

SUMMARY

Toward the goal for “lattice instability map”, *ab-initio* molecular statics simulations are implemented for unit lattice of hcp(Ti, Zr, Hf), bcc(Cr, Mo, W) and fcc(Cu, Ag, Au) under the [001] uniaxial tension/compression and hydrostatic tension. The critical strain for lattice instability is evaluated from the positive definiteness of the elastic stiffness coefficients at each strain. With the previous results for the elements of the other hcp, bcc and fcc metals, we have found that all the elements show linear distribution in the critical strain and stress for lattice instability, if we normalize the stress σ_{33} by the initial elastic coefficients C_{33} . The inclination of the $\epsilon_{33} - \sigma_{33}/C_{33}$ line is 0.379 for [001] uniaxial tension, 0.637 for [001] uniaxial compression. It is also some for the hydrostatic tension, all the elements shows linear distribution in the volumetric strain ϵ_v vs. mean stress σ_m for lattice instability, normalized by initial bulk modules B_0 . The coefficients of $\epsilon_v - \sigma_m/B_0$ line is evaluated as 0.389. These values can help the estimation of elastic limit of the other alloy elements.

要約

第一原理計算により、あらゆる元素について弾性限界である格子不安定ひずみを調べ、合金設計の指針とする研究の一環として、4族(Ti, Zr, Hf)、6族(Cr, Mo, W)と11族(Cu, Ag, Au)元素の[001]方向単軸引張・圧縮、静水圧引張を行い、格子不安定となる臨界ひずみを算出した。

これまでの解析で得られている元素の格子不安定ひずみを含めて、格子不安定となるひずみにおける臨界応力 σ_{33} を、無負荷平衡状態での弾性係数 C_{33} で無次元化して整理すると、臨界ひずみ ϵ_{33} に対して σ_{33}/C_{33} が一直線上に分布することが分かった。この直線の傾きは[001]単軸引張では0.379、単軸圧縮では0.637であった。静水圧引張解析の場合、同じように格子不安定となる時の平均応力 σ_m を引張前の体積弾性率 B_0 で無次元化すると、体積ひずみ ϵ_v に対して σ_m/B_0 が直線となり、その傾きは0.389であった。この直線関係の物理的意味はまだ定かではないが、合金強度評価のめやすとなる可能性がある。

修士論文

第一原理計算による格子不安定マップの構築：
IV族 hcp, VI族 bcc, XI族 fcc 金属の解析

指導教員：屋代 如月

横川 望

2009年2月

神戸大学大学院 工学研究科 博士課程前期課程 機械工学専攻

**Formulation of Lattice Instability Map
by Ab-initio Calculation:
Analysis on IV-hcp, VI-bcc and XI-fcc Metals**

February 2009

**Department of Mechanical Engineering,
Graduate School of Engineering,
Kobe University, Kobe, Japan**

Nozomi YOKOGAWA

目次

第1章 緒論	1
第2章 理想格子不安定性解析の概要	4
2.1 不安定条件	4
2.2 応力と弾性係数	5
2.3 応力-ひずみ関係と弾性剛性係数	7
2.4 弾性剛性係数による格子不安定性評価	9
第3章 [001] 単軸引張解析	11
3.1 解析手法	11
3.2 解析結果と考察	15
3.2.1 4族 hcp 構造元素	15
3.2.2 6族 bcc 構造元素	18
3.2.3 11族 fcc 構造元素	21
3.2.4 格子不安定点の分布とその他の元素	25
3.3 結言	32
第4章 [001] 単軸圧縮解析	33
4.1 解析条件	33
4.2 解析結果と考察	34
4.2.1 4族 hcp 構造元素	34
4.2.2 6族 bcc 構造元素	37
4.2.3 11族 fcc 構造元素	41
4.2.4 格子不安定点の分布とその他の元素	45
4.3 結言	50
第5章 静水圧引張解析	51
5.1 解析条件	51
5.2 解析結果と考察	52

5.2.1	4 族 hcp 構造元素	52
5.2.2	6 族 bcc 構造元素	55
5.2.3	11 族 fcc 構造元素	58
5.2.4	格子不安定点の分布とその他の元素	61
5.3	結言	66
第6章 結論		67
参考文献		69
第A章 第一原理分子動力学法の概要		71
A.1	断熱近似と平均場近似	71
A.2	密度汎関数法	72
A.3	局所密度近似	73
A.4	逆格子空間	74
A.5	ハミルトニアン	75
A.6	系のエネルギー	80
A.7	応力	81
A.8	擬ポテンシャル法	82
A.8.1	TM 型擬ポテンシャル	82
A.8.2	ウルトラソフト型擬ポテンシャル	87
A.9	電子占有数	88
A.10	FFT	89
A.11	電子系の最適化手法	89
第B章 関連講演論文		94
謝 辞		99

第1章

緒論

理論・実験に次ぐ第3のアプローチである計算科学の進展は目覚しく、地球全体をシミュレーション対象とした将来の気候予想、台風の発生メカニズムの解明など大規模な解析も進められている。地球シミュレータによる解析結果は近未来の地球温暖化に警鐘を鳴らし、また我々の生活環境においても津波や海面上昇による被害予測など身近なものとなりつつある。材料科学の分野においても、有限要素法による自動車の衝突シミュレーションが衝突実験に応用されるなど、自動車の安全性の向上に多大に貢献している。

現時点ではあらゆる物理現象を網羅した「真」のシミュレーションではなく、数多くの支配法則のうち影響力の大きな現象のみを「モデル化」したものである。しかしながら、計算機のとどまることを知らない進歩を背景に、ミクロな要素からボトムアップした「真の」仮想現実をコンピュータ上に構築しようという夢が、地球シミュレータを超えるペタフロップスコンピュータプロジェクトの推進力となっている。

物質を構成する最小単位である原子・電子レベルから物性を探求しようという試みは古くからなされたおり、1957年に Alder によって初めて分子動力学シミュレーションが行われた⁽¹⁾。これは剛体球を用いて液相から固相への相転位が生じることを再現したものであるが、それ以降、分子動力学法は、材料設計の分野においても界面や表面での原子の挙動や、転位の発生の研究など数多く応用されている。

経験的な原子間ポテンシャルを用いる分子動力学法は、多数の原子を扱うことが可能であるが、大ひずみ変形下などフィッティングした範囲から外れると、材料の挙動を再現する保障がない。一方、量子力学に基づき、原子種と原子配置のみを必要情報とする第一原理計算は、経験的なポテンシャルを一切必要とせず、系の電子状態やエネルギーを精密に算出することが可能であるため、シミュレーションのみで材料設計

を行う「デジタルエンジニアリング」に最も期待されている解析手法である。しかしながら計算量が膨大となるため、現時点では数十～数百程度の原子に、周期性を仮定した解析にならざるを得ない。そのように自由度が低い「静力学的な」解析では引張下の応力-ひずみ関係を求めた場合、引張強度を過大に評価する可能性がある。図 1.1 はそれを模式的に示したものである。一方向に引張った場合、静力学解析で得られる応力-ひずみ曲線は着色した面上の黒い実線である。この応力-ひずみのピークを「理想強度」としている解析がほとんどであるが、実際には他方向の自由度を考えると、緑の線で示したようにより近いエネルギー経路が存在する。その分岐点をエネルギーの 2 次微分の正值性から求めるのが理想格子不安定解析である。

第一原理計算による格子不安定性の解析の例として、Luo らは bcc の単軸引張における fcc 構造への相変態の開始を第一原理計算により評価している⁽³⁾。また Černý らは fcc 金属 (Al, Au, Ag) の静水圧引張下における解析により、格子不安定となる臨界応力を算出している⁽⁴⁾。また、著者らのグループでは、早くから強度指標としての格子不安定性に着目し、合金設計の指標とすべく様々な元素の格子不安定マップの構築

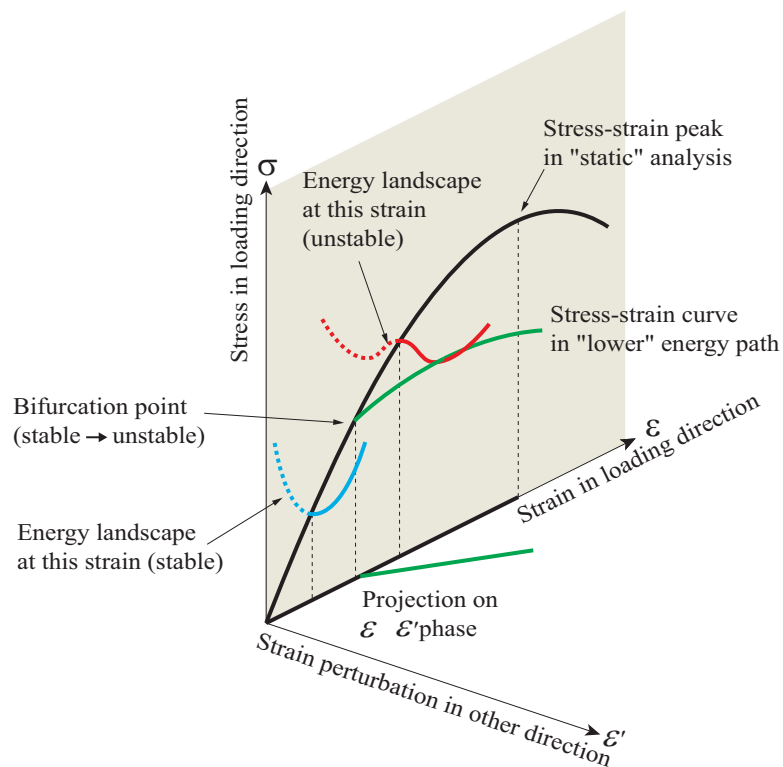


Fig.1.1 Schematic illustration of bifurcation point on static uniaxial tension analysis

に取り組んできた。本研究では、周期律表中の 4 族 hcp 構造元素 (Ti, Zr, Hf), 6 族 bcc 構造元素 (Cr, Mo, W), 11 族 fcc 構造元素 (Cu, Ag, Au) の格子不安定条件を第一原理計算により算出する。本論文の構成を以下に示す。

第 2 章では、格子の不安定解析の概要を説明し、弾性剛性係数による格子不安定性解析について述べる。第 3 章では、Poisson 収縮を考慮した [001] 単軸シミュレーションを第一原理計算により行い、格子不安定となる臨界ひずみ、臨界応力を算出する。第 4 章、第 5 章ではそれぞれ、[001] 単軸圧縮、静水圧引張シミュレーションを行い格子不安定ひずみを求める。第 6 章では、本研究で得られた結果を総括する。また、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を付録に付けた。

第2章

理想格子不安定性解析の概要

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⁽⁵⁾。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⁽⁶⁾の正值性によって評価する手法を提案した⁽⁷⁾。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⁽⁶⁾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。

2.1 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2.1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、

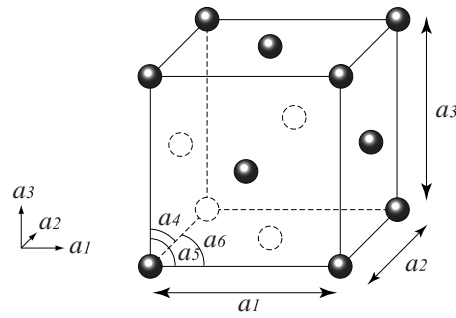


Fig.2.1 Unit cell of fcc lattice

$\{a_m\}$ 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慮することによって求められる⁽⁶⁾⁽⁵⁾。状態 $\{a_m\}$ 近傍での内部エネルギーの Taylor 級数展開は

$$U(\{a_m + \Delta a_m\}) = U(\{a_m\}) + \sum_{m=1}^6 F_m \Delta a_m + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^6 \sum_{n=1}^6 A_{mn} \Delta a_m \Delta a_n + \dots \quad (2.1)$$

と表される。ただし、

$$F_m = \left. \frac{\partial U}{\partial a_m} \right|_{\{a_m\}}, \quad A_{mn} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial a_m \partial a_n} \right|_{\{a_m\}} \quad (2.2)$$

であり、 $\left. \frac{\partial U}{\partial a_m} \right|_{\{a_m\}}$ 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。

$$[U(\{a_m + \Delta a_m\}) - U(\{a_m\})] - \sum_{m=1}^6 F_m \Delta a_m = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^6 \sum_{n=1}^6 A_{mn} \Delta a_m \Delta a_n \quad (2.3)$$

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。

2.2 応力と弾性係数

熱力学の第 1 法則と第 2 法則から、

$$dU = TdS - dW \quad (2.4)$$

である⁽⁸⁾．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 は負荷応力 σ_{ij} を用いて以下のように表せる．

$$f_i = \sigma_{ij} dS_j \quad (2.5)$$

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

$$\Delta X_i = \Delta u_{ij} X_{ij} \quad (2.6)$$

である．したがって， dS においてなされる仕事は

$$\Delta W = -f_i \Delta X_i = -\sigma_{ij} dS_j \Delta u_{ik} X_k \quad (2.7)$$

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．

$$dW = -\int_S \sigma_{ij} \Delta u_{ik} X_k dS_j = -\int_V \sigma_{ij} \Delta u_{ij} dV = -\sigma_{ij} \Delta u_{ij} V(\mathbf{X}) \quad (2.8)$$

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 (2.8) 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

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} (u_{ij} + u_{ji} + u_{ki} u_{kj}) \quad (2.9)$$

の微小量を Δu_{ij} に等しいとおく．

$$d\eta_{ij} = \frac{1}{2} (\Delta u_{ij} + \Delta u_{ji}) \cong \Delta u_{ij} \quad (2.10)$$

これより，式 (2.4) は次のようになる．

$$dU = TdS + V(\mathbf{X}) \sigma_{ij} d\eta_{ij} \quad (2.11)$$

したがって，断熱過程では

$$dU = V(\mathbf{X}) \sigma_{ij} d\eta_{ij} \quad (2.12)$$

となり，基準配置における応力テンソルと弾性係数は，

$$\sigma_{ij}(\mathbf{X}) = \frac{1}{V(\mathbf{X})} \left(\frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}} \right)_{\eta'} \quad (2.13)$$

$$C_{ijkl}(\mathbf{X}) = \frac{1}{V(\mathbf{X})} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right)_{\eta'} \quad (2.14)$$

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 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．

$$U(\mathbf{X}, \eta_{ij}) = U(\mathbf{X}) + V(\mathbf{X}) \sigma_{ij} \eta_{ij} + \frac{1}{2} V(\mathbf{X}) C_{ijkl} \eta_{ij} \eta_{kl} + \cdots \quad (2.15)$$

Lagrange ひずみテンソルの対称性から，式 (2.13) の応力テンソルは対称テンソルである．また，式 (2.14) 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⁽⁸⁾ と呼ばれる次の対称性を持つ．

$$C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{klij} \quad (2.16)$$

2.3 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 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，

$$J_{ij} = J_{ji} = \frac{\partial X_i}{\partial \bar{X}_j} \quad (2.17)$$

である．対応する Lagrange ひずみテンソル n_{ij} は，

$$n_{ij} = \frac{1}{2} (J_{ki} J_{kj} - \delta_{ij}) \quad (2.18)$$

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．(2.18) と同様に考えると， $\bar{\eta}_{ij}$ と η_{ij} に関して，

$$\begin{aligned} \bar{\eta}_{ij} + \frac{1}{2} \delta_{ij} &= \frac{1}{2} \frac{\partial x_k}{\partial \bar{X}_i} \frac{\partial x_k}{\partial \bar{X}_j} \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial x_k}{\partial X_r} \frac{\partial X_r}{\partial \bar{X}_i} \frac{\partial x_k}{\partial X_s} \frac{\partial X_s}{\partial \bar{X}_j} \\ &= \left(\eta_{rs} + \frac{1}{2} \delta_{rs} \right) J_{ri} J_{sj} \end{aligned} \quad (2.19)$$

が導ける．これを η_{rs} で微分すると次式が得られる．

$$\left(\frac{\partial \bar{\eta}_{ij}}{\partial \eta_{rs}} \right)_{\eta'} = J_{ri} J_{sj} \quad (2.20)$$

基準状態 X における応力 σ_{ij} は，

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}} \right)_{\eta'} \\ &= \left(\frac{\bar{V}}{\bar{V}} \right) \frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial U}{\partial \bar{\eta}_{kl}} \right)_{\bar{\eta}'} \left(\frac{\partial \bar{\eta}_{kl}}{\partial \eta_{ij}} \right)_{\eta'} \end{aligned} \quad (2.21)$$

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．

$$U = \bar{U} + \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial n_{ij}} \right)_{n'} n_{ij} + \cdots \quad (2.22)$$

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，

$$\frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial U}{\partial \bar{\eta}_{kl}} \right)_{\bar{\eta}'} = \bar{\sigma}_{kl} + \bar{C}_{klmn} n_{mn} + \cdots \quad (2.23)$$

である．式 (2.20)(2.23) を用いて，(2.21) は以下のように変形できる．

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\bar{V}}{\bar{V}} \right) J_{ik} J_{jl} \left\{ \bar{\sigma}_{kl} + \bar{C}_{klmn} n_{mn} + \cdots \right\} \quad (2.24)$$

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，

$$\bar{V} = \det [\bar{h}] = \det [J^{-1} h] = \det [J_{ij}^{-1} V] \quad (2.25)$$

J_{ij}^{-1} は式 (2.18) 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．

$$J_{ij}^{-1} = \delta_{ij} - n_{ij} + \cdots \quad (2.26)$$

これより，

$$\frac{\bar{V}}{\bar{V}} = \det [J_{ij}^{-1}] = 1 - n_{ii} + \cdots \quad (2.27)$$

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．

$$J_{ij} = \delta_{ij} + n_{ij} + \cdots \quad (2.28)$$

式 (2.27) と式 (2.28) から，式 (2.24) のひずみ n_{ij} についての一次展開は

$$\sigma_{ij} = \bar{\sigma}_{ij} + n_{kl} \left[-\bar{\sigma}_{ij}\delta_{kl} + \bar{\sigma}_{il}\delta_{jk} + \bar{\sigma}_{jk}\delta_{il} + \bar{C}_{ijkl} \right] \quad (2.29)$$

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，

$$B_{ijkl} = \frac{1}{2}(\sigma_{il}\delta_{jk} + \sigma_{jl}\delta_{ik} + \sigma_{ik}\delta_{jl} + \sigma_{jk}\delta_{il} - 2\sigma_{ij}\delta_{kl}) + C_{ijkl} \quad (2.30)$$

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ようになる．

$$\sigma_{ij}(\boldsymbol{x}) = \sigma_{ij}(\mathbf{X}) + B_{ijkl}\eta_{kl} + \dots \quad (2.31)$$

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．

$$\left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \eta_{ij}} \right)_{\eta'} = B_{ijkl} \quad (2.32)$$

式 (2.30) 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， $\sigma_{ij} \neq 0$ の点では B_{ijkl} となる．

2.4 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 (2.15) 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．

$$[U(\mathbf{X}, \eta_{ij}) - U(\mathbf{X})] - V(\mathbf{X})\sigma_{ij}\eta_{ij} = \frac{1}{2}V(\mathbf{X})C_{ijkl}\eta_{ij}\eta_{kl} \quad (2.33)$$

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值性に帰着される．ただし，実際には C_{ijkl} による不安定条件は，式 (2.3) 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⁽⁹⁾．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 (2.3) と式 (2.33) 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} のヘッシアンの正值性で不安定性を評価することを提案してい

る⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾．弾性剛性係数が応力-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

$$B_{IJ}^{\text{SYM}} = \frac{1}{2} (B_{IJ}^{\text{T}} + B_{IJ}) \quad (2.34)$$

の正值性が系の安定性を支配する⁽¹⁰⁾．ここで B_{IJ}^{SYM} は B_{ijkl}^{SYM} をVoigt表記⁽⁸⁾したものである．また，^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 行列の正值性により評価される⁽⁵⁾．

$$|B_{IJ}^{\text{SYM}}| = \begin{vmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} & 0 & 0 & 0 \\ B_{12} & B_{11} & B_{13} & 0 & 0 & 0 \\ B_{13} & B_{13} & B_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{66} \end{vmatrix} \quad (2.35)$$

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

$$B_{33}(B_{11} + B_{12}) - 2B_{13}^2 < 0 \quad (2.36)$$

$$B_{11}^2 - B_{12}^2 < 0 \quad (2.37)$$

$$B_{44} < 0 \quad (2.38)$$

$$B_{66} < 0 \quad (2.39)$$

第一式(2.36)は，体積弾性率が0になることを意味しており⁽¹¹⁾，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(2.37)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(2.38)，第四式(2.39)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3章

[001] 単軸引張解析

本章では，4族 hcp 構造元素 (Ti, Zr, Hf)，6族 bcc 構造元素 (Cr, Mo, W)，および 11族 fcc 構造元素 (Cu, Ag, Au) に対し，[001] 単軸引張シミュレーションを行うとともに，各ひずみ下での弾性剛性係数を数値的に評価し，格子不安定となる臨界ひずみを算出する．また格子不安定となった要因について，2章に示した4つの小行列式と応力-ひずみ曲線の形状から考察を行う．その上で，各元素構造，もしくは族元素ごとに不安定条件や臨界ひずみ，応力の相違点などについて議論する．

3.1 解析手法

Kresseらにより開発された平面波基底ウルトラソフト擬ポテンシャル法⁽¹²⁾に基づく第一原理バンド計算コード VASP⁽¹³⁾ (Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いて解析を行った．交換相関項には局所密度近似⁽¹⁴⁾ (Local Density Approximation, LDA) に勾配を考慮した一般化密度勾配近似⁽¹⁵⁾ (Generalized Gradient Approximation, GGA) を用いた．また収束計算には残差最小化手法⁽¹⁶⁾ (Residual Minimization Method – Direct Inversion in the Iterative Subspace, RMM-DIIS) を採用した．バンド数はイオン種，イオン数と電子数から VASP が定める値⁽¹⁷⁾ を用いた．bcc, fcc, hcp 構造の完全結晶は，図 3.1 に示す原子数 2，もしくは 4 の単位格子をそれぞれスーパーセルとして表現する．逆格子空間の k 点数については Monkhorst-Pack 法⁽¹⁸⁾ に従い，全ての解析において 15^3 の格子点をとっている．カットオフエネルギー，バンド数，波動関数と電子密度の FFT メッシュは原子種，原子数と電子数から VASP が定める値を用いた⁽¹⁷⁾．解析に用いた計算条件は表 3.1 に示す．

上記の条件下で単位格子の格子長さを全方向の応力が0となるまで変化させ、その時のセル辺長から平衡格子定数 a_0 を算出した。次に、図 3.2 に示すようにスーパーセルの [001] 方向にひずみ増分を与え、電子状態の収束計算を繰り返して引張を行うシミュレーションを行った。このとき、引張に対して横方向の Poisson 収縮を考慮し、横方向応力が0となる点を求めている。その後、図 3.3 に模式的に示すように、垂直方向に $\pm 1\%$ 、せん断方向に $+0.5\%$ の微小ひずみ摂動を与え、その時の応力変化 $\Delta\sigma_{ij}$ から弾性剛性係数を数値的に得た。得られた弾性剛性係数を用いて、式 (2.36) ~ 式 (2.39) に示す 4 つの小行列式を評価し、その正值性から各ひずみ下における系の安定性を評価した。

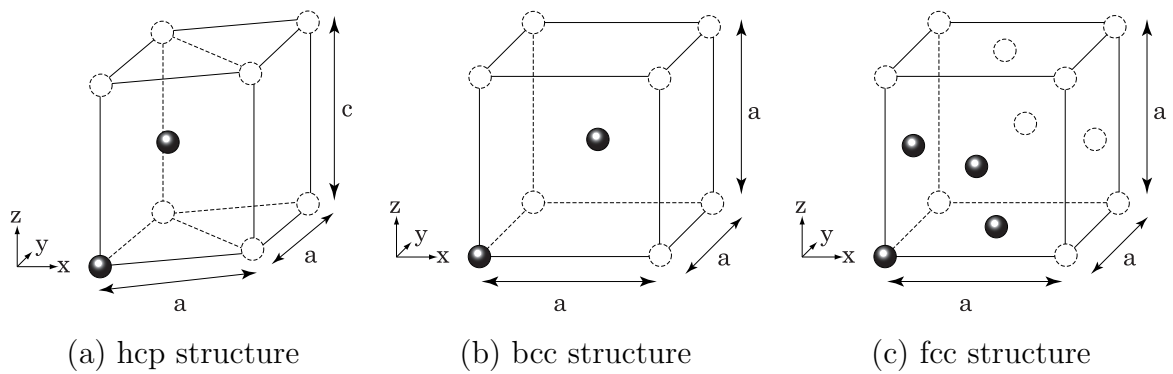


Fig.3.1 Unit cell

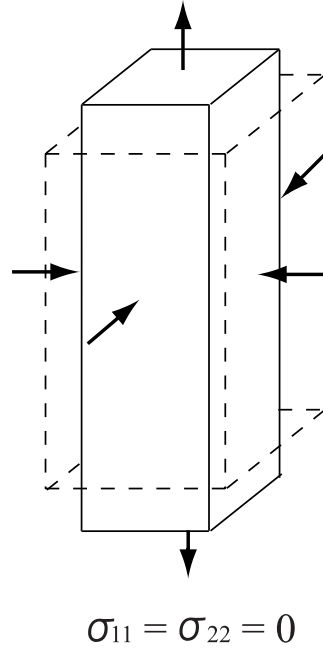


Fig.3.2 Schematic of lateral stress control under [001] tension

Table 3.1 Lattice structure and calculation condition

Element	Ti	Zr	Hf	Cr	Mo	W
Structure	hcp	hcp	hcp	bcc	bcc	bcc
Number of ions	2	2	2	2	2	2
Number of electrons	8	8	8	12	12	12
Number of bands	36	8	18	20	30	16
Cutoff energy (eV)	226.50	187.41	186.72	283.90	233.11	235.24
Number of k points	15^3	15^3	15^3	15^3	15^3	15^3

	Cu	Ag	Au
Structure	fcc	fcc	fcc
Number of ions	4	4	4
Number of electrons	44	44	44
Number of bands	30	30	30
Cutoff energy (eV)	292.16	225.84	224.71
Number of k points	15^3	15^3	15^3

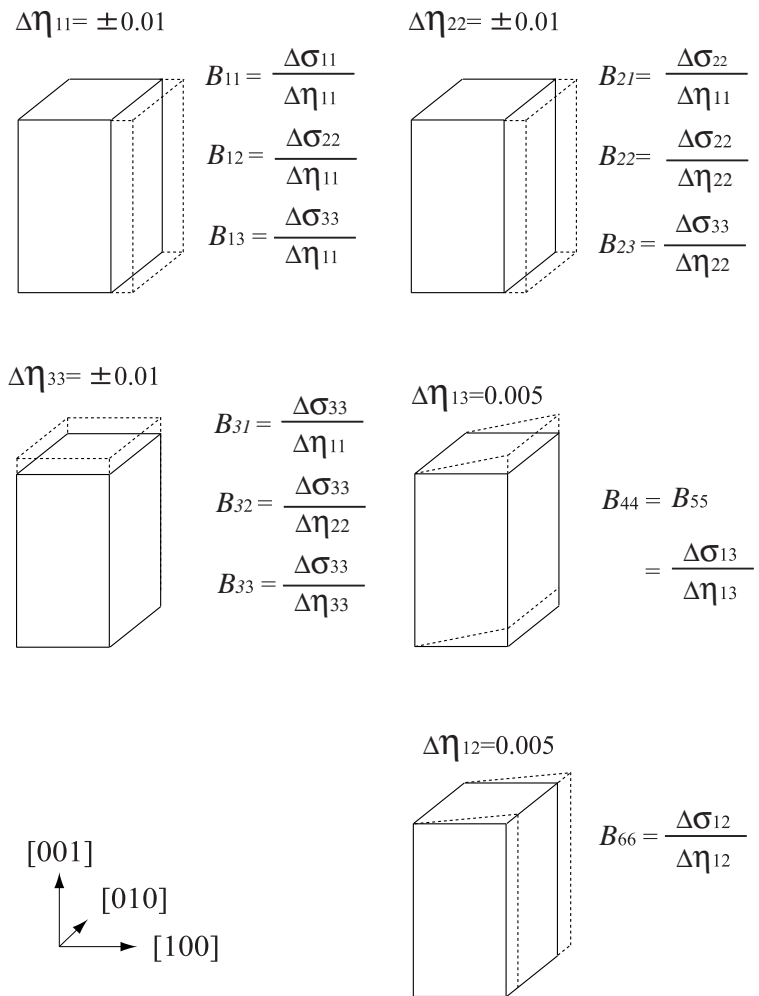


Fig.3.3 Schematic of evaluation of elastic stiffness coefficients

3.2 解析結果と考察

3.2.1 4族 hcp 構造元素

周期律表中4族のhcp構造を有する元素(Ti, Zr, Hf)に対する行列式の値の変化を図3.4, 図3.5及び図3.6に示す. いずれの元素もSpinodal条件式が最も低ひずみで負となっており, Spinodal不安定を引き起こしている. 一方, Born条件式と B_{66} 条件式は常に正の値をとり安定である. hcp構造のすべり面は(0001)であるため, 引張方向はすべり面と垂直となる. 従って引張に対し横方向への不安定であるBorn不安定と B_{66} 不安定には達しなかったものと考えられる. 図3.7に各元素の応力-ひずみ曲線を示す. 図中に格子不安定となる臨界ひずみを矢印で示している. いずれの元素もSpinodal不安定を引き起こすひずみが応力-ひずみの最初の極大点に対応する. 静力学解析に近い状態での引張であるため, その後応力は減少するが再び増加に転じ, Spinodal条件式の値も大きく正の値へと回復している. これは, Spinodal不安定が他の構造への分岐を表しており, Bainの関係のように同一方向への引張において別の結晶構造での引張に対応したためである. 表3.2には格子不安定を引き起こす臨界ひずみ, 臨界応力および不安定となった条件をまとめて示した.

Table 3.2 Ideal tensile strength under [001] tension

element (Group)	structure	strain	stress (GPa)	condition
Ti (4)	hcp	0.124	10.936	Spinodal
Zr (4)	hcp	0.088	5.253	Spinodal
Hf (4)	hcp	0.140	12.678	Spinodal

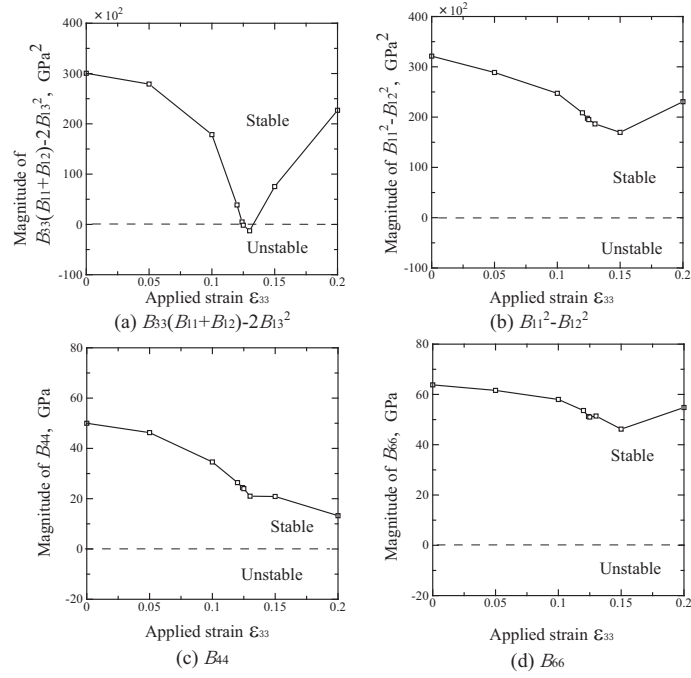


Fig.3.4 Change in the minor determinants of B_{IJ} under [001] tension (Ti)

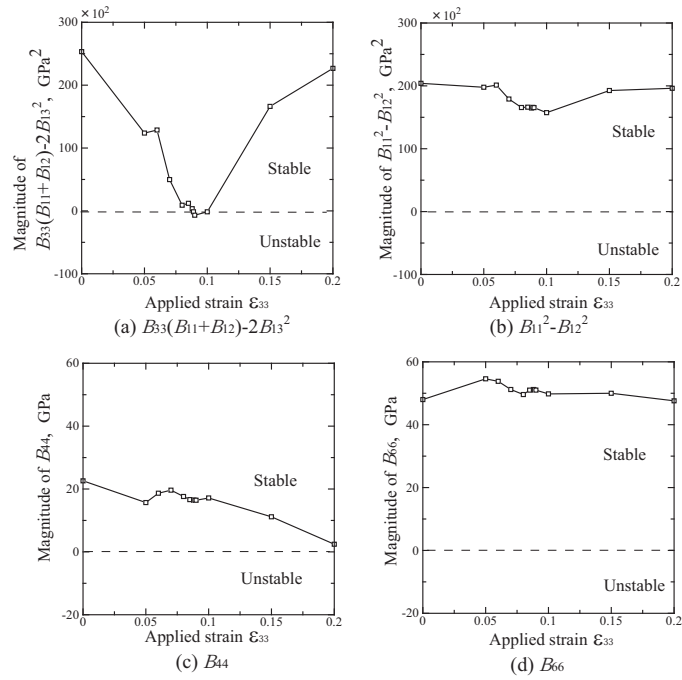


Fig.3.5 Change in the minor determinants of B_{IJ} under [001] tension (Zr)

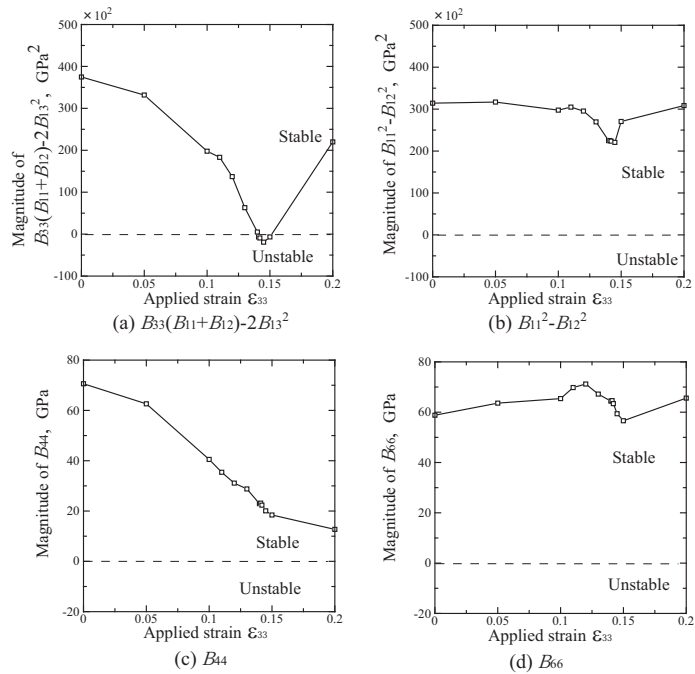


Fig.3.6 Change in the minor determinants of B_{IJ} under [001] tension (Hf)

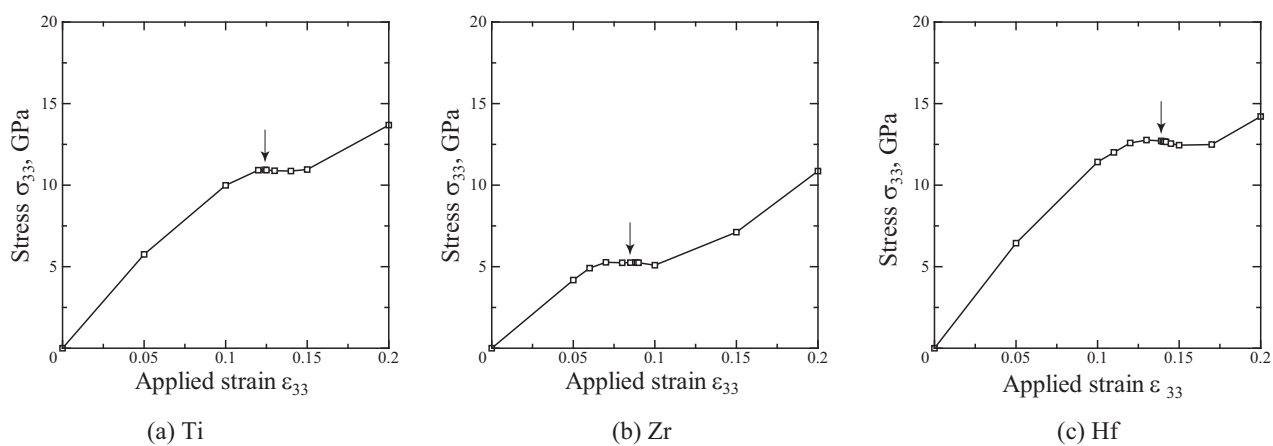


Fig.3.7 Stress-strain curves (Group 4)

3.2.2 6族 bcc 構造元素

6族 bcc 元素 (Cr, Mo, W) の行列式の値の変化を図 3.8 ~ 図 3.10 に示す。hcp 構造元素に比べて行列式の値が大きく折れ曲がっているのは、カットオフエネルギーを一定としてひずみ摂動を与えた時の応力変化が、先の hcp のときよりもばらつくためである。それでも先の hcp 構造元素と同様に Spinodal 条件による不安定が最初に現れ、またいずれの元素でもそのひずみは 0.13 程度である。図 3.11 に応力-ひずみ曲線を示す。Spinodal 不安定となるひずみと、応力-ひずみ曲線のピークはほぼ一致している。Cr, Mo はピーク後は応力が単調に減少しており、他の構造への変形分岐ではなく、引張方向への変形抵抗の喪失 (へき開) に対応する。W の場合は、応力-ひずみのピークが 2 度表れ、それに対応するように Spinodal 条件式も負となっている。1 回目のピークは前項の hcp 構造元素のように他の構造への分岐であり、構造の変態の途中で 2 回目のピーク、すなわち変形抵抗の喪失となったものと考えられる。格子不安定となる臨界ひずみ、応力、不安定条件をまとめて表 3.3 に示す。

Table 3.3 Ideal tensile strength under [001] tension

element (Group)	structure	strain	stress (GPa)	condition
Cr (6)	bcc	0.139	33.264	Spinodal
Mo (6)	bcc	0.137	28.838	Spinodal
W (6)	bcc	0.113	28.767	Spinodal

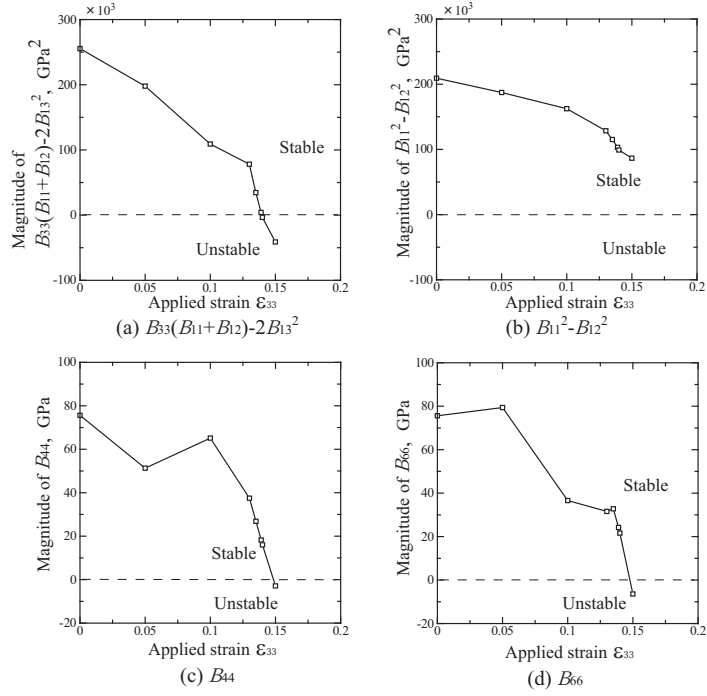


Fig.3.8 Change in the minor determinants of B_{IJ} under [001] tension (Cr)

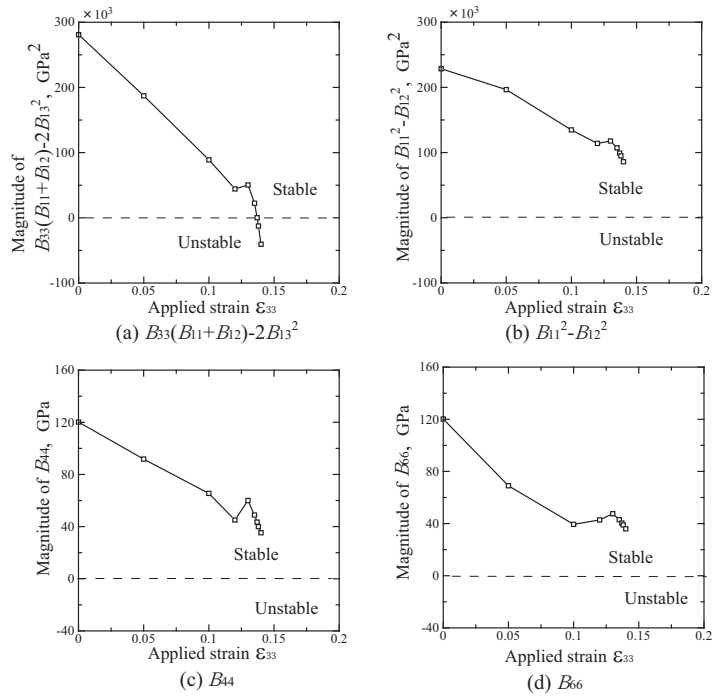


Fig.3.9 Change in the minor determinants of B_{IJ} under [001] tension (Mo)

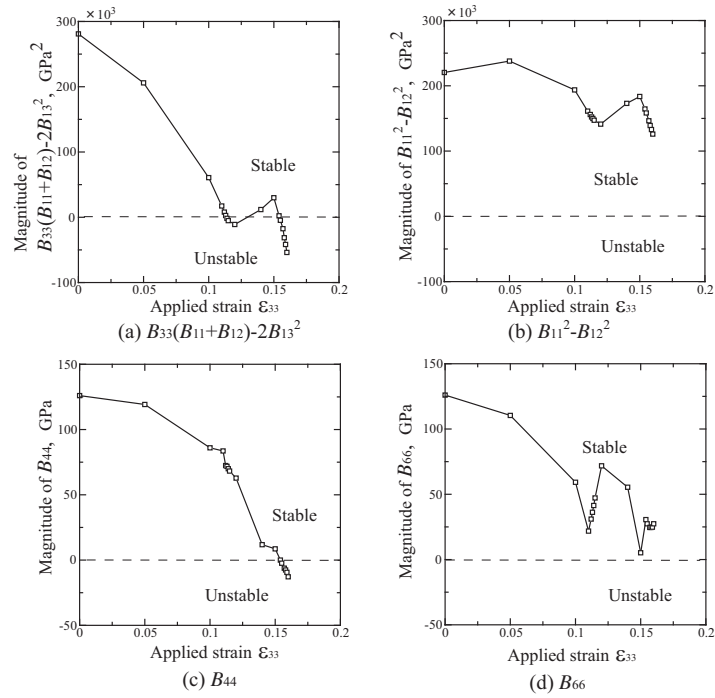


Fig.3.10 Change in the minor determinants of B_{IJ} under [001] tension (W)

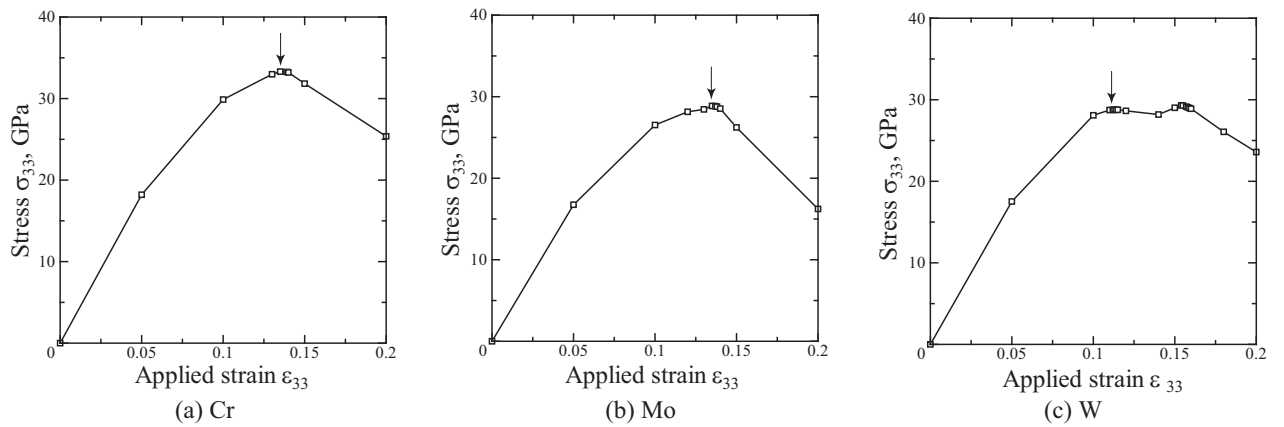


Fig.3.11 Stress-strain curves (Group 6)

3.2.3 11 族 fcc 構造元素

図 3.12~3.14 に行列式の値の変化を示す．ここでも行列式の値は大きく上下しているが，4 族，6 族元素とは違い，全ての元素で Born 条件式が最初に負になる．また，そのひずみも著しく小さい．図 3.15 に応力-ひずみ曲線と，最初に格子不安定となるひずみを矢印で示した．Al の解析で報告されているように，fcc 金属元素の単軸引張下では，理想引張強度 (ピーク応力) よりもはるかに低いひずみにおいて，Poisson 収縮のバランスが崩れ等方収縮からよりエネルギーが低く安定な非等方変形へと変形経路分岐が生じることが示されている⁽¹⁹⁾．11 族 fcc 元素はすべてこの不安定を示した．

Au は，Born 条件式に引き続き， B_{44} 条件式も負となっている．図 3.16 に単軸引張下の fcc 構造の模式図を示す．[001] 方向への引張りにともなう Poisson 収縮により，横方向の原子面間が狭まることで B_{44} のせん断方向の不安定に達したものと考えられる．Cu 元素でも同様に B_{44} 条件式の値は減少しており，引き続き引張ひずみを与えていくと B_{44} 不安定となる可能性がある．ただし，実際に自由度が高い系ではあくまで最初の Born 不安定による横方向非等方変形が開始するので，それを拘束したときに現れる第 2 の不安定モードである．表 3.4 には臨界応力，臨界ひずみとその不安定条件をまとめて示す．

Table 3.4 Ideal tensile strength under [001] tension

element (Group)	structure	strain	stress (GPa)	condition
Cu (11)	fcc	0.056	5.544	Born
Ag (11)	fcc	0.028	1.334	Born
Au (11)	fcc	0.024	1.215	Born

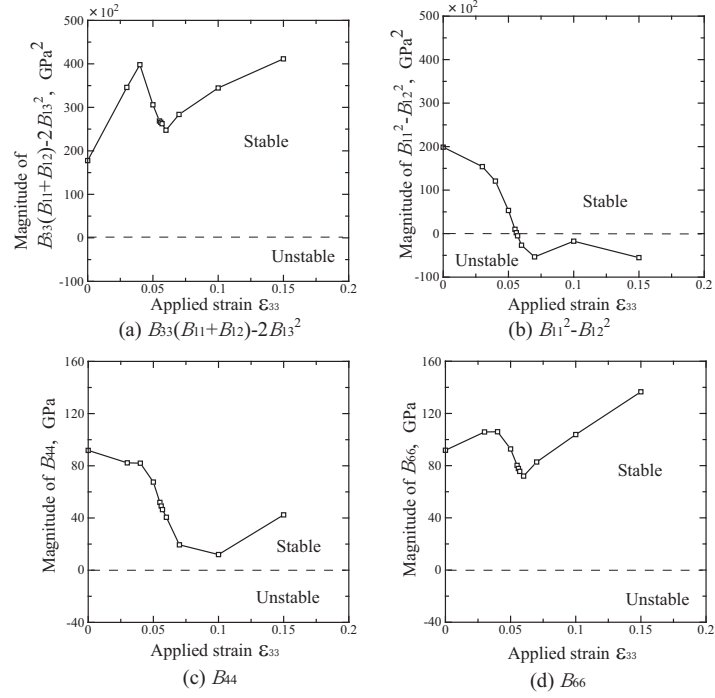


Fig.3.12 Change in the minor determinants of B_{IJ} under [001] tension (Cu)

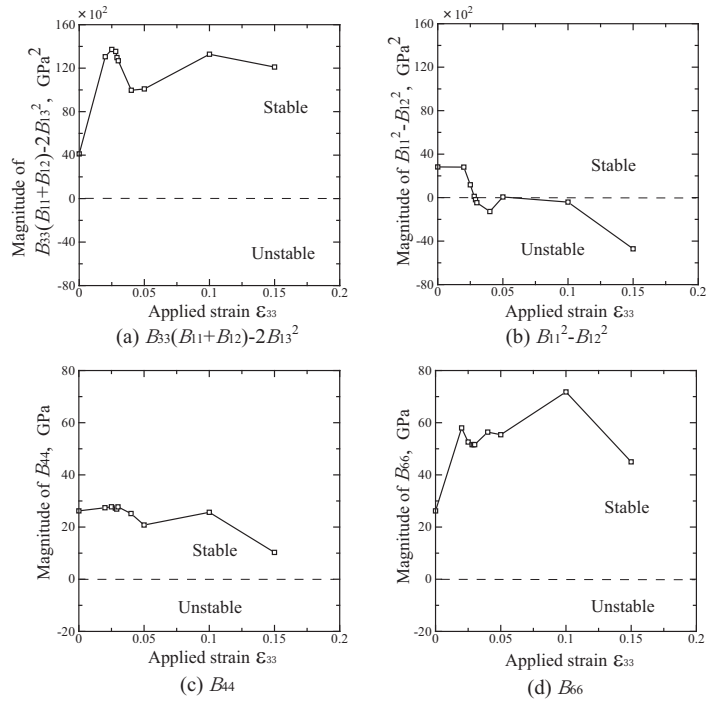


Fig.3.13 Change in the minor determinants of B_{IJ} under [001] tension (Ag)

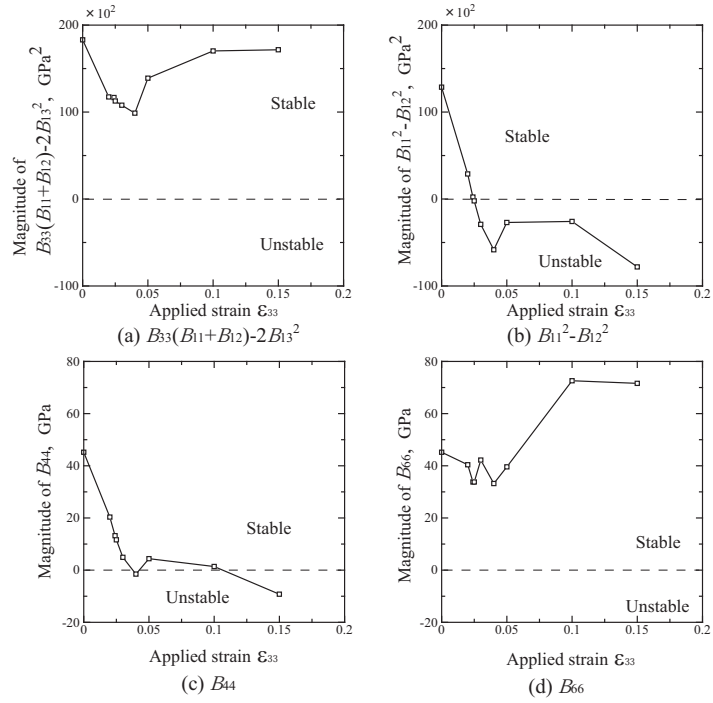


Fig.3.14 Change in the minor determinants of B_{IJ} under [001] tension (Au)

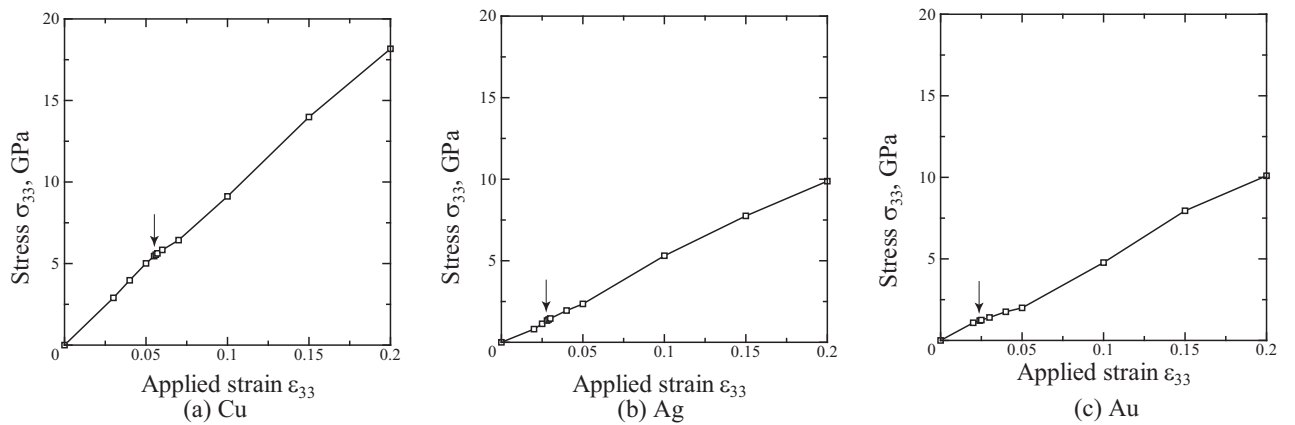


Fig.3.15 Stress-strain curves (Group 11)

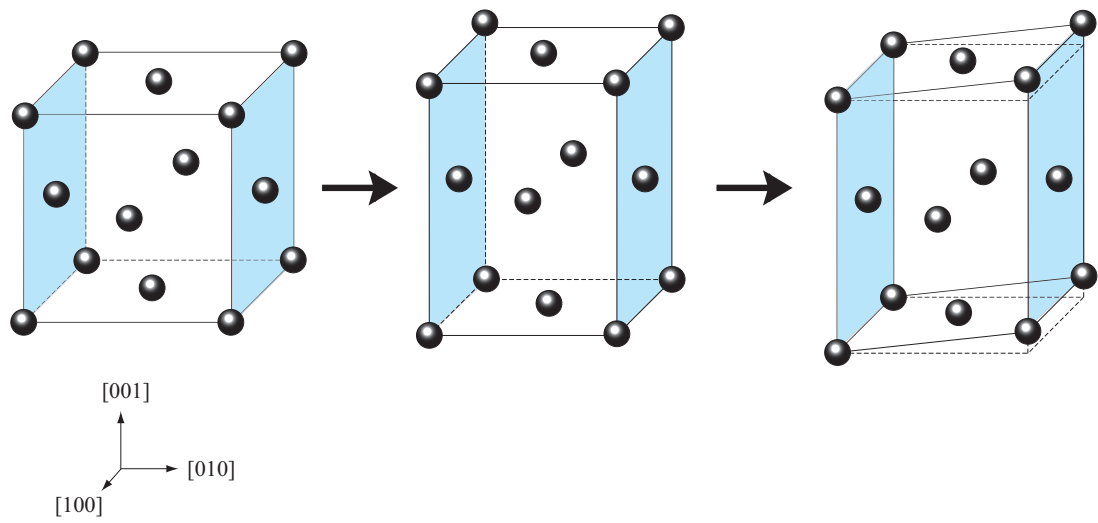


Fig.3.16 Schematic illustration of fcc structure under [001] tension

3.2.4 格子不安定点の分布とその他の元素

各元素が格子不安定となる直前の応力とひずみを，横軸にひずみ，縦軸に応力をとって図 3.17 に示す．図中にはそれぞれの不安定条件が分かるように記号を変えており，元素名と共に括弧内に元素の属する周期律表中の族を示している．4，6 族元素は大きなひずみで Spinodal 不安定となり，11 族元素はいずれも低ひずみで Born 不安定となっている．このように，元素の構造もしくは，周期律表中の族による傾向があるように思われる．本解析以外にこれまでに調べられている元素について，格子不安定の臨界ひずみ，ならびに応力，無負荷平衡状態での弾性係数 C_{33} 及び不安定条件を表 3.5 にまとめて示す．まず，結晶構造ごとの傾向を調べるため，hcp，bcc そして fcc ごとに格子不安定となるひずみおよび応力を図 3.18 にプロットした．

hcp 元素はいずれも Spinodal 不安定を示しているが，これは先述のように hcp 構造のすべり面が引張方向と垂直であるためと考える．元素の格子不安定ひずみは 0.088 ~ 0.233 まで連続して分布しているが，臨界応力は大きく 2 つのグループにわかれ，7 族 (Re, Tc) および 8 族 (Ru, Os) が大きな臨界応力を示している．

図 (b) の bcc 結晶は，今回の 6 族は Spinodal 不安定であったが，これまでの解析で 5 族は B_{66} のせん断不安定を生じることが示されている．従って，結晶構造よりも周期律表中の族によって同一の傾向を示す．5 族元素で B_{66} 不安定となったのは，図 3.19 に模式的に示すように，図中色づけした bcc 構造の稠密面が本解析では引張方向と同方向であり，稠密面同士ですべり変形が発生することを示唆する．これがへき開に対する Spinodal 不安定よりも低ひずみで発生した．

図 (c) の fcc 結晶も同様に，Born 不安定と， B_{44} 不安定が混在している．11 族は全て B_{44} ，9 族は全て Born 不安定を示すが，10 族元素では B_{44} と Born 不安定が混在している．

hcp 結晶で見られた臨界応力の差は，引張方向の初期剛性による可能性がある．そこで，図 3.18 の各臨界応力の値を，引張り前の弾性係数 C_{33} で無次元化したものを図 3.20 に示す．また全ての元素をひとつにまとめて図 3.21 に示す．族，結晶構造，不安定条件によらず同一直線上，またはそれに近い分布を示している．原点を通る直線に最小二乗近似すると，その傾きは 0.379 であった．その物理的な意味は現時点では不明であるが，いずれの元素も [001] 方向の臨界応力を，臨界ひずみで除した見かけの弾性係数 C'_{33} が初期の値 C_{33} の 0.379 にまで低下すると格子不安定となることを示して

いる。

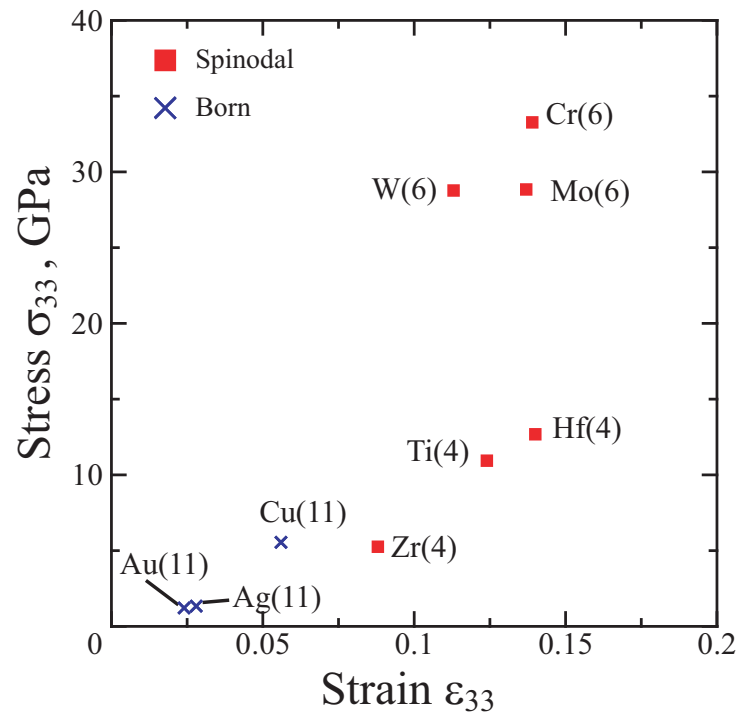


Fig.3.17 Critical strain and stress for lattice instability under [001] tension

Table 3.5 Atom elements, crystal structure, elastic coefficient and lattice instability condition under [001] tension

element	structure	C_{33}	strain	stress (GPa)	condition
Y (3)	hcp	73.95	0.159	7.077	Spinodal
Ti (4)	hcp	173.8	0.124	10.936	Spinodal
Zr (4)	hcp	168.95	0.088	5.253	Spinodal
Hf (4)	hcp	188.95	0.140	12.678	Spinodal
V (5)	bcc	264.3	0.024	4.202	B_{66}
Nb (5)	bcc	245.35	0.007	1.079	B_{66}
Ta (5)	bcc	262.45	0.140	14.548	B_{66}
Cr (6)	bcc	476.95	0.139	33.264	Spinodal
Mo (6)	bcc	500.65	0.137	28.838	Spinodal
W (6)	bcc	507.25	0.113	28.767	Spinodal
Tc (7)	hcp	525.05	0.233	43.477	Spinodal
Re (7)	hcp	686.05	0.200	53.607	Spinodal
Ru (8)	hcp	47.362	617.05	0.197	Spinodal
Os (8)	hcp	60.431	778.55	0.183	Spinodal
Rh (9)	fcc	389.4	0.330	32.523	B_{44}
Ir (9)	fcc	555.6	0.287	43.958	B_{44}
Ni (10)	fcc	274.3	0.147	22.833	Born
Pd (10)	fcc	203.4	0.100	7.857	Born
Pt (10)	fcc	293.05	0.114	14.360	B_{44}
Cu (11)	fcc	152.95	0.056	5.544	Born
Ag (11)	fcc	100.4	0.028	1.334	Born
Au (11)	fcc	166.65	0.024	1.215	Born
Zn (12)	hcp	81.75	0.126	4.316	Spinodal
Al (13)	fcc	128.55	0.041	3.178	B_{44}

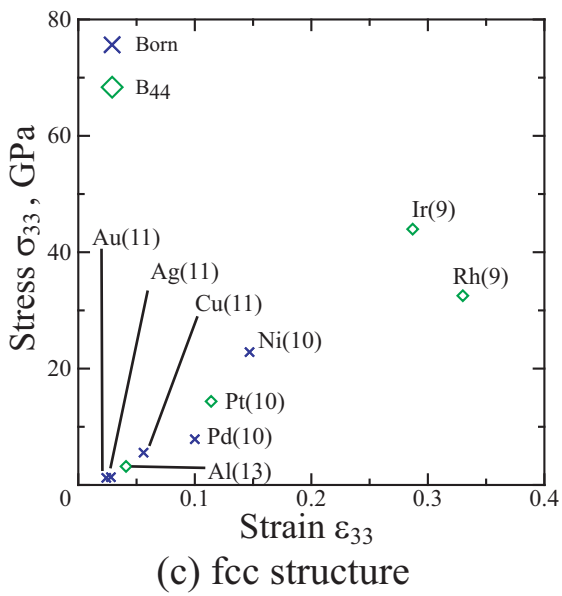
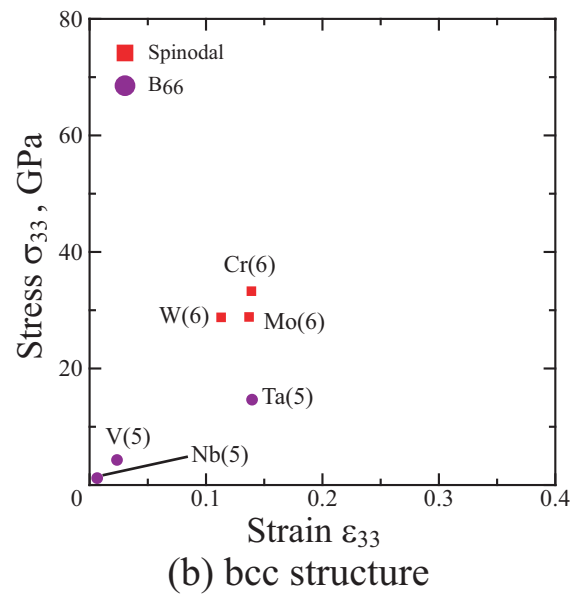
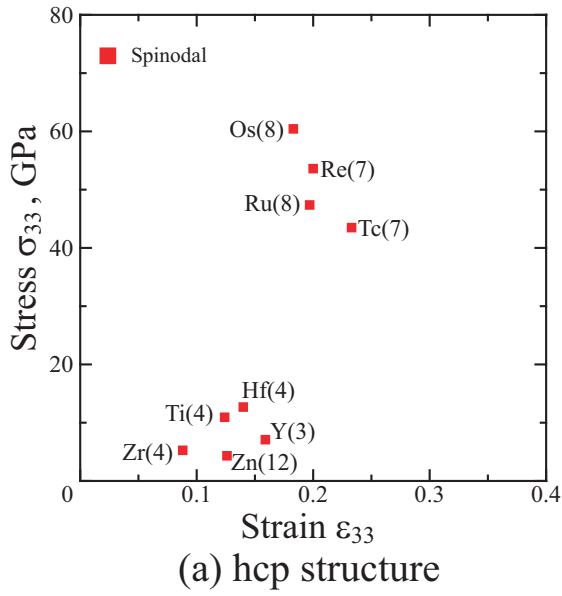


Fig.3.18 Critical strain and stress for lattice instability under [001] tension for hcp, bcc and fcc elements

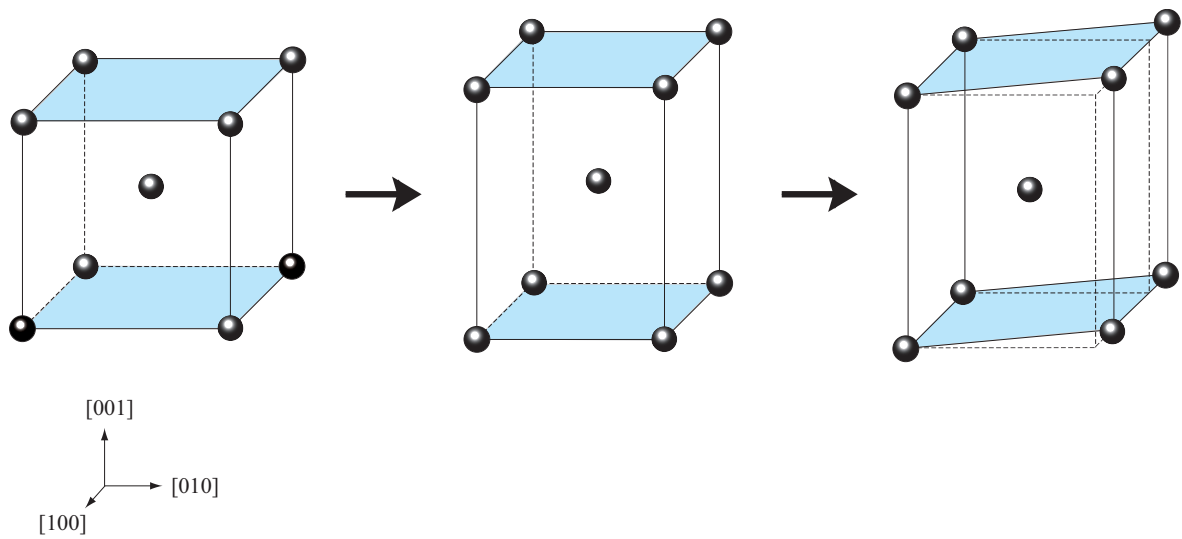


Fig.3.19 Schematic illustration of bcc structure under $[001]$ tension

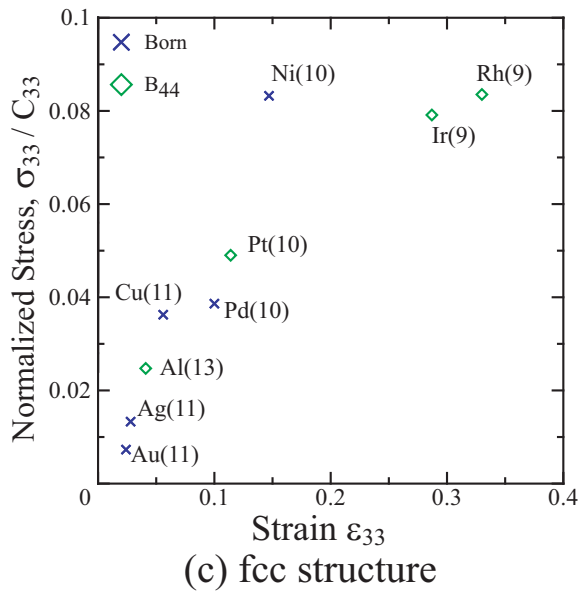
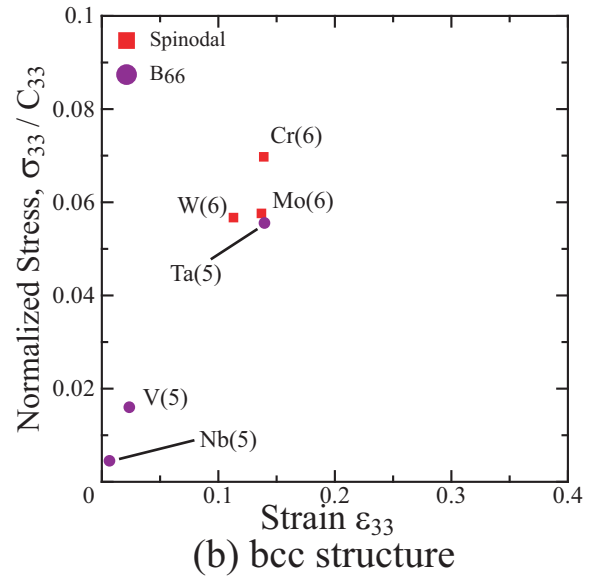
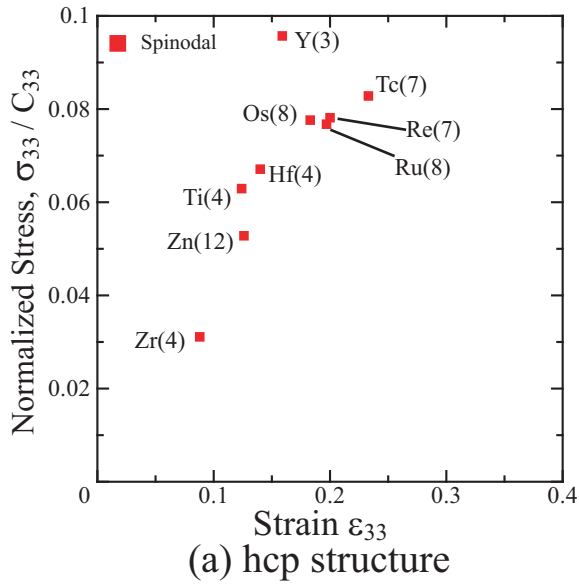


Fig.3.20 Normalized stress by initial elastic coefficient C_{33} for lattice instability under $[001]$ tension for hcp, bcc and fcc elements

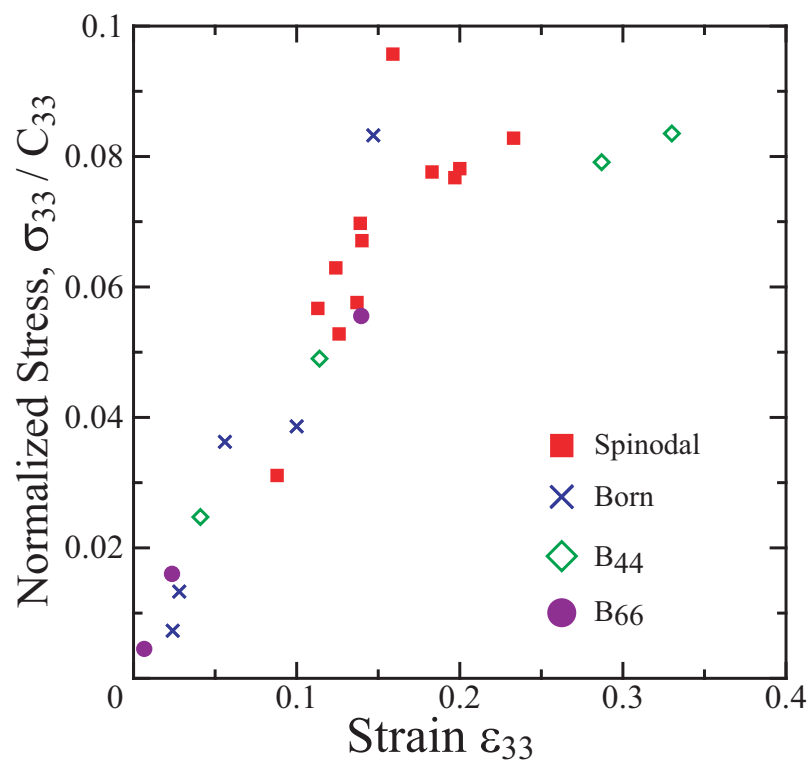


Fig.3.21 Normalized stress by initial elastic coefficient C_{33} for lattice instability under [001] tension (all elements)

3.3 結言

第一原理計算により横方向 Poisson 収縮を考慮した [001] 単軸引張シミュレーションを 4 族 hcp, 6 族 bcc そして 11 族 fcc 金属について行った。また各ひずみ下で弾性剛性係数を求め、格子不安定となる臨界ひずみ、臨界応力を求めた。得られた結果を以下に示す。

- (1) 4 族 hcp 元素はいずれも Spinodal 不安定を生じた。いずれも、応力-ひずみ曲線の極大点と一致するが、最大点ではない。したがって原子間面のはく離に相当する不安定ではなく、Bain 相変態などのように、他の結晶構造への経路分岐に対応するものと考えられる。
- (2) 6 族 bcc 元素も全て Spinodal 不安定であった。格子不安定となるひずみは Cr, Mo は応力-ひずみ曲線のピークに対応しており、引張方向への変形抵抗の喪失 (へき開) を生じると予想される。W は応力-ひずみ曲線の最大点ではなく、他の構造への経路分岐であった。
- (3) 11 族 fcc 元素はいずれも低いひずみで Born 不安定となった。これは横方向の非等方変形の開始に対応し、緒論で模式的に示したように、応力-ひずみ曲線が線形に増加している点で生じている。
- (4) 格子不安定となるときに臨界応力を縦軸に、臨界ひずみを横軸にとってプロットすると、族ごとに臨界応力の大小が異なるが、無負荷平衡状態での弾性係数 C_{33} で臨界応力を無次元化するとこれまで解析された元素を含め、hcp, bcc, fcc いずれも一直線上に分布する。
- (5) (4) の直線の勾配は 0.379 である。これは元素種に関わらず、[001] 方向の臨界応力を臨界ひずみで除した見かけの弾性係数 C'_{33} が、初期の値 C_{33} の 0.379 にまで低下すると格子不安定となることを示している。

第4章

[001] 単軸圧縮解析

4.1 解析条件

前章と同じ解析条件ならびに平衡格子定数を用いて，図 3.1 のスーパーセルに [001] 方向の単軸圧縮を与える．図 4.1 に模式的に示すように，[001] 方向に各圧縮ひずみを与えて電子状態の構造緩和を行った後，横方向に等方的な膨張ひずみを与えて，横方向応力が 0 となる点を求めた．その後，前章と同様にひずみ摂動を与えて弾性剛性係数を算出し，系の安定性を示す 4 つの式 (2.36) ~ (2.39) の変化を調べた．

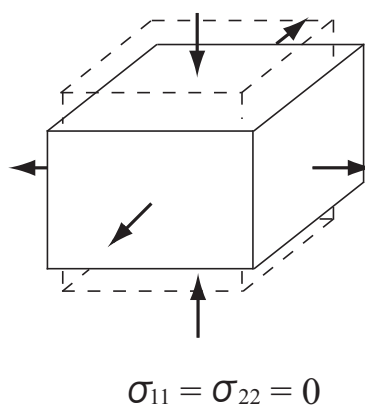


Fig.4.1 Schematic of lateral stress control under [001] compression

4.2 解析結果と考察

4.2.1 4族 hcp 構造元素

図 4.2 ~ 図 4.4 に行列式の値の変化を示す．いずれも Born 条件式と B_{66} 条件式の値がほぼ同じひずみで負となっている．図 4.5 に [001] 方向圧縮時の応力-ひずみ曲線を格子不安定ひずみを矢印で付して示した．fcc の引張のときと同様，Born もしくは B_{66} 不安定は応力-ひずみのピークより前に生じる．前章で述べたように，Born 不安定， B_{66} 不安定共に圧縮方向に対して横方向の不安定である．hcp のすべり面は横方向の変形に平行なので，圧縮時は底面すべりが誘起されたものとする．臨界ひずみ，臨界応力ならびに不安定条件を表 4.1 に示す．

Table 4.1 Ideal compressive strength under [001] compression

element (Group)	structure	strain	stress (GPa)	condition
Ti (4)	hcp	-0.078	-9.692	Born
Zr (4)	hcp	-0.062	-7.285	B_{66}
Hf (4)	hcp	-0.090	-14.624	Born

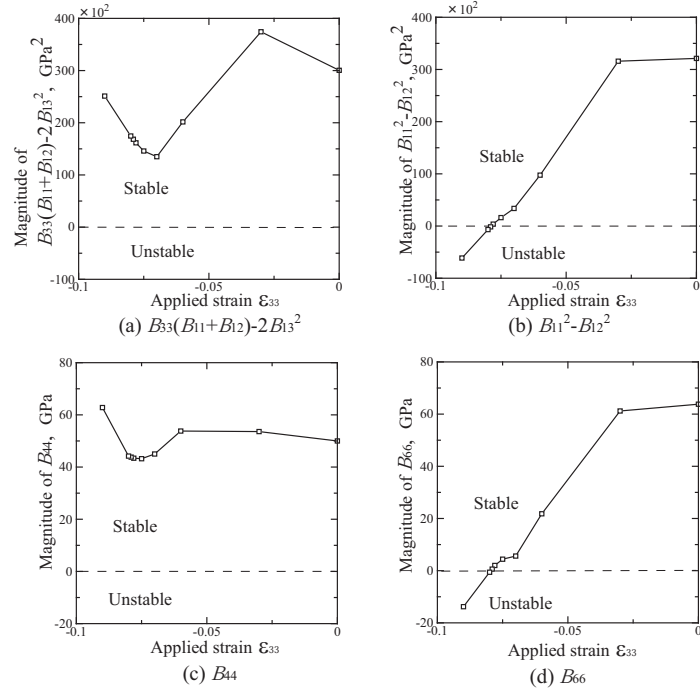


Fig.4.2 Change in the minor determinants of B_{IJ} under [001] compression (Ti)

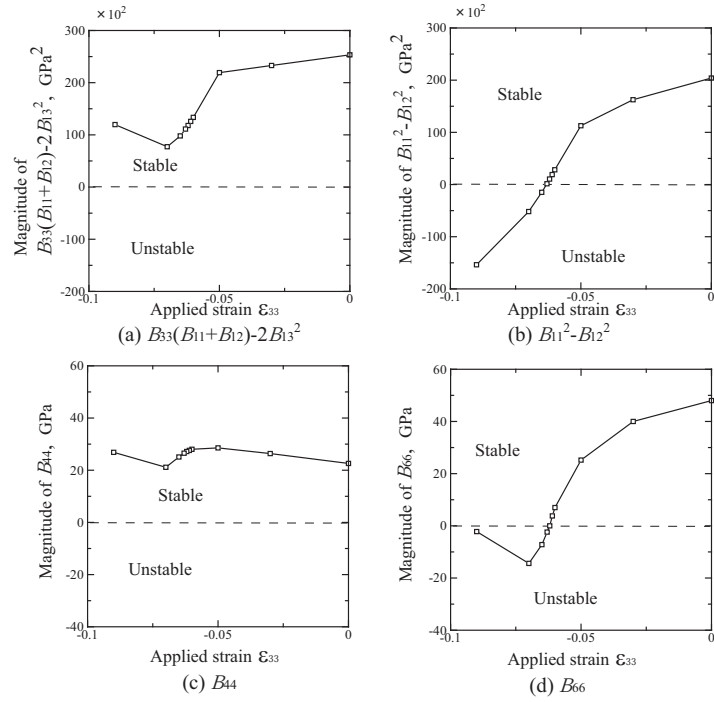


Fig.4.3 Change in the minor determinants of B_{IJ} under [001] compression (Zr)

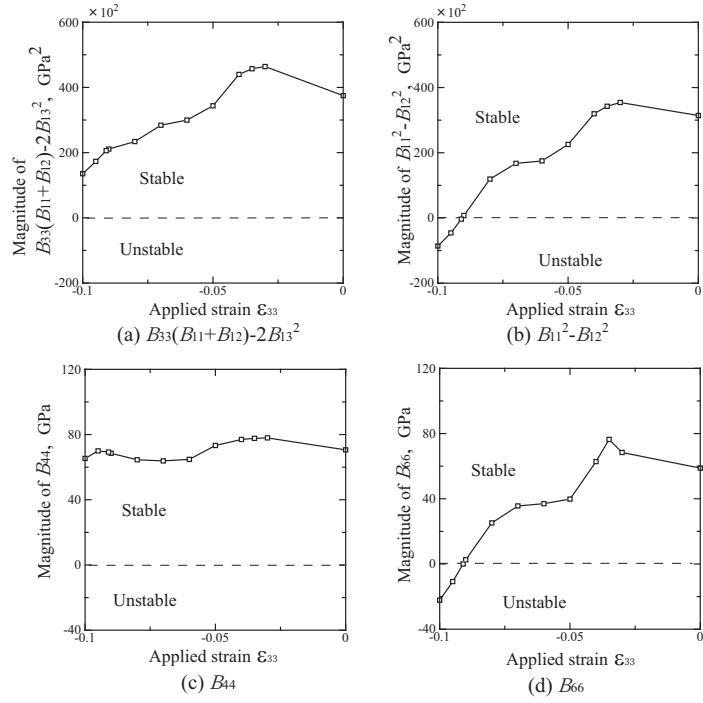


Fig.4.4 Change in the minor determinants of B_{IJ} under [001] compression (Hf)

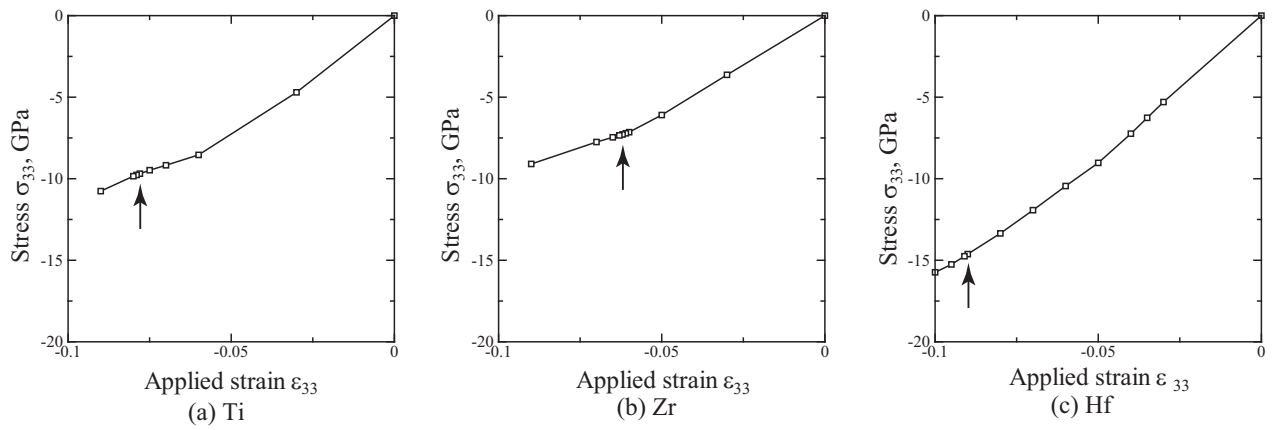


Fig.4.5 Stress-strain curves (Group 4)

4.2.2 6族 bcc 構造元素

単軸圧縮下の行列式の値の変化を図 4.6 ~ 4.8 に示す。いずれも、単軸引張と同様に全て Spinodal 条件式が最初に負になっている。一方、図 4.6 の Cr、図 4.8 の W 元素では、 B_{44} 不安定も Spinodal 不安定とほぼ同ひずみで引き起こされている。 B_{44} 不安定は、図 4.10 に模式的に示すように圧縮に対する横方向膨張により (100) 面が稠密になり、かつ稠密面同士の間隔が広がったため、 B_{44} 方向の不安定すべりが現れたものと考えられる。図 4.9 に応力-ひずみ曲線を示すが、いずれの格子不安定も極小点に対応している。原子間距離が縮まる圧縮では、Spinodal 不安定は変形方向への不安定 (原子間面がつぶれる) のではなく、相変態などの他の結晶構造への変形経路分岐であると考えられる。臨界ひずみ、臨界応力および不安定条件を表 4.2 に示す。

Table 4.2 Ideal compressive strength under [001] compression

element (Group)	structure	strain	stress (GPa)	condition
Cr (6)	bcc	-0.105	-47.312	Spinodal
Mo (6)	bcc	-0.098	-36.641	Spinodal
W (6)	bcc	-0.102	-44.985	Spinodal

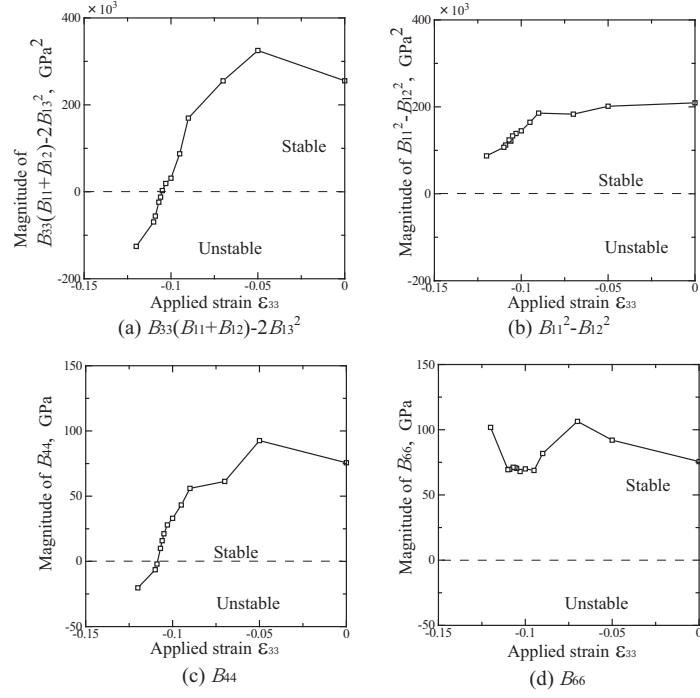


Fig.4.6 Change in the minor determinants of B_{IJ} under [001] compression (Cr)

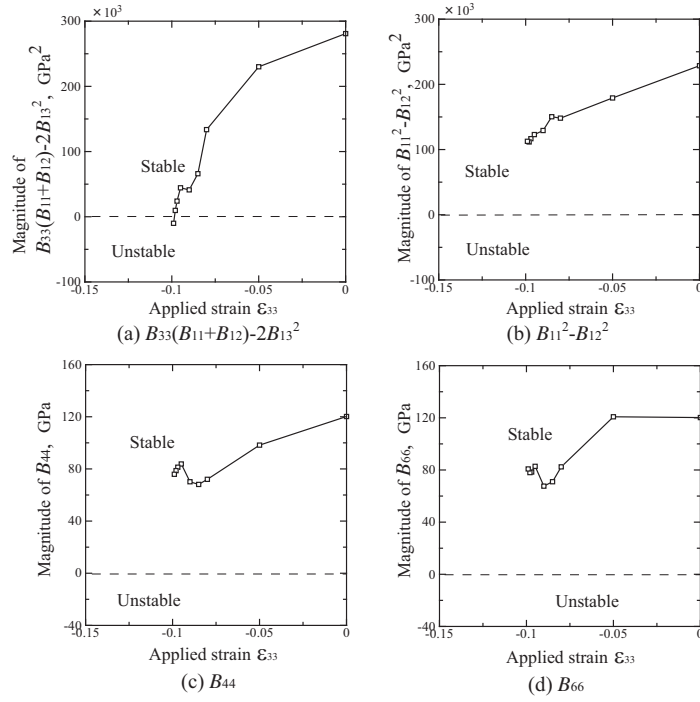


Fig.4.7 Change in the minor determinants of B_{IJ} under [001] compression (Mo)

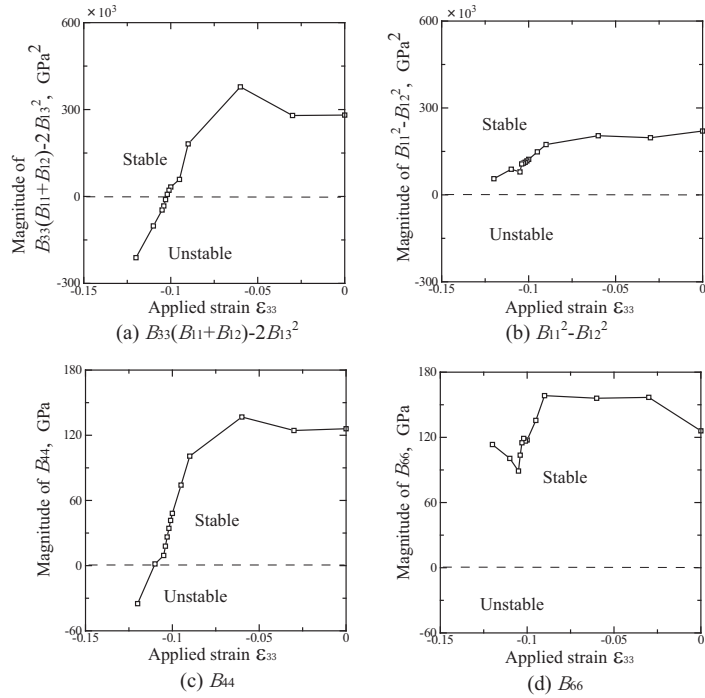


Fig.4.8 Change in the minor determinants of B_{IJ} under [001] compression (W)

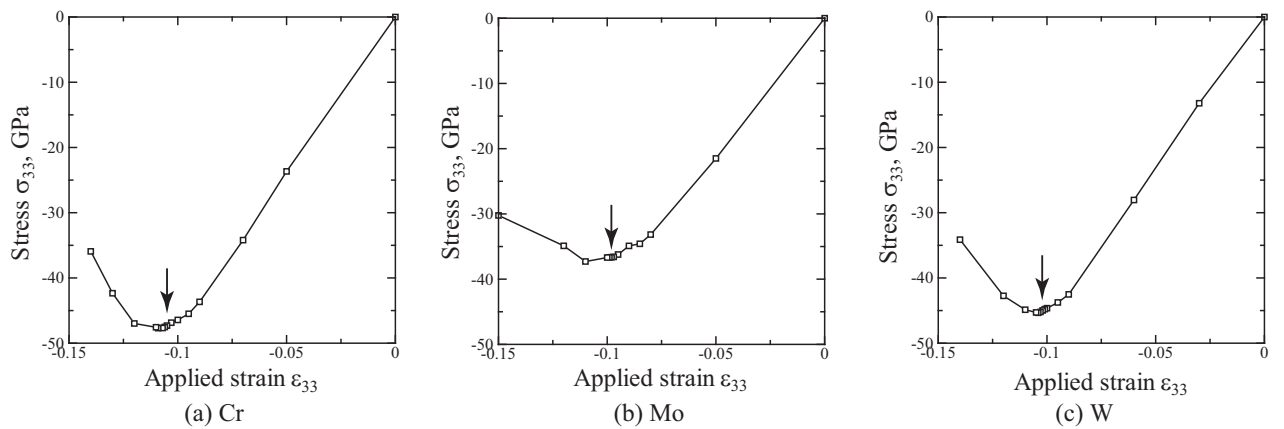


Fig.4.9 Stress-strain curves (Group 6)

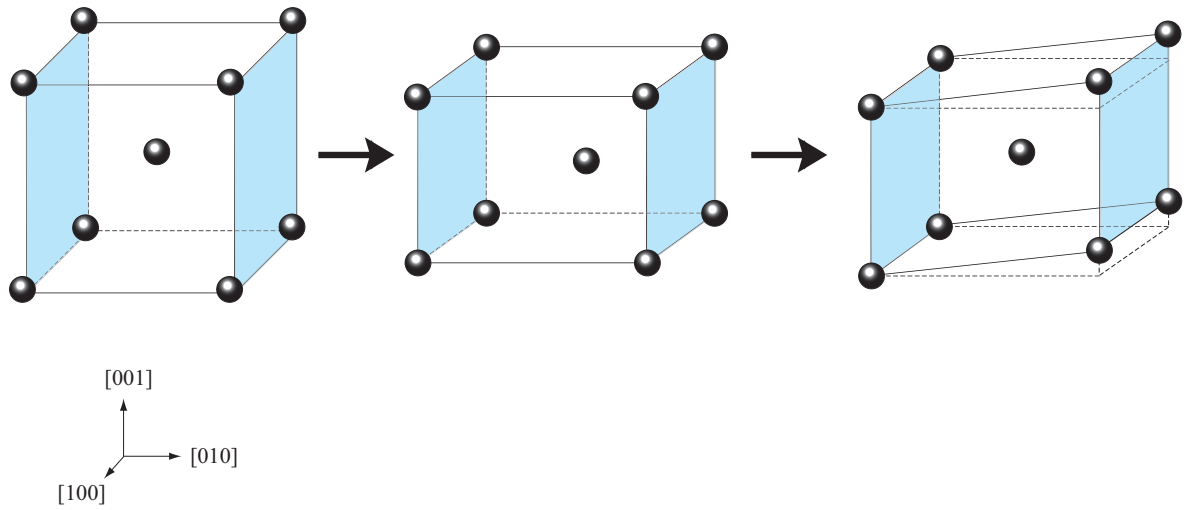


Fig.4.10 Schematic illustration of bcc structure under $[001]$ compression

4.2.3 11 族 fcc 構造元素

格子不安定性を示す 4 つの小行列式の値の変化を図 4.11 ~ 図 4.13 に、応力-ひずみ曲線を図 4.14 に示す。応力-ひずみ曲線が滑らかでないのは、カットオフエネルギーを一定としたまま解析を行ったためであると考えられる。例えば Ag の応力-ひずみ曲線において、格子不安定の前に直線でないひずみ-0.05 の応力をカットオフエネルギーを増やして評価すると直線に近づくことを確認している。

Cu, Ag は Spinodal 不安定であったが、Au は B_{66} 不安定となり同じ族同士であっても異なる傾向を示した。fcc 構造元素の単軸圧縮下においては Bain 相変態が知られている⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。図 4.15 に示すように fcc 構造元素は結晶軸方向の異なる bct (body centered tetragonal) 格子を含むと考えることができ、fc 格子の 3 辺の長さを $\lambda_1^f, \lambda_2^f, \lambda_3^f$ と表すと、 $\lambda_1^f = \lambda_2^f = \lambda_3^f = 1$ のとき fc 格子は cubic 構造をとる。[001] 方向に $\lambda_3^f < 1$ となる圧縮ひずみを与え、横方向に等方的な膨張 $\lambda_1^f = \lambda_2^f > 1$ を与えたとき、格子長さが $\lambda_3^f/\lambda_1^f = 1/\sqrt{2}$ の関係になると bct 格子はより対称性の高い bcc 格子となる。これを Bain の関係 (Bain 相変態) という。Cu, Ag ではこの bcc 構造への変形経路分岐が生じ、Spinodal 不安定となった。Au は応力-ひずみのピークに達する前に B_{66} 不安定となっているが、これは図 4.16 に模式的に示すように、圧縮方向に対して横方向の原子間隔が等方膨張するため、横方向のせん断である B_{66} 不安定となったものと考えられる。表 4.3 に格子不安定となるひずみ、応力と不安定条件を示す。

element (Group)	structure	strain	stress (GPa)	condition
Cu (11)	fcc	-0.112	-3.597	Spinodal
Ag (11)	fcc	-0.074	-2.123	Spinodal
Au (11)	fcc	-0.037	-0.941	B_{66}

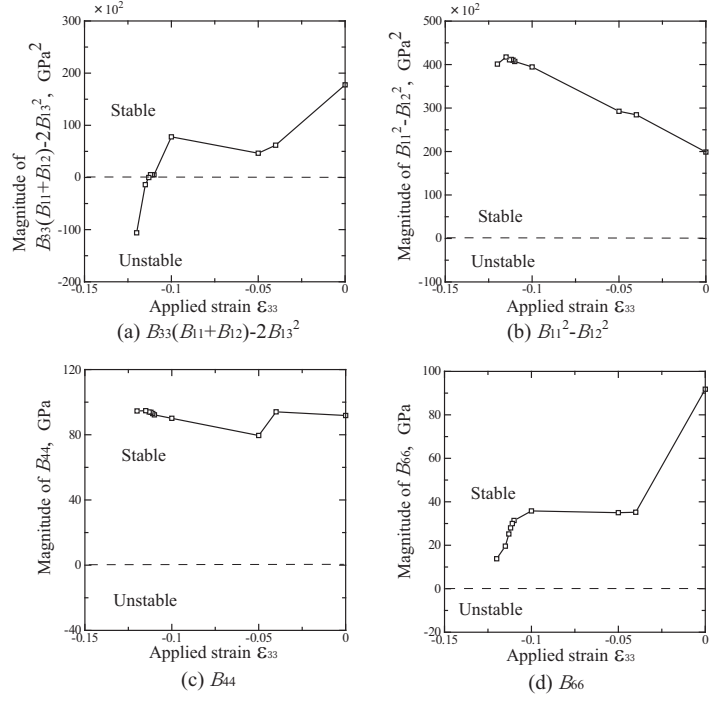


Fig.4.11 Change in the minor determinants of B_{IJ} under [001] compression (Cu)

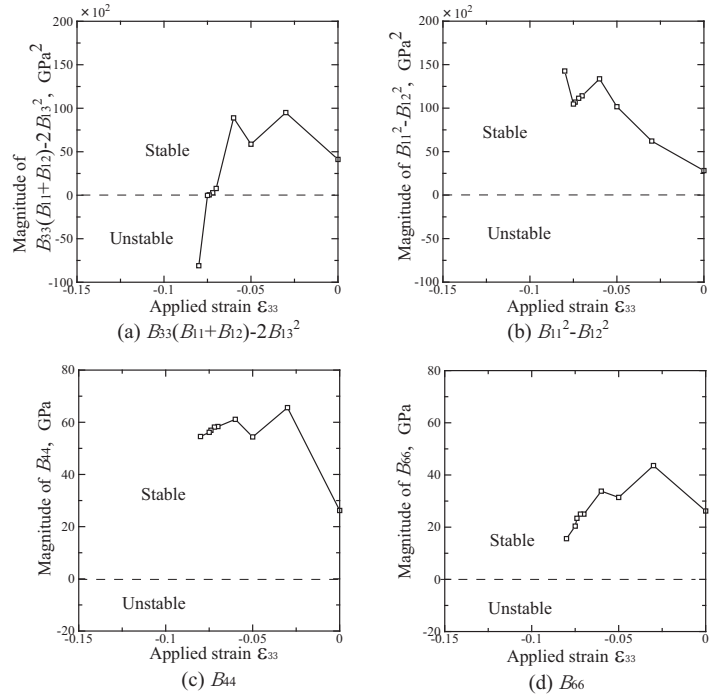


Fig.4.12 Change in the minor determinants of B_{IJ} under [001] compression (Ag)

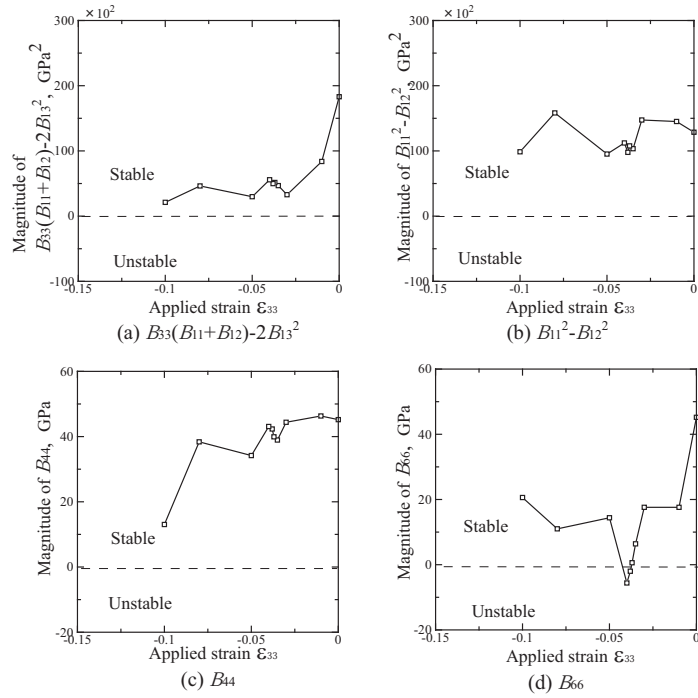


Fig.4.13 Change in the minor determinants of B_{IJ} under [001] compression (Au)

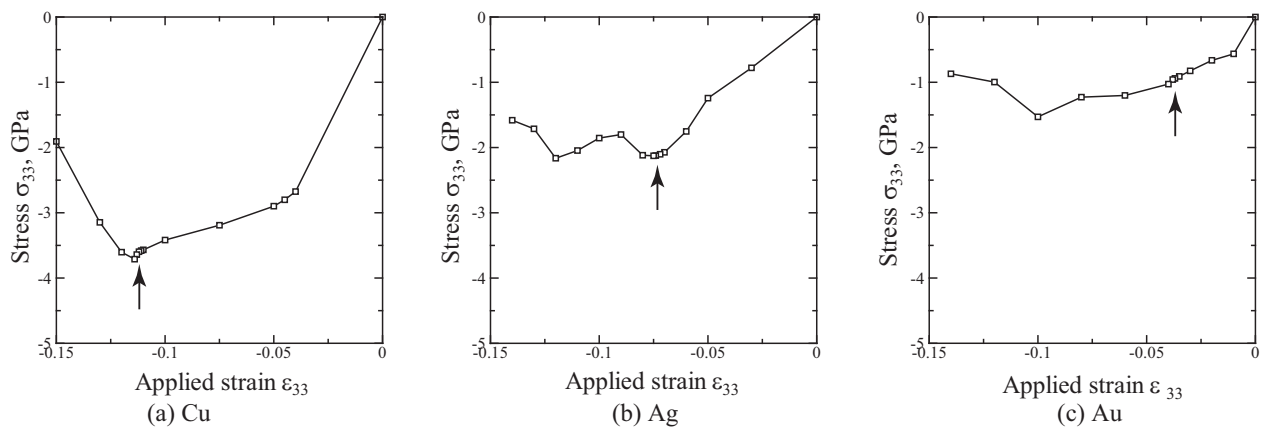


Fig.4.14 Stress-strain curves (Group 11)

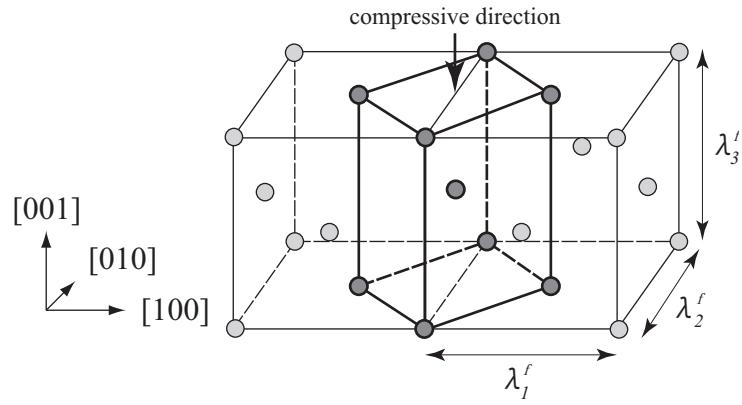


Fig.4.15 Schematic illustration of Bain's relationship in fcc structure

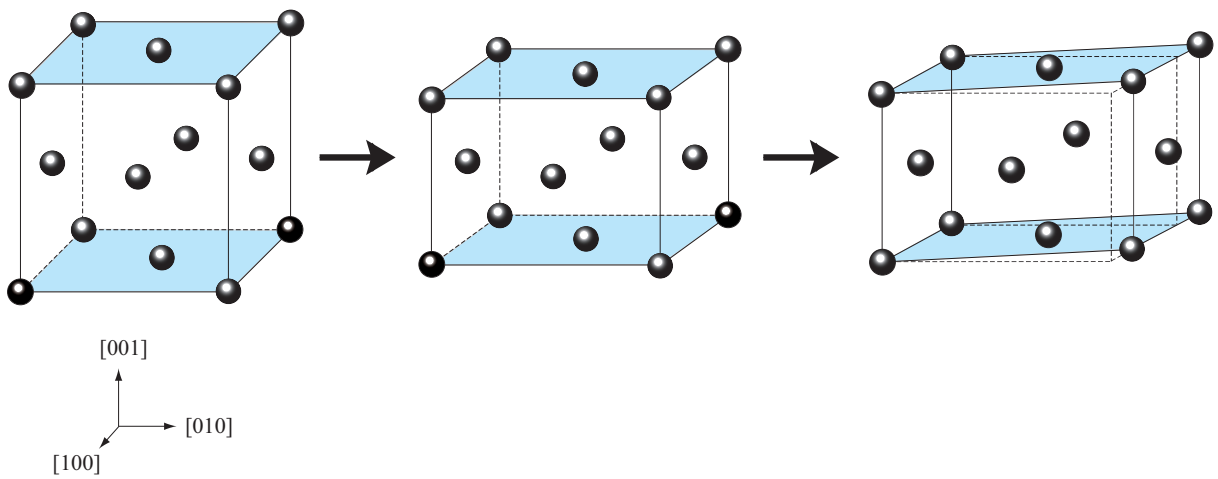


Fig.4.16 Schematic illustration of fcc structure under [001] compression

4.2.4 格子不安定点の分布とその他の元素

前章と同様に，[001] 単軸圧縮によって得られた格子不安定限界となるひずみ，応力，弾性係数 C_{33} 及び不安定条件をまとめて表 4.4 に示し，各結晶構造ごとに臨界応力，ひずみをプロットしたものを図 4.17 に示した．

hcp 構造では，今回解析した 4 族元素以外は全て Spinodal 不安定となっている．4 族元素はいずれも低ひずみで不安定となっており，Zn を除いては Spinodal 不安定となる元素のほうがひずみが大きくなることが多い．族ごとの分布では 7 族，8 族元素は同族元素同士で不安定を引き起こすひずみが近いことが分かる．この点は単軸引張と同じ傾向である．

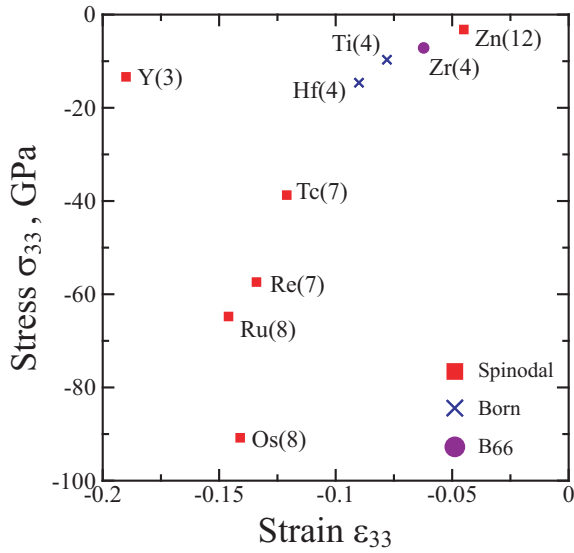
bcc 構造は，引張と同様に 5 族元素，6 族元素はそれぞれ同じひずみ，応力を示しており，族によって近い性質を有することを示唆している．ただし，V と Nb は Spinodal ではなくせん断不安定である B_{66} ， B_{44} となっている．V，Nb は前章の単軸引張変形下においても低ひずみでせん断不安定となっている．

fcc 構造では先に示したとおり，Bain 相変態による変形経路分岐に対応する Spinodal 不安定が多い．一方，低ひずみで不安定となった Al(13 族)，Au(11 族)，Pt(10 族) は B_{66} 不安定となっている．

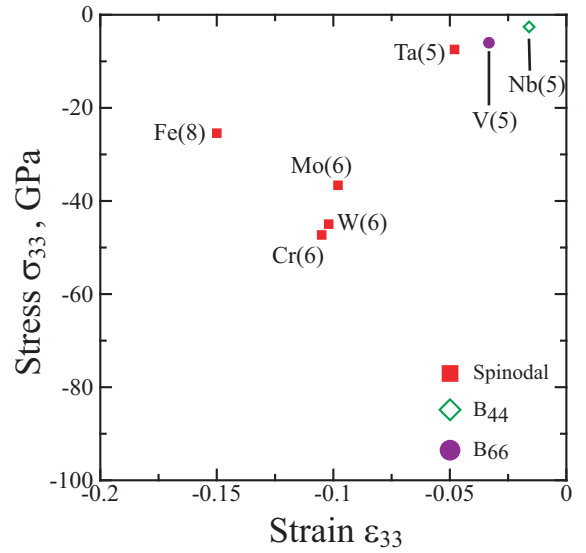
前章と同様に，臨界応力 σ_{33} を弾性係数 C_{33} で除して無次元化したものを図 4.18 ならびに図 4.19 に示す．単軸引張のときよりも，fcc 構造のばらつきが大きいものの，ほぼ一直線上に分布している．その傾きは 0.637 となっており，見かけ上の C'_{33} が弾性係数 C_{33} の 0.637 倍まで低下すると格子不安定となる．

Table 4.4 Atom elements, crystal structure, elastic coefficient and lattice instability condition under [001] compression

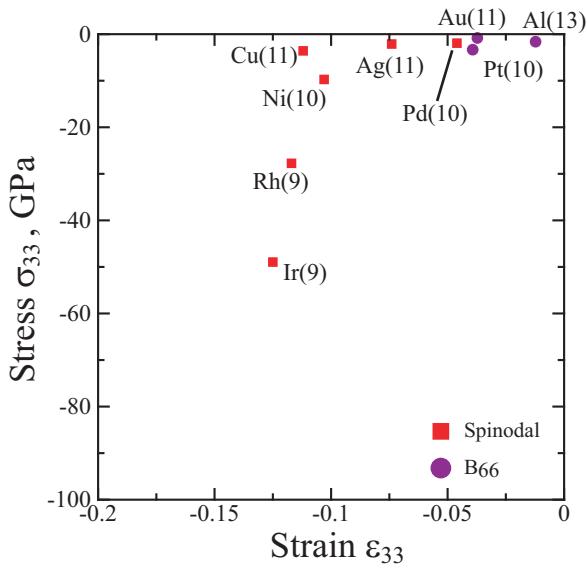
element	structure	C_{33}	strain	stress (GPa)	condition
Y (3)	hcp	73.95	-0.190	-13.365	Spinodal
Ti (4)	hcp	173.8	-0.078	-9.692	Born
Zr (4)	hcp	168.95	-0.062	-7.285	B_{66}
Hf (4)	hcp	188.95	-0.090	-14.624	Born
V (5)	bcc	264.3	-0.033	-6.138	B_{66}
Nb (5)	bcc	245.35	-0.016	-2.605	B_{44}
Ta (5)	bcc	262.45	-0.048	-7.456	Spinodal
Cr (6)	bcc	476.95	-0.105	-47.312	Spinodal
Mo (6)	bcc	500.65	-0.098	-36.641	Spinodal
W (6)	bcc	507.25	-0.102	-44.985	Spinodal
Tc (7)	hcp	525.05	-0.121	-38.740	Spinodal
Re (7)	hcp	686.05	-0.134	-57.387	Spinodal
Fe (8)	hcp	203.8	-0.150	-25.343	Spinodal
Ru (8)	hcp	617.05	-0.146	-64.782	Spinodal
Os (8)	hcp	778.55	-0.141	-90.808	Spinodal
Rh (9)	fcc	389.4	-0.117	-27.754	Spinodal
Ir (9)	fcc	555.6	-0.125	-48.963	Spinodal
Ni (10)	fcc	274.3	-0.103	-9.732	Spinodal
Pd (10)	fcc	203.4	-0.046	-1.935	Spinodal
Pt (10)	fcc	293.05	-0.039	-3.453	B_{66}
Cu (11)	fcc	152.95	-0.112	-3.597	Spinodal
Ag (11)	fcc	100.4	-0.074	-2.123	Spinodal
Au (11)	fcc	166.65	-0.037	-0.941	B_{66}
Zn (12)	hcp	81.75	-0.045	-3.205	Spinodal
Al (13)	fcc	128.55	-0.012	-1.742	B_{66}



(a) hcp structure



(b) bcc structure



(c) fcc structure

Fig.4.17 Critical strain and stress for lattice instability under [001] compression for hcp, bcc and fcc elements

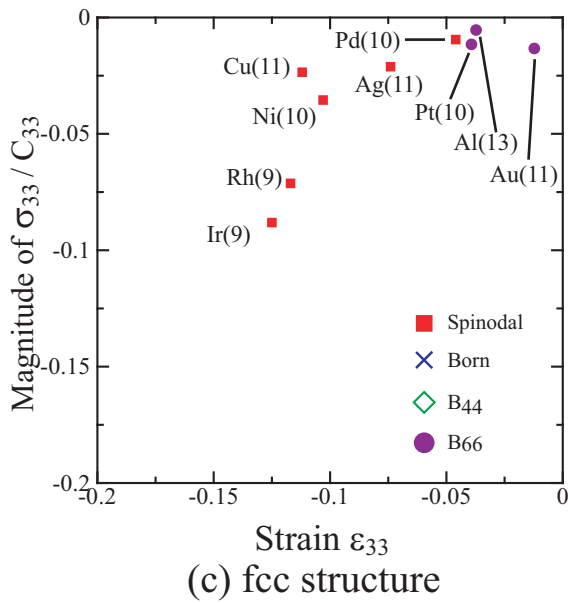
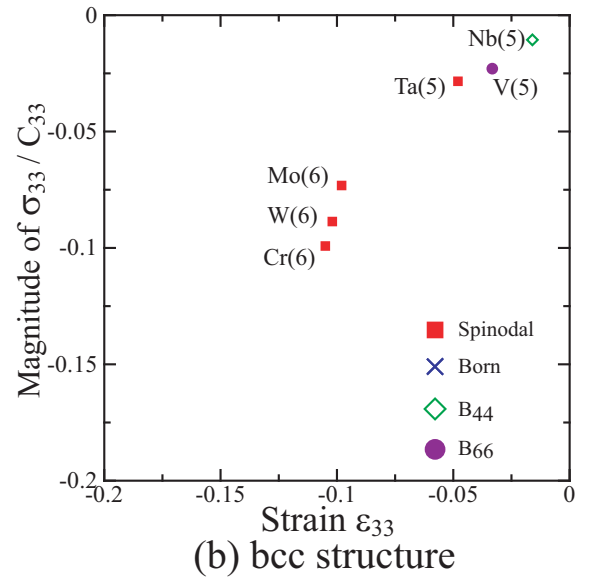
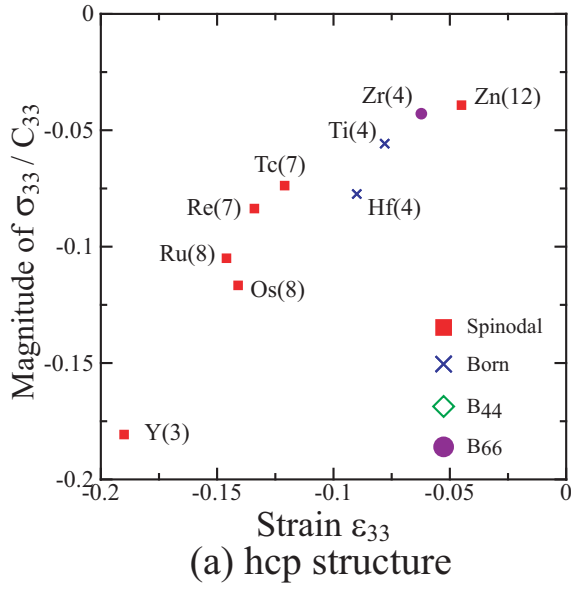


Fig.4.18 Normalized stress by initial elastic coefficient C_{33} for lattice instability under [001] compression for hcp, bcc and fcc elements

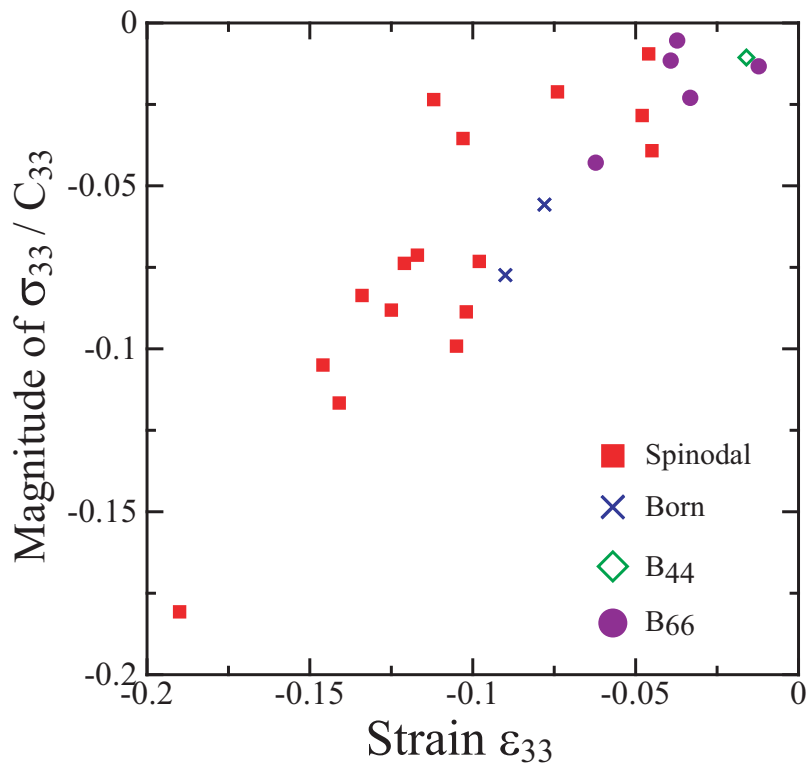


Fig.4.19 Normalized stress by initial elastic coefficient C_{33} for lattice instability under [001] compression (all elements)

4.3 結言

前章と同様に，[001] 方向の単軸圧縮時の応力-ひずみ曲線を第一原理計算により求めるとともに，格子不安定性となる臨界ひずみ，臨界応力ならびに不安定条件について議論した．得られた結果を以下に示す．

- (1) hcp 元素の単軸圧縮では，Ti，Hf が Born 不安定，Zr が B_{66} 不安定となった．いずれも圧縮方向に対して横方向の不安定である．これは hcp のすべり面が圧縮方向に対して垂直であることによる．前章の fcc 引張のように，応力-ひずみが線形な領域で生じる経路分岐点である．
- (2) bcc 元素はいずれも [001] 単軸引張と同じく全て Spinodal 不安定であった．そのときの臨界応力も-40GPa 前後という非常に大きな値となった．
- (3) 11 族 fcc 金属では Cu，Ag が Spinodal 不安定，Au は B_{66} 不安定となった．引張時と異なり，いずれも応力-ひずみ曲線の最大値 (圧縮側) に対応している．
- (4) 短軸引張と同様に，臨界応力 σ_{33} を初期の弾性係数 C_{33} で除して無次元化して整理した．その分布は単軸引張のときよりも fcc 構造のばらつきが大きいものの，やはりほぼ一直線上に分布していた．傾きは 0.637 であり，[001] 圧縮下では見かけ上の C'_{33} が弾性係数 C_{33} の 0.637 にまで低下すると格子不安定となる．

第5章

静水圧引張解析

5.1 解析条件

3章, 4章と同じ計算条件で静水圧引張解析を行う．図 5.1 に模式的に示すように全方向に均等に引張ひずみを与え，前章と同様に系の安定性を示す 4 つの式 (3.36)~(3.39) から安定限界を求めた．なお，bcc 構造及び，fcc 構造では対称性から式 (3.38) 及び式 (3.39) は等価となるので，行列式の変化は 3 つのみ追えばよい．

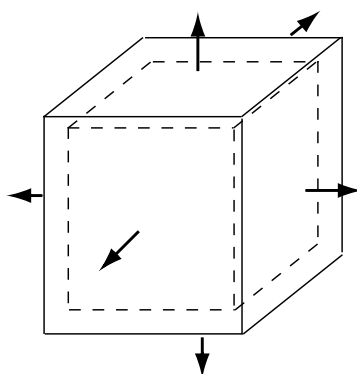


Fig.5.1 Simulation condition under hydrostatic tension

5.2 解析結果と考察

5.2.1 4族 hcp 構造元素

図 5.2~ 図 5.4 に格子不安定性を示す 4 つの小行列式の値の変化を示す。単軸引張や単軸圧縮の場合は特定の方向の原子間隔がせまくなるため、カットオフエネルギー一定の条件ではその方向の応力を強く評価し、応力のばらつきが大きくなる傾向があるが、静水圧引張の場合は結晶の対称性が大きく変化しないため、ばらつきが小さい。そのため応力変化の微分から求めた弾性剛性係数の行列式の値の変化もきわめて滑らかになっている。

いずれの元素も Spinodal 条件式が負となるが、Born 条件式の値も低下しておりほとんど同じひずみで負となる。図 5.5 に応力-ひずみ曲線を示す。強い非線形性を示しているが単位格子での解析であり塑性によるものではない。Spinodal 不安定は応力-ひずみのピークと一致する。これは 3 章の bcc 構造元素の単軸引張で述べたような原子間の結合力の喪失に相当する。ただし静水圧引張の場合は特定の原子面間だけが遠ざかるのではないため、各原子同士がばらばらとなるダイラタンシー (dilatancy) に相当する。格子不安定となる臨界ひずみ、臨界応力と不安定条件を表 5.1 に示す。

Table 5.1 Ideal tensile strength under hydrostatic tension

element (Group)	structure	strain	stress (GPa)	condition
Ti (4)	hcp	0.175	21.002	Spinodal
Zr (4)	hcp	0.178	18.942	Spinodal
Hf (4)	hcp	0.178	21.669	Spinodal

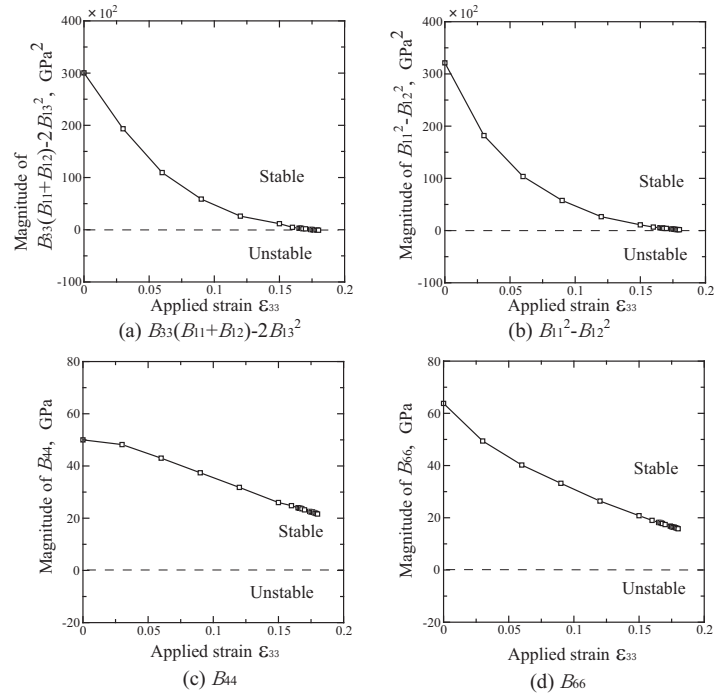


Fig.5.2 Change in the minor determinants of B_{IJ} under hydrostatic tension (Ti)

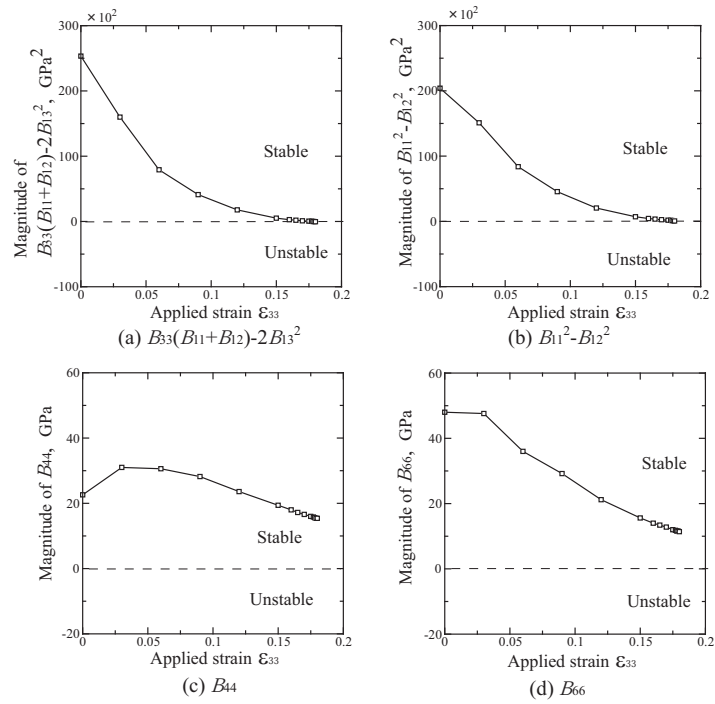


Fig.5.3 Change in the minor determinants of B_{IJ} under hydrostatic tension (Zr)

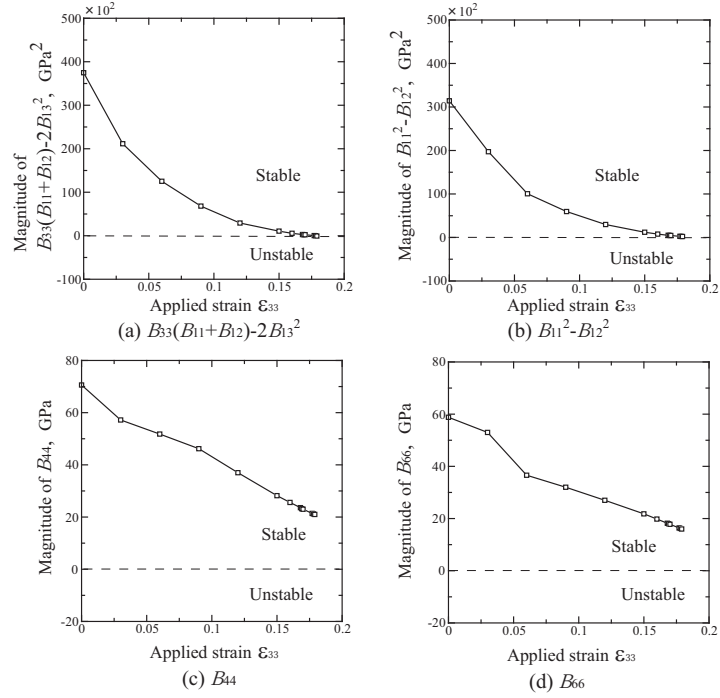


Fig.5.4 Change in the minor determinants of B_{IJ} under hydrostatic tension (Hf)

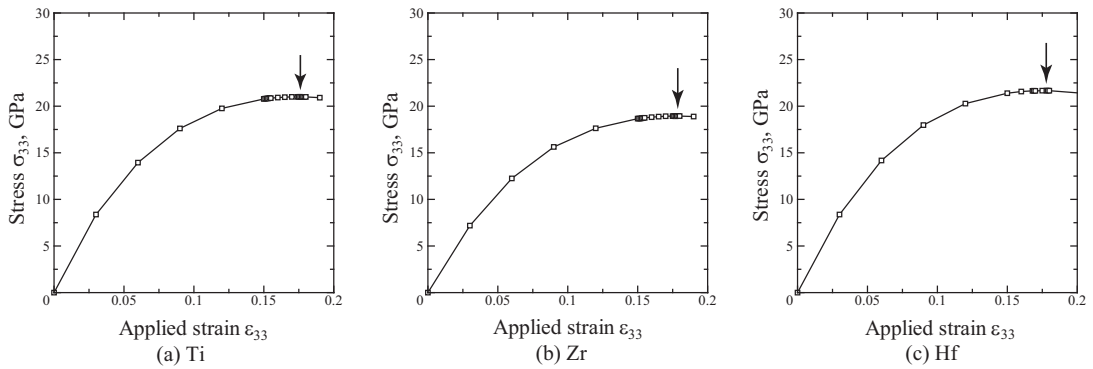


Fig.5.5 Stress-strain curves (Group 4)

5.2.2 6族 bcc 構造元素

6族元素の静水圧引張時の行列式の値の変化を図 5.6 ~ 図 5.8 に示す．前節と同じくいずれの元素も Spinodal 条件式，Born 条件式の値が低下し，ほぼ同じひずみで負となるがわずかに Spinodal 条件式が先に負となっている．3 元素ともほぼ同ひずみ (0.15 ~ 0.16) で不安定となる．また Mo, W では B_{44} 不安定も近い．図 5.9 に応力-ひずみ曲線を示す．図中に矢印で示したように，格子不安定となる臨界ひずみとピークは一致しており，前節と同じようにダイラタンシーに対応する．格子不安定となる臨界ひずみ，臨界応力と不安定条件を表 5.2 にまとめて示す．

Table 5.2 Ideal tensile strength under hydrostatic tension

element (Group)	structure	strain	stress (GPa)	condition
Cr (6)	bcc	0.157	42.540	Spinodal
Mo (6)	bcc	0.151	43.141	Spinodal
W (6)	bcc	0.153	50.163	Spinodal

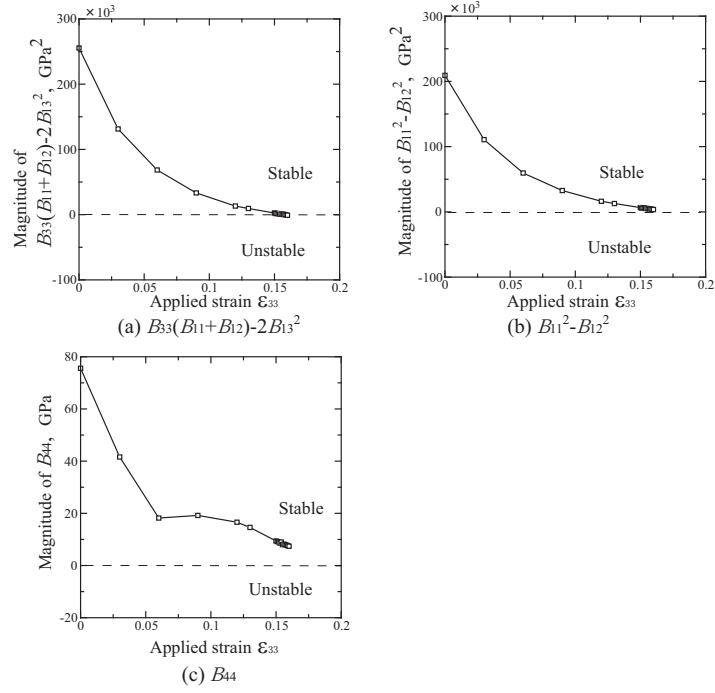


Fig.5.6 Change in the minor determinants of B_{IJ} under hydrostatic tension (Cr)

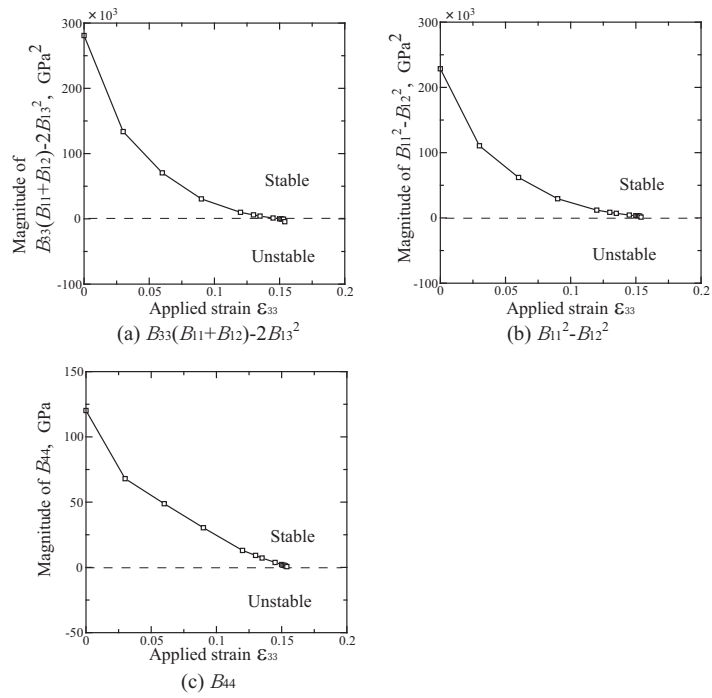


Fig.5.7 Change in the minor determinants of B_{IJ} under hydrostatic tension (Mo)

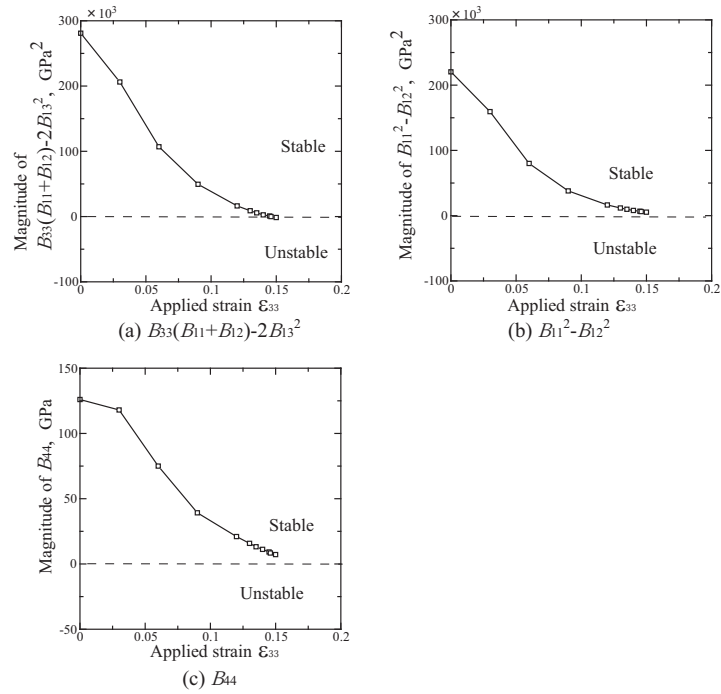


Fig.5.8 Change in the minor determinants of B_{IJ} under hydrostatic tension (W)

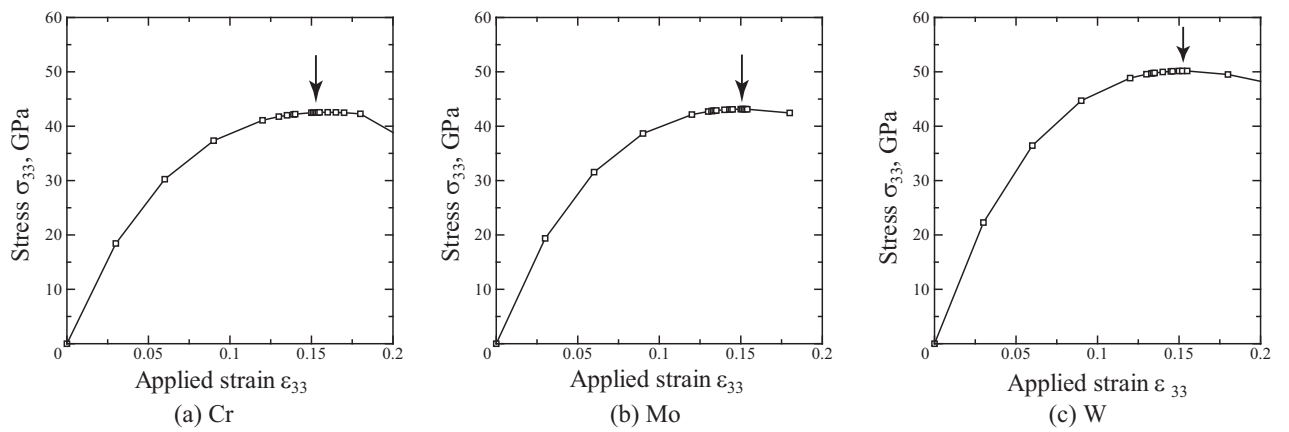


Fig.5.9 Stress-strain curves (Group 6)

5.2.3 11 族 fcc 構造元素

行列式の値の変化を図 5.10 ~ 図 5.12 に，応力-ひずみ曲線を図 5.13 に示す．Spinodal 条件式と Born 条件式がほぼ同じひずみで負となるのは hcp, bcc と同じであるが，Au 元素については，わずかに B_{44} 不安定が先となった．Cu はすべての条件がほぼ同じひずみで負となっている．Cu, Ag は応力-ひずみのピークに近いが一致していない．特に B_{44} が先に負となった Au は応力-ひずみのピークよりはるかに低いひずみでせん断不安定となっている．格子不安定となる臨界ひずみ，臨界応力と不安定条件を表 5.3 に示す．

Table 5.3 Ideal tensile strength under hydrostatic tension

element (Group)	structure	strain	stress (GPa)	condition
Cu (11)	fcc	0.117	20.183	B_{44}
Ag (11)	fcc	0.084	10.947	Spinodal/Born
Au (11)	fcc	0.030	9.286	B_{44}

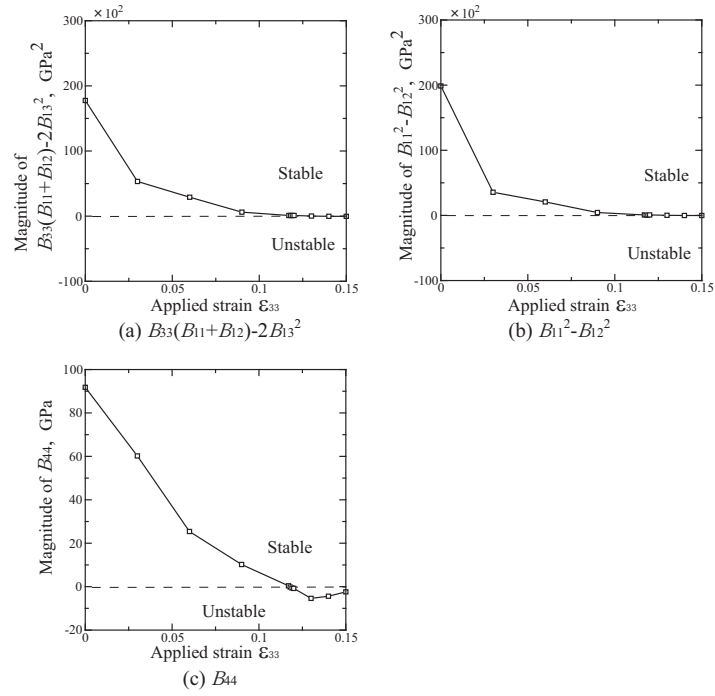


Fig.5.10 Change in the minor determinants of B_{IJ} under hydrostatic tension (Cu)

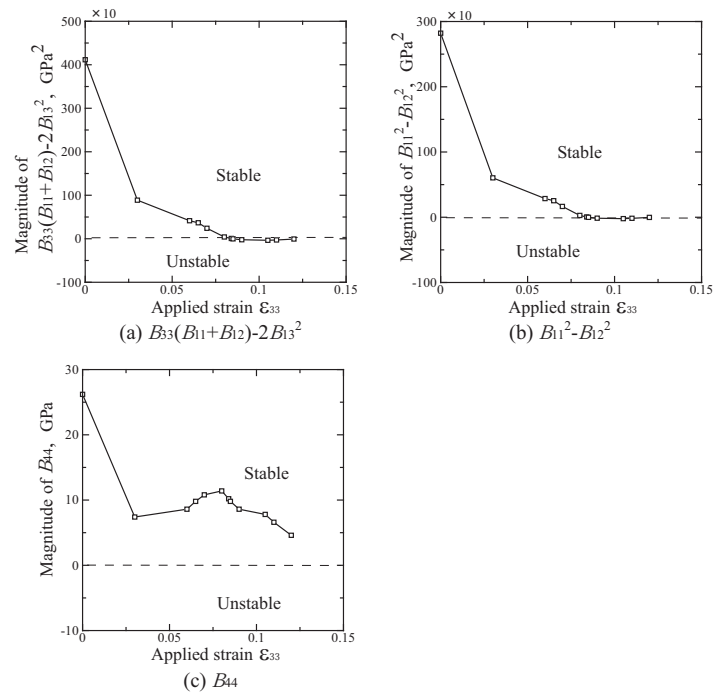


Fig.5.11 Change in the minor determinants of B_{IJ} under hydrostatic tension (Ag)

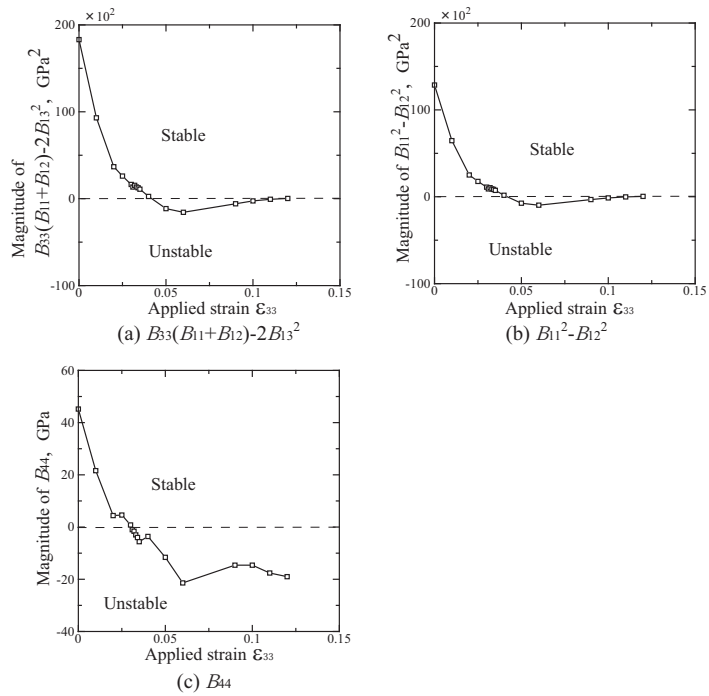


Fig.5.12 Change in the minor determinants of B_{IJ} under hydrostatic tension (Au)

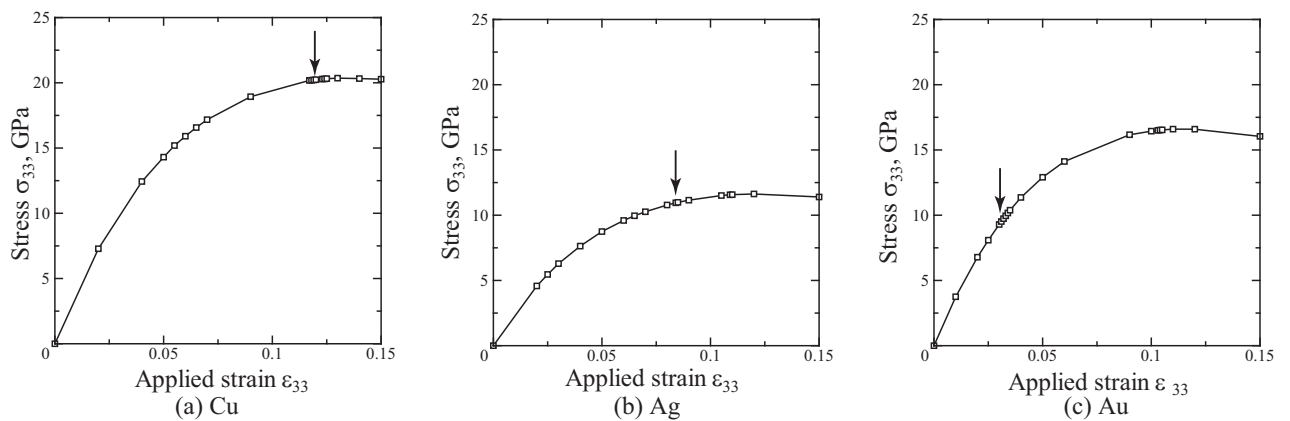


Fig.5.13 Stress-strain curves (Group 11)

5.2.4 格子不安定点の分布とその他の元素

静水圧引張変形下においても，前章までと同様に格子不安定となる応力，ひずみを縦軸に応力，横軸にひずみを取って図 5.14 に示す．また各元素の結晶構造，体積弾性係数，臨界ひずみ，応力と不安定条件を表 4.4 に示す．

hcp 元素は全て Spinodal 不安定である．臨界応力は元素により大きくばらついているが，同族元素同士は近いひずみ，応力を示している．bcc 元素についても 5 族の Nb 以外は Spinodal 不安定である．低ひずみでせん断不安定となった Nb 以外は，いずれもひずみ 0.15 近傍で不安定となっている．Nb は単軸引張，単軸圧縮のいずれも低ひずみでせん断不安定を生じている．せん断不安定を引き起こしやすいと考えられる．fcc 結晶構造でも，今回解析した 11 族元素以外は Spinodal 不安定である．静水圧引張では結晶構造に関わらず，原子がばらばらになるダイラタンシーに相当する Spinodal 不安定を引き起こしやすいが，これは先述のように静水圧引張下では結晶の対称性が大きく変化しないためである．

これまでと同様，初期剛性を考慮して整理するための臨界応力 (平均応力 σ_m) を初期の体積弾性係数 B_0 で除して無次元化して図 5.15 および図 5.16 に示す．ここでひずみは ϵ_{33} ではなく，体積ひずみ $\epsilon_v = 3\epsilon_{33}$ としている．前章までと同様に，結晶構造，族および不安定条件に関わらず，一直線上に分布していることが分かる．その傾きは原点を通る直線に最小二乗近似すると，0.389 となった．臨界応力を臨界ひずみで除した見かけ上の体積弾性率 B'_0 の値が前節までに示した応力-ひずみ曲線では，臨界ひずみの増加と共に減少しているが，この値が実際の体積弾性係数 B_0 の 0.389 倍となると格子不安定となることを示している．またこの傾きは，単軸引張における同様の傾き 0.376 に近い値であり，[001] 単軸引張と，静水圧引張という異なる解析条件であるにも関わらず共通の傾向を示した．

Table 5.4 Atom elements, crystal structure, bulk modulus and lattice instability condition under hydrostatic tension

element	structure	B_0	strain	stress (GPa)	condition
Y (3)	hcp	40.17	0.176	8.957	Spinodal
Ti (4)	hcp	104.88	0.175	21.002	Spinodal
Zr (4)	hcp	98.31	0.178	18.942	Spinodal
Hf (4)	hcp	110.18	0.178	21.669	Spinodal
V (5)	bcc	176.10	0.145	31.207	Spinodal
Nb (5)	bcc	178.28	0.016	7.622	B_{44}
Ta (5)	bcc	199.82	0.144	35.966	Spinodal
Cr (6)	bcc	249.08	0.157	42.540	Spinodal
Mo (6)	bcc	266.05	0.151	43.141	Spinodal
W (6)	bcc	297.22	0.153	50.163	Spinodal
Tc (7)	hcp	307.74	0.139	44.797	Spinodal
Re (7)	hcp	378.06	0.136	55.446	Spinodal
Ru (8)	hcp	321.55	0.137	43.031	Spinodal
Os (8)	hcp	397.49	0.144	55.339	Spinodal
Ir (9)	fcc	334.70	0.115	46.332	Spinodal
Ni (10)	fcc	196.37	0.059	22.086	Spinodal
Pd (10)	fcc	164.63	0.111	21.459	Spinodal
Pt (10)	fcc	240.05	0.110	30.826	Spinodal
Cu (11)	fcc	131.32	0.117	20.183	B_{44}
Ag (11)	fcc	90.27	0.084	10.947	Spinodal/Born
Au (11)	fcc	136.95	0.030	9.286	B_{44}
Zn (12)	hcp	47.23	0.060	9.496	Spinodal
Al (13)	fcc	73.71	0.125	11.117	Spinodal

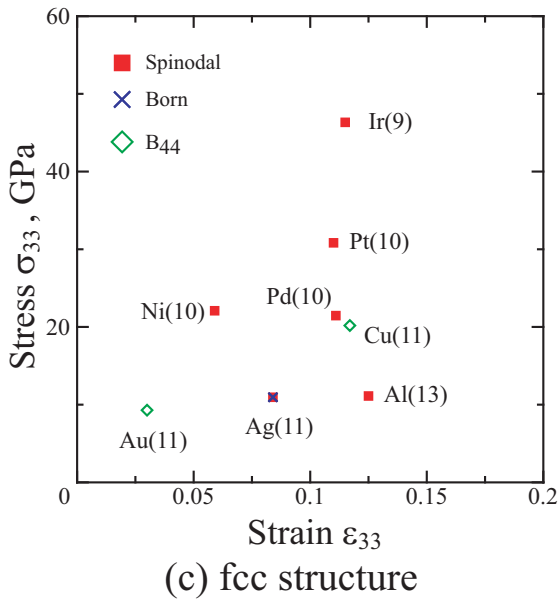
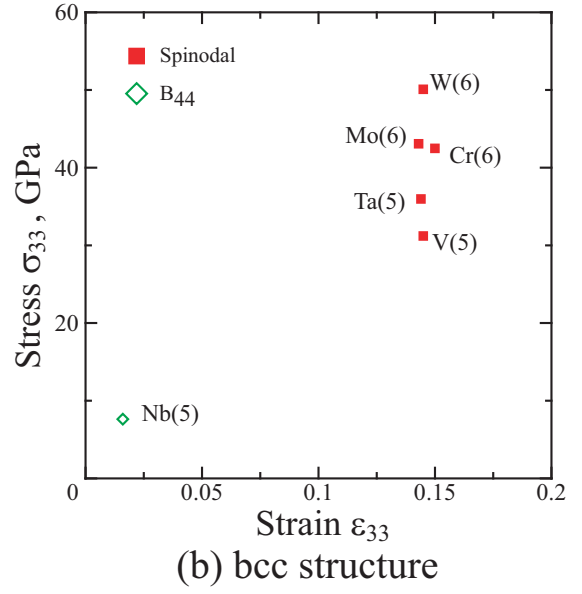
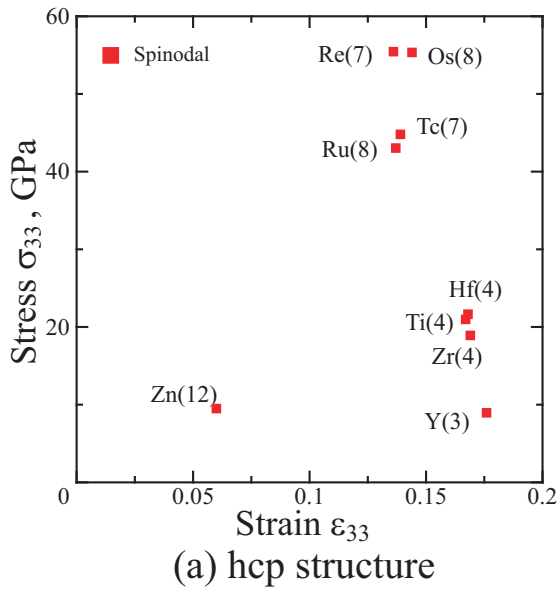


Fig.5.14 Critical strain and stress for lattice instability under hydrostatic tension for hcp, bcc and fcc elements

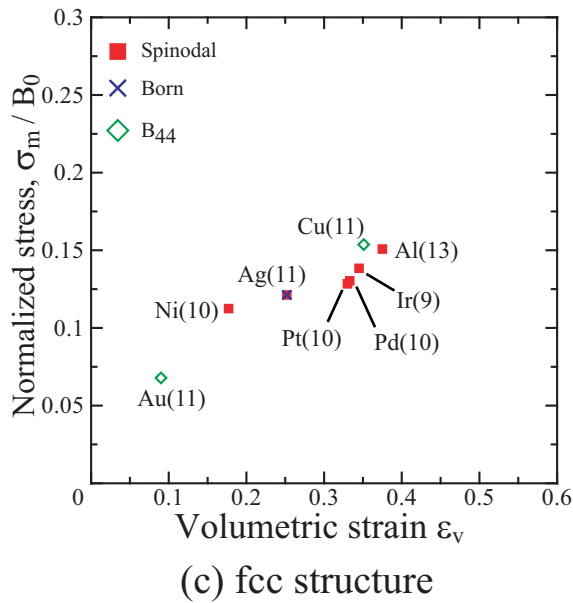
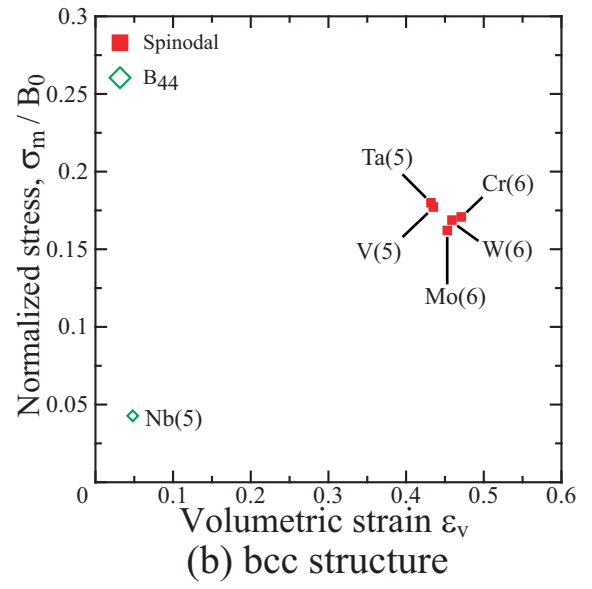
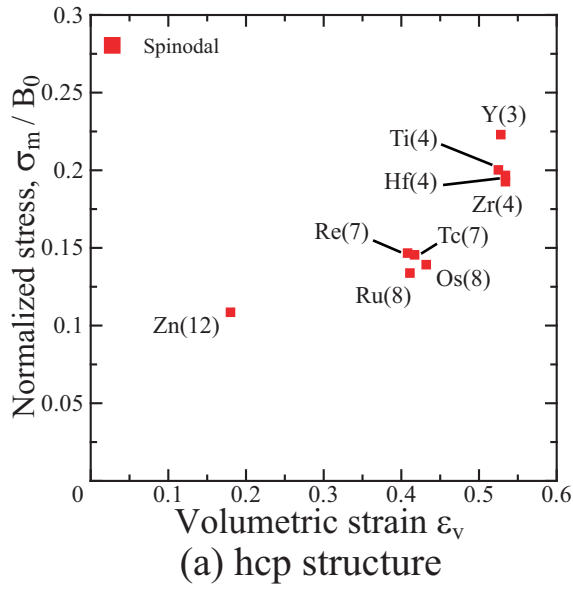


Fig.5.15 Normalized stress by bulk modules B_0 for lattice instability under hydrostatic tension for hcp, bcc and fcc elements

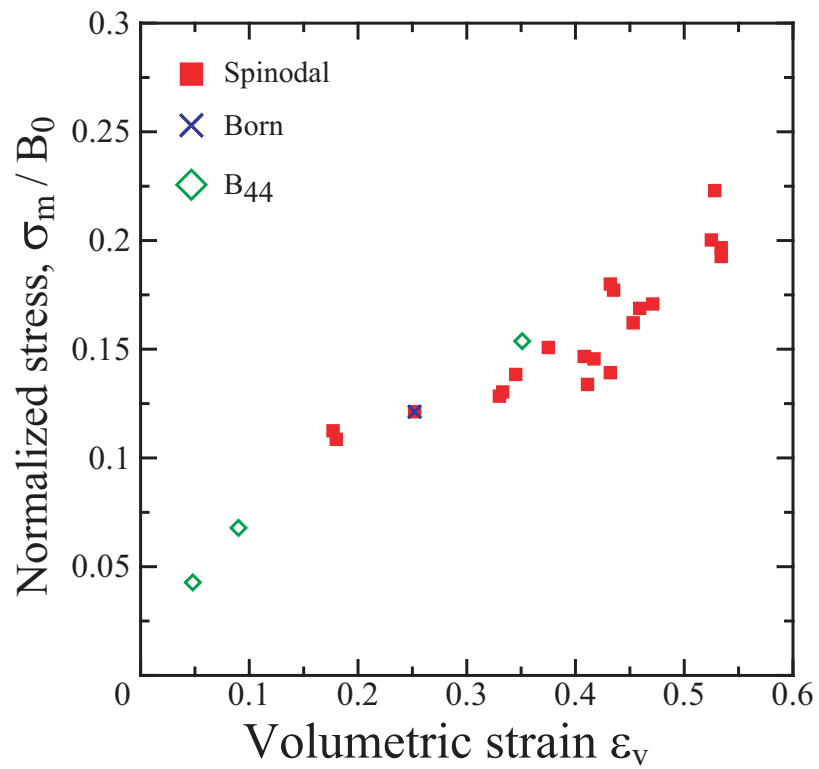


Fig.5.16 Normalized stress by bulk modules B_0 for lattice instability under hydrostatic tension (all elements)

5.3 結言

第一原理計算により静水圧引張下のシミュレーションを行い，各ひずみ下で求めた弾性剛性係数の行列式の変化から格子不安定となる臨界ひずみ，応力を算出した．得られた結果を以下に示す．

- (1) 4 族 hcp 元素はいずれも Spinodal 不安定となった．応力-ひずみのピークは臨界ひずみとほぼ一致しており，臨界ひずみは 0.175 ~ 0.178，臨界応力は 18.942 ~ 21.669GPa と元素間の差が小さい．
- (2) 6 族 bcc 元素でも全て Spinodal 不安定となった．やはり臨界ひずみは応力-ひずみ曲線のピークに対応する．臨界ひずみは 0.151 ~ 0.157，臨界応力は 42.540 ~ 50.163GPa と hcp と同じく原子間の差が小さい．
- (3) 11 族 fcc 元素は Cu が Spinodal，Born， B_{44} とすべての不安定条件がほぼ同時に負となった．Ag も Spinodal と Born が同時に不安定となった．Au は B_{44} 不安定が他の不安定より先にあらわれた．応力-ひずみ曲線において格子不安定となる位置は，Cu，Ag はピークに近いが厳密には一致していない．一方，Au は [001] 単軸引張のように応力が増加している点での分岐点となった．．
- (4) 他の元素に対するこれまでの解析結果もあわせて，静水圧引張では全体的に Spinodal 不安定となる元素が多いが，臨界応力の値は族によってばらつきが出た．これまで同様，初期剛性を考慮して臨界応力（平均応力）を初期の体積弾性率で無次元化した値を縦軸にとり，横軸に体積ひずみをとってプロットすると，一直線上に分布した．その傾きは 0.389 であり，[001] 単軸引張での傾き 0.379 と近い値となった．

第6章

結 論

本研究では，第一原理計算を用いた格子不安定解析を周期律表中の4族(Ti, Zr, Hf), 6族(Cr, Mo, W)および11族(Cu, Ag, Au)元素に対して行い，その臨界ひずみ，臨界応力を求めるとともに，格子不安定で生じる不安定変形モード（へき開やせん断など）についても議論した．第3章では[001]単軸引張，第4章では[001]単軸圧縮，第5章では静水圧引張について解析を行い，各元素の不安定変形モードの傾向などについて考察してきたが，本研究により得られたもっとも大きな知見は，格子不安定ひずみにおける臨界応力 σ_{33} を，引張前の無負荷平衡状態における弾性係数 C_{33} で無次元化して整理すると，臨界ひずみ ϵ_{33} に対して σ_{33}/C_{33} が一直線上に分布することである．この傾きは[001]単軸引張では0.379，単軸圧縮では0.637と算出された．静水圧引張解析の場合も同様に，格子不安定となるひずみでの平均応力 σ_m を体積弾性率 B_0 で無次元化すると，格子不安定となるときの体積ひずみ ϵ_v に対して直線状に分布する．その傾きは0.389である．[001]単軸引張と，静水圧引張によって得られた傾きの値は非常に近い．このことは，他の結晶方位に対する引張でも，同じ基準で格子不安定ひずみを予測できる可能性を示唆している．これらの傾向は族に関わらず一定でもあるために，合金強度予想のめやすになるものと期待される．図6.1にその分布をまとめて再掲した．

図6.2はこれまでに[001]単軸引張，圧縮，静水圧引張について格子不安定ひずみが求められた元素のマップである．着色した部分が解析ひずみの元素である．3族～11族での金属である遷移金属を中心に解析を行ってきたが，工業的に重要で身近な材料であるFe, Mn, Coについては単軸圧縮のみ得られている．これらの元素は引張条件下では応力評価のばらつきが大きいいため，内核近傍の電子状態も考慮する全電子第一原理計算など，より精密な解析が必要であり今後の課題である．

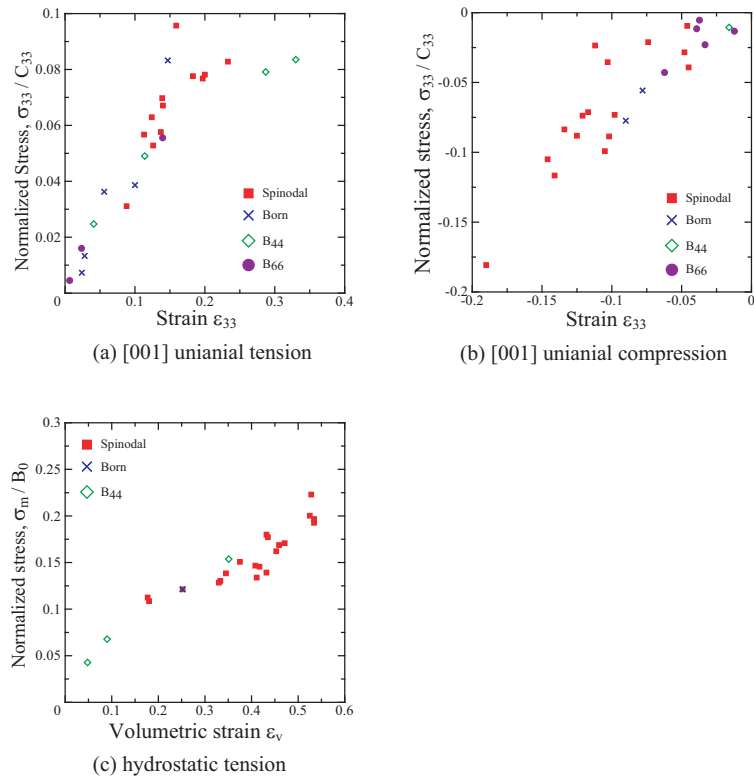


Fig.6.1 Normalized stress by bulk modules by initial stiffness coefficients under [001] tension/compression and hydrostatic tension

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	15	16
H hcp																	He fcc
Li bcc	Be hcp											B fcc	C fcc	N fcc	O fcc	F fcc	Ne fcc
Na bcc	Mg hcp											Al fcc	Si fcc	P fcc	S fcc	Cl fcc	Ar fcc
K bcc	Ca fcc	Sc hcp	Ti hcp	V bcc	Cr bcc	Mn fcc	Fe bcc	Co hcp	Ni fcc	Cu fcc	Zn hcp	Ga fcc	Ge fcc	As fcc	Se fcc	Br lcp	Kr fcc
Rb bcc	Sr fcc	Y hcp	Zr hcp	Nb bcc	Mo bcc	Tc hcp	Ru hcp	Rh fcc	Pd fcc	Ag fcc	Cd hcp	In lcp	Sn lcp	Sb lcp	Te lcp	I lcp	Xe fcc
Cs bcc	Ba bcc	La fcc	Hf hcp	Ta bcc	W bcc	Re hcp	Os hcp	Ir fcc	Pt fcc	Au fcc	Hg lcp	Tl hcp	Pb fcc	Bi lcp	Po lcp	At lcp	Rn lcp

Fig.6.2 Periodic table

参考文献

- (1) Alder,B.J,and Wainwright,T.E., *J.Chem.Phys.*, **27** (1957), 1208-1209.
- (2) 太田裕之 , 三浦英生 , 北野誠 , *材料* , **45**, (2002), 1322.
- (3) Luo,W.,Roundy,D.,Cohen,M.L.,and Morris Jr,J.W., *Phys. Rev. B*, **66** (2002), 094110.
- (4) Chrny M.,Pokluda J., *J.Alloys and Compounds*, **378** (2004), 159.
- (5) Milstein,F., *Phys. Rev. B*, **3** (1971), 1130.
- (6) Born,M., and Huang,K., *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, (1954) Oxford UP.
- (7) Wang,J.,Yip,S.,Phillpot,S.R.,and Wolf,D., *Phys. Rev. B*, **71** (1993), 4182.
- (8) Wallace, D.C., *Thermodynamics of Crystals*, (1972), Wiley, Newyork
- (9) 屋代如月 , 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)
- (10) Wang,J., Li,J., Yip,S., Phillpot,S.R., and Wolf,D., *Phys. Rev. B*, **52** (1995), 12627.
- (11) Li, J., and Wang, T., *J. Phys. Condens. Matter* **10**, (1998), 9889.
- (12) Vanderbilt,D., *Phys. Rev. B*, **4**, (1990), 7892.
- (13) Kresse,G. and Furthmüller,J., *Phys.Rev.B*, **54**, (1996) , 11169 .
- (14) Perdew,J.P., and Zunger,A., *Phys. Rev.,B*, **23**, (1981), 5048.
- (15) Langreth,D.C., and Perdew,J.P., *Phys. Rev. B*, **21**, (1980), 5469.
- (16) Pulay,P., *Chem.Phys.Lett.*, **73**, (1980) , 393 .
- (17) Kresse,G., and Furthmüller,J., *VASP the GUIDE*, (2003).

- (18) Monkhorst,H.J., and Pack,J.D., *Phys. Rev. B*, **13**, (1976), 5188.
- (19) 屋代如月, 大穂正史, 山上勝也, 富田佳宏, *材料*, **52**, (2002), 241.
- (20) Milstein,F., Marschall,J., and Fang,H.E., *Phys. Rev. Lett.*, **74**, (1995), 2977.
- (21) 高木節雄, 津崎兼彰, *マテリアル工学シリーズ2 材料組織学*, 朝倉書店, (2000)
- (22) Hohenberg,P., and Kohn,W., *Phys. Rev.*, **136**, (1964), 864.
- (23) Kohn,W., and Sham,L.J., *Phys. Rev.*, **140**, (1965), 1133.
- (24) キッテル, *固体物理学入門 上 第7版* (1998), 丸善.
- (25) Bachelet,G.B., Hamann,D.R. and Schlüter,M., *Phys. Rev. B*, **26**, (1982), 4199.
- (26) Troullier,N. et al., *Phys. Rev. B*, **43**, (1991), 1993.
- (27) 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.
- (28) 上田顕, *コンピュータシミュレーション*, (1990), 朝倉書店.
- (29) 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.
- (30) Nielsen,O.H., and Martin,R.M., *Phys. Rev. B*, **32**, (1985), 3780.
- (31) Dacosta,P.G., Nielsen,O.H., and Kunc,K., *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **19**, (1986), 3163.
- (32) Kleinman,L., and Bylander,D.M., *Phys. Rev. Lett.*, **48**, (1982), 1425.
- (33) 尾口多美夫, 佐々木泰造, *固体物理*, **25**, (1990), 857.
- (34) Fu,C.L., and Ho,K.M., *Phys. Rev. B*, **28**, (1983), 5480.
- (35) Teter,M.P. et al., *Phys. Rev. B*, **40**, (1989), 12255.
- (36) King-Smith,R.D., and Vanderbilt,D., *Phys. Rev. B*, **49**, (1994), 5828.
- (37) Gillan,M.J., *J. Phys. Condens. Matter.*, **1** (1989), 689.
- (38) Stich,I. et al. , *Phys. Rev. B*, **39**, (1989), 4997.
- (39) Bylander,D.M. et al., *Phys. Rev. B*, **42**, (1990), 1394.

付録 A

第一原理分子動力学法の概要

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の空間的配置を指定することのみで求めようとする解析手法である. 実験で決め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. そして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, クラスター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.

A.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するために，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．

A.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

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

と表せることを明らかにした⁽²²⁾．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

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

と書くと，式 (A.1) は

$$E_{\text{tot}}[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (\text{A.3})$$

$$E_{\text{xc}}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + E[\rho] \quad (\text{A.4})$$

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 (A.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⁽²³⁾．

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A.5})$$

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．

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho} \quad (\text{A.6})$$

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 (A.5) 式の解から

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{A.7})$$

となる．

以上のようにして，多電子問題は式 (A.5)~(A.7) を Self-Consistent に解く問題に帰着される．

A.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 ((A.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，

$$\left. \begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= \int \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ \mu_{xc}(\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{d}{d\rho} \rho \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.8})$$

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⁽¹⁴⁾を示す．

$$\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (\text{A.9})$$

$$\varepsilon_x(\mathbf{r}) = -\frac{0.4582}{r_s} \quad (\text{A.10})$$

$$\varepsilon_c(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\frac{0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} & (r_s \geq 1) \\ -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln r_s & (r_s \leq 1) \end{cases} \quad (\text{A.11})$$

ここで，

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{1}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A.12})$$

である．交換相関ポテンシャル μ_{xc} は式 (A.8) より

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \mu_x + \mu_c \quad (\text{A.13})$$

$$\mu_x(\mathbf{r}) = \frac{4}{3}\varepsilon_x \quad (\text{A.14})$$

$$\mu_c(\mathbf{r}) = \begin{cases} -0.1423 \left[\frac{1}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \right. \\ \left. + \frac{r_s}{3(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s)^2} \left(1 + \frac{1.0529}{0.6668r_s} \right) \right] & (r_s \geq 1) \\ -0.0584 + 0.0311 \ln r_s - 0.0084r_s + 0.00133r_s \ln r_s & (r_s \leq 1) \end{cases} \quad (\text{A.15})$$

となる．

A.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

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (n_1, n_2, n_3 \text{ は整数}) \quad (\text{A.16})$$

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

$$\begin{cases} \mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \\ \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \\ \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \end{cases} \quad (\text{A.17})$$

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

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (m_1, m_2, m_3 \text{ は整数}) \quad (\text{A.18})$$

を位置ベクトルとする点の集合が逆格子であり，

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi(m_1 n_1 + m_2 n_2 + m_3 n_3) \quad (\text{A.19})$$

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，

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \lambda \psi(\mathbf{r}) \quad (|\lambda| = 1) \quad (\text{A.20})$$

の関係を満たす．式 (A.20) は Bloch の定理⁽²⁴⁾ より

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{A.21})$$

のように表される．ここで， \mathbf{k} は波数ベクトル

$$\mathbf{k} = \frac{h_1}{n_1} \mathbf{b}_1 + \frac{h_2}{n_2} \mathbf{b}_2 + \frac{h_3}{n_3} \mathbf{b}_3 \quad (h_1, h_2, h_3 \text{ は整数}) \quad (\text{A.22})$$

である．式 (A.21) において， $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{G}$ としても (A.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．

A.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，

$$\Psi_{kn}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle \quad (\text{A.23})$$

と表す．ここで，

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle = \frac{1}{\Omega} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \quad (\text{A.24})$$

であり (Ω は全結晶体積)，規格直交条件

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp[i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= \delta_{GG'} \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

を満たす．式 (A.23) 中の \sum_G は無限個の 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

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \sum_n^{\text{occ}} \sum_k^{\text{BZ}} f_n f_k |\Psi_{kn}(\mathbf{r})|^2 \\ &= \sum_G \sum_{G'} \sum_n^{\text{occ}} \sum_k^{\text{BZ}} f_n f_k \frac{1}{\Omega} C_{k+G'}^{n*} C_{k+G}^n \exp[i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

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 (A.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．

$$\begin{aligned} \sum_{G'} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle C_{k+G'}^n &= \varepsilon_{kn} \sum_{G'} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle C_{k+G'}^n \\ \Rightarrow \sum_{G'} H_{k+G, k+G'} C_{k+G'}^n &= \varepsilon_{kn} C_{k+G}^n \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

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，

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | f(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} f(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \exp[i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} f(\mathbf{r}) \exp[-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= f(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

を用いる．

(a) 運動エネルギーの項

運動エネルギーの項は

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \quad (\text{A.29})$$

となる．

一方，式 (A.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⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾．擬ポテンシャルは A.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．

$$V_l^{\text{PP}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \hat{P}_l = V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) + V_{\text{nloc},l}^{\text{PP}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \hat{P}_l \quad (\text{A.30})$$

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，

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}) \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

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

$$V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{r_a} V_a^{\text{PP},\text{loc}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_a - \mathbf{R}|) \quad (\text{A.32})$$

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．

$$V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{\text{at}}} \sum_a \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_a] V_a^{\text{PP},\text{loc}}(\mathbf{G}),$$

$$\begin{aligned}
V_a^{\text{PP,loc}}(\mathbf{G}) &= \int V_a^{\text{PP,loc}}(r) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\
&= 2\pi \int V_a^{\text{PP,loc}}(r) \exp[-i|\mathbf{G}|r \cos \omega] r^2 \sin \omega dr d\omega \\
&= \frac{4\pi}{|\mathbf{G}|} \int V_a^{\text{PP,loc}}(r) r \sin(|\mathbf{G}|r) dr
\end{aligned} \tag{A.33}$$

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,

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{\text{nloc}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{1}{\Omega_{\text{at}}} \sum_a \exp[-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}_a] V_a^{\text{PP,nloc}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \\
&= V_{\text{nloc}}^{\text{PP}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}')
\end{aligned} \tag{A.34}$$

$$\begin{aligned}
V_a^{\text{PP,loc}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \\
= 4\pi \sum_l (2l + 1) P_l(\cos \omega) \int V_{a,l}^{\text{PP,nloc}}(r) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}'|r) r^2 dr
\end{aligned} \tag{A.35}$$

となる⁽²⁷⁾. 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,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \tag{A.36}$$

$$\rho(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int \rho(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \tag{A.37}$$

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,

$$\nabla^2 V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) = -4\pi \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \tag{A.38}$$

となる. これを解いて,

$$V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) = 4\pi \sum_{\mathbf{G}} \frac{\rho(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \tag{A.39}$$

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

$$\begin{aligned}
V_{\text{coul}}(\mathbf{G}) &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} 4\pi \sum_{\mathbf{G}'} \frac{\rho(\mathbf{G}')}{|\mathbf{G}'|^2} \exp[i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}] \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\
&= 4\pi \sum_{\mathbf{G}'} \frac{\rho(\mathbf{G}')}{|\mathbf{G}'|^2} \int_{\Omega} \frac{1}{\Omega} \exp[i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\
&= 4\pi \frac{\rho(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2}
\end{aligned} \tag{A.40}$$

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

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \exp[i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) \exp[-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\
&= V_{\text{coul}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')
\end{aligned} \tag{A.41}$$

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，

$$\mu_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \mu_{\text{xc}}(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \tag{A.42}$$

$$\mu_{\text{xc}}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \mu_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \tag{A.43}$$

となる．したがってハミルトニアン行列要素は (A.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，

$$\begin{aligned}
H_{\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}'} &= \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{\text{nloc}}^{\text{PP}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \\
&\quad + V_{\text{coul}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \mu_{\text{xc}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')
\end{aligned} \tag{A.44}$$

と逆空間での表式となる．

A.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,

$$E_{\text{tot}} = \sum_k \sum_n^{\text{occ}} \varepsilon_{kn} - \frac{1}{2} \int V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \{\varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}) - \mu_{\text{xc}}(\mathbf{r})\} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{Ewald}} \quad (\text{A.45})$$

と表される. ε_{kn} は式 (A.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⁽²⁸⁾ によって表したもので,

$$\begin{aligned} E_{\text{Ewald}} &= \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} Z_v^a Z_v^{a'} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{4\pi}{\Omega_{\text{at}} |\mathbf{G}|^2} \exp[i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_{a'})] \exp\left[\frac{-|\mathbf{G}|^2}{4\gamma^2}\right] \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} Z_v^a Z_v^{a'} \sum_R \frac{\text{erfc}(|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{a'} - \mathbf{r}_a| \gamma)}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{a'} - \mathbf{r}_a|} \\ &\quad - \sum_a \frac{Z_v^{a2} \gamma}{\sqrt{\pi}} - \frac{Z^2 \pi}{2\Omega_{\text{at}} \gamma^2} + \lim_{\mathbf{G} \rightarrow 0} \frac{2\pi Z^2}{\Omega_{\text{at}} |\mathbf{G}|^2} \end{aligned} \quad (\text{A.46})$$

である.

ここで

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho(-\mathbf{G}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (\text{A.47})$$

という関係を用いると

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= \frac{1}{2} \sum_k^{\text{BZ}} f_k \sum_n^{\text{occ}} f_n \sum_{\mathbf{G}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 |C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n|^2 + \Omega_{\text{at}} \sum_{\mathbf{G}} V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) \\ &\quad + \sum_k^{\text{BZ}} f_k \sum_n^{\text{occ}} f_n \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{n*} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^n V_{\text{nloc}}^{\text{PP}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \\ &\quad + \frac{1}{2} \Omega_{\text{at}} \sum_{\mathbf{G}} V_{\text{coul}}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) + \Omega_{\text{at}} \sum_{\mathbf{G}} \varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) + E_{\text{Ewald}} \end{aligned} \quad (\text{A.48})$$

とフーリエ成分により表現できる.

式 (A.33), (A.40) より, $V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{G})$ と $V_{\text{coul}}(\mathbf{G})$ は $\mathbf{G} = 0$ 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⁽²⁹⁾.

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= \frac{1}{2} \sum_k^{\text{BZ}} f_k \sum_n^{\text{occ}} f_n \sum_{\mathbf{G}=0} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 |C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n|^2 + \Omega_{\text{at}} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) \\ &\quad + \sum_k^{\text{BZ}} f_k \sum_n^{\text{occ}} f_n \sum_{\mathbf{G}=0} \sum_{\mathbf{G}'=0} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{n*} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^n V_{\text{nloc}}^{\text{PP}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \end{aligned}$$

$$+\frac{1}{2}\Omega_{\text{at}} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} V_{\text{coul}}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) + \Omega_{\text{at}} \sum_{\mathbf{G}=0} \varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) + E'_{\text{Ewald}} + \sum_a \frac{\alpha_a Z}{\Omega_{\text{at}}} \quad (\text{A.49})$$

ここで, E'_{Ewald} は, 式 (A.46) の第 5 項の発散成分を取り除いたものである.

A.7 応力

スーパーセルの平均応力 $\sigma_{\alpha\beta}$ は, 式 (A.49) 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⁽³⁰⁾⁽³¹⁾. $\Omega_{\text{at}}\rho(\mathbf{G})$ や構造因子

$$S_a(\mathbf{G}) = \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_a) \quad (\text{A.50})$$

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

$$\frac{\partial \mathbf{K}_\gamma}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = -\delta_{\alpha\gamma} \mathbf{K}_\beta \quad (\mathbf{K}_\gamma = (\mathbf{k} + \mathbf{G})_\gamma) \quad (\text{A.51})$$

$$\frac{\partial \Omega_{\text{at}}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = -\delta_{\alpha\beta} \Omega_{\text{at}} \quad (\text{A.52})$$

という関係を用いることにより,

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} &= \frac{1}{\Omega_{\text{at}}} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \\ &= -\frac{1}{\Omega_{\text{at}}} \sum_k^{\text{BZ}} \sum_n^{\text{occ}} \sum_G f_k f_n |C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n|^2 (\mathbf{k} + \mathbf{G})_\alpha (\mathbf{k} + \mathbf{G})_\beta \\ &\quad - \frac{1}{\Omega_{\text{at}}} \sum_G \sum_a S_a(\mathbf{G}) \left\{ \frac{\partial V_a^{\text{PP,loc}}(\mathbf{G})}{\partial (\mathbf{G}^2)} 2\mathbf{G}_\alpha \mathbf{G}_\beta + V_a^{\text{PP,loc}}(\mathbf{G}) \delta_{\alpha\beta} \right\} \rho(-\mathbf{G}) \\ &\quad + \frac{1}{\Omega_{\text{at}}} \sum_k^{\text{BZ}} \sum_n^{\text{occ}} \sum_G \sum_{G'} \sum_l \sum_a f_k f_n S_a(\mathbf{G} - \mathbf{G}') C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{n*} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^n \\ &\quad \times \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \left\{ \frac{1}{\Omega_{\text{at}}} V_{a,l}^{\text{PP,nloc}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \right\} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_G V_{\text{coul}}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) \left\{ \frac{2\mathbf{G}_\alpha \mathbf{G}_\beta}{|\mathbf{G}|^2} - \delta_{\alpha\beta} \right\} \\ &\quad + \delta_{\alpha\beta} \sum_G (\varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{G}) - \mu_{\text{xc}}(\mathbf{G})) \rho(-\mathbf{G}) \\ &\quad + \frac{1}{\Omega_{\text{at}}} \frac{\partial E_{\text{Ewald}}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} - \delta_{\alpha\beta} \frac{Z}{\Omega_{\text{at}}^2} \sum_a \alpha_a \end{aligned} \quad (\text{A.53})$$

と表すことができる.

A.8 擬ポテンシャル法

ブロッホの定理⁽²⁴⁾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⁽²⁵⁾．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⁽²⁶⁾．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⁽¹²⁾．

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．

A.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

$$\left[\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] (r\psi_{nl}(r)) = \varepsilon_{nl}(r\psi_{nl}(r)) \quad (\text{A.54})$$

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．

$$\psi_l^{\text{PP}}(r) = \begin{cases} \psi_l^{\text{AE}}(r) & (r \geq r_{cl}) \\ r^l \exp[p(r)] & (r \leq r_{cl}) \end{cases} \quad (\text{A.55})$$

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (\text{A.56})$$

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 (A.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．

$$V_{\text{scr},l}^{\text{PP}}(r) = \begin{cases} V_l^{\text{AE}}(r) & (r \geq r_{cl}) \\ \varepsilon_l + \frac{l+1}{r} p'(r) + \frac{p'(r) + [p''(r)]^2}{2} & (r \leq r_{cl}) \end{cases} \quad (\text{A.57})$$

(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

$$\int_0^{r_{cl}} |\psi_l^{\text{PP}}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |\psi_l^{\text{AE}}(r)|^2 r^2 dr \quad (\text{A.58})$$

より，

$$2c_0 + \ln \left[\int_0^{r_{cl}} r^{2(l+1)} \exp[2p(r) - 2c_0] dr \right] = \ln \left[\int_0^{r_{cl}} |\psi_l^{\text{AE}}(r)|^2 r^2 dr \right] \quad (\text{A.59})$$

(b) 式 (A.57) の 2 次微分までが r_{cl} で連続である条件

$$p(r_{cl}) = \ln \left[\frac{P(r_{cl})}{r_{cl}^{l+1}} \right] \quad (\text{A.60})$$

$$p'(r_{cl}) = \frac{P'(r_{cl})}{P(r_{cl})} - \frac{l+1}{r_{cl}} \quad (\text{A.61})$$

$$p''(r_{cl}) = 2V_l^{\text{AE}}(r_{cl}) - 2\varepsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p'(r_{cl}) - [p'(r_{cl})]^2 \quad (\text{A.62})$$

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

$$-\frac{2(l+1)}{r_{cl}}p''(r_{cl}) - 2p'(r_{cl})p''(r_{cl}) \quad (\text{A.63})$$

$$\begin{aligned} p'''(r_{cl}) &= 2V_l^{\text{AE}''}(r_{cl}) - \frac{4(l+1)}{r_{cl}^2}p'(r_{cl}) \\ &+ \frac{4(l+1)}{r_{cl}^2}p''(r_{cl}) - \frac{2(l+1)}{r_{cl}}p'''(r_{cl}) \\ &- 2[p''(r_{cl})]^2 - 2p'(r_{cl})p'''(r_{cl}) \end{aligned} \quad (\text{A.64})$$

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 ($V_{\text{scr},l}^{\text{PP}''}(r) = 0$)

$$c_2^2 + c_4(2l+5) = 0 \quad (\text{A.65})$$

- (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 (A.65) から c_4 を決める。残りの 5 個の係数は式 (A.60) ~ 式 (A.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 (A.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。

$$V_{\text{ion},l}^{\text{PP}}(r) = V_{\text{scr},l}^{\text{PP}}(r) - V_{\text{coul}}^{\text{PP}}(r) - \mu_{\text{xc}}^{\text{PP}}(r) \quad (\text{A.66})$$

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。

$$V_{\text{ion},l}^{\text{PP}}(r) = V_{\text{ion,loc}}^{\text{PP}}(r) + \sum_l V_{\text{nloc},l}^{\text{PP}}(r)\hat{P}_l \quad (\text{A.67})$$

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 (A.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⁽³²⁾ 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．

$$V_{\text{nloc},l}^{\text{KB}}(r) = \frac{|V_{\text{nloc},l}^{\text{PP}}(r)\psi_l^{\text{PP}}(r) \rangle \langle \psi_l^{\text{PP}}(r)V_{\text{nloc},l}^{\text{PP}}(r)|}{\langle \psi_l^{\text{PP}}(r)|V_{\text{nloc},l}^{\text{PP}}(r)|\psi_l^{\text{PP}}(r) \rangle} \hat{P}_l \quad (\text{A.68})$$

これを用いると，行列要素の非局所項は，

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{\text{nloc},l}^{\text{KB}}(r) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \sum_l \frac{(4\pi)^2}{\Omega C_l} \left\{ \int_0^\infty \psi_l^{\text{PP}}(r) V_{\text{nloc},l}^{\text{PP}}(r) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) r^2 dr \right\} \\ &\quad \times \left\{ \int_0^\infty \psi_l^{\text{PP}}(r) V_{\text{nloc},l}^{\text{PP}}(r) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}'|r) r^2 dr \right\} \\ &\quad \times \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \end{aligned} \quad (\text{A.69})$$

となる．ここで，

$$C_l = \langle \psi_l^{\text{PP}}(r) | V_{\text{nloc},l}^{\text{PP}}(r) | \psi_l^{\text{PP}}(r) \rangle \quad (\text{A.70})$$

$$V_{\text{nloc},l}^{\text{PP}}(r) = \sum_R \sum_a V_{l,a}^{\text{PP,nloc}}(|\mathbf{r} - \mathbf{t}_a - \mathbf{R}|) \quad (\text{A.71})$$

である．したがって，

$$C_{la} = \langle \psi_{la}^{\text{PP}}(r) | V_{l,a}^{\text{PP,nloc}}(r) | \psi_{la}^{\text{PP}}(r) \rangle \quad (\text{A.72})$$

$$A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \int_0^\infty \psi_{la}^{\text{PP}}(r) V_{l,a}^{\text{PP,nloc}}(r) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) r^2 dr \quad (\text{A.73})$$

とおくと，

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{\text{nloc},l}^{\text{KB}}(r) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{(4\pi)^2}{\Omega_{at}} \sum_l \sum_a \frac{1}{C_{la}} \\ &\quad \times \sum_{m=-l}^l \{ \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_a] A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) Y_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \} \\ &\quad \times \{ \exp[i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}_a] A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}') Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \} \end{aligned} \quad (\text{A.74})$$

と書ける．平面波展開係数との積は，

$$\begin{aligned}
\sum_{\mathbf{G}'} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{\text{nloc},l}^{\text{KB}}(r) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^n \\
= \frac{(4\pi)^2}{\Omega_{\text{at}}} \sum_l \sum_a \frac{1}{C_{la}} \\
\times \sum_{m=-l}^l \{ \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_a] A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) Y_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \} \\
\times \left\{ \sum_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^n \exp[i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}_a] A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}') Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \right\} \quad (\text{A.75})
\end{aligned}$$

となり，

$$AY_{lam}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) Y_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^* \quad (\text{A.76})$$

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，

$$CAY_{nalkm}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^n \exp[i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}_a] A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}') Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \quad (\text{A.77})$$

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．

A.8.2 ウルトラスフト型擬ポテンシャル

Vanderbilt らは、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ス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

$$(T + V_{AE} - \varepsilon_i)|\Phi_i\rangle = 0 \quad (\text{A.78})$$

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。

$$(T + V_{loc} + V'_{NL} - \varepsilon_i)|\Psi_i\rangle = 0, \quad V'_{NL} = \frac{|\chi_i\rangle\langle\chi_i|}{\langle\chi_i|\Psi_i\rangle} \quad (\text{A.79})$$

ここで、 V'_{NL} は非局所ポテンシャルであり、関数 χ_i は

$$|\chi_i\rangle = (\varepsilon_i - T - V_{loc})|\Psi_i\rangle \quad (\text{A.80})$$

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。

$$V'_{NL} = \sum_{i,j} B_{ij} |\beta_i\rangle\langle\beta_j| \quad (\text{A.81})$$

ただし

$$B_{ij} = \langle\Psi_i|\chi_j\rangle, \quad |\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ji} |\chi_j\rangle \quad (\text{A.82})$$

また、

$$\langle\Psi_i|\beta_j\rangle = \delta_{ij} \quad (\text{A.83})$$

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

$$Q_{ij}(\mathbf{r}) = \Phi_i^*(\mathbf{r})\Phi_j(\mathbf{r}) - \Psi_i^*(\mathbf{r})\Psi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{A.84})$$

だけ不足している．また求められた波動関数も，ノルムが

$$Q_{ij} = \int_{r < r_{cl}} Q_{ij}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{A.85})$$

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

$$S = 1 + \sum_{ij} Q_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (\text{A.86})$$

と定義すれば，規格直交条件が以下のように満足される．

$$\langle \Psi_i | S | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{A.87})$$

これを (A.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，

$$(T + V_{loc} + V_{\text{NL}}) |\Psi_i\rangle = \varepsilon_i S |\Psi_i\rangle \quad (\text{A.88})$$

$$V_{\text{NL}} = \sum_{ij} (B_{ij} + \varepsilon_j Q_{ij}) |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (\text{A.89})$$

となる．

A.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⁽³³⁾．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⁽³⁴⁾ という方法を用い， f_n のかわりに非整数の占有数 f_i

$$f_i = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{\text{F}}}{\sigma} \right) \right] \quad (\text{A.90})$$

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

$$2 \sum_i f_i = Z \quad (\text{A.91})$$

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}

$$E_{\text{f}} = E_{\text{tot}} - TS \quad (\text{A.92})$$

$$S = -k_B \sum_i \{f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln(1 - f_i)\} \quad (\text{A.93})$$

を考えなければならない。

A.10 FFT

固有方程式を解いて求めた固有値 C_{k+G}^n を

$$u_{kn}(\mathbf{G}) = \sum_G C_{k+G}^n \quad (\text{A.94})$$

とおけば，フーリエ逆変換より

$$u_{kn}(\mathbf{r}) = \sum_G C_{k+G}^n \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (\text{A.95})$$

となる．同様に

$$u_{kn}^*(\mathbf{r}) = \sum_G C_{k+G}^{n*} \exp[-i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}] \quad (\text{A.96})$$

であるから，

$$u_{kn}(\mathbf{r})u_{kn}^*(\mathbf{r}) = \sum_G \sum_{G'} C_{k+G}^n C_{k+G'}^{n*} \exp[i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] \quad (\text{A.97})$$

したがって，式 (A.26) より

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_n^{\text{occ}} \sum_k^{\text{BZ}} f_n f_k \frac{1}{\Omega} (u_{kn}(\mathbf{r})u_{kn}^*(\mathbf{r})) \quad (\text{A.98})$$

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 (A.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．

A.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 方程式をセルフコンシスト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 (A.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^{(35)–(38)}．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 \mathbf{X}_0 から出発して順次修正を加えながら $\dots, \mathbf{X}_{m-1}, \mathbf{X}_m, \mathbf{X}_{m+1}, \dots$ と変化させて $F(\mathbf{X})$ を最小にする \mathbf{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，

$$\begin{aligned} E'_{\text{tot}} &= E_{\text{tot}} - \sum_{mn} \lambda_{mn} (\langle \Psi_{mk} | \Psi_{nk} \rangle - \delta_{mn}) \\ &= E_{\text{tot}} - \sum_{mn} \lambda_{mn} \left(\sum_G C_{k+G}^{m*} C_{k+G}^n - \delta_{mn} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.99})$$

の最小化を考える．ここで，

$$\lambda_{mn} = \langle \Psi_{mk} | \hat{H} | \Psi_{nk} \rangle = \sum_G \sum_{G'} C_{k+G}^{m*} C_{k+G'}^n H_{k+G, k+G'} \quad (\text{A.100})$$

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．

$$\mathbf{R}_{nk} = - \left[\frac{\partial E'_{\text{tot}}}{\partial C_{k+G}^{m*}} \right] = - \left[\sum_{G'} (H_{k+G, k+G'} - \lambda_{nn}) C_{k+G'}^n \right], \quad (G=G_1, G_2, \dots, G_{\text{max}}) \quad (\text{A.101})$$

以下に金属の電子状態計算において代表的な BKL 法⁽³⁵⁾ 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⁽³⁹⁾ 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 (A.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 (A.101) より次式で表される．

$$\mathbf{R}_{nk}^i = - \left[\frac{\partial \varepsilon'_{kn}}{\partial C_{k+G}^{m*}} \right]^i = - (\mathbf{H} - \lambda_n^i \mathbf{I}) \cdot \mathbf{C}_{nk}^i \quad (\text{A.102})$$

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，

$$\mathbf{C}_{nk}^i = [C_{k+G'}^{n,i}], \quad \mathbf{H} = [H_{k+G,k+G'}], \quad \lambda_n^i = \langle \Psi_{nk}^i | \hat{H} | \Psi_{nk}^i \rangle \quad (\text{A.103})$$

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．

$$\mathbf{R}_{nk}^{i'} = \mathbf{R}_{nk}^i - \sum_{m \neq n} (\mathbf{C}_{mk}^{i*} \cdot \mathbf{R}_{nk}^i) \mathbf{C}_{mk}^i \quad (\text{A.104})$$

<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

$$\mathbf{G}_{nk}^i = \mathbf{K}^i \cdot \mathbf{R}_{nk}^{i'} \quad (\text{A.105})$$

と表される．ここで

$$K_{GG'} = \delta_{GG'} \frac{(27 + 18x + 12x^2 + 8x^3)}{(27 + 18x + 12x^2 + 8x^3 + 16x^4)} \quad (\text{A.106})$$

$$x = \frac{E_{\text{kin}}(\mathbf{G})}{E_{\text{kin}}^i} \quad (\text{A.107})$$

$$E_{\text{kin}}(\mathbf{G}) = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \quad (\text{A.108})$$

$$E_{\text{kin}}^i = \langle \Psi_{nk}^i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_{nk}^i \rangle \quad (\text{A.109})$$

である．式 (A.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．

$$\mathbf{G}_{nk}^{i'} = \mathbf{G}_{nk}^i - (\mathbf{C}_{nk}^{i*} \cdot \mathbf{G}_{nk}^i) \mathbf{C}_{nk}^i - \sum_{m \neq n} (\mathbf{C}_{mk}^{i*} \cdot \mathbf{G}_{nk}^i) \mathbf{C}_{mk}^i \quad (\text{A.110})$$

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．

$$\mathbf{F}_{nk}^i = \mathbf{G}_{nk}^{i'} + \gamma^i \mathbf{F}_{nk}^{i-1} \quad (\text{A.111})$$

$$\gamma^i = \begin{cases} \frac{\mathbf{G}_{nk}^{i' *} \cdot \mathbf{R}_{nk}^{i'}}{\mathbf{G}_{nk}^{i-1' *} \cdot \mathbf{R}_{nk}^{i-1'}} & (i > 1) \\ 0 & (i = 1) \end{cases} \quad (\text{A.112})$$

さらに，直交化処理と規格化処理を施す．

$$\mathbf{F}_{nk}^{i'} = \mathbf{F}_{nk}^i - (\mathbf{C}_{nk}^{i*} \cdot \mathbf{F}_{nk}^i) \mathbf{C}_{nk}^i \quad (\text{A.113})$$

$$\mathbf{D}_{nk}^i = \frac{\mathbf{F}_{nk}^{i'}}{(\mathbf{F}_{nk}^{i' *} \cdot \mathbf{F}_{nk}^{i'})^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{A.114})$$

< 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．

$$\mathbf{C}_{nk}^{i+1} = \alpha \mathbf{C}_{nk}^i + \beta \mathbf{D}_{nk}^i \quad (\text{A.115})$$

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，

$$\begin{bmatrix} \mathbf{C}_{nk}^{i*} \mathbf{H} \mathbf{C}_{nk}^i & \mathbf{C}_{nk}^{i*} \mathbf{H} \mathbf{D}_{nk}^i \\ \mathbf{D}_{nk}^{i*} \mathbf{H} \mathbf{C}_{nk}^i & \mathbf{D}_{nk}^{i*} \mathbf{H} \mathbf{D}_{nk}^i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{12}^* & \varepsilon_{22} \end{bmatrix} \quad (\text{A.116})$$

を組立て，この行列の小さい方の固有値 γ ，

$$\gamma = \frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2} - \left\{ \frac{(\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})^2}{4} + \varepsilon_{12}\varepsilon_{12}^* \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.117})$$

に対応した固有ベクトルによって次式で与えられる．

$$\alpha = \frac{\varepsilon_{12}}{\left\{ \varepsilon_{12}\varepsilon_{12}^* + (\varepsilon_{11} - \gamma)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{A.118})$$

$$\beta = -\frac{\varepsilon_{11} - \gamma}{\left\{ \varepsilon_{12}\varepsilon_{21}^* + (\varepsilon_{11} - \gamma)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{A.119})$$

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．

付録B

関連講演論文

- (1) 横川望，久馬雅彦，屋代如月，富田佳宏，
[001] 単軸引張を受ける遷移金属の第一原理計算格子不安定性解析，
M&M2007 材料力学カンファレンス，(2007)

- (2) 横川望，山本智，屋代如月，富田佳宏，
[001] 単軸引張および圧縮下の格子不安定マップ：第一原理格子不安定解析，
M&M2008 材料力学カンファレンス，(2008)

謝 辞

本研究を進めるにあたり，厚くご指導賜りました冨田佳宏教授ならびに屋代如月准教授に深く感謝の意を表します．著者が論文執筆を完遂することができたのも両先生の親切丁寧なご指導あってのことでした．また同研究室の長谷部忠司准教授には研究内容について様々なご助言を頂きました．心より感謝致します．研究室の環境づくりにご尽力くださり，よく声を掛けてくださいました古宇田由夫技官に感謝致します．

著者が大学入学当初から学業・その他幅広くアドバイスして頂き，研究室配属後は第一原理グループの先輩として本研究に関して基礎から親切丁寧にご指導くださった久馬雅彦様（現・三菱重工業）に深くお礼申し上げます．また，有益な議論を交わし，時に共に困難を分かち合った山本智君に感謝します．

研究生生活を共に過ごし，お互いに励ましあい，高めあってきた同輩の小西正彰君，近堂将規君，鈴木雄風君，竹内耕助君，久國陽介君，廣内智之君，山田将臣君，山本雄太君に感謝致します．

最後に学生生活を送るにあたり経済的・精神的に支えてくださり，いつも最大限のこころ配りをくださいました両親に厚くお礼を申し上げます．ありがとうございました．