

# 卒業論文

## A1 単一空孔の有限温度第一原理計算

関西学院大学理工学部

情報科学科 西谷研究室

27017583 川崎 拓也

2021年3月

## 概要

単一空孔生成エネルギーとは、1個の原子を抜き出して、それを完全結晶の中に埋め込むエネルギーのことである。単一空孔生成エネルギーを考えるには、取り去った原子を完全結晶の中にもう一度埋め直して、エネルギー差を計算する必要がある。本研究では、Einstein モデルに基づいた自由エネルギー計算の理屈に基づき、AI 単一空孔の有限温度第一原理計算を行うことを目的とし、単一空孔生成エネルギーを計算した。

完全結晶ではエネルギー計算を行い、最安定値、及びバネ定数とトータルエネルギーの温度依存性を確かめた。また、トータルエネルギーの最安定値の点を取り出し、温度に対する熱膨張率の変化を確かめ、妥当な値が得られた。

単一空孔では、最安定値の結果をもとに、Einstein 計算を行った。Einstein 計算では、完全結晶と vacancy のバネ定数を比較し、vacancy の  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$  それぞれにおいて、完全結晶に近い値をとった。また、vacancy からの距離の膨張収縮の様子も確かめ、第2近接、第3近接、第4近接、第5近接あたりでほぼ完全結晶に近い値をとった。ところが、バネ定数と距離について確かめると、1番近いところのエネルギーは完全結晶に近い値をとったが、1番遠いところのエネルギーは完全結晶に比べて低い値をとる結果となった。この結果の原因として、十分にサイズが取れていないためであると考えられるが、現在大きいサイズの計算は出来ていない状況である。単一空孔生成エネルギーにおいても今は正しいと考えられるが、サイズが小さいのでより大きいサイズの計算が望まれる。

# 目次

<b>第1章 序論</b>	<b>3</b>
<b>第2章 手法</b>	<b>4</b>
2.1 第一原理計算 . . . . .	4
2.1.1 VASP . . . . .	4
2.2 Einstein model . . . . .	4
2.2.1 導出 . . . . .	5
2.2.2 状態和の本質 . . . . .	7
2.3 単一空孔モデル . . . . .	9
2.4 最安定エネルギー計算 . . . . .	10
2.5 単一空孔の Einstein 計算 . . . . .	12
<b>第3章 結果と考察</b>	<b>14</b>
3.1 完全結晶のエネルギー計算 . . . . .	14
3.1.1 最安定値 . . . . .	14
3.1.2 バネ定数の温度依存性 . . . . .	15
3.1.3 トータルエネルギーの温度依存性 . . . . .	15
3.1.4 熱膨張率 . . . . .	17
3.2 単一空孔の最安定値計算 . . . . .	20
3.2.1 最安定値 . . . . .	20
3.3 単一空孔の Einstein 計算 . . . . .	21
3.3.1 バネ定数 . . . . .	21
3.3.2 空孔生成エネルギー . . . . .	22
3.3.3 膨張収縮 . . . . .	23
3.3.4 バネ定数と距離 . . . . .	23



# 目 次

2.1	Einstein model の説明.	7
2.2	状態和の模式図.	8
2.3	単一空孔の生成機構.	9
3.1	規格化した scale に対する完全結晶の 1 原子あたりのエネルギー依存性.	14
3.2	規格化した scale に対する完全結晶のバネ定数依存性.	15
3.3	完全結晶のトータルエネルギーの温度依存性の scale 断面.	16
3.4	完全結晶のトータルエネルギーの最安定エネルギーの様子.	17
3.5	温度に対する熱膨張率の変化.	18
3.6	完全結晶での体積依存性.	19
3.7	規格化した scale に対する vacancy のトータルエネルギー依存性.	20
3.8	完全結晶のバネ定数と vacancy のバネ定数の比較.	21
3.9	空孔生成エネルギーの温度による変化.	22
3.10	Vacancy からの距離の膨張収縮の様子.	24
3.11	Vacancy のバネ定数と Vacancy からの距離との関係性.	25

# 第1章 序論

西谷研究室では、Einstein モデルに基づいた自由エネルギー計算を行っている。自由エネルギーは有限温度の熱力学的諸物性を記述する基本となる関数である。これを第一原理的に計算だけから求める事は材料開発において極めて重要である。

単一空孔生成エネルギーとは、1個の原子を抜き出して、それを完全結晶の中に埋め込むエネルギーのことである。単一空孔生成エネルギーを考えるには、取り去った原子を完全結晶の中にもう一度埋め直して、エネルギー差を計算する必要がある。本研究では、Einstein モデルに基づいた自由エネルギー計算の理屈に基づき、Al 単一空孔の有限温度第一原理計算を行うことを目的とし、単一空孔生成エネルギーを計算した。

# 第2章 手法

## 2.1 第一原理計算

第一原理計算とは、系の原子位置を入力として、電子構造をシュレディンガー方程式に従って計算し、系のエネルギーポテンシャルを出力する [1]。計算は複雑であるため時間を要するが、高精度な結果を期待できる。

### 2.1.1 VASP

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、平面波基底凝ポテンシャル法 (ならびに PAW 法) による第一原理計算パッケージである。凝ポテンシャル法とは内殻電子を除いた価電子だけを考慮する方法である。内殻電子を取り扱わないため、全電子を計算するフルポテンシャル法に比べ、計算が軽くなり高速な計算が可能になる。また、内殻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 [1]。本研究では、VASP を用いて第一原理計算を行った。

## 2.2 Einstein model

有限温度計算には 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 [2]。Einstein model でどのようにして自由エネルギーが計算されるかの導出過程を詳しく調べる [3]。

### 2.2.1 導出

$N$  個の原子が3次元に振動する固体を、自由度が $3N$ の調和振動子とみなし、それぞれがとるエネルギー準位の集合と考えると、系全体のエネルギーは

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (2.1)$$

で求まる。ここで、 $\omega$  はばね定数から求まる振動数である。振動子間の相互作用はないとしているので、系全体のエネルギーは各振動子のエネルギーの単純な和になっている。正準分配関数も状態和  $Z$  は各振動子ごとに独立にとれるので、系全体の状態和は

$$Z = \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

となる。ここで、(2.2)式に(2.1)式を代入し

$$Z_i = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)$$

とする。 $\hbar\omega/k_B T$  を  $\beta$  とおくと、

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\left(n + \frac{1}{2}\right)\beta\right) \\ &= \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\right) + \exp\left(-\frac{3}{2}\beta\right) + \exp\left(-\frac{5}{2}\beta\right) + \dots \\ &= \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\right) \left(1 + \exp(-\beta) + \exp(-2\beta) + \dots\right) \end{aligned} \quad (2.3)$$

と変形できる。初項： $a$ 、項比： $r$ 、項数： $m$ のときの等比級数の和の公式

$$S_m = \frac{a(1 - r^m)}{1 - r}$$

を用いて, (2.3) 式を変形すると,

$$S_m = \frac{1 \left( 1 - \left( \exp(-\beta) \right)^{m+1} \right)}{1 - \exp(-\beta)} \quad (2.4)$$

となる. ここで, (2.4) 式を無限に飛ばすと,

$$S = \lim_{m \rightarrow \infty} S_m = \frac{1}{1 - \exp(-\beta)}$$

となる. よって, (2.3) 式は以下の式となる.

$$Z_i = \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\right) \frac{1}{1 - \exp(-\beta)} = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\beta\right)}{1 - \exp(-\beta)}$$

$\beta$  を  $\hbar\omega/k_B T$  に戻すと,

$$Z = Z_i^{3N} = \left( \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} \right)^{3N}$$

と計算できる. したがって, 自由エネルギーは

$$F = H(= E + PV) - TS (S = k_B \ln Z)$$

で求めることができるため, 原子それぞれのサイト  $i$  での有限温度における Helmholtz 自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F_i &= E_i^0 - k_B T \ln Z_i \\ &= E_i^0 - k_B T \sum_{j=x,y,z} \ln \left( \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega_j}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}\right)} \right) \end{aligned}$$

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.

## 2.2.2 状態和の本質

2つの独立した系があるとして、その周りをバネが振動しているものとする。これが熱的に揺らいだとすると、図2.1の上記のようになり、このバネを現実的に考えたものが、図2.1の下記のようになる [4]。

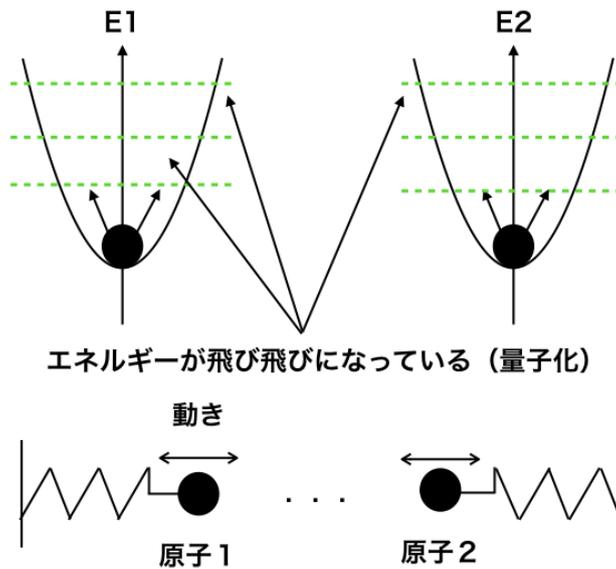


図 2.1: Einstein model の説明。

このバネ間には相互作用があるが、ないとみなしているのが einstein model である。1個1個の原子が独立した調和振動子とみなせる。それぞれの原子が取る場合の数を  $W_1$  ,  $W_2$  とすると、場合の数の合計は

$$W = W_1 \times W_2 \quad (2.5)$$

で掛け算であり、エネルギーは

$$E = E_1 + E_2 \quad (2.6)$$

で足し算となる。例えば、 $W_1$  が4つ、 $W_2$  が2つあるとすると、図2.2のような模式図となる。

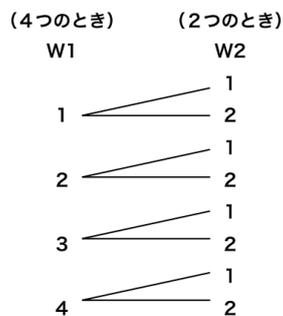


図 2.2: 状態和の模式図.

したがって、原子は独立していることから場合の数は掛け算となる。また、あるエネルギーのときにそれに対応する場合の数はどうなるかを考えたのがボルツマンである。ある時に足し算、ある時には掛け算というのは良いのかと考えたボルツマンは、場合の数を

$$W_i = \exp(-E_i) \quad (2.7)$$

のような関数であると仮定した。そうすると、場合の数は

$$W_1 \times W_2 = \exp(-E_1) \times \exp(-E_2) = \exp(-(E_1 + E_2)) \quad (2.8)$$

となる。したがって、場合の数を掛けたものはエネルギーを足したものと同様であることが分かる。(2.7)式と(2.8)式をアンサンブル(集団)と考える。(分布という人もいる。) (標準的な(小)正準集団の場合に(2.5)式と(2.6)式のようになってくれれば良い。)あるいは、(2.5)式と(2.6)式になるための1番単純な形が(2.7)式であると仮定した。図2.1より  $E_i$  というのは、

$$E_i = (n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (2.9)$$

量子化(エネルギーが飛び飛びにしか取れないこと(図 2.1に記載)) というのが後で証明されたことから (2.9) 式のような値しか取れない。それを使って計算し、全てを足したものが状態和  $Z$  である。状態和は自然対数を取り、

$$\ln Z = \ln(W_1 \times W_2) = \ln W_1 + \ln W_2 = \sum_i \ln W_i \quad (2.10)$$

(2.10) 式に変形することができる。したがって、和という表記となる。

## 2.3 単一空孔モデル

単一空孔生成エネルギーとは、1 個の原子を抜き出して、それを完全結晶の中に埋め込むエネルギーのことである。単一空孔生成エネルギーを考えるには、図 2.3 のようなモデルで考える必要がある。

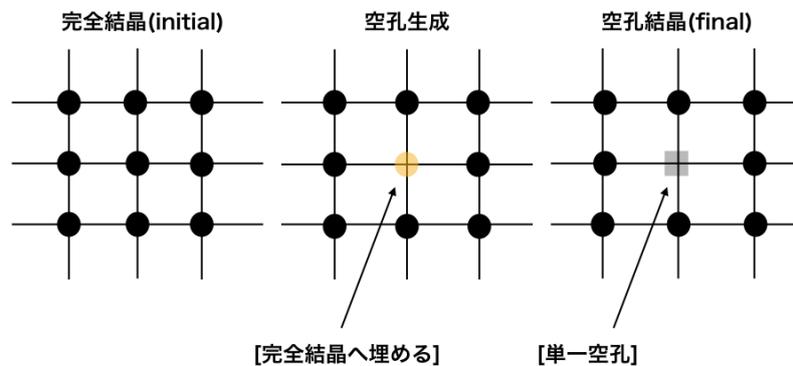


図 2.3: 単一空孔の生成機構。

取り去った原子を表面に着けるとしたものがあがるが、これは間違いである。表面に着けるとその下の原子が完全結晶になる。したがって、取り去った原子を完全結晶の中にもう一度埋め直して、エネルギー差を計算するのが正しい。つまり、抜き出されたサイトのま

わりの原子がどういう変化を受けたかを計算すればよい。単一空孔生成エネルギーは、

$$E_v = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} \quad (2.11)$$

で得られる [3]。  $E_{\text{final}}$  と  $E_{\text{initial}}$  は、  $n$  を系の原子数とすると、それぞれ  $E_{\text{final}} = E_v(n)$  と  $E_{\text{initial}} = nE_0$  である。

## 2.4 最安定エネルギー計算

完全結晶と単一空孔の最安定エネルギー計算を行う。手順は以下の通りである。

1. 計算に必要なファイルを準備する。

- POSCAR
- INCAR
- POTCAR
- KPOINTS

2. 計算に必要なプログラムを準備する。

- auto\_calc.sh
- auto\_calc\_1.rb(完全結晶)
- auto\_calc\_3.rb(単一空孔)
- gets\_results\_1.rb

3. POSCAR の値を変更する。

完全結晶の場合、 scale は  $0.96\text{\AA}$  から  $1.04\text{\AA}$  の範囲で  $0.02\text{\AA}$  ずつ変更する。単一空孔の場合、 scale は  $0.98\text{\AA}$  から  $1.04\text{\AA}$  の範囲で  $0.02\text{\AA}$  ずつ変更する。値の変更には共に上記に記した auto\_calc\_1.rb, auto\_calc\_3.rb のプログラムにより、 scale を標準入力することで自動的に変化される。その為、上記に記した auto\_calc.sh のプログラムでは、計算したい scale を入力し、計算させたい asura の番号と、 cpu の数を入

力することで、自動的に各 scale での計算結果が得られる。また、auto\_calc\_1.rb のプログラムでは西谷が作成した POSCAR.fcc\_init を POSCAR にコピーすることで計算を行い、auto\_calc\_3.rb のプログラムでは西谷が作成した POSCAR.vac\_init を POSCAR にコピーすることで計算を行う。

#### 4. INCAR の中身を変更する。

完全結晶では fix させたいので、西谷が作成した INCAR.fix を INCAR にコピーして計算を行い、単一空孔では relax(緩和)させたいので、西谷が作成した INCAR.relax を INCAR にコピーして計算を行う。

#### 5. 計算結果から得られたデータを table にする。

上記に記した gets\_results\_1.rb のプログラムにより、各 scale において変化させることで得られた各エネルギーを table にする。

#### 6. fitting.

fitting は、多項式で Maple を用いて計算した。  
計算結果から得られた table を Maple へ入力し、  
完全結晶では、

- 規格化した scale に対する完全結晶の 1 原子あたりのエネルギー依存性
- 規格化した scale に対する完全結晶のバネ定数依存性
- 完全結晶のトータルエネルギーの温度依存性の scale 断面
- 完全結晶の 1 原子あたりのエネルギーの温度依存性の scale 断面における最安定エネルギーの点を加えた図
- 温度に対する熱膨張率の変化

を plot し、単一空孔では、

- 規格化した scale に対する、vacancy の 1 原子挿入したときの系全体のトータルエネルギー依存性

を plot する。

## 2.5 単一空孔の Einstein 計算

最安定エネルギーの計算により求めた各 scale における POSCAR の値を用いて、Einstein 計算を行う。手順は以下の通りである。

1. 計算に必要なファイルを準備する。

- POSCAR
- INCAR
- POTCAR
- KPOINTS

2. 計算に必要なプログラムを準備する。

- einstein\_calc.sh
- einstein\_calc.rb
- gets\_results\_1.rb
- ks\_analysis.rb
- calc\_site\_ks.rb

3. POSCAR の値を変更する。

最安定の POSCAR を POSCAR\_full\_relaxed とし、上記で示した einstein\_calc.rb のプログラムでは、POSCAR\_full\_relaxed を POSCAR\_orig にコピーすることで計算を行う。また、上記に記した einstein\_calc.sh のプログラムでは、計算したい原子の数を 1 から入力し、計算させたい asura の番号と、cpu の数を入力することで、自動的に各エネルギー、各バネ定数の計算結果が得られる。

4. INCAR の値を変更する。

Einstein 計算では、原子は fix した状態での計算であるため、relax(緩和)させない。したがって、西谷が作成した INCAR\_fix を INCAR にコピーして計算を行う。

5. 計算結果から得られたデータを table にする.

上記に記した gets\_results\_1.rb, calc\_site\_ks.rb, ks\_analysis.rb のプログラムにより, table を作成する.

6. fitting.

fitting は, 多項式で Maple を用いて計算した.

計算結果から得られた table を Maple へ入力し,

- 完全結晶のバネ定数と vacancy のバネ定数の比較
- 空孔生成エネルギーの温度による変化
- Vacancy からの距離の収縮膨張の様子
- Vacancy のバネ定数と Vacancy からの距離との関係性とそのバネ定数の平均値と Vacancy からの距離との関係性

を plot する.

## 第3章 結果と考察

### 3.1 完全結晶のエネルギー計算

以下  $2 \times 2 \times 2$  のユニットセルを原子数 4 で並べた 32 原子で計算を行った。

#### 3.1.1 最安定値

32 原子で最安定値の計算を行った。POSCAR の規格化した scale を  $-0.04\text{\AA}$  から  $0.06\text{\AA}$  まで  $0.02\text{\AA}$  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 fit し求めたのが図 3.1 である。

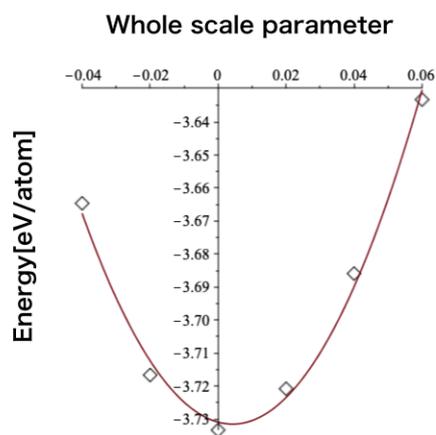


図 3.1: 規格化した scale に対する完全結晶の 1 原子あたりのエネルギー依存性。

縦軸に 1 原子あたりのエネルギー、横軸に規格化した scale をとる。また、基底状態の

エネルギーを表した図であることから、完全結晶の1原子あたりのエネルギーは、元のエネルギーから32を割った値で表している。完全結晶の1原子あたりのエネルギーは whole scale parameter=0 で最安定値をとる2次曲線となっている。

### 3.1.2 バネ定数の温度依存性

図3.2は規格化した scale に対する完全結晶のバネ定数依存性の様子を表している。縦軸にバネ定数、横軸に規格化した scale をとる。バネ定数は規格化した scale が大きくなるにつれて、小さくなり、柔らかくなる。その変化を示した。

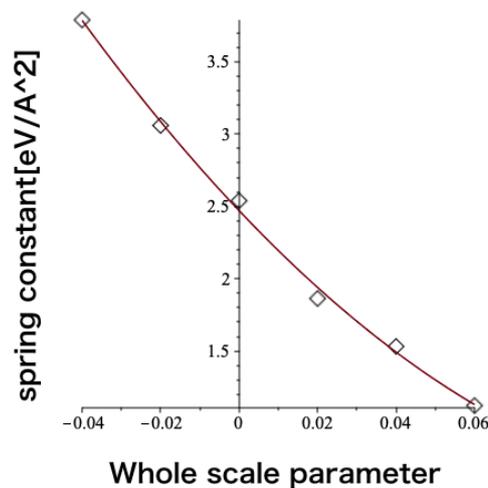


図 3.2: 規格化した scale に対する完全結晶のバネ定数依存性。

### 3.1.3 トータルエネルギーの温度依存性

図3.3は図3.1と図3.2から計算した完全結晶のトータルエネルギーの温度依存性の scale 断面である。縦軸にトータルエネルギー、横軸に規格化した scale をとる。

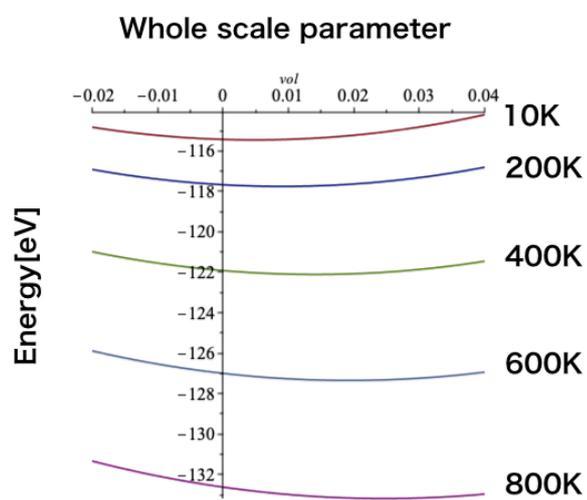


図 3.3: 完全結晶のトータルエネルギーの温度依存性の scale 断面.

図 3.3 の最安定値を plot したのが図 3.4 である。完全結晶のトータルエネルギーの温度依存性の scale 断面における最安定エネルギーの点を加えて図示したグラフである。縦軸にトータルエネルギー、横軸に規格化した scale をとる。

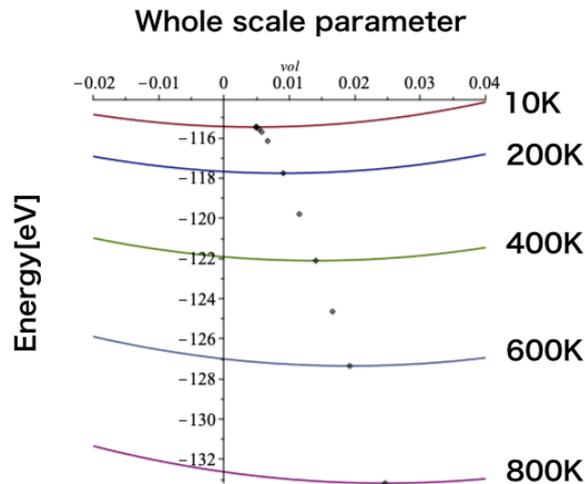


図 3.4: 完全結晶のトータルエネルギーの温度依存性の scale 断面における最安定エネルギーの点を加えて図示したグラフ。

### 3.1.4 熱膨張率

図 3.4 の最安定エネルギーの点を 0K から 800K で plot したものが図 3.5 である。縦軸に熱膨張率、横軸に温度をとる。温度に対する熱膨張率の変化を示した。

図 3.6 は完全結晶の体積を 513K で見積もるための図であり、513K のときに、0.0169 という妥当な値が得られた。縦軸に熱膨張率、横軸に温度をとる。

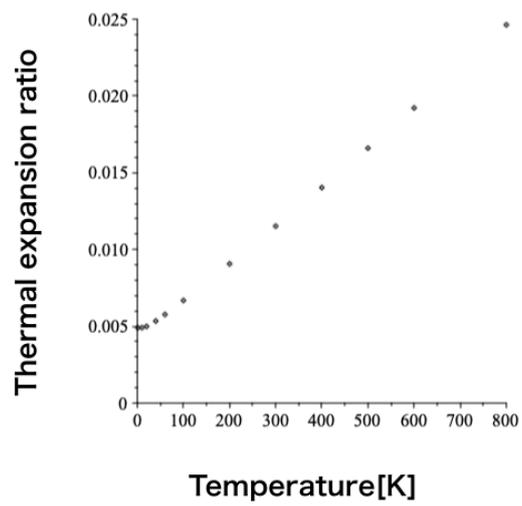


図 3.5: 温度に対する熱膨張率の変化.

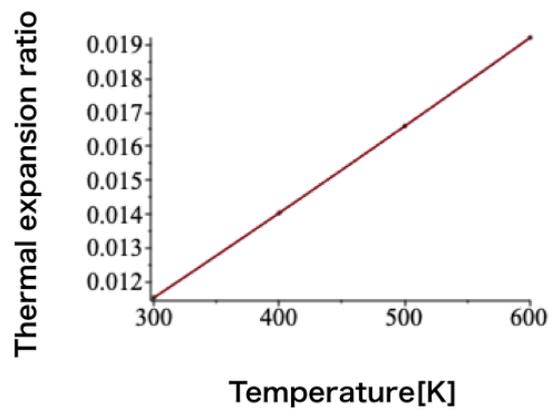


図 3.6: 完全結晶での体積依存性.

## 3.2 単一空孔の最安定値計算

以下単一空孔においては、 $2 \times 2 \times 2$ のユニットセルを原子数4で並べた32原子の中で、1原子が空孔になっていることから31原子で計算を行った。

### 3.2.1 最安定値

31原子で最安定値の計算を行った。POSCARの規格化したscaleを $-0.04\text{\AA}$ から $0.06\text{\AA}$ まで $0.02\text{\AA}$ 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fitし求めたのが図3.7である。縦軸にvacancyの1原子挿入したときの系全体のトータルエネルギー、横軸に規格化したscaleをとる。vacancyの1原子挿入したときの系全体のトータルエネルギーは完全結晶のときと同様にwhole scale parameter=0で最安定値をとる2次曲線となっている。それぞれの規格化したscaleをPOSCAR\_full\_relaxedとし、Einstein計算を行った。

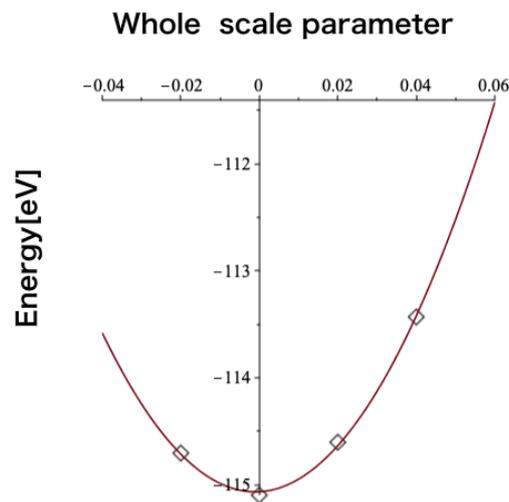


図 3.7: 規格化した scale に対する、vacancy の 1 原子挿入したときの系全体のトータルエネルギー依存性。

### 3.3 単一空孔の Einstein 計算

POSCAR\_full\_relaxed を用いてそれぞれの自由エネルギー, x 軸, y 軸, z 軸のバネ定数の計算を行った.

#### 3.3.1 バネ定数

完全結晶のバネ定数と vacancy のバネ定数の比較を示したのが図 3.8 である. また, vacancy からの距離が 1 番近い点と 1 番遠い点におけるエネルギーの場所を示した. バネ定数は  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$  のそれぞれで値が変わることを示している. 完全結晶のばね定数に対して, vacancy のばね定数は分散する. 辛うじて  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$  のそれぞれは完全結晶に近い値をとった.



図 3.8: 完全結晶のバネ定数と vacancy のバネ定数の比較.

### 3.3.2 空孔生成エネルギー

図 3.8 の完全結晶のばね定数と、vacancy のばね定数の差として得られた空孔生成エネルギーの温度による変化を示したのが図 3.9 である。縦軸に空孔生成エネルギー、横軸に温度をとる。

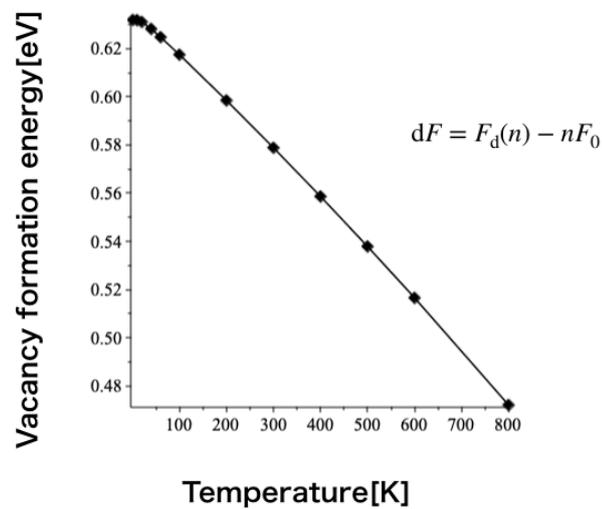


図 3.9: 空孔生成エネルギーの温度による変化。

空孔生成エネルギーは、前章の第 2 節 2.3 で示した通り、(2.11) 式で求められる。図 3.8 での 1 つ目の点の空孔生成エネルギーを実際に計算してみると

$$-114.82 - (-115.46) = 0.64$$

と求められる。-114.82 は vacancy のトータルエネルギー  $E_{\text{final}}$ ，-115.46 は完全結晶の自由エネルギー  $E_{\text{initial}}$  である。また、基底状態のエネルギーは、

$$dE = E_d - nE_0 \quad (3.1)$$

で求められる [5]. 実際に基底状態のエネルギーを計算してみると,

$$-115.1 - 31(-119.47/32) = 0.64$$

と求められる.  $-115.1$  は欠陥系エネルギー  $E_a(n)$ ,  $-31(-119.47/32)$  は完全格子エネルギー  $nE_0$ ,  $0.64$  は欠陥エネルギー  $dE$  である. また, 完全格子エネルギーは, 1原子あたりのエネルギー  $E_0$  に原子数 31 を掛けている.

### 3.3.3 膨張収縮

距離の変化, 膨張収縮の変化を示したのが図 3.10 である. 縦軸に膨張率の変化, 横軸に vacancy からの距離をとる. 第 1 近接では, 0.4% 収縮し, 第 3 近接では, 0.05% 膨張する. 第 2 近接, 第 4 近接, 第 5 近接では変わらない. 膨張収縮とは任意の値に対して, 距離の値が縮んだり伸びたりする. つまり, ある基準で引き算をしている, あるいは, 比をとっている.

$$\frac{d - d_0}{d_0} = \frac{d}{d_0} - 1 \quad (3.2)$$

今は,  $d - d_0$  しかしていないが, 規格化しているため既に  $d_0$  が割られていると考える. したがって, (3.2) 式は比をとって考えるときの式である.

第 2 近接, 第 3 近接, 第 4 近接, 第 5 近接あたりではほぼ完全結晶に近い値をとった. これは十分な大きさのサイズで計算できているといえる.

### 3.3.4 バネ定数と距離

図 3.8 はバネ定数を sort して並べた図であるため, 加えて距離について考えて示したのが図 3.11 である. 赤線は,  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$  のそれぞれが vacancy からの距離によってどう変化するかを描いている. 青線は, それらの平均値が vacancy からの距離によってどう変化するかを描いている. 縦軸にバネ定数, 横軸に vacancy からの距離をとる. あまり顕著な傾向は無いが, 分布していることが分かる. また, vacancy からの距離が 1 番近いところ, 1 番遠いところの点をとった. この点のエネルギーを本章第 1 項 3.3.1 の図 3.8 に示

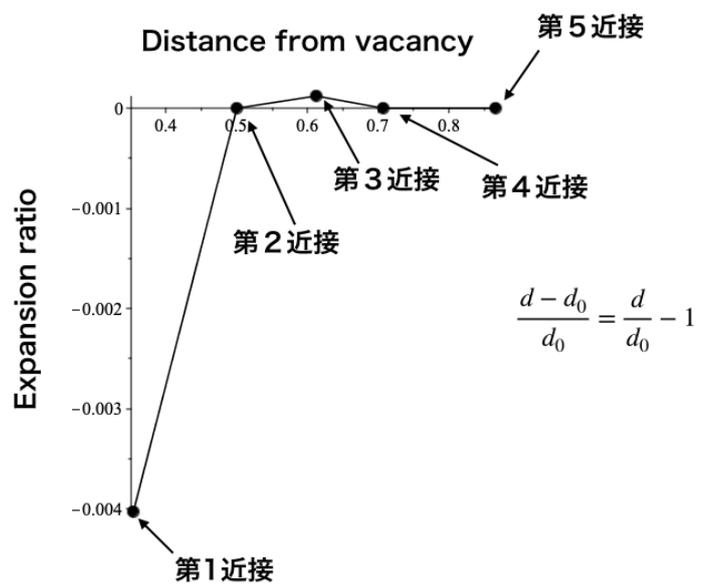


図 3.10: Vacancy からの距離の膨張収縮の様子.

した。1番近いところのエネルギーは完全結晶に近い値をとったが、1番遠いところのエネルギーは完全結晶に比べて低い値をとった。したがって、本章第3項3.3.3での結果で十分な大きさのサイズで計算できていると考えていたが、十分にサイズが取れていないため、もっと大きなサイズでの計算が必要である。また、本章第2項3.3.2の図3.9においても今は正しいと考えられるが、サイズが小さいのでより大きいサイズの計算が望まれる。

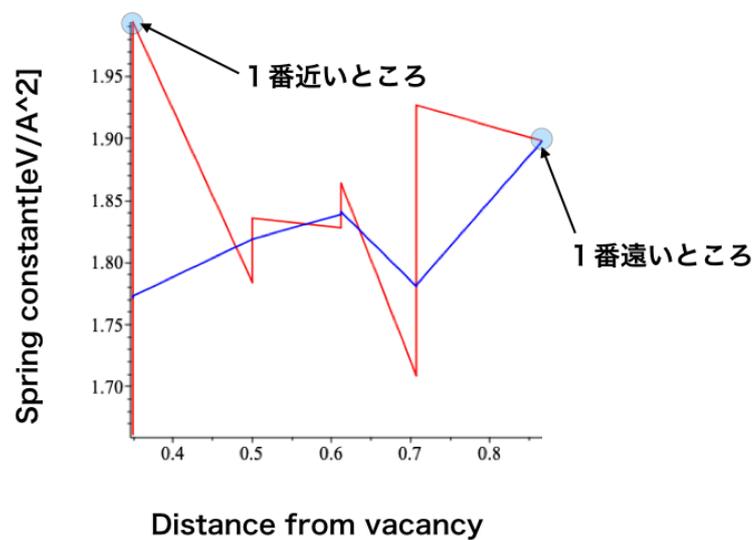


図 3.11: Vacancy のバネ定数と Vacancy からの距離との関係性。

## 第4章 総括

本研究では、Einstein モデルに基づいた自由エネルギー計算の理屈に基づき、AI 単一空孔の有限温度第一原理計算を行うことを目的としてきた。完全結晶のエネルギー計算の結果、温度に対する熱膨張率の変化を確かめ、妥当な値をとる結果となった。単一空孔では、最安定値の結果をもとに、Einstein 計算を行った。Einstein 計算では、完全結晶と vacancy のバネ定数を比較し、vacancy の  $k_x$  ,  $k_y$  ,  $k_z$  それぞれにおいて、完全結晶に近い値をとった。また、vacancy からの距離の膨張収縮の様子も確かめ、第2近接、第3近接、第4近接、第5近接あたりでほぼ完全結晶に近い値をとった。ところが、バネ定数と距離について確かめると、1番近いところのエネルギーは完全結晶に近い値をとったが、1番遠いところのエネルギーは完全結晶に比べて低い値をとる結果となった。以上の結果より、十分なサイズだと考えていたが、実際にはまだ距離が足りていないことが考えられる。今後、単一空孔生成エネルギーにおいても今は正しいと考えられるが、十分にサイズが取れていないため、大きいサイズの計算が必要であると考えられる。

# 謝辞

本研究を遂行する日々において、終始多大なる有益な御指導、及び心温かい助言を頂いた西谷滋人教授に深く感謝致します。また、本研究を遂行する日々において、同研究室に所属する同輩達、並びに先輩方からの数多の知識の供給、そして御協力を頂き、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, 「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).
- [2] 西谷滋人, 日本物理学会講演概要集,19aB43(2020).
- [3] 西谷滋人著, 「固体物理の基礎」 - 材料がわかる量子力学と熱統計力学, (森北出版, 2006).
- [4] 西谷滋人, 「状態図と統計力学の基礎」 .  
[https://ist.ksc.kwansei.ac.jp/~nishitani/?c=plugin;plugin=attach\\_download;p=RecentPresentations;file\\_name=11PhaseDiagramSeminar.pdf](https://ist.ksc.kwansei.ac.jp/~nishitani/?c=plugin;plugin=attach_download;p=RecentPresentations;file_name=11PhaseDiagramSeminar.pdf)  
,(2011),(accessed on 9 Feb 2021).
- [5] S. R. Nishitani, Finite-temperature first-principles of Al  $\langle 100 \rangle$  symmetric tilt grain-boundary energy.  
<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/14786435.2020.1855371>  
,(2020),(accessed on 9 Feb 2021).