

卒業論文

Ti bcc-hcp 相変態 有限温度第一原理計算

関西学院大学工学部

情報科学科 西谷研究室

27017569 森川 耀

2021年3月

## 概要

Tiは二つの結晶構造を持つ金属元素である。低温域においては、hcp 構造を形成し加工性は劣るが高強度な性質を持つ。また、高温域においては bcc 構造を形成し、hcp 構造と比較すると強度は劣るものの加工性に優れた性質を持つ。これらは相変態することが知られている。自由エネルギーが hcp 構造から bcc 構造 Ti への相安定性の変化を支配している。第一原理計算は基底状態の計算であるが、実際に行われる実験は有限温度で計算される。その為、比較が困難であり、第一原理計算で有限温度の Ti 相変態のエネルギーを計算する手法の開発が望まれる。

AI の対称傾角粒界エネルギーの有限温度第一原理計算を西谷が行った。本研究では、調和振動子近似である Einstein model による計算を行い、Ti 相変態のエネルギー計算に適用し計算方法を開発することを目的とし、擬調和振動子近似による Phonon-DOS 法と実験結果との比較を行い計算を進めた。

自由エネルギーの計算において精度を高める為には熱膨張を考慮しなければならない。そこで、bcc 構造、hcp 構造共に熱膨張を加え体積の変化を考慮し自由エネルギーを調べた。相変態の自由エネルギーに関して、低温域では hcp が高温域では bcc が支配する予想通りの結果となったが、実験結果の変態点である 1150K よりも低い温度で自由エネルギーが交差する結果となった。これには、非調和振動子近似の影響が出ているからであると考えられるが、現在解明できていない状況である。

線膨張と体積膨張についても調べた。体積膨張は Phonon 計算と比較すると、定量的には違うものの定性的に妥当な結果となった。しかし、線膨張は a 軸、c 軸共に共通点は見られない結果となった。これは、調和振動子近似では精度よく計算できなかった為と考えられる。

# 目次

<b>第1章 序論</b>	<b>3</b>
1.1 二つの構造	3
1.2 相変態	4
1.3 目的	4
<b>第2章 手法</b>	<b>6</b>
2.1 第一原理計算	6
2.2 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)	6
2.3 完全結晶の計算	6
2.3.1 必要なファイルを用意する	6
2.3.2 POSCARの値の変更	7
2.3.3 計算結果のtable作成	7
2.3.4 フィッティング	7
2.4 計算マニュアル	8
2.4.1 auto_calc.sh	8
2.4.2 fix_calc.sh	8
2.4.3 auto_calc.rb	8
2.4.4 einstein_calc.sh	9
2.4.5 einstein_calc.rb	10
2.5 状態緩和	10
2.6 Einstein model	11
<b>第3章 結果</b>	<b>13</b>
3.1 bcc_222の計算	13
3.1.1 状態緩和	13

3.1.2	Einstein 計算 . . . . .	13
3.1.3	自由エネルギーの温度依存性 . . . . .	16
3.1.4	熱膨張係数 . . . . .	16
3.2	bcc_333 の計算 . . . . .	18
3.2.1	状態緩和 . . . . .	18
3.2.2	Einstein 計算 . . . . .	18
3.2.3	自由エネルギー温度依存性 . . . . .	19
3.3	hcp の計算 . . . . .	21
3.3.1	状態緩和 . . . . .	21
3.3.2	POSCAR の拡張 . . . . .	22
3.3.3	Einstein 計算 . . . . .	23
3.3.4	自由エネルギーの温度依存性 . . . . .	25
3.3.5	熱膨張と体積膨張 . . . . .	25
<b>第 4 章</b>	<b>考察</b>	<b>28</b>
4.1	相変態 . . . . .	28
4.2	熱膨張率と体積膨張 . . . . .	29
4.2.1	熱膨張を含む格子定数 . . . . .	29
4.2.2	体積膨張 . . . . .	30
4.2.3	本研究と Phonon, 実験結果との比較 . . . . .	30
<b>第 5 章</b>	<b>総括</b>	<b>32</b>

# 目 次

1.1	hcp 構造と bcc 構造. . . . .	3
1.2	相変態. . . . .	4
2.1	Einstein model. . . . .	12
3.1	- . . . . .	14
3.2	- . . . . .	15
3.3	- . . . . .	16
3.4	- . . . . .	17
3.5	- . . . . .	18
3.6	- . . . . .	19
3.7	- . . . . .	20
3.8	- . . . . .	21
3.9	hcp の最安定値. . . . .	22
3.10	- . . . . .	23
3.11	スケール別エネルギープロット. . . . .	24
3.12	各温度, 各スケールでのエネルギー,(a)600K,(b)1200K. . . . .	25
3.13	自由エネルギーの温度依存性 . . . . .	26
3.14	hcp 熱膨張係数. . . . .	27
4.1	bcc,hcp の相変態エネルギー. . . . .	28
4.2	(a)a 軸,(b)c 軸の熱膨張の比較. . . . .	29
4.3	体積膨張を含む体積膨張. . . . .	30
4.4	膨張係数 (a) 本研究,(b)Phonon 計算,(c) 実験結果. . . . .	31

# 第1章 序論

## 1.1 二つの構造

Tiは、図 1.1のように hcp(hexagonal close-packed) 構造. bcc(body-centered cubic) 構造の二つの構造を持つ。室温では、hcp 構造であるが、約 1150K で相変態をし、それ以上の温度では bcc 構造に変態する金属である。Ti は低温域において、加工性は劣るが高強度な hcp 構造。高温域においては、hcp 構造に比べて、強度は劣るものの加工性に優れた bcc 構造に相変態することが知られている。

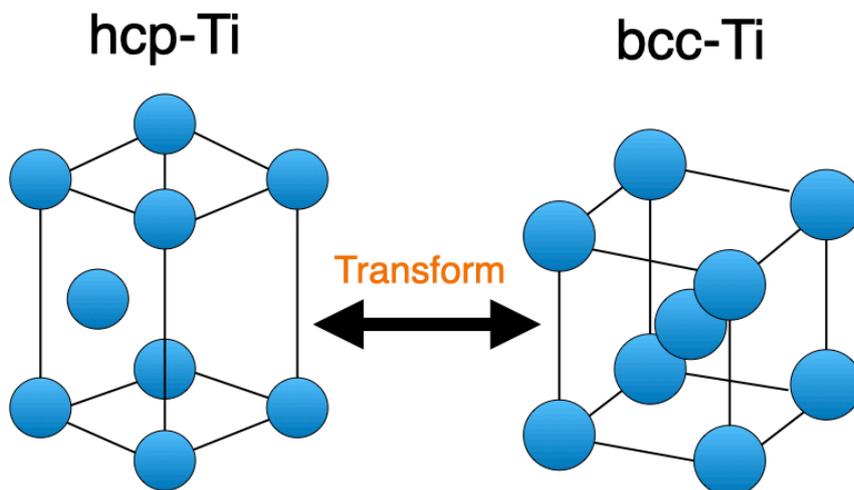


図 1.1: hcp 構造と bcc 構造.

## 1.2 相変態

低温で安定な I 相と準安定な II 相が、異なったバネ定数を持っているとすると、自由エネルギーの温度依存性により、図 1.2 のような形で I 相と II 相が変態点で交差する [1]. 自由エネルギーが hcp 構造から bcc 構造への相安定性への変化を支配している.

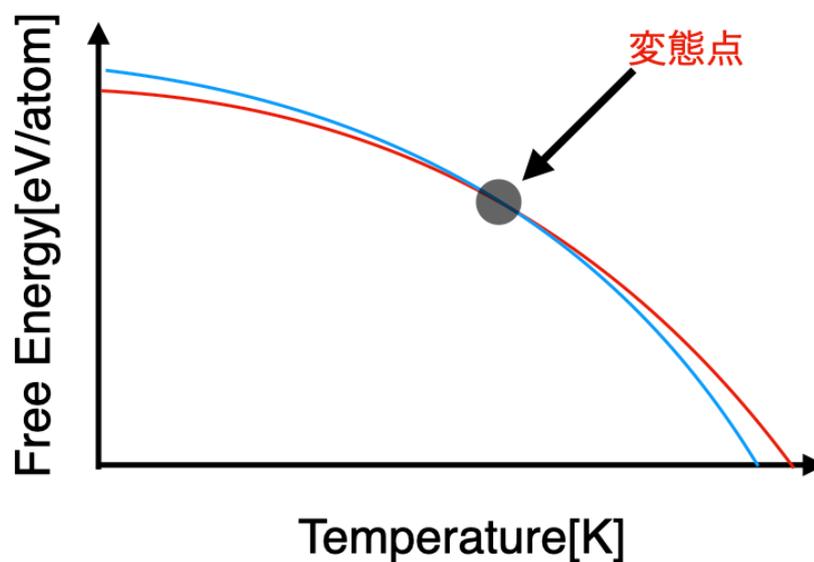


図 1.2: 相変態.

## 1.3 目的

第一原理計算は基底状態の計算である. 対して、実験は有限温度で計測される. Al の対称傾角粒界エネルギーの有限温度第一原理計算を西谷が行った. 本研究では、有限温度での第一原理計算法を Ti の bcc-hcp 変態のエネルギーへ適用し、調和振動子近似である Einstein model による計算を行い、Ti の bcc-hcp 相変態のエネルギー計算に適用し計算方

法を開発することを目的とし、擬調和振動子近似による Phonon-DOS 法と実験結果との比較を行う。

## 第2章 手法

本章では計算原理と計算手順について記述する。

### 2.1 第一原理計算

第一原理計算とは、量子力学のシュレディンガー方程式に則り正確に解いて、原子の種類だけから電子構造を求め、色々な物性を予測する計算である。しかし、第一原理計算は高い精度が要求される複雑なものである。

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

VASPは第一原理量子力学計算を行うための計算化学ソフトウェアで、PAW型擬ポテンシャル法と平面波基底を用いた第一原理計算パッケージである。擬ポテンシャル法は、原子のないか電子を除いた価電子だけを考慮する方法である。そのため、全電子を計算するフルポテンシャル法より比較的高速な計算が可能である。また、内角電子は化学結合や物性に影響を与えることが少ないため、より複雑な物質への適用が可能となる。本研究では、VASPを用いて第一原理計算を行った。VASPの計算原理についての説明は、西谷研究室のVASP manualに詳細が記述されている [2]。

### 2.3 完全結晶の計算

本研究で行った計算の手順を記述する。

#### 2.3.1 必要なファイルを用意する

- POSCAR

- INCAR
- POTCAR
- KPOINTS
- auto\_calc.sh
- fix\_calc.sh
- einstein\_calc.sh

### 2.3.2 POSCAR の値の変更

bcc は等方的であるためスケールは、0.98 から 1.04 の範囲で 0.02 ずつ変更し各スケールに対し、deviation として -0.2 から 0.2 の範囲で 0.1 ずつ変化させる。auto\_calc.sh と einstein\_calc.sh を用いて計算を行う。

hcp では、a 軸、c 軸の独立した二つのパラメータに対し 0.98 から 1.04 まで 0.2 ずつ変更し各スケールに対し、deviation として -0.2 から 0.2 の範囲で 0.1 ずつ変化させる。更に、a 軸、c 軸の変位それぞれに対して計算を行う。fix\_calc.sh と einstein\_calc.sh を用いて計算を行う。

毎回、POSCAR のスケールを変更し各 deviation での計算を行う。POSCAR の値変更は、スケールを標準入力する事で自動的に変化する。

### 2.3.3 計算結果の table 作成

ruby プログラムにより、各スケール、各 deviation におけるエネルギーの計算結果を table にまとめる。

### 2.3.4 フィッティング

table にした計算結果を Maple に入力し計算を行う。

- バネ定数

- E-V カーブ
- 各温度, スケールに依存する自由エネルギー
- 膨張係数
- 膨張した格子定数

これらについて, フィッティング, プロットを行う.

## 2.4 計算マニュアル

VASP で使うファイルについては, いくつかの解説があるので省略する [2][3]. ここでは, 西谷研独自の計算スクリプトを記述する.

### 2.4.1 auto\_calc.sh

auto\_calc.sh は各スケールにおける, エネルギーを計算するプログラムである auto\_calc.rb の計算を実行する為のシェルスクリプトである. 使用する asura の番号や cpu は個人で変更しなければならない. 計算で得られるファイルの題名もここで入力する. 実行したいプログラムやスケールなどを入力し, qsub コマンドで asura に提出する.

### 2.4.2 fix\_calc.sh

fix\_calc.sh は各スケールにおける, エネルギーを計算するシェルスクリプトである. a 軸, c 軸のスケールを変更した POSCAR を事前に作成する. 作成した全ての POSCAR において毎回計算を行うディレクトリ内の POSCAR にコピーする. qsub コマンドで asura に提出する.

### 2.4.3 auto\_calc.rb

auto\_calc.rb は各スケールにおけるエネルギーを計算するプログラムである.

```
ruby auto_calc.rb '0.98,1.0,1.02.1.04' 24
```

上記のように、プログラム、スケール、cpu を記述する。bcc では auto\_calc.sh. hcp では fix\_calc.sh を使用する。以下、 auto\_calc.rb の動作と変更点である。

- vasp\_dir の作成。  
vasp\_dir の中に POSCAR や INCAR などが入った vasp\_template の中身をコピーする。 POSCAR に計算したい POSCAR ファイルをコピーする。コピーしたい POSCAR ファイルの名前は手作業で記述する必要がある。
- 入力されたスケールを受け取る。
- POSCAR のスケールの変更。  
受け取ったスケールそれぞれについて、POSCAR の一行目のスケールが変更される。
- KPOINTS と INCAR ファイルの選択。  
使う KPOINTS, INCAR のファイル名を、手作業で記述する。
- 計算が実行される。  
用意した各ファイルを元に計算が実行される。
- 新たな POSCAR が作成される。  
各スケールにより変更された POSCAR が新たな POSCAR として作成される。スケールが 0.98 なら POSCAR\_098 のように作成される。

#### 2.4.4 einstein\_calc.sh

einstein\_calc.sh は各スケール、deviation、各方位のそれぞれでのエネルギーを計算するプログラムである。einstein\_calc.rb の計算を実行する為のシェルスクリプトである。使用する asura の番号や cpu は個人で変更しなければならない。計算で得られるファイルの題名もここで入力する。実行したいプログラムやスケールなどを入力し、qsub コマンドで asura に提出する。bcc では einstein\_calc.sh を、hcp では fix\_calc.rb を使用する。

## 2.4.5 einstein\_calc.rb

einstein\_calc.rb は各スケール, deviation, 各方位のそれぞれでのエネルギーを計算するプログラムである. hcp では新たなクラスを作成し, a 軸と c 軸のそれぞれに対しスケールを自動で変更できる仕様になっている.

```
ruby einstein_calc.rb 0.98,1.00,1.02,1.04,1.06 '0' 36
```

上記のように, プログラム, スケール, サイト, cpu を記述しておく. 事前に作成した vasp\_dir を用意する. 以下, einstein\_calc.rb の動作と変更点である.

- 入力されたスケールを受け取る.
- 入力されたサイトを受け取る.
- cpu を受け取る.
- POSCAR のコピー.  
計算したい POSCAR を POSCAR にコピーする.  
使用する POSCAR の名前を手作業で変更する.
- POSCAR の値変更.  
受け取ったスケールを元に, POSCAR の一行目のスケールが変更される.
- KPOINTS, INCAR のファイル選択.  
使いたいファイルの名前を手作業で変更する.
- 計算実行.  
用意した各ファイルを元に, 各スケール, 各 deviation, 各方位に関しての計算が実行される.

## 2.5 状態緩和

第一原理計算を行う際に, 原子配置を決定する事が必要である. 最適である構造は, 各原子に外部からのエネルギーがかからない状態である. スケール等において, 文献値がずれている為注意する必要がある. VASP は基底状態の計算である為, モデルでのエネル

ギーの計算を行っても、考案した結晶構造が最適でない場合がある。そこで、状態緩和させるために第一原理計算を行い、原子に働くエネルギーを計算し構造の状態緩和を行う。得られた計算結果より、原子を移動させ、原子に働く力を計算する。そして、その構造に対して第一原理計算を再度行うことを繰り返し最安定の構造を調べる。

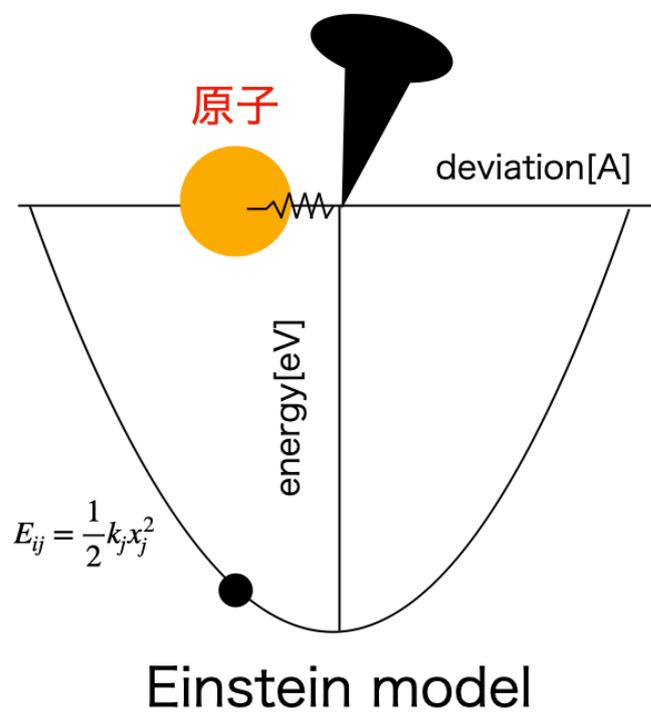
## 2.6 Einstein model

有限温度計算に、Einstein 法を用いた。Einstein model は原子がそのサイトに釘付けされて、その周りを熱振動しているモデルである。[4] そのモデルを表したのが、図 2.1 である。原子それぞれのサイト  $i$  での有限温度での Helmholtz 自由エネルギー  $F_i$  は、

$$F_i = E_i^0 - k_B T \ln Z_i \quad (2.1)$$

$$= E_i^0 - k_B T \sum_{j=x,y,z} \ln \left( \frac{\exp(-\hbar\omega_j/k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega_j/k_B T)} \right) \quad (2.2)$$

で求められる。ここで  $E_i^0$  は基底状態のエネルギーを、 $\omega_j$  は  $x, y, z$  方向のバネ定数から求めた振動数を表している。



☒ 2.1: Einstein model.

## 第3章 結果

bcc 構造と hcp 構造についての計算とプロットを行った。bcc 計算に関して、ユニットセル  $2 \times 2 \times 2$  の 16 原子とユニットセル  $3 \times 3 \times 3$  の 54 原子の二通りで計算を行った。以後、16 原子での計算を bcc\_222, 54 原子での計算を bcc\_333 として記載する。

### 3.1 bcc\_222 の計算

#### 3.1.1 状態緩和

ユニットセル 2 の 16 原子で最安定値の計算を行った。POSCAR のスケールを 0.76 から 0.90 まで 0.02 ずつ変更しエネルギーの計算を行った。その結果を用いて、maple で線形最小二乗法を用いて関数にフィットし求めたのが図 3.1 である。横軸にスケール、縦軸に一原子あたりのエネルギーを取る。最安定値をとるスケールは 0.814 であった。この結果を元に POSCAR\_full\_relaxed を作成し、Einstein 計算を行った。

#### 3.1.2 Einstein 計算

POSCAR\_full\_relaxed を用いて自由エネルギーの温度依存性についての計算を行った。スケールを 0.98 から 1.08 まで 0.02 ずつ、deviation を -0.2 から 0.2 まで 0.1 ずつ変更しそれぞれでのエネルギーを求めた。dev=0 の時に全てのスケールにおいて最安定のエネルギーをとる予想であったが、1.08 Å の時に最安定エネルギーを取らない結果となった。図 (3.2) で各 deviation でのエネルギーの値をプロットした。横軸に deviation, 縦軸にエネルギーを取る。スケールが 0.98 から 1.06 までは、図 3.2(a) のスケール 1.04 Å のように安定した結果となったがスケール 1.08 Å では図 3.2(b) のように、deviation が 0 の時に安定しないことがわかる。

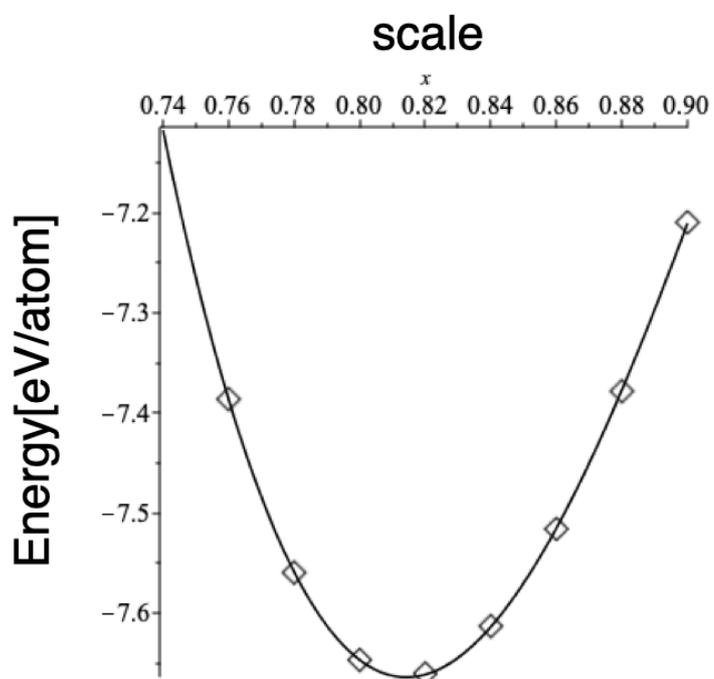


图 3.1: bcc\_222 最安定值.

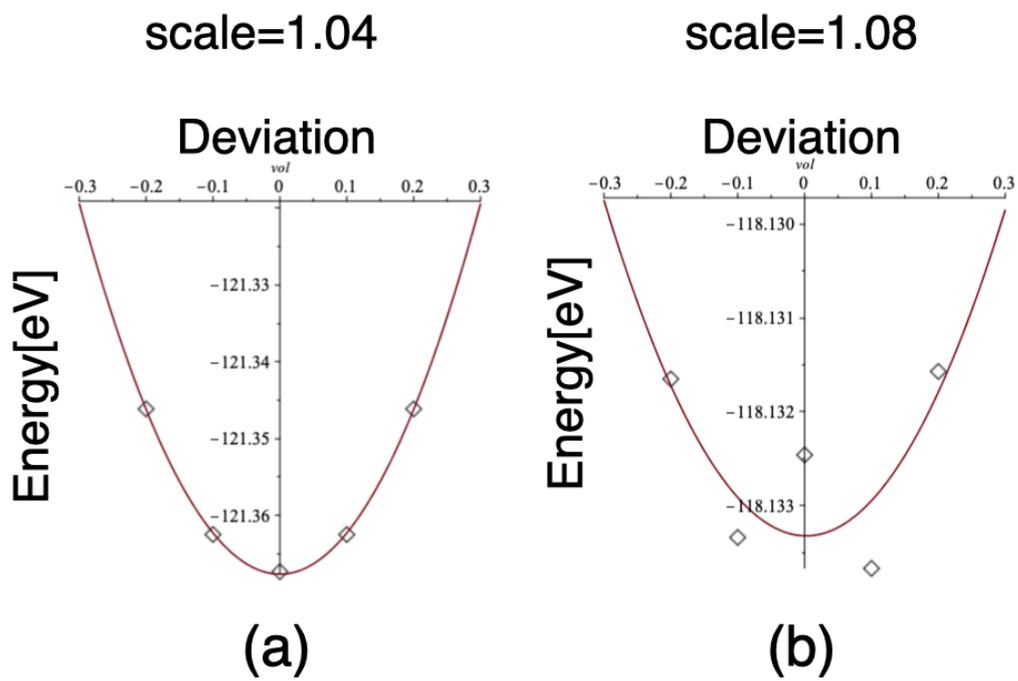


図 3.2: bcc\_222 の各 deviation でのバネ定数のフィッティングの様子,(a) スケール 1.04,(b) スケール 1.08.

### 3.1.3 自由エネルギーの温度依存性

次に、自由エネルギーの温度依存性についてのプロットを行った。図3.3(a)は自由エネルギーのポテンシャル曲面、(b)は自由エネルギーの体積断面を表している。ポテンシャル曲面ではx軸にスケール、y軸に温度、z軸にエネルギーをとる。体積断面では横軸に体積、縦軸にエネルギーを取る。ポテンシャル曲面での各温度での体積とエネルギーの曲線を取ってきたものが体積断面である。体積1.08の時にポテンシャル曲面(a)でゆらぎが見られ、(b)では変態点である1150Kでの体積断面が安定しない結果となった。

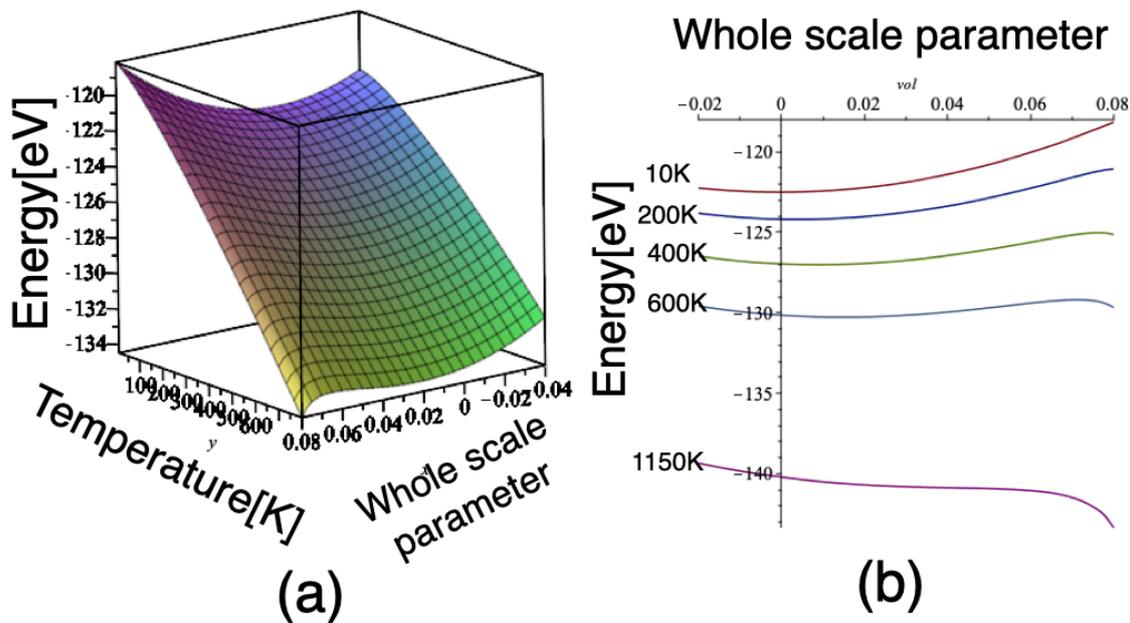


図 3.3: bcc\_222 の自由エネルギーの温度依存性,(a) ポテンシャル曲面, (b) 体積断面.

### 3.1.4 熱膨張係数

熱膨張係数は体積断面の最低値より求められる。スケール1.08の時にゆらぎが見られ、その影響により1150Kの熱膨張係数は取ることが出来なかった。800Kまでの熱膨張係数をプロットしたのが図3.4である。横軸に温度、縦軸に熱膨張率を取る。

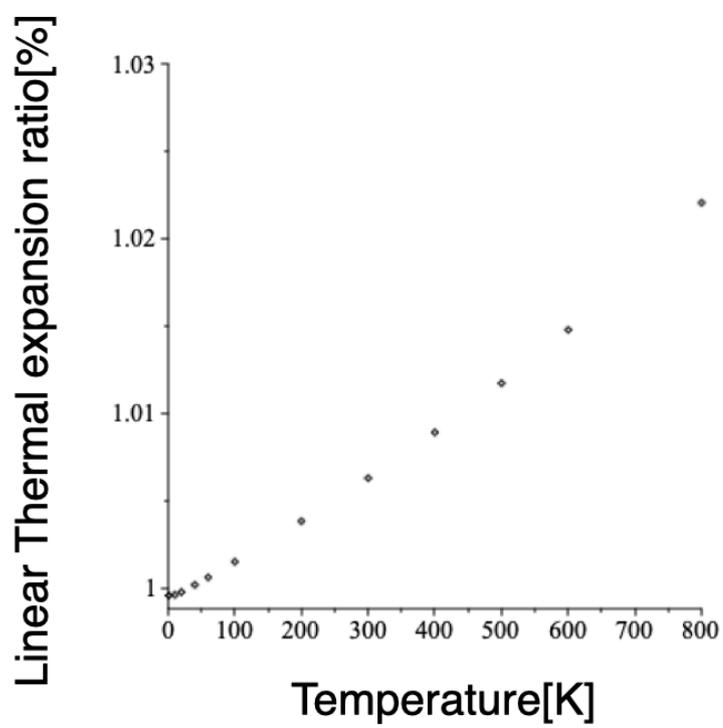


図 3.4: bcc\_222 の熱膨張係数.

## 3.2 bcc\_333 の計算

### 3.2.1 状態緩和

ユニットセル 3 の 54 原子で最安定値の計算を行った。2x2x2 の時の POSCAR の格子定数を元に POSCAR を作成した。スケールを 0.96 から 1.4 の範囲で 0.02 ずつ変更し最安定値の計算を行った結果をプロットしたのが図 3.5 である。横軸にスケール、縦軸に一原子あたりのエネルギーを取る。最安定値の結果最安定エネルギーのスケールは約 1.00 であった。この結果を元にスケール 1.00 Å の POSCAR を POSCAR\_full\_relaxed とし、Einstein 計算を行った。

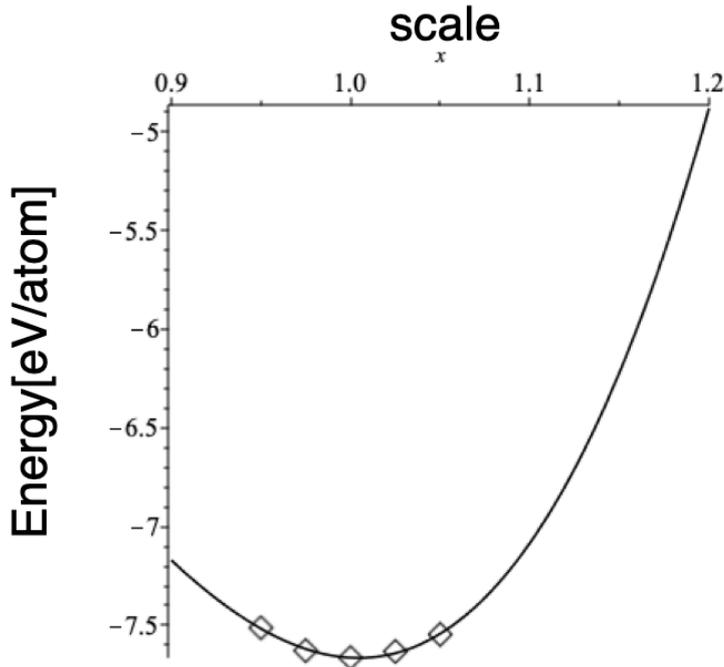


図 3.5: bcc\_333 の最安定値.

### 3.2.2 Einstein 計算

bcc\_222 と同様にスケールを 0.98 から 1.08 の範囲で 0.02 ずつ、deviation を -0.2 から 0.2 の範囲で 0.01 ずつ変更し、エネルギーを求めた。スケールが 0.98 から 1.08 の全てで dev=0

の時に最安定のエネルギーを取る結果となった。スケールが1.04と1.08の時のエネルギーをプロットしたものが図3.6である。横軸に deviation, 縦軸にエネルギーを取る。スケール1.04も1.08も同様に deviationが0の時に最安定のエネルギーを取っていることがわかる。ユニットセル2の時よりも予想通り安定する結果となった。

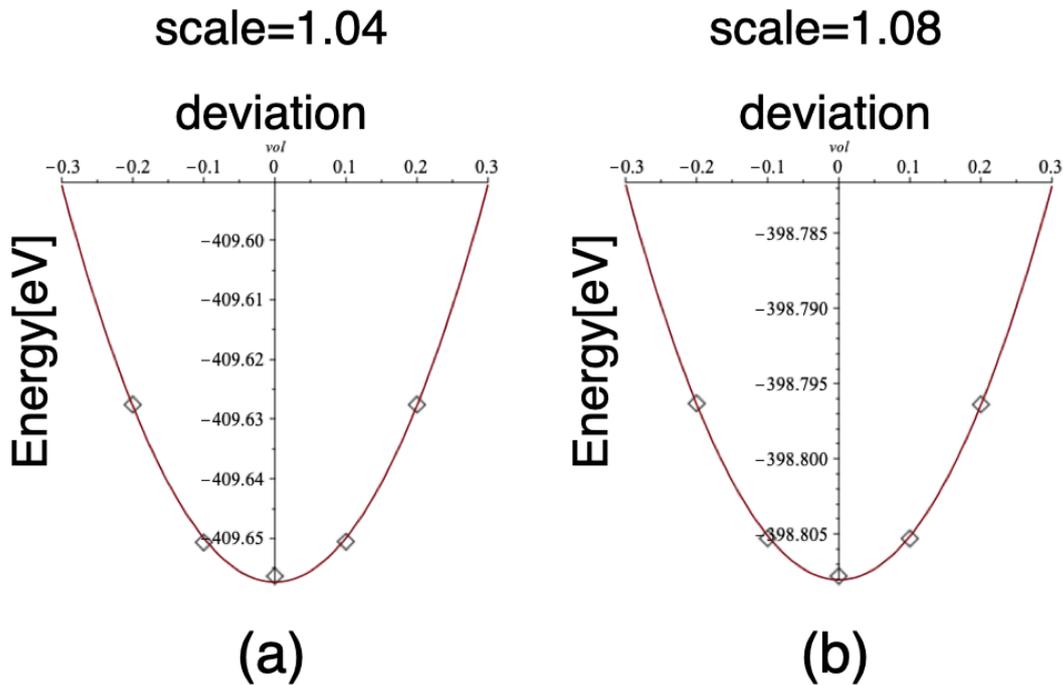


図 3.6: bcc\_333 の各 deviation でのバネ定数のフィッティングの様子, (a) スケール 1.04, (b) スケール 1.08.

### 3.2.3 自由エネルギー温度依存性

次に、自由エネルギーの温度依存性についてプロットを行った。図3.7(a)は自由エネルギーのポテンシャル曲面、(b)は自由エネルギーの体積断面を表している。ポテンシャル曲面ではx軸にスケール、y軸に温度、z軸にエネルギーをとる。体積断面では横軸に体積、縦軸にエネルギーを取る。ポテンシャル曲面での各温度での体積とエネルギーの曲線を取ってきたものが体積断面である。

ユニットセル2の時の結果とは違い (a) のポテンシャル曲面でスケール1.08 Åの時にゆ

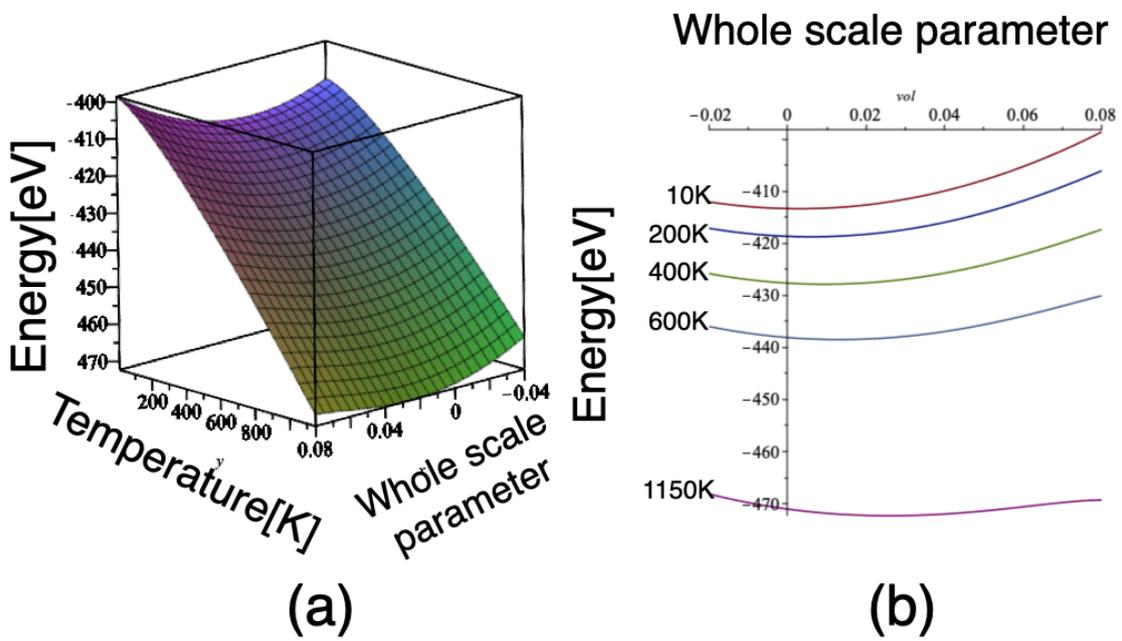


図 3.7: bcc\_333 の自由エネルギーの温度依存性,(a) ポテンシャル曲面, (b) 体積断面.

らいでいないことがわかる。(b)の1150Kでの体積断面でも bcc.222 よりも安定した結果となった。

体積断面の最安定値より熱膨張係数をプロットしたのが図 3.8である。これは、体積断面の最安定値を各温度で取った結果である。横軸に温度、縦軸に熱膨張係数を取る。bcc\_222では800Kまでしか最安定値を取れなかったが、bcc.333では1150Kまで取ることが出来た。

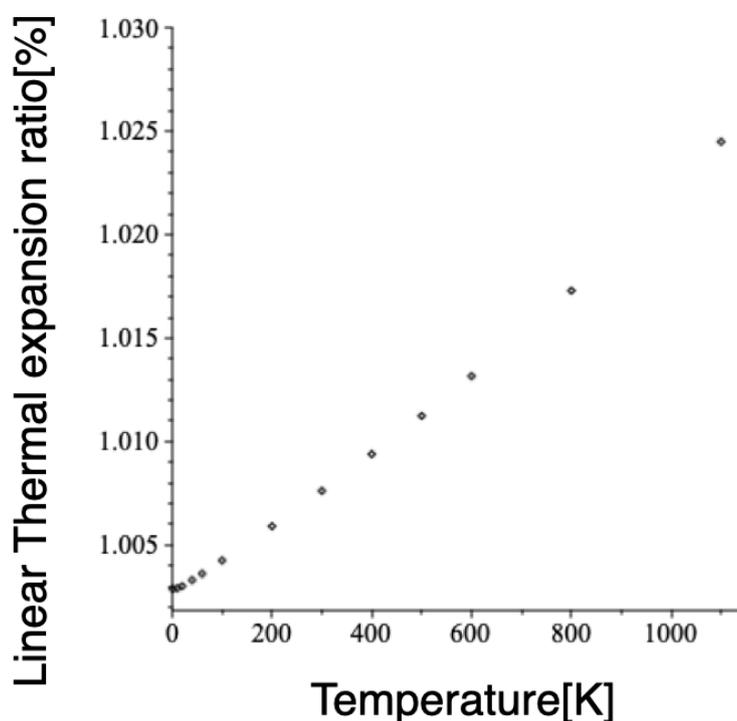


図 3.8: bcc.333 の熱膨張係数.

### 3.3 hcp の計算

#### 3.3.1 状態緩和

4原子でエネルギーの最安定値を求める計算を行った。hcp構造はa軸とc軸が独立した変数である。この二つを独立パラメータとして最安定までの計算を行う必要がある。a軸とc軸のスケールを0.94から1.04の範囲で0.02ずつ変更しPOSCARを作った。すな

わち，6x6 の36個のPOSCARでのエネルギーの値をプロットした．結果をプロットしたのが図3.9である．手前にa軸のスケール，奥行きにc軸のスケール，縦にエネルギーを取った．これにより求められた最安定エネルギーのスケールで状態緩和を行い，計算を行った．

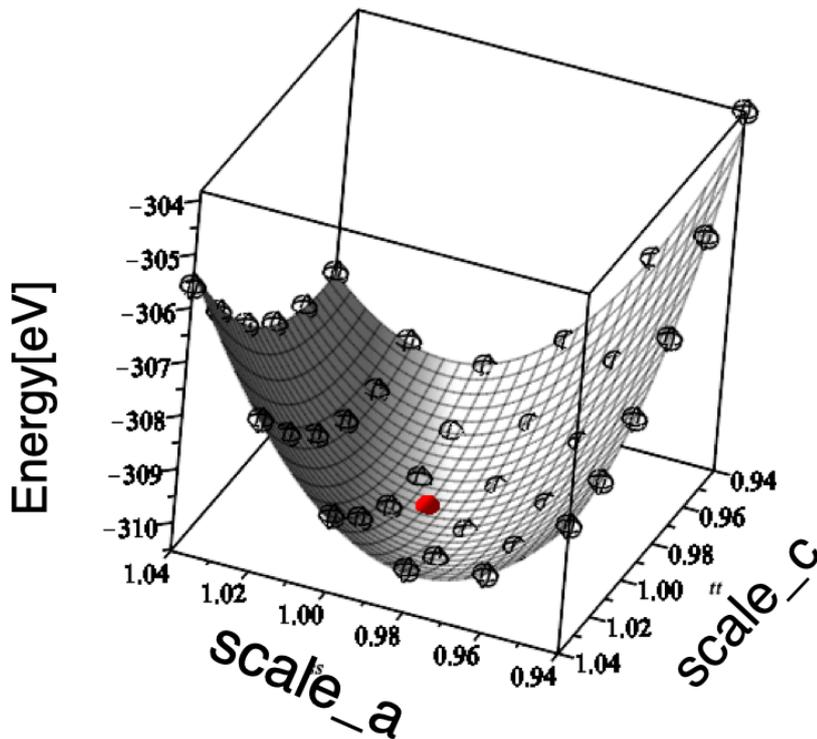


図 3.9: hcp の最安定値.

### 3.3.2 POSCAR の拡張

最安定値では4原子の単一ユニットセルで計算していた．次にバネ定数を求めるにはユニットセルを拡張する必要がある．その為，POSCAR の情報を2x2x2ユニットセルに拡張した．森川が拡張したPOSCARと西谷が拡張したPOSCARが原子配置を確認するプログラム Sketch.view で差異があった．違いを示したのが図3.10である．森川作のPOSCAR(a)では四角形を構成している．西谷作のPOSCAR(b)では六角形が視覚的に確認ができる．今回は西谷が作成したPOSCARでEinstein計算を進めることとした．hcp構造は，六方最密構造である．森川作のPOSCARでは図(a)のように四角形のモデルが構成され，妥

当ではないと考えた. 西谷作の POSCAR では図 (b) のように六角形を構成し, hcp のモデルとして妥当であると考え西谷作の POSCAR で計算を行うこととした.

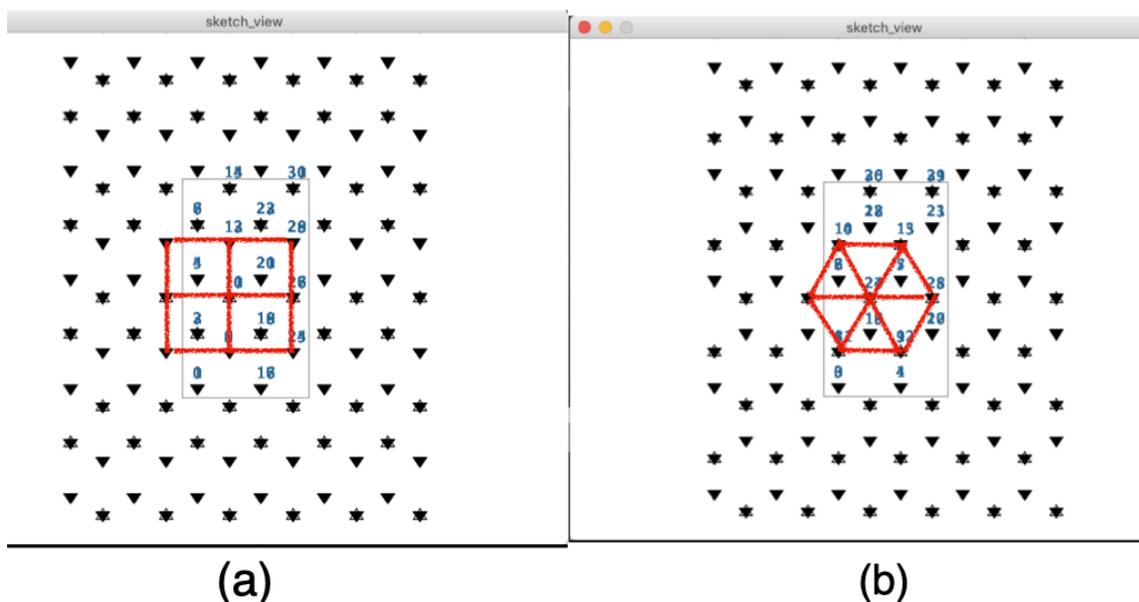


図 3.10: POSCAR の Sketch\_view,(a) 森川 (b) 西谷.

### 3.3.3 Einstein 計算

bcc は等方的であったが, hcp は異方的である. その為, bcc では体積と deviation のみを変更し計算を行ったが, hcp では a 軸と c 軸の独立性を加味して計算する必要があった. よって, 体積 0.98 から 1.04 まで 0.02 ずつ, deviation を -0.2 から 0.2 まで 0.01 ずつ, 更に a,c 軸の変位についてそれぞれエネルギーの計算を行った. その結果を元に体積ごとに各方向での各 deviation のエネルギーをプロットした. 横軸に deviation, 縦軸にエネルギーを取る. 例として, 図 3.11 で [a,c] のスケールを変更した例を二つ示した. それぞれの体積でフィッティングにズレがあることがわかる.

上記のように, a 軸,c 軸の独立性に対してフィッティングを行い各体積でのバネ定数を求め, それらより体積に依存するバネ定数の多項式を作成した.

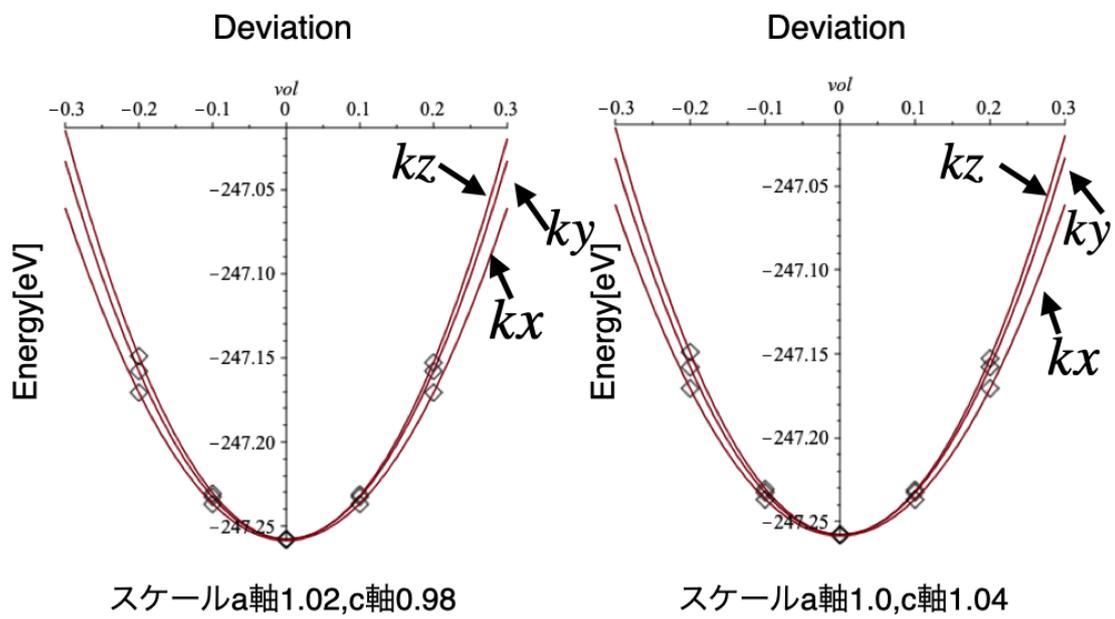


図 3.11: スケール別エネルギープロット.

### 3.3.4 自由エネルギーの温度依存性

各方向のバネ定数を含んだ自由エネルギーの温度依存性を求めた。まずは、各温度、各体積での自由エネルギーのプロットを行った、600Kと1200Kのプロットを行ったのが図3.12である。横軸にはa軸とc軸のスケール、縦軸に一原子あたりのエネルギーを取った。赤玉には、各温度での最安定エネルギーを三次元プロットしており、その点をとることで自由エネルギーの温度依存性についてのプロットを行ったのが図3.13である。

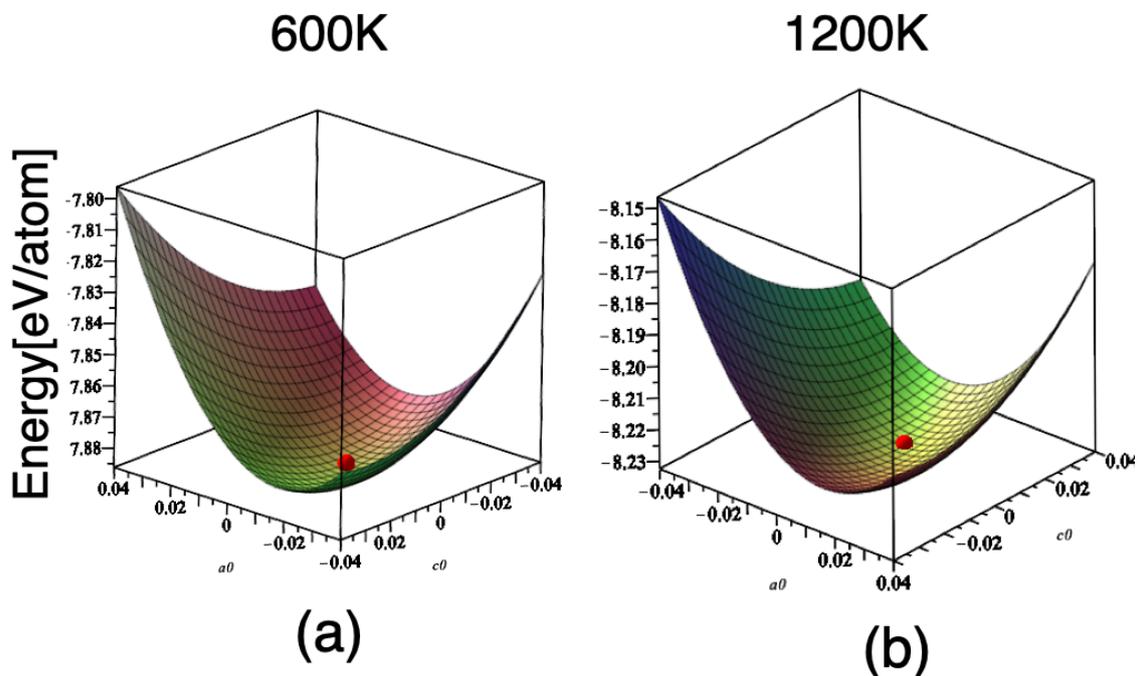


図 3.12: 各温度、各スケールでのエネルギー,(a)600K,(b)1200K.

### 3.3.5 熱膨張と体積膨張

各温度で最安定エネルギーを取る体積を元に熱膨張係数をプロットした。図3.14で(a)でa軸,(b)でc軸の熱膨張係数をプロットした。横軸に温度、縦軸には熱膨張率を取る。a軸,c軸共に短調に増加する結果となった。

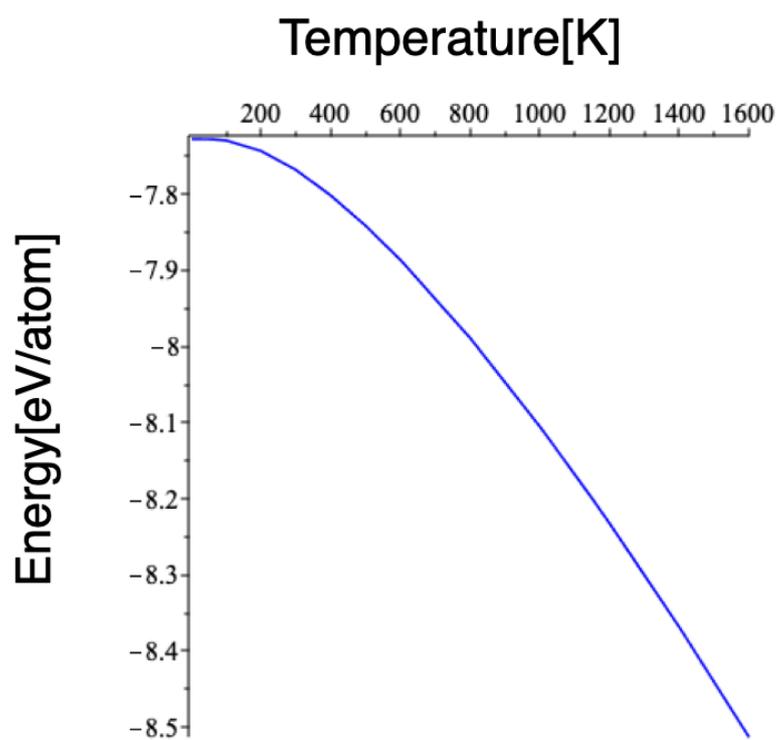


図 3.13: 自由エネルギーの温度依存性

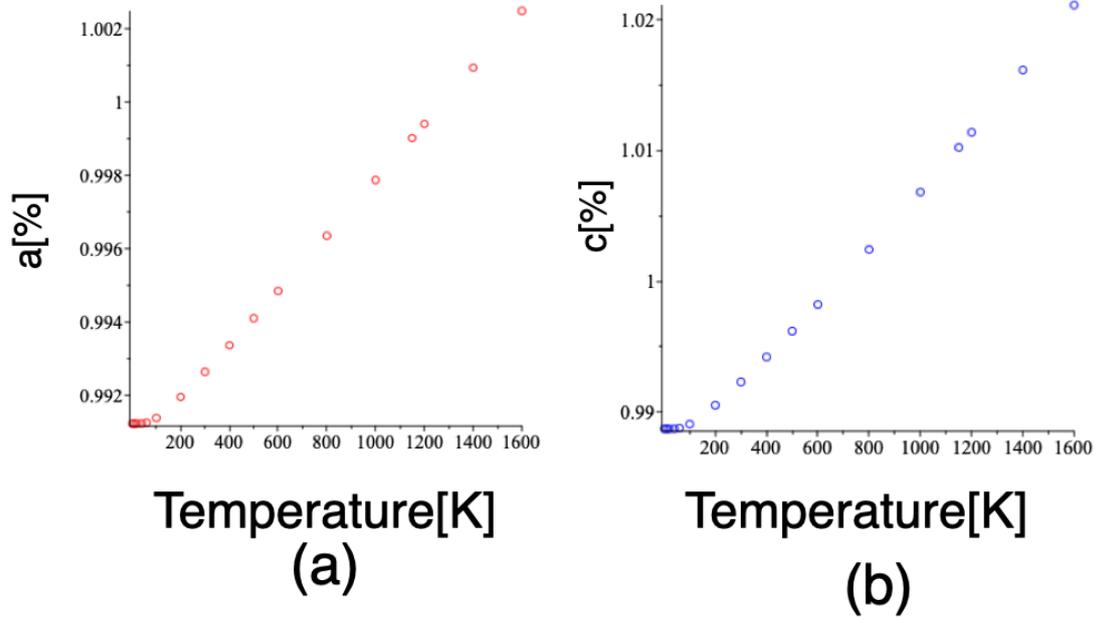


図 3.14: hcp 熱膨張係数.

# 第4章 考察

## 4.1 相変態

bcc と hcp の自由エネルギーの温度依存性について同時プロットを行った。図 4.1(a) では、bcc\_222 と hcp の自由エネルギーの温度依存性、図 4.1(b) では bcc\_333 の自由エネルギーの温度依存性を表している。横軸には温度、縦軸には一原子あたりのエネルギーをとる。青色で示しているのが hcp, 赤色が bcc\_222, 黒色が bcc\_333 である。

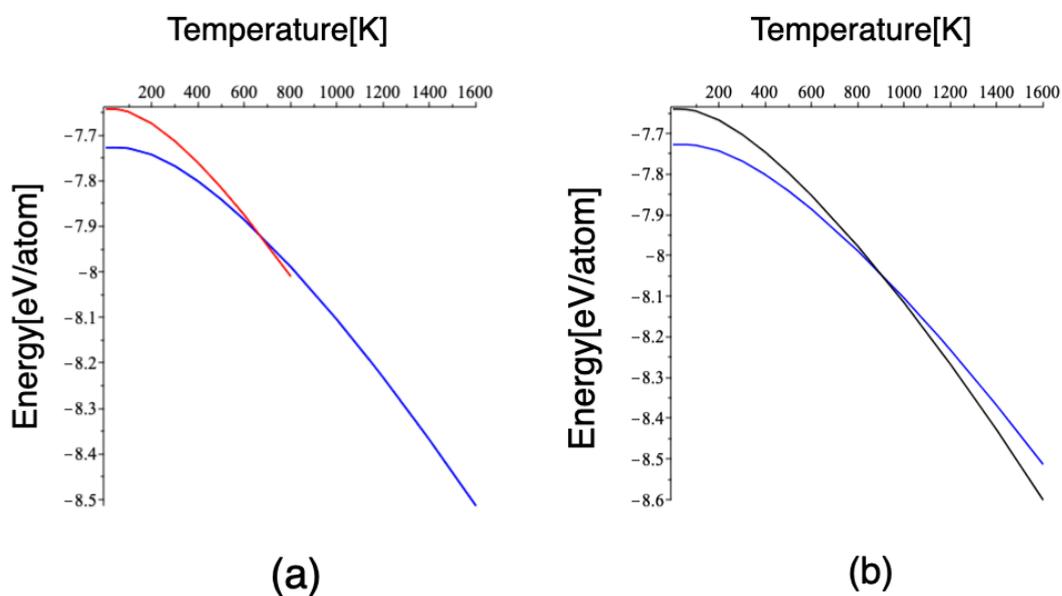


図 4.1: bcc,hcp の相変態エネルギー。

交差している温度に注目すると,(a) では約 700K の時に, (b) では約 900K で交差していることがわかる。Tiの相変態がの変態点は約 1150K であり, 予想では 1150K で交差する事

を目指したが今回は違う結果となった。しかし、高温になるにつれ hcp よりも bcc の自由エネルギーが安定になって行くことは Ti の変態においては定性的に妥当な結果となった。

## 4.2 熱膨張率と体積膨張

### 4.2.1 熱膨張を含む格子定数

熱膨張を含んだ格子定数についてプロットを行い、西谷研の清原が行った Phonon 計算の結果との比較を行った [5]。図 4.2 がその図である。(a) は  $a$  の熱膨張を含んだ格子定数、(b)  $c$  の熱膨張を含んだ格子定数である。横軸に温度、縦軸に熱膨張を含んだ格子定数を表す。黒丸が今回の研究結果であり、白丸が Phonon 計算の結果である。比較の結果、定性的にも定量的にもあまり近い点は見られなかった。

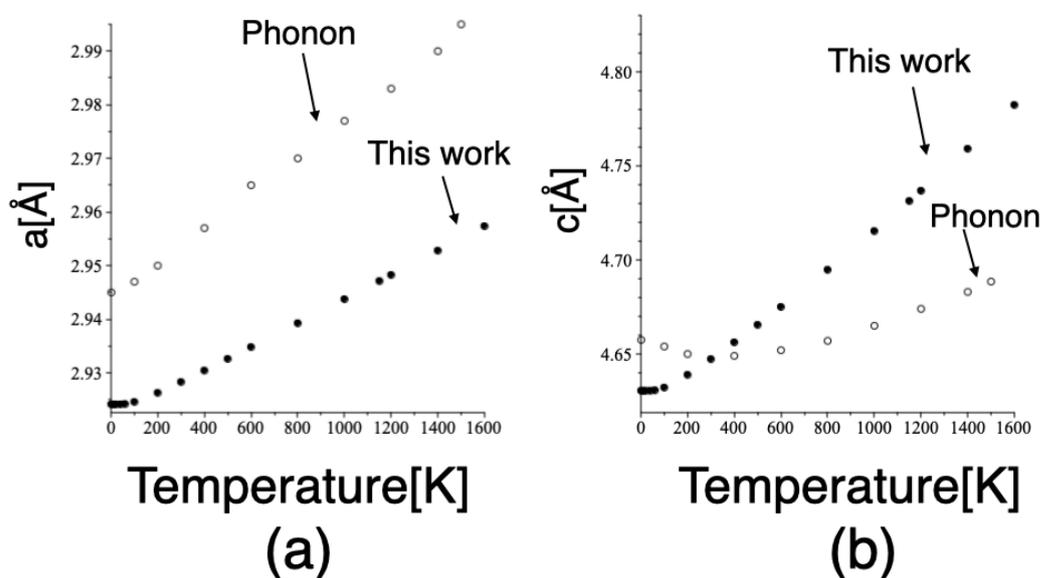


図 4.2: (a)  $a$  軸, (b)  $c$  軸の熱膨張の比較.

## 4.2.2 体積膨張

次に、体積膨張について調べた、西谷研の清原が行った Phonon 計算と今回の研究結果との比較を行った。図 4.3 が比較を示した結果である。横軸に温度、縦軸に熱膨張を含んだ体積を示す。黒丸では今回の研究結果を白丸では Phonon 計算の結果を示している。

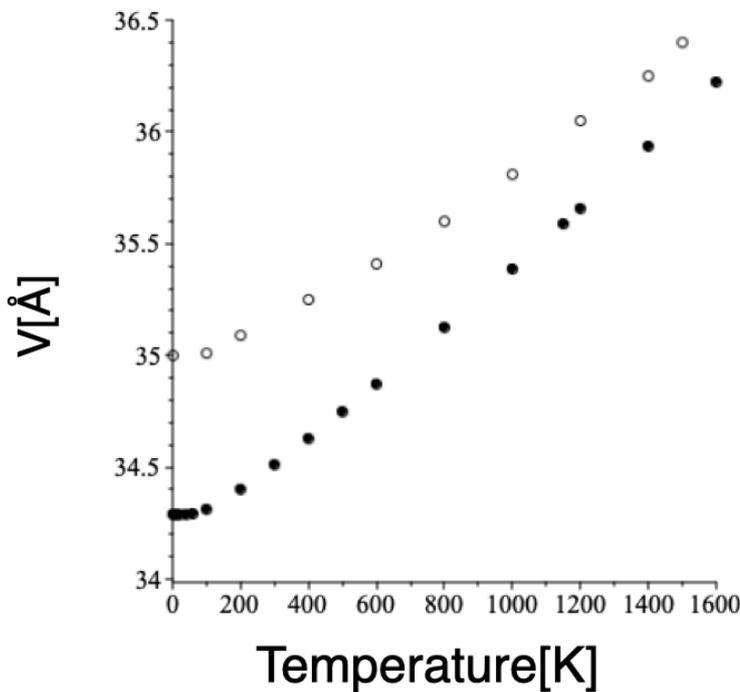


図 4.3: 体積膨張を含む体積膨張.

比較の結果、定量的には同一性は見られなかったが 1100K からは定性的に近い結果となった。

## 4.2.3 本研究と Phonon, 実験結果との比較

本研究と、Phonon 計算、実験結果の比較を行った [6]。縦軸に膨張係数、横軸に温度をとる。本研究の結果、Phonon 計算、実験結果を表すのが図 4.4 の (a),(b),(c) である。結果として、本研究では a 軸が一番下を取り、他の結果は c 軸が一番下を取っている。比較対象の Phonon と実験結果のどちらとも違う結果となった。

しかし、注目する点を体積膨張の係数にすると低温域では Phonon 計算と近い値を取る結果となった。

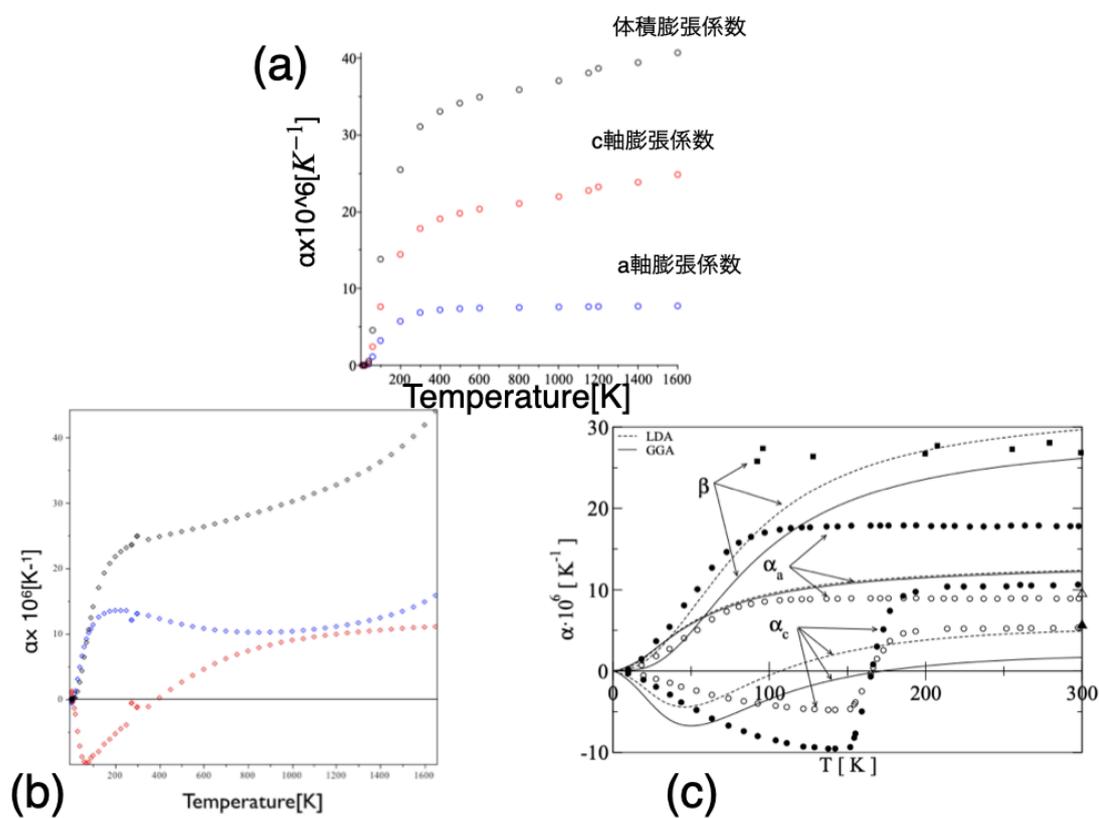


図 4.4: 膨張係数 (a) 本研究,(b)Phonon 計算,(c) 実験結果.

## 第5章 総括

本研究では、有限温度第一原理計算を Ti の hcp-bcc 相変態のエネルギーの計算に適用し新たな計算法を開発することを目的としてきた。自由エネルギーの計算の結果、低温域では hcp が、高温域では bcc が支配すると言う予想通りの結果となった。しかし、実験での変態点は約 1150K であるが今回の研究結果では自由エネルギーの交差する変態点において bcc\_222 では約 700K, bcc\_333 では約 900K と定量的に違う結果となった。bcc 計算の際に非調和の影響があったからであると考えられるが、現在その課題については未解明である。また、熱膨張を加味した格子定数と熱膨張係数では、定性的には同じ部分はあるものの定量的には違う結果となった。これは、調和振動子近似では精度良く計算できなかったからであると考えられる。以上の結果、定性的に実験結果を再現できた部分もあったが、定量的に違う部分があり不完全である。今後、計算法の確立の為に課題の解決と、計算手順と過程の精査を行って行くことが必要であると考えられる。

# 謝辞

本研究の遂行にあたって、終始多大なる有益な御指導、及び丁寧な助言をいただいた西谷滋人教授に深く感謝いたします。また、本研究を進めるにつれて、西谷研究室に所属する同輩たち、並びに先輩方からの様々な知識の供給、ご協力をいただき、本研究を成就させることができました。この場を借りて心から深く御礼申し上げます。

# 参考文献

- [1] 西谷滋人著,「固体物理の基礎」, (森北出版,2006).
- [2] 西谷滋人,「はじめての VASP 原理から使用法, 適用例まで」.  
[https://ist.ksc.kwansei.ac.jp/~nishitani/?c=plugin;plugin=attach\\_download;p=RecentPublications;file\\_name=11VASPManual.pdf](https://ist.ksc.kwansei.ac.jp/~nishitani/?c=plugin;plugin=attach_download;p=RecentPublications;file_name=11VASPManual.pdf)  
,(2011),(accessed on 9 Feb 2021).
- [3] 西谷滋人, 大澤一人, 山本洋佑, 軽金属, 特集「軽金属に関わる数値シミュレーションの進歩」, 軽金属, 第 69 卷 10 号 (2019), pp.518-524.
- [4] 西谷滋人 - 日本物理学会講演概要集,19aB43(2020).
- [5] 清原資之.「Ti 結晶多形における Phonon 第一原理計算」, 卒業論文, (関西学院大学, 2013).
- [6] P. Souvatzis, O. Eriksson and M. I. Katsnelson, Phys. Rev. Lett., 99 (2007) 015901-3.