

修士論文

高温域の線膨張係数予測のための  
原子スケール解析手法

2014年2月6日 提出

指導教員 泉 聡志 教授

東京大学大学院工学系研究科 機械工学専攻  
37-126207 高本 聡



# 概要

近年、火力発電をはじめとして、高温環境で使用する材料の開発が盛んに行われている。現在でも多様な材料の熱物性について莫大な実験データが蓄積され続けているが、経験的な材料開発は限界を迎えており、原子スケールシミュレーションによる現象の解明と物性値の推定が望まれている。

高温材料の重要な熱物性として熱膨張率がある。結晶の熱膨張は格子振動の非調和性により発生するとされているが、従来の手法では高温域で強くなる非調和性を表現できず、適用範囲が低温域に留まっていた。

そこで本研究では、フォノンの分散関係に基づき原子間距離の分布を推定することで、振幅の増加に伴う高温域特有の非調和性を考慮できる解析的な熱膨張率算出手法を提案した。この手法により低温域の量子効果から高温域の非調和性までを幅広く再現することが可能となった。また、従来手法と比較・検討を行い、モデルの違いや一致する点について議論を行った。

本提案手法を原子間ポテンシャル合わせ込みに組み込むことで、熱膨張率を精度よく表現可能な原子間ポテンシャルの開発がはじめて可能となった。本手法は分子動力学学を使用した高温域の材料の熱物性の推定手法における要素技術となると考えられる。



# 目次

第 1 章	序論	1
1.1	背景	1
1.2	目的	3
1.3	論文の構成	3
第 2 章	分子動力学計算と従来の熱膨張率算出手法	5
2.1	古典的分子動力学法	5
2.1.1	古典 MD と第一原理 MD	5
2.1.2	MD 計算のアルゴリズム	6
2.1.3	境界条件	7
2.1.4	運動方程式の数値積分法	8
2.1.5	アンサンブル平均とエルゴード仮説	11
2.1.6	状態量の制御と統計的アンサンブル	12
2.1.7	原子間ポテンシャル	14
2.1.8	種々の物性値の算出	17
2.2	原子間ポテンシャルの合わせ込み	19
2.2.1	合わせ込み全体の工程	19
2.2.2	合わせ込み物性の選択と収集	20
2.2.3	ポテンシャルパラメータの最適化計算	20
2.3	格子振動とフォノン	22
2.3.1	格子振動の基準モード	22
2.3.2	フォノン	23
2.3.3	フォノンと温度の関係	24
2.3.4	フォノンの分散関係の算出手法	24
2.4	MD に関連する熱膨張率算出手法	25
2.4.1	熱膨張率の定義	25

2.4.2	熱膨張の発生原理	26
2.4.3	Quasiharmonic	27
2.4.4	動力学計算による熱膨張率算出	29
2.4.5	Quasiharmonic と MD の比較	32
第 3 章	高温域の熱膨張率の解析的算出	33
3.1	非調和性の分離と提案手法の概要	33
3.2	原子間距離の分布の推定	34
3.2.1	MD 計算によるサンプリング	34
3.2.2	独立な弾性波での近似に基づく分布形状の推定	35
3.2.3	原子間距離の分布形状	39
3.2.4	種々の状態量および物性値との関係	40
3.2.5	高温域における幾何学的非調和性とその補正	43
3.3	原子間距離の分布に基づく線膨張係数の算出	45
3.3.1	線膨張係数算出のアルゴリズム	45
3.3.2	EAM ポテンシャルへの適用	47
3.4	量子効果の導入	47
3.4.1	フォノンのエネルギーと古典的極限	48
3.4.2	量子化されたエネルギーと従来手法における扱い	50
3.4.3	量子効果を近似する分布の提案	53
3.4.4	提案手法への量子効果の導入	54
第 4 章	提案手法の検証と従来手法との比較	59
4.1	実装	60
4.2	原子間距離と種々の物性値の関係性の検証	61
4.2.1	分散と温度の関係	61
4.2.2	分散と原子の種類の関係	61
4.2.3	分散と体積の関係	64
4.2.4	平均距離の増加と温度の関係	64
4.3	熱膨張率の解析的算出と MD 計算の比較	68
4.3.1	動径分布関数の比較	68
4.3.2	熱膨張率の解析的算出と MD 計算との比較	79
4.4	量子効果の導入の検証	88
4.5	MD 計算及び Quasiharmonic と提案手法の統一的解釈	91
4.5.1	MD 計算との比較	91

---

4.5.2	Quasiharmonic との比較 . . . . .	92
第 5 章	原子間ポテンシャルの合わせ込み	95
5.1	実装 . . . . .	95
5.2	ニッケルの合わせ込み . . . . .	96
5.2.1	合わせ込みの条件 . . . . .	96
5.2.2	作成したポテンシャルの関数形状 . . . . .	98
5.2.3	作成したポテンシャルの物性値 . . . . .	98
5.2.4	エネルギー曲線の比較 . . . . .	101
5.3	鉄の合わせ込み . . . . .	103
5.3.1	合わせ込みの条件 . . . . .	103
5.3.2	作成したポテンシャルの関数形状 . . . . .	104
5.3.3	作成したポテンシャルの物性値 . . . . .	106
5.4	その他ポテンシャル開発への応用 . . . . .	108
5.4.1	銅の合わせ込み . . . . .	108
5.4.2	アルミニウムの合わせ込み . . . . .	108
第 6 章	結論と展望	113
6.1	結論 . . . . .	113
6.2	課題と展望 . . . . .	114
6.2.1	課題 . . . . .	114
6.2.2	展望 . . . . .	114
付録 A	弾性波の量子化	115
付録 B	Generalized EAM ポテンシャルパラメータ	119
謝辞		121
参考文献		123



# 目次

2.1	Periodic boundary condition in MD . . . . .	7
2.2	FPU oscillator evolution. . . . .	12
2.3	Harmonic oscillator (1D) . . . . .	22
2.4	Conceptual comparison between harmonic and quasiharmonic. . . . .	27
3.1	Conceptual diagram of proposed method. . . . .	34
3.2	Locus of a Ni atom (Ni (FCC), NVE ensemble (900K), EAM). The units are Å. . . . .	35
3.3	Locus of 2 Ni atoms (Ni (FCC), NVE ensemble, EAM). The units are Å. . . . .	36
3.4	Distribution of the length between nearest-neighbor atoms (Ni (FCC), NVT ensemble (900K), EAM) and Gaussian . . . . .	37
3.5	Increase of the mean distance between atoms caused by vertical oscillation. . . . .	43
3.6	Linear thermal expansion coefficient as a function of temperature for Cu. . . . .	48
3.7	Mean energy comparison between quantum and classic oscillator. . . . .	49
3.8	Energy distribution comparison between quantum and classic oscillator. Left column: 100K. Right column: 200K. . . . .	51
3.9	Images of phase space distribution. Left column: classic. Right column: quantum. . . . .	52
3.10	Phase space distribution of classic, quantum, and proposed method. . . . .	55
4.1	Standard deviation of length of nearest-neighbor atoms in Ni. . . . .	59
4.2	Standard deviation of length of nearest-neighbor atoms in Ni. . . . .	61
4.3	Standard deviation of length of nearest-neighbor atoms in Ni, Ag, and Au. . . . .	62
4.4	The relation between standard deviation and Temperature/Young's Modulus in Ni, Ag, and Au. . . . .	63

4.5	The relation between standard deviation and Temperature/ $\omega^2$ /Atomic_Weight in Ni, Ag, and Au. . . . .	63
4.6	Change of standard deviation by mean length. . . . .	64
4.7	Comparison between Analytical value and Monte Carlo method for $\langle x \rangle$ and $\sigma$ . . . . .	65
4.8	The mean lengths between neighbor atoms in several temperature. . .	66
4.9	The mean lengths between neighbor atoms and fitted lines. . . . .	67
4.10	The gradients of change of mean lengths by temperature. . . . .	67
4.11	Estimation of RDF and comparison (Ni). . . . .	69
4.12	Estimation of RDF and comparison (Cu). . . . .	70
4.13	Estimation of RDF and comparison (Ag). . . . .	71
4.14	Estimation of RDF and comparison (Au). . . . .	72
4.15	Estimation of RDF and comparison (Pb). . . . .	73
4.16	Estimation of RDF and comparison (Al). . . . .	74
4.17	Estimation of RDF and comparison (Fe, FCC). . . . .	75
4.18	Estimation of RDF and comparison (Mo). . . . .	77
4.19	Estimation of RDF and comparison (Fe, BCC). . . . .	78
4.20	Estimation of thermal expansion and comparison (Ni). . . . .	80
4.21	Estimation of thermal expansion and comparison (Cu). . . . .	81
4.22	Estimation of thermal expansion and comparison (Ag). . . . .	82
4.23	Estimation of thermal expansion and comparison (Au). . . . .	83
4.24	Estimation of thermal expansion and comparison (Pb). . . . .	84
4.25	Estimation of thermal expansion and comparison (Al). . . . .	85
4.26	Estimation of thermal expansion and comparison (Mo). . . . .	86
4.27	Estimation of thermal expansion and comparison (Fe). . . . .	87
4.28	Estimation of thermal expansion modified by skewed distribution (Fe). .	87
4.29	Estimation of thermal expansion, including quantum effect (Ni). . . . .	89
4.30	Estimation of thermal expansion, including quantum effect (Ag). . . . .	90
5.1	Fitted potential shape (Ni). . . . .	99
5.2	Comparison of thermal expansion coefficient before/after fitting (Ni). .	100
5.3	Comparison of energy curve (Ni). . . . .	101
5.4	Fitted potential shape (Fe). . . . .	105
5.5	Comparison of thermal expansion coefficient before/after fitting (Fe). .	107
5.6	Fitted potential shape (Cu). . . . .	109

5.7	Comparison of thermal expansion coefficient before/after fitting (Cu). .	110
5.8	Fitted potential shape (Al). . . . .	111
5.9	Comparison of thermal expansion coefficient before/after fitting (Al). .	112



# 表目次

2.1	Scale comparison of the methods of MD. Calculated by parallel clusters (32-64 CPUs). . . . .	6
2.2	Comparison of the methods of calculating the thermal expansion coefficient. . . . .	32
3.1	Distribution of neighboring atom in FCC and BCC lattice. . . . .	47
4.1	MD condition for calculating the standard deviation of length of nearest-neighbor atoms. . . . .	62
4.2	MD condition for calculating RDF. . . . .	68
5.1	Target variables and values for potential fitting (Ni). . . . .	96
5.2	GA parameters for potential fitting (Ni). . . . .	96
5.3	GEAM parameter ranges for potential fitting (Ni). . . . .	97
5.4	Fitted GEAM parameters (Ni). . . . .	98
5.5	Target variables and values for potential fitting (Ni). . . . .	100
5.6	Energy curve fitting in $ \Delta L/L  < 0.003$ (Ni). . . . .	102
5.7	Energy curve fitting in $ \Delta L/L  < 0.02$ (Ni). . . . .	102
5.8	Target variables and values for potential fitting (Fe). . . . .	103
5.9	GEAM parameter ranges for potential fitting (Fe). . . . .	104
5.10	Fitted GEAM parameters (Fe). . . . .	104
5.11	Target variables and values for potential fitting (Fe). . . . .	106
5.12	Target variables and values for potential fitting (Cu). . . . .	108
5.13	Target variables and values for potential fitting (Al). . . . .	110
B.1	Generalized EAM potential parameters. . . . .	119



# 第 1 章

## 序論

### 1.1 背景

近年，火力発電をはじめとして，高温で動作する熱機関の重要性が高まっている．火力発電の高効率化に伴う熱機関の高温化の要請が高まっており，より高温の環境でも耐えられる材料の開発が求められている [1][2]．

高温材料の開発において重要な熱物性として，熱膨張率があげられる．熱膨張率はすべての物質に備わっている基本的な材料特性であり，様々な工業製品において重要な性質とされてきた．前述の火力発電をはじめとした種々の熱機関では常温と可動温度での変動幅が大きいため，熱膨張による体積変化が顕著になる．タービンなどの原動機では熱膨張により周囲との接触を起こすと事故につながるため，熱膨張による変化分の隙間を持つよう設計されている．このマージンはエネルギーの変換効率を落とす要因になっているため，熱膨張率を制御した材料の開発が望まれている．他方，動力部を持たない発電設備においても熱膨張率は注目される．例えば近年開発が盛んである固体酸化物型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) は発電効率の点から注目されているが，稼働温度が高いため，セラミックスの熱膨張による機械的破損が解決すべき課題として挙げられている [3]．熱膨張の問題は巨大な構造物にとどまらない．樹脂やシリコンなど半導体の材料は極めて高い加工精度が要求されており，微小な熱応力でも問題となることが多いため，熱膨張率の制御や接合部での熱応力緩和などの工夫がなされている．近年精密機器から航空宇宙分野まで応用の幅が広がっている複合材料である炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は，熱膨張率が繊維方向に強く依存していることが知られている．このため繊維の配向や他の材料との組み合わせによる熱膨張率の制御が行われている [4][5]．その他，MEMS 材料やガラスなど，熱膨張が注目される工業製品は多岐にわたっている．

熱膨張率を制御する材料開発も広く行われている．例として，ニッケル基合金

である Fe-36Ni，いわゆるインバーなどは汎用的な低熱膨張率材料として幅広く応用されている [6]．一部をコバルトに置換したスーパーインバーと呼ばれる合金 (Fe-32Ni-5Co) においては線膨張係数が  $10^{-6}\text{K}^{-1}$  以下となることが知られている．

さらに熱膨張は単に避けるべき現象としてだけでなく，積極的に応用されている．バイメタルや金属の焼きばめなどはその典型例である．その他，発泡剤に用いることで材料の軽量化に応用したり，磁気ディスクのヘッドの位置制御に応用したりと様々な工業製品に活用されている．

これら熱膨張率の制御や応用のため，非常に多くの材料について熱膨張率が計測され，データが蓄積され続けている．しかし，材料の高度化・複雑化に伴ってこれら経験的な材料開発は限界を迎えている．そこで，近年では電子・原子スケールからのシミュレーションや熱・統計力学に基づいた熱膨張率の解明および開発への応用が期待されている．

現在，原子スケールシミュレーションによる熱膨張率の推定手法としては，原子の熱振動の調和振動近似に基づく手法 (Quasiharmonic, QH, 擬似調和振動近似) が知られている [7]．この手法は計算に必要なパラメータを電子状態計算から導けること，ゼロ点振動など量子的効果を加味できることなどから精度が良いことが知られている．しかしながら微小な熱振動を仮定しているため，高温環境で特有の非調和性を考慮できず，高温域では精度が悪くなることが知られている [8][9]．そこで，高温域での非調和性を考慮できる熱膨張率推定手法として，古典的分子動力学法に基づく動力学計算 (MD 計算) が期待されている．しかし MD 計算は使用する原子間ポテンシャルに結果が強く依存しており，また現状では高温域での原子の振る舞い，すなわち熱物性を表現可能な原子間ポテンシャルは得られていないため，高温域での高精度な熱膨張率の推定は実現されていない．

種々の物性値を表現する原子間ポテンシャルの作成は現在でも盛んに研究されており [10]，遺伝的アルゴリズムによる枠組みなどが提案されている [11]．しかし，一般に合わせ込む際に莫大な回数の物性値の算出が必要になるため，熱膨張率のように算出に動力学計算が必須で計算コストの大きい物性値は合わせ込みが困難となっている．

このジレンマを突破するためには，Quasiharmonic のように動力学計算に依らない解析的な手法でありながら，MD 計算のように高温環境特有の非調和性を考慮できる手法の開発が不可欠となる．この手法の確立により，高温域での原子の熱振動の振る舞いを精度よく表現できる原子間ポテンシャルの開発が可能となり，ひいては分子動力学法を用いた高温物性の解析に大きな弾みがつくと考えられる．

## 1.2 目的

本研究では，高温物性を精度よく表現する分子動力学シミュレーションを目的とし，そのための要となる技術として高温域の熱膨張率を動力学計算によらずに解析的に求める手法を開発する．

そして，開発した提案手法を使用して実際にポテンシャルの合わせ込みを行い，熱膨張率の合わせ込みが可能であることを示す．本研究成果によって，高温環境への種々の MD 計算の幅広い適用が可能となると考える．

本研究のアプローチとして，高温環境特有の非調和性の表現のため，波数空間でなく実空間での原子間距離の変動に着目する．微小変動の範囲では調和振動に近似される力場となるが，温度が高く振幅が大きいときは非線形ばねのような振る舞いとなり，圧縮と引張りで原子間に働く力が対称的でなくなる．この非調和性が熱膨張の原因となっている．そこで本研究では弾性波の分布を実空間で表現することにより，原子の平衡位置からのずれを定量的に評価する．

## 1.3 論文の構成

本論文では，高温域の非調和性を考慮した解析的な熱膨張率算出手法の提案，および提案手法を利用した原子間ポテンシャルの合わせ込みを行う．以下に各章の概要を示す．

第 1 章では，本研究の背景と目的を述べた．

第 2 章では，分子動力学法の原理，種々の関連物性値の算出手法，および従来の熱膨張率算出手法を述べる．

第 3 章では，高温域の非調和性を考慮した解析的な熱膨張率算出手法の提案および定式化を行う．

第 4 章では，提案手法をもとに熱膨張率や動径分布関数などを算出し，従来手法との比較および考察を行う．

第 5 章では，原子間ポテンシャルの合わせ込みを行い，提案手法により熱膨張率を表現可能なポテンシャルの作成が可能となることを示す．

最後に，第 6 章で本論文の結論を述べる．



## 第 2 章

# 分子動力学計算と従来の熱膨張率 算出手法

### 2.1 古典的分子動力学法

本研究で使用する分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 法について説明する。分子動力学法とは、計算機上に原子・分子の配置された環境を仮想的に作り出し、動力学計算により系の時間発展を再現することで原子構造、種々の物性、反応過程等を求める計算手法である。

#### 2.1.1 古典 MD と第一原理 MD

分子動力学法と呼ぶ場合、一般には特に古典的分子動力学法のことを指す。ここで古典的という言葉は、原子・分子の振る舞いを古典力学の式に基づいて計算するという意味である。本来、原子のスケールにおいては量子力学的な効果は無視できない。古典 MD では、量子的な効果を何らかの古典的な力場に落とし込んだ関数を使うことで原子の振る舞いを再現する。この関数は経験的ポテンシャルと呼ばれる。

一方、古典的な力場に落とし込むことなく量子力学の基礎方程式から求める手法も開発されている。これは第一原理 (ab initio)MD と呼ばれる。

一般に第一原理 MDの方がより正確であるとされているが、必要な計算量が極めて大きく、小さな系でのみ適用される。一方古典 MD は経験的ポテンシャルに依存するものの、比較的巨大な系にも適用可能である。現在ではそれぞれの特性を活かした場で使われている。

第一原理 MD と古典 MD で扱えるスケールの違いについて、いくつかの検証が行われている [12][13][14]。結果を Table2.1 に示す。本研究で扱う高温環境での動力学

計算は古典 MD で有効な範囲となっていることがわかる。

なお、表中の古典 MD の分類はポテンシャル関数によるものである。2.1.7 節で解説する。

## 2.1.2 MD 計算のアルゴリズム

本論文では、分子動力学法に基づく動力学計算のことを単に MD 計算と呼ぶこととする。

ニュートンの運動方程式を計算機上でシミュレートするためには、初期条件と境界条件の設定、離散化した微分方程式の計算が必要になる。

さらに、現実の系とモデルとのスケールの乖離を抑えるため、周期境界や熱浴のモデルなど MD に特有の計算も必要となる。

より具体的な MD 計算のステップは以下のようになる。

1. 原子の初期状態を作成する。
2. 境界条件を設定する。
3. 原子間ポテンシャルに基づく原子間力を求める。
4. 離散化した運動方程式に基づき微小時間  $\Delta t$  後の原子の位置・速度を求める。
5. 圧力や温度など必要な物理量を算出する。
6. 温度や圧力の制御など、必要に応じて系の外との相互作用を行う。
7. 望みの結果が出るまで 3 から再計算する。

さらに、計算途中において制御する物性値の変更やアンサンブルの変更、クーロン力などの長距離力の計算、また計算高速化のための近接原子ペアのテーブルの作成 (Book-keeping 法)、マルチプロセス並列化のための空間分割などの処理が必要に応じて適宜追加される。

力学	手法名	粒子数	時間幅 (ps)	粒子数のスケール
量子	第一原理	$10^3$	10	$O(N) - O(N^3)$
古典	Pair potentials (Lennard-Jones)	$10^8$	10000	$O(N)$
	Pair functionals (EAM)	$10^8$	10000	$O(N)$
	Cluster functionals (Tersoff)	$10^7$	10000	$O(N)$

Table 2.1 Scale comparison of the methods of MD. Calculated by parallel clusters (32-64 CPUs).

### 2.1.3 境界条件

マクロスケールの現象を単純に原子で表現しようとするするとアボガドロ定数 ( $6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ ) のオーダーとなってしまいが、これは現在の計算機では到底扱うことができない。そこで、計算用の単位格子を用意し、周期境界条件とすることで擬似的な無限に続く系として近似することが多い。特にバルクの性質を見る際には全方位について周期境界条件とする。

周期境界条件のイメージを Fig.2.1 に示す。計算格子の周囲に仮想的な格子のコピーを用意し、境界をまたいだ原子を反対側に移す。

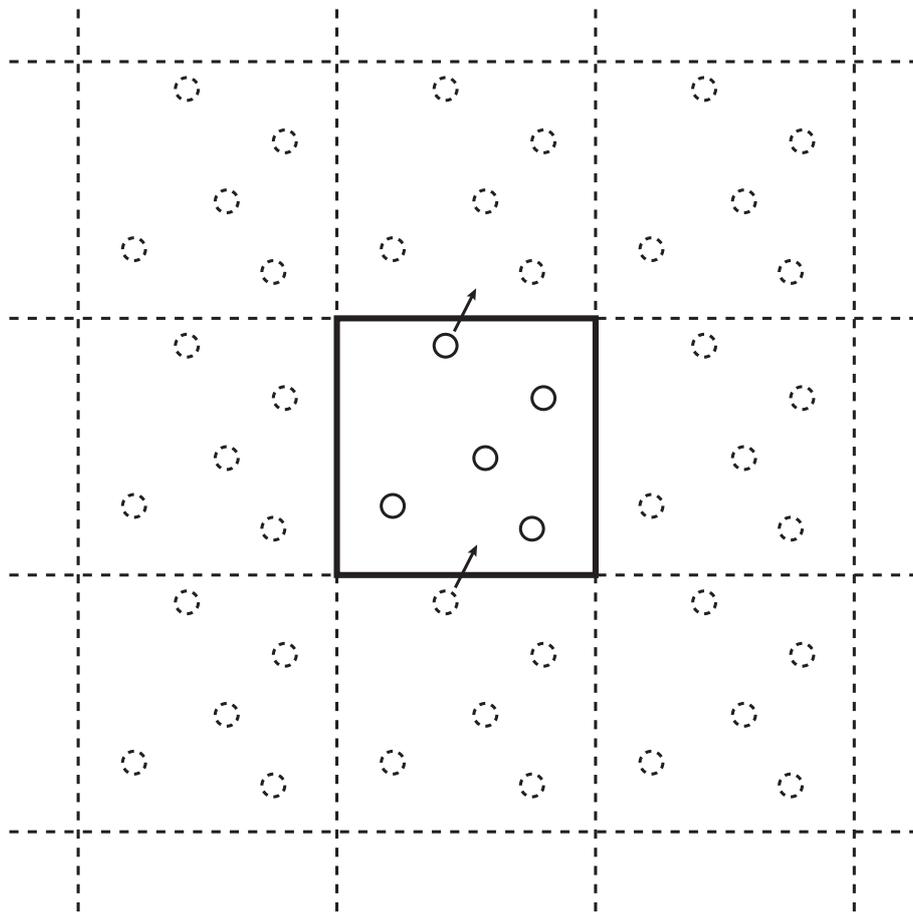


Fig.2.1 Periodic boundary condition in MD

周期境界条件は系のエネルギーを保存し、また境界で不連続な力などの特異な現象も起こさないため物理的矛盾が少ない。しかし、長距離に伝播する力などは周期境界条件による繰り返しの影響を受けることがあるため、力の及ぼす範囲より格子を小さくすると問題が起きることがある。また当然ながら、熱浴との熱のやり取りや外部と

の圧力・歪みのやり取りなどは実世界の現象と対応がつかなくなるため、必要に応じて明示的に制御を行う必要がある。

#### 2.1.4 運動方程式の数値積分法

ニュートンの運動方程式はそのままでは微分方程式で表されるので、計算機で解くことはできない。何らかの近似により離散化した表現にする必要がある。

運動方程式の数値積分による解法は、非常に多くの手法が提案されている。

オイラー法

ニュートンの運動方程式は、

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = \mathbf{F}(t), \quad (2.1)$$

という形の時間についての 2 階の微分方程式であるので、一般の正規形の微分方程式、

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, t), \quad (2.2)$$

に対しての数値積分法を適用することができる。

最も単純な手法は陽的オイラー法である。これは、各時点での微分値を使って、次の時間ステップまでを直線的に近似する手法である。

$$\mathbf{x}_{t+\Delta t} = \mathbf{x}_t + \Delta t \mathbf{f}(\mathbf{x}_t, t). \quad (2.3)$$

オイラー法による解は  $O(\Delta t)$  の精度がある。簡単ではあるが計算誤差が大きく、実用では使われない。

ルンゲ・クッタ法、ギア法

時間ステップの間をより高次の多項式で補間する方法がある。有名なものに、2 次関数で補間するホイン法、4 次関数で補間するルンゲ・クッタ法がある。

ルンゲ・クッタ法では以下のように 1 ステップの間に 4 回の計算を行う。

$$\mathbf{k}_1 = \Delta \mathbf{f}(\mathbf{x}_t, t) \quad (2.4)$$

$$\mathbf{k}_2 = \Delta \mathbf{f}(\mathbf{x}_t + 0.5\mathbf{k}_1, t + 0.5\Delta t) \quad (2.5)$$

$$\mathbf{k}_3 = \Delta \mathbf{f}(\mathbf{x}_t + 0.5\mathbf{k}_2, t + 0.5\Delta t) \quad (2.6)$$

$$\mathbf{k}_4 = \Delta \mathbf{f}(\mathbf{x}_t + \mathbf{k}_3, t + \Delta t) \quad (2.7)$$

$$\mathbf{x}_{t+\Delta t} = \mathbf{x}_t + \frac{1}{6}(\mathbf{k}_1 + 2\mathbf{k}_2 + 2\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4) \quad (2.8)$$

ルンゲ・クッタ法は  $O(\Delta t^4)$  の精度がある．精度が良いため，様々な分野で広く使われている．

これより次数を上げた補間も存在するが，計算ステップが次数以上に必要な上に計算がより不安定になるので，一般には4次までで十分であるとされる．ただし一般に分子動力学法においてルンゲ・クッタ法は使われない．これは，1ステップの計算に4回も力の計算が必要であり，計算時間のほとんどが力の計算に使われる MD において非常に効率が悪くなること，またシンプレクティック性を持たないため長時間の計算でエネルギーなどに誤差が積算することがあげられる．

ルンゲ・クッタ法のように1ステップの中間点を補間するのではなく，高階微分の値を個別に保持して多項式補間を行い，高階微分の値は1ステップごとに修正していく手法がある．これは予測子・修正子法と呼ばれ，有名なものにギアのアルゴリズムなどがある．ギアのアルゴリズムはルンゲ・クッタ法のように力の計算がボトルネックになることがなく，MDでも使われることがある．時間刻み幅の変更が容易であり精度の次数が高くできる利点がある反面，安定性が下がり力の急な変化などには弱い．またシンプレクティック性もない．

### シンプレクティック積分法

力学系の運動は，多くの対称性や保存量を持つ．時間反転対称性やエネルギーの保存はこの一例である．

時間を陽に含まないハミルトニアンで運動方程式が記述できる場合，時間発展に対して位相空間上の体積は保存する．これらの保存量に対しての幾何学的構造はシンプレクティック幾何と呼ばれ，また，その性質を保つ積分法はシンプレクティック性を持つと表現される．

時間に依存しないハミルトニアン  $H(p, q)$  に対し，ハミルトンの運動方程式は，

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q} \quad (2.9)$$

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad (2.10)$$

で表される．ここで，

$$z = (p, q) \quad (2.11)$$

$$J = \begin{pmatrix} O & -I \\ I & O \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

$$\nabla H = \begin{pmatrix} \frac{\partial H}{\partial p} \\ \frac{\partial H}{\partial q} \end{pmatrix}, \quad (2.13)$$

と置くことで，運動方程式の解は，

$$\frac{dz}{dt} = J\nabla H(z) \quad (2.14)$$

$$z(t) = \exp(tJ\nabla H)z(0), \quad (2.15)$$

と表記できる．

ハミルトニアンが  $H(p, q) = T(p) + U(q)$  と分解できる場合，式 (2.15) は特に以下のように簡単に表記できる．

$$\exp(hJ\nabla H) = \exp\left(\frac{hT}{2}\right)\exp(hU)\exp\left(\frac{hT}{2}\right) + O(h^3) \quad (2.16)$$

$$\exp\left(\frac{hT}{2}\right) = 1 + \frac{hT}{2} \quad (2.17)$$

$$\exp(hU) = 1 + hU. \quad (2.18)$$

これを各要素の位置と運動量の式で表記したものがベルレのアルゴリズムである．

$$p\left(t + \frac{h}{2}\right) = p(t) - \frac{h}{2} \frac{dU}{dr} \quad (2.19)$$

$$r(t + h) = r(t) + h \frac{dT}{dp} \quad (2.20)$$

$$p(t + h) = p\left(t + \frac{h}{2}\right) - \frac{h}{2} \frac{dU}{dr}. \quad (2.21)$$

ベルレのアルゴリズムと等価だが表記の違うアルゴリズムがいくつか知られている．蛙飛び (リープフロッグ) 法や速度ベルレ法などがそれである．速度ベルレ法の式を以下に示す．

$$r(t + h) = r(t) + hv(t) + \frac{h^2}{2} F(t) \quad (2.22)$$

$$v(t + h) = v(t) + \frac{h}{2} (F(t) + F(t + h)). \quad (2.23)$$

MD 計算においてはしばしば運動方程式の積分に速度ベルレ法の式が用いられる。本研究で使用する MD 計算も全て速度ベルレ法である。1 ステップあたりの誤差は  $O(\Delta t^4)$  程度で、長時間の計算に対してエネルギーが変動しないことが知られている。また時間反転対称性があり、MD 計算結果から速度を逆にして再計算すると初期状態に戻る。ただし、どちらも数値計算上の有効桁数が有限であることに起因する誤差が生じる。

MD における標準的な時間ステップはおおよそ fs( $10^{-15}$  秒) のオーダーである。

### 2.1.5 アンサンブル平均とエルゴード仮説

ある 1 つの巨視的な状態に対して、それに対応する微視的な状態の集合をアンサンブルと呼ぶ。全てのアンサンブルの要素の平均をとることをアンサンブル平均と呼び、物理量  $A$  に対して  $\langle A \rangle$  と表記する。アンサンブル平均を使うことで巨視的な状態に対する様々な状態量を求めることができる。

ここで問題となるのは、MD 計算でアンサンブル全体をきれなく表すことは現実的に不可能ということである。そこで MD 計算においてはしばしばエルゴード仮説 (仮説) を仮定する。エルゴード仮説とは、系のある初期条件から出発して時間発展した軌道がエネルギーの等しいすべての状態を辿ると表現できるものである。この仮定によってアンサンブル平均に依存した値を MD 計算の時間平均から求めることができるようになる。

エルゴード仮説は必ず成り立つものではない。例えば複数の相互作用をしない調和振動子などの完全可積分系では、1 つの振動子にどれだけエネルギーを与えても他の振動子にエネルギーを伝えることがないため、エルゴード性は成り立たない。

コンピュータの黎明期に数値計算によりエルゴード仮説が成り立たないことが発見された有名な例として、Fermi-Pasta-Ulam の実験がある [15][16]。これはばねで繋がれた 1 次元の格子モデルに非線形な相互作用を入れたものである。初期条件として低次のモードを振動させるとエルゴード性により各モードにエネルギーが分配されていくと予想されていた。しかし、実験により高次のモードにはエネルギーが分配されず初期状態のモードに再帰する現象が見られた。

ここでは Fermi-Pasta-Ulam の実験の追試の結果を簡単に紹介する。粒子  $u$  の数を 32 個、境界条件を両端固定とした。全長を  $L$ 、粒子  $i$  の変動を  $x_i$  とおく。初期条件を最低次のモード  $\sin(\pi x_i/L)$  とし、運動方程式を、

$$m \frac{d^2 u_i}{dt^2} = k(x_{i+1} - 2x_i + x_{i-1})(1 + \alpha(x_{i+1} - x_{i-1})), \quad (2.24)$$

と定める。ここで、 $\alpha$  が非線形な要素となっている。 $\alpha = 0$  のときは線形ばねとなり、

運動も調和振動子の重ねあわせとなる．

$k = 1, \alpha \simeq 0.11$  とし，速度ベルレ法により時間発展を計算した．各モードのエネルギーの時間変化を Fig.2.2 に示す．図より，一定時間おきに 1 次のモードにエネルギーが集中していることがわかる．

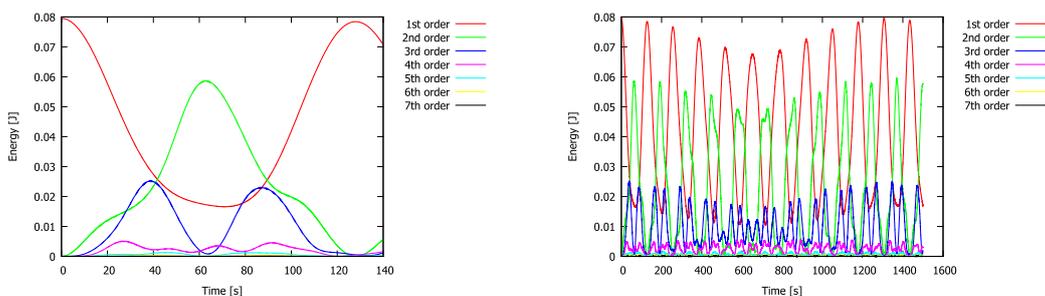


Fig.2.2 FPU oscillator evolution.

現在ではこの現象は非線形方程式におけるソリトンの研究によって理解されている．前述のように，MD 計算ではエルゴード仮説からこのような特異な現象は起きないと仮定して議論を行っている．本論文においても特に断りのない限り，アンサンブル平均は MD 計算の時間平均によって求まるものとする．

またこれとは異なる問題として，MD 計算では計算時間上の制約から全位相空間のうちごく一部のみしか追えないことがあげられる．そこで通常はある一定時間の MD 計算から時間平均を計算し，ほぼ変動しなくなった状態を無限に長い時間の時間平均の近似とする．これは常に成り立つものではない．例えば反応がまれにしか起きない系などでは，短時間の MD の計算が位相空間の局所的な範囲にとどまり，全体の時間平均から大きく外れてしまうこともあり得る．この場合は初期条件を複数用意するなどの対策が考えられる．

### 2.1.6 状態量の制御と統計的アンサンブル

初期状態・(周期)境界条件のもとで制御を行わずに運動方程式のシミュレーションをした場合，粒子の個数・計算格子・エネルギーが保存する．これは孤立系に対応する．しかし MD 計算を行う上では，しばしば温度や圧力などの制御を行いたいことがある．例えば結晶の成長を再現するには温度を一定にしたり変化させたりする必要があるし，クリープや亀裂と圧力の関係を見るには格子長を変化させて圧力を制御する必要がある．なお，ここでの計算に使う温度や圧力の算出方法については 2.1.8 節で述べる．

## 記号の定義

アンサンブルに関わる物理量の記号を定義する．

$N$  : 原子の数．MD 計算ではしばしば一定となる．

$V$  : 系の体積．格子の形状を含めて  $h$  で表記されることがある．

$P$  : 系の圧力．

$E$  : 系のエネルギー．

$T$  : 系の温度．

アンサンブルはこれらの記号を組み合わせる．例えば孤立系は NVE アンサンブルと表記される．

## 温度制御

現実の系における温度制御は，目的とする系の外にある熱浴との熱のやりとりによって行われる．現実では熱浴は系に対してはるかに大きな自由度を持ち，熱平衡状態と近似でき，また現実はどこかの実座標に存在し系との境界でエネルギーをやりとりしている．一方で MD ではこのような熱浴は存在しない．具体的な場所を持たない仮想的な熱浴を仮定し，これと系全体の粒子の相互作用を考えることで，平衡状態から外れた分布にならないように温度を制御する手法が提案されている．

最も単純な方法は毎ステップで温度が一定になるよう系の全粒子の速度を一定の比率でスケールリングする運動スケールリング法である．計算上は簡単な処理だがスケールリングの操作に物理的な意味付けはできず，温度一定の平衡状態であるカノニカル分布からも外れてしまう．また，時間反転対称性などの性質も失われる．

自由度を持つ変数として熱浴を明示的に系に導入する方法として Nose-Hoover 法がある．これはハミルトニアンに熱浴の項を追加することで表現され，カノニカル分布に従うことが知られていて，良く使われている．

Nose-Hoover 法で拡張されたハミルトニアンは以下のように与えられる．

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}, p_s, s) = \frac{1}{2} \sum_i \frac{p_i^2}{m s^2} + U(\mathbf{q}) + \frac{p_s^2}{2Q} + g k_B T \ln(s). \quad (2.25)$$

式 (2.25) 中の  $\mathbf{p}, \mathbf{q}, t$  は仮想的な量で，現実の物理量  $\mathbf{p}', \mathbf{q}', t'$  と  $p' = p/s, q' = q, t' = \int^t d\tau/s$  で対応付けられている．また， $g$  は系の独立な運動量の自由度の数をとる．

Nose-Hoover 法においてもいくつか問題が残っており，熱浴と粒子の結びつきの強さを適切にしないと温度が振動してしまうこと，系全体が熱浴と結びついているので系のある箇所の現象が熱浴を介して遠く離れた場所の振る舞いに影響してしまうことなどが挙げられる．このため，目的とする温度に達した時点で制御を切り離し，NVE

アンサンブルにしてから必要な解析を行うなどして温度制御の問題を回避することが有効となる。

### 圧力制御

実験系では等温等圧 (NPT) の環境下であることが多く、MD で再現する場合にも実験系に合わせて NPT アンサンブルが必要となることも多い。温度制御と同様に、系にピストンのような質量を持ち体積に関わる自由度を導入することで、系の圧力の制御が可能になる。

ハミルトニアンは、Nose-Hoover 法の系にさらにポテンシャルエネルギー項と運動エネルギー項を追加し、

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}, p_s, s, p_V, V) = \frac{1}{2} \sum_i \frac{p_i^2}{mV^{2/3}s^2} + U(V^{1/3}\mathbf{q}) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \ln(s) + pV + \frac{p_V^2}{2W}, \quad (2.26)$$

と書くことができる。

### 2.1.7 原子間ポテンシャル

MD において原子の動きは質量と力から決定されるため、原子の運動のほぼ全てを決めるのが原子間ポテンシャルである。

原子のポテンシャルはいくつかの関数形が提案されている。本来の原子の動きは量子力学に支配されており、それを古典的なポテンシャルで近似しているため、全ての現象をカバーする万能ポテンシャルというものは提案されていない。原子の種類、相、結晶構造や分子構造など、また観察したい現象に適したポテンシャルを使うことが必要となる。

原子間ポテンシャルの関数形には様々なものがあるが、以下のような分類がなされている [17]。

- Pair Potential
- Cluster Potential
- Pair Functional
- Cluster Functional

最も単純な形式である Pair Potential は 2 体間の距離のみに依存するものである。これに対して Cluster Potential は 3 体以上の原子の位置関係を引数とする関数が追加される。これにより角度依存性などが扱えるようになる。

一方 Pair Functional では 2 体間の距離に依存したスカラー量 (電子密度などで例

えられる) の和に依存する項が追加される。Cluster Functional は Cluster Potential と Pair Functional の双方の要素を持っており、最も複雑な形式である。

本節ではまず Pair Potential の概略とその問題点を解説し、次に Pair Functional 形式であり金属結合の表現に向いているとされる EAM ポテンシャルについて解説する。

### Pair Potential

Pair Potential の関数形は、 $\alpha, \beta$  原子間の距離を  $r^{\alpha\beta}$  として、

$$\Phi = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} V(r^{\alpha\beta}), \quad (2.27)$$

と表せる。このポテンシャルは 2 体間の距離にのみ依存する関数である。

ファンデルワールス力を良く再現するといわれるものに、Lennard-Jones ポテンシャルがある [18]。しばしば指数を 12 および 6 とした以下の形が使われる。

$$U(r) = 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right). \quad (2.28)$$

原子間が近いときには 12 次の項による反発力、遠いときは 6 次の項による吸引力となり、十分に離れているときは力を及ぼさなくなる。

金属結合の場合には、関数形状を変更した Morse ポテンシャル、Johnson ポテンシャルなどが考案されている。関数の概形は Lennard-Jones ポテンシャルと似ているが、深さや幅など細部が異なるため結晶の安定構造がそれぞれ FCC, BCC となるようになっている。

2 体間ポテンシャルは扱いが容易であるものの、欠陥や結晶表面における電子状態の変化や混成軌道で表現されるような角度依存性が表現できないという問題がある。

### Embedded Atom Method (EAM) ポテンシャル

Daw と Baskes により開発された Embedded Atom Method (EAM, 埋め込み原子法) ポテンシャル [19] は、金属結合でよく使われる多体ポテンシャルの 1 つである。

EAM ポテンシャルでは、Pair Potential で表現された 2 体間の項とは別に、背景の電子密度による金属結合を表現する項が追加されている。

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} \phi(r^{\alpha\beta}) - \sum_{\alpha} F(\rho^{\alpha}) \quad (2.29)$$

$$\rho^{\alpha} = \sum_{\beta \neq \alpha} f(r^{\alpha\beta}). \quad (2.30)$$

ここで  $\rho^\alpha$  は原子  $\alpha$  における背景電子密度を表現する値で、周辺の原子それぞれの距離から決定される電子密度の和として表現される。この項が Pair Potential では表現できなかった配位数によるエネルギーの変化などを担っている。

二体間項は陽イオン同士に働く力を表現しているので斥力項ともいわれるが、多体間項の引力の一部をこの項でも再現できるので必ずしも斥力であるとは限らない。

EAM ポテンシャルでは  $V, F, f$  の 3 種類 (合金ならそれらの組み合わせの数) の関数を定義する必要がある。Finnis Sinclair ポテンシャル [20][21]、MEAM ポテンシャル [22]、Mishin ポテンシャル [23][24][25][26] など、様々な EAM 型のポテンシャルが提案されている。

本研究においてポテンシャル合わせ込みの項目で使用するポテンシャルは、Generalized EAM(GEAM) ポテンシャルと呼ばれるものである [27][28]。これは十数個のパラメータを使ったパラメトリックな形式で EAM ポテンシャルを表現するものである。特に合金系のポテンシャルを単元系のポテンシャルパラメータといくつかの追加のパラメータで表現できるため、合金系への拡張が比較的容易であるという特徴がある。

GEAM ポテンシャルの形式を説明する。

2 体間の関数  $\phi(r)$  は引力と斥力の項に分けられており、それぞれ指数関数で表現されている。

$$\phi(r) = \frac{A \exp[-\alpha(r/r_e - 1)]}{1 + (r/r_e - \kappa)^{20}} - \frac{B \exp[-\beta(r/r_e - 1)]}{1 + (r/r_e - \lambda)^{20}}. \quad (2.31)$$

異種原子  $ab$  間での 2 体間ポテンシャル  $\phi^{ab}(r)$  は、それぞれの原子での二体間ポテンシャル  $\phi^{aa}(r)$  と  $\phi^{bb}(r)$  を用いて以下のように計算される。

$$\phi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left[ \frac{f^b(r)}{f^a(r)} \phi^{aa}(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \phi^{bb}(r) \right]. \quad (2.32)$$

電子密度  $\rho$  を表現する関数  $f(r)$  もほぼ同様の形状をしている。

$$f(r) = \frac{B \exp[-\beta(r/r_e - 1)]}{1 + (r/r_e - \lambda)^{20}}. \quad (2.33)$$

電子密度  $\rho$  によるエネルギーの関数  $F(\phi)$  は、3 種類の多項式および対数を用いた式を接続した形で表現される。このうち添字付きのパラメータ群  $F$  は、繋ぎ目でなめらかとなるよう決定される。

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left( \frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i, \rho < \rho_n, \rho_n = 0.85\rho_e \quad (2.34)$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left( \frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i, \rho_n \leq \rho < \rho_0, \rho_0 = 1.15\rho_e \quad (2.35)$$

$$F(\rho) = F_e \left[ 1 - \ln \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right)^\eta \right] \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right)^\eta, \rho_0 \leq \rho. \quad (2.36)$$

これらの式より，GEAM ポテンシャルを一意に定める際に必要となるパラメータの組は以下の 20 個となる．ただし，上記のように  $F$  は互いに依存した値となっている．

$$r_e, f_e, \rho_e, \rho_s, \alpha, \beta, A, B, \kappa, \lambda, F_{n0}, F_{n1}, F_{n2}, F_{n3}, F_n, F_1, F_2, F_3, \eta, F_e. \quad (2.37)$$

### 2.1.8 種々の物性値の算出

MD を使った物性値の算出方法について述べる．

#### 温度

温度は系のアンサンブル平均から求まる量であり，MD では系の多数の粒子の平均，時間平均を使って求める．

系が平衡状態にあるとき，エネルギー等分配の法則より，

$$\left\langle \frac{1}{2} \frac{p_x^2}{m} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} \frac{p_y^2}{m} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} \frac{p_z^2}{m} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T, \quad (2.38)$$

ここから，系全体の粒子の運動エネルギーと温度について，

$$\frac{3}{2} N k_B \langle T \rangle = \left\langle \sum_i \frac{1}{2} \frac{p_i^2}{m} \right\rangle. \quad (2.39)$$

となる．手動で定めた系の初期状態は一般に平衡状態にないので，はじめにある程度の緩和計算を行っておく必要がある．粒子ごとの運動エネルギー，あるいは位置エネルギーにより求めた温度が異なっている場合は，系がまだ平衡状態に落ち着いていないと考えられる．

#### 圧力

圧力も系のアンサンブル平均から求められる量である．

MD で使われる圧力算出の式はビリアル方程式と呼ばれ、以下の形で与えられる。

$$\langle P \rangle = \frac{Nk_B \langle T \rangle}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i,j>i} \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij} \right\rangle. \quad (2.40)$$

この式の導出は 2.4.4 節で述べる。

### 凝集エネルギーと格子定数

これらは、結晶の 0K における平衡状態を用意することでただちに求めることができる。

結晶の平衡状態を求める方法はいくつかある。ひとつは NPT アンサンブルなどで圧力を緩和しつつ系の熱を奪っていき、最後に落ち着いた構造を平衡状態とするものである。ただしこの方法では実際に動力学計算を行う必要がある。

もうひとつは系のエネルギーを格子長・原子の位置などの関数として表現し、その極小値の探索で平衡状態を求める方法である。極小値の探索には数値計算で使われる一般的な多変数最適化手法が使えるが、例えば CG 法 (Conjugate Gradient Method, 共役勾配法) などを使って高速に求めることができる。

どちらにしても、収束計算の開始点 (初期状態) を平衡状態から極端に遠くしてしまうと、望みの状態に収束しない可能性がある。

平衡状態の作成はこれらの物性値を求めるためだけでなく、安定点における他の様々な物性値を求める際の出発点ともなる。

### 弾性定数

弾性定数は MD ポテンシャルから解析的に求めることもできるが、結晶の形状を微小変形させた際の応力-ひずみの関係式から計算することもできる。

例えば系が一辺  $L_0$  のセルとしたとき、形状マトリクスを以下のように変更する。

$$h = \begin{pmatrix} L_0 + \Delta L & 0 & 0 \\ 0 & L_0 & 0 \\ 0 & 0 & L_0 \end{pmatrix}. \quad (2.41)$$

このとき、ひずみは x 方向のみ存在し、 $\epsilon_x = \Delta l / L_0$  となる。弾性定数について、

$$C_{11} = \frac{\sigma_x}{\epsilon_x} \quad (2.42)$$

$$C_{12} = \frac{\sigma_y}{\epsilon_x}, \quad (2.43)$$

となる。C44 についてもせん断変形により同様に求められる。

## 2.2 原子間ポテンシャルの合わせ込み

本研究では，原子間ポテンシャルの合わせ込みについて熊谷らの提案した枠組み [11][29] および開発したソフトウェアを利用する．本説では提案されている合わせ込みの方針について解説する．

### 2.2.1 合わせ込み全体の工程

原子間ポテンシャルの合わせ込みは，以下の流れによって行われる．

#### 1. 計算目的の設定

どのような現象を再現するか，また，どの元素に適用するかを決定する．全ての物性を再現することのできる万能な原子間ポテンシャルは存在しないので，原子間ポテンシャルの応用先を事前に決定することが重要となる．

#### 2. ポテンシャル関数形の決定

対象とする系に応じて，出発点とする原子間ポテンシャルの種類を決定する．また，合わせ込みのためポテンシャルをパラメトリックに表現する．共有結合がメインであればボンドオーダー型ポテンシャル，金属結合がメインであれば EAM 型ポテンシャルなど適しているポテンシャルを使用することで精度が良くなる．

#### 3. 合わせ込み物性の選択/収集

合わせ込む目標値を選ぶ．2.2.2 節で詳しく述べる．

#### 4. ポテンシャルパラメータの最適化

物性値を再現するようポテンシャルパラメータを最適化させる．2.2.3 節で詳しく述べる．

#### 5. ポテンシャルパラメータの評価/決定

得られたポテンシャルパラメータが目標に従っているかを検討する．複数のポテンシャルパラメータが得られた場合，より重要視する物性値や合わせ込みに用いていない物性値を算出して選択の判断基準とすることができる．大きく性質の異なるポテンシャルが複数得られた場合は合わせ込む物性を増やすことで対応できる．逆に，最適化がうまく行えず不十分な合わせ込みとなってしまった場合には合わせ込む物性を減らすか，ポテンシャルパラメータの数を増やすかによって対応する必要がある．

### 2.2.2 合わせ込み物性の選択と収集

この枠組みでは、合わせ込む物性を標準的に選ぶ性質のもの (Standard Fitting Data) と目的に応じて選ぶ性質のもの (Optional Fitting Data) の 2 種類に分類している。

Standard Fitting Data は、合わせ込む原子間ポテンシャルにロバスト性を与えるものとして選ばれている。原子間ポテンシャルは、少なくとも原子の平衡点近くの局所的な環境については特異な振る舞いを起こさないようにする必要がある。そうでなければ、平衡点が安定点でなくなってしまう、あるいは平衡点の位置自体がずれてしまう、別の結晶構造が最安定になるなどの現象が起きかねない。このため、平衡点の 1 点で決まる物性値およびその微分値を合わせ込んでおくことでロバスト性を確保する。

具体的には、凝集エネルギー、格子定数、体積弾性率と弾性定数、多形構造の格子定数と凝集エネルギー、原子体積に依存したエネルギー曲線が提案されている。このうち、原子間ポテンシャルの平衡点での値 (0 階微分) が凝集エネルギー、1 階微分が格子定数、2 階が体積弾性率と弾性定数にそれぞれ関係している。

Optional Fitting Data は目的に応じて選ばれる。具体例として、欠陥生成エネルギー、表面エネルギー、反応経路、融点、アモルファス構造などがあげられている。このうち瞬時に計算できる物性値のみを後の最適化計算に適用し、それ以外の物性値は最適化後に評価するように決められている。

合わせ込む物性値の収集については、ばらつきが大きかったり測定が困難であったり、あるいはそもそも仮想的な構造であったりといった理由で実験値が存在しないものもある。これらについては、第一原理計算により算出した値について実験値と整合性をもたせるよう変換したものを使用している。

### 2.2.3 ポテンシャルパラメータの最適化計算

最適化計算には目的関数と最適化手法をそれぞれ決定する必要がある。

#### 評価関数

評価関数として、物性値の目標値からの差分を表現する関数が必要である。具体的には、 $N$  個の合わせ込む物性値の計算値を  $P_i^{pot}$ 、目標値を  $P_i^{fit}$  ( $i$  は 1 から  $N$ ) としたとき、

$$\sum_i^N f_i(P_i^{pot} - P_i^{fit}), \quad (2.44)$$

として表せる． $f_i(x)$  は物性の種類ごとに決まる関数であり，基本的には物性のスケールに合わせた重みパラメータ  $\omega_i$  により 2 乗和  $\omega_i x^2$  の形として表す．これは重み付きの最小二乗法の形になる．

### 最適化手法

評価関数を定めることで，物性値の合わせ込みを評価関数の最小化問題へ落としこむことができる．ただし評価関数とポテンシャルパラメータの対応は一般に非常に複雑となるので，解析的に解くことは非現実的である．そこで，何らかの非線形方程式の最適化手法が必要となる．

熊谷らの提案した枠組みでは，この最適化手法に遺伝的アルゴリズム (Genetic Algorithm, GA) を使う．GA は進化的アルゴリズムの一種であり，生殖，淘汰，突然変異といった進化の仕組みに着想を得たアルゴリズムである．

GA の簡単な手順を以下に示す．GA では関数の定義域 (ここではポテンシャルパラメータ) の 1 組を「個体の遺伝子」と呼ぶ．ここでは個体数を  $N$ ，繰り返す世代の数を  $G$  とする．

#### 1. 初期個体の作成

定義域からパラメータの組を  $N$  組生成し， $N$  個の個体とする．

#### 2. 適応度の計算

評価関数により，各個体の適応度を計算する．ここでは評価関数の値が小さいほど適応度が高い．

#### 3. 個体の選択

適応度に応じた確率で次の 3 つのどれかを行い，次世代の遺伝子の 1 つとする．個体の選択方法は適応度が高いほど高く選ばれるようにする必要がある．

- 交叉

2 つの個体を選択して，遺伝子を組み換えた新しい個体を作る．組み換え方にもいくつかの手法が提案されている．

- 突然変異

1 つの個体を選択して，遺伝子の一部を変更する．同様にいくつかの手法が提案されている．

- コピー

1 つの個体を選択して，そのまま使う．

#### 4. 次世代の遺伝子プールの作成

次世代の個体が  $N$  個になるまで 3 を繰り返す．

#### 5. 世代交代

次世代の遺伝子プールを現世代とする。

#### 6. 世代交代の繰り返し

2 に戻り，世代交代を  $G$  回繰り返す．最終的に最も適応度の高い個体を出力する．

GA 以外の最適化のアルゴリズムとしては，最急降下法や共役勾配法 (Conjugate Gradient Method, CG 法) のように局所的な情報を積極的に使う方法がある．これらと比較した GA の利点は，単峰性の仮定が必要なく多点から探索を開始するため局所最適解からの脱出が比較的容易であることがあげられる (ただし，当然であるが，大域最適解が必ず求まる保障はない)．また微分値の計算も必要とせず，評価関数が微小変形で大きく変動するような形 (具体的には，最適結晶構造が変化するとペナルティを与えるなど) であっても不安定になることなく探索が可能である．

いずれにせよ，最適化後に得られたパラメータを評価し，場合によっては出発点の変更によるやり直しやさらなる最適化計算などを行う必要がある．

## 2.3 格子振動とフォノン

結晶内の原子は，熱により平衡点周りを小刻みに振動している．この振動の効果を複数の独立な弾性波の重ねあわせとして表現することにより，熱振動の影響を表現することができる．量子力学においてはこの格子振動が量子化され，粒子のように振る舞う．これをフォノンと呼ぶ．

### 2.3.1 格子振動の基準モード

Fig.2.3 のように，原子がばね定数  $C$  の単純なばねで繋がれた 1 次元の鎖モデルを考える．

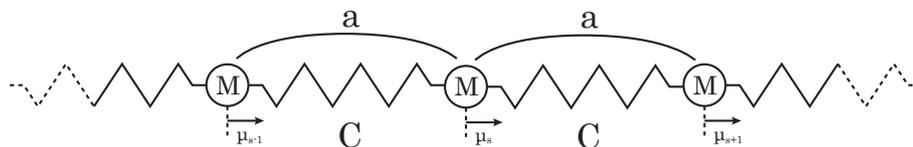


Fig.2.3 Harmonic oscillator (1D)

このとき， $s$  番目の原子の運動方程式は式 (2.45) のように表される．

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(u_{s+1} - 2u_s + u_{s-1}). \quad (2.45)$$

この方程式は，変位が  $u_s = u_0 \exp(i(kx_s - \omega t))$  で表される進行波の形の解をもつ．  
このようにすべての原子が同じ周波数を持つ振動を基準モードと呼ぶ．

$\omega$  について解くと，ばねの長さを  $a$  として，

$$\omega = \left( \frac{4C}{M} \right)^{1/2} \left| \sin\left(\frac{1}{2}ka\right) \right|, \quad (2.46)$$

となる．これは波数  $k$  と周波数  $\omega$  の分散関係を表している．

波数  $k$  はある有限の範囲でのみ意味を持つ．これは原子が離散的にしか存在しないため，原子間距離より短い波が物理的意味を持たないからである．サンプリング定理より，運動は波長が  $2a$  以上の波だけで記述することができる． $k$  の式で表すと，

$$-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}, \quad (2.47)$$

となる．この範囲は逆空間における（第一）ブリルアンゾーンと同一である．

系が無有限長でなく，周期境界条件を持つ有限の長さ ( $N$  周期) である場合，とりうる  $k$  の値は離散的になる．

3次元の結晶の場合，3次元の振動や遠隔原子間の力などにより格子振動はより複雑になる．しかし平衡点付近で同様に2次形式の力場を考えると，波数と周波数について同様の分散関係が得られる．(分散関係の算出方法については2.3.4節を参照．) このとき波数は波数ベクトル  $\mathbf{K}$  となり，波数ベクトル1つにつき3方向の振動とそれに対応した周波数  $\omega_{\mathbf{K},s}$  が得られる．波数ベクトル  $\mathbf{K}$  のとりうる範囲は結晶構造に対応したブリルアンゾーンである．

1次元の場合と同様に，系が周期境界条件を持つ有限の大きさである場合，波数ベクトルは離散化され有限個となる．運動量の自由度の関係より， $N$  個の原子で構成された結晶の格子振動は， $3N$  個の調和振動子の重ね合わせで表現できることがわかる．

なお，波数ベクトルが  $\mathbf{K} = \mathbf{0}$  に対応する基準モードは振動ではなく系の剛体運動に対応している．

### 2.3.2 フォノン

各振動モードのエネルギーは，量子力学に基づき量子化されている．格子振動による振動モードでは実際にこの量子的な効果が現れる．この量子はボース粒子として振る舞い，フォノン(音子)と呼ばれる．

ある振動モード  $i$  の持つエネルギー  $\epsilon_i$  は， $n$  を0以上の整数として，

$$\epsilon_i = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad (2.48)$$

の離散的な値しかとることができない．これは粒子のように「 $n$  個のフォノンがある」と表現される．

量子力学での弾性波の離散化および式 (2.48) の導出は付録 A で行う．

式 (2.48) からわかるように，振動モードのエネルギーは 0 になることができない．これは不確定性原理と関係している．

### 2.3.3 フォノンと温度の関係

フォノンは複数の粒子が同時に同じ状態をとることができるため，ボース=アインシュタイン分布に従う．フォノンの平均個数を  $\langle n \rangle$  とすると，

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}, \quad (2.49)$$

となる．平均のエネルギーについては式 (2.48) と式 (2.49) より，

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}, \quad (2.50)$$

と表せる． $\hbar\omega/k_B T \ll 1$  となる高温の極限において  $k_B T$  に一致する．これは古典統計力学でのエネルギー等分配の法則と同じ結果である．

### 2.3.4 フォノンの分散関係の算出手法

フォノンは，結晶中の原子の平衡点周辺での変位と力の関係から算出することができる．平衡点からのずれのエネルギーを以下の二次形式で表現する．

$$E_{tot} \simeq E_{eq} + E_{harm} \quad (2.51)$$

$$E_{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', i, j} u_i(\mathbf{R}) D_{ij}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') u_j(\mathbf{R}'). \quad (2.52)$$

ここで  $u_i(\mathbf{R})$  は位置  $\mathbf{R}$  にある原子の  $i$  方向の平衡点からの変位を表す．この  $D_{ij}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$  (力定数マトリクス) がばね定数に相当するもので，以下で表される．

$$E_{ij}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial u_i(\mathbf{R}) \partial u_j(\mathbf{R}')}. \quad (2.53)$$

これより運動方程式は，

$$m(\mathbf{R}) \frac{d^2 u_i(\mathbf{R})}{dt^2} = - \frac{\partial E_{\text{harm}}}{\partial u_i(\mathbf{R})} \quad (2.54)$$

$$= - \sum_{\mathbf{R}'} D_{ij}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') u_j(\mathbf{R}'), \quad (2.55)$$

となる．ここである波数ベクトル  $\mathbf{K}$  で表される平面波を方程式の解とおくと，

$$m(\mathbf{R}) \omega^2(\mathbf{K}) u_{i0}(\mathbf{K}) = \sum_{\mathbf{R}'} D_{ij}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \exp(i\mathbf{K}(\mathbf{R}' - \mathbf{R})) u_{j0}, \quad (2.56)$$

となる．これを整理すると以下のように行列の固有値問題になる．

$$\omega^2(\mathbf{K}) u_{i0}(\mathbf{K}) = (m_{\mathbf{R}} m_{\mathbf{R}'})^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}'} D_{ij}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \exp(i\mathbf{K}(\mathbf{R}' - \mathbf{R})) u_{j0} \quad (2.57)$$

$$= D_{ij}(\mathbf{K}) u_{j0}. \quad (2.58)$$

このエルミート行列  $D_{ij}(\mathbf{K})$  はダイナミカルマトリクスと呼ばれる．この行列の固有値が角周波数となり，対応する 3 つの固有ベクトルが波の振動方向を表している．

力定数マトリクス，あるいはダイナミカルマトリクスの算出には力場の算出方法に対応して様々な手法がある．古典 MD あるいは第一原理 MD で，平衡点近くで微小変形をさせ，エネルギーを 2 次形式で近似することで具体的な数値が得られる．古典 MD でポテンシャル関数形が与えられていれば，それを直接 2 階微分することで求めることもできる．

## 2.4 MD に関連する熱膨張率算出手法

本節では，MD や MD ポテンシャルに関係した熱膨張率の算出手法について説明する．

### 2.4.1 熱膨張率の定義

本節では，熱膨張率に関連した用語の定義を行う．

熱膨張とは，温度変化に伴い材料の大きさが変化する現象である．熱膨張率を扱う量としては，材料の大きさを長さ  $L$  で表現する線膨張係数  $\alpha$  と，体積  $V$  で表現する体積膨張率  $\beta$  がある．

線膨張係数  $\alpha$  の定義は長さ  $L$  と温度  $T$  を用いて以下のように表せる．

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T}. \quad (2.59)$$

また，体積膨張率  $\beta$  の定義は体積  $V$  と温度  $T$  を用いて以下のように表せる．

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}. \quad (2.60)$$

等方的な固体の場合には  $V = L^3$  が成り立つので， $\alpha$  と  $\beta$  の関係について，

$$\beta = \frac{1}{L^3} \frac{\partial L^3}{\partial T} \quad (2.61)$$

$$= \frac{1}{L^3} 3L^2 \frac{\partial L}{\partial T} \quad (2.62)$$

$$= 3\alpha, \quad (2.63)$$

が得られる． $\alpha$  と  $\beta$  の単位は定義より 1/K である．

本論文では，単に現象を指すときには熱膨張率と呼び，値の議論を行う場合には線膨張係数  $\alpha$  を使うこととする．

#### 2.4.2 熱膨張の発生原理

特別な材料を除いて，一般の結晶は温度が上がると体積膨張を起こす．

マクロな現象としては，温度上昇に伴って圧力の上昇が引き起こされている．圧力一定の環境下ではこれが体積の膨張として観測される．

圧力は，統計力学的にはヘルムホルツの自由エネルギー  $F$  から求めることができる．

$$P = - \frac{\partial F(T, V)}{\partial V}. \quad (2.64)$$

ヘルムホルツの自由エネルギー  $F$  は，以下の形でミクロな状態量と対応付けられている．

$$F = -k_B T \ln Z(V, T). \quad (2.65)$$

ここで  $Z(V, T)$  はカノニカル分配関数で，系の取りうる状態の数に関係している．状態密度  $\Omega(N, E, V)$  を使って， $Z(V, T)$  は以下のように書ける．

$$Z(V, T) = \int_0^\infty \Omega(N, E, V) \exp(-E/k_B T) dE. \quad (2.66)$$

MD においてはさらに，この分配関数の微分を MD ポテンシャルによる斥力・引力と対応付けている．(導出については 2.4.4 節．) 結局，MD における熱膨張は，温度が上がって原子の振動が大きくなったとき，MD ポテンシャルから受ける力が斥力側に寄ることにより表現されている．

### 2.4.3 Quasiharmonic

Quasiharmonic(QH, Quasi-harmonic approximation, 擬似調和振動近似)は, ヘルムホルツの自由エネルギーをフォノンの分散関係より表現する手法である. ただし上記のように完全な調和振動子のままでは熱膨張が発生しないため, 微小振動ではあるが体積により振動の周波数が変化することを加味して立式する.

完全な調和振動近似と Quasiharmonic の違いをポテンシャル関数上のイメージとして Fig.2.4 に示す.

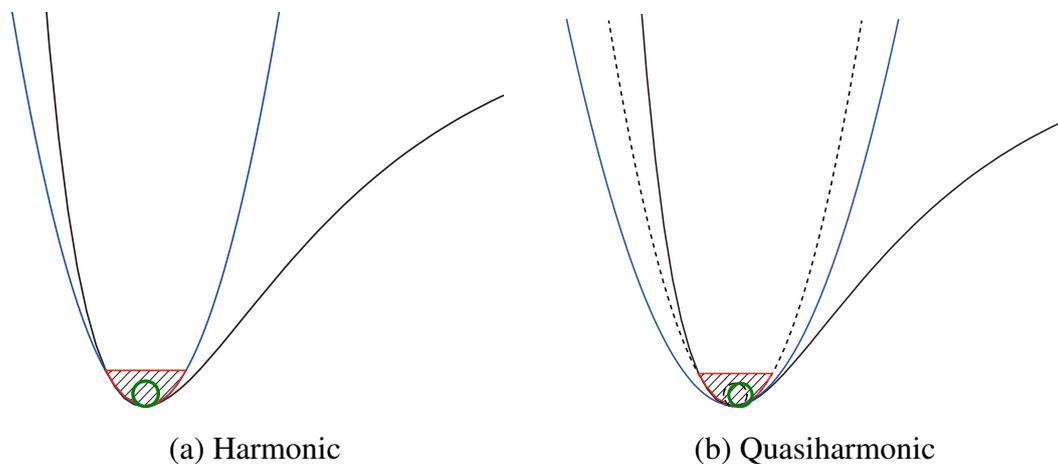


Fig.2.4 Conceptual comparison between harmonic and quasiharmonic.

#### フォノンの自由エネルギー

取りうるエネルギーが離散化している場合, 状態数も離散化しているので, 式(2.66)は以下のように書ける.

$$Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T). \quad (2.67)$$

波数ベクトル  $\mathbf{K}$ ,  $s$  番目のフォノンがとる  $i$  番目のエネルギー準位を  $E_{\mathbf{K},s,i}$  とおくと, ヘルムホルツの自由エネルギーについて,

$$F = -k_B T \ln Z \quad (2.68)$$

$$= -k_B T \ln \left( \sum_i \exp(-E_i/k_B T) \right) \quad (2.69)$$

$$= -k_B T \ln \left( \sum_i \exp\left(-\sum_{\mathbf{K},s} E_{\mathbf{K},s,i}/k_B T\right) \right) \quad (2.70)$$

$$= -k_B T \ln \prod_{\mathbf{K},s} \left( \sum_i \exp(-E_{\mathbf{K},s,i}/k_B T) \right) \quad (2.71)$$

$$= \sum_{\mathbf{K},s} -k_B T \ln \left( \sum_i \exp(-E_{\mathbf{K},s,i}/k_B T) \right) \quad (2.72)$$

$$= \sum_{\mathbf{K},s} F_{\mathbf{K},s}, \quad (2.73)$$

となり，それぞれのフォノンの自由エネルギーの和として表現できる．

ここでフォノンのエネルギーは式 (2.48) で表せるので，

$$F_{\mathbf{K},s} = -k_B T \ln \left( \sum_i \exp(-(n+1/2)\hbar\omega_{\mathbf{K},s}/k_B T) \right) \quad (2.74)$$

$$= -k_B T \ln \left( 2 \sinh \frac{\hbar\omega_{\mathbf{K},s}}{2k_B T} \right), \quad (2.75)$$

と表記できる．この式には  $\omega$  の導出に使ったポテンシャルが古典的なものかどうかに関わらず，エネルギーが離散値しかとらない量子的な効果が含まれている．

#### 自由エネルギーと振動の非調和性

フォノン以外の自由度は平衡状態で固定としているので 1 状態しかとらず，自由エネルギーは内部エネルギーと等しくなる．

結局，全体のヘルムホルツの自由エネルギーは格子長  $a$  と温度  $T$  の関数として以下のように書ける．

$$F(a, T) = E_{eq}(a) + k_B T \sum_{\mathbf{K},s} \ln \left( 2 \sinh \frac{\hbar\omega_{\mathbf{K},s}(a)}{2k_B T} \right). \quad (2.76)$$

ただし， $\mathbf{K}$  はブリルアンゾーン内に存在する，原点を除いた全ての波数ベクトルである．原点は前述のように剛体運動であり，熱運動とは異なる．結晶を有限の大きさとして周期境界条件とする場合， $\mathbf{K}$  は離散的となり足しあわせが可能になる．原子が  $N$  個あるとき，フォノンは合計で  $3N - 3$  種類が存在する．

ある  $T$  のもとで  $F$  を最小化する  $a$  が平衡距離である．式からわかるように，もし  $\omega_{\mathbf{K},s}(a)$  が  $a$  の関数でないとする，圧力が温度に依存しないことが示される．このとき熱膨張は発生しない．これは完全な調和振動子の場合に対応する．

#### 2.4.4 動力学計算による熱膨張率算出

MD による動的計算で熱膨張を算出するには，NPT アンサンブルで温度と圧力を制御して平均格子長を求めればよい．NPT アンサンブルのためのハミルトニアンは式 (2.26) にある．

ここでは圧力の導出について述べる．アンサンブルの制御に必要な圧力の値は，2.4.2 節にある自由エネルギーの微分から算出する．式 (2.64) と式 (2.65) より，

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (2.77)$$

$$= k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T. \quad (2.78)$$

配置積分  $Z$  は位相空間の積分の形に変換できる．(2.66) より， $W$  を状態数， $H$  をハミルトニアン， $h$  をプランク定数として，

$$Z(V, T) = \int_0^\infty dE \Omega(N, E, V) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (2.79)$$

$$= \int_0^\infty dE \frac{dW(N, E, V)}{dE} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (2.80)$$

$$= [\exp(-E/k_B T) W]_0^\infty + k_B T \int_0^\infty dE W \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (2.81)$$

$$= k_B T \int_0^\infty dE W \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (2.82)$$

$$= k_B T \int_0^\infty dE \left(\frac{1}{h^{3N} N!} \iint_{H=0}^{H=E} d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N\right) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (2.83)$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} k_B T \int_0^\infty dE \iint_{H=0}^{H=E} d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (2.84)$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} k_B T \iint_{all} d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N \int_H^\infty dE \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (2.85)$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \iint_{all} d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right). \quad (2.86)$$

状態数  $W$  の積分形で因子  $1/h^{3N} N!$  が出てくるのは，位相空間で  $\prod_i^{3N} p_i q_i = h^{3N}$  の

体積がひとつの量子的な状態に対応しているため，また粒子の交換対称性により  $N!$  種類の同一状態をカウントしているためである．

また，古典系の粒子のハミルトニアンについては運動エネルギーと位置エネルギーが分離できて，

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + U(\mathbf{q}), \quad (2.87)$$

と書ける．これより，運動量成分について先にガウス積分ができて，

$$Z(V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \int d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \quad (2.88)$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp\left(-\frac{\sum_i p_i^2}{2mk_B T}\right) d\mathbf{p}^N \int \exp\left(-\frac{U(\mathbf{q})}{k_B T}\right) d\mathbf{q}^N \quad (2.89)$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \left( \int \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) dp \right)^{3N} \int \exp\left(-\frac{U(\mathbf{q})}{k_B T}\right) d\mathbf{q}^N \quad (2.90)$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \left( \sqrt{2\pi mk_B T} \right)^{3N} \int \exp\left(-\frac{U(\mathbf{q})}{k_B T}\right) d\mathbf{q}^N \quad (2.91)$$

$$= \frac{1}{\Gamma^{3N} N!} Q_N(V, T), \quad (2.92)$$

となる．このように自由エネルギーを要素に分割する手法をクラスター展開と呼ぶ．ここで  $\Gamma = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mk_B T}}$  はド・ブローイ熱波長と呼ばれ，また  $Q_N(V, T)$  は配置積分と呼ばれる．

式 (2.92) を式 (2.78) に代入すると，

$$P = k_B T \left( \frac{\partial \ln \left( \frac{1}{\Gamma^{3N} N!} Q_N(V, T) \right)}{\partial V} \right)_T \quad (2.93)$$

$$= k_B T \left( \frac{\partial \ln Q_N(V, T)}{\partial V} \right)_T, \quad (2.94)$$

となり，配置積分  $Q_N(T, V)$  のみが残る．

MD における配置積分は，周期セル 1 辺の長さを  $l$  とすると変数ごとの積分範囲も  $[0, l]$  となる． $l$  は体積  $V$  に関係した変数なので，これを積分から分離し  $\mathbf{q}$  を無次元化すると，

$$Q_N(V, T) = \int_0^l \exp\left(-\frac{U(\mathbf{q})}{k_B T}\right) d\mathbf{q}^N \quad (2.95)$$

$$= l^{3N} \int_0^1 \exp\left(-\frac{U'(\mathbf{q}')}{k_B T}\right) d\mathbf{q}'^N \quad (2.96)$$

$$= V^N \int_0^1 \exp\left(-\frac{U'(\mathbf{q}')}{k_B T}\right) d\mathbf{q}'^N, \quad (2.97)$$

これを式 (2.94) に代入し,

$$P = k_B T \frac{1}{Q_N(V, T)} \frac{\partial Q_N(V, T)}{\partial V} \quad (2.98)$$

$$= \frac{k_B T}{Q_N(V, T)} \left( N V^{N-1} \int_0^1 \exp\left\{-\frac{U'(\mathbf{q}')}{k_B T}\right\} d\mathbf{q}'^N \right. \\ \left. - \frac{1}{k_B T} V^N \int_0^1 \frac{\partial U'(\mathbf{q}')}{\partial V} \exp\left(-\frac{U'(\mathbf{q}')}{k_B T}\right) d\mathbf{q}'^N \right) \quad (2.99)$$

$$= \frac{k_B T}{Q_N(V, T)} \left( \frac{N}{V} Q_N(V, T) - \frac{1}{k_B T} \left\langle \frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial V} \right\rangle Q_N(V, T) \right) \quad (2.100)$$

$$= \frac{N k_B T}{V} - \left\langle \frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial V} \right\rangle \quad (2.101)$$

$$= \frac{N k_B T}{V} - \left\langle \frac{\partial L}{\partial V} \frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial L} \right\rangle \quad (2.102)$$

$$= \frac{N k_B T}{V} - \left\langle \frac{L}{3V} \sum_i \frac{\partial \mathbf{q}_i}{\partial L} \frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_i} \right\rangle \quad (2.103)$$

$$= \frac{N k_B T}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \mathbf{q}_i \frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_i} \right\rangle, \quad (2.104)$$

が得られる．第 1 項が運動エネルギー由来の項，第 2 項がポテンシャルエネルギー由来の項と考えることができる．ポテンシャルエネルギーがない理想気体においては第 2 項が 0 となり，理想気体の状態方程式が導かれる．

式より，MD 計算において温度の上昇とともに圧力が上がるのはポテンシャル関数の非対称性に由来していると考えられる．原子間の距離が縮んだ瞬間の斥力と伸びた瞬間の引力が釣り合わないために，平均して斥力となり熱膨張を発生させると考えることができる．

NPT アンサンブルでは圧力に応じて体積が変化する．平衡状態に達してからも格子長は変動するため，算出の際には時間平均をとった格子長を算出する必要がある．

### 2.4.5 Quasiharmonic と MD の比較

Quasiharmonic ではフォノンの量子的な振る舞いが織り込まれているが，MD は古典力学に基づいており量子的な効果は加味されない。

この影響は特に  $k_B T$  に対して  $\hbar\omega$  が無視できないほど大きくなる低温環境下で強くなる。低温環境下ではフォノンのとれる状態の数が少なくなり，エネルギー等分配則からの乖離も大きくなる（自由度の凍結）。また相対的にゼロ点振動の影響も無視できなくなる。このため低温環境下（金属では室温以下の領域）での線膨張係数は極めて低くなり，ほぼ 0 に近づいていくことが知られている。Quasiharmonic ではこの現象を定性的に再現できる一方で，MD では温度が下がっても熱膨張率はほぼ一定の値をとり 0 には近づかない。

一方で高温環境下では，Quasiharmonic より MD 計算のほうが良い精度で求められると言われている [30]。これは温度が高くなり振幅が広がるにつれて調和振動近似が成り立たなくなるため，フォノン同士の影響や原子間距離が大きく変動したときの力の変動などが影響してくるためである。MD 計算ではこれらの影響を MD ポテンシャルに基づいて計算することができる。また，低温環境下で問題だった量子的な効果も温度が高くなるにつれて無視できるようになっていく。

ただし MD 計算で熱膨張を再現するには長時間の動力学計算が必要なため，一般に Quasiharmonic と比べてはるかに長い計算時間が必要となる。

Quasiharmonic と MD の比較を Table2.2 に示す。

手法名	Quasiharmonic	MD(NPT)
力の働き方	調和振動近似	MD ポテンシャル
運動方程式	量子的	古典的
求める値	自由エネルギー	格子長
計算コスト	軽い	重い
有効範囲	調和振動近似が成り立つ範囲 金属なら極低温から室温程度	古典的な運動で近似できる範囲 金属なら 500K 以上

Table2.2 Comparison of the methods of calculating the thermal expansion coefficient.

## 第 3 章

# 高温域の熱膨張率の解析的算出

### 3.1 非調和性の分離と提案手法の概要

2.4.4 節で議論したように，系の圧力は原子間ポテンシャルと温度および原子の位置関係から求めることができる．

式 (2.104) から，アンサンブル平均をとると，

$$\langle P \rangle = \frac{Nk_B \langle T \rangle}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \mathbf{q}_i \frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_i} \right\rangle \quad (3.1)$$

$$= \frac{Nk_B \langle T \rangle}{V} - \frac{1}{3V} \int_0^\infty 2\pi\rho^2 r^3 g(r) \frac{\partial U(r)}{\partial r} dr, \quad (3.2)$$

となる．ここで  $g(r)$  は動径分布関数である．

式 (3.2) より，ある格子長・温度などの条件での動径分布関数が推定できれば，それと原子間ポテンシャルから系の圧力を求めることができる．また，その逆問題を解くことで，圧力を 0 とするような格子長を求めることができる．これにより線膨張係数の推定が可能になる．

本研究では，原子間ポテンシャルから解析的に動径分布関数を推定することで，MD 計算によらずに線膨張係数を導出することを目指す (Fig.3.1) ．

なおこれより先では扱いを簡便にするため，横軸に原子間距離，縦軸に原子の数の時間平均をとった分布関数を「原子間距離の分布」と呼ぶこととする．これは動径分布関数  $g(r)$  に  $4\pi r^2$  を乗じたものである．

3.2 節で原子間距離の分布の推定手法について述べる．ここでは MD 計算と対応付けるため，古典力学に基づいて定式化する．

3.3 節で熱膨張率算出のアルゴリズムの全体像を示す．

3.4 節では提案手法に量子的効果を加え，Quasiharmonic の近似手法となるよう再

Method	Quasiharmonic	Proposed	Molecular Dynamics
Atom	$P(E_i) = Z^{-1} \exp\left(\frac{E_i}{k_B T}\right)$	Analytic, Statistic	$m\ddot{x} = \frac{\partial E}{\partial x}$ Dynamic
Force	$E = \frac{1}{2} kx^2$ Harmonic	$E = E(r)$ Anharmonic	

Fig.3.1 Conceptual diagram of proposed method.

び定式化を行う。

また第 4 章では提案手法により原子間距離の分布や熱膨張率の推定を行い，検証や従来手法との比較を行う。検証の結果をもとに提案手法と従来手法の関係性，扱う現象の違いについて 4.5 節で議論を行う。

## 3.2 原子間距離の分布の推定

### 3.2.1 MD 計算によるサンプリング

具体的な結晶の例として，Ni 単結晶 (FCC) の 900K について MD 計算を行った結果を示す。

Fig.3.2 は，結晶内のある原子について 10ps の軌跡を表したものである。図からわかるように，原子の軌跡はなめらかな曲線であるものの，単振動からは大きく離れた複雑な挙動を示す。またその振幅は一定でなく，まれに大きな振動も含んでいる。

原子間距離との比較を行うため，結晶内の隣接する 2 原子について同様に 10ps の軌跡を表したものを Fig.3.3 に示す。これは結晶格子に対して，2 原子を含む平面 (100 方向) から軌跡を見たものである。

7000K で系が融解し，原子が長距離を移動していることがわかる。なお，融点が本来の Ni に対して非常に高くなっているのは体積一定のアンサンブルのため高压環境となっていることによる。

図から，原子振動のスケールと原子間距離のスケールを比較することができる。し

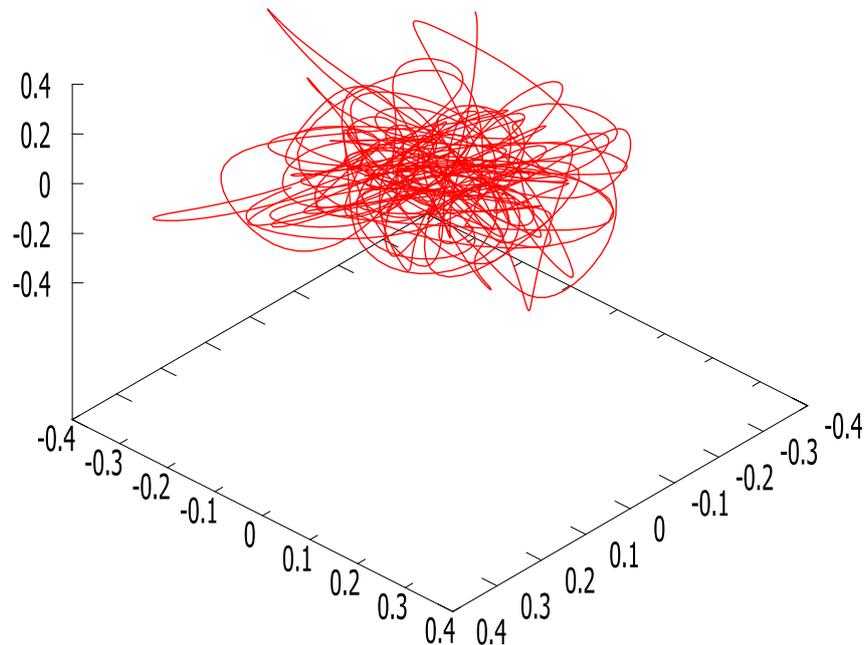


Fig.3.2 Locus of a Ni atom (Ni (FCC), NVE ensemble (900K), EAM). The units are Å.

しかし原子は互いに関連しあいながら振動しているため、このままでは原子間距離の変動を推定することはできない。例えば極端な場合として、2原子が全く同様の振動を行っているなら原子間距離は常に一定となる。

そこで次に2原子間の距離に着目する。同様の条件で1nsのMD計算における隣接原子間の距離の分布をサンプリングしたものがFig.3.4である。比較のために、平均と分散を合わせたガウス分布をプロットしている。

原子間距離の分布はガウス分布でよく近似できることがわかる。ガウス分布は平均と分散の2つのパラメータを持つ。この値は系の温度、体積、原子の種類(質量および原子間ポテンシャル)などによって変化すると考えられる。

次節でこのパラメータの理論的導出を行う。

### 3.2.2 独立な弾性波での近似に基づく分布形状の推定

#### 記号の定義

本章で使用する記号を定義する。

まず、1つの原子を座標中の原点に置く。そしてある注目原子の位置ベクトルを $\mathbf{r}(t)$ とおく。また、原子の平衡位置を $\mathbf{r}_0$ とおき、平衡位置からの変化を $\mathbf{x}_i(t)$ とおく。

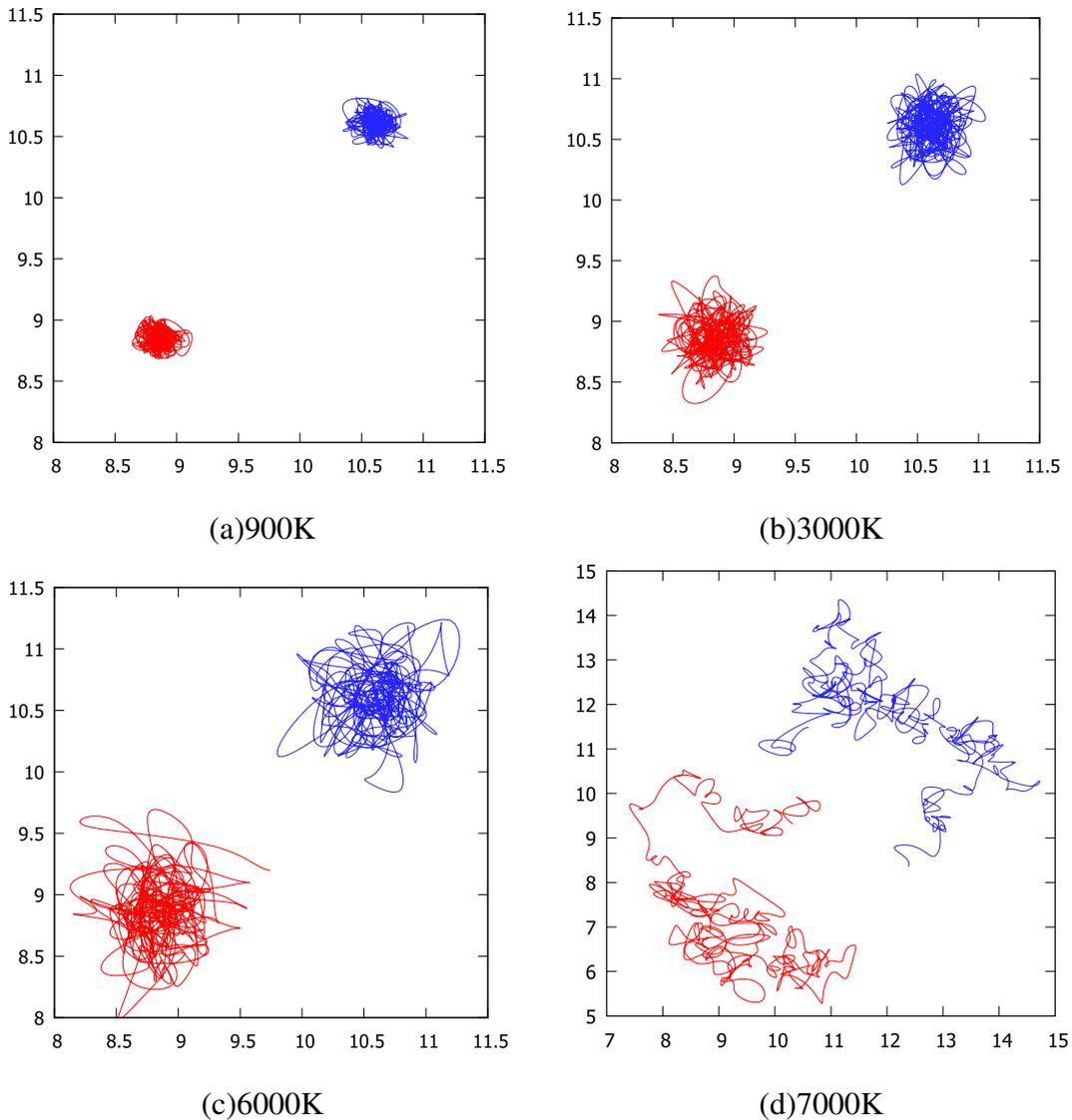


Fig.3.3 Locus of 2 Ni atoms (Ni (FCC), NVE ensemble, EAM). The units are Å.

$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 + \mathbf{x}_i(t)$  である .

$\mathbf{x}_i$  のうち  $\mathbf{r}_0$  方向に並行な成分を  $x_{ri}$  と表すこととし , また  $\mathbf{r}_0$  に垂直方向の成分は  $x_{vi}$  と表すこととする . つまり ,

$$\mathbf{x}_{ri} = \frac{\mathbf{x}_i \mathbf{r}_0}{\|\mathbf{r}_0\|}, \quad (3.3)$$

が成り立つ . ベクトルの大きさは  $x_{ri}, x_{vi}$  のように表すこととする .

本節で議論する値は原子間距離  $\|\mathbf{r}\| = \|\mathbf{r}_0 + \mathbf{x}_i\|$  の振る舞いである . 原点に原子があると仮定すると , 原点の原子からの原子間距離は式 (3.5) のように表せる .

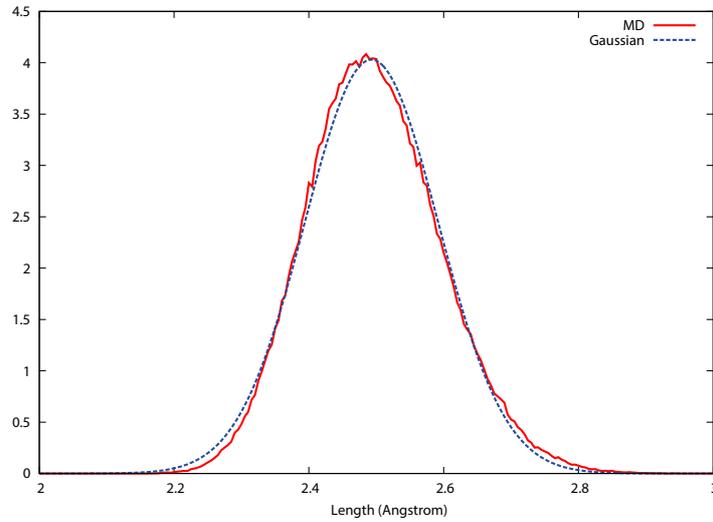


Fig.3.4 Distribution of the length between nearest-neighbor atoms (Ni (FCC), NVT ensemble (900K), EAM) and Gaussian

$$\|\mathbf{r}_0 + \mathbf{x}_i\| = \|(\mathbf{r}_0 + \mathbf{x}_{ri}) + \mathbf{x}_{vi}\| \quad (3.4)$$

$$= \left( \|\mathbf{r}_0 + \mathbf{x}_{ri}\|^2 + \|\mathbf{x}_{vi}\|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

$$\simeq r_0 + x_{ri} + \frac{x_{vi}^2}{2(r_0 + x_{ri})}. \quad (3.6)$$

式 (3.6) より,  $r_0$  に対して  $\mathbf{x}_{vi}$  が十分小さいとき  $\mathbf{x}_{vi}$  の影響は無視することができる. 本節ではこの前提に基づいて議論を行う.  $r_0$  に比べて  $\mathbf{x}_i$  が小さい場合についての補正は, 3.2.5 節で述べる.

#### 弾性波の振幅とエネルギーの関係式

ここでは古典的な極限を考えるため, フォノンは連続的なエネルギーを持つ弾性波として扱う. (量子的な効果は 3.4 節で導入する.)

ある弾性波が原子間の距離に与える影響を考える. 弾性波が以下のような進行波の形を持つとする.

$$\mathbf{u}(r, t) = u_0 \cos(\mathbf{kr} - \omega t)\mathbf{e}_u. \quad (3.7)$$

ここで,  $\mathbf{e}_u$  は波の振幅の向きを表す単位ベクトルとする.

このとき, 弾性波のエネルギーのアンサンブル平均を  $\langle E \rangle$  とすると, ポテンシャルエネルギーのアンサンブル平均は  $\frac{1}{2} \langle E \rangle$  となる.

ポテンシャルエネルギーと振幅の関係について，原子の数を  $N$ ，質量を  $m$  とすると，

$$\frac{1}{2} \langle E \rangle = \frac{1}{2} M \omega^2 \langle u^2 \rangle \quad (3.8)$$

$$= \frac{1}{2} N m \omega^2 \frac{1}{2} u_0^2 \quad (3.9)$$

$$= \frac{1}{4} N m \omega^2 u_0^2, \quad (3.10)$$

これより，

$$u_0^2 = \frac{2 \langle E \rangle}{N m \omega^2}, \quad (3.11)$$

が得られる．

弾性波と原子間距離の分散の関係

まず，弾性波が1種類しか存在しない場合について考える．ここでは弾性波を添え字  $i$  で表す．

式 (3.7) より，角振動数が  $\omega_i$  のときの  $\mathbf{x}_i$  は，

$$\mathbf{x}_i = u_{0i} (\cos(\mathbf{k}_i \mathbf{r}_0 - \omega t) - \cos(-\omega t)) \mathbf{e}_{u_i} \quad (3.12)$$

$$= -2u_{0i} \sin\left(\frac{\mathbf{k}_i \mathbf{r}_0}{2}\right) \sin\left(\frac{\mathbf{k}_i \mathbf{r}_0}{2} - \omega_i t\right) \mathbf{e}_{u_i}, \quad (3.13)$$

として表現できる．

$x_{ri}$  については以下で表される．

$$x_{ri} = -2u_{0i} \sin\left(\frac{\mathbf{k}_i \mathbf{r}_0}{2}\right) \sin\left(\frac{\mathbf{k}_i \mathbf{r}_0}{2} - \omega_i t\right) \frac{\mathbf{e}_{u_i} \mathbf{r}_0}{\|\mathbf{r}_0\|}. \quad (3.14)$$

これより，弾性波により発生する原子間距離の分散  $\sigma_{r_i}^2$  は，

$$\sigma_{r_i}^2 = \langle x_{ri}^2 \rangle \quad (3.15)$$

$$= \frac{\omega_i}{2\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega_i}} x_{ri}^2 dt \quad (3.16)$$

$$= 2u_{0i}^2 \sin^2\left(\frac{\mathbf{k}_i \mathbf{r}_0}{2}\right) \left(\frac{\mathbf{e}_{u_i} \mathbf{r}_0}{\|\mathbf{r}_0\|}\right)^2, \quad (3.17)$$

ここで，式 (3.17) に式 (3.11) を適用して，

$$\sigma_{r_i}^2 = \frac{4 \langle E_i \rangle}{Nm\omega_i^2} \sin^2 \left( \frac{\mathbf{k}_i \mathbf{r}_0}{2} \right) \left( \frac{\mathbf{e}_{u_i} \mathbf{r}_0}{\|\mathbf{r}_0\|} \right)^2, \quad (3.18)$$

が得られる．

次に，複数の弾性波からの影響を考える．調和振動近似より，複数の弾性波が互いに独立に存在すると仮定する．原子間距離の分散を  $\sigma_r^2$  とおくと，分散の加法性より，

$$\sigma_r^2 = \langle x_r^2 \rangle \quad (3.19)$$

$$= \left\langle \left( \sum_i x_{ri} \right)^2 \right\rangle \quad (3.20)$$

$$= \sum_i \langle x_{ri}^2 \rangle, \quad (3.21)$$

が成り立つ．式 (3.21) に式 (3.18) を代入して，

$$\sigma_r^2 = \sum_i \frac{4 \langle E_i \rangle}{Nm\omega_i^2} \sin^2 \left( \frac{\mathbf{k}_i \mathbf{r}_0}{2} \right) \left( \frac{\mathbf{e}_{u_i} \mathbf{r}_0}{\|\mathbf{r}_0\|} \right)^2 \quad (3.22)$$

$$= \frac{1}{Nm} \sum_i \frac{4 \langle E_i \rangle}{\omega_i^2} \sin^2 \left( \frac{\mathbf{k}_i \mathbf{r}_0}{2} \right) \left( \frac{\mathbf{e}_{u_i} \mathbf{r}_0}{\|\mathbf{r}_0\|} \right)^2, \quad (3.23)$$

さらに古典的な極限ではエネルギー等分配則が成り立ち，平衡状態にて  $\langle E_i \rangle = k_B T$  が成り立つので，

$$\sigma_r^2 = \frac{4k_B T}{Nm} \sum_i \frac{1}{\omega_i^2} \sin^2 \left( \frac{\mathbf{k}_i \mathbf{r}_0}{2} \right) \left( \frac{\mathbf{e}_{u_i} \mathbf{r}_0}{\|\mathbf{r}_0\|} \right)^2, \quad (3.24)$$

となり， $\omega$  から原子間距離の分散  $\sigma_r^2$  を求めることができる．

### 3.2.3 原子間距離の分布形状

式 (3.24) からわかるのは原子間距離の分散  $\sigma_r^2$  であり，原子間距離の分布形状は直接的には求まらない．本節ではこの分布形状の議論を行う．

まず，ひとつの弾性波について考える．ここでは弾性波の振る舞いが古典的であると仮定する．弾性波のハミルトニアンはフーリエ変換された位置  $q$  と運動量  $p$  をもとに，調和振動子で近似することができる．

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{kq^2}{2}. \quad (3.25)$$

正準空間上で値  $(p, q)$  をとる確率  $P(p, q)$  は，ボルツマン因子に比例している．

$$P(p, q) \propto \exp\left(-\frac{H(p, q)}{k_B T}\right). \quad (3.26)$$

これより，ある変位  $p$  の確率分布について，

$$P(p) = \int_0^\infty P(p, q) dp \quad (3.27)$$

$$\propto \int_0^\infty \exp\left(-\frac{H(p, q)}{k_B T}\right) dp \quad (3.28)$$

$$= \exp\left(-\frac{kq^2/2}{k_B T}\right) \int_0^\infty \exp\left(-\frac{p^2/2m}{k_B T}\right) dp \quad (3.29)$$

$$\propto \exp\left(-\frac{kq^2/2}{k_B T}\right), \quad (3.30)$$

となる．これはガウス分布である．

複数の弾性波についても同様に考えることができる．独立なガウス分布の和の分布はガウス分布となることから，全体の分布もやはりガウス分布となる．

ただし量子的効果が無視できない範囲では，原子の位置は点でなく波動関数で表される．この波動関数の分布は古典的な往復運動と違い，途中に存在確率 0 の節をもつような波型となる．エネルギーが高くなるにつれて古典的な表現に近づいていく．

ガウス分布のパラメータは分散と平均の 2 つのみである．分散は  $\sigma_r^2$  であり，平均は平衡原子間距離  $r_0$  である．

結局，結晶中のある 2 原子について，原子間距離の分布はガウス分布  $N(r_0, \sigma_r^2)$  に従うことがわかる．

ガウス分布  $N(r, \sigma^2)$  の確率密度関数  $f(r)$  は以下で与えられる．

$$f(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(r - \mu)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (3.31)$$

高温域では平均距離  $r_0$  が横波の影響を受けるので補正が必要になるが，この議論は 3.2.5 節で行う．

### 3.2.4 種々の状態量および物性値との関係

式 (3.24) から，系の様々な状態量や物性値と分散の関係を考えることができる．

### 温度と分散の関係

分散は温度と比例の関係にある．言い換えると，標準偏差とは平方根の関係にあると考えられる．

温度と原子間距離の分散  $\sigma_x$  の関係についての検証は，4.2.2 節で行う．

### 原子の種類と分散の関係

本節では，結晶構造が一定の場合について，原子の種類が変わったときの分散の変化の傾向を考える．

式 (3.24) のうち，原子の種類に依存するパラメータは角周波数の分布  $\omega_i$  と重さ  $m$  である．ここで，角周波数は 2.3.4 節にあるように原子間ポテンシャルの平衡状態での 2 階微分から決定される．ポテンシャルの 2 階微分はばね定数に相当する値であるので，結晶の弾性率と関係していると考えられる．

ポテンシャルの 2 階微分はポテンシャル関数全体の形に依存するため正確に弾性率と 1 対 1 の対応はとれないが，ポテンシャルの形状がおおよそ一定であると仮定すると，2 階微分の値と弾性率はほぼ比例すると考えられる．これはポテンシャルの 2 階微分と弾性率はどちらも  $\text{J/m}^2$  の次元を持つためである．

弾性率の代わりに弾性波の周波数と分散の関係として考えると，弾性率の場合と比較して  $\text{kg}$  の次元が残る．これは原子量により打ち消すことができる．

原子の種類と原子間距離の分散  $\sigma_x$  の関係についての検証は，4.2.2 節で行う．

### 原子の質量，シミュレーション上の系の大きさと分散の関係

原子 1 個あたりの質量  $m$  は式 (3.24) で逆比例の関係として表現されている．ただし，原子間ポテンシャルを出発点とすると，弾性波の角周波数  $\omega$  を算出する際に質量  $m$  が必要となるため，結果としては  $m$  が相殺されて分散に影響を与えないことがわかる．

また，系の原子の数  $N$  と分散も逆比例の関係となっているように見えるが，これは弾性波の数にほぼ比例しているため，やはり相殺して影響を与えない．(原子数  $N$  個の系に存在する弾性波の数は  $3N - 3$  個である．) シミュレーションの原子の数に応じて原子の振る舞いの変動することは不自然であり，この結果は当然ともいえる．

ただし，系が巨大になるに従い取りうる弾性波の種類は増えていく．弾性波の種類を増やすことは波数空間での格子点を細かくとることに対応するので， $N$  が小さすぎると計算結果の精度が悪くなると考えられる．

### 体積と分散の関係

式 (3.24) のうち，体積  $V$  に影響する変数は  $\mathbf{k}_i$ ， $\mathbf{r}_0$ ， $\omega$  である．このうち， $\mathbf{k}_i$ ， $\mathbf{r}_0$  は波数  $\mathbf{k}_i$  と長さ  $\mathbf{r}_0$  で体積変化の影響を打ち消し合い， $\mathbf{r}_0/\|\mathbf{r}_0\|$  は単位ベクトルなので体積に依存しない．結果として体積変化が分散に影響を与えるのは  $\omega$  を通してのみである．

これは 2.4.3 節で議論した  $\omega$  と  $a$  の依存性に関係している．Quasiharmonic では  $\omega$  が  $a$  に依存しないとき熱膨張が起きないとされていたが，これは原子間距離の分布でいうと  $\omega$  と  $V$  に関係がないとき分散が変化しないことに相当している．ただし MD 計算では調和振動や完全なばねのポテンシャルではないため，これにより熱膨張が全く発生しないことにはならない．

$\omega$  と  $V$  の関係は Grüneisen 係数  $\gamma$  として表される．

$$\gamma_i = -\frac{V}{\omega_i} \frac{\partial \omega_i}{\partial V}. \quad (3.32)$$

一方，Grüneisen 係数は熱力学的量に基づくマクロな定義も存在する．

$$\gamma = V \left( \frac{dP}{dE} \right)_V \frac{\alpha K_S}{C_P \rho} = \frac{\alpha K_T}{C_V \rho}. \quad (3.33)$$

ここで  $\alpha$  は体積膨張率， $C$  は (等積または等圧) 比熱， $K$  は (等温あるいは断熱) 体積弾性率である．Quasiharmonic の枠組みでは，これらの値は以下の関係をもっている．

$$\gamma = \frac{\sum_i \gamma_i C_{V,i}}{\sum_i C_{V,i}}. \quad (3.34)$$

これらより， $\omega$  と  $V$  の関係が熱膨張率と関係を持っていることがわかる．

ここでは提案手法について，体積変化による原子間距離の分散の変化を Grüneisen 係数を使って見積もることとする．ここでは簡略化のために全ての弾性波の Grüneisen 係数が同一 ( $\gamma_i = \gamma$ ) と仮定する．

このとき式 (3.24) より，

$$\frac{\partial \sigma_x^2}{\partial V} = \frac{4k_B T}{Nm} \sum_i -\frac{2}{\omega_i^3} \frac{\partial \omega_i}{\partial V} \sin^2 \left( \frac{\mathbf{k}_i \mathbf{r}_0}{2} \right) \left( \frac{\mathbf{e}_{u_i} \mathbf{r}_0}{\|\mathbf{r}_0\|} \right)^2 \quad (3.35)$$

$$= \frac{4k_B T}{Nm} \sum_i \frac{2\gamma}{V} \frac{1}{\omega_i^2} \sin^2 \left( \frac{\mathbf{k}_i \mathbf{r}_0}{2} \right) \left( \frac{\mathbf{e}_{u_i} \mathbf{r}_0}{\|\mathbf{r}_0\|} \right)^2 \quad (3.36)$$

$$= \frac{2\gamma}{V} \sigma_x^2, \quad (3.37)$$

一方,

$$\frac{\partial \sigma_x^2}{\partial V} = 2\sigma_x \frac{\partial \sigma_x}{\partial V}, \quad (3.38)$$

なので, 式 (3.37) と式 (3.38) より, 標準偏差  $\sigma_x$  と体積・Grüneisen 係数の関係について,

$$\frac{1}{\sigma_x} \frac{\partial \sigma_x}{\partial V} = \frac{\gamma}{V}. \quad (3.39)$$

体積の変化が微小であると仮定し, 体積  $V$  を長さ  $l$  により書き直すと,

$$\frac{\Delta \sigma_x}{\sigma_x} = \gamma \frac{\Delta V}{V} \quad (3.40)$$

$$= \gamma \frac{\Delta l^3}{l^3} \quad (3.41)$$

$$= 3\gamma \frac{\Delta l}{l}, \quad (3.42)$$

が導かれる.

体積と分散の関係についての検証は 4.2.3 節で行う.

### 3.2.5 高温域における幾何学的非調和性とその補正

温度が高くなると振幅が大きくなり,  $r_0$  に対して  $x$  が無視できないほど大きくなる.

このとき,  $r_0$  に対して垂直な方向への振動  $x_v$  が, 原子間距離を増加させる働きをする (Fig.3.5). 波数ベクトルが  $r_0$  方向を向いた横波などがこの影響を及ぼしている.

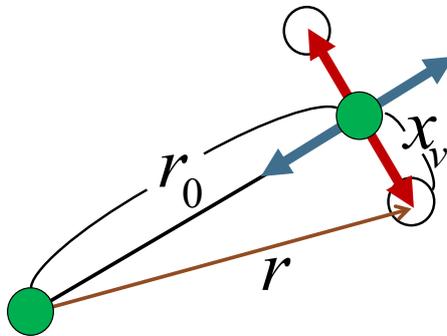


Fig.3.5 Increase of the mean distance between atoms caused by vertical oscillation.

この影響は低温域ではほとんど見られず, 高温域特有の現象である.

横波が平均距離に与える影響を考える．そこで，全ての弾性波による垂直方向への振動の大きさを考える．

ここでは， $r_0$  に垂直なベクトルをひとつ  $\mathbf{x}_{v1}$  ととる．実際には  $r_0$  に垂直なベクトルは2次元の空間となっておりベクトルのとり方に自由度があるが，ここでは垂直方向への振動は等方的であると仮定して話を進める．

垂直方向への位置のずれの分散は，以下で与えられる．

$$\sigma_{v1}^2 = \frac{4k_B T}{Nm} \sum_i \frac{1}{\omega_i^2} \sin^2 \left( \frac{\mathbf{k}_i \mathbf{r}_0}{2} \right) \left( \frac{\mathbf{e}_{u_i} \mathbf{x}_{v1}}{\|\mathbf{x}_{v1}\|} \right)^2. \quad (3.43)$$

これは3.2.2節とほとんど同様に導出することができる．唯一の違いは弾性波の  $x_r$  方向の成分ではなく  $x_v$  方向の振動をとることである．

式(3.43)は「ある特定の  $r_0$  に垂直な方向  $\mathbf{x}_{v1}$  への分散  $\sigma_{v1}^2$ 」の式である． $r_0$  に垂直なベクトルは2次元空間を張るので，「(任意の) 垂直方向への分散  $\sigma_v^2$ 」は垂直な2方向の分散の和として表される．ここでは等方的としているので，分散の加法性より単に2倍となる．

$$\sigma_v^2 = 2\sigma_{v1}^2. \quad (3.44)$$

原子間距離について， $r_0$  方向は固定とし，垂直方向の2次の項までで近似すると，

$$\|\mathbf{r}\| \simeq (r_0^2 + x_v^2)^{1/2} \quad (3.45)$$

$$\simeq r_0 + \frac{x_v^2}{2r_0}, \quad (3.46)$$

となる．これより，平均原子間距離は  $r_0$  と  $\sigma_v^2$  で表せて，

$$\langle \|\mathbf{r}\| \rangle \simeq r_0 + \frac{\sigma_v^2}{2r_0}, \quad (3.47)$$

これは，原子にとって高温域での「見かけの熱膨張」として作用する．格子長は変化しないにもかかわらず，原子間距離が伸びたように振る舞う．またこの影響は近接原子になるほど顕著である．

この現象は熱膨張を抑制する方向に働く．

次に，原子間距離の分散  $\sigma^2$  へ与える影響を考慮する． $r_0$  方向の距離の確率分布を  $f(r)$ ，垂直方向の距離の確率分布を  $g(r)$  とおくと，原子間距離の2乗平均について，

$$\langle \|\mathbf{r}\|^2 \rangle = \iint (r^2 + x_v^2) f(r) g(x_v) dr dx_v \quad (3.48)$$

$$= \int r^2 f(r) dr + \int x_v^2 g(x_v) dx_v \quad (3.49)$$

$$= (\sigma_r^2 + r_0^2) + \sigma_v^2. \quad (3.50)$$

原子間距離の平均の2乗は式(3.47)から与えられるので、原子間距離の分散 $\sigma^2$ は、

$$\sigma^2 = \langle \|\mathbf{r}\|^2 \rangle - \langle \|\mathbf{r}\| \rangle^2 \quad (3.51)$$

$$= (\sigma_r^2 + r_0^2 + \sigma_v^2) - (r_0^2 + \sigma_v^2 + \frac{\sigma_v^4}{4r_0^2}) \quad (3.52)$$

$$= \sigma_r^2 + O\left(\frac{\sigma_v^4}{r_0^2}\right) \quad (3.53)$$

$$\simeq \sigma_x^2, \quad (3.54)$$

となり、分散にはほぼ影響しないことがわかる。

本節で行った近似の妥当性および MD 計算との比較は 4.2.4 節で行う。

### 3.3 原子間距離の分布に基づく線膨張係数の算出

#### 3.3.1 線膨張係数算出のアルゴリズム

推定した原子間距離の分布を使うことで、式(3.2)より系の圧力を求めることができる。

系の圧力が0になる状態が平衡状態である。原子間距離の分布は温度と体積(格子長)に依存するため、ある温度一定の状態では圧力が0となる体積を求めればよい。

実際には圧力が体積の関数となっているため、この逆問題を解く必要がある。この逆問題には一般の非線形方程式の数値解析による解法を適用することができる。具体的には2分法、割線法、マラー法、あるいは微分値を数値的に求めることでニュートン法を適用することなどが考えられる。

本研究では収束が遅いものの実装が単純であり、確実に解が求まる2分法を使用している。

これにより求めた体積(格子長)が熱膨張の量に相当する。温度を変化させて体積を求めることで線膨張係数を求めることができる。

擬似コードによるアルゴリズムを Algorithm1 に示す。

---

**Algorithm 1** Analytical method for calculate thermal expansion coefficient.

---

**Require:**  $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{R}, n_{\text{lattice}}, n_{\text{atom}} \in \mathbb{R}, f_{\text{Pot}} \in \{\mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}\}, \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3\}_{i=1}^{n_{\text{atom}}}, T \in \mathbb{R}$

**Ensure:**  $\omega \in \mathbb{R}^{n_x \times n_y \times n_z}, \{g_{\text{Dist}} \in \{\mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}\}\}_{i=1}^{n_{\text{atom}}}$

Initialize  $L_{\min}, L_{\max}, \epsilon$

**repeat**

$L \leftarrow 1/2(L_{\min} + L_{\max})$

**omega**  $\leftarrow$  CALC : PHONONS( $f_{\text{Pot}}, L, n_x, n_y, n_z$ )

**for all**  $\mathbf{x}_i$  **do**

$\sigma_i \leftarrow$  CALC : SIGMA( $\mathbf{x}_i, \omega, T$ )

$g_{\text{Dist}_i} \leftarrow \mathbb{N}(\|\mathbf{x}_i\|, \sigma_i)$

**end for**

$g_{\text{Dist}} \leftarrow \sum_i(g_{\text{Dist}_i})$

$P_{\text{Poten}} \leftarrow -4/3L^3 \int (g_{\text{Dist}}(r) \frac{df_{\text{Pot}}(r)}{dr}) r dr$

$P_{\text{K}} \leftarrow n_{\text{lattice}} k_B T / L^3$

$P \leftarrow P_{\text{Poten}} + P_{\text{K}}$

**if**  $P > 0$  **then**

$L_{\min} \leftarrow L$

**else**

$L_{\max} \leftarrow L$

**end if**

**until**  $(L_{\max} - L_{\min}) < \epsilon$

**return**  $1/2(L_{\min} + L_{\max})$

---

簡単な記号の説明を行う． $n_x, n_y, n_z$  は単位格子の繰り返し数， $n_{\text{lattice}}$  は単位格子に含まれる原子の数， $n_{\text{atom}}$  は近傍にある（ポテンシャルのカットオフ範囲内にある）原子の数である． $f_{\text{Pot}}$  はポテンシャル関数， $T$  は温度， $\omega$  はフォノンの周波数， $g_{\text{Dist}_i}$  は  $i$  番目の原子についての原子間距離の分布の関数である．なお，この擬似コードは原子の種類を分類しておらず，原子間ポテンシャルが 2 体間であるなど簡単な場合を想定して記してある．

近接原子の数と位置関係は結晶構造に依存している．距離と個数の関係について FCC と BCC の例を Table3.1 に示す．これらは Theta series として知られており，オンライン整数列大辞典 [31] の A004015 番および A004013 番として参照することができる．

考慮すべき範囲はポテンシャルのカットオフ距離に依存するが，通常は第 5 近接原

子程度までとなる。

### 3.3.2 EAM ポテンシャルへの適用

EAM ポテンシャルは 2.1.7 節にあるように単純な 2 体間ポテンシャルの形ではないので，上記のアルゴリズムは直接適用できない．そこで，埋め込み電荷項  $\rho$  を平均  $\langle \rho \rangle$  で置き換えて表現する．

式での表現を式 (3.56) および式 (3.56) に示す．なお，式中の  $U, \Phi, F_i$  は 2.1.7 節と同様にそれぞれポテンシャル全体，2 体間項および多体間項を表しており， $f_i$  は埋め込み電荷の関数を表している．

$$\langle \rho \rangle = \sum_{j \neq i} \int_0^{\infty} g_{\text{Dist}}(r) f_j(r) dr \quad (3.55)$$

$$\frac{\partial U}{\partial r_{ij}} = \frac{d\Phi(r_{ij})}{dr_{ij}} + \sum_i \frac{dF_i(\langle \rho_i \rangle)}{d\rho} \frac{df_i(r_{ij})}{dr_{ij}}. \quad (3.56)$$

また，EAM ポテンシャルの 2 階微分は解析的な形で与えられており [20]，ダイナミカルマトリクスの計算で使用することができる．

## 3.4 量子効果の導入

ここまでは全て原子の熱振動が古典力学に従うことを前提として議論を行ってきた．しかし，実際の原子の挙動は量子力学に基づいており，熱膨張に関しても量子的な効果が存在する．特に低温から室温程度までの温度域では量子的効果が熱膨張に対して支配的な現象となる．

先行研究 [9] における，MD 計算と Quasiharmonic により算出した線膨張係数と実験値との比較結果を Fig.3.6 に示す．元素は Cu で，赤の点群が実験値 [32] であり，緑破線が MD 計算 [33]，黒実線が Quasiharmonic による算出結果である．特に温度の低い領域では線膨張係数が急激に落ち込んでいることがわかる．これは量子効果によるものとされ，MD 計算では再現されていない．

距離	0	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	2	$\sqrt{5}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{7}$	$\sqrt{8}$	3	$\sqrt{10}$	$\sqrt{11}$	$\sqrt{12}$
FCC	1	12	6	24	12	24	8	48	6	36	24	24	24
BCC	1	0	0	8	6	0	0	0	12	0	0	24	8

Table3.1 Distribution of neighboring atom in FCC and BCC lattice.

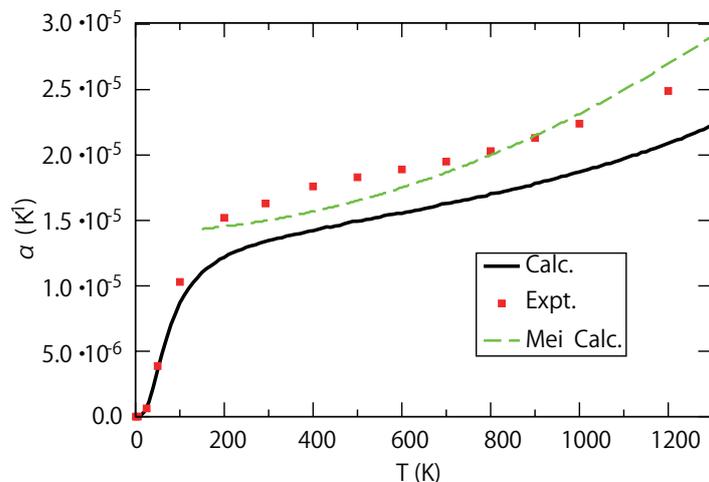


Fig.3.6 Linear thermal expansion coefficient as a function of temperature for Cu.

本節では提案手法への量子効果の導入を検討する．これにより手法の適用範囲が大きく広がることを期待できる．

3.4.1 節では弾性波が量子化されることでエネルギーの分布にどのような影響が発生するのかについて議論する．

3.4.2 節では量子効果が正準空間で起こす振る舞いについて検討し，Quasiharmonic での扱い方および位置と運動量空間に分離できないことによる MD 計算への適用の困難性について議論する．

3.4.3 節では提案手法へ量子効果を導入するため，位置と運動量空間へと分離可能でかつ量子効果を考慮できる分布の提案を行う．

3.4.4 節では提案した分布をもとに，解析的な熱膨張率算出手法への量子効果の導入を行う．

本節で提案した，熱膨張率算出手法に量子効果を導入したことによる結果への影響および従来手法との比較・検討は 4.4 節で行う．

### 3.4.1 フォノンのエネルギーと古典的極限

弾性波を量子化した存在であるフォノンは，量子数  $n$  を用いて  $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$  のエネルギーしかとることができない．これは  $n$  個のボース粒子が存在していると表現される．

フォノンの平均占有数  $\langle n \rangle$  は，2.3.3 節にあるようにボース = アインシュタイン分布に従う．フォノンの平均占有数および平均エネルギーの式 (式 (2.49) および式 (2.50)) を再掲する．

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (3.57)$$

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (3.58)$$

$\hbar\omega/k_B T$  が十分小さいときは古典的近似であるボルツマン分布に漸近する。

フォノンの角周波数  $\omega$  はおおよそ数 ~ 数 10THz 程度のオーダーになる。フォノンのエネルギーの様々な角周波数における量子・古典力学での比較を Fig.3.7 に示す。

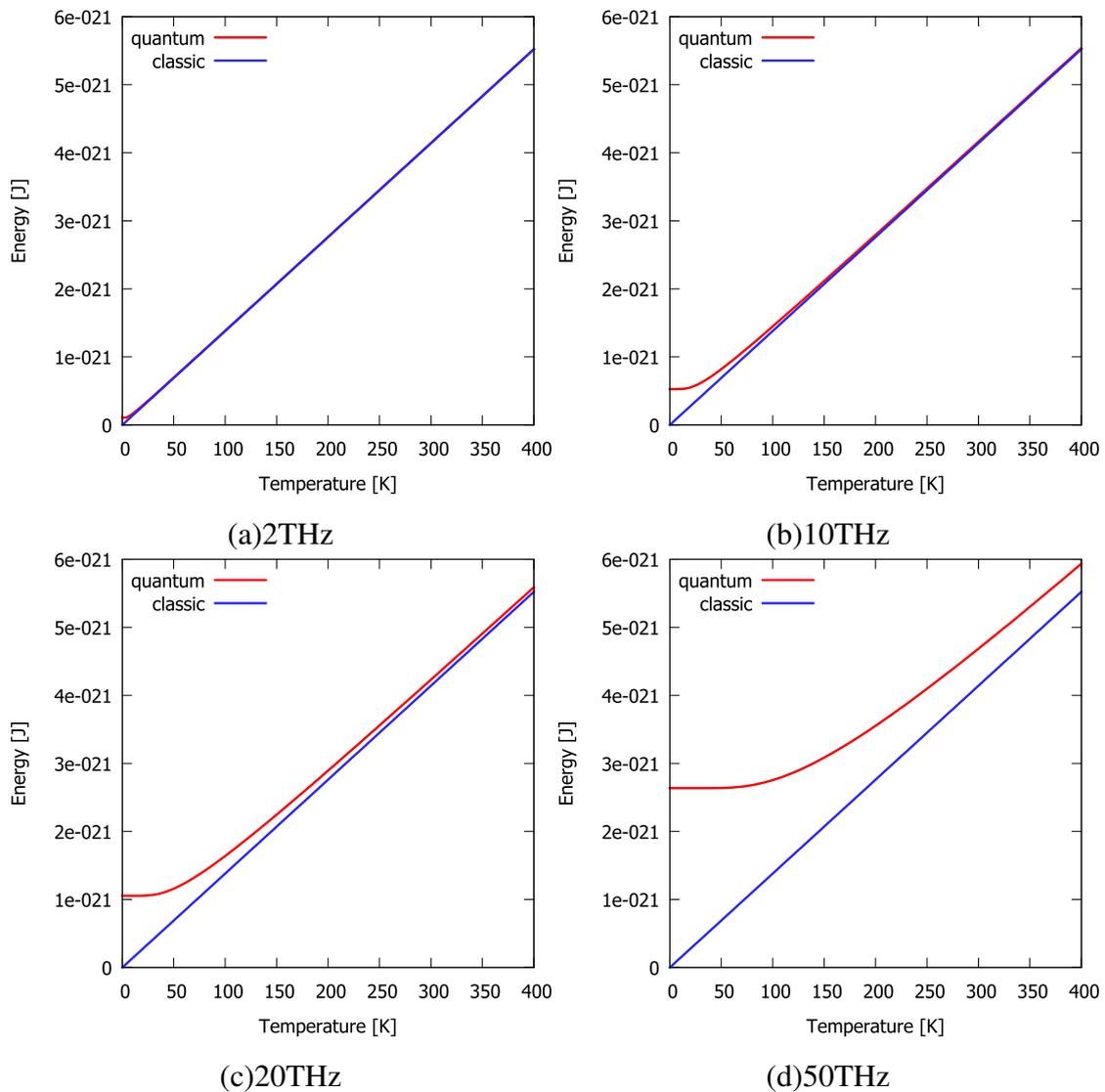


Fig.3.7 Mean energy comparison between quantum and classic oscillator.

温度が高くなるにつれて量子・古典力学による違いは小さくなる。また周波数が高くなるに従いエネルギーの単位  $\hbar\omega$  も大きくなるため、より温度の高い領域まで量子

効果が寄与するようになる。

これらの効果を、ある温度におけるエネルギーの分布として表現したものが Fig.3.8 である。

古典・量子どちらの場合もボルツマン因子  $\exp(-E/k_B T)$  に応じて分配されることになるが、古典力学では値は連続的であり、量子力学では  $(1/2 + n)\hbar\omega$  刻みとなっている。確率分布なので全体の面積は 1 となるが、その際の規格化がそれぞれ積分と和となるため値が異なる。

古典力学での規格化定数は、

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE = k_B T, \quad (3.59)$$

である。また、量子力学では、

$$\sum_n \exp\left(-\frac{(1/2 + n)\hbar\omega}{k_B T}\right) = \frac{\exp(-\hbar\omega/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)}, \quad (3.60)$$

となる。

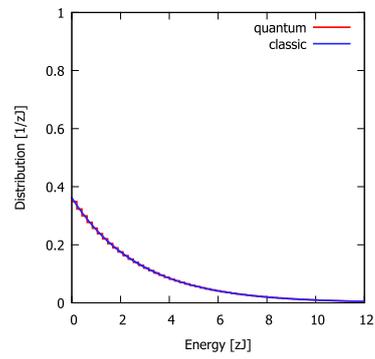
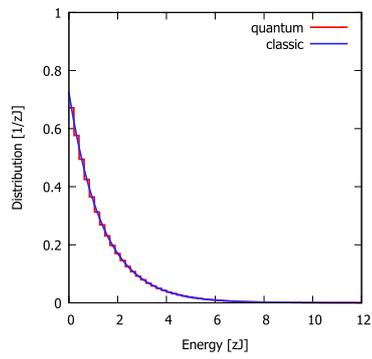
周波数が高いほど段差の間隔が広くなり、また温度が低いほどエネルギーの分布が左に寄るため量子効果が強く現れていることがわかる。なお、実際には量子力学における分布ではエネルギーは離散的な値しかとらないため分布として書けないが、ここでは幅を持たせて古典力学と同じ測度で比較できるように表示している。

### 3.4.2 量子化されたエネルギーと従来手法における扱い

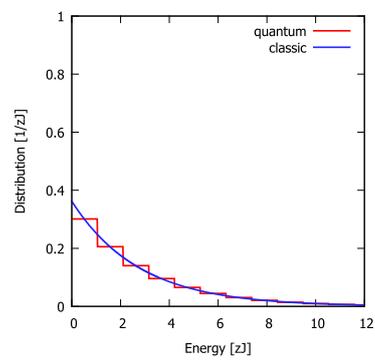
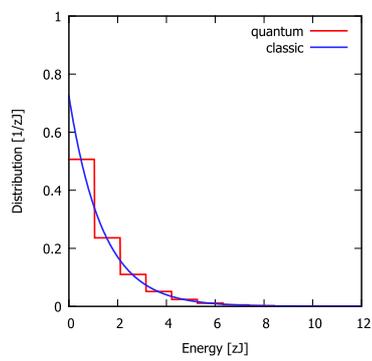
量子効果によってフォノン (古典的には弾性波) の取りうるエネルギーが離散的になることにより、圧力と強く関係している自由エネルギーの扱いも変化する。古典力学では位相空間で取りうる値が連続的であることから、2.4.4 節で議論したように、自由エネルギーを位相空間のハミルトニアン積分で表現した。特に、ハミルトニアンが運動量成分と位置の成分に分離できることから、先に運動量成分のみを積分していた (クラスター展開)。

量子力学ではこのような分離を行うことができない。この様子を、正準空間における調和振動子のボルツマン因子  $\exp(-E/k_B T)$  の分布のイメージとして Fig.3.9 に示す。先と同様に量子力学では離散的な値をとるため同じ測度では表せないが、離散値に幅を持たせて比較可能な形で表現している。

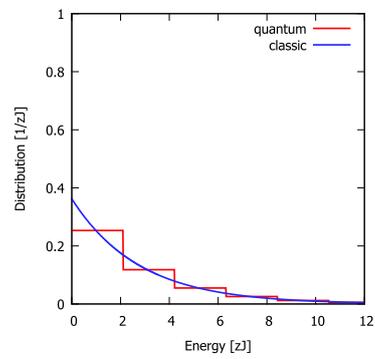
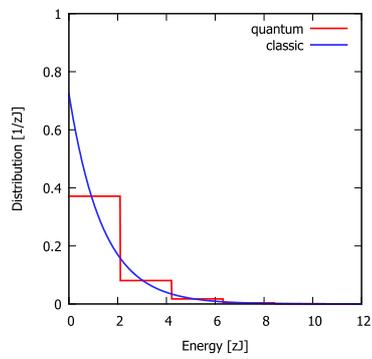
高さがボルツマン因子を表しており、縦軸と横軸は無次元化した正準共役量 (位置と運動量) を表している。温度が下がるにつれ存在確率が中央に寄り、量子効果が顕著に現れていることを示している。



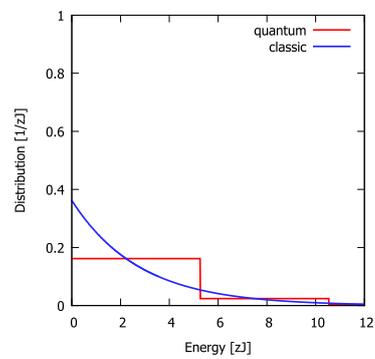
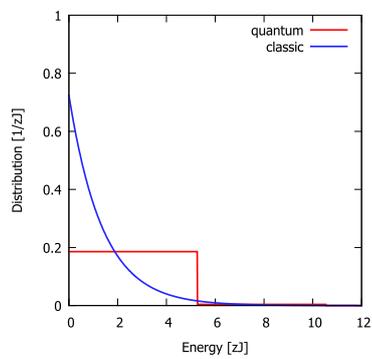
(a)2THz



(b)10THz



(c)20THz



(d)50THz

Fig.3.8 Energy distribution comparison between quantum and classic oscillator. Left column: 100K. Right column: 200K.

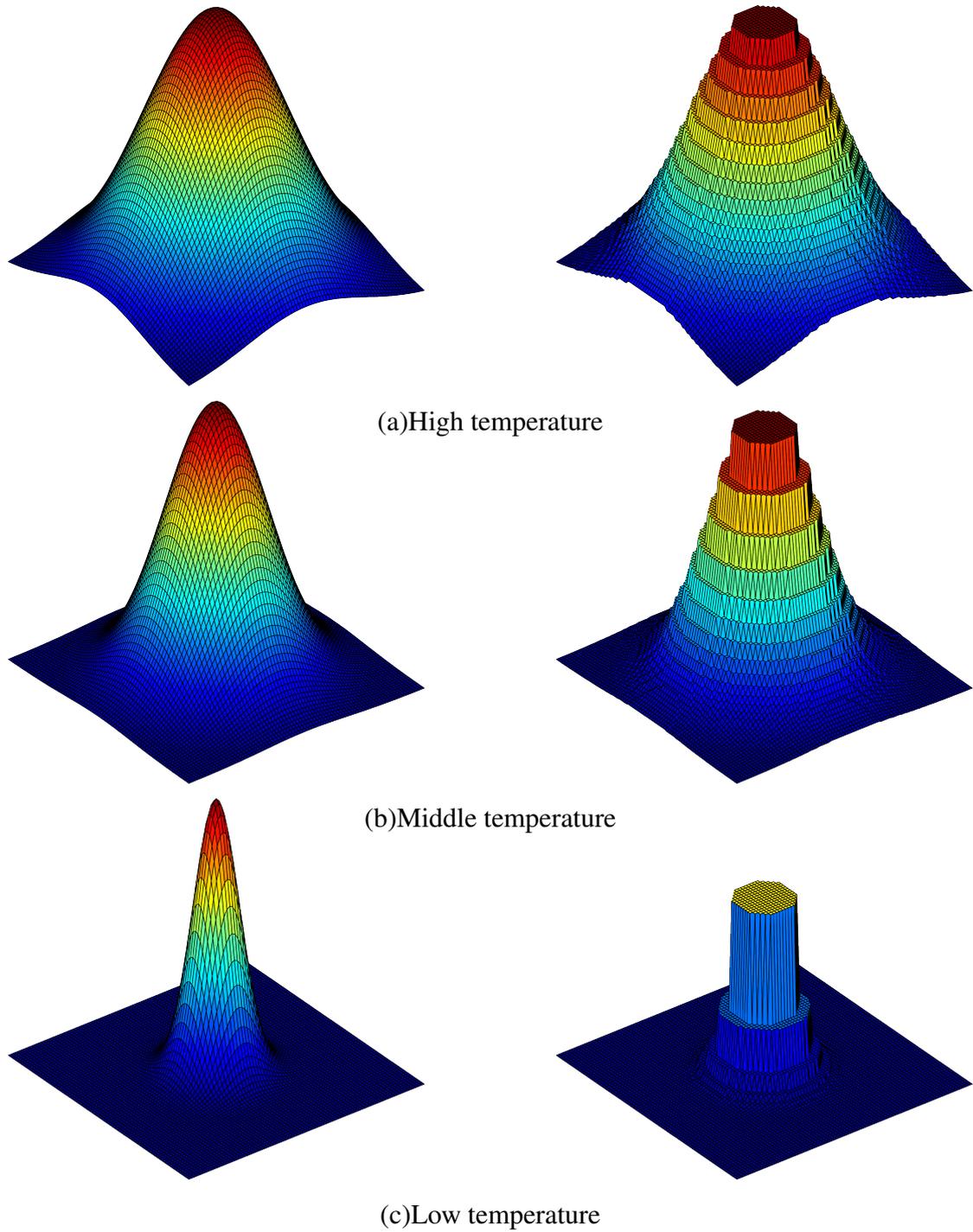


Fig.3.9 Images of phase space distribution. Left column: classic. Right column: quantum.

自由エネルギーの計算ではこの積分が必要になるが、量子力学ではもはや位置と運動量の積の形に分離ができなくなる。そのため、MD 計算やここまでの提案手法で圧力算出に使用してきたビリアル方程式 (式 (2.104) や式 (3.2)) も導出できなくなり、そのままでは適用できなくなる。

Quasiharmonic では、クラスター展開を行うのではなく、各離散値についての和に置き換えて自由エネルギーを算出している (2.4.3 節)。位置と運動量成分に分離しないため上記の問題が発生しない。

一方で提案手法では位置の変動幅を明示的に扱っているため、位置と運動量が絡み合っている量子効果の適用が困難である。

### 3.4.3 量子効果を近似する分布の提案

そこで、量子効果における分布の「幅の広がり」は考慮しつつ、離散的な分布を再びガウス分布へと変形させることを考える。これにより、位置と運動量への分離可能性を持たせつつ量子的な効果の導入を行う。

具体的には以下のような処理を行う。まず、量子力学における調和振動子のエネルギーの平均値は式 (2.50) により求まる。

$$\langle \epsilon \rangle_q = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}. \quad (3.61)$$

一方、古典力学での調和振動子のエネルギーの分布は分散が  $k_B T$  により決定されるガウス分布であり、その平均値も  $k_B T$  である。

$$p(\epsilon) \propto \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right) \quad (3.62)$$

$$= \exp\left(-\frac{p^2/2m + kq^2/2}{k_B T}\right) \quad (3.63)$$

$$\langle \epsilon \rangle_c = k_B T. \quad (3.64)$$

そこで、この分布をエネルギーの平均値が量子力学での結果に一致するよう変形させる。分布は以下のような形となる。

$$p(\epsilon) \propto \exp\left(-\frac{p^2/2m + kq^2/2}{\langle \epsilon \rangle_q}\right) \quad (3.65)$$

$$= \exp\left(-\frac{p^2/2m + kq^2/2}{\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}}\right). \quad (3.66)$$

$T \rightarrow \infty$  の極限で  $\langle \epsilon \rangle_q$  が  $\langle \epsilon \rangle_c$  に一致することと同様にして、式 (3.66) も  $T \rightarrow \infty$  の極限で古典的な分布に一致する。

また逆に  $T \rightarrow 0$  の極限では、 $\langle \epsilon \rangle_q$  がある有限の値  $\hbar\omega/2$  に定まることから明らかのように式 (3.66) も有限の広がりを持つ特定の分布に近づく。

これらの振る舞いは量子力学によるものと同じ傾向である。さらにこの分布は古典力学と同様にガウス分布の形をしているので、前節の位置と運動量に分解できないという問題はもはや発生しない。

提案手法と古典力学・量子力学の差を視覚的に表現した図を Fig.3.10 に示す。これは  $\omega = 63\text{THz}$  の調和振動子の、様々な温度での正準空間  $(p, q)$  での分布である。ここでも量子力学による分布は幅をもたせて他の分布と比較可能な形で示しているが、現実には段差の1つが鋭い線となっている。

なお図には表示していないが、調和振動子なので原点から周辺に向かって放物線状の位置エネルギーとなっている。なお、 $z$  軸の確率は量子力学で1つの状態しかとらなくなった状態が1となるように表している。

温度が高い領域では、量子・古典・提案手法のどれも全体の傾向として顕著な違いは見られない (a)。特に、提案手法は古典力学と分布がほぼ一致している。温度が徐々に低くなるに従い、古典力学と量子力学でエネルギーの平均値が変化してくる (b)。量子力学での調和振動子がほぼ最低のエネルギー準位しかとらなくなったためである。さらに温度が低くなると、量子力学での調和振動子はゼロ点振動の準位に固まってしまう (c)。提案手法の分布もこれに従い、ある分布に落ち着いてそれ以上縮まらなくなる。比較のため、極端に温度が低い場合も考える (d)。古典力学では分布が際限なく鋭くなり、平均のエネルギーも0に近づくが、量子力学および提案手法では (c) の場合とほとんど変化しない。また全体を通して量子力学は離散的であり、古典力学と提案手法ではなめらかな形である。実際にはなめらかであるだけでなく、ガウス分布なので位置  $q$  と運動量  $p$  の積で表される形となっている。

この提案した分布は、量子力学で表される分布の近似となっているので、本節で注目している量子効果の完全な表現が行えているわけではないことに注意する必要がある。

### 3.4.4 提案手法への量子効果の導入

3.4.3 節で提案した量子効果を含む分布により、線膨張係数を算出する。正準空間における挙動が変わるため、修正が必要な箇所は位置エネルギーおよび運動エネルギーが関わる点の2箇所となる。位置エネルギーについては3.2.2 節で議論した分散の推定に対応し、運動エネルギーについては2.4.4 節で議論したピリアル方程式の算

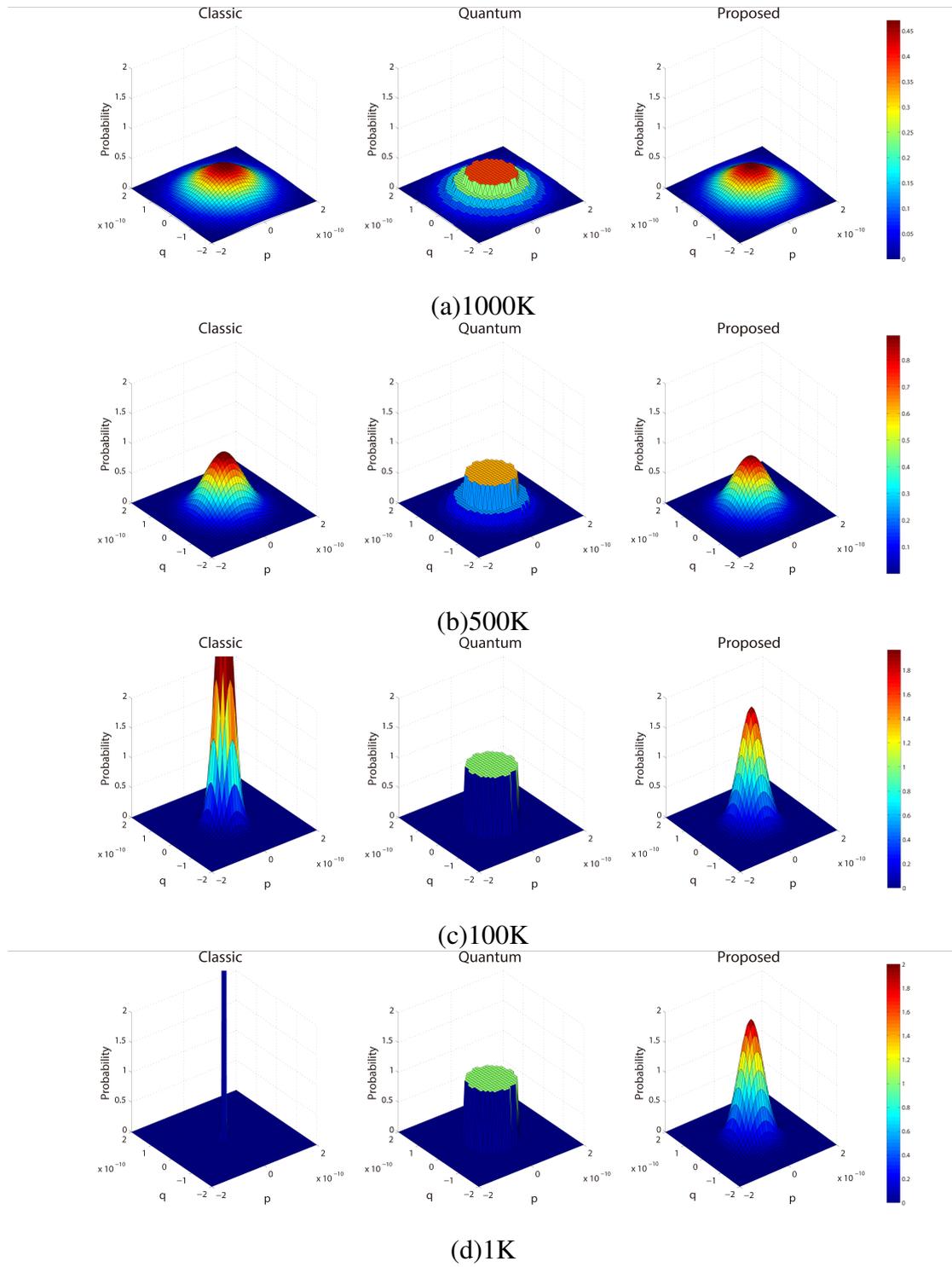


Fig.3.10 Phase space distribution of classic, quantum, and proposed method.

出手法に対応する．

原子間距離の分布への量子効果の影響

式 (3.23) より，原子間距離の分散は各弾性波のエネルギーの平均から導かれた．

$$\sigma_r^2 = \frac{1}{Nm} \sum_i \frac{4\langle E_i \rangle}{\omega_i^2} \sin^2 \left( \frac{\mathbf{k}_i \mathbf{r}_0}{2} \right) \left( \frac{\mathbf{e}_{u_i} \mathbf{r}_0}{\|\mathbf{r}_0\|} \right)^2. \quad (3.67)$$

弾性波が量子化されフォノンとなると古典的なエネルギー等分配則は成り立たないため，ここからエネルギーを総和の外に出した式 (3.24) の形には変形できなくなる．

ここでは，式 (3.23) での弾性波のエネルギーを式 (3.61) で定まるフォノンのエネルギーに置き換えることになる．

$$\sigma_r^2 = \frac{4}{Nm} \sum_i \frac{\langle E_i \rangle_q}{\omega_i^2} \sin^2 \left( \frac{\mathbf{k}_i \mathbf{r}_0}{2} \right) \left( \frac{\mathbf{e}_{u_i} \mathbf{r}_0}{\|\mathbf{r}_0\|} \right)^2 \quad (3.68)$$

$$= \frac{4}{Nm} \sum_i \frac{\hbar}{\omega_i} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega_i/k_B T)} \right) \sin^2 \left( \frac{\mathbf{k}_i \mathbf{r}_0}{2} \right) \left( \frac{\mathbf{e}_{u_i} \mathbf{r}_0}{\|\mathbf{r}_0\|} \right)^2. \quad (3.69)$$

式 (3.69) は  $T = 0$  の極限でも 0 に近づかない．これは，3.2.4 節で議論した温度と分散の関係はもはや成り立っていないことを示している．

ビリアル方程式の変形

2.4.4 節では，クラスター展開により自由エネルギーを運動量と位置の要素に分離することでビリアル方程式 (式 (2.104)) が得られた．本手法でも運動量と位置に分離する点は変わらないが，その際に運動量について運動エネルギーに  $k_B T$  を代入できなくなる点が異なる．

ビリアル方程式 (式 (3.2)) を再掲する．

$$\langle P \rangle = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \mathbf{q}_i \frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_i} \right\rangle. \quad (3.70)$$

このうち，運動エネルギーによる項は  $\frac{Nk_B T}{V}$  である．各弾性波の運動エネルギーの平均値  $\langle E_{vi} \rangle_c = 1/2 k_B T$  によって書き直すと，

$$\frac{Nk_B T}{V} = \frac{2}{3V} \sum_i^{3N} \frac{k_B T}{2} \quad (3.71)$$

$$= \sum_i^{3N} \langle E_{vi} \rangle_c, \quad (3.72)$$

となる．これをフォノンの運動エネルギーに置き換えることで，運動エネルギーに対する量子効果の導入がなされる．

フォノンも弾性波と同様に，エネルギーは位置エネルギーと運動エネルギーに等分配される．このため，フォノンの運動エネルギー  $\langle E_{vi} \rangle_q$  は，

$$\langle E_{vi} \rangle_q = \frac{\langle E_i \rangle_q}{2} \quad (3.73)$$

$$= \frac{1}{2} \left( \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \right), \quad (3.74)$$

と表せる．

修正されたピリアル方程式は以下のようになる．

$$\langle P \rangle = \frac{1}{3V} \sum_i^{3N} \left( \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \right) - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \mathbf{q}_i \frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_i} \right\rangle. \quad (3.75)$$

前述のように，本節で提案手法に対して導入した量子効果の影響は 4.4 節で議論を行う．



## 第 4 章

# 提案手法の検証と従来手法との比較

本章では，第 3 章で定式化した手法について検証を行う．

本章の MD 計算で頻繁に使われる FCC 格子  $5 \times 5 \times 5$  個の図を Fig.4.1 に載せる．原子の数は 500 個となる．

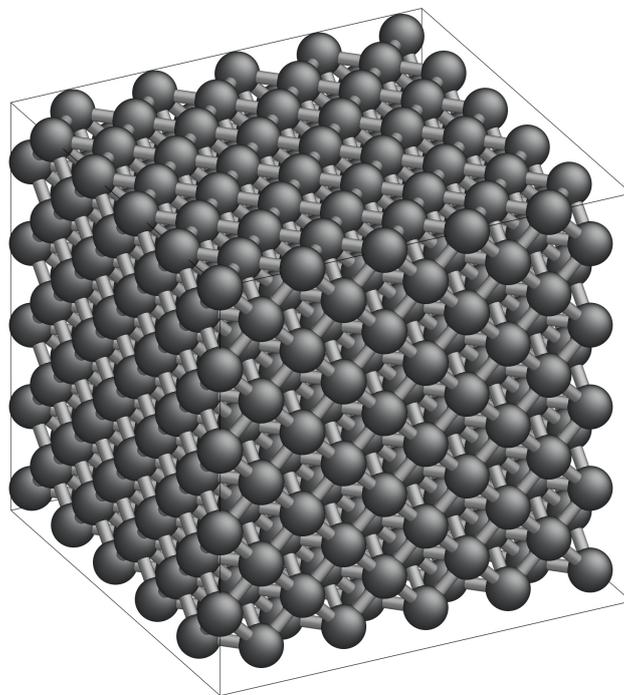


Fig.4.1 Standard deviation of length of nearest-neighbor atoms in Ni.

本章では特に断りのない限り，原子間ポテンシャルの関数形およびポテンシャルパラメータとして GEAM ポテンシャル [27] を使用する．GEAM ポテンシャルの詳細については付録 B に記述する．

## 4.1 実装

提案手法の実装の全体は 3.3 節に従っている．

線膨張係数算出のアルゴリズムは，後に原子間ポテンシャルの合わせ込みに使用するため，ポテンシャル合わせ込みソフトウェア [29][34] の関数として実装した．なお，合わせ込みに関する実装については 5.1 節で解説する．

ただし，MD 計算に関する部分（比較用の MD 計算および提案手法の一部）はオープンソース分子動力学法ソフトウェア LAMMPS[35] を基に実装している．これは主としてソフトウェア中の MD 計算部の高速化，また汎用コード化のためである．

本提案手法では，フォノンの分散関係 ( $\omega(\mathbf{k})$ ，導出については 2.3.4 節を参照) がポテンシャル関数と結晶構造に依存する値であるので，フォノンの分散関係の算出は LAMMPS を拡張する形で実装を行った．具体的には，フォノンの分散関係を算出する `fix` クラス，およびポテンシャル関数内の必要な情報を計算する `pair` クラス (`pair_eam` クラスの継承) を作成した．`fix` クラスでは EAM ポテンシャルの微分形をもとに，波数ベクトル  $\mathbf{k}$  からダイナミカルマトリクスを計算し，固有値および固有ベクトルを算出している．

なお，フォノンの分散関係算出の際に注意が必要なのが，LAMMPS の EAM ポテンシャルは補間点の区間ごとに 3 次関数による補間を行っている点である．フォノンの分散関係の算出にポテンシャルの 2 階微分が必要で，Quasiharmonic による自由エネルギー最小化ではこの値が少なくとも連続である必要がある．さらに，熱膨張の量から熱膨張率を算出する際にもう 1 度微分を行うため，最終的に熱膨張率がなめらかであるためには，元のポテンシャルの 4 階微分が連続でなければならない．微分値の連続性を明示的に扱わない回避方法としては，元のポテンシャルを非常に細かく（カットオフ距離に対して数万以上の点で）補間することがあげられる．

またビリアル方程式の計算では数値積分が必要になるが，ここでは単純な長方形近似を採用している．

比較に使用する Quasiharmonic では自由エネルギーの最小化が必要になる．本節では最小値の数値計算には黄金分割法を使用した．

## 4.2 原子間距離と種々の物性値の関係性の検証

本節では、3.2.2 節で提案した原子間距離の分布形状の推定手法の妥当性を、MD 計算との比較により検証する。

本研究で提案した式を MD 計算から直接的に求めることはできないが、様々な物性値や状態量との関係性を求め、提案手法における予想と比較することで、間接的に提案手法の正しさを保障することができる。

### 4.2.1 分散と温度の関係

本節では 3.2.4 節で議論した分散と温度の関係について検証を行う。

Fig.4.2 は、Ni 単結晶について MD 計算を行い、ある近傍 2 原子について原子間距離の分布の標準偏差と温度の関係をとったものである。実線は比較のため係数を合わせた温度の平方根の関数である。

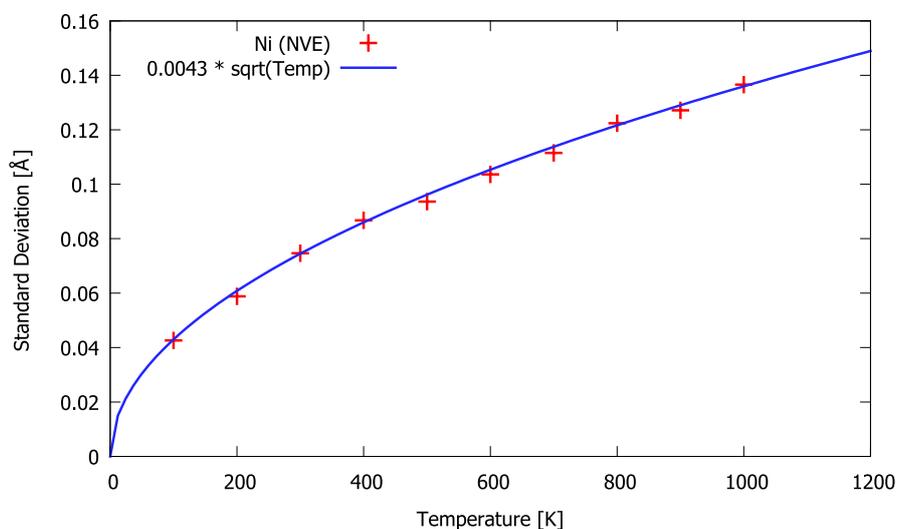


Fig.4.2 Standard deviation of length of nearest-neighbor atoms in Ni.

図より、MD 計算において理論式の温度と標準偏差の関係が再現できていることが確認できる。原子間距離のサンプリングの際の MD 計算の条件を Table4.1 に示す。

### 4.2.2 分散と原子の種類の関係

本節では 3.2.4 節で議論した分散と原子の種類について検証を行う。

Ni および Ag, Au について温度と標準偏差の関係をサンプリングした結果を

Fig.4.3 に示す．条件は Table4.1 と同様とした．

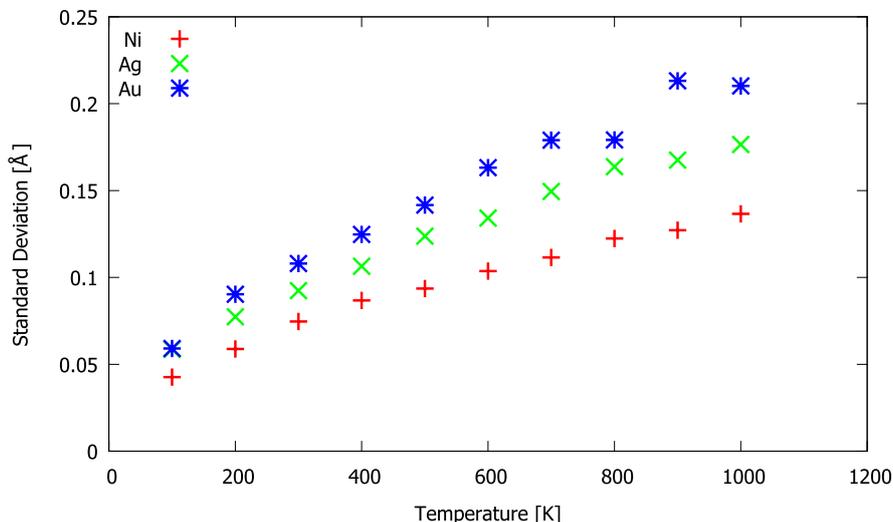


Fig.4.3 Standard deviation of length of nearest-neighbor atoms in Ni, Ag, and Au.

弾性率に関係する値としては体積弾性率，弾性定数，ヤング率などいくつか考えられるが，ここではヤング率を採用する．Fig.4.3 の横軸をヤング率で割ったものを Fig.4.4 に示す．

Ni および Au に対して，Ag の値が少し小さくなっている．これはポテンシャル関数の形状を全て同じとした近似が成り立っていないためと考えられる．

ヤング率とは別の指標を考えることもできる．ここでは最も波長の短い弾性波として (1,0,0) 方向 (波数空間での X 方向) の弾性波の周波数を指標に使うことを考える．弾性率は波長の長い弾性波の極限としてとらえることができるため，この指標は対称的な傾向を持つと考える．

横軸を周波数の 2 乗および原子量で割ったものを Fig.4.5 に示す．Fig.4.4 と傾向は

原子	Ni
結晶構造	FCC 5x5x5
粒子数	500
アンサンブル	NVT で温度制御の後，NVE でサンプリング
計算ステップ	0.1ps
サンプル数	5ps ごと 20000 サンプル

Table4.1 MD condition for calculating the standard deviation of length of nearest-neighbor atoms.

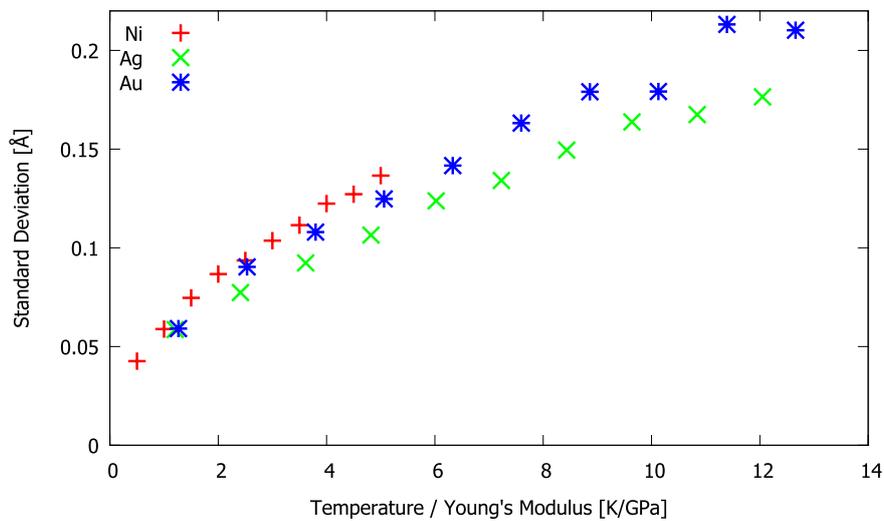


Fig.4.4 The relation between standard deviation and Temperature/Young's Modulus in Ni, Ag, and Au.

似ているが、ここでは Ni の値が他に比べて大きくなっている。

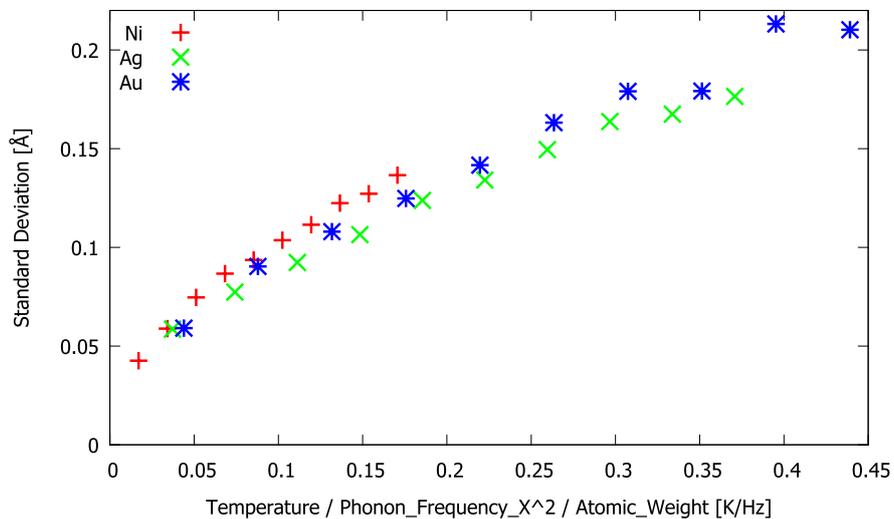


Fig.4.5 The relation between standard deviation and Temperature/ $\omega^2$ /Atomic\_Weight in Ni, Ag, and Au.

いずれにせよ、元素の種類による分散の全体的な傾向は結晶の弾性率に依存していると考えられる。

### 4.2.3 分散と体積の関係

本節では式 (3.42) の検証を行う。条件は Table 4.1 と同様とし、温度を 2000K に固定して体積を変化させて原子間距離の分散をサンプリングした。サンプル数は 5 倍の 100000 とした。結果を Fig. 4.6 に示す。

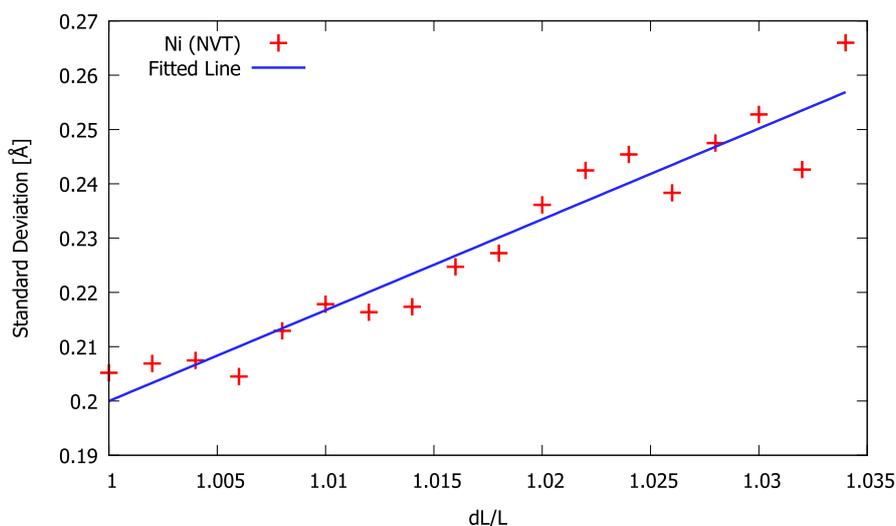


Fig. 4.6 Change of standard deviation by mean length.

近似直線の傾きと式 (3.42) から Grüneisen 係数を求めると 2.79 となった。Grüneisen 係数は圧力や温度に依存するため定数値ではないが、おおよそ 2 となることが知られている [36][37]。以上の結果より、体積変化による原子間距離の分散の変化は角周波数  $\omega$  の変化によるものと結論づけることができる。

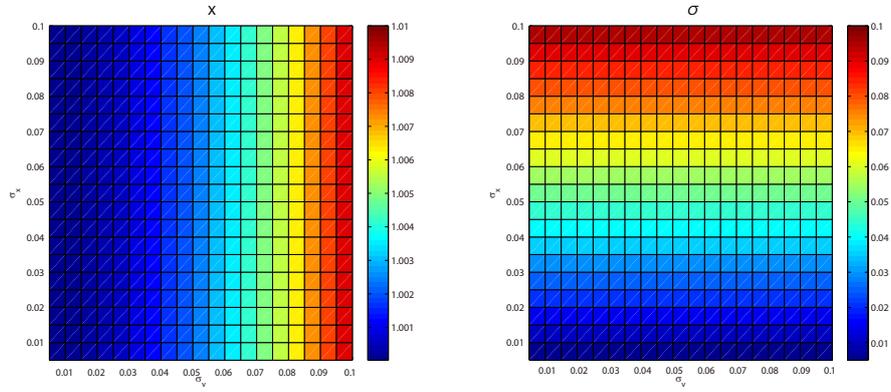
### 4.2.4 平均距離の増加と温度の関係

3.2.5 節で行った近似の妥当性を保障するために、まずガウス分布をもとにモンテカルル法により水平・垂直方向の分散  $\sigma_v, \sigma_x$  と距離の平均値・分散  $\langle x \rangle, \sigma$  の関係を求めた。結果を Fig. 4.7 に示す。

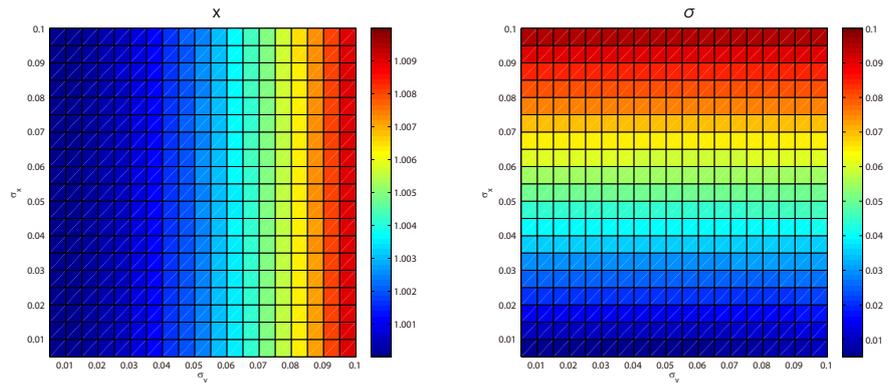
ここでは原子間距離を単位長さ 1 とおき、 $\sigma_v, \sigma_x$  を 0.005 から 0.1 まで 0.005 刻みで変化させた。モンテカルル法におけるサンプル数は条件ごとに  $10^8$  個とした。

モンテカルル法では変数  $x_r, x_{v_1}, x_{v_2}$  を乱数からガウス分布に従うよう生成し、各変数の組ごとに原子間距離の長さをサンプリングした。乱数はメルセンヌ・ツイスタ (MT19937) を使用した。

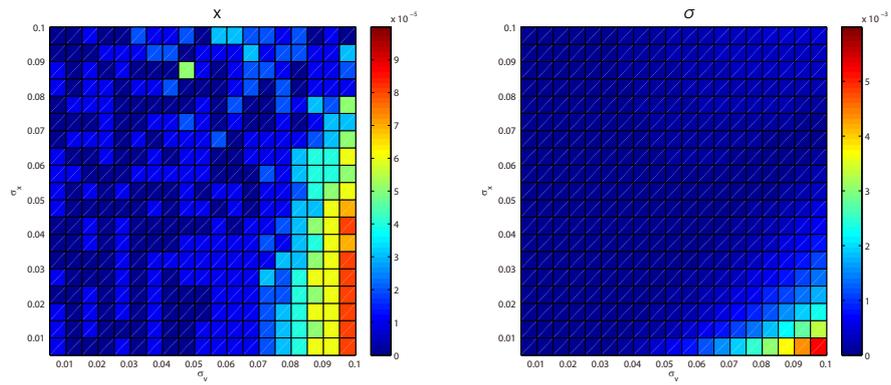
上から順に、式 (3.47) および式 (3.54) を適用したもので、モンテカルル法の結果、そ



(a) Analytical method



(b) Monte Carlo method



(c) Differences between (a) and (b)

Fig.4.7 Comparison between Analytical value and Monte Carlo method for  $\langle x \rangle$  and  $\sigma$ .

これらの差分を示している。

Fig.4.7(c)によると、 $\langle x \rangle, \sigma$  どちらについても  $\sigma_v$  の大きく  $\sigma_x$  の小さい点で近似による誤差が大きくなっている。ただし、その誤差は原子間距離に対して  $\langle x \rangle$  では  $10^{-5}$  以下、 $\sigma$  では  $10^{-3}$  以下となっており、どちらも十分に小さいと考えられる。

さらに MD 計算によって原子間距離の平均が変化していることを確認し、式 (3.47) の妥当性を示す。体積一定のアンサンブルにおいて温度を変化させ、原子間距離の平均をサンプリングした。MD 計算の条件は Table4.1 と同じとし、サンプル数のみ 5 倍の 100000 個とした。

まず、第 1 から第 4 近接までの原子のペアについて平均原子間距離と温度の関係を Fig.4.8 に示す。体積を一定としているため変動は少なく、原子間距離のスケールでは変化していないように見える。

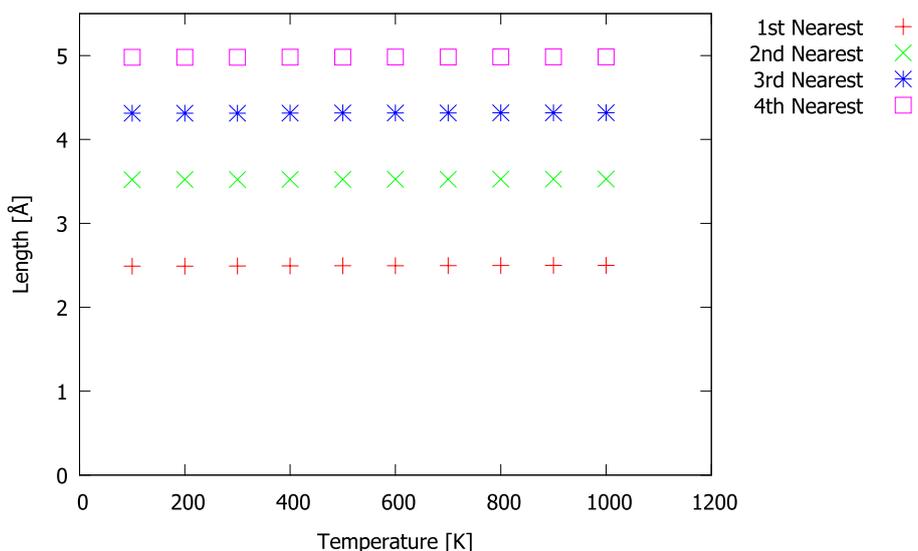


Fig.4.8 The mean lengths between neighbor atoms in several temperature.

次に、近接原子ごとの平均原子間距離と温度の関係を Fig.4.9 に示す。最小二乗法フィッティングによる直線も示している。体積が一定であるにも関わらず、原子間距離は温度に対してほぼ線形に伸びていることがわかる。式 (3.47) より平均原子間距離は分散に比例し、分散は温度に比例するためこの結果は妥当と考えられる。

フィッティングした直線の傾きの比較を Fig.4.10 に示す。原子間の距離が近いほど平均原子間距離の伸びが激しいことがわかる。この結果は式 (3.47) における  $\langle \|\mathbf{r}\| \rangle$  と  $r_0$  の関係に対応している。

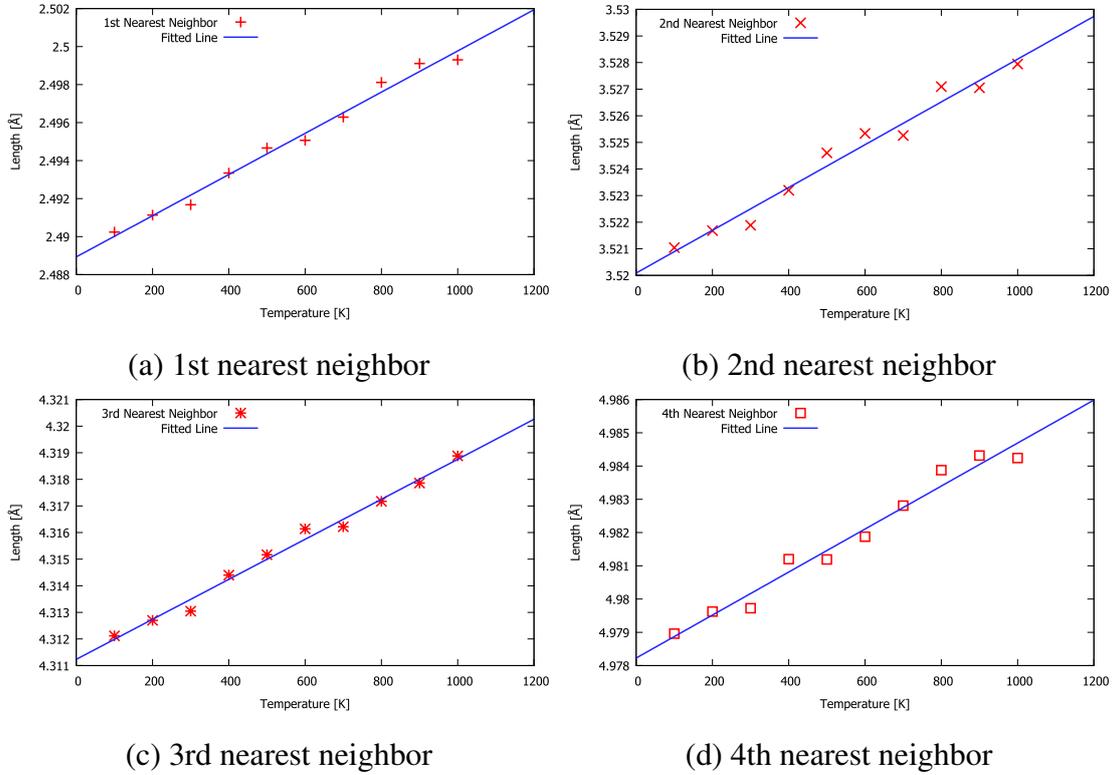


Fig.4.9 The mean lengths between neighbor atoms and fitted lines.

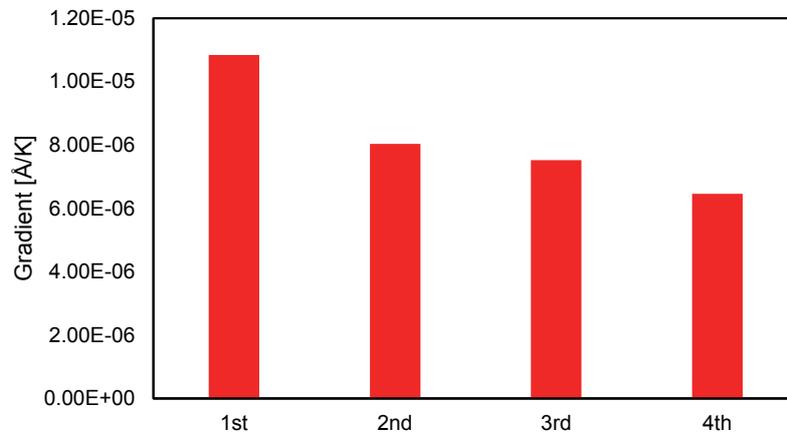


Fig.4.10 The gradients of change of mean lengths by temperature.

## 4.3 熱膨張率の解析的算出と MD 計算の比較

### 4.3.1 動径分布関数の比較

熱膨張率算出の前段階として、本研究の提案手法に基づき推定した原子間距離の分布と、MD 計算から得た動径分布関数による原子間距離の比較を行う。ここで推定した原子間距離の分布から圧力が直接求まるため、ここでの推定結果が算出する熱膨張率の精度に大きく関わっている。そのため、本節での結果は特定の原子・ポテンシャルだけに依存することなく、様々な原子で検証を行う必要がある。

#### FCC

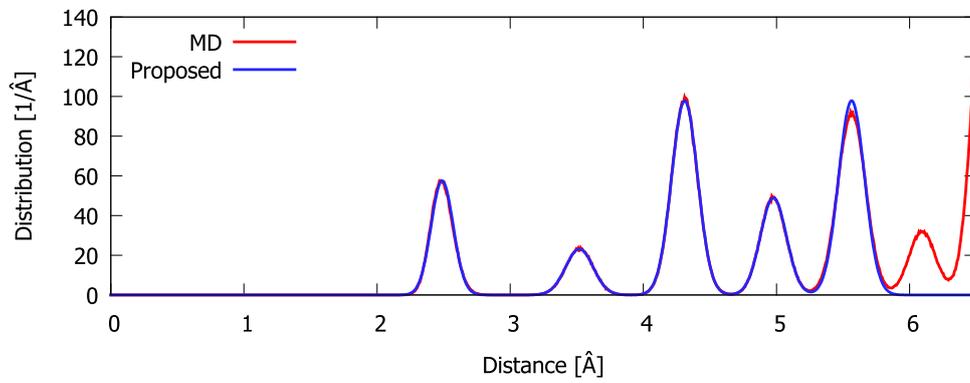
本節ではまず FCC 構造をとる結晶に注目する、融点、原子量、遷移金属か否かなどの観点から幅広く選ぶことを目的とし、Al, Ni, Cu, Ag, Au, Pb の 6 元素、および Fe を対象元素とした。Fe は BCC 結晶であるが、1184K の A3 変態点を超えるとオーステナイト (FCC) となる。Fe に本手法を適用することで、そのような変態点の先でも適用可能かを調べることができる。これら 7 元素について動径分布関数を推定し、MD 計算と比較を行った。

これら 7 種類の元素について、推定した原子間距離の分布と MD 計算の比較を Fig.4.11, Fig.4.12, Fig.4.13, Fig.4.14, Fig.4.15, Fig.4.16, Fig.4.17 に示す。MD 計算の条件は Table4.2 に示す。

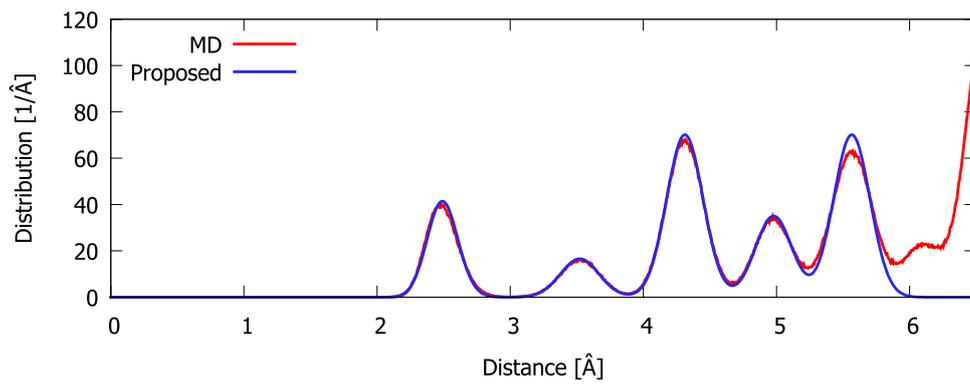
結果について議論を行う。まず、Ni, Cu, Ag, Au の 4 元素についてはおおむね精度よく推定が行えている。一方、Pb および Al については温度の上昇に伴い MD 計算の結果がなだらかな分布に変化し、提案手法の推定と分布が合わなくなる。この現象は MD 計算上で融点をむかえたため、結晶構造が崩れたことによるものと考えられる。アンサンブルが異なるため MD 計算の結果とは直接合わないが、現実の Pb の

原子	Ni, Cu, Ag, Au, Pb, Al, Fe
結晶構造	FCC
粒子数	500
アンサンブル	NVT (400K, 800K, 1200K)
計算ステップ	0.1ps
サンプル数	0.1ps ごと 100000 サンプル

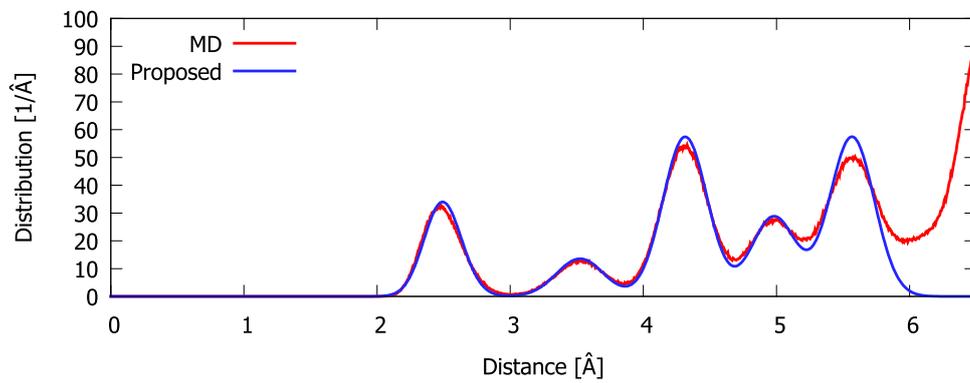
Table4.2 MD condition for calculating RDF.



(a) 400K

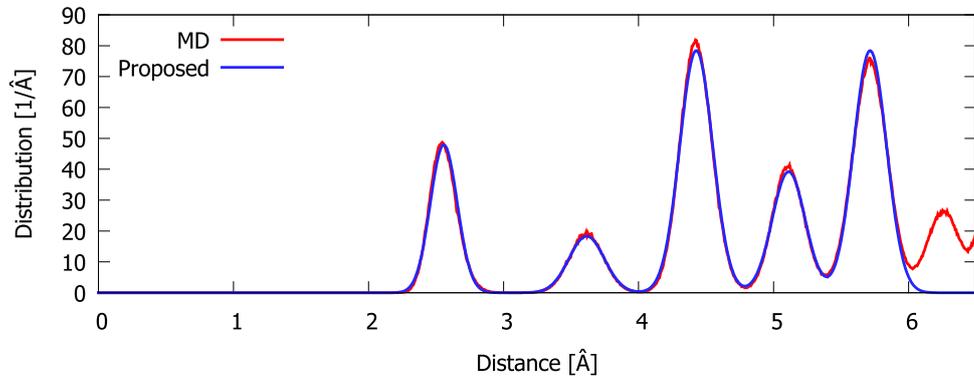


(b) 800K

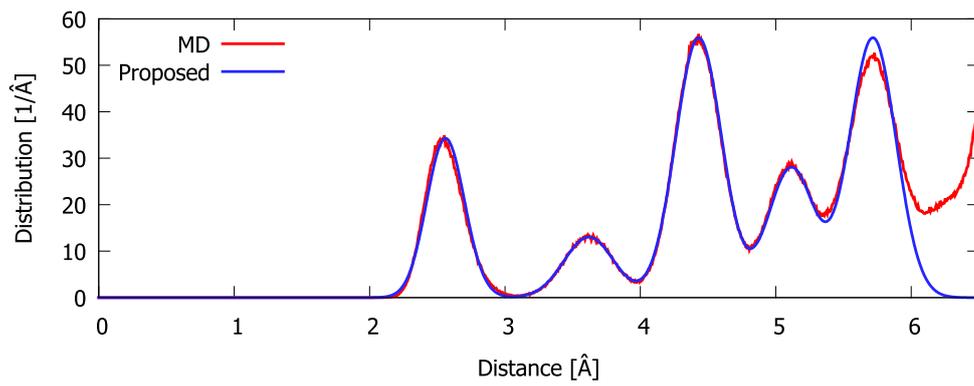


(c) 1200K

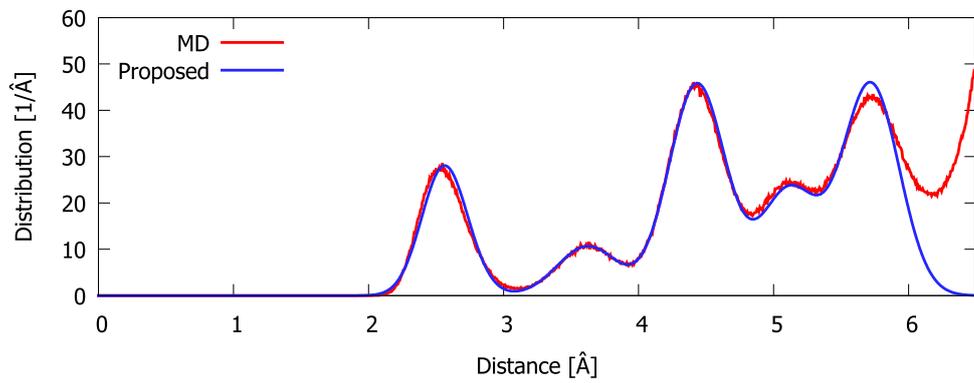
Fig.4.11 Estimation of RDF and comparison (Ni).



(a) 400K

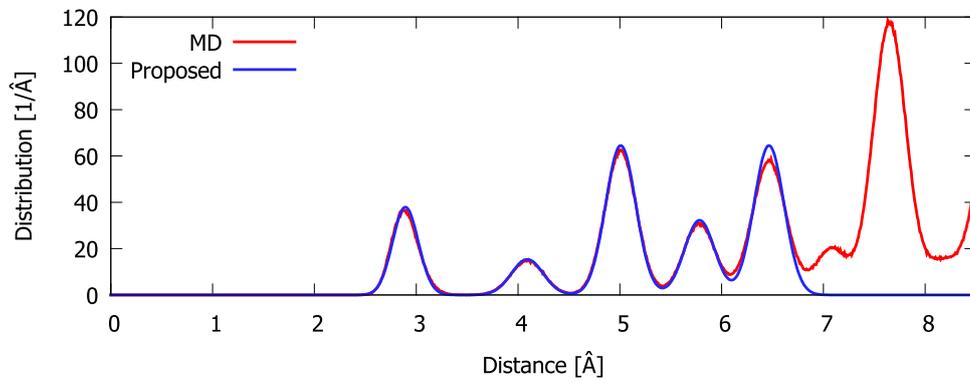


(b) 800K

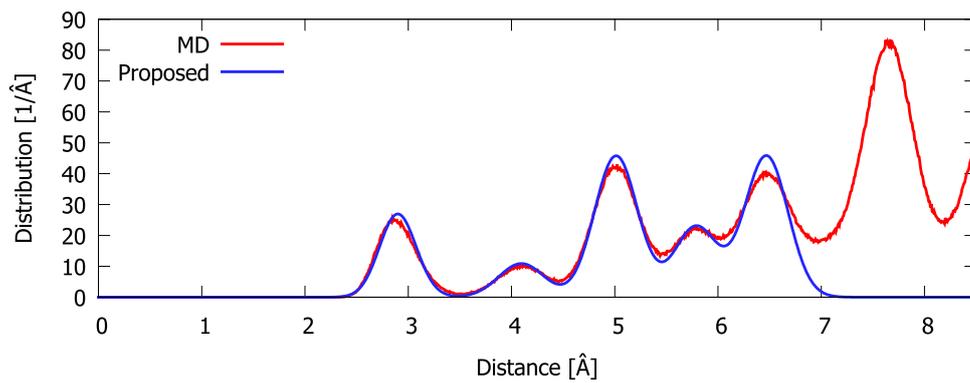


(c) 1200K

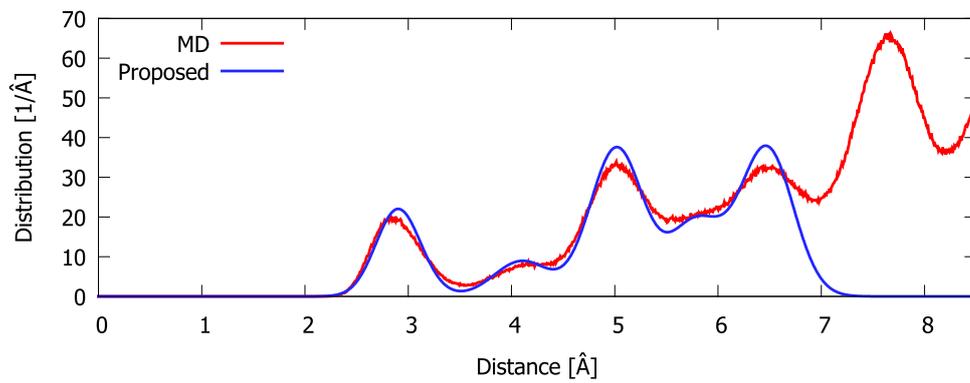
Fig.4.12 Estimation of RDF and comparison (Cu).



(a) 400K

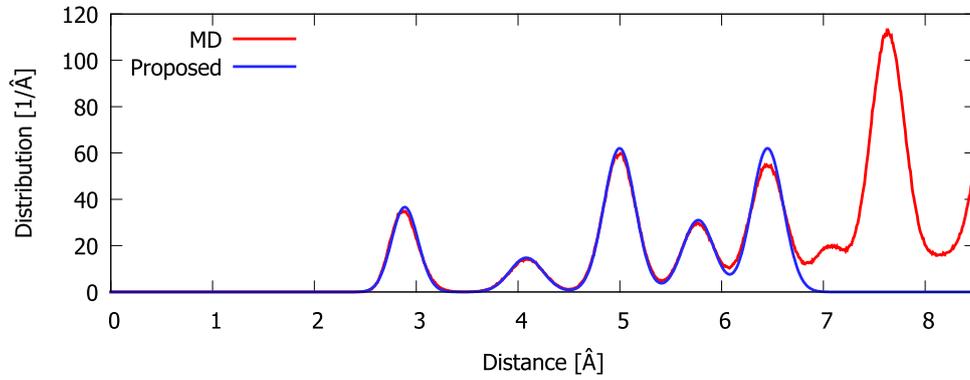


(b) 800K

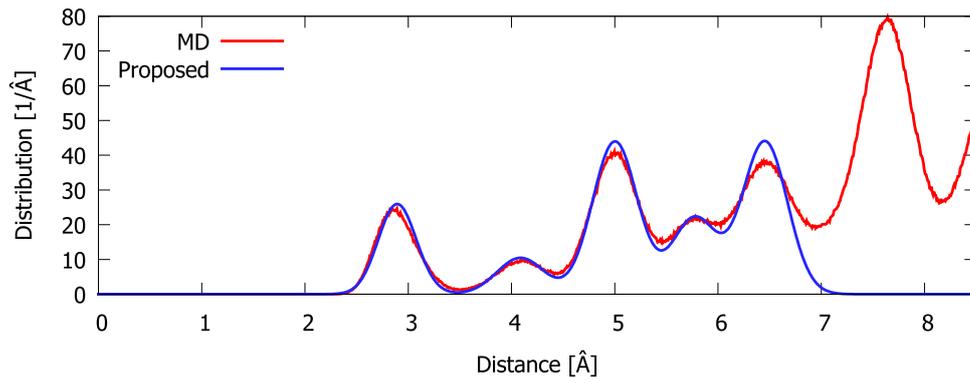


(c) 1200K

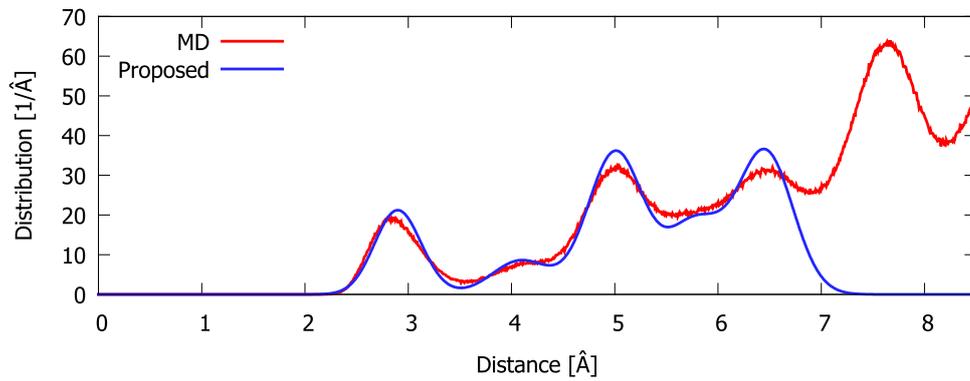
Fig.4.13 Estimation of RDF and comparison (Ag).



(a) 400K

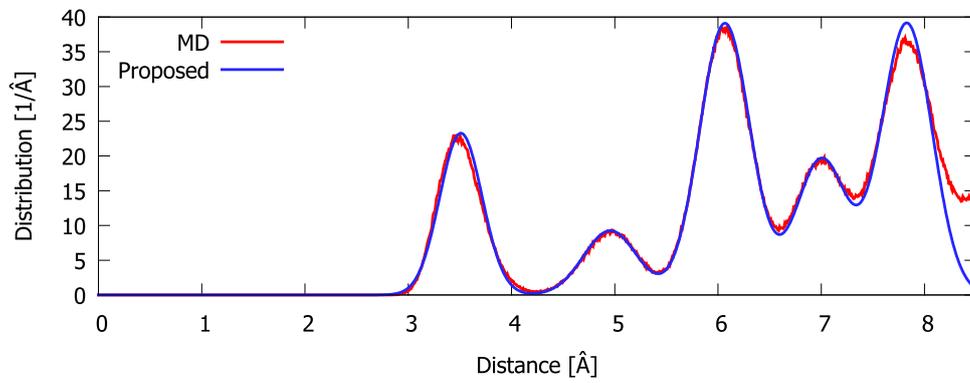


(b) 800K

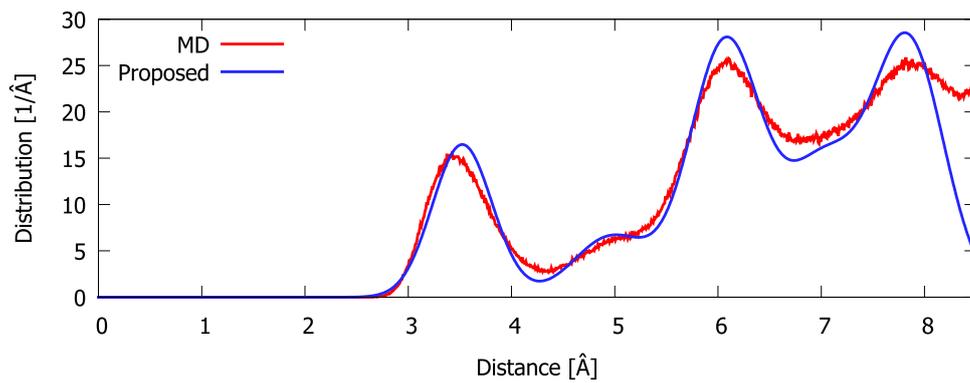


(c) 1200K

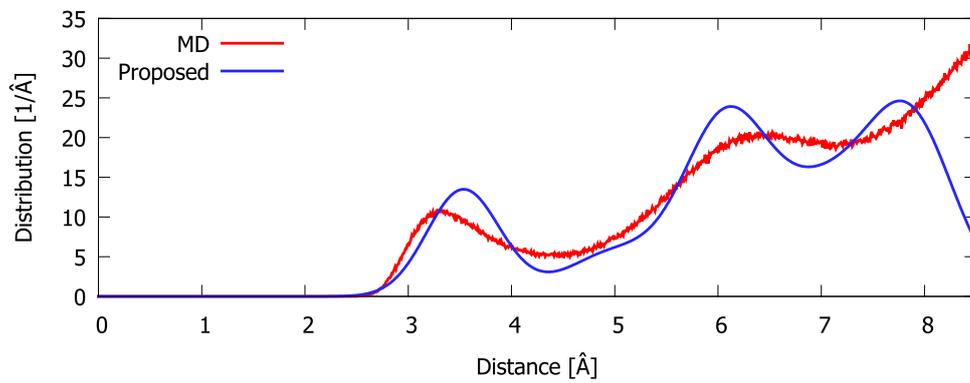
Fig.4.14 Estimation of RDF and comparison (Au).



(a) 400K

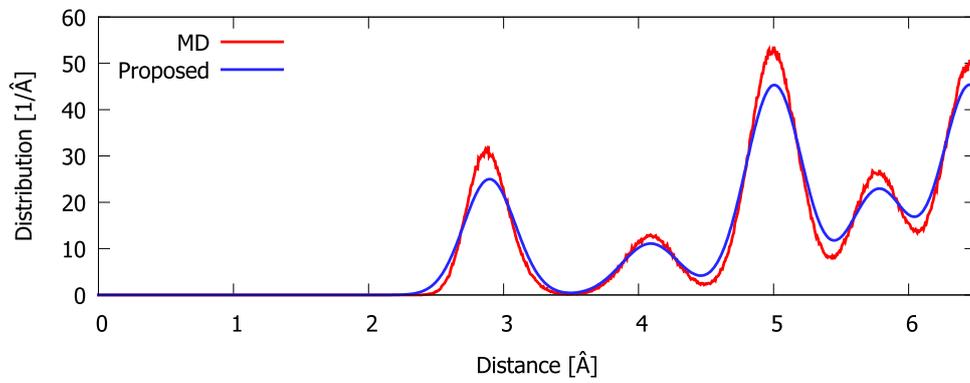


(b) 800K

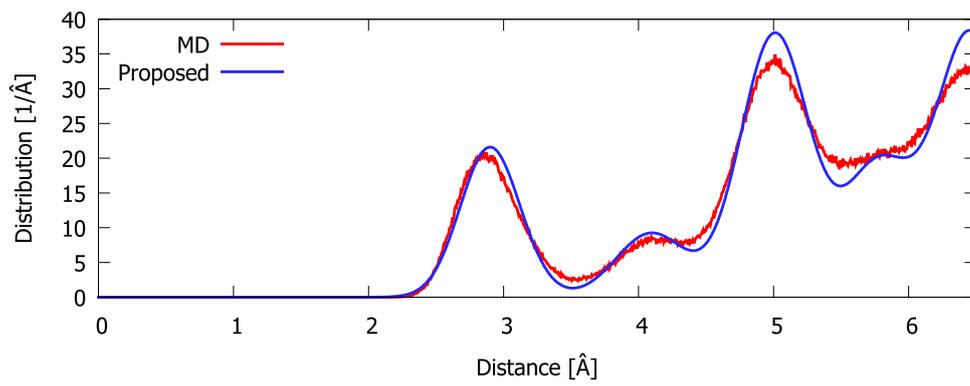


(c) 1200K

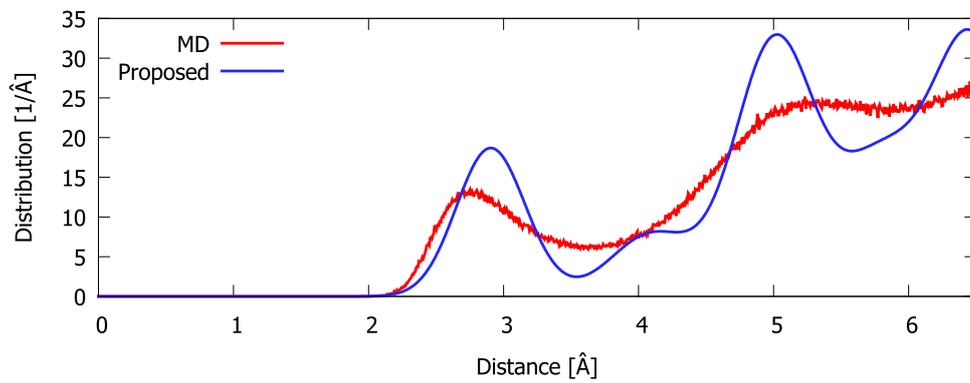
Fig.4.15 Estimation of RDF and comparison (Pb).



(a) 400K

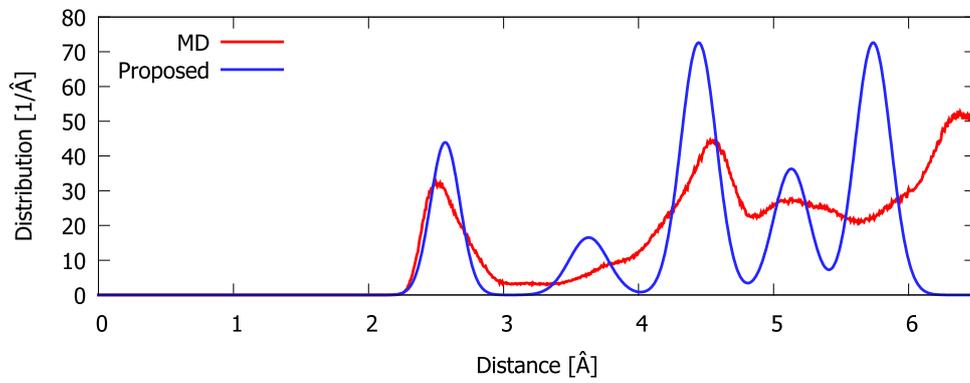


(b) 800K

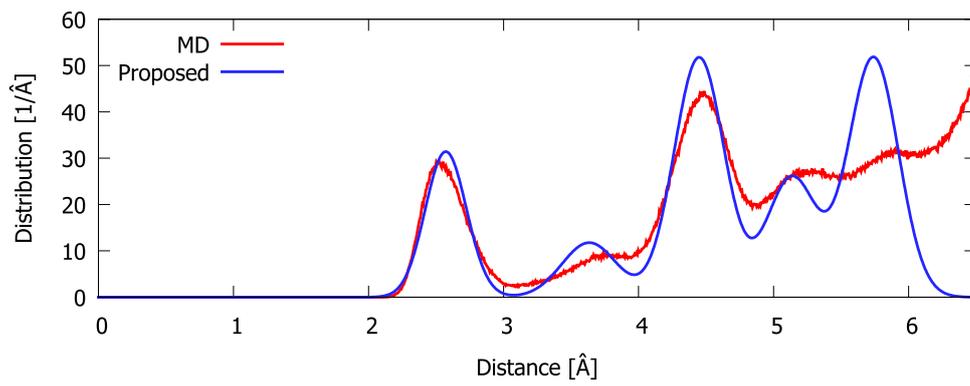


(c) 1200K

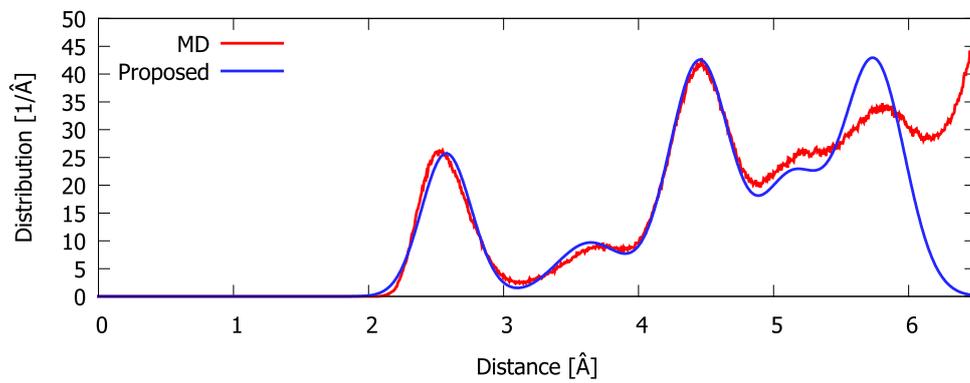
Fig.4.16 Estimation of RDF and comparison (Al).



(a) 400K



(b) 800K



(c) 1200K

Fig.4.17 Estimation of RDF and comparison (Fe, FCC).

融点は約 600K, Al の融点は約 930K であり, どちらも 1200K では液体となっている。現状の提案手法では融点の推定は行えていないため, これらは提案手法の前提条件を超えた結果であると考える。

また, Fe については逆に 400K, 800K で推定値と MD 計算結果の乖離が激しいものの, 1200K では MD 計算の結果が推定値に近づくという結果が得られている。これは, A3 変態点を超えて Fe が FCC としてより安定な状態となったためと考えられ, 結晶構造が一致している範囲においては提案手法が有効であることを示している。

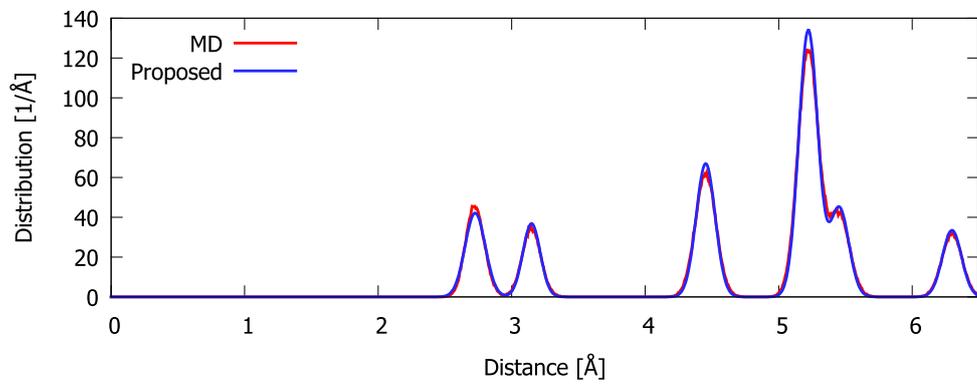
いずれの場合でも右側の距離が遠い範囲で MD 計算との乖離が起きているが, これは提案手法では明示的に第 5 近接原子までしか扱わなかったためである。距離が十分に遠い点ではポテンシャルの値もほぼ 0 となっているので圧力にはほとんど寄与しておらず, 熱膨張の計算には影響していないと判断した。

#### BCC

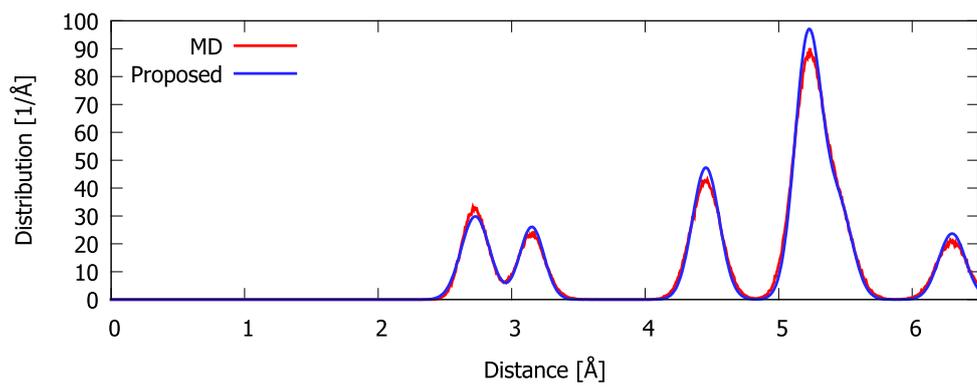
次に, 結晶構造の違いに対する提案手法の検証を試みる。安定構造として BCC 構造をとる Mo および BCC 構造として推定しなおした Fe について, 同様に原子間距離の分布を推定して MD 計算の結果と比較を行った。結果を Fig.4.18, Fig.4.19 に示す。

BCC 構造の結晶についても, FCC 構造と同様に原子間距離の分布の推定が行えていることがわかる。

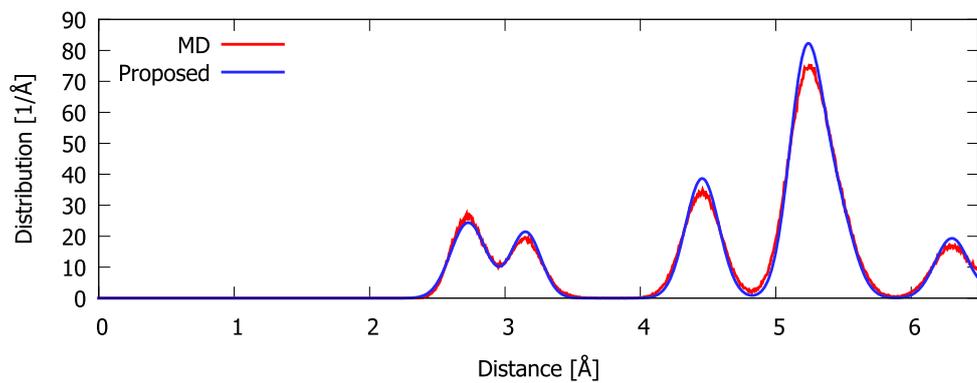
なお, Fe は高温域でずれが多少増加している。これは高温域では BCC 構造が比較的安定な構造でなくなるからであり, 先述の FCC での Fe の結果と対をなすものとなっている。



(a) 400K

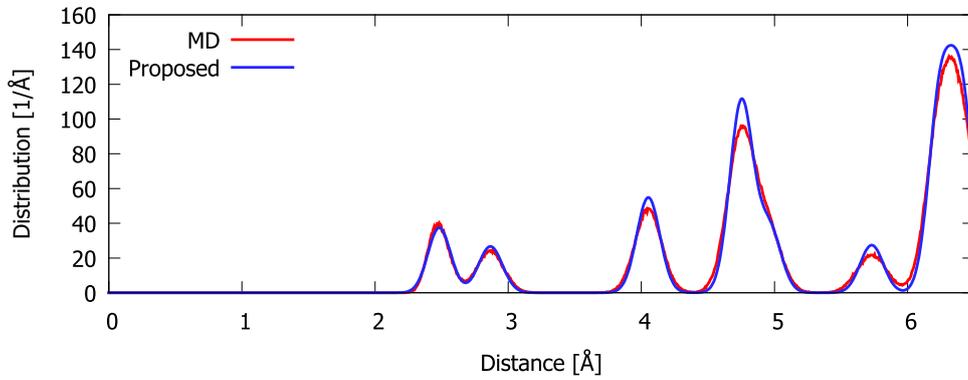


(b) 800K

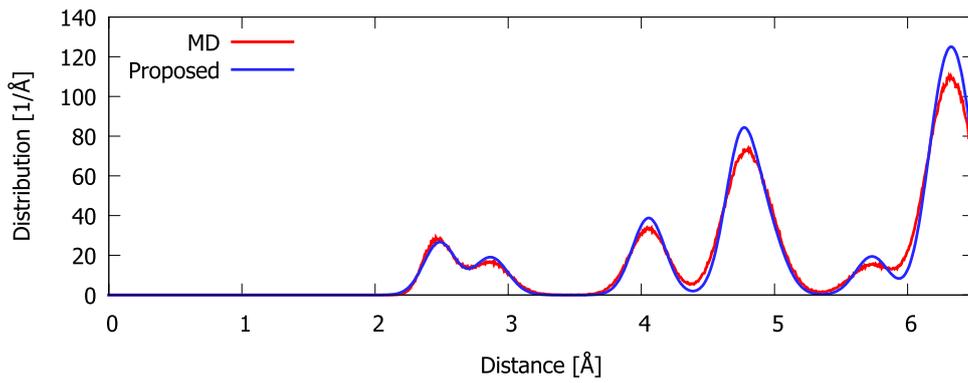


(c) 1200K

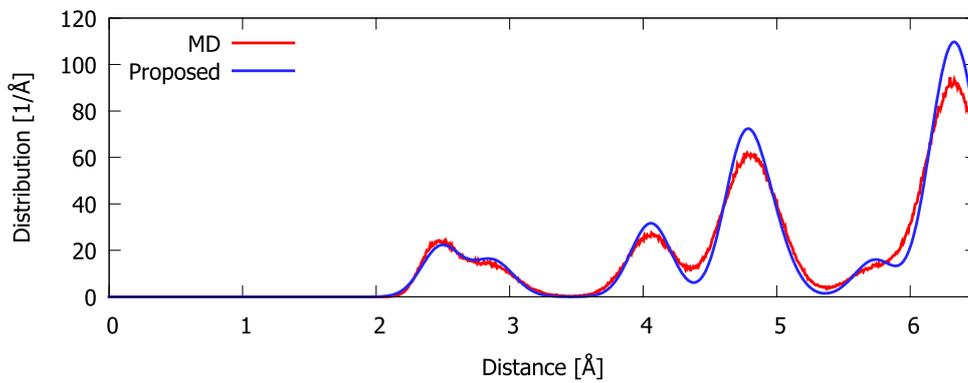
Fig.4.18 Estimation of RDF and comparison (Mo).



(a) 400K



(b) 800K



(c) 1200K

Fig.4.19 Estimation of RDF and comparison (Fe, BCC).

### 4.3.2 熱膨張率の解析的算出と MD 計算との比較

同様に，提案手法に基づいて線膨張係数の算出を行った．また，MD 計算から求めた線膨張係数と比較を行った．

ただし，MD 計算は古典力学に基づいているため，ここでは適切な比較のために提案手法からも量子的効果を除いて算出を行っている．

まず，FCC 構造をとる Al, Ni, Cu, Ag, Au, Pb, Fe の 6 元素について熱膨張の量 (格子長の比) と線膨張係数の算出結果を Fig.4.20, Fig.4.21, Fig.4.22, Fig.4.23, Fig.4.24, Fig.4.25 に示す．

元素ごとの考察を行う．Ni は MD 計算の結果をよく再現している．また，Ag, Au についても MD 計算の結果と一致している．MD 計算では Ag, Au とともに 1300K 付近でジャンプを起こしているが，これは圧力制御下で温度を上げたことで液体になったためと考えられる (現実の Ag の融点は 1235K, Au の融点は 1337K 付近である)．

Cu は格子長について 0K から 300K, 900K から 1200K の範囲では一致が見られるが，300K から 900K 程度の温度域で MD 計算の結果に対して低めの値を算出している．これは線膨張係数のグラフでは上に凸な位置のずれとして観測される．この現象については，Cu は熱膨張率が比較的大きいため，膨張によりカットオフ距離をまたぐ原子の数が多くなったことが原因ではないかと考えられる．第 5 近接より遠隔の原子の影響まで考慮することで精度が向上する可能性がある．

Pb も 800K 近くの融点に達するまで精度よく再現が行えている．

Al は，温度が上がるにつれ徐々に MD 計算との誤差が大きくなっていき，融点の前の 650K では 35% のずれとなっている．このずれを起こす原因については不明だが，融点で発生する体積膨張の影響が，融点より低い領域にしみ出しているのではないかと考えている．

BCC 構造である Mo についても同様に提案手法に基づく熱膨張率の算出を行い，MD 計算と比較を行った．結果を Fig.4.26 に示す．

BCC 構造の金属であっても FCC と同様に熱膨張率の算出が行えていることがわかる．

比較的特別な場合の例として，Fe の高温域での熱膨張率 (FCC) について同様に推定を行った．結果を Fig.4.27 に示す．Fe が FCC 結晶として安定であるとされる A3 変態点より上の，1200K での格子長を基準として表す．

これより，Fe は線膨張係数にして MD 計算と倍程度の違いが発生していることがわかる．Fig.4.17 における 1200K の分布の観察より，この差は第 1 近接原子の分布の「ねじれ」によるものではないかと考えた．そこで，Fig.4.17 に合うように第 1 近

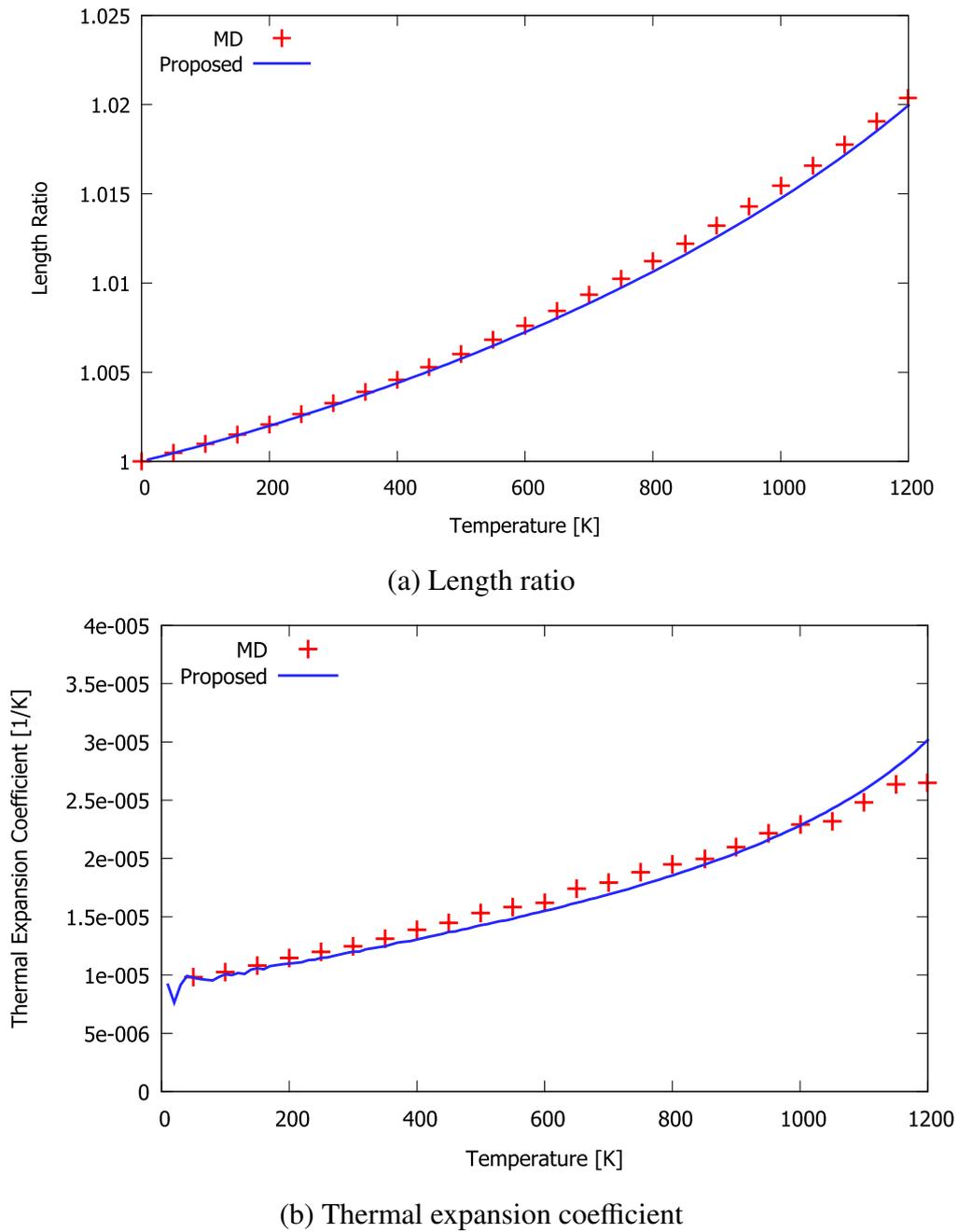
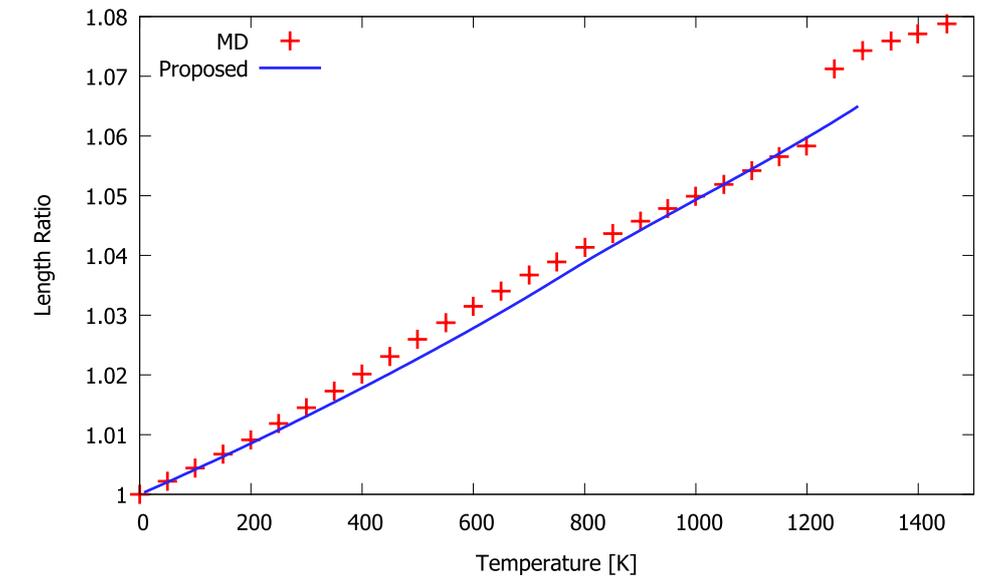
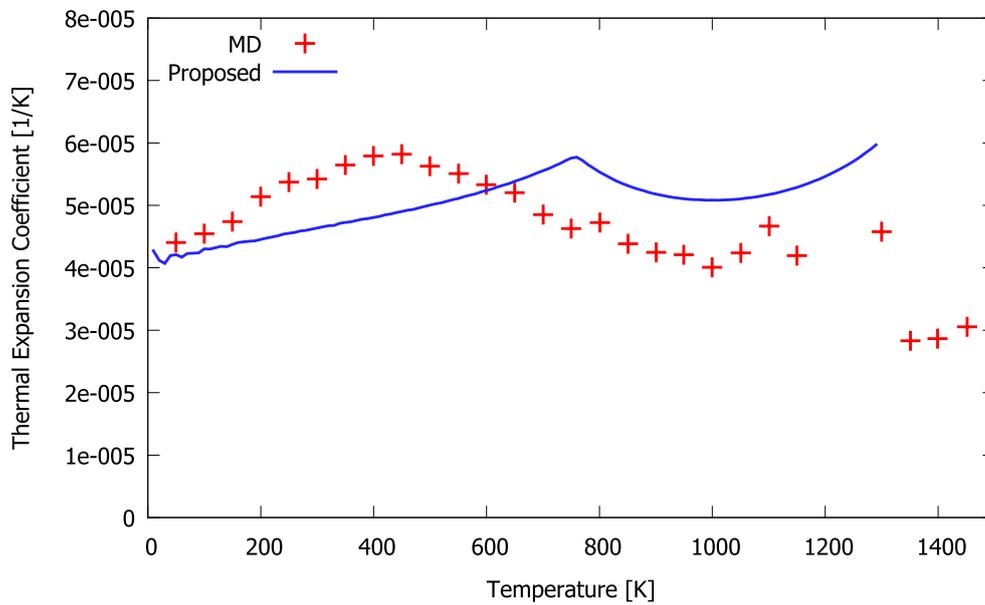


Fig.4.20 Estimation of thermal expansion and comparison (Ni).

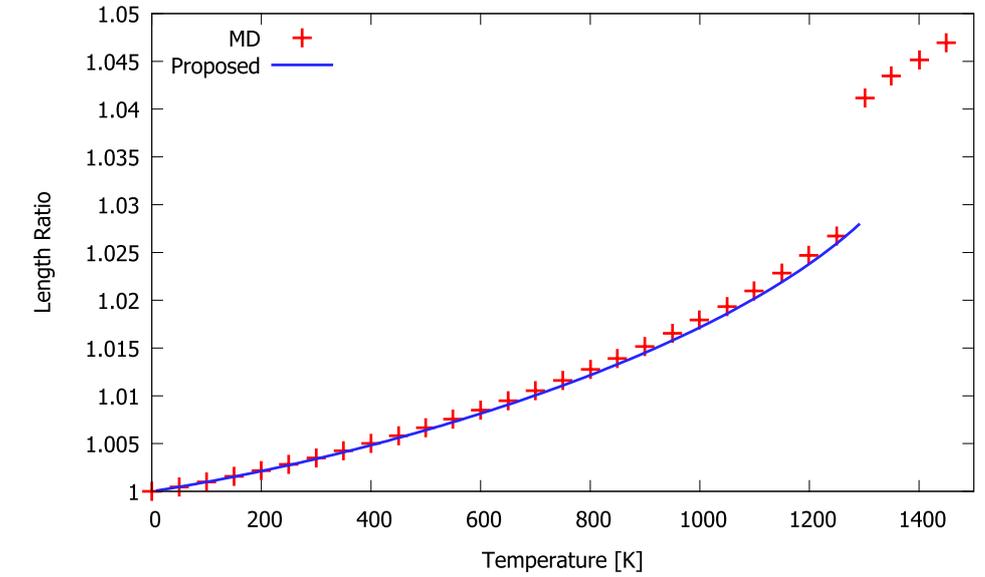


(a) Length ratio

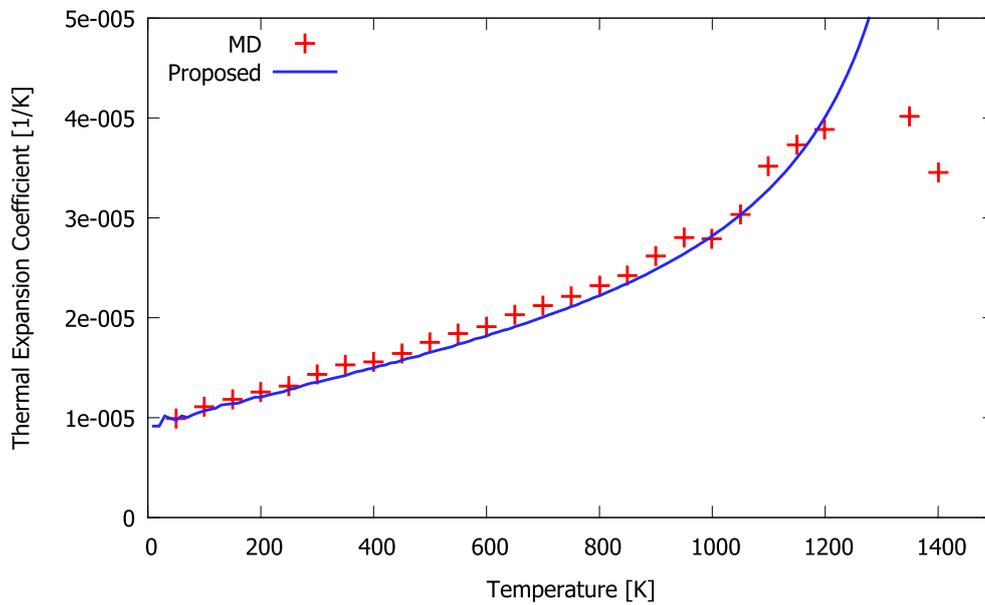


(b) Thermal expansion coefficient

Fig.4.21 Estimation of thermal expansion and comparison (Cu).

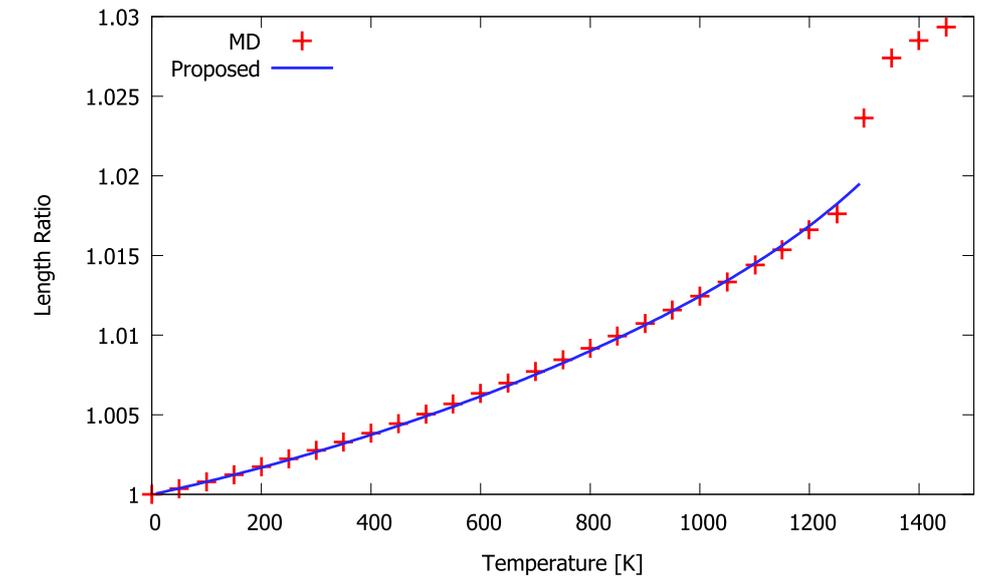


(a) Length ratio

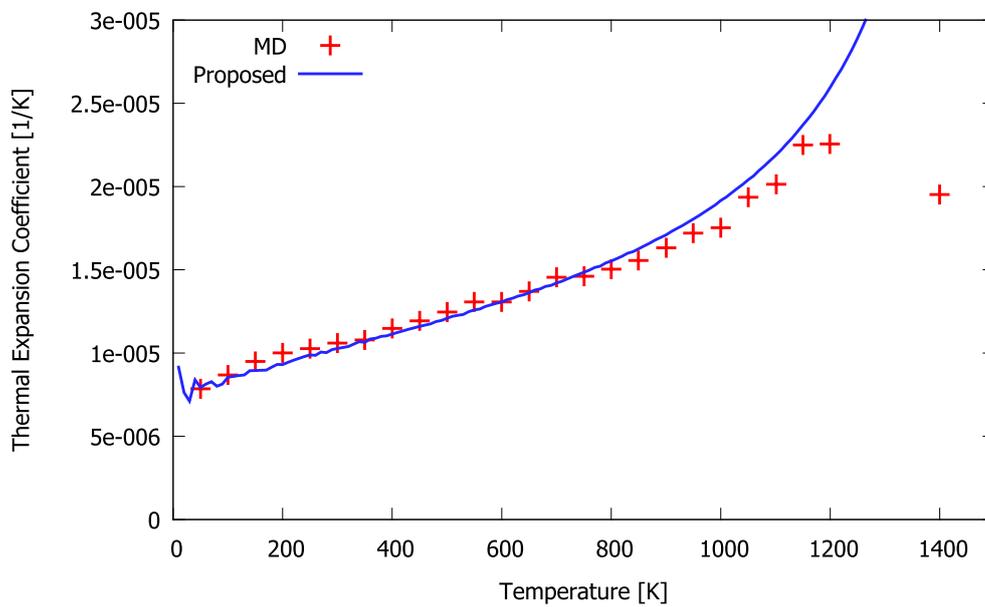


(b) Thermal expansion coefficient

Fig.4.22 Estimation of thermal expansion and comparison (Ag).



(a) Length ratio



(b) Thermal expansion coefficient

Fig.4.23 Estimation of thermal expansion and comparison (Au).

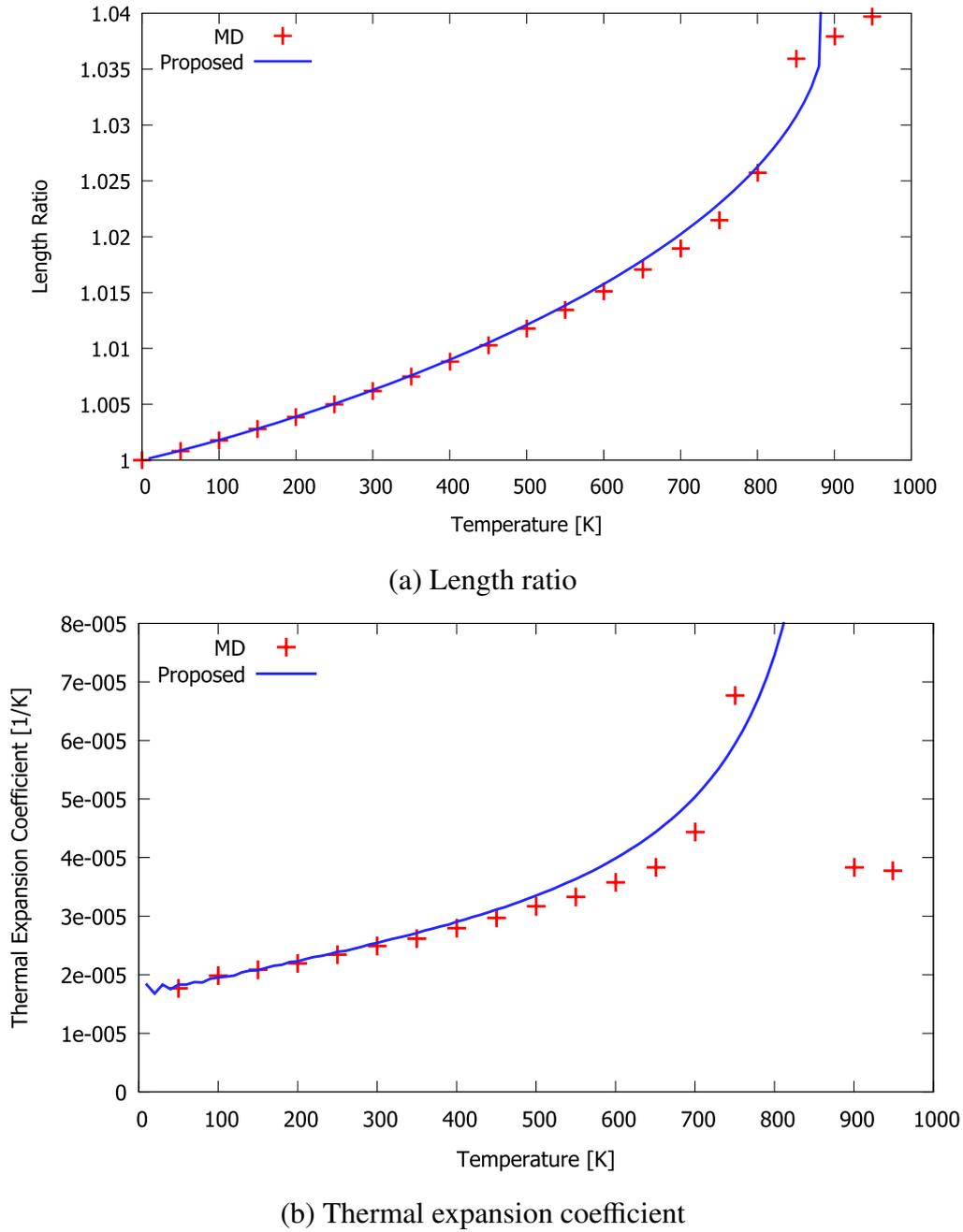


Fig.4.24 Estimation of thermal expansion and comparison (Pb).

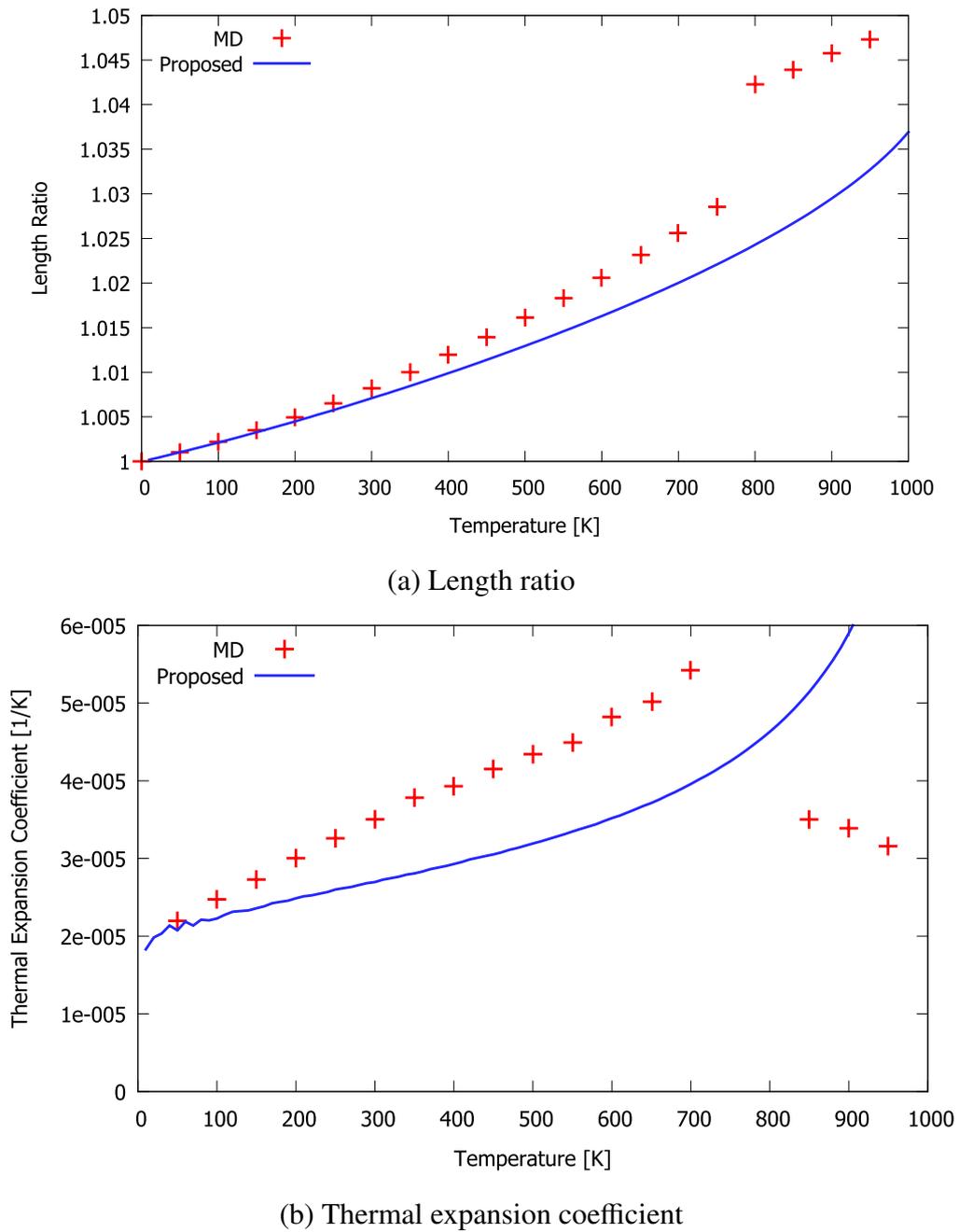


Fig.4.25 Estimation of thermal expansion and comparison (Al).

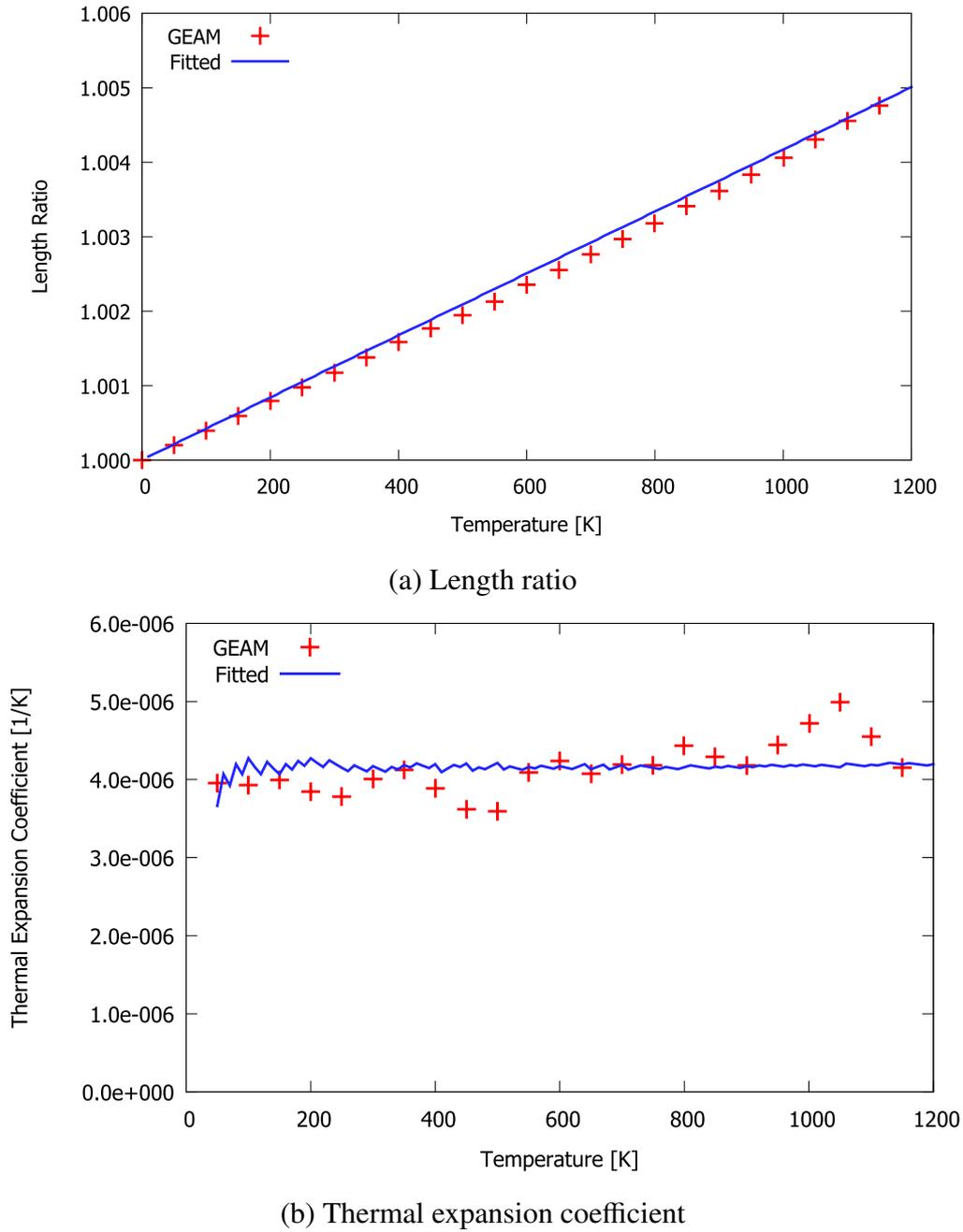


Fig.4.26 Estimation of thermal expansion and comparison (Mo).

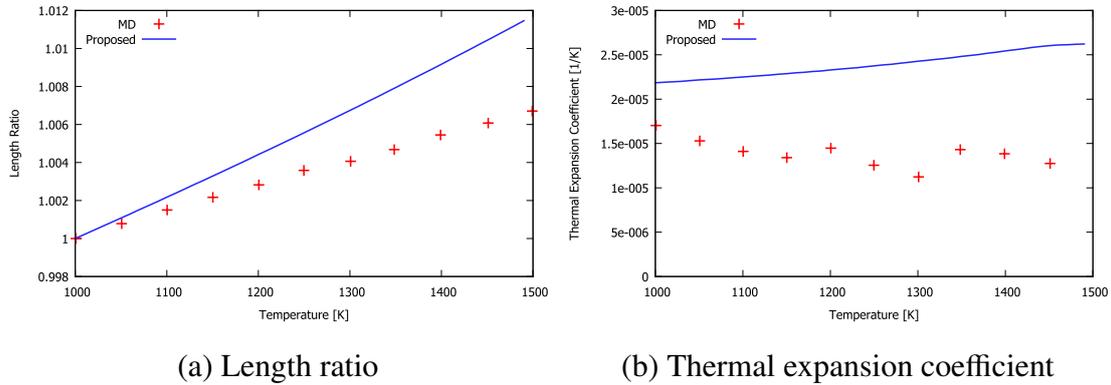


Fig.4.27 Estimation of thermal expansion and comparison (Fe).

接原子にのみ歪度を与え，正規分布のかわりに対数正規分布を使って分布を表現した．結果を Fig.4.28 に示す．

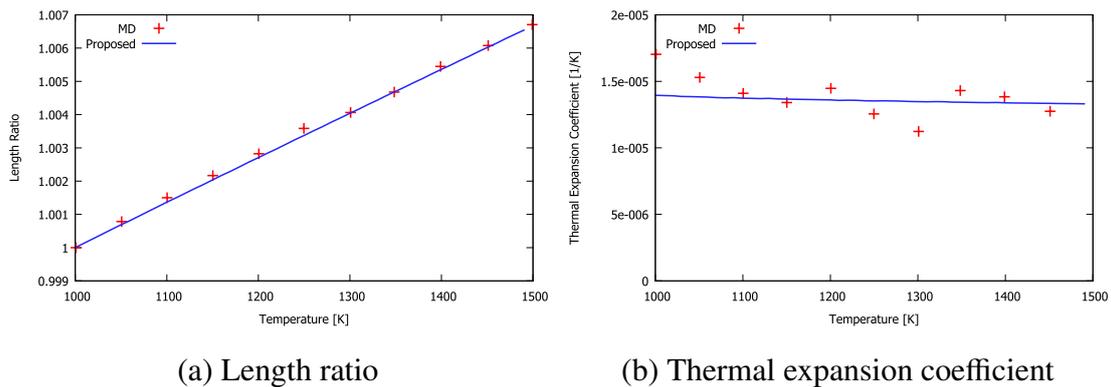


Fig.4.28 Estimation of thermal expansion modified by skewed distribution (Fe).

この結果は MD 計算の結果を再現していることがわかる．ただし，この手法は Fe のためのアドホックなものであり，ただちに一般の系に対して拡張できる手法とはなっていないことに注意する必要がある．

計算コストの参考として，解析で使用した実装での計算時間を簡潔に示す．提案手法については積分の分割を 1000 個とし，2 分法の収束幅を元の 0.00001 倍程度としたとき，ある温度での格子長の算出にかかった時間は 20msec 程度となった．一方，MD 計算を Table4.1 と同様の格子サイズで 100000 ステップ実行した場合の時間は 400sec 程度となった．なお計算時間はパラメータにより大きく変動するため，ここでは計算時間についての定量的な比較は行わない．

## 4.4 量子効果の導入の検証

本節では、3.4 節で議論を行った提案手法への量子効果の導入について、実際に熱膨張率を算出し他手法と比較して検証を行う。

提案手法の適用先として Ni, Ag を選択した。計算結果と MD 計算および Quasiharmonic との比較を Fig.4.29, Fig.4.30 に示す。なお、比較のため提案手法に量子効果を導入していないものも示している。

低温域 (0K から 200K 程度) では、提案手法は Quasiharmonic とほぼ一致した値を算出している。また、温度が高くなるにつれ量子効果を導入していないものに漸近していくことがわかる。高温域では MD 計算と Quasiharmonic の結果は必ずしも一致していないが、提案手法は MD 計算の結果にほぼ従っていることがわかる。

高温域のある範囲で Quasiharmonic で算出した熱膨張率が急激に大きくなっている現象がみられる。これは 3.2.5 節で議論した高温域の非調和性が起こす「見かけの熱膨張」が関係しているのではないかと考える。つまり、Quasiharmonic ではこの見かけの熱膨張を扱えないため、MD 計算など非調和性を扱える手法に対して熱膨張率を大きく見積もる結果となった可能性がある。

本節の結果より、提案手法は量子効果の表現の方法としては近似的であるものの、量子効果による熱膨張率の減少の程度を Quasiharmonic とほぼ一致する値で算出できたことがわかる。一方高温域での熱膨張率は前節までの結果に漸近しているため、提案手法は MD 計算の非調和性を含有していると考えられることができる。また、図より中程度の温度域では両者の効果が混ざっていると考えられる範囲も存在するが、本手法ではそれら 2 つの手法で算出した値をなめらかにシフトしていることがわかる。

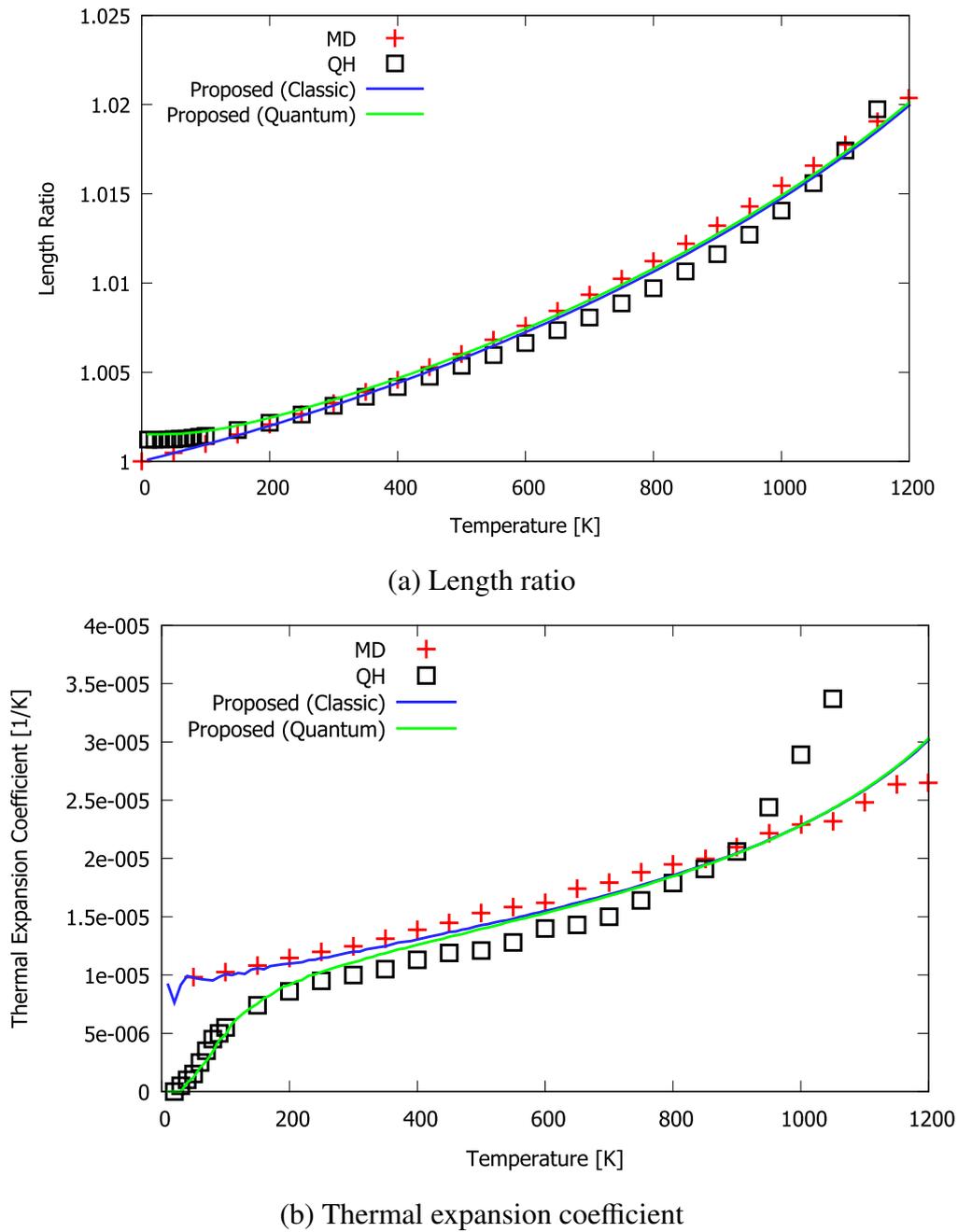
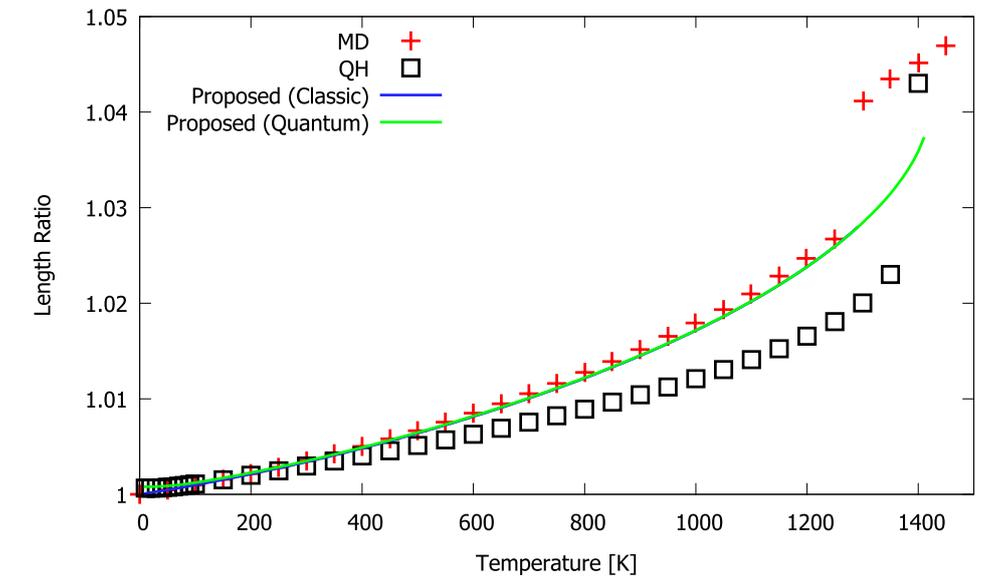
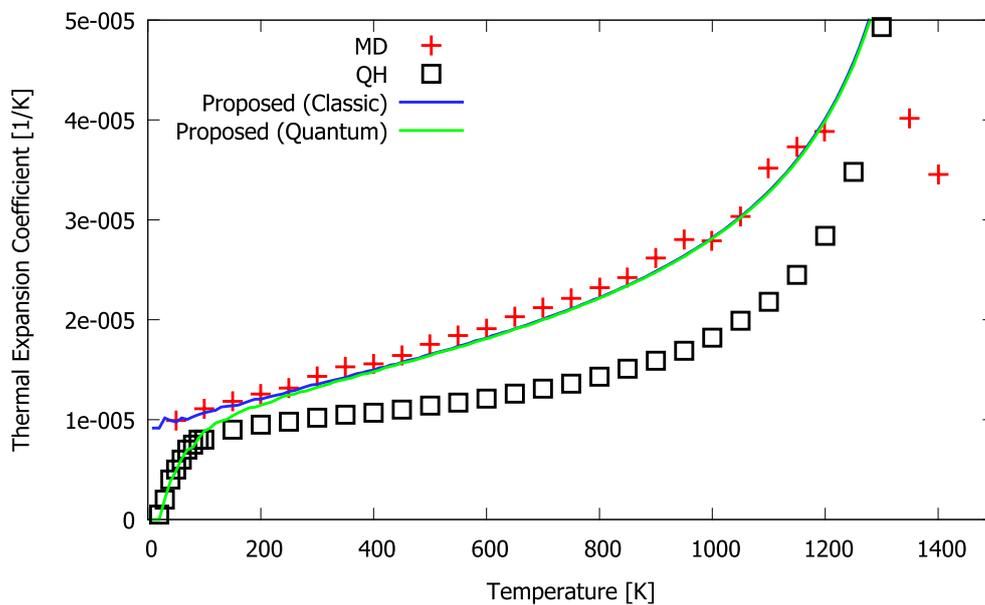


Fig.4.29 Estimation of thermal expansion, including quantum effect (Ni).



(a) Length ratio



(b) Thermal expansion coefficient

Fig.4.30 Estimation of thermal expansion, including quantum effect (Ag).

## 4.5 MD 計算及び Quasiharmonic と提案手法の統一的解釈

本節では、第 3 章および第 4 章のここまでの解析結果をもとに、提案手法と従来手法 (MD 計算と Quasiharmonic) の関わりについて延べ、MD 計算と Quasiharmonic がそれぞれ提案手法とある種の近似のもとに一致した手法であることを述べる。

### 4.5.1 MD 計算との比較

提案手法では圧力の算出に基づき熱膨張率を計算している。また、圧力の算出にはビリアル方程式をよりどころとしている。これは MD 計算での圧力算出と全く同様である。

MD 計算と異なるのは、ビリアル方程式に必要な動径分布関数の算出方法である。提案手法では独立な弾性波に分解してそれぞれの影響を計算し、加算することで動径分布関数に相当する原子間距離の分布を求めているが、ここで各弾性波が独立であること、また振幅がガウス分布になることの仮定をおいている。これはある種の調和振動近似を行っていることになる。一方、MD 計算では時間発展に従い動力学計算を行うため、扱う時間の区間の問題などはあるものの、十分な時間がたてばより力学的に正確な分布を再現できると考えられる。

熱膨張は熱振動の非調和性によるものであるとされるが、この非調和性はさらにいくつかの別な原因をもつ要素に分けることができる。

- 原子間ポテンシャルによる力の非調和性  
原子間ポテンシャルにおける近距離–遠距離方向の非対称性はビリアル方程式に明示的に登場しており、提案手法でも MD 計算でも同様に考慮することができる。
- 弾性波同士の相互作用による幾何学的な非調和性  
弾性波同士が様々な方向に振動することによって、たとえ調和振動であっても動径分布関数に変化が起きる。3.2.5 節で議論した「見かけの熱膨張」などはこの例であり、モデル化可能な範囲で提案手法にも組み込まれている。
- 弾性波の調和振動の乱れ  
提案手法では単一の弾性波の振動自体は調和振動であると仮定しているが、これは MD 計算で必ず成り立つとは限らない。最も顕著な例は 4.3 節でいくつかの原子において発生した相転移 (融解) である。提案手法では結晶構造を前提

としているため、結晶が激しく崩れてしまった場合の扱いがなされておらず、結果的に融点での特異な挙動が推定できていない。また同様に Fe の A3 変態点なども現在扱えていない。この他にも、特別な結晶構造で複数のフォノンが強く相互作用をする系などでは調和振動の前提条件が成り立たず提案手法の推定精度が落ちる可能性がある。

以上の議論から、提案手法は高温域では MD 計算にある種の仮定をおいた近似的手法となっていることがわかる。一方低温域では調和振動に近づくため、2つの手法は(提案手法で量子効果を考えない限りは)熱膨張率算出方法として一致すると考えられる。

ただし、提案手法は解析的な算出であるので、計算コストの点では MD 計算と大きく異なる。

#### 4.5.2 Quasiharmonic との比較

Quasiharmonic ではヘルムホルツの自由エネルギーの最小化により平衡距離を求め熱膨張率を推定する。圧力は式 (2.64) よりヘルムホルツの自由エネルギーと密接に関わっているが、Quasiharmonic では MD 計算にはないいくつかの近似をおくことで、ビリアル方程式とは別の定式化となっている。

Quasiharmonic では、自由エネルギーが調和振動子(フォノン)の和で記述できると近似する。その代わりに、ビリアル方程式におけるクラスター展開のように位置と運動量への分離は考えない。正準空間での位置と運動量の組  $\{p_i\}$  と  $\{q_i\}$  で表現すると、Quasiharmonic では  $(p_i, q_i)$  のペアに分解し、ビリアル方程式では  $\{p_i\}$  と  $\{q_i\}$  に分解していることに相当する。

このため、調和振動子が量子力学に基づく離散的なエネルギーとなっても Quasiharmonic の枠組みでは自由エネルギーを求めることが可能となる。位置と運動量が混ざって量子化されてしまうので、ビリアル方程式では正しく表現できなくなる。これが Quasiharmonic と MD 計算の違いである。つまり、原子の熱振動が十分に調和振動で近似でき、また古典力学に基づく定式化であるとするなら両者は一致することとなる。

提案手法では調和振動子の組に分離してはいるものの、ビリアル方程式に基づく定式化であるために直接 Quasiharmonic と同じようにエネルギー離散化の手段はとれない。そこで、調和振動子ごとにエネルギーの平均値は量子化された場合と同一となるようにし、かつガウス分布とすることで位置と運動量に分離できるよう定式化した。これが 3.4 節で行った議論である。

この処理は不正確であり，エネルギー離散化については Quasiharmonic のほうがより正確な定式化となっている．この差については解析により 4.4 節で検討を行った．解析結果より，提案手法は低温域の量子効果が顕著になる範囲でも，熱膨張率の推定精度について Quasiharmonic とほぼ変わらないといえることがわかった．

一方，Quasiharmonic では再現できず，提案手法でのみ再現可能な現象として，4.4 節でも議論したように，複数のフォノンが同時に振動することによる振幅の増加およびそれが引き起こす力の非調和性があげられる．正準空間で表現するところの， $\{q_i\}$  の組がポテンシャルに影響する非調和性に相当する．これは Quasiharmonic において，互いの調和振動子の位置エネルギーが独立に存在すると仮定してしまうと消えてしまう現象である．

つまり，低温域では提案手法は Quasiharmonic の良い近似であるが，温度が高くなるに従ってポテンシャルや振動依存の非調和性が顕在化し手法の乖離が激しくなる．4.4 節で高温域の Quasiharmonic による熱膨張率推定が他の手法と大きく乖離したのはこの影響によるものと考えられる．

これらの議論から，提案手法は自由エネルギーを調和振動子の組で表現するため Quasiharmonic と同様に解析的な手法となっており，また量子効果も近似的に導入可能であるが，一方高温域で特有の非調和性も表現するため高温域の算出結果は MD 計算に漸近することが期待されるという，2 手法の中間的な表現であると考えられることができる．



## 第 5 章

# 原子間ポテンシャルの合わせ込み

本章では，提案手法を原子間ポテンシャルの合わせ込みの枠組み [11] に適用し，高温域の熱膨張率を再現する原子間ポテンシャルを作成する．

本章の目的は，熱膨張率を再現するポテンシャルを得ることにより提案手法の有用性を示すことである．これにより，今までは実現が困難であった高温域の熱膨張率の原子間ポテンシャルへの合わせ込みが可能となったことが示される．

合わせ込みのスキームに熱膨張率を追加する形となるため，熱膨張率だけを再現するのではなく，種々の基本的な物性値も高精度に再現する必要がある．これはよりパラメータフィッティングに要求する精度を上げるが，合わせ込みにおいては必要となる性質である．

本章で合わせ込む熱膨張率の値は全て線膨張係数である．

### 5.1 実装

本研究では熊谷らの開発したポテンシャル合わせ込みソフトウェア [29][34] を基礎としてソフトウェアの開発を行った．

本ソフトウェアのうち MD 計算に依存する処理は，4.1 節と同様に全て LAMMPS[35] を使用するものに置き換えた．

また合わせ込みの高速化のため，合わせ込み作業中のメインの処理である遺伝的アルゴリズム全体に対してマルチプロセス並列化を行った．

実装の変更にあわせてソフトウェア全体のリファクタリングも行った．4.1 節で解説した実装と合わせて，C++ のソースコードに対して合計で約 124,000 行の追加と 69,000 行の削除が行われた．

合わせ込みに使用した計算機は，CPU に Intel Xeon E5-2690 (2.90GHz, 8core) を 2 台搭載した Linux マシン 4 台 (計 64core) である．本ソフトウェアのボトルネックは

ほとんどが CPU の計算時間であると考えられるので、その他の性能の詳細については省略する。

## 5.2 ニッケルの合わせ込み

本節では Ni(FCC) の合わせ込みを行う。Ni はガスタービンなど発電機の中でも特に高温域で使用されるタービンの材料として使われ、熱膨張に関する実験・解析も盛んに行われている材料である。

### 5.2.1 合わせ込みの条件

合わせ込みに使用した物性値を Table5.1 に示す。

遺伝的アルゴリズムの適用に際してのパラメータは Table5.2 の通りとする。

合わせ込むポテンシャルパラメータの種類および範囲は合わせ込みの結果により逐次変更し、再度合わせ込みを行っているため固定されていないが、ここでは最終的に用意した範囲を Table5.3 に示す。ここに表記していないパラメータは元の値を使用している。カットオフ距離については  $6.5\text{\AA}$  とした。また、合わせ込みではソフトウェアの都合上  $\kappa$  の代わりに  $\lambda/\kappa$  を使用しているが、出力されるポテンシャルの形に

物性	条件	物性値
格子定数	0K	$3.52\text{\AA}$
凝集エネルギー	-	$-4.44\text{eV}$
体積弾性率	0K	180.4bar
弾性定数 C11	0K	246.5bar
弾性定数 C12	0K	147.3bar
弾性定数 C44	0K	124.7bar
線膨張係数	400K ~ 1000K	実験値 [32]

Table5.1 Target variables and values for potential fitting (Ni).

世代数	200
世代あたりの個体数	4000
エリート個体数	全体の 20%
交叉個体数	全体の 20%

Table5.2 GA parameters for potential fitting (Ni).

影響はない。

なお，ポテンシャルパラメータとポテンシャル関数形の関係およびポテンシャル関数形からのエネルギーの計算方法については 2.1.7 節の通りである．ここでは GEAM ポテンシャルの式を再掲する．

$$\phi(r) = \frac{A \exp[-\alpha(r/r_e - 1)]}{1 + (r/r_e - \kappa)^{20}} - \frac{B \exp[-\beta(r/r_e - 1)]}{1 + (r/r_e - \lambda)^{20}} \quad (5.1)$$

$$f(r) = \frac{B \exp[-\beta(r/r_e - 1)]}{1 + (r/r_e - \lambda)^{20}} \quad (5.2)$$

$$\phi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left[ \frac{f^b(r)}{f^a(r)} \phi^{aa}(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \phi^{bb}(r) \right]. \quad (5.3)$$

パラメータ	最小値	最大値
$r_e$	2.49	2.50
$\rho_e$	13.8	16.8
$\alpha$	8.28	8.58
$\beta$	4.27	4.87
$A$	0.429	0.449
$B$	0.634	0.664
$\lambda$	0.81	0.85
$\lambda/\kappa$	0.53058	0.55058
$\eta$	0.45	0.5
$\rho_n$	0.84	0.86
$\rho_o$	1.1	1.18

Table5.3 GEAM parameter ranges for potential fitting (Ni).

### 5.2.2 作成したポテンシャルの関数形状

作成されたポテンシャルパラメータのセットを Table5.4 に示す。  
また、 $F(\rho)$ 、 $\rho(r)$ 、 $\phi(r)$  のポテンシャルの形状を Fig.5.1 に示す。

### 5.2.3 作成したポテンシャルの物性値

合わせ込む前後のポテンシャルの線膨張係数と合わせ込みで使用した実験値 (合わせ込み中に使用したのは 400K から 1000K まで) を Fig.5.2 に示す。この値は提案手法の解析的算出によるものではなく、MD 計算によるものである。

温度が高い領域では合わせ込む前後で線膨張係数に 1.5 倍程度の差がみられ、合わせ込んだ後では実験値に近い値を示している。このことから、合わせ込み時の計算に提案手法を用いることにより、MD 計算での線膨張係数の値を変更し、目標の値に合わせ込むことが可能であるといえる。

また、Fig.5.1(c) の 2 体間項について形状をみると、合わせ込みにより特に距離の遠い側で従来のポテンシャルより傾きが増していることがわかる。これは平衡位置の左右で力の非対称性が減ったと考えることができ、熱膨張率の減少に関わっていると考えられる。

線膨張係数以外の物性値の合わせ込みの結果を Table5.5 に示す。他の合わせ込みに使用した物性値も高い精度で再現できていることがわかる。

パラメータ	値
$r_e$	2.497668523
$\rho_e$	15.70045006
$\alpha$	8.430767382
$\beta$	4.643109782
$A$	0.4450635895
$B$	0.6540929357
$\lambda$	0.8270876412
$\lambda/\kappa$	0.5505796987
$\eta$	0.4692871638
$\rho_n$	0.8541404922
$\rho_o$	1.134290213

Table5.4 Fitted GEAM parameters (Ni).

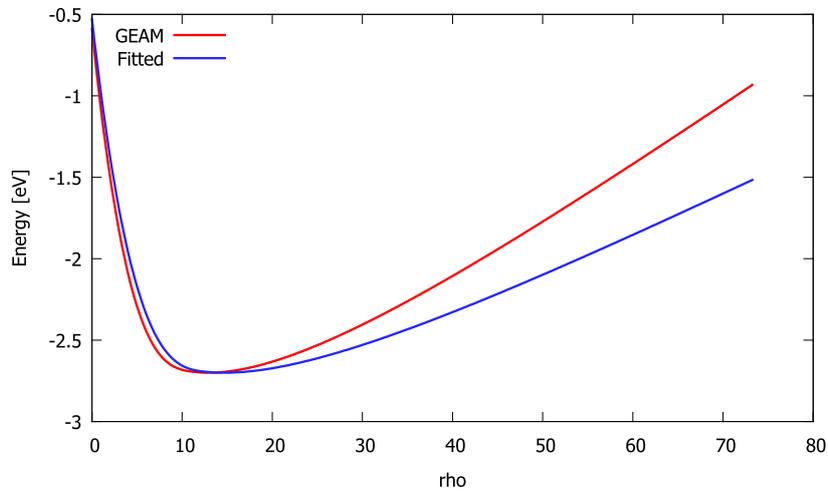
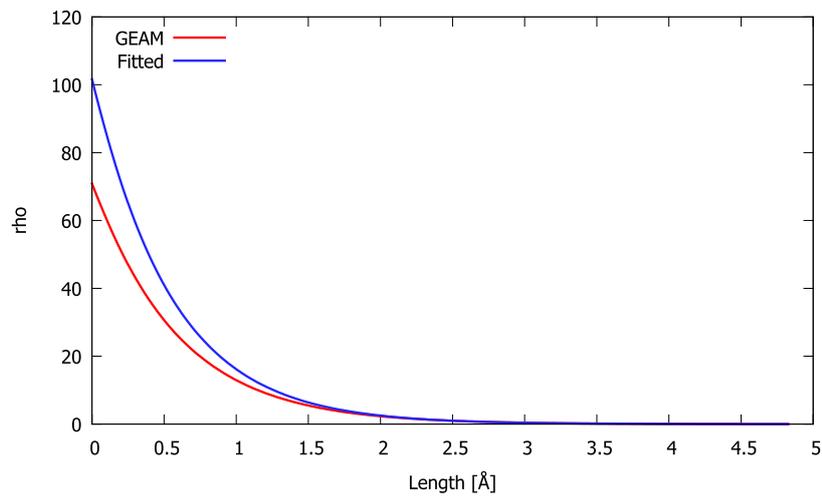
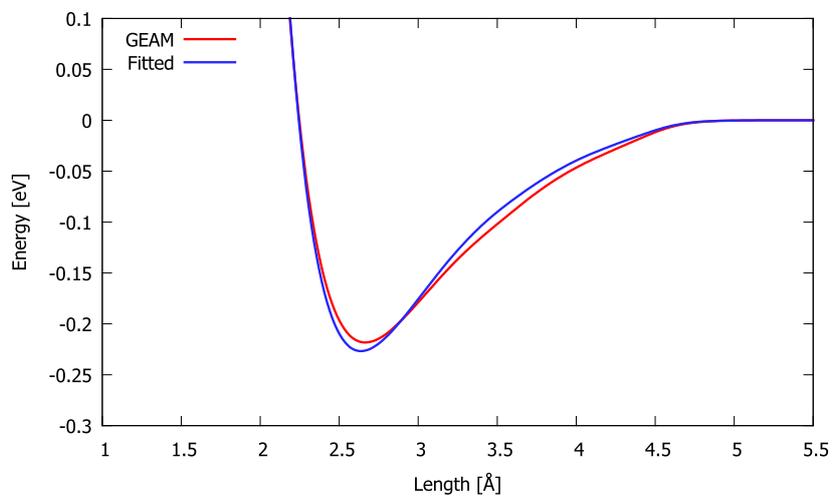
(a)  $F(\rho)$ (b)  $\rho(r)$ (c)  $\phi(r)$ 

Fig.5.1 Fitted potential shape (Ni).

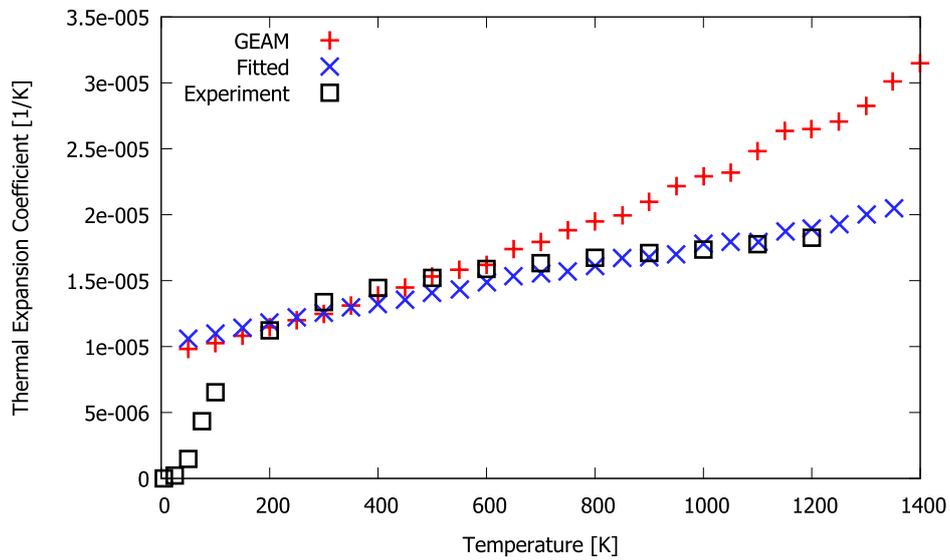


Fig.5.2 Comparison of thermal expansion coefficient before/after fitting (Ni).

物性値	計算値 $x$	目標値 $x_0$ との差 $\Delta x/x_0$
格子定数	3.520319Å	0.000091
凝集エネルギー	-4.43979eV	0.000053
体積弾性率	180.8678bar	0.0026
弾性定数 C11	240.89bar	-0.023
弾性定数 C12	148.84bar	0.010
弾性定数 C44	125.17bar	0.0037

Table5.5 Target variables and values for potential fitting (Ni).

### 5.2.4 エネルギー曲線の比較

0K における GEAM ポテンシャルの平衡格子長を基準として格子の体積を変化させたときの、1 原子あたりのエネルギーの変化と格子長の関係を Fig.5.3 に示す。

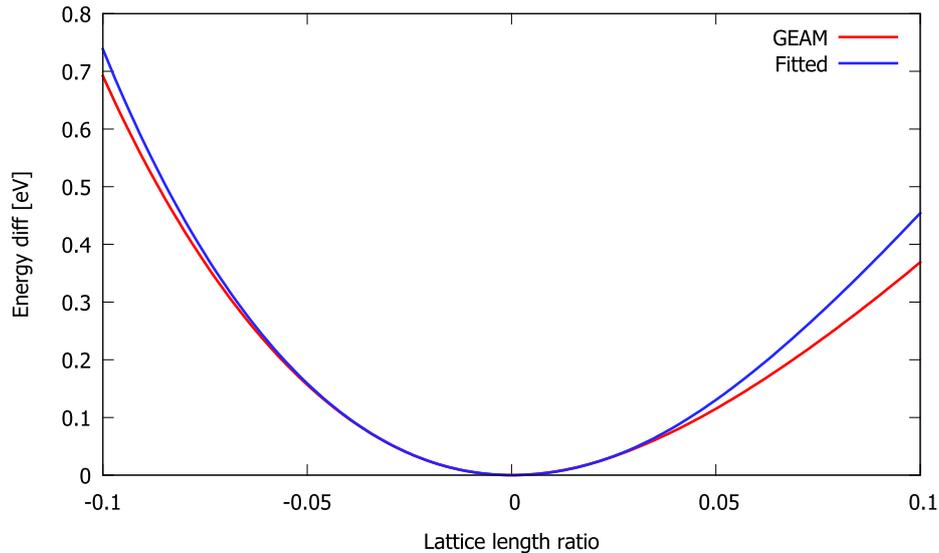


Fig.5.3 Comparison of energy curve (Ni).

平衡点付近では GEAM ポテンシャルと合わせ込んだポテンシャルでは形状に違いが見られず、平衡点より外れた範囲でずれが大きくなっていることがわかる。

この差を定量的に評価するため、平衡点付近でのある有限の範囲で 3 次関数による最小 2 乗フィッティングを行った。格子長の変化が熱膨張のオーダーに対して微小である  $\pm 0.003$  の範囲でフィッティングを行ったものを Table5.6 に、熱膨張のオーダーと同じ  $\pm 0.02$  の範囲でフィッティングを行ったものを Table5.7 に示す。

表より、特に平衡点付近では合わせ込む前後の関数形状が一致していることがわかる。また幅を広げたフィッティングにおいても 0 次、1 次、2 次の項はほぼ一致している。これはそれぞれの項が凝集エネルギー、格子定数、弾性率に対応しているパラメータであり、合わせ込みに使われているためと考えられる。

合わせ込む前後で大きく差が出ているのは Table5.7 の 3 次の項である。2.4.3 節および 2.4.4 節で議論したように熱膨張はポテンシャルの非対称性に強く依存しており、またポテンシャル関数の力の非対称性には 3 次の項が強く関わっていると考えられる。今回合わせ込んだポテンシャルは Fig.5.2 にあるように従来のポテンシャルより熱膨張率を低く算出するように作られているが、これは Table5.7 の 3 次の項の値

が低下していることに対応づけられる。

これらの議論から，本節で作成したポテンシャルは平衡点付近での0次・1次・2次の項を固定しつつ，平衡点から離れた位置でのエネルギー曲線を変化させて3次の項を制御するように合わせ込まれたことが示唆される。

係数	0次	1次	2次	3次
GEAM	-4.45	$-3.57 \times 10^{-4}$	56.4	$-2.59 \times 10^{-8}$
Fitted	-4.44	$-2.36 \times 10^{-2}$	56.4	$-1.28 \times 10^{-9}$
差	$-1.0 \times 10^{-2}$	$-2.0 \times 10^{-2}$	$4.2 \times 10^{-11}$	$-2.46 \times 10^{-9}$

Table5.6 Energy curve fitting in  $|\Delta L/L| < 0.003$  (Ni).

係数	0次	1次	2次	3次
GEAM	-4.45	$-1.94 \times 10^{-4}$	56.3	-160
Fitted	-4.44	$-2.68 \times 10^{-2}$	55.8	-118
差	$-1.0 \times 10^{-2}$	$-2.7 \times 10^{-2}$	$5.9 \times 10^{-1}$	-42

Table5.7 Energy curve fitting in  $|\Delta L/L| < 0.02$  (Ni).

## 5.3 鉄の合わせ込み

本節では 4.3 節の議論をもとに，Fe(FCC) の合わせ込みを行う．Fe は非常に幅広い分野で利用されている金属である．火力発電の発電機でも，石炭発電などではステンレスがタービン材として使われている．

Fe は Ni，Cr との合金（オーステナイト系ステンレス）では FCC 構造となるが，Fe 単体では常温で BCC 構造が安定である．1184K の A3 変態点より先では単体でも FCC(オーステナイト) となるため，本節ではこの温度域をターゲットとして原子間ポテンシャルのフィッティングを行う．

本節では合わせ込みにさらに厳しい条件を与え，その状態でもなお合わせ込みが行えることを示す．

### 5.3.1 合わせ込みの条件

本節では，合わせ込みの物性値をさらに増やし，FCC 構造に限らない複数の結晶構造の物性値を合わせ込みに使用する．具体的には FCC，BCC，SC，HCP，Diamond 構造を対象とする．これらの格子定数および凝集エネルギー合わせ込むことで，ポテンシャル関数の様々な位置でのエネルギーを合わせることができる．言い換えると，より熱膨張率の合わせ込みは行いにくくなると考えられる．

合わせ込みに使用した物性値を Table5.8 に示す．物性値の選定は [29] に従った．

遺伝的アルゴリズムの適用に際してのパラメータは Ni と同じく Table5.2 の通りとする．

合わせ込んだポテンシャルパラメータの最終的な種類および範囲を Table5.9 に

物性	条件	FCC	BCC	SC	HCP	Diamond	単位
格子定数	0K	3.516	2.860	2.390	2.484(a) 3.9247(c)	4.904	Å
凝集エネルギー	-	-4.21	-4.28	-3.53	-4.22	-3.11	eV
体積弾性率	0K	133.0	172.0	-	-	-	bar
弾性定数 C11	0K	154.0	242.0	-	-	-	bar
弾性定数 C12	0K	122.5	146.0	-	-	-	bar
弾性定数 C44	0K	77.0	112.0	-	-	-	bar
線膨張係数	1200K ~ 1500K	実験値 [38]	-	-	-	-	-

Table5.8 Target variables and values for potential fitting (Fe).

示す。

### 5.3.2 作成したポテンシャルの関数形状

作成されたポテンシャルパラメータのセットを Table5.10 に示す。

また、 $F(\rho)$ 、 $\rho(r)$ 、 $\phi(r)$  のポテンシャルの形状を Fig.5.4 に示す。

パラメータ	最小値	最大値
$r_e$	2.48	2.50
$\rho_e$	10.6	12.6
$\alpha$	9.84	9.95
$\beta$	5.436	5.54
$A$	0.40	0.42
$B$	0.67	0.70
$\lambda$	0.38	0.42
$\lambda/\kappa$	0.47	0.51
$\eta$	0.37	0.40

Table5.9 GEAM parameter ranges for potential fitting (Fe).

パラメータ	値
$r_e$	2.488286798
$\rho_e$	11.37427414
$\alpha$	9.908617993
$\beta$	5.538075089
$A$	0.4166779622
$B$	0.6793762353
$\lambda$	0.3969257778
$\lambda/\kappa$	0.4897913526
$\eta$	0.3919460302

Table5.10 Fitted GEAM parameters (Fe).

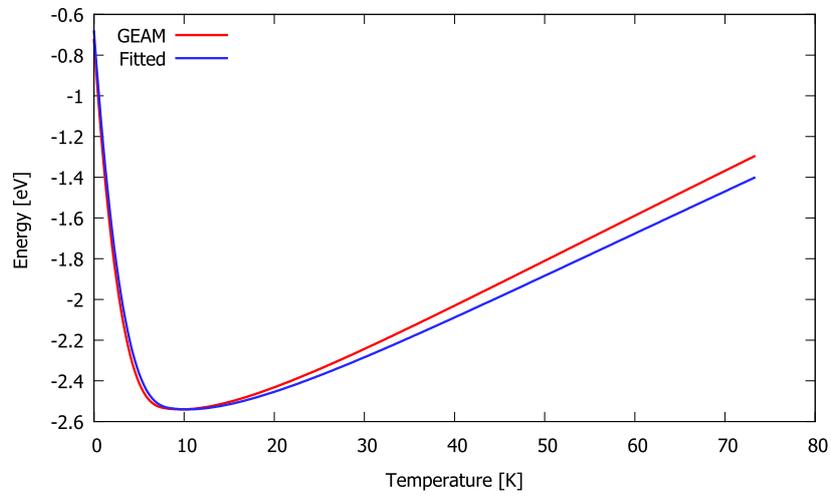
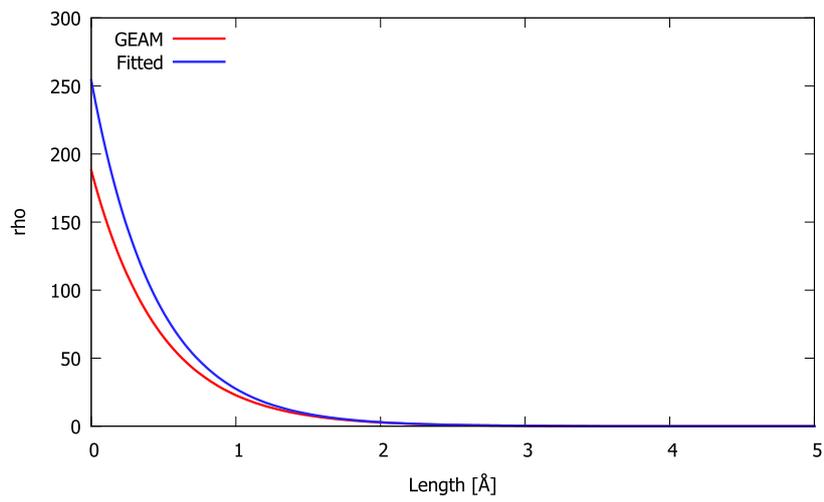
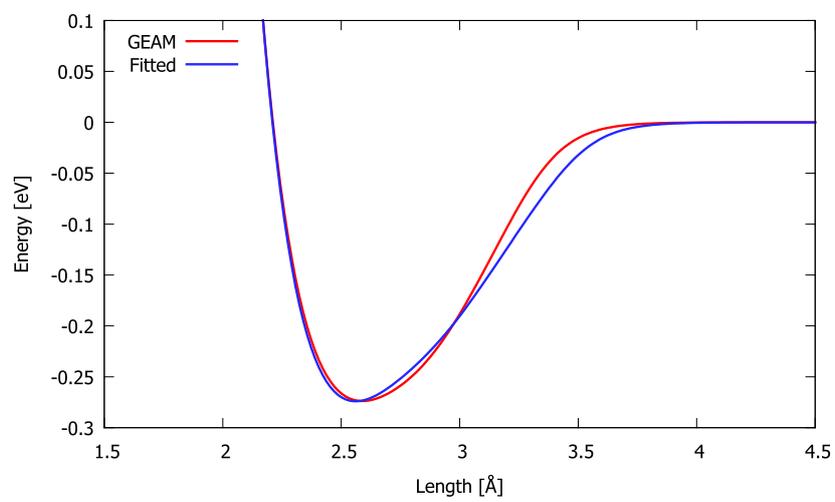
(a)  $F(\rho)$ (b)  $\rho(r)$ (c)  $\phi(r)$ 

Fig.5.4 Fitted potential shape (Fe).

### 5.3.3 作成したポテンシャルの物性値

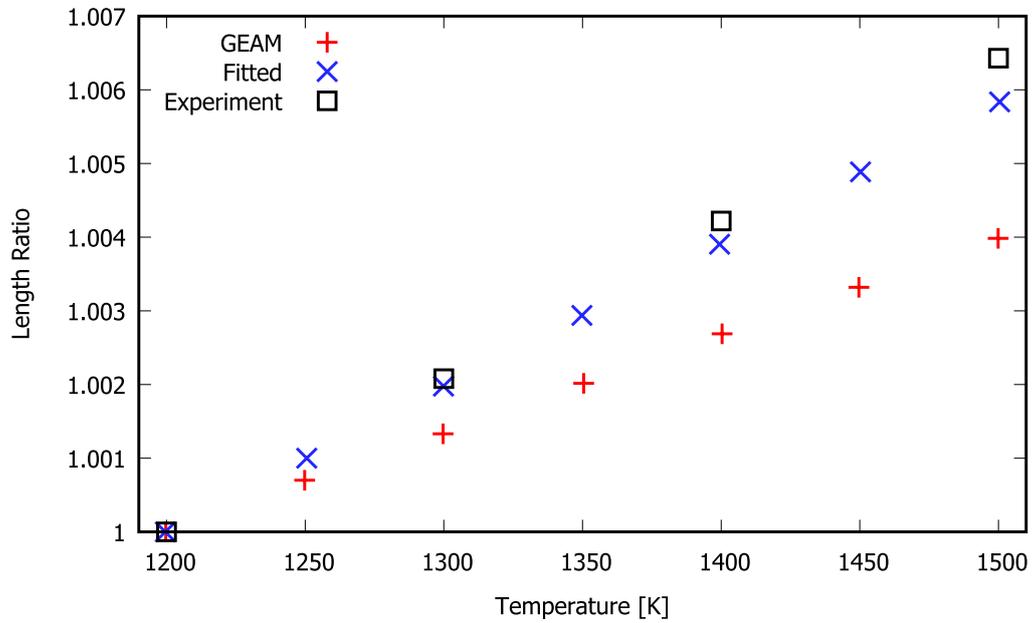
合わせ込む前後のポテンシャルと実験値について熱膨張の量および線膨張係数を Fig.5.5 に示す。Ni の場合とは逆に、従来のポテンシャルより熱膨張率が高くなるよう合わせこまれている。また Fig.5.4(c) の関数形状をみると距離の遠い側の傾きが従来より小さくなっており、平衡位置の両側での非対称性が熱膨張率の増加に影響していると考えられる。

Fig.5.5 より、実際に線膨張係数についての合わせ込みが行えており、実験値の線膨張係数に近い値を再現していることがわかる。

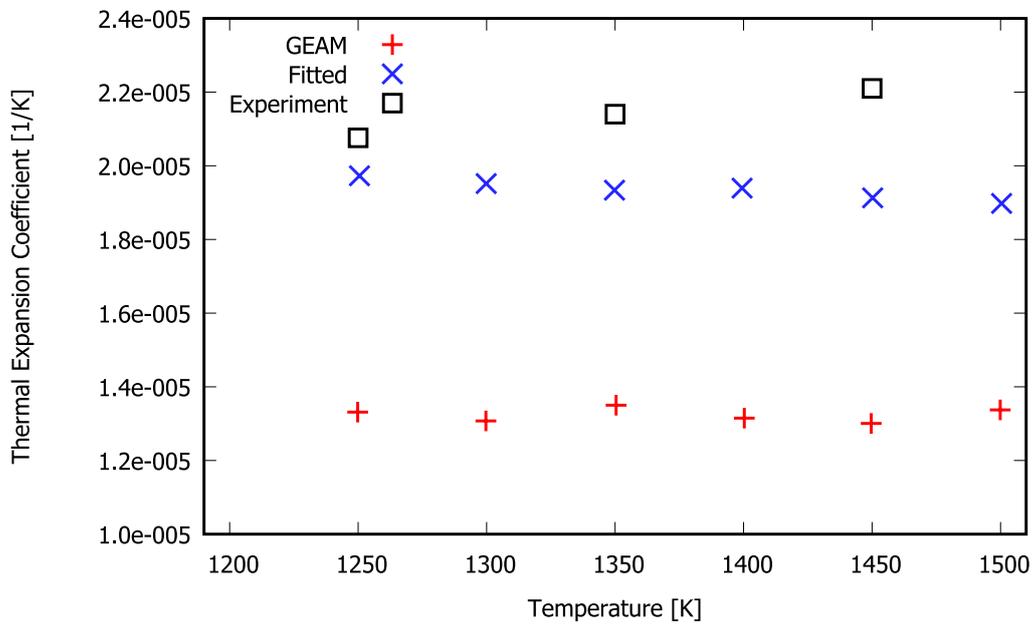
線膨張係数以外の物性値の合わせ込みの結果を Table5.11 に示す。特に格子定数と凝集エネルギーについては精度よく合わせ込みが行えていることがわかる。

物性値と単位	結晶構造	計算値 $x$	目標値 $x_0$ との差 $\Delta x/x_0$
格子定数 [Å]	FCC	3.5512	0.010
	BCC	2.8579	-0.00074
	SC	2.3279	-0.036
	HCP	2.5112	0.011
	HCP	4.0995	0.045
	Diamond	5.3637	0.094
凝集エネルギー [eV]	FCC	-4.2365	0.0063
	BCC	-4.2897	0.0023
	SC	-3.6424	0.031
	HCP	-4.23667	0.0040
	Diamond	-2.7181	0.29
体積弾性率 [bar]	FCC	128.94	0.031
	BCC	156.61	-0.089
弾性定数 C11 [bar]	FCC	95.86	-0.023
	BCC	180.15	-0.26
弾性定数 C12 [bar]	FCC	144.33	0.061
	BCC	143.98	-0.027
弾性定数 C44 [bar]	FCC	122.63	0.59
	BCC	124.90	0.12

Table5.11 Target variables and values for potential fitting (Fe).



(a) Length ratio



(b) Thermal expansion coefficient

Fig.5.5 Comparison of thermal expansion coefficient before/after fitting (Fe).

## 5.4 その他ポテンシャル開発への応用

本研究をもとに，Cu や Al など他の金属についても熱膨張率を合わせ込んだポテンシャルの開発が行われている [39]．これらの合わせ込みが行えている事実は，本提案手法の有効性を保障するものである．

本節では Cu および Al について，最終的に開発されたポテンシャルの形状および物性値の紹介を行う．なお，いずれも GEAM ポテンシャルを出発点としてパラメータの合わせ込みを行っており，実験値および GEAM ポテンシャルとの比較が行われている．

### 5.4.1 銅の合わせ込み

開発された Cu のポテンシャルの形状を Fig.5.6 に示す．

算出された熱膨張率と実験値との比較を Fig.5.7 に示す．また，他の基本物性値の比較を Table5.12 に示す．

なお，高温側で熱膨張率が大きく増加している現象は，MD 計算上の融解の影響によるものと考えられている [39]．

### 5.4.2 アルミニウムの合わせ込み

開発された Al のポテンシャルの形状を Fig.5.8 に示す．

算出された熱膨張率と実験値との比較を Fig.5.9 に示す．また，他の基本物性値の比較を Table5.13 に示す．

物性値	Experiment	GEAM	Fitted
格子定数 [ $\text{\AA}$ ]	3.615	3.61481	3.61532
凝集エネルギー [eV/atom]	-3.54	-3.53981	-3.54071
体積弾性率 [GPa]	138.3	152.5078	138.2568
弾性定数 C11 [GPa]	170.0	194.0672	176.5649
弾性定数 C12 [GPa]	122.5	131.0307	121.4917
弾性定数 C44 [GPa]	75.8	70.544	72.51368

Table5.12 Target variables and values for potential fitting (Cu).

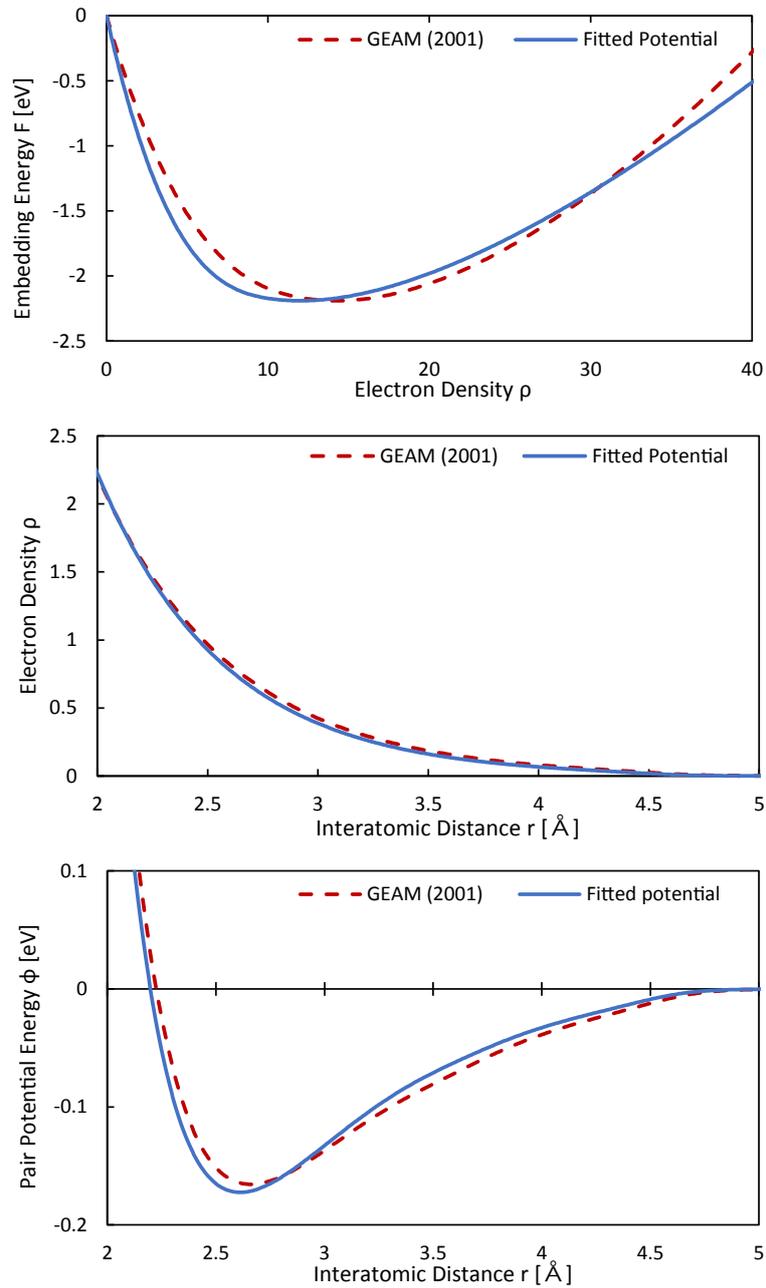


Fig.5.6 Fitted potential shape (Cu).

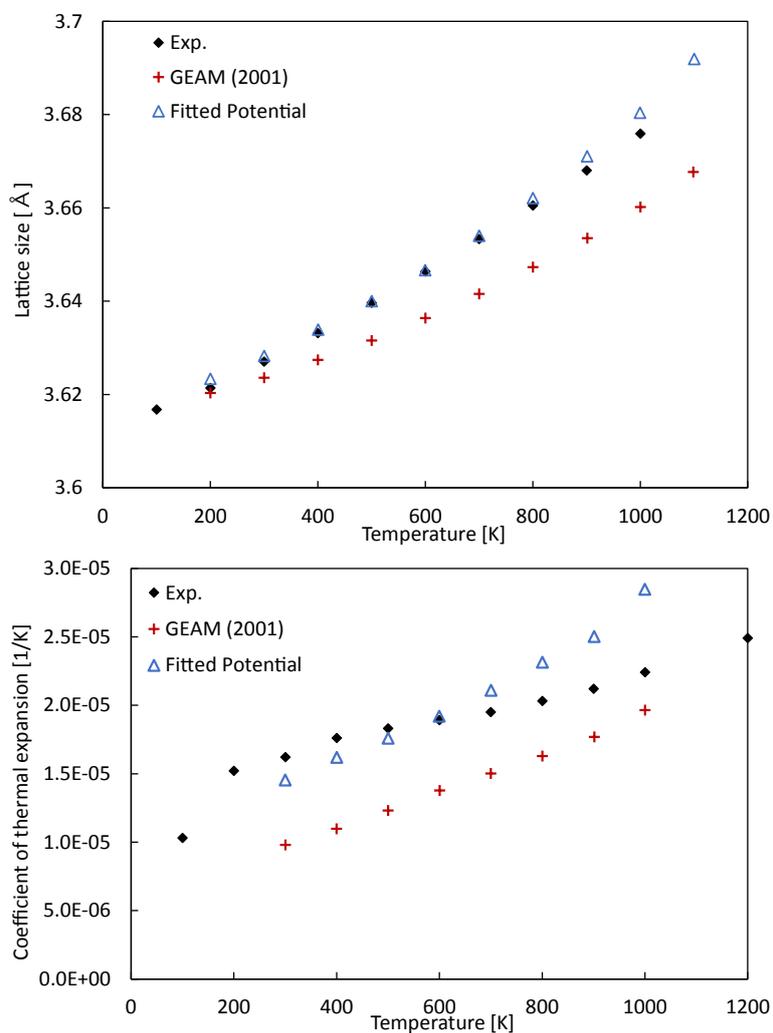


Fig.5.7 Comparison of thermal expansion coefficient before/after fitting (Cu).

物性値	Experiment	GEAM	Fitted
格子定数 [Å]	4.05	4.08166	4.049912
凝集エネルギー [eV/atom]	-3.36	-3.58	-3.35692
体積弾性率 [GPa]	79.0	156.265	79.03612
弾性定数 C11 [GPa]	114.0	123.1264	102.3239
弾性定数 C12 [GPa]	61.9	77.90203	66.71332
弾性定数 C44 [GPa]	31.6	36.44055	32.5948

Table5.13 Target variables and values for potential fitting (Al).

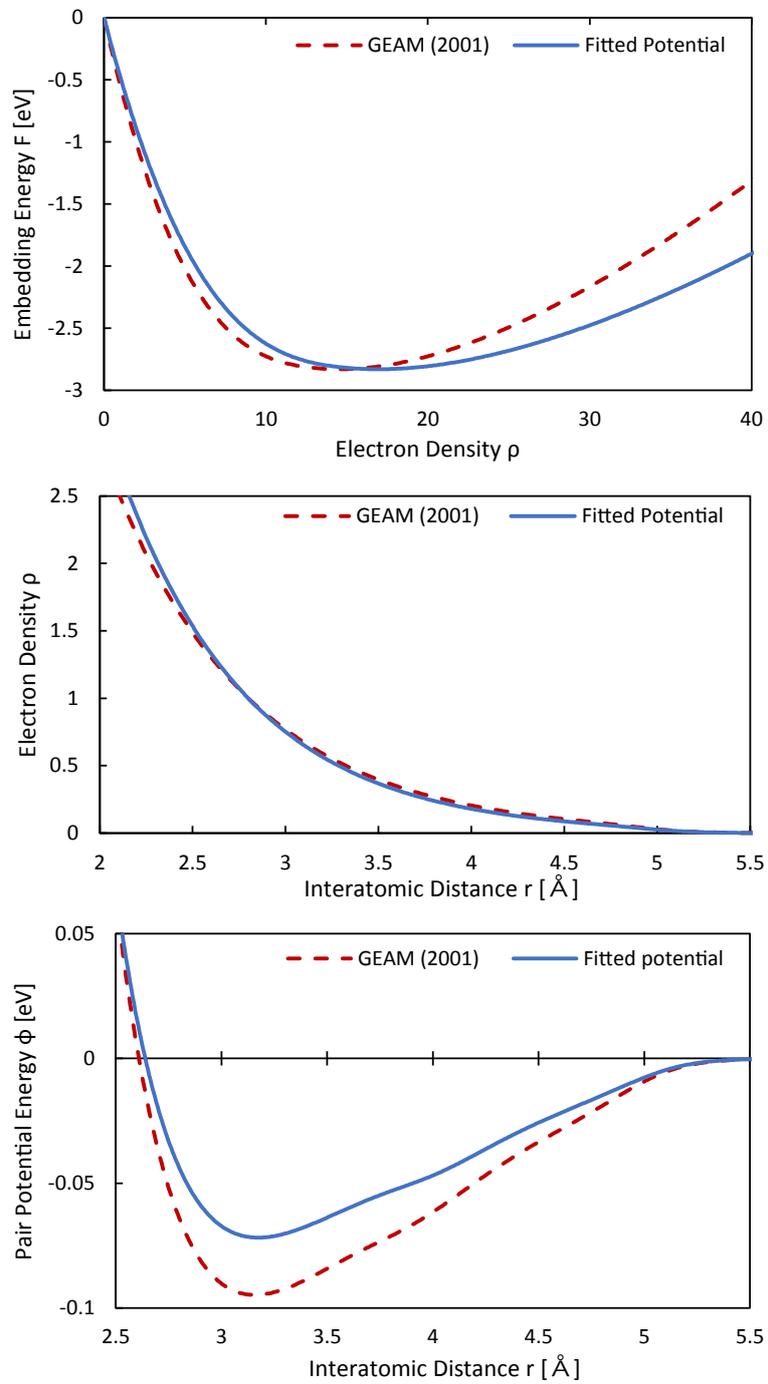


Fig.5.8 Fitted potential shape (Al).

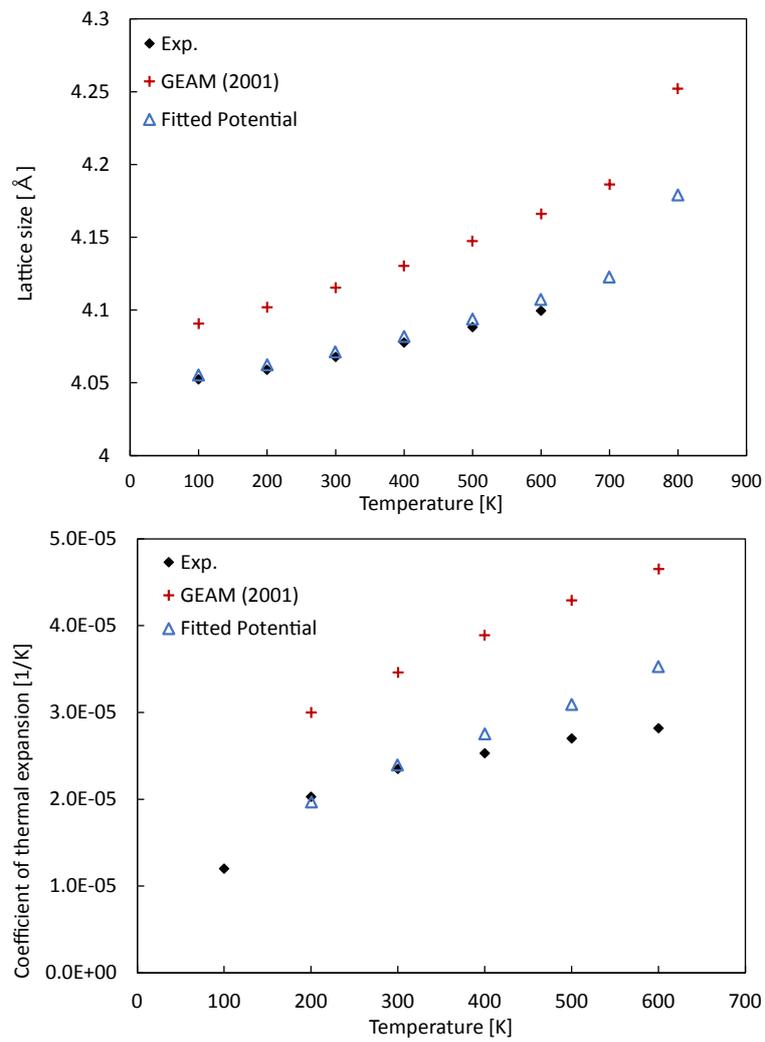


Fig.5.9 Comparison of thermal expansion coefficient before/after fitting (Al).

## 第 6 章

# 結論と展望

### 6.1 結論

結晶の熱膨張は格子振動の非調和性により発生するとされているが、従来の調和振動近似に基づく算出手法では適用範囲が近似の成り立つ低温域に留まっていた。一方高温域で有効とされる分子動力学法では結果が原子間ポテンシャルの性質に依存してしまうため、幅広い温度域で熱膨張率を算出するためには高温域の振る舞いを精度よく再現する原子間ポテンシャルの開発が必要となっていた。

そこで本研究では、高温域特有の非調和性を考慮した解析的な熱膨張率算出手法を提案した。これにより幅広い温度域の熱膨張率を原子間ポテンシャルの合わせ込みに組み込むことがはじめて可能となり、高温域の熱膨張率を精度よく再現する原子間ポテンシャルの作成への道が開かれた。

本研究で提案した解析的な熱膨張率算出手法は、原子間距離の分布の推定により成り立っている。これにより原子間ポテンシャルが引き起こす非調和性と熱振動の幾何学的な非調和性に分離して議論を行うことが可能となった。

原子間距離の分布の推定はフォノンの分散関係を出発点としている。フォノンとエネルギーの関係は通常は逆空間で議論されるが、これを実空間に置き換えることにより、複数のフォノンが影響する原子間距離の振幅の大きさを扱うことが可能となった。

また、量子効果も考慮することで量子効果が支配的な温度域から分子動力学で説明できる温度域までの幅広い範囲で解析的算出が可能となり、実験値と比較することも可能となった。

本提案手法を複数の原子に適用して分子動力学計算や調和振動近似に基づく手法などと比較し、良い精度で熱膨張率や関連する物性を再現できていることを確認した。

また、本提案手法を原子間ポテンシャル合わせ込みの枠組みに適用し、実際に熱膨

張率を再現可能なポテンシャルが作られることを確認した。

## 6.2 課題と展望

### 6.2.1 課題

本提案手法はフォノンの分散関係に基づいているため、手法の合金系への自然な拡張も可能であると考えられる。ただし本研究では実装の困難さの関係から単元系の金属 (FCC および BCC) に対してのみしか有効性を示していない。本提案手法の有効性の検証には、合金系への拡張および合わせ込みの実行が不可欠であろう。

また、熱膨張率に関わる特徴的な現象として相変態や融解などがあげられ、実際に第4章においてそれらの境界で提案手法が有効でなくなることが示された。提案手法をより汎用的な手法とするためには、これら特異点の推定手法と組み合わせることが必要であると考えられる。

### 6.2.2 展望

近年、火力発電をはじめとして高温環境での使用を目的とする材料の重要性が高まっている。熱膨張率は高温材料の主要な熱物性であり、莫大な実験データが蓄積されているが、経験的な材料開発は限界を迎えている。

さらに、高温環境で注目される熱物性には熱膨張率の他にもクリープ現象の再現や空孔・異種原子の拡散、熱伝導率など様々な現象が存在する。これら高温環境で発生する現象の解明に分子動力学法を適用することの期待が高まっており、様々な観点から熱物性の再現性を向上させることが今後の分子動力学法において重要な課題となるであろう。本提案手法は熱膨張率に着目し開発された手法であるが、熱膨張率は熱伝導率や比熱など原子の熱振動の影響が重要になる他の熱物性と密接に関わっていると考えられる。これらの熱物性の推定へと拡張することで、本手法の適用先はさらに大きく広がるものと考えられる。

本研究成果は分子・原子スケールシミュレーションから熱膨張率を推定する手法の要素技術となりうるものであり、今後の分子動力学法を活用した高温材料開発のさらなる発展に寄与するものとなることを期待する。

## 付録 A

# 弾性波の量子化

ここでは量子力学により古典的な弾性波が量子化され、フォノンが出現することの説明を行う。

なお、フォノン座標の導入までの式の記号および表現はキッテル固体物理学入門 [40] を参考にした。

系のハミルトニアンが以下で記述される系を考える。

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{s=1}^n \left\{ \frac{1}{2M} p_s^2 + \frac{1}{2} C (q_{s+1} - q_s)^2 \right\}. \quad (\text{A.1})$$

これに対し、以下のフーリエ変換に従うフォノン座標を導入する。

$$Q_k = N^{-1/2} \sum_s q_s \exp(-iksa) \quad (\text{A.2})$$

$$P_k = N^{-1/2} \sum_s p_s \exp(iksa). \quad (\text{A.3})$$

フォノン座標  $P_k, Q_k$  が正準共役の関係にあることを示す。 $P_k$  と  $Q_k$  の交換関係について、

$$[Q_k, P_{k'}] = N^{-1} \left[ \sum_r q_r \exp(-ikra), \sum_s p_s \exp(ik'sa) \right] \quad (\text{A.4})$$

$$= N^{-1} \sum_r \sum_s [q_r, p_s] \exp(-i(kr - k's)a), \quad (\text{A.5})$$

ここで演算子  $p, q$  は正準共役の関係にあるため、

$$[q_r, p_s] = i\hbar \delta(r, s), \quad (\text{A.6})$$

が成り立つ．これより式 (A.5) について，

$$[Q_k, P_{k'}] = N^{-1} \sum_r \sum_s i\hbar \delta(r, s) \exp(-i(kr - k's)a) \quad (\text{A.7})$$

$$= N^{-1} i\hbar \sum_r \exp(-i(k - k')ra) \quad (\text{A.8})$$

$$= i\hbar \delta(k, k'), \quad (\text{A.9})$$

が導かれる．よって  $P_k$  と  $Q_k$  は正準共役な変数である．

式 (A.1) の  $p_s, q_s$  に式 (A.3) および式 (A.3) を実行し，

$$\sum_s p_s^2 = N^{-1} \sum_s \sum_k \sum_{k'} P_k P_{k'} \exp(-i(k + k')sa) \quad (\text{A.10})$$

$$= \sum_k \sum_{k'} P_k P_{k'} \delta(-k, k') \quad (\text{A.11})$$

$$= \sum_k P_k P_{-k} \quad (\text{A.12})$$

$$\sum_s (q_{s+1} - q_s)^2 = N^{-1} \sum_s \sum_k \sum_{k'} Q_k Q_{k'} \{ \exp(iksa) (\exp(ika) - 1) \} \quad (\text{A.13})$$

$$\exp(ik'sa) (\exp(ik'a) - 1) \} \quad (\text{A.14})$$

$$= 2 \sum_k Q_k Q_{-k} (1 - \cos(ka)),$$

が得られる．これより式 (A.1) は，

$$H(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) = \sum_k \left\{ \frac{1}{2M} P_k P_{-k} + C Q_k Q_{-k} (1 - \cos(ka)) \right\}, \quad (\text{A.15})$$

と表せる．

さらに  $\omega_k \equiv (2C/M)^{1/2} (1 - \cos(ka))^{1/2}$  で定義される  $\omega_k$  を使うと，

$$H(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) = \sum_k \left\{ \frac{1}{2M} P_k P_{-k} + \frac{M\omega_k^2}{2} Q_k Q_{-k} \right\}, \quad (\text{A.16})$$

と表現できる．

ここでさらに以下の正準変換を行う．

$$P_k^{(+)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_k + P_{-k}) \quad (\text{A.17})$$

$$P_k^{(-)} = \frac{i}{\sqrt{2}}(P_k - P_{-k}) \quad (\text{A.18})$$

$$Q_k^{(+)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_k + Q_{-k}) \quad (\text{A.19})$$

$$Q_k^{(-)} = \frac{i}{\sqrt{2}}(Q_k - Q_{-k}). \quad (\text{A.20})$$

式 (A.16) は,

$$H(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) = \sum_{k>0} \sum_{\alpha=\pm} \left\{ \frac{1}{2M} (P_k^{(\alpha)})^2 + \frac{M\omega_k^2}{2} (Q_k^{(\alpha)})^2 \right\} + \frac{1}{2M} (P_0)^2, \quad (\text{A.21})$$

と表現される。これは質量  $M$ , 振動数  $\omega_k$  の調和振動子の集合のハミルトニアンと全く同一の形である。

なお, 総和の外の項  $\frac{1}{2M}(P_0)^2$  は系の並進運動を表す項であり, 弾性波とは扱いが異なるためここから先では考慮しないこととする。

ここでは 1 次元の形式で導出したが, 3 次元の場合も 2.3.4 節で解説した対角化を行うことで同様に変換することが可能である。

ここからは調和振動子のハミルトニアンに対する波動関数の導出の手続きに従う。以下では手順を簡単に解説する。

まず, 各調和振動子  $k$  の組ごとに分離して考える。定常状態の Schrödinger 方程式を得るため, ハミルトニアンに対して  $P_k \rightarrow -i\hbar\partial/\partial Q_k$  の置き換えを行う。

$$H(Q_k) = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dQ_k^2} + \frac{M\omega_k^2}{2} Q_k^2. \quad (\text{A.22})$$

時間に依存しない Schrödinger 方程式は, ハミルトニアン  $H$  と波動関数  $\psi$ , エネルギー固有値  $E$  により,

$$H\psi = E\psi, \quad (\text{A.23})$$

と書ける。式 (A.22) を代入し, 常微分方程式,

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2\psi(Q_k)}{dQ_k^2} + \frac{M\omega_k^2}{2} Q_k^2\psi(Q_k) = E\psi(Q_k), \quad (\text{A.24})$$

を得る。ただし,  $\psi(Q_k)$  には確率密度関数となるための規格化条件が伴う。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dQ_k = 1. \quad (\text{A.25})$$

ここでは微分方程式の解法については省略し，結果のみを示す．

$\psi(Q_k)$  の解はエルミート多項式  $H_n$  を用いて，

$$\psi_n(Q_k) = \left( \sqrt{\frac{2m\omega_k}{h}} \frac{1}{2^n n!} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m\omega_k}{2\hbar} Q_k^2\right) H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega_k}{\hbar}} Q_k\right), \quad (\text{A.26})$$

と表現される．なお  $n$  は 0 以上の整数である．またエネルギー固有値  $E_n$  は，

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_k \quad (\text{A.27})$$

となる．これより調和振動子のエネルギーは  $\frac{1}{2}\hbar\omega_k$  よりも小さい値をとることはできないことがわかる．

このように，弾性波は量子力学のもとでエネルギーが離散化されることが導かれる．この離散化された弾性波がフォノンである．

## 付録 B

## Generalized EAM ポテンシャルパラメータ

本研究では，第 4 章での提案手法の検証および第 5 章でのポテンシャル合わせ込みの出発点として Generalized EAM(GEAM) ポテンシャル [27] を使用した．TableB.1 に GEAM ポテンシャルのパラメータセット一覧を載せる．

	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt	Al	Pb
$r_e$	3.499723	2.891814	2.885034	2.488746	2.750897	2.771916	2.886166	3.499723
$f_e$	0.647872	1.106232	1.529021	2.007018	1.595417	2.336509	1.392302	0.647872
$\rho_e$	8.90684	15.539255	21.319637	27.984706	22.77055	34.108882	20.226537	8.90684
$\alpha$	8.468412	7.944536	8.086176	8.029633	7.605017	7.079952	6.942419	8.468412
$\beta$	4.516486	4.237086	4.312627	4.282471	4.056009	3.775974	3.702623	4.516486
$A$	0.134878	0.266074	0.230728	0.439664	0.385412	0.449644	0.251519	0.134878
$B$	0.203093	0.386272	0.336695	0.632771	0.545121	0.593713	0.313394	0.203093
$\kappa$	0.425877	0.425351	0.420755	0.413436	0.425578	0.413484	0.395132	0.425877
$\lambda$	0.851753	0.850703	0.841511	0.826873	0.851156	0.826967	0.790264	0.851753
$F_{n0}$	1.419644	1.729619	2.930281	2.693996	2.320473	4.099542	2.806783	1.419644
$F_{n1}$	0.228622	0.221025	0.554034	0.066073	0.421263	0.754764	0.276173	0.228622
$F_{n2}$	0.630069	0.541558	1.489437	0.170482	0.966525	1.766503	0.893409	0.630069
$F_{n3}$	0.560952	0.967036	0.886809	2.457442	0.932685	1.578274	1.637201	0.560952
$F_0$	1.44	1.75	2.98	2.7	2.36	4.17	2.83	1.44
$F_1$	0	0	0	0	0	0	0	0
$F_2$	0.921049	0.983967	2.283863	0.282257	1.966273	3.474733	0.929508	0.921049
$F_3$	0.108847	0.520904	0.494127	0.102879	1.396717	2.288323	0.68232	0.108847
$\eta$	1.172361	1.149461	1.28696	0.50986	1.399758	1.39349	0.779208	1.172361
$F_e$	1.440494	1.751274	2.981365	2.700493	2.362609	4.174332	2.829437	1.440494

	Fe	Mo	Ta	W	Mg	Co	Ti	Zr
$r_e$	2.481987	2.7281	2.860082	2.74084	3.196291	2.505979	2.933872	3.199978
$f_e$	1.885957	2.72371	3.086341	3.48734	0.544323	1.975299	1.8632	2.230909
$\rho_e$	20.041463	29.354065	33.787168	37.234847	7.1326	27.206789	25.565138	30.879991
$\alpha$	9.81827	8.393531	8.489528	8.900114	10.228708	8.679625	8.775431	8.55919
$\beta$	5.236411	4.47655	4.527748	4.746728	5.455311	4.629134	4.68023	4.564902
$A$	0.392811	0.708787	0.611679	0.882435	0.137518	0.421378	0.373601	0.424667
$B$	0.646243	1.120373	1.032101	1.394592	0.22593	0.640107	0.570968	0.640054
$\kappa$	0.170306	0.13764	0.176977	0.139209	0.5	0.5	0.5	0.5
$\lambda$	0.340613	0.27528	0.353954	0.278417	1	1	1	1
$F_{n0}$	2.534992	3.692913	5.103845	4.946281	0.896473	2.541799	3.203773	4.485793
$F_{n1}$	0.059605	0.178812	0.405524	0.148818	0.044291	0.219415	0.198262	0.293129
$F_{n2}$	0.193065	0.38045	1.112997	0.365057	0.162232	0.733381	0.683779	0.990148
$F_{n3}$	2.282322	3.13365	3.585325	4.432406	0.68995	1.589003	2.321732	3.202516
$F_0$	2.54	3.71	5.14	4.96	0.9	2.56	3.22	4.51
$F_1$	0	0	0	0	0	0	0	0
$F_2$	0.200269	0.875874	1.640098	0.661935	0.122838	0.705845	0.608587	0.928602
$F_3$	0.14877	0.776222	0.221375	0.348147	0.22601	0.68714	0.75071	0.98187
$\eta$	0.39175	0.790879	0.848843	0.582714	0.431425	0.694608	0.558572	0.597133
$F_e$	2.539945	3.712093	5.141526	4.961306	0.899702	2.559307	3.219176	4.509025

TableB.1 Generalized EAM potential parameters.



# 謝辞

本研究は、東京大学大学院 工学系研究科 機械工学専攻 泉聡志教授の御指導のもとで行われました。泉教授には、研究の方針の相談から細部の疑問点の相談まで何度も相談させていただきました。先生のふとした言葉がきっかけで研究が進んだこともありました。また研究内容だけでなく、関連する研究を行っている方々の紹介や議論の場の提供、学会の準備や当日のサポート等、様々な点でご助力をいただきました。ありがとうございました。

酒井信介教授には、研究室内でのご協力にとどまらず、スウェーデン王立工科大学への短期訪問プログラムや関連する講義など、学問の幅を広げる機会を数多く提供していただきました。感謝いたします。

また、教授のお二方には今後の進路などについても親身に相談に乗っていただきました。決して事務的な対応でなく、私の個性や考え方、あるいは疑問点などを考慮の上で丁寧に対応していただきました。ありがとうございました。

田中助教には研究生活の様々な点で助けていただきました。研究内容の議論はもとより、計算機サーバーをはじめとした研究用機器の管理や研究室生活の指導、また種々の書類の添削などでお力添えをいただきました。

波田野助教にも研究や関連分野などについて議論をよく行っていただきました。私の研究分野に限らず幅広い分野の話に花を咲かせたことは、研究に一息ついて知識の幅を広げる大事な時間となりました。

研究室の秘書の小山さん、吉田さんにも研究室の学務に関わる事柄や研究室外活動の手続きなどで大変お世話になりました。

また研究活動を行ううえで、研究室内外の方々に多大なご協力を戴きました。まず、本研究について共同研究を行っていただいた東芝の生沼駿様、中谷祐二郎様とは何度も研究の打ち合わせをしていただき、方針についてもお相談をさせていただきました。感謝いたします。また電力中央研究所の熊谷知久様は私の研究の基板となった研究を行った方として、ソフトウェアをはじめとして打ち合わせの際のご指摘等、様々な場面でご助力をいただきました。また東京大学の原祥太郎先生、塩見淳一郎先

生には何度も研究内容の議論をさせていただきました。塩見先生の研究室メンバーの志賀さん、堀さんにも研究について不明な点の相談をさせていただきました。研究室のB4の中田くんも、研究を進める際の議論や検証を通して手法への新しい結果や視点を与えてくれました。皆様に感謝申し上げます。

研究室の同期の皆様にも大変お世話になりました。定期的に飲み会やイベントの企画をしてくれた池田君、飲み会の場になるとひそかな熱い思いが見え隠れする日高君、時には犠牲を払ってでも楽しい話題を提供し続けてくれた栗山君、それを超えるインパクト重視の話題を提供してくれた輿石君、皆と旅行やスポーツやサッカー観戦などに行ったことは研究活動の合間の濃い息抜きとなりました。

日々の生活を送る上で、本当に数えきれないほどの人や物にお世話になってきました。大学や工学部2号館の清掃を行っている方々、朝一番に声をかけていただける大学の守衛の方々、今これを書いている私の体の半分ほどを提供してくれていたお弁当屋さんや大学近隣にある店の方々、勉強も気分転換もできる大学近くのカフェ、さらには不思議と長い思索の時間を与えてくれたエレベーター、雰囲気の良いライトアップを施している夜中の三四郎池など、修士課程の2年間の生活を豊かにしてくれたものは枚挙にいとまがありません。ありがとうございました。

最後に、私の修士課程の生活を支えてくださり、そして何より健康に気を使っていたいただいた両親に感謝します。

## 参考文献

- [1] 大野丈博, 上原利弘, 都地昭宏, 桂木進, 今野晋也, 土井裕之. 蒸気タービン用低熱膨張超耐熱合金. 日立金属技報, Vol. 42, pp. 8–13, 2008.
- [2] 倉田征児, 植田茂紀, 野田俊治, 山本隆一, 角屋好邦, 中野隆, 田中良典, 馬越龍太郎. 700 級 a-usc 蒸気タービン用低熱膨張 ni 基超合金 ltes70r. 電気製鋼, Vol. 79, No. 3, pp. 239–244, 2008.
- [3] 米田征司, 大野吉宏. 固体酸化物形燃料電池構成材料の熱膨張特性. 材料の科学と工学, Vol. 43, No. 4, pp. 187–193, 2006.
- [4] 伸高根沢, 高示森田, 和永坂井. 次世代薄型パッケージ基板用低熱膨張材料「mcl-e-679gt」(全冊特集高密度化・高機能化進むプリント配線板技術) – (材料・基材・配線板編). 電子材料, Vol. 47, No. 10, pp. 35–37, oct 2008.
- [5] 直美岸谷, 吾一彦. Cfrp 補強円筒の熱膨張に関する研究 (jcom-38 プログラム–材料・構造の複合化と機能化に関するシンポジウム). JCOM 講演論文集, Vol. 38, pp. 189–192, mar 2009.
- [6] 低膨張合金—MMC スーパーアロイ 三菱マテリアルグループ. <http://group.mmc.co.jp/superalloy/ja/02/05.html>.
- [7] Stephen M. Foiles and Murray S. Daw. Calculation of the thermal expansion of metals using the embedded-atom method. *Phys. Rev. B*, Vol. 38, pp. 12643–12644, Dec 1988.
- [8] K. V. Zakharchenko, M. I. Katsnelson, and A. Fasolino. Finite temperature lattice properties of graphene beyond the quasiharmonic approximation. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 102, p. 046808, Jan 2009.
- [9] Qiuping Bian, S.K. Bose, and R.C. Shukla. Vibrational and thermodynamic properties of metals from a model embedded-atom potential. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 69, No. 1, pp. 168 – 181, 2008.
- [10] H. W. Sheng, M. J. Kramer, A. Cadien, T. Fujita, and M. W. Chen. Highly optimized embedded-atom-method potentials for fourteen fcc metals. *Phys. Rev. B*,

- Vol. 83, p. 134118, Apr 2011.
- [11] 熊谷知久, 泉聡志. Development of a software to optimize parameters of interatomic potentials for solid systems. 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 77, No. 783, pp. 2026–2040, 2011.
- [12] Ronald E. Miller Ellad B. Tadmor. *Modeling Materials*. Cambridge University Press, 2012.
- [13] E Wimmer. Computational materials design and processing: perspectives for atomistic approaches. *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 37, No. 1, pp. 72–82, 1996.
- [14] Aiichiro Nakano, Rajiv K Kalia, Ken-ichi Nomura, Ashish Sharma, Priya Vashishta, Fuyuki Shimojo, Adri CT van Duin, William A Goddard, Rupak Biswas, and Deepak Srivastava. A divide-and-conquer/cellular-decomposition framework for million-to-billion atom simulations of chemical reactions. *Computational Materials Science*, Vol. 38, No. 4, pp. 642–652, 2007.
- [15] E. Fermi, J. Pasta, and S. Ulam. Studis of nonlinear problems. Technical report, Los Alamos Scientific Laboratory, 1955.
- [16] Enrico Fermi. *Collected Papers of Enrico Fermi: The United States, 1939-54*. University of Chicago Press, 1965.
- [17] A.E. Carlsson. Beyond pair potentials in elemental transition metals and semiconductors. Vol. 43 of *Solid State Physics*, pp. 1 – 91. Academic Press, 1990.
- [18] J. E. Jones. On the determination of molecular fields. *Proc. R. Soc. Lond. A*, Vol. 106, No. 738, pp. 463–477, 1924.
- [19] Murray S Daw and Mi I Baskes. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, Vol. 29, No. 12, p. 6443, 1984.
- [20] MW Finnis and JE Sinclair. A simple empirical n-body potential for transition metals. *Philosophical Magazine A*, Vol. 50, No. 1, pp. 45–55, 1984.
- [21] AP Sutton and J Chen. Long-range finnis–sinclair potentials. *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 61, No. 3, pp. 139–146, 1990.
- [22] MI Baskes. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Physical Review B*, Vol. 46, No. 5, p. 2727, 1992.
- [23] Y Mishin, D Farkas, MJ Mehl, and DA Papaconstantopoulos. Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations. *Physical Review B*, Vol. 59, No. 5, p. 3393, 1999.
- [24] Yu Mishin, MJ Mehl, DA Papaconstantopoulos, AF Voter, and JD Kress. Structural

- stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations. *Physical Review B*, Vol. 63, No. 22, p. 224106, 2001.
- [25] Rajendra R Zope and Yu Mishin. Interatomic potentials for atomistic simulations of the ti-al system. *Physical Review B*, Vol. 68, No. 2, p. 024102, 2003.
- [26] Y Mishin, MJ Mehl, and DA Papaconstantopoulos. Phase stability in the fe–ni system: Investigation by first-principles calculations and atomistic simulations. *Acta materialia*, Vol. 53, No. 15, pp. 4029–4041, 2005.
- [27] XW Zhou, HNG Wadley, R A. Johnson, DJ Larson, N Tabat, A Cerezo, AK Petford-Long, GDW Smith, PH Clifton, RL Martens, et al. Atomic scale structure of sputtered metal multilayers. *Acta materialia*, Vol. 49, No. 19, pp. 4005–4015, 2001.
- [28] XW Zhou, RA Johnson, and HNG Wadley. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited cofe/nife multilayers. *Physical Review B*, Vol. 69, No. 14, p. 144113, 2004.
- [29] 熊谷知久. 固体系における原子間ポテンシャル作成のための枠組みの提案. PhD thesis, 東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻, 2007.
- [30] SM Foiles and JB Adams. Thermodynamic properties of fcc transition metals as calculated with the embedded-atom method. *Physical Review B*, Vol. 40, No. 9, p. 5909, 1989.
- [31] The On-Line Encyclopedia of Integer Sequences (OEIS). <http://oeis.org>.
- [32] Yeram Sarkis Touloukian, SC Saxena, and P Hestermans. Thermophysical properties of matter-the tprc data series. volume 11. viscosity. Technical report, DTIC Document, 1975.
- [33] J. Mei, J. W. Davenport, and G. W. Fernando. Analytic embedded-atom potentials for fcc metals: Application to liquid and solid copper. *Phys. Rev. B*, Vol. 43, pp. 4653–4658, Feb 1991.
- [34] Interatomic potential fitting software download site. <http://www.fml.t.u-tokyo.ac.jp/potenfit/index.html>.
- [35] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, Vol. 117, No. 1, pp. 1–19, 1995.
- [36] J. Bandyopadhyay and K.P. Gupta. Low temperature lattice parameter of nickel and some nickel-cobalt alloys and grneisen parameter of nickel. *Cryogenics*, Vol. 17, No. 6, pp. 345 – 347, 1977.
- [37] Zhongwu Wang, Peter Lazor, and S.K. Saxena. A simple model for assessing the high pressure melting of metals: nickel, aluminum and platinum. *Physica B*:

- Condensed Matter*, Vol. 293, No. 34, pp. 408 – 416, 2001.
- [38] H Chamati, NI Papanicolaou, Y Mishin, and DA Papaconstantopoulos. Embedded-atom potential for fe and its application to self-diffusion on fe (100). *Surface science*, Vol. 600, No. 9, pp. 1793–1803, 2006.
- [39] 中田達也. 高温における金属の線膨張係数を再現する分子動力学ポテンシャルの開発. 東京大学工学部機械工学科 卒業論文, 2014.
- [40] Charles Kittel. 固体物理学入門 上 第 7 版. 丸善株式会社, 2004.