

卒業論文

結晶の圧縮・膨張のスペクトル表示

関西学院大学理工学部

情報科学科 西谷研究室

27011559 菊岡 達也

2018年3月

目次

第1章 序論	3
第2章 基本的事項および研究背景	4
2.1 小傾角粒界エネルギーの問題点	4
2.2 歪場の視覚化	5
2.3 pseudoVASP	7
第3章 結果と議論	8
3.1 EAM potential	8
3.2 EAM ポテンシャルによる E-V 曲線	9
3.3 スペクトル表示の実装	11
3.4 原子配置での実装	15
第4章 結論	20

目 次

2.1	粒界エネルギーの角度依存性	5
2.2	GPA により表示された可視化クラック先端の歪場	6
3.1	結合エネルギーの体積依存性	10
3.2	色環の表示, および対応する hue 角度と rgb 値.	12
3.3	赤から青までの色環を使った最初の試み.	13
3.4	赤から青を使った二つ目の試行 code.	14
3.5	粒界原子の局所的な圧縮, 膨張環境によるスペクトル表示.	17
3.6	粒界原子の圧縮, 膨張環境によるスペクトル表示.	18

第1章 序論

西谷研では第一原理計算による粒界エネルギーの計算を実行してきた。これは、粒界に存在する転位の性質を解明するための計算である。しかし、系全体のエネルギー変化だけでは、転位あるいは粒界近傍でどのような変化が起こっているかを詳細に検討することが難しかった。

昨年、西谷は粒界の局所的なエネルギーを解析するために、EAM(Embedding atom method)という、経験的な原子間ポテンシャルの一種を用いて原子ごとのエネルギーを解析する手法を開発した。しかし、エネルギーだけからわかる情報は限られていた。

EAMは経験的な、fitting parameterで現実の物性値に合わせることが可能であり、原子の間の相互作用をバネモデルで記述される。そこで、このバネの自然長に戻る挙動に似せてバネの引力斥力、すなわち圧縮、膨張の様子を視覚化することを本研究の目的とする。

第2章 基本的事項および研究背景

2.1 小傾角粒界エネルギーの問題点

粒界エネルギーの角度依存性を説明する Read-Shockley の転位モデルと実験値とは齟齬が生じている。図 2.1 はそれぞれ実験値, EAM ポテンシャルで緩和した値, 第一原理計算による値である。図 2.1 下パネルは粒界エネルギー (E) の傾角 (θ) 依存性を, 図 2.1 上パネルは Read-Shockley の理論式から予測される依存関係

$$\frac{E}{\theta} = A - B \log \theta \quad (2.1)$$

を取っている。図 2.1 の上パネルから明らかなように 0° 付近と 90° 付近でのエネルギーの差はほとんどない。転位モデルによる予測は EAM 計算値に見られるように, 幾何学的に必要なバーガスベクトルの大きさの違いから 0° 付近の傾き (B) が 90° 付近の傾きより大きくなっている。このように実験と計算結果に違いが現れる原因は分かっておらず, 他の側面から予測を立てることによって実験値に近い値を得るか, あるいは予測値が外れる原因を探ることが望まれる。

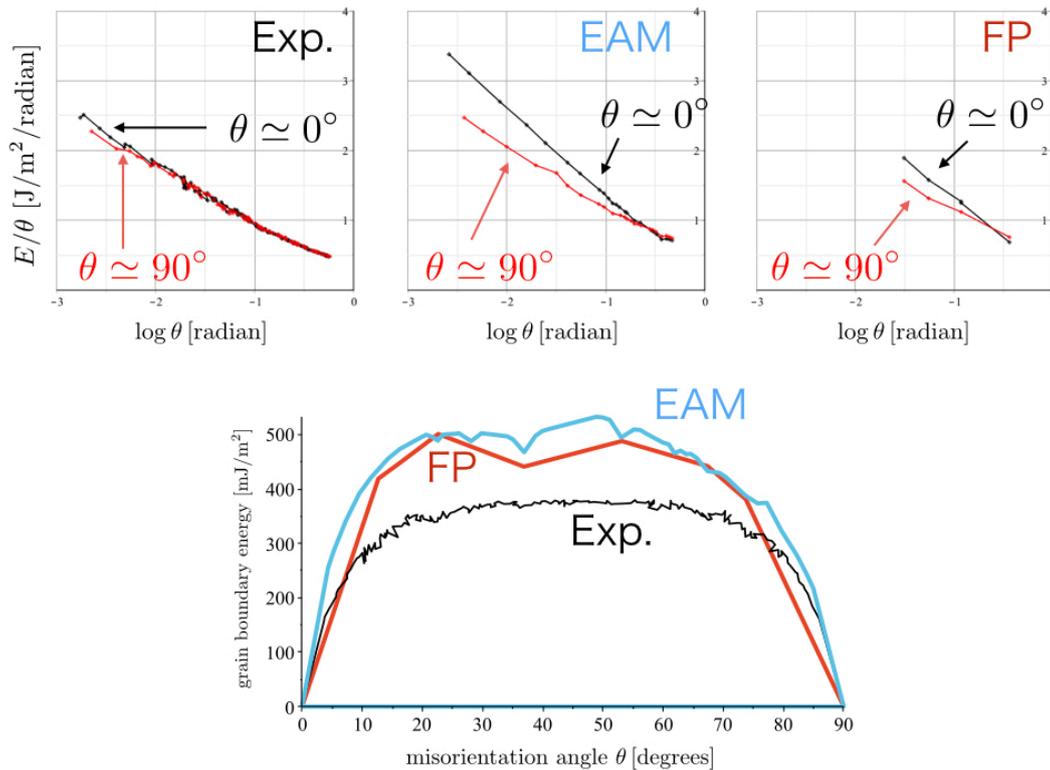


図 2.1: 粒界エネルギーの角度依存性. 上パネルはそれぞれ実験値, EAM ポテンシャルにより緩和した値, および第一原理計算で得られた値をそれぞれ 0° , 90° 近辺で示した. 下パネルは全ての結果を 0° から 90° で示した.

2.2 歪場の視覚化

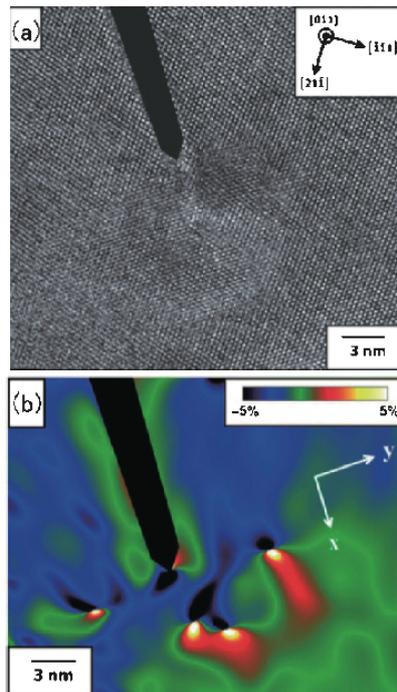
転位の周りの歪場の可視化をする強力な手法として, Geometrical Phase Analysis (GPA) が開発され, 広く基本的な電子顕微鏡観察ツールとして利用されている.

GPA は Hytch らによって導入された [1]. この基本的な手順を Dombrowski [2] の記述に従って記すと次の通りである.

1. HREM (high resolution electron microscopy) イメージのフーリエ変換を計算する.
2. 強い反射の一つの周りを小さくマスクする.
3. この像の逆フーリエ変換を行う.

4. 得られた複数のイメージの位相を求めて，原子層のズレを決定する．
5. 変位場の微分を解析し，局所的な歪成分を導出する．

図 2.2はクラック先端に存在する転位による遮蔽場の様子を GPA によって視覚化した様子が示されている．GPA を用いると転位の上下での圧縮場と膨張場を色の違いによって表示，区別することが可能となる．



GPA(geometrical pose analysis)により表示された可視化クラック先端の歪場。
「亀裂先端転位と脆性 延性遷移挙動」,田中将己 定松. 直 東田賢二, あたりあ, 56
巻 (2017) 10 号 p. 597-603.

図 2.2: GPA(geometrical phase analysis) により表示された可視化クラック先端の歪場 [3].

Dombrowski[2]には幾つもの例を使って具体的な手順が示されている．VASP の構造緩和で得られた原子位置を使って，GPA を施して，局所歪場を求めることは可能である．しかし，本研究ではこのフーリエ変換による手法をとらず，後述する経験的ポテンシャル EAM の性質を利用して，局所歪場を計算する手法を開発し，粒界の転位へ適用する．

2.3 pseudoVASP

pseudoVASP とは 2013 年度に中井が作成した短時間で VASP とほぼ同等の計算を実行する計算プログラムである。VASP は計算精度が高く信頼できるが、その精度の高さゆえに、計算時間がかかる。例えば、50 原子程度の Al の boundary の計算でも 1 時間程度の時間がかかる。pseudoVASP は計算ルーチンの開発段階での turnaround(作業で注文を受けてから処理をして発送するまでの行程にかかる時間であるが、queue システムを使った計算で job を submit して計算が終了するまでの時間を指す)を短縮することを目的に開発された。

pseudoVASP は計算時間を短縮するため、第一原理計算を用いる VASP と違い、経験的な原子間ポテンシャルを用いる。これにより pseudoVASP は VASP で計算を行った時に比べ、およそ 1/70 にまで計算時間を短縮している。

VASP とは POSCAR と呼ばれる計算モデルに関するファイルを用いる。POSCAR は格子ベクトルなどユニットセルの形状に関する情報や原子の位置が記述されている。出力として、OUTCAR ファイルを作成する。OUTCAR は計算モデルの系全体のエネルギーやフォース、原子座標、計算時間などが記される。pseudoVASP もこの読み込むファイルと出力されるファイルを同様のファイル名、似たフォーマットを使っている。

本研究では、この pseudo_vasp を足場に、解析ソフトを実装していく。

第3章 結果と議論

3.1 EAM potential

Embedding Atom Method(EAM) は, 80 年代の終わりから金属系の物性をよく再現する標準ポテンシャルとして多くの研究で用いられている [3]. EAM の表式は, i -原子の周りの j -原子との相互作用から,

$$\begin{aligned} E_i &= E_{\text{repulsive}} + E_{\text{binding}} \\ &= \sum_j \phi(r_{ij}) - \sqrt{\rho} \\ \rho &= \sum_j h(r_{ij})^2 \end{aligned}$$

で求められる. ϕ, h それぞれの相互作用は, $i - j$ 間の原子間距離 r_{ij} を用いて, 物理的な考察から

$$\begin{aligned} \phi(r_{ij}) &= A0 \exp(-pr_{ij}) \\ h(r_{ij}) &= B0 \exp(-qr_{ij}) \end{aligned}$$

と表現される.

Al に対しては,

$$\begin{aligned} A0 &= 69.1378255 \\ B0 &= 12.47431958 \\ P &= 2.148157653 \\ PQQ &= 2.893854749 \\ Q &= 0.7423170267 \end{aligned}$$

とそれぞれの parameters を決定している. これは現実の Al の物性値,

物性	値
----	---

格子定数	$a_0 = 4.014 \text{ \AA}$
凝集エネルギー	$E_0 = -3.39 \text{ eV}$
体積弾性率	77 GPa

に合わせている. poq の決め方には任意性があり, 原子空孔の生成エネルギーに合わせて.

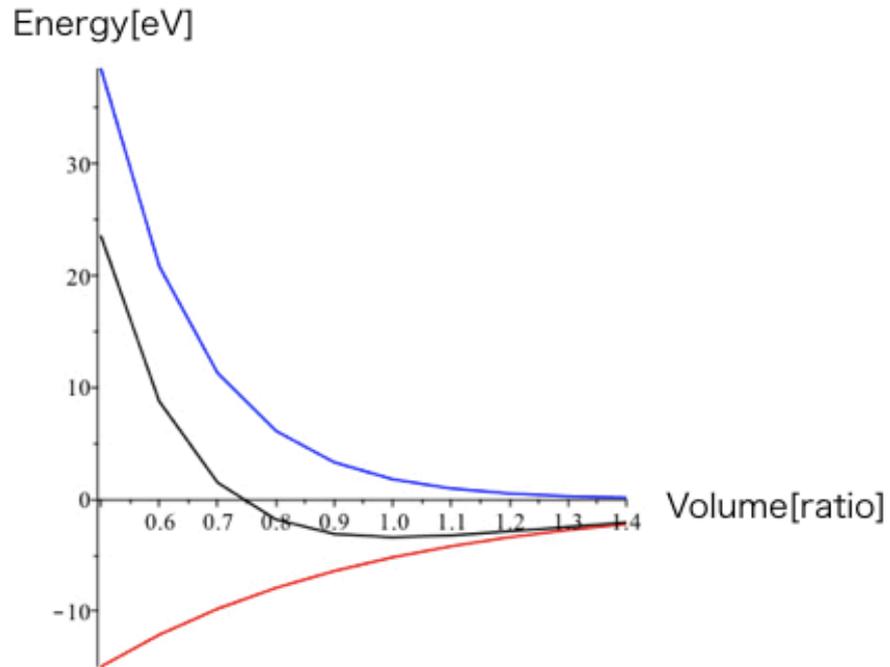
この EAM の引力項と斥力項の振る舞いを利用して, 粒界において原子それぞれが圧縮環境にあるか, 膨張環境にあるかを示すことを目論んでいる.

3.2 EAM ポテンシャルによる E-V 曲線

Al に対して fit した EAM ポテンシャルの E-V カーブ (エネルギー体積曲線) を描くと図の通りとなる. 横軸は安定状態の体積を 1 とした比を, 縦軸はエネルギー値を eV で表示している. 黒色のカーブが対応する. 青色でしめした斥力項 $E_{\text{repulsive}}$ は単調に減少し, 赤色で示した引力項 E_{binding} は単調に増加している. それらの和となるトータルエネルギー E_{total} は, 体積の小さいところでは斥力的であるが, 1.0 のところで最安定となり, 体積の増加とともに緩やかに引力的な傾向を示す.

eam.rb を実行して得られた e-v の数値結果は次の通りである.

volume	repulsive	binding	total	ratio
0.50000	38.53674	-14.96128	23.57547	2.58
0.60000	20.85790	-12.10155	8.75636	1.72
0.70000	11.28928	-9.78843	1.50085	1.15
0.80000	6.11029	-7.91745	-1.80716	0.77
0.90000	3.30718	-6.40409	-3.09691	0.52
1.00000	1.79000	-5.18000	-3.39000	0.35
1.10000	0.96883	-4.18988	-3.22105	0.23
1.20000	0.52438	-3.38902	-2.86464	0.15
1.30000	0.28382	-2.74124	-2.45742	0.10
1.40000	0.15362	-2.21727	-2.06365	0.07



EAMによって求めた、total energyと反発(repulsive), 結合(binding)エネルギーの体積依存性.

図 3.1: EAM によって求めた、total energy と反発 (repulsive), 結合 (binding) エネルギーの体積依存性. 横軸は安定状態を 1 とした時の比を, 縦軸はエネルギー値 (eV) を表示している

ここで, 表の最後の列に示した ratio は $E_{\text{repulsive}}$ と E_{binding} との比を示している. 最安定の体積では, 0.35 という値を示している. この値は, EAM の性質から, パラメータ poq の逆数と一致する. すなわち,

$$> 1/2.893854749 = 0.3455598455$$

が精確な値である.

平衡状態よりも圧縮した時には, この値よりも, ratio は上昇する. 一方, 膨張した時には, ratio は下降する. この変化は単調である. さらに, 配位数が変わった場合でも同じ傾向を示す. これを目安にして, 圧縮と膨張の区別, あるいは視覚化を考えた.

3.3 スペクトル表示の実装

前節で導入した `ratio` に従って原子の膨張、圧縮にともなう変化を視覚化することを試みる。図 2.1 に示したようなスペクトル表示が見やすいとされるので、こういった視覚化に多用される HSV 表示を試みる。

HSV モデル (英: HSV model) は色相 (Hue), 彩度 (Saturation · Chroma), 明度 (Value · Lightness · Brightness) の 3 つの成分からなる色空間を意味している。HSL 色空間 (Hue, Saturation, Lightness) あるいは HSB 色空間 (Hue, Saturation, Brightness) とも呼ばれる??。

なかでも、HUE 色相は色の主波長を定義し、色相はスペクトルに沿った波長位置を意味する。

HUE 色相から RGB への変換は

```
def hsv_to_rgb h, s, v
  s /= 100.0
  v /= 100.0
  c = v * s
  x = c * (1 - ((h / 60.0) % 2 - 1).abs)
  m = v - c
  r, g, b = case
    when h < 60 then [c, x, 0]
    when h < 120 then [x, c, 0]
    when h < 180 then [0, c, x]
    when h < 240 then [0, x, c]
    when h < 300 then [x, 0, c]
    else [c, 0, x]
  end
  # [r, g, b].map{|channel| ((channel + m) * 255).ceil }
  [r, g, b].map { |channel| ((channel + m)) }
end
```

となる [5]. これをそのまま表示すると, 図 3.2 のようにスペクトルが赤から始まって, 緑, 青を通過して, 赤に戻る色環が構成される. 図 3.2 の下部のテキスト領域には, HUE の角度から RGB に変換された値が記されている.

スペクトル表示の調整

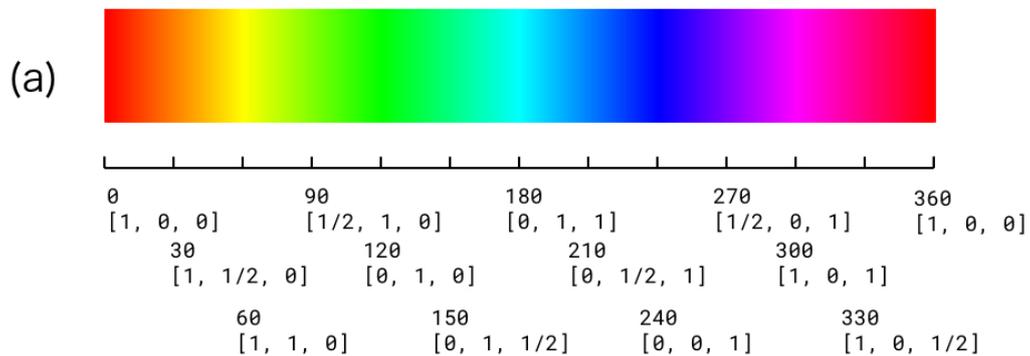


図 3.2: 色環の表示, および対応する hue 角度と rgb 値.

この研究では, 赤から緑を通過して, 青の領域だけを使って表示することを考える.

領域を制限することを考えて, 60 度で色環を作るのではなく, 0 度から 240 度での変化だけを取り出すことを考える. そうすると,

```
def hsv_to_rgb2(h, s, v)
  s /= 100.0
  v /= 100.0
  c = v * s
  x = (h % 180.0) / 180.0
  m = v - c
```

```

r, g, b = if h < 180 then [1 - x, x, 0]
          else [0 , 1 - x, x]
          end

[r, g, b].map { |channel| ((channel + m)) }
end

```

というコードが考えられる。これを表示すると図 3.3 のようになる。これだと、赤と緑、および緑と青の間に色が黒くなるどころが 現れる。

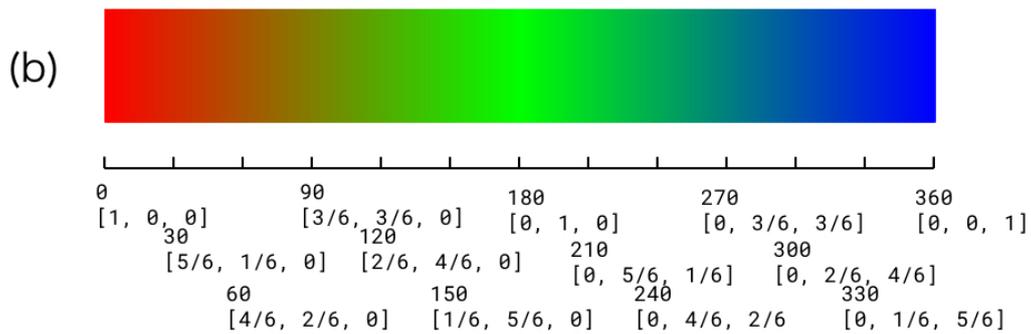


図 3.3: 赤から青までの色環を使った最初の試み。

そこで、次のようなコードに書き換えた。

```

def hsv_to_rgb4(h, s, v)
  s /= 100.0
  v /= 100.0
  c = v * s

```

```

x = (h % 90.0) / 90.0
m = v - c

r, g, b = if h < 90 then [1, x, 0]
           elsif h < 180 then [1 - x, 1, 0]
           elsif h < 270 then [0, 1, x]
           else [0, 1 - x, 1]
           end

[r, g, b].map { |channel| ((channel + m)) }
end

```

これだと、図 3.4 のようになり、赤と緑の間に黄色が、緑と青の間に薄青が入り、当初意図していた色環が再現されている。

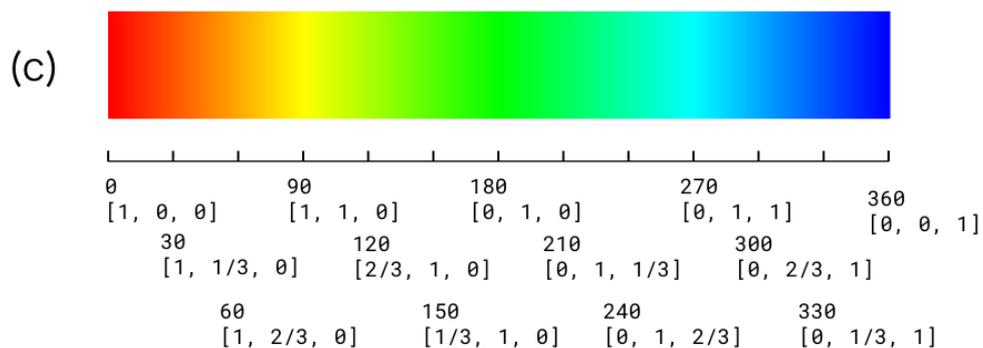


図 3.4: 赤から青を使った二つ目の試行 code.

この hue から rgb へ変換された数値から予測される通り、当初の full version に置き換

えると

```
rot_dev = 12
(rot_dev+1).times do |dx|
  p mark = (dx)*360/rot_dev
  draw_line(mark,65,mark,70)
  p hsv_to_rgb2(mark, 100, 100)
  p hsv_to_rgb_full(mark/360.0*240, 100, 100)
end
```

とすればいいことがわかった。すなわち、色環の0-360度での変化を、0-240度の変化に scaling し直すことで意図したスペクトルが得られることがわかった。

しかし、表示されたスペクトルを見ると、緑の領域が広くなり、色の変化がわかりにくくことが判明した。当初は、このまま進めるが、緑の領域を狭めるような適当なフィルターを挟む必要があるかもしれない。

3.4 原子配置での実装

前節で実装したスペクトル強度に従った原子の圧縮、膨張の様子を配置することを考える。

まず、原子ごとの情報を表示すると、

```
> eam show_atom POSCAR_0_3315_46_inner_relax_-4_1
no    x          y          z          nl     ene     ratio
0     9.52156    0.14174    0.00000    12    -3.38408 0.35
1    11.47439    0.18425    2.02070    12    -3.38278 0.35
2    11.30690    2.27465    0.00000     9    -3.15115 0.37
3     9.61317    6.40485    0.00000     9    -3.07975 0.27
4     0.01177    1.86318    2.02070    12    -3.38423 0.35
5    13.39236    0.56963    0.00000    12    -3.37748 0.35
6    13.01531    2.72727    2.02070    11    -3.30442 0.34
```

```

7  15.25712    1.04848    2.02070  12  -3.37997  0.34
8  14.89293    3.13531    0.00000  12  -3.38037  0.34
9  12.28620    4.76267    0.00000  10  -3.20581  0.30
10 11.72842    6.58663    2.02070  11  -3.28851  0.30

```

以下略

となる。このデータの最後に表示されている ratio に従って色付けを行う。これを実行するコードは次の通りである。

```

desc 'view', 'viewing example for eam analyser'
def view(*argv)
  puts "view options:\n 1st for unit(0) or periodic(1), default 0,"
  puts " 2nd in nl, ene, ratio, default ene."
  file = argv[0] || './POSCAR_0_3315_46_inner_relax_-4_1'
  extend_switch = argv[1].to_i || 0
  ene_switch = argv[2] || 'ene'

  $model = EAM.new( file )
  @view = TwoDView.new( $model.return_data )
  @view.set_data( x_lat: $model.lt[0], y_lat: $model.lt[1], cx: 20, scale: 4 \
)
  @view.draw_atom_by_val( extend_switch, :val => ene_switch.intern )
  @view.finish
%   system('open -a safari view.svg')
end

```

これにしたがって打ち出されたデータは次の通りである。

```

> eam view POSCAR_0_3315_46_inner_relax_-4_1 1 ratio
view options:
 1st for unit(0) or periodic(1), default 0,
 2nd in nl, ene, ratio, default ene.

```

```
min_n1 = 9.0000 [eV]
max_n1 = 12.0000 [eV]
min_ene = -3.3845 [eV]
max_ene = -3.0797 [eV]
min_ratio = 0.2688 [eV]
max_ratio = 0.3695 [eV]
```

圧縮・膨張によるスペクトル表示

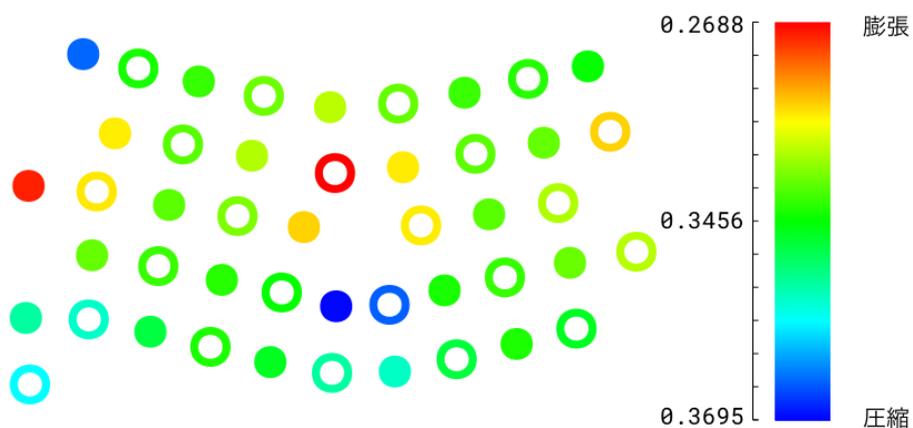


図 3.5: 粒界原子の局所的な圧縮，膨張環境によるスペクトル表示.

図 3.5には”POSCAR_0_3315_46.inner_relax_-4_1” という 46 原子の小さい系で表示している．スペクトルは右の縦棒で記した色で，それぞれ膨張・圧縮に対応した値から求めた．この計算の code は次の通りである．

```
min_e = enes.sort[0]
max_e = enes.sort[-1]
mid_e = 0.3456
```

```

printf("min_{sel} = %7.4f [eV]\nmax_{sel} = %7.4f [eV]\n", min_e, max_e)
ret = []
enes.each { |ene|
  if ene < mid_e
    ret << 180 - (mid_e - ene) / (mid_e - min_e) * 180
  else
    ret << 180 + (ene - mid_e) / (max_e - mid_e) * 180
  end
}

```

平衡状態の値を中心に，最大圧縮と最大膨張との間を線形 (linear) にスケールしている。
さらに大きな 152 原子の系を緩和させた後の画像は図 3.6 のようになる。気がついた点

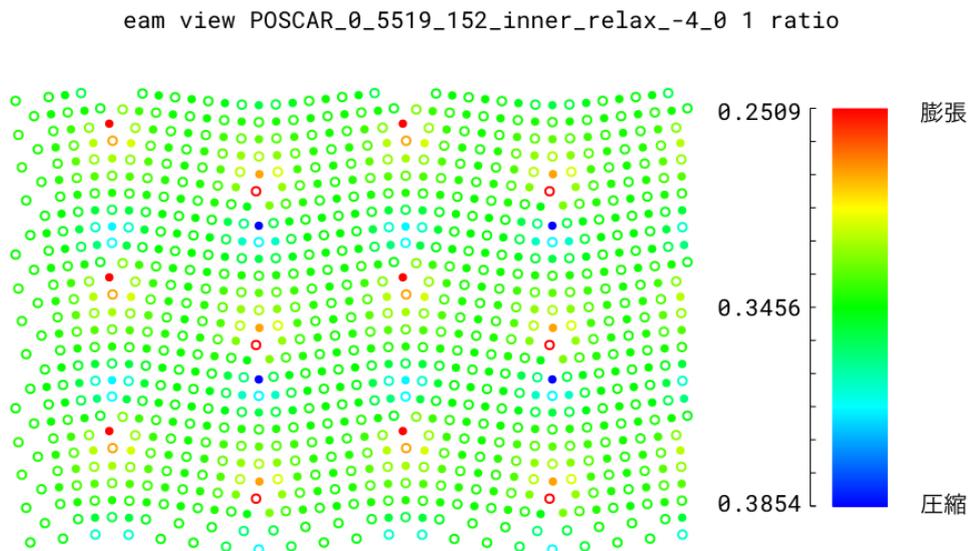


図 3.6: 粒界原子の圧縮，膨張環境によるスペクトル表示.

を述べると

- 転位の上下の位置で膨張領域と圧縮領域がペアで出ている
- 転位間の位置は綺麗な平衡領域が広がる
- 赤と緑の間に黄色，青と緑の間に薄青領域がある
- 今までのエネルギー表示よりも歪みの領域がひろがっている
- 転位の圧縮，膨張は隣同士で綺麗に反転している
- 圧縮と膨張のペアの間に緑の緩衝領域がある

などが読み取れる．

第4章 結論

EAM ポテンシャルの binding と repulsive の特性を利用して、それらの比 ratio から圧縮と膨張の度合いをスペクトルで表示するコードを開発した。これを粒界の構造緩和を行った Al の原子配置に適用した。その結果、

- 転位の上下の位置で膨張領域と圧縮領域がペアで出ている
- 転位間の位置は綺麗な平衡領域が広がる
- 赤と緑の間に黄色、青と緑の間に薄青領域がある
- 今までのエネルギー表示よりも歪みの領域がひろがっている
- 転位の圧縮、膨張は隣同士で綺麗に反転している
- 圧縮と膨張のペアの間に緑の緩衝領域がある

など、粒界領域の原子の圧縮、膨張に関する貴重な情報が容易に読み取られるようになった。

今後、これを使って種々の原子緩和にともなう圧縮、膨張の性質を視覚的に考察することが可能となった。

参考文献

- [1] "Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs", M.J. Hytch, E. Snoeck, and R. Kilaas, *Ultramicroscopy*, 74 (1998), no. 3, 131--146.
- [2] "Deformation measurement from atomic-resolution images using geometric phase analysis (Seminar Thesis)", Ann-Kathrin Domrowski, http://www.mathcces.rwth-aachen.de/_media/3teaching/0classes/archiv/077_ces_seminar_atomicresolutionimages.pdf, 2018/2/1 down loaded.
- [3] 「GPA(geometrical phase analysis)により表示された可視化クラック先端の歪場. 亀裂先端転位と脆性 延性遷移挙動」, 田中將己, 定松直, 東田賢二, まてりあ, 56 卷 2017 10 号, p.597-603.
- [4] HSV 色空間, <http://https://ja.wikipedia.org/wiki/HSV色空間>, (accessed 2018/02/14).
- [5] 「RGB と HSV の色空間を相互変換する。Ruby で」, c4se 記: さっちゃんですよ, <http://c4se.hatenablog.com/entry/2013/08/04/190937>, (2013), accessed 2018/2/15.
- [6] 「固体物理の基礎」, 西谷滋人, (森北出版 2006).
- [7] 「pseudoVASP の開発」, 中井遥, 卒業論文, (関西学院大学 2013).

謝辞

本研究を進めるに当たって、終始懇切丁寧にご指導，ご鞭撻をして頂いた西谷滋人教授に深く感謝いたします。また本研究が完了するまで，多大な知識を共有してくださった同輩達，並びに多大なご協力をして頂いた先輩，そしていつも私を支えてくれた友人達，何より家族に対して心より深く御礼を申し上げます。