

卒業論文

金属の高温における線膨張係数算出
のための第一原理・古典分子動力学
ハイブリッド手法の開発

平成 28 年 1 月 27 日提出

指導教員 泉 聡志 教授

140243 松下 輝

目次

第 1 章 序論	7
1.1 背景	7
1.2 目的	8
1.3 論文の構成	9
第 2 章 関連研究	10
2.1 古典的分子動力学法	10
2.1.1 古典 MD のアルゴリズム	10
2.1.2 原子間ポテンシャル	13
2.2 第一原理計算	14
2.2.1 Born-Oppenheimer 近似	14
2.2.2 独立粒子法	15
2.2.3 密度汎関数理論	15
2.2.4 第一原理計算の高精度化, 高効率化と限界	15
2.2.5 第一原理分子動力学	16
2.3 従来の線膨張係数算出手法	17
2.3.1 線膨張係数の定義	17
2.3.2 MD による線膨張係数の算出	17
2.3.3 Quasiharmonic による線膨張係数の算出	18
2.3.4 従来の線膨張係数算出手法の比較	19
2.3.5 高温で使用する新合金開発のための手法に必要な特徴	20
2.3.6 高温域における格子振動の非調和性	20
第 3 章 本研究での提案手法	22
3.1 提案手法の概要	22
3.2 古典 MD による計算	23
3.2.1 古典 MD 計算によるサンプリング	23
3.2.2 古典 MD 上での平衡点における体積	23
3.2.3 圧力の分布	23
3.3 第一原理による計算	24
3.3.1 第一原理計算による物性値の変化	24
3.3.2 第一原理計算をするサンプルの選び方	24
3.3.3 平衡点における体積の変化	25
3.3.4 温度の補正	25
3.3.5 圧力の補正	26

3.4	平衡点における体積の算出	26
3.5	線膨張係数の算出	26
3.6	提案手法で用いた仮定	27
第 4 章	提案手法による算出結果	28
4.1	Al の線膨張係数算出結果	28
4.1.1	計算条件	28
4.1.2	計算結果	29
4.1.3	第一原理計算をするサンプル数による影響	38
第 5 章	考察	39
5.1	従来手法との比較	39
5.2	提案手法における近似の妥当性評価	40
5.3	使用する原子間ポテンシャルによる影響	40
5.3.1	調査に用いる原子間ポテンシャルの特徴	40
5.3.2	計算条件	42
5.3.3	原子間ポテンシャルが提案手法に与える影響	42
5.4	エネルギーの分配率が第一原理計算で保存されるという仮定の妥当性検証	45
5.4.1	第一原理計算上で等分配の法則が成立する条件	45
5.4.2	提案手法によるエネルギーの実際の分配率	46
5.4.3	非線形項が与える影響	47
5.5	フォノンの量子効果による影響	49
5.6	セルサイズの不足による影響	49
5.7	第一原理計算後の圧力分布の妥当性	52
5.8	融点の調査	54
5.9	提案手法の適用可能範囲とモデルの妥当性について	54
第 6 章	結論と展望	56
6.1	結論	56
6.2	課題と展望	56
6.2.1	課題	56
6.2.2	展望	57
参考文献		58
謝辞		60

目次

Fig. 2.1: Periodic boundary condition.	11
Fig. 2.2: Increase of the mean distance between atoms caused by vertical oscillation.	21
Fig. 3.1: Procedure of the proposed method.	22
Fig. 3.2: Relation between volume and pressure of samples (Al at 750K by classical MD).....	23
Fig. 3.3: Distribution of pressure of Al (750K, 547.54419[Å ³]) and Gaussian.	24
Fig. 3.4: Method of how to select the sample data.	25
Fig. 4.1: Relation between volume and pressure at 450K for Al by the proposed method.....	29
Fig. 4.2: Relation between volume and pressure at 450K for Al by classical MD.....	29
Fig. 4.3: Comparison between classical MD and the proposed method at 450K for Al.	30
Fig. 4.4: Relation between volume and pressure at 600K for Al by the proposed method.....	31
Fig. 4.5: Relation between volume and pressure at 600K for Al by classical MD.....	31
Fig. 4.6: Comparison between classical MD and the proposed method at 600K for Al.	32
Fig. 4.7: Relation between volume and pressure at 750K for Al by the proposed method.....	33
Fig. 4.8: Relation between volume and pressure at 750K for Al by classical MD.....	33
Fig. 4.9: Comparison between classical MD and the proposed method at 750K for Al.	34
Fig. 4.10: Relation between volume and pressure at 900K for Al by the proposed method.....	35
Fig. 4.11: Relation between volume and pressure at 900K for Al by classical MD.....	35
Fig. 4.12: Comparison between classical MD and the proposed method at 900K for Al.	36

Fig. 4.13: Relation between temperature and volume for Al.	37
Fig. 4.14: Thermal expansion coefficient for Al.	37
Fig. 4.15: Comparison of results used 225 samples and 675 samples (temperature and volume relation).....	38
Fig. 4.16: Comparison of results used 225 samples and 675 samples (temperature and thermal expansion coefficient relation).....	38
Fig. 5.1: Comparison of thermal expansion coefficient for Al.	39
Fig. 5.2: Comparison of phonon density of states.....	41
Fig. 5.3: Relation between temperature and volume (Winey's interatomic potential).....	43
Fig. 5.4: Thermal expansion coefficient (Winey's interatomic potential).	43
Fig. 5.5: Relation between temperature and volume (Zhou's interatomic potential).....	44
Fig. 5.6: Thermal expansion coefficient (Zhou's interatomic potential).	44
Fig. 5.7: Relation between U_{MD} and U_{ab}	46
Fig. 5.8: Effect of nonlinearity on K_{ab}/U_{ab}	48
Fig. 5.9: Dependency of PDOS on cell sizes (classical MD).....	50
Fig. 5.10: Dependency of temperature-volume relation on cell sizes (classical MD).	50
Fig. 5.11: Dependency of temperature-volume relation on cell sizes (classical MD).	50
Fig. 5.12: Dependency of PDOS on K-point mesh (ab initio quasiharmonic).	51
Fig. 5.13: Depenecy ot temperature-volume relation on K-point mesh (ab initio quasi harmonic).	51
Fig. 5.14: Pressure comparison between classical MD and the proposed method.	53

表目次

Table 2.1: Scale comparison of the methods of MD.....	16
Table 2.2: Comparison of the methods of calculating the thermal expansion coefficient.	19
Table 4.1: Calculational condition of Al.	28
Table 4.2: Volume at equilibrium and modified temperature at 450K for Al.	30
Table 4.3: Volume at equilibrium and modified temperature at 600K for Al.	32
Table 4.4: Volume at equilibrium and modified temperature at 750K for Al.	34
Table 4.5: Volume at equilibrium and modified temperature at 900K for Al.	36
Table 5.1: Calculational condition of Ab Initio Quasiharmonic for Al. ...	39
Table 5.2: Comparison of lattice constant, cohesive energy, and bulk modulus.....	41
Table 5.3: Calculational conditions for Winey's and Zhou's interatomic potential.	42
Table 5.4: Comparison of fitting functions.....	47
Table 5.5: KMD/UMD and Kab/Uab	47
Table 5.6: Correlation coefficient between PMD and Pab	53

第1章 序論

1.1 背景

近年、火力発電をはじめとする、高温環境で動作する熱機関の重要性が高まっている。発電の高効率化のためには動作温度の高温化は必須であり、より高温の環境に耐える材料の開発が求められている。

高温環境で使用する材料の開発過程で考慮すべき重要な物性値の一つとして、線膨張係数が挙げられる。火力発電等の熱機関では動作温度が非常に高いため、熱膨張による体積変化が無視できない。例えば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さないよう、熱膨張による変化を考慮した隙間を持つよう設計されている。この隙間は発電効率を低下させる原因の1つであるため、線膨張係数を制御した材料の開発が求められている。

線膨張係数に注目した材料開発は広く行われている [1]。例えば、Fe-36Ni などのニッケル期合金（インバー合金）は、低い線膨張係数をもつ材料として知られている。ZrW₂O₁₂ などのタングステン酸化物系の材料は負の線膨張係数を有しており、他の材料と複合化することによる線膨張係数の制御が期待されている。

このような熱膨張の制御・応用のために多くの材料について線膨張係数が計測されており、現在もデータが蓄積され続けている。しかし、材料の高度化・複雑化が進むにつれ、経験的な材料開発が限界を迎えている。そのため近年では、原子や電子といったミクロスケールでのシミュレーションによる線膨張係数の推定を材料開発に応用することが期待されている。

現在、低温～中温域における線膨張係数を精度良く効率的に算出する手法として、Quasiharmonic (QH: 擬調和振動近似) [2]が知られている。この手法では原子の振動を微小として調和振動を仮定し、自由エネルギーを独立な調和振動子（フォノン）の集合として表現する。フォノンの振動数を算出するときに、量子論に基づき電子状態を解くことで物性値を算出する、第一原理計算（Ab Initio, First Principle Calculation）を用いることにより、実験等による経験的なパラメータを用いることなく正確に自由エネルギーを算出することができ、そこから線膨張係数を求めることができる。また、この手法はフォノンの量子効果もモデル化しているため、極低温でも実験値を再現することができる。

しかし、前述の第一原理+Quasiharmonic(第一原理 QH)は高温域で精度が悪くなることが知られている [3] [4]。高温になると原子の振動は激しくなり熱振動が非調和的になるが、

QH では微小な調和振動を仮定しており、振動の非調和性を考慮していないためである。

格子の非調和的な振動を考慮できる手法として、分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) が知られている。分子動力学とは、何らかの場の中にある原子の運動の時間発展を計算して種々の物性値を算出する手法であり、場の与え方によって高温域における原子の非調和振動を再現することができる。更に、原子の運動は古典的に扱われるものの高温域では量子効果の影響を無視できるため、高温域における線膨張係数算出手法として MD が期待されている。しかし高温では原子の運動が激しく、物性値も時間ごとに大きく変動する。そのため、長い時間の平均を計算する必要がある、多くの計算量を必要とする。

MD は、力場の与え方によって古典 MD と第一原理 MD に大別される。

第一原理 MD は、系の電子状態を計算して原子間に働く力を求め、MD 計算を行う手法である。実験値を用いることなく正確に原子間力を求めることができる反面、計算量が非常に多い。そのため、第一原理 MD で線膨張係数を算出することは可能ではある [5] [6]が、扱える時間・空間スケールが非常に小さくなる [7]。特に、高温域での線膨張係数算出は長い時間の平均を必要とするため、理論上は算出可能であるが計算時間が非現実的になる。

古典 MD は、量子的な場を古典的な経験的原子間ポテンシャルで近似して MD 計算を行う手法である。用いる原子間ポテンシャルに計算結果が依存するため、特定の物性値を表現できるような原子間ポテンシャルを作成する過程が必要である。作成手法として、例えば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 [8]が、一般に原子間ポテンシャルを合わせこむ際に莫大な回数の物性値の算出が必要になる。そのため、高温域における線膨張係数算出のような、動力学計算が必須で計算コストの大きい物性値を表現する原子間ポテンシャルは作成が困難である。

そこで近年、同研究室の高本が、高温域における格子振動の非調和性と熱膨張の関係を明らかにし、古典 MD において原子間ポテンシャルから線膨張係数を解析的に算出する手法を開発した [9]。これにより線膨張係数が高速で算出できるようになり、高温域における線膨張係数を再現する原子間ポテンシャルを作成できるようになった [10] [11]。しかし、この原子間ポテンシャル作成の過程において、対象とする材料の線膨張係数等の実験値を合わせこむ必要があり、シミュレーションベースによる材料開発への応用は困難なままである。

高温環境で使用する新材料の効率的な開発のためには、高温域での非調和振動を考慮し、実験値を用いることなく、現実的な計算時間内で線膨張係数を算出する手法の開発は避けでは通れない。しかし、今のところそのような特徴をもつ手法はまだ見つかっていない。

1.2 目的

本研究の目的は、原子論的なアプローチにより、金属の高温域における線膨張係数を実験値に依存せずに算出する手法を確立することである。このことを実現するため、本研究では

第一原理計算による力場に基づいて線膨張係数を算出すること，高温域で顕著となる振動の非調和性をモデルに組み込むこと，かつ，第一原理 MD のように非現実的な計算コストがかからないことの 3 点を特徴とした手法を提案する．

そして，開発した提案手法を使用して実際に線膨張係数の算出を行い，手法の検証・考察と精度向上についての検討を行う．

1.3 論文の構成

本論文では，実験値を用いずに高温域の非調和性を考慮した金属の線膨張係数を算出する手法の提案を行う．以下に各章の概要を示す．

第一章では，本研究の背景と目的を述べた．

第二章では，古典分子動力学，第一原理計算の原理と従来の線膨張係数算出手法及びその問題点について述べる．

第三章では，実験値を用いずに高温域の非調和性を考慮した金属の線膨張係数を算出する手法の提案をする．

第四章では，提案手法を用いて Al の線膨張係数を算出する．

第五章では，第四章の結果を考察し，提案手法で用いた仮定や計算条件の妥当性検証と提案手法の精度向上についての検討を行う．

最後に，第六章で本論文の結論を述べる．

第2章 関連研究

2.1 古典的分子動力学法

本研究で使用する古典的分子動力学 (Classical Molecular Dynamics: 古典 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・分子を仮想的に配置し、系の運動方程式を解いて時間発展を計算することで系の様々な物性を算出する手法である。

ここでいう古典的とは、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。本来ならば原子・分子のスケールでは量子力学的な効果を見逃すことができない。古典 MD では量子的な効果を見逃すための古典的な力場に落としこんだ関数 (原子間ポテンシャル関数) を使うことで原子の振る舞いを計算する。原子間ポテンシャル関数は経験的なパラメータから決定され、経験的ポテンシャルとも呼ばれる。

2.1.1 古典 MD のアルゴリズム

計算の手順を以下に示す。

1. 原子の初期状態を作成し、境界条件を設定する
2. 原子間ポテンシャルに基づいて原子間力を求める
3. 運動方程式に基づき微小時間 Δt 後の原子の位置・速度を求める
4. 種々の物性値を算出する
5. 温度や圧力の制御など、必要に応じて系の制御を行う
6. 2に戻り再計算する

以上の手順を繰り返すことで、各原子の時間軌跡が求まる。

以下に手順の詳細を説明する。

1. 原子の初期状態を作成し、境界条件を設定する

まず原子構造 (結晶なら面心立方格子 (fcc), 体心立方格子 (bcc) など) の初期配置をつくる。同時に初期速度も与える。

現実の材料には表面や界面などが存在するが、これを表現するには莫大な数の原子が必要になり、現在の計算機能力では到底扱うことができない。そこで、計算用の単位格子 (MD セル) を用意し、周期境界条件とすることで擬似的に無限に続く系として近似する。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. 実際に計算する格子の周囲に仮想的に格子のコピーを配置し, 境界をまたいだ原子を反対側に移す.

周期境界条件は物理的矛盾が少ない. しかし計算する格子のサイズ (セルサイズ) が小さい場合には, 周期境界条件により同じ原子から重複して力を受けてしまい, 系の挙動が不自然, 不安定になる可能性がある. これを避けるために, 原子の力が及ぶ範囲 (カットオフ距離) とセルサイズの間隔を調整する必要がある.

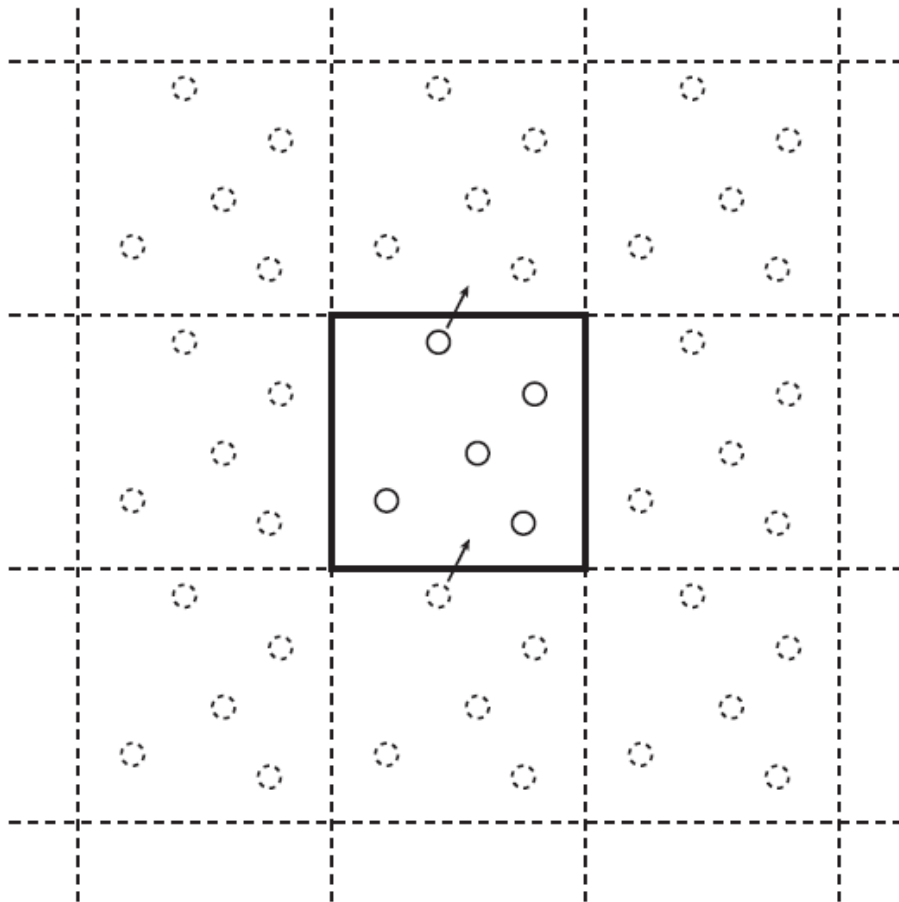


Fig. 2.1: Periodic boundary condition.

2. 原子間ポテンシャルに基づいて原子間力を求める

原子 α に働く原子間力 $\mathbf{f}^\alpha$ は, 原子間ポテンシャル E の勾配で与えられる.

$$\mathbf{f}^\alpha = -\nabla^\alpha E \quad (2.1)$$

ただし, $\nabla^\alpha = \left(\frac{\partial}{\partial x_1^\alpha}, \frac{\partial}{\partial x_2^\alpha}, \frac{\partial}{\partial x_3^\alpha} \right)$ であり, x_i^α ($i = 1, 2, 3$)は原子 α の位置ベクトル $\mathbf{x}^\alpha$ の i 方向成分を表す.

3. 運動方程式に基づき微小時間 Δt 後の原子の位置・速度を求める

各原子について，ニュートンの運動方程式

$$m^\alpha \frac{d^2 \mathbf{x}^\alpha}{dt^2} = \mathbf{f}^\alpha(\mathbf{x}^\alpha, t) \quad (2.2)$$

を解くことで原子の運動を求めることができる．ただし， m^α は原子 α の質量， t は時間である．実際に計算機で解くときは，式(2.2)を離散化された形で近似して解く．離散化の方法は様々であるが，精度が比較的高く計算負荷が低いことから，速度 Verlet 法が良く用いられており [12]，本研究でもこれを用いる．

4. 種々の物性値を算出する

得られた原子の座標，速度を元に種々の物性値を算出する．以下に温度と圧力の算出方法について記す．

温度

等分配の法則により，平衡状態では系の各自由度に $\frac{1}{2} k_B \langle T \rangle$ ずつエネルギーが分配される．なお，アンサンブルに対応する物性値の算出にはアンサンブル平均をとる必要があるが，以下ではエルゴード仮設が成り立つとし， $\langle \dots \rangle$ は時間平均を表すとする．原子 1 つにつき位置の 3 自由度と運動量の 3 自由度の計 6 自由度があるため， N 個の原子を含む系の自由度は全部で $6N$ であるが，実際は，剛体運動の 6 自由度が他の自由度とエネルギーを交換しないため， $6N-6$ の自由度にエネルギーが分配されることになる．以上を式にすると，ポテンシャルエネルギーを E ，運動エネルギーを K として

$$\langle E \rangle + \langle K \rangle = \frac{1}{2} (6N - 6) k_B \langle T \rangle \quad (2.3)$$

$$\langle E \rangle = \langle K \rangle = \frac{1}{2} (3N - 3) k_B \langle T \rangle \quad (2.4)$$

よって

$$\frac{3}{2} (N - 1) k_B \langle T \rangle = \langle K \rangle = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m^\alpha (\mathbf{v}^\alpha)^2 \right\rangle \quad (2.5)$$

通常は N が非常に大きい(アボガドロ数のオーダー)であるため， $N - 1 \approx N$ として以下のよう書かれることが多い．

$$\frac{3}{2} N k_B \langle T \rangle = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m^\alpha (\mathbf{v}^\alpha)^2 \right\rangle \quad (2.6)$$

圧力

圧力 P を算出する方程式として、ビリアル方程式が知られている.

$$\langle P \rangle = \frac{(N-1)k_B \langle T \rangle}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{\alpha} \mathbf{x}^{\alpha} \frac{\partial E(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}^{\alpha}} \right\rangle \quad (2.7)$$

この式の第 1 項は運動エネルギー由来の項, 第 2 項はポテンシャルエネルギー由来の項である. そのため, 式(2.7)にある温度は式(2.5)より算出される温度を用いる. また, この式も通常は $N-1 \approx N$ として以下のように書かれることが多い.

$$\langle P \rangle = \frac{Nk_B \langle T \rangle}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{\alpha} \mathbf{x}^{\alpha} \frac{\partial E(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}^{\alpha}} \right\rangle \quad (2.8)$$

5. 温度や圧力の制御など, 必要に応じて系の制御を行う

得られた物性値をもとに, 系の制御を行う. 特に何の制御もしない場合は, 粒子数 N , エネルギー E , 体積 V が保存されるミクロカノニカルアンサンブル (NVE) となる. その他, 体積 V , 温度 T を一定に制御する NVT アンサンブルや圧力 P , 温度 T を一定に制御する NPT アンサンブルなどがある.

本研究では温度制御の方法として Nose-Hoover 法 [13]を用いる. これは, 系と仮想的な熱浴とのやりとりを考えることにより NVT アンサンブルを実現する方法である.

2.1.2 原子間ポテンシャル

原子間力を求める際に必要になるのが原子間ポテンシャルである. 原子の運動は質量と力から決定されるため, 原子の運動, および計算の結果はこの原子間ポテンシャルに大きく依存する.

本来の原子に働く力は波動関数で記述される電子状態に依存しているが, 古典 MD ではそれを原子の位置の関数として古典的に表現している. そのため, 原子間ポテンシャルはいくつかの関数形が提案されているものの, 全ての現象をカバーできる万能なポテンシャルは提案されていない.

原子間ポテンシャルの関数形には様々なものがある. ここでは, Lennard-Jones ポテンシャルと EAM ポテンシャルについて記す.

Lennard-Jones ポテンシャル

Lennard-Jones ポテンシャル [14]は, ファンデルワールス力を模擬したポテンシャルである. 基本的には閉殻な電子構造をもつ希ガスに適しているが, 単純な形であるため様々な元素で用いられている. 関数の形は, α, β 原子間の距離を $r^{\alpha\beta}$ として,

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} \varphi(r^{\alpha\beta}) \quad (2.9)$$

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.10)$$

と表される．ここで， ϵ ， σ はそれぞれ材料によって異なるポテンシャルパラメータである．2 原子間の距離が近いときには斥力，遠いときは引力となり，十分離れているときは力を及ぼさなくなる．

Lennard-Jones ポテンシャルのような，2 原子間の距離のみに依存するポテンシャルを総称して 2 体ポテンシャルと呼ぶ．2 体ポテンシャルは，関数の形状による拘束から弾性定数の表現が貧弱になる．また，欠陥や表面エネルギーも正しく表現できないが，これは 2 体ポテンシャルに配位数などの多体効果が含まれていないために起こる問題である．

Embedded Atom Method (EAM) ポテンシャル

Embedded Atom Method (EAM, 埋め込み原子法) ポテンシャル [15]は，金属結合においてよく用いら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，2 原子間距離に依存する項に加えて，背景電子密度による金属結合を表現する項がある．

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j(\neq i)} V(r_{ij}) - \sum_i F(\rho_i) \quad (2.11)$$

$$\rho_i = \sum_{j,j \neq i} f(r_{ij}) \quad (2.12)$$

ρ_i は背景電子密度とよばれ，周囲に存在する原子それぞれの距離から決定される部分電子密度 $f(r_{ij})$ の和となる．この項が配位数によるエネルギーの変化などをもたらしている．

EAM ポテンシャルでは V , F , f の 3 種類の関数を定義する必要がある．これらの関数の形状によって，例えば Finnis Sinclair ポテンシャル(FS ポテンシャル) [16]などの様々な EAM 系ポテンシャルが存在する．

2.2 第一原理計算

本研究で使用する第一原理計算(Ab Initio, First Principle Calculation)について説明する．第一原理とは，実験値や経験的パラメータを用いることなく理論計算をする方法の総称であるが，ここでは電子状態計算について，特に本研究で使用する密度汎関数理論(Density Functional Theory: DFT)について説明する．

2.2.1 Born-Oppenheimer 近似

原子核は電子に比べてはるかに重い（陽子・中性子の質量は電子の約 1835 倍）ため，電

子の運動に比べると原子核は静止していると近似できる．これを **Born-Oppenheimer** 近似と呼ぶ．原子核の静的な配置によって作られる場の中における電子のハミルトニアンは

$$H = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.13)$$

第一項は電子の運動エネルギー，第二項は原子核と電子の相互作用，第三項は電子間相互作用を表す．ただし， $\hbar$ はディラック定数， m は電子の質量， e は電子の電荷， ϵ_0 は真空の誘電率である．添え字 i, n はそれぞれ電子，原子核を表し， $\mathbf{r}$ は電子の位置， $\mathbf{R}$ は原子核の位置， Z は原子核中の陽子の数を表す．

2.2.2 独立粒子法

式(2.13)の第三項である電子間相互作用は，含まれている自由度が多すぎてハミルトニアンを非常に複雑なものにしている．そこで，電子の1つ1つが相互作用をし合っていると考えるのではなく，電子全てが何らかの場を形成しており，それぞれの電子はその場からのみ力を受けると近似する．これにより電子を非結合な独立粒子として扱うことができる．

2.2.3 密度汎関数理論

電子全てが電子密度 $n(\mathbf{r})$ の電場を形成しているとする，位置 $\mathbf{r}$ にいる1電子の静電エネルギー $V_H(\mathbf{r})$ は

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (2.14)$$

と表すことができる．実際の電子間相互作用には，同じ向きのスピンを持った電子が反発しあう交換効果，その他の電子の多体効果である相関効果があり，これは式(2.14)には含まれていない．これらの効果によるポテンシャルを交換相関ポテンシャル $V_{xc}[n](\mathbf{r})$ とすると，1電子のシュレディンガー方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + V_{xc}[n](\mathbf{r}) \right] \psi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

と表すことができる．電子数を N として，電子密度はこの解から

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^N |\psi_k(\mathbf{r})|^2 \quad (2.16)$$

と求められる．式(2.15)と(2.16)を $n(\mathbf{r})$ が収束するまでループ計算することにより， $n(\mathbf{r})$ および $\psi_k(\mathbf{r})$ を求める．これを密度汎関数理論(Density Functional Theory: DFT)と呼ぶ．

2.2.4 第一原理計算の高精度化，高効率化と限界

交換相関ポテンシャル $V_{xc}[n](\mathbf{r})$ の厳密な形は分かっていないため，物理的背景に基づいた何らかの形で近似をする．局所密度近似(Local Density Approximation: LDA)や一般化密

度勾配近似(Generalized Gradient Approximation: GGA)などはこの近似の一つであり、GGA の中でも金属でよく用いられている PBE [17]は本研究でも使用する。

また、電子密度を計算するとき、内殻電子はほとんど結合に寄与しないので原子核と一緒に固定して扱ってしまい、価電子のみを計算するという擬ポテンシャル法がよく用いられている。本研究で使用する Projector Augmented Wave (PAW)法 [18]は、擬ポテンシャル法を応用した全電子計算法である。

固体結晶の計算は周期境界条件を用いるため、逆空間上で計算をすると効率が良い。逆空間上で計算する点 ($\mathbf{k}$ 点) の数を大きくする (計算メッシュを細かくする) ことは、現実の空間でセルサイズを大きくし、より長い波長 (小さい波数) の波を計算することに相当する。そのため、計算するセルのサイズが小さいときは $\mathbf{k}$ 点を増やすと計算精度が向上するが、計算するセルの元のサイズが大きければ $\mathbf{k}$ 点は少なくてもよい。

計算セルの中では波長の短い (波数の大きい) 波も計算される。波長が短いほどエネルギーが大きくなるが、どの大きさのエネルギーまで計算するかを決めるのがエネルギーカットオフであり、これを大きくすることで計算精度は向上する。

この他にも様々な近似や計算上でのテクニックを用いて計算の高精度化、高効率化がなされているものの、計算量が原子数の 3 乗オーダーになる [19]ため、計算コストは非常に重く、原子数が比較的少ない系しか扱えない。

2.2.5 第一原理分子動力学

第一原理分子動力学は分子動力学法(Molecular Dynamics: MD)の一種である。古典 MD では原子間力を経験的ポテンシャルから求めるのに対し、第一原理 MD は第一原理計算によって原子間力を求める。そのため、原子間力は電子状態計算に基づき正確に計算されるが、原子核の運動は古典的に扱われている。

理論上は古典分子動力学よりも正確な計算が行えるが、実際は必要な計算量が古典 MD に比べて極めて多く、実用が困難である。Car-Parrinello 法 [20]により、計算量のオーダーが原子数 N の 3 乗オーダーから最大 $N \log N$ オーダーまで減らすことができるようになったものの、未だに小さな系にしか適用できない。

第一原理 MD と古典 MD で扱えるスケールの違いについて検証が行われている [7]。結果を Table 2.1 に示す。

手法名	原子数 N	時間スケール	計算コスト
第一原理 MD	10^2	Few picoseconds	$O(N) - O(N^3)$
古典 MD(2 体ポテンシャル)	10^6	Nanoseconds	$O(N)$
古典 MD(EAM)	10^5	Nanoseconds	$O(N)$

Table 2.1: Scale comparison of the methods of MD.

2.3 従来の線膨張係数算出手法

2.3.1 線膨張係数の定義

物質の熱膨張率を示す物性値の 1 つとして線膨張係数がある．線膨張係数 α の定義は格子長 L と温度 T を用いて以下のように表せる．

$$\alpha(T) = \frac{1}{L(T)} \frac{\partial L}{\partial T} \quad (2.17)$$

熱膨張率を示す物性値のもう一つに体積膨張率がある．体積膨張率 β の定義は体積 $V = L^3$ と温度 T を用いて以下のように表せる．

$$\beta(T) = \frac{1}{\{L(T)\}^3} \frac{\partial L^3}{\partial T} \quad (2.18)$$

$$= \frac{1}{L^3} 3L^2 \frac{\partial L}{\partial T} \quad (2.19)$$

$$= 3\alpha(T) \quad (2.20)$$

以上より，体積 V の温度変化から線膨張係数 α を以下のように表すことができる．

$$\alpha(T) = \frac{1}{3V(T)} \frac{\partial V}{\partial T} \quad (2.21)$$

2.3.2 MD による線膨張係数の算出

MD によって線膨張係数を算出するには，NPT アンサンブルを用いる．平衡状態では，自由エネルギー F が最小になる，即ち

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (2.22)$$

となるため，圧力を 0 に制御し，ある温度で制御したときの平均格子長を求めればよい．NPT アンサンブルでは圧力に応じて体積が変化するため，体積のゆらぎが大きく，平衡状態に達した後も格子長が変動する．そのため十分な計算ステップと時間平均が必要になる．ゆらぎは温度が上昇するほど大きくなるため，高温域で線膨張係数を算出するときは特に注意が必要である．

2.3.3 Quasiharmonic による線膨張係数の算出

Quasiharmonic (QH, Quasi-harmonic approximation, 擬調和振動近似) は, 格子振動を微小として調和振動を仮定し, 自由エネルギー F を独立な調和振動子 (フォノン) の集合として表現する.

Z を分配関数とすると, 統計力学に基づいて

$$F = -k_B T \ln Z \quad (2.23)$$

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (2.24)$$

により自由エネルギーを計算できるが, このとき波数 $\mathbf{K}$, ブランチ s のフォノンがとる i 番目のエネルギー $E_{\mathbf{K},s,i}$ が

$$E_{\mathbf{K},s,i} = \left(i + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_{\mathbf{K},s}(V) \quad (2.25)$$

と量子化されていることを考慮する.

式(2.23)~(2.25)より, 自由エネルギー F は以下の式に導かれる.

$$F(V, T) = E_{eq}(V) + \sum_{\mathbf{K},s} k_B T \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar \omega_{\mathbf{K},s}(V)}{2k_B T} \right) \quad (2.26)$$

ここで E_{eq} は $T = 0$ のときの自由エネルギー, すなわち格子振動を考えないときの内部エネルギーである.

ある T のもとで F を最小化する V が, その温度の平衡点における体積である. 温度を変えて平衡体積を求めることで線膨張係数が算出できる. 式の導出過程から分かるように, この手法はフォノンの量子効果が考慮されている.

実際にこの手法で自由エネルギーを算出するには, $E_{eq}(V)$ と $\omega_{\mathbf{K},s}(V)$ を求めればよい. $E_{eq}(V)$ は温度 $T = 0$, 体積 V における内部エネルギーを計算すればよい. $\omega_{\mathbf{K},s}(V)$ は, 格子振動が調和振動であると近似すれば以下のように行列の 3 次元固有値問題に帰着して求めることができる [21].

$$M \omega^2(\mathbf{K}) \boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{K}) = \mathbf{D}(\mathbf{K}) \boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{K}) \quad (2.27)$$

ここで M は原子の質量, $\omega^2(\mathbf{K})$ は波数 $\mathbf{K}$ におけるフォノンの振動数, $\boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{K})$ は原子の振動方向を表すベクトル, $\mathbf{D}(\mathbf{K})$ は動力学行列として知られるものである. $\mathbf{D}(\mathbf{K})$ の算出には様々な方法があり, 例えば平衡点近くで微小変形をさせ, エネルギーを二次形式で近似することで求めることができる.

格子振動が完全な調和振動であれば熱膨張はおきない [22]. しかし Quasiharmonic では, 式(2.27)において振動数 ω を体積 V に依存する $\omega_{\mathbf{K}}(V)$ として求めることで, 熱膨張を再現している.

2.3.4 従来の線膨張係数算出手法の比較

古典 MD は計算コストが比較的軽く、時間・空間スケールを大きくとることができるが、結果が用いる原子間ポテンシャルに依存してしまう。同研究室の高本，中田，朝倉が高温域における線膨張係数を再現する原子間ポテンシャルの作成手法を開発したが [10] [11]，その過程において実験値を合わせ込む必要がある。

第一原理 MD は，量子力学に基づいて電子状態および原子間力を求めるため，実験値を用いることなく計算することができる [5] [6]。しかし計算コストが非常に重く，扱える時間・空間スケールは小さいものに限られる。特に体積のゆらぎが大きくなる高温域では十分な計算ステップと時間平均が必要となるため，計算量が非現実的になってしまう。

Quasiharmonic は動力学計算によらないため，MD に比べ非常に高速に線膨張係数を算出することができる。特に，内部エネルギー $E_{eq}(V)$ と振動数 $\omega_{\mathbf{K},s}(V)$ の算出に第一原理計算を用いる第一原理 Quasiharmonic（第一原理 QH）は，実験値を用いることなく現実的な計算時間内で線膨張係数を算出することができる。

古典 MD，第一原理 MD のどちらも原子核の運動を古典的に扱っているため，量子的効果が現れてくる低温域では実験値を再現することはできない。Quasiharmonic はフォノンの量子効果を考慮しているため，低温域において実験値をよく再現する。

一方で，高温になるにつれて Quasiharmonic は実験値を再現できなくなる [3] [4]。これは温度が上昇するにつれて格子振動の振幅が大きくなり，Quasiharmonic で仮定した調和振動が成り立たなくなっていくためである。MD 計算ではこの影響を MD ポテンシャルに基づいて計算することができ，また低温域で問題だった量子的効果も温度が上昇するにつれて無視できるようになっていく。以上の比較を Table 2.2 に示す。

手法	古典 MD	第一原理 MD	第一原理 QH
力の働き方	経験的ポテンシャル	波動方程式	波動方程式 (調和振動近似)
実験値	必要	不必要	不必要
計算コスト	軽い	非常に重い	軽い
原子核の運動	古典的	古典的	量子的
有効な温度の範囲	古典的な運動で 近似できる範囲 金属なら 500K 以上	古典的な運動で 近似できる範囲 金属なら 500K 以上	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

Table 2.2: Comparison of the methods of calculating the thermal expansion coefficient.

2.3.5 高温で使用する新合金開発のための手法に必要な特徴

高温域で使用する新合金材料を効率よく開発するために、線膨張係数算出手法に求められる特徴は以下の 3 つである．

- ・ 実験値を必要としない
- ・ 高温域での振動の非調和性を再現できる
- ・ 計算時間が現実的である

この特徴を全てもつ手法は、今のところ見つかっていない．

2.3.6 高温域における格子振動の非調和性

熱膨張による体積変化、即ち原子間の平衡位置の変化は非常に微小であるが、原子の運動はそれに対して非常に活発である．格子振動の振幅が大きくなるにつれ振動の非調和性が強くなっていくが、高温域における線膨張係数はこの非調和性が関係している．

非調和性には 2 つの種類がある．1 つはポテンシャル曲線の 3 次以上の項による非調和性 [22] であり、もう 1 つは振動の幾何学的な非調和性 [9] である．

前者について、0[K]における平衡点からの原子の変位 x のポテンシャルエネルギーを

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4 \quad (2.28)$$

とおくとする．平均の変位 $\langle x \rangle$ は、ボルツマンの分布関数 $\exp(-\beta U(x))$ を用いて

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x \exp[-\beta U(x)] dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta U(x)] dx} \quad (2.29)$$

$$\cong \frac{3g}{4c^2\beta} = \frac{3g}{4c^2} k_B T \quad (2.30)$$

となる．このように、熱膨張にはポテンシャルエネルギーの 3 次の項が寄与している．

幾何学的な非調和性について述べるために、振動する 2 原子間の距離について考える．まず 1 つの原子を座標中の原点とし、ある注目原子の位置ベクトルを $\mathbf{r}$ 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 $\mathbf{x}$ とおく．更に、 $\mathbf{x}$ のうち $\mathbf{r}_0$ に平行な成分を $\mathbf{x}_r$ 、垂直な成分を $\mathbf{x}_v$ とすると、 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \mathbf{x} = \mathbf{r}_0 + \mathbf{x}_r + \mathbf{x}_v$ となる．

原子間距離 $\|\mathbf{r}\| = \|\mathbf{r}_0 + \mathbf{x}\|$ について、低温域では $\mathbf{r}_0$ に対して $\mathbf{x}_v$ は十分小さく、その影響は無視できる．平均原子間距離は $\langle \|\mathbf{r}\| \rangle = r_0$ である．

しかし、温度が高くなると振幅が大きくなり、 $\mathbf{r}_0$ に対して $\mathbf{x}$ が無視できないほど大きくなると、 $\mathbf{x}_v$ が原子間距離を増加させる働きをする(Fig. 2.2)．波数ベクトルが $\mathbf{r}_0$ 方向を向いた横波などがこの影響を及ぼしており、平均原子間距離は $\langle \|\mathbf{r}\| \rangle > r_0$ となる．

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関わらず原子間距離が伸びたように振る舞い、結果として熱膨張が抑制され線膨張係数の上昇が抑えられるという現象が起こる．

Quasiharmonic はこの効果を考慮していないため、高温域で線膨張係数の計算値が実験

値を上回る．一方，古典 MD ではこの現象を再現することが可能であり [10] [11]，高温域における線膨張係数を再現するには格子振動の幾何学的非調和性を考慮しなければならないことが分かっている．

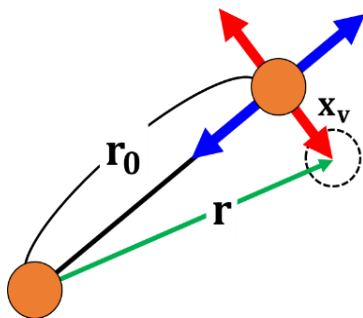


Fig. 2.2: Increase of the mean distance between atoms caused by vertical oscillation.

第3章 本研究での提案手法

3.1 提案手法の概要

第2章で述べたように, 古典 MD は高温域で非調和的な格子振動を再現することができ, 第一原理計算は量子力学に基づき実験値を用いることなく正確な計算をすることができる. そこに着目し, 本研究では古典 MD と第一原理を組み合わせた手法を開発する. これにより, 現実的な計算時間で, 実験値を用いることなく, 高温域における非調和性を考慮した計算手法となることが期待される.

本手法の概要を説明する. 本研究では, ある温度におけるアンサンブルのサンプリングには古典 MD を用いつつ, そのサンプルにおける温度・圧力・エネルギーなどの種々の物性値の算出に第一原理計算を用いる. この手順により, 調和振動近似とは異なり原子の位置が平衡体積から大きく変化した状態をモデルに組み込むことができる. この手法は第一原理 MD と比較すると, サンプリングに古典 MD を利用したモンテカルロ法と捉えることもできる.

以下に提案手法の詳細について述べる. また, 手法の手順について Fig. 3.1 にフローチャートを示す.

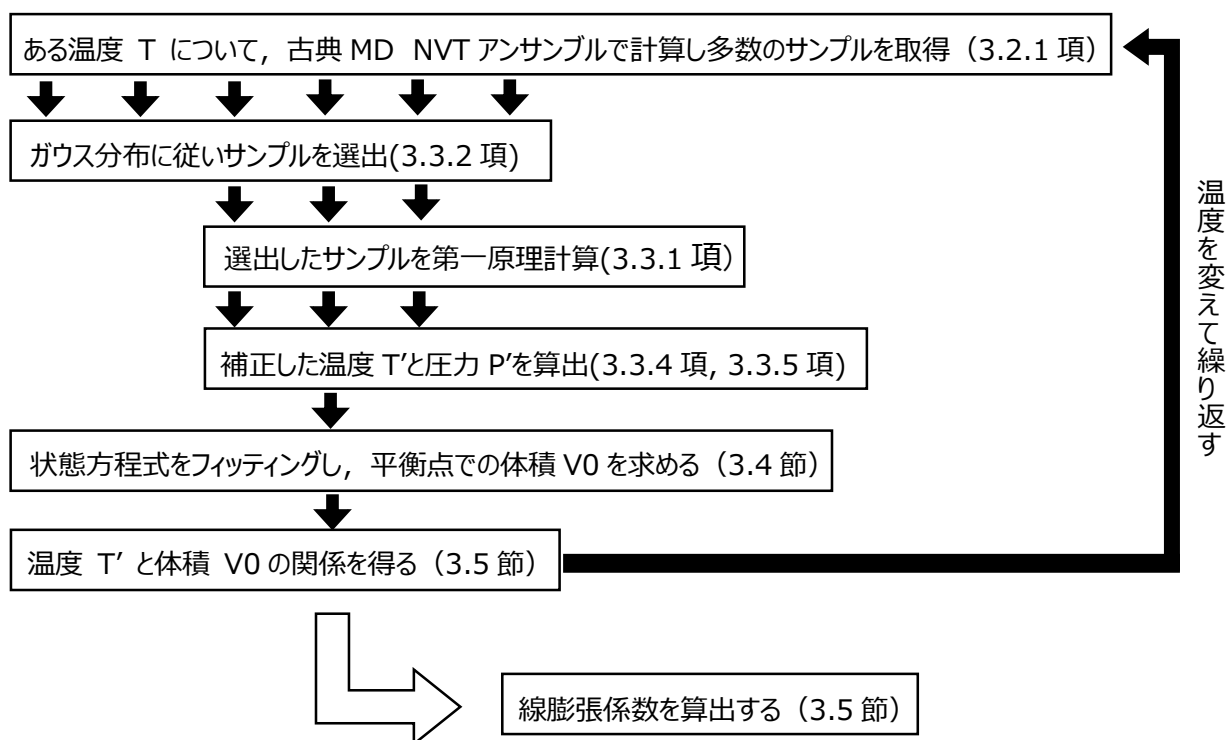


Fig. 3.1: Procedure of the proposed method.

3.2 古典 MD による計算

3.2.1 古典 MD 計算によるサンプリング

古典 MD で、ある温度 T_{MD} において体積を変えた NVT アンサンブルで計算する。このとき一定の時間おきに、原子の位置座標、体積、圧力、運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーを多数サンプリングする。

具体的な例として、Al 単結晶 (FCC) の 750K について、5 つの体積 (32 原子, 515.65667, 531.441, 547.54419, 563.96994, 580.71993[Å³]) について計算し、各体積で 10000 個ずつ合計 50000 個の状態について体積と圧力をサンプリングしたものを Fig. 3.2 に示す。NVT アンサンブルでは、体積は一定となるが温度は変動するため、それに応じて圧力も変動する。

3.2.2 古典 MD 上での平衡点における体積

Fig. 3.2 を見ると分かるように、体積を小さくしていくと圧力は上昇して正となり、体積を大きくしていくと圧力は減少して負となる。式(2.22)より、圧力の時間平均が 0 になるような体積が、古典 MD におけるその温度での平衡点の体積である。

3.2.3 圧力の分布

3.2.1 節の計算で体積が 547.54419 [Å³]であるサンプル 10000 個について、圧力の頻度分布を Fig. 3.3 に示す (図の青点)。ただし、縦軸を規格化し、サンプル圧力の平均と分散をもとにしたガウス分布(図の赤線)も描かれている。これによれば、圧力の分布はほぼガウス分布に従っていると言える。

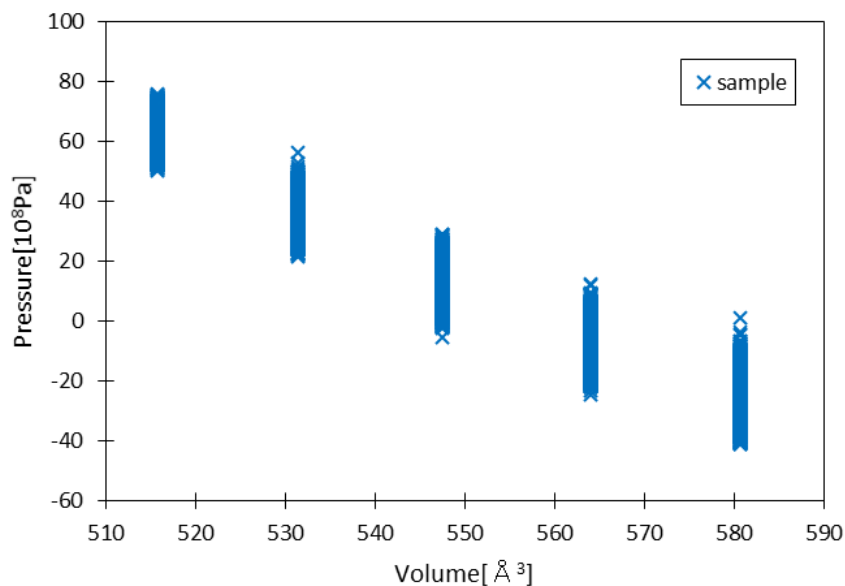


Fig. 3.2: Relation between volume and pressure of samples (Al at 750K by classical MD).

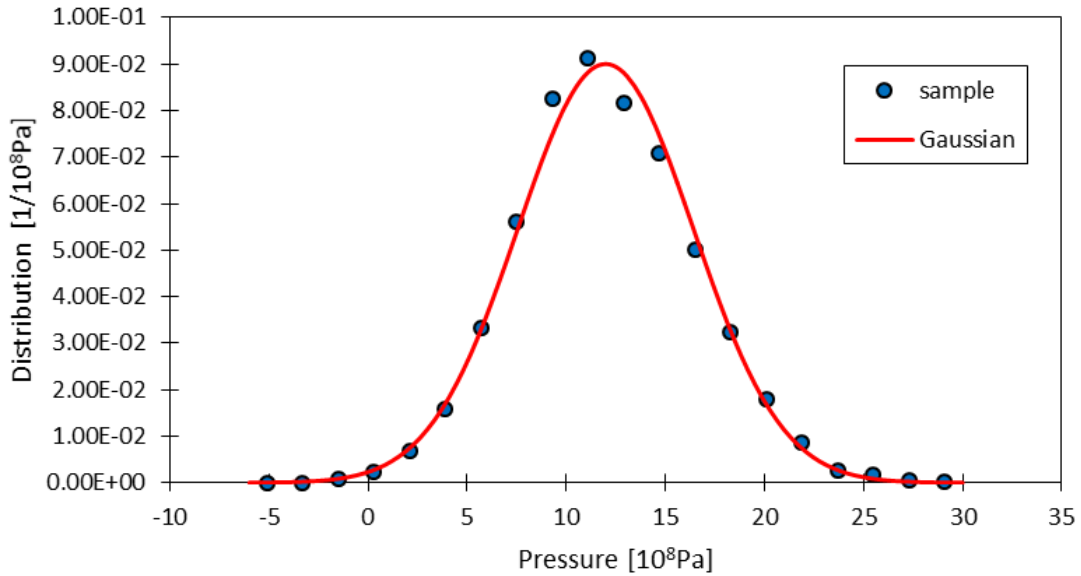


Fig. 3.3: Distribution of pressure of Al (750K, 547.54419[Å³]) and Gaussian.

3.3 第一原理による計算

3.3.1 第一原理計算による物性値の変化

3.2 節で得た各サンプルがもつ原子の位置座標情報を入力として、第一原理計算を行う。このとき、各サンプルで第一原理計算に基づいた物性値が求まり、圧力、ポテンシャルエネルギー等の物性値が古典 MD の結果から変化する。

3.3.2 第一原理計算をするサンプルの選び方

第一原理計算は計算コストが非常に大きいので、古典 MD でサンプリングした状態の全てを再計算することは事実上不可能である。そこで、多数のサンプルのうち第一原理で計算するものを少数に選ぶ必要があるが、ランダムで少数を選ぶとサンプルが偏る可能性が高い。

偏りなくサンプルを選ぶために、3.2.3 節で議論した圧力の分布に着目する。まず、サンプリングした圧力の平均と分散を求め、それを元にガウス分布を作成する。このとき、作成された分布が真の分布に限りなく近づくよう、サンプル数は十分大きくとる必要がある。次に、作成されたガウス分布を等面積に分割し、各区分から対応する圧力をもつサンプルを一つずつ選出する。このようにして選ばれたサンプルの圧力分布は、元のガウス分布に従う。

以上の手順を踏むことにより、元のアンサンブルに矛盾のないよう偏りなくサンプルを選ぶことができる。イメージを Fig. 3.4 に示す。

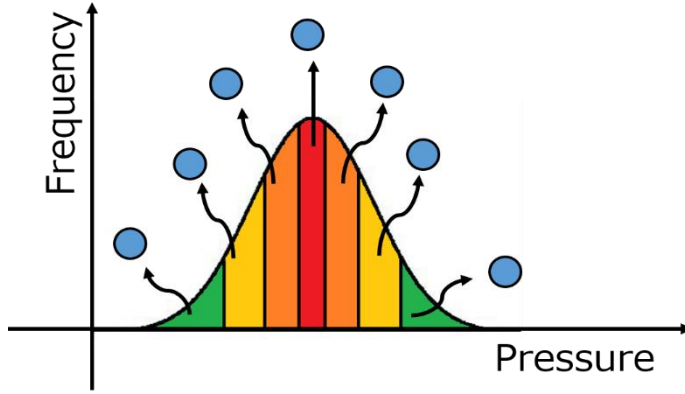


Fig. 3.4: Method of how to select the sample data.

3.3.3 平衡点における体積の変化

古典MDの結果から圧力が変化するため、平衡点における体積も古典MDから変化する。第一原理計算は量子力学をもとに精度よく計算するため、ある温度における平衡点の体積、及びそこから算出される線膨張係数の改善が期待される。

3.3.4 温度の補正

第一原理計算により求められたポテンシャルエネルギー U_{ab} も古典MDの結果 U_{MD} から変化する。式(2.3)より、ポテンシャルエネルギーが変化すると温度も変化するため、第一原理計算の結果における温度を算出する必要がある。

第一原理計算では電子状態の計算時に Born-Oppenheimer 近似をおくため、原子核の速度情報がない。そのため、まず第一原理上での運動エネルギー K_{ab} を修正する必要がある。

あるサンプル i における古典 MD 上での運動エネルギー $K_{MD,i}$ とポテンシャルエネルギー $U_{MD,i}$ の比が第一原理計算後も保たれるという仮定を置くと

$$K_{MD,i}/U_{MD,i} = K_{ab,i}/U_{ab,i} \quad (3.1)$$

$$\therefore K_{ab,i} = \frac{K_{MD,i}U_{ab,i}}{U_{MD,i}} \quad (3.2)$$

として第一原理計算上での運動エネルギー $K_{ab,i}$ を決めることができる。

式(2.3)より、第一原理計算後の温度 $\langle T_{ab} \rangle$ は以下のように求めることができる。

$$3(N-1)k_B\langle T_{ab} \rangle = \langle K_{ab} \rangle + \langle U_{ab} \rangle \quad (3.3)$$

$$\therefore \langle T_{ab} \rangle = \frac{\langle K_{ab} \rangle + \langle U_{ab} \rangle}{3(N-1)k_B} \quad (3.4)$$

ただし、ポテンシャルエネルギーは各体積における凝集エネルギーを基準とし、 N は原子数、 $\langle \dots \rangle$ はサンプルの平均を意味する。

$\langle T_{ab} \rangle$ の標準誤差 $\sigma_{\langle T_{ab} \rangle}$ を、サンプル数を n 、サンプル i の温度を $T_{ab,i}$ ($i = 1, 2, \dots, n$)として、

以下の式で求める.

$$\sigma_{\langle T_{ab} \rangle}^2 = \frac{1}{n-1} \sigma_{T_{ab}}^2 \quad (3.5)$$

$$= \frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (T_{ab,i} - \langle T_{ab} \rangle)^2 \right\} \quad (3.6)$$

3.3.5 圧力の補正

温度が補正されたため, 式(2.7)より圧力も補正する必要がある. 式(2.7)は第 1 項目が運動エネルギー由来, 第 2 項目がポテンシャルエネルギー由来であり, 第一原理計算で得られたサンプル i の圧力 $P_{ab,i}$ は第 2 項目のみ計算されていることに注意すると, 補正後の圧力 $\langle P'_{ab} \rangle$ は

$$\langle P'_{ab} \rangle = \frac{2\langle K_{ab} \rangle}{3V} + \langle P_{ab} \rangle \quad (3.7)$$

と表すことができる. しかし, 本手法では, このようなアンサンブルに対応した圧力 $\langle P'_{ab} \rangle$ を求めるのではなく, サンプル i における圧力 $P'_{ab,i}$

$$P'_{ab,i} = \frac{2K_{ab,i}}{3V} + P_{ab,i} \quad (3.8)$$

を定義して求める.

3.4 平衡点における体積の算出

以上の手順により求められた体積・圧力の分布に, Birch-Murnaghan の状態方程式を第 4 項まで展開した式

$$P(V) = a_1 V^{-\frac{5}{3}} + a_2 V^{-\frac{7}{3}} + a_3 V^{-\frac{9}{3}} + a_4 V^{-\frac{11}{3}} \quad (3.9)$$

をフィッティングし, $P(V_0) = 0$ となる V_0 を平衡点における体積と定義して求める. ただし, $a_i (i = 1, 2, 3, 4)$ はフィッティングパラメータであり, フィッティング手法には Bayes 推定による線形回帰手法 [23]を用いる. この手法ではパラメータ a_i の平均と分散, 共分散, および $P(V)$ の分散 $\sigma_P^2(V)$ が求まる. そこで, $P(V_0 + \sigma_{\Delta V_0}) + \sigma_P(V_0 + \sigma_{\Delta V_0}) = 0$ とするような $\sigma_{\Delta V_0}$ を V_0 の標準偏差として求める.

3.5 線膨張係数の算出

3.2 節~3.4 節の手順により, 温度 $\langle T_{ab} \rangle \pm \sigma_{\langle T_{ab} \rangle}$ における平衡点の体積 $V_0 \pm \sigma_{\Delta V_0}$ が求まる. 温度を変えて m 回繰り返すことにより, 温度と体積の関係 $\{T_j \pm \sigma_{T_j}, V_j \pm \sigma_{V_j}\} (j = 1, \dots, m)$ を求めていく.

線膨張係数は, 式(2.21)より

$$\alpha(T) = \frac{1}{3V(T)} \frac{dV}{dT} \quad (3.10)$$

である．本手法では，この式を変形した

$$\alpha\left(\frac{T_{j+1} + T_j}{2}\right) \approx \frac{1}{3 \frac{V_{j+1} + V_j}{2}} \frac{V_{j+1} - V_j}{T_{j+1} - T_j} \quad (j = 1, \dots, m-1) \quad (3.11)$$

より，線膨張係数を求める．

線膨張係数の分散 σ_α^2 は，誤差の伝播則より以下のように求めることができる．

$$\sigma_\alpha^2 = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial V_{j+1}} \sigma_{V_{j+1}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial V_j} \sigma_{V_j} \right)^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T_{j+1}} \sigma_{T_{j+1}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T_j} \sigma_{T_j} \right)^2 \quad (3.12)$$

$$= \left[\frac{4}{3(T_{j+1} - T_j)(V_{j+1} + V_j)^2} \right]^2 \left\{ (V_j \sigma_{V_{j+1}})^2 + (V_{j+1} \sigma_{V_j})^2 \right\} \\ + \left[\frac{2(V_{j+1} - V_j)}{3(V_{j+1} + V_j)(T_{j+1} - T_j)^2} \right]^2 (\sigma_{T_{j+1}}^2 + \sigma_{T_j}^2) \quad (3.13)$$

3.6 提案手法で用いた仮定

本手法では，以下の仮定が成立するとした．

- 古典 MD 上での原子の振る舞い（各時刻における原子の位置，速度）は，第一原理 MD 上での振る舞いとおおよそ等しい．
- 古典 MD 上での運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの比は，第一原理計算後も保たれる．
- 温度が高いためフォノンの量子効果は影響しない

第4章 提案手法による算出結果

Al の線膨張係数を提案手法により算出した．本論文では計算用ソフトウェアとして，古典 MD 計算には LAMMPS [24] [25]を，第一原理計算には VASP [26] [27] [28] [29]を用いた．

4.1 Al の線膨張係数算出結果

4.1.1 計算条件

計算条件を Table 4.1 に示す．

古典 MD	
単位セル	1 セルあたり 4 原子を含む FCC 構造
格子長	4.05[Å]
セルサイズ	単位セルの 2×2×2
原子数	32
原子間ポテンシャル	EAM(FS) ^[30]
タイムステップ	0.5[fs]
カットオフ	6.5[Å]
アンサンブル	NVT
計算した体積	0.99, 1.00, 1.01, 1.02, 1.03 倍 (515.65667, 531.441, 547.54419, 563.96994, 580.71993[Å ³])
サンプリング	各体積あたり 200 ステップおきに 100 万個
温度	450, 600, 750, 900[K]

第一原理計算	
計算したサンプル数	各体積あたり 45 個
電子構造計算	PAW 法 ^[18]
交換相関ポテンシャル	PBE ^[17]
k 点	4×4×4 (Monkhorst-Pack 法 ^[31])
エネルギーカットオフ	500[eV]

Table 4.1: Calculational condition of Al.

4.1.2 計算結果

450K での計算結果を Fig. 4.1 に示す. 各サンプルの体積と圧力の関係を丸点, フィッティングした状態方程式を実線, 状態方程式の 1σ 区間を破線で示してある. また, 第一原理計算をする前の, 古典 MD で得たサンプル 225 点について状態方程式のフィッティングを行ったときの結果を Fig. 4.2 に, 古典 MD と提案手法との比較を Fig. 4.3 に, 平衡点における体積と温度の補正結果を Table 4.2 に示す.

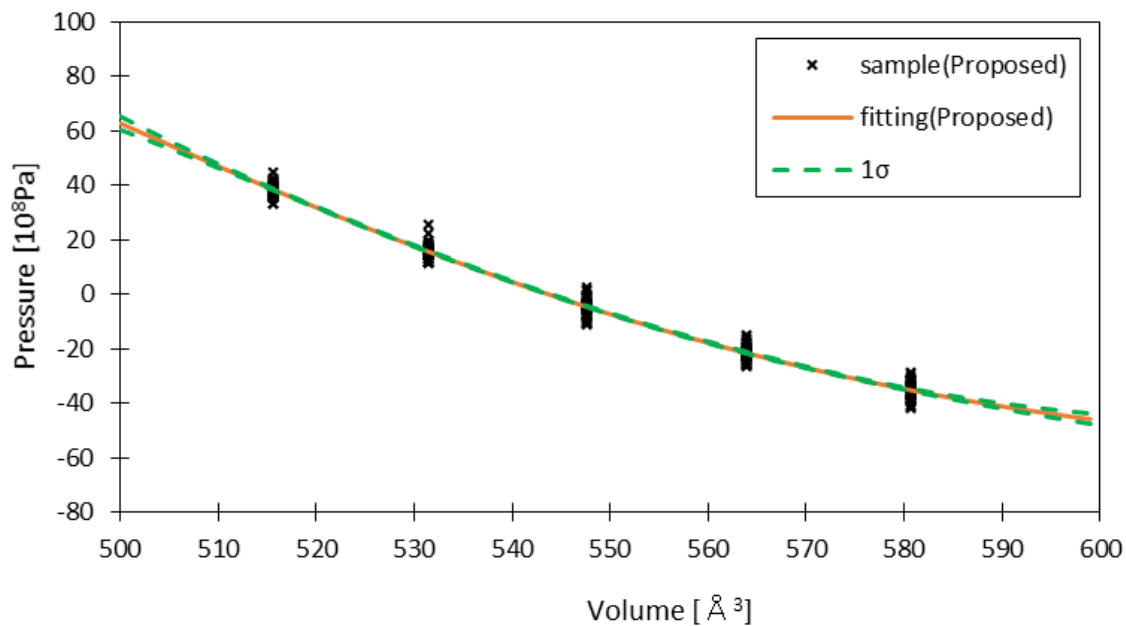


Fig. 4.1: Relation between volume and pressure at 450K for Al by the proposed method.

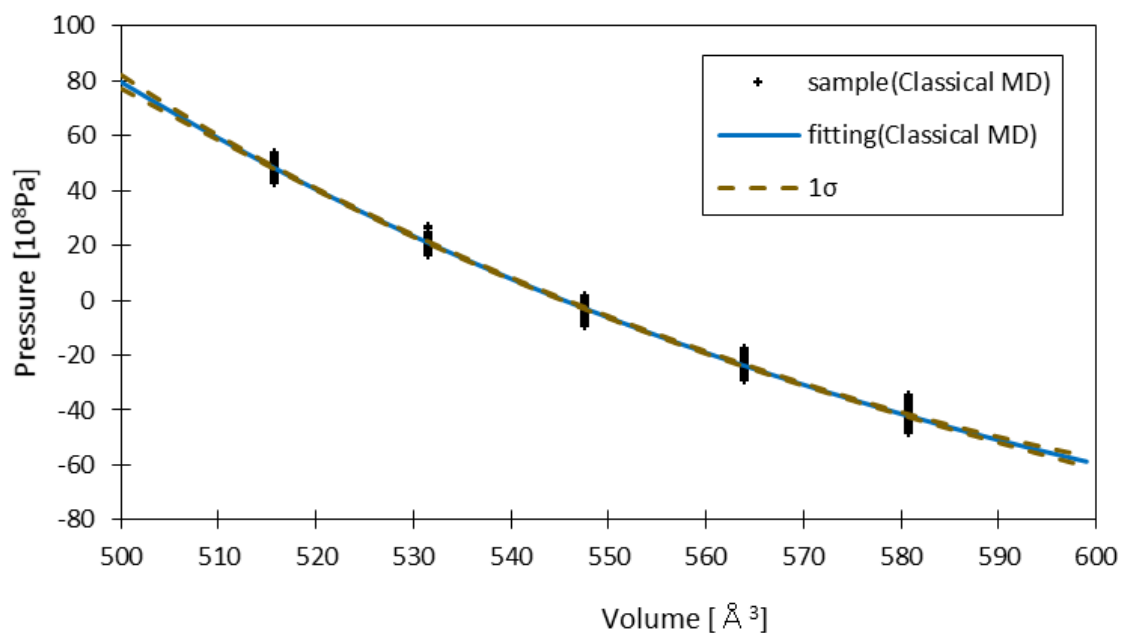


Fig. 4.2: Relation between volume and pressure at 450K for Al by classical MD.

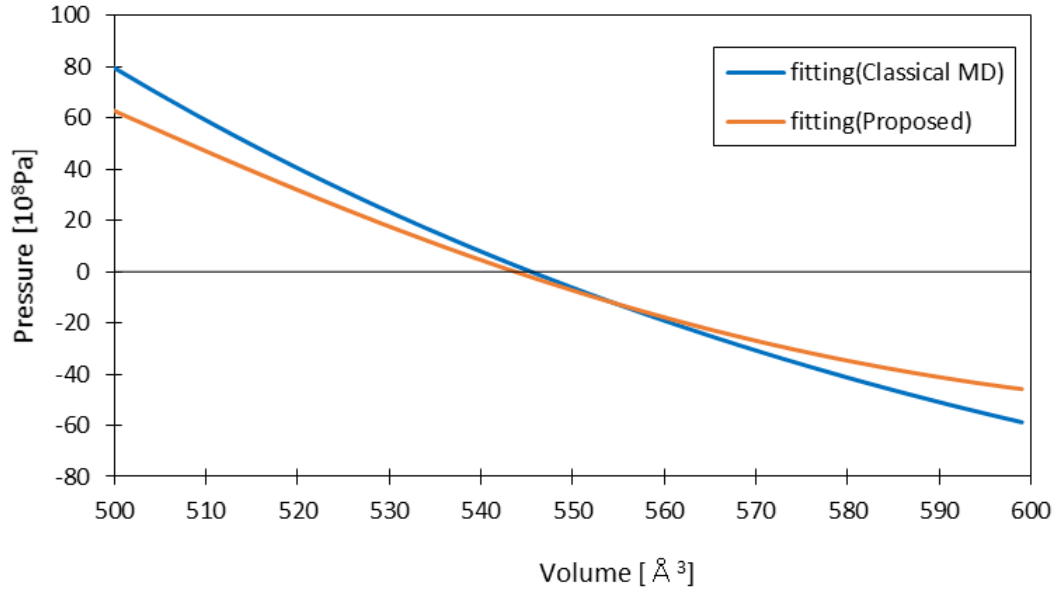


Fig. 4.3: Comparison between classical MD and the proposed method at 450K for Al.

	Classical MD	Proposed
Volume[$\text{\AA}^3$]	545.46 ± 0.20	543.71 ± 0.25
Temperature[K]	447.82 ± 3.09	458.11 ± 3.09

Table 4.2: Volume at equilibrium and modified temperature at 450K for Al.

同様に, 600K (Fig. 4.4, Fig. 4.5, Fig. 4.6, Table 4.3), 700K (Fig. 4.7, Fig. 4.8, Fig. 4.9, Table 4.4), 900K (Fig. 4.10, Fig. 4.11, Fig. 4.12, Table 4.5)の計算結果を示す.

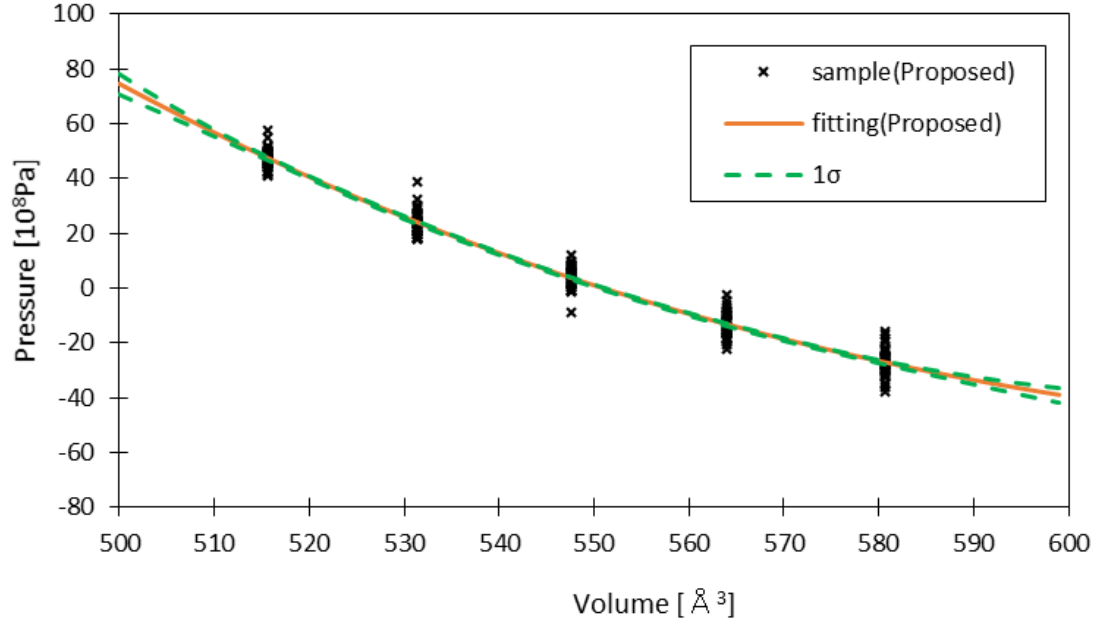


Fig. 4.4: Relation between volume and pressure at 600K for Al by the proposed method.

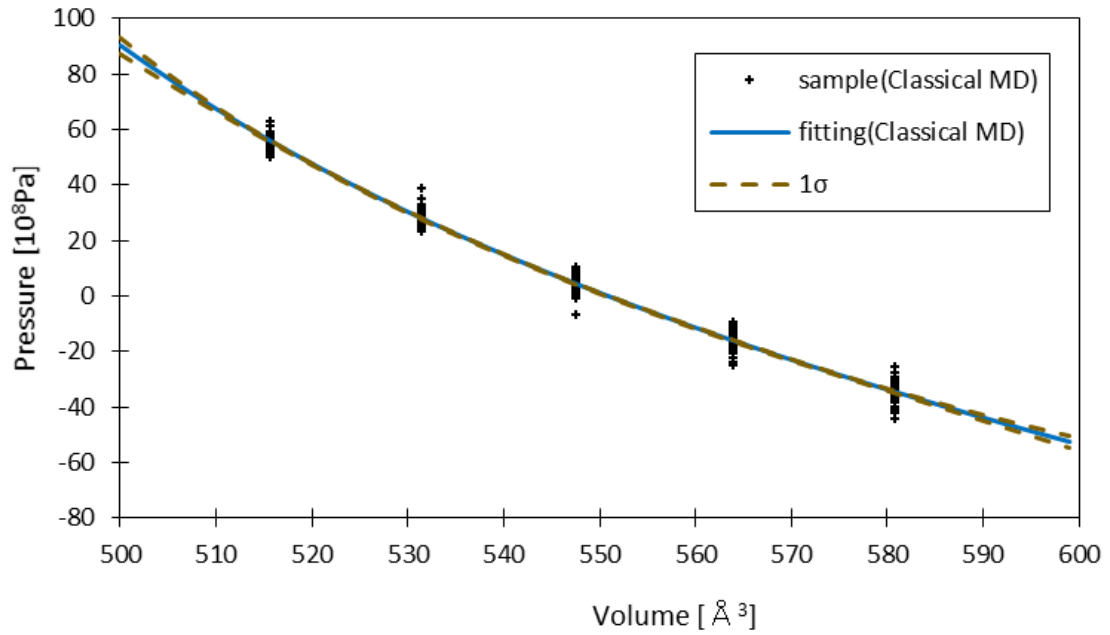


Fig. 4.5: Relation between volume and pressure at 600K for Al by classical MD.

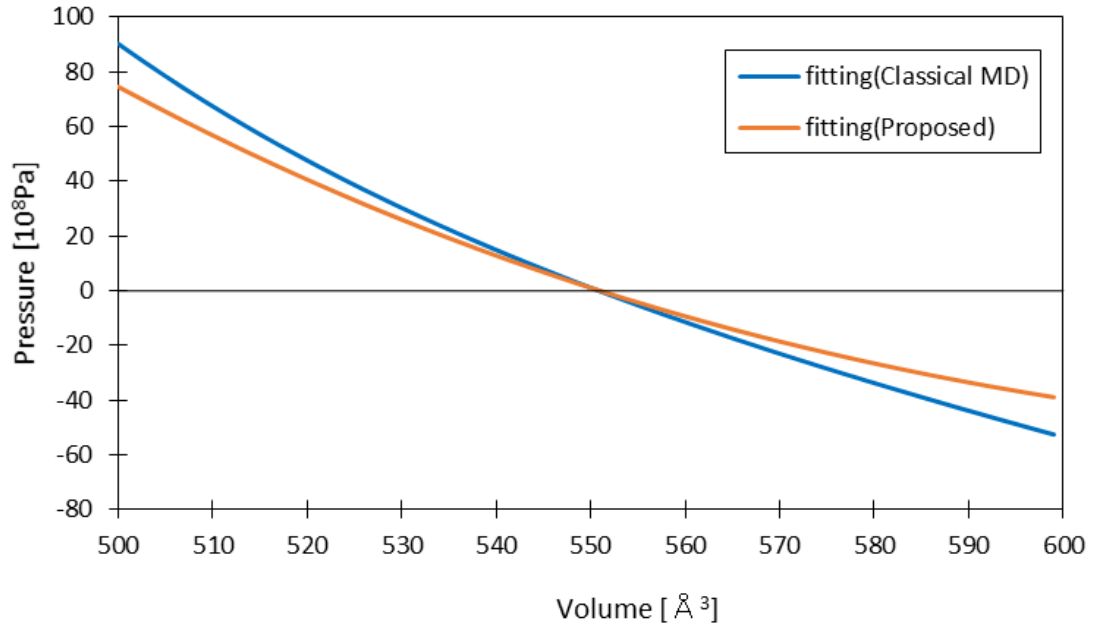


Fig. 4.6: Comparison between classical MD and the proposed method at 600K for Al.

	Classical MD	Proposed
Volume[$\text{\AA}^3$]	550.87 ± 0.29	551.03 ± 0.41
Temperature[K]	606.45 ± 4.15	626.80 ± 4.56

Table 4.3: Volume at equilibrium and modified temperature at 600K for Al.

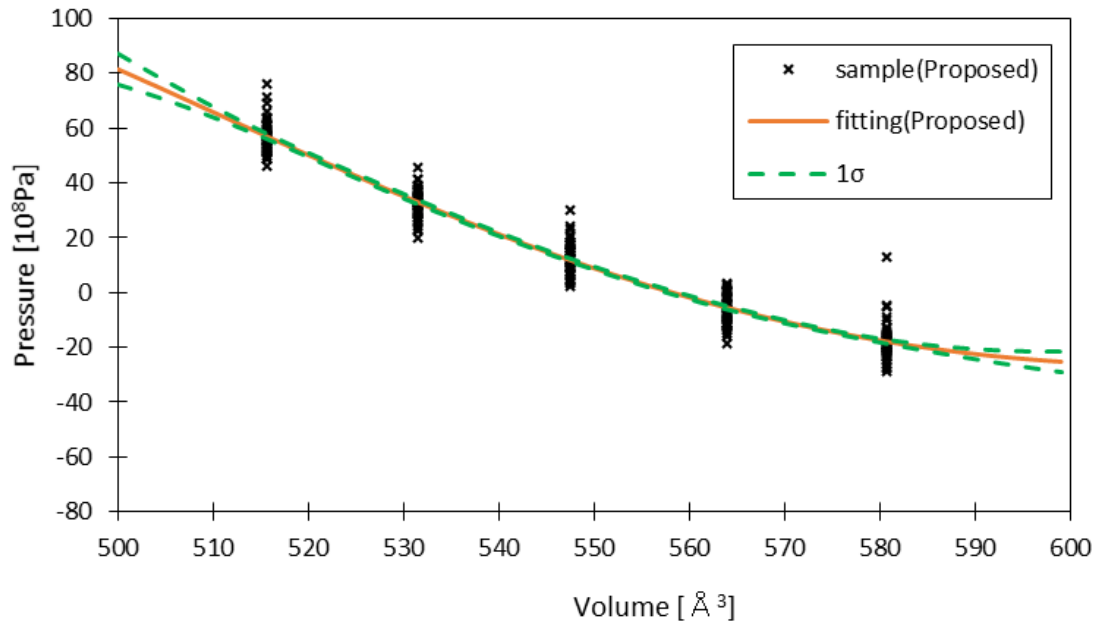


Fig. 4.7: Relation between volume and pressure at 750K for Al by the proposed method.

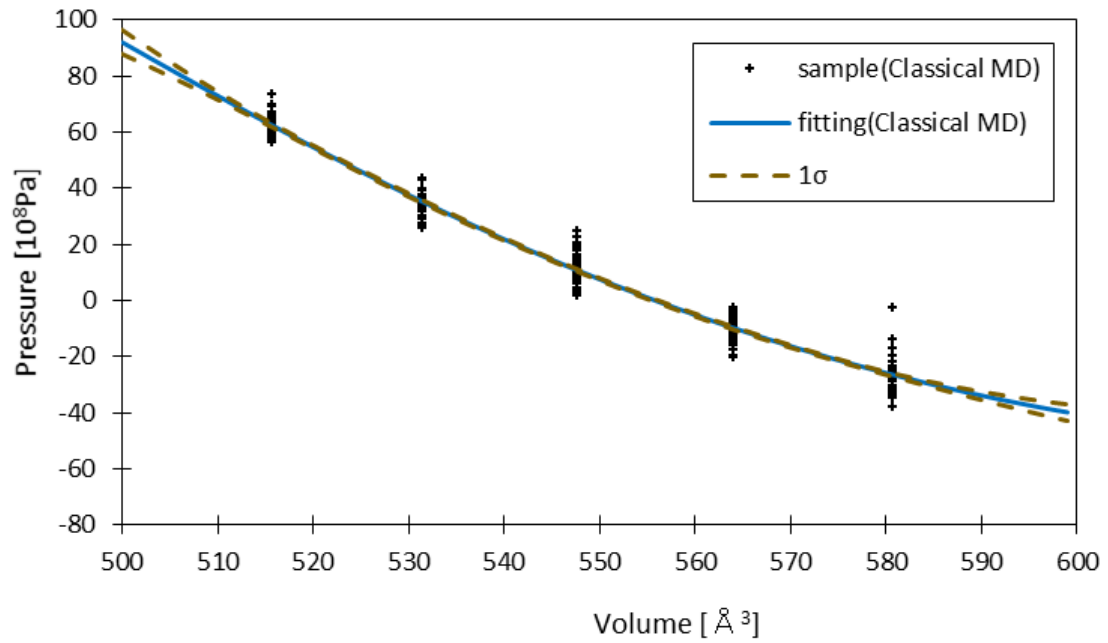


Fig. 4.8: Relation between volume and pressure at 750K for Al by classical MD.

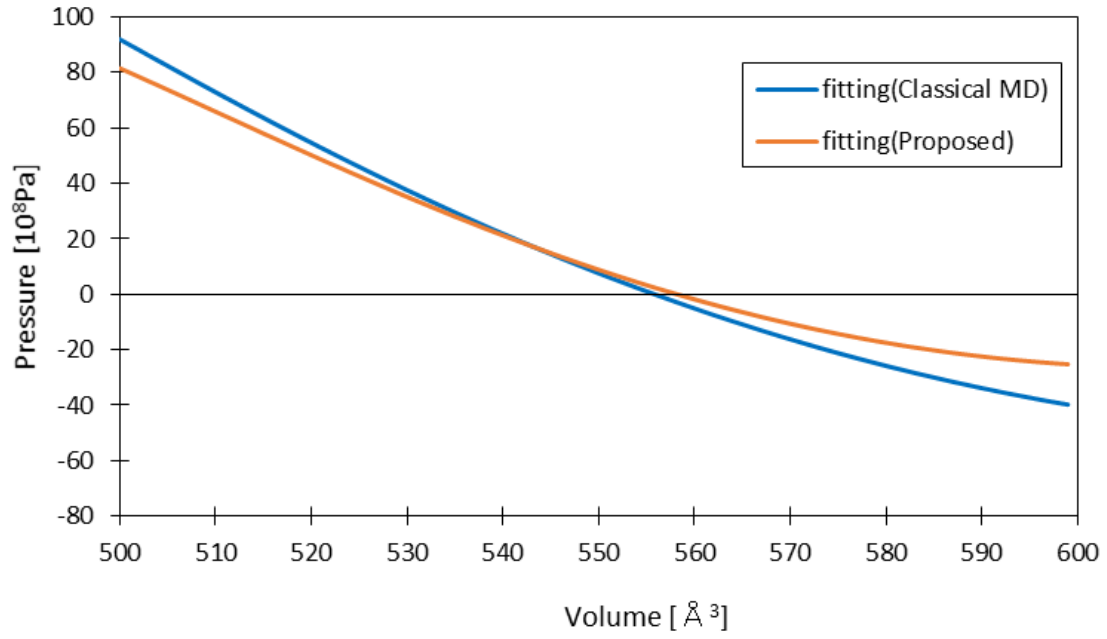


Fig. 4.9: Comparison between classical MD and the proposed method at 750K for Al.

	Classical MD	Proposed
Volume[$\text{\AA}^3$]	555.87 ± 0.45	558.23 ± 0.74
Temperature[K]	759.23 ± 5.42	794.16 ± 6.17

Table 4.4: Volume at equilibrium and modified temperature at 750K for Al.

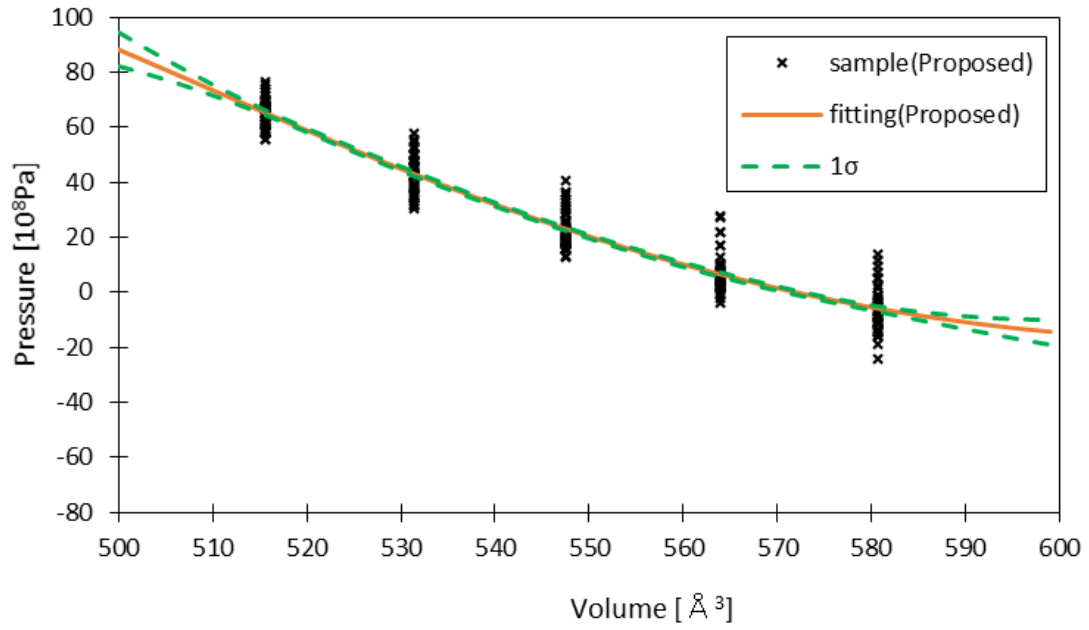


Fig. 4.10: Relation between volume and pressure at 900K for Al by the proposed method.

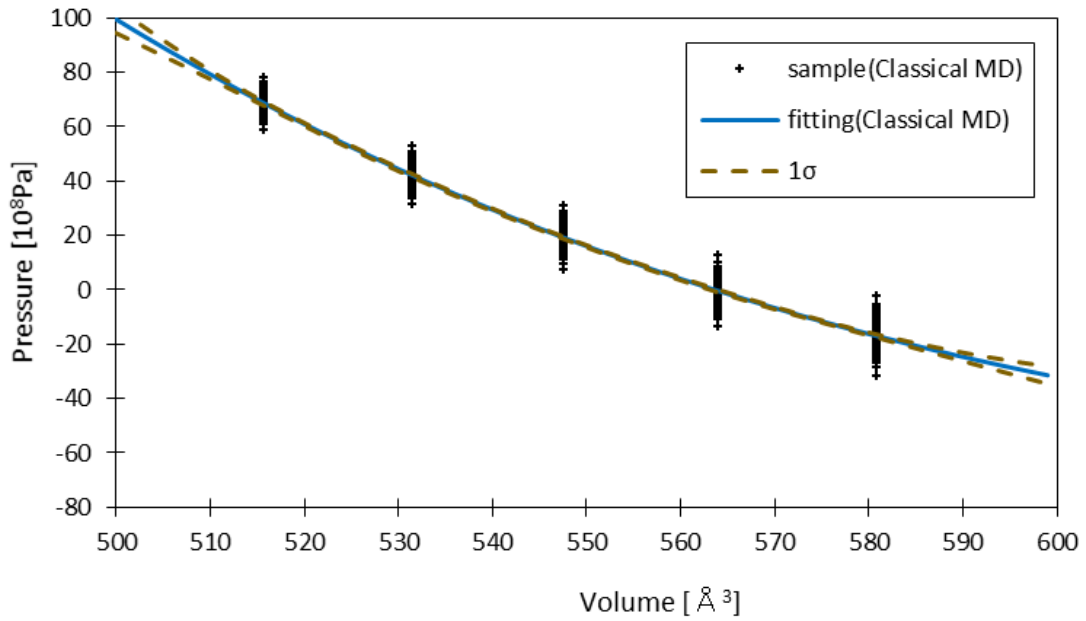


Fig. 4.11: Relation between volume and pressure at 900K for Al by classical MD.

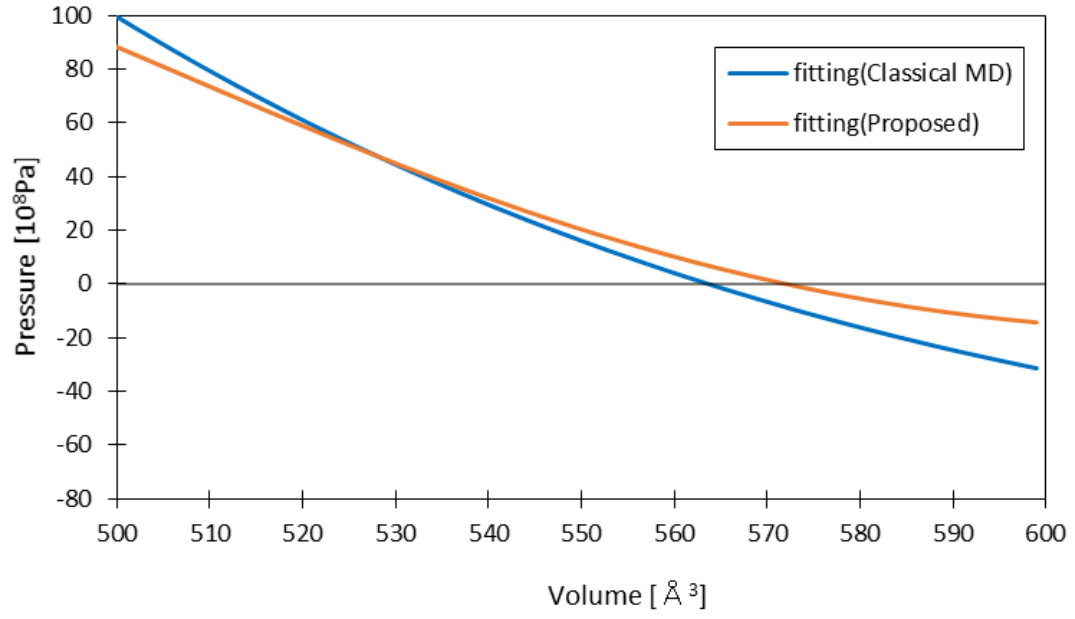


Fig. 4.12: Comparison between classical MD and the proposed method at 900K for Al.

	Classical MD	Proposed
Volume[Å ³]	563.66±0.61	572.01±1.05
Temperature[K]	928.99±6.45	989.40±7.60

Table 4.5: Volume at equilibrium and modified temperature at 900K for Al.

最終的に得られた温度と平衡点体積の関係を Fig. 4.13 に、温度と線膨張係数の関係を Fig. 4.14 に示す。実験値は黒丸で示す。なお温度と体積の実験値は、線膨張係数の実験値 [32] と式(2.21)より求めた。

Fig. 4.13 より、古典 MD と第一原理計算を組み合わせた提案手法によって、古典 MD の結果が改善され、より実験値に近づいたことが分かる。

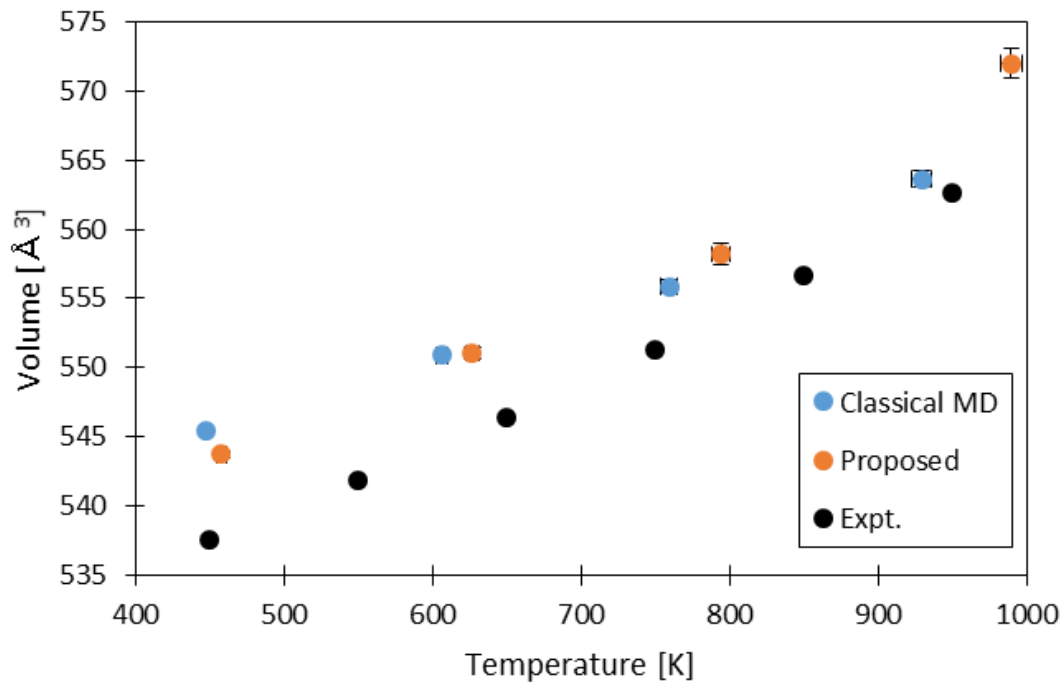


Fig. 4.13: Relation between temperature and volume for Al.

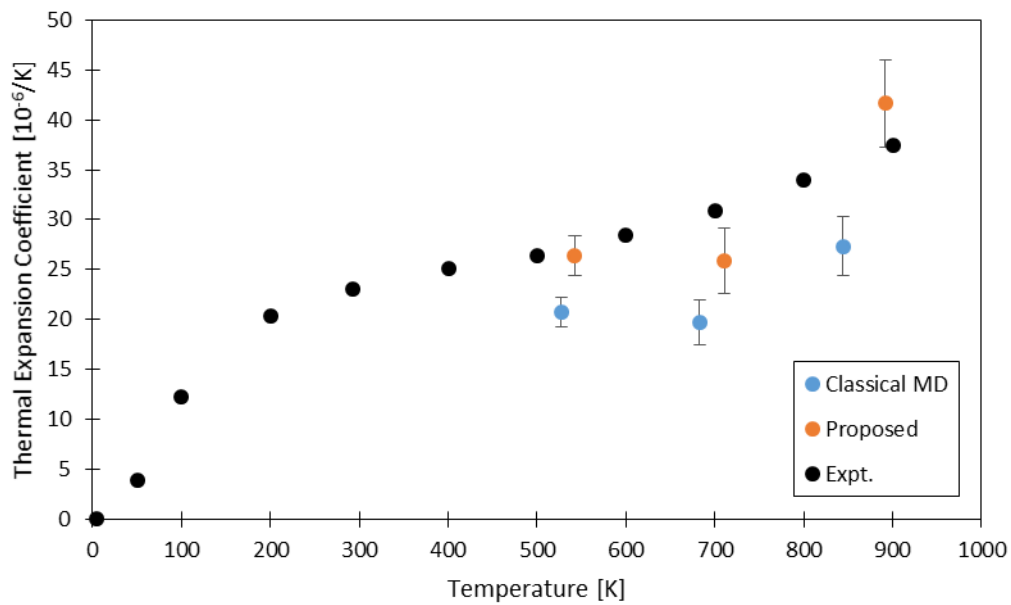


Fig. 4.14: Thermal expansion coefficient for Al.

4.1.3 第一原理計算をするサンプル数による影響

Fig. 4.14 を見ると、線膨張係数の標準偏差が大きく、第一原理計算をしたサンプルの数が不足しているように見える。そこで計算するサンプルを増やし、結果に与える影響を調査した。

600K, 700K, 900K において、サンプル数を 225 個で計算したもの (Fig. 4.14 と同じ結果) と、3 倍の 675 個で計算したものの結果を Fig. 4.15, Fig. 4.16 に示す。サンプル数を増やしたことにより、線膨張係数が改善されたことが分かる。

サンプル数を増やすとそれだけ計算コストが重くなってしまいが、それでも第一原理 MD に比べればはるかに少ない計算ですむ。

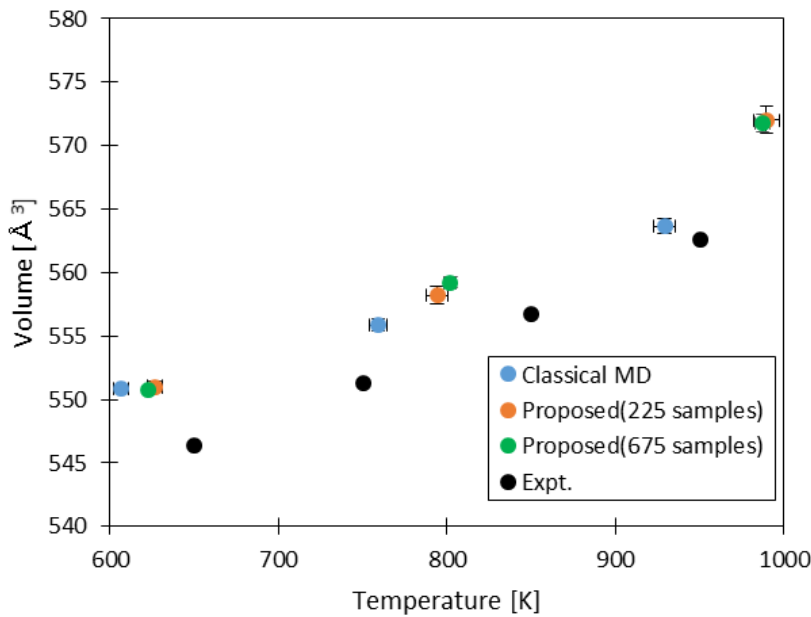


Fig. 4.15: Comparison of results used 225 samples and 675 samples (temperature and volume relation).

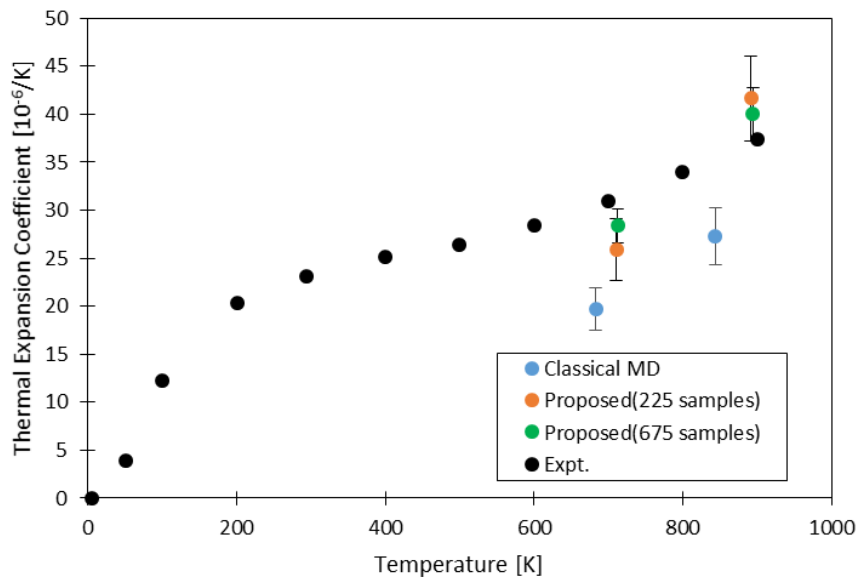


Fig. 4.16: Comparison of results used 225 samples and 675 samples (temperature and thermal expansion coefficient relation).

第5章 考察

5.1 従来手法との比較

第一原理 Quasiharmonic(Ab Initio QH)と古典 MD, 提案手法の比較を Fig. 5.1 に示す. 第一原理 Quasiharmonic の計算条件を Table 5.1 に示す. Quasiharmonic の計算には phonopy [33]を用いた.

検証に利用した Al は Quasiharmonic でも良い結果が出ることが知られているが, Quasiharmonic では実験結果よりわずかに高くなる. 一方で提案手法ではわずかに低く, また 900K 付近で急に高くなるという異なった傾向を持つ. 本章では Al を対象としてこれらの違いの物理的背景を考察し, 提案手法の更なる精度向上について検討を行う.

第一原理 Quasiharmonic	
単位セル	1 セルあたり 4 原子を含む FCC 構造
格子定数	4.05[Å]
セルサイズ	2×2×2
原子数	32
計算した体積	0.97, 0.98, 0.99, 1.00, 1.01, 1.02, 1.03, 1.04, 1.05 倍
電子構造計算	PAW 法 [18]
交換相関ポテンシャル	PBE [17]
k 点	4×4×4 (Monkhorst-Pack 法 [31])
エネルギーカットオフ	500[eV]

Table 5.1: Computational condition of Ab Initio Quasiharmonic for Al.

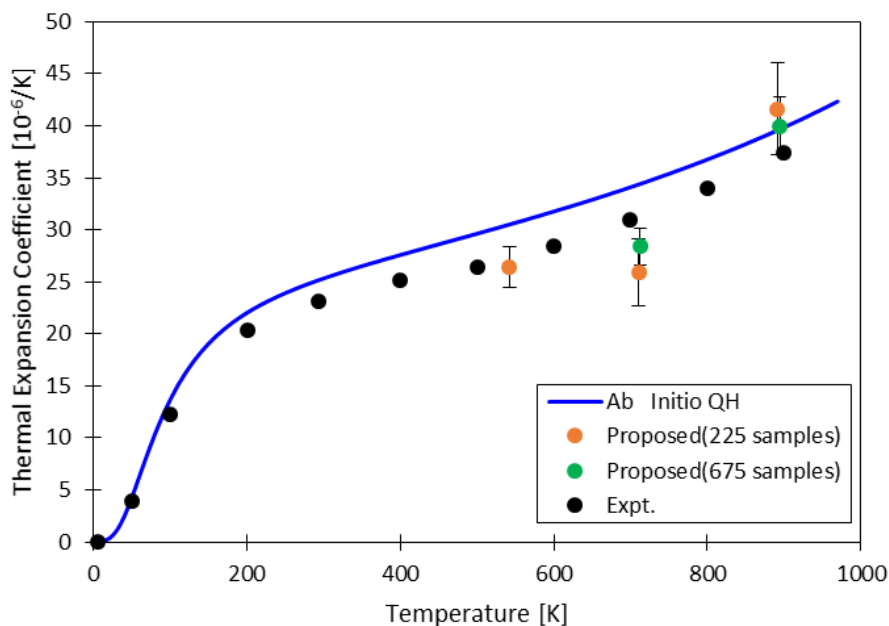


Fig. 5.1: Comparison of thermal expansion coefficient for Al.

5.2 提案手法における近似の妥当性評価

本提案手法では、以下の近似を行った。

□ 提案手法で用いた仮定

- 古典 MD 上での原子の振る舞いが第一原理 MD 上での振る舞いとおおよそ等しいという仮定をおいた。
- 古典 MD 上での運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの比が第一原理計算後も保たれるという仮定をおいた。
- 高温であるためフォノンの量子効果が無視できるとした。

□ 計算条件

- 原子数を 32 個で計算した。

□ その他

- 第一原理計算により圧力が自然に変換される（不自然なアンサンブルになってない）。
- 融点の影響を考慮していない。

以下、これらの近似の妥当性について評価する。

5.3 使用する原子間ポテンシャルによる影響

提案手法では、古典 MD 上での原子の振る舞いが第一原理 MD 上での振る舞いとおおよそ等しいという仮定をおいている。この仮定の妥当性を検証するには第一原理 MD との比較が必要であるが、それは現実的に不可能である。

代わりの検証方法として、原子の振る舞いが古典 MD 上で異なるような原子間ポテンシャルを用いて提案手法による算出を行い、結果を比較する。もし仮定が妥当であれば、使用する原子間ポテンシャルによらず同じような結果が得られることが予想される。

5.3.1 調査に用いる原子間ポテンシャルの特徴

古典 MD 上での原子の振る舞いを表す指標の一つとして、フォノン状態密度 (Phonon Density Of States: PDOS) を用いる。第四章では Mendelev らによる EAM ポテンシャル [30] を用いたが、PDOS の異なる原子間ポテンシャルとして新たに Winey らによる EAM ポテンシャル [34] と Zhou らによる EAM ポテンシャル [35] を用いた。それぞれの原子間

ポテンシャルの PDOS を Fig. 5.2 に示す. 参考として, 実験値 [36] を黒丸で, 第一原理計算によって求めた PDOS を赤線で示す. 横軸は振動数(THz), 縦軸はフォノンの密度(1/THz) であり, 積分して 1 になるよう規格化している. また, それぞれの原子間ポテンシャルの 0[K] における格子定数, 凝集エネルギー, 体積弾性率を Table 5.2 に示す.

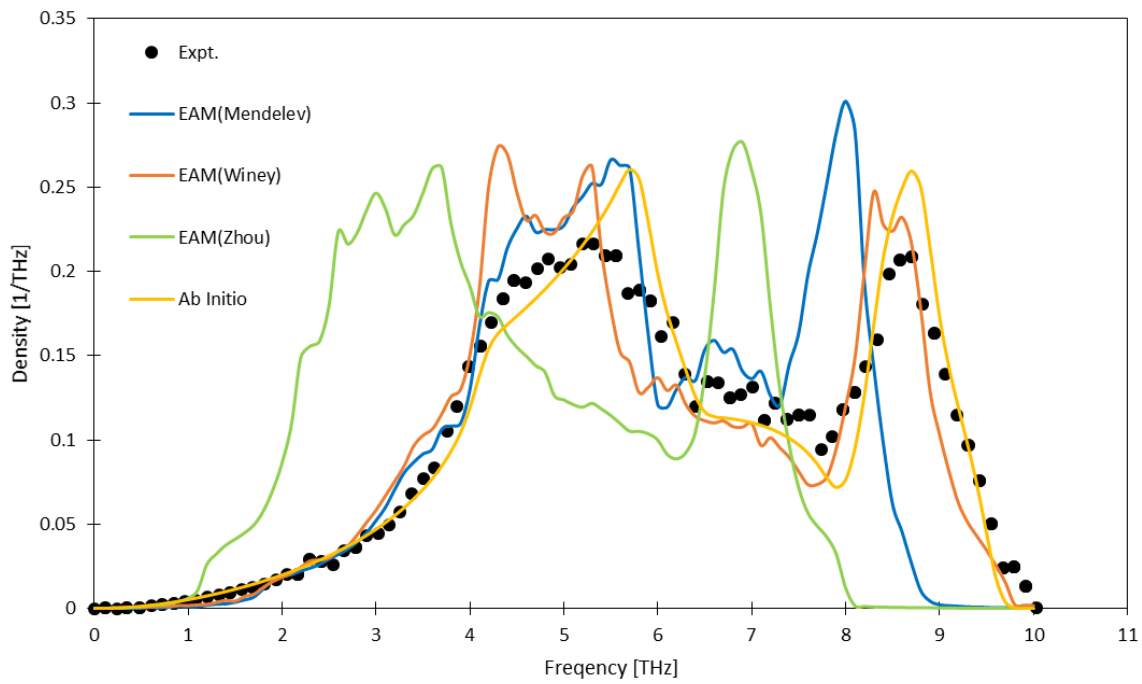


Fig. 5.2: Comparison of phonon density of states.

	実験値 [22] [37]	EAM(Mendelev)	EAM(Winey)	EAM(Zhou)
格子定数[Å ³]	4.05	4.045	4.025	4.050
凝集エネルギー[eV]	-3.36	-3.411	-2.646	-3.580
体積弾性率[GPa]	79.0	77.78	79.07	77.92

Table 5.2: Comparison of lattice constant, cohesive energy, and bulk modulus.

5.3.2 計算条件

使用した原子間ポテンシャルと計算した温度を Table 5.3 に示す. その他の計算条件は Table 4.1 と同じである.

Fig. 5.2 で分かるように, Zhou らの原子間ポテンシャルは PDOS が左にずれており, 全体的にフォノンの周波数が低い. また古典 MD 上では, 温度とともに大きく体積膨張し 700K ほどで融点を迎えてしまった. よって Zhou らの原子間ポテンシャルは低温域で計算を行ったが, これは提案手法により高温域の点に修正されることが期待される.

古典 MD		
原子間ポテンシャル	EAM(Winey)	EAM(Zhou)
温度[K]	600, 750, 900	300, 450, 600

Table 5.3: Calculational conditions for Winey's and Zhou's interatomic potential.

5.3.3 原子間ポテンシャルが提案手法に与える影響

原子間ポテンシャルごとの温度と体積の関係を Fig. 5.3, Fig. 5.5 に, 温度と線膨張係数の関係を Fig. 5.4, Fig. 5.6 に示す. 比較のために古典 MD の計算結果を三角点で, 提案手法の計算結果を丸点で, 実験値 ([32]と式(2.21))を四角で示してある.

いずれのポテンシャルでも提案手法による線膨張係数の改善が見られた. 特に Zhou による原子間ポテンシャルでは温度・平衡点体積ともに大幅に改善されており, 低温域で大きく振動するようなポテンシャルでも提案手法により補正されることが分かった. 用いる原子間ポテンシャルによって提案手法の結果に差は出たものの, 古典 MD 上での差を大きく減らせている. よって用いる原子間ポテンシャルが異なっても, 提案手法によって線膨張係数を補正し算出することができると考えられる.

しかし, 例えば FCC 構造を最安定構造にとらない原子間ポテンシャルなど, 任意の原子間ポテンシャルで同様に線膨張係数を算出できるとは思えない. 提案手法で用いる原子間ポテンシャルにどのような特徴が求められているのか, 更なる調査が必要である.

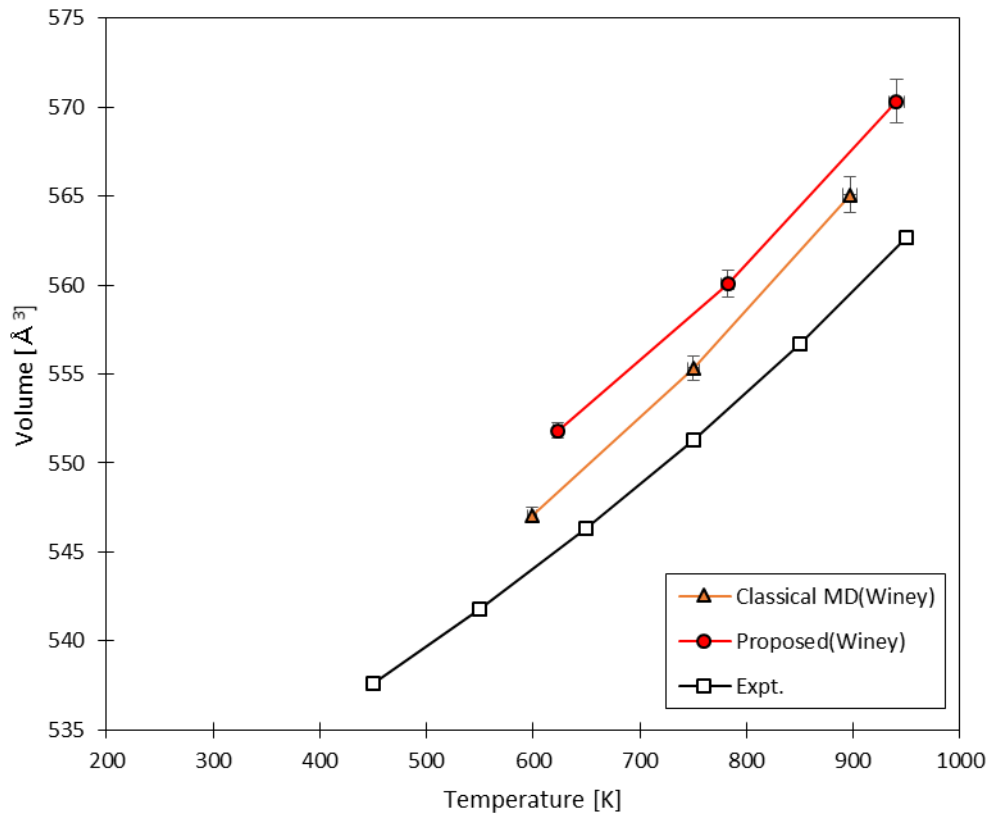


Fig. 5.3: Relation between temperature and volume (Winey's interatomic potential).

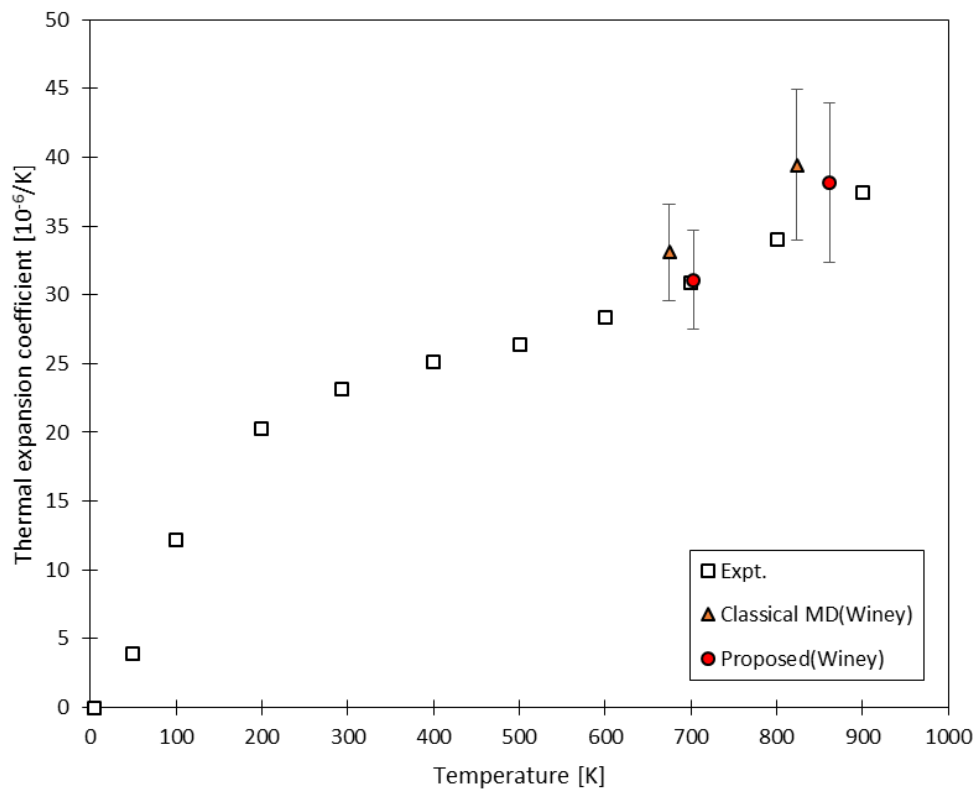


Fig. 5.4: Thermal expansion coefficient (Winey's interatomic potential).

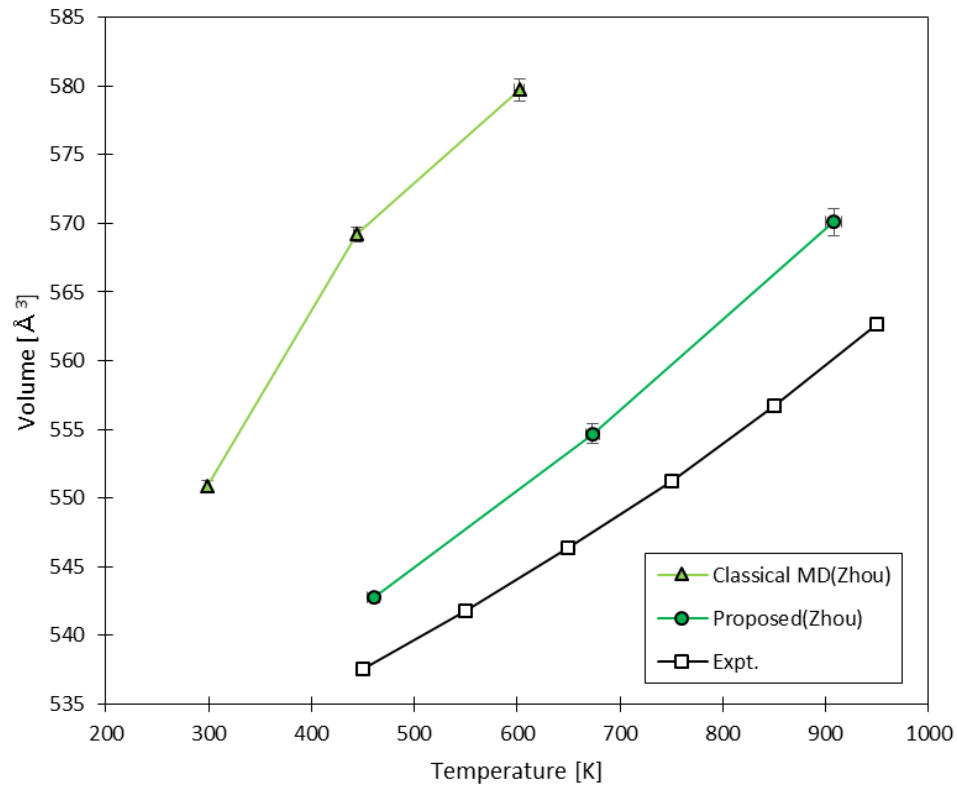


Fig. 5.5: Relation between temperature and volume (Zhou's interatomic potential).

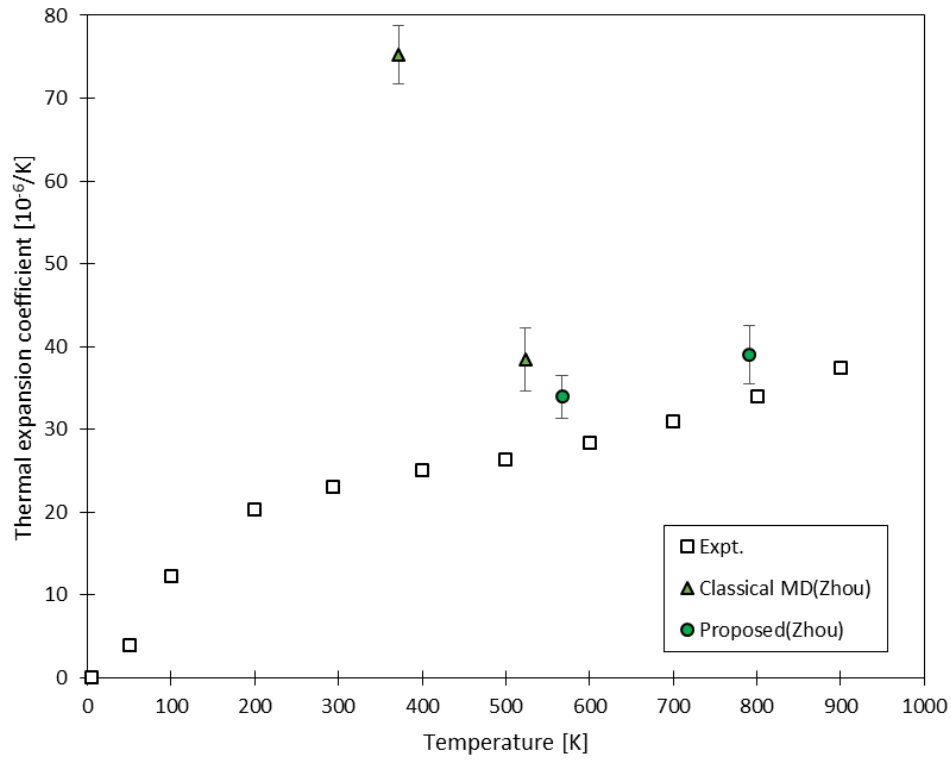


Fig. 5.6: Thermal expansion coefficient (Zhou's interatomic potential).

5.4 エネルギーの分配率が第一原理計算で保存されるという仮定の妥当性検証

提案手法では, 古典 MD 上での運動エネルギー K_{MD} とポテンシャルエネルギー U_{MD} の比率が第一原理計算上も保たれると仮定して, 第一原理計算後のポテンシャルエネルギー U_{ab} から運動エネルギー K_{ab} を求めた (式(3.1)). この仮定の妥当性を検証する.

5.4.1 第一原理計算上で等分配の法則が成立する条件

古典 MD 上でのポテンシャルエネルギーが第一原理計算によって

$$U_{ab} = aU_{MD} \quad (5.1)$$

(a は定数) と変換されるとするなら

$$\frac{\langle K_{ab} \rangle}{\langle U_{ab} \rangle} = \frac{\langle \frac{K_{MD} U_{ab}}{U_{MD}} \rangle}{\langle U_{ab} \rangle} \quad (5.2)$$

$$= \frac{\langle \frac{a K_{MD} U_{MD}}{U_{MD}} \rangle}{\langle a U_{MD} \rangle} \quad (5.3)$$

$$= \frac{a \langle K_{MD} \rangle}{a \langle U_{MD} \rangle} \quad (5.4)$$

$$= \frac{\langle K_{MD} \rangle}{\langle U_{MD} \rangle} \quad (5.5)$$

となり, 第一原理計算後の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの平均の比は, 古典 MD のものから保存される.

等分配の法則より

$$\langle K_{MD} \rangle = \langle U_{MD} \rangle \quad (5.6)$$

が成立していれば, 式(5.5)は

$$\frac{\langle K_{ab} \rangle}{\langle U_{ab} \rangle} = 1 \quad (5.7)$$

となって第一原理計算後も等分配の法則が成立することになり, 物理的に自然な結果を与えられ.

5.4.2 提案手法によるエネルギーの実際の分配率

第四章で提案手法により計算した Al(EAM; Mendeleev)の全サンプルについて (各温度について 225 点, 合計で 900 点), 横軸を U_{MD} , 縦軸を U_{ab} としてプロットしたものを Fig. 5.7 に示す. ただし, 古典・第一原理どちらもそれぞれの凝集エネルギーを基準にしているため必ず原点にプロットがくることを黒丸で示し, 一次関数, 二次関数を Bayes 推定による線形回帰手法 [23]でフィッティングしたものをそれぞれ緑線, 赤線で示してある.

フィッティングパラメータの平均と標準偏差を

Table 5.4 に示す. これによれば, 二次関数の非線形項のパラメータは線形項のパラメータに比べて小さく, ほぼ式(5.1)で変換されていると言える. しかし, 二次関数の非線形項が 1σ 区間を含めて 0 にはならないため, 完全に線形変換であるとは言えないことが分かる.

実際の $\langle K_{MD} \rangle / \langle U_{MD} \rangle$ と $\langle K_{ab} \rangle / \langle U_{ab} \rangle$ を各計算温度について Table 5.5 に示す. $\langle K_{MD} \rangle / \langle U_{MD} \rangle$ と $\langle K_{ab} \rangle / \langle U_{ab} \rangle$ の値はほぼ変わらず 1 に近い. よって等分配の法則は成立しており, エネルギーの分配率が第一原理計算後も保存されるという仮定は妥当であると思われる.

900K において, $\langle K_{MD} \rangle / \langle U_{MD} \rangle$ は 1 よりだいぶ小さい値になっている. これは, 温度が古典 MD 上の融点に近いためであると考えられる(5.8 項で議論する).

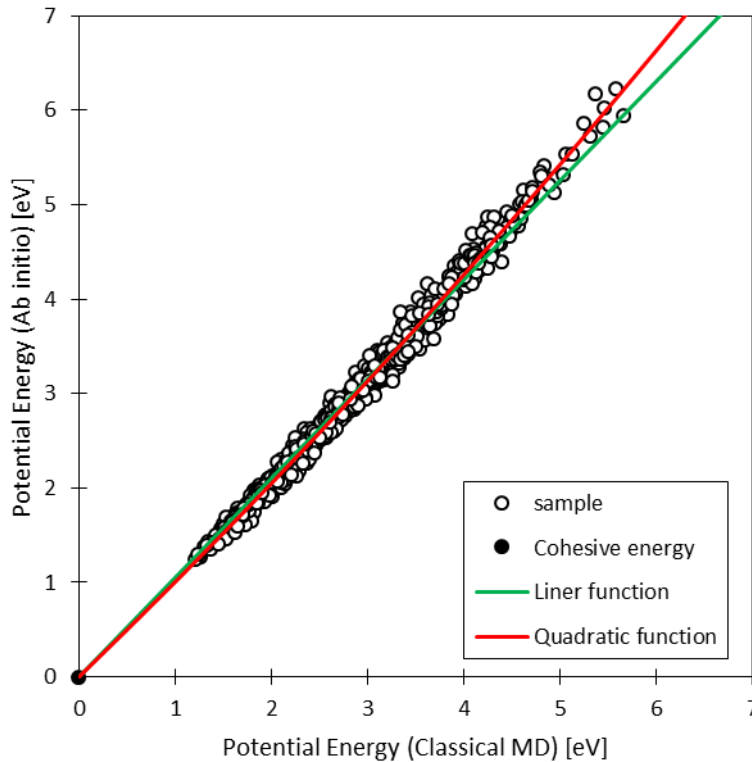


Fig. 5.7: Relation between U_{MD} and U_{ab} .

function	$y = ax$	$y = ax + bx^2$
$a \pm \sigma_a$	1.0520 ± 0.0012	0.9840 ± 0.0040
$b \pm \sigma_b$		0.0204 ± 0.0016

Table 5.4: Comparison of fitting functions.

	450K	600K	750K	900K
$\langle K_{MD} \rangle / \langle U_{MD} \rangle$	0.999838	1.000144	0.976609	0.927976
$\langle K_{ab} \rangle / \langle U_{ab} \rangle$	0.999779	0.999319	0.975485	0.926118

Table 5.5: $\langle K_{MD} \rangle / \langle U_{MD} \rangle$ and $\langle K_{ab} \rangle / \langle U_{ab} \rangle$.

5.4.3 非線形項が与える影響

第一原理計算によるポテンシャルエネルギーの変換が

$$U_{ab} = aU_{MD} + b(U_{MD})^2 \quad (\text{ただし } a, b \text{ は定数}) \quad (5.8)$$

と二次関数で表されると仮定したときの、非線形項パラメータ b による影響を考察する。

式(5.6)と式(5.8)より

$$\frac{\langle K_{ab} \rangle}{\langle U_{ab} \rangle} = \frac{\langle K_{MD} \frac{aU_{MD} + b(U_{MD})^2}{U_{MD}} \rangle}{\langle aU_{MD} + b(U_{MD})^2 \rangle} \quad (5.9)$$

$$= \frac{a\langle K_{MD} \rangle + b\langle \frac{K_{MD}(U_{MD})^2}{U_{MD}} \rangle}{a\langle U_{MD} \rangle + b\langle (U_{MD})^2 \rangle} \quad (5.10)$$

$$= \frac{a\langle U_{MD} \rangle + b\langle K_{MD}U_{MD} \rangle}{a\langle U_{MD} \rangle + b\langle (U_{MD})^2 \rangle} \quad (5.11)$$

$$= 1 + \frac{b\langle K_{MD}U_{MD} \rangle - b\langle (U_{MD})^2 \rangle}{a\langle U_{MD} \rangle + b\langle (U_{MD})^2 \rangle} \quad (5.12)$$

ここで K_{MD} と U_{MD} は互いに独立であり、また古典 MD で等分配の法則が成り立つため

$$\langle K_{MD}U_{MD} \rangle = \langle K_{MD} \rangle \langle U_{MD} \rangle = \langle U_{MD} \rangle^2 \quad (5.13)$$

これより式(5.12)は

$$\langle K_{ab} \rangle / \langle U_{ab} \rangle = 1 + \frac{b \langle U_{MD} \rangle^2 - b \langle (U_{MD})^2 \rangle}{a \langle U_{MD} \rangle + b \langle (U_{MD})^2 \rangle} \quad (5.14)$$

$$= 1 - b \frac{\langle (U_{MD})^2 \rangle - \langle U_{MD} \rangle^2}{a \langle U_{MD} \rangle + b \langle (U_{MD})^2 \rangle} \quad (5.15)$$

ここで

$$\langle U_{MD} \rangle \sim N k_B T \quad (5.16)$$

また、提案手法は NVT アンサンブルを行っているため、統計力学においてカノニカルアンサンブルでのエネルギーの分散を求める式 [38]より

$$\langle (U_{MD})^2 \rangle - \langle U_{MD} \rangle^2 \sim N^2 k_B^2 T^2 \quad (5.17)$$

よって

$$\langle (U_{MD})^2 \rangle \sim N^2 k_B^2 T^2 \quad (5.18)$$

である．式(5.16), (5.18)より(5.15)は

$$\frac{\langle K_{ab} \rangle}{\langle U_{ab} \rangle} \sim 1 - \frac{b N^2 k_B^2 T^2}{a N k_B T + b N^2 k_B^2 T^2} \quad (5.19)$$

$$= 1 - \frac{(b/a) N k_B T}{1 + (b/a) N k_B T} \quad (5.20)$$

となる．式(5.20)の第 2 項目について、 $N = 32$, $k_B = 8.617 \times 10^{-5} [\text{eVK}^{-1}]$ としたときの温度 $T [\text{K}]$ と $b/a [1/\text{eV}]$ に関する依存性を Fig. 5.8 に示す． b/a の絶対値が大きいほど変換の非線形性は強くなるが、それが $\langle K_{ab} \rangle / \langle U_{ab} \rangle$ に大きく影響を及ぼしていることが分かる．また、高温になるほど $\langle K_{ab} \rangle / \langle U_{ab} \rangle$ は 1 から離れていく．そのため本手法のように高温域で計算を行う場合は、ポテンシャルエネルギーの変換が十分に線形であることを確認しなければならない．なお第四章の結果では $b/a=0.021$ であり、変換は十分に線形であると言える．

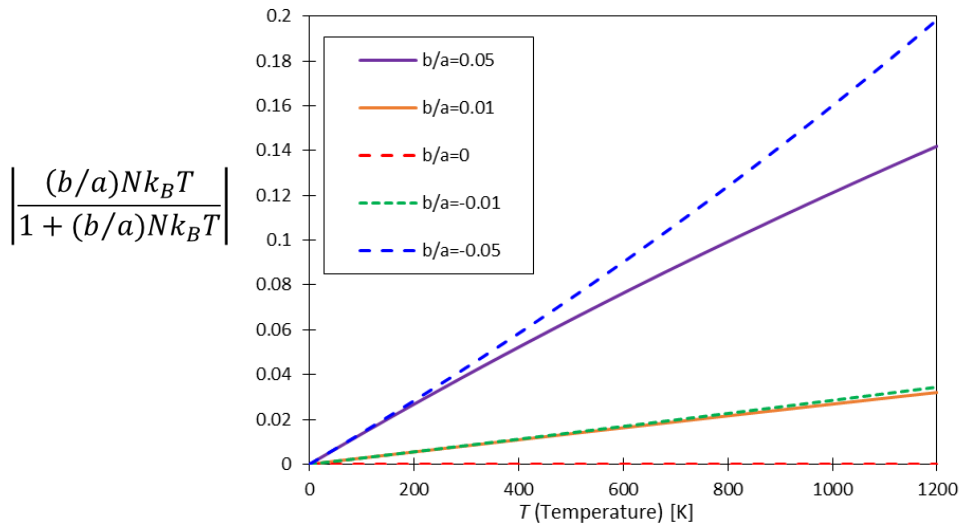


Fig. 5.8: Effect of nonlinearity on $\langle K_{ab} \rangle / \langle U_{ab} \rangle$.

5.5 フォノンの量子効果による影響

提案手法ではエネルギー等分配の法則を用いているが、これはフォノンの量子効果が現れるような低温域では成立しない。エネルギー順位の間隔 ΔE に比べて $k_B T$ がずっと大きいときに、実質的にエネルギー順位は連続であるとみなし、フォノンの量子効果による影響が少なくなる。

エネルギー順位の間隔の最大値 ΔE_{max} より $k_B T$ が大きい、即ち

$$\Delta E_{max} = \hbar \omega_{max} = k_B T_D \quad (5.21)$$

となる温度 T_D より高い温度である必要があるが、この温度 T_D はデバイ温度と呼ばれている。

Al のデバイ温度は 428[K] [22]である。提案手法では 450[K]以上で計算しているため、フォノンの量子効果による影響は少ないと思われる。

5.6 セルサイズの不足による影響

第四章では、Table 4.1 に示してあるようにセルサイズを $2 \times 2 \times 2$ 、原子数は 32 個として古典 MD 計算を行ったが、これは古典 MD 計算にしてはスケールが小さい。

セルサイズが小さいと、同じ原子から重複して力を受けてしまう。これは周期境界条件のためであり、同じ原子のコピーがカットオフ距離の内側にいる場合にこのような現象が起こる。具体的にはセル 1 辺の長さが原子間ポテンシャルのカットオフ距離の 2 倍以上でなければならないが [12]、第四章ではセル 1 辺が 8[Å]付近なのに対し、カットオフ距離の 2 倍が 13.0[Å]である。これでは物理的に不自然なことで系の挙動が不自然かつ不安定になる恐れがある。

この影響の一つとして、波数の小さい波（波長の大きい波）が再現できなくなる。周期境界であるため、セルサイズの 2 倍より長い波長の波が現れることはない。これにより PDOS における振動数の小さい範囲にセルサイズの影響が出てしまうという問題が考えられる。

第四章で用いた原子間ポテンシャル(Al: EAM: Mendelev)を用いて、セルサイズによる影響を調べた。原子を 4 個含む FCC 構造を単位セルとし、それを $2 \times 2 \times 2$ から $5 \times 5 \times 5$ まで大きくしたときの、それぞれのフォノン状態密度(PDOS)を Fig. 5.9 に、温度と体積の関係を Fig. 5.10 に、線膨張係数を Fig. 5.11 に示す (PDOS は積分して 1 になるように、体積は 1 原子あたりに換算してある)。

$2 \times 2 \times 2$ でも格子は FCC 構造を保っていることを確認した。また PDOS に不自然なピークは見られない。単元系結晶のフォノンには音響モードしか存在しないため振動数の小さい波は波数も小さいことに注意すると、Fig. 5.9 より確かに小さいセルサイズでは波数の小さい波を表現できていないことが分かる。また Fig. 5.10, Fig. 5.11 より、温度が上昇するにつれて小さいセルサイズほど体積、線膨張係数が小さく算出されていることが分かる。

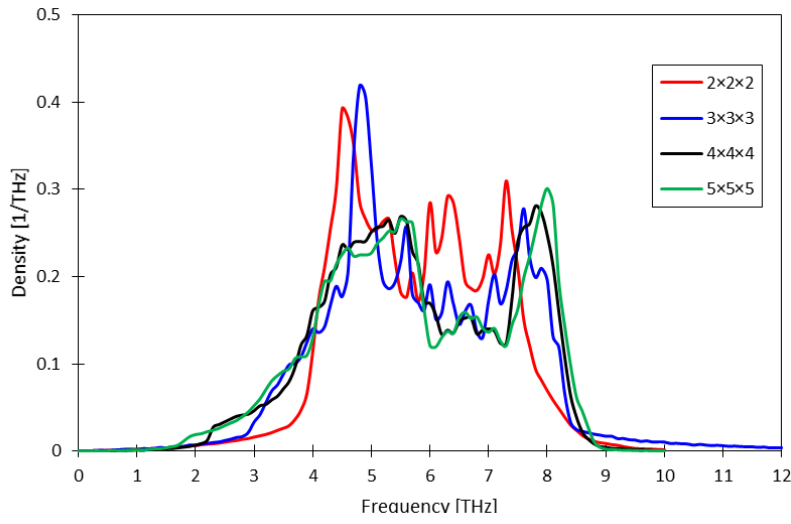


Fig. 5.9: Dependency of PDOS on cell sizes (classical MD).

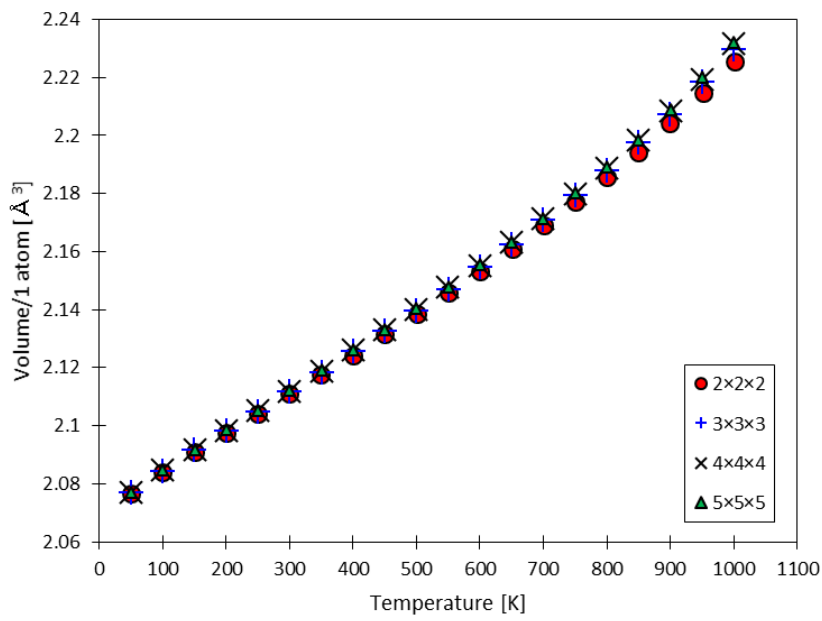


Fig. 5.10: Dependency of temperature-volume relation on cell sizes (classical MD).

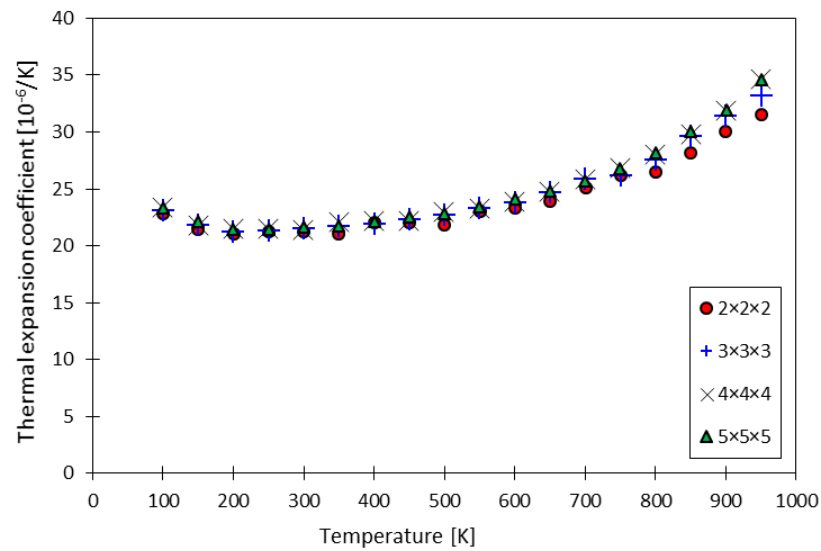


Fig. 5.11: Dependency of temperature-volume relation on cell sizes (classical MD).

高温になるほどセルサイズの影響が大きくなる理由を調査するために、MD と異なり高温域でも調和振動を仮定している第一原理 Quasiharmonic について、同様の検証を行った。式(2.26)において、逆空間上で和をとる K 点の数を増やす(メッシュを細かくする)ことは、実空間上でセルサイズを大きくとることに対応する。原子を 4 個含む FCC 構造を単位セルとし、Monkhorst-Pack 法 [31]を用いて K 点のメッシュを $2 \times 2 \times 2$ と $48 \times 48 \times 48$ にして計算したときの PDOS を Fig. 5.12 に、温度と体積の関係を Fig. 5.13 に示す。これを見ると、セルサイズにより再現される波数が変化しても、熱膨張にはほとんど影響していないことが分かる。

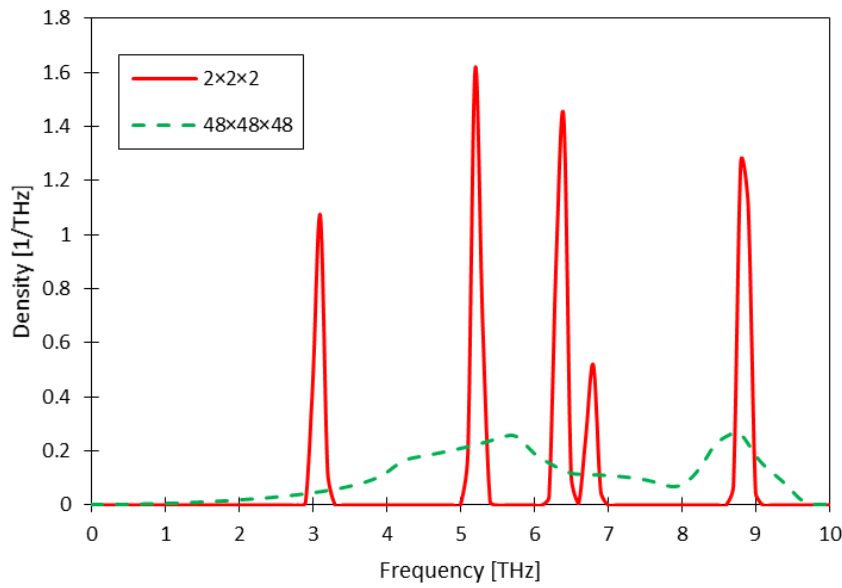


Fig. 5.12: Dependency of PDOS on K -point mesh (ab initio quasiharmonic).

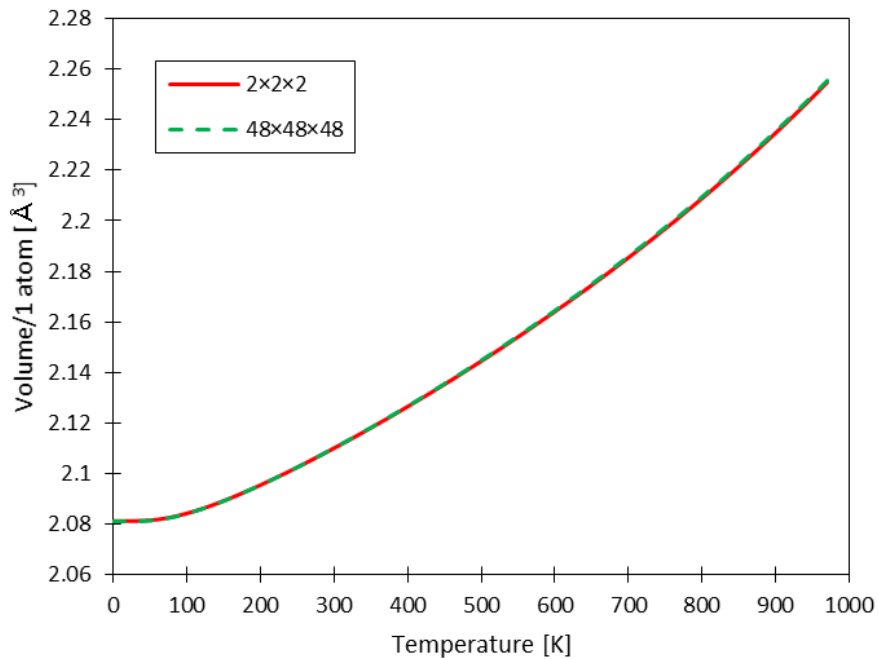


Fig. 5.13: Dependency of temperature-volume relation on K -point mesh (ab initio quasi harmonic).

古典 MD と第一原理 Quasiharmonic において、セルサイズが熱膨張に与える影響が異なっていた。これは 2 つの手法の違いから来る差、即ち振動の幾何学的非調和性がモデルに含まれているかどうかということが考えられる。

古典 MD では振動の幾何学的非調和性がモデルに含まれており、それには熱収縮の効果があることを 2.3.6 項で議論した。この幾何学的非調和性は特に、振動の腹と節になる 2 原子間の距離が小さい波、即ち波数の大きい波で影響が強くなる。セルサイズが小さいと波数の大きい波が支配的になるため、それを周期境界条件にした系は幾何学的非調和性の影響を強く受け、過剰な熱収縮が起こる。よって Fig. 5.10 では、セルサイズが小さいほど温度の上昇につれ体積が小さく算出されたのではないかと考えることができる。

以上の議論より、第四章の結果 (Fig. 4.14, Fig. 4.16) が実験値を小さめに推定しているのは、セルサイズが小さいことが原因の 1 つであると考えられる。Fig. 5.10 を見るとセルサイズが $3 \times 3 \times 3$ 以上ではほとんど体積に差が出ていないため、提案手法においてセルサイズを $3 \times 3 \times 3$ にして計算すれば、この影響をほとんど受けていない結果が得られると思われる。

5.7 第一原理計算後の圧力分布の妥当性

古典 MD 上では圧力分布はガウス分布に従っていた。古典 MD 上での圧力 P_{MD} が提案手法によって P_{ab} になったとすると、もし

$$P_{ab} = aP_{MD} + b \quad (\text{ただし } a, b \text{ は定数}) \quad (5.22)$$

という関係が成り立っていれば、 P_{ab} もガウス分布に従う [39]。もし提案手法によって P_{MD} が非線形に変換されていれば、 P_{ab} の分布はガウス分布にならず、不自然な結果を与えてしまう可能性がある。

第四章で提案手法により計算した Al(EAM; Mendelev) の各温度 (450, 600, 750, 900[K]) におけるサンプルについて、体積 (515.65667, 531.441, 547.54419, 563.96994, 580.71993[Å³]) ごとに、古典 MD 上での圧力を横軸に、提案手法で計算後の圧力を縦軸にプロットしたものを Fig. 5.14 に、またそれぞれの相関係数を Table 5.6 に示す。

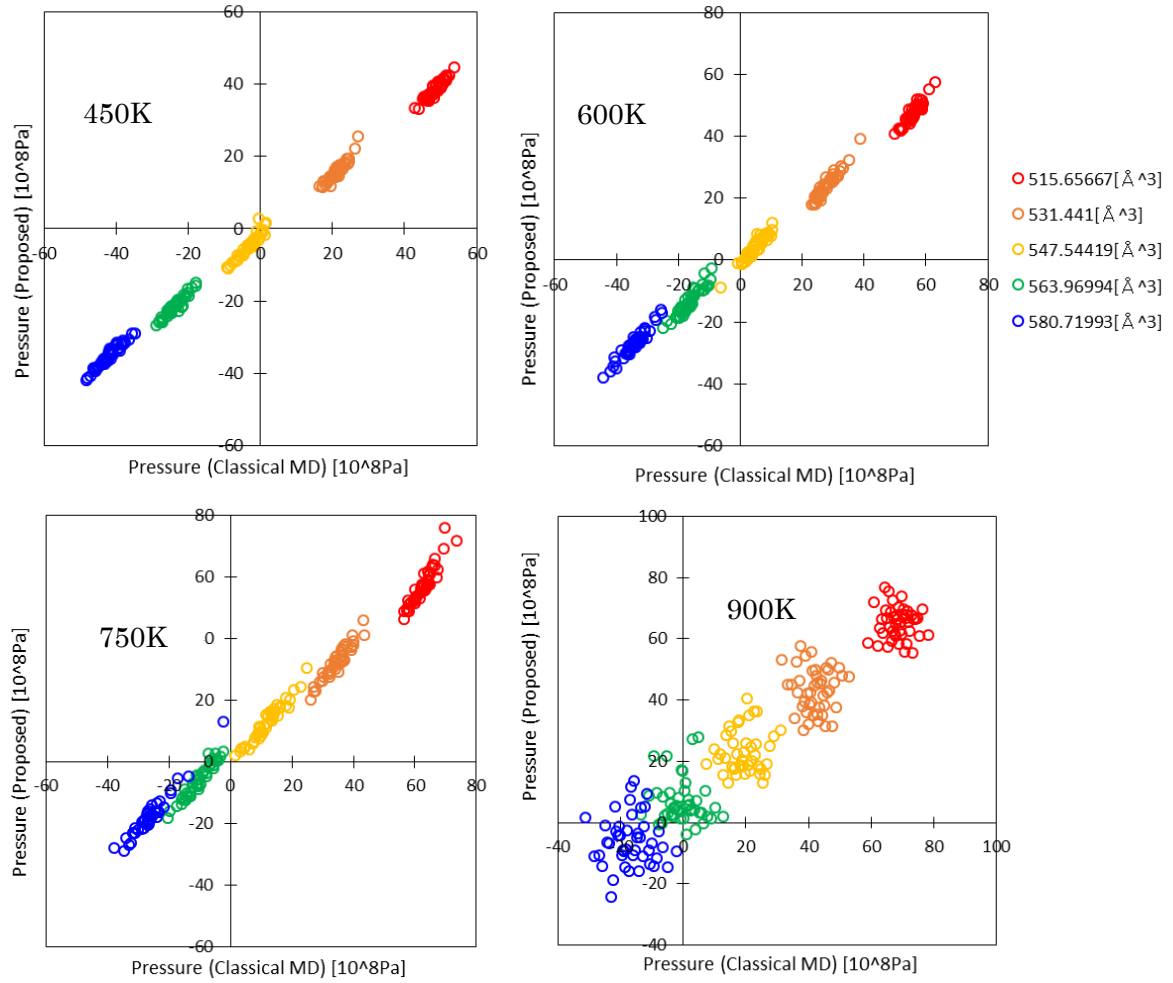


Fig. 5.14: Pressure comparison between classical MD and the proposed method.

	450K	600K	750K	900K
515.65667[Å ³]	0.941837	0.931022	0.936674	-0.05374
531.441[Å ³]	0.937811	0.967586	0.950029	-0.03419
547.54419[Å ³]	0.952104	0.951975	0.971233	0.095361
563.96994[Å ³]	0.95268	0.944566	0.963777	-0.08817
580.71993[Å ³]	0.971637	0.965343	0.971914	0.007643

Table 5.6: Correlation coefficient between P_{MD} and P_{ab} .

450K, 600K, 750K については, 各体積で圧力がおよそ式(5.22)に従っており, 第一原理計算後も圧力分布が妥当になると思われる. しかし 900K のときは大きくばらつき, 相関がなくなっている. これは, 900K が古典 MD 上の融点に近いためであると考えられる (5.8 項で議論する). そのため, 900K では第一原理計算後の分布は不自然な分布となり, 結果に影響を与えている可能性がある.

5.8 融点の調査

第四章で用いた Al の原子間ポテンシャル(EAM: Mendelev)の融点を調査したところ, 1000~1050[K]の間であることが分かった.

Table 5.5 で 900[K]において, 運動エネルギーの平均 $\langle K_{MD} \rangle$ よりポテンシャルエネルギーの平均 $\langle U_{MD} \rangle$ のほうが大きくなっていた. これは温度が融点に近づくにつれ, 固体から液体への相転移に必要なエネルギーの分, ポテンシャルエネルギーが $(3/2)k_B\langle T \rangle$ よりも大きくなったためであると考えられる.

同様に, Fig. 5.14 で 900[K]において, P_{MD} と P_{ab} の相関がなくなっていたが, これは, 融点付近で原子の運動が極端に激しくなったためであると考えられる.

提案手法は高温域での使用を目的としているが, 温度が融点付近ではこのような問題が発生し, 結果に影響を及ぼす可能性がある. 第四章の結果 (Fig. 4.14, Fig. 4.16) において最後の点で線膨張係数の値が他の点と比べて大きくなっているのも, このことが原因の一つであると考えられる. そのため, 融点に近くなるほどの高温では提案手法を用いないか, もしくは融点付近では原子の振る舞いが大きく変わるため注意深く取り扱う必要がある.

5.9 提案手法の適用可能範囲とモデルの妥当性について

これまで行ってきた, 提案手法の適用可能範囲とモデルの妥当性の考察についてまとめる.

本提案手法は, 振動の様子が異なる複数のポテンシャルについて, 同様の結果となることを示した. ただし, これらは少なくとも安定状態の結晶構造, 凝集エネルギー, 格子定数, 弾性定数については一致しており, これらが異なる場合については本研究では検証を行っていない. そのため, どのような物性が重要なのか, どのような物性が古典 MD で再現できていれば提案手法で線膨張係数を精度良く算出できるのかを, これから調査していく必要がある.

古典 MD 上のポテンシャルエネルギーが第一原理計算によって非線形に変換されると, 第一原理計算後に等分配の法則が成り立たなくなることが分かった. 本手法を適用するに

あたり，エネルギーの対応について線形性が保たれているか確認する必要がある．

セルサイズが小さいと過剰な熱収縮が起こることが分かった．よって，古典 MD 上で温度と体積の関係を求め，それを元に最低限必要なセルサイズを決めることで，その影響を選らうことができると考えられる．今回の系では， $3 \times 3 \times 3$ のセルサイズで計算を行えばより精度が向上すると思われる．

ほかにも，計算するサンプルの数を増やしたり，第一原理計算の計算条件（ k 点の数やエネルギーカットオフなど）を厳しくしたりすることでも精度が上がるとと思われる．結果の不確かさについて定量的な評価を行い，精度が十分であることを確認する必要がある．

第6章 結論と展望

6.1 結論

本研究では、実験値を用いずに、高温域における非調和性を考慮した線膨張係数の算出手法を提案した。古典 MD を用いて非調和的な格子の大変形をモデル化し、そこからの物性値算出に第一原理計算を用いることで実験値への合わせこみを行うことなく精度良く線膨張係数を算出することを目指した。

実際に提案手法を用いて Al の線膨張係数を算出したところ、線膨張係数が古典 MD の結果から改善されたが、実験値より少し低めに算出され、また最高温の点で不自然に高い値となった。そのため、その原因を考察し、提案手法の更なる精度向上について検討を行った。

用いる原子間ポテンシャルを変えて解析を行い、それぞれの原子間ポテンシャルによる古典 MD の結果を提案手法によって改善できることが分かった。また古典 MD 上の差を提案手法により減らせることが分かった。提案手法では、古典 MD 上での運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの分配率が第一原理計算上でも保存されるという仮定を用いたが、これが妥当であることを検証した。セルサイズが小さすぎると過剰な熱収縮などの問題が起こりうるということが分かった。古典 MD 上での圧力分布はガウス分布であるが、第一原理計算後もガウス分布になり、不自然なアンサンブルにならないことを確認した。制御する温度が古典 MD 上での融点に近いと、原子の挙動が不自然になり結果に影響を及ぼす可能性があることが分かった。

6.2 課題と展望

6.2.1 課題

提案手法では用いる原子間ポテンシャルに何の条件も要求していないが、実際は原子間ポテンシャルによって結果が変わる。用いる原子間ポテンシャルのどのような性質が合っていれば線膨張係数が再現できるか、調査しなければならない。また、セルサイズを大きくして計算し、結果がどう変わるかを調査しなければならない。

本論文では提案手法の検証に Al しか用いておらず、そのため考察・議論が一般性に欠けている。そのため、その他の金属にも提案手法を適用し、考察を深めて提案手法を改善していく必要がある。また、振動の非調和効果による熱収縮は Al の融点以下では見られない。そのため他の金属について、熱収縮が見られるような温度域で提案手法を適用し、非調和効果をモデルに取り入れたことが結果にどう反映されているかを確認しなければならない。

6.2.2 展望

本手法を改善していき，最終的には実験値を必要とせず非調和効果を取り入れた新しい線膨張係数算出手法となることが期待される．

また，振動の非調和性が影響を及ぼすようなその他の物性値についても，本手法を応用することで精度良く算出することが可能になると考えられる．

参考文献

1. 株式会社東レリサーチセンター, 革新技術と応用熱膨張制御技術, 黎明社(2011).
2. S.M. Foiles, M.S. Daw, Phys. Rev. B, Vol. 38, 12643-12644 (1988).
3. S. Narasimhan, S. Gironcoli, Phys. Rev. B, Vol. 65, 064302 (2002).
4. Y. Wang, Z.K. Liu, L.Q. Chen, Acta Mater., 52, 2665-2671 (2004).
5. Y. Tsuru, M. Shimazu, M. Shiono, M. Morinaga, Jpn. J. Appl. Phys., 48, 111405 (2009).
6. Y. Tsuru, M. Shimazu, M. Shiono, M. Morinaga, Jpn. Appl. Phys., 49, 045701 (2010).
7. E. Wimmer, Mater. Sci. Eng. B, Vol.37, No.1, 72-82 (1996).
8. 熊谷知久, 泉聡志, 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 77, No. 783, 2026-2040 (2011).
9. 高本聡, 東京大学修士論文 (2014).
10. S. Takamoto, S. Izumi, T. Nakata, S. Sasaki, S. Oinuma, Y. Nakatani, Model. Sim. Mater. Sci. Eng., 23, 1, 015010 (2015).
11. 朝倉健一, 東京大学卒業論文 (2015).
12. 泉 聡志, 機械・材料設計に生かす実践分子動力学シミュレーション, 森北出版 (2013).
13. W.G. Hoover, Phys. Rev. A, 31, 1695 (1985).
14. J.E. Jones, Proc. R. Soc. Lond. A, Vol.106, 738, 463-477 (1924).
15. M.S. Daw, M.I. Baskes, Phys. Rev. B, Vol. 29, 12, 6443 (1984).
16. M.W. Finnis, J.E. Sinclair, Phil. Mag. A, Vol.50, No.1, 45-55 (1984).
17. J.P. Predew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
18. P.E. Blochl, Phys. Rev. B, Vol. 50, 17953-17978 (1994).
19. D. Marx, J. Hutter, Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, J. Grotendorst(Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series, Vol. 1, 301-449 (2000).
20. R. Car, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., 55, 2471 (1985).
21. N. Ashcroft, N. Mermin, 固体物理の基礎(下・I) -固体フォノンの諸問題-, 吉岡書店 (1982).
22. C. Kittel, 第7版 固体物理学入門上, 丸善 (1998).
23. C.M. bishop, パターン認識と機械学習 上, 丸善 (2012).
24. S. Plimpton, J. Comp. Phys., 117, 1-19 (1995).
25. Sandia National Labs, LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), <http://lammps.sandia.gov>.
26. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B, 47, 558 (1993).
27. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B, 49, 14251 (1994).
28. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mat. Sci., 6, 15 (1996).

29. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B, 54, 11169 (1996).
30. M.I. Mendeleev, M.J. Kramer, C.A. Becker, M. Asta, Phil. Mag. 88, 1723-1750 (2008)
31. H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
32. Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, P.D. Desai, Thermophysical properties of matter thermal expansion, New York: Plenum Press (1975).
33. A. Togo, I. Tanaka, Scr. Mater., 108, 1-5 (2015).
34. J.M. Winey, A. Kubota, Y.M. Gupta, Model. Sim. Mater. Sci. Eng. 17, 055004 (2009).
35. X.Y. Zhou, R.A. Johnson, H.N.G. Wadley, Phys. Rev. B, 69, 144113 (2004).
36. M. Kresch, M. Lucas, O. Delaire, J.Y.Y. Lin, B. Fultz, Phys. Rev. B 77, 024301 (2008).
37. G. Simmons, H. Wang, Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties, Cambridge(MA), MIT Press (1977).
38. 能勢修一, <http://www.phys.keio.ac.jp/guidance/labs/riron/pdf/nosenote2.pdf>.
39. 柴田文明, 確立・統計 理工系の基礎数学 7, 岩波書店 (2001).

謝辞

本研究を行うにあたり，泉聡志教授には研究内容について様々な助言を頂きました。またお忙しい中，定期的に進捗報告・相談会を行って頂きました。大変感謝しております。

酒井信介教授には，要所で研究内容に対する助言や指摘を頂きました。特にデータの統計について，様々なご指摘を頂きました。深く感謝しております。

また，教授方には鉄道博物館（特別コース）や JR 東日本の研究所の見学など，特別な体験の機会を与えて頂きました。多くの刺激を受け，自分の見識が広まりました。誠にありがとうございました。

波田野助教には，発表の機会で助言を頂きました。ありがとうございました。

本研究を進めるにあたって，高本さんには非常にお世話になりました。ソフトの使い方や論文の調べ方，研究する分野の基礎知識から始まり，研究方針の相談，研究の進め方，結果の解釈にいたるまで，研究の仕方が全く分からない私を 1 から指導して下さいました。感謝してもしきれません。

打ち合わせの際に，東芝の生沼様にはご指摘や今後の方針などを頂きました。厚くお礼申し上げます。

研究室のスタッフの皆様や先輩方，同期の皆様のおかげで大変楽しい研究室生活を送ることができました。ありがとうございました。