

要約

酸化イットリウム (Y_2O_3) が酸化物分散型強化鋼 (ODS 鋼) の高温での機械的特性を向上させることは経験的に知られているが、そのメカニズムについては不明な点が多い。本研究では、ODS 鋼開発の一助とすべく、 Y_2O_3 ならびに Al, Ti を添加した Fe の第一原理計算を行い、全自由エネルギー、弾性係数、O 原子の溶解熱等から検討した。

まず、bcc の Fe 単位格子を $2 \times 2 \times 2$ 並べたスーパーセルを用いて、その中の bcc の第 3 近接位置の 2 つの Fe 原子を Y 原子に置換し、Y-Y 結合を挟む 3 つの O 原子の添加サイト (bcc の八面体中心) の組み合わせを 5 通り考慮した解析を行った。弾性係数の行列式は今回考慮した全ての組み合わせで正值をとり、力学的には存在し得る系であることが明らかにされたが、いずれの系も弾性係数の値は Fe 単体より低下し、 Y_2O_3 の添加が直接剛性アップするわけではないことが分かった。また、5 つの組み合わせの中で全自由エネルギーが低い構造では O 原子は大きな負の溶解熱を持ち、強く結合することが示唆された。

次に、第 3 元素の役割を検討するために、先の組み合わせにおいて Y-Y を Y-Al や Al-Y のように Al, または Ti に置換した構造について全自由エネルギー、弾性係数、O 原子の溶解熱を調べた。その結果、Al, Ti の添加によって Y_2O_3 だけの場合よりも弾性係数が増加し剛性がアップするケースが多く見られた。O 原子の溶解熱は、 Y_2O_3 だけの解析で全自由エネルギーが低く溶解熱が大きいことが示されたサイトでは、添加によって溶解熱が小さくなり (結合が弱まる)、逆に溶解熱が小さかったサイトでは添加によって結合が強められていた。このことは、第 3 元素の添加によって酸素が Y 原子の近傍において様々な形態で結合し得る可能性を示唆している。

Summary

It is known that Yttrium oxide improves the mechanical properties of oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic steels at elevated temperature. In the present study, we have evaluated the elastic coefficients, C_{IJ} , total free energy, and Oxygen solution heat by using the ab-initio DFT calculation to obtain new insight for the development of ODS steels. First, we analyzed bcc-Fe containing Y_2O_3 using a supercell consist of $2 \times 2 \times 2$ bcc unit lattices. Two yttrium atoms are substituted in the third neighbor site and three oxygen atoms are set in the center of bcc octahedrons around Y-Y connection. Here, we have considered 5 cases for the combination of the three octahedral site. It is shown that all the models can be exist since the minor determinants of C_{IJ} is positive(lattice stability analysis). However, the components of each elastic coefficient are lower than those in pure Fe. That is, Y_2O_3 never improve the elastic stiffness. On the oxygen solution heat, it is suggested that the Y_2O_3 -configuration which has lowest total free energy has large negative solution heat in its oxygen site. Second, we have substituted Al or Ti with Y in the previous Y_2O_3 -Fe calculations. It is noteworthy that the elastic coefficients are increased from the Y_2O_3 -Fe systems in many cases. On oxygen solution heat, the heat solution is weaken in the doping site above mentioned in the Y_2O_3 -Fe system while it is strengthened in the other oxygen doping site. That is, the addition of Al or Ti can lead the possibility of the oxygen solution in various configuration around Y, Al and Ti atoms.

修士論文

第一原理格子不安定解析による 酸化物分散強化機構の基礎的研究

指導教員：屋代 如月

山本 智

2010 年 2 月

神戸大学大学院 工学研究科 博士過程前期課程 機械工学専攻

Master thesis

Fundamental Study for Oxide Dispersion
Strengthen Mechanism:
Ab-initio Lattice Instability Analysis

Tomo YAMAMOTO

February 2010

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

目次

1	緒論	1
2	第一原理分子動力学法の概要	3
2.1	断熱近似と平均場近似	3
2.2	密度汎関数法	4
2.3	局所密度近似	6
2.4	逆格子空間	7
2.5	ハミルトニアン	8
2.6	系のエネルギー	12
2.7	応力	13
2.8	擬ポテンシャル法	14
2.8.1	TM型擬ポテンシャル	15
2.8.2	ウルトラソフト型擬ポテンシャル	19
2.9	電子占有数	21
2.10	FFT	21
2.11	電子系の最適化手法	22
3	格子不安定性解析の概要	27
3.1	不安定条件	27
3.2	応力と弾性係数	29
3.3	弾性係数による無負荷平衡点での格子不安定性評価	30

4	酸化イットリウム含有 Fe の第一原理格子不安定解析	32
4.1	解析方法	32
4.2	解析結果と考察	37
4.2.1	全自由エネルギーの比較	37
4.2.2	格子安定性と弾性係数	39
4.2.3	弾性係数成分と価電子密度の関係	41
4.2.4	O 原子溶解熱の検討	45
5	Al および Ti 原子添加による系の安定性評価	47
5.1	解析方法	47
5.2	解析結果と考察	51
5.2.1	全自由エネルギーの比較	51
5.2.2	格子不安定解析による系の安定性評価	53
5.2.3	O 原子溶解熱が安定性におよぼす影響	63
6	結論	68
A	関連学術講演	70
	参考文献	75
	謝辞	78

第1章 緒論

軽水炉の高燃焼度化は、資源の有効利用や原子力エネルギーの高効率利用に欠かせない技術の一つであり、その最も有効な手段の一つとして、炉心被覆管の改良が進められている。現在の軽水炉炉心材にはジルコニウム合金やオーステナイト鋼が用いられている。ジルコニウム合金は中性子吸収性に優れているものの高温下での強度に課題があり、より一層の高燃焼度化は難しい。またオーステナイト鋼は加工性や水環境下における耐食性において優れた材料であり、高燃焼度化に向けた研究開発が進められている⁽¹⁾が、高照射領域における照射脆化やスウェリング、照射誘起応力腐食割れなどの問題を抱えている。酸化物分散型強化鋼 (ODS 鋼) は、オーステナイト鋼に比べ耐照射性、耐ヘリウム脆化特性に優れていながら、高温での材料安定性にも優れているため、高温かつ高照射領域に耐える高燃焼度被覆管材料として着目されている。また、現在の製鋼技術基盤の利用が可能であり、現在生産されている鉄鋼材料の中では総合的に判断すると最も優れた強度特性を持つことから、新たな構造用鉄鋼材料に発展する可能性も有している。ODS 鋼中の添加物として用いられる酸化イットリウム (Y_2O_3) は主にジルコニアの安定剤や、化学蒸着法 (CVD) を用いたセラミックスのコーティング剤として知られており、ODS 鋼中に添加することで、高温でのクリープ特性の向上に寄与していることが実験的手法により明らかにされている⁽²⁾。また、熱処理後の ODS 鋼中には、ナノサイズの酸化物が観察され、Al や Ti に代表される第 3 の元素を伴い、 $YTiO_3$ 、 $YAlO_3$ のような複合酸化物として析出していることが知られている⁽³⁾。しかしながら、製造プロセスのメカニカルアロイング中にとりだして観察すると酸化物の析出は認められず、酸化イットリウムは均一に分布をしているという報告もある⁽⁴⁾。そのため、複雑な製造プロセスにおいて酸化物の分散や機械的特性向上のメカニズムの解明が求められている。

原子種と原子配置のみを必要情報とし、量子力学にのみ基づいて非経験的に材料物

性を予測可能な第一原理計算は、従来の実験による試行錯誤的な手法によらず、電子論に基づいて非経験的に材料特性を評価する手法として注目されており、実材料の特性を検討した例も多数報告されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。イットリウムを対象とした第一原理解析として、化合物の結晶構造や磁気的特性の予測⁽⁷⁾⁽⁸⁾などがある。しかしながら膨大な計算時間とメモリを必要とする第一原理計算は、現時点では数十～数百程度の原子数での解析が限界であり、変形時におけるイットリウムの役割などを直接扱うことは難しい。

少数の原子の解析でも、力学特性に重要な知見を与えるものに格子不安定性解析⁽⁹⁾がある。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変形が進行する状態を示している。本来、完全均一結晶の弾性安定限界を評価するために提案されたものであるが、多原子系における転位発生等の局所変形開始の有力な基準となることが報告されている⁽¹⁰⁾。格子不安定解析は少数の原子しか扱えないが、大変形下における電子状態を精密に評価できる第一原理計算に適した解析である。第一原理計算による不安定解析の例としてはW,Mo,Nb,Feといったbcc金属の理想強度評価⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾、引張およびせん断下の鉄の理想強度⁽¹⁵⁾、SiとAlの[001]引張下の格子不安定性⁽¹¹⁾、fcc金属(Al,Cu,Ag)の安定性⁽¹⁶⁾等がなされてきた。

本論文では、酸化物分散強化のメカニズムに関する知見を得るべく、16原子よりなるbcc-Fe 8格子を基にY,Al,Ti,O原子を添加した系について第一原理計算による格子不安定性解析を行う。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する。第3章では、格子不安定性解析の概要と、弾性係数を用いた格子不安定性評価について説明する。第4章では、bcc-Feに酸化イットリウムを添加した系において解析を行い、イットリウム原子および酸素原子の添加による特性向上を格子不安定性の観点から検討すると共に、全自由エネルギー、O原子の溶解熱、異なるO原子添加サイトの組み合わせによる弾性係数の違い等について検討する。第5章では、酸化イットリウムに第3の元素としてアルミニウムおよびチタンを添加した系において、第4章同様に格子不安定性の観点および、全自由エネルギー、O原子の溶解熱の観点から考察する。第6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.

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．

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⁽¹⁷⁾．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⁽¹⁸⁾．

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

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⁽¹⁹⁾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。

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⁽²⁰⁾ 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，

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

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 $\sum_{\mathbf{G}}$ 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

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

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， \mathbf{k} 点の重み付け因子であり， \sum_k^{BZ} は Brillouin ゾーン内の \mathbf{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．

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

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

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

を用いる．

(a) 運動エネルギーの項

運動エネルギーの項は

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

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⁽²¹⁾⁽²²⁾．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， 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 $V_a^{\text{PP,loc}}(r)$ を用いて

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

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．

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

ここで， Ω_{at} は周期セルの体積， r_a はセル内の原子 a の位置ベクトル， R はセルの位置ベクトル， ω は G と 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，

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

$$V_a^{\text{PP,loc}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}')$$

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

となる⁽²³⁾ . 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

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

となる .

(e) 交換相関ポテンシャルの項

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

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

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

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

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

となる .

以上により , ハミルトニアン行列要素は ,

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

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 ,

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

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⁽²⁴⁾ によって表したもので ,

$$E_{\text{Ewald}} = \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} Z_v^a Z_v^{a'} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{4\pi}{\Omega_{\text{at}} |\mathbf{G}|^2} \exp[i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_{a'})] \exp\left[\frac{-|\mathbf{G}|^2}{4\gamma^2}\right]$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} Z_v^a Z_v^{a'} \sum_R \frac{\operatorname{erfc}(|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{a'} - \mathbf{r}_a| \gamma)}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{a'} - \mathbf{r}_a|} \\
& - \sum_a \frac{Z_v^{a2} \gamma}{\sqrt{\pi}} - \frac{Z^2 \pi}{2\Omega_{\text{at}} \gamma^2} + \lim_{G \rightarrow 0} \frac{2\pi Z^2}{\Omega_{\text{at}} |\mathbf{G}|^2}
\end{aligned} \tag{2.46}$$

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 ⁽²⁵⁾ .

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

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 (2.49) 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⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾ . $\Omega_{\text{at}}\rho(\mathbf{G})$ 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 ,

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

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⁽²⁰⁾ 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⁽²¹⁾。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⁽²²⁾。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⁽²⁸⁾。

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，

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

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

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

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

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

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

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

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

$$c_2^2 + c_4(2l + 5) = 0 \tag{2.65}$$

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。

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

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。

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

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⁽²⁹⁾ 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，

$$\sum_{\mathbf{G}'} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{\text{nloc},l}^{\text{KB}}(r) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^n$$

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

となり，

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

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，

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

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なになる．

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

ここで， V'_{NL} は非局所ポテンシャルであり，関数 χ_i は

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

と定義する． χ_i は $r > R = \text{Max}(r_{\text{cl}}, r^{\text{loc}})$ 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．

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

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

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

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，

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

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

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⁽³⁰⁾．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⁽³¹⁾ 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

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

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

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

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 (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^{(32)–(35)}．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⁽³²⁾ 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⁽³⁶⁾ 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 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⁽³⁷⁾。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、系の安定性を弾性係数・弾性剛性係数⁽⁹⁾の正值性によって評価する手法を提案した⁽¹⁰⁾。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、系全体の弾性係数・弾性剛性係数で評価できることが示されている。この評価方法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、数値的に弾性係数・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の定義を示し、最後に無負荷平衡点で有効である弾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

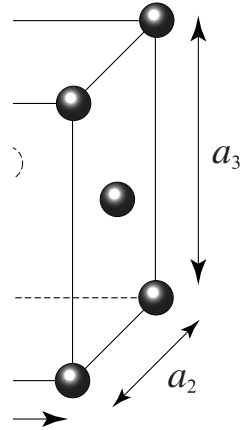


Fig.3.1 Unit cell of fcc lattice

エネルギーの変化を考えることによって求められる⁽⁹⁾⁽³⁷⁾．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 $[A_{mn}]$ の正值性に帰着される．

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⁽³⁸⁾．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．

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

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 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．

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

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⁽³⁸⁾ 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 弾性係数による無負荷平衡点での格子不安定性評価

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．

$$[U(\mathbf{X}, \eta_{ij}) - U(\mathbf{X})] - V(\mathbf{X})\sigma_{ij}\eta_{ij} = \frac{1}{2}V(\mathbf{X})C_{ijkl}\eta_{ij}\eta_{kl} \quad (3.17)$$

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，無負荷平衡点での不安定性は弾性係

数マトリクス C_{ijkl} の正值性に帰着される．弾性係数が無負荷平衡点における応力-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．弾性係数 C_{ijkl} の対称部分

$$C_{IJ}^{\text{SYM}} = \frac{1}{2} (C_{IJ}^{\text{T}} + C_{IJ}) \quad (3.18)$$

の正值性が系の安定性を支配する⁽⁴⁰⁾．ここで C_{IJ}^{SYM} は C_{ijkl}^{SYM} を Voigt 表記⁽³⁸⁾ したものであり，^T は転置行列を表す．無負荷平衡点での系の安定性は次の 6×6 行列の正值性により評価される⁽³⁷⁾．

$$|C_{IJ}^{\text{SYM}}| = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{vmatrix} \quad (3.19)$$

$|C_{IJ}^{\text{SYM}}| < 0$ となる条件は，以下の5つのいずれかとなる．

$$\begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} \end{vmatrix} < 0 \quad (3.20)$$

$$\begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{22} \end{vmatrix} < 0 \quad (3.21)$$

$$C_{44} < 0 \quad (3.22)$$

$$C_{55} < 0 \quad (3.23)$$

$$C_{66} < 0 \quad (3.24)$$

第一式 (3.20) 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いる^(?)．第二式 (3.21) 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．さらに，第三式 (3.22) ~ 第五式 (3.24) 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いる．

第4章 酸化イットリウム含有Feの 第一原理格子不安定解析

本章では、酸化イットリウムがFe中に固溶することによる特性向上を検討することを目的として、8格子のbcc-Feからなるスーパーセルを基に、Y原子を2個、O原子を3個添加した系において第一原理解析を行い、構造安定性を全自由エネルギー、電子密度および格子不安定性の観点から検討する。Fe中におけるY原子、O原子の安定サイトの組み合わせが現時点では不明なため、添加サイトの違いによる構造安定性の変化、力学特性向上への寄与についても議論する。

4.1 解析方法

本研究での解析は全て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⁽²⁸⁾に基づく第一原理バンド計算コードVASP⁽⁴²⁾(Vienna Ab-initio Simulation Package)を用いて行った。交換相関項には局所密度近似⁽¹⁹⁾(Local Density Approximation, LDA)に勾配を考慮した一般化密度勾配近似⁽⁴³⁾(Generalized Gradient Approximation, GGA)を用いた。また収束計算には残差最小化手法⁽⁴⁴⁾(Residual Minimization Method – Direct Inversion in the Iterative Subspace, RMM-DIIS)を採用している。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⁽⁴⁵⁾を用いた。

解析は、図4.1(a)に模式的に示すようなbccの単位セルを $2 \times 2 \times 2$ 並べたスーパーセルを用いて行う。図にはFe原子を示していないが立方体の頂点と中心にFe原子を配置している(bcc)。このセルを基本としてY原子を2個、O原子を3個添加する。2つのY原子は青球で示すように 111 方向に1つのFe原子をはさんだ位置に置換す

る。O 原子については、図 4.2 に示すように bcc 格子の中心原子と頂点原子からなる八面体の中心位置が最も安定なサイトであることが報告されているので⁽³⁾、Y-Y の周囲で考えられる添加サイトの組み合わせから図 4.1(b) ~ (f) に示すようなモデル Octa1 ~ Octa5 を考慮した。図では O 原子が存在する面を薄く着色して表示している。逆格子空間の k 点メッシュは Monkhorst-Pack 法⁽⁴⁶⁾ に基づき全ての系で 4^3 とした。その他の計算条件を表 4.1 にまとめて示す。セル内での原子移動は考えず、図 4.1 の位置に固定した状態で基準となる bcc 格子の寸法を等方的に拡大・縮小して電子状態計算を行い、bcc 格子長 a に対する全自由エネルギーの変化を調べた。そのとき平均応力が零となる格子長さを、系の基準格子長さ a_0 として求めた。その後、格子長さ a_0 の条件でイオン固定の条件を外してセル内部での原子構造緩和を行い、得られた構造に対して格子不安定解析を行った。格子安定性の評価に必要な弾性係数は、図 4.3 に模式的に示すようにセルに $\pm 0.05\%$ の引張ひずみ、もしくは $\pm 0.025\%$ のせん断ひずみを与え、ひずみ摂動に対する応力の変化から数値的に求めた。

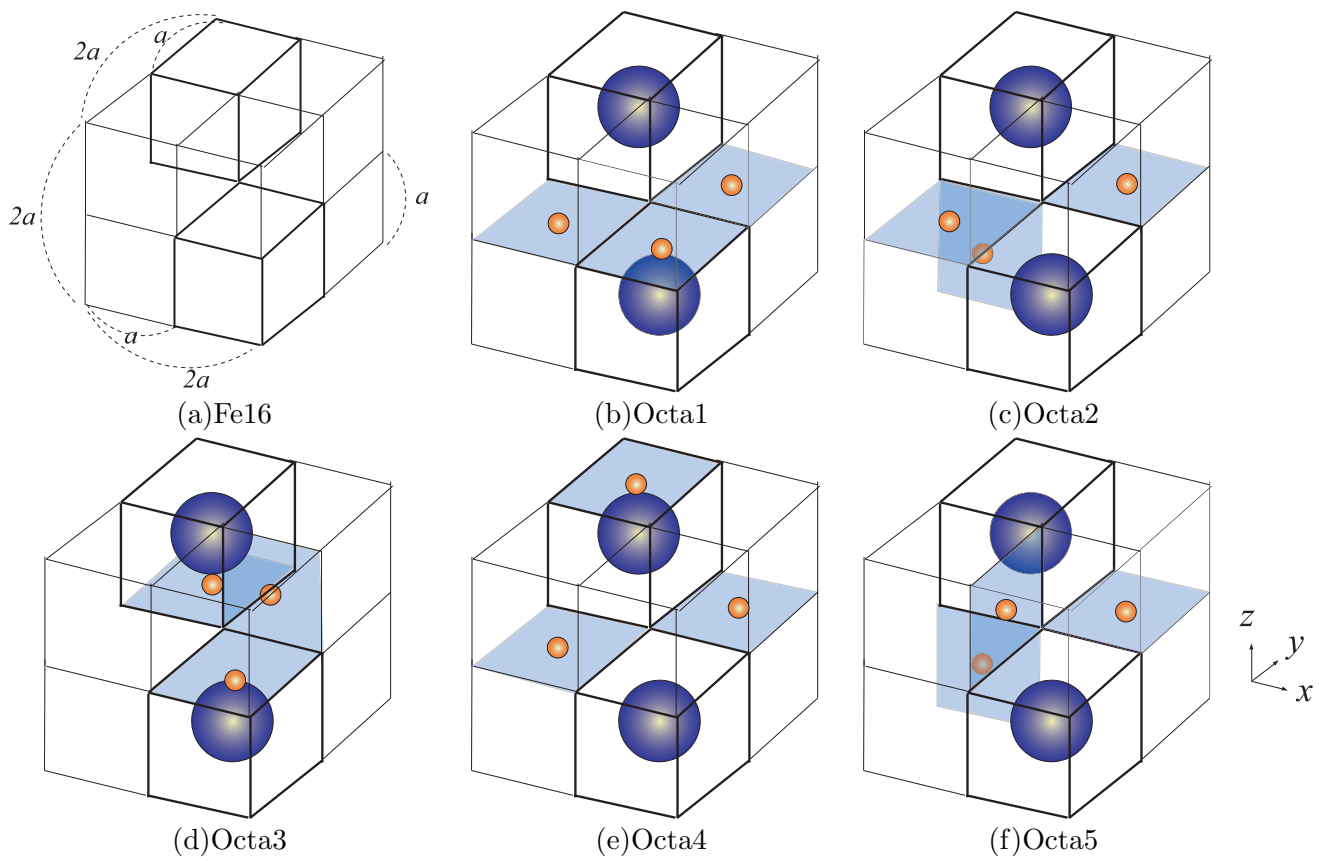


Fig.4.1 Simulation models.

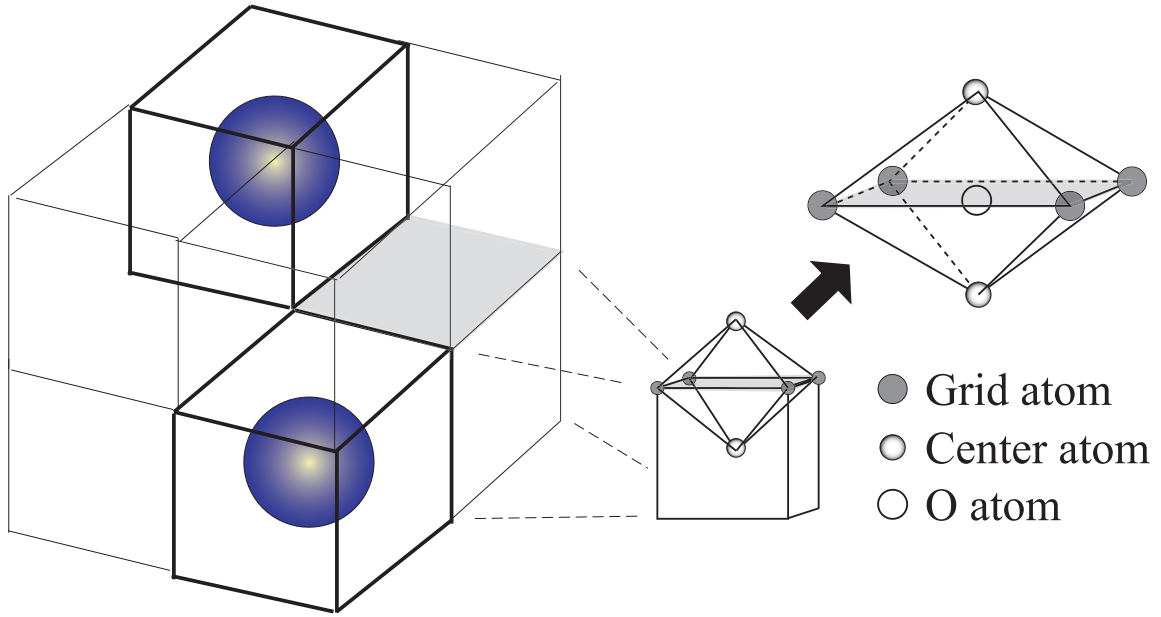


Fig.4.2 Schematic of oxygen doping site.

Table 4.1 Calculation conditions.

	$\text{Fe}_{14}\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Octa1})$	$\text{Fe}_{14}\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Octa2})$	$\text{Fe}_{14}\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Octa3})$
Number of atoms	19	19	19
Number of electrons	136	136	136
Number of bands	106	106	106
Cutoff energy (eV)	495.0	495.0	495.0
Number of \mathbf{k} points	4^3	4^3	4^3

	$\text{Fe}_{14}\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Octa4})$	$\text{Fe}_{14}\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Octa5})$
Number of atoms	19	19
Number of electrons	136	136
Number of bands	106	106
Cutoff energy (eV)	495.0	495.0
Number of \mathbf{k} points	4^3	4^3

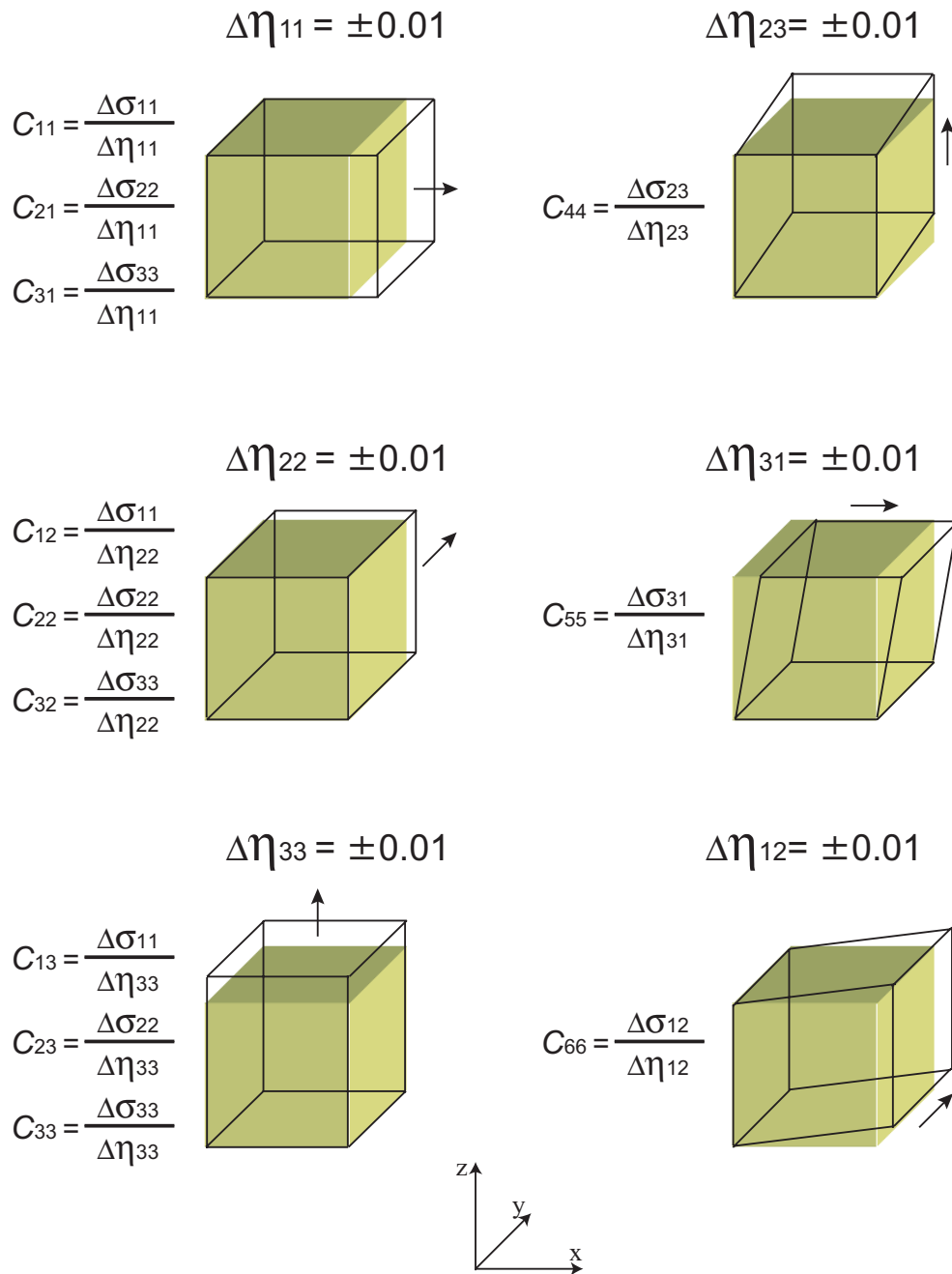


Fig.4.3 Strain perturbation on supercell for evaluation of elastic coefficients.

4.2 解析結果と考察

4.2.1 全自由エネルギーの比較

格子長さに対する全自由エネルギーの変化を図 4.4 に示す．全自由エネルギーの絶対値は解析セル中の電子数によって変わるので，元素構成が異なる純 Fe については示していない．また，Octa1 ~ Octa5 の各セルにおいて全自由エネルギーが最小値となる格子長さ a_0 を表 4.2 に示した．Y-O 原子の添加サイトの組み合わせにおいて，最も低いエネルギーを示したのは Octa5 であった．Octa3 は全域において高いエネルギーをとっており，エネルギー的には最も不利な構造であることが分かる．それ以外の構造を比較すると，格子長さ 6.5\AA を境に Octa5 と Octa1 が最もエネルギーの低い構造となった．Octa2 においては 6.5\AA 付近，Octa5 においては 6.4\AA 付近において，エネルギー曲線が大きくぶれる現象が起き，その後のエネルギーが他の構造と比較して急激に増加するという現象が起きている．この原因として，O 原子の添加サイトの違いが考えられる．図 4.1 から分かるように，Octa2, Octa5 では Y 原子が所属する八面体に O 原子が存在しない．置換された Y 原子は他の原子から電子を補っているという報告がされており⁽⁴⁷⁾，Octa2, Octa5 では格子長さの変化によって Y 原子と O 原子間の電子のやりとりが変化しこのような不連続な挙動を示した可能性がある（図 4.5）．

Table 4.2 Lattice parameter for minimum total free energy in Octa-models.

	Octa1	Octa2	Octa3	Octa4	Octa5
Lattice parameter , a_0	6.612	6.530	6.699	6.617	6.488

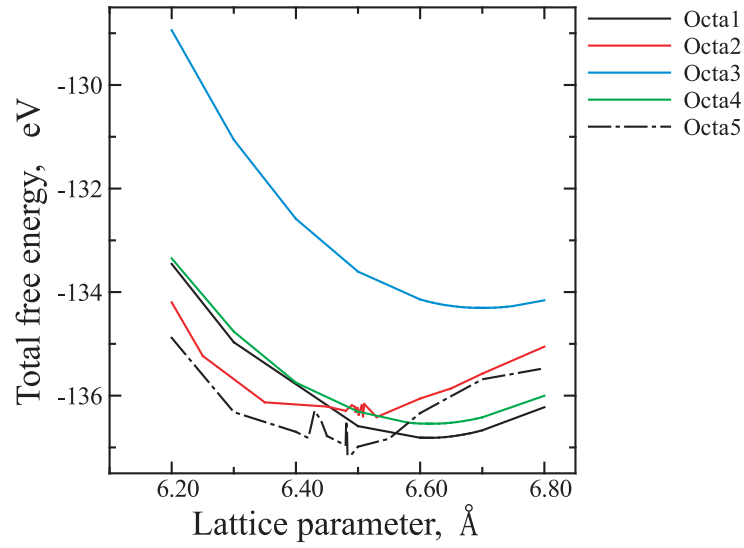


Fig.4.4 Comparison of total free energy on Octa-model.

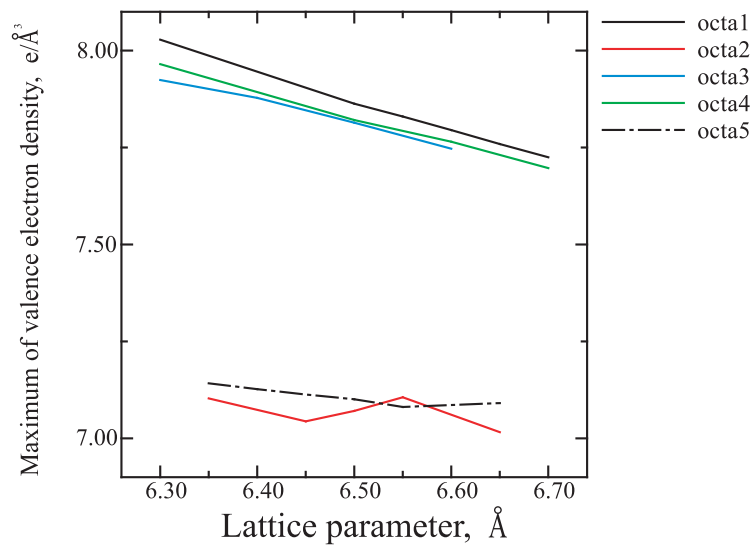


Fig.4.5 Comparison of Maximum of valence electron density on Octa-models.

4.2.2 格子安定性と弾性係数

安定性判別式である弾性係数 C_{IJ} の小行列式の値 (式 (3.20) ~ (3.24) の左辺) を表 4.3 に示す。今回解析を行った Fe 単元系・Octa1 ~ 5 の全ての系において全ての値が正值を示し、力学的には存在し得る構造である事が確認できる。さらに詳細な機械的特性の検討として、表 4.4 に弾性係数 C_{IJ} の各成分の値を示す。実材料が存在する Fe 単元系について実験値と比較すると、実験値⁽⁴⁸⁾ では C_{11} が 243(GPa), C_{12} が 138(GPa) であるのに対し、本解析による結果は C_{11} が 272(GPa), C_{12} が 156(GPa) であり誤差はそれぞれ 11.9%, 11.3% である。Fe 単元系と置換が行われた系を比較すると、原子の添加が行われた系では弾性係数の全ての成分が低下している。Y 原子, O 原子の添加が行われた Octa1 ~ 5 において比較すると、各成分で最も高い値をとったのは Octa1, もしくは Octa5 であった。これは前述の全自由エネルギーの比較より得られた結果と同様の傾向を示している。また、Octa2 モデルの C_{13} 成分において値が負となっているが、その値は小さくほぼ 0 とみなしてよいものと考えられる。定義した座標によってせん断弾性係数に負の成分が生じることは可能であり、また小行列式の値は全て正值であるので、不安定とはならない。

Table 4.3 Minor determinant of C_{IJ} on Octa-models.

	Spinodal(GPa ³)	Born(GPa ²)	C_{44} (GPa)	C_{55} (GPa)	C_{66} (GPa)
Fe ₁₆	7.94×10^6	4.96×10^4	56.0	56.0	54.0
Octa1	4.77×10^5	1.58×10^4	32.0	24.0	26.0
Octa2	5.25×10^5	8.97×10^3	18.0	34.0	40.0
Octa3	3.69×10^5	6.32×10^3	28.0	22.0	10.0
Octa4	5.09×10^5	1.07×10^4	36.0	30.0	6.0
Octa5	6.93×10^5	8.74×10^3	42.0	40.0	42.0

Table 4.4 Components of C_{IJ} (GPa) of Octa-models.

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
Fe ₁₆	272	272	278	156	159	159	56.0	56.0	54.0
Octa1	85.0	224	57.0	56.5	44.0	57.0	32.0	24.0	26.0
Octa2	69.0	151	80.0	41.5	-2.0	48.5	18.0	34.0	40.0
Octa3	43.0	190	77.0	43.0	24.5	50.5	28.0	22.0	10.0
Octa4	66.0	199	65.0	49.5	29.0	49.0	36.0	30.0	6.0
Octa5	111	104	121	53.0	60.0	55.5	42.0	40.0	42.0

4.2.3 弾性係数成分と価電子密度の関係

弾性係数が最も高い成分を持つ Octa1, Octa5 および, 比較的低い値をとった Octa2 について, 図 4.6 ~ 4.8 に O 原子の添加が行われた面での価電子密度を示す. 各図中上部にはどの面の密度を見ているかを模式的に表示している. 価電子密度が著しく低い箇所が見られるが, この位置に Y 原子が存在している. これは価電子数の違いによるもので, Fe の価電子数が 8, O 価電子数が 6 であるのに対し, Y の価電子数が 3 であることに起因する. Octa2 について, 図 4.7 右および左において, Fe-O-Fe という非常に価電子密度の高い原子の並びが存在し, この原子群と他の原子との間には図中の点線部において結合力の低下が見られた. 図 4.6 の Octa1, 図 4.8 の Octa5 においても同様に Fe-O-Fe 部において価電子密度が非常に高くなっているが, どちらの系においても原子間の結合力の低下は見られなかった. この原因として Octa1 においては, Fe-O-Fe 結合部の他に Fe-O-Y 結合部のような Y 原子近傍に O 原子が存在することが挙げられる. Y 原子を置換したことによる価電子密度の減少を O 原子が補う事で結合力の低下を防いでいるものと考えられる. Octa5 については, Octa1 とは異なり Y 原子近傍に O 原子は添加されていないが, Fe-O-Fe 結合が $[100][010][001]$ 方向にそれぞれ 1 つずつ存在し, 各方向の変形抵抗を高めていると考えられる.

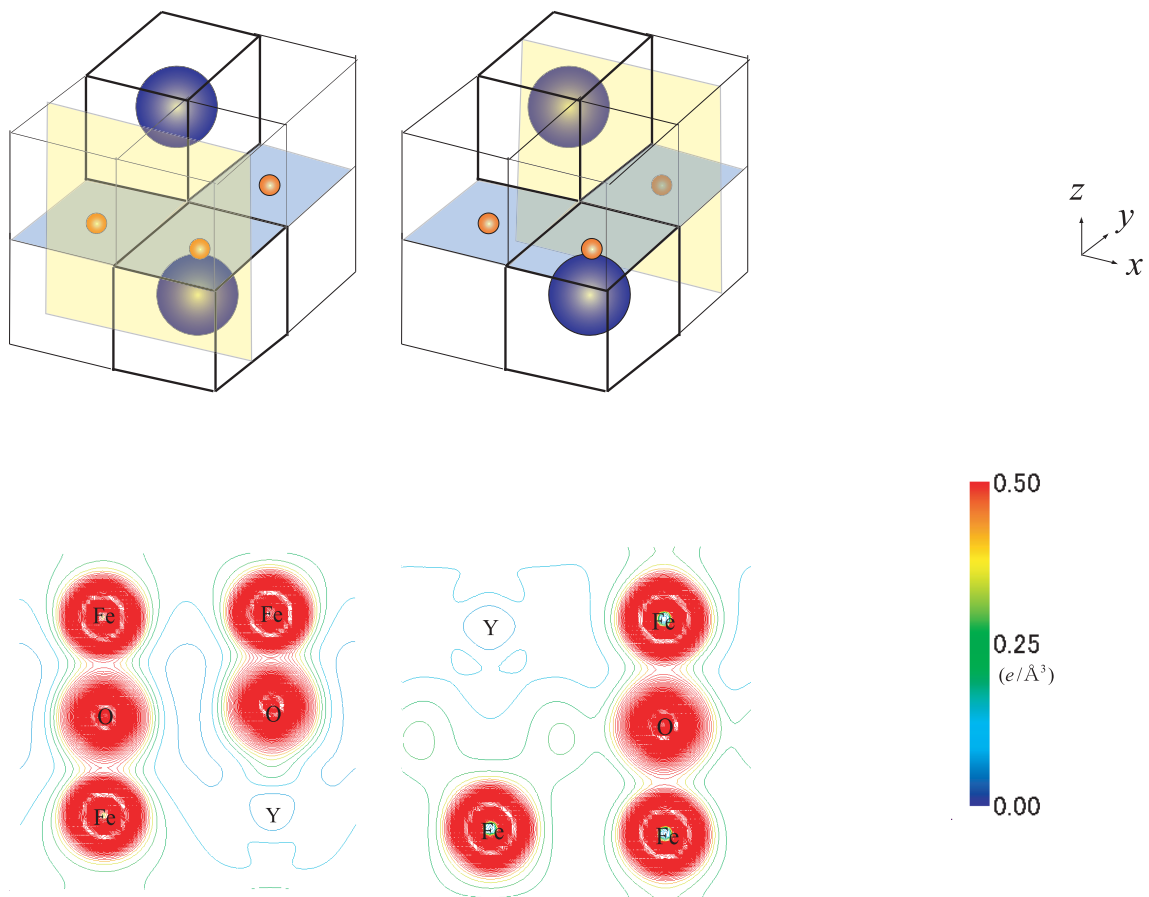


Fig.4.6 Distribution of valence electron density on oxide add plane (Octa1).

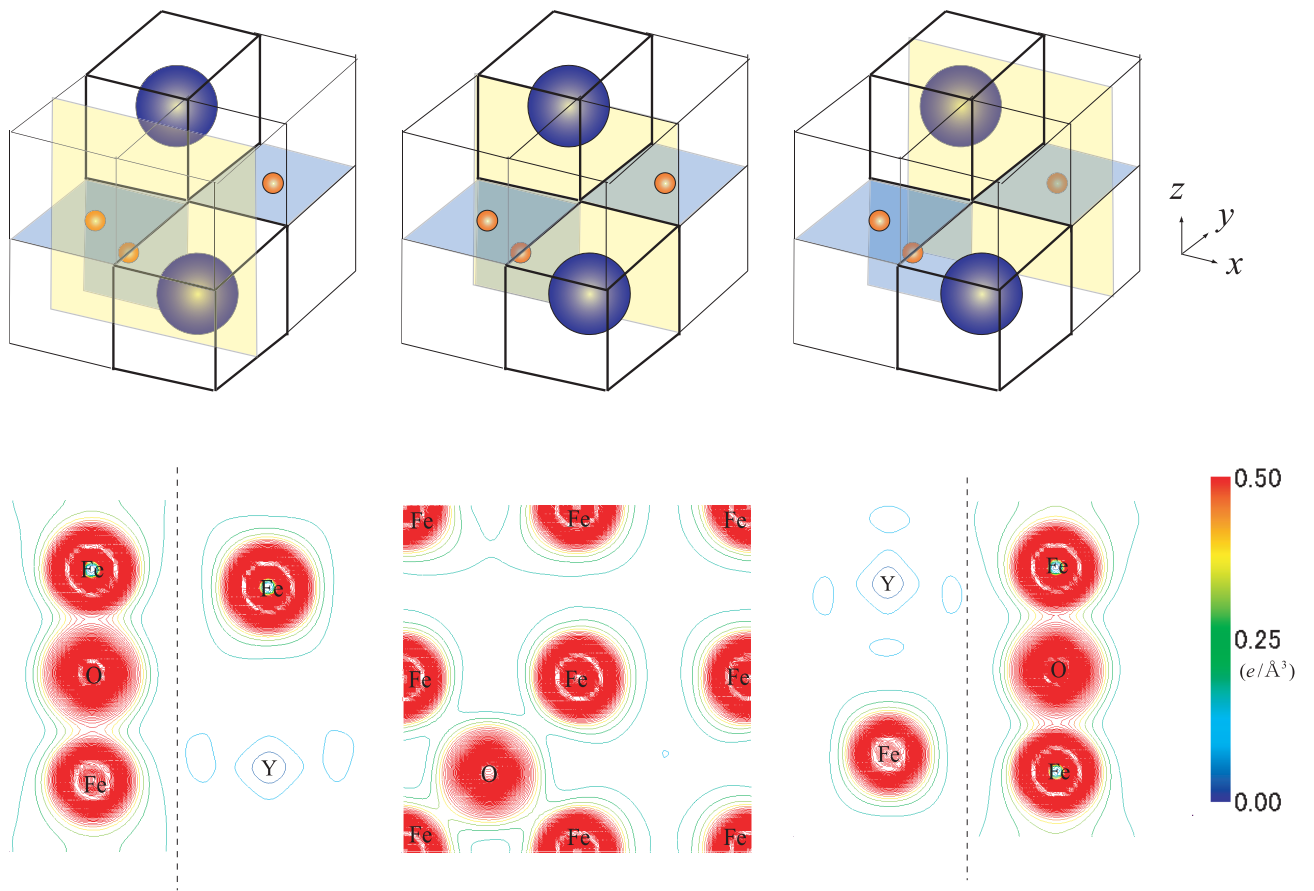


Fig.4.7 Distribution of valence electron density on oxide add plane (Octa2).

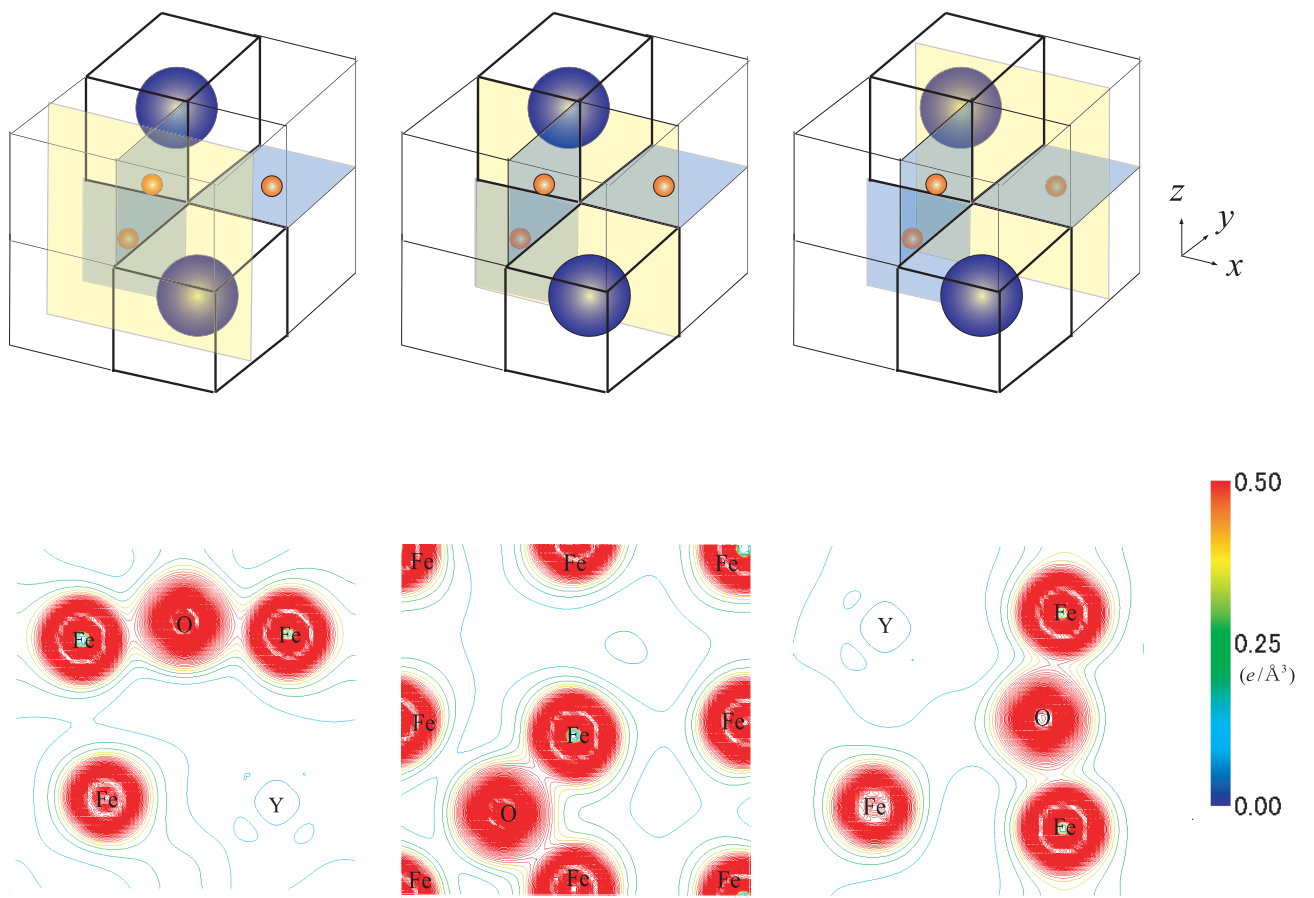


Fig.4.8 Distribution of valence electron density on oxide add plane (Octa5).

4.2.4 O 原子溶解熱の検討

O 原子の溶解熱は，系の全自由エネルギー，O 原子単体での全自由エネルギー，対象となる O 原子を取り除いた系の全自由エネルギーより，以下のように定義される．

$$\Delta H = E_{total} - E_{other} - E_{oxygen} \quad (4.1)$$

O 原子添加サイトを区別して算出したそれぞれの溶解熱を模式図と共に図 4.9 に示す．Octa4(β) で最も低い-7.876(eV) となり，最大値をとった Octa3(α) の値である-2.319(eV) とは 3.4 倍の開きがあった．各サイトごとに検討を行うと，Octa1(γ), Octa3(α) および (β), Octa4(γ) のような Y 原子が所属する八面体にある O 原子添加サイトにおいては同モデルの他の添加サイトの値と比較して高い (絶対値の小さい) 値を取っている．構造間での違いに着目すると，全体的に Octa1, Octa4 の値が低く，逆に Octa2, Octa3 では今回の最小値-7.876(eV) より 50% 以上高い値を持つサイトが存在している．この原因として，高い値をとった Octa2, Octa3 では 3 つの O 原子添加サイト間の距離が近いことがある．両モデル共に (α)-(γ) 間の距離が bcc1 格子長さよりも短いため，O 原子が侵入しにくくなっているものと考えられる．一方，その他のモデルではこのような O サイトの接近がないので，比較的大きな負の溶解熱エネルギーをもったものとする．

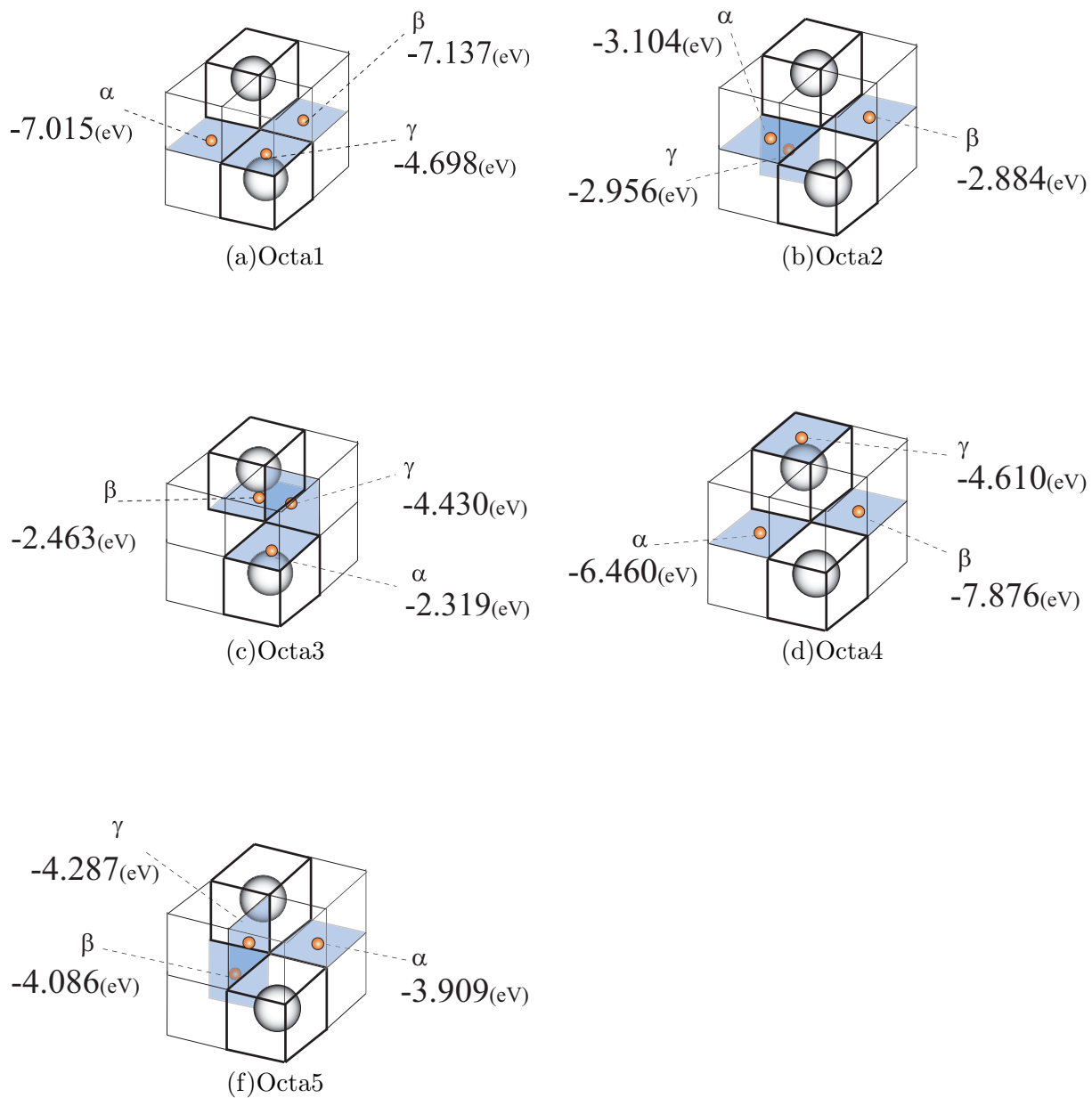


Fig.4.9 Comparison of solution heat on Octa models.

第5章 AlおよびTi原子添加による系の安定性評価

前章では，bcc-Fe中のY原子およびO原子の置換による系の安定性を検討した．一方，実際のODS鋼製造においては Y_2O_3 はAlやTiに代表される第3元素と共に添加され，鋼中において $YAlO_3$ や $YTiO_3$ といった複合酸化物として存在していることが確認されている⁽³⁾．

本章では，前章で検討した $Fe_{14}Y_2O_3$ を基に，Y原子をAl，またTi原子に置換した系について，全自由エネルギー，格子不安定性の両者の観点より安定性を評価し，前章で検討した $Fe_{14}Y_2O_3$ との比較を行う．同時に，O原子の溶解熱が系の安定性におよぼす寄与についても検討する．

5.1 解析方法

前章で解析したスーパーセル(図4.1)を基に，1つのY原子をAl，またはTiに置換した系を解析対象とする(図5.1，および5.2)．図では赤球でAl原子を，緑の球でTi原子を表示している．図において，手前下方のY原子を第3元素に置換した系をaモデル，奥側上方のY原子を置換したモデルをbモデルとした．Octa5は，a,bの置換が等価なので区別していない．逆格子空間の k 点メッシュは全て 4^3 とした．その他の解析条件を表5.1にまとめて示す．

以上を用いて系の安定性，置換による特性向上を検討した．

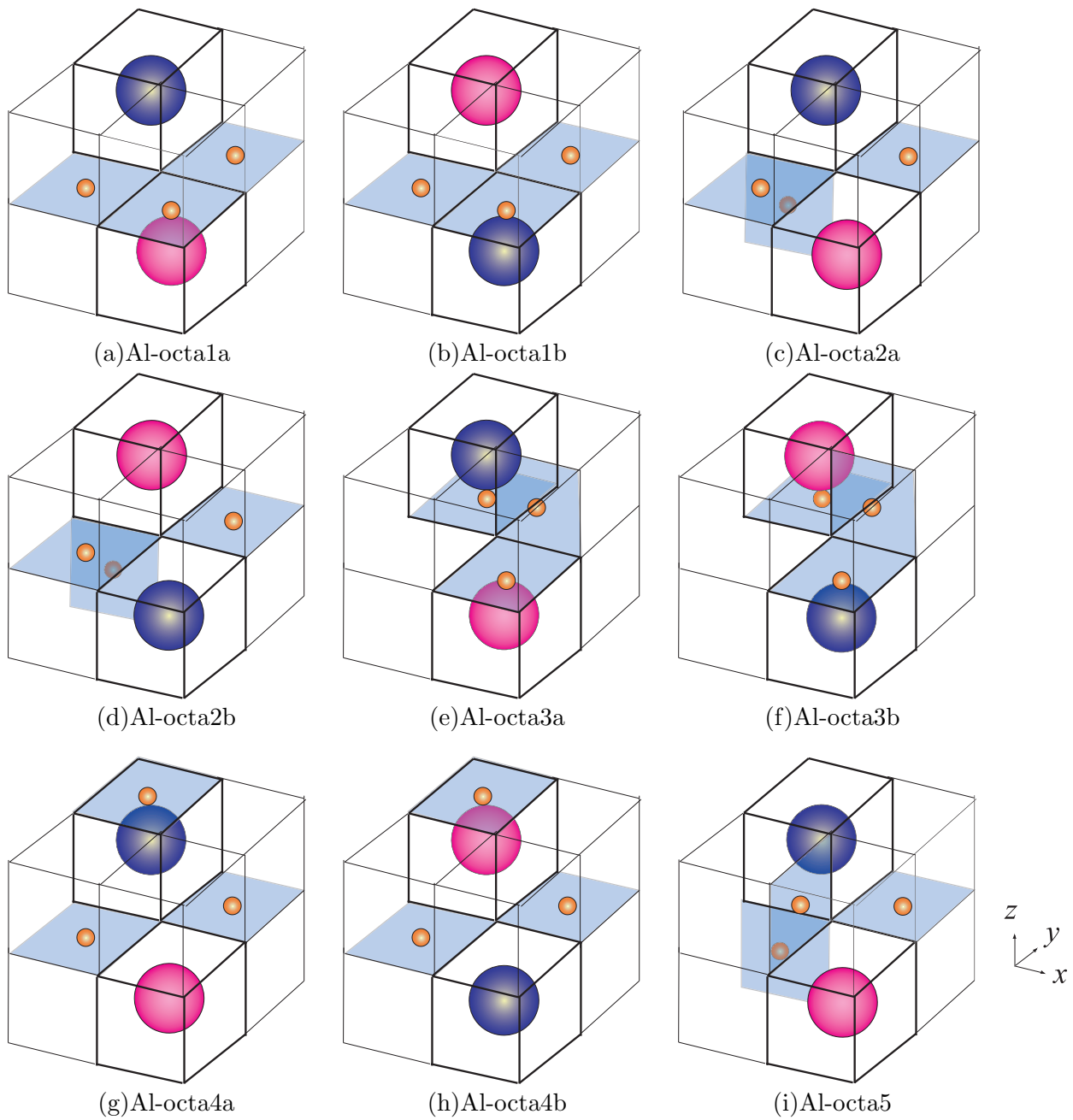


Fig.5.1 Images of Al-add model.

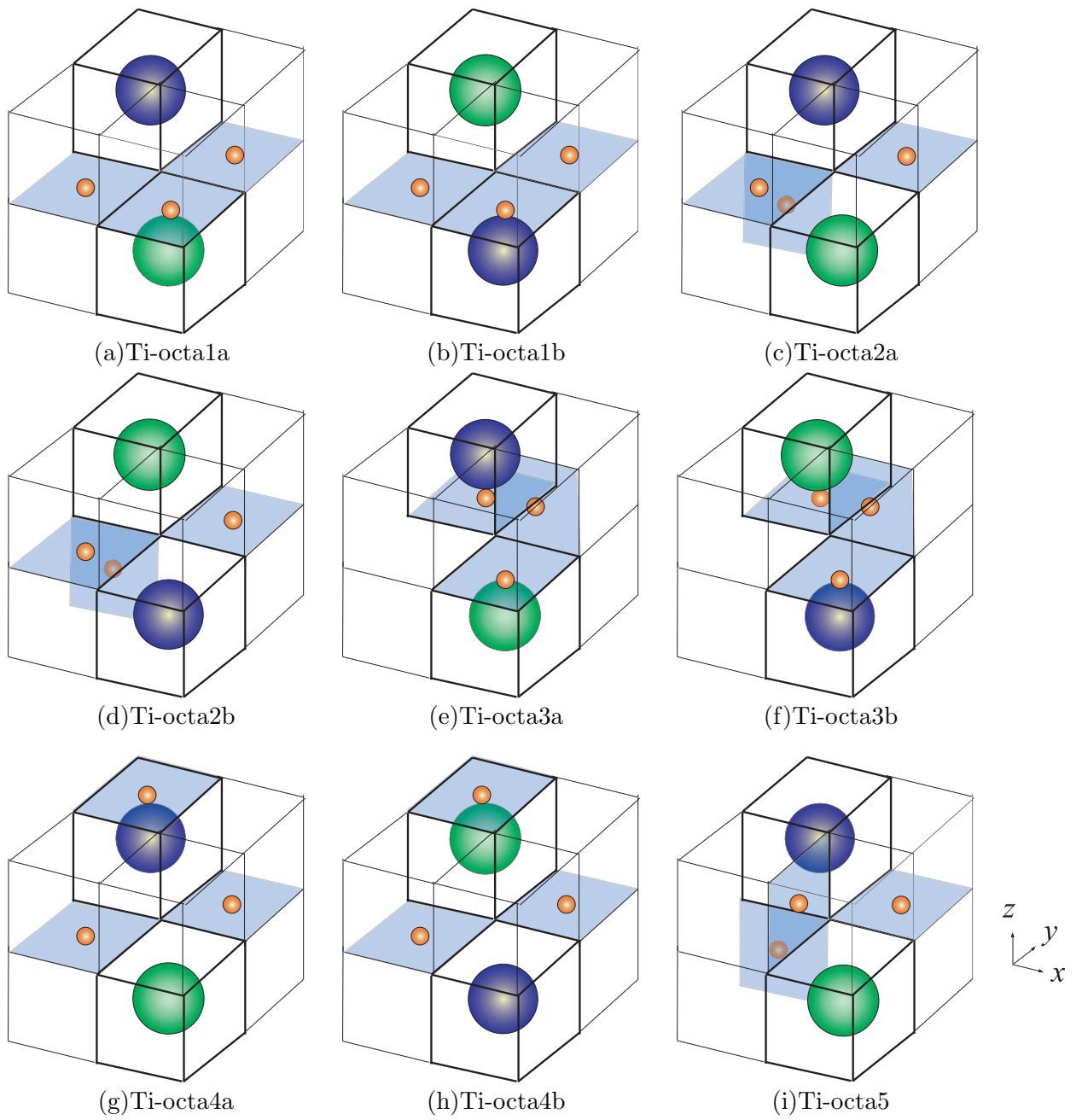


Fig.5.2 Images of Ti-add model.

Table 5.1 Calculation conditions for X-octa-models.

	Al-octa	Ti-octa
Number of atoms	19	19
Number of electrons	136	138
Number of bands	106	106
Cutoff energy (eV)	495.0	495.0

5.2 解析結果と考察

5.2.1 全自由エネルギーの比較

格子長さに対する系の全自由エネルギーの変化を図 5.3 に示す。前章と同様に、全自由エネルギーの絶対値は解析セル内の電子数によって変わる値であるため、構成元素が同じ Al モデル、Ti モデル間での値を比較する。Al を置換した系について、最もエネルギーが低くなったのは octa1a と octa4b であった。a,b モデル間で比較すると、octa1,octa4 モデルにおいてエネルギーの値に大きな差が生じ、octa2 モデルにおいても比較的小さい差が生じている。その他のモデルについては a,b 間でのエネルギー差はほとんど見られなかった。一方、Ti を置換した系においては octa1a モデルのエネルギーが最小であった。Al を置換した系で最小の値をとった octa4b モデルは Ti を置換した場合にはエネルギーがわずかに上昇した。octa2a,b モデル間のエネルギー差も無くなっており、同一の構造でも置換元素の違いによって相対的なエネルギーの増減が起きることが確認された。Al の場合と同様に、octa1,octa4 モデルでは a,b モデル間において大きなエネルギーギャップを生じた。また、Al,Ti の置換はいずれにおいても、octa1b,3a,3b,4a は上側に位置する高いエネルギーを有するグループに属する。これら 4 つの系はいずれも Y 原子を頂点とする八面体サイトに O 原子が添加されている。octa1a,octa4b については、その頂点の Y 原子を Al または Ti に置換したものである。このことから、Al,Ti 原子と比較して Y 原子の近傍には O 原子が侵入しにくい可能性が示唆される。

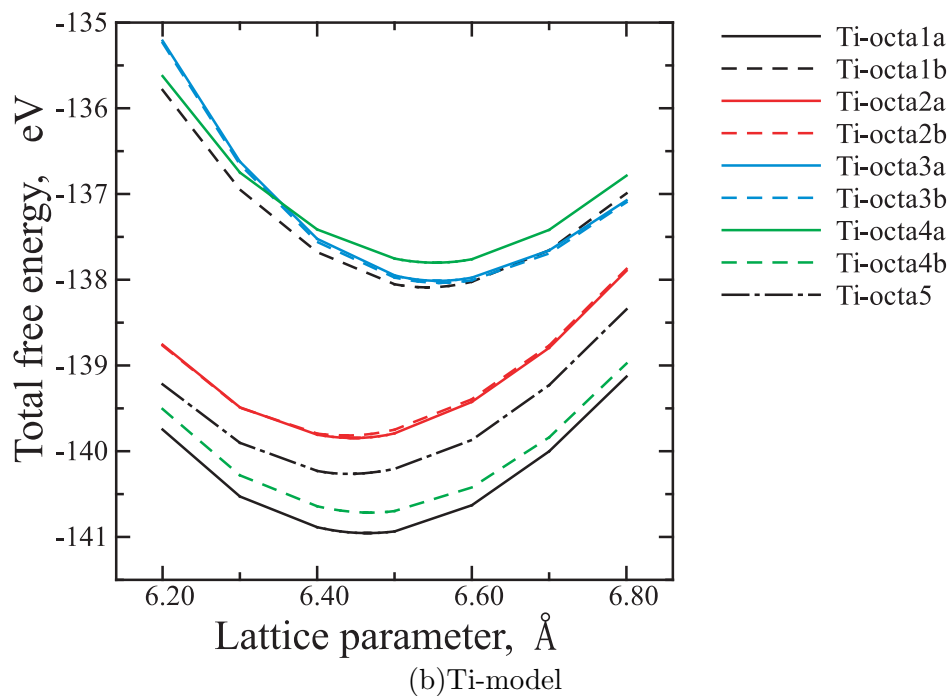
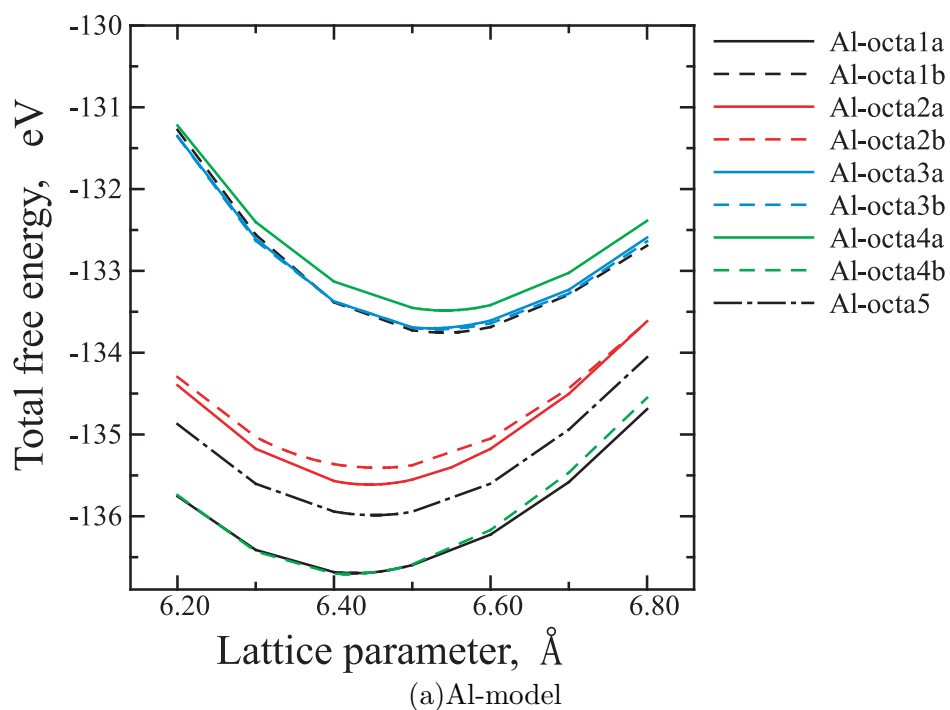


Fig.5.3 Comparison of total free energy on Al or Ti substitutional models.

5.2.2 格子不安定性解析による系の安定性評価

$\det C_{IJ}$ の5つの小行列式の値を表5.2および5.3に示す。Alを置換した系では全ての値は正となり、力学的に存在し得ることが確認できた。Tiを置換した系ではTi-octa3bモデルのみSpinodal条件式の値が負となり、存在し得ないことがわかる。Ti-octa3bは前節で、エネルギーの高いグループに属していたが、他の3つ(Ti-octa1b, Ti-octa3a, Ti-octa4a)は格子不安定性の観点からは存在し得る系である。第3元素の添加による力学特性変化を詳しく検討するため、弾性係数の各成分の値を表5.4, および5.5に示す。Ti-octa3bに非常に高い値を取る成分が存在するが、先述のように存在し得ない系であるので、以後の考察では割愛する。表5.4, 表5.5, および前章にて示した表4.4の数値を基に、図5.4~5.8に弾性係数成分を棒グラフで表示した。図5.4のOcta1をみると、全体的にTiを添加した系の弾性係数が低くなる一方、Alを添加した場合は9成分中8成分の値が Y_2O_3 のみの系を上回った。図5.5のOcta2ではTiを添加した系の C_{22}, C_{33} 成分の値が大きく上昇している(緑色の棒グラフ)ものの、 C_{55}, C_{66} では添加前の30%以下に減少している。Octa3においては、図5.6に薄い緑色で示すTi-octa3aにおいて全ての成分の値がTi添加によって上昇した。Octa4では図5.7に示すように C_{11}, C_{22}, C_{33} の引張に関する成分がAl-octa4aの C_{22} 成分のみを除いて、Al, Tiの添加によって上昇している。Octa5では、図5.8に示すようにTiを添加すると C_{44} を除く8成分が上昇しており、また、Al, Ti間で比較するとAl添加より、Tiの添加がいずれも剛性が上昇している。弾性係数の増加率ではなく、第3元素添加前後の大小関係の変化に着目すると、octa1bでは9成分中4成分しか添加前より上昇しなかったが、それ以外の系では9成分中7成分以上が添加によって弾性係数が上昇しており、定性的ではあるがAl, Tiの添加によって剛性がアップしている。

前節でAl, Ti置換共に最も低いエネルギーをとったocta1aに着目すると、 C_{11}, C_{22} 成分において、 Y_2O_3 のみの系が最大となった(図5.4中、薄い色の棒グラフ)ものの、Al-octa1a, Ti-octa1aに分類すると、Al-octa1aでは7成分が、Ti-octa1aでは5成分が Y_2O_3 のみの系より上昇した。またAl, Ti間を比較すると、8成分においてAlを添加したものがTiを添加したものを上回った。この原因について検討すべく、図5.9に(011)

面の価電子密度分布を示した。図上部にはセル中の対象となる面を模式的に表示している。Y₂O₃ のみの系と Ti を添加した系では、価電子密度の低い箇所が点線部のようにつながっており、結合が弱い部分が存在する (図 5.9(a),(c))。一方、Al を添加した系では、図 5.9(b) で矢印で示すように結合が回復している。これは構造緩和の際に O 原子が移動し、価電子密度が上昇したためである。このような価電子密度の変化が Al 添加時の弾性係数が Ti 添加時より高くなった原因と考えられる。Al 添加では octa1a と同程度の低いエネルギーとなった octa4b について、図 5.7 の弾性係数成分に再び着目すると、Al-octa4b、Ti-octa4b 共に 9 成分中 8 成分が Y₂O₃ だけのものよりも上昇している。これらの系について、O 原子添加サイトと Y,Al,Ti 原子が存在する面の価電子密度分布を図 5.10 に示す。図中の矢印部にある密度の低い箇所が、第 3 元素を添加することで小さくなっていることが分かる。octa1a の場合と同様に、このような価電子密度の上昇が弾性係数の上昇に寄与していると考えられる。最後に、弾性係数成分の改善が少なかった octa1b について、価電子密度分布を図 5.11 に示す。図 5.11(a) の矢印部にて存在した、Fe-O-Fe 原子群とその隣の Fe との結合部が、第 3 元素を置換した場合には存在しないことがわかる。このことが Y 原子のみ置換した系の弾性係数が高い理由であると考えられる。

Table 5.2 Minor determinant of C_{IJ} on Al-octa-model.

	Spinodal(GPa ³)	Born(GPa ²)	C_{44} (GPa)	C_{55} (GPa)	C_{66} (GPa)
Fe ₁₄ YAlO ₃ (Al-octa1a)	4.58×10^5	1.07×10^4	44.0	36.0	42.0
Fe ₁₄ YAlO ₃ (Al-octa1b)	9.55×10^5	1.58×10^4	40.0	34.0	28.0
Fe ₁₄ YAlO ₃ (Al-octa2a)	4.61×10^5	7.80×10^3	38.0	40.0	32.0
Fe ₁₄ YAlO ₃ (Al-octa2b)	4.24×10^5	6.90×10^3	38.0	30.0	46.0
Fe ₁₄ YAlO ₃ (Al-octa3a)	2.83×10^5	4.21×10^3	36.0	32.0	22.0
Fe ₁₄ YAlO ₃ (Al-octa3b)	3.67×10^5	7.20×10^3	42.0	34.0	28.0
Fe ₁₄ YAlO ₃ (Al-octa4a)	6.11×10^5	1.23×10^4	34.0	24.0	20.0
Fe ₁₄ YAlO ₃ (Al-octa4b)	8.65×10^5	1.51×10^4	36.0	30.0	34.0
Fe ₁₄ YAlO ₃ (Al-octa5)	6.55×10^5	9.07×10^3	36.0	34.0	34.0

Table 5.3 Minor determinant of C_{IJ} on Ti-octa-model.

	Spinodal(GPa ³)	Born(GPa ²)	C_{44} (GPa)	C_{55} (GPa)	C_{66} (GPa)
Fe ₁₄ YTiO ₃ (Ti-octa1a)	5.22×10^5	1.30×10^4	40.0	28.0	40.0
Fe ₁₄ YTiO ₃ (Ti-octa1b)	1.89×10^5	8.59×10^3	36.0	26.0	24.0
Fe ₁₄ YTiO ₃ (Ti-octa2a)	3.57×10^6	2.10×10^4	32.0	10.0	10.0
Fe ₁₄ YTiO ₃ (Ti-octa2b)	3.10×10^6	1.83×10^4	32.0	10.0	10.0
Fe ₁₄ YTiO ₃ (Ti-octa3a)	8.54×10^5	1.21×10^4	42.0	26.0	36.0
Fe ₁₄ YTiO ₃ (Ti-octa3b)	-1.66×10^9	8.57×10^5	38.0	46.0	28.0
Fe ₁₄ YTiO ₃ (Ti-octa4a)	4.81×10^5	1.20×10^4	24.0	14.0	6.0
Fe ₁₄ YTiO ₃ (Ti-octa4b)	1.11×10^6	1.71×10^4	38.0	44.0	24.0
Fe ₁₄ YTiO ₃ (Ti-octa5)	1.14×10^6	1.30×10^4	38.0	40.0	42.0

Table 5.4 Components of C_{IJ} (GPa) of Al-octa-model.

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
Al-octa1a	77.0	203	94.0	70.5	61.5	72.5	44.0	36.0	42.0
Al-octa1b	83.0	229	84.0	56.5	40.0	56.0	40.0	34.0	28.0
Al-octa2a	78.0	134	102	51.5	57.0	48.5	38.0	40.0	32.0
Al-octa2b	76.0	132	97.0	56.0	47.5	58.0	38.0	30.0	46.0
Al-octa3a	34.0	162	92.0	36.0	27.0	49.0	36.0	32.0	22.0
Al-octa3b	58.0	169	84.0	51.0	41.5	57.0	42.0	34.0	28.0
Al-octa4a	69.0	221	78.0	54.0	43.0	51.0	34.0	24.0	20.0
Al-octa4b	98.0	194	93.0	62.5	56.5	58.0	36.0	30.0	34.0
Al-octa5	112	107	105	54.0	53.5	50.0	36.0	34.0	34.0

Table 5.5 Components of C_{IJ} (GPa) of Ti-octa-model.

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
Ti-octa1a	79.0	196	72.0	49.5	47.5	53.5	40.0	28.0	40.0
Ti-octa1b	48.0	197	40.0	29.5	28.5	31.5	36.0	26.0	24.0
Ti-octa2a	87.0	274	205	53.0	49.5	71.5	32.0	10.0	10.0
Ti-octa2b	82.0	253	201	49.5	46.5	62.0	32.0	10.0	10.0
Ti-octa3a	83.0	197	106	65.0	49.0	69.5	42.0	26.0	36.0
Ti-octa3b	830	2358	-1451	1118	-212	387	38.0	46.0	28.0
Ti-octa4a	69.0	226	69.0	60.0	42.0	60.5	24.0	14.0	6.0
Ti-octa4b	92.0	218	91.0	54.5	44.0	55.0	38.0	44.0	24.0
Ti-octa5	132	131	133	65.5	65.5	67.5	38.0	40.0	42.0

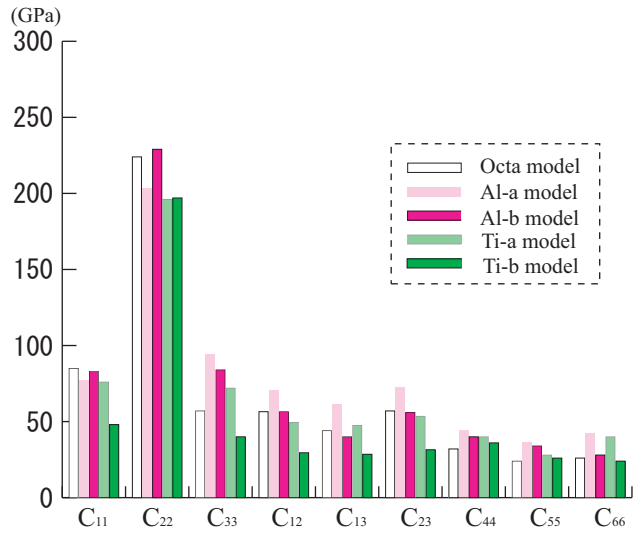


Fig.5.4 Comparison of each component of C_{IJ} on Octa1 model.

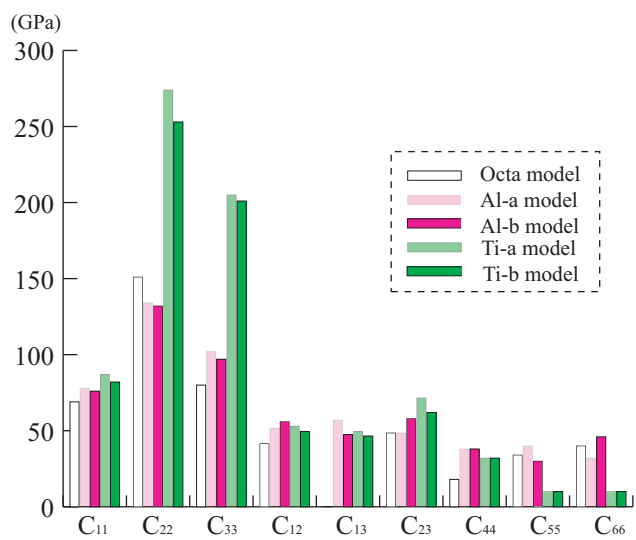


Fig.5.5 Comparison of each component of C_{IJ} on Octa2 model.

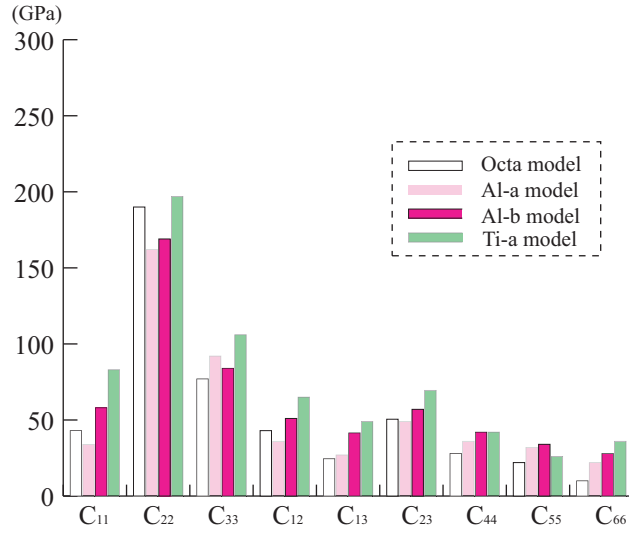


Fig.5.6 Comparison of each component of C_{IJ} on Octa3 model.

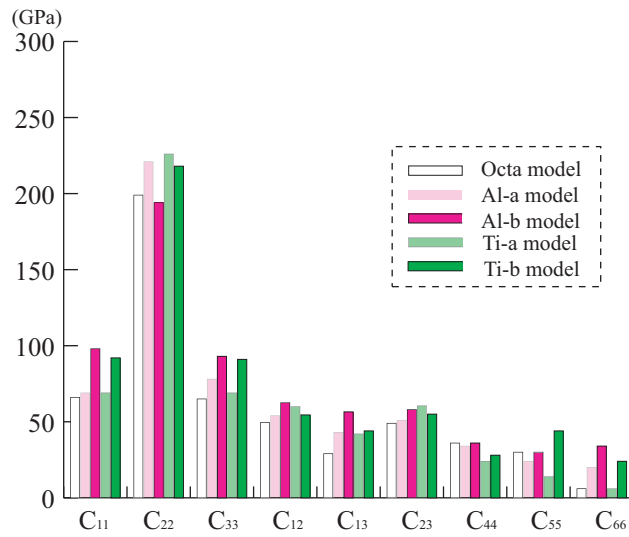


Fig.5.7 Comparison of each component of C_{IJ} on Octa4 model.

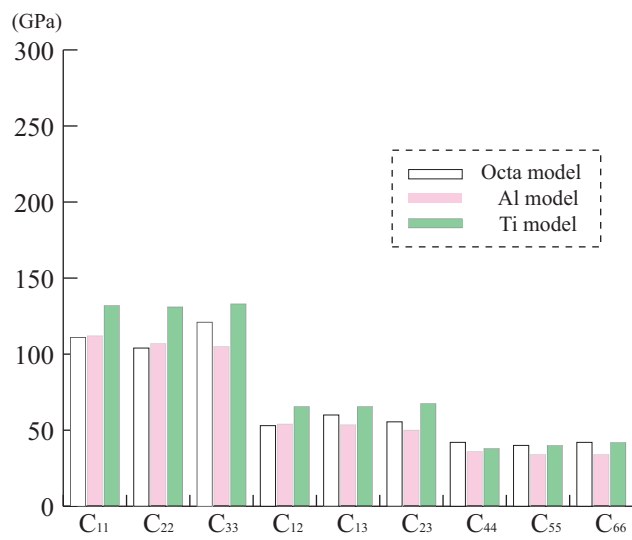


Fig.5.8 Comparison of each component of C_{IJ} on Octa5 model.

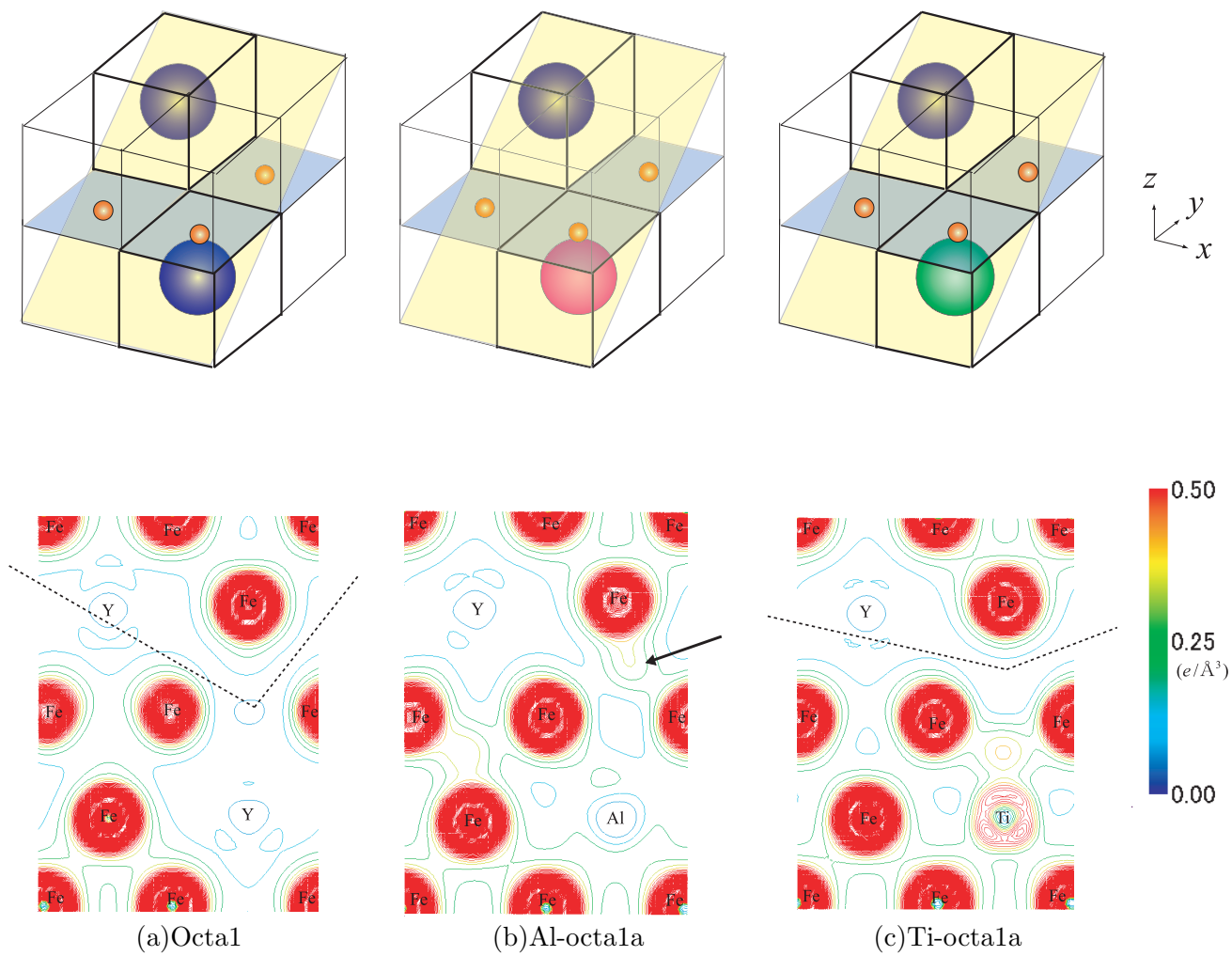


Fig.5.9 Distribution of valence electron density on $(0\bar{1}1)$ plane (Octa1a).

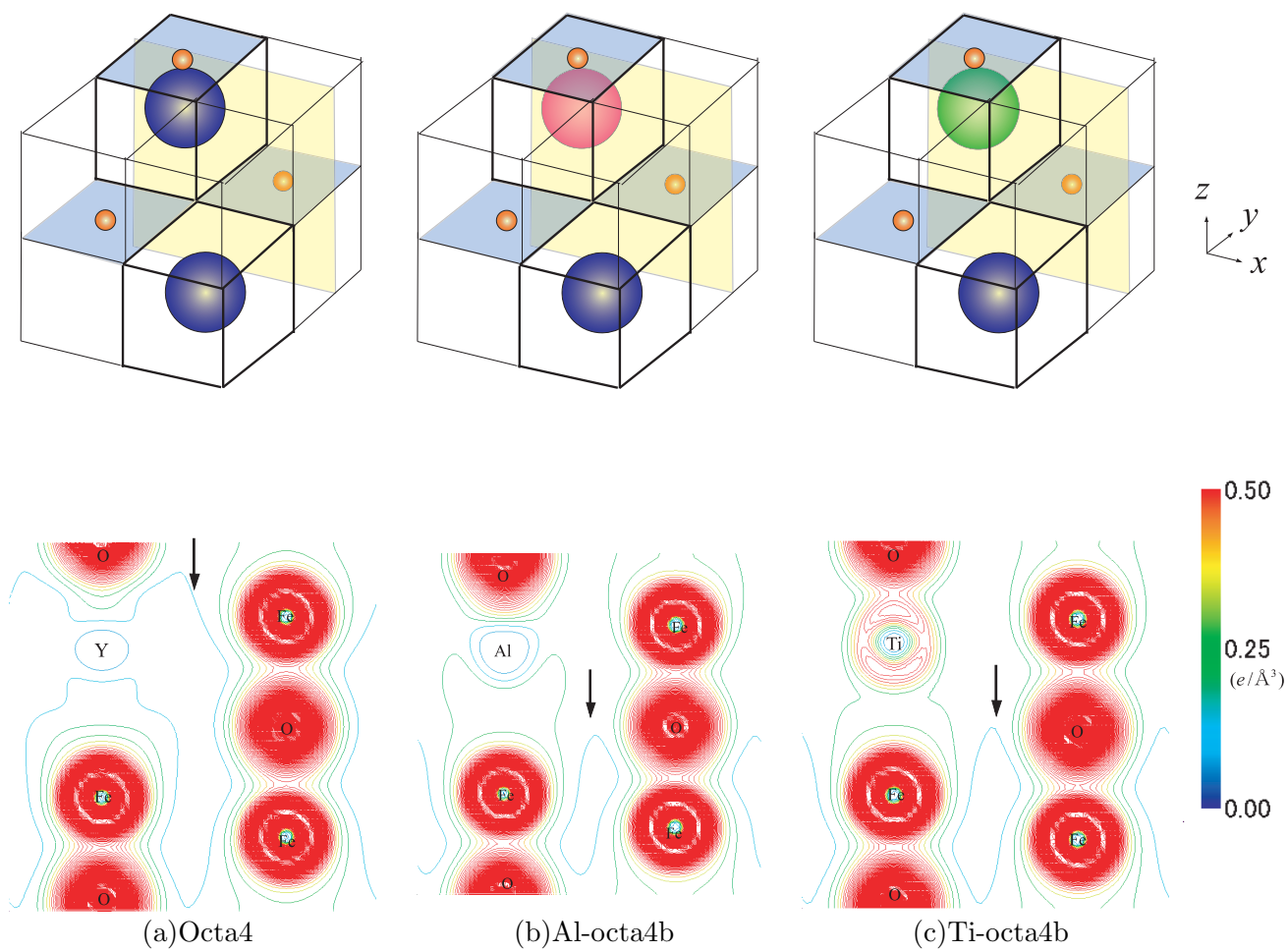


Fig.5.10 Distribution of valence electron density on O-add plane (Octa4b).

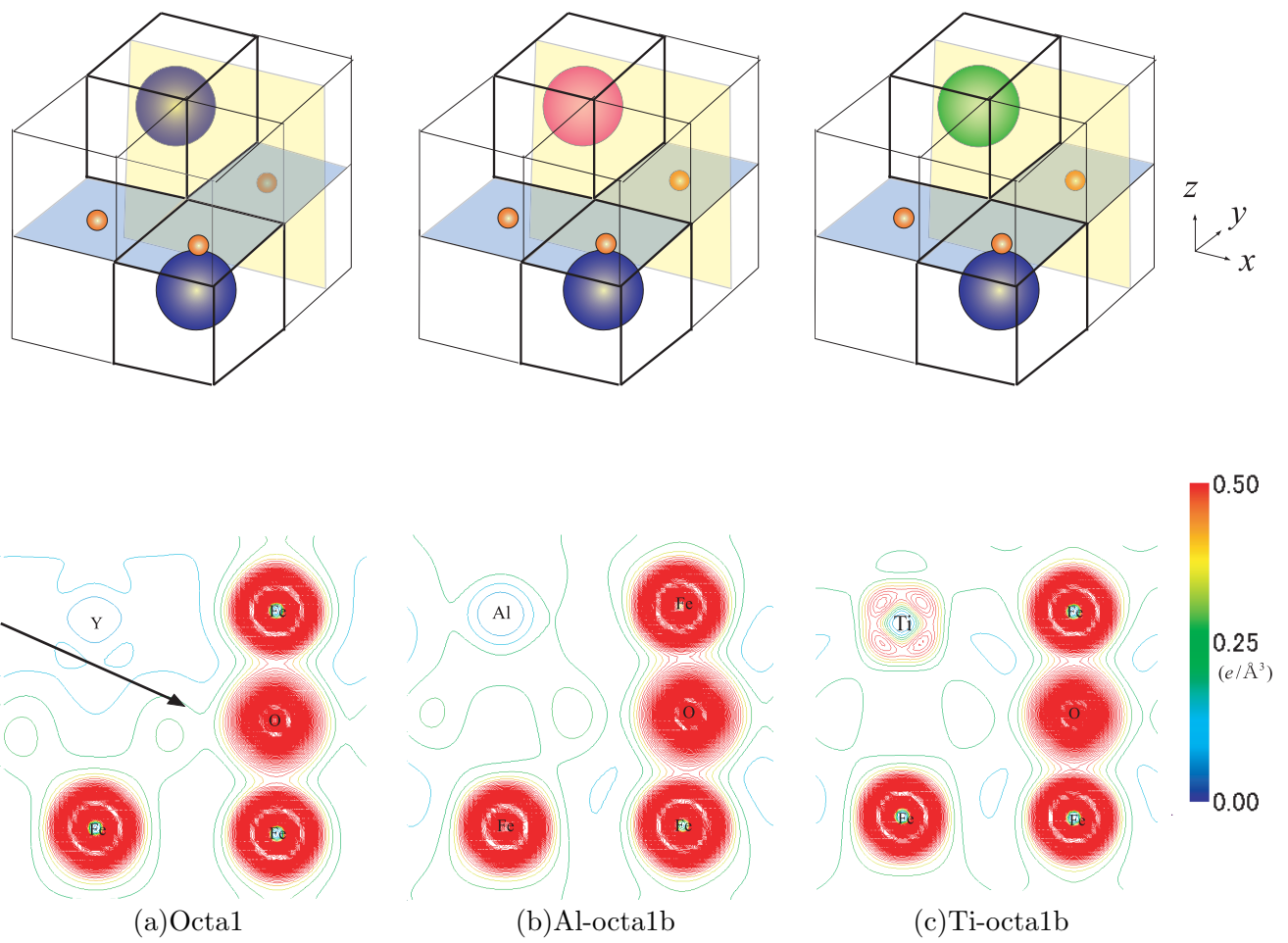


Fig.5.11 Distribution of valence electron density on O-add plane (Octa1b).

5.2.3 O原子溶解熱が安定性におよぼす影響

O原子の溶解熱を添加サイトごとに表5.6, および5.7に示し, 前章の結果(図4.9)とあわせてその大小関係をグラフ表示したものを図5.12~5.16に示す. 図中の右には, 前章と同じく α, β, γ がそれぞれどのO原子の添加サイトでの溶解熱であるかを模式的に示している. また棒グラフは, Yが Y_2O_3 のみの系での溶解熱であるが, Al, Ti置換については, 図中Ⓐに添加されているものをa-model, Ⓑに添加されたものをb-modelとして示している. 前節同様, Octa5ではⒶ, Ⓑの区別がないので棒グラフにa, b-modelの区別はない. また, Octa3ではTiのb-modelが不安定であるので除いている. 第3元素の置換の有無に着目すると, Octa1, Octa4, Octa5においてはAl, Tiを添加すると負の溶解熱の絶対値が小さくなり, 結合が弱くなっていることが示唆される. これらの系は前章において, 溶解熱の絶対値が大きく, 結合が強いとされたものであり, エネルギー的に見ても, 前章の5つのOctaモデルのうち低い値をとった3つである. 一方, Octa2においてはAlをⒷサイトに置換した時, 著しく負の溶解熱が大きくなっており, この構造の中では最も分離しにくいことが示唆される. Octa3でも, Al, Ti置換共に添加によって負の溶解熱が大きくなっていることが確認できる. 5.2.1節において全自由エネルギーが低い値をとったocta1a, およびocta4bに着目すると, 図5.12, 5.15にみられるように, 第3元素の添加によって溶解熱が正の方向に変化し, 結合が弱くなっている. しかしながら, 比較的高いエネルギーであったOcta2, Octa3では, 第3元素の添加が行われることで酸素の負の溶解熱は各サイトで大きくなり, 結合が強くなっている. すなわち, 第3元素の添加によって, 元々エネルギー的および溶解熱の観点からは結合が強かった構造での結合力は弱められるが, それ以外のサイトでの結合力が強くなっているため, 酸素はY原子の近傍に様々な形態で結合できる可能性がある.

Table 5.6 Solution heat(eV) of Al-octa-model.

a-model	α site	β site	γ site	b-model	α site	β site	γ site
Al-octa1a	-3.062	-3.062	-4.143	Al-octa1b	-3.745	-3.745	-1.917
Al-octa2a	-2.783	-3.094	-3.174	Al-octa2b	-5.047	-5.954	-5.711
Al-octa3a	-6.757	-6.061	-8.600	Al-octa3b	-6.605	-9.681	-9.291
Al-octa4a	-3.533	-2.975	-1.648	Al-octa4b	-2.975	-3.533	-4.104
Al-octa5	-3.159	-3.159	-3.159				

Table 5.7 Solution heat(eV) of Ti-octa-model.

a-model	α site	β site	γ site	b-model	α site	β site	γ site
Ti-octa1a	-3.261	-3.261	-4.323	Ti-octa1b	-3.744	-3.744	-2.005
Ti-octa2a	-2.626	-2.877	-3.116	Ti-octa2b	2.542	-2.803	-3.033
Ti-octa3a	-10.642	-8.064	-10.527	Ti-octa3b(Unstable)	-8.821	-11.758	-11.456
Ti-octa4a	-3.568	-3.568	-1.806	Ti-octa4b	-3.091	-3.091	-4.116
Ti-octa5	-3.011	-3.011	-3.011				

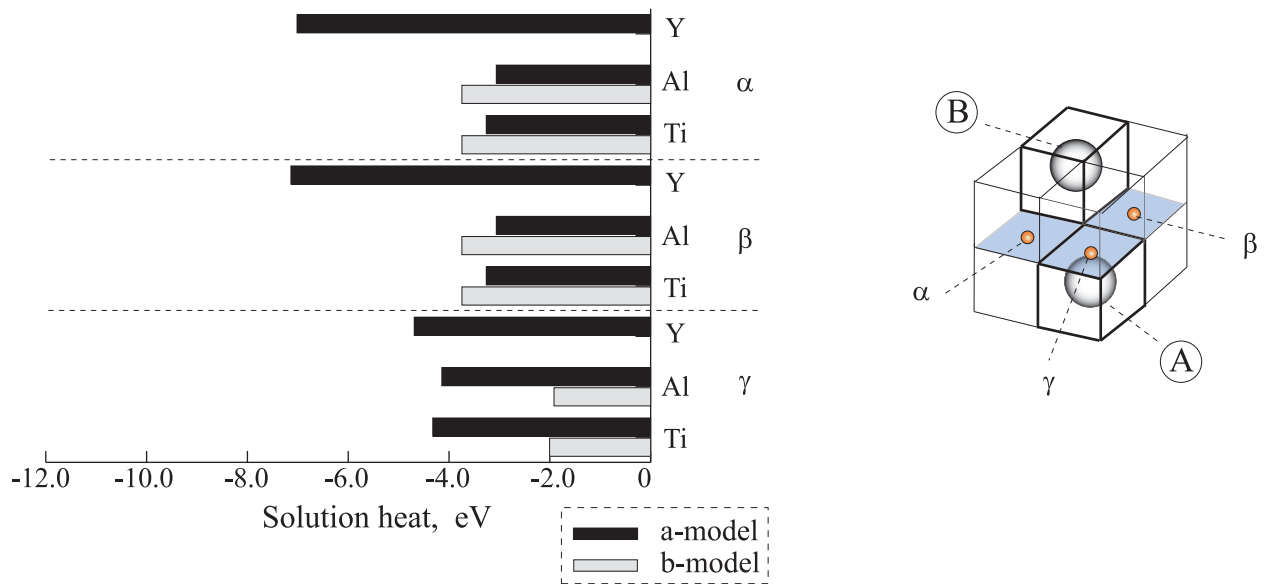


Fig.5.12 Comparison of solution heat on Octa1 model.

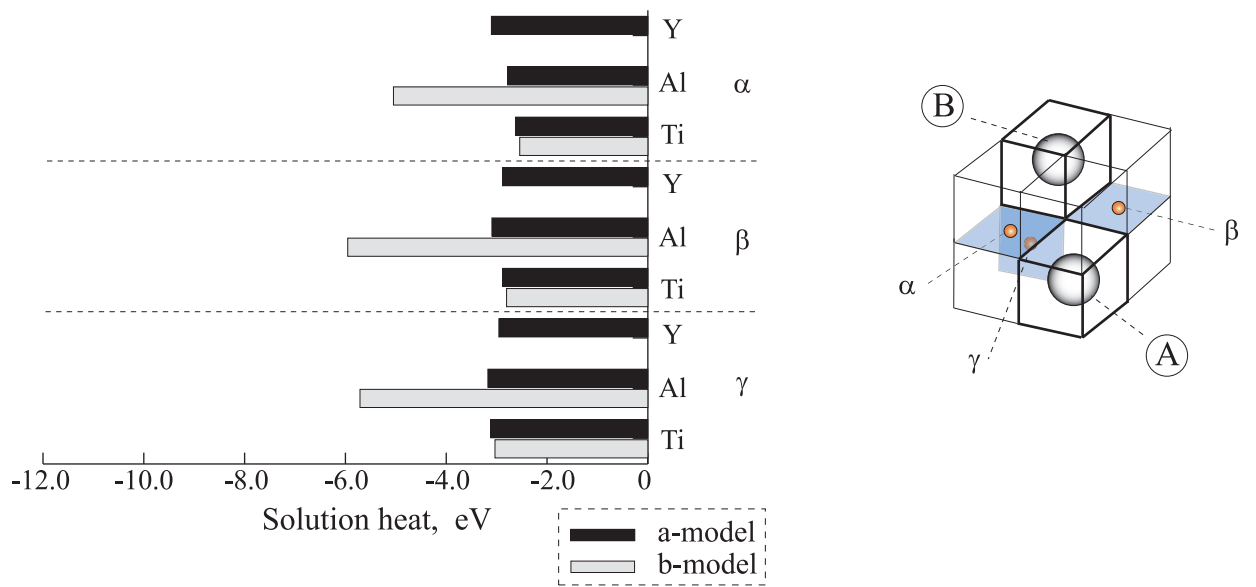


Fig.5.13 Comparison of solution heat on Octa2 model.

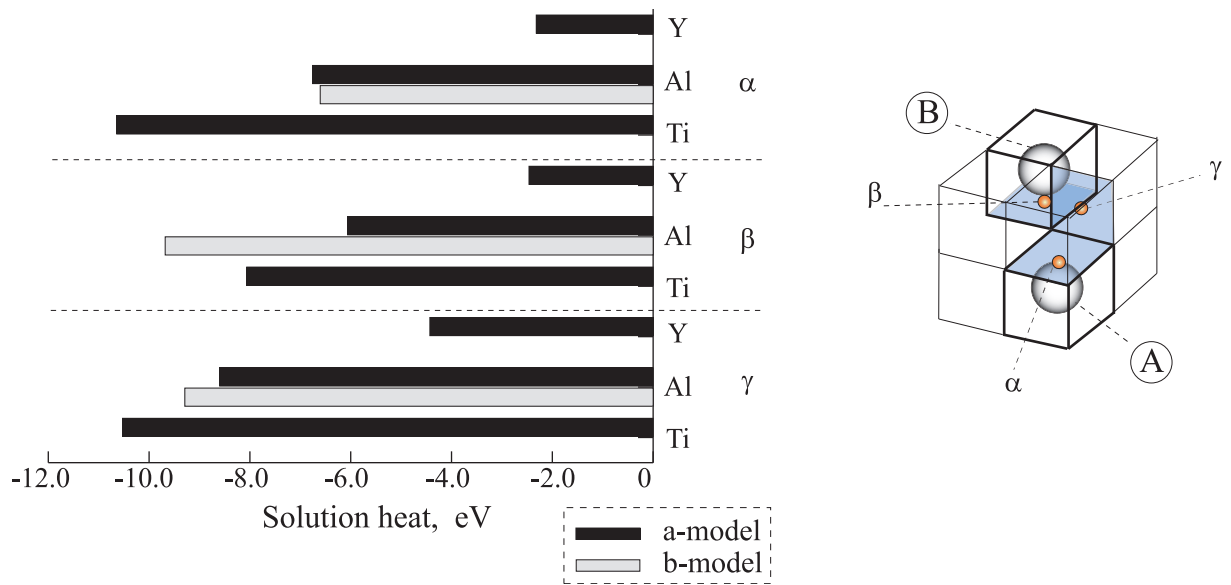


Fig.5.14 Comparison of solution heat on Octa3 model.

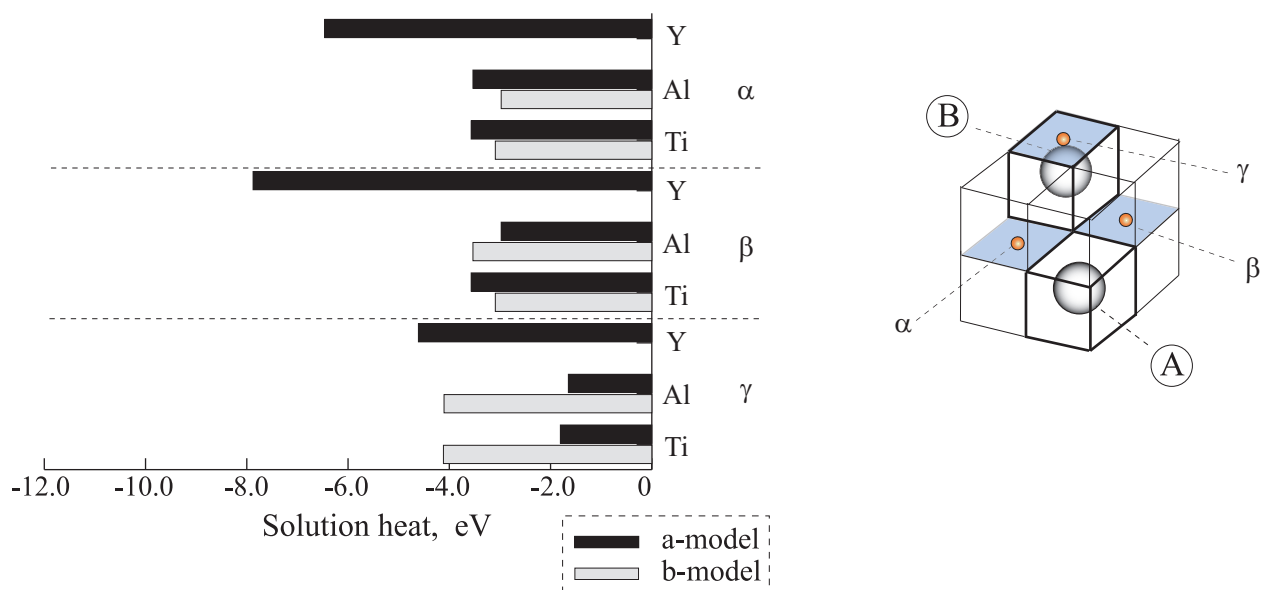


Fig.5.15 Comparison of solution heat on Octa4 model.

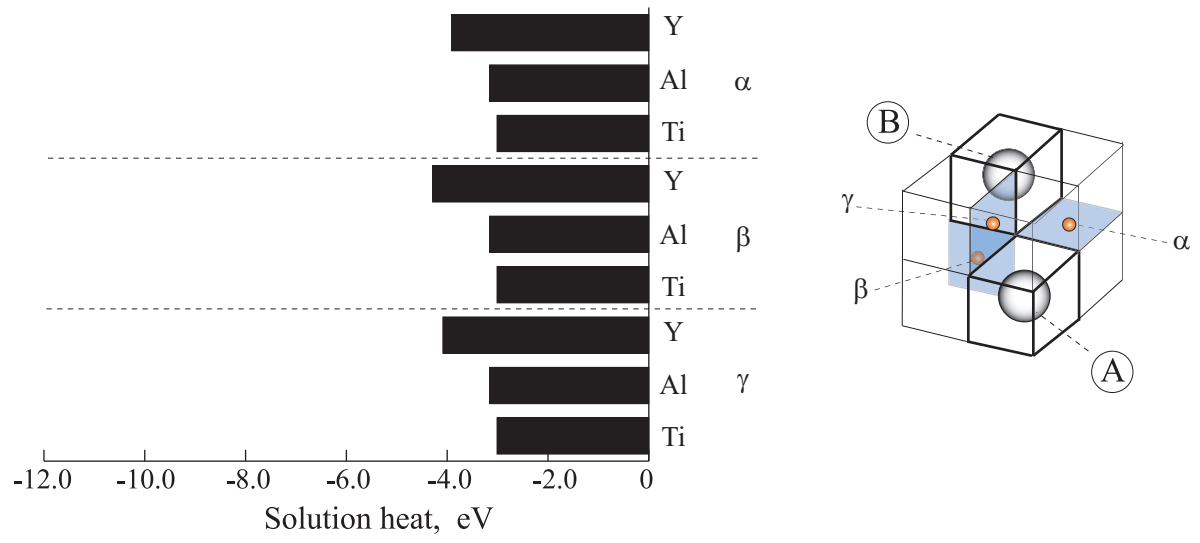


Fig.5.16 Comparison of solution heat on Octa5 model.

第6章 結論

本研究では、ODS 鋼における酸化物分散強化機構について電子レベルから非経験に知見を得ることを目的として、bcc-Fe に Y_2O_3 , $YAlO_3$, $YTiO_3$ を添加した系の第一原理計算を行い、その力学的安定性を弾性係数の正值性に基づく格子不安定性の観点から検討した。また、従来の構造安定性評価で用いられる自由エネルギーや溶解熱の大小についても考察した。得られた結果を以下に総括する。

第2章では、平面波基底での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、格子安定性の概念と、弾性係数を用いた格子不安定解析について述べた。

第4章では、酸化イットリウムが Fe 中に固溶することによる特性向上を、O 原子の添加サイトの違いから検討するために、bcc の単位セルを $2 \times 2 \times 2$ 並べたスーパーセルに Y 原子を 2 個、O 原子を 3 個添加した系の第一原理計算を行った。2 つの Y 原子を bcc の第 3 近接位置に固定し、その結合の間の 3 つの O 原子の添加サイト (bcc の八面体中心) の組み合わせを 5 通り考慮して解析を行い、Y 原子と O 原子の間の電子のやり取りによって全自由エネルギーが増減すること、価電子密度の変化が弾性係数の大小に関係があること、などを明らかにした。弾性係数の行列式は全ての組み合わせで正の値となり、いずれも力学的には存在し得ることを示したが、弾性係数の値は Fe 単体よりもいずれも低下しており、 Y_2O_3 の添加が直接剛性向上に結びつくわけではないことが示された。また、O 原子の溶解熱は全自由エネルギーが低い系ほど大きな負の値を持ち、結合が強いことが分かった。

第5章では、固溶における第3元素の役割を検討するために、先の Y-Y の結合を Y-Al または Al-Y のように Al および Ti に置換して全自由エネルギー、弾性係数、O 原子の溶解熱を調べた。同じ価電子構造の系であっても Y, Al/Ti, O 原子の配置によって

全自由エネルギーが変わるのは当然であるが、特に、Y原子を頂点とする八面体サイトにO原子を添加した系については全体的にエネルギーが高くなり、エネルギー的には不利な構造であることを示した。また、第3元素の添加による弾性係数の変化も構造によって様々であるため一概には言えないが、Al,Tiの添加によって Y_2O_3 だけの場合よりも弾性係数が増加し剛性が上昇するケースが多く見られた。また、O原子の溶解熱は、前章で全自由エネルギーが低く溶解熱が大きいことが示されたサイトでは添加によって溶解熱が小さくなったが、溶解熱が小さかったサイトでは逆に添加によって結合が強められることが分かった。このことは、第3元素の添加により、酸素はY原子の近傍に様々な形態で結合できることを示している。

以上のように、Y,O,Al,Tiの添加ではFe単元系を超える弾性係数をもつ系は今回はなく、単純に剛性アップするわけではないが、第3元素の添加によってO原子が様々な酸化物構造をとり得ること、 Y_2O_3 のみの添加よりも剛性が上昇することなどを確認した。実際のODS鋼中におけるこれらの元素割合は今回の解析とは桁違いに小さく、本来はもっと多数の原子の中で構造評価すべきであるが、第一原理計算で直接取り扱うのは現実的には不可能である。今後、経験的な原子間ポテンシャルを用いたMCシミュレーションなどに本解析結果が反映されることを期待する。

付録 A 関連学術講演

山本智，横川望，屋代如月，富田佳宏

”イットリウム酸化物添加鉄の第一原理格子不安定解析”
第 13 回分子動力学シンポジウム，鹿児島大学，(2008.5)

山本智，横川望，屋代如月，富田佳宏

”第一原理計算による Fe 中のイットリウム酸化物の格子不安定性解析”
M&M2008 材料力学カンファレンス，立命館大学，(2008.9)

山本智，横川望，屋代如月，富田佳宏

”鉄・イットリウム酸化物合金の第一原理格子不安定性解析”
日本機械学会第 21 回計算力学講演会，琉球大学，(2008.11)

山本智，横川望，屋代如月

”第一原理計算による Y・Al 酸化物分散 Fe の構造安定性評価”
日本機械学会第 22 回計算力学講演会，金沢大学，(2009.10)

md

mm

cmd

cmd

参考文献

- (1) H.Kishimoto, R.Kasada, O.Hashimoto, and A.Kimura *Journal of Nuclear Materials*, **386** (2009),533.
- (2) Krajnikov, A.V., Demidik, A.N. , and H.M. Ortner, *Materials Science and Engineering A*, **234** (1997),357.
- (3) Yong Jiang. John R, Smith. and G,R,Odette. *Phys. Rev. B*, **79** (2009),064103.
- (4) Schaublin, R. Ramar, A. Baluc, N. V.de Castro, Monge, M.A. Leguey, T. Schmid, N. and Bonjour, C., *Journal of Nuclear Materials*, **351** (2006),247.
- (5) 尾方成信, 北川浩, 第一原理分子動力学計算による窒化アルミニウム / アルミニウム界面の構造評価日本金属学会誌, **60**, (1996), 1079.
- (6) 北村隆行, 梅野宜崇, 西田昌弘, 原子鎖の強度に関する第一原理解析, 日本機械学会論文集 A 編, **67**, (2001), 203.
- (7) Stefano Curtarolo, Dane Morgan and Gerbrand Ceder *Calphad*, **29** (2005),163.
- (8) Ching, W. -Y. and Yong-Nian Xu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **209** (2000),28.
- (9) Born, M., and Huang, K., *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, (1954) Oxford UP.
- (10) Wang, J., Yip, S., Phillpot, S.R., and Wolf, D., *Phys. Rev. B*, **20** (1993), 4182.
- (11) 屋代如月, 大穂正史, 山上勝也, 富田佳宏, *材料*, **52**, (2002), 241.
- (12) Šob M, Wang LG, Vitek V, *Mat Sci. Eng. A*, **234** (1997), 1075.
- (13) Luo,W., Roundy,D., Cohen,M., Morris Tr,J.W., *Phys. Rev. B*, **66** (2002), 094110.
- (14) Clatterbuck, D.M., Chrzan, D.C., Morris Jr, J.W., *Phil. Mag, Lett*, **82** (2002), 141.

- (15) Clatterbuck, D.M., Chrzan, D.C., Morris Jr, J.W., *Acta Materialia*, **51** (2003),2271.
- (16) Černý,M. Pokluda, J. *J.Alloys and Compounds*, **378** (2004),159.
- (17) Hohenberg, P., and Kohn,W., *Phys. Rev.*, **136**, (1964), 864.
- (18) Kohn, W., and Sham,L.J., *Phys. Rev.*, **140**, (1965), 1133.
- (19) Perdew, J.P., and Zunger,A., *Phys. Rev.,B*, **23**, (1981), 5048.
- (20) キッテル , 固体物理学入門 上 第7版 (1998), 丸善.
- (21) Bachelet,G.B., Hamann,D.R. and Schlüter,M., *Phys. Rev. B*, **26**, (1982), 4199.
- (22) Troullier,N. et al., *Phys. Rev. B*, **43**, (1991), 1993.
- (23) 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.
- (24) 上田顕 , コンピュータシミュレーション, (1990), 朝倉書店.
- (25) 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.
- (26) Nielsen,O.H., and Martin,R.M., *Phys. Rev. B*, **32**, (1985), 3780.
- (27) Dacosta,P.G., Nielsen,O.H., and Kunc,K., *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **19**, (1986), 3163.
- (28) Vanderbilt,D., *Phys. Rev. B*, **4**, (1990), 7892.
- (29) Kleinman,L., and Bylander,D.M., *Phys. Rev. Lett.*, **48**, (1982), 1425.
- (30) 尾口多美夫 , 佐々木泰造 , 固体物理, **25**, (1990), 857.
- (31) Fu,C.L., and Ho,K.M., *Phys. Rev. B*, **28**, (1983), 5480.
- (32) Teter,M.P. et al., *Phys. Rev. B*, **40**, (1989), 12255.
- (33) King-Smith,R.D., and Vanderbilt,D., *Phys. Rev. B*, **49**, (1994), 5828.
- (34) Gillan,M.J., *J. Phys. Condens. Matter.*, **1** (1989), 689.

- (35) Stich,I. et al. , *Phys. Rev. B*, **39**, (1989), 4997.
- (36) Bylander,D.M. et al., *Phys. Rev. B*, **42**, (1990), 1394.
- (37) Milstein,F., *Phys. Rev. B*, **3** (1971), 1130.
- (38) Wallace, D.C., *Thermodynamics of Crystals*, (1972), Wiley, Newyork.
- (39) 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).
- (40) Wang,J., Li,J., Yip,S., Phillpot,S.R., and Wolf,D., *Phys. Rev. B*, **52** (1995), 12627.
- (41) Li, J., and Wang, T., *J. Phys. Condens. Matter* **10**, (1998), 9889.
- (42) Kresse,G. and Furthmüller,J., *Phys.Rev.B*, **54**, (1996) , 11169 .
- (43) Langreth,D.C., and Perdew,J.P., *Phys. Rev. B*, **21**, (1980), 5469.
- (44) Pulay,P., *Chem.Phys.Lett.*, **73**, (1980) , 393 .
- (45) Kresse,G., and Furthmüller,J., VASP the GUIDE, (2003).
- (46) Monkhorst,H.J., and Pack,J.D., *Phys. Rev. B*, **13**, (1976), 5188.
- (47) Gopejenko,A., et al. , *25th Symposium on Fusion Technology*, (2008).
- (48) 金属データブック , 日本機械学会編 (1998), 丸善.

謝 辞

本研究を進めるにあたり、厚くご指導賜りました屋代如月准教授に心より感謝の意を表します。浅学な著者が論文執筆を完遂することができたのも先生に休日、平日を問わず親切丁寧にご指導いただいた事によるものでした。阪上隆英教授、長谷部忠司准教授、富田佳宏教授（現・福井工大）には研究内容について様々なご助言を頂き、研究者としての心構えを教えてくださいました。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。研究室配属時の何も分からない著者に対して良き指針となり温かく接して頂いた諸先輩方に感謝致します。また、第一原理グループとして常に著者に助言を下さり、時にお互いの意見をぶつけあい議論した横川望氏（現・西日本旅客鉄道）、久馬雅彦氏（現・三菱重工業）に深くお礼申し上げます。お二人のおかげで研究活動をスムーズに行うことができたものだと思っております。3年間の研究室生活において公私共に多くの時間を過ごし、切磋琢磨しあいながら貴重な経験をしてきた同輩の大石直樹君、金谷敬輔君、北村真留久君、坂本忠鷹君、富永智之君、平山敬史君、山本隆史君に感謝致します。さらに、有意義な議論を交わし、共に困難を分かち合ってきたODS班の睦門賢憲君、田仲稔君、山口明宏君をはじめとする後輩の皆さんに感謝します。

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った両親、家族に厚くお礼を申し上げます。ありがとうございました。