

卒業論文

Al < 110 > 表面における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

27017568 氏名 高木 幹也

2021年3月

概要

第一原理計算は基底状態の計算であり、現実での実験では有限温度で行われるため、第一原理計算の結果と実験の結果を比較する事が困難であった、そこで、西谷は有限温度における第一原理計算の手法を開発した [2]。有限温度における第一原理計算法は、調和振動子近似である Einstein model による計算と、非調和振動子の効果をモンテカルロシミュレーションから求める、Frenkel 法を用いて計算される。第一原理計算は、平面波基底擬ポテンシャル法で実装された VASP で行う。

この手法を、対称傾角粒界やねじり粒界に適用したところ、対称傾角粒界では温度依存性が示したが、ねじり粒界においては示さなかった [4]。これは、欠陥近傍の原子環境が完全結晶と殆ど変わらないため、温度変化があまり無いためであった。ねじり粒界や対象傾角粒界では上記の結果になったが、Al の表面エネルギーはこの計算開発した手法では計算が困難である事が判明した。表面の中間に位置する原子は、原子同士の拘束によって安定するが、表面には原子の拘束が無いいため熱膨張が再現できないことが原因であった。そこで本研究では、Al $\langle 110 \rangle$ 面において Einstein の拘束を外し、frenkel 法による非調和振動子計算を行う事にした。MC step による表面間距離において、Al $\langle 110 \rangle$ 面は、MC step が増えるに連れて徐々に上昇していった。この膨張は、ある一定の値に収束すると考えられ、現実を再現していると期待できた、しかしながら、実際に frenkel 法で非調和の効果を入れて自由エネルギーの計算を行なった結果、表面エネルギーは Einstein の拘束を外す前と殆ど変化がなく、非調和効果によって自由エネルギーが下がる考えた仮説に対し、有意な差がないといった結論に至った。

目次

第1章	はじめに	3
第2章	手法	4
2.1	第一原理計算	4
2.2	スラブモデル	4
2.2.1	方位 $\langle 110 \rangle$	5
2.2.2	POSCAR	6
2.3	VASP	6
2.4	最安定エネルギー計算	7
2.5	Einstein model	8
2.5.1	等価なサイト	9
2.6	Frenkel 法	10
第3章	結果	11
3.1	Einstein model による表面エネルギー計算	11
3.2	Frenkel 法による非調和振動自由エネルギー計算	13
3.2.1	表面間距離の比較	13
3.2.2	非調和の効果を用いた自由エネルギー計算	15
第4章	総括	18

目 次

1.1	第一原理計算による Al 粒界エネルギー.	3
2.1	Al $\langle 110 \rangle$ 面におけるスラブモデル	4
2.2	Al $\langle 110 \rangle$ 面	5
2.3	Einstein 計算における vol_110 の POSCAR_full_relaxd	6
2.4	最安定エネルギー	8
2.5	Einstein モデル	9
2.6	等価なサイト (青 = 0 から 18)(赤 = 20 から 38)	9
3.1	ばね定数のプロット.	11
3.2	Al $\langle 110 \rangle$ 面における表面エネルギーの温度依存性.	13
3.3	Al $\langle 110 \rangle$ 面における MC step による表面間距離 ($\lambda = [0, 0.5, 1.0]$).	14
3.4	Al $\langle 110 \rangle$ 面における λ ごとの表面間距離の比較.	14
3.5	Al $\langle 110 \rangle$ 面における λ ごとの表面間距離.	15
3.6	λ ごとの energy 変化.	16

第1章 はじめに

原子や電子の挙動を計算機内で再現する事を通じて、物質・材料の様々な性質、現象を掘り下げて解明し、さらにそれらを予測・設計する事を目指す学問研究分野を「計算材料科学」という [1]. その手法の一つが第一原理計算である. 第一原理計算は基底状態の電子レベルまで掘り下げた高精度計算である. しかし、実験値は有限温度で計測されるために、比較する事が困難であった.

そこで西谷は、第一原理計算で有限温度の欠陥エネルギーを計算する手法を開発した [2]. この手法により Al の対称傾角粒界エネルギーを求めた結果、図 1.1 のように、液体金属との接触角計測により平衡状態で求められた実験結果 [3] と非常に良い一致を示した [4]. そこで本研究では、粒界エネルギーで成功した有限温度での第一原理計算法を、Al < 110 > 面の表面エネルギーに適用し、欠陥エネルギーを計算する事にした.

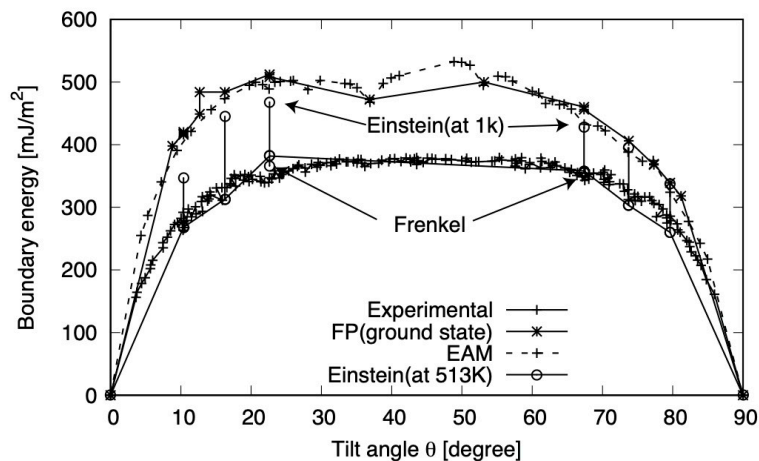


図 1.1: 第一原理計算による Al 粒界エネルギー.

第2章 手法

2.1 第一原理計算

第一原理計算は基底状態，すなわち0度の状態での計算である，系の原子の位置を入力として，それを元に電子構造をシュレディンガー方程式に従って計算し，出力として系のエネルギーポテンシャルを出力する [5]．計算は複雑であり，一つの計算に数分の時間を要する場合，数千回行うだけで多大な時間がかかってしまう．しかしながら，近年精度が格段に向上した事から，高精度な結果を求めることができるようになった．

2.2 スラブモデル

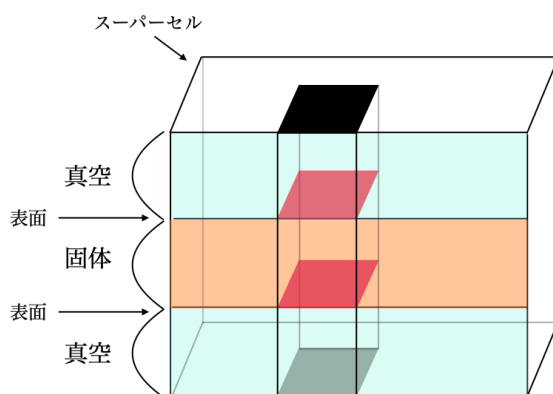


図 2.1: Al $\langle 110 \rangle$ 面におけるスラブモデル

Einstein model を用いて表面エネルギーを計算するには，周期的境界条件に縛られるバンド計算手法を表面に適応させる必要がある．その際にスラブモデルが重要になる．スラブモデルは図 2.1 の様に，固体が真空層に囲まれた，スーパーセルという大きなセルとし

て考えるモデルである．スーパーセルの中に，スラブ層 (固体) と真空層 (真空) があると
 考え，その二つの層の間の面を表面として捉える．また，周期的境界条件により一つの
 スーパーセルが全ての方向に無限に隣接したモデルと捉える．これらにより，実際には有
 限である表面を無限周期の個体と見なす事ができ，平面波を考慮する事ができるという計
 算条件を用いて拡張する事で，バルク全体を表現し，表面に対して第一原理計算が行える
 ようになる．本研究では，原子数を 20 として第一原理計算を行なった．

2.2.1 方位 $\langle 110 \rangle$

$\langle 110 \rangle$ は，すなわちスラブモデルにおける表面の取り方である． $\langle 110 \rangle$ の場合は
 図 2.2 の様に，立方体を対角線で切った面を表面として捉える．この表面と表面の間のス
 ラブ層 (固体) に，原子があり，スラブ層は真空層 (真空) で覆われている．この図 2.2 の
 モデルがいくつも並んだものを一つのスーパーセルといった大きなセルで考え，それを周
 期的境界条件で拡張する．実際には金属の表面は，大気に触れているために酸化物で覆わ
 れているが，実験室で実験する際には真空中で酸化物のない状態を観察するため，第一原
 理計算においても固体が真空中で覆われているスラブモデルが多用される．

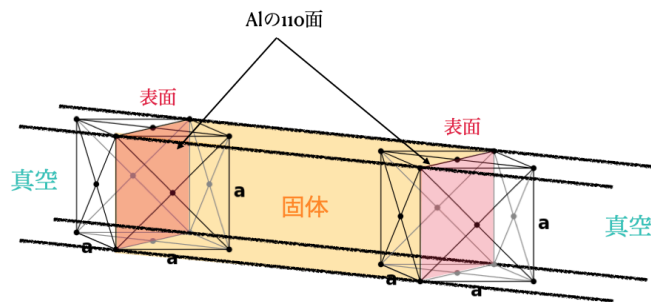


図 2.2: Al $\langle 110 \rangle$ 面

2.2.2 POSCAR

スラブモデルにおいて、原子モデルを構築するために使用するファイルがPOSCARである。POSCARには、図 2.3 のように情報が記述されている [5]。

Figure 2.3 shows a POSCAR file structure. The first line is the material name: `Al4 (Fm-3m)`. The second line is the lattice constant: `4.041400000000000`. The next three lines are the primitive vectors (basic lattice vectors) in Cartesian coordinates (X, Y, Z):

```

1.414213562000000 0.000000000000000 0.000000000000000
0.000000000000000 1.000000000000000 0.000000000000000
0.000000000000000 0.000000000000000 21.213203000000000
  
```

The fourth line is the number of atoms: `20`. The fifth line is the crystallographic coordinate system: `Direct`. The following 20 lines are the atom positions in Cartesian coordinates (X, Y, Z). The positions are listed in a 4x5 grid, with the first four rows repeating the same values for X and Y, and the Z coordinate increasing by 1.0 for each row.

```

Direct X Y Z
0.000000000000000 0.000000000000000 0.3340748737186345
0.500000000000000 0.000000000000000 0.3340748737186345
0.250000000000000 0.500000000000000 0.3495030564453643
0.750000000000000 0.500000000000000 0.3495030564453643
0.000000000000000 0.000000000000000 0.3668044825188517
0.500000000000000 0.000000000000000 0.3668044825188517
0.250000000000000 0.500000000000000 0.3830472213656009
0.750000000000000 0.500000000000000 0.3830472213656009
0.000000000000000 0.000000000000000 0.3998279289105113
0.500000000000000 0.000000000000000 0.3998279289105113
0.250000000000000 0.500000000000000 0.4167543309506812
0.750000000000000 0.500000000000000 0.4167543309506812
0.000000000000000 0.000000000000000 0.4335779095423433
0.500000000000000 0.000000000000000 0.4335779095423433
0.250000000000000 0.500000000000000 0.4499254161415251
0.750000000000000 0.500000000000000 0.4499254161415251
0.000000000000000 0.000000000000000 0.4670997893172242
0.500000000000000 0.000000000000000 0.4670997893172242
0.250000000000000 0.500000000000000 0.4827373372027779
0.750000000000000 0.500000000000000 0.4827373372027779
  
```

図 2.3: Einstein 計算における vol_110 の POSCAR_full_relaxd

図 2.3 に記述されている格子定数を、基本並進ベクトルにかける事によって格子を膨張させている [5]。これはすなわち、スラブモデルにおけるスーパーセルが膨張していることと同義である。また、原子の位置は図 2.3 のように相対座標で記述されている。x,y 軸は 4 行ごとに同じ値をとっており、z 軸は増え続けていることから、スラブモデルで周期的境界条件を用いている事が読み取れる。原子の基本並進ベクトルの左上に記述されている `1.414213562000000` は、2 の平方根であり、これは Al の $\langle 110 \rangle$ 表面を表している。

2.3 VASP

第一原理計算では、VASP で計算を行なっている.. VASP とは、計算ソフトの一つであり、密度汎関数理論による平面波・擬ポテンシャル法を用いている。擬ポテンシャル法とは、内殻電子を除いた価電子だけ考慮する事である。電子構造を反映させる事から、EAM より精度の高い計算が可能であり、フルポテンシャル法に比べて計算する電子が少なく済むため、高速な計算が可能である。VASP を用いる際に必要な入力ファイルは 4 つあり、計算条件が記述された INCAR, 原子モデルを構築するため、系の初期構造が記述された

POSCAR, k-mesh の設定に使用し, 計算の精度を表す KPOINTS, 原子ポテンシャルを設定する POTCAR がある. 出力の際は OUTCAR 等のファイルに出力され, 系全体のエネルギーや原子が安定位置といった情報が記述される [5].

2.4 最安定エネルギー計算

一般的な欠陥や完全結晶に対しては, 最安定体積を計算する必要があるが, AI の表面計算では最安定体積を決定する事は不要である. しかし, 第一原理計算を行う事で原子に働く力を計算し, 得られたベクトルに従って原子を移動させ, 各層の full_relaxation を行う事で各サイトの安定位置を計算し, 最安定エネルギーを求める必要がある [6], 手順は以下の通りで,

1. 計算に必要なファイルを準備.

- POSCAR
- INCAR
- POTCAR
- KPOINTS
- auto_calc_2.sh
- auto_calc_2.rb

2. POSCAR の変更.

auto_calc_2.rb では, xy 方向と zz 方向のそれぞれに relax させる. そのため, POSCAR の体積を 0.98 から 1.04 の範囲で変化させ, 各体積に対して最安定位置を計算する. ここでいう体積変化とは, POSCAR の x,y の格子定数をその値だけ拡張している事を意味している. この体積変化は, auto_calc.sh で記述することで, auto_calc.rb が実行され, VASP によって実行される.

3. POSCAR_full_relaxd の生成.

計算が終わると同じディレクトリに, 各体積に対して full_relax させた POSCAR が生成される. この POSCAR を Einstein 計算で利用する.

以下の図 2.3 は、各体積における最安定エネルギーを plot したものであり、エネルギーの値を表 2.1 にまとめた。

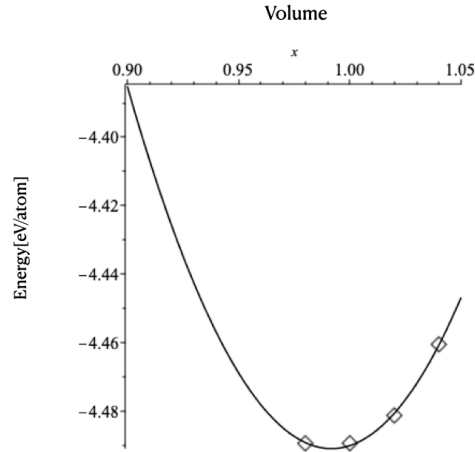


図 2.4: 最安定エネルギー

表 2.1: 各体積における最安定エネルギー

x,y 方向	z 方向	エネルギー
0.98	1.00	-71.829415
1.00	1.00	-71.829156
1.02	1.00	-71.69924
1.04	1.00	-71.3673

2.5 Einstein model

Einstein model は図 2.4 の様に、ある site に釘付けされているバネに、原子が連結して熱運動していると捉える。

Einstein 計算において、原子それぞれのサイト i での有限温度の *Helmholts* 自由エネルギー F_i は、

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

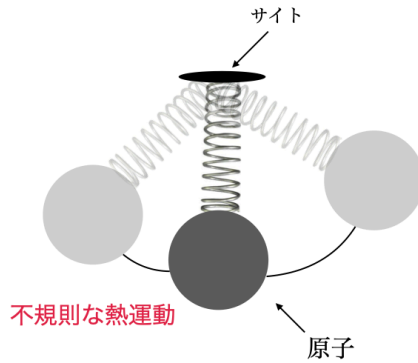


図 2.5: Einstein モデル

で求められる [2]. E_i^0 は基底状態のエネルギー, ω は x, y, z 方向のばね定数をから求めた振動数を表す. また, これらの第一原理計算には VASP を用いる.

2.5.1 等価なサイト

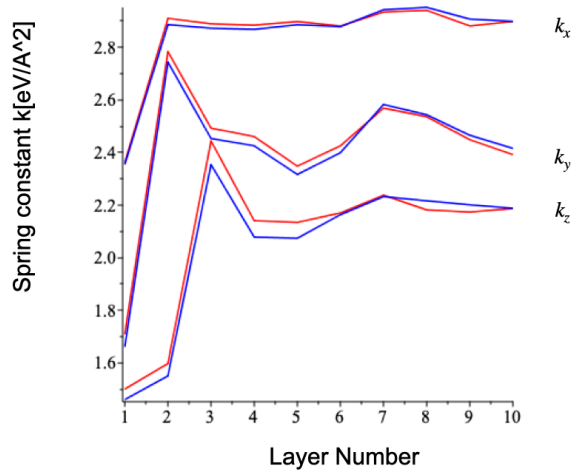


図 2.6: 等価なサイト (青 = 0 から 18) (赤 = 20 から 38)

今回の Einstein 計算では, サイトを 0 から 19, 体積を 0.98 から 1.04 の範囲で変更し, ばね定数とエネルギーの計算を行なった. これは中間発表の際に行った Einstein 計算の,

半分の計算量である。図 2.5 は、以前の Einstein 計算の際に plot した、それぞれの volume での、サイト 0 から 19 と サイト 20 から 39 の Einstein 計算で出たばね定数を比較したものである。この図からわかるように、これらは殆ど同じ値を取っている。これは、完全結晶の中にある等価なサイトであり、これらの計算を行わない事で計算量を減らす事ができた [2].

2.6 Frenkel 法

Frenkel 法は、熱平衡モンテカルロを基礎とする非調和振動子計算である。モンテカルロシミュレーションで E^{total} を使用して実行され、理想的な系のエネルギーを

$$E^{total} = \lambda E^{target} + (1 - \lambda) E^{Einstein} \quad (2.1)$$

と表す。 E^{total} は、VASP 結晶である E^{target} と、Einstein 結晶である $E^{Einstein}$ をを線形結合させたものに等しい。ここで target は、第一原理計算によって得られたエネルギーが非調和に振る舞うものと期待される。またそこで得られる非調和の自由エネルギーは、以下の TI(Thermodynamic integration) で得る事ができる。

$$F^{total} = F^{Einstein} + \int_0^1 \left\langle \frac{dE^{total}}{d\lambda} \right\rangle d\lambda \quad (2.2)$$

この様に、解析的に求める事ができる Einstein 結晶の自由エネルギーを基準にして、積分によって自由エネルギーを求めている。また、 $\left\langle \frac{dE^{total}}{d\lambda} \right\rangle$ を微分する事で以下の式が成り立つ。

$$\left\langle \frac{dE^{total}}{d\lambda} \right\rangle = \langle E^{target} + E^{Einstein} \rangle \quad (2.3)$$

この、 $E^{target} - E^{Einstein}$ は MC シミュレーション中に記録され続ける [2]. 第 3 章では、これを du/dl と表記する。

第3章 結果

3.1 Einstein modelによる表面エネルギー計算

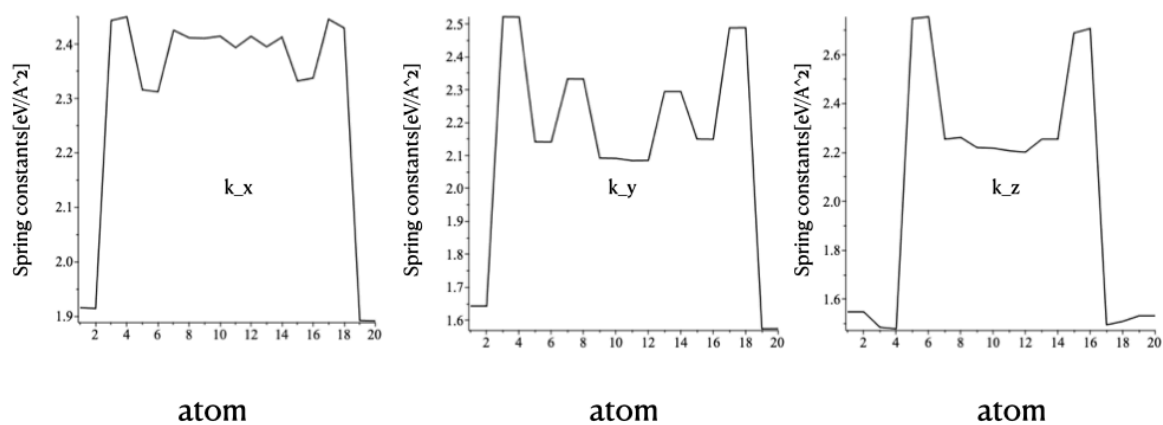


図 3.1: ばね定数のプロット.

まず Einstein 計算では, 原子数 20 で, 0.98 から 1.04 の各体積のエネルギーとばね定数の計算をおこなった. 等価なサイトがない為, 計算の精度を維持するために 20 サイト全てのデータを使用した. 図 3.1 は, 体積 1.00 のばね定数をプロットしたものであり, 縦軸がばね定数, 横軸が表面から z 方向への原子数である. k_x, k_z は重なっておらず, 中間域でのばね定数の値も違っていた. しかし, 表面にあたる, 原子が 0 から 2 と 18 から 20 まで

の間は極端にばね定数が低く、2から4と19から17の間でばね定数が急激に上がり、中間域では比較的安定している点では同じである。kzにおいては、表面でのばね定数が若干大きくはじまり、そのあと原子数2から4にかけて、また19から17に向かって低下した。そこから、4から5と17から16では急激に上昇して、kx,kyに比べても大きな最高値をとった。6から14の中間域では、 $2.23\text{eV}/\text{\AA}^2$ 付近で安定していた。

Einsteinモデルに適用するばね定数が求まったので、完全結晶との自由エネルギー差から欠陥エネルギーを算出した。欠陥エネルギー dE は、 n 個の原子から構成される欠陥を含んだ系のエネルギー $E_d(n)$ と完全結晶のエネルギーとの差

$$dE = E_d(n) - n \times E_0$$

で求められる。ここで E_0 は原子1個当たりの完全結晶のエネルギーである。表面エネルギーはこれを表面積 S で割ることで求められる。今は有限温度の計算なので、基底状態のエネルギー E は自由エネルギー F に変換して考える。

温度 $T = 500\text{K}$ で考える。そのときの体積 ($V=1.0166$) を入力として、それぞれの自由エネルギーは

$$dF(T, V) = F_d(n, T, V) - n \times E_0(T, V) = -77.6201 - (-80.4132) = 2.7932[\text{eV}]$$

となる。面積 $S(T)$ は

$$S(T) = S_0 \cdot ((V(T))/V_0)^2 = (4.0414 \cdot \sqrt{2}) \cdot (4.0414 \cdot 1.0) \cdot (4.0414 \cdot \text{sqrt}(2)) \cdot 1.0166^2 = 23.09823$$

単位は $[\text{\AA}^2]$ である。

これを $[\text{eV}/\text{\AA}^2]$ から $[\text{mJ}/\text{m}^2]$ に変換することを意識して計算すると

$$E_{\text{surface}} = dF(T, V)/S(T) \cdot 1.60218 \cdot 10^2 \cdot 1000 = 937$$

と求められる。これが Einstein 計算で求められる調和振動子近似の表面自由エネルギーの値である。この計算を各温度で行い、plot したのが図 3.2 である。

Al $\langle 110 \rangle$ 面において表面エネルギーは、基底状態である 0K から 420K にかけて少し

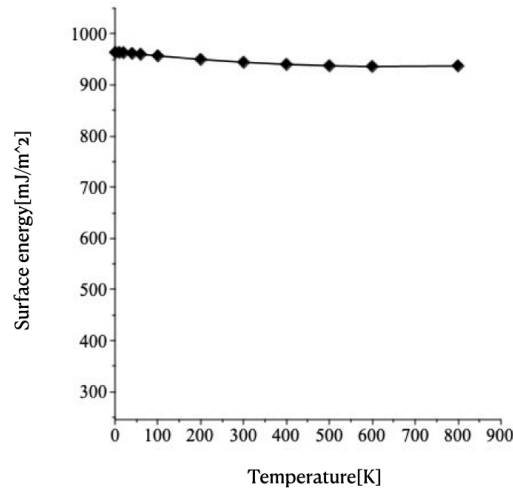


図 3.2: Al <110> 面における表面エネルギーの温度依存性.

ずつ低下していったが、420k から 820k にかけて緩やかに上昇していた。つまり、温度が上がるにつれて表面エネルギーが下がらなかったため、Einstein model による温度依存性は見られないといった結果が得られた。

3.2 Frenkel 法による非調和振動自由エネルギー計算

調和振動子近似である Einstein model による計算では、表面エネルギーの低下、すなわち自由エネルギーの低下が見られず、温度依存性がないといった結論にいたった。そこで、Einstein の拘束を外し、Frenkel 法による非調和振動子計算を行なった。これによって非調和の効果から、熱膨張をうまく取り入れる事で、自由エネルギーが下がることを期待した [4]。この計算では、lambda を [0, 0.5, 1] で変更し、温度は 800K、MC step は 1000 回に設定し実行した。lambda は、 du/dl の値を調整するパラメータとして使用した。

3.2.1 表面間距離の比較

図 3.3 は、lambda が [0, 0.5, 1.0] までの、total energy と du/dl の表面間距離の値を表している。 du/dl の値は、どれも揺れ動いているが、lambda=0,0.5 では殆ど一定の値をとっており、収束していると考えられる。lambda=1.0 においても、MC step=450 までは下がっているが、そこからは -1 近傍で推移しており、これも収束していると判断できる事か

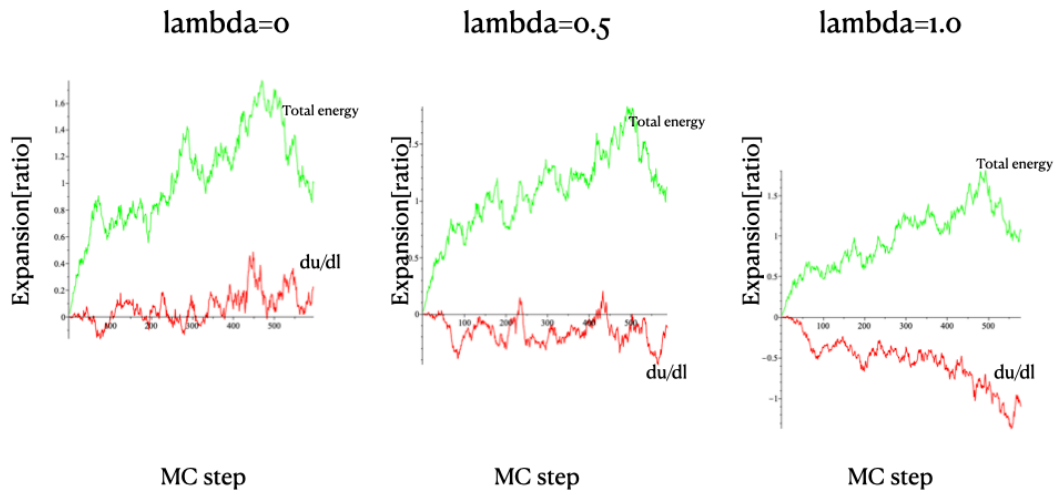


図 3.3: Al $\langle 110 \rangle$ 面における MC step による表面間距離 ($\lambda=[0, 0.5, 1.0]$).

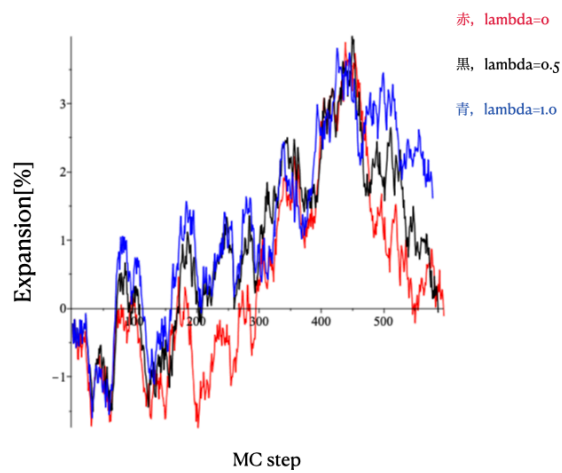


図 3.4: Al $\langle 110 \rangle$ 面における λ ごとの表面間距離の比較.

ら, du/dl は, λ の値に依存しているといえる. また, 全ての図において MC step が増えるにつれて表面間距離は上昇している. これらの膨張も, ある一定の値に収束すると考えられ, 現実を再現していると期待できる. 図 3.4 は, $(d - d_0)/d_0 * 100$ で計算したものを, 横軸を λ , 縦軸を Expansion[%] で plot したものである. 赤は $\lambda=0$, 黒は $\lambda=0.5$, 青は $\lambda=1.0$ を表す. やはり, このグラフからも, λ が増えるにつれて収束すると考えられる値も増加しており, λ 依存性が認められる.

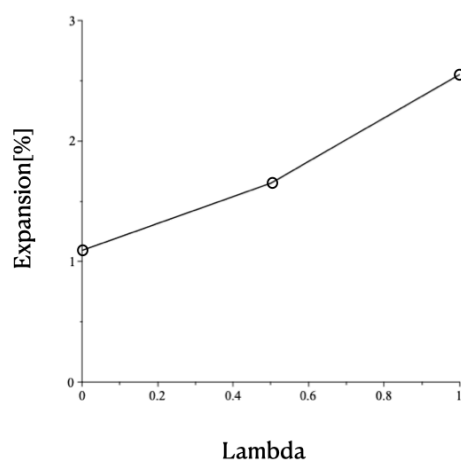


図 3.5: Al $\langle 110 \rangle$ 面における λ ごとの表面間距離.

MC step による表面間距離の図 3.3,3.4 から見られる膨張は, ある一定の値に収束すると推測した. よって λ ごとに, 表面間距離が収束すると考えられる MC step の範囲で平均をとって, 図 3.5 のようにに plot した. 結果, 上に凸の二次関数と同じ形を示しており, 表面間距離は λ が増えるに従って増加している. よって, 自由エネルギーが下がった事から, 熱膨張していると推測できる結果が得られた.

3.2.2 非調和の効果を用いた自由エネルギー計算

図 3.6 は, 図 3.3,3.4 から, λ ごとに energy がどのように変化するか plot したものである. du/dl の値は, x 軸と三角形の形をとっている事がわかる. これは, 調和振動子

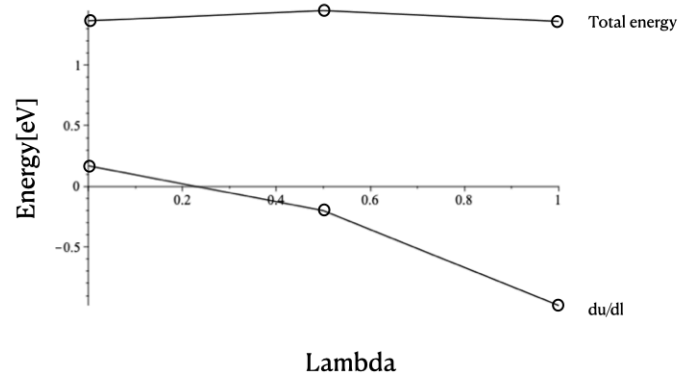


図 3.6: lambda ごとの energy 変化.

計算で求めた自由エネルギーと、非調和振動子で求めた自由エネルギーの差分に等しい。よって自由エネルギーは、 $dE/d\lambda$ の平均を $\lambda=0$ から 1 まで積分する事で求まる。これは、Frenkel の手法の際に用いた式、

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

で表される。この積分を 3 点のよい近似を与えるシンプソン法で求めるため、以下の様に maple で計算した。

$$f := [0.1692, -0.2012, -0.9815] \quad (3.2)$$

$$N = 0.1666 * f1 + 0.6666 * f2 + 0.1666 * f3 \quad (3.3)$$

$$N = -0.2695 \quad (3.4)$$

よって、上記のように自由エネルギーは $-0.2695 \approx -0.27$ [eV] といった結果が得られた。こ

の値を，非調和振動の効果 ΔF とする． ΔF を調和振動子近似の表面エネルギーの値に加える．その結果，

$$dF(T, V) = (F_a(n, T, V) + \Delta F) - n \times E_0(T, V) = -77.6201 + (-0.27) - (-80.4132) = 2.5232 [\text{eV}]$$

となる．こうして得られる非調和振動の効果を含めた表面自由エネルギーは $847 [\text{mJ}/\text{m}^2]$ となる．ところが，これでは完全結晶の非調和振動の効果が含まれていない．完全結晶のこの効果は $-0.37/32 [\text{eV}]$ である [2]．そうすると

$$dF(T, V) = (F_a(n, T, V) + \Delta F) - n \times E_0(T, V) = -77.6201 + (-0.27) - (-80.4132 + (-0.2356)) = 2.7588$$

となる，単位は $[\text{eV}]$ である．表面自由エネルギーは $926 [\text{mJ}/\text{m}^2]$ となり，あまり変化がないという結論になる．従って，非調和効果によって自由エネルギーが下がると考えた仮説は，実際に計算して検定した結果，有意な差がないという結論に至った．

第4章 総括

本研究では、Al $\langle 110 \rangle$ 面の表面エネルギーに対して、西谷が開発した有限温度における第一原理計算法を適用することで、欠陥エネルギーの計算を試みた。開発した手法には、調和振動子近似である Einstein model による計算法と、非調和振動子の効果をモンテカルロシミュレーションから求められる Frenkel 法がある。Al の対称傾角粒界エネルギーにおいてこの手法を適用したところ、Einstein model と Frenkel 法どちらも自由エネルギーの低下が見られ、温度依存性を示した。よって、この結果を期待し、表面エネルギーに適用した。

欠陥エネルギーは、完全結晶と自由エネルギーの差から求める。そのためまず完全結晶の計算を行なった。その完全結晶から、平衡温度での体積膨張を求め、欠陥構造モデルの各体積での緩和配置を求めた後に、各サイトを微小移動させてエネルギー変化を求め、Einstein モデルに適用するバネ定数を決定した。そのばね定数を用いて自由エネルギーを求め、Einstein model において欠陥エネルギーを算出し、その値を用いて表面エネルギーを求めた。しかしながら、Einstein model では、熱膨張に伴うバネ定数の顕著な低下が見られず、温度依存性がないといった結果が得られた。

よって、Frenkel 法による非調和の効果によって自由エネルギーの低下を期待し、Einstein model の拘束を外して Frenkel 法による非調和振動子計算を行うことにした。MC step を 1000 回まわした所、熱膨張していると期待できる結果が得られた。よって、Einstein 計算で求めた表面エネルギーに対して非調和の効果を入れ、実際に計算を行なった。しかしながら表面エネルギーは、Einstein の拘束を外す前と殆ど変化がなく、期待した自由エネルギーの変化得られなかった。

謝辞

本研究を遂行するにあたり，多忙な中，有益な御指導，及び助言を頂いた関西学院大学理工学部 情報科学学科 西谷滋人教授に深く感謝するとともに，御礼申し上げます。また，昨今のコロナ渦の中，本研究の成就に至るまで，同研究室に所属する先輩達，並びに同輩方からの多くの御協力，知識の供給がありました。この場を借りて感謝の意を示します。ありがとうございました。

参考文献

- [1] 香山正憲, 計算材料科学の現状と展望: 材料界面への適用を中心に, 表面技術,(2013), Vol.64, No.10.
- [2] S. R. Nishitani (2020) Finite-temperature first-principles calculations of Al $\langle 100 \rangle$ symmetric tilt grain-boundary energy, Philosophical Magazine, DOI: 10.1080/14786435.2020.1855371.
- [3] 大槻徹, アルミニウムの粒界エネルギーに関する研究, (1990), p.233.
- [4] 西谷滋人, Al 粒界エネルギーの有限温度第一原理計算, 日本金属学会,(2020-09-17),S4.11.
- [5] 西谷滋人, 『はじめての VASP 原理から使用法, 適用例まで』,(2011),
- [6] daddygongon, checkrelaxation の使い方, <https://nishitani.qiita.com/daddygongon/items/338402842> (accessed on 18 Jan 2021).