[2]
  es = de / ss * 1.60218 * 10 / 2
  df.to_s + ' ' + es.to_s + "\n"
```

```
end
```

ここで，lat_c[1], lat_c[2] に a, b 軸の値が，ss に界面の面積が，df に VASP で求められたエネルギー値が，n_atom に原子数が入っている．es では得られた界面エネルギー (dE/S) を”[eV/A^2]”から”[J/m^2]”に変換している．分母の 2 はユニットセル内に 2 枚の界面があるためにその数で割っている．

この出力をとると，

```
#i  j  dE
  -6   -1   18.62572   10.20055    4.04140 -168.48987 0.6854160866046254
  -6    0   18.62572   10.30359    4.04140 -168.56613 0.6638909918907453
  -6    1   18.62572   10.40662    4.04140 -168.59626 0.6515787808351412
...
```

となる．これに対応して，pseudo_vasp の出力を調整して，

```
  -2   -2  19.81459   10.30359    4.04140 -150.03001   0.24146
  -2   -1  19.81459   10.30359    4.04140 -150.15656   0.23390
  -2    0  19.81459   10.30359    4.04140 -150.15225   0.23173
  -2    1  19.81459   10.30359    4.04140 -150.04017   0.23388
  -2    2  19.81459   10.30359    4.04140 -149.84182   0.23938
  -1   -2  19.81459   10.30359    4.04140 -150.32396   0.22713
  -1   -1  19.81459   10.30359    4.04140 -150.43100   0.22055
  -1    0  19.81459   10.30359    4.04140 -150.41091   0.21914
  -1    1  19.81459   10.30359    4.04140 -150.28600   0.22187
  -1    2  19.81459   10.30359    4.04140 -150.07716   0.22781
   0   -2  19.81459   10.30359    4.04140 -150.39718   0.22193
   0   -1  19.81459   10.30359    4.04140 -150.48888   0.21605
   0    0  19.81459   10.30359    4.04140 -150.45633   0.21517
   0    1  19.81459   10.30359    4.04140 -150.32128   0.21828
   0    2  19.81459   10.30359    4.04140 -150.10416   0.22450
   1   -2  19.81459   10.30359    4.04140 -150.33460   0.22221
```

1	-1	19.81459	10.30359	4.04140	-150.41477	0.21682
1	0	19.81459	10.30359	4.04140	-150.37283	0.21628
1	1	19.81459	10.30359	4.04140	-150.23011	0.21963
1	2	19.81459	10.30359	4.04140	-150.00670	0.22599
2	-2	19.81459	10.30359	4.04140	-150.19187	0.22564
2	-1	19.81459	10.30359	4.04140	-150.26371	0.22057
2	0	19.81459	10.30359	4.04140	-150.21493	0.22024
2	1	19.81459	10.30359	4.04140	-150.06662	0.22370
2	2	19.81459	10.30359	4.04140	-149.83865	0.23011

とした．このエネルギー表面を描画すると次のとおりとなる．

[htbp]

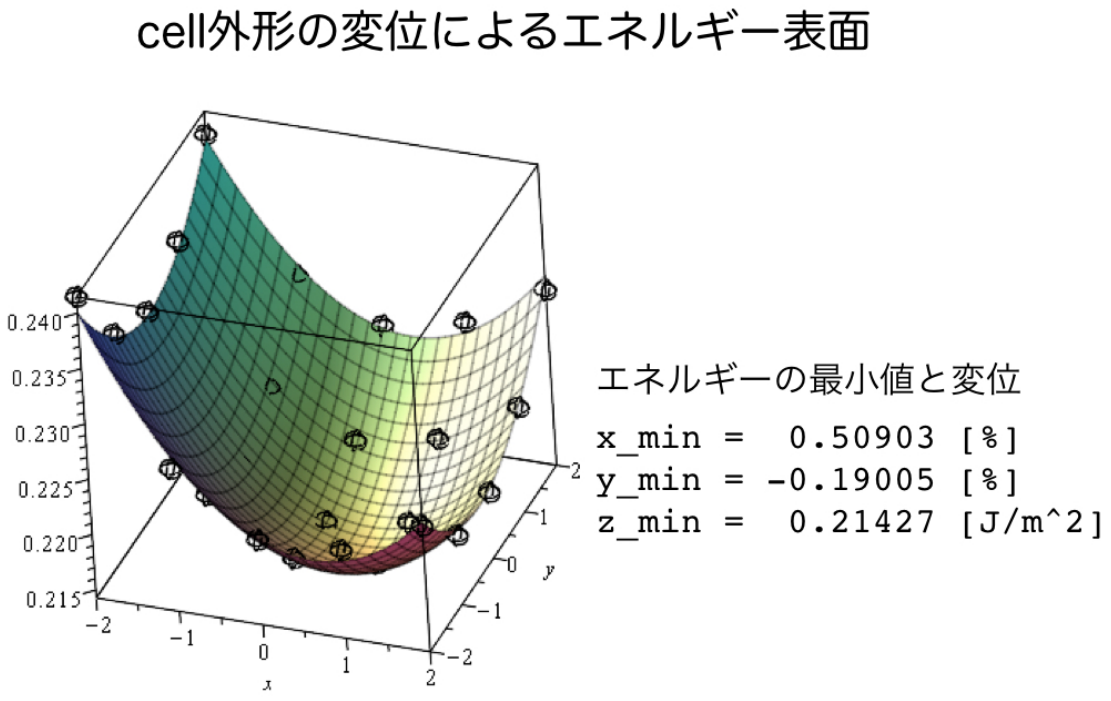


図 2.2: cell 外形の変位によるエネルギー表面.

cell の外形変位によるエネルギー表面は上図のようになる．ここで，VASP の結果との違いは次のとおりである．1. VASP では x=-8..0 で囲い込まれているのに対して，EAM

では x=-2..2 で囲い込まれている 1. EAM の結果は x=2 および x=-2 において，y の変化に対してどちらも 2 次の項が優勢である．1. VASP の結果は，y の変化に対して 1 次の項も大きく寄与しており，さらにその傾きが逆向きに効いている．

これが後ほど聞いてくるかもしれないので留意しておく．

2.4 2 次元での最小化

2.4.1 最小計算数での試行

次に 2 次元の最小化をすることになる．一般的なテキストでは，この後，多次元の最小化を行う，共役勾配法などが使われるが，我々の問題では 2 次元と，非常に少ない次元数であるので，このまま mnbrak を使って，x,y で最小化を試みる．

mnbrak の最初の実装では，

```
def func(ax)
  $n_calc+=1
  $model.set_cell_size(ax)
  $model.total_energy+150.45633275921924
end


 # mnbrak, coding from Num Recipe in C
def mnbrak(ax, bx)
  printf("init range:%10.5f-%10.5f\n",ax,bx)
  $n_calc = 0


  fa = func(ax)
```

としていた．これを y 軸方向への変位を扱えるように，次の様に変更した．

```
def func_x(ax,ay=1.0)
  $n_calc+=1
```

```
  $model.set_cell_size(ax,ay)
  $model.total_energy+150.45633275921924
end

def func_y(ay, ax=1.0) # note the order of ax, ay
  $n_calc+=1
  $model.set_cell_size(ax,ay)
  $model.total_energy+150.45633275921924
end

 # mnbrak, coding from Num Recipe in C
def mnbrak(ax, bx, method_func=method(:func_x))
  printf("init range:%10.5f-%10.5f\n",ax,bx)
  $n_calc = 0

  fa = method_func.call(ax)
```

具体的な変更箇所は， 1. 呼び出す関数を引数として受け取り， 1. それを明示的に呼び出す (call)

である．これによって，x 軸と y 軸に沿った囲い込みを行えるように変更している．これによって，mnbrak の code を書き換えること無く， 関数 func_x, func_y に変位の操作を委ねている．これに従って mnbrak を 2 次元で行うように変更すると， 呼び出し方は，

```
  x_min =  mnbrak(1.0, 1.02, method(:func_x) )
  y_min =  mnbrak(1.0, 1.02, method(:func_y) )
```

と変更することで

```
math := <<   2.00000|   0.00000|   0.24140>,
<   0.00000|   0.00000|   0.00000>,
<  -3.23607|   0.00000|   1.11778>,
<   0.00000|   2.00000|   0.35218>,
```

```
<    0.00000|    0.00000|    0.00000>,
<    0.00000|   -3.23607|    0.37768>>;
```

と数値が得られる．

これから fitting を行うと

[htbp]

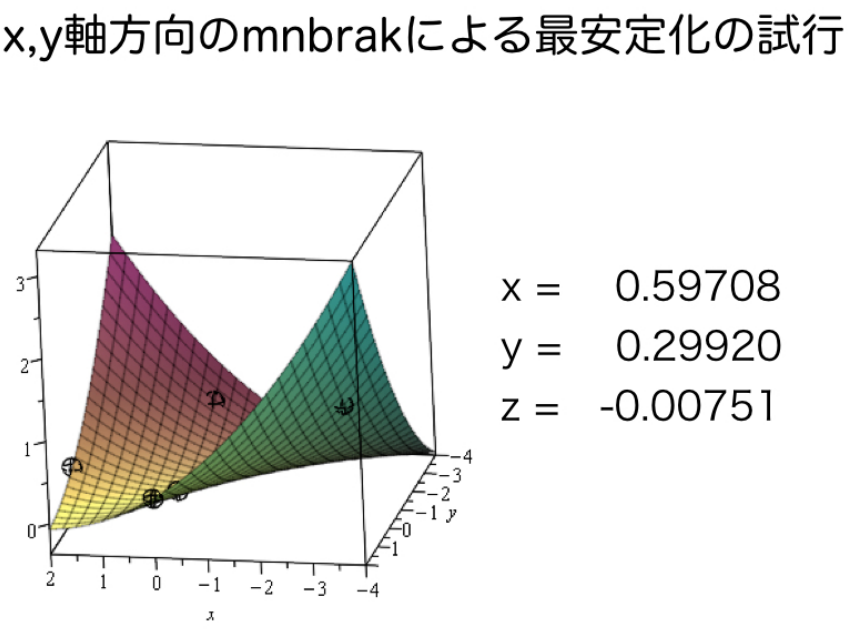


図 2.3: x,y 軸方向の mnbrak による最安定化の試行．￥label{spandata-label}

となる．これは calc_e_surf での結果と違っている．なぜなら，エネルギー表面は最安定ではなく， 鞍点となっているからである．したがって，もうすこし，工夫が必要である．

2.4.2 手動による計算点の追加

先ほどのグラフをみると，鞍点になった原因は，範囲の最小値ペアと最大値ペアのところで，値が小さいと判断されていたためと考えられる．

そこで，まずは

```
print "indicate additional calc point [x,y]:"
line = gets
x,y=line.chomp.split(',')
$model.set_cell_size(x.to_f/100.0+1.0,y.to_f/100.0+1.0)
z = $model.total_energy+150.45633275921924
```

として，この値を手動で追加して どのようになるかを確かめた．

[htbp]

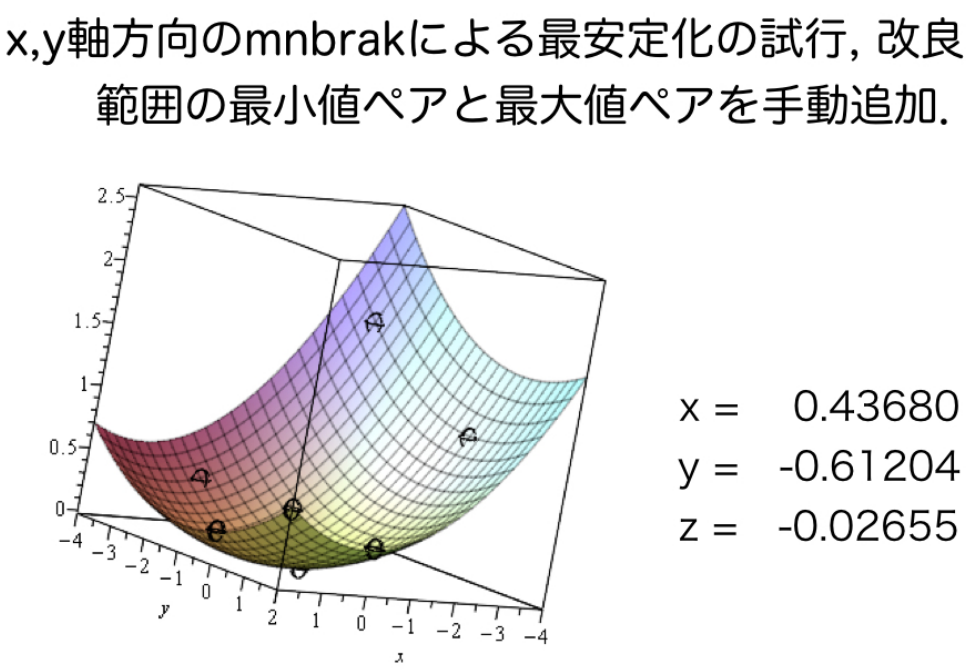


図 2.4: 範囲の最小値ペアと最大値ペアの手動追加.

その結果は，安定的なエネルギー表面が描画できている．さらに，fitting して求めた関数での最小値は，微小変位で埋め尽くして計算した値と，最安定の値は違っているが，最安定の場所はそれほど悪くない．

また，エネルギー計算の回数は 5+2 で 7 である．これは，一般的な 2 次元で網羅的に計算する３ｘ３の 9 点よりも 少ない．

2.4.3　自動での追加

先ほどの手動による計算点の追加では，手間がかかる．そこで，計算点は増えるが，自動で計算点を追加するように code を 改良した

[htbp]

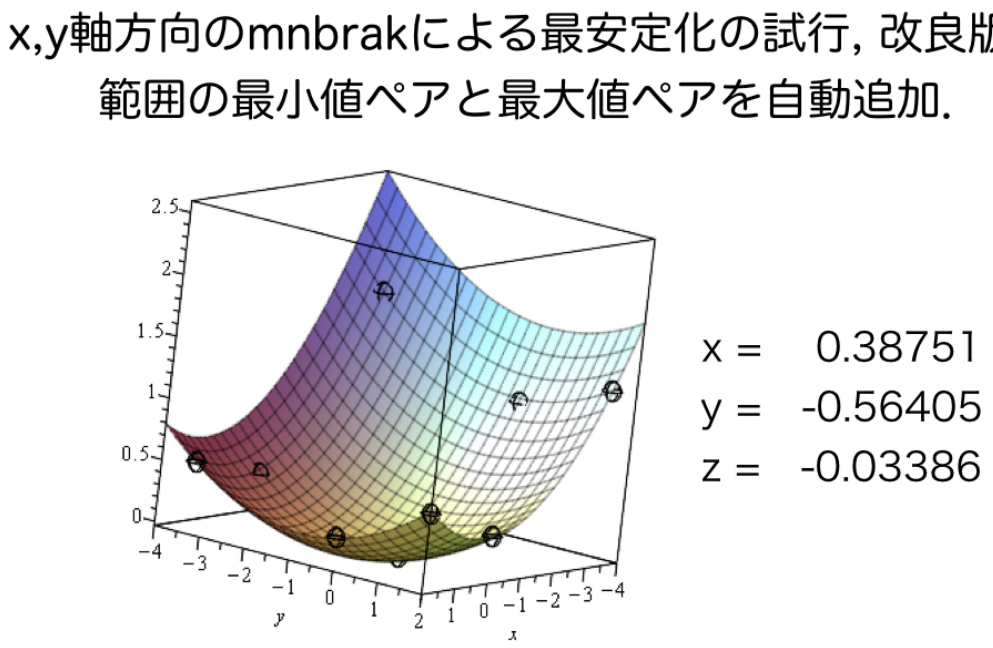


図 2.5: 範囲の最小値ペアと最大値ペアを自動追加．￥label{spandata-label}

この結果は，手動で追加した結果を再現している．しかし，エネルギー計算の回数を減らしているのでは無いので，やはり工夫が必要であろう．

2.5　問題の見直し

問題は，囲い込みがうまく行っていれば，9 回程度で計算が終了するが，そうでなければ余計な計算がかかることである．

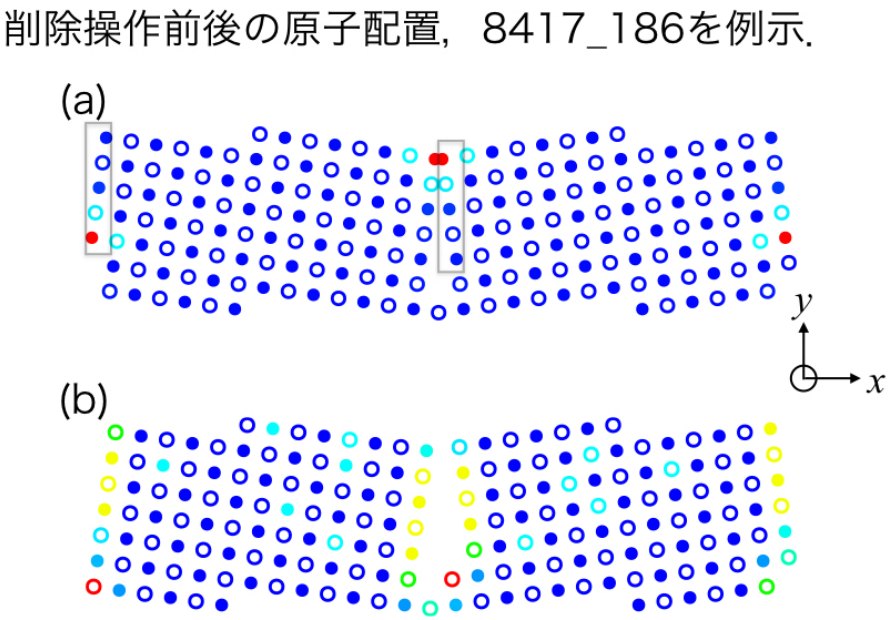
そこで，問題をもういちど見直すことにした．要は，外部緩和の計算をできるだけ減らしたいということである．もう一度，Al の計算結果を精査してみた．

/Users/bob/Github/boundary/bob/data/whole_data/	x	y
0_5s/vasp_res_0_3315_46	-4	1
0_5s/vasp_res_0_6615_108	-8	1
0_5s/vasp_res_0_6615_148	-6	1
0_5s/vasp_res_0_6615_188	-4	0
0_7s/vasp_res_0_4417_88	-8	0
0_7s/vasp_res_0_8817_130	-6	0
0_7s/vasp_res_0_8817_186	-4	0
0_7s/vasp_res_0_16417_386	-2	0
0_9s/vasp_res_0_5519_148	-8	1
0_9s/vasp_res_0_5519_152	-4	0
0_9s/vasp_res_0_101019_310	-4	0

energy が mini に鳴っている，x,y のペアの一覧表をつくってください.

第3章　自動原子削除の実装

粒界生成において，回転，並びに鏡映操作を行った後の原子配置を図に示した．



削除操作前後の原子配置，8417_186 を例示．

ここでは，8417_186 を例にしている．8417 の数字は粒界系全体の構造を表している．それぞれ，x=8, y=4, z=1 および $\tan\theta = 1/7$ を意味しており，x 軸方向に 8x2 層，y 軸方向に 4x2 層の層を保持している．

削除操作は，この x=0, および x=0.5 つまり，系の端と真ん中あたりにある粒界近傍において，原子が詰まりすぎているのを解消するために行う操作である．枠線で囲った領域の原子を削除する．これまでは Vesta という表示ソフトを使って，原子サイトナンバーを手動で確認し，モデル作成司令ファイル (modeler_8417 など) に記述する必要があった．

これを自動化しようというのがここで目指す開発コードである．

3.1 energy および nl による抽出

当初，eam のプログラムコードを流用して原子のエネルギー (:ene, energy の略) あるいは配位数 (:nl,neighbour list を意味) を使った選別を試みた．近傍の原子を取り出すと，

```
  4   28.86278    8.28733    2.02070  11   -2.65182  0.738    3.08007   -5.73189 0.54
  5   28.57701   10.28772    0.00000  13    0.23319  3.623    7.50972   -7.27653 1.03
  6   28.29124   12.28812    2.02070  14   12.27927 15.669   21.86782   -9.58855 2.28
  8   55.72518    6.00117    2.02070  14   12.27927 15.669   21.86782   -9.58855 2.28
 94   55.43941    8.00156    0.00000  13    0.23319  3.623    7.50972   -7.27653 1.03
 95   55.15364   10.00195    2.02070  11   -2.65182  0.738    3.08007   -5.73189 0.54
103   27.14816    8.28733    2.02070  11   -2.65182  0.738    3.08007   -5.73189 0.54
104   27.43393   10.28772    0.00000  13    0.23319  3.623    7.50972   -7.27653 1.03
105   27.71970   12.28812    2.02070  14   12.27927 15.669   21.86782   -9.58855 2.28
106    0.28577    6.00117    2.02070  14   12.27927 15.669   21.86782   -9.58855 2.28
192    0.57154    8.00156    0.00000  13    0.23319  3.623    7.50972   -7.27653 1.03
193    0.85731   10.00195    2.02070  11   -2.65182  0.738    3.08007   -5.73189 0.54
```

が選択される．これは，6 列目に記された enery を基準に選別したものである．しかし，サイト番号 7 に対応する

```
  7   56.01095    4.00078    0.00000  12   -3.39000 -0.000    1.79000   -5.18000 0.35
```

がこれらの選別基準では最安定原子と同じ環境であるため，選択から外れてしまう．

3.2 x 位置による選別

そこで，x 座標による選別を実装した．初期の code がわかりやすいので，そのまま記すと次のようになる．

```
a_length =   56.0109463716
dx = a_length/(32+2)
a_half = a_length/2.0
if x_pos < dx or  (x_pos > a_half and x_pos < a_half + dx)
    printf("%10.5f: ", x_pos/a_length)
```

削除領域の幅 (dx) は層数から計算する．中心の長さは x 軸の長さ (a_length) から計算している． これらの領域> $0 <$ x_pos $<$ dx

$$\text{a\_half} < \text{x\_pos} < \text{a\_half} + \text{dx}$$

を選別するのが if 文以下のところである．

こうして得られた削除原子の x_pos を取り出すと，

```
> ruby auto_delete.rb converted_poscar.txt
divide num:   32
a length  :   56.0109463716
normal dx :    0.03125
       dx :    1.75034
   2:    0.53061   29.72009
   3:    0.52551   29.43432
   4:    0.52041   29.14855
   5:    0.51531   28.86278
   6:    0.51020   28.57701
   7:    0.50510   28.29124
 107:    0.00510    0.28577
 192:    0.03061    1.71462
 193:    0.01020    0.57154
 194:    0.01531    0.85731
 195:    0.02041    1.14308
 196:    0.02551    1.42885
```

となる．ここでは，2 番，192 番は消したくない原子である．これは，モデルのサイズによって変わる． この調整を divide num によって自動計算からするか，あるいは 10 原子削除というように外部入力として入れるかを検討する必要がある．

3.3 POSCAR ファイルの仕様

粒界の原子座標の入出力は第一原理計算ソフト VASP の POSCAR ファイルを通じて行う．そこで，POSCAR ファイルを直接あつかう POSCAR class を設計する．

今後code内での変数名を用語を一致させるため，VASP 標準の単語を使用する．POSCAR の仕様は > http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/guide/node59.html

あるいは VASP manual, pp.43-4 に解説されている．

```
Cubic BN          # comment line ('name' of the system)
   3.57           # universal scaling factor ('lattice constant')
 0.0 0.5 0.5      # lattice vectors
 0.5 0.0 0.5
 0.5 0.5 0.0
   1 1            # number of atoms per atomic species (one number for each atomic spec
Selective dynamics  # 7th
Cartesian           # 7th or 8th
 0.00 0.00 0.00 T T F
 0.25 0.25 0.25 F F F
Cartesian
 0.01 0.01 0.01
 0.00 0.00 0.00
optionally predictor-corrector coordinates
   given on file CONTCAR of MD-run
  ....
  ....
or
```

```
Cubic BN
   3.57
 0.0 0.5 0.5
 0.5 0.0 0.5
 0.5 0.5 0.0
   1 1
Direct
 0.00 0.00 0.00
 0.25 0.25 0.25
```

1から6行目に書かれた内容は上記の例にコメントで記した．

7行目は省かれる場合がある．これがあると原子ごとに設定ができる．

The seventh line switches to 'Selective dynamics' (only the first character is relevant and must be 'S' or 's'). This mode allows to provide extra flags for each atom signaling whether the respective coordinate(s) of this atom will be allowed to change during the ionic relaxation. This setting is useful if only certain 'shells' around a defect or 'layers' near a surface should relax. Mind: The 'Selective dynamics' input tag is optional: The seventh line supplies the switch between cartesian and direct lattice if the 'Selective dynamics' tag is omitted.

と説明されている．

さらに，7 or 8行目では，これ以降の原子座標の記述法としてCartesianあるいはDirectを指定する．次の行から原子数分の座標が記される．

Directの場合は，原子位置 $\overrightarrow{R}$ は，

$$\overrightarrow{R} = x_1 \overrightarrow{a}_1 + x_2 \overrightarrow{a}_2 + x_3 \overrightarrow{a}_3$$

で指定される．ここで，$\overrightarrow{a}_{1...3}$ は三つの基底ベクトルを指す．そして，$x_{1...3}$ が原子座標に記された，小数点数での値である．

Cartesian の場合は，

$$\overrightarrow{R} = s \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$$

で，s は 2 行目にかかれている universal scaling factor である．その他の箇所の説明は今回使用しないので，省略する．

これらの記述に基づいて，それぞれの変数名を

```
Cubic BN          # comment
   3.57           # scaling_factor
 0.0 0.5 0.5      # lat_vec[0][0..2]
 0.5 0.0 0.5      # lat_vec[1][0..2]
 0.5 0.5 0.0      # lat_vec[2][0..2]
   1 1            # n_atoms[0..1]
Selective dynamics  # dynamics_selector
Cartesian           # direct_cartesian_switch
 0.00 0.00 0.00   # pos[0]
 0.25 0.25 0.25   # pos[1]
```

とする．

3.4 auto_delete_poscar

前述の POSCAR の情報を読み込む Poscar class を使って実装したのが次のコードである．

```
require './poscar'


file = ARGV[0] || 'POSCAR_0_8417'
poscar = Poscar.new(file)
div = ARGV[1].to_i || 32+2
```

```
printf("divide num: %4d\n", div)
printf("a length  : %15.10f\n", a_length = poscar.lat_vec[0][0])
printf("normal dx : %10.5f\n", dx = 1.0/div)

a_half = 0.5
selected = []
poscar.pos.each_with_index do |pos,i_atom|
  x_pos = pos[0]
  if x_pos < dx or  (x_pos > a_half and x_pos < a_half + dx)
    printf("%4d %10.5f\n",i_atom.to_i+1,x_pos)
    selected << i_atom
  end
end

poscar.delete_atoms(selected)
File.open('POSCAR_tmp','w') do |file|
  file.print poscar.poscar_format
end
```

削除の幅は，原子層の厚さから推測できるように第2入力として指定している．delete_atoms は selected で選ばれた番号の原子を POSCAR から消去する命令である．POSCAR_0_4417 に適用した結果は次の通りである．

```
> ruby auto_delete_poscar.rb POSCAR_0_4417 18
divide num:   18
a length  :   28.0054731858
normal dx :    0.05556
   3    0.55102
   4    0.54082
   5    0.53061
   6    0.52041
```

```
   8     0.51020
  88     0.01020
  91     0.02041
  92     0.03061
  95     0.04082
  96     0.05102
[95, 94, 91, 90, 87, 7, 5, 4, 3, 2]
10
88
```

削除原子数を指定することを断念した．これには，原子の x-座標で sort して順々に選択していかねばならない．その sort を指定領域で実行するコードの記述が難しそうなので，今回は見送っている．

参考文献

[1]