

理工学研究科

2016年3月

修士論文

非調和振動の効果を入れた有限温度の  
自由エネルギー計算

M5308 榊原 健

(情報科学専攻)

## 概 要

材料設計において系の有限温度における自由エネルギーの変化は基本となる物性値である．第一原理計算は絶対零度での計算のため熱振動の効果を考慮していない．しかしながら，熱膨張，比熱，電気伝導率などの諸物性は有限温度において振動の影響を受ける．そのため，有限温度での物性を計算により求めることは，振動の効果を取り入れて計算することが必要となる．

第一原理計算ソフト VASP(Vienna ab initio simulation package) では，擬調和振動子近似に基づいた phonon 計算パッケージが開発されており，Phonon-DOS 法を用いて自由エネルギーを見積もることができる．しかし，Ti 結晶での相変態温度近傍での振る舞いと体積膨張率において実験を再現する結果が得られない．これは相互作用の高次項である非調和項の影響が大きいと考えられる．

Vu Van Hung らが開発した Moment 法では，原子間の相互作用エネルギーの高次微分を考慮に入れることによって，非調和効果を取り入れた有限温度における自由エネルギー，熱膨張などを見積もることができる．等方的な格子構造を持つ fcc 金属である Cu, Ag, Au, Al を計算対象とし VASP の導入を試み熱膨張，自由エネルギーの計算をおこなった．VASP の支援ソフトである MedeA とオープンソースの Phonon 計算ソフトである Phonopy により，Phonon-DOS 法による熱膨張，自由エネルギーを求め，それらと比較することで計算結果の信頼性を確かめた．結果は，ペアポテンシャルを用いた従来の Moment 法と比べると熱膨張，自由エネルギーともに MedeA, Phonopy に近い数値を出すことができた．この手法はまだまだ改善の余地があり，今後の計算精度の向上に期待できる．

# 目次

第1章	序論	3
第2章	Moment 法	4
2.1	外力が無い場合の変位 $y_0$ の導出	4
2.1.1	$y_0$ の不一致	7
2.2	熱膨張の計算	7
2.3	線形結合の自由エネルギー計算	8
2.4	fcc 構造での計算	9
2.4.1	$k, \gamma$ の導出	10
2.4.2	自由エネルギーの計算	11
第3章	計算手法	13
3.1	熱膨張決定のアルゴリズム	13
3.2	ペアポテンシャルによる計算	14
3.3	VASP の導入	15
3.3.1	VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)	15
3.3.2	フィッティング	16
3.4	MedeA	19
3.4.1	Phonon-DOS 法	20
3.5	Phonopy	20
3.5.1	計算精度の検討	21
第4章	計算結果	23
4.1	熱膨張	23
4.2	内部エネルギー $U_0$ を含まない自由エネルギー	24

4.3	内部エネルギー $U_0$ を含んだ自由エネルギー	24
第 5 章	考察	30
5.1	低温域の熱膨張について	30
5.2	$a_0$ を変えた計算結果	31
第 6 章	総括	34

# 第1章 序論

材料設計において系の有限温度における自由エネルギーの変化は基本となる物性値である。第一原理計算は絶対零度での計算のため熱振動の効果を考慮していない。しかしながら、熱膨張、比熱、電気伝導率などの諸物性は有限温度において振動の影響を受ける。そのため、有限温度での物性を計算により求めることは、振動の効果を取り入れて計算することが必要となる。

第一原理計算ソフト VASP(Vienna ab initio simulation package) では、擬調和振動子近似に基づいた phonon 計算パッケージが開発されており、Phonon-DOS 法を用いて自由エネルギーを見積もることができる [1]。しかし、Ti 結晶での相変態温度近傍での振る舞いと体積膨張率において実験を再現する結果が得られない [2]。これは相互作用の高次項である非調和項の影響が大きいためと考えられる。

Vu Van Hung らが開発した Moment 法では、原子間の相互作用エネルギーの高次微分を考慮に入れることによって、非調和効果を取り入れた有限温度における自由エネルギー、熱膨張などを見積もることができる [3]。

本研究では、Moment 法が前提としている経験的な原子間ポテンシャルでなく、第一原理計算の組み込みが可能かを検証する。等方的な格子構造を持つ fcc 金属である Cu, Ag, Au, Al を計算対象とし VASP の導入を試み熱膨張、自由エネルギーの計算をおこなった。そして、VASP の支援ソフトである MedeA とオープンソースの Phonon 計算ソフトである Phonopy により、Phonon-DOS 法による熱膨張、自由エネルギーを求め、それらと比較することで計算結果の信頼性を確かめた。

## 第2章 Moment 法

Moment 法とは Vu Van Hung らが開発した，熱膨張，自由エネルギーなどを見積もることができる計算手法である．特徴としては，

- 原子間の相互作用エネルギーの高次微分を利用することによって，非調和効果を取り込んだ計算が可能．
- 熱膨張を計算したのち，その格子の長さから自由エネルギーの計算を行うため体積変化を考慮した計算が可能．
- 経験的なペアポテンシャルでの計算を前提としている．
- 系に  $a$  の外力が働いているときの系の平均変位  $\langle u_i \rangle_a$  という値を利用する．

などが挙げられる．本章では，そんな Moment 法の計算手法，また，経験的なペアポテンシャルを利用した fcc 構造での計算手法について記述する．

### 2.1 外力が無い場合の変位 $y_0$ の導出

Moment 法では熱膨張の計算をする際，原子の変位から系の外力なしの場合の変位を求める関数  $y_0$  を利用する．本節ではその関数の導出を行う．

$N$  個の原子が線形結合していると考えると，相互作用エネルギーは

$$U = N \sum_i \varphi_{i0}(|a_i + u_i|) \quad (2.1)$$

と書くことができる．ここで  $\varphi_{i0}$  は 0 番目と  $i$  番目の原子間のポテンシャルエネルギー， $a_i$  は  $i$  番目の原子の平衡位置， $u_i$  は  $i$  番目の原子の平衡位置からの変位である． $\varphi_{i0}(|a_i + u_i|)$

を変位  $u_i$  についてテイラー展開を行い 4 次の項まで取ると次式ができる .

$$\varphi_{i0}(|a_i + u_i|) = \varphi_{i0}(|a_i|) + \frac{1}{2} \left( \frac{\delta^2 \varphi_{i0}}{\delta u_i^2} \right) u_i^2 + \frac{1}{6} \left( \frac{\delta^3 \varphi_{i0}}{\delta u_i^3} \right) u_i^3 + \frac{1}{24} \left( \frac{\delta^4 \varphi_{i0}}{\delta u_i^4} \right) u_i^4 \quad (2.2)$$

この式はポテンシャルエネルギーなので変位  $u_i$  で微分すると ,

$$\left( \frac{\delta^2 \varphi_{i0}}{\delta u_i^2} \right) u_i + \frac{1}{2} \left( \frac{\delta^3 \varphi_{i0}}{\delta u_i^3} \right) u_i^2 + \frac{1}{6} \left( \frac{\delta^4 \varphi_{i0}}{\delta u_i^4} \right) u_i^3 \quad (2.3)$$

となり , 0 番目の原子に作用する力が得られる . ここで ,  $a$  を系に働いている外力 ,  $\langle u_i \rangle_a$  を外力  $a$  が働いているときの  $u_i$  の平均変位とし , 系が平衡状態であるという条件を加えると以下の等式を作ることができる .

$$\sum_i \left( \frac{\delta^2 \varphi_{i0}}{\delta u_i^2} \right) \langle u_i \rangle_a + \frac{1}{2} \sum_i \left( \frac{\delta^3 \varphi_{i0}}{\delta u_i^3} \right) \langle u_i^2 \rangle_a + \frac{1}{6} \sum_i \left( \frac{\delta^4 \varphi_{i0}}{\delta u_i^4} \right) \langle u_i^3 \rangle_a - a = 0 \quad (2.4)$$

この式は , 左辺第三項までが , 外力  $a$  が働いている際の平均変位による力を表しており , 外力  $a$  との差が 0 という等式により , 系の平衡状態を表している . この平均変位  $\langle u_i \rangle_a$  を利用するのが Moment 法の大きな特徴である . Vu Van Hung らによると ,  $\langle u_i \rangle_a, \langle u_i^2 \rangle_a, \langle u_i^3 \rangle_a$  は次のようになる [4, p.514] .

$$\langle u_i \rangle_a \equiv y \quad (2.5)$$

$$\langle u_i^2 \rangle_a = \langle u_i \rangle_a^2 + \theta \frac{\delta \langle u_i \rangle_a}{\delta a} + \frac{\theta}{k} (x \coth x - 1) \quad (2.6)$$

$$\langle u_i^3 \rangle_a = \langle u_i \rangle_a^3 + 3\theta \langle u_i \rangle_a \frac{\delta \langle u_i \rangle_a}{\delta a} + \theta^2 \frac{\delta^2 \langle u_i \rangle_a}{\delta a^2} + \frac{\theta}{k} (x \coth x - 1) \langle u_i \rangle_a \quad (2.7)$$

$$k \equiv \sum_i \left( \frac{\delta^2 \varphi_{i0}}{\delta u_i^2} \right) \equiv m\omega^2, \quad x = \frac{\hbar\omega}{2\theta}, \quad \theta = k_B T, \quad \gamma \equiv \frac{1}{6} \sum_i \left( \frac{\delta^4 \varphi_{i0}}{\delta u_i^4} \right) \quad (2.8)$$

$m$  は質量 ,  $\omega$  は角振動数 ,  $\hbar$  はプランク定数を  $2\pi$  で割ったもの ,  $k_B$  はボルツマン定数 ,  $T$  は温度である . また ,  $k$  は式 2.4 の左辺第一項に含まれている 2 次微分成分 ,  $\gamma$  は左辺第 3 項に含まれている 4 次微分成分である . 式 (2.4) に式 (2.5), (2.6), (2.7) を代入すると次式

が得られる．また，線形結合のため  $\left(\frac{\delta^3 \varphi_{i0}}{\delta u_i^3}\right)$  は 0 となり消えている．

$$\gamma\theta^2 \frac{\delta^2 y}{\delta a^2} + 3\gamma\theta y \frac{\delta y}{\delta a} + \gamma y^3 + ky + \frac{\gamma\theta}{k}(x \coth x - 1) - a = 0 \quad (2.9)$$

式 (2.9) には， $\frac{\delta^2 y}{\delta a^2}$  と  $\frac{\delta y}{\delta a}$  が含まれている．これを解くために

$$y = y_0 + A_1 a + A_2 a^2 \quad (2.10)$$

このように  $y$  を  $a$  の関数で表すことにする． $A_1, A_2$  は任意の値である． $y_0$  は外力なしの平衡位置からの変位であり，本節で求めることになる関数である． $y$  は  $\langle u_i \rangle_a$  であり，熱膨張の計算において計算者が入力とする平衡位置からの変位である． $a$  を含んだ右辺第 2,3 項は外力による平衡位置からの変位を表している．これらにより左辺  $y$  は外力なしの変位と外力による変位の和であり，外力を考慮した変位であるとわかる．式 (2.9) と式 (2.10) を利用して  $A_2$  が消えるように式変形を行うと次式が得られる．

$$\begin{aligned} & 3\gamma y_0^4 + \left[ 3k + 6\gamma\theta A_1 + \frac{3\gamma\theta}{k}(x \coth x - 1) \right] y_0^2 \\ & - \left[ k\theta A_1 - \theta + \frac{\gamma\theta^2}{k}(x \coth x - 1)A_1 + 3\gamma\theta^2 A_1^2 \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.11)$$

ここからは近似を用いて  $A_1$  の導出を行う．まずは，式 (2.9) を， $ky - a = 0$  という簡単な形にする．それにより， $A_1 = \frac{1}{k}$  と置くことができ，式 (2.11) に代入すると，

$$3\gamma y_0^4 + 3k \left[ 1 + \frac{\gamma\theta}{k^2}(x \coth x + 1) \right] y_0^2 - \frac{2\gamma\theta^2}{k^2} \left( 1 + \frac{x \coth x}{2} \right) = 0 \quad (2.12)$$

となる．ここで， $y_0^2$  は  $\frac{k}{\gamma}$  に対して十分大きいため，

$$y_0^2 \approx \frac{2\gamma\theta^2}{3k^3} \left( 1 + \frac{x \coth x}{2} \right) \quad (2.13)$$

と近似することができる．この式 (2.13) を式 (2.11) に代入すると

$$A_1 \approx \frac{1}{k} \left[ 1 + \frac{2\gamma^2\theta^2}{k^4} \left( 1 + \frac{x \coth x}{2}(x \coth x + 1) \right) \right] \quad (2.14)$$

となり，精度の高い  $A_1$  得ることができる． $A_1$  の導出が完了したので，式 (2.14) と式 (2.11)



を利用することで，

$$\begin{aligned}
y_0^2 &\approx \frac{2\gamma\theta^2}{3k^3}A, \\
A &= a_1 + \frac{\gamma^2\theta^2}{k^4}a_2 + \frac{\gamma^3\theta^3}{k^6}a_3 + \frac{\gamma^4\theta^4}{k^8}a_4, \\
a_1 &= \frac{x \coth x}{2} + 1, \\
a_2 &= \frac{1}{2}x^3 \coth x^3 + \frac{23}{6}x^2 \coth x^2 + \frac{47}{6}x \coth x + \frac{13}{3}, \\
a_3 &= -\left(\frac{1}{2}x^4 \coth x^4 + \frac{16}{3}x^3 \coth x^3 + \frac{50}{3}x^2 \coth x^2 + \frac{121}{6}x \coth x + \frac{25}{3}\right), \\
a_4 &= \frac{1}{2}x^5 \coth x^5 + 7x^4 \coth x^4 + \frac{250}{9}x^3 \coth x^3 + 46x^2 \coth x^2 + \frac{199}{6}x \coth x + \frac{77}{9}.
\end{aligned} \tag{2.15}$$

$y_0$  を導出することができる．

### 2.1.1 $y_0$ の不一致

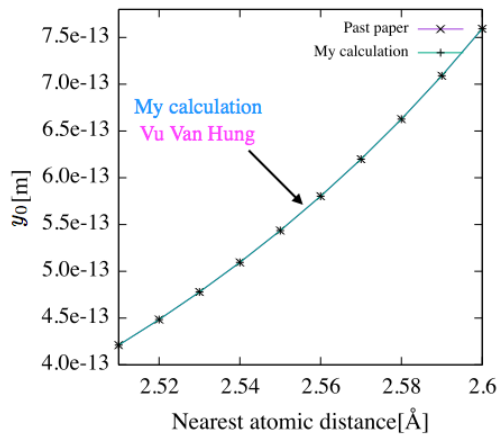
この  $y_0$  の値は Vu Van Hung らの  $y_0$  と比べると， $a_4$  の値が一致していない．Vu Van Hung らの  $a_4$  は

$$a_4 = \frac{1}{2}x^5 \coth x^5 + \frac{22}{3}x^4 \coth x^4 + \frac{83}{3}x^3 \coth x^3 + \frac{169}{3}x^2 \coth x^2 + \frac{93}{2}x \coth x + \frac{43}{3}$$

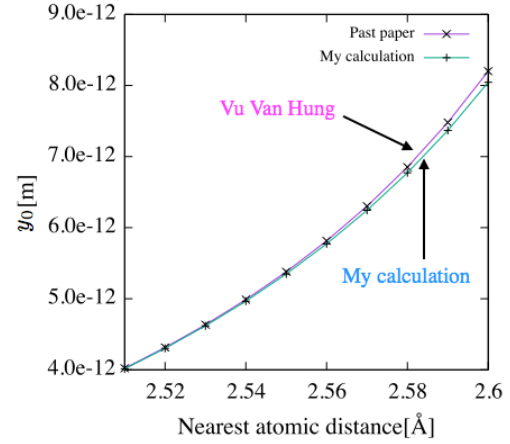
である． $y_0$  は  $k, \gamma$ , 温度  $T$  の関数であり， $T$  を 100K, 900K としたときの  $a_4$  の違いによる  $y_0$  の値を図 2.1 に示す．横軸に最近接原子間距離，縦軸が  $y_0$  の値であり，計算には Cu のペアポテンシャルの  $k, \gamma$  を使用した．100K では値の差はないが 900K では原子間距離が伸びるに連れて若干の差が出ていることがわかる．Moment 法は高温域で大きく熱膨張する傾向が見られるため，今回は導出した式 (2.15) を使うことにする．

## 2.2 熱膨張の計算

前節で外力が無い場合の変位  $y_0$  の導出をおこなった．本節ではそれを利用した熱膨張の計算について記述する．まずは  $y_0$  の導出の際に使用した式 (2.10) に注目する．左辺  $y$  は計算者の設定する平衡原子間距離からの変位である．右辺第一項  $y_0$  は外力がない場合の変位であり，右辺の残りの項は外力による変位を表している．ここで  $y = y_0$  となる場



(a)  $T=100\text{K}$



(b)  $T=900\text{K}$

図 2.1: 導出した  $a_4$  と参考文献の  $a_4$  による  $y_0$  の比較 .

合, 右辺第 2, 3 項が 0 となる. すなわち, 外力による変位が 0 であり, その時の  $y$  は外力の影響の無い, 熱膨張のみを考慮した変位となる.  $y$  と  $y_0$  の関係を図 2.2 に示す.  $y$  と平衡原子間距離を足し合わせた原子間距離から, ポテンシャルの 2 次微分成分  $k$ , 4 次微分成分  $\gamma$  の値がわかる. その後,  $k, \gamma$  の値から  $y_0$  が算出される.

## 2.3 線形結合の自由エネルギー計算

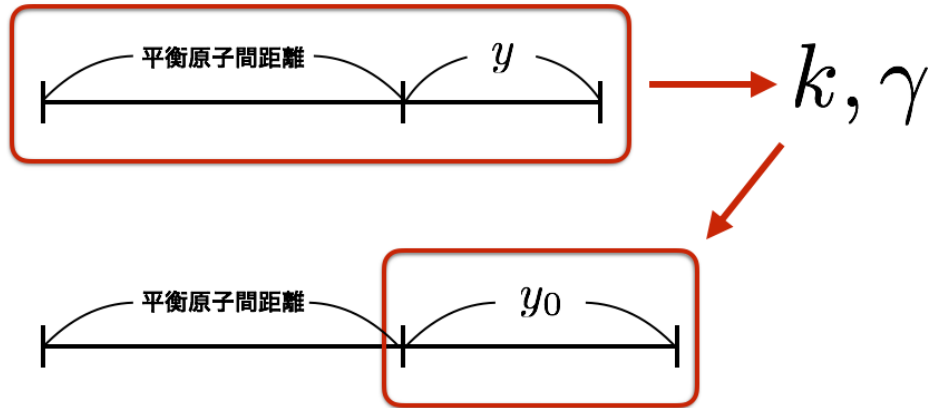
熱膨張が求まった際, 系は外力がない状態である. その状態での原子の変位から  $k, \gamma$  の値を取り出し, 自由エネルギーを算出することができる. Vu Van Hung らによれば, 線形結合の自由エネルギー  $\psi$  は次式となる [4, p.515].

$$\psi \approx U_0 + \psi_0 - \frac{N\gamma\theta^2}{6k^2} \left( 1 + \frac{x \coth x}{2} \right) - \frac{N\gamma^2\theta^3}{4k^4} \left( 1 + \frac{x \coth x}{2} \right) (x \coth x + 1) \quad (2.16)$$

$$U_0 \equiv N \sum_i \varphi_{i0}(|a_i|) \quad (2.17)$$

$$\varphi_0 = N\theta[x + \log(1 - e^{-2x})] \quad (2.18)$$

$$y = \underbrace{y_0}_{\text{計算者の設定する変位 外力無しの変位}} + \underbrace{A_1 a + A_2 a^2}_{\text{外力による変位}}$$



$y = y_0$  となれば熱膨張による変位がわかる.

図 2.2:  $y$  と  $y_0$  の関係図 .

$U_0$  は原子間相互作用によるポテンシャルエネルギーであり, 内部エネルギーとも呼ぶ.  $\psi_0$  は調和振動による自由エネルギーである. 式 (2.16) の第 3 項からは非調和振動による自由エネルギーである. また  $N$  は原子数であり, 単純に  $\psi$  全体を  $N$  倍している.

## 2.4 fcc 構造での計算

ここまでは線形結合での計算を示した. 実際の格子構造で計算するためには, 経験的ペアポテンシャルで格子構造を再現し計算を行わなければならない. 本節ではペアポテンシャルを利用した fcc 構造での計算手法について記述する.

### 2.4.1 $k, \gamma$ の導出

Moment 法はポテンシャルの2次微分である  $k$  , 4次微分を6で割った  $\gamma$  に依存する . fcc 構造では原子配置を考慮すると , 式 (2.8) の  $k, \gamma$  の値が次式に置き換わる .

$$k \equiv \sum_i \left( \frac{\delta^2 \varphi_{i0}}{\delta u_{iX}^2} \right), \gamma \equiv \frac{1}{6} \sum_i \left[ \left( \frac{\delta^4 \varphi_{i0}}{\delta u_{iX}^4} \right) + 6 \left( \frac{\delta^4 \varphi_{i0}}{\delta u_{iX}^2 \delta u_{iY}^2} \right) \right] \quad (2.19)$$

ここで  $X, Y$  はそれぞれ原子間距離の  $x, y$  成分を表しており ,  $\frac{\delta^2 \varphi_{i0}}{\delta u_{iX}^2}$  ,  $\frac{\delta^4 \varphi_{i0}}{\delta u_{iX}^4}$  はそれぞれポテンシャルの  $x$  成分の2次 , 4次微分を表している . また ,  $\frac{\delta^4 \varphi_{i0}}{\delta u_{iX}^2 \delta u_{iY}^2}$  は , ポテンシャルの  $x$  成分で2次微分 ,  $y$  成分で2次微分を表している . 以下に  $k$  の導出方法を示す .

原子間距離  $r$  を  $x, y, z$  成分で表すと ,

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (2.20)$$

である . これを考慮してポテンシャル  $\varphi(r)$  を  $x$  で2次微分すると次式が得られる .

$$\frac{\delta^2 \varphi(r)}{\delta x^2} = \frac{\delta^2 \varphi(r)}{\delta r^2} \frac{x^2}{x^2 + y^2 + z^2} - \frac{\delta \varphi(r)}{\delta r} \frac{x^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} + \frac{\delta \varphi(r)}{\delta r} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (2.21)$$

これで  $\frac{\delta^2 \varphi_{i0}}{\delta u_{iX}^2}$  の導出は完了であり , ここからは  $\sum_i$  の計算を行う . この式に fcc 構造の第1近接原子12個 , 第2近接原子6個の相対的な座標をそれぞれ代入し和を取ると fcc 構造の  $k$  を得ることができる .

$$k = 4 \frac{\delta^2 \varphi(a_1)}{\delta r^2} + \frac{8}{a_1} \frac{\delta \varphi(a_1)}{\delta r} + 2 \frac{\delta^2 \varphi(a_2)}{\delta r^2} + \frac{4}{a_2} \frac{\delta \varphi(a_2)}{\delta r} \quad (2.22)$$

ここで ,  $a_1$  は第1近接原子 ,  $a_2$  は第2近接原子である . 同様の操作で  $\sum_i \left( \frac{\delta^4 \varphi_{i0}}{\delta u_{iX}^4} \right)$  と  $\sum_i \left( \frac{\delta^4 \varphi_{i0}}{\delta u_{iX}^2 \delta u_{iY}^2} \right)$  を計算すると ,

$$\begin{aligned} \sum_i \left( \frac{\delta^4 \varphi_{i0}}{\delta u_{iX}^4} \right) &= 2 \frac{\delta^4 \varphi(a_1)}{\delta r^4} + \frac{12}{a_1} \frac{\delta^3 \varphi(a_1)}{\delta r^3} - \frac{6}{a_1^2} \frac{\delta^2 \varphi(a_1)}{\delta r^2} + \frac{6}{a_1^3} \frac{\delta \varphi(a_1)}{\delta r} \\ &\quad + 2 \frac{\delta^4 \varphi(a_2)}{\delta r^4} + \frac{12}{a_2^2} \frac{\delta^2 \varphi(a_2)}{\delta r^2} - \frac{12}{a_2^3} \frac{\delta \varphi(a_2)}{\delta r} \end{aligned} \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} \sum_i \left( \frac{\delta^4 \varphi_{i0}}{\delta u_{iX}^2 \delta u_{iY}^2} \right) &= \frac{\delta^4 \varphi(a_1)}{\delta r^4} + \frac{2}{a_1} \frac{\delta^3 \varphi(a_1)}{\delta r^3} + \frac{3}{a_1^2} \frac{\delta^2 \varphi(a_1)}{\delta r^2} - \frac{3}{a_1^3} \frac{\delta \varphi(a_1)}{\delta r} \\ &\quad + \frac{4}{a_2} \frac{\delta^3 \varphi(a_2)}{\delta r^3} - \frac{6}{a_2^2} \frac{\delta^2 \varphi(a_2)}{\delta r^2} + \frac{6}{a_2^3} \frac{\delta \varphi(a_2)}{\delta r} \end{aligned} \quad (2.24)$$

となり,  $\gamma$  は

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{4}{3} \frac{\delta^4 \varphi(a_1)}{\delta r^4} + \frac{4}{a_1} \frac{\delta^3 \varphi(a_1)}{\delta r^3} + \frac{2}{a_1^2} \frac{\delta^2 \varphi(a_1)}{\delta r^2} - \frac{2}{a_1^3} \frac{\delta \varphi(a_1)}{\delta r} \\ &\quad + \frac{1}{3} \frac{\delta^4 \varphi(a_2)}{\delta r^4} + \frac{4}{a_2} \frac{\delta^3 \varphi(a_2)}{\delta r^3} - \frac{4}{a_2^2} \frac{\delta^2 \varphi(a_2)}{\delta r^2} + \frac{4}{a_2^3} \frac{\delta \varphi(a_2)}{\delta r} \end{aligned} \quad (2.25)$$

となる．これにより fcc 構造での  $k, \gamma$  がわかった．2.2 節で説明した熱膨張の計算は原子が直線上に並ぶ線形結合を前提としている．そのため, 今回導出した  $k, \gamma$  は  $x$  方向のみに注目して微分を行うことにより, 線形結合の熱膨張の計算に対応できるようにしている．また,  $\gamma$  には  $y$  方向の微分も入っているが, これは fcc 構造における第 1 近接原子方向の成分取り入れるために混ざっている．

## 2.4.2 自由エネルギーの計算

ペアポテンシャルによる fcc 構造の自由エネルギーの計算は, 線形結合の自由エネルギーとは計算式が異なる． $\gamma_1, \gamma_2$  を

$$\gamma_1 = \frac{1}{24} \sum_i \left( \frac{\delta^4 \varphi_{i0}}{\delta u_{iX}^4} \right), \gamma_2 = \frac{1}{4} \sum_i \left( \frac{\delta^4 \varphi_{i0}}{\delta u_{iX}^2 \delta u_{iY}^2} \right) \quad (2.26)$$

と定義した時, 自由エネルギー  $\psi$  は次式となる [4, p.516] ．

$$\begin{aligned} \psi \approx U_0 + \psi_0 - 3N \left\{ \frac{\theta^2}{k^2} \left[ \gamma_2 x^2 \coth^2 x - \frac{2\gamma_1}{3} \left( 1 + \frac{x \coth x}{2} \right) \right] \right. \\ \left. + \frac{2\theta^3}{k^4} \left[ \frac{4}{3} \gamma_2^2 x \coth x \left( 1 + \frac{x \coth x}{2} \right) \right. \right. \\ \left. \left. - 2(\gamma_1^2 + 2\gamma_1 \gamma_2) \left( 1 + \frac{x \coth x}{2} \right) (1 + x \coth x) \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\varphi_0 = 3N\theta[x + \log(1 - e^{-2x})] \quad (2.28)$$

式 (2.16) と同様に  $U_0$  は原子間相互作用によるポテンシャルエネルギー ,  $\psi_0$  は調和振動による自由エネルギー , 第 3 項からは非調和振動による自由エネルギーとなる .  $N$  は原子数であり ,  $3N$  を全体にかける形になっている . これは  $k, \gamma$  が  $x$  方向のみを考慮にいられており , 残りの  $y, z$  方向の値を加えるためである .

## 第3章 計算手法

本章では, Moment 法による計算手法, また, 比較対象である, Phonon-DOS 法, Phonopy について記述する.

### 3.1 熱膨張決定のアルゴリズム

2.2 節で熱膨張による変位の求め方について述べ,  $y=y_0$  の時の  $y$  が熱膨張による変位だとわかった.  $y_0$  は  $k$  と  $\gamma$  を介して  $y$  に依存する関数であり,  $y$  の変化に合わせて  $y_0$  を変化することになる.  $y=y_0$  となる  $y$  を決定するアルゴリズムは次のようになる.

1. 平衡原子間距離  $a_0$  を定める.
2. 計算者が決定する変位  $y$  に一定の値を足す.
3.  $a_0+y$  から原子間距離が求まる.
4. 3. の値から  $k, \gamma$  を求める.
5.  $k, \gamma$  から  $y_0$  を求める.
6.  $y$  が  $y_0$  を超えるまで 2-5. を繰り返す.
7.  $y$  が  $y_0$  を越えたら, 越える前まで戻す.
8.  $y$  に足していた一定の値を 10 で割り 2. に戻る.
9. 2-8. を繰り返すことにより,  $y = y_0$  の精度を上げる.

このアルゴリズムを図 3.1 に示す.

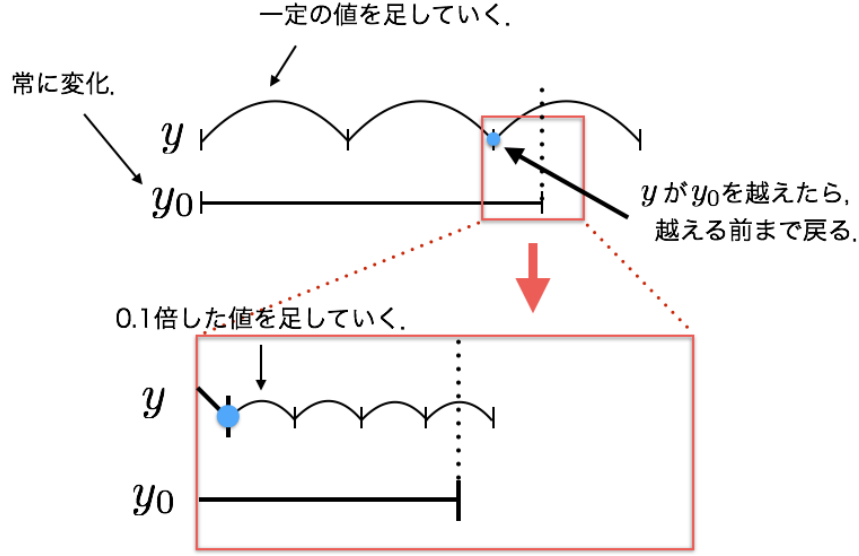


図 3.1: 熱膨張による変位決定アルゴリズム .

## 3.2 ペアポテンシャルによる計算

2.4 節でペアポテンシャルを利用した fcc 構造での計算方法について記述した . 今回使用した経験的ペアポテンシャルは次式となる .

$$U(r) = \frac{D}{n-m} \left[ m \left( \frac{r_0}{r} \right)^n - n \left( \frac{r_0}{r} \right)^m \right] \quad (3.1)$$

このポテンシャルは Lennart-Jones 型であり ,  $r$  が原子間距離 ,  $r_0$  が最安定距離 ,  $D, n, m$  は原子によって定まるパラメータである . また ,  $a_0$  は計算に用いた平衡原子間距離である . Cu, Ag, Au のパラメータを表 3.1 に示す . 例として Cu のポテンシャルの概形を図 3.2 に示す .

表 3.1: ポテンシャルのパラメータ .

元素	$D[\text{J}]$	$n$	$m$	$r_0[\text{\AA}]$	$[a_0\text{\AA}]$
Cu	$2.8480708 \times 10^{-20}$	9.0	5.5	2.5487	2.512666
Ag	$2.295742359 \times 10^{-20}$	11.5	5.50	2.876	2.846223
Au	$3.23278851 \times 10^{-20}$	10.5	5.50	2.8751	2.841578



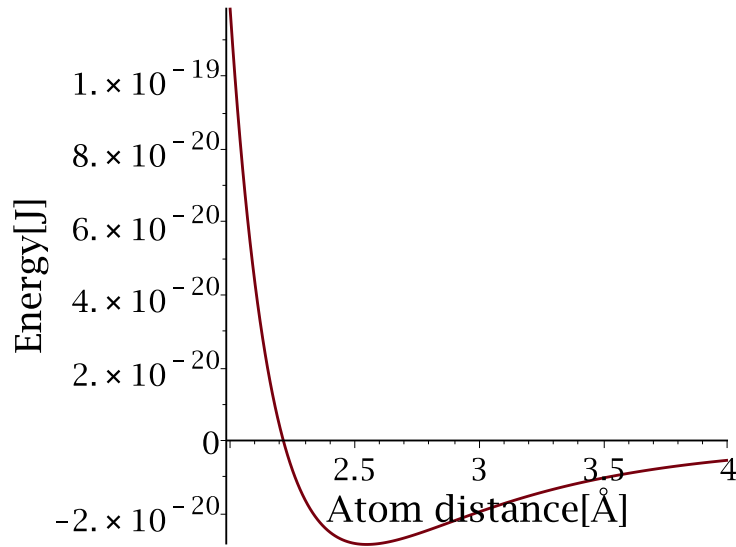


図 3.2: Cu のポテンシャルの概形 .

### 3.3 VASP の導入

Moment 法はペアポテンシャルを前提としているが, VASP での第一原理計算の結果の導入を試みる. fcc 構造である Cu, Ag, Au, Al のユニットセルの格子を変化させ, それぞれの基底状態のエネルギーを求める. そして, フィットtingを行い最近接原子間距離とエネルギーについてのポテンシャル関数を作る. このポテンシャル関数は VASP による計算のため  $x, y, z$  全方位を考慮したポテンシャルである. そのため, そのまま 2 次微分を  $k$ , 4 次微分を 6 で割ったものを  $\gamma$  として式 (2.15) の  $y_0$  に入れて計算をしても  $y_0$  が線形結合を前提としているため上手く熱膨張を再現できない. 今回は fcc 構造が等方的であることから, 単純にポテンシャルを 3 で割り線形結合を表現することにする. 自由エネルギーの計算には式 (2.16) の線形結合の自由エネルギーに  $k, \gamma$  を代入し, 式 (2.28) と同様に,  $x, y, z$  方向を考慮して 3 倍した値を自由エネルギーとする.

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

VASP は, 密度汎関数法による平面波・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. 本研究ではこのソフトを用いて第一原理計算をおこなった. 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る．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のため，擬ポテンシャル法であっても十分な精度で計算ができる．本研究の計算には PAW 法 (Projector Augmented Wave method) を使用した．PAW 法は擬ポテンシャル法を採用しながらも，内殻付近の挙動を比較的精度よく再現することができる計算手法である．VASP の計算条件は入力ファイルである INCAR, KPOINTS により決定される．本研究の中で比較をおこなった計算条件を以下に記す．

## ENCUT

Cut-off energy と呼ばれる値である．これは，どれだけ短波長の平面波を使い，波動関数をより精密に表現するかを決めるパラメータである．入力した値が大きいほど，短波長の平面波を考慮に入れた計算を行うことができる．

## KPOINTS

波動関数を  $k$  空間で展開する際にどれだけの点をとるか決定することができる．計算の精度に直接関わるパラメータである．

### 3.3.2 フィットティング

fcc 構造のユニットセルに対して，VASP の構造最適化によって得られた格子定数を 0.95 倍から 1.10 倍まで 0.01 刻みで変化させエネルギーの計算を行い，得られた 16 点に対してフィットングをおこなった．図 3.3 に Cu のフィットングを示す．今回フィットングに使用した関数の  $n$  次数までの基本形は次式となる．

$$U(r) = a_0 + a_1(r - x_0) + a_2(r - x_0)^2 + \cdots + a_n(r - x_0)^n \quad (3.2)$$

ここで， $x_0$  はポテンシャルの最安定距離であり，関数全体を  $x$  方向に  $x_0$  だけずらしフィットング精度を高めている．フィットングして得られたポテンシャルの 2 次，4 次微分を利用することとなるが，4 次微分となるとフィットングの精度の影響を大きく受けてしまう．また，フィットング関数の次数もどこまで取れば最適なのか検討する必要がある．図 3.4 にフィットングで得られた関数の 4 次微分の結果を示す．

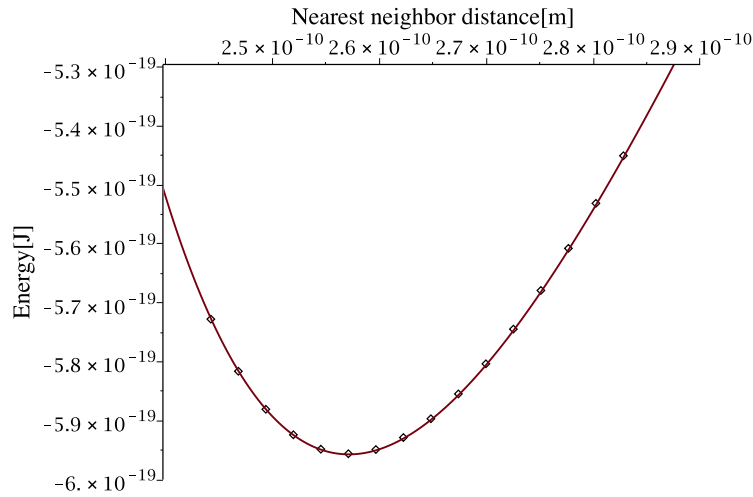
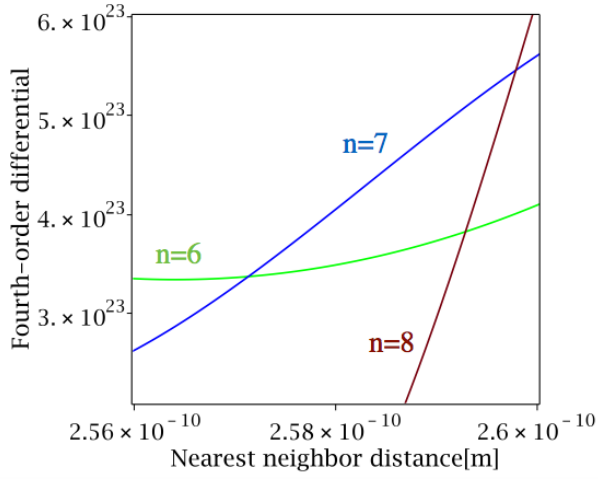


図 3.3: Cu のフィッティング .

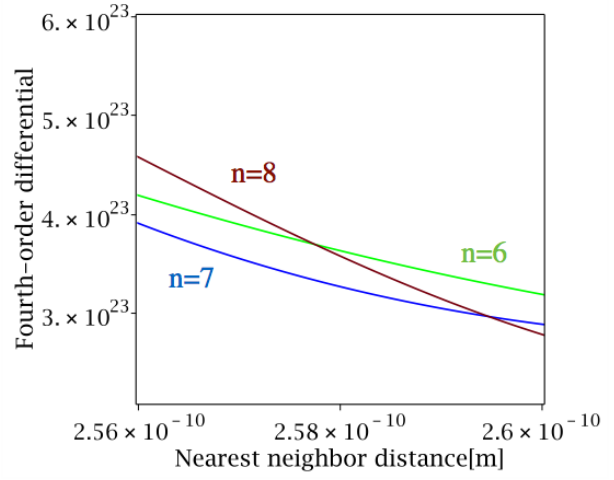
これは , フィッティング関数の次数と VASP の計算精度に関わるパラメータ ENCUT と KPOINTS によって , 4 次微分がどのような値をとるか示している . 横軸には各元素の VASP の構造最適化によって得られた最安定距離周辺を取っている . 図 3.4(a),(b),(c) は VASP の計算精度を変えることによって , Cu のフィッティング関数の 4 次微分にどのように変化するか示している . 計算精度を高めることによって値が収束していることがわかる . また , (d),(e),(f) は (c) と同じ計算条件の Ag, Au, Al の結果である . それぞれの結果を見ると Ag を除けば 6 次と 7 次のフィッティング関数の値がほぼ一致するという結果であった . 8 次のフィッティング関数に 7 次まででは拾えていない成分がある可能性もあるが , 今回は 4 次微分した際に 3 次の項まで残れば十分であると判断し 7 次のフィッティング関数を用いてフィッティングを行う . また , VASP での計算条件は ENCUT=1000, KPOINTS=36×36×36 とする . VASP の構造最適化で得られた実際の計算に用いた平衡原子間距離  $a_0$  を表 3.2 に示す . 7 次のフィッティングで得られた 2 次微分 , 4 次微分の値を図 3.5 に示す . この図は , 各元素の 2 次微分と 4 次微分のそれぞれ平衡原子間距離  $a_0$  からプロットし , 値や傾きの比較が行えるようになっている .

表 3.2: VASP の構造最適化によって得られた平衡原子間距離  $a_0$  .

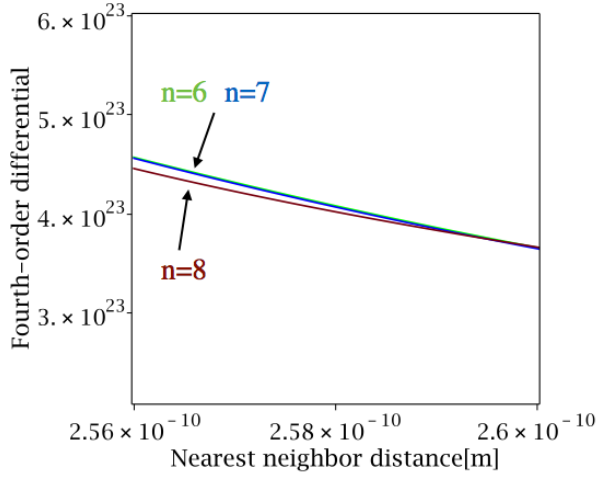
元素	Cu	Ag	Au	Al
$a_0[\text{\AA}]$	2.571623	2.944229	2.951082	2.856525



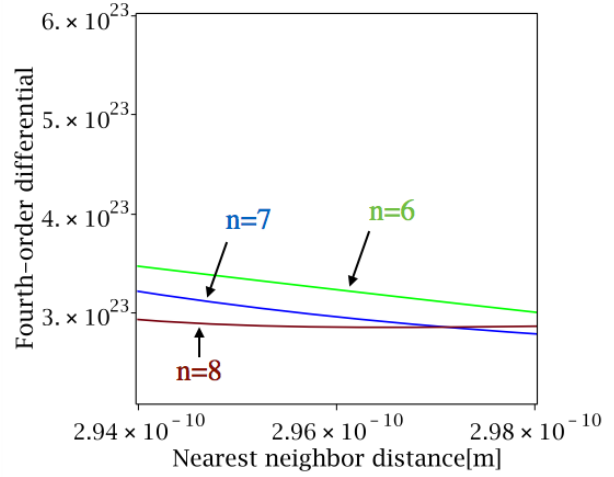
(a) Cu, ENCUT=500, KPOINTS=6×6×6.



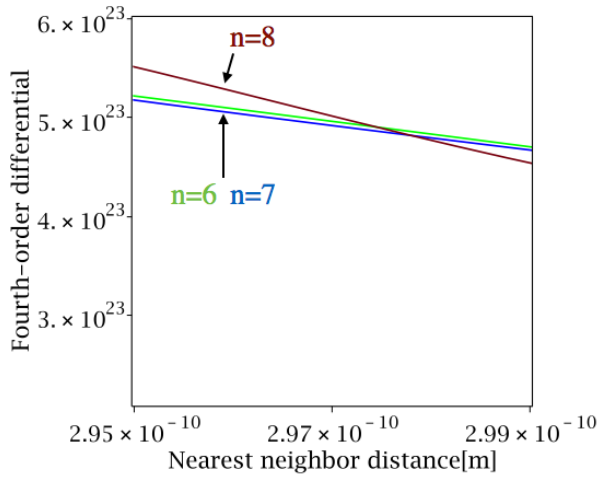
(b) Cu, ENCUT=750, KPOINTS=12×12×12.



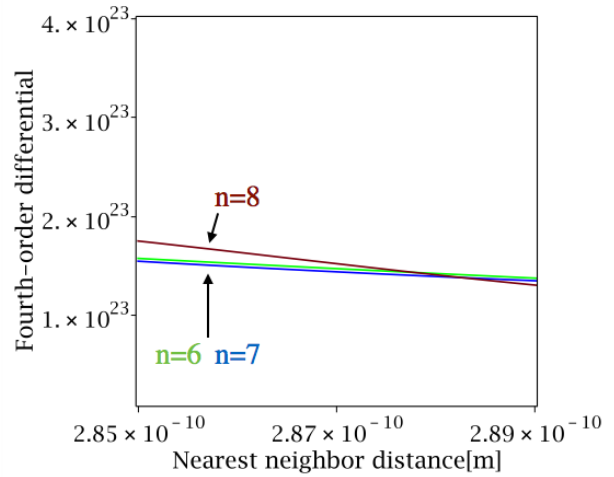
(c) Cu, ENCUT=1000, KPOINTS=36×36×36.



(d) Ag, ENCUT=1000, KPOINTS=36×36×36.



(e) Au, ENCUT=1000, KPOINTS=36×36×36.



(f) Al, ENCUT=1000, KPOINTS=36×36×36.

図 3.4: 計算精度とフィッティング関数の次数によるポテンシャルの 4 次微分の値． $n$  はフィッティングに使用した関数の次数である．ENCUT, KPOINTS は VASP の計算精度に関わるパラメータである．

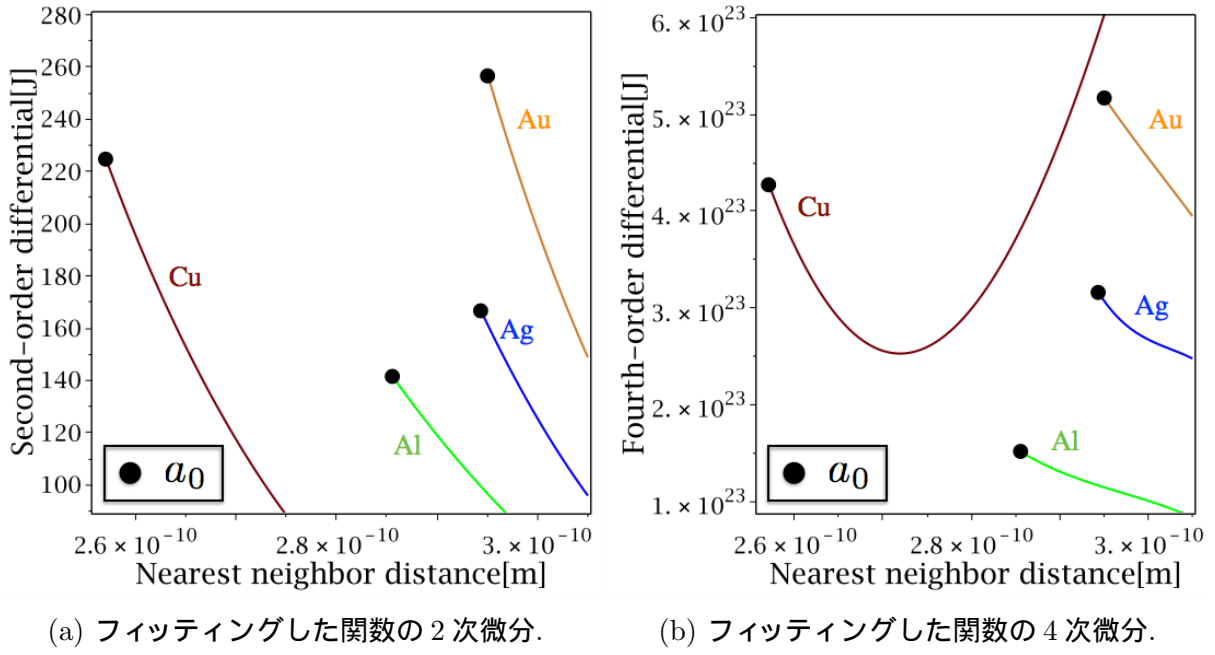


図 3.5: 各元素のフィッティングによって得られた関数の 2 次微分，4 次微分の分布．

### 3.4 MedeA

データベースと第一原理計算を統合した材料設計支援のためのソフトウェアであり，構造の検索，構築，編集，計算，解析までを 1 つのプラットフォームで行うことができる商用ソフトである．MedeA には格子振動に関連する物性を計算するためのツールとして MedeA-Phonon が搭載されており，擬調和振動子近似に基づき基底状態における Phonon 分散曲線から Phonon 状態密度を計算することができ，Phonon-DOS 法を用いて自由エネルギーを算出することができる．本研究では Moment 法の比較対象として，Cu, Ag, Au, Al の熱膨張と自由エネルギーの計算をおこなった．Phonon-DOS 法は熱振動効果を考慮しているが熱膨張は取り入れることができず，一定体積における自由エネルギーの計算を行うことになる．そのため熱膨張を見積もるためには計算モデルの格子定数を変化させ，それぞれの自由エネルギーを算出し各温度における最安定構造を見つけ出す必要がある．

### 3.4.1 Phonon-DOS 法

有限温度の効果を取り込んだ自由エネルギーは基底状態における系のトータルエネルギーと振動自由エネルギーの総和で表せられ次式で求めることができる [5] .

$$F(a, T) = E(a) + k_B T \int_0^\infty n(\omega) \left[ 2 \sinh \left( \frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right) \right] d\omega \quad (3.3)$$

$E(a)$  は基底状態の系のエネルギー,  $k_B$  はボルツマン定数,  $T$  は温度,  $\omega$  は Phonon 分散曲線における振動数,  $n(\omega)$  は Phonon 状態密度 (Phonon-DOS),  $\hbar$  はプランク定数を  $2\pi$  で割った値である. 右辺第一項は基底状態におけるトータルエネルギー, 右辺第二項は振動自由エネルギーを表している. この式から振動自由エネルギーは Phonon 状態密度から見積もることができ, Phonon 状態密度を現実の系に近づけることが計算精度を高めることに繋がる.

## 3.5 Phonopy

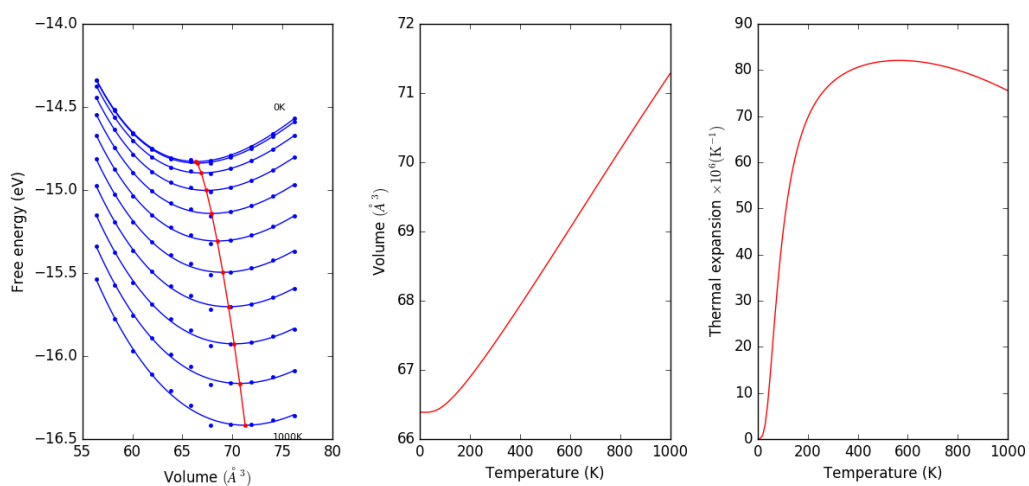
東後篤史が制作したオープンソースのソフトウェアであり Phonon 状態密度や分散曲線, 自由エネルギーなどの様々な有限温度の物性を第一原理計算ソフトと連携することで計算することができる [6]. Phonopy という名前の由来は, Phonon 計算をプログラミング言語 Python で行うことから来ている. CLI(Command Line Interface) であり, Python のパッケージ管理システムである pip と conda に対応しており, 環境構築も容易に行うことができる. Phonon 計算の簡単な流れは次のようになる.

1. Phonopy により原子を微小移動させたモデルを作成する.
2. そのモデルに第一原理計算を行い, 結果から力の定数を取り出す.
3. 力の定数から Phonopy が Phonon 計算を行う.

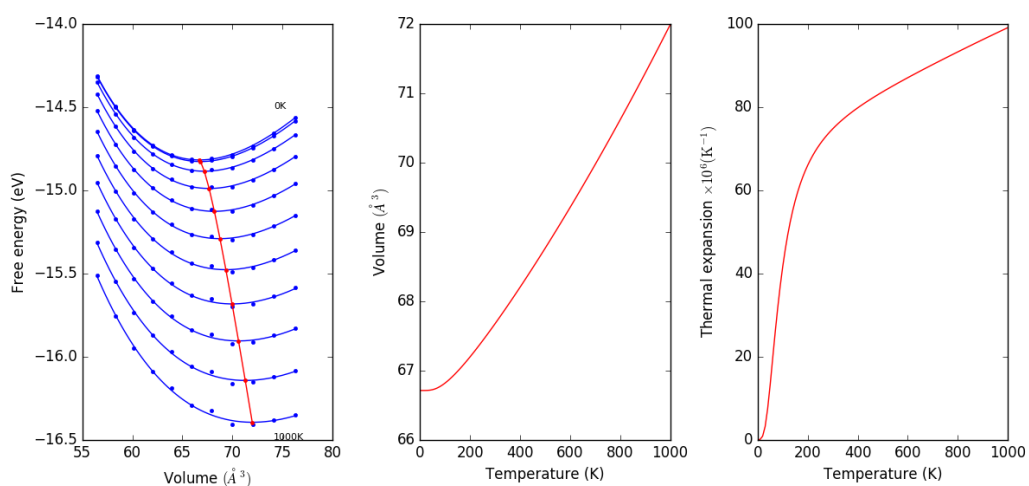
Phonopy は内部エネルギー (基底状態のエネルギー) を考慮に入れた熱膨張を計算することが可能であり, それにより内部エネルギーと熱膨張を考慮に入れた自由エネルギーを見積もることができる. 本研究では Moment 法の比較対象として, Phonopy を用いて, Cu, Ag, Au, Al の熱膨張, 自由エネルギー, 内部エネルギーと熱膨張を考慮に入れた自由エネルギーの比較をおこなった.

### 3.5.1 計算精度の検討

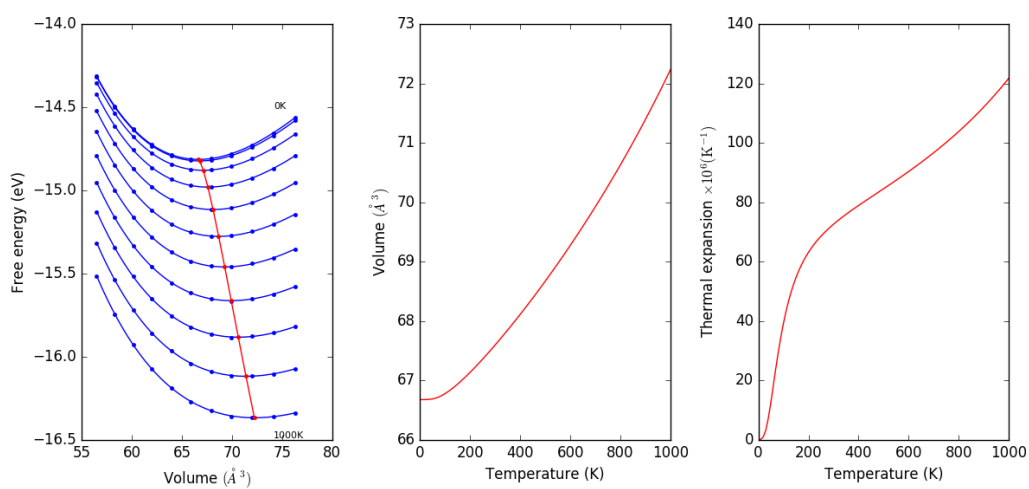
Phonopy は VASP の計算から力の定数を取り出し Phonon を計算するため VASP の計算結果に大きく依存する．また，Phonon 計算時に生じた誤差は温度の上昇とともに増大するため，高温域の状態を確認したいのであれば計算精度を高める必要がある．計算精度による熱膨張の変化を図 3.6 に示す．図 3.6(a),(b),(c) は Phonopy による Al の熱膨張の結果である．VASP の計算精度に関わるパラメータ ENCUT と KPOINTS を変えることによって，Phonopy の熱膨張の計算結果がどのように変わるか示している．左側のグラフは横軸に体積，縦軸に自由エネルギーを取っており，各温度でフィッティングを行い最安定の体積を求めている．一番上のフィッティングカーブが 0K であり，一番下が 1000K と 100K 刻みで計算をしている．中央のグラフは横軸に温度，縦軸に体積をとっており，左のグラフから得られる各温度での最安定の体積である．右側のグラフは横軸に温度，縦軸に体積膨張係数を取っており，中央のグラフの温度微分である．(a),(b),(c) を比較すると左側のグラフの高温域の点のずれが計算精度を高めることによって小さくなることがわかる．このずれがフィッティングによる最安定点の決定に与える影響は大きく，体積膨張係数を見ればその影響力の大きさがよくわかる．(c) の結果も，よく見ると点が線の中心からずれているため本来であればもっと計算精度を高めたいところである．しかし，計算時間の都合もあり本研究の Phonopy の計算条件には ENCUT750,KPOINTS=12×12×12 を使用した．



(a) ENCUT=500, KPOINTS=6×6×6.



(b) ENCUT=500, KPOINTS=12×12×12.



(c) ENCUT=750, KPOINTS=12×12×12.

図 3.6: VASP の計算精度による Phonopy の Al の熱膨張の計算誤差 .



## 第4章 計算結果

VASP を導入した Moment 法 , Lennerd-Jones 型経験的ペアポテンシャルを用いた従来の Moment 法 , MedeA, Phonopy による結果の比較を行う . 図内のラベルには結果をそれぞれ , MomentVASP, MomentLJ, MedeA, Phonopy と表記しており , 今後はこの名称で扱うことにする .

### 4.1 熱膨張

熱膨張による最近接原子間距離の温度依存を図 4.1 に示す . この結果から得られる線膨張係数を図 4.2 に実験値とともに示す . MomentLJ の 0K の最近接原子間距離が他の結果と大きな差があるのは使用したペアポテンシャルの最安定距離が VASP による基底状態の最安定距離とずれているためである . また , 高温域で現実的ではない加速的な熱膨張をしており  $k, \gamma$  が負の値を取り計算不可となり結果が途切れている . MomentLJ と MomentVASP を比較すると , 後者が MedeA, Phonopy, 実験値に近い結果を出していることがわかる . MomentLJ , MomentVASP とともに 100K 以下の低温域で現実的ではない熱膨張を示しており 5.1 節で原因の検証を行う . MomentVASP の Cu, Ag, Au に着目すると Ag の高温域での加速的な熱膨張を除いて Phonopy, MedeA に劣らず実験値に近い結果が出ている . Phonopy, MedeA の Au の結果が大きく熱膨張しているのは , 格子を大きく伸ばした Au において Phonon 状態密度に負の値が多く混ざり自由エネルギーが正確に算出できなかったためである . そのため , Au は Phonon-DOS 法では熱膨張を上手く再現できなかったが , Phonon とは違うアプローチで計算を行う MomentVASP では実験値に近い熱膨張係数を得ることができている . Al に関しては MedeA, Phonopy が上手く実験値を再現できているが MomentVASP では熱膨張が小さいという結果となった . これらの結果と図 3.5 を比べると  $k, \gamma$  の傾きが変わらなければ直線的な熱膨張になることがわかる . MomentVASP の Ag の高温域における熱膨張は  $\gamma$  の傾きの変化が他の元素に比べて大きいことが原因だ

と考えられる．

## 4.2 内部エネルギー $U_0$ を含まない自由エネルギー

Medea, Phonopy の熱膨張の結果に不安があるため，まずは VASP による構造最適化によって得られる格子定数のもとで一般的な体積一定の熱膨張を考慮していない自由エネルギーとの比較を行う．Medea, Phonopy による自由エネルギーは Moment 法の自由エネルギー  $\psi$  と比べると基底状態のエネルギーである内部エネルギー  $U_0$  を含んでいない．そのため  $\psi$  から  $U_0$  を消して比較を行う．結果を図 4.3 に示す．この結果の 0K, 1000K での Medea と Phonopy の Moment VASP との自由エネルギーの差を表 4.1, 4.2 に示す．Medea, Phonopy と比べると Moment LJ, Moment VASP とともに傾きが負に大きくなっている傾向がみられる．Moment 法は熱膨張させたのちに自由エネルギーの計算をおこなっている．すなわち，最安定の自由エネルギーをとっている．そのため，熱膨張を考慮していない Medea, Phonopy の結果よりも値が小さくなるというのは妥当な結果だと考えられる．

表 4.1: 0K と 1000K での自由エネルギーの差 (Medea–Moment VASP) ．

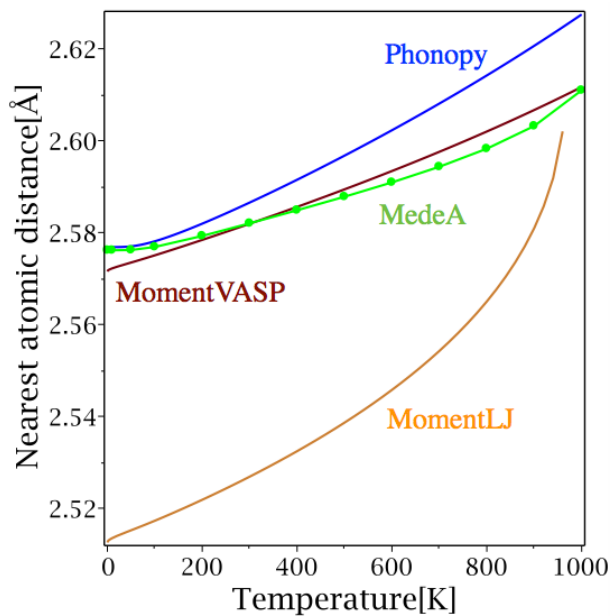
元素	0K[eV]	1000K[eV]
Cu	0.008754	0.071124
Ag	0.007899	0.041181
Au	0.009313	0.029068
Al	-0.018484	0.040140

表 4.2: 0K と 1000K での自由エネルギーの差 (Phonopy–Moment VASP) ．

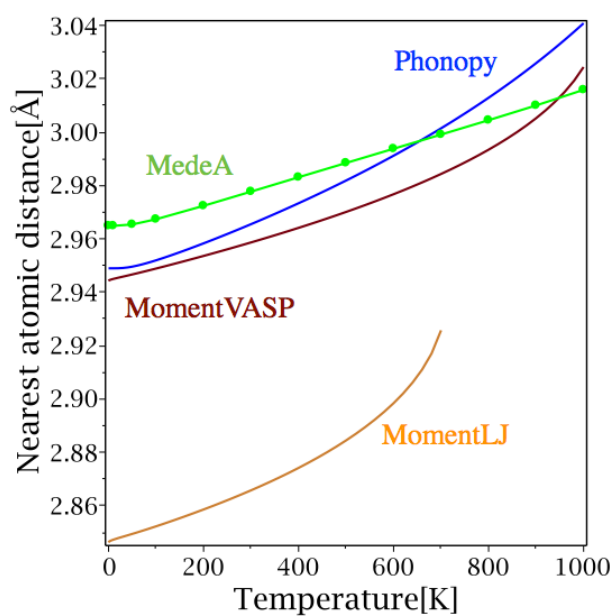
元素	0K[eV]	1000K[eV]
Cu	0.003605	0.051364
Ag	0.001572	0.075705
Au	-0.001176	-0.007870
Al	0.006579	0.064626

## 4.3 内部エネルギー $U_0$ を含んだ自由エネルギー

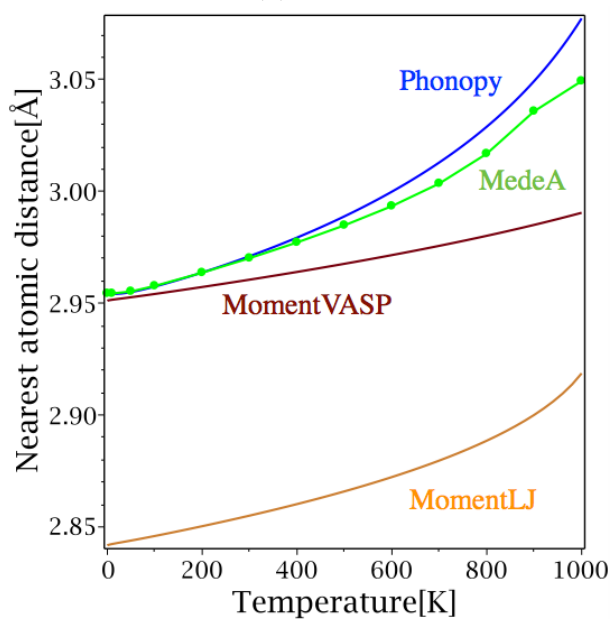
次に Phonopy による内部エネルギー  $U_0$  と熱膨張を考慮に入れた自由エネルギーと Moment 法の比較を 4.4 に示す．この結果の 0K, 1000K での Phonopy と Moment VASP との自由エネルギーの差を表 4.3 に示す．先ほどの図 4.3 の結果と比べると，内部エネルギーと熱膨張を考慮に入れたことによって Phonopy の傾きが Moment VASP に近づいている．また，表 4.2 と 4.3 の自由エネルギーの差を見比べると 4 元素全ての値の差が小さくなっている．特に Cu, Ag は Au, Al と比較すると値がよく一致している．これは図 4.1 の Cu,



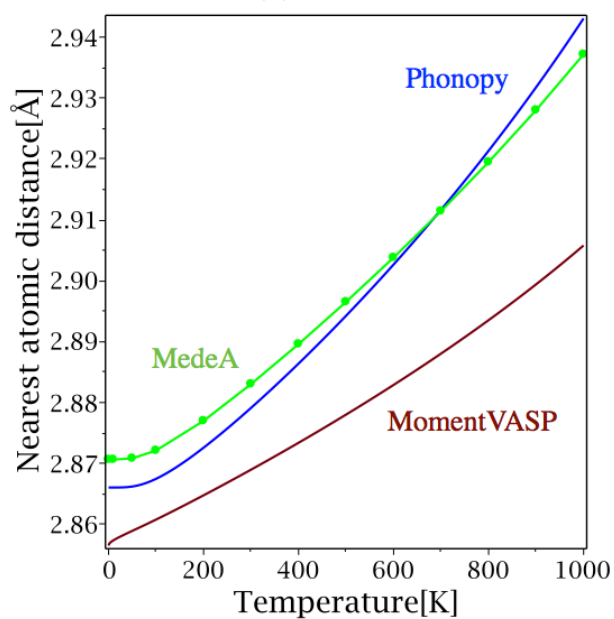
(a) Cu.



(b) Ag.

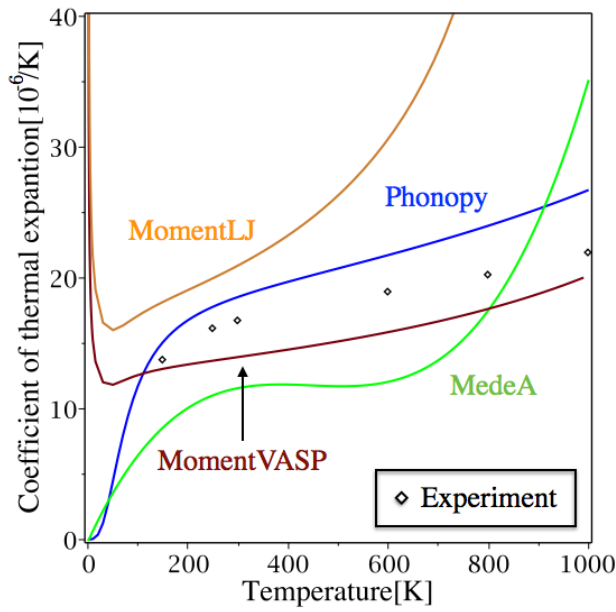


(c) Au.

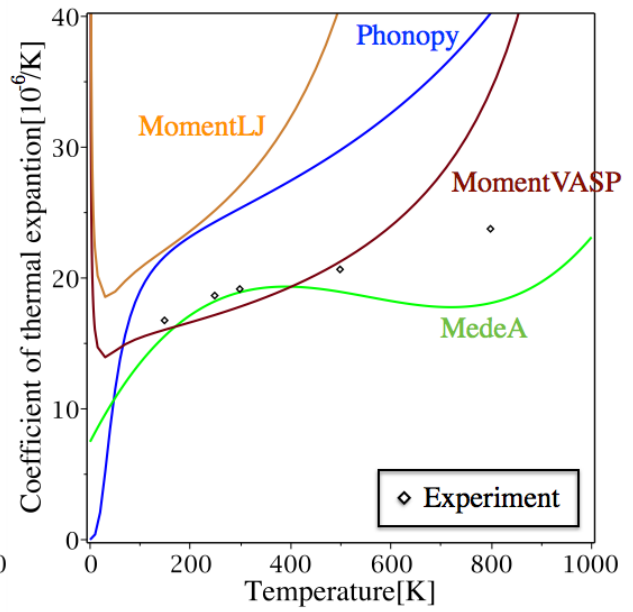


(d) Al.

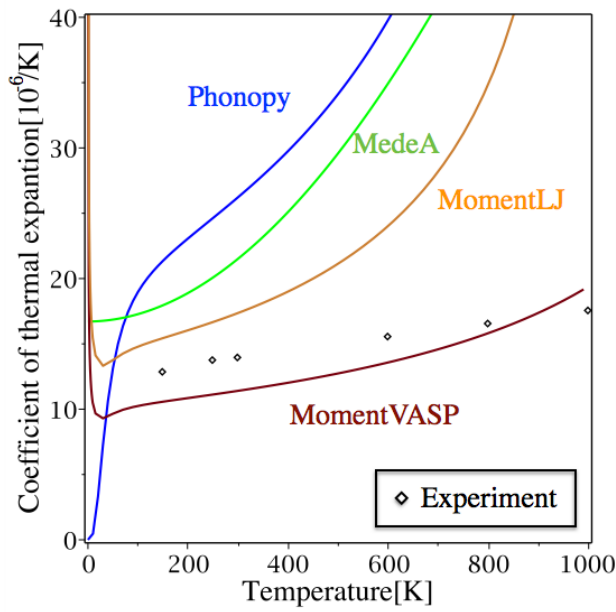
図 4.1: 最近接原子間距離の温度依存性 .



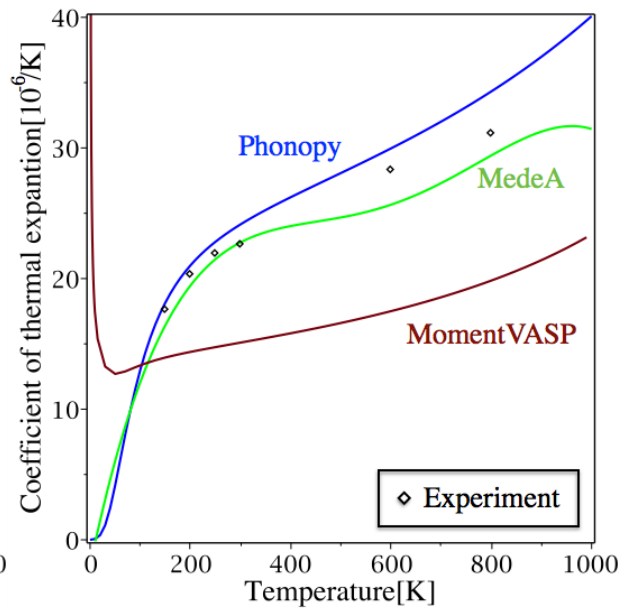
(a) Cu.



(b) Ag.

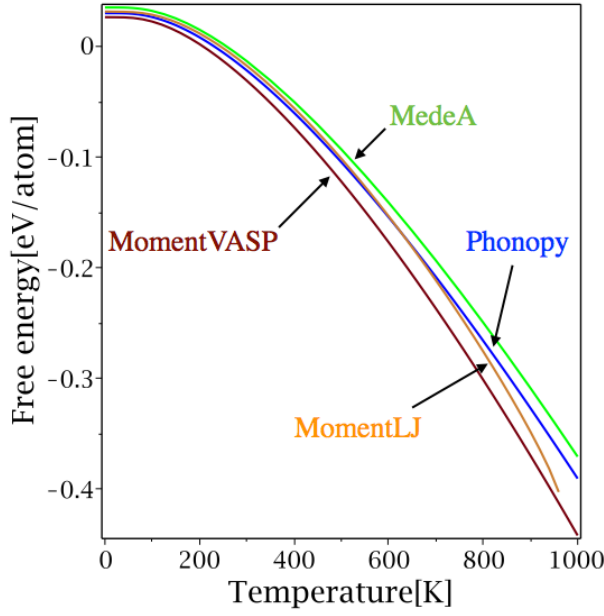


(c) Au.

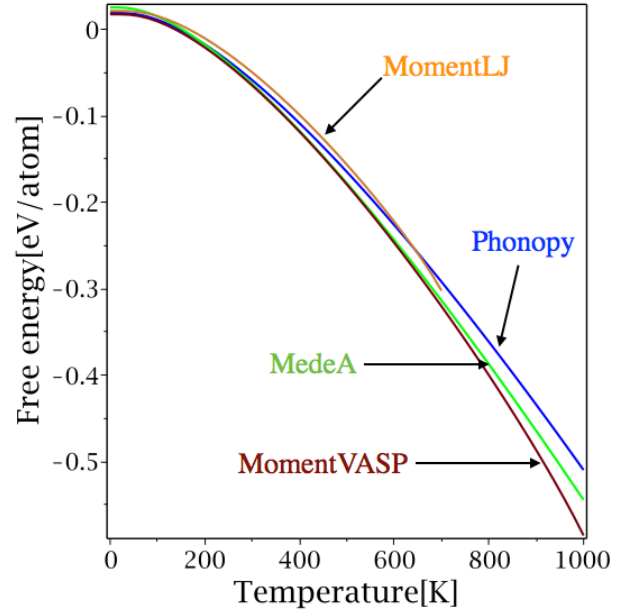


(d) Al.

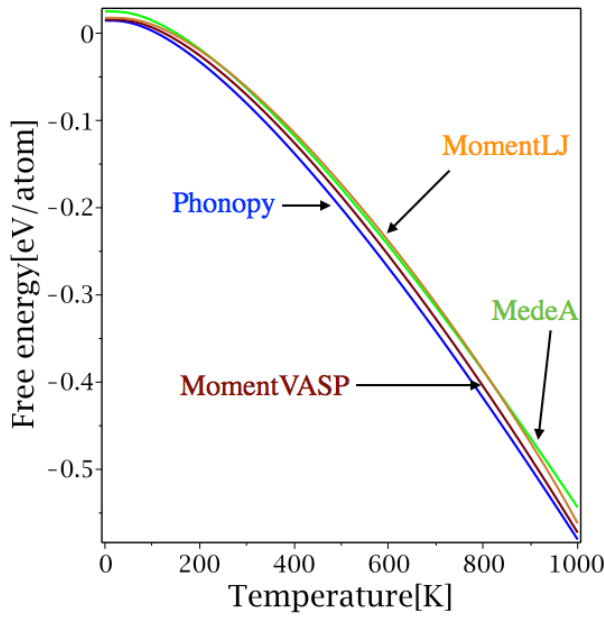
図 4.2: 線膨張係数の温度依存性 .



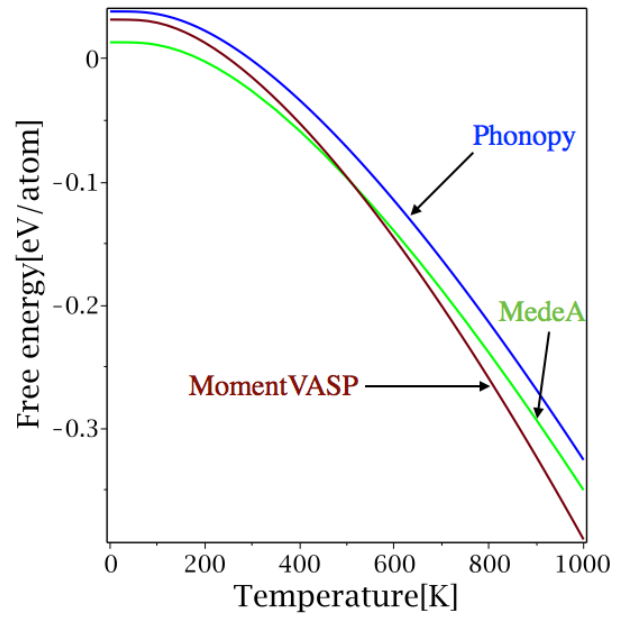
(a) Cu.



(b) Ag.



(c) Au.



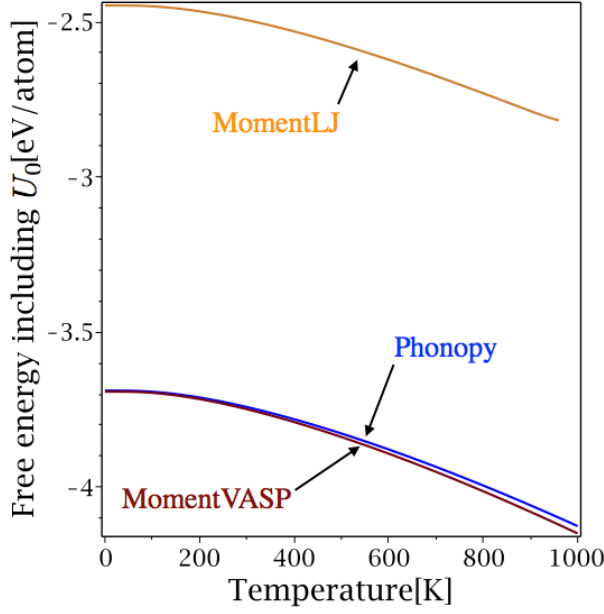
(d) Al.

図 4.3: 内部エネルギー  $U_0$  を含まない自由エネルギーの温度依存性 . MedeA, Phonopy は体積一定で計算している .

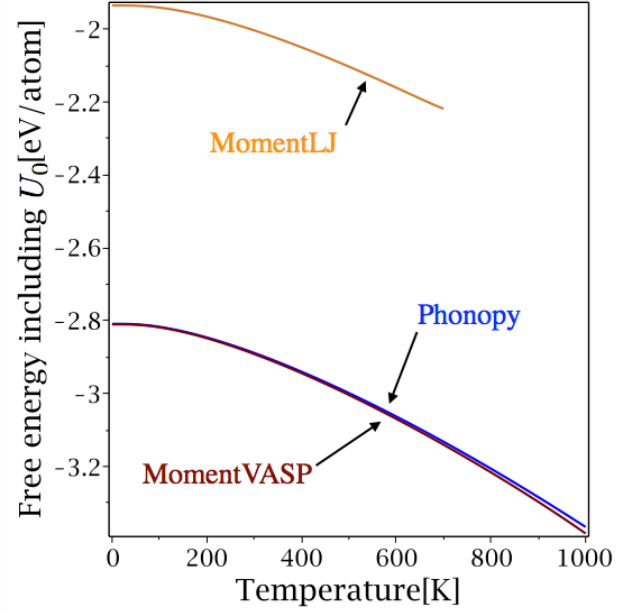
Ag の熱膨張の結果が Au, Al よりも近い数字を出しているからだと考えられる．この結果は Moment 法は熱膨張の効果を取り入れた自由エネルギーの計算を Phonopy と同等程度に行えていることを示唆している．

表 4.3: 0K と 1000K での  $U_0$  を考慮に入れた自由エネルギーの差 (Phonopy–MomentVASP)

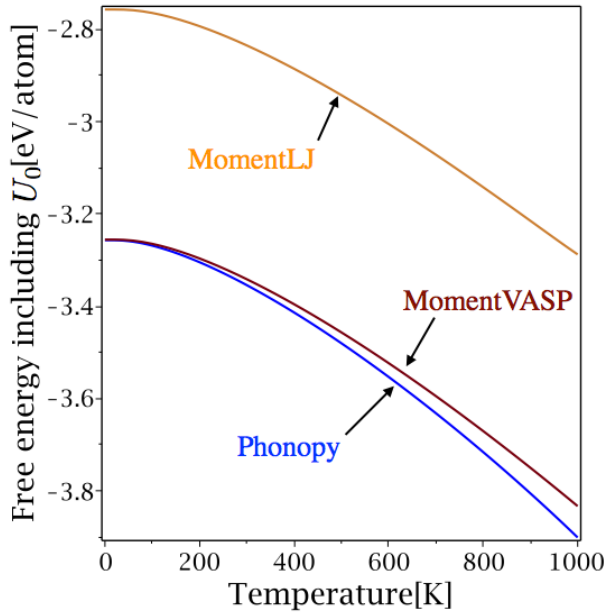
元素	0K[eV]	1000K[eV]
Cu	0.003348	0.023715
Ag	0.001408	0.017776
Au	-0.00124	-0.06791
Al	0.006197	0.031391



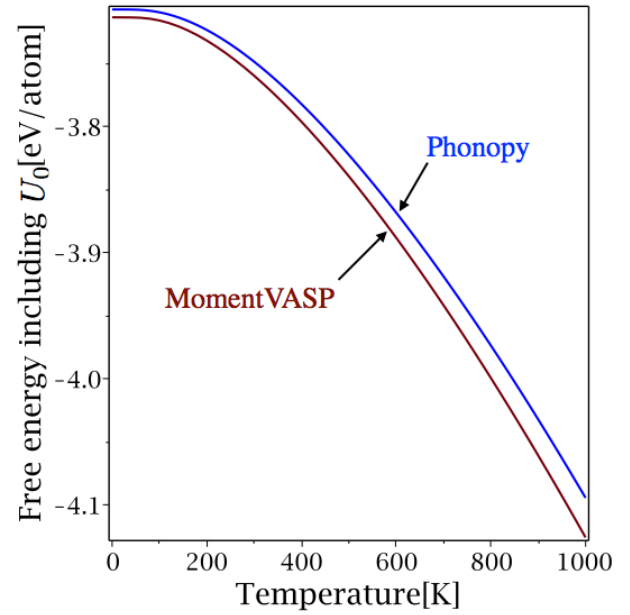
(a) Cu.



(b) Ag.



(c) Au.



(d) Al.

図 4.4: 内部エネルギー  $U_0$  を含んだ自由エネルギーの温度依存性．Phonopy は  $U_0$  と熱膨張を考慮に入れて計算している．

## 第5章 考察

### 5.1 低温域の熱膨張について

Moment 法の熱膨張の結果は低温域で現実的ではない値を見積もっている．原因を  $y_0$  の関数から考える．まず式 (2.15) より  $y_0$  は

$$y_0 = \sqrt{\frac{2\gamma\theta^2}{3k^3}A} \quad (5.1)$$

であり， $\theta = k_B T$  を代入し，

$$y_0 = \sqrt{\frac{2\gamma(k_B T)^2}{3k^3}A} \quad (5.2)$$

と書ける．これを変形すると  $y_0$  は

$$y_0 = \sqrt{\frac{2\gamma}{3k^3}}k_B \times \sqrt{A} \times T \quad (5.3)$$

このように書くことができる． $\sqrt{\frac{2\gamma}{3k^3}}k_B$  は  $k, \gamma$  の関数であり原子間距離によって値が定まる．Cu のペアポテンシャルの  $k, \gamma$  による，最近接原子間距離と  $\sqrt{\frac{2\gamma}{3k^3}}k_B$  の関係を図 5.1(a) に示す．また， $\sqrt{A}$  は  $k, \gamma, T$  の関数であり，簡単な 2 次元のグラフでは表すことができない．しかし，実際の熱膨張の計算結果に用いられた  $\sqrt{A}$  の数値を見れば取り得る値の範囲がわかり傾向を掴むことができる．それを図 5.1(b) に示す．(a) より  $\sqrt{\frac{2\gamma}{3k^3}}k_B$  は原子間距離に対して緩やかなカーブを描きながら増加しており，低温域の急激な熱膨張には影響していないことがわかる．また，(a) からは， $\sqrt{A}$  は，1K から 50K にかけて急激に減少しており，逆に低温域での熱膨張を抑えていることがわかる．最後に  $y_0$  の残りの成分である  $T$  に着目すると，単純に 1K から 100K の温度変化で  $y_0$  を 100 倍していることになり，これは明らかに低温域の急激な熱膨張の原因だとわかる．これらの結果から Moment



法の低温域での急激な熱膨張は， $y_0$  に含まれる  $T$  が原因であり， $T$  の増加率，実際の計算結果から考えると 100K 以下の結果は参考にならないと言える．

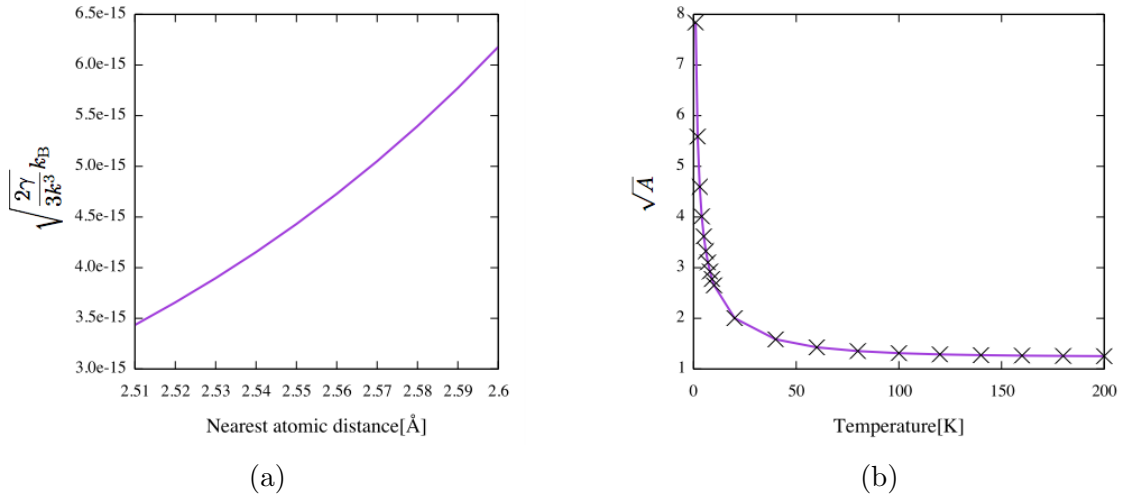
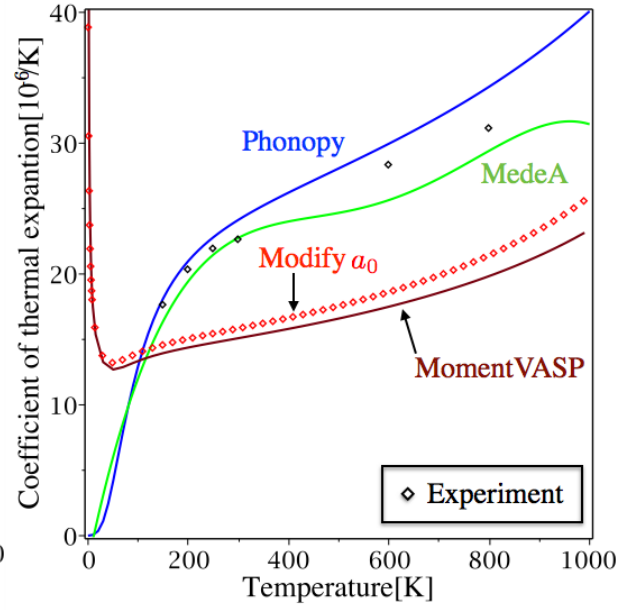
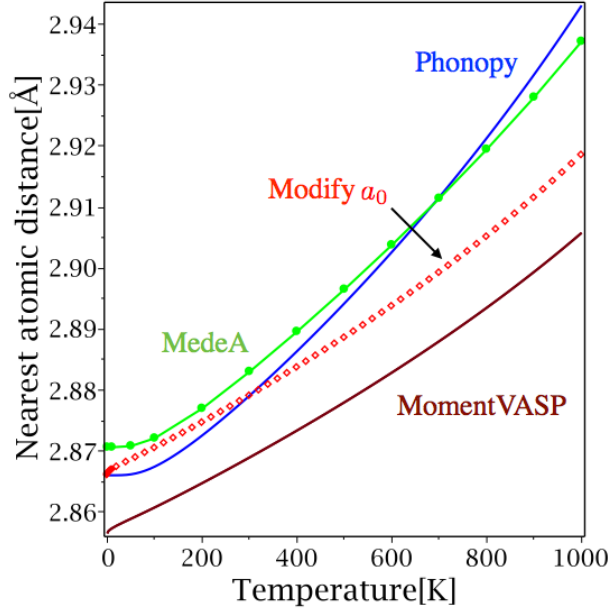


図 5.1:  $y_0$  に含まれる関数の概形．(a) は  $\sqrt{\frac{2\gamma}{3k^3}} k_B$  は  $k, \gamma$  と原子間距離の関係，(a) は実際の各温度での熱膨張計算で  $\sqrt{A}$  が取る値を示している． $k, \gamma$  には Cu のペアポテンシャルを用いた．

## 5.2 $a_0$ を変えた計算結果

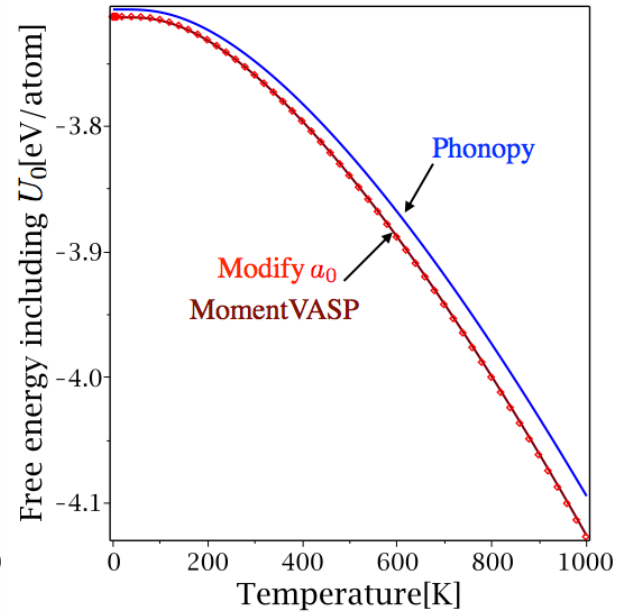
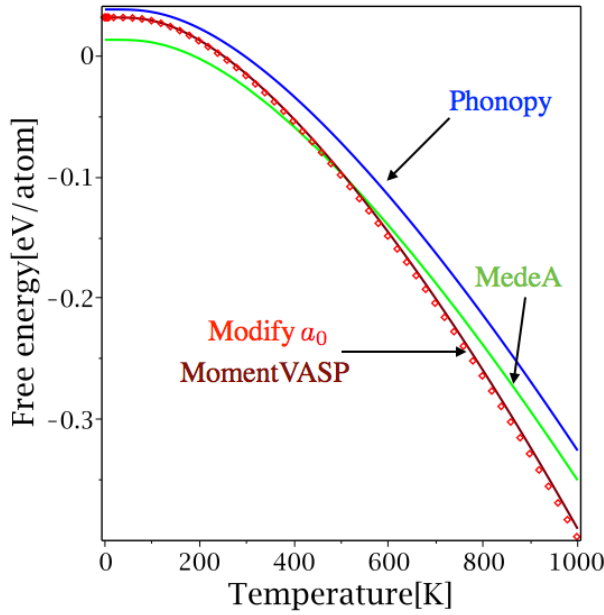
熱膨張の計算における 0K での原子間距離に着目していく．MomentVASP の計算は最近接原子間距離の初期値である  $a_0$  に VASP の構造最適化による最安定距離を使用している．それに比べ MedeA, Phonopy は振動による自由エネルギーを考慮しているため 0K での格子の長さは基底状態とは異なってくる．例えば Al であれば 0K における MomentVASP の最近接原子間距離は 2.856Å, Phonopy は 2.866Å であり，その差は 0.01Å ある．Moment 法は  $a_0$  の値を変えると  $k, \gamma$  を参照する  $y$  の値が変わり違う結果を出してくれる．そこで，MomentVASP の計算に使用していた  $a_0$  を Phonopy の 0K の原子間距離に変えることによって，結果が改善されるのではないかと考えた．Al による結果を図 5.2 に示す．図中のラベル Modify  $a_0$  が MomentVASP の  $a_0$  を Phonopy の 0K での最近接原子間距離に変化させた計算結果である．(a) より， $a_0$  を Phonopy と揃えたため 0K で同じ距離から熱膨張を開始しているが，その後の変化は元の MomentVasp とあまり変わらない結果となった．(b) の線膨張係数で比較すると若干ではあるが Phonopy と実験値に近づいていることがわ

かる．自由エネルギーの比較では (c),(d) とともに Modify  $a_0$  の値は Phonopy から遠ざかる方に変化している．また，1000K での最近接原子間距離の差は強引ではあるが小さくなっているにも関わらず，自由エネルギーの値の差は小さくならなかった．よって，0K の最近接原子間距離を Phonopy と揃えるという試みは熱膨張係数のみ若干であるが改善されるという結果となった．



(a) 最近接原子間距離と温度の依存性

(b) 線膨張係数と温度の依存性.



(c)  $U_0$  を含まない自由エネルギーの温度依存性. (d)  $U_0$  を含んだ自由エネルギーの温度依存性.

図 5.2: Al の MomentVASP の  $a_0$  を Phonopy の 0K での最近接原子間距離に変えることによる計算結果の変化 .

## 第6章 総括

本研究では、経験的ペアポテンシャルをでの計算を前提としている Moment 法に VASP による第一原理計算の結果の導入を試みた。計算は対称性に優れており等方的な格子を持つ fcc 構造金属である Cu, Ag, Au, Al を対象とした。Moment 法の熱膨張の計算原理は線形結合を前提としている。従来のペアポテンシャルの計算では原子を fcc 構造で配置させそれぞれの原子に対して、 $x$  方向の 2 次、4 次微分の総和をとることで線形結合に対応していた。それに対して VASP での導入ではそれぞれの元素のユニットセルを格子の長さを変化させ第一原理計算を行い、結果からフィッティングにより関数を作る。フィッティングにより得られたポテンシャル関数は 3 次元での計算結果であり、線形結合の熱膨張に対応させなければいけない。そこで今回は fcc 構造は等方性に優れているという点から 3 で割ることによって線形結合への対応を試みた。これにより得られた計算に必要なパラメータ  $k, \gamma$  を用いて熱膨張、自由エネルギーの計算をした。計算の信頼性を確かめるために、従来のペアポテンシャルを利用した Moment 法、MedeA、Phonopy による Phonon-DOS 法と比較をおこなった。

結果をまとめると以下ようになる。

- VASP を導入した Moment 法は従来のペアポテンシャルの Moment 法よりも、全ての計算で MedeA, Phonopy, 実験値に近い値をだした。
- Au の熱膨張は MedeA, Phonopy では Phonon 状態密度に負の値が混じり上手く再現できなかった。しかし、Phonon とは違うアプローチで計算をする VASP を導入した Moment 法では実験に近い数値を出すことができた。
- Al における熱膨張は、Phonopy, MedeA ではよく再現することができている。しかし、VASP を導入した Moment 法では熱膨張が小さいという結果になった。
- 内部エネルギーと熱膨張を考慮に入れた Phonopy の自由エネルギーの結果と比較す

ると, Cu, Ag は比較的一致を見せた, Au, Al においては熱膨張に差があることもあり異なるカーブを描いた.

以上の結果より, VASP を導入した Moment 法はある程度信頼できるということがわかった. 今後の課題としては,

- 今回は fcc 構造の等方性に注目し線形結合に対応するためにポテンシャルを 3 で割るという手法を試みた. これに対して, もっと良い手法がないか検討する.
- 今回の計算にはポテンシャルをフィッティングする際に 7 次の項まで利用したが, 拾えていない成分が残っているかもしれない. そのため, フィッティング精度を高めてさらに高次の項まで取り込んだ計算を行えば違う結果が得られる可能性がある.
- 等方的ではない hcp 構造での実装はどうするのか,  $a$  軸,  $c$  軸方向のポテンシャルは作ることができるが, それらからどのように実装するか考える必要がある. またそれにより負の膨張率の再現することができるか検証が必要である.
- $y_0$  を近似によって求めているがもっと良い近似法がないか検証する.

以上が挙げられる.

## 参考文献

- [1] K. Parlinski, Z. Q. Li, and Y. Kawazoe, Phys. Rev. Let., **78** (1997), 4063-4066.
- [2] 清原資之, 「Ti 結晶多形における Phonon 第一原理計算」, 関西学院大学 理工学部 卒業論文, 2013.
- [3] Vu Van Hung, and K. Masuda-Jindo, J. Phys. Soc. Jpn., **69** (2000), 2067.
- [4] Nguyen Tang, and Vu Van Hung, Phys. Stat. Sol., **149** (1988), 511.
- [5] 宇野良清, 津屋昇, 新関駒二郎, 森田章, 山下次郎, キッテル固体物理学入門 第8版 (2005) p.139 .
- [6] Atsushi Togo and Isao Tanaka, Scr. Mater., **108** (2015),1-5.