

卒業論文

Frenkel法の最適パラメータの探索

関西学院大学理工学部

情報科学科 西谷研究室

27017624 氏名 岡本 悠佑

2021年3月

概要

モンテカルロ・シミュレーションには、自由エネルギーを求める手段として Frenkel 法が存在する。Frenkel 法において現実的な系に対しては、第一原理計算ソフト VASP を用いて計算を行う。VASP での計算は与えるパラメータによって、計算時間が大幅に変わり膨大な時間がかかってしまうことがある。本研究では、AI は計算速度の速い経験的ポテンシャルである EAM を用いて、Ti は第一原理計算ソフト VASP を用いて計算を行い、最適な計算パラメータの探索を試みた。計算を行う際、系の個々の原子の最大移動距離を調整するパラメータである mv parameter と、 du/dl の値を調整する lambda を変更することで、平衡状態に達するまでの様子を示し、最適な計算パラメータを求めた。

EAM での AI の計算は mv parameter=1.0 の際、total energy は最大、 du/dl は最小をとっており、平衡状態になっている。その結果、acceptance ratio の値が 0.5 という、判断基準を導くことができた。lambda を継続的に変化させる継続シミュレーションの計算も成功し、計算時間を速くすることができた。しかし、原子を一点固定しての継続シミュレーションでの計算は、試行回数を増やすと失敗してしまうことが判明したが、その原因を追求することはできていない。

VASP での Ti の計算は、Ti の原子数が 16 個と 54 個の 2 種類で行った。Ti_333 では、温度に対しての体積が間違っており計算が失敗した。正しい体積に直して計算をしたが、Ti_222 と同じく total energy が一定に揺れ動いてないことから平衡状態に達することはできなかつた。しかし、Ti_222, Ti_333 どちらも、 du/dl が正の値から負の値に下がることから、シミュレーションは正しく動作していると判断することができた。

目次

第1章 序論	3
1.1 緒言	3
第2章 手法	4
2.1 熱平衡モンテカルロ・シミュレーション	4
2.1.1 熱平衡モンテカルロの原理	4
2.1.2 正準集団	6
2.2 熱平衡アルゴリズム	6
2.2.1 巡回セールスマン問題 (Traveling salesman problem: TSP)	7
2.3 Frenkel 法	8
第3章 結果	10
3.1 EAM による Al の計算結果	10
3.1.1 mv_parameter	10
3.1.2 lambda	11
3.1.3 継続シミュレーション	13
3.1.4 一点固定シミュレーション	16
3.2 VASP による Ti の計算	17
3.2.1 Ti_222 mv_parameter	17
3.2.2 Ti_222 lambda	17
3.2.3 Ti_333 lambda	19
第4章 総括	22

目 次

2.1	(a) 状態の遷移を示す模式図. 2つの状態を ν , μ で, $E_\mu > E_\nu$ と仮定している. (b) ミクロ採	
2.2	制御パラメータ T を (a) 低くした場合, (b) 高く保った場合の経路の総和の挙動.	8
3.1	-	11
3.2	-	11
3.3	lambda による変化. a:0,b:0.5,c:1.0.	12
3.4	total energy, du/dl の lambda の依存性.	12
3.5	継続シミュレーションでの lambda による変化. a:0,b:0.5,c:1.0.	14
3.6	継続シミュレーションでの lambda による変化. a:0.5,b:1.0,c:0.5.	15
3.7	原子一点を固定した図 [5].	15
3.8	原子を一点固定した状態での lambda による変化. a:0.5,b:1.0,c:0.5.	16
3.9	-	17
3.10	lambda による変化. a:0,b:0.25,c:0.5, d:0.75,e:1.0.	18
3.11	Ti_222 の total energy, du/dl の lambda の依存性.	18
3.12	lambda による変化. a:0,b:0.5, c:1.0.	19
3.13	lambda による変化. a:0,b:0.5,c:1.0.	20
3.14	Ti_333 の total energy, du/dl の lambda の依存性.	21

第1章 序論

1.1 緒言

近年の第一原理計算ソフトの操作性並びに計算速度の飛躍的な発展によって、現実の材料開発に活用できるエネルギー計算が可能となってきた。材料開発における欠陥エネルギーの計算はほぼ確立しており、界面、表面および添加元素の影響は信頼できる精度で計算されている [1].

材料の動作や製造プロセスにおいては、有限温度での自由エネルギーが必要となる。第一原理計算は原理的に基底状態の計算であるため、有限温度の計算には、調和振動子近似値にもとづいたフォノン (phonon) 計算のパッケージがいくつか開発、提供されている。しかし、半導体や相変態温度近傍での振る舞いには、非調和の影響を取り込むことが不可欠であるが、そのような計算パッケージは提供されていない。

一般的にこのような計算には、有限温度での分子動力学 (molecular dynamics) シミュレーションが取られるが、残念ながら、自由エネルギーの絶対値を取り出すことが難しい。一方、モンテカルロ・シミュレーションには、自由エネルギーを求める Frenkel 法が存在する。Frenkel 法 [2] は、基準状態として Einstein モデルのエネルギーを取り、そこから連続的にポテンシャルを推移させて積分を実行し、現実系の自由エネルギーを求めるという手法である。

Frenkel 法において現実的な系に対しては、第一原理計算ソフト VASP を用いて計算を行う。VASP での計算は与えるパラメータによって、系が熱平衡に達するまでの計算時間が大幅に変わる。そこで、できるだけ速く最適解 (平衡状態) に達する計算パラメータの探索を本研究の目的とする。

第2章 手法

2.1 熱平衡モンテカルロ・シミュレーション

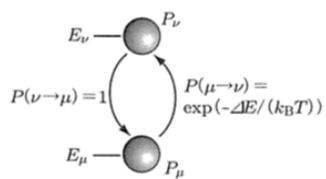
統計力学で使われる平衡モンテカルロ法は、ありそうな状態を次々と生成しながら平均を取る手法である。

2.1.1 熱平衡モンテカルロの原理

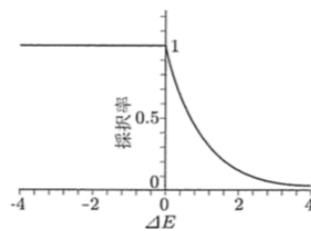
モンテカルロ法は、乱数により系の分子の微視的状态を作成していく手法である。この微視的状态の作成は、分子動力学法の状態点の軌跡に相当するものである。ある微視的状态の出現する確率は、対象としている統計集団の確率密度に従うものでなければならない。しかし現在、モンテカルロ・シミュレーションに際して圧倒的に広く用いられているメトロポリス (Metropolis) の方法は、あらかじめ確率密度 (分配関数) を知る必要がないように工夫された方法である。実際、確率密度は、前もって分からないものである。モンテカルロ法は調べようとする体系の取り方によって、小正準モンテカルロ法、正準モンテカルロ法、大正準モンテカルロ法、その他、に分類されるが、その基本的な概念は同一である。西谷にはどのようにして正準集団の平均が得られるかが、マルコフ (Markov) 過程と遷移確率、エルゴード性、詳細釣り合いの条件を用いて説明されている。

モンテカルロ・シミュレーションに重要な変数として採択率がある。採択率は図 2.1 に示したとおり、Energy が負の値の時は全て採択し、正の値の時には、 $\exp(-E/kT)$ に従って採択率が減少するように取る。このようなエネルギー変化に従って系を次々と生成していくことによって、正準集団に近い状態が高い確率で生成し、系が熱平衡状態になる。

採択率は温度を下げると下がり、平衡に達するまでのシミュレーション時間も長くなる。採択率を上げたいときには原子移動の最大値となる刻み幅を小さくする。それにより採択率は増加するが、熱平衡に達するまでの時間も増加する。



(a)



(b)

図 2.1: (a) 状態の遷移を示す模式図. 2つの状態を ν , μ で, $E_\mu > E_\nu$ と仮定している.
(b) ミクロ採択率 [3].

2.1.2 正準集団

正準集団 (カノニカルアンサンブル) は, 対象系と等価な多くの複製からなる. それらは, どれも同じ粒子数, 温度, 体積を持つ. それぞれの系は, 集団の他のメンバーとエネルギーをやり取りしながら, それらの制約の範囲内で揺らぐことが許されている. すなわち正準集団の分布は $\exp(-E/(k_B T))$ となる.

正準集団では, 状態の重みは $\exp(-E/(k_B T))$ と分かっているため, ランダムなモンテカルロ試行によって作られた状態を求め, その重み付き平均を取る操作を重ねることによって, いずれ正準集団の平均

$$\langle \text{Obs}(p, q) \rangle = \frac{\sum_i \text{Obs}_i \exp(-E_i/k_B T)}{\sum_i \exp(-E_i/k_B T)} \quad (2.1)$$

に収束する. この直接的に平均を求めるサンプリング法は, 自由度が数個以上の興味ある形では実用的ではない. それは, 位相空間の多くの部分は無視すべき確率しか持たず, ランダムなサンプリングは無駄が多く無謀だからである. しかし, 平均という意味ではこの式の分母に当たる状態の総和が不可欠であり, 位相空間の全領域を見渡す必要がある. 配位空間における比較的小さなエネルギー変化 $\Delta E (\simeq k_B T)$ と, $\exp(-\Delta E/(k_B T))$ に比例した状態間の遷移確率をもとにした平均操作は,

$$\langle \text{Obs} \rangle = \frac{\sum_i \text{Obs}_i}{\sum_i 1} \quad (2.2)$$

となり, 式 (2.1) で必要であった重みがいらなくなり, 分母はサンプリングの回数に置き換えられる.

モンテカルロ配置の列は, 非対称な動きから生成される. ポテンシャルエネルギーを減らすような動きは全て受け入れられる. ポテンシャルエネルギーを増やすような動きは, 確率 $\exp(-E/(k_B T))$ に収束することを保証される.

2.2 熱平衡アルゴリズム

熱平衡アルゴリズムと巡回セールスマン問題は, よく似ているため2つを比較する.

2.2.1 巡回セールスマン問題 (Traveling salesman problem: TSP)

TSPでは、ある配置 a と a から少し違った配置 $a + \delta a$ の距離の差 ($\Delta E = E(a + \delta a) - E(a)$) を求め、 ΔE が 0 より小さいなら新たな配置を採用し、 ΔE が 0 より大きいなら新たな配置を $\exp(-\Delta E/T)$ の確率で受け入れる。

TSP でのポテンシャルエネルギーは対象となる経路の長さの合計、

$$E(a) = \sum_{i=1}^N \|r[a_i] - r[a_{i+1} + 1]\| \quad (2.3)$$

である。ここで、 a は巡る町の順番を示している。 $r[a_i]$ はそれぞれ町の座標で、 $\|r\|$ によって距離を求める。初期の配置を

$$a = [1, 2, 3, \dots, N, 1] \quad (2.4)$$

として、一定の手順で変更 δa を加える。アニーリング法のアルゴリズムは、以下の通りである。

1. 配置 a を仮定し $E(a)$ を求める。
2. a からすこし違った配置 $a + \delta a$ を作る。
3. $\Delta E = E(a + \delta a) - E(a)$ を求める。
4. $\Delta E < 0$ なら新たな配置を採用する。
5. $\Delta E > 0$ なら新たな配置を $\exp(-\Delta E/T)$ の確率で受け入れる。
6. 手順 2 以下を適当な回数繰り返す。

ここで、 $\Delta E > 0$ なら新たな配置を $\exp(-\Delta E/T)$ の確率で受け入れる操作は、最小値を探すために時として必要となる坂を駆け上る動きに対応している。

アニーリング法の目的はあくまで最小値を探すことにある。温度から類推される制御パラメータ T を下げ、最小値に近い状態が確率的に高く出現するように系をコントロールする。温度を低くすることによる、エネルギー（経路の総和）の現象の様子を図 (a) に示した。図 (b) では、温度を高く保った場合の経路の総和の挙動を示している。ある値のまわりでエネルギーが揺らいでいることがわかる。こうして得られた状態は、その温度での平衡状態に対応している [3]。

巡回セールスマン問題は、あくまで最小値を探すことを目的としており、熱平衡アルゴ

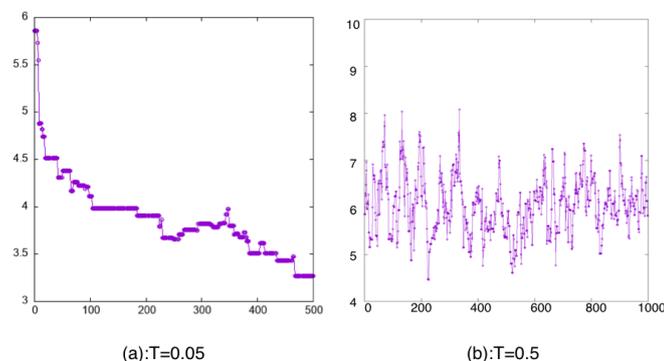


図 2.2: 制御パラメータ T を (a) 低くした場合, (b) 高く保った場合の経路の総和の挙動.

リズムは, energy が高い状態を一定に保つことを目的をしている.

2.3 Frenkel 法

モンテカルロ・シミュレーションの Frenkel 法は Eintein モデルという理想状態のモデルを用いて, 理想状態のエネルギーから推移して現実状態のエネルギーを求める手法をとる. メトロポリスアルゴリズム (Metropolis algorithm) を使用しており, 現実的な結晶と Eintein 結晶 (理想的な結晶) の線形結合 (linear combination) 式 (2.5) の計算で表される.

$$E^{\text{total}} = \lambda E^{\text{target}} + (1 - \lambda) E^{\text{Einstein}} \quad (2.5)$$

式 (2.5) は, $\lambda = 0$ から 1 まで変更した際, $\lambda = 0$ のとき完全に Eintein 結晶, $\lambda = 1$ のとき完全に現実の結晶を得ることができる. ここで target のシステムは第一原理計算によって得られる値をエネルギーとして使用し, 非調和的に振る舞うことを期待する. 非調和の自由エネルギーは熱力学的積分 (thermodynamic integration) で求める. F は自由エネルギーを表しており,

$$F^{\text{target}} = F^{\text{Einstein}} + \int_0^1 \left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle d\lambda \quad (2.6)$$

式(2.6)のように F は $\lambda = 0$ の F を基準にして $dE/d\lambda$ の平均を $\lambda = 0$ から 1 まで積分することで求まる.

$$\left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle = \left\langle E^{\text{target}} - E^{\text{Einstein}} \right\rangle \quad (2.7)$$

ここで被積分関数 $\left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle$ を微分すると, 式(2.7)のように求まる. これは, E^{target} と E^{Einstein} の差を表し, この値をモンテカルロ・シミュレーション中に記録することで, 数値積分が可能となる. 以下のプロットおよび本文では du/dl と表記している.

第3章 結果

3.1 EAMによるAIの計算結果

いかに速く熱平衡に達するか，計算パラメータを探索する．Frenkel法を用いての計算の際，VASPでの計算は膨大な時間がかかってしまう．そこでAIの計算では，より計算速度の速い経験的ポテンシャルであるEAMを用いて計算を行う．

3.1.1 mv_parameter

mv_parameterとは，系の個々の原子の最大移動距離を調整するパラメータである．今回の計算では試行回数を1000回とし，lambdaを1.0に設定したものを使用する．図3.1は横軸に受け入れ回数(MC step)，縦軸にエネルギーの変化を取りプロットした様子である．この際，mv_parameterを[2.0, 1.0, 0.5, 0.25]と，変え計算を行った．熱平衡状態において，エネルギーは揺れ動きながらもほぼ一定の値をとる．モンテカルロ・シミュレーションにおいて，シミュレーションがうまく進行しているかどうかは平衡状態，つまりエネルギーが一定の状態に達しているかどうかで判断することができる．

図3.1(b)，(c)はどちらもtotal energyが一定の状態に達しており平衡状態のように見られる．(a)も平衡状態に見られるが，MC stepが小さくエネルギーの揺れが少ないため，平衡状態とは判断できない．ここで，図3.1の各グラフの後ろから100ステップのtotal energy, du/dl の平均の値をとり図3.2に示す．

図3.2は，mv_parameterを変化させた時のMC stepの受け入れ率を表すacceptance_ratio, du/dl の平均値，total energyの平均値を表した様子である．ここでの受け入れ率は図2.1のミクロの採択率と区別するためのマクロの受け入れ率を表している．mv_parameter = 1(図3.1(a))の時， du/dl の値が最小値，total energyの値が最大値となっている．また，acceptance_ratioの値がモンテカルロにおいて経験則的に良いと言われている0.5を取っている．

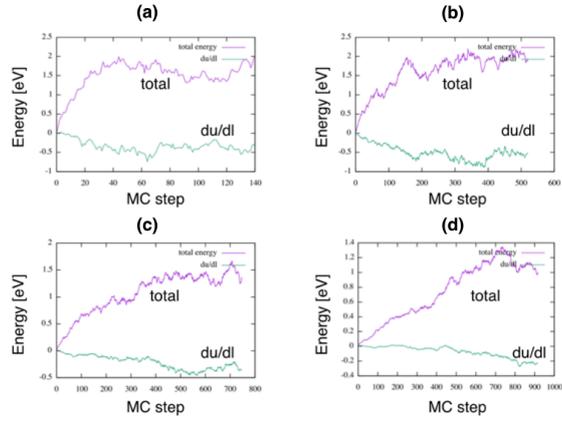


図 3.1: mv_parameter による変化. a:2.0, b:1.0, c:0.5, d:0.25.

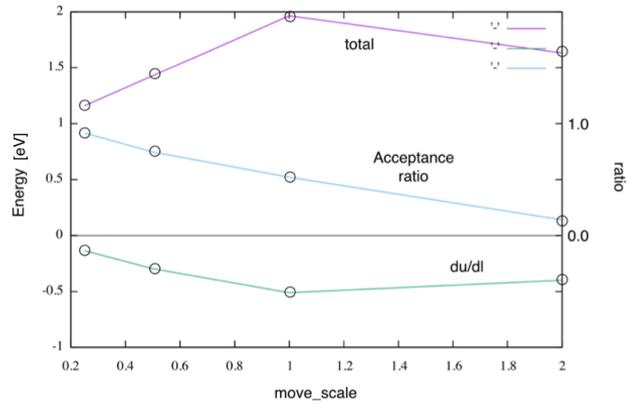


図 3.2: total energy, acceptance ratio, および du/dl の mv_parameter の依存性.

このことから、mv_parameter を変化させた結果、mv_parameter = 1.0 の時に最適解だと考える。以降の AI の計算では、mv_parameter を 1.0 に固定し計算を行う。

3.1.2 lambda

lambda は、 du/dl の値を調節しており、mv_parameter が最適な値であると du/dl の値も最適な値が導かれる。

今回の計算では、試行回数を 10000 回とし mv_parameter を最適解と判断した 1.0 に設

定したものを使用する． λ は $[0, 0.5, 1.0]$ と変えながら計算を行い最適なパラメータであるか調べる．

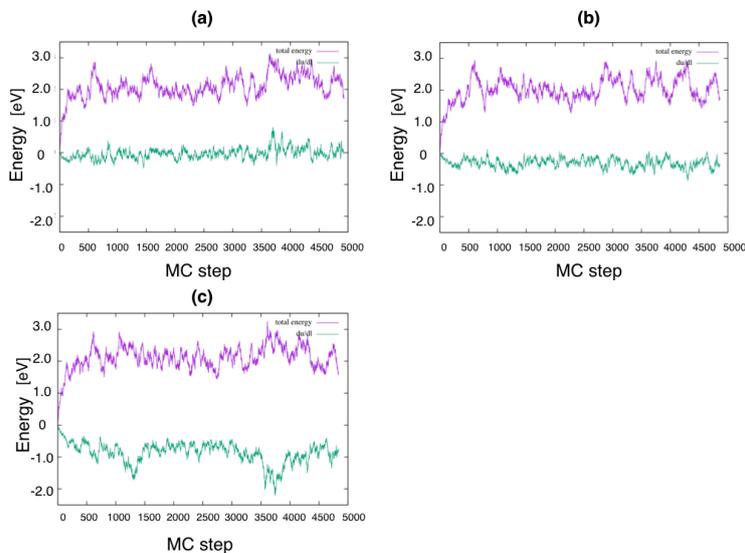


図 3.3: λ による変化. a:0,b:0.5,c:1.0.

図 3.3は横軸に受け入れ回数 (MC step), 縦軸にエネルギーの変化を取りプロットした様子である． λ を $[0, 0.5, 1.0]$ と変えることで, 図 3.3の (a)(b)(c) の total energy は揺れ動きながらも 2.0eV でほぼ一定の値をとる． du/dl の値は, 揺れ動きながらも図 3.3(a) は値 0, (b) は値 0.5 程度, (c) は値 1 でほぼ一定の値をとっており, 各グラフは収束していると判断できる．

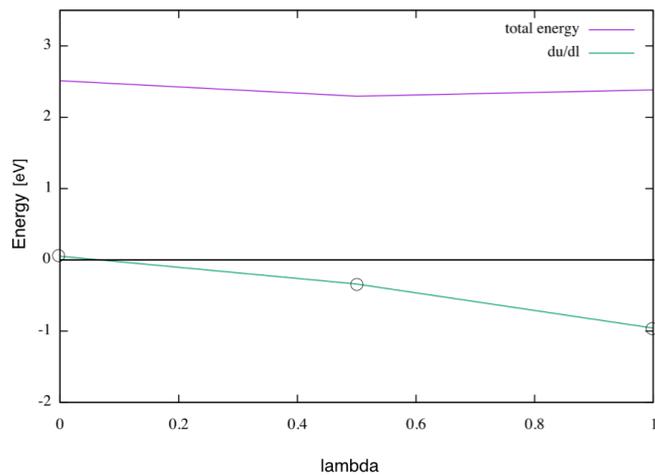


図 3.4: total energy, du/dl の λ の依存性.

図3.4は横軸に λ , 縦軸にエネルギーの変化を取りプロットした様子である. du/dl のグラフは三角形を作っており, その三角形の面積の値は調和振動子と非調和振動子の間の自由エネルギーの差となる. 式で表すと式 (3.1) となり, $dE/d\lambda$ の平均を $\lambda = 0$ から 1 まで積分することで三角形の面積が求まる.

$$F^{\text{target}} = F^{\text{Einstein}} + \int_0^1 \left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle d\lambda \quad (3.1)$$

$dE/d\lambda$ は式 (3.2) で表しているように, E^{target} と E^{Einstein} の差をとっていると判断できる.

$$\left\langle \frac{dE^{\text{total}}}{d\lambda} \right\rangle = \left\langle E^{\text{target}} - E^{\text{Einstein}} \right\rangle \quad (3.2)$$

図3.4の λ が 0 の時, du/dl の値が 0 を取っていない. これは, 単に計算が失敗しているわけではなく, 揺れ動きながら収束しているためのずれだと判断する. また, 図 3.3(a), (b), (c) の各グラフの total energy, du/dl の値が 0 から始まっていることから計算の初期設定に間違いはない事が判断できる.

AI の Frenkel 法において $mv_parameter=1.0$ の際, 平衡状態に達した. これは, total energy が最大, du/dl が最小をとっていることから導くことができる. そのとき, acceptance ratio の値は 0.5 をとる. また, 採択される割合と棄却される割合が同程度になるようにとるとよい [4] とされる経験則が有望な目安となることが確認できた. このことから, 平衡状態に達する際の最適な acceptance ratio の値は 0.5 と判断することができた.

3.1.3 継続シミュレーション

AI の計算を行う際, λ を [0,0.5,1.0] と一回ずつ変えて計算を行っていた. 継続シミュレーションでは, AI の計算を行う際に, 一回の計算で λ を [0,0.5,1.0] と継続的に変え計算を行う. λ の値を継続的に変えることによって, 平衡状態に達する時間 (MC step) が早くなると考えたからである. また, λ を [0.5,1.0,0.5] と継続的に変えた際に, 最初の 0.5 と最後の 0.5 が同じ結果であるか調べる.

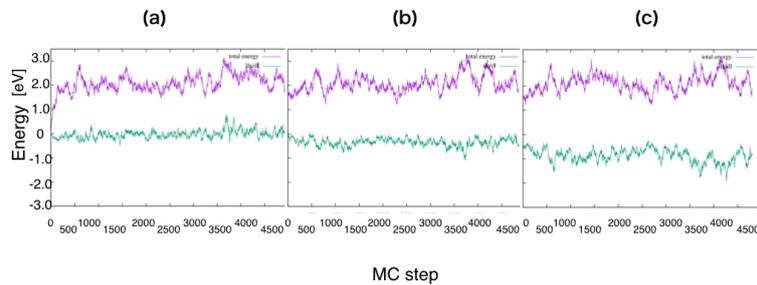


図 3.5: 継続シミュレーションでの lambda による変化. a:0,b:0.5,c:1.0.

図 3.5は、試行回数を 10000 回とし `mv_parameter` を 1.0, `lambda` を [0,0.5,1.0] と継続的に変えた。横軸に受け入れ回数 (MC step), 縦軸にエネルギーの変化を取りプロットした様子である。図 3.5(a) のグラフは継続シミュレーションの計算の始まりであるため, `total energy, du/dl` の値が 0 から始まっている。図 3.5(b),(c) のグラフでは, 1つ前のグラフの最終値とよく似た値を始まりの値として取っており, グラフが始まっている。total energy は 2.0eV で揺れ動きながらも一定の値に収束しており, `du/dl` は `lambda` の変化に依存している。これは, 継続シミュレーションとして成功していることを表している。

図 3.3(c) である `lambda` を 1.0 に設定し計算した際, `du/dl` が値 1.0 の平衡状態に達するまでの MC step は 1000 から 1500step の間である。継続シミュレーションで `lambda` が 1.0(図 3.5(c)) の際, `du/dl` が値 1.0 の平衡状態に達するまでの MC step は 500 から 1000step の間である。これは, 計算を行う際にパラメータを毎回変える方法より, 継続シミュレーションで計算を行う方法が熱平衡に達するまでの時間が早いことを示している。`lambda` が 0.5 から 1.0 へと変わるように, 非調和の状態から非調和の状態へと変わっていく方が, 熱平衡に達する時間は早くなっていると判断できる。

図 3.6は横軸に受け入れ回数 (MC step), 縦軸にエネルギーの変化を取りプロットした様子である。`lambda` を [0.5,1.0] と変えた後, 0.5 に戻した。図 3.6(a),(c) は, `lambda` が 0.5 でありどちらのグラフも, total energy 2.0eV で揺れ動きながらも一定の値に収束しており, `du/dl` の値は 0.5 に収束している。

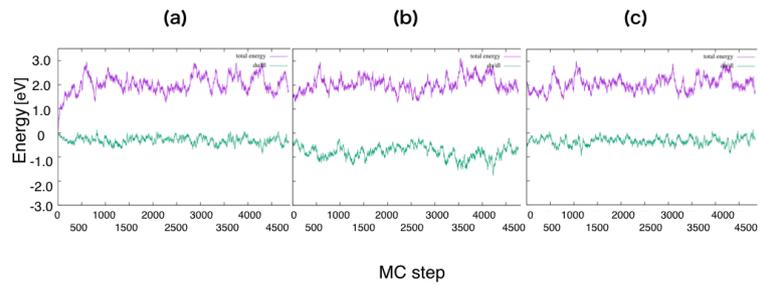


図 3.6: 継続シミュレーションでの λ による変化. a:0.5,b:1.0,c:0.5.

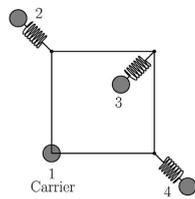


図 3.7: 原子一点を固定した図 [5].

3.1.4 一点固定シミュレーション

これまで AI の計算をする際、32 個の全ての原子を動かす計算を行った。ここで 32 個の原子全てを動かすのではなく、図 3.7 のように一点を固定し 31 個の原子を動かす計算を行う。原子を一点固定した状態での計算と、原子 32 個全て動かした計算では、結果は変わらないと予想していた [5]。原子を一点固定した状態で、mv_parmeter を 1.0、試行回数を 1000,2000 回と変え計算した際、計算結果は原子 32 個全て動かした計算とほとんど変わりのない結果が出た。そこで試行回数を 10000 回でも計算を行い調査する。原子 32 個

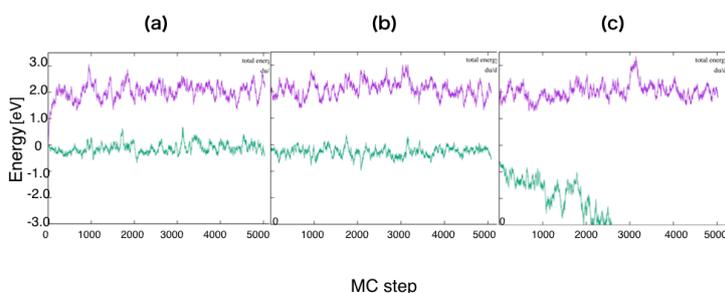


図 3.8: 原子を一点固定した状態での lambda による変化. a:0.5,b:1.0,c:0.5.

全て動かし計算を行った結果図 3.5 で示されている様子と、原子を一点固定した状態で計算した結果図 3.8 で示される様子は大きく違った。図 3.8 は、lambda を $[0,0.5,1.0]$ と連続的に変え、横軸に受け入れ回数 (MC step)、縦軸にエネルギーの変化を取りプロットした様子である。図 3.8 は、図 3.5 と同様に total energy は揺れ動きながらも 2.0eV でほぼ一定の値をとっている。しかし、MC step は 5000 回に伸びており du/dl は lambda が 1.0 (図 3.8(c)) では値 1.0 に収束されていない。試行回数を 1000,2000 回に設定し計算した際、このような変化は起きなかった。試行回数を増やすことで失敗していると判断するべきである。しかし、失敗している要因が一点固定の原理的な間違いであるか、コード内のバグにより失敗しているかは確認できていない。

3.2 VASPによるTiの計算

Tiの計算を行う際、VASPを用いて計算を行う。Tiの計算に関して、ユニットセル2の16原子とユニットセル3の54原子の二通りで計算を行った。

3.2.1 Ti_222 mv_parameter

原子数16個のTiを計算する。試行回数は1000回、lambdaを1.0に設定したものを使

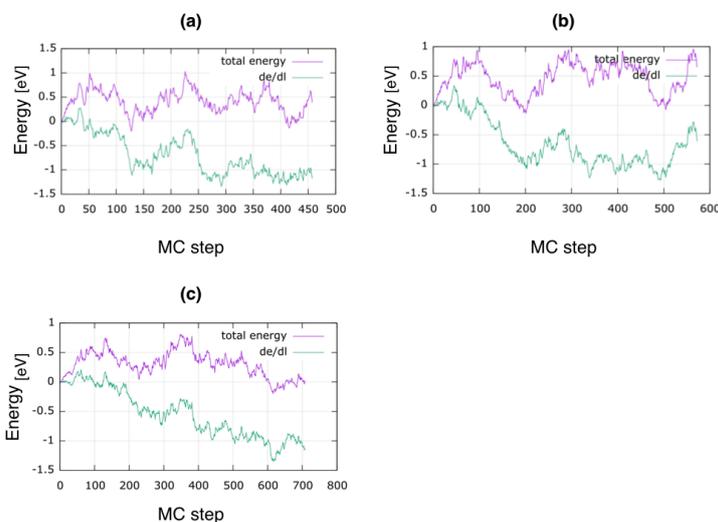


図 3.9: mv_parameter による変化. a:2.0, b:1.5, c:1.0.

用する。図 3.9は横軸に受け入れ回数 (MC step), 縦軸にエネルギーの変化を取りプロットした様子である。この際, mv_parameter を [2.0, 1.5, 1.0] と変え計算を行った。図 3.9(a)は lambda が 1.0 に収束が始まっており, acceptance ratio の値が 0.5 に近いことから, Ti_222 の計算では最適な mv_parameter は 2.0 と判断し計算を行う。

3.2.2 Ti_222 lambda

試行回数を 1000 回とし mv_parameter を最適解と判断した 2.0 に設定したものを使用し, lambda は [0,0.25,0.5,0.75,1.0] と変えながら計算を行う。図 3.10は横軸に受け入れ回数 (MC step), 縦軸にエネルギーの変化を取りプロットした様子である。この際, lambda は [0,0.25,0.5,0.75,1.0] と変化させた。図 3.10の様子から, Ti は Al と比べて total energy,

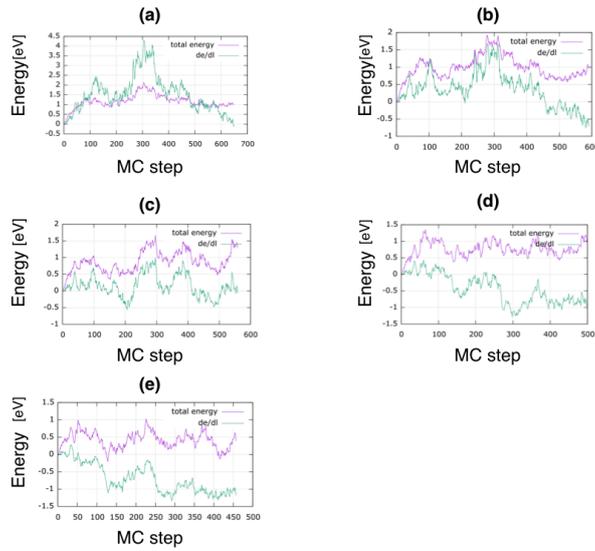


図 3.10: lambda による変化. a:0,b:0.25,c:0.5, d:0.75,e:1.0.

du/dl が大きく揺らいでおり、試行回数 1000 回では収束していない事が見られる。また、 du/dl がはじめ正の方向に揺れている。原因として、系のサイズが小さいためか、試行回数が 1000 回では足りないためにあると考える。

図3.10の各グラフの後ろ 200 個の total energy, du/dl の値の平均をとり図3.11に示す。横軸に lambda, 縦軸にエネルギーの変化を取りプロットした様子である。図3.11の様子は、

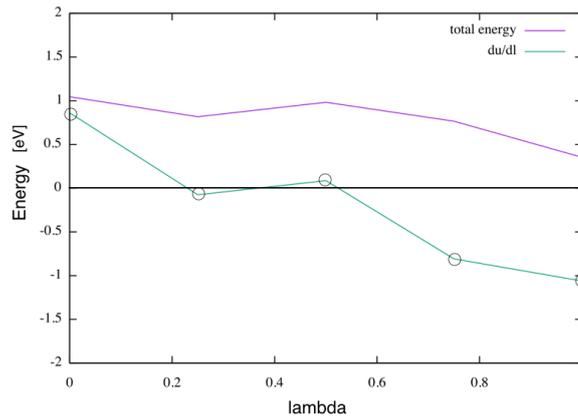


図 3.11: Ti₂₂₂ の total energy, du/dl の lambda の依存性.

du/dl が右肩下がりになっている。この動きはシミュレーションが妥当に動いているときの結果を示している。シミュレーションは正しく動いているが、計算パラメータが間違っ

ていることが判断できる。 du/dl の面積を計算する際、面積は5つのノードを持つ closed Newton-Cotes を用いる。5点とは $\lambda[0,0.25,0.5,0.75,1.0]$ である。 five Newton-Cotes の式は、

$$F \int_{x_1}^{x_5} f(x)dx = 2/(45)h(7f_1 + 32f_2 + 12f_3 + 32f_4 + 7f_5) - 8/(945)h^7 f^{(6)}(\xi)[6] \quad (3.3)$$

である。計算結果、面積 S は -0.31798 となる。つまり、調和振動による自由エネルギーと非調和振動による自由エネルギーの差は、一原子当たり $-0.020\text{eV}/\text{ata}$ 程度であることを表している。

3.2.3 Ti_333 lambda

原子数を16個から54個を増やしてTiの計算をする。試行回数を1000回、mv_parameter を1.0に設定したものを使用する。ここでmv_parameter は試行回数を10回、lambda を1.0とした際に、mv_parameter を変えて計算を行い、acceptance_ratio が0.5の値をとった1.0を使用する。lambda は $[0,0.5,1.0]$ と変えながら計算を行った。図3.12は横軸に受け

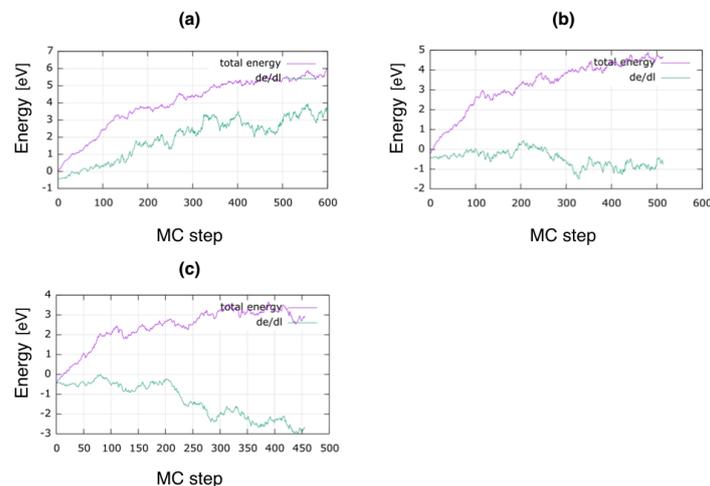


図 3.12: lambda による変化. a:0,b:0.5, c:1.0.

入れ回数 (MC step), 縦軸にエネルギーの変化を取りプロットした様子である。この際、lambda は $[0,0.5,1.0]$ と変化させた。図3.12の様子から、この計算結果は失敗していると判断できる。図3.12(a), (b), (c)のいずれも du/dl が0から始まっていないからである。

また、図 3.12(a) の du/dl が始め正の値を取り、それ以降も上がり続けている事からも判断できる。本来、 $\lambda = 0$ の際、 E^{target} と E^{Einstein} を比較すると、その差は 0 に近い値をとる。非調和の効果がうまく働いているとき、 $\lambda = 1$ に近づくと、 E^{target} は下がっていくため、 du/dl の値も下がり安定していく。今回の計算では、POSCAR のコード内を確認したところ、温度に対して体積が小さ過ぎたために、 E^{target} が下がらずに揺らぎ続けていた。その結果、 du/dl の値もうまく下がらずに不安定な状態になっているため、 du/dl の値が正の値を取っていると考える。

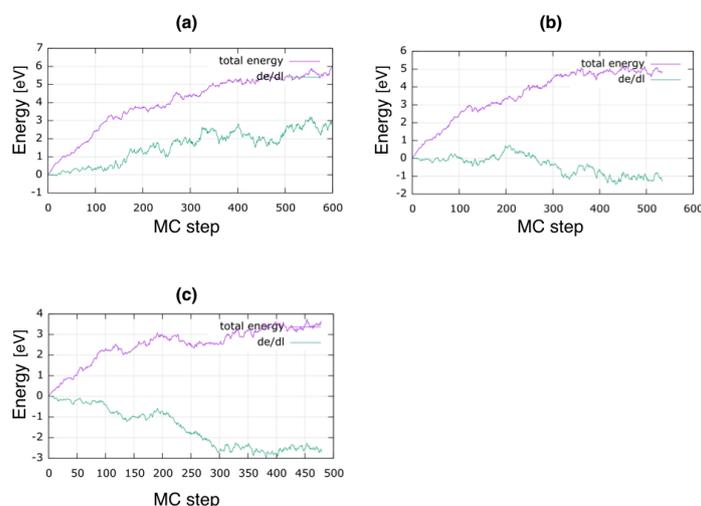


図 3.13: lambda による変化. a:0,b:0.5,c:1.0.

図 3.13は、温度に対しての体積を変えたものである。図 3.12の様子と図 3.13の様子を比べて、図 3.13の du/dl が 0 から始まっていること以外はあまり変化が見られない。 du/dl が始め正の値を取りそれ以降も上がり続けている原因が、温度に対しての体積に関係していないことが判断できる。また、total energy が一定の状態に達しておらず、下がっていている。図 3.13の各グラフの後ろ 200 個の total energy, du/dl の値の平均をとり図 3.14に示す。横軸に lambda, 縦軸にエネルギーの変化を取りプロットした様子である。図 3.14の様子は、 du/dl が右肩下がりになっている。図 3.11も同じ様子を示しており、Ti の du/dl は正の値を取り負に下がっている動きをしているとわかる。平衡状態に達することはできなかったが、シミュレーションは妥当に動いていると判断することができる。 du/dl の面積を計算する際、面積は 3つのノードを持つ closed Newton-Cotes を用いる。3点とは

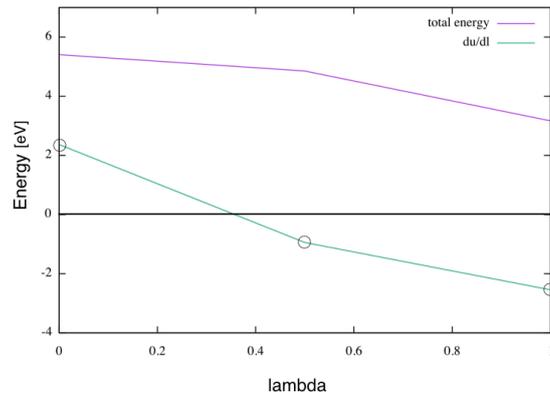


図 3.14: Ti_333 の total energy, du/dl の lambda の依存性.

lambda[0,0.5,1.0] である. simplifying gives で求めることができ, 式は

$$F \int_{x_1}^{x_3} f(x) dx = 1/3h(f_1 + 4f_2 + f_3) - 1/(90)h^5 f^{(4)}(\xi)[6] \quad (3.4)$$

である. 計算結果, 面積 S は -0.65853 となる. つまり, 調和振動による自由エネルギーと非調和振動による自由エネルギーの差は, 一原子当たり 0.012eV/ata 程度であることを表している.

第4章 総括

Frenkel 法で現実的な系に対しての計算を行う際、膨大な時間がかかってしまう。本研究では Al と Ti を計算する際、いち早く最適解 (平衡状態) に達する計算パラメータの探索を行った。

Al の計算では `mv_parameter` が 1.0 の際、total energy は最大、 du/dl は最小をとっており、平衡状態に達することができた。そのとき acceptance ratio の値が 0.5 をとり、平衡状態に達するときの目安として得ることができた。また、継続シミュレーションでの計算が成功したことにより、非調和の状態から非調和の状態へと遷移することで最適解に達するまでの時間が速くなることがわかった、しかし、原子を一点固定した状態での継続シミュレーションは、試行回数が 10000 回の際に失敗した。失敗した要因が一点固定の原理的な間違いであるか、計算自体が失敗しているかは確認できていない。

今回の Ti の計算では Ti_222, Ti_333 どちらも平衡状態に達しなかった。どちらのシミュレーションでも total energy と du/dl は、系のサイズが違うため energy に差は存在するが、同じような動き方をしている。 du/dl が正の値から負の値に下がる原因はわからないが、シミュレーションは正しく動作していると判断することができる。Ti は非調和の効果が Al より大きいため、より詳しく調べていく必要がある。

謝辞

本研究を遂行する日々において、終始多大なる心温かいご指導、御鞭撻を頂いた西谷滋人教授に対し、深く感謝いたします。また、本研究の成就に至るまで、同研究室に所属する同輩達、並びに先輩方からの多くの御協力があり、そして知識の共有を頂いたことをここに記します。最後ではありますが、私を支えてくれた全ての友人、仲間、そして家族に対し、心より深く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] K. Parlinski, Z. Q. Li and Y. Kawazoe, Phys. Rev. Lett., 78, 4063-4066 (1997).
- [2] D. Frenkel and A. J. C. Ladd, J. Chem. Phys., 81, 3188-3193(1984).
- [3] 固体物理の基礎 - 材料がわかる量子力学と熱統計力学, 西谷 滋人,(森北,2006).
- [4] 分子シミュレーション - 古典系から量子系手法まで - 上田 顕 著 (裳華房 2003),p252.
- [5] C.Vega and E.G.Noya , Revisiting the Frenkel-Ladd method to compute the free energy of solids: The Einstein molecule approach , J. Chem. Phys. 127 (2007), p. 154113.
- [6] Newton-Cotes Formulas - mathworld.Wolfram, <https://mathworld.wolfram.com/Newton-CotesFormulas.html>(accessd on 3 Feb 2021).