

要約

Ni 基超合金の機械的特性，強化機構の解明につながる新たな知見を第一原理から得ることを目的として，平面波基底 Ultrasoft 擬ポテンシャル法に基づく第一原理分子動力学法により，Ni 基超合金の γ/γ' 界面を想定した解析を行い，第三元素添加の効果， Ni_3Al 逆位相境界，および，Ni/ Ni_3Al 界面の [001] 単軸引張変形下の強度等について検討した．

第三元素の効果は，B，Cr および W を添加した Ni および Ni_3Al 単位格子により検討し，平衡格子定数，格子ミスフィット，電子密度分布および体積弾性率に与える影響を明らかにした． γ/γ' 界面近傍の転位挙動を特徴付ける Ni_3Al の逆位相境界 (APB) については，APB を含むスーパーセルにより解析を行い，(111) 面の APB エネルギーの評価，ならびに APB 近傍の格子構造の変化について検討した．最後に， γ/γ' 界面の微視的な力学特性を直接的に評価すべく，Ni/ Ni_3Al 界面モデルの [001] 方向単軸引張変形解析を行うとともに，格子不安定性の観点から理想強度を議論した．応力-ひずみ曲線より，Ni/ Ni_3Al 界面の理想引張強度は， $\epsilon_{33}=0.26$ ， $\sigma_{33}=33.0\text{GPa}$ と算出された．弾性剛性係数マトリックスによる格子不安定解析の結果， $\epsilon_{33}=0.24$ で Born 不安定， $\epsilon_{33}=0.28$ で spinodal 不安定となっていることがわかった．Ni， Ni_3Al 単結晶と比較すると，横方向変形に対する Born 不安定は高ひずみ側へ，へき開に対応する spinodal 不安定は低ひずみ側へシフトしており，Ni/ Ni_3Al 界面の存在により横方向の非等方変形に対する変形抵抗が増加する一方，へき開の抵抗が低下することがわかった．

SUMMARY

For a new insight on the mechanical properties of γ/γ' interface in Ni-based superalloys, effects of dopant elements, energy and structure of antiphase boundary (APB) in Ni_3Al and the strength of Ni/ Ni_3Al interface are investigated using the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) with the generalized gradient approximation (GGA) and ultrasoft pseudopotentials (USPPs). Changes in the lattice constants, lattice misfits, density of electrons and bulk modulus are discussed in Ni and Ni_3Al unit lattices with the dopant atoms B, Cr and W. As the key parameter for dislocation mobility, the APB energy and the distortion of adjacent lattices are evaluated in Ni_3Al supercell with APBs. Then the "ideal strength" of Ni/ Ni_3Al interface under uniaxial tensile strain is discussed from the viewpoint of the lattice instability. The ideal strength of Ni/ Ni_3Al is calculated as $\varepsilon_{33}=0.26$, $\sigma_{33}=33.0\text{GPa}$, from the stress-strain curve. The elastic stiffness matrix is numerically evaluated at each point on the deformation pass, and the lattice stability is analyzed based on the positiveness of the matrix. The supercell with Ni/ Ni_3Al interface reaches the Born's instability criteria at $\varepsilon_{33}=0.24$ and spinodal one at $\varepsilon_{33}=0.28$. Compared with Ni and Ni_3Al single crystals, the critical strain for the bifurcation to anisotropic transverse deformation (Born's criteria) is heightened, while the spinodal one is lowered. The interface increases the resistance against the anisotropic transverse deformation, but decreases against the cleavage cracking.

修士論文

Ni/Ni₃Al界面の第一原理 分子動力学法による力学特性評価

指導教員：富田 佳宏

047T373N 久保 圭佑

2006 年 2 月

神戸大学大学院 自然科学研究科 博士前期課程 機械工学専攻

Ab initio Molecular Dynamics Study
on Mechanical Properties of
Ni/Ni₃Al Interface

February 2006

Division of Mechanical Engineering,
Graduate School of Science and Technology,
Kobe University, Kobe, Japan

Keisuke KUBO

修士論文

Ni/Ni₃Al界面の第一原理
分子動力学法による力学特性評価

平成 18 年 2 月

神戸大学大学院 自然科学研究科
機械工学専攻

047T373N

久保 圭佑

目次

第1章 緒論	1
第2章 第一原理分子動力学法	4
2.1 断熱近似と平均場近似	5
2.2 密度汎関数法	5
2.3 局所密度近似	7
2.4 逆格子空間	8
2.5 ハミルトニアン	9
2.6 系のエネルギー	13
2.7 応力	15
2.8 擬ポテンシャル法	16
2.8.1 TM型擬ポテンシャル	16
2.8.2 ウルトラソフト型擬ポテンシャル	20
2.9 電子占有数	22
2.10 FFT	22
2.11 電子系の最適化手法	23
第3章 理想格子不安定性解析	28
3.1 不安定条件	28
3.2 応力と弾性係数	29
3.3 応力 - ひずみ関係と弾性剛性係数	31
3.4 弾性剛性係数による格子不安定性評価	34
第4章 第三元素添加効果の予測	36
4.1 解析条件	36

4.2	解析結果および考察	42
4.2.1	平衡格子定数・格子ミスフィット	42
4.2.2	電子状態変化に関する考察	46
4.2.3	体積弾性率	50
4.3	結言	53
第5章	Ni₃Al 逆位相境界の第一原理構造解析	54
5.1	Ni ₃ Al 逆位相境界	54
5.2	解析条件	57
5.3	解析結果及び考察	59
5.4	結言	61
第6章	Ni/Ni₃Al 界面の [001] 方向単軸引張変形解析	62
6.1	解析条件	63
6.2	解析結果及び考察	66
6.2.1	平衡状態における弾性係数	66
6.2.2	エネルギー - ひずみ, 応力 - ひずみ関係	67
6.2.3	電子構造変化	69
6.2.4	格子不安定性の変化	71
6.3	結言	75
第7章	結論	76
	参考文献	78
第A章	原子単位系	82
第B章	関連発表論文・関連講演論文	84
	謝辞	85

第1章

緒論

結晶材料の異種材料界面は、微視的には、異なる結晶格子に属する原子集団が、その相互作用によって結合した「局所的な」構造である。しかしながら、このような界面構造は、しばしば破壊の起点、転位運動の障壁あるいは界面反応の核となってマクロな材料の力学的特性の正負のいずれにも影響する。Ni/Ni₃Al 界面をもつ Ni 基超合金はその典型例のひとつであり、クリープ強度をはじめとした機械的特性と微視的な界面性状とが密接に関連している^{(1),(2)}。本研究は、Ni/Ni₃Al 界面を対象に、その力学特性を電子・原子論の立場から明らかにし、Ni 基超合金の機械的特性・強化機構の解明につながる知見を得ようとするものである。

現在基幹的な耐熱材料としてジェットエンジンや発電用のタービンブレードに用いられている Ni 基超合金 (Ni-based superalloy) は、Ni 母相 (γ 相) 中に格子定数がわずかに異なる Ni₃Al 相 (γ' 相) がサブミクロンオーダーで整合析出した構造を有し、結晶粒界を排除した単結晶中に、逆温度依存性⁽³⁾をもつ γ' 相を体積分率にして 60 ~ 80% 析出させることによって、超高温強度を獲得している。また、原田らは、 γ 相と γ' 相の格子定数の差 (格子ミスフィット) が高温下で負の値をとって整合析出する場合、ラフト化した γ' 相により転位の上昇運動が抑制されるために良好なクリープ強度が得られることを明らかにしている⁽⁴⁾。最近の研究では、Zhang らは、第 4 世代 Ni 基単結晶超合金 (TMS-138) のクリープ試験および TEM 観察から γ' 相のカッティングが逆位相境界 (APB) を伴った転位対によってもたらされることを明らかにしており、さらに、 γ/γ' 界面転位ネットワークが超合金材料のクリープ強度と密接に関連していることを

指摘している^{(5),(6)}。

このような知見に基づいて、現在実用化されている第3世代Ni基超合金(CMSX系)や、第4世代超合金(TMS系)は、Co, Cr, Mo, W等の強化元素の添加により γ/γ' 格子ミスフィットを調整し界面転位組織を制御することで高性能化が図られている^{(7),(8)}。しかしながら、環境問題を背景に耐熱合金に求められる性能は日々高まっており、よりハイレベルの合金開発・設計を行うためには、高い精度で微視的な界面性状を評価・予測し、界面性状-力学特性の因果関係を精密に把握することが必要になる。ここで、従来の試行錯誤を伴う実験的なトップダウンの手法ではなく、冒頭に述べた観点から界面構造に対して電子・原子論に基づいてボトムアップ的にアプローチし、得られた知見を合金開発・設計に応用することが期待されている。

解析対象を原子系にまで還元し現象解明を試みるメソドロジーは、計算機能力の飛躍的な向上を背景に、古典的分子動力学法や第一原理分子動力学法等に代表される理論計算手法によって、これまでに多くの基礎的な成果をもたらしてきた⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。とくに第一原理分子動力学法(first principles/*ab-initio* molecular dynamics)^{(12),(13)}は、バルク結晶中の電子状態を密度汎関数理論(density functional theory; DFT)⁽¹⁴⁾に基づいて計算する手法として発展し、今日では、表面・界面構造や、カーボンナノチューブといったナノ構造体にまでその適用範囲が広がっている⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁸⁾。本研究で対象とするNi/Ni₃Al界面などのナノレベルの異種材料界面では、電子的にバルク結晶とは異なる状態が発現し、その力学特性はバルク単結晶のそれから単純に外挿できない。このため、界面近傍の微視構造については電子・原子論に基づいた検討が必要である。

一方、少数の原子の解析から、巨視的な材料強度に重要な知見を与えるものとして、格子不安定解析⁽¹⁹⁾⁻⁽²³⁾がある。これは、無限結晶の変形を単位格子で代表し、その安定限界をエネルギー論的に求めるものである。Bornによって提唱された弾性係数マトリックスの正值性に基づく安定性評価⁽¹⁹⁾は、Wangらにより弾性剛性係数に基づいた有限変形下における格子安定性評価法として拡張された^{(21),(22)}。近年、これに第一原理計算を適用することで、電子状態計算による厳密な原子間相互作用を反映させた格子不安定解析が試みられている。屋代らは、[001]方向単軸引張を受けるSiおよびAl

単結晶の格子不安定解析を行い、応力 - ひずみ関係が示すピークよりはるかに小さいひずみで系が不安定点に達することを明らかにし、安定条件を弾性限界とした場合には Si と Al の強度関係が、実際の Si の Al の硬度関係と一致することを示した⁽²⁴⁾。また、筆者らは、Ni および Ni₃Al 単結晶の [001] 引張・圧縮、静水圧変形等の種々の変形下における格子不安定性について系統的に解析を行い、両者の安定限界としての降伏曲面が近い形状をとることを明らかにした⁽²⁵⁾。一方、Černý らは Ni-Al 組成と格子不安定性に関する検討を行い、Al の固溶量が Ni₃Al の比を上回るとせん断変形に対する安定性が低下することを示している⁽²⁶⁾。他にも第一原理計算による格子不安定解析がいくつか試みられているが、その対象とする系はいずれも一様な等方材料に限られている。界面等を含む非等方材料については、北村らの古典的 MD による解析例⁽²⁷⁾があるものの第一原理的に検討した例はなく、界面構造の格子不安定性は未知な部分が多い。

本研究では、Ni 基超合金の Ni/Ni₃Al 界面について電子・原子論の観点から、組成、構造、変形状態の 3 つに軸をおいたアプローチを行い、各パラメータとその微視的な力学特性との相互関係を明らかにする。まず、第 2 章では、第一原理分子動力学法の基礎理論、および、電子状態計算の高速化手法について説明し、第 3 章では、格子の安定性の概念と、弾性剛性係数を用いた格子不安定解析の方法について述べる。第 4 章では、組成と力学特性の関係性を明らかにすべく、Ni および Ni₃Al 単結晶に第三元素として B, Cr, W を添加した系を対象に第一原理解析を行い、平衡格子定数、格子ミスフィット等について検討する。第 5 章では、欠陥構造の力学特性評価として、Ni₃Al の逆位相境界のエネルギー、格子構造について検討する。第 6 章では、Ni/Ni₃Al 界面構造の力学的特性を直接的に評価すべく、Ni/Ni₃Al 界面モデルの [001] 方向単軸引張変形解析を行い、弾性係数、電子状態等について検討し、さらに、理想格子不安定解析により、界面構造が系の不安定性に与える影響について明らかにする。第 7 章では、本研究で得られた結果を総括する。

第2章

第一原理分子動力学法

第一原理計算 (First principles calculation, *Ab-initio* calculation) とは, なんら実験データを参照せずに, 対象とする物質の電子状態を原子番号と原子核配置のみを入力情報として計算する解析手法である. 実験的にフィッティングさせた原子間ポテンシャルを用いないという意味で非経験的方法とも呼ばれる. この第一原理計算によって得られる電子状態から, エネルギー, 原子に働く力, セルに働く応力などの諸物理量を高精度かつ定量的に求めることが可能となる.

第一原理計算は大きく分けて, 計算するモデルのサイズによってバンド計算とクラスター計算に分類される. バンド計算は結晶の周期性を利用して波数ベクトル空間で電子状態を解く方法である. それに対し, クラスタ計算は有限サイズの原子集団の電子状態を実空間で解く方法であり, 例えば分子軌道法などが挙げられる. 固体材料の特性評価には主として前者のバンド計算が用いられる.

本章では, 第一原理バンド計算手法として, 局所密度汎関数法に基づく平面波基底擬ポテンシャル法による第一原理計算手法について概説する. まず基礎として, 一般的に広く用いられているノルム保存型擬ポテンシャルを用いた場合の系のエネルギー等の定式化について述べる. その後, 本研究で用いたノルム非保存型を用いた場合の定式化について述べる. 最後に, 電子状態計算の高速化手法についても述べる.

2.1 断熱近似と平均場近似

通常，我々が扱う系は多数の原子核と電子からなる集合体である．そして電子間，原子核間，および電子と原子核との間の相互作用は多体問題であり，一般的に解くことができない．このような複雑な問題を実際に解くことが可能な問題へと帰着させるために，通常，以下の2つの基本的な近似が導入される．

(a) 断熱近似

原子核は電子と比較すると非常に重く，電子よりもずっとゆっくりと運動する．このため，ある瞬間での原子配置に対して電子が速やかに基底状態をとると仮定することができる．これを断熱近似 (Born–Oppenheimer 近似) という．この近似により，原子核は電子から見ると単なる外部のポテンシャル場とみなされ，原子系と電子系を独立に扱うことができる．

(b) 平均場近似

電子間相互の運動にはPauliの禁制による制約があり，またクーロン相互作用によって互いに避けあいながら運動するため，多電子系の運動を厳密に取り扱うことはきわめて困難である．そこで，電子間の多体相互作用を一電子が感じる平均的な有効ポテンシャルで置き換える．この近似を平均場近似といい，バンド計算では通常，密度汎関数法が用いられる．

2.2 密度汎関数法

Hohenberg と Kohn は，外場ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ (原子核からの電場) 中における多電子系 (N 電子系) の基底状態の全エネルギー E_{tot} が電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数として

$$E_{\text{tot}}[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + E[\rho] \quad (2.1)$$

と表せることを明らかにした⁽²⁸⁾．右辺の各項はそれぞれ，原子核による電子のポテンシャルエネルギー，相互作用する多電子系での電子の運動エネルギー，電子間クーロ

ン相互作用エネルギー，他の全ての電子間多体相互作用を表す交換相関エネルギーである．この E_{tot} を最小にする $\rho(\mathbf{r})$ が基底状態での電子密度分布となる．

相互作用のない系での電子の状態を表す波動関数 (電子波動関数) を ψ_i とし，その運動エネルギー T_s を

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^{\text{occ}} \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.2)$$

と書くと，式 (2.1) は

$$E_{\text{tot}}[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (2.3)$$

$$E_{\text{xc}}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + E[\rho] \quad (2.4)$$

のように書ける．ここで， \sum_i^{occ} は電子が占有している準位についての和をとることを表す． E_{xc} は一電子近似のもとでの交換相関エネルギーであり，電子間相互作用を考慮した電子の運動エネルギー $T[\rho]$ から，相互作用のない電子の運動エネルギー $T_s[\rho]$ を分離することによって，電子間の複雑な相互作用を全てこの項に押し込めている．

電子密度に関する拘束条件 $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ のもとで式 (2.3) に変分原理を適用することにより，以下の一電子シュレディンガー方程式 (Kohn-Sham 方程式) が得られる⁽¹⁴⁾．

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

ここで， $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ は有効一電子ポテンシャルであり次式となる．

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.6)$$

第2項は電子間クーロン相互作用項，第3項は交換相関項である．

電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ は (2.5) 式の解から

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.7)$$

となる．

以上のようにして，多電子問題は式 (2.5)~(2.7) を Self-Consistent に解く問題に帰着される．

2.3 局所密度近似

Kohn-Sham 方程式における，交換相関ポテンシャル ((2.6) 式第 3 項) には，多電子系を一電子近似したことによる複雑な相互作用が押し込められており，その汎関数の厳密な表現はわかっていない．そこで，電子密度の空間変化が十分緩やかであると仮定して，外場ポテンシャルが一定である一様電子ガスの交換相関エネルギー密度 ε_{xc} を用い，

$$\left. \begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= \int \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ \mu_{xc}(\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{d}{d\rho} \rho \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \right\} \quad (2.8)$$

として計算する．つまり，電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の点 \mathbf{r} における交換相関エネルギーを同じ電子密度の一様電子ガス中のそれで代用する．これを局所密度近似 (Local Density Approximation:LDA) という．

この $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$ の関数形についてはいくつか提案されている．以下に Perdew と Zunger の関数形⁽²⁹⁾を示す．

$$\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (2.9)$$

$$\varepsilon_x(\mathbf{r}) = -\frac{0.4582}{r_s} \quad (2.10)$$

$$\varepsilon_c(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\frac{0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} & (r_s \geq 1) \\ -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln r_s & (r_s \leq 1) \end{cases} \quad (2.11)$$

ここで，

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{1}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.12)$$

である．交換相関ポテンシャル μ_{xc} は式 (2.8) より

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \mu_x + \mu_c \quad (2.13)$$

$$\mu_x(\mathbf{r}) = \frac{4}{3}\varepsilon_x \quad (2.14)$$

$$\mu_c(\mathbf{r}) = \begin{cases} -0.1423 \left[\frac{1}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} + \frac{r_s}{3(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s)^2} \left(1 + \frac{1.0529}{0.6668r_s} \right) \right] & (r_s \geq 1) \\ -0.0584 + 0.0311 \ln r_s - 0.0084r_s + 0.00133r_s \ln r_s & (r_s \leq 1) \end{cases} \quad (2.15)$$

となる。

LDA は一般的にはよい近似であるが，扱う対象によっては，格子定数を過小評価する傾向や 3d 遷移金属の最安定構造が実験と矛盾するなど，いくつかの問題点を生じる場合がある．これに対して，いくつかの改善策が提案されており，一般化密度勾配近似 (Generalized Gradient Approximation; GGA^{(30),(31)}) は，局所における電子密度の値だけでなく，その勾配まで考慮して電子密度分布の影響を交換相関エネルギーに取り入れる方法である．これによって，格子定数や磁性に対する精度は改善され，実験値に近い結果が得られることが報告されている⁽³²⁾．

2.4 逆格子空間

第一原理バンド計算では，逆格子空間が用いられる．実空間における格子点の位置ベクトル \mathbf{R} が，基本並進ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ によって

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (n_1, n_2, n_3 \text{ は整数}) \quad (2.16)$$

と表されるとすると，逆格子空間の基本並進ベクトル $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ は

$$\begin{cases} \mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \\ \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \\ \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \end{cases} \quad (2.17)$$

と定義される．これらのベクトル $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ によって表される

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (m_1, m_2, m_3 \text{ は整数}) \quad (2.18)$$

を位置ベクトルとする点の集合が逆格子であり，

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi(m_1 n_1 + m_2 n_2 + m_3 n_3) \quad (2.19)$$

を満たす．結晶の並進対称性から，波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ と $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ は同じ固有値をとる関数となり，

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \lambda \psi(\mathbf{r}) \quad (|\lambda| = 1) \quad (2.20)$$

の関係を満たす．式 (2.20) は Bloch の定理⁽³³⁾ より

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

のように表される．ここで， \mathbf{k} は波数ベクトル

$$\mathbf{k} = \frac{h_1}{n_1}\mathbf{b}_1 + \frac{h_2}{n_2}\mathbf{b}_2 + \frac{h_3}{n_3}\mathbf{b}_3 \quad (h_1, h_2, h_3 \text{ は整数}) \quad (2.22)$$

である．式 (2.21) において， $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{G}$ としても (2.19) 式より同様に成立する．したがって， \mathbf{G} を全空間，つまり m_1, m_2, m_3 を全ての整数についてとれば， \mathbf{k} 点は $\mathbf{G} = 0$ を中心とした Brillouin ゾーン (逆格子点を中心に近接する逆格子点へのベクトルの垂直二等分線面で囲まれた空間) に限ってよいことになる．以上より，平面波基底の第一原理計算では，無限の原子数の固有値問題を系の周期性により Brillouin ゾーン内の各 \mathbf{k} 点ごとの固有値問題に置き換えることができる．

2.5 ハミルトニアン

\mathbf{k} ベクトルについて n 番目の固有値をもつ波動関数 $\psi_{kn}(\mathbf{r})$ を平面波で展開し，

$$\Psi_{kn}(\mathbf{r}) = \sum_G C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle \quad (2.23)$$

と表す．ここで，

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle = \frac{1}{\Omega} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \quad (2.24)$$

であり (Ω は全結晶体積)，規格直交条件

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp[i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \end{aligned} \quad (2.25)$$

を満たす．式 (2.23) 中の \sum_G は無限個の \mathbf{G} についての和を表すが，実際の計算では平面波の運動エネルギー $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2/2$ がある一定の値 E_{cut} 以下のものについてのみ計算

を行う． E_{cut} はカットオフエネルギーと呼ばれる．電子密度は

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) &= \sum_n \sum_k^{\text{occ BZ}} f_n f_k |\Psi_{kn}(\mathbf{r})|^2 \\ &= \sum_G \sum_{G'} \sum_n \sum_k^{\text{occ BZ}} f_n f_k \frac{1}{\Omega} C_{k+G'}^{n*} C_{k+G}^n \exp[i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] \quad (2.26)\end{aligned}$$

で与えられる．ただし f_n, f_k はそれぞれエネルギー準位 n の占有数， k 点の重み付け因子であり， \sum_k^{BZ} は Brillouin ゾーン内の k 点についての和をとることを表す．

以上のように平面波を基底関数として波動関数を展開すると，Kohn-Sham 方程式 (2.5) は次のように展開係数を固有ベクトルとする行列固有値問題となる．

$$\begin{aligned}\sum_{G'} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle C_{k+G'}^n &= \varepsilon_{kn} \sum_{G'} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle C_{k+G'}^n \\ \Rightarrow \sum_{G'} H_{k+G, k+G'} C_{k+G'}^n &= \varepsilon_{kn} C_{k+G}^n \quad (2.27)\end{aligned}$$

以下にハミルトニアン行列要素 $H_{k+G, k+G'} = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle$ の具体的な表現を示す．なお，各項の式変換において，

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | f(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} f(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}] \exp[i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} f(\mathbf{r}) \exp[-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= f(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (2.28)\end{aligned}$$

を用いる．

(a) 運動エネルギーの項

運動エネルギーの項は

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta_{GG'} \quad (2.29)$$

となる．

一方，式 (2.6) に示したように v_{eff} は原子核からのクーロン相互作用項 (v)，電子間クーロン相互作用項 (V_{coul})，交換相関項 (μ_{xc}) からなる．平面波基底バンド計算では結晶結合に重要な役割を果たす価電子のバンド構造を効率的に計算するため，原子核

からのクーロン項のかわりに内殻電子と原子核を正電荷をもったひとつのポテンシャルとして扱う擬ポテンシャル法が用いられることが多い。擬ポテンシャル法を用いることにより、膨大な平面波数を必要とする内殻電子の波動関数を直接扱うことなく価電子状態を正確に表すことができる⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾。擬ポテンシャルは2.8節で後述するように、電子の角運動量に依存しない局所擬ポテンシャル $V_{\text{loc},l}^{\text{PP}}$ と、依存する非局所擬ポテンシャル $V_{\text{nloc}}^{\text{PP}}$ からなり、次式で表される。

$$V_l^{\text{PP}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \hat{P}_l = V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) + V_{\text{nloc},l}^{\text{PP}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \hat{P}_l \quad (2.30)$$

ここで、 \hat{P}_l は角運動量 l への射影演算子、 \mathbf{R}_a は原子核の座標である。

(b) 局所項

局所擬ポテンシャルの行列要素は、

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle \\ = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}) \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ = V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \end{aligned} \quad (2.31)$$

である。結晶全体の局所擬ポテンシャルは格子周期関数であり、周期セル内の原子 a からの距離 r に対する局所擬ポテンシャル $V_a^{\text{PP},\text{loc}}(r)$ を用いて

$$V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}) = \sum_R \sum_{r_a} V_a^{\text{PP},\text{loc}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_a - \mathbf{R}|) \quad (2.32)$$

と表せることから、 $V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{G})$ は以下より与えられる。

$$\begin{aligned} V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{G}) &= \frac{1}{\Omega_{\text{at}}} \sum_a \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_a] V_a^{\text{PP},\text{loc}}(\mathbf{G}), \\ V_a^{\text{PP},\text{loc}}(\mathbf{G}) &= \int V_a^{\text{PP},\text{loc}}(r) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= 2\pi \int V_a^{\text{PP},\text{loc}}(r) \exp[-i|\mathbf{G}|r \cos \omega] r^2 \sin \omega dr d\omega \\ &= \frac{4\pi}{|\mathbf{G}|} \int V_a^{\text{PP},\text{loc}}(r) r \sin(|\mathbf{G}|r) dr \end{aligned} \quad (2.33)$$

ここで、 Ω_{at} は周期セルの体積、 \mathbf{r}_a はセル内の原子 a の位置ベクトル、 \mathbf{R} はセルの位置ベクトル、 ω は \mathbf{G} と \mathbf{r} の間のなす角度である。

(c) 非局所項

非局所項の行列要素は，角運動量 l をもつ電子に対する原子 a からの非局所擬ポテンシャル $V_{a,l}^{\text{PP,nloc}}(\mathbf{r})$ により，

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{\text{nloc}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{1}{\Omega_{\text{at}}} \sum_a \exp[-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}_a] V_a^{\text{PP,nloc}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \\ &= V_{\text{nloc}}^{\text{PP}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \end{aligned} \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} V_a^{\text{PP,nloc}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \\ &= 4\pi \sum_l (2l + 1) P_l(\cos \omega) \int V_{a,l}^{\text{PP,nloc}}(r) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}'|r) r^2 dr \end{aligned} \quad (2.35)$$

となる⁽³⁷⁾．ここで， P_l は Legendre 多項式， j_l は球 Bessel 関数であり， ω は $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ と $\mathbf{k} + \mathbf{G}'$ との間の角度である．

(d) クーロンポテンシャルの項

電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ も格子周期関数であるのでフーリエ級数展開でき，

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (2.36)$$

$$\rho(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int \rho(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (2.37)$$

となる．したがって，電子間クーロン項は Poisson 方程式 $\nabla^2 V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r})$ より，

$$\nabla^2 V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) = -4\pi \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (2.38)$$

となる．これを解いて，

$$V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) = 4\pi \sum_{\mathbf{G}} \frac{\rho(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (2.39)$$

が得られる．これより， $V_{\text{coul}}(\mathbf{r})$ のフーリエ成分は

$$\begin{aligned} V_{\text{coul}}(\mathbf{G}) &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} 4\pi \sum_{\mathbf{G}'} \frac{\rho(\mathbf{G}')}{|\mathbf{G}'|^2} \exp[i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}] \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= 4\pi \sum_{\mathbf{G}'} \frac{\rho(\mathbf{G}')}{|\mathbf{G}'|^2} \int_{\Omega} \frac{1}{\Omega} \exp[i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= 4\pi \frac{\rho(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2} \end{aligned} \quad (2.40)$$

であるから，電子間クーロン相互作用項のハミルトニアン行列要素は

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \exp[i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) \exp[-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\
&= V_{\text{coul}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')
\end{aligned} \tag{2.41}$$

となる．

(e) 交換相関ポテンシャルの項

交換相関項 $\mu_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ も同様にフーリエ展開すると，

$$\mu_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \mu_{\text{xc}}(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \tag{2.42}$$

$$\mu_{\text{xc}}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \mu_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \tag{2.43}$$

となる．したがってハミルトニアン行列要素は (2.41) 式と同様に

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mu_{\text{xc}}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \mu_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \exp[i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \mu_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \exp[-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\
&= \mu_{\text{xc}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')
\end{aligned}$$

となる．

以上により，ハミルトニアン行列要素は，

$$\begin{aligned}
H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} &= \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{\text{nloc}}^{\text{PP}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \\
&\quad + V_{\text{coul}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \mu_{\text{xc}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')
\end{aligned} \tag{2.44}$$

と逆空間での表式となる．

2.6 系のエネルギー

全エネルギー E_{tot} は，核（イオン）間相互作用エネルギー E_{Ewald} を加えて，

$$E_{\text{tot}} = \sum_k^{\text{BZ}} \sum_n^{\text{occ}} \varepsilon_{kn} - \frac{1}{2} \int V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \{\varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}) - \mu_{\text{xc}}(\mathbf{r})\} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{Ewald}} \tag{2.45}$$

と表される． ε_{kn} は式 (2.27) の固有値であり， E_{Ewald} は核間相互作用エネルギー（イオン間静電ポテンシャルエネルギー）を Ewald の方法⁽¹³⁾ によって表したもので，

$$\begin{aligned}
E_{\text{Ewald}} = & \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} Z_v^a Z_v^{a'} \sum_{G \neq 0} \frac{4\pi}{\Omega_{\text{at}} |\mathbf{G}|^2} \exp[i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_{a'})] \exp\left[\frac{-|\mathbf{G}|^2}{4\gamma^2}\right] \\
& + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} Z_v^a Z_v^{a'} \sum_R \frac{\text{erfc}(|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{a'} - \mathbf{r}_a| \gamma)}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{a'} - \mathbf{r}_a|} \\
& - \sum_a \frac{Z_v^{a2} \gamma}{\sqrt{\pi}} - \frac{Z^2 \pi}{2\Omega_{\text{at}} \gamma^2} + \lim_{G \rightarrow 0} \frac{2\pi Z^2}{\Omega_{\text{at}} |\mathbf{G}|^2}
\end{aligned} \tag{2.46}$$

である．

ここで

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_G \rho(-\mathbf{G}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \tag{2.47}$$

という関係を用いると

$$\begin{aligned}
E_{\text{tot}} = & \frac{1}{2} \sum_k^{\text{BZ}} f_k \sum_n^{\text{occ}} f_n \sum_G |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 |C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n|^2 + \Omega_{\text{at}} \sum_G V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) \\
& + \sum_k^{\text{BZ}} f_k \sum_n^{\text{occ}} f_n \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{n*} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^n V_{\text{nloc}}^{\text{PP}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \\
& + \frac{1}{2} \Omega_{\text{at}} \sum_G V_{\text{coul}}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) + \Omega_{\text{at}} \sum_G \varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) + E_{\text{Ewald}}
\end{aligned} \tag{2.48}$$

とフーリエ成分により表現できる．

式 (2.33), (2.40) より， $V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{G})$ と $V_{\text{coul}}(\mathbf{G})$ は $G = 0$ で発散するが，これらの発散成分は E_{Ewald} の発散項とうまく打ち消し合うため，次式のように表すことができる⁽³⁸⁾．

$$\begin{aligned}
E_{\text{tot}} = & \frac{1}{2} \sum_k^{\text{BZ}} f_k \sum_n^{\text{occ}} f_n \sum_{G=0} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 |C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n|^2 + \Omega_{\text{at}} \sum_{G \neq 0} V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) \\
& + \sum_k^{\text{BZ}} f_k \sum_n^{\text{occ}} f_n \sum_{G=0} \sum_{G'=0} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{n*} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^n V_{\text{nloc}}^{\text{PP}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \\
& + \frac{1}{2} \Omega_{\text{at}} \sum_{G \neq 0} V_{\text{coul}}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) + \Omega_{\text{at}} \sum_{G=0} \varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) + E'_{\text{Ewald}} + \sum_a \frac{\alpha_a Z}{\Omega_{\text{at}}}
\end{aligned} \tag{2.49}$$

ここで， E'_{Ewald} は，式 (2.46) の第 5 項の発散成分を取り除いたものである．

2.7 応力

スーパーセルの平均応力 $\sigma_{\alpha\beta}$ は，式 (2.48) に対称なひずみテンソル $\varepsilon_{\alpha\beta}$ を用いて $\mathbf{r} \rightarrow (I + \varepsilon)\mathbf{r}$ というスケーリングを適用し，それを対応するひずみテンソルの成分で微分することによって得られる⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾． $\Omega_{\text{at}}\rho(\mathbf{G})$ や構造因子

$$S_{\mathbf{a}}(\mathbf{G}) = \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{a}}) \quad (2.50)$$

はスケーリングの元のもとで不変であるから，平均応力は

$$\frac{\partial \mathbf{K}_{\gamma}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = -\delta_{\alpha\gamma} \mathbf{K}_{\beta} \quad (\mathbf{K}_{\gamma} = (\mathbf{k} + \mathbf{G})_{\gamma}) \quad (2.51)$$

$$\frac{\partial \Omega_{\text{at}}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = -\delta_{\alpha\beta} \Omega_{\text{at}} \quad (2.52)$$

という関係を用いることにより，

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} &= \frac{1}{\Omega_{\text{at}}} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \\ &= -\frac{1}{\Omega_{\text{at}}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_n^{\text{occ}} \sum_{\mathbf{G}} f_{\mathbf{k}} f_n |C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n|^2 (\mathbf{k} + \mathbf{G})_{\alpha} (\mathbf{k} + \mathbf{G})_{\beta} \\ &\quad - \frac{1}{\Omega_{\text{at}}} \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{a}} S_{\mathbf{a}}(\mathbf{G}) \left\{ \frac{\partial V_{\mathbf{a}}^{\text{PP,loc}}(\mathbf{G})}{\partial (\mathbf{G}^2)} 2\mathbf{G}_{\alpha} \mathbf{G}_{\beta} + V_{\mathbf{a}}^{\text{PP,loc}}(\mathbf{G}) \delta_{\alpha\beta} \right\} \rho(-\mathbf{G}) \\ &\quad + \frac{1}{\Omega_{\text{at}}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_n^{\text{occ}} \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} \sum_l \sum_{\mathbf{a}} f_{\mathbf{k}} f_n S_{\mathbf{a}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{n*} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^n \\ &\quad \times \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \left\{ \frac{1}{\Omega_{\text{at}}} V_{\mathbf{a},l}^{\text{PP,nloc}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \right\} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G}} V_{\text{coul}}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) \left\{ \frac{2\mathbf{G}_{\alpha} \mathbf{G}_{\beta}}{|\mathbf{G}|^2} - \delta_{\alpha\beta} \right\} \\ &\quad + \delta_{\alpha\beta} \sum_{\mathbf{G}} (\varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{G}) - \mu_{\text{xc}}(\mathbf{G})) \rho(-\mathbf{G}) \\ &\quad + \frac{1}{\Omega_{\text{at}}} \frac{\partial E_{\text{Ewald}}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} - \delta_{\alpha\beta} \frac{Z}{\Omega_{\text{at}}^2} \sum_{\mathbf{a}} \alpha_{\mathbf{a}} \end{aligned} \quad (2.53)$$

と表すことができる．

2.8 擬ポテンシャル法

ブロッホの定理⁽³³⁾により，固体中の電子の波動関数は平面波基底により展開が可能である．しかし，平面波基底では原子核に強く引き付けられて局在している内殻電子の波動関数や，価電子密度の著しい変動を表現するには非常に多くの展開項数を要する．平面波数は解くべきハミルトニアン次元数に比例し直接計算量に影響するので，これをできるかぎり少なくすることが望ましい．通常の固体材料では，内殻電子は原子核に強く引き付けられており，他の原子からの影響をほとんど受けず価電子がその特性を決定付けているといえるので，内殻電子と原子核をひとつのイオンと考え，原子間領域の価電子のみを取り扱うのが擬ポテンシャル法である．擬ポテンシャル法は，その歴史の初期においては原子核付近で強い反発作用が現れたり，原子核領域において真の波動関数と擬波動関数の2乗のノルムが一致していなかったりしたため，self-consistentな計算には適用できなかった．そこで，Hammanらは，これらの問題を解決したHSC型(BHS型)と呼ばれるノルム保存型擬ポテンシャルを開発した⁽³⁴⁾．しかし，第二周期元素や遷移金属では依然として非常に多くの平面波数が必要であったため，Troullierらはそれらの元素においても比較的少ない平面波数で扱えるTM型擬ポテンシャルを開発した⁽³⁵⁾．また，Vanderbiltらはノルム保存条件をはずすことにより，さらに少ない平面波数で計算を行えるウルトラソフト型擬ポテンシャルを開発した⁽³⁶⁾．

本節では，まずノルム保存型擬ポテンシャルとしてTM型を説明する．その後，ノルム非保存型擬ポテンシャルとしてウルトラソフト型とそれを用いた場合の系のエネルギー等について説明する．

2.8.1 TM型擬ポテンシャル

TM型擬ポテンシャルは，まず擬波動関数の解析関数形を仮定し，これにノルム保存条件と少ない平面波数で収束させるための条件を課すことによりポテンシャルを構築する．以下にその手順を述べる．

1. まず，密度汎関数理論に基づき，孤立した原子に対して全電子計算を行う．具体的には次式で表される動径方向の Kohn-Sham 方程式

$$\left[\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] (r\psi_{nl}(r)) = \varepsilon_{nl}(r\psi_{nl}(r)) \quad (2.54)$$

を解くことにより，各角運動量成分 l の動径方向の電子の感じる真のポテンシャル $V_l^{\text{AE}}(r)$ と真の波動関数 $\psi_l^{\text{AE}}(r)$ ，および，その固有値 $\varepsilon_{nl}^{\text{AE}}$ を求める．

2. 内殻領域で節を持たない擬波動関数 $\psi_l^{\text{PP}}(r)$ を次式のような解析関数形で表す．

$$\psi_l^{\text{PP}}(r) = \begin{cases} \psi_l^{\text{AE}}(r) & (r \geq r_{cl}) \\ r^l \exp[p(r)] & (r \leq r_{cl}) \end{cases} \quad (2.55)$$

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (2.56)$$

ここで， r_{cl} は角運動量 l に対する内殻領域の半径である．このようにおくと式 (2.54) より，価電子によって遮蔽 (screening) された擬ポテンシャル $V_{\text{scr},l}^{\text{PP}}(r)$ が次式で表される．

$$V_{\text{scr},l}^{\text{PP}}(r) = \begin{cases} V_l^{\text{AE}}(r) & (r \geq r_{cl}) \\ \varepsilon_l + \frac{l+1}{r} p'(r) + \frac{p'(r) + [p''(r)]^2}{2} & (r \leq r_{cl}) \end{cases} \quad (2.57)$$

3. ここで，ノルム保存型擬ポテンシャルが満たすべき各種の条件を課す．

(a) ノルム保存条件

$$\int_0^{r_{cl}} |\psi_l^{\text{PP}}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |\psi_l^{\text{AE}}(r)|^2 r^2 dr \quad (2.58)$$

より，

$$2c_0 + \ln \left[\int_0^{r_{cl}} r^{2(l+1)} \exp[2p(r) - 2c_0] dr \right] = \ln \left[\int_0^{r_{cl}} |\psi_l^{\text{AE}}(r)|^2 r^2 \right] \quad (2.59)$$

(b) 式 (2.57) の 2 次微分までが r_{cl} で連続である条件

$$p(r_{cl}) = \ln \left[\frac{P(r_{cl})}{r_{cl}^{l+1}} \right] \quad (2.60)$$

$$p'(r_{cl}) = \frac{P'(r_{cl})}{P(r_{cl})} - \frac{l+1}{r_{cl}} \quad (2.61)$$

$$p''(r_{cl}) = 2V_l^{\text{AE}}(r) - 2\varepsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_{cl}}p'(r_{cl}) - [p'(r_{cl})]^2 \quad (2.62)$$

$$p'''(r_{cl}) = 2V_l^{\text{AE}'}(r_{cl}) + \frac{2(l+1)}{r_{cl}^2}p'(r_{cl}) - \frac{2(l+1)}{r_{cl}}p''(r_{cl}) - 2p'(r_{cl})p''(r_{cl}) \quad (2.63)$$

$$p''''(r_{cl}) = 2V_l^{\text{AE}''}(r_{cl}) - \frac{4(l+1)}{r_{cl}^2}p'(r_{cl}) + \frac{4(l+1)}{r_{cl}^2}p''(r_{cl}) - \frac{2(l+1)}{r_{cl}}p'''(r_{cl}) - 2[p''(r_{cl})]^2 - 2p'(r_{cl})p'''(r_{cl}) \quad (2.64)$$

ここで、' は r による微分を表し、 $P(r) = r\psi_l^{\text{AE}}(r)$ である。

(c) $V_{\text{scr},l}^{\text{PP}}(r)$ の $r = 0$ における曲率が 0 である条件 ($V_{\text{scr},l}^{\text{PP}''}(r) = 0$)

$$c_2^2 + c_4(2l+5) = 0 \quad (2.65)$$

4. これらの非線形連立方程式を解く。まず c_2 を仮定し、式 (2.65) から c_4 を決める。残りの 5 個の係数は式 (2.60) ~ 式 (2.64) の連立一次方程式であり、ガウス消去法により求める。最後に求めた係数を用いて c_2 が妥当であるか式 (2.58) により判断する。 c_2 の決定には bisection 法を用いる。
5. 以上により求めた擬ポテンシャルから、価電子による遮蔽効果を取り除くことにより内殻電子を含めたイオンの裸のポテンシャルを得る。

$$V_{\text{ion},l}^{\text{PP}}(r) = V_{\text{scr},l}^{\text{PP}}(r) - V_{\text{coul}}^{\text{PP}}(r) - \mu_{\text{xc}}^{\text{PP}}(r) \quad (2.66)$$

ここで、 $V_{\text{coul}}^{\text{PP}}(r)$ はクーロンポテンシャル、 $\mu_{\text{xc}}^{\text{PP}}(r)$ は交換相関ポテンシャルである。

6. 擬ポテンシャルを局所成分と非局所成分に分解する。

$$V_{\text{ion},l}^{\text{PP}}(r) = V_{\text{ion,loc}}^{\text{PP}}(r) + \sum_l V_{\text{nloc},l}^{\text{PP}}(r)\hat{P}_l \quad (2.67)$$

ここで、 \hat{P}_l は角運動量 l への射影演算子である。

擬ポテンシャルのKB分離型表現

平面波展開による第一原理分子動力学法では，大きなハミルトニアン行列を繰り返して解く必要があるため，その繰り返しの中で変化しない量はメモリー上に記憶しておくことが高速化の基本となる．特に式(2.35)の非局所項は，平面波の2乗のループを含んでおり計算時間がかかるとともに，記憶する量も平面波数の増加に対してその2乗で増える．そのため，大規模な計算ではすぐにメモリー容量に破綻をきたす．そこで，非局所項に次式で表されるKB分離型表現⁽⁴²⁾を用いれば，平面波の2乗のループは1乗のループとなる．

$$V_{\text{nloc},l}^{\text{KB}}(r) = \frac{|V_{\text{nloc},l}^{\text{PP}}(r)\psi_l^{\text{PP}}(r) \rangle \langle \psi_l^{\text{PP}}(r)V_{\text{nloc},l}^{\text{PP}}(r)|}{\langle \psi_l^{\text{PP}}(r)|V_{\text{nloc},l}^{\text{PP}}(r)|\psi_l^{\text{PP}}(r) \rangle} \hat{P}_l \quad (2.68)$$

これを用いると，行列要素の非局所項は，

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{\text{nloc},l}^{\text{KB}}(r) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \sum_l \frac{(4\pi)^2}{\Omega C_l} \left\{ \int_0^\infty \psi_l^{\text{PP}}(r) V_{\text{nloc},l}^{\text{PP}}(r) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) r^2 dr \right\} \\ &\quad \times \left\{ \int_0^\infty \psi_l^{\text{PP}}(r) V_{\text{nloc},l}^{\text{PP}}(r) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}'|r) r^2 dr \right\} \\ &\quad \times \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \end{aligned} \quad (2.69)$$

となる．ここで，

$$C_l = \langle \psi_l^{\text{PP}}(r) | V_{\text{nloc},l}^{\text{PP}}(r) | \psi_l^{\text{PP}}(r) \rangle \quad (2.70)$$

$$V_{\text{nloc},l}^{\text{PP}}(r) = \sum_R \sum_a V_{l,a}^{\text{PP,nloc}}(|\mathbf{r} - \mathbf{t}_a - \mathbf{R}|) \quad (2.71)$$

である．したがって，

$$C_{la} = \langle \psi_{la}^{\text{PP}}(r) | V_{l,a}^{\text{PP,nloc}}(r) | \psi_{la}^{\text{PP}}(r) \rangle \quad (2.72)$$

$$A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \int_0^\infty \psi_{la}^{\text{PP}}(r) V_{l,a}^{\text{PP,nloc}}(r) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) r^2 dr \quad (2.73)$$

とおくと，

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{\text{nloc},l}^{\text{KB}}(r) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{(4\pi)^2}{\Omega_{at}} \sum_l \sum_a \frac{1}{C_{la}} \\ &\quad \times \sum_{m=-l}^l \{ \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_a] A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) Y_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \} \\ &\quad \times \{ \exp[i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}_a] A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}') Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \} \end{aligned} \quad (2.74)$$

と書ける．平面波展開係数との積は，

$$\begin{aligned}
\sum_{\mathbf{G}'} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{\text{nloc},l}^{\text{KB}}(r) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^n \\
= \frac{(4\pi)^2}{\Omega_{at}} \sum_l \sum_a \frac{1}{C_{la}} \\
\times \sum_{m=-l}^l \{ \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_a] A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) Y_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \} \\
\times \left\{ \sum_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^n \exp[i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}_a] A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}') Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \right\} \quad (2.75)
\end{aligned}$$

となり，

$$A Y_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) Y_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^* \quad (2.76)$$

をあらかじめ記憶しておけば計算が速くなる．また，この行列要素を計算した際に，

$$C A Y_{nlkm}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n \exp[i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}_a] A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}') Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \quad (2.77)$$

を記憶しておけば後のエネルギーや原子に働く力の計算が高速化できる．

2.8.2 ウルトラソフト型擬ポテンシャル

Vanderbilt ら⁽³⁶⁾ は，擬ポテンシャルの作成時にノルム保存条件をはずすことによってさらなるソフト化を達成したウルトラソフト型擬ポテンシャルを開発している．しかしながら，それをはずしたことによって生じるノルムのずれを補う計算が系の全エネルギーや電子密度等に必要となる．

全電子計算により求められた真のポテンシャルを V_{AE} とすると，真のシュレーディンガー方程式は，真の波動関数 Φ_i を用いて

$$(T + V_{AE} - \varepsilon_i) |\Phi_i\rangle = 0 \quad (2.78)$$

と書ける．ここで， $r > r^{loc}$ で V_{AE} と一致するように局所ポテンシャル V_{loc} を $r < r^{loc}$ の領域で適当に決める．また， $r > r^{cl}$ で Φ_i と一致し， $r < r^{cl}$ で節を持たない擬波動関数を Ψ_i とすると，擬波動関数の満たすべきシュレーディンガー方程式は以下のようになる．

$$(T + V_{loc} + V'_{\text{NL}} - \varepsilon_i) |\Psi_i\rangle = 0, \quad V'_{\text{NL}} = \frac{|\chi_i\rangle \langle \chi_i|}{\langle \chi_i | \Psi_i \rangle} \quad (2.79)$$

ここで、 V'_{NL} は非局所ポテンシャルであり、関数 χ_i は

$$|\chi_i\rangle = (\varepsilon_i - T - V_{loc})|\Psi_i\rangle \quad (2.80)$$

と定義する． χ_i は $r > R = \text{Max}(r_{cl}, r^{loc})$ では 0 となる局在した関数である．非局所ポテンシャル V'_{NL} は次のように変形できる．

$$V'_{NL} = \sum_{i,j} B_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (2.81)$$

ただし

$$B_{ij} = \langle \Psi_i | \chi_j \rangle, \quad |\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ji} |\chi_j\rangle \quad (2.82)$$

また、

$$\langle \Psi_i | \beta_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.83)$$

である．擬ポテンシャルにノルムの保存条件を課さなかったことにより、内殻領域において電子密度が

$$Q_{ij}(\mathbf{r}) = \Phi_i^*(\mathbf{r})\Phi_j(\mathbf{r}) - \Psi_i^*(\mathbf{r})\Psi_j(\mathbf{r}) \quad (2.84)$$

だけ不足している．また求められた波動関数も、ノルムが

$$Q_{ij} = \int_{r < r_{cl}} Q_{ij}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.85)$$

だけ不足している．これを考慮して重なり積分演算子 S を

$$S = 1 + \sum_{ij} Q_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (2.86)$$

と定義すれば、規格直交条件が以下のように満足される．

$$\langle \Psi_i | S | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.87)$$

これを (2.79) 式に含めるためには、非局所ポテンシャル V'_{NL} も変形を加える必要がある．よって、

$$(T + V_{loc} + V_{NL})|\Psi_i\rangle = \varepsilon_i S |\Psi_i\rangle \quad (2.88)$$

$$V_{NL} = \sum_{ij} (B_{ij} + \varepsilon_j Q_{ij}) |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (2.89)$$

となる．

2.9 電子占有数

金属では Fermi エネルギー ε_F の近傍に多くのエネルギー準位が存在するため，整数の占有値では問題が生じる⁽⁴³⁾．たとえば時間とともに Fermi エネルギー近傍の 2 つの準位が交差してしまうと，電子密度が不連続に変化してしまう．このような問題を避けるために，Gaussian Broadening⁽⁴⁴⁾ という方法を用い， f_n のかわりに非整数の占有数 f_i

$$f_i = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_F}{\sigma} \right) \right] \quad (2.90)$$

を導入し，フェルミレベルに対して σ の幅で占有状態をぼかしてある程度の非占有状態も計算する．実際の数値計算では

$$2 \sum_i f_i = Z \quad (2.91)$$

となるように ε_F を決定する． Z はセル内の総価電子数である．このとき， f_i に関する自由度が増えるので，全エネルギー E_{tot} のかわりに自由エネルギー E_f

$$E_f = E_{\text{tot}} - TS \quad (2.92)$$

$$S = -k_B \sum_i \{ f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln(1 - f_i) \} \quad (2.93)$$

を考えなければならない．

2.10 FFT

固有方程式を解いて求めた固有値 C_{k+G}^n を

$$u_{kn}(\mathbf{G}) = \sum_G C_{k+G}^n \quad (2.94)$$

とおけば，フーリエ逆変換より

$$u_{kn}(\mathbf{r}) = \sum_G C_{k+G}^n \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (2.95)$$

となる．同様に

$$u_{kn}^*(\mathbf{r}) = \sum_G C_{k+G}^{n*} \exp[-i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}] \quad (2.96)$$

であるから，

$$u_{kn}(\mathbf{r})u_{kn}^*(\mathbf{r}) = \sum_G \sum_{G'} C_{k+G}^n C_{k+G'}^{n*} \exp[i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] \quad (2.97)$$

したがって，式 (2.26) より

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_n^{\text{occ}} \sum_k^{\text{BZ}} f_n f_k \frac{1}{\Omega} (u_{kn}(\mathbf{r})u_{kn}^*(\mathbf{r})) \quad (2.98)$$

となり電子密度分布が得られる．すなわちハミルトニアンから求められる固有ベクトル C_{k+G}^n をフーリエ変換することにより，実空間の電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ を式 (2.26) に従って直接評価するより高速に計算できる． $\rho(\mathbf{r})$ が求められれば交換相関エネルギー，交換相関ポテンシャルの実空間における値が得られ，フーリエ変換によって逆空間での値も求められる．このように実際の計算ではフーリエ変換を多用するため，一般に高速フーリエ変換 (Fast Fourier Transformation:FFT) のプログラムが用いられる．

2.11 電子系の最適化手法

平面波基底による電子状態計算では，前節で定式化された Kohn-Sham 方程式を self-consistent に解くことによって固定した原子配置に対する電子の基底状態を求める．オーソドックスな収束計算手法は，ハミルトニアン行列 (式 (2.44)) の対角化を繰り返す方法であるが，この方法では対象とする系によっては多大な計算労力を必要とする．そこで，近年電子状態計算を効率的に行う方法が開発された^{(45)–(48)}．本節では共役勾配法についてその概要を示す．

共役勾配法の原理

共役勾配法は，一般には正定な係数行列をもつ連立 1 次方程式を最適化の考えに立って解くために，あるいは，多次元空間の 2 次関数 $F(\mathbf{X})$ の最小化問題を解くために用いられる計算手法である．共役勾配法では，前者の問題は結局後者の問題に帰着され，

適当な初期値 X_0 から出発して順次修正を加えながら $\dots, X_{m-1}, X_m, X_{m+1}, \dots$ と変化させて $F(X)$ を最小にする X を探索する。

密度汎関数法に基づく電子状態計算では系の全エネルギー E_{tot} は、電子密度すなわち波動関数の汎関数で表され正しい波動関数によって最小化される。したがって、平面波基底の波動関数を用いた場合には、系の全エネルギーを最小にする係数ベクトル C_{nk} を規格直交条件のもとで求める計算を行えばよい（ここで、 C_{nk} は平面波展開係数 C_{k+G}^n を成分に持つベクトルである。）すなわち、

$$\begin{aligned} E'_{\text{tot}} &= E_{\text{tot}} - \sum_{mn} \lambda_{mn} (\langle \Psi_{mk} | \Psi_{nk} \rangle - \delta_{mn}) \\ &= E_{\text{tot}} - \sum_{mn} \lambda_{mn} \left(\sum_G C_{k+G}^{m*} C_{k+G}^n - \delta_{mn} \right) \end{aligned} \quad (2.99)$$

の最小化を考える。ここで、

$$\lambda_{mn} = \langle \Psi_{mk} | \hat{H} | \Psi_{nk} \rangle = \sum_G \sum_{G'} C_{k+G}^{m*} C_{k+G'}^n H_{k+G, k+G'} \quad (2.100)$$

である。共役勾配法では、次式を残差ベクトル（ G の数だけの成分を持つ）として各バンド n の各 k 点ごとに最適化を行う。

$$\mathbf{R}_{nk} = - \left[\frac{\partial E'_{\text{tot}}}{\partial C_{k+G}^{m*}} \right] = - \left[\sum_{G'} (H_{k+G, k+G'} - \lambda_{nn}) C_{k+G'}^n \right], \quad (G=G_1, G_2, \dots, G_{\text{max}}) \quad (2.101)$$

以下に金属の電子状態計算において代表的な BKL 法⁽⁴⁵⁾ について解説する。

BKL 法

BKL 法と並んで共役勾配法のもう 1 つの代表的な手法であり、全エネルギーの最小化を行う TPA 法⁽⁴⁹⁾ は、絶縁体と半導体には有効であるが、金属には適さない。これは、金属ではフェルミ面がぼやけるために非占有状態も考慮しなければならないことによる。このため、占有状態にしか依存しない全エネルギーを最小化する方法では適切な電子状態計算を行うことができない。そこで、BKL 法では占有状態と非占有状態の両方について計算できるエネルギー期待値 $\varepsilon_{kn} = \langle \Psi_{kn} | H | \Psi_{kn} \rangle$ の最小化を行う。したがって、BKL 法は、金属はもちろん絶縁体と半導体についても有効な方法である。

具体的な手法としては、まず波動関数の展開係数を成分とする係数ベクトルの残差ベクトルを求める。次に preconditioning という処理を施し、共役方向ベクトル（探索

方向) を求める．それをもとにして ε_{kn} を最小にするような新たな係数ベクトルを求める．以上の手順を ε_{kn} が収束するまで繰り返した後に，電子密度とハミルトニアンを更新を行い全エネルギーを計算する．

< 残差ベクトル >

E_{tot} を ε_{kn} に置き換えることによって，式 (2.99) の E'_{tot} は ε'_{kn} に置き換わるとすると，残差ベクトルは式 (2.101) より次式で表される．

$$\mathbf{R}_{nk}^i = - \left[\frac{\partial \varepsilon'_{kn}}{\partial C_{k+G}^{m*}} \right]^i = - (\mathbf{H} - \lambda_n^i \mathbf{I}) \cdot \mathbf{C}_{nk}^i \quad (2.102)$$

ただし，式中の i は，" i 回目のステップにおける" という意味を表し，

$$\mathbf{C}_{nk}^i = [C_{k+G'}^{n,i}], \quad \mathbf{H} = [H_{k+G,k+G'}], \quad \lambda_n^i = \langle \Psi_{nk}^i | \hat{H} | \Psi_{nk}^i \rangle \quad (2.103)$$

である．これは， i のステップにおいて ε_{kn} を最小にする方向 (最急降下方向) を示すベクトルを表している．

\mathbf{R}_{nk}^i には，最終的に得られる次のステップの波動関数 Ψ_{nk}^{i+1} が同じ k 点における n 以外の全バンドの波動関数 Ψ_{mk} ($m \neq n$) と直交するように，直交化処理が施される．

$$\mathbf{R}_{nk}^{i'} = \mathbf{R}_{nk}^i - \sum_{m \neq n} (\mathbf{C}_{mk}^{i*} \cdot \mathbf{R}_{nk}^i) \mathbf{C}_{mk}^i \quad (2.104)$$

< preconditioning >

残差ベクトル $\mathbf{R}_{nk}^{i'}$ に対して preconditioning という処理を施す．大きな逆格子ベクトルについては平面波の運動エネルギーが大きくなるが，このことが残差ベクトルに影響して収束性を悪化させる．preconditioning は，この問題を回避して収束を速めるために行われる．preconditioning された残差ベクトルを \mathbf{G}_{nk}^i とすると

$$\mathbf{G}_{nk}^i = \mathbf{K}^i \cdot \mathbf{R}_{nk}^{i'} \quad (2.105)$$

と表される．ここで

$$K_{GG'} = \delta_{GG'} \frac{(27 + 18x + 12x^2 + 8x^3)}{(27 + 18x + 12x^2 + 8x^3 + 16x^4)} \quad (2.106)$$

$$x = \frac{E_{\text{kin}}(\mathbf{G})}{E_{\text{kin}}^i} \quad (2.107)$$

$$E_{\text{kin}}(\mathbf{G}) = \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \quad (2.108)$$

$$E_{\text{kin}}^i = \langle \Psi_{nk}^i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \Psi_{nk}^i \rangle \quad (2.109)$$

である．式(2.106)は，経験的にそれがよいとされている式である．最後に直交化処理が施される．

$$\mathbf{G}_{nk}^{i'} = \mathbf{G}_{nk}^i - (\mathbf{C}_{nk}^{i*} \cdot \mathbf{G}_{nk}^i) \mathbf{C}_{nk}^i - \sum_{m \neq n} (\mathbf{C}_{mk}^{i*} \cdot \mathbf{G}_{nk}^i) \mathbf{C}_{mk}^i \quad (2.110)$$

ここで， \mathbf{G}_{nk}^i は \mathbf{C}_{nk}^i と直交しなければならないことに注意が必要である．

< 探索方向 >

探索方向は，次のようにして定められる．

$$\mathbf{F}_{nk}^i = \mathbf{G}_{nk}^{i'} + \gamma^i \mathbf{F}_{nk}^{i-1} \quad (2.111)$$

$$\gamma^i = \begin{cases} \frac{\mathbf{G}_{nk}^{i' *} \cdot \mathbf{R}_{nk}^{i'}}{\mathbf{G}_{nk}^{i-1' *} \cdot \mathbf{R}_{nk}^{i-1'}} & (i > 1) \\ 0 & (i = 1) \end{cases} \quad (2.112)$$

さらに，直交化処理と規格化処理を施す．

$$\mathbf{F}_{nk}^{i'} = \mathbf{F}_{nk}^i - (\mathbf{C}_{nk}^{i*} \cdot \mathbf{F}_{nk}^i) \mathbf{C}_{nk}^i \quad (2.113)$$

$$\mathbf{D}_{nk}^i = \frac{\mathbf{F}_{nk}^{i'}}{(\mathbf{F}_{nk}^{i' *} \cdot \mathbf{F}_{nk}^{i'})^{\frac{1}{2}}} \quad (2.114)$$

< 新たな係数ベクトルの組み立て >

新たな係数ベクトルの組立ては次のように行われる．

$$\mathbf{C}_{nk}^{i+1} = \alpha \mathbf{C}_{nk}^i + \beta \mathbf{D}_{nk}^i \quad (2.115)$$

結合係数 α と β は，エネルギー期待値 ε_{kn} を最小化するように決定される．すなわち， \mathbf{C}_{nk}^i ， \mathbf{D}_{nk}^i を基底とする 2×2 ハミルトニアン行列，

$$\begin{bmatrix} \mathbf{C}_{nk}^{i*} \mathbf{H} \mathbf{C}_{nk}^i & \mathbf{C}_{nk}^{i*} \mathbf{H} \mathbf{D}_{nk}^i \\ \mathbf{D}_{nk}^{i*} \mathbf{H} \mathbf{C}_{nk}^i & \mathbf{D}_{nk}^{i*} \mathbf{H} \mathbf{D}_{nk}^i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{12}^* & \varepsilon_{22} \end{bmatrix} \quad (2.116)$$

を組立て，この行列の小さい方の固有値 γ ，

$$\gamma = \frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2} - \left\{ \frac{(\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})^2}{4} + \varepsilon_{12} \varepsilon_{12}^* \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.117)$$

に対応した固有ベクトルによって次式で与えられる．

$$\alpha = \frac{\varepsilon_{12}}{\{\varepsilon_{12}\varepsilon_{12}^* + (\varepsilon_{11} - \gamma)^2\}^{\frac{1}{2}}} \quad (2.118)$$

$$\beta = -\frac{\varepsilon_{11} - \gamma}{\{\varepsilon_{12}\varepsilon_{21}^* + (\varepsilon_{11} - \gamma)^2\}^{\frac{1}{2}}} \quad (2.119)$$

以上の手順を ε_{kn} が収束するまで繰り返せばよい．計算の全体的な手順を以下に示す．

1. 係数ベクトル C_{nk} の適当な初期値を，行列計算などによって，全 k 点の全状態について作成する．
2. 各 k 点の各状態について， C_{nk}^i から C_{nk}^{i+1} を組立てる一連の計算を反復し，適当な条件で打ち切る．打ち切り条件は，例えば，1回のステップでの ε_{kn} の減少値が，最初のステップでの減少値の30%以下や一定値以下になることである．反復計算が打ち切られれば，同じ k 点における次の状態についての計算へと移る．
3. 全 k 点の全状態について，1,2の計算が終了したら，この時点で初めて電子密度とそれに伴うハミルトニアンを更新を行い，全エネルギーを求める．
4. 全エネルギーが収束すれば，計算を終了し，そうでなければ再び1～3を行う．

第3章

理想格子不安定性解析

格子不安定とは，外力下で変形している結晶格子が釣り合いを失い，外力の増加を必要とせずに不安定に変形が進行する現象を指している．有限変形下の結晶の安定性は，従来は結晶の変形をブラベー格子の変形で代表することによって系のエネルギーの変数を限定し，エネルギー関数の2階微分を解析的に求めることにより評価していた⁽²⁰⁾．一方，Wangらは，結晶の変形をひずみで代表させることによって，系の安定性を弾性剛性係数⁽¹⁹⁾の正值性によって評価する手法を提案した⁽²¹⁾．分子動力学シミュレーションによる検証の結果，原子の熱揺動の影響を含んだ結晶の安定性が，系全体の弾性剛性係数で評価できることが示されている．弾性剛性係数による評価は，系のエネルギー関数の表式が求まっていない場合でも，数値的に弾性剛性係数を求めれば安定性評価が可能であるため，第一原理解析でも適用可能である．

本章では，まず従来のエネルギー関数の2階微分に基づいて結晶の安定性を評価する手法を説明する．その後，結晶の熱力学関係式から応力と弾性係数⁽¹⁹⁾の定義を示し，非線形弾性変形における応力とひずみの関係を表す弾性剛性係数について説明する．最後に，弾性剛性係数の正值性に基づく安定性評価について説明する．

3.1 不安定条件

結晶の変形を理想化し，すべての結晶格子が外力を受けて均一に変形するものと仮定する．するとfccを含む立方体格子の変形は図3.1に示すような6つの格子パラメー

タ $a_1 \sim a_6$ で記述され, 内部エネルギー U はこれらの関数 $U(a_1, a_2, \dots, a_6) \equiv U(\{a_m\})$ となる. ここで, 本節では原子の運動は考慮しないため, $U \approx E_{\text{tot}}$ である. このとき, $\{a_m\}$ の変形状態下にある結晶の安定性は, 以下のように微小変形増分 $\{\Delta a_m\}$ によるエネルギーの変化を考えることによって求められる^{(19),(20)}. 状態 $\{a_m\}$ 近傍での内部エネルギーの Taylor 級数展開は

$$U(\{a_m + \Delta a_m\}) = U(\{a_m\}) + \sum_{m=1}^6 F_m \Delta a_m + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^6 \sum_{n=1}^6 A_{mn} \Delta a_m \Delta a_n + \dots \quad (3.1)$$

と表される. ただし,

$$F_m = \left. \frac{\partial U}{\partial a_m} \right|_{\{a_m\}}, \quad A_{mn} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial a_m \partial a_n} \right|_{\{a_m\}} \quad (3.2)$$

であり, $\left|_{\{a_m\}}\right.$ は状態 $\{a_m\}$ における微係数を表す. 3 次以上の高次項を省略すると次式のように変形できる.

$$[U(\{a_m + \Delta a_m\}) - U(\{a_m\})] - \sum_{m=1}^6 F_m \Delta a_m = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^6 \sum_{n=1}^6 A_{mn} \Delta a_m \Delta a_n \quad (3.3)$$

左辺第 1 項は系のエネルギー増加量, 第 2 項は状態 $\{a_m\}$ で周囲の結晶から受けている力 F_m のもとで微小変形 Δa_m をするときになされる仮想的な仕事であり, 左辺全体はエネルギー消費量を表している. これが負になると, 外力の増加を必要とせずに変形 Δa_m が連続的に生じる不安定状態となる. これより, 結晶の力学的安定性はヘッシアン $[A_{mn}]$ の正値性に帰着される.

3.2 応力と弾性係数

熱力学の第 1 法則と第 2 法則から,

$$dU = TdS - dW \quad (3.4)$$

である⁽²³⁾. ここで, U は内部エネルギー, T は温度, S はエントロピ, dW は系が外界になす仕事である. 外部応力 σ の負荷によって結晶が変形する際の dW を求めるため, 結晶内の任意の点 X が応力の負荷によって $X + \Delta X$ に変化する均質一様な変形

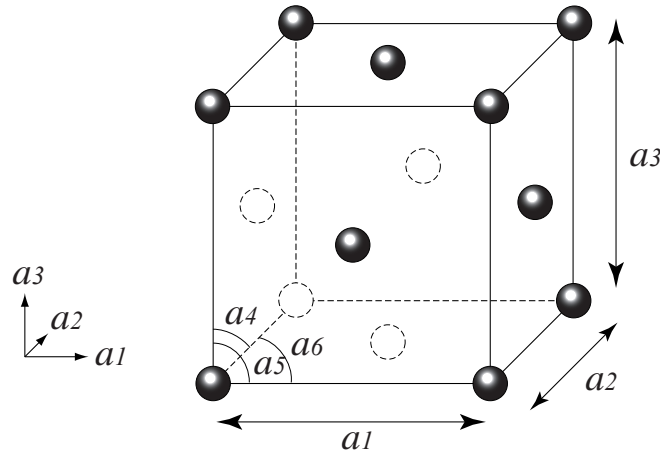


Fig.3.1 Unit cell of fcc lattice.

を考える．変形前の物体表面を S とし，その微小要素を dS とすると， dS において i 方向に作用している力 f_i は応力 σ_{ij} を用いて以下のように表せる．

$$f_i = \sigma_{ij} dS_j \quad (3.5)$$

X から $X + \Delta X$ への変位勾配テンソルを Δu とすると，

$$\Delta X_i = \Delta u_{ij} X_j \quad (3.6)$$

である．したがって， dS においてなされる仕事は

$$\Delta W = -f_i \Delta X_i = -\sigma_{ij} dS_j \Delta u_{ik} X_k \quad (3.7)$$

と表される．全仕事 dW は，Gauss の発散定理を用いて次のようになる．

$$dW = - \int_S \sigma_{ij} \Delta u_{ik} X_k dS_j = - \int_V \sigma_{ij} \Delta u_{ij} dV = -\sigma_{ij} \Delta u_{ij} V(\mathbf{X}) \quad (3.8)$$

ここで， $V(\mathbf{X})$ は初期状態 X における結晶の体積である．応力テンソル σ_{ij} は対称テンソルであるため，式 (3.8) の dW には Δu_{ij} の非対称成分は寄与しない．Lagrange のひずみテンソル

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} (u_{ij} + u_{ji} + u_{ki} u_{kj}) \quad (3.9)$$

の微小量を Δu_{ij} に等しいとおく .

$$d\eta_{ij} = \frac{1}{2} (\Delta u_{ij} + \Delta u_{ji}) \cong \Delta u_{ij} \quad (3.10)$$

これより , 式 (3.4) は次のようになる .

$$dU = TdS + V(\mathbf{X})\sigma_{ij}d\eta_{ij} \quad (3.11)$$

したがって , 断熱過程では

$$dU = V(\mathbf{X})\sigma_{ij}d\eta_{ij} \quad (3.12)$$

となり , 基準配置における応力テンソルと弾性係数は ,

$$\sigma_{ij}(\mathbf{X}) = \frac{1}{V(\mathbf{X})} \left(\frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}} \right)_{\eta'} \quad (3.13)$$

$$C_{ijkl}(\mathbf{X}) = \frac{1}{V(\mathbf{X})} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right)_{\eta'} \quad (3.14)$$

となる . ここで , η' は η_{ij} で偏微分する際に他のひずみ成分を固定することを意味する . これらの微係数を用いて , U を基準状態 \mathbf{X} まわりのひずみ η_{ij} について Taylor 展開すると次式のようなになる .

$$U(\mathbf{X}, \eta_{ij}) = U(\mathbf{X}) + V(\mathbf{X})\sigma_{ij}\eta_{ij} + \frac{1}{2}V(\mathbf{X})C_{ijkl}\eta_{ij}\eta_{kl} + \dots \quad (3.15)$$

Lagrange ひずみテンソルの対称性から , 式 (3.13) の応力テンソルは対称テンソルである . また , 式 (3.14) の弾性係数テンソルはさらにひずみの示数 ij と kl の交換対称性から Voigt 対称性⁽²³⁾ と呼ばれる次の対称性を持つ .

$$C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{klij} \quad (3.16)$$

3.3 応力 - ひずみ関係と弾性剛性係数

一般に弾性係数は応力-ひずみ関係の勾配と考えられているが , 前節で示したとおり , 結晶の熱力学関係式からは , 弾性係数は基準配置 \mathbf{X} におけるエネルギーの 2 次導

関数と定義される．応力をひずみと関係づけるためには，2つの基準配置 X と \bar{X} における応力 σ_{ij} と $\bar{\sigma}_{ij}$ の関係を， X と \bar{X} 間のひずみに対応させる必要がある．

状態 \bar{X} から状態 X への変形勾配テンソルを J_{ij} とすると，

$$J_{ij} = J_{ji} = \frac{\partial X_i}{\partial \bar{X}_j} \quad (3.17)$$

である．対応する Lagrange ひずみテンソル n_{ij} は，

$$n_{ij} = \frac{1}{2} (J_{ki} J_{kj} - \delta_{ij}) \quad (3.18)$$

と表される．基準状態 \bar{X} から任意の状態 x への Lagrange ひずみテンソルを $\bar{\eta}_{ij}$ ，基準状態 X から x へのそれを η_{ij} とする．(3.18) と同様に考えると， $\bar{\eta}_{ij}$ と η_{ij} に関して，

$$\begin{aligned} \bar{\eta}_{ij} + \frac{1}{2} \delta_{ij} &= \frac{1}{2} \frac{\partial x_k}{\partial \bar{X}_i} \frac{\partial x_k}{\partial \bar{X}_j} \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial x_k}{\partial X_r} \frac{\partial X_r}{\partial \bar{X}_i} \frac{\partial x_k}{\partial X_s} \frac{\partial X_s}{\partial \bar{X}_j} \\ &= \left(\eta_{rs} + \frac{1}{2} \delta_{rs} \right) J_{ri} J_{sj} \end{aligned} \quad (3.19)$$

が導ける．これを η_{rs} で微分すると次式が得られる．

$$\left(\frac{\partial \bar{\eta}_{ij}}{\partial \eta_{rs}} \right)_{\eta'} = J_{ri} J_{sj} \quad (3.20)$$

基準状態 X における応力 σ_{ij} は，

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}} \right)_{\eta'} \\ &= \left(\frac{\bar{V}}{V} \right) \frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial U}{\partial \bar{\eta}_{kl}} \right)_{\bar{\eta}'} \left(\frac{\partial \bar{\eta}_{kl}}{\partial \eta_{ij}} \right)_{\eta'} \end{aligned} \quad (3.21)$$

ここで， $\bar{V}^{-1} (\partial U / \partial \bar{\eta}_{kl})_{\bar{\eta}'}$ は，基準状態 X からの値であり， $\bar{\sigma}_{kl}$ ではない．基準状態 \bar{X} から X へのひずみが n_{ij} であることより， U は次式のように Taylor 展開できる．

$$U = \bar{U} + \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial n_{ij}} \right)_{n'} n_{ij} + \cdots \quad (3.22)$$

右辺の微係数は基準状態 \bar{X} からのひずみに対するものであることを考慮すると，

$$\frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial U}{\partial \bar{\eta}_{kl}} \right)_{\bar{\eta}'} = \bar{\sigma}_{kl} + \bar{C}_{klmn} n_{mn} + \cdots \quad (3.23)$$

である．式 (3.20)(3.23) を用いて，(3.21) は以下のように変形できる．

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\bar{V}}{V} \right) J_{ik} J_{jl} \left\{ \bar{\sigma}_{kl} + \bar{C}_{klmn} n_{mn} + \dots \right\} \quad (3.24)$$

一方，状態 X における結晶の 3 つのベクトル a, b, c からなるテンソルを h とし，状態 \bar{X} のそれを \bar{h} とすると，

$$\bar{V} = \det [\bar{h}] = \det [J^{-1}h] = \det [J_{ij}^{-1}V] \quad (3.25)$$

J_{ij}^{-1} は式 (3.18) の逆を考えると η_{ij} について以下のように展開することができる．

$$J_{ij}^{-1} = \delta_{ij} - n_{ij} + \dots \quad (3.26)$$

これより，

$$\frac{\bar{V}}{V} = \det [J_{ij}^{-1}] = 1 - n_{ii} + \dots \quad (3.27)$$

また， J_{ij} も J_{ij}^{-1} と同様に η_{ij} について以下のように展開できる．

$$J_{ij} = \delta_{ij} + n_{ij} + \dots \quad (3.28)$$

式 (3.27) と式 (3.28) から，式 (3.24) のひずみ n_{ij} についての一次展開は

$$\sigma_{ij} = \bar{\sigma}_{ij} + n_{kl} \left[-\bar{\sigma}_{ij} \delta_{kl} + \bar{\sigma}_{il} \delta_{jk} + \bar{\sigma}_{jk} \delta_{il} + \bar{C}_{ijkl} \right] \quad (3.29)$$

となる．上式が基準状態 \bar{X} からのひずみに対する応力の関係である．ひずみの対称性を考慮し，

$$B_{ijkl} = \frac{1}{2} (\sigma_{il} \delta_{jk} + \sigma_{jl} \delta_{ik} + \sigma_{ik} \delta_{jl} + \sigma_{jk} \delta_{il} - 2\sigma_{ij} \delta_{kl}) + C_{ijkl} \quad (3.30)$$

なる弾性剛性係数 (elastic stiffness coefficient) を導入すると，応力とひずみの関係は以下のようなになる．

$$\sigma_{ij}(\mathbf{x}) = \sigma_{ij}(\mathbf{X}) + B_{ijkl} \eta_{kl} + \dots \quad (3.31)$$

これより基準配置 X からのひずみ η_{ij} に対する応力変化は次式で与えられる．

$$\left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \eta_{kl}} \right)_{\eta'} = B_{ijkl} \quad (3.32)$$

式 (3.30) より，無負荷平衡点における B_{ijkl} は C_{ijkl} に一致する．これゆえ， $\sigma_{ij}=0$ における応力-ひずみの勾配は，弾性係数と一致するが， $\sigma_{ij} = 0$ の点では B_{ijkl} となる．

3.4 弾性剛性係数による格子不安定性評価

基準状態 X からの微小ひずみ η_{ij} について，内部エネルギーの展開式である (3.15) の3次以上の高次項を省略して書き直すと以下ようになる．

$$[U(\mathbf{X}, \eta_{ij}) - U(\mathbf{X})] - V(\mathbf{X})\sigma_{ij}\eta_{ij} = \frac{1}{2}V(\mathbf{X})C_{ijkl}\eta_{ij}\eta_{kl} \quad (3.33)$$

左辺第1項がエネルギー変化，第2項が応力 σ_{ij} が保持されたまま変形すると仮定した場合の外部負荷によってなされる仕事であり，結晶の不安定性は弾性係数マトリクスの正値性に帰着される．ただし，実際には C_{ijkl} による不安定条件は，式 (3.3) のヘッシアンによる不安定条件には無負荷平衡点でのみ有効であり，変形が大きくなると差を生じることが示されている⁽⁵⁰⁾．その理由については議論がなされているところであるが，式 (3.3) と式 (3.33) を比較した時，状態 X におけるエネルギー展開時に体積一定という拘束条件があるのが一因と思われる．そこで，Wang らは，弾性係数の代わりに弾性剛性係数 B_{ijkl} のヘッシアンの正値性で不安定性を評価することを提案している⁽²¹⁾⁽²²⁾．弾性剛性係数が非線形領域における応力-ひずみの勾配を表すものであることを考えると，このクライテリオンは $\frac{\partial\sigma_{ij}}{\partial\eta_{kl}} < 0$ ，すなわち，変形に対する抵抗力を喪失する点を表すものと解釈できる．弾性剛性係数 B_{ijkl} の対称部分

$$B_{IJ}^{\text{SYM}} = \frac{1}{2} (B_{IJ}^{\text{T}} + B_{JI}) \quad (3.34)$$

の正値性が系の安定性を支配する⁽²²⁾．ここで B_{IJ}^{SYM} は B_{ijkl}^{SYM} を Voigt 表記⁽²³⁾ したものである．また， $^{\text{T}}$ は転置行列を表す．

本研究で対象とする [001] 方向の変形では，系の安定性は次の 6×6 行列の正値性により評価される⁽²⁰⁾．

$$\left| B_{IJ}^{\text{SYM}} \right| = \begin{vmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} & 0 & 0 & 0 \\ B_{12} & B_{11} & B_{13} & 0 & 0 & 0 \\ B_{13} & B_{13} & B_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{66} \end{vmatrix} \quad (3.35)$$

$|B_{IJ}^{\text{SYM}}| < 0$ となる条件は，以下の4つのいずれかとなる．

$$B_{33}(B_{11} + B_{12}) - 2B_{13}^2 < 0 \quad (3.36)$$

$$B_{11}^2 - B_{12}^2 < 0 \quad (3.37)$$

$$B_{44} < 0 \quad (3.38)$$

$$B_{66} < 0 \quad (3.39)$$

第一式 (3.36) は，膨張による格子の崩壊，即ち体積弾性率が0になることを意味しており⁽⁵¹⁾，本論文では以降これを spinodal 条件と呼び，それによって生じる不安定を spinodal 不安定と呼ぶ．第二式 (3.37) は，横方向変形のバランスを表しており，横方向変形が等方変形から非等方変形に変形経路分岐が起こることを意味する．これを同様に以降 Born 条件 (Born 不安定) と呼ぶ．さらに，第三式 (3.38)，第四式 (3.39) はそれぞれの変形モードへのせん断不安定が生じることを表しており，同様にそれぞれ B_{44} 条件 (B_{44} 不安定)， B_{66} 条件 (B_{66} 不安定) と呼ぶ．

第4章

第三元素添加効果の予測

原田らはミスフィットが高温下で負の値をとって整合析出する場合， γ' 相のラフト化が促進され転位の上昇運動が抑制されるために良好なクリープ強度が得られることを明らかにしている⁽⁴⁾。このような知見に基づき，現在実用化されている第3世代Ni基超合金(CMSX系)や，第4世代超合金(TMS系)は，Co, Cr, Mo, W等の強化元素の添加により γ/γ' 格子ミスフィットを調整し γ/γ' 界面転位組織を制御することで高性能化が図られている^{(7),(8)}。しかしながら様々な元素の組み合わせに対して試行錯誤的に最適解を探索するのは困難であり，第一原理計算などの理論計算手法により添加元素の効果・影響を予測し，合金開発・設計に応用することが期待される。

本章では，添加元素がNiおよびNi₃Alの電子構造や機械的性質に与える影響を非経験的に予測することを目的として，NiおよびNi₃Alの単位格子に侵入型元素であるBと置換型元素であるCr, Wを添加した系を対象に第一原理解析を行い，平衡格子定数，格子ミスフィット，電子密度分布および体積弾性率について検討する。

4.1 解析条件

Kresseらにより開発された平面波基底Ultrasoft擬ポテンシャル⁽³⁶⁾法に基づく第一原理バンド計算コードVASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)^{(52)–(54)}を用いて解析を行った。交換相関項の表現には一般化密度勾配近似⁽⁵⁶⁾(Generalized Gradient Approximation, GGA)を用い，電子状態の収束計算には残差最小化手法⁽⁵⁴⁾(Residual

Minimization Method – Direct Inversion in the Iterative Subspace, RMM-DIIS) を採用した。k 点のサンプリングは Monkhorst-Pack 法⁽⁵⁵⁾ に従い、それぞれのスーパーセルに対して 10^3 点とっている。FFT メッシュは波動関数について $24 \times 24 \times 24$ 、電子密度を表現するためのそれは $32 \times 32 \times 32$ とした。またバンド数は VASP の仕様⁽⁵⁷⁾ に基づきスーパーセル内のイオン数と電子数から算定される値を用いた。

fcc の Ni, $L1_2$ 構造の Ni_3Al の単位格子をスーパーセルとし、添加元素を侵入型または置換型に配置して解析を行った。

まず、Ni, Ni_3Al 単結晶の解析を、図 4.1 に示す Ni, Ni_3Al 単位格子をスーパーセルとして行った。表 4.1 に Ni, Ni_3Al 単結晶の計算条件を示す。

次に、B 原子を添加した系の解析を行った。B 原子は、Ni, Al 原子に比べて原子半径が小さく、Ni, Ni_3Al 結晶中で侵入固溶することが知られている⁽³⁾。そこで図 4.2 に示すように Ni, Ni_3Al 単位格子のそれぞれの体心位置に B を配置したスーパーセルを用いた。表 4.2 に B を添加した系の計算条件を示す。

Cr, W は Ni と同等もしくはそれ以上の原子半径を持ち、Ni, Ni_3Al 結晶中で置換固溶する⁽³⁾。そこで、図 4.3, 図 4.4 に示すように fcc 型 Ni 単位格子中の Ni 原子 1 個を Cr あるいは W に置き換えたスーパーセルを用いて、Cr, W を添加した Ni および Ni_3Al の解析を行った。表 4.3, 4.4 に計算条件を示す。

擬ポテンシャルのカットオフエネルギーは、Ni, Ni_3Al および Cr, W 添加系の解析では 302.03eV, B 添加系の解析では 321.46eV とした。

以上 8 つのスーパーセルについて、セル内の原子位置は固定し、格子定数を 0.01 \AA 刻みで膨張・圧縮させて電子状態の収束計算を行った。これより自由エネルギー - 格子長さの関係を求め、その極小点から平衡格子定数を求めた。次に、セル内部の原子構造緩和を行う動力学解析により、格子定数を 0.005 \AA 刻みで変化させて同様の計算を行った。これより平衡点近傍のひずみ摂動に対する応力変化を求め、体積弾性率を評価した。

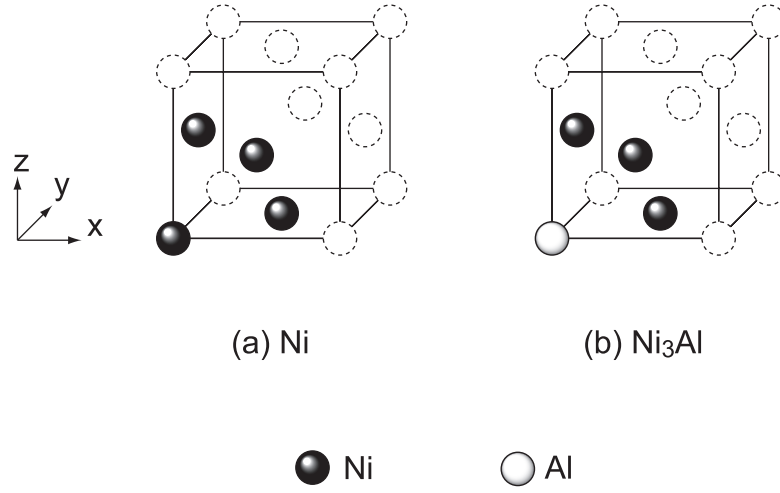


Fig.4.1 Supercell of Ni and Ni₃Al unit lattices.

Table 4.1 Calculation condition for supercell of Ni, Ni₃Al unit lattices.

	Ni	Ni ₃ Al
Number of ions	4	4
Number of electrons	40	33
Number of bands	28	25
Cutoff energy	302.03 eV	
Number of \mathbf{k} points	10^3	
FFT mesh for wave function	$24 \times 24 \times 24$	
FFT mesh for charge density	$32 \times 32 \times 32$	

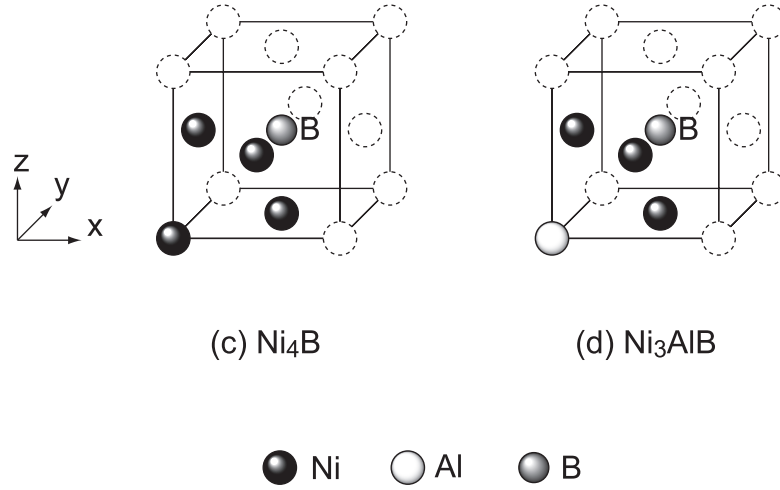


Fig.4.2 Supercell of Ni₄B and Ni₃AlB unit lattices.

Table 4.2 Calculation condition for supercell of Ni₄B, Ni₃AlB unit lattices.

	Ni ₄ B	Ni ₃ AlB
Doping element		B
Number of ions	5	5
Number of electrons	43	36
Number of bands	32	28
Cutoff energy, eV	321.46 eV	
Number of \mathbf{k} points	10 ³	
FFT mesh for wave function	24 × 24 × 24	
FFT mesh for charge density	32 × 32 × 32	

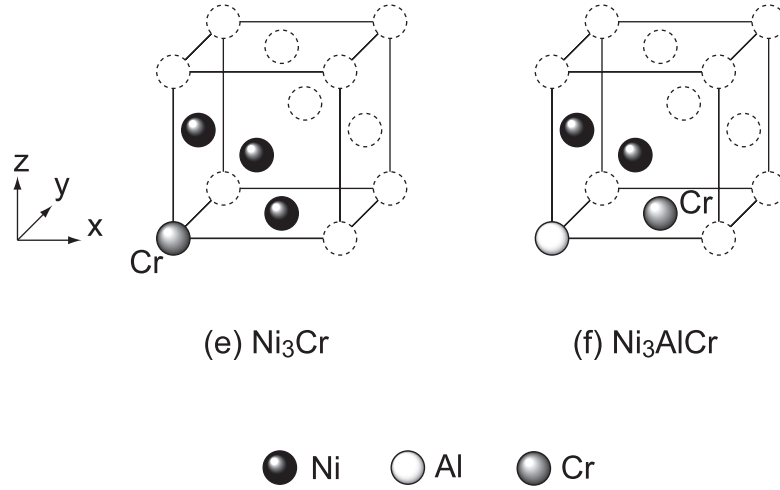


Fig.4.3 Supercell of Ni_3Cr and Ni_2AlCr unit lattices.

Table 4.3 Calculation condition for supercell of Ni_3Cr , Ni_2AlCr unit lattices.

	Ni_3Cr	Ni_2AlCr
Doping element		Cr
Number of ions	4	4
Number of electrons	36	29
Number of bands	26	23
Cutoff energy, eV	302.03 eV	
Number of \mathbf{k} points	10^3	
FFT mesh for wave function	$24 \times 24 \times 24$	
FFT mesh for charge density	$32 \times 32 \times 32$	

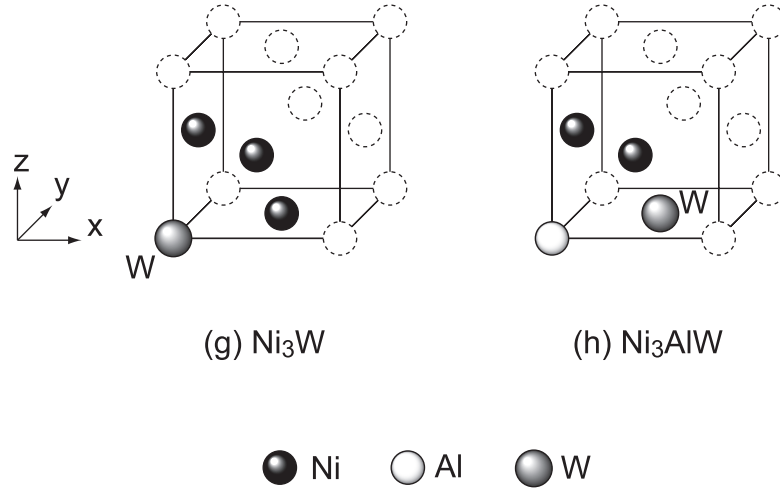


Fig.4.4 Supercell of Ni_3W and Ni_2AlW unit lattices.

Table 4.4 Calculation condition for supercell of Ni_3W , Ni_2AlW unit lattices.

	Ni_3W	Ni_2AlW
Doping element		W
Number of ions	4	4
Number of electrons	36	29
Number of bands	26	23
Cutoff energy, eV	302.03 eV	
Number of \mathbf{k} points	10^3	
FFT mesh for wave function	$24 \times 24 \times 24$	
FFT mesh for charge density	$32 \times 32 \times 32$	

4.2 解析結果および考察

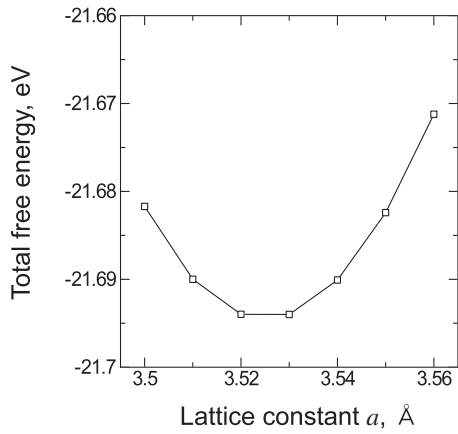
4.2.1 平衡格子定数・格子ミスフィット

図 4.5 に格子定数の変化に対する全自由エネルギーの変化を示す．これより得られる Ni, Ni₃Al 単結晶の平衡格子定数は 3.53Å, 3.58Å となった．実験値 3.5238Å⁽⁵⁸⁾, 3.567Å⁽⁵⁹⁾ とのずれはそれぞれ 0.18%, 0.36%にとどまっており, 十分な精度を有している．B を添加した場合, Ni, Ni₃Al の平衡格子定数はそれぞれ 3.79Å, 3.82Å となり, Ni, Ni₃Al に比べていずれも 7% 程度大きくなった．Cr を添加すると, Ni, Ni₃Al の平衡格子定数はそれぞれ 3.54Å, 3.62Å となり, 格子定数は 0.3%, 1.1%増加する．W を添加した Ni, Ni₃Al の平衡格子定数はそれぞれ 3.65Å, 3.73Å となり, W 添加による格子定数の変化は 3.4%, 4.2%である．

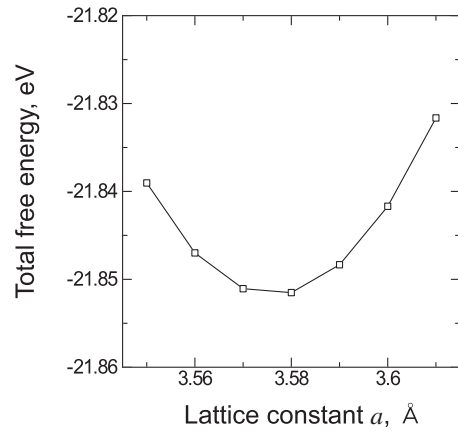
以上の平衡格子定数の値から, 添加元素を含む Ni/Ni₃Al の格子ミスフィット量を評価した．格子ミスフィット δ は次式で定義される．

$$\delta = \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma}} \quad (4.1)$$

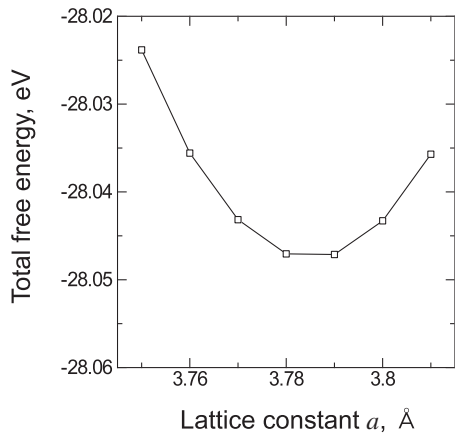
ここで a_{γ} , $a_{\gamma'}$ は γ (Ni), γ' (Ni₃Al) 相の格子定数である．表 4.6 に, 添加元素を含む系の各平衡格子定数に対するミスフィット δ を示す．Ni/Ni₃Al のミスフィットは正の値をとるが, 添加元素の組み合わせによって負のミスフィットとなる．ミスフィットの絶対値が最も小さくなるのは, B を双方に含む Ni/Ni₃Al の場合で $\delta=+0.008$ と最も小さい正のミスフィットをとり, (W を添加した Ni)/(Cr を添加した Ni₃Al) の組み合わせでは $\delta=-0.008$ と最も小さい負のミスフィットとなる．



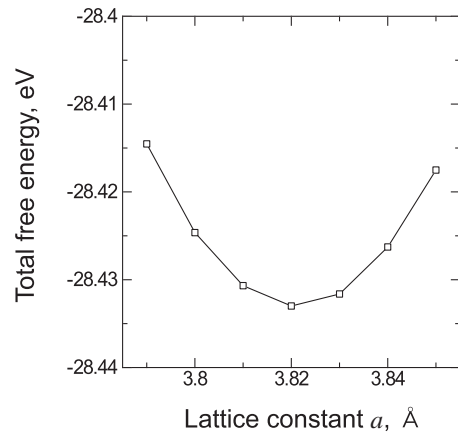
(a) Ni



(b) Ni₃Al

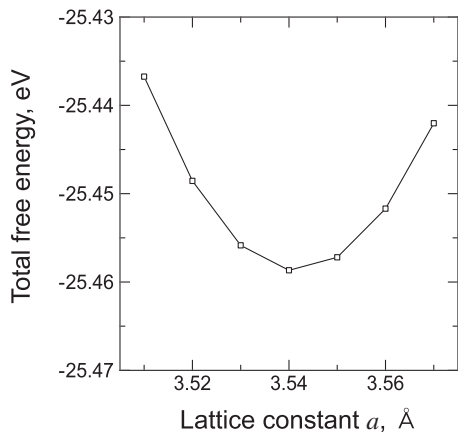


(c) Ni₄B

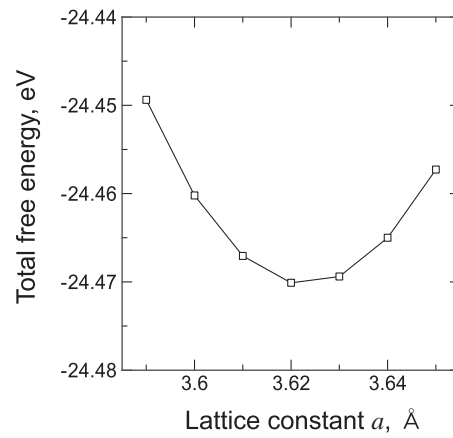


(d) Ni₃AlB

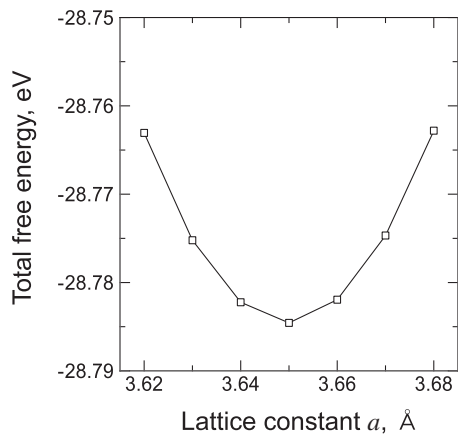
Fig.4.5 Relationships between lattice constant and total free energy.



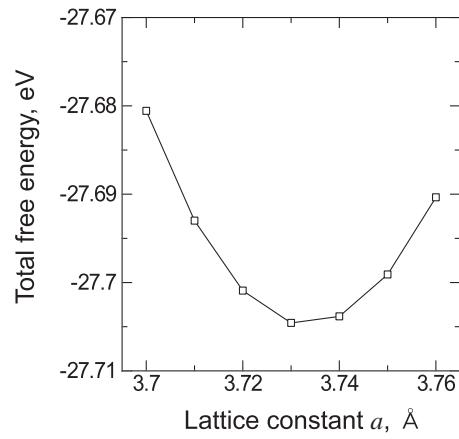
(e) Ni₃Cr



(f) Ni₂AlCr



(g) Ni₃W



(h) Ni₂AlW

Fig.4.5(continued.) Relationships between lattice constant and total free energy.

Table 4.5 Equilibrium lattice constant of unit lattices.

Crystal	Equilibrium lattice constant, Å	Expansion
Ni	3.53	-
Ni ₃ Al	3.58	-
Ni ₄ B	3.79	7.4%
Ni ₃ AlB	3.82	6.7%
Ni ₃ Cr	3.54	0.3%
Ni ₂ AlCr	3.62	1.1%
Ni ₃ W	3.65	3.4%
Ni ₂ AlW	3.73	4.2%

Table 4.6 Lattice misfit δ between Ni and Ni₃Al unit lattices with doping elements.

			γ'			
			Ni ₃ Al $a_{\gamma'}=3.58$	Ni ₃ AlB $a_{\gamma'}=3.82$	Ni ₂ AlCr $a_{\gamma'}=3.62$	Ni ₂ AlW $a_{\gamma'}=3.73$
γ	Ni	$a_{\gamma}=3.53$	+0.014	+0.082	+0.025	+0.057
	Ni ₄ B	$a_{\gamma}=3.79$	-0.055	+0.008	-0.045	-0.016
	Ni ₃ Cr	$a_{\gamma}=3.54$	+0.011	+0.079	+0.023	+0.054
	Ni ₃ W	$a_{\gamma}=3.65$	-0.019	+0.047	-0.008	+0.022

4.2.2 電子状態変化に関する考察

B 添加による電子状態変化

図 4.6 に Ni および Ni₄B の電子密度分布を (200) 面および (100) 面について示す。Ni は単結晶ではその原子核周辺に価電子を強く局在させているが、B を添加した場合、(200) 面において Ni-B 間の価電子が増加し Ni-B 間で結合が生じている。また、図中に示す線分 PP' に沿って電子密度を詳細に見ると、Ni 核近傍の価電子の局在が小さくなっていることがわかる。(100) 面上の電子密度について線分 QQ' 上では、B 添加によって Ni-Ni 間の価電子密度は減少している。これは、前節で示したように B の添加による単位格子の膨張により Ni-Ni 間の距離が大きくなったためと考えられる。

Ni₃Al 単結晶においても B が添加されると Ni-B 間に同様の結合を生じ、また B の侵入による格子の膨張によって Ni-Al 間の電子密度は減少することが確認された。

Cr, W 添加による電子状態変化

図 4.7 に Cr および W を添加した Ni 単結晶の電子密度分布を (001) 面について示す。Cr, W はいずれも核近傍に価電子を局在させるが、Ni に比べると著しく小さく、特に W の場合それが顕著である。また、B を添加した場合に見られた Ni 核近傍の電子密度の減少は Cr, W では見られない。さらに、Ni 核近傍の球対称な密度分布に対して、Cr, W は方向依存性が強く、近接する Ni の方向に密度が高くなっている。

図 4.8 に Cr および W を添加した Ni₃Al 単結晶の電子密度分布を (001) 面について示す。いずれにおいても Al 近傍では電子密度は非常に低く、Cr, W 添加による Al 核近傍の電子密度の変化は小さい。また、図 4.7 と比較すると、Ni 単結晶と同様に Cr, W 核近傍の分布の方向依存性がより強く現れていることがわかる。

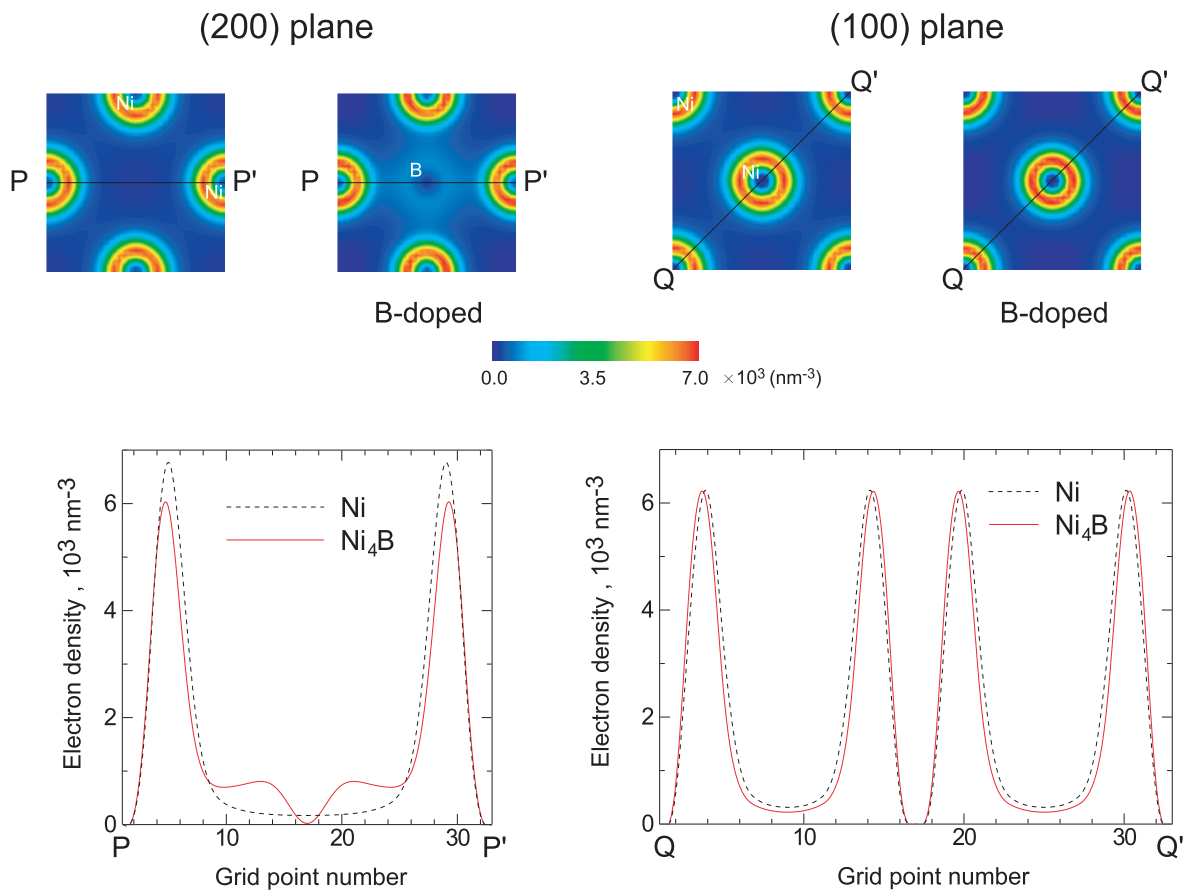


Fig.4.6 Change in the distribution of valence electron density of Ni by B-dope.

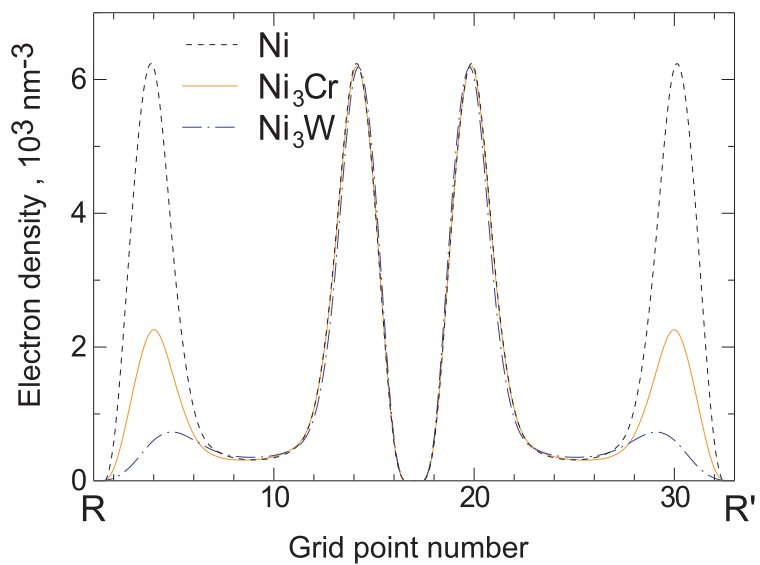
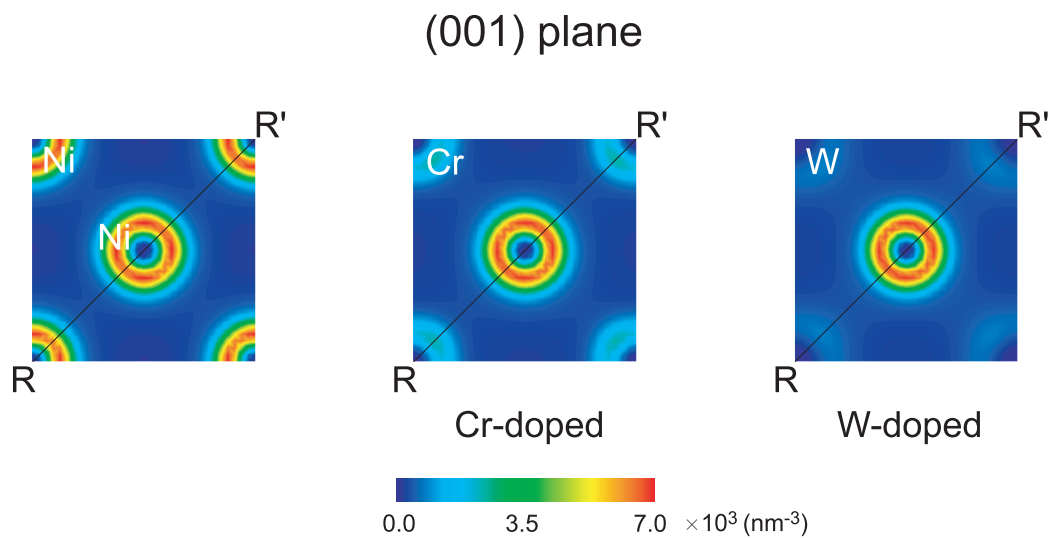


Fig.4.7 Change in the distribution of valence electron density of Ni by Cr- or W-dope.

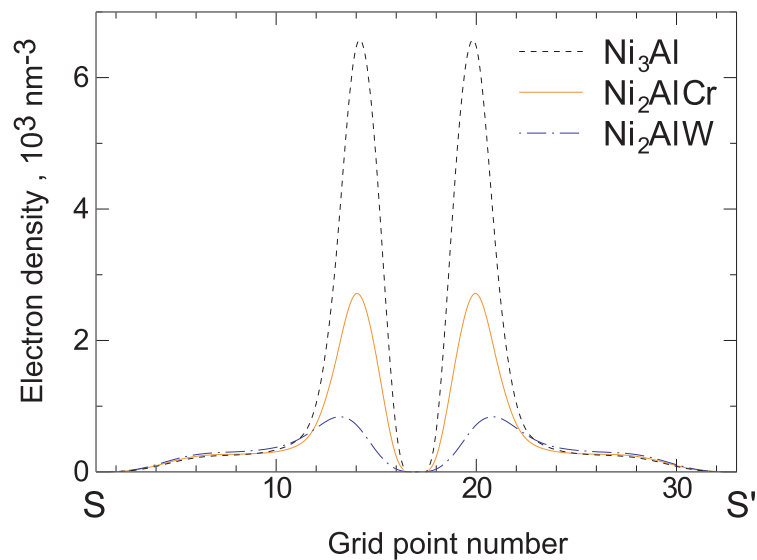
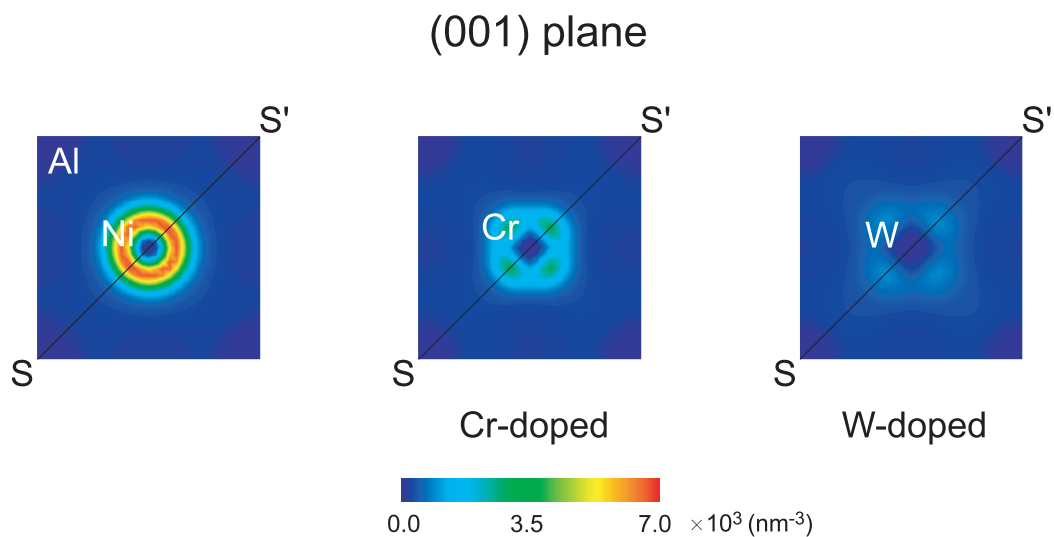


Fig.4.8 Change in the distribution of valence electron density of Ni₃Al by Cr- or W-dope.

4.2.3 体積弾性率

体積ひずみに対する応力変化から体積弾性率を評価した。ただし、ひずみの基準はエネルギー最小構造ではなく、応力が0となる無負荷平衡状態にとった。

まず、4.2.1で求めた平衡格子定数から格子定数 a を0.005Å刻みで変化させ、イオンの緩和計算を伴う動力学解析により応力 σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} を評価した。それより求まる平均応力 σ_m の絶対値が最も小さくなる2点 $P_1(a_1, \sigma_{m1})$, $P_2(a_2, \sigma_{m2})$ を探索し、無負荷状態の格子定数 a_0 を次式により算出した(図4.9参照)。

$$a_0 = \frac{a_1\sigma_{m2} - a_2\sigma_{m1}}{\sigma_{m2} - \sigma_{m1}} \quad (4.2)$$

次に、無負荷状態の格子定数 a_0 をひずみ評価の基準とし、格子定数 a における体積ひずみ ε_v を次式を用いて算出した。

$$\varepsilon_v = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{a^3 - a_0^3}{a_0^3} \quad (4.3)$$

以上の手順で求めた格子定数 a_1 , a_2 における体積ひずみ ε_{v1} , ε_{v2} から、応力平衡点近傍における体積弾性率 K を次式を用いて評価した(図4.10参照)。

$$K = \left. \frac{\partial \sigma_m}{\partial \varepsilon_v} \right|_{\sigma_m=0} \approx \frac{\Delta \sigma_m}{\Delta \varepsilon_v} = \frac{\sigma_{m2} - \sigma_{m1}}{\varepsilon_{v2} - \varepsilon_{v1}} \quad (4.4)$$

得られた体積弾性率を表4.7に示す。Niの体積弾性率は199GPaとなり、実験値186GPa⁽³³⁾との差は約7%である。Bを添加した場合、Ni単結晶の体積弾性率は11%程度減少しNi₃Al単結晶では19%程度増加する。Cr添加ではほとんど変化がない。一方、Wを添加した場合、Ni, Ni₃Al単結晶の体積弾性率は24%, 39%程度の著しい上昇がみられる。

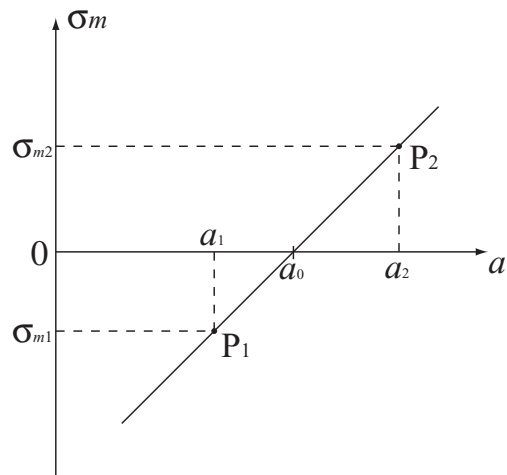


Fig.4.9 Schematic of calculation of a_0 .

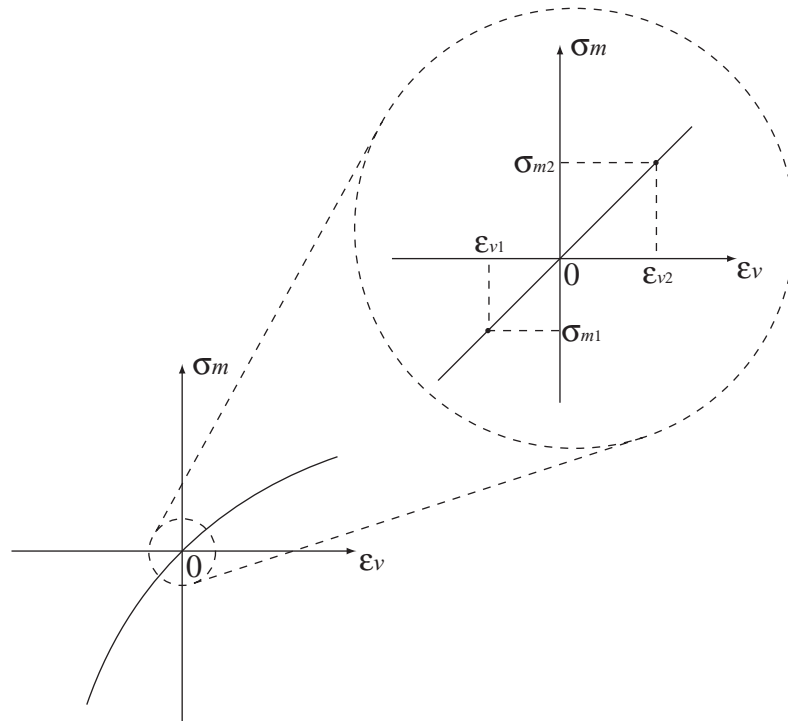


Fig.4.10 Schematic of calculation of bulk modulus.

Table 4.7 Bulk modulus.

Crystal	Bulk modulus K , GPa	Increment
Ni	199	-
Ni ₃ Al	184	-
Ni ₄ B	177	-11%
Ni ₃ AlB	219	+19%
Ni ₃ Cr	200	+0.5%
Ni ₂ AlCr	194	+5%
Ni ₃ W	247	+24%
Ni ₂ AlW	256	+39%

4.3 結言

平面波基底 Ultrasoft 擬ポテンシャル法に基づく第一原理分子動力学法により，添加元素 B，Cr および W を含む Ni，Ni₃Al 単結晶について解析を行い，平衡格子定数，格子ミスフィット，電子密度分布および体積弾性率を検討した．得られた結果をまとめて以下に示す．

1. 添加元素を含む結晶格子の平衡格子定数の値とその膨張率は，B を添加した Ni および Ni₃Al で 3.79 (+7.4%)，3.82 (+6.7%)，Cr を添加した Ni および Ni₃Al で 3.54 (+0.3%)，3.62 (+1.1%)，W を添加した Ni および Ni₃Al で 3.65 (+3.4%)，3.73 (+4.2%) となった．
2. 平衡格子定数から添加元素を含む Ni/Ni₃Al の格子ミスフィット量を評価したところ，B を双方に含む Ni/Ni₃Al の組み合わせで非常に小さい正のミスフィット (+0.008) となり，(W を添加した Ni)/(Cr を添加した Ni₃Al) の組み合わせで非常に小さい負のミスフィット (-0.008) となることが示された．
3. B を添加した Ni，Ni₃Al 単結晶では，平衡格子定数が増加するため，Ni-Ni 間あるいは Ni-Al 間で価電子密度が減少した．また，Ni-B 間の価電子密度が増加し結合が生じた．
4. 置換型の Cr，W は Ni と同様に価電子を強く局在させるがその程度は Ni，Cr，W の順に弱まる．また，Cr，W 核近傍の密度分布には方向依存性が大きく現れる．
5. B を添加した場合，Ni の体積弾性率は 11%程度減少し，Ni₃Al では 19%程度増加した．Cr 添加ではほとんど変化しなかった．一方，W を添加した場合，Ni，Ni₃Al の体積弾性率は著しく増加 (24%，39%) した．

第5章

Ni₃Al逆位相境界の第一原理構造解析

Zhang らは、第4世代Ni基単結晶超合金 (TMS-138) のクリープ試験およびTEM観察から γ' 相のカッティングが逆位相境界 (APB) を伴った転位対によってもたらされることを明らかにしている⁽⁵⁾。APBを形成するために必要なエネルギーの大きさは、転位運動を阻害する大きなファクターであり、マクロに見た場合の材料の変形抵抗という点で重要な役割を果たしている。APBはNi₃Alをはじめ2元系の規則構造を持つ金属間化合物にしばしば観察され、APBエネルギーの定量的評価は実験的・理論的に多くなされている。実験的評価としてはTEM観察等により部分転位間の距離を測ることによって弾性転位論に基づきAPBエネルギーを算出する方法が試みられている^{(60),(61)}。また、理論的アプローチとして、クラスター変分法によるNi₃AlのAPBエネルギーと熱振動に関する解析⁽⁶²⁾や、B2構造をとるFeAl, NiAlのAPBエネルギーに関する第一原理計算 (FLAPW) による解析⁽⁶³⁾が挙げられる。

本章では、Ni基超合金の転位挙動を特徴付けるNi₃Alの逆位相境界のエネルギー、格子構造について、平面波基底Ultrasoft擬ポテンシャル法に基づく第一原理計算により検討する。

5.1 Ni₃Al逆位相境界

Ni-fcc構造の γ 相中の1本の完全転位は、Ni₃Al-L1₂構造の γ' 相中では1本の不完全な部分転位となり、この不完全転位によって逆位相境界 (antiphase boundary; APB)

と呼ばれる位相がずれた面欠陥が形成される．この位相のずれはもう1本の部分転位の進入によって解消される．即ち， γ' 相中では，次式に示すように(111)すべり面上のバーガス・ベクトル $[110]$ を持つ1本の完全転位は，APBを挟む2本の部分転位対に分解し超格子転位として運動する．

$$\mathbf{a}[110] \rightarrow \mathbf{a}/2[110] + \text{APB}_{(111)} + \mathbf{a}/2[110] \quad (5.1)$$

これを模式的に示したものが図5.1である．面欠陥であるAPBはその面積に比例した自己エネルギー (APB エネルギー) を持つ．転位対の間隔は互いに斥力を及ぼしあう転位間相互作用とAPBエネルギーとのバランスによって決まる．

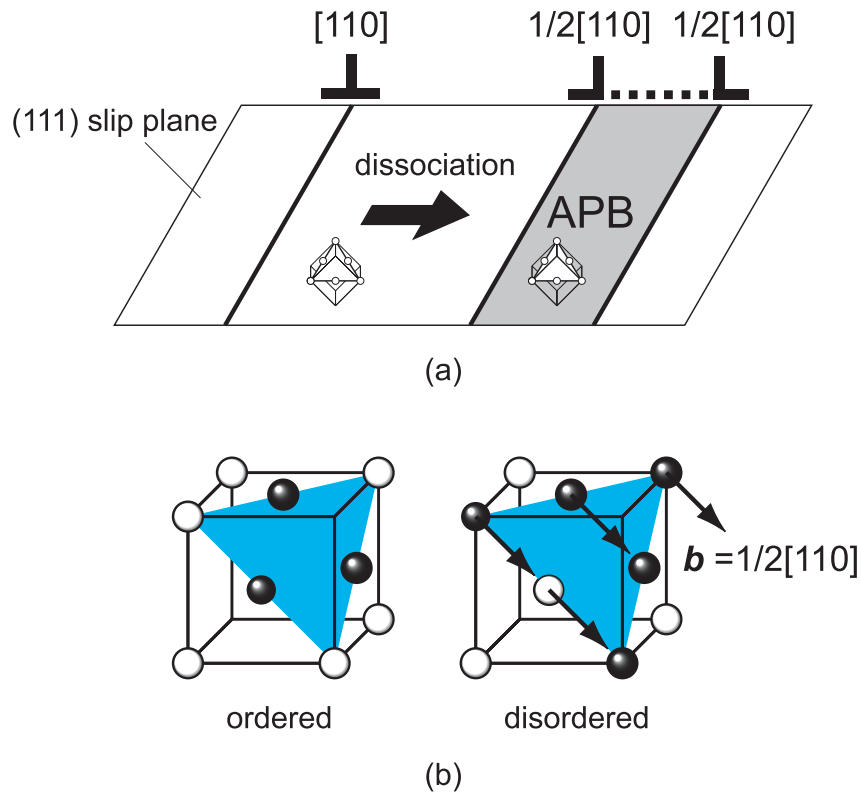


Fig.5.1 Schematic illustrations of (a) dissociation of $[110]$ perfect dislocation in γ' phase to pair of superpartials coupled by APB and (b) the atomic configuration of ordered/disordered $L1_2$ unit lattice. (black sphere – Ni, white sphere – Al)

5.2 解析条件

前章と同様に，Kresse らにより開発された平面波基底 Ultrasoft 擬ポテンシャル⁽³⁶⁾法に基づく第一原理バンド計算コード VASP^{(52)–(54)}を用いる． k 点サンプリング，交換相関項表現ならびに電子状態の収束計算は前章と同様である．

Ni_3Al の $L1_2$ 構造について並進ベクトルを $[10\bar{1}]$, $[01\bar{1}]$, $[111]$ にとったユニットセルを図 5.2(a) に示す．このユニットセルを $[111]$ 方向に整数 (N_{cell}) 倍したスーパーセルを構築し，セルの半分の領域にある原子に変位 $\mathbf{b} = [1/2\ 0\ -1/2]$ を与え， (111) 面上に APB を導入した (図 5.2(b))．APB エネルギーを高い精度で評価するためには APB の間隔 d_{APB} (セルサイズ) を十分に大きくとり， d_{APB} に対して十分に収束した APB エネルギー値を得る必要がある．本解析では， d_{APB} を変化させたスーパーセル ($N_{\text{cell}} = 2, 4, 8$) に対して全自由エネルギー $E_{\text{tot}}^{\text{APB}}$ を計算し，APB を含まないバルク構造のエネルギー $E_{\text{tot}}^{\text{Bulk}}$ との比較から APB の持つ単位面積あたりのエネルギー χ_{APB} を次式で評価した．

$$\chi_{\text{APB}} = \frac{E_{\text{tot}}^{\text{APB}} - E_{\text{tot}}^{\text{Bulk}}}{2A_{\text{APB}}} \quad (5.2)$$

ここで， $A_{\text{APB}} = \sqrt{3}a^2$ (a は格子定数) は APB の面積であり，スーパーセルは APB を 2 面含むため 2 で除している．

なお，解析は APB を導入した初期配置における構造緩和を行わない静力学解析と Hellmann–Feynman 力に基づく構造緩和を行う動力学解析の 2 通りを行った．それぞれの計算条件を表 5.1 に示す．

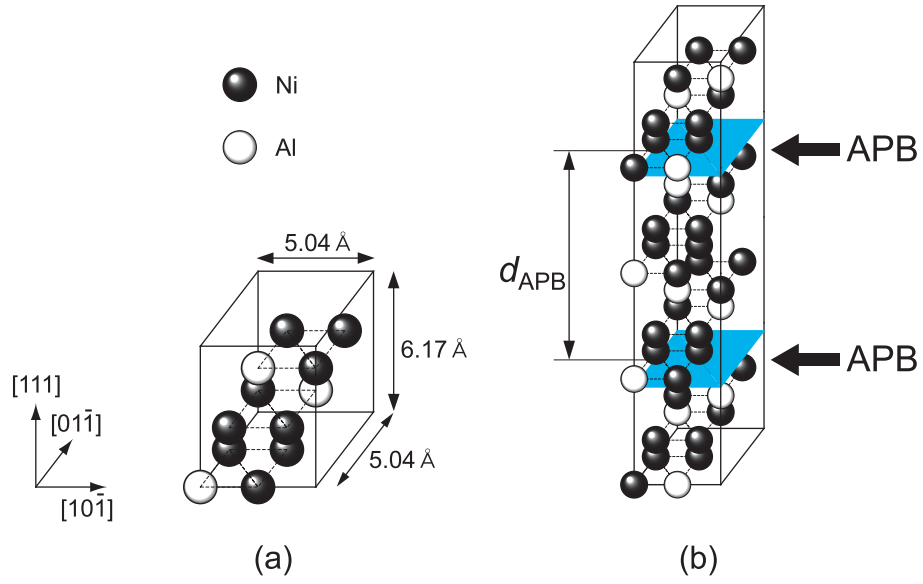


Fig.5.2 (a) Unitcell of Ni₃Al – L1₂ structure. (b) Supercell with APB. ($N_{\text{cell}} = 4$)

Table 5.1 Calculation conditions.

N_{cell}	1	2	4	8
Number of ions	12	24	48	96
d_{APB} , Å	–	6.18	12.36	24.71
Cutoff energy	241.6 eV			
Number of \mathbf{k} points	$8 \times 8 \times 8$	$8 \times 8 \times 4$	$8 \times 8 \times 2$	$8 \times 8 \times 1$

5.3 解析結果及び考察

図 5.3 に，セルサイズを変化させたときの APB エネルギー χ_{APB} の変化を示す．高エネルギー側が緩和前（静力学解析），低エネルギー側が緩和後（動力学解析）のデータである．いずれにおいてもセルサイズを $N_{\text{cell}}=4$ 以上，すなわち APB の間隔を 6 原子層より大きくとった計算において， χ_{APB} の変化が $10\text{mJ}/\text{m}^2$ 以下に収束した．表 5.2 に各解析から算出した χ_{APB} の値を示す． χ_{APB} が収束したとみなせる $N_{\text{cell}}=4, 8$ の構造緩和を行った解析結果から， Ni_3Al の (111)APB エネルギーは， $127 \sim 137\text{mJ}/\text{m}^2$ と評価される． Ni_3Al の (111)APB エネルギーについて実験的には，Karnthaler らは $175 \pm 15\text{mJ}/\text{m}^2$ ⁽⁶⁰⁾，Sun らは $144 \pm 20\text{mJ}/\text{m}^2$ ⁽⁶¹⁾ と見積もっている．実験的に得られる APB エネルギーの値には，部分転位対が担うエネルギーや熱的效果が加味される ⁽⁶²⁾ ために，本解析結果は実験値よりも小さく評価されていると考えられる．

また，表 5.2 に示すように，各セルサイズにおいて初期配置から緩和後の APB エネルギーの減少量 $\Delta\chi_r$ は， $123 \sim 131\text{mJ}/\text{m}^2$ でセルサイズによらずほぼ一定の値をとっている．これは格子緩和によるエネルギーの放出が，セル全体ではなく APB 近傍の 1 ないし 2 原子層で発生することを示しており，APB による結晶格子のひずみが局所的であることが読み取れる．実際，図 5.4 に示すように，格子緩和による APB 近傍の原子の変位は，最大で 0.072\AA （格子定数の約 2%）に達するものの [111] 方向に急速に減衰し，APB から 3 原子層離れたところでは 0.005\AA 以下になっている．

Table 5.2 Antiphase boundary energy.

N_{cell}	2	4	8
$d_{\text{APB}}, \text{\AA}$	6.18	12.36	24.71
$\chi_{\text{APB}}^{(\text{unrelaxed})}$	281	258	260
$\chi_{\text{APB}}^{(\text{relaxed})}, \text{mJ}/\text{m}^2$	156	127	137
$\Delta\chi_r = \chi_{\text{APB}}^{(\text{unrelaxed})} - \chi_{\text{APB}}^{(\text{relaxed})}, \text{mJ}/\text{m}^2$	125	131	123

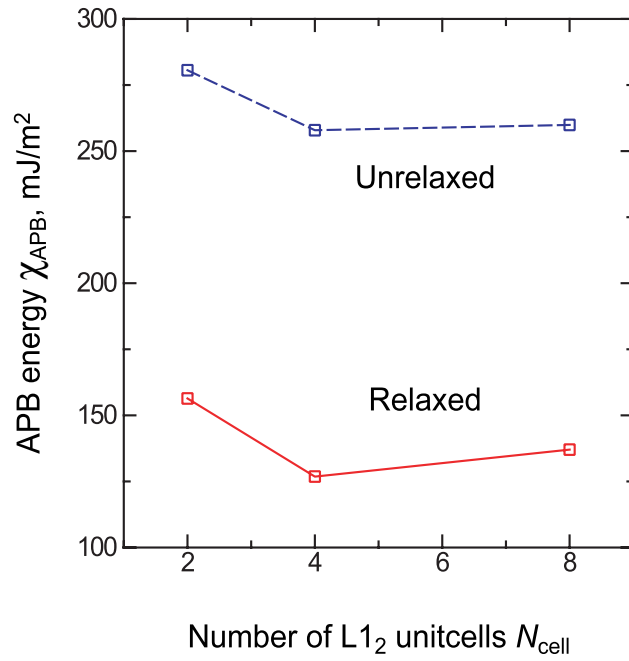


Fig.5.3 Cell size vs. APB energy.

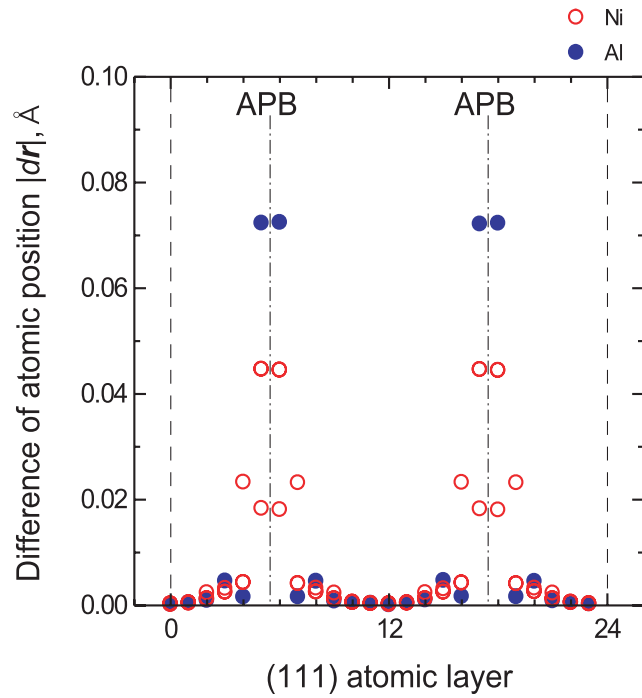


Fig.5.4 Difference of atomic position by lattice relaxation. ($N_{\text{cell}} = 8$)

5.4 結言

Ni₃Al の逆位相境界 (APB) について，APB エネルギーおよび APB 近傍の格子構造を評価し，以下の結果を得た．

1. Ni₃Al の (111)APB エネルギーは 127 ~ 137 mJ/m² と算出され，実験値^{(60),(61)} と 10 ~ 30% の誤差で一致した．
2. APB による格子ひずみは APB を挟む 4 原子層に局所的に現れ，原子の変位は最大で約 0.07 Å に達するが，[111] 方向に対して急速に減衰し APB から 3 原子層離れた領域では 0.005 Å 以下になる．

なお，本解析により得られた APB エネルギーの値は，上位スケールシミュレーション手法である離散転位動力学 (Discrete Dislocation Dynamics; DDD) に反映され，転位の γ' 相のカッティングシミュレーションへ適用されている⁽⁶⁴⁾．

第6章

Ni/Ni₃Al界面の[001]方向単軸引張変形解析

Ni基超合金中の γ/γ' 界面は、ミスフィットの極めて少ない整合相界面 (coherent interphase boundary) を形成する。Ni基超合金のクリープ強度は γ 相と γ' 相のそれを複合則で加算した値よりはるかに大きいことから、界面の存在が機械的特性に大きく影響していると考えられている⁽¹⁾。このため γ/γ' 界面に関しては、界面格子ミスフィットに関する実験的検討^{(7),(8)}や、古典的分子動力学法による界面近傍の転位挙動に関するシミュレーション⁽⁶⁵⁾などが数多くなされている。しかしながら、Ni基超合金の γ/γ' 界面に限らずナノレベルの異種材料界面では、電子的にバルク結晶とは異なる状態が発現し局所的な機械的性質に影響を与えるため、界面近傍の微視構造については電子・原子論に基づいた検討が必要になる。このような界面構造に対する第一原理的なアプローチとして、尾方らによるAlN/Al界面⁽¹⁵⁾や、香山らによる β -SiC(001)/Ti界面⁽¹⁶⁾などの解析例があり、界面特有の機械的性質が明らかにされつつある。

本章では、Ni/Ni₃Al界面構造の力学的特性を第一原理計算により直接的に評価すべく、Ni/Ni₃Al界面モデルの[001]方向単軸引張変形解析を行い、弾性係数、電子状態等について検討する。さらに、第3章で述べた弾性剛性係数の正值性に基づく格子不安定解析を適用し、界面構造が系の不安定性ならびに理想強度に与える影響について明らかにする。

6.1 解析条件

前章と同様に，Kresse らにより開発された平面波基底 Ultrasoft 擬ポテンシャル⁽³⁶⁾ 法に基づく第一原理バンド計算コード VASP^{(52)–(54)} を用いる． k 点サンプリング，交換相関項表現ならびに電子状態の収束計算は前章と同様である．

図 6.1 に示すように，Ni の fcc 単位格子 4 つと Ni₃Al の L1₂ 単位格子 4 つから構成される Ni/Ni₃Al 界面を含むスーパーセル（原子数 32）を構築した．セル辺長 a_1 ， a_2 は，Ni，Ni₃Al の平衡格子定数の平均値である 3.55Å とした．表 6.1 に計算条件を示す．

まず，イオンの構造緩和計算により安定構造を求めた後，図 6.2 に示すように微小ひずみ摂動 $\Delta\varepsilon_{ij}$ ($=\pm 0.01$) を与え，応力変化 $\Delta\sigma_{ij}$ から平衡状態における弾性係数を評価した．

次に，図 6.3 に示すように，[001] 方向に引張ひずみ $\Delta\varepsilon_{33}=0.04$ (あるいは 0.02) を与え電子状態計算ならびに構造緩和計算を行い，さらにひずみ増分を与えて緩和を行う計算を $\varepsilon_{33}=0.28$ まで繰り返した．このとき横方向変形は拘束 ($\varepsilon_{11}=\varepsilon_{22}=0$) した．

各ひずみ状態で得られた緩和構造に対して，微小ひずみ摂動 $\Delta\varepsilon_{ij}$ ($=\pm 0.01$) を与え，応力変化 $\Delta\sigma_{ij}$ から [001] 変形における安定性評価に必要な 7 つの独立な弾性剛性係数 (B_{11} ， B_{12} ， B_{13} ， B_{33} ， B_{31} ， B_{44} ， B_{66}) を数値的に求め，式 (3.35) で表される系の安定性を評価した．

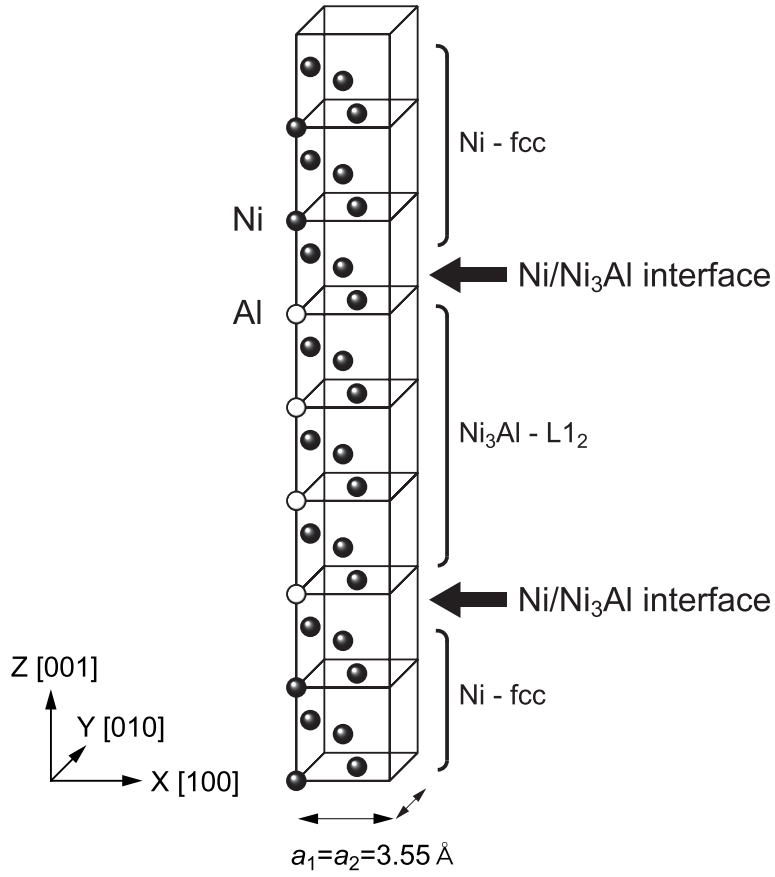


Fig.6.1 Supercell of Ni/Ni₃Al interface model.

Table 6.1 Calculation condition for supercell of Ni/Ni₃Al interface model.

System	Ni ₈ /Ni ₁₂ Al ₄ /Ni ₈
Number of ions	32
Number of electrons	292
Cutoff energy	302.03 eV
Number of \mathbf{k} points	$7 \times 7 \times 1$
Cell size, Å	$3.55 \times 3.55 \times 28.40$

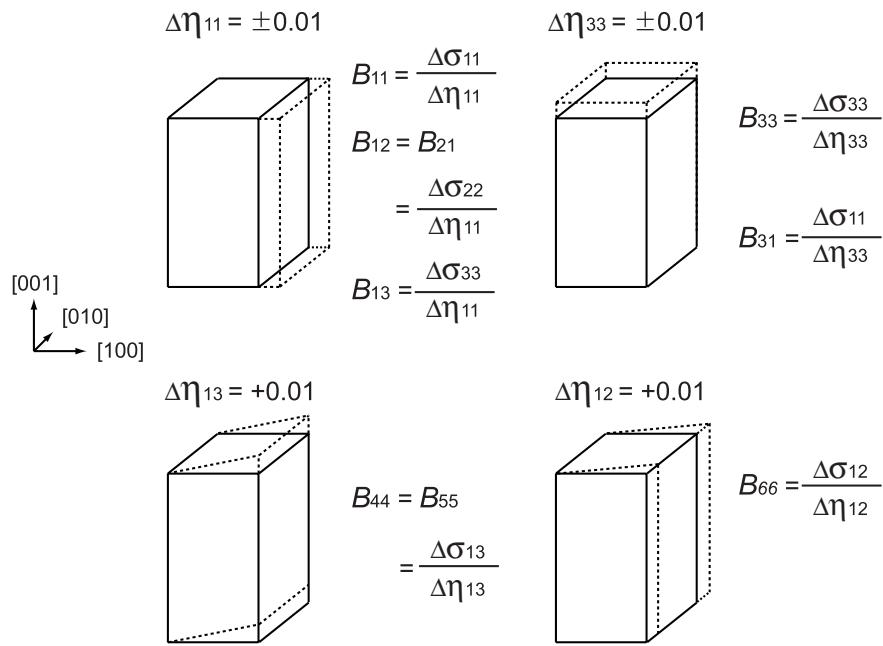


Fig.6.2 Schematics of evaluation of elastic stiffness coefficients.

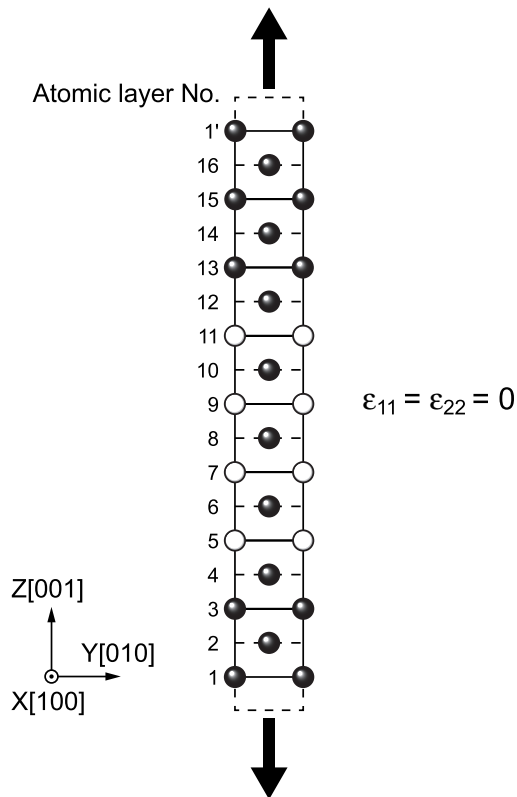


Fig.6.3 Simulation condition of [001] uniaxial tensile deformation and definition of atomic layer No. .

6.2 解析結果及び考察

6.2.1 平衡状態における弾性係数

表 6.2 に，解析により得られた平衡状態における弾性係数 C_{11} , C_{12} , C_{33} , C_{44} , C_{66} の値を示す．併せて，山上ら⁽⁶⁶⁾による Ni , Ni₃Al 単結晶に対する同様の解析結果と，それらの値から図 6.4 に示す複合材モデルを仮定し複合則を用いて算出した値を示す．第一原理計算により厳密に評価した弾性係数と，複合則から算出される値は概ね一致しており，このことから，平衡状態においては界面構造が弾性係数に与える影響は小さく，界面近傍の弾性応答は，Ni , Ni₃Al 単結晶の個々の弾性係数により複合則的にほぼ決定されるといえる．ただし，これは無負荷平衡点近傍の場合であり，後述するように非線形領域ではこのような関係は成り立たない．

Table 6.2 Elastic moduli C_{IJ} .

Elastic moduli, GPa	Ni/Ni ₃ Al (<i>ab-initio</i>)	Ni+Ni ₃ Al (mixture law)	Ni	Ni ₃ Al
C_{11}	249	242	248* (exp. 247 [†])	235* (exp. 230 [†])
C_{33}	241	241	248*	235*
C_{12}	162	171	180* (exp. 147 [†])	162* (exp. 159 [†])
C_{44}	111	108	100* (exp. 125 [†])	117* (exp. 131 [†])
C_{66}	108	109	100*	117*

*Ref.⁽⁶⁶⁾

†Ref.⁽⁵⁹⁾

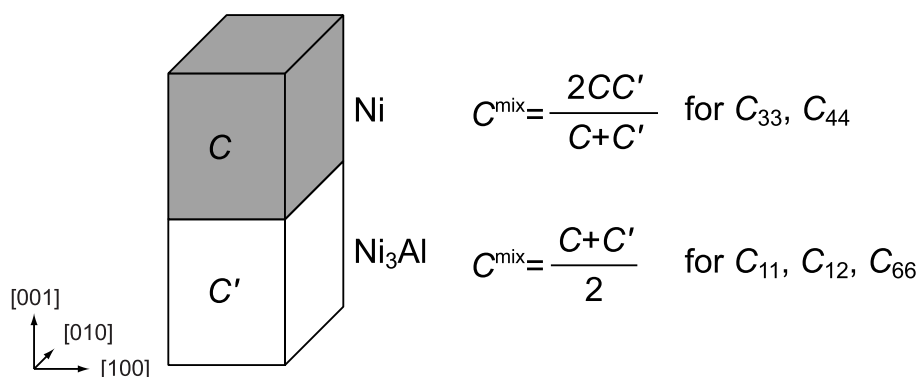


Fig.6.4 Continuum model of Ni+Ni₃Al composite and evaluation of elastic moduli based on mixture law.

6.2.2 エネルギー - ひずみ，応力 - ひずみ関係

Ni/Ni₃Al の [001] 引張変形解析により得られた自由エネルギー - ひずみ関係，および，応力 - ひずみ関係を，図 6.5 および図 6.6 に示す．図中には Ni，Ni₃Al 単結晶の結果⁽⁶⁶⁾ も併せて示している．また，エネルギー変化の変曲点および引張応力のピーク点のひずみを直線で示している．自由エネルギーは 2 次関数的に増加し，Ni，Ni₃Al とほぼ一致した曲線になった．しかし，その変曲点は Ni，Ni₃Al より低ひずみ側の $\epsilon_{33}=0.26$ で現れた．応力は，横方向変形を拘束しているため 3 軸応力状態になる．応力 σ_{33} は，ひずみ $\epsilon_{33}=0.00 \sim 0.04$ までほぼ線形に変化するが $\epsilon_{33}=0.04$ 以降で非線形性が大きくなり，Ni，Ni₃Al より低ひずみ側の $\epsilon_{33}=0.26$ でピークを迎えた．このピーク点は自由エネルギーの変曲点に一致している．一方，横方向応力 $\sigma_{11}(=\sigma_{22})$ はピークを示さなかった．引張応力 - 引張ひずみ曲線のピークから Ni/Ni₃Al の理想引張強度を評価すれば，その値は， $\epsilon_{33}=0.26$ ， $\sigma_{33}=33.0\text{GPa}$ となり，Ni($\epsilon_{33}=0.32$ ， $\sigma_{33}=35.1\text{GPa}$)，Ni₃Al($\epsilon_{33}=0.34$ ， $\sigma_{33}=33.6\text{GPa}$) と比べて応力，ひずみのいずれにおいても低くなった．

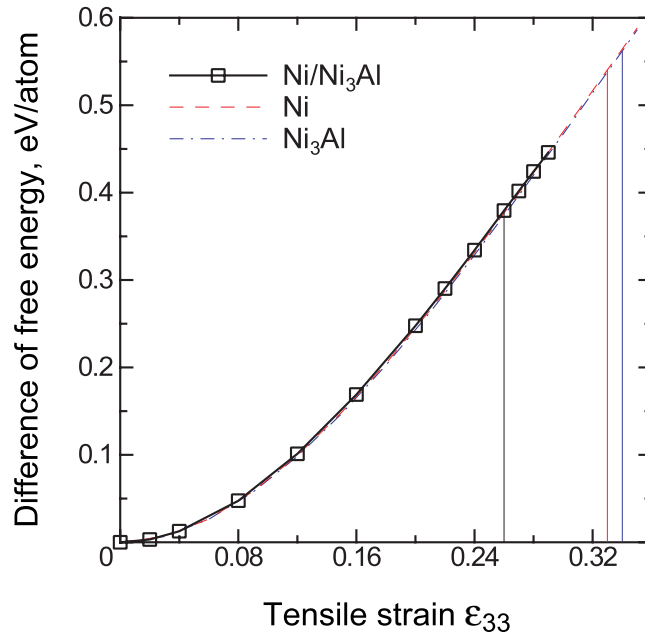


Fig.6.5 Relationships between total free energy and tensile strain. Thin vertical lines indicate the inflection points.

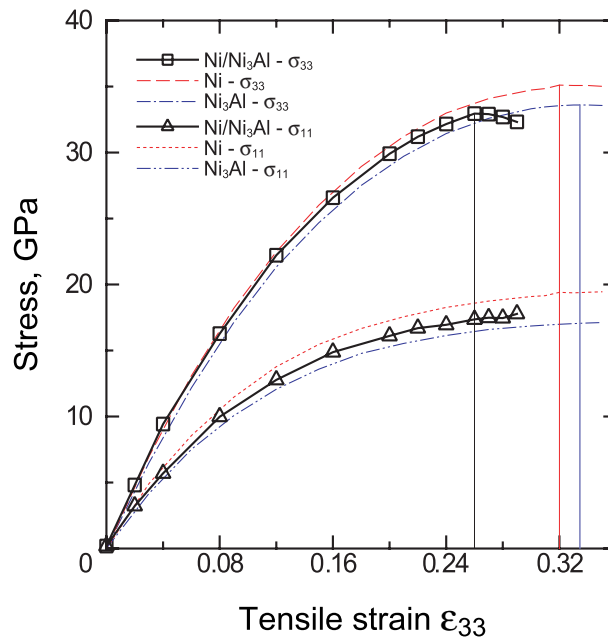


Fig.6.6 Relationships between stress and tensile strain. Thin vertical lines indicate the peak of stress σ_{33} .

6.2.3 電子構造変化

図 6.7 に [001] 引張変形下の電子密度分布の変化を示す。図では [100] 面の価電子密度分布について、平均密度に対する相対値を等高線で表示している。また、左に付した番号は図 6.3 で定義した原子層番号に対応する。[001] 引張変形において、 $\varepsilon_{33}=0.20$ 程度までは初期の分布形状が一様に引き伸ばされた分布になっている。しかし、 $\varepsilon_{33}=0.24$ 以降、原子層間 4-5(界面) と同 5-6(Ni_3Al) の電子密度分布に差が生じる。ピーク応力を迎えた直後の $\varepsilon_{33}=0.28$ では、原子層間 4-5 の密度が大幅に減少し(図中 -)、同 5-6 では増加している(図中+)。このことから、応力のピークが Ni-Al 界面のへき開に対応することがわかる。また、 $\varepsilon_{33}=0.28$ において、原子層間 2-3 と同 3-4、および、原子層間 6-7 と同 7-8 にも密度分布に差が生じ始めており、原子層間の結合のアンバランスが界面から [001] 方向に沿って波及していることがわかる。

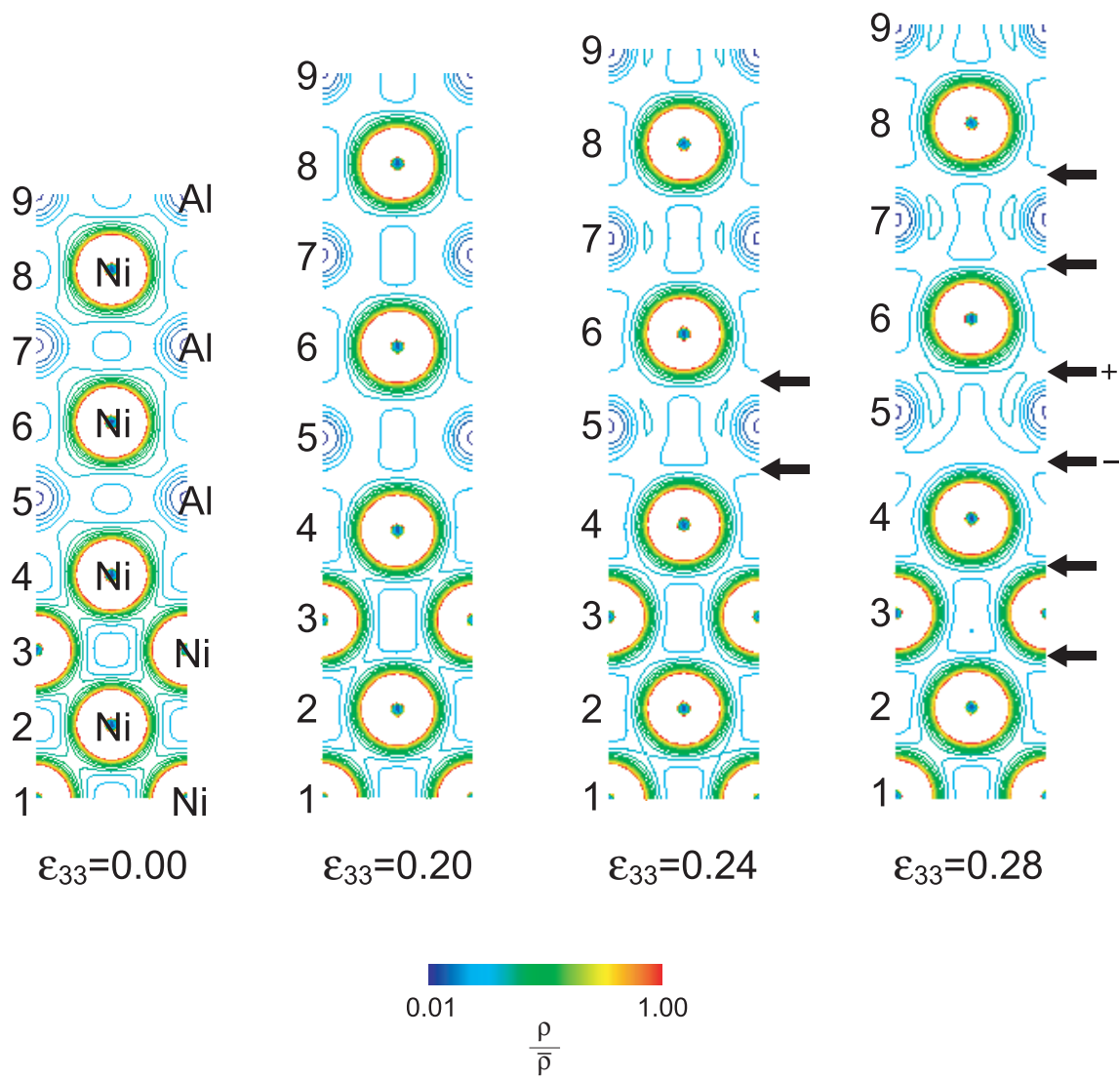


Fig.6.7 Changes in the distribution of valence electron density on (100) plane.

6.2.4 格子不安定性の変化

図 6.8 に [001] 引張変形下の弾性剛性係数 B_{IJ} の変化を示す．また，これらの値から求まる 4 つの安定性クライテリアの値 (式 (3.36) ~ (3.39) の左辺) の変化を図 6.9(a) ~ (d) に示す． $\varepsilon_{33}=0.24$ において Born 条件， $\varepsilon_{33}=0.28$ において spinodal 条件がそれぞれ負となり， B_{44} ， B_{66} 条件は解析したひずみの範囲では負になることはない．Born 不安定が現れるひずみ $\varepsilon_{33}=0.24$ では，図 6.8 に示すように B_{11} と B_{12} の大小関係が逆転している．この不安定により，横方向変形の対称性が崩れ，等方変形からよりエネルギーの低い安定な変形経路である非等方変形への変形経路分岐が生じると考えられる^{(24),(67)}．また，spinodal 不安定が現れるひずみ $\varepsilon_{33}=0.28$ では，引張方向に対する変形抵抗 B_{33} が負になっており，この不安定は，先述したように界面のへき開によりもたらされている．

Ni/Ni₃Al の [001] 引張変形における個々の安定条件に対する安定限界 (系が不安定になる直前の値) を，Ni，Ni₃Al 単結晶に対する同様の解析結果⁽⁶⁶⁾ と併せて表 6.3 および図 6.10 に示す．いずれの系も Born 不安定が最初に現れるという点で一致しているが，第 2 の不安定として Ni 単結晶では B_{44} 不安定，Ni₃Al 単結晶では B_{44} 不安定と spinodal 不安定が同時に現れるのに対し，Ni/Ni₃Al では spinoidal 不安定のみが現れ， B_{44} 不安定は現れない．また，Ni，Ni₃Al 単結晶では応力のピークよりはるかに小さいひずみで最初の Born 不安定が現れるのに対し，Ni/Ni₃Al では高ひずみ側にシフトし，応力のピークに非常に近くなっている．Born 不安定を Ni/Ni₃Al の弾性限界として理想引張強度を評価すれば，その値は， $\varepsilon_{33}=0.22$ ， $\sigma_{33}=31.2\text{GPa}$ となり，Ni ($\varepsilon_{33}=0.18$ ， $\sigma_{33}=28.9\text{GPa}$)，Ni₃Al ($\varepsilon_{33}=0.12$ ， $\sigma_{33}=21.3\text{GPa}$) と比べて応力，ひずみのいずれにおいても高くなり，引張応力のピークに基づく理想強度と大小関係が逆転する結果になる．これは Ni/Ni₃Al 界面が，横方向の非等方変形に対しては変形抵抗を増加させ，へき開に対しては減少させたためと考えられる．

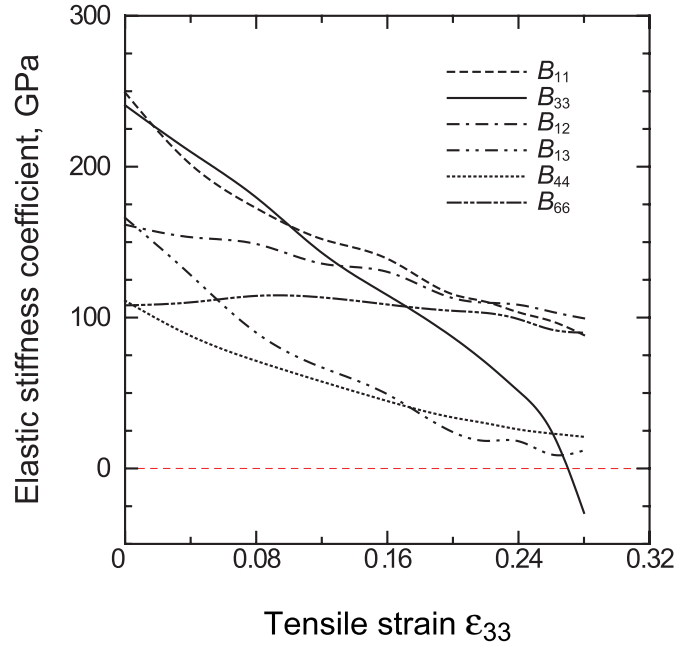
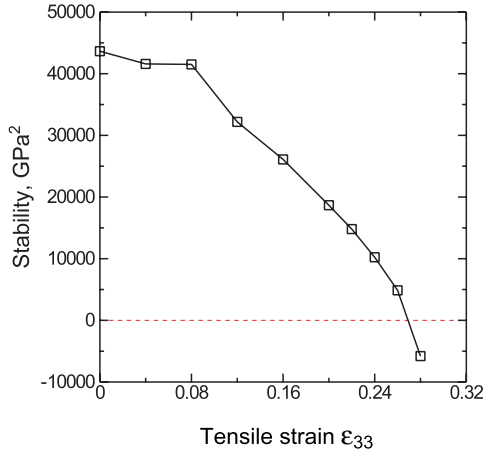


Fig.6.8 Calculated elastic stiffness coefficient B_{IJ} .

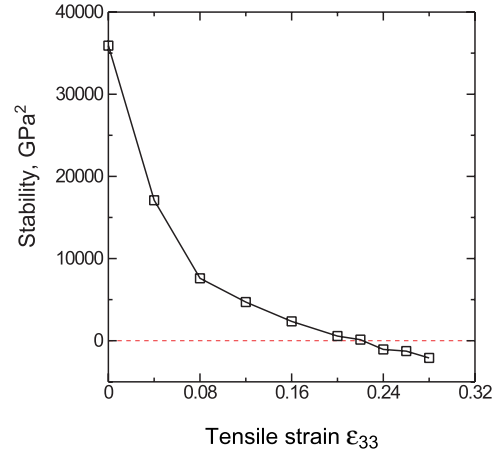
Table 6.3 Stability limits under [001] uniaxial tensile deformation.

		Born	spinodal	B_{44}	B_{66}
Ni/Ni ₃ Al	ϵ_{33}	0.22	0.26	-	-
	σ_{33}	31.2GPa	33.0GPa		
Ni*	ϵ_{33}	0.18	0.33	0.24	-
	σ_{33}	28.9GPa	35.1GPa	33.0GPa	
Ni ₃ Al*	ϵ_{33}	0.12	0.33	0.33	-
	σ_{33}	21.3GPa	33.6GPa	33.6GPa	

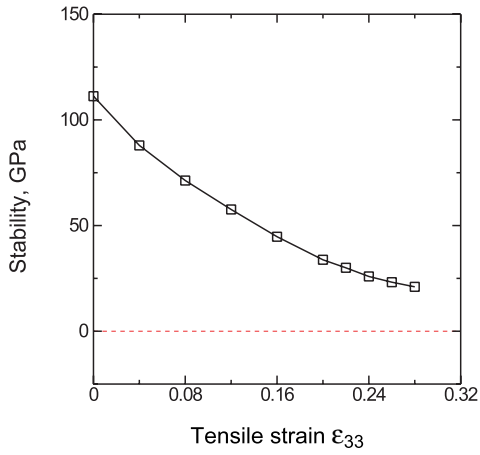
*Ref.⁽⁶⁶⁾



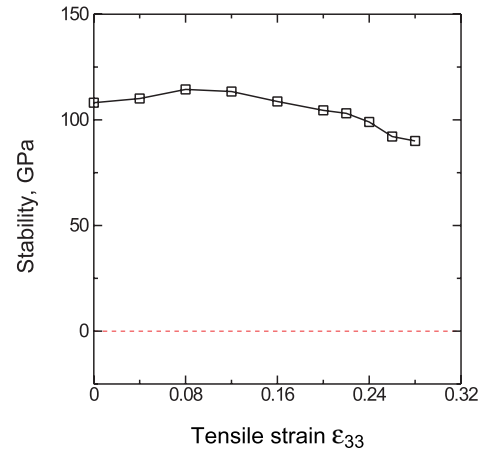
(a) spinodal stability



(b) Born stability



(c) B_{44} stability



(d) B_{66} stability

Fig.6.9 Changes in the minor determinants of $\det B_{IJ}$. (a) $B_{33}(B_{11} + B_{22}) - 2B_{13}^2$; spinodal stability, (b) $B_{11}^2 - B_{12}^2$; Born stability, (c) B_{44} stability and (d) B_{66} stability.

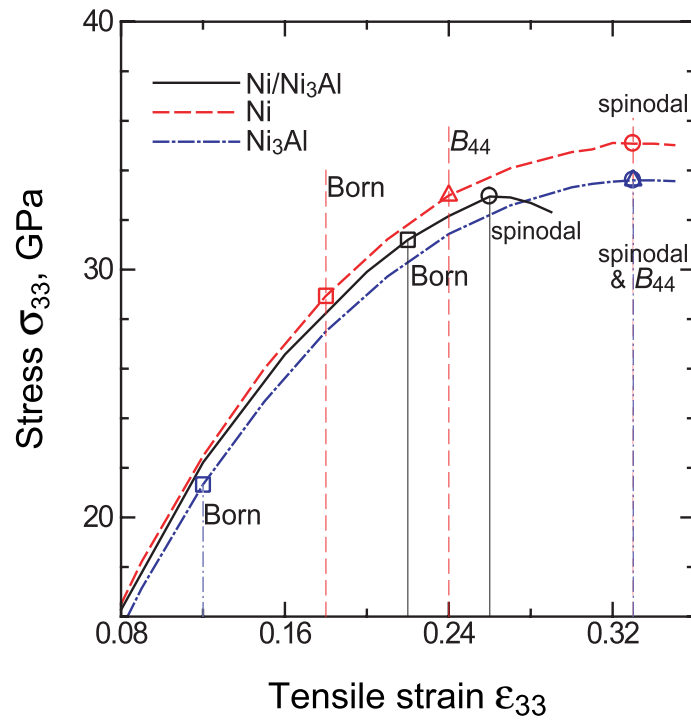


Fig.6.10 Stability limits on stress–strain curve.

6.3 結言

Ni/Ni₃Al 界面を有するスーパーセルについて、平衡状態における弾性係数の評価、[001] 方向の単軸引張変形解析、ならびに、引張変形下の格子不安定性解析を行い、以下の結果を得た。

1. 無負荷平衡状態においては、Ni/Ni₃Al 界面構造の弾性係数の値は Ni, Ni₃Al 単結晶の個々の弾性係数の複合則とほぼ一致し、界面の寄与は小さい。
2. 引張応力 - 引張ひずみ曲線のピークから評価される Ni/Ni₃Al の [001] 方向の理想引張強度は、 $\epsilon_{33}=0.26$, $\sigma_{33}=33.0\text{GPa}$ となり、Ni, Ni₃Al 単結晶と比べて応力、ひずみのいずれにおいても低くなった。また、電子構造変化から、このピークは界面のへき開によりもたらされることが示された。
3. 各ひずみ状態における系の安定性を評価した結果、 $\epsilon_{33}=0.24$ で Born 不安定、 $\epsilon_{33}=0.28$ で spinodal 不安定となった。Ni, Ni₃Al 単結晶と比較すると、横方向変形に対する Born 不安定は高ひずみ側へ、へき開に対応する spinodal 不安定は低ひずみ側へシフトしている。
4. 以上を総合して、Ni/Ni₃Al 界面の存在は横方向の非等方変形に対する変形抵抗を増加させるが、へき開方向に対応するそれを低下させるものと結論づけられる。

第7章

結 論

本研究では，Ni 基超合金の機械的特性，強化機構の解明につながる新たな知見を得ることを目的として，平面波基底 Ultrasoft 擬ポテンシャル法に基づく第一原理分子動力学法により，Ni 基超合金の γ/γ' 界面を対象に，組成，構造，変形状態の 3 つに軸をおいたアプローチを行い，各パラメーターとその微視的な力学特性との相互関係について検討した．本研究で得られた結果を以下に総括する．

第 2 章では，第一原理分子動力学法の基礎理論，および，電子状態計算の高速化手法について説明し，第 3 章では，格子の安定性の概念と，弾性剛性係数を用いた格子不安定性解析の方法について述べた．

第 4 章では，組成と力学特性の関係性を明らかにすべく，Ni および Ni_3Al 単結晶に第三元素として B, Cr, W を添加した系を対象に第一原理解析を行い，平衡格子定数，格子ミスフィット，電子密度分布および体積弾性率について検討した．その結果，B を双方に含む Ni/ Ni_3Al の組み合わせが非常に小さい正のミスフィット値 (+0.008) をとり，(W を添加した Ni)/(Cr を添加した Ni_3Al) の組み合わせが非常に小さい負のミスフィット値 (-0.008) をとることが示された．また，B を添加した場合，Ni, Ni_3Al の体積弾性率はそれぞれ 11%減少，19%増加し，固溶相によってその影響は著しく異なった．一方，W を添加した場合，Ni, Ni_3Al の体積弾性率は著しく増加 (24%, 39%) した．

第 5 章では，欠陥構造の力学特性評価として， Ni_3Al の逆位相境界 (APB) について，APB エネルギーおよび APB 近傍の格子構造について解析し， Ni_3Al の (111)APB エネルギーを 127~137mJ/m² と算出した．また，APB による格子ひずみは APB を挟む 4

原子層に局所的に現れ、原子の変位は最大で約 0.07\AA に達するが、 $[111]$ 方向に対して急速に減衰し、APB から 3 原子層離れた領域ではその影響はほとんどなくなることが示された。

第 6 章では、Ni/Ni₃Al 界面構造の力学的特性を直接的に評価すべく、Ni/Ni₃Al 界面モデルの $[001]$ 方向単軸引張変形解析を行った。その結果、無負荷平衡状態においては、Ni/Ni₃Al 界面構造の弾性係数に対する界面の寄与は小さく、その値は Ni, Ni₃Al 単結晶の個々の弾性係数の複合則とほぼ一致した。また、引張応力 - 引張ひずみ曲線のピークから評価される Ni/Ni₃Al の $[001]$ 方向の理想引張強度は、 $\epsilon_{33}=0.26$, $\sigma_{33}=33.0\text{GPa}$ となり、Ni, Ni₃Al 単結晶と比較して応力、ひずみのいずれにおいても低くなった。電子構造変化から、この応力ピークが界面のへき開に対応することが示された。さらに、弾性剛性係数の正值性に基づく格子不安定解析を行い、 $[001]$ 引張変形下の格子安定性を評価した結果、 $\epsilon_{33}=0.24$ で Born 不安定、 $\epsilon_{33}=0.28$ で spinodal 不安定となった。Ni/Ni₃Al 界面の存在により、横方向変形に対する Born 不安定は高ひずみ側へ、へき開に対応する spinodal 不安定は低ひずみ側へシフトしており、横方向の非等方変形に対する変形抵抗が増加する一方、へき開方向に対応する変形抵抗が低下すると結論付けられた。

本研究で得られた格子ミスフィットや、APB エネルギー等の物性値は、上位スケールのシミュレーションに適用可能であり、実験的データのない未知材料に対して同様の解析を行うことによって、信頼性の高い物性予測に基づいたシミュレーション、さらには材料開発・設計への発展が期待できる。また、本研究では界面構造が格子不安定性に大きく影響することを示したが、その不安定な変形モードはセル全体の変形を仮定したもので、局所的な不安定変形は考慮していない。これについては、局所弾性剛性係数の導入等が考えられるが、系全体の不安定と局所の不安定の関係については明らかになっておらず、今後、検討が期待される場所である。

参考文献

- (1) 日本材料学会 編, 材料と評価の最前線, (2001), 培風館.
- (2) Naka,S., Thomas,M. and Khan,T., High Temperature Intermetallics, (1991), Royal Society, London, UK.
- (3) 和泉修, 金属間化合物, (1988), 産業図書.
- (4) 原田広史, 鉄と鋼, **65** (1979), 1059.
- (5) Zhang,J.X., Murakumo,T., Koizumi,Y., Kobayashi,T. and Harada,H., *Acta Mater.*, **51** (2003), 5073.
- (6) Zhang,J.X., Murakumo,T., Koizumi,Y., Kobayashi,T., Harada,H. and Masaki,S.Jr., *Metall. Mater. Trans. A*, **33** (2003), 3741.
- (7) 横川忠晴, 原田広史, 大野勝美, 溶接学会誌, **67-2** (1998), 34.
- (8) Yokokawa,T., Osawa,M., Nishida,K., Kobatashi,T. Koizumi,Y. and Harada,H., *Scripta Materialia*, **49** (2003), 1041.
- (9) Abraham,F.F., Materials Science for the 21st Century; The Society of Materials Science, **A** (2001), 195.
- (10) Vashishta,P., Bachilechner,M.E., Nakano,A. and Campbell,T.J., Kalia, R. K., Kodiyalam,S., Ogata,S. and Shimojo,F., Materials Science for the 21st Century; The Society of Materials Science, **A** (2001), 213.
- (11) Li,J., Cai,W., Chang,J. and Yip,S., Materials Science for the 21st Century; The Society of Materials Science, **A** (2001), 220.
- (12) 菊池栄, 固体物性の基礎, (1993), コロナ社.
- (13) 上田顕, コンピュータシミュレーション, (1990), 朝倉書店.
- (14) Kohn,W. and Sham,L.J., *Phys. Rev.*, **140** (1965), 1133.
- (15) Ogata,S., Kitagawa,H., *Comp. Mat. Sci.*, **15** (1999), 435.

- (16) Kohyama,M., Hoekstra,J., *Phys. Rev. B*, **61**–4 (2000), 2672.
- (17) Ogata,S. and Shibutani,Y., *Phys. Rev. B*, **68** (2003), 165409.
- (18) Spišák,D. and Hafner,J., *Surface Science*, **582** (2005), 69.
- (19) Born,M. and Huang,K., *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (1954), Oxford UP.
- (20) Milstein,F., *Phys. Rev. B*, **3**–4 (1971), 1130.
- (21) Wang,J., Yip,S., Phillpot,S.R. and Wolf,D., *Phys. Rev. B*, **71**–25 (1993), 4182.
- (22) Wang,J., Li,J., Yip,S., Phillpot,S. and Wolf,D., *Phys. Rev. B*, **52**–17 (1995), 12 627.
- (23) Wallace,D.C., *Thermodynamics of Crystals*, (1972), Wiley, New York.
- (24) Yashiro,K., Oho,M. and Tomita,Y., *Comp. Mat. Sci.*, **49**–4 (2004), 397.
- (25) 屋代如月, 山上勝也, 久保圭佑, 富田佳宏, 日本機械学会論文集 A 編, **71**(702) (2005), 213.
- (26) Černý,M., Pokluda,J. and Šandera,P., *Mat. Sci. Eng. A*, **387** (2004), 923.
- (27) Kitamura,T., Umeno,Y. and Fushino,R., *Mat. Sci. Eng. A*, **379** (2004), 229.
- (28) Hohenberg,P. and Kohn,W., *Phys. Rev.*, **136** (1964), 864.
- (29) Perdew,J.P. and Zunger,A., *Phys. Rev. B*, **23** (1981), 5048.
- (30) Perdew,J.P., *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985), 1665.
- (31) Perdew,J.P. and Yue,W., *Phys. Rev. B.*, **32** (1986), 8800.
- (32) Asada,T. and Terakuma,K., *Phys. Rev. B.*, **46** (1992), 13599.
- (33) キッテル, 固体物理学入門 上 第7版 (1998), 丸善.
- (34) Bachelet,G.B., Hamann,D.R. and Schlüter,M., *Phys. Rev. B*, **26** (1982), 4199.
- (35) Troullier,N. et al., *Phys. Rev. B*, **43** (1991), 1993.

- (36) Vanderbilt,D., *Phys. Rev. B*, **4** (1990), 7892.
- (37) L.D.ランダウ, E.M.リフシッツ 著, 佐々木健, 好村磁洋 訳, 量子力学1, (1992), 東京図書.
- (38) 香山正憲, 固体材料の電子状態の基礎, (1993), 材料学会勉強会資料.
- (39) Nielsen,O.H. and Martin,R.M., *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983), 697.
- (40) Nielsen,O.H. and Martin,R.M., *Phys. Rev. B*, **32** (1985), 3780.
- (41) Dacosta,P.G., Nielsen,O.H. and Kunc,K., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **19** (1986), 3163.
- (42) Kleinman,L. and Bylander,D.M., *Phys. Rev. Lett.*, **48** (1982), 1425.
- (43) 尾口多美夫, 佐々木泰造, 固体物理, **25** (1990), 857.
- (44) Fu,C.L. and Ho,K.M., *Phys. Rev. B*, **28** (1983), 5480.
- (45) Teter,M.P. et al., *Phys. Rev. B*, **40** (1989), 12255.
- (46) King-Smith,R.D. and Vanderbilt,D., *Phys. Rev. B*, **49** (1994), 5828.
- (47) Gillan,M.J., *J. Phys. Condens. Matter*, **1** (1989), 689.
- (48) Stich,I. et al. , *Phys. Rev. B*, **39** (1989), 4997.
- (49) Bylander,D.M. et al., *Phys. Rev. B*, **42** (1990), 1394.
- (50) 屋代如月, 京都大学学位論文, 金属結晶の変形と破壊の分子動力学シミュレーション並びに局所格子不安定性解析, (1998).
- (51) Li,W. and Wang,T., *J. Phys.: Condens. Matter*, **10** (1998), 9889.
- (52) Kresse,G. and Hafner,J., *Phys. Rev. B*, **47** (1993), 558. ; *ibid.* **49** (1994), 14251.
- (53) Kresse,G. and Furthmüller,J., *Comput. Mat. Sci.*, **6** (1996) 15.
- (54) Kresse,G. and Hafner,J., *Phys. Rev. B*, **54** (1996), 11169.
- (55) Monkhorst,H.J. and Pack,J.D., *Phys. Rev. B*, **13** (1976), 5188.

- (56) Perdew, J.P., *Physica B: Condensed Matter*, **172** (1991), 1.
- (57) Kresse, G. and Furthmüller, J., VASP the GUIDE, (2003).
- (58) 矢島悦次郎, 市川理衛, 古沢浩一, 若い技術者のための機械・金属材料, (1998), 丸善.
- (59) Voter, A. and Chen, S.P., *Mat. Res. Soc. Proc.*, **82** (1987), 175.
- (60) Karnthaler, H.P., Mühlbacher, E.T.H. and Rentenberger, C., *Acta Mater.*, **44**, (1996), 547.
- (61) Sun, J., Lee, C.S., Lai, J.K.L. and Wu, J.S., *Intermetallics*, **7** (1999), 1329.
- (62) Sluiter, M., Hashi, Y. and Kawazoe, Y., *Comp. Mat. Sci.*, **14** (1999), 283.
- (63) Fu, C.L., *Phys. Rev. B*, **52** (1995), 3151.
- (64) Yashiro, K., Kurose, F., Nakashima, Y., Kubo, K., Tomita, Y. and Zbib, H.M., *Int. J. Plasticity*, **22** (2006), 713.
- (65) Yashiro, K., Naito, M. and Tomita, Y., *Int. J. Mech. Sci.*, **44** (2002), 1845.
- (66) 山上勝也, 神戸大学修士論文, 第一原理分子動力学法を用いたNi及びNi₃Alの理想格子不安定解析, (2004).
- (67) 屋代如月, 大穂正史, 山上勝也, 富田佳宏, *材料*, **52** (2002), 241.

付録 A

原子単位系

従来の単位系を用いると，電子の質量は $m_e = 9.1095 \times 10^{-31} \text{kg}$ ，原子の大きさの目安となるボーア半径は $a_0 = 5.2918 \times 10^{-11} \text{m}$ となり，原子または分子を扱う場合に大変不便である．このため，原子単位 (atomic unit; a.u.) とよばれる単位系が用いられる．今，水素原子に対する Schrödinger 方程式は，

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \Psi = E\Psi \quad (\text{A.1})$$

となる．ここで \hbar は，Plank の定数 h を 2π で割ったものであり， m_e は電子の質量， $-e$ は電子の電荷である．この方程式を無次元化するために，

$$x, y, z, \longrightarrow \lambda x', \lambda y', \lambda z' \quad (\text{A.2})$$

とすると，式 (A.1) は，

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e\lambda^2} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda r'} \right\} \Psi' = E\Psi' \quad (\text{A.3})$$

運動エネルギー，およびポテンシャルエネルギー演算子の前の係数は， λ を，

$$\frac{\hbar^2}{m_e\lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda} = E_a \quad (\text{A.4})$$

を満たすように置くと，くり出すことができる．ここで E_a はハートリー (hatrie) と呼ばれるエネルギーの原子単位である．また，式 (A.4) を λ について解くと，

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = a_0 \quad (\text{A.5})$$

となり， λ は Bohr 半径 a_0 に等しく，長さの原子単位である．式 (A.3)，式 (A.4) により，

$$E_a \left\{ -\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right\} \Psi' = E \Psi' \quad (\text{A.6})$$

となるので， $E' = E/E_a$ とすると，無次元の方程式，

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right\} \Psi' = E' \Psi' \quad (\text{A.7})$$

を得ることができ，これが，原子単位系での Schrödinger 方程式である．表 A に原子単位系と SI 単位系との関係を示す．

物理量	a.u. (Hartree)	SI 単位
長さ	1.0	$5.2918 \times 10^{-11} \text{ m}$
質量	1.0	$9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$
時間	1.0	$2.4189 \times 10^{-17} \text{ sec}$
エネルギー	1.0	$4.3598 \times 10^{-18} \text{ J}$
電荷	1.0	$1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
力	1.0	$8.2388 \times 10^{-8} \text{ N}$
応力	1.0	$2.9417 \times 10^{13} \text{ Pa}$

エネルギーの単位としては，1 原子単位の半分で，ちょうど 1s 電子のエネルギーの絶対値となる 1Ry(リュドベルグ) を用いることが多く，その値は， $1\text{Ry} = 2.17987 \times 10^{-18} \text{ J} = 13.6058 \text{ eV}$ である．

付録 B

関連発表論文・関連講演論文

関連発表論文

- (1) 屋代如月, 山上勝也, 久保圭佑, 富田佳宏, "Ni および Ni₃Al 単結晶の第一原理格子不安定解析", 日本機械学会論文集 A 編, 71(702) (2005), pp.213–218.
- (2) K. Yashiro, F. Kurose, Y. Nakashima, K. Kubo, Y. Tomita and H. M. Zbib, "Discrete Dislocation Dynamics Simulation of Cutting of γ' Precipitate and Interfacial Dislocation Network in Ni-Based Superalloys", International Journal of Plasticity, Volume 22, Issue 4, (2006), pp.713-723.
- (3) K. Yashiro, K. Yamagami, K. Kubo and Y. Tomita, "Ab-Initio Lattice Instability Analysis on Ni and Ni₃Al Single Crystals", JSME International Journal, Volume 49, No.1, (2006), pp.100–106.

関連講演論文

- (1) 久保圭佑, 屋代如月, 富田佳宏, "第三元素を添加した Ni/Ni₃Al 結晶格子の第一原理計算による構造解析", 日本機械学会 2004 年度年次大会 講演論文集, Vol.6, (2004), pp.221–222.
- (2) 久保圭佑, 屋代如月, 富田佳宏, "Ni および Ni₃Al 単結晶の第一原理格子不安定解析 (単純せん断)", 日本機械学会 2005 年度年次大会 講演論文集, Vol.6, (2005), pp.219–220.

謝 辞

本論文は、著者が学部4年生時に神戸大学工学部 機械工学科 固体力学研究室に配属されて以来、同大学大学院 博士前期課程を通じて行ってきた研究をまとめたものです。本研究を進めていくにあたって、ご指導を賜りました富田佳宏教授ならびに屋代如月助教授に、心より感謝の意を表します。浅学不才の著者が本修士論文を完成するに至ったのはひとえに両先生のお陰であり、両先生の厳しくも温かいご指導のもと研究を進めることができたのは、著者にとってこの上ない幸福とするところであります。

同研究室の長谷部忠司助教授には、著者の浅薄な議論を受けていただき、また研究内容について大局的な観点から様々なご助言を賜りました。心より感謝いたします。

安達泰治助教授(現 京都大学助教授)には、研究内容について洞察に満ちた視点から多くのご助言を賜りました。心より感謝いたします。

また、研究生活における種々の相談を受けていただき、研究室の環境作りにご尽力くださいました古宇田由夫技官に感謝いたします。

さらに、研究室に配属された当初から、倦むことなく基礎からご指導いただいた山上勝也氏(現 松下電工株式会社)に感謝いたします。また、励まし合い助け合いながら共に研究生活を過ごした、同輩の内之浦哲也君(現 全日本空輸株式会社)、児山欣典君、徳田秀一君、樋口洋平君、藤 良太君(現 株式会社ゼニヤ)、藤田武孝君、古田淳嗣君、山本浩平君、Joy Rizki Pangestu 君、毛 瑛君、ならびに、同じ第一原理計算分野で有益な議論を交わした久馬雅彦君に心からお礼申し上げます。

固体力学研究室で研究生活を共に過ごしお世話になった、齊藤賢司氏(株式会社神戸製鋼所)、佐藤克也氏(現 山口大学助手)、内田 真氏、同 MD グループの黒瀬史治氏(現 株式会社ブリヂストン)、田端康史氏(現 住友電気工業株式会社)、中島裕介君、西村正臣君、同講座諸氏に御礼申し上げます。

最後に、8年間の長きに渡る学生生活を経済的かつ精神的に支えてくれた、両親をはじめ家族に最大限の感謝と敬意を表します。ありがとうございました。