

卒業論文

ZrCr₂ Laves相の熱安定性

関西学院大学 理工学部 情報科学科
5633 武内 裕

2009年 2月

指導教員 西谷 滋人 教授

概要

Laves 相は、A-B 二元合金系の AB_2 組成でできる金属間化合物の中で、最も数が多く見られるグループである。この相は $MgCu_2$ (C14) 型、 $MgZn_2$ (C15) 型、 $MgNi_2$ (C36) 型という 3 つの構造を持ち、同じ 4 層構造を形成する。

しかしながら、現在分かっている Laves 相の原子モデルと計算結果では一般的な安定性を述べるには不十分である。そこで本研究では、第一原理計算ソフト VASP を用いて $ZrCr_2$ の Laves 相を対象とし、第一原理計算を VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) を用い、バルクモデルから、有限温度における Laves 相の安定性を検証するため、各構造の Energy-Volume 曲線を作成し比較した。また、エネルギーと温度依存性を調べるため、自由エネルギーの算出には Quasi-Harmonic 近似のもとで、Energy-Volume 曲線から熱膨張係数とデバイ関数を用いて簡便に求める手法と、力定数を直接計算し Phonon-DOS から求める二つの手法からアプローチを行った。Phonon-DOS 法は自由エネルギー算出にあたり、計算精度が高いが、多大な計算時間を要する。一方、Energy-Volume 曲線からの簡便法では計算精度が Phonon-DOS 法よりも劣るが、短時間での算出が可能である。以上、2 手法によるアプローチで安定性を検証した。結果、計算時間短縮を狙った簡便法での算出では精度に問題があり、エネルギーなどの算出には高精度の Phonon-DOS 法が有効であるということが確認出来た。

目次

第1章	序論	2
第2章	手法	4
2.1	第一原理計算	4
2.2	MedeA	4
2.3	Phonon-DOS法	4
2.4	2体間ポテンシャル	5
2.4.1	Morseポテンシャル	5
2.5	体積弾性率 B (bulk modulus)	5
2.6	デバイ温度	7
2.7	デバイ関数 $D(\theta_D)$	9
2.8	自由エネルギー F	9
2.9	熱膨張係数	10
第3章	結果	11
3.1	基底状態における Energy-Volume 曲線の比較	11
3.2	Phonon-DOS法での比較	14
3.3	自由エネルギーの比較	18
3.3.1	2体間ポテンシャル	18
3.3.2	体積弾性率	21
3.3.3	デバイ温度	23
3.3.4	デバイ関数	25
3.3.5	自由エネルギー F	26
3.4	熱膨張係数	32
第4章	総括	35

第1章 序論

Laves 相とは，A-B 二元合金系の AB_2 組成でできる金属間化合物の一つで，その成因が構成原子の原子半径比に強く依存した最密充填構造である点で注目される．Laves 相が形成する二元系の数はきわめて多く，200 を超えるグループである．

Laves 相は $MgCu_2$ (C14) 型， $MgZn_2$ (C15) 型， $MgNi_2$ (C36) 型という 3 つの構造を持つ．この 3 種類のユニットセルにおける積層構造を図 1.1 に示した．これらの構造は，共通した 4 層構造を 1 ユニットとして，異なる積層を形成し，位相的に最密構造を示す FrankKasper 相に属することが分かっている [2]．各構造の比較を表 1.1 に示した．C14 型は AB，C36 型は ABAC という A を挟む積層で六方構造の結晶構造を形成し，C15 型は ABC という積層で立方構造を形成する．なお，ユニットセルにおける原子数は C14 型は 12 原子，C15 型，C36 型は 24 原子から構成され [3]，低温環境では C15 型，高温環境では C14 型が安定であるという実験結果がある [4]．

しかしながら現在分かっている Laves 相の原子モデルと計算結果は，一般的な安定性を述べるのにはまだ不十分である．具体的な例を挙げると，高温時における詳細な安定性，熱伝導性や熱膨張率の評価といった温度と物性の依存性である．特に，熱膨張率の計算は，実用上有益なものであり，熱膨張は有限温度における格子振動の効果によって現れ，近似による計算が可能である．

表 1.1: 各構造の比較．

	C14 型	C15 型	C36 型
prototype	$MgCu_2$	$MgZn_2$	$MgNi_2$
原子数	12	24	24
結晶構造	六方構造	立方構造	六方構造
積層	AB	ABC	ABAC

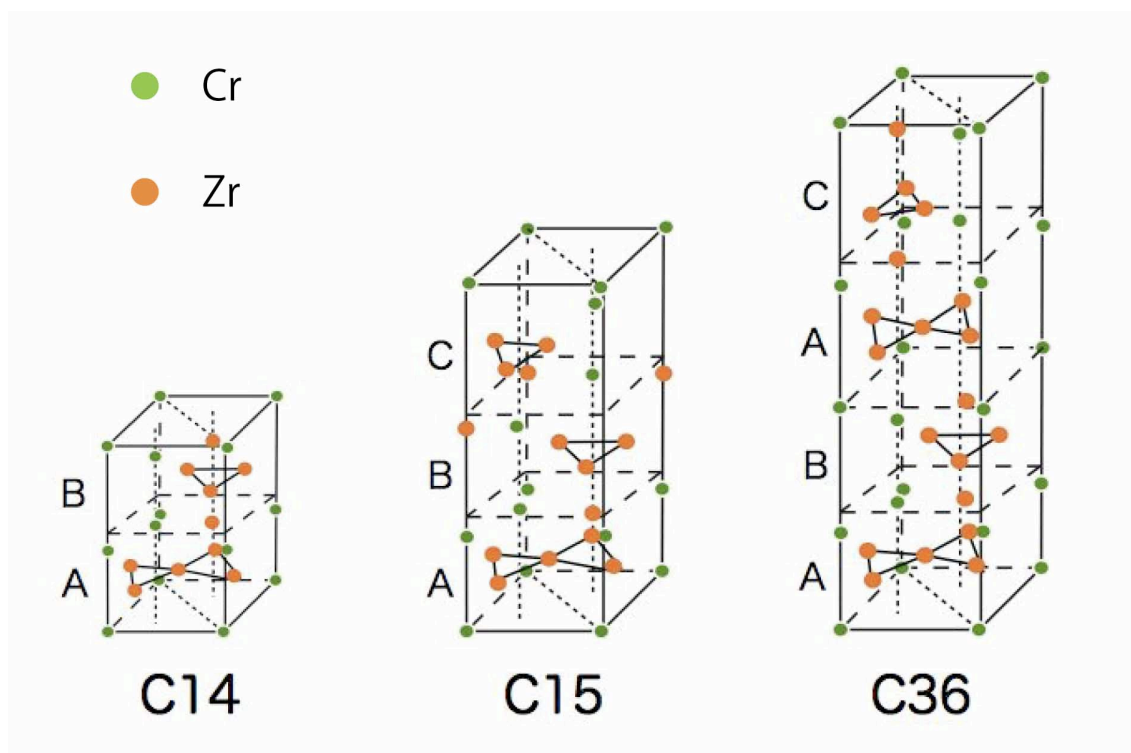


図 1.1: ZrCr_2 Laves 相の各積層構造 .

第2章 手法

2.1 第一原理計算

第一原理計算ソフト VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package) は平面波・擬ポテンシャル法(ならびに PAW 法)による第一原理バンド計算プログラムである。平面波基底の重ね合わせで波動関数を表現し、密度汎関数理論に基づいて電子状態の計算を行う。平面波を使用する利点として、その系の原子にかかる力の計算を正確かつ高速に行える点が挙げられる。このことから、VASP は構造最適化や第一原理分子動力学計算のツールとして幅広く用いられている。また、擬ポテンシャル法により内殻電子をポテンシャルに置き換えて取り扱うので、波動関数の表現に用いる平面波基底の数を大幅に減らし、計算量を軽減する。

2.2 MedeA

西谷研究室では VASP の入力ファイル作成を MedeA というソフトウェアを使用によって行っている。MedeA は、データベースと第一原理計算の手法を 1 つのプラットフォームで統合した、材料設計支援のための統合ソフトウェアである。グラフィックスインターフェースおよび計算プログラムは全て Windows システム上で稼働し、他のマシンへジョブを投入することができ、構造の検索、構築、編集、計算、解析までを 1 つのプラットフォーム上で行うことができる。

2.3 Phonon-DOS 法

Phonon は格子振動に関連する物性を計算するためのツールである。無機固体の他、表面、界面や分子性結晶に対しても適応することが出来る。今日の第一原理計算は振動効果のない状態、すなわち絶対零度での計算となっている。しかしながら、熱膨張率、比熱、電気伝導率などの諸物性は有限温度において熱振動の影響を受ける。そのため、有限温度での物性を計算により求めることは、熱振動の効果を取り入れて計算する事が必要となる。また、今日の計算機のめざましい発展により、熱振動の効果を取り入れて計算する事が可能となっている。MedeA に搭載されている Phonon では、ダイレクトアプローチと呼ばれる方法で計算を行っている。ダイレクトアプローチでは、十分な大きさのスーパーセルを用意し、そ

のスーパーセル内の各原子を動かす、力の計算を行って2次微分行列を構築、フォノン特性の計算を行う。

2.4 2体間ポテンシャル

2.4.1 Morse ポテンシャル

Moruzzi[5]らが提唱した quasi-harmonic 近似法を用いた熱膨張の自由エネルギー計算を再現した。原子間ポテンシャルから体積弾性率を求め、モースポテンシャル、デバイ関数、デバイ温度を用いて自由エネルギーを計算していく。まず、パラメータとして a, b, c, λ を用い、原子間ポテンシャルを定義する。

結合エネルギーを

$$E(r) = a + be^{-\lambda r} + ce^{-\lambda r} \quad (2.1)$$

と表す。

次に Morse ポテンシャルに結合エネルギーをフィットさせると以下ようになる。

$$E(r) = A - 2De^{-\lambda(r-r_0)} + De^{-2\lambda(r-r_0)} \quad (2.2)$$

これに以下の計算式を使うことで物性値パラメータが抽出される。

$$a = A \quad (2.3)$$

$$\frac{b}{c} = -2e^{-\lambda r_0} \quad (2.4)$$

$$D = \frac{b^2}{4c} \quad (2.5)$$

これらのパラメータを使うことで、自由エネルギーを求める際に考慮しなければならない体積弾性率 B (bulk modulus) を計算することができる。

2.5 体積弾性率 B (bulk modulus)

体積弾性率とは物体に圧力を加えたときの変形のしにくさを示す指標である。これを体積と圧力の関係から導き出す。

まず、

$$x = e^{-\lambda r} \quad (2.6)$$

と置くと、式 2.1 は

$$E(x) = a + bx + cx^2 \quad (2.7)$$

と表せる。

熱膨張を計算するためには，圧力の体積および温度依存性を決定する必要性がある．そこで圧力 P は全エネルギーから派生した負の体積をとることで評価することができる．

$$P = -\frac{dE}{dV} \quad (2.8)$$

これを

$$P = -\frac{dE/dx}{dV/dx} \quad (2.9)$$

と変形させる．ここで体積 V は，

$$V = \frac{4\pi}{3}r^3 \quad (2.10)$$

と表せる．また，2.6 より r は

$$r = -\frac{\ln x}{\lambda} \quad (2.11)$$

と表せることから，体積 V は

$$V = \frac{4\pi}{3}\left(-\frac{\ln x}{\lambda}\right)^3 \quad (2.12)$$

と体積を x の関数として見るができる．これを式 2.9 に代入すると，圧力 P は以下のように定義できる．

$$P = \frac{x\lambda^3}{4\pi(\ln x)^2}(b + 2cx) \quad (2.13)$$

ここで，体積弾性率 B は

$$B = -V\frac{dP}{dV} \quad (2.14)$$

と表されるので，上記の P と同様に

$$B = -\frac{dP/dx}{dV/dx} \quad (2.15)$$

式 2.15 のように変形し，先ほど求めた式 2.12，2.13 を式 2.15 に代入すると，体積弾性率は

$$B = -\frac{x\lambda^3}{12\pi \ln x}\left[(b + 4cx) - \frac{2}{\ln x}(b + 2cx)\right] \quad (2.16)$$

と表すことができる．この体積弾性率 B は次に記述するデバイ関数 θ_D に深く関係する．

2.6 デバイ温度

デバイ温度とは格子振動や、結晶の結合力といったような物理量と深くかかわり合いを持つ温度のことを指し、物質の硬さの指標となる。一般的に物質のデバイ温度は、硬い物質ほど低く、逆に柔らかい物質ほど高い値を示す。

低温では低振動数の格子モードのみが基底状態から励起されることになる。基底状態とは、最もエネルギーの低い安定な状態のことを言う。低振動数モードとしては、長波長の音響モード、つまり音波があり、その分散関係は

$$\omega = v_s k \quad (2.17)$$

となる。ここで v_s は音速を示す。

この分散関係に伴う状態密度関数 $g(\omega)$ は、

$$g(\omega) = \frac{V k^2 dk}{2\pi^2 d\omega} = \frac{V \omega^2}{2\pi^2 v_s^3} \quad (2.18)$$

と表すことができる。ここでは v_s は伝搬の方向に依存し、 ω は k の大きさだけに比例するという仮定は成立しない。しかし、もし因子 $1/v_s^3$ がすべての方向にわたって平均したものを表していると思えば、

$$g(\omega) = \frac{V \omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \quad (2.19)$$

と表すことができる。ここでの状態密度は3個の音響分岐、すなわち1個の縦波 (longitudinal) と2個の横波 (transverse) にわたって和をとる必要がある。ここで、 v_t 、 v_l はそれぞれ縦波と横波のモードの音速であり、

$$\frac{1}{v_s^3} = \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \quad (2.20)$$

v_s はすべての方向にわたって平均したものと見なすことができる。

次に、状態密度関数をカットオフ振動数 ω_D まで積分する。1原子あたり、つまりは1次元で考えているものを3次元で考えると、モードの数は3となり、

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3 \quad (2.21)$$

これを解くと

$$\frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \omega_D^3 = 3 \quad (2.22)$$

と表される。ここで、3個の音響分子の平均を

$$\frac{3}{v^3} = \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \quad (2.23)$$

とし，式 2.22 に代入すると，

$$\frac{V}{6\pi^2}v^{-3}\omega_D^3 = 1 \quad (2.24)$$

と変形することができる．また， v を ρ (密度) と B (体積弾性率) で定義すると，

$$v = \sqrt{\frac{B}{\rho}} \quad (2.25)$$

となる．また， ρ は，

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (2.26)$$

と表され，体積 V は，

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (2.27)$$

と表されるので，式 2.26，2.27 を式 2.25 に代入すると，

$$v = \sqrt{\frac{4}{3}\pi r^3 B} \quad (2.28)$$

というように変形できる．これを式 2.24 に代入すると，

$$\omega_D^3 = 6\pi^2 \frac{3}{4\pi r^3} v^3 = 6\pi^2 \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)^{-1} \left(\frac{4\pi r^3}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{B}{M}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.29)$$

となり，

$$\omega_D = (6\pi^2)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)^{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{B}{M}} \quad (2.30)$$

と表すことができる．ここで，デバイ温度は

$$k_B \theta_D = \frac{h}{2\pi} \omega_D \quad (2.31)$$

と一般的に表され，このときの k_B ， ω_D はボルツマン定数 k_B (Boltzmann's constants)，プランク定数 h (Plank's constants) と呼ばれる定数のことを指す．また， ω_D はデバイ振動数 (Debye frequency) である．これに式 2.30 を代入すると，

$$\theta_D = \frac{h}{2\pi k_B} (6\pi^2)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)^{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{B}{M}} \quad (2.32)$$

これを計算すると，

$$\theta_D = 67.48 \sqrt{\frac{rB}{M}} \quad (2.33)$$

となる．ここで， v_t ， v_l はそれぞれ ρ を用いて表すと，

$$v_t = \sqrt{\frac{S}{\rho}} \quad (2.34)$$

$$v_l = \sqrt{\frac{L}{\rho}} \quad (2.35)$$

というように表され、これらに Molzzi らが計算した値、 $S = 0.30B$ 、 $L = 1.42B$ をそれぞれ代入すると、

$$v = 0.617\sqrt{\frac{B}{\rho}} \quad (2.36)$$

という v の値が求まり、これを式 2.30 に代入し、 θ_D を計算すると、

$$(\theta_D)_0 = 41.63\sqrt{\frac{r_0 B}{M}} \quad (2.37)$$

となる。ここで、 r_0 は平衡原子間距離 [a.u.]、 M は原子量、 B は r_0 において計算された体積弾性率 [kbar] を表す。

2.7 デバイ関数 $D(\theta_D)$

デバイ関数とは、デバイ温度をパラメータとする関数であり

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.38)$$

という関数 $D(y)$ で定義するものである。これは $y \rightarrow 0$ とすると、 $D \rightarrow 1$ となり、古典統計力学に対応している。この関数を $y = \theta_D$ として計算していく。

2.8 自由エネルギー F

自由エネルギーとは、振動している物質の全エネルギーである。これを式で表すと以下ようになる。

$$E(r, T) = E(r) + E_D(r, T) - TS_D(r, T) \quad (2.39)$$

ここで、 T は温度、 E_D と S_D はデバイ関数で、それぞれ

$$E_D(r, T) = E_0 + 3k_B T D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \quad (2.40)$$

$$S_D(r, T) = 3k_B \left[\frac{4}{3} D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \ln(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}}) \right] \quad (2.41)$$

となる。また、次の式は基底状態のエネルギーを示す。

$$E_0 = \frac{9}{8} k_B \theta_D \quad (2.42)$$

以上より自由エネルギーの最終形態として式をまとめると，以下のようになる．

$$E(r, T) = E(r) - k_B T \left[D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}}) \right] + \frac{9}{8} k_B \theta_D \quad (2.43)$$

これまでに考慮してきた，体積弾性率，デ바이温度，デバイ関数をこの自由エネルギーの式に当てはめることで，容易に物質の自由エネルギーを計算することができ，さらに熱膨張も計算できるようになる．

2.9 熱膨張係数

ただ単に物体の長さや体積の増加量をあらわすのとは別に，熱膨張率とは温度の上昇によって物体の長さや体積が膨張する割合を，1K 当たりで示したものである．温度の上昇とともに長さが変化する割合を線膨張率，体積が変化する割合を体積膨張率という．また線膨張率を α ，体積膨張率を β とすると，

$$\beta = \alpha^3 \quad (2.44)$$

という関係があり，本研究では，体積を $1/3$ 乗することで原子間距離に変換し，線膨張率における熱膨張係数 α を求める．上記で求めた自由エネルギーから，各温度における自由エネルギーの最小点を取り，それをつなげていくと， $r_0[\text{a.u.}]$ と $T[\text{K}]$ の関数で表現することが出来る．

$$\alpha(T) = \frac{1}{r_0} \frac{dr_0}{dT} \quad (2.45)$$

となる．つまり，自由エネルギーは各温度における平衡原子間距離が分かれば，熱膨張係数が計算できることになる．

第3章 結果

本研究では ZrCr_2 が形成する C14 型, C15 型, C36 型の 3 つの Laves 相について計算を行った。第一原理計算プログラムである VASP を用いて, C14 型, C15 型, C36 型の基底状態のエネルギーを算出し, Energy-Volume 曲線を作成した。次に, Phonon-DOS 法により求まる自由エネルギーと, Energy-Volume 曲線から算出される自由エネルギーの比較を行った。またを Moruzzi らの計算手法を用いて, 熱膨張の比較を行い, 多面的な安定性の検討を行った。

以下に, 実際計算したプログラムとそのグラフを掲載していく。

3.1 基底状態における Energy-Volume 曲線の比較

自由エネルギーを求めるにあたって, 最初に ZrCr_2 のバルクモデルから各構造の基底状態における Energy-Volume 曲線を作成した。いわゆる E-V 曲線は, 第一原理計算の基本ながら重要な情報を与えてくれる。x 軸座標に体積をとり, y 軸座標にエネルギーをとっている。y 軸座標は下にいくほどエネルギーが低くなっている。無限遠ではお互いが相互作用せず, エネルギー準位としてゼロにとる。そこから距離を近づける(体積を小さくする)と, お互いが引き寄せ合う。さらに, 近づけすぎると急激に反発が強くなる。この特徴的な振る舞いは, 2 原子間の結合を支配する 2 つの重要な構成要素を示している。引力と斥力がちょうどつり合う位置で, 2 原子は平衡を保つ。この曲線において, 極小を取る位置が平衡状態であり, その x 座標の値が各結晶における最安定時の体積となり, y 座標の値が結合エネルギーとなる。なお, 本研究では各構造のバルクモデルを作成し, 比較を行う。なお, 各型に入る原子数が異なり, ユニットセル単位での比較が出来ないため, 計算結果は Zr1 原子, Cr2 原子の 3 原子あたりのエネルギー, 及び体積で比較したものを図 3.1 に示した。

//体積膨張を考慮した時のエネルギー計算結果を極小値前後 2 点, 合計 5 点抽出。

//C14 型。

```
infile1:=[[0.925, -106.91374], [0.95, -109.68030], [0.975, -110.85480],  
[1.0, -110.78777], [1.025, -109.66722]]
```

//C15 型。

```
infile2:=[[0.95, -53.201244], [0.975, -54.797022], [1.0, -55.581521],  
[1.025, -55.736237], [1.05, -55.368313]]
```

```
//C36 型 .
```

```
infile3:=[[1.0, -218.25245], [1.025, -221.79749], [1.05, -222.78310],  
[1.075, -221.75396], [1.1, -219.01902]]
```

```
//MedeA で計算された C14 型の単位ベクトル .
```

```
V1:=Vector([5.180000000000000, 0.000000000000000, 0.000000000000000]):  
V2:=Vector([-2.589999890000000, 4.486011650000000, 0.000000000000000]):  
V3:=Vector([0.000000150000000, 0.000000260000000, 8.250000000000000]):
```

```
//C15 型の単位ベクトル .
```

```
V4:=Vector([0.000000130000000, 3.510000060000000, 3.510000000000000]):  
V5:=Vector([3.510000060000000, 0.000000060000000, 3.510000000000000]):  
V6:=Vector([3.510000060000000, 3.510000000000000, 0.000000000000000]):
```

```
//C36 型の単位ベクトル .
```

```
V7:=Vector([ 4.815000000000000, 0.000000000000000, 0.000000000000000]):  
V8:=Vector([ -2.407499900000000, 4.169912380000000, 0.000000000000000]):  
V9:=Vector([ 0.000000290000000, 0.000000500000000, 15.800000000000000]):
```

```
//ベクトルの内積 , 外積から各構造の体積を計算;
```

```
V1.(CrossProduct(V2,V3));  
191.709707849799969  
V4.CrossProduct(V5,V6);  
86.4871018746929963  
V7.CrossProduct(V8,V9);  
317.234424114000034
```

```
//3 原子あたりでの体積計算を行うため , 体積変化率3*体積変化率 0 時の体積*3  
原子分 という換算を行う .
```

```
for i from 1 to nops(infile1) do  
  infile1[i,1]:=infile1[i,1]^3*191.709707849799969/12*3;  
end do:  
for i from 1 to nops(infile2) do  
  infile2[i,1]:=infile2[i,1]^3*86.4871018746929963/6*3;
```

```

end do:
for i from 1 to nops(infile3) do
  infile3[i,1]:=infile3[i,1]^3*317.234424114000034/24*3;
end do:

for j from 1 to nops(infile1) do
  infile1[j,2]:=infile1[j,2]/12*3;
end do:
for j from 1 to nops(infile2) do
  infile2[j,2]:=infile2[j,2]/6*3;
end do:
for j from 1 to nops(infile3) do
  infile3[j,2]:=infile3[j,2]/24*3;
end do:

//4次関数に fitting .
data1:=convert(transpose(convert(infile1,array)),listlist):
fit1:=fit[leastsquare[[x,y], y=c0+c4*x+c1*x^2+c2*x^3+c3*x^4,
{c0,c1,c2,c3,c4,c5}]](data1):
fit_C14:=unapply(rhs(fit1),x);

data2:=convert(transpose(convert(infile2,array)),listlist):
fit2:=fit[leastsquare[[x,y], y=c0+c4*x+c1*x^2+c2*x^3+c3*x^4,
{c0,c1,c2,c3,c4,c5}]](data2):
fit_C15:=unapply(rhs(fit2),x);

data3:=convert(transpose(convert(infile3,array)),listlist):
fit3:=fit[leastsquare[[x,y], y=c0+c4*x+c1*x^2+c2*x^3+c3*x^4,
{c0,c1,c2,c3,c4,c5}]](data3):
fit_C36:=unapply(rhs(fit3),x);

//グラフ表示 .
d1:=display(p1,plot(fit_C14(x),x=30..60,color=red));
d2:=display(p3,plot(fit_C15(x),x=30..60,color=blue));
d3:=display(p5,plot(fit_C36(x),x=30..60,color=green));
display(d1,d2,d3,view=[40..52,-28..-27]);

```

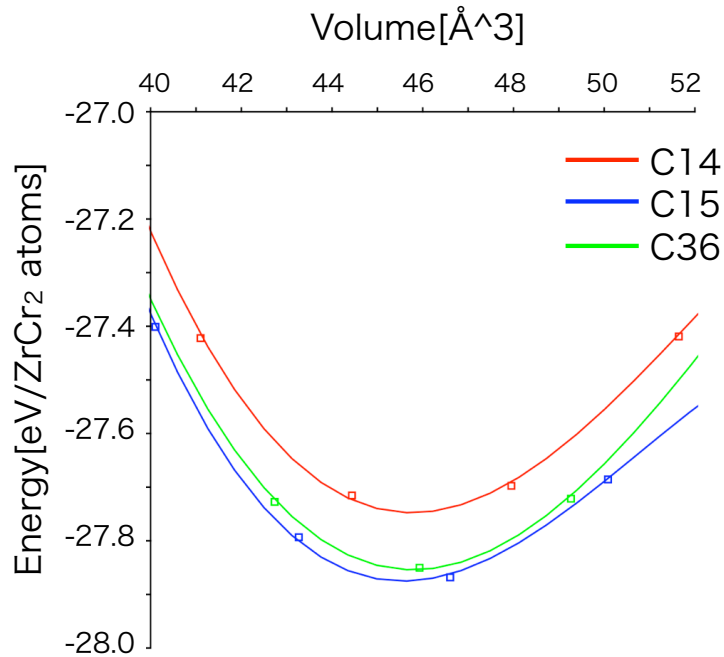


図 3.1: 基底状態における E-V 曲線 .

なお、最安定状態での比較を行うため、グラフ上で最小値をとる計算値前後 4 つを用いて fitting しグラフ表示している図 3.1 . 各構造ともにおなじような曲線を描くことが分かる、C15 型が最も安定しており、C36 型、C14 型がそれに続く形となった . これは Pavlu らの実験計算結果 [4] と一致しており、信憑性は高いと判断できた .

3.2 Phonon-DOS 法での比較

次に有限温度を加味する、Phonon-DOS 法での温度とエネルギー計算の比較を行った . 以下に、プログラムを示す . Phonon-DOS 法では温度と自由エネルギーの依存性を評価するために VASP で求めた計算結果の $A(T)$ を利用して計算を行う .

Phonon-DOS 法によって算出された、C14 型の Laves 相におけるエネルギーの結果を表 3.1 に示す .

- C_v : vibrational heat capacity at constant volume.
 $E(T)-E(0)$: the change in vibrational internal energy from 0 K.
 $E(0)$ is the zero point energy (ZPE).
 $S(T)$: the vibrational entropy at temperature T.
 $-(A(T)-E(0))$: the change in the vibrational Helmholtz free energy from 0 K.
 $E(T)$: the electronic plus vibrational energy of formation.
 $A(T)$: the electronic plus vibrational Helmholtz free energy.

表 3.1: C14 型の Phonon-DOS 法における計算結果の数値 .

T	C_v	$E(T)-E(0)$	$S(T)$	$-(A(T)-E(0))$	$E(T)$	$A(T)$
K	J/K/mol	kJ/mol	J/K/mol	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	26.7224	26.7224
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	26.7224	26.7224
10	0.0496	0.0001	0.0110	0.0000	26.7225	26.7224
100	44.6292	1.7537	25.5286	0.7992	28.4761	25.9232
200	65.0391	7.4945	64.5193	5.4093	34.2169	21.3131
300	70.2356	14.3056	92.0658	13.3140	41.0280	13.4084
400	72.1947	21.4404	112.5782	23.5906	48.1628	3.1318
500	73.1279	28.7115	128.7995	35.6878	55.4339	-8.9654
600	73.6421	36.0523	142.1819	49.2564	62.7747	-22.5340
700	73.9547	43.4333	153.5592	64.0575	70.1557	-37.3351
800	74.1585	50.8395	163.4487	79.9186	77.5620	-53.1962
900	74.2987	58.2628	172.1919	96.7090	84.9852	-69.9866
1000	74.3993	65.6979	180.0255	114.3265	92.4203	-87.6041
1100	74.4738	73.1417	187.1202	132.6893	99.8641	-105.9668
1200	74.5305	80.5920	193.6028	151.7300	107.3144	-125.0075
1300	74.5747	88.0473	199.5703	171.3924	114.7697	-144.6700
1400	74.6098	95.5066	205.0982	191.6291	122.2290	-164.9067
1500	74.6382	102.9689	210.2468	212.3992	129.6914	-185.6768
1600	74.6614	110.4339	215.0644	233.6672	137.1563	-206.9448
1700	74.6806	117.9010	219.5915	255.4020	144.6234	-228.6796
1800	74.6967	125.3698	223.8605	277.5765	152.0923	-250.8541
1900	74.7104	132.8402	227.8995	300.1664	159.5626	-273.4440
2000	74.7221	140.3118	231.7321	323.1492	167.0342	-296.4268

```

//各温度におけるエネルギーの結果を読み込む。
pho_C14:=[[0., 26.7224], [1., 26.7224], [10., 26.7224], [100., 25.9232],
[200., 21.3131], [300., 13.4084], [400., 3.1318], [500., -8.9654],
[600., -22.5340], [700., -37.3351], [800., -53.1962], [900., -69.9866],
[1000., -87.6041], [1100., -105.9668], [1200., -125.0075], [1300., -144.6700],
[1400., -164.9067], [1500., -185.6768], [1600., -206.9448], [1700., -228.6796],
[1800., -250.8541], [1900., -273.4440], [2000., -296.4268]];

pho_C15:=[[0., 13.6290], [1., 13.6290], [10., 13.6290], [100., 13.0705],
[200., 9.3884], [300., 2.6421], [400., -6.4022], [500., -17.2355],
[600., -29.5239], [700., -43.0354], [800., -57.6009], [900., -73.0917],
[1000., -89.4069], [1100., -106.4652], [1200., -124.1999], [1300., -142.5552],
[1400., -161.4838], [1500., -180.9451], [1600., -200.9037], [1700., -221.3286],
[1800., -242.1927], [1900., -263.4717], [2000., -285.1438]];

pho_C36:=[[0., 66.8960], [1., 66.8960], [10., 66.8960], [100., 66.4322],
[200., 63.3094], [300., 57.3313], [400., 49.1285], [500., 39.1691],
[600., 27.771], [700., 15.1608], [800., 1.5023], [900., -13.0773],
[1000., -28.4784], [1100., -44.6204], [1200., -61.4373], [1300., -78.8735],
[1400., -96.8820], [1500., -115.4223], [1600., -135.6980], [1700., -155.1893],
[1800., -175.1192], [1900., -195.4636], [2000., -216.2007]];

//0点におけるエネルギーから Zr2 原子のみのエネルギーと Cr1 原子のみのエネ
ルギーを引いて
//[Ry] から [eV] へエネルギー換算
for i from 1 to nops(pho_C14) do
    pho_C14[i,2]:=(pho_C14[i,2]+9.56-1861.27-824.72)*1000/4.1855/23060;
    pho_C15[i,2]:=(pho_C15[i,2]+11.52-1861.27-824.72)*1000/4.1855/23060;
    pho_C36[i,2]:=(pho_C36[i,2]+13.23-1861.27-824.72)*1000/4.1855/23060;
end do;

pho_C14;
pho_C15;
pho_C36;

//グラフ表示
poi1:=pointplot(pho_C14,color=red,legend="C14_Phonon",symbol=box):

```

```

p1:=pointplot(pho_C14,color=red,connect=true):
poi2:=pointplot(pho_C15,color=blue,legend="C15_Phonon",symbol=circle):
p2:=pointplot(pho_C15,color=blue,connect=true):
poi3:=pointplot(pho_C36,color=green,legend="C36_Phonon",symbol=cross):
p3:=pointplot(pho_C36,color=green,connect=true):
display(p1,p2,p3,poi1,poi2,poi3,view=-31..-27,
labels=["Temperature[K]","Free Energy[eV/ZrCr2 atoms]"],
labeldirections=[HORIZONTAL,VERTICAL]);

```

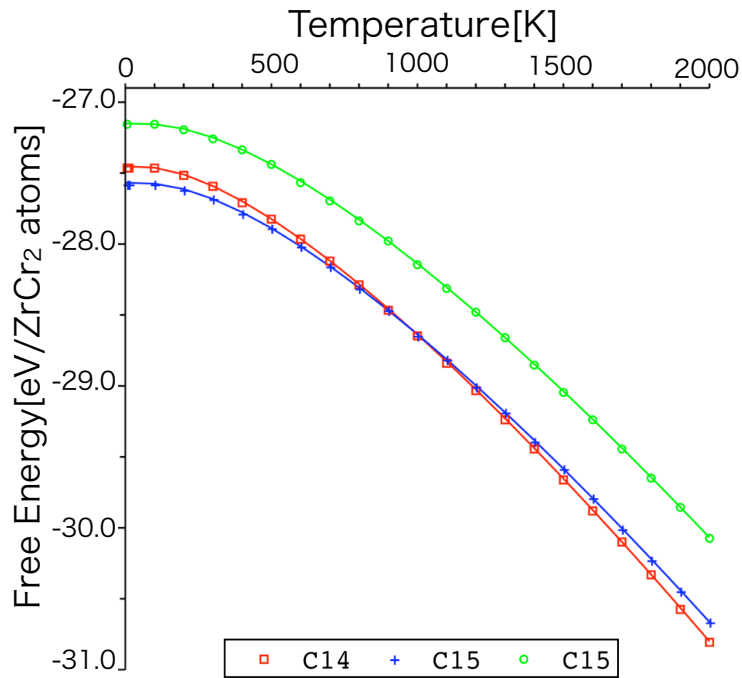


図 3.2: Phonon-DOS 法による自由エネルギーと温度依存性 .

温度を加味する Phonon-DOS 法での計算は 0K から 2000K まで，100K 間隔でエネルギー計算を行った．結果は図 3.2 のようになり，低温では C15 型が最安定であり，温度の上昇につれて C14 型が安定性を増す結果となった．つまり変態点である，約 1000K において，相変態がおこなっていることがわかる．これは Pavlu らの実験値と傾向が一致しており，相変態を示す実験結果の一部を再現することが出来た．

3.3 自由エネルギーの比較

Energy-Volume 曲線から，デバイ関数と熱膨張係数を用いて， $ZrCr_2$ が形成する C14 型，C15 型，C36 型の 3 つの Laves 相の自由エネルギーの図を示していく．温度を 0K から 2000K まで 100K 間隔で自由エネルギーを求めた．極小値をとるときの r の値が最近接原子間距離になる．グラフより最近接原子間距離は温度の上昇に合わせて，わずかながら増加していることが分かった．これは熱膨張を表しており，以下に実際計算したプログラムとそのグラフを掲載していく．

3.3.1 2 体間ポテンシャル

C14 型，C15 型，C36 型の静止エネルギーと原子間距離の関係について計算する．以下にプログラムを示す．

```
//体積膨張を考慮した計算結果を抽出する．
//なお，最小近似を行うため，最小値周辺の 5 点を抽出した．
//C14 型
infile1:=[[0.925, -106.91374], [0.95, -109.68030], [0.975, -110.85480],
[1.0, -110.78777], [1.025, -109.66722]]

//C15 型
infile2:=[[0.95, -53.201244], [0.975, -54.797022], [1.0, -55.581521],
[1.025, -55.736237], [1.05, -55.368313]]

//C36 型
infile3:=[[1.0, -218.25245], [1.025, -221.79749], [1.05, -222.78310],
[1.075, -221.75396], [1.1, -219.01902]]

//C14 型の体積計算をベクトルより行う;
V1.(CrossProduct(V2,V3));
191.709707849799969

//C15 型の体積計算;
V4.CrossProduct(V5,V6);
86.4871018746929963

//C36 型の体積計算;
V7.CrossProduct(V8,V9);
317.234424114000034

//MedeA で計算された体積膨張を考慮しない時の各構造の原子間距離を記す．
```

```

r_C14:=3.031;
r_C15:=2.910;
r_C36:=2.817;

//体積膨張を考慮するため，C14型の原子間距離 r の単位換算 [ ] から [a.u.] .
for i from 1 to nops(infile1) do
  infile1[i,1]:=infile1[i,1]*r_C14*1.89:
end do:

//C14型の結合エネルギー E の単位換算 (3原子あたりへ換算) [eV] から [Ry] .
for j from 1 to nops(infile1) do
  infile1[j,2]:=infile1[j,2]/12*3/13.60583;
end do:

//4次関数の最少二次近似法を用いて fitting .
data1:=convert(transpose(convert(infile1,array)),listlist):
fit1:=fit[leastsquare[[x,y], y=c0+c4*x+c1*x^2+c2*x^3+c3*x^4,
{c0,c1,c2,c3,c4}]](data1):
fit_C14:=unapply(rhs(fit1),x):
fit_C14(x);

//グラフ表示
p1:=pointplot(infile1,color=red,legend="C14",symbol=box):
p2:=pointplot(infile1,color=red,connect=true):
display(p1,p2);
d1:=display(p1,plot(fit_C14(x),x=5.35..5.9),color=black):
display(d1,view=-1.98..-2.05,labels=["原子間距離 [a.u.]", "結合エネルギー
[Ry]"],
labeldirections=[HORIZONTAL,VERTICAL]);

同様に，C15型，C36型の計算結果にも同じ Fitting を行い，以下に結合エネルギー
と原子間距離の依存性を示す .

```

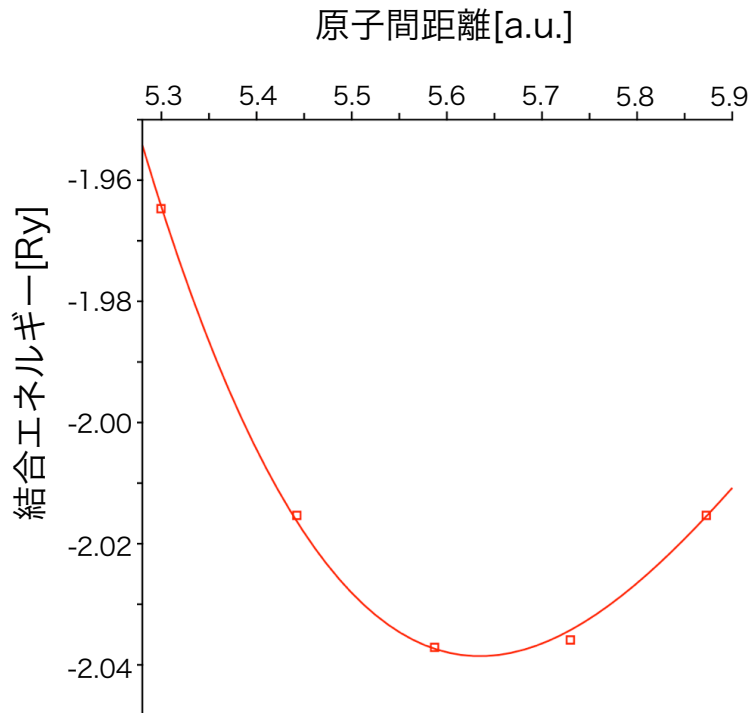


図 3.3: C14 型 Laves 相における静止エネルギーの原子間距離依存性 .

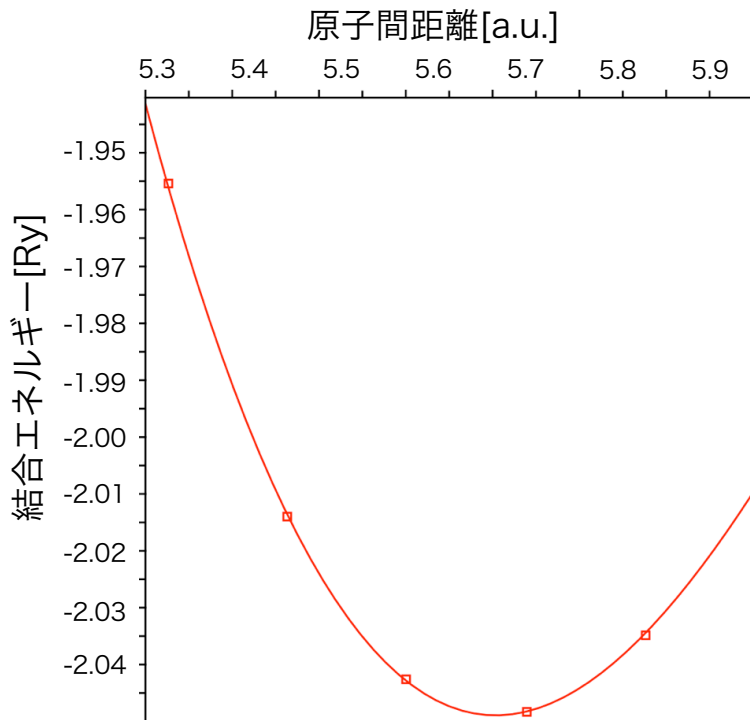


図 3.4: C15 型 Laves 相における静止エネルギーの原子間距離依存性 .

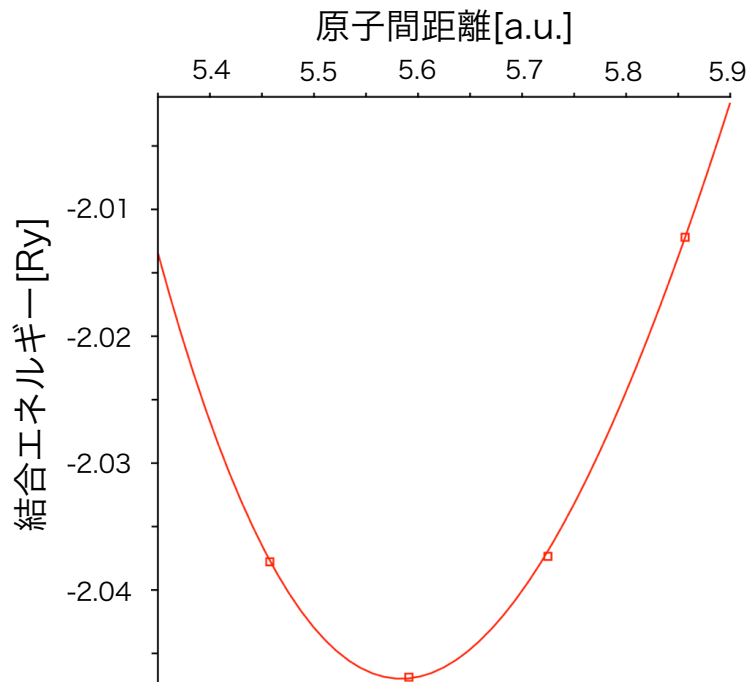


図 3.5: C36 型 Laves 相における静止エネルギーの原子間距離依存性 .

3.3.2 体積弾性率

体積弾性率は式 2.16 で計算できる . これを計算したプログラムを以下に示す . ただし , 式 2.16 で定義される体積弾性率は [KBar] のため , $[\text{Ry}/(\text{a.u.})^3]$ $[\text{eV}/\text{\AA}^3]$ [GPa] [kbar] へ単位変換していることに注意する [1] .

```
//r0(平衡原子間距離を計算 .)
r0:=fsolve(diff(fit_C14(x),x)=0,x=5.5..5.7);

//r1(MedeA にて求めた体積膨張 0 の原子間距離を単位換算 ( r[ ] r[a.u.] ).)
r1:=3.031*1.89;

//MedeA にて求めた体積を 3 原子分の体積に変換 .
V1:=191.709707849799969/12*3*1.89^3;

//V0 ( 前後の原子間距離の比をとることで , 膨張率を計算し , 体積 V に適応する )

//r ( 原子間距離は体積の 1/3 倍である )
//dV の定義 .
V0:=(r0/r1)^3*V1;
```

```

V:=r->r^3*V0/(r0)^3:
r:=V->(V/1.721180054)^(1/3):
dV:=unapply(1/(diff(V(r),r)),r);

//体積弾性率の式と定義する .
B(C14):=unapply(V(r)*dV(r)*diff(dV(r)*diff(fit_C14(r),r),r)
*13.60583/(0.529177)^3*1602.18,r);

//グラフ表示 .
B1:=display(plot(B(C14)(x),x=1..5),color=black):
display(B1);

```

以上のプログラムを同様に C15 型 , C36 型に適応し , プロットしてみると , 図 3.6 となる .

```

//各構造の平衡原子間距離時の体積弾性率を示す .
B(C14)(r0);
B(C15)(r0);
B(C36)(r0);

```

1741.436830
1669.609659
1617.498416

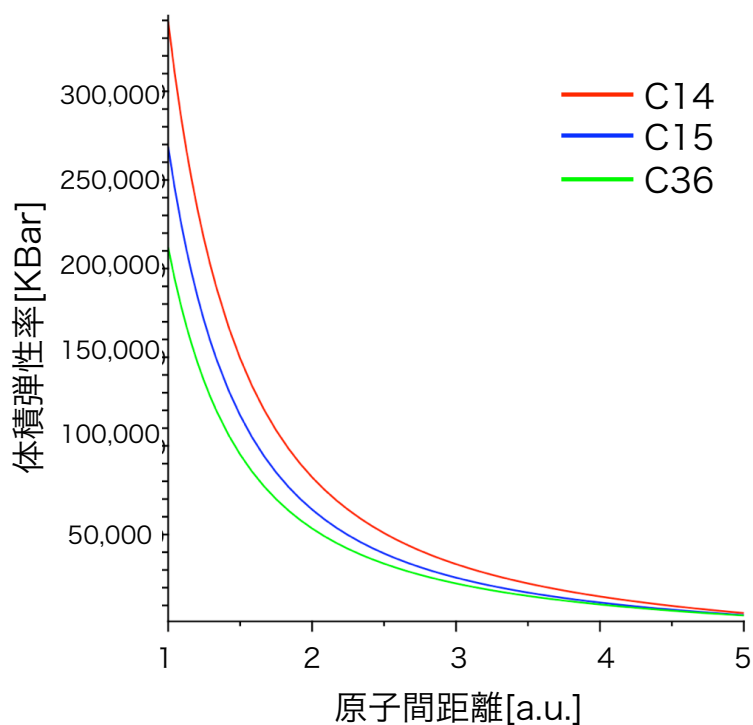


図 3.6: 各構造における体積弾性率の原子間距離依存性 .

3.3.3 デバイ温度

デバイ温度とは第二章で先述の通り，物質の硬さの指標となる．一般的に物質のデバイ温度は，硬い物質ほど低く，逆に柔らかい物質ほど高い値を示す．体積弾性率を求めた式 2.16 を利用して，デバイ温度を求めていく．

//ZrCr₂ の原子量 M を求めるため Zr1 原子と Cr2 原子で計算する .

```
M=91.224+51.996*2;
```

```
195.216
```

//デバイ温度の式に代入 .

```
thetaD_C14:=unapply(41.63*(r2*B(C14)(r2)/M)^(1/2),r2):
```

```
thetaD_C15:=unapply(41.63*(r2*B(C15)(r2)/M)^(1/2),r2):
```

```
thetaD_C36:=unapply(41.63*(r2*B(C36)(r2)/M)^(1/2),r2):
```

//グラフ表示 .

```
B10:=display(plot(thetaD_C14(r2),r2=5.4..6.15,color=red,legend="C14")):
```

```
B11:=display(plot(thetaD_C15(r2),r2=5.4..6.15,color=blue,legend="C15")):
```

```
B12:=display(plot(thetaD_C36(r2),r2=5.4..6.15,color=green,legend="C36")):
```

```
display(B10,B11,B12,labels=["原子間距離 [a.u.]", "デバイ温度 [K]"],
```

labeldirections=[HORIZONTAL,VERTICAL]);

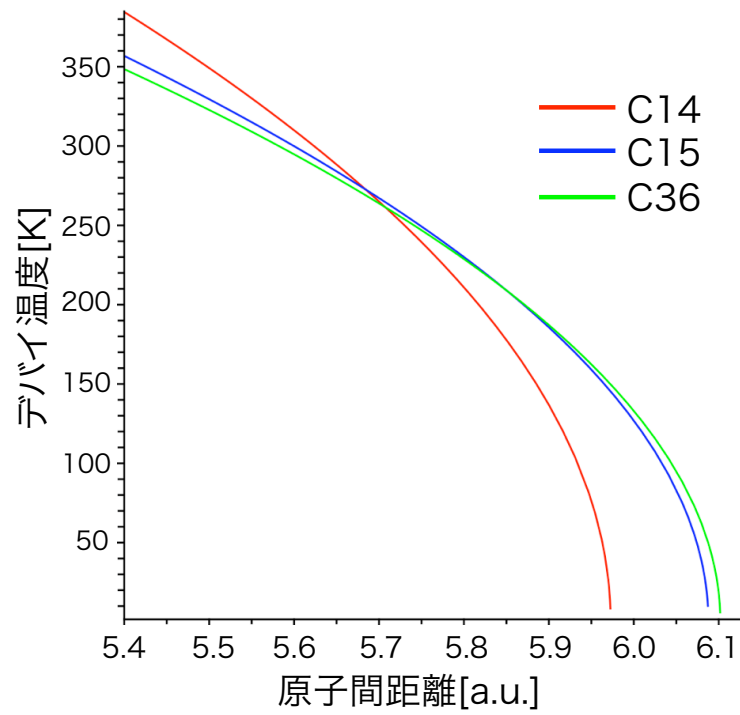


図 3.7: 各構造におけるデバイ温度の原子間距離依存性 .

3.3.4 デバイ関数

デバイ関数はデバイ温度を変数とする関数であり，式 2.38 と表すことができる．
以下に，プログラムを示す．

```
//デバイ関数の定義
```

```
f1:=unapply(exp(x)*x^4/(exp(x)-1)^2,x):
```

```
Debye:=unapply(3/y^3*Int(f1(x),x=0..y),y):
```

```
Df_C14:=unapply(Re(evalf(Debye(thetaD_C14(r)/T))),r,T):
```

```
Df_C15:=unapply(Re(evalf(Debye(thetaD_C15(r)/T))),r,T):
```

```
Df_C36:=unapply(Re(evalf(Debye(thetaD_C36(r)/T))),r,T):
```

```
//グラフ表示．
```

```
B100:=display(plot(Df_C14(r,300),r=5.4..5.8,color=red,legend="C14")):
```

```
B110:=display(plot(Df_C15(r,300),r=5.4..5.8,color=blue,legend="C15")):
```

```
B120:=display(plot(Df_C36(r,300),r=5.4..5.8,color=green,legend="C36")):
```

```
display(B100,B110,B120,view=0.87..1.0,labels=["原子間距離 [a.u.]",  
"デバイ関数 D( D)"],
```

```
labeldirections=[HORIZONTAL,VERTICAL]);
```

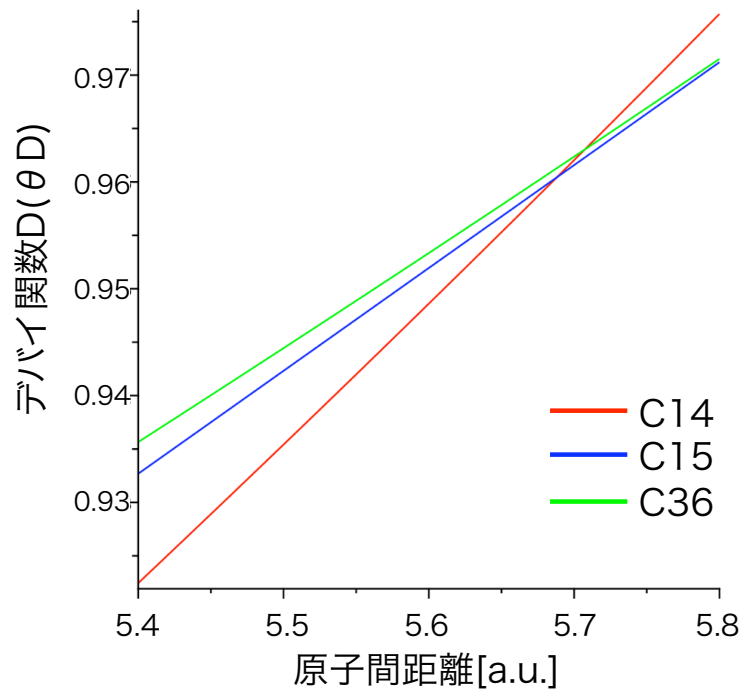


図 3.8: 各構造におけるデバイ関数と原子間距離の依存性 .

3.3.5 自由エネルギー F

各構造における E-V 曲線からの自由エネルギー算出は式 2.43 を用いて , 以下のよう求める .

//(kb/Ry) をかけることで単位を Ry に変換する .

//自由エネルギーの単位を Ry から eV にするため , 最後に全体に 13.60583 を掛けた .

```
>FreeEnergy_C14:=unapply((fit_C14(r)-(8.617*10^(-5)/13.60583)
*T*(Df(r,T)-3*ln(1-exp(-thetaD(r)/T)))
+(9/8)*(8.617*10^(-5)/13.60583)*thetaD(r))*13.60583,r,T):
```

//1, 100, 200, 400, 800 [K] における自由エネルギーの計算を行う .

```
p11:=plot(FreeEnergy(r5,1),r5=5.6..5.7):
```

```
p12:=plot(FreeEnergy(r5,100),r5=5.6..5.7,color=blue):
```

```
p13:=plot(FreeEnergy(r5,200),r5=5.6..5.7,color=green):
```

```
p14:=plot(FreeEnergy(r5,400),r5=5.6..5.7,color=black):
```

```
p15:=plot(FreeEnergy(r5,800),r5=5.6..5.7,color=yellow):
```

```

//グラフ表示 .
p1:=evalf(FreeEnergy(r0,1));
p2:=evalf(FreeEnergy(r0,100));
p3:=evalf(FreeEnergy(r0,200));
p4:=evalf(FreeEnergy(r0,400));
p5:=evalf(FreeEnergy(r0,800));
p30:=pointplot([evalf(fsolve(diff(FreeEnergy(x,1),x)=0,x=5.6..5.7)),p1]
,symbolsize=20);
p31:=pointplot([evalf(fsolve(diff(FreeEnergy(x,100),x)=0,x=5.6..5.7)),p2]
,symbolsize=20);
p32:=pointplot([evalf(fsolve(diff(FreeEnergy(x,200),x)=0,x=5.6..5.75)),p3]
,symbolsize=20);
p33:=pointplot([evalf(fsolve(diff(FreeEnergy(x,400),x)=0,x=5.63..5.75)),p4]
,symbolsize=20);
p34:=pointplot([evalf(fsolve(diff(FreeEnergy(x,800),x)=0,x=5.64..5.75)),p5]
,symbolsize=20);

display(p11,p12,p13,p14,p15,p30,p31,p32,p33,p34
,labels=["原子間距離 [a.u.]", "自由エネルギー [eV/ZrCr2 atoms]"]
,labeldirections=[HORIZONTAL,VERTICAL]);

```

図 3.9 を見ると、温度を上げるにつれて平衡原子間距離が変化していく様子
ははっきりと分かる。つまり、熱膨張がはっきりと確認できる。ちなみに、 $T=1, 100,$
 $200, 400, 800$ [K] における C14 型の自由エネルギーの値と平衡原子間距離の値を
記述したものが表 3.2 となる。

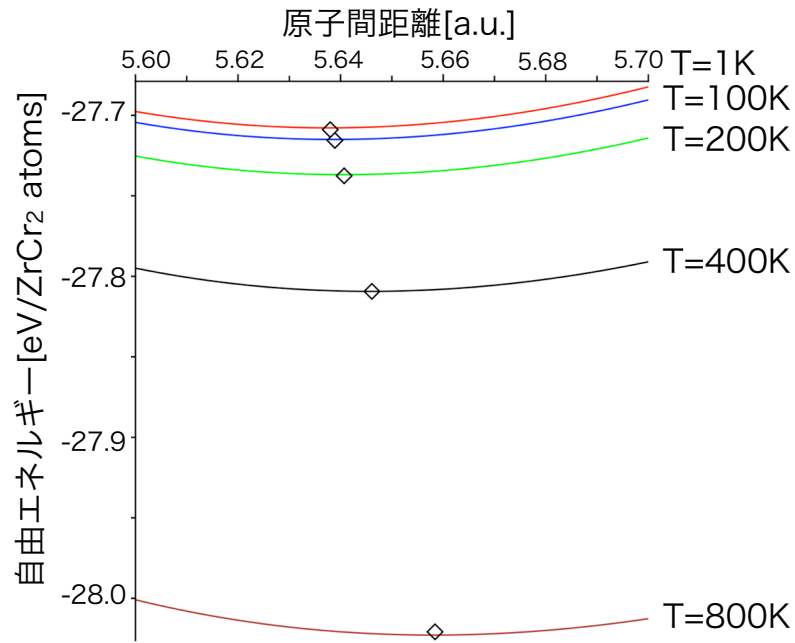


図 3.9: $T=1, 100, 200, 400, 800$ [K] としたときの C14 型の自由エネルギー [eV/ZrCr₂ atoms] .

表 3.2: 温度を変化させたときの C14 型の平衡原子間距離と, 自由エネルギーの値 .

T [K]	平衡原子間距離 r_0 [a.u.]	自由エネルギー F [eV/ZrCr ₂ atoms]
1	5.637669303	-27.70772219
100	5.638585519	-27.71504735
200	5.640499994	-27.73691064
400	5.645713030	-27.80894983
800	5.658061410	-28.01999104

同様に，C15 型，C36 型の $T=1, 100, 200, 400, 800$ [K] における自由エネルギーと平衡原子間距離の値を示す．

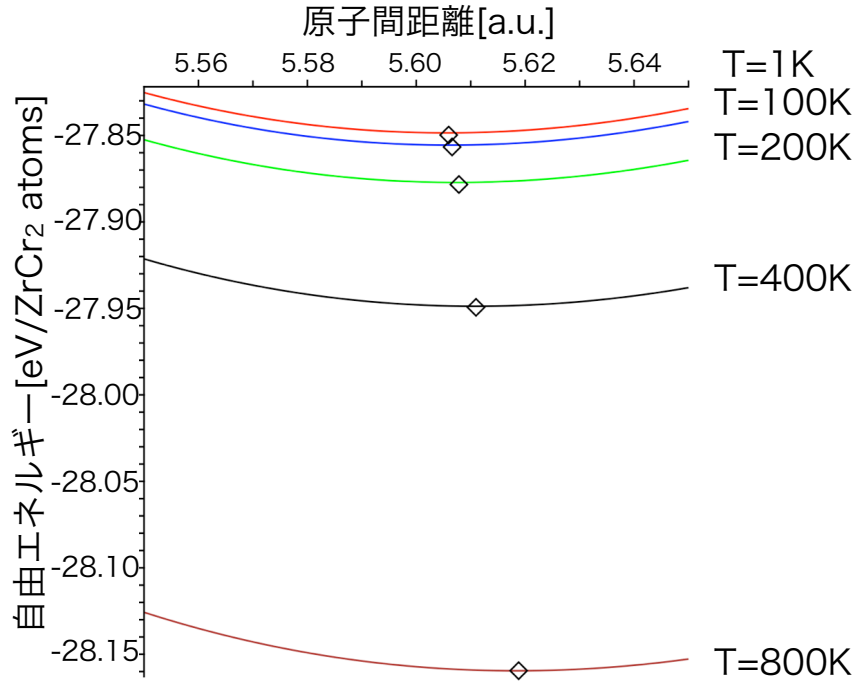


図 3.10: $T=1, 100, 200, 400, 800$ [K] としたときの C15 型の自由エネルギー [eV/ZrCr₂ atoms] .

表 3.3: 温度を変化させたときの C15 型の平衡原子間距離と，自由エネルギーの値 .

T [K]	平衡原子間距離 r_0 [a.u.]	自由エネルギー F [eV/ZrCr ₂ atoms]
1	5.605573403	-27.84847870
100	5.606175333	-27.85554271
200	5.607422526	-27.87707378
400	5.610773095	-27.94838778
800	5.618352806	-28.15801403

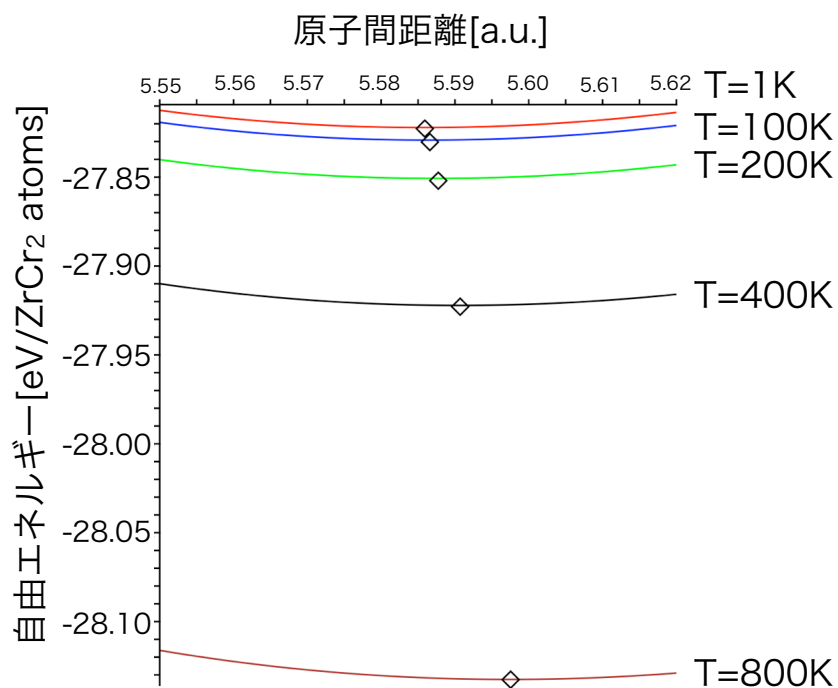


図 3.11: $T=1, 100, 200, 400, 800$ [K] としたときの C36 型の自由エネルギー [eV/ZrCr₂ atoms] .

表 3.4: 温度を変化させたときの C36 型の平衡原子間距離と, 自由エネルギーの値 .

T [K]	平衡原子間距離 r_0 [a.u.]	自由エネルギー F [eV/ZrCr ₂ atoms]
1	5.585782613	-27.82208452
100	5.586329486	-27.82913105
200	5.587461399	-27.85062614
400	5.590498164	-27.92184476
800	5.597334199	-28.13126217

上記の値では熱振動効果を含まない計算結果となってしまふ。そこで、熱振動効果を含めた再計算を以下に行ふ。

```
//0K から 2000K まで 100K 間隔で配列を作成する .
tmp:=[]:
ttmp:=[]:
tttmp:=[]:
for i from 0 to 2000 by 100 do
  tmp:=[op(tmp),[i,0]]:
  ttmp:=[op(ttmp),[i,0]]:
  tttmp:=[op(tttmp),[i,0]]:
end do:

//0K における自由エネルギーを基準として各温度のエネルギーを計算する .
tmp[1,2]:=-27.45309432;
ttmp[1,2]:=-27.56844527;
tttmp[1,2]:=-27.13591289;

for j from 2 to nops(tmp) do
  tmp[j,2]:=-27.45309432-((tmp_C14[1,2]-tmp_C14[j,2]));
  ttmp[j,2]:=-27.56844527-((tmp_C15[1,2]-tmp_C15[j,2]));
  tttmp[j,2]:=-27.13591289-((tmp_C36[1,2]-tmp_C36[j,2]));
end do:

//グラフ表示
ppp1:=listplot(tmp,color=red,legend="C14");
ppp2:=listplot(ttmp,color=blue,legend="C15");
ppp3:=listplot(tttmp,color=green,legend="C36");

display(ppp1,ppp2,ppp3,labels=["温度 [K]","自由エネルギー [eV/ZrCr2 atoms]"],
labeldirections=[HORIZONTAL,VERTICAL]);
```

Energy-Volume 曲線から求めた、各構造の温度と自由エネルギーをまとめたグラフを図 3.12 に示す。Phonon-DOS 法によって算出された自由エネルギー図 3.2 と比較すると、1000K あたりで見られた相変態が見られない結果となった。

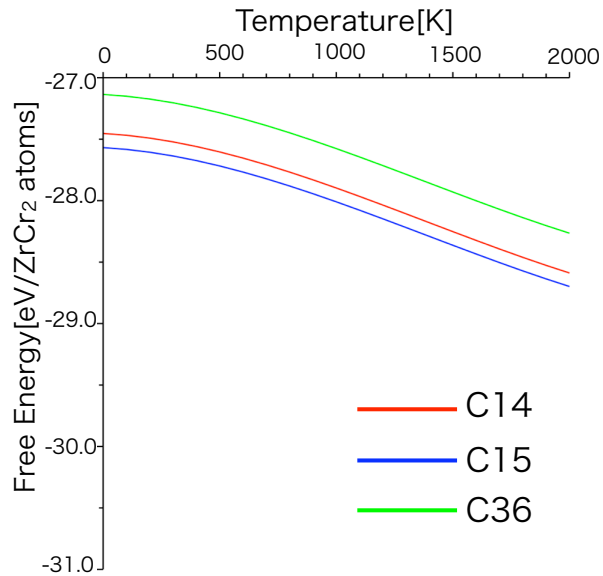


図 3.12: 各構造の自由エネルギーと温度依存性の比較 .

3.4 熱膨張係数

最後に、熱膨張係数 で各構造の比較を行った。前述通り、熱膨張の計算は有限温度下での物性調査に有効であり、高温時の耐性調査などに広く応用される。今回は 0K から 1500K まで 100K 間隔において $ZrCr_2$ Laves 相の熱膨張係数を計算した。

//0 [K] から 1500 [K] までの 100 [K] 間隔で各温度における平衡原子間距離を求める。

```
tmp2:=[[0,evalf(fsolve(diff(FreeEnergy(x,1),x)=0,x=5.5..5.8))]]:
for i from 100 to 1500 by 100 do
  tmp2:=[op(tmp2),[i,evalf(fsolve(diff(FreeEnergy(x,i),x)=0,x=5.5..5.8))]];
end do:
```

//0 [K] から 1500 [K] までの 100 [K] 間隔で各温度の配列を作成

```
tmp:=[]:
for i from 0 to 1500 by 100 do
  tmp:=[op(tmp),[i,0]]:
end do:
```

```

//各温度における平衡原子間距離差/100 [K]
for j from 2 to nops(tmp) do
  tmp[j,2]:=((tmp2[j,2])/tmp2[j-1,2])^3-1)/100;
end do:

//5 次関数による fitting
data11:=convert(transpose(convert(tmp,array)),listlist):
fit11:=fit[leastsquare[[x,y], y=c0+c1*x+c2*x^2+c3*x^3+c4*x^4+c5*x^5]](data11):
fit_B1:=unapply(rhs(fit11),x):

//グラフ表示
pp:=plot(fit_B1(x),x=0..1500,labels=["温度 [K]", "熱膨張係数 [10^-5/K]"],
labeldirections=[HORIZONTAL,VERTICAL]);

```

以下に、各構造の熱膨張係数を比較したグラフを示す。

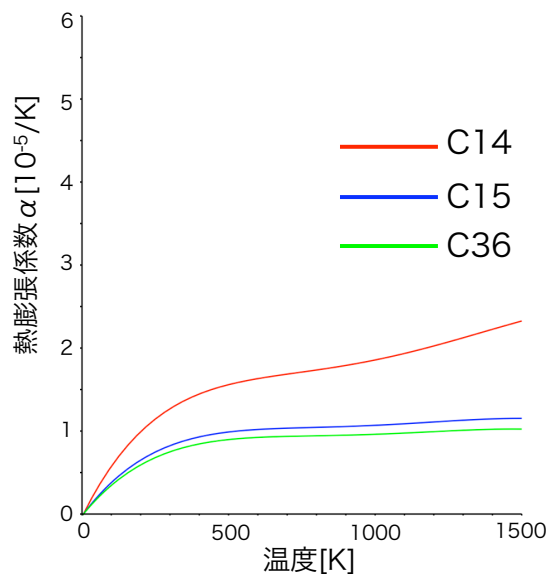


図 3.13: 各構造における熱膨張係数の比較。

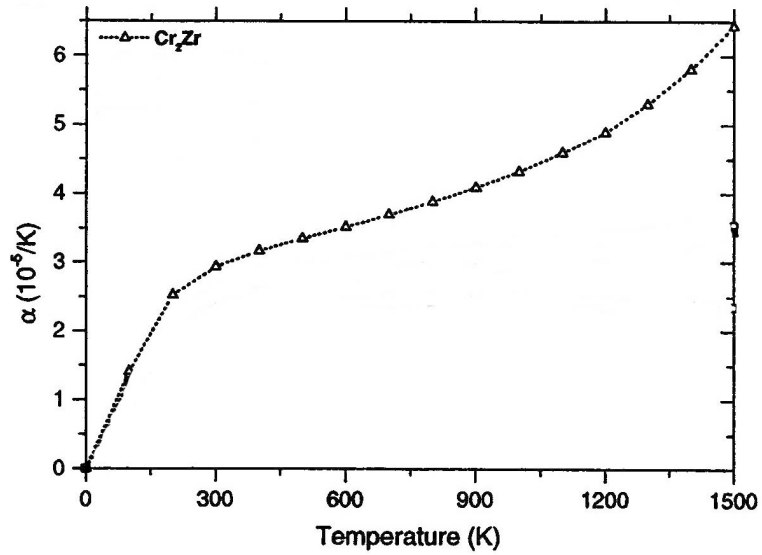


図 3.14: Kellow らによる熱膨張係数の実験結果値 (C15 型) .

図 3.13 のように C36 型が最も熱膨張しにくい構造で，C15 型，C14 型と続く形となった．計算結果と Kellow らの C15 型における実験結果の図 3.14[6] と比較すると，計算結果とは大きな差が発生した．これは，デバイ関数による近似計算がうまく出来ていないためと思われる．

第4章 総括

本研究では ZrCr_2 Laves 相の熱安定性を検証するため、Phonon-DOS 法と Quasi-Harmonic 法による自由エネルギーの算出と、熱膨張率の計算を行った。

- Phonon-DOS 法により算出された自由エネルギーの温度依存性から、相変態を示す実験結果の一部を再現することが確認出来た。
- Energy-Volume 曲線から簡便法より計算すると、精度は不十分であった。

今後、より高精度な計算結果から安定性を検証するためには、格子定数の変化から、熱膨張を考慮した Phonon-DOS 法における計算が必要である。

参考文献

- [1] 西谷滋人 著 「固体物理の基礎」 森北出版株式会社 2006 .
- [2] 中道啄郎 著 竹内栄 編 「非化学量論的金属化合物」 丸善株式会社 1975 .
- [3] F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, "Structure and stability of Laves phases, Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability", *Intermetallics* 12, (2004), 713-720.
- [4] J. Pavlu, J. Vrest 'al, M.Sob, "Stability of Laves Phases in the CrZr System", *CALPHAD-COMPUTER COUPLING OF PHASE DIAGRAMS AND THERMOCHEMISTRY*, 2009.
- [5] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, "Calculated thermal properties of metals", *The American Physical Society*, 1988.
- [6] A. Kellow, T. Grosdidier, C. Coddet, H. Aourag, "Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of Cr₂(Zr,Nb) Laves alloys", *Acta Materialia Inc*, 2004.

謝辞

本研究を遂行するにあたり，終始多大なる御指導および御教示を賜りました関西学院大学工学部情報科学科西谷滋人教授に深く感謝の意を表すとともに，厚く御礼申し上げます．

また，本研究を進めるにつれ，西谷研究室の皆様にもさまざまな知識の供給，御協力を頂き，本研究を大成することが出来ました．心から感謝の意を表します．