

# 要約

ODS 鋼における， $Y_2O_3$  添加による機械的特性向上について，電子論ならびに格子力学的な観点から新たな知見を得るために，第一原理計算により酸化物を添加した bcc-Fe の構造安定性評価，引張/せん断変形解析を行った．

まず bcc-Fe 単位格子を  $3 \times 3 \times 3$  並べたスーパーセルの 2 つの Fe を Y または Ti に置換した構造について，3 つの O の添加サイトの組み合わせを変えて，全自由エネルギー，弾性特性，O の溶解熱から添加構造の安定性を評価した．今回解析した構造はすべて格子力学の点からは安定となったが，弾性異方性や O 溶解熱からは bcc 格子において原点に Fe， $\pm 1/2(a, a, a)$  に Y または Ti， $1/2(-a, -a, 0)$ ， $1/2(-a, 0, a)$ ， $1/2(0, a, -a)$  に O を添加する構造が有利であった ( $a$  は bcc の格子定数)．これは Y-Fe-Y,(Ti) の中心軸に対して，O を含む 3 つの Fe 八面体の短軸方向がそれぞれ  $[100]$ ， $[010]$ ， $[001]$  に配向し，かつ中央の Fe で頂点が共有される構造である．次に上述の構造で  $Y_2O_3$  を添加した系および Fe 単元系に  $[001]$  引張/ $[111]$  せん断解析を行い，価電子密度，格子不安定性の観点から理想強度を議論した．引張においては，スーパーセル中での原子構造緩和による各原子の結合間距離の変化も検討した．格子不安定性の観点からは理想引張強度は Fe 単元系が  $\epsilon = 0.03$ ， $\sigma = 3.8\text{GPa}$ ， $Y_2O_3$  を添加した系は  $\epsilon = 0.11 \sim 0.16$ ， $\sigma = 13.9 \sim 16.8\text{GPa}$  となった．先述のように八面体短軸方向の強い Fe-O-Fe 結合が  $[100]$ ， $[010]$ ， $[001]$  の各方向に存在するために，3 軸引張に近い  $\epsilon' = 0$  の引張において高い抵抗を示したと考えられる．格子不安定性から算出した理想せん断強度は，Fe 単元系が  $\epsilon = 0.25$ ， $\sigma = 10.1\text{GPa}$ ， $Y_2O_3$  を添加した系は  $\epsilon = 0.30$  または  $0.29$ ， $\sigma = 8.7$  または  $10.0\text{GPa}$  となった．

# Summary

For a new insight on the mechanical properties of ODS(Oxide Dispersion Strengthened) steels, we have evaluated the stable site for  $Y_2O_3$  or  $YTiO_3$  in bcc-Fe, ideal tensile and shear strength of these Fe with oxides, based on the free energy, solution heat and lattice stability by using the ab-initio DFT calculation.

First, we performed DFT calculations for bcc-Fe contains  $Y_2O_3$  or  $YTiO_3$ , by using a supercell consist of  $3 \times 3 \times 3$  bcc unit lattices. Three models are considered for oxygen sites around Y-Fe-Y or Y-Fe-Ti axis. It is revealed that the most stable structure is the model that locates Fe atom at  $(0,0,0)$ , Y or Ti atoms at  $\pm 1/2(a, a, a)$ , O atoms  $1/2(-a, -a, 0)$ ,  $1/2(-a, 0, a)$ ,  $1/2(0, a, -a)$ , respectively, here  $a$  is the lattice parameter of bcc lattice. That is, the center axis of Y-Fe-Y or Y-Fe-Ti bond is surrounded by the triangles of O atoms, and the three octahedrons of bcc-Fe containing O atoms of which short axis is directed to  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ , respectively, are shared at the center Fe atom of Y-Fe-Y or Y-Fe-Ti axis.

Second, we have performed the  $[100]$  tensile/ $[111]$  shear simulations on the  $Y_2O_3$ -Fe models and pure Fe, and discussed the change in the valence electron density, ideal strength based on the lattice instability criteria, etc. For the case of tensile simulation, we have also evaluated the change in the bond length if we considered not only the electron density calculation but also structural relaxation by atom motion. The elastic limit or ideal tensile strength against  $[001]$  tension ( $\varepsilon' = 0$ ) is evaluated as  $\varepsilon = 0.03, \sigma = 3.8\text{GPa}$  for Fe and  $\varepsilon = 0.11 \sim 0.16, \sigma = 13.9 \sim 16.8\text{GPa}$  for  $Y_2O_3$ -Fe models. As mentioned above, the strong Fe-O-Fe bonds are oriented in the  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$  directions in  $Y_2O_3$ -Fe model, so that these bonds show high resistance against the tensile condition of  $\varepsilon' = 0$ , which is close to the hydrostatic tension. The elastic limit for shear is calculated as  $\varepsilon = 0.25, \sigma = 10.1\text{GPa}$  for Fe,  $\varepsilon = 0.30$  or  $0.29$ ,  $\sigma = 8.7$  or  $10.0\text{GPa}$  for  $Y_2O_3$ -Fe models.

# 修士論文

## 第一原理計算ならびに 格子不安定解析による 酸化物分散強化メカニズムの基礎的研究

指導教員：屋代 如月

田仲 稔

2012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

Fundamental Study on Oxide Dispersion  
Strengthening Mechanism:  
Ab-initio DFT Calculation  
and Lattice Instability Analysis

Minoru TANAKA

February 2012

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

# 目次

<b>1</b>	<b>緒論</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>第一原理分子動力学法の概要</b>	<b>4</b>
2.1	断熱近似と平均場近似	4
2.2	密度汎関数法	5
2.3	局所密度近似	7
2.4	逆格子空間	8
2.5	ハミルトニアン	9
2.6	系のエネルギー	13
2.7	応力	14
2.8	擬ポテンシャル法	15
2.8.1	TM型擬ポテンシャル	16
2.8.2	ウルトラソフト型擬ポテンシャル	20
2.9	電子占有数	22
2.10	FFT	22
2.11	電子系の最適化手法	23
<b>3</b>	<b>格子不安定性解析</b>	<b>28</b>
3.1	不安定条件	28
3.2	応力と弾性係数	30
3.3	応力-ひずみ関係と弾性剛性係数	31
3.4	弾性剛性係数による格子不安定性評価	34

4	酸化物含有 Fe の安定性評価	36
4.1	解析条件	36
4.2	解析結果と考察	41
4.2.1	全自由エネルギーと弾性剛性係数行列式の比較	41
4.2.2	弾性剛性係数行列の各成分の比較	44
4.2.3	弾性剛性係数成分と価電子密度の関係	46
4.2.4	O 原子溶解熱の検討	48
4.3	結言	52
5	$Y_2O_3$ 含有 Fe の引張シミュレーション	54
5.1	解析条件	54
5.2	解析結果と考察	55
5.2.1	応力-ひずみ関係と弾性剛性係数の行列式の変化	55
5.2.2	引張変形下の価電子密度分布の変化	58
5.2.3	引張変形下の原子間結合距離の変化	62
5.3	結言	64
6	$Y_2O_3$ 含有 Fe のせん断シミュレーション	66
6.1	解析条件	66
6.2	解析結果と考察	69
6.2.1	応力-ひずみ関係と各方向の応力変化	69
6.2.2	弾性剛性係数の行列式の変化	71
6.2.3	せん断変形下の価電子密度分布の変化	73
6.3	結言	80
7	結論	82
A	関連学術講演	85
	参考文献	94

謝 辭

100

# 第1章 緒論

原子炉の高燃焼度化は限られた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る。高燃焼度化，安全性向上のための有効な手段の一つとして燃料被覆管材料の改良が進められている。燃料被覆管には優れた耐中性子照射特性，耐食性，高温強度などが求められ，これまで軽水炉炉心材料としては，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，オーステナイト鋼も加工性に優れているが高温での寸法安定性やヘリウムおよび中性子照射による脆化や耐食性に課題を抱えている。酸化物分散型強化鋼（ODS 鋼:Oxide Dispersion Strengthened）は，オーステナイト鋼に比べ耐照射性，耐ヘリウム脆化性に優れていながら，高温において材料組織が安定しているため，次世代原子炉の燃料被覆管材として最も有力な材料である。また，原子力システム用の材料としてばかりではなく，火力プラント用配管など同様の性能を要求される分野にも利用可能であり，高温強度と耐食性が要求される自動車用鋼板，鉛電池セルの隔壁材料，核融合炉のブランケット配管としても期待され，実用化に向け溶接，量産技術の開発や耐照射性，耐食性の実証試験を進める段階である<sup>(1)</sup>。

ODS 鋼は高温でも安定な  $Y_2O_3$  を添加し，メカニカルアロイングなどの製造プロセスにより，nm オーダーの微細な酸化物粒子を均一かつ緻密に分散させた材料であり，高温での高いクリープ強度<sup>(2)</sup> や耐照射性を有する<sup>(3)(4)</sup>。微細な酸化物が転位の移動を抑制することで ODS 鋼は高い強度を有していることが示唆されており<sup>(5)</sup>，これまで，SEM や TEM，X 線回析といった手法により製造プロセス中の組織の観察が試みられている<sup>(6)</sup>。ODS 鋼は熱間押出時に微細な酸化物が  $\alpha$  相から  $\gamma$  相への変態を抑制し，組織中に酸化物が微細に分散している  $\alpha$  相が残留している<sup>(7)(8)</sup>。熱処理後の ODS 鋼中では残留  $\alpha$  相とマルテンサイト相の固さの異なる 2 相が存在し，残留  $\alpha$  相が強化相と



なり，複合材料のような効果を発揮することで，高温クリープ特性を發揮していると考えられており<sup>(9)(10)</sup>，高温でのクリープ変形は比較的弱い粒界やパケット粒界で起こると考えられている<sup>(11)</sup>．また中性子照射後でも Y 酸化物の分散状態，形状，組成は安定しており<sup>(12)</sup>，照射条件での高い引張強度は YTi 酸化物の密度に起因していることが報告されている<sup>(13)</sup>．Y の割合や Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以外に添加する元素割合を変化させることで試行錯誤的に ODS 鋼の組織制御や力学特性の検討が行われている<sup>(14)-(16)</sup>．Ti が添加されることで，YTi の複合酸化物を形成し<sup>(17)</sup>，析出する酸化物が微細化し<sup>(18)(19)</sup>，さらに熱処理後の残留 α 相の生成が容易になる<sup>(9)</sup>．Al が添加されることにより高い耐食性を有するようになるが，酸化物粒子を粗大化，分散密度を低下させ，残留する α 相を減少させる<sup>(20)</sup>．現在は Hf や Zr を添加することで Al による酸化物の凝集を妨げ，結晶粒界に炭化物や酸化物を形成することで，粒界すべりを抑制し高温での強度を向上させた「スーパー ODS 鋼」が発明されるなど<sup>(21)</sup>，多く研究により ODS 鋼についての知見が得られている．

計算材料科学の分野に目を向けると転位と析出物の相互作用というテーマで分子力学法 (Molecular dynamics : MD) や離散転位動力学 (Discrete dislocation dynamics : DDD)<sup>(22)(23)</sup> シミュレーションにより bcc-Fe 中の銅析出物と，刃状およびらせん転位の相互作用についてのシミュレーションや<sup>(24)(25)</sup>，析出物に刃状転位およびらせん転位を衝突させるシミュレーション<sup>(27)</sup>，ODS 鋼中における分散粒子をモデル化した試みが行われている<sup>(26)</sup>．これまで著者らのグループでは原子レベルで Y や O による分散や力学特性への寄与について知見を得るために第一原理計算により Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した Fe の安定性ならびに力学特性を議論してきた<sup>(28)</sup>．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報告されている<sup>(29)-(31)</sup>．ODS 鋼を対象とした第一原理計算も行われており，Fe マトリクス中に Y, O, Ti を添加し，各原子間の結合エネルギーや Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 析出物の安定性をエネルギーにより評価している<sup>(32)-(34)</sup>．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<sup>3</sup>の役割などを直接扱うことは難しく，転位運動への影響等を直接評価することは現時点では不可能である．第一原理計算によって  $Y_2O_3$  析出物の安定性の評価も試みられているが， $Y_2O_3$  の Bixbyite 構造を完全に再現するのではなく，構造の一部を模擬したモデルで解析が行われている<sup>(35)</sup>．

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<sup>(36)</sup>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<sup>(37)</sup>．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<sup>(38)(39)</sup>，Si と Al の [001] 引張下の格子不安定性<sup>(40)</sup>，fcc 金属 (Al, Cu, Ag) の安定性<sup>(41)</sup> 等がなされてきた．

本論文では酸化物分散強化メカニズムによる知見を得るべく，bcc-Fe を基に Y, O を添加した系に対して静力学的な変形シミュレーションならびに格子不安定解析を行う．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  $Y_2O_3$  を添加した系において解析を行い，Y 原子および O 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，最もエネルギー的に安定なモデルに対して，[001] 方向引張シミュレーションを行い，弾性限界や価電子密度の変化等について検討する．第 6 章では，[111] 方向にせん断シミュレーションを行い，第 5 章同様に弾性剛性係数，価電子密度分布の観点から検討する．第 7 章では本研究で得られた結果を総括する．

## 第2章 第一原理分子動力学法の概要

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  $E_{\text{tot}}$  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<sup>(48)</sup>．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  $E_{\text{tot}}$  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  $\psi_i$  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， $\sum_i^{\text{occ}}$  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． $E_{\text{xc}}$  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<sup>(49)</sup>．

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

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  $\varepsilon_{xc}$  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<sup>(50)</sup>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  $\mu_{xc}$  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<sup>(51)</sup> 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 ( $\Omega$  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  $E_{\text{cut}}$  以下のものについてのみ計算を行う． $E_{\text{cut}}$  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， $\sum_k^{\text{BZ}}$  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

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

となる．

一方，式 (2.6) に示したように  $v_{\text{eff}}$  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 ( $V_{\text{coul}}$ )，交換相関項 ( $\mu_{\text{xc}}$ ) 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<sup>(52)(53)</sup>．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， $\Omega_{\text{at}}$  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， $\omega$  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<sup>(54)</sup>。ここで、 $P_l$  は Legendre 多項式、 $j_l$  は球 Bessel 関数であり、 $\omega$  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  $E_{\text{tot}}$  は , 核 (イオン) 間相互作用エネルギー  $E_{\text{Ewald}}$  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 .  $\varepsilon_{kn}$  は式 (2.27) の固有値であり ,  $E_{\text{Ewald}}$  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<sup>(55)</sup> 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  $E_{\text{Ewald}}$  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<sup>(56)</sup> .

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

ここで ,  $E'_{\text{Ewald}}$  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<sup>(57)(58)</sup> .  $\Omega_{\text{at}}\rho(\mathbf{G})$  や構造因子

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

はスケーリングの元のもとで不変であるから , 平均応力は

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

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

という関係を用いることにより ,

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

と表すことができる .

## 2.8 擬ポテンシャル法

ブロッホの定理<sup>(51)</sup> 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<sup>(52)</sup>。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<sup>(53)</sup>。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<sup>(59)</sup>。

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て解く必要があるため、その繰り返しの中で変化しない量はメモリー上に記憶しておくことが高速化の基本となる。特に式 (2.35) の非局所項は、平面波の 2 乗のループを

含んでおり計算時間がかかるとともに，記憶する量も平面波数の増加に対してその2乗で増える．そのため，大規模な計算ではすぐにメモリー容量に破綻をきたす．そこで，非局所項に次式で表される KB 分離型表現<sup>(60)</sup>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  $\Phi_i$  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  $\Phi_i$  と一致し， $r < r^{cl}$  で節を持たない擬波動関数を  $\Psi_i$  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， $V'_{\text{NL}}$  は非局所ポテンシャルであり，関数  $\chi_i$  は

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

と定義する． $\chi_i$  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  $V'_{\text{NL}}$  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  $V'_{\text{NL}}$  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  $\varepsilon_F$  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<sup>(61)</sup>．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<sup>(62)</sup> 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  $\sigma$  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  $\varepsilon_F$  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  $E_{\text{tot}}$  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<sup>(63)–(66)</sup>．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  $E_{\text{tot}}$  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<sup>(63)</sup> 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<sup>(67)</sup> 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  $\varepsilon_{kn}$  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  $\varepsilon_{kn}$  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 >

$E_{\text{tot}}$  を  $\varepsilon_{kn}$  に置き換えることによって，式 (2.99) の  $E'_{\text{tot}}$  は  $\varepsilon'_{kn}$  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  $\varepsilon_{kn}$  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  $\Psi_{nk}^{i+1}$  が同じ  $k$  点における  $n$  以外の全バンドの波動関数  $\Psi_{mk}$  ( $m \neq n$ ) 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  $\alpha$  と  $\beta$  は，エネルギー期待値  $\varepsilon_{kn}$  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  $2 \times 2$  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  $\gamma$ ，

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

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  $\varepsilon_{kn}$  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  $\varepsilon_{kn}$  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

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<sup>(68)</sup>。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<sup>(36)</sup>の正值性によって評価する手法を提案した<sup>(37)</sup>。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。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<sup>(36)</sup>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、

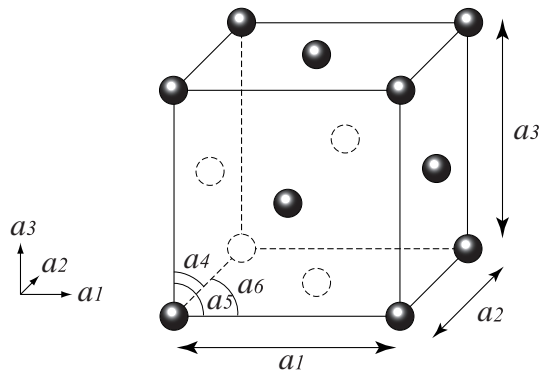


Fig.3.1 Unit cell of fcc lattice.

$\{a_m\}$  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えることによって求められる<sup>(36)(68)</sup>．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  $\Delta a_m$  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  $\Delta a_m$  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<sup>(69)</sup>．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  $\sigma$  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  $\sigma_{ij}$  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  $\Delta u$  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  $\sigma_{ij}$  は対称テンソルであるため，式 (3.8) の  $dW$  には  $\Delta u_{ij}$  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  $\Delta u_{ij}$  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， $\eta'$  は  $\eta_{ij}$  で偏微分する際に他のひずみ成分を固定することを意味する．これらの微係数を用いて， $U$  を基準状態  $\mathbf{X}$  まわりのひずみ  $\eta_{ij}$  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<sup>(69)</sup> と呼ばれる次の対称性を持つ．

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

### 3.3 応力-ひずみ関係と弾性剛性係数

一般に弾性係数は応力-ひずみ関係の勾配と考えられているが，前節で示したとおり，結晶の熱力学関係式からは，弾性係数は基準配置  $\mathbf{X}$  におけるエネルギーの 2 次導関数と定義される．応力をひずみと関係づけるためには，2 つの基準配置  $\mathbf{X}$  と  $\bar{\mathbf{X}}$  における応力  $\sigma_{ij}$  と  $\bar{\sigma}_{ij}$  の関係を， $\mathbf{X}$  と  $\bar{\mathbf{X}}$  間のひずみに対応させる必要がある．

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

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

である．対応する Lagrange ひずみテンソル  $n_{ij}$  は，

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

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

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

が導ける．これを  $\eta_{rs}$  で微分すると次式が得られる．

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

基準状態  $X$  における応力  $\sigma_{ij}$  は，

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

これより，

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



### 3.4 弾性剛性係数による格子不安定性評価

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

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

左辺第1項がエネルギー変化，第2項が応力  $\sigma_{ij}$  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．ただし実際には  $C_{ijkl}$  による不安定条件は，式 (3.3) のヘッシアンによる不安定条件には無負荷平衡点でのみ有効であり，変形が大きくなると差が生じることが示されている<sup>(70)</sup>．その理由については議論がなされているところであるが，式 (3.3) と式 (3.33) を比較した時，状態  $X$  におけるエネルギー展開時に体積一定という拘束条件があるのが一因と思われる．そこで，Wang らは，弾性係数の代わりに弾性剛性係数  $B_{ijkl}$  のヘッシアンの正值性で不安定性を評価することを提案している<sup>(37)(71)</sup>．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  $\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \eta_{ij}} < 0$ ，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，弾性剛性係数の対称部分

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

の正值性が安定性を支配する<sup>(71)</sup>．ここで，Cartesian 座標における指標  $i \sim l$  は1から3までの値をとるが，対称性を考えると独立な成分は21であり， $B_{ijkl}$  は  $(i, j) = (1, 1), (2, 2), (3, 3), (2, 3), (3, 1), (1, 2)$  の6つの組み合わせを用いて  $B_{IJ}$  ( $I, J = 1 \sim 6$ ) のように表記される (Voigt 表示)<sup>(69)</sup>．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  $6 \times 6$  行列の正值性により評価される<sup>(68)</sup>．

$$|B_{IJ}^{SYM}| = \begin{vmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} & 0 & 0 & 0 \\ B_{12} & B_{22} & B_{23} & 0 & 0 & 0 \\ B_{13} & B_{23} & B_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{66} \end{vmatrix} \quad (3.35)$$

$|B_{IJ}| < 0$  となる条件は，以下の5つのいずれかとなる．

$$\begin{vmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} \\ B_{12} & B_{22} & B_{23} \\ B_{13} & B_{23} & B_{33} \end{vmatrix} < 0 \quad (3.36)$$

$$\begin{vmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{12} & B_{22} \end{vmatrix} < 0 \quad (3.37)$$

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

$$B_{55} < 0 \quad (3.39)$$

$$B_{66} < 0 \quad (3.40)$$

第一式 (3.36) は，膨張による格子の崩壊，即ち体積弾性率が0になることを意味している<sup>(72)</sup>．本論文では以降これを spinodal 条件と呼び，それによって生じる不安定を spinodal 不安定と呼ぶ．第二式 (3.37) は，横方向変形のバランスを表しており，横方向変形が等方変形から非等方変形に変形経路分岐が起こることを意味する．これを同様に以降 Born 条件 (Born 不安定) と呼ぶ．さらに，第三式 (3.38) ~ 第五式 (3.40) 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．同様にそれぞれ  $B_{44}$  条件 ( $B_{44}$  不安定)， $B_{55}$  条件 ( $B_{55}$  不安定)， $B_{66}$  条件 ( $B_{66}$  不安定) と呼ぶ．

## 第4章

# 酸化物含有 Fe の安定性評価

これまでの検討では、 $2 \times 2 \times 2$  の 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 個添加した系と、さらに 1 つの Y 原子の代わりに Ti 原子を置換した系において第一原理解析を行い、構造安定性を格子不安定性の観点から議論してきた<sup>(7)</sup>。本章では、 $3 \times 3 \times 3$  の 27 格子に解析セルを拡大し、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、O、Ti 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 解析条件

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<sup>(59)</sup>に基づく第一原理バンド計算コード VASP<sup>(73)</sup>(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<sup>(50)</sup> (Local Density Approximation, LDA) に勾配を考慮した一般化密度勾配近似<sup>(74)</sup> (Generalized Gradient Approximation, GGA) を用いた。また収束計算には残差最小化手法<sup>(75)</sup> (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<sup>(76)</sup> を用いた。

解析は図 4.1(a)~(c) に模式的に示すような bcc-Fe の単位セルを 27 個並べたスーパーセル (Large モデル) を用いて行う。図 4.1 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。本解析では bcc の単位セルを 27 個並べたスーパー

セルに，図中の大球で示すように Y 原子を 2 個置換，小球で示すように O 原子を 3 個添加し解析を行った．また，比較のためにこれまで行ってきた 8 格子の bcc-Fe を基本とするモデル (Small モデル) を図 4.1(d)~(g) に示す．2 つの Y 原子は [111] 方向に 1 つの Fe 原子を挟んだ位置に置換し，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が最も安定なサイトであることが報告されているので<sup>(34)</sup>，Y-Y の周囲で 3 通りの添加サイトを考慮してきた (O 原子が存在する面を薄く着色している)．ただし， $2 \times 2 \times 2$  のスーパーセルでは Y 原子が連続する構造であるため今回は 27 格子に拡大し，Y 原子が連続しない条件で解析を行った．図 4.1(e),(f) の S-octa1 と S-octa2 モデルは 8 格子モデルで Y,O を添加したときに最も自由エネルギーが低くなったモデルである．Small モデル ( $2 \times 2 \times 2$  モデル) は 16 個の Fe 原子，Large モデル ( $3 \times 3 \times 3$  モデル) は 54 個の Fe 原子で構成されるスーパーセルに  $Y_2O_3$  をそれぞれ添加しており，スーパーセル内における  $Y_2O_3$  の含有割合は Small モデル > Large モデルとなっている．さらに図 4.3(a)~(e) に示すように octa1,2 ならびに S-octa1,2 の一つの Y 原子を Ti 原子に置換した系についても解析した (それぞれ Tiocta1A,1B,2 ならびに S-Tiocta1A,1B,2 と称する)．octa2 と S-octa2 については対称性があるため，図中の大球の上下どちらを Ti に置換しても等価なので 1 つのモデル (Tiocta2,S-Tiocta2) としている．逆格子空間の  $k$  点メッシュは Monkhorst-Pack 法<sup>(77)</sup> に基づき Fe16 モデルでは  $11^3$ ，その以外モデルで  $4^3$  とした．その他の計算条件を表 4.1 にまとめて示す．セル内での原子核の移動は考えず，図 4.1,4.3 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  $3a$  に対する全自由エネルギーの変化を調べた．全自由エネルギーが最小となる格子長さを系の基準格子長さ  $3a_0$  とし，ひずみ摂動を与えて系の断性剛性係数を求めて格子不安定解析を行った．弾性剛性係数  $B_{ij}$  は，図 4.4 に模式的に示すようにセルに  $\pm 0.05$  の引張/圧縮ひずみ，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変化から数値的に求めた．

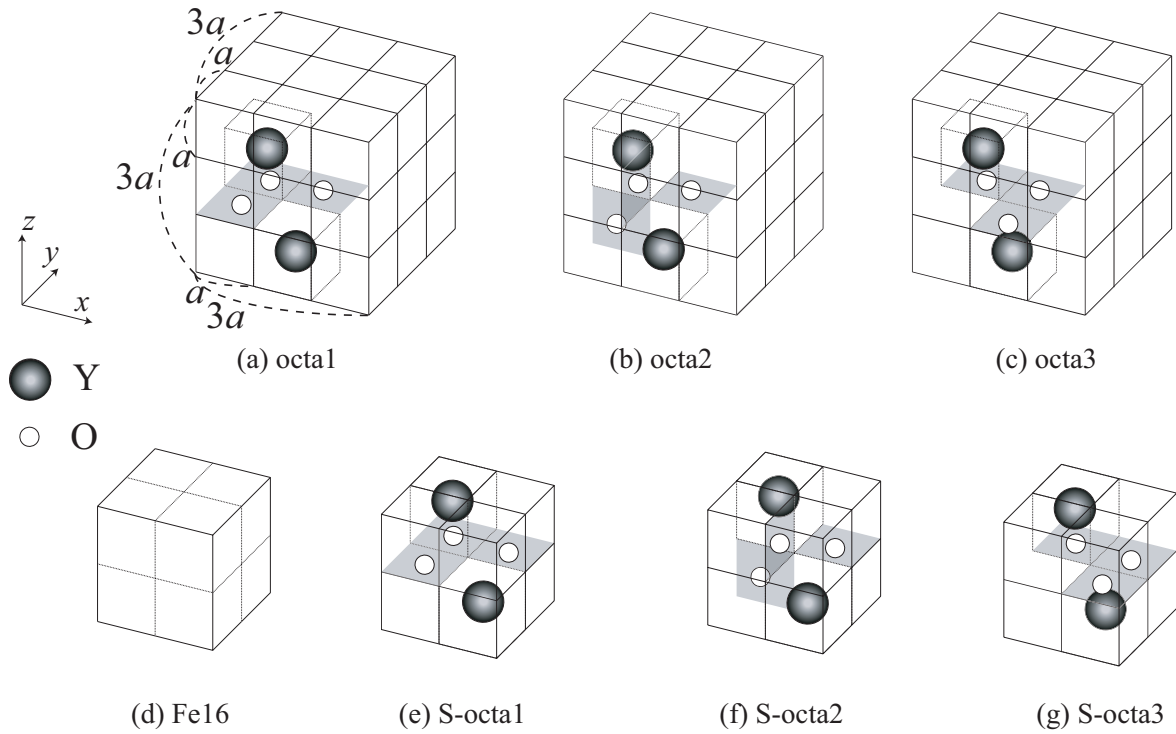


Fig.4.1 Simulation models for  $Y_2O_3$  in Fe.

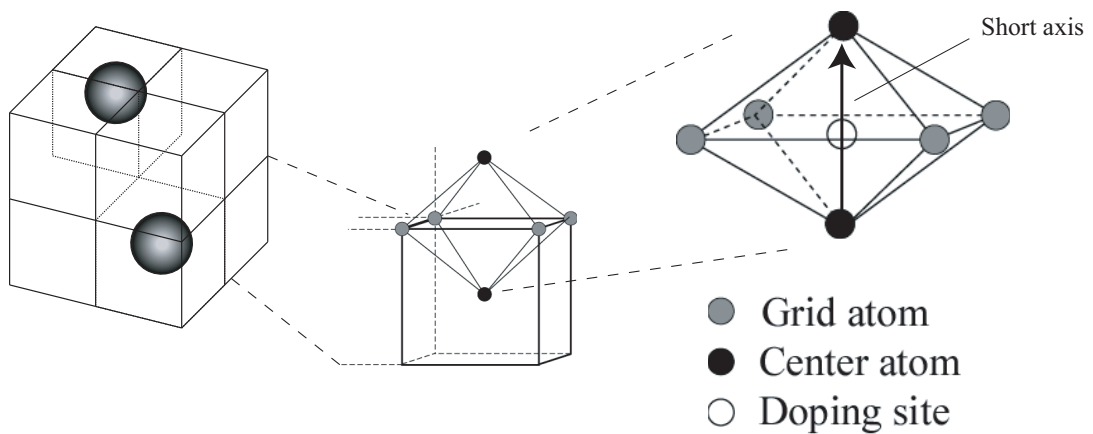


Fig.4.2 Schematic of oxygen doping site.

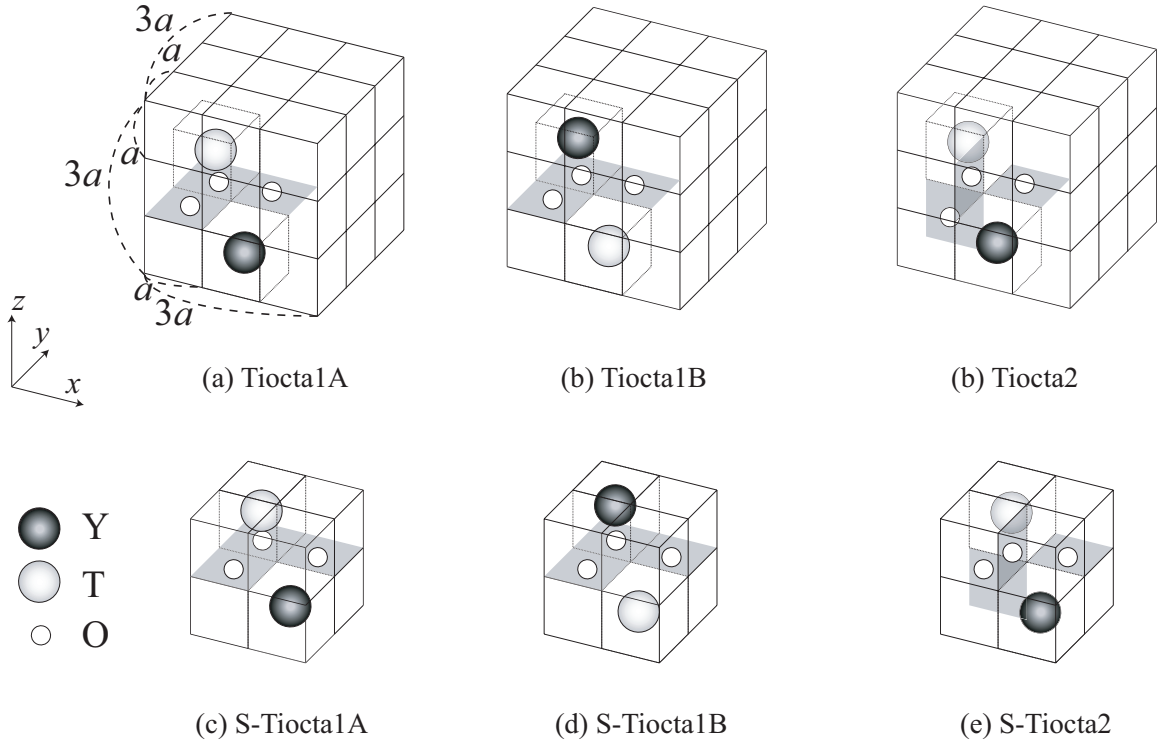


Fig.4.3 Simulation models for  $\text{YTiO}_3$  in Fe.

Table 4.1 Calculation conditions.

	$\text{Fe}_{14}$	$\text{Fe}_{14}\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_{52}\text{Y}_2\text{O}_3$
Number of atoms	16	19	57
Number of bands	96	106	334
Cutoff energy (eV)	296	495	495
Number of $\mathbf{k}$ points	$11^3$	$4^3$	$4^3$

	$\text{Fe}_{16}\text{YTiO}_3$	$\text{Fe}_{52}\text{YTiO}_3$
Number of atoms	19	57
Number of bands	107	335
Cutoff energy (eV)	495	495
Number of $\mathbf{k}$ points	$4^3$	$4^3$

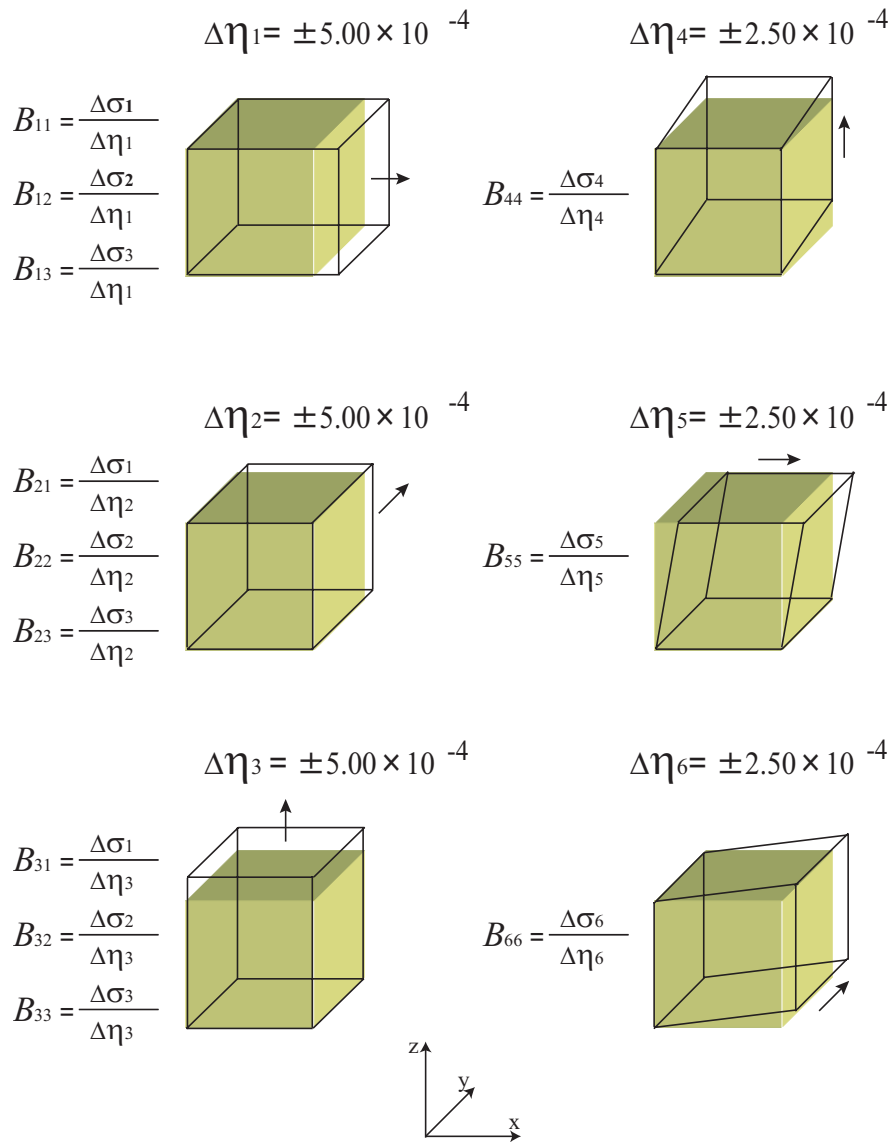


Fig.4.4 Strain perturbation on supercell for evaluation of elastic stiffness coefficients.

## 4.2 解析結果と考察

### 4.2.1 全自由エネルギーと弾性剛性係数行列式の比較

表 4.2 に各モデルで最小のエネルギー  $E_0$  と、その時の格子長さ  $a_0$ 、ひずみ摂動により得られた弾性剛性係数の行列式  $\det B_{ij}$  の値を示す。また全自由エネルギーは系を構成する原子数  $N$  によって変わるので一原子当りに換算した値  $E_0/N$  を示した。8 格子を基本とした、Small モデルの結果も合わせて示している。 $a_0$  の大きさを比較すると、Fe 単元系に  $Y_2O_3$  を添加することにより格子定数が増加しており、Small モデル ( $2 \times 2 \times 2$  モデル) は Large モデル ( $3 \times 3 \times 3$  モデル) に比べ、 $Y_2O_3$  の含有割合が高いため全体的に  $a_0$  が大きくなっている。ひずみ摂動により得られた  $\det B_{ij}$  はいずれのモデルも正値を示し、今回解析したモデルは力学的には存在し得る構造であることが確認できる。Large モデルと Fe16 の  $\det B_{ij}$  の大きさを比較すると  $Fe16 > octa2 > octa1 > octa3$  となり、 $Y_2O_3$  を添加することで無負荷状態での弾性剛性係数の行列式の値は低下した。また  $Y_2O_3$  を同じ組み合わせのサイトに添加したモデルの Small モデルと Large モデルを比較すると Large モデル  $>$  Small モデルとなりスーパーセル内の  $Y_2O_3$  の含有割合が高いほど低い弾性剛性係数の行列式の値を示し、 $Y_2O_3$  を Fe に添加することが原子レベルで直接的に剛性の向上に寄与しないことがわかる。原子一個当たりの全自由エネルギーを比較すると  $S-octa3 > S-octa1 > S-octa2 > octa3 > octa1 > octa2 > Fe16$  となり  $Y_2O_3$  の割合が高い Small モデルの方が全体的に全自由エネルギーが高くなる。図 4.3 で示したように  $Y_2O_3$  を添加したいずれのモデルも、添加する 3 個の O 原子は bcc 格子の頂点と中心原子から構成される八面体の中心サイトに添加されている。Fe のみで構成される八面体の中心に 3 個の O 原子が添加されている S-octa2 と octa2 は、それぞれ Small モデルと Large モデルの中で最小の全自由エネルギーを示し、有利な構造であった。表 4.3 に Ti を添加したモデルの結果を示す。各モデルの格子定数  $a_0$  は Ti を置換する前のモデルに比べ小さくなっている。Ti を置換したいずれのモデルも  $Y_2O_3$  を添加したモデルと同様に、 $\det B_{ij}$  が正値を示し、力学的に存在し得ることが確認できた。Large モデルと Fe16 の  $\det B_{ij}$  の大きさを比較すると  $Fe16 > Tioccta1A > Tioccta1B > Tioccta2$  となり、やはり酸化



物の添加によって弾性剛性係数の行列式の値は低下している．各モデルの Small モデルと Large モデルの値を比較すると  $Y_2O_3$  モデルと同様に Large モデル > Small モデルとなりスーパーセル内の  $YTiO_3$  の含有割合が高いほど低い弾性剛性係数を示した．先の  $Y_2O_3$  の場合と同様，Y,Ti の複合酸化物は直接的に Fe の剛性向上には寄与しない．octa1 の構造で Y を Ti に置換すると  $\det B_{ij}$  の値は増加したが (Tiocta1A,1B > octa1) ，octa2 では減少している (Tiocta2 < octa2) ．Ti を置換する前の  $\det B_{ij}$  の値は octa2 > octa1 であるが，Ti 添加系では Tiocta1A > Tiocta2 > Tiocta1B となり Ti 近傍に O 原子を置換したモデルが最大の  $\det B_{ij}$  の値を示し，O 原子は Y に比べ Ti と強く結び付き，剛性も増加することが推測される．各モデルの原子一個当りの全自由エネルギーを比較すると S-Tiocta1B > S-Tiocta2 > S-Tiocta1A > Tiocta1B > Tiocta1A > Tiocta2 > Fe16 となる．Tiocta1A は Ti 原子近傍に，Tiocta1B は Y 原子近傍に O 原子が存在しており O 原子が Y 近傍に置換されるより Ti 近傍に置換される方が高い剛性を示し，エネルギー的にも安定な構造になることが示された．これは O 原子は Fe 中で Y よりも Ti と結びつきやすく，Y,Ti と複合酸化物を形成することで高い剛性で安定な酸化物になることが示唆している．また， $YTiO_3$  添加モデルの中では八面体サイトに Y,Ti が存在しない Tiocta2 が最小の値を示している．これは酸化物添加モデルの中でも最小であり，今回解析したモデルの中で Tiocta2 が最もエネルギー的に有利な構造である．

Table 4.2 Determinant of elastic coefficients and total free energy( $Y_2O_3$ models).

	$a_0(\text{Å})$	$\det B_{ij}(\text{GPa}^6)$	$E_0(\text{eV})$	$E_0/N(\text{eV})$
Fe16	2.856	$1.27 \times 10^{12}$	-132.9	-8.31
octa1	3.020	$5.03 \times 10^{11}$	-441.5	-7.75
octa2	2.999	$9.54 \times 10^{11}$	-446.3	-7.83
octa3	3.040	$8.78 \times 10^{10}$	-436.8	-7.66
S-octa1	3.306	$5.64 \times 10^9$	-136.8	-7.20
S-octa2	3.344	$5.20 \times 10^9$	-138.9	-7.31
S-octa3	3.242	$2.30 \times 10^{10}$	-134.9	-7.10

Table 4.3 Determinant of elastic coefficients and total free energy( $YTiO_3$ models).

	$a_0(\text{Å})$	$\det B_{ij}(\text{GPa}^6)$	$E_0(\text{eV})$	$E_0/N(\text{eV})$
Fe16	2.856	$1.27 \times 10^{12}$	-132.9	-8.31
Tiocta1A	2.990	$1.07 \times 10^{12}$	-449.4	-7.88
Tiocta1B	3.005	$9.77 \times 10^{11}$	-444.7	-7.80
Tiocta2	2.986	$4.91 \times 10^{11}$	-449.6	-7.89
S-Tiocta1A	3.232	$2.15 \times 10^9$	-141.0	-7.42
S-Tiocta1B	3.271	$1.67 \times 10^9$	-138.1	-7.27
S-Tiocta2	3.221	$5.05 \times 10^{10}$	-140.3	-7.38

#### 4.2.2 弾性剛性係数行列の各成分の比較

図 4.5 に  $Y_2O_3$  添加モデルの弾性剛性係数行列の各成分  $B_{ij}$  の値を示す。ただし、 $2 \times 2 \times 2$  モデルの Fe 単元系 (Fe16 モデル) で評価した  $B_{11} \sim B_{66}$  の値で無次元化している。Small モデルの各成分の値を比較すると、S-octa1,3 モデルの O 原子と Fe 原子が隣接する [001] 方向の弾性剛性係数  $B_{33}$  が特に大きな値を示しているが、その他の弾性剛性係数成分の値は Fe16 より著しく低下している。S-octa2 モデルは、垂直成分である  $B_{11}, B_{22}, B_{33}$  は比較的 Fe16 に近い値を示すが、S-octa1,3 モデルと同様にその他の成分は低い値を示す。Large モデルの値を比較すると、Small モデルと同様に octa1,3 の  $B_{33}$  成分は比較的高い値を示している。またその他の弾性剛性係数成分が Fe 単元系 (Fe16) の値に近づき、他方向への影響が減少している。octa2 モデルも S-octa2 に比べ、すべての成分が Fe16 モデルの値に近づき、 $Y_2O_3$  を添加したモデルのなかで最も弾性剛性係数各成分の異方向性が小さくなっており、弾性剛性係数の各成分は Fe16 モデルの同じ方向の成分の 92% ~ 102% の範囲に収まった。図 4.6 に Ti 添加モデルの弾性剛性係数行列各成分を示す。こちらも  $2 \times 2 \times 2$  モデルの Fe 単元系 (Fe16 モデル) で評価した  $B_{11} \sim B_{66}$  の値で無次元化している。 $Y_2O_3$  モデルと同様に、Large モデルを Small モデルと比較すると異方向性が減少し、octa2 モデルと同様に八面体サイトに Y, Ti が存在しない Tiocta2 が Ti 添加モデルの中で最も異方向性が小さい。図 4.7 に Large モデルの弾性剛性係数行列の各成分  $B_{ij}$  の値を、Ti 添加前後の値を並べて再掲する。Ti 添加前と比べて Tiocta1A は 9 成分中 8 成分で、Tiocta1B モデルは 9 成分中全成分で  $B_{ij}$  の値が増加したのに対し、Tiocta2 モデルは 9 成分中 7 成分の  $B_{ij}$  の値が減少した。

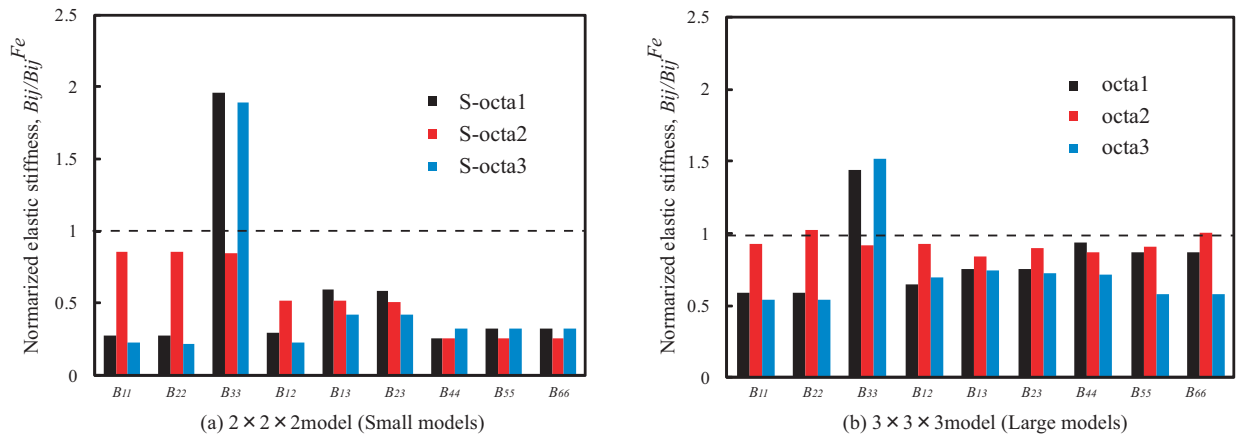


Fig.4.5 Comparison of each component of  $B_{ij}$ ( $Y_2O_3$ models) .

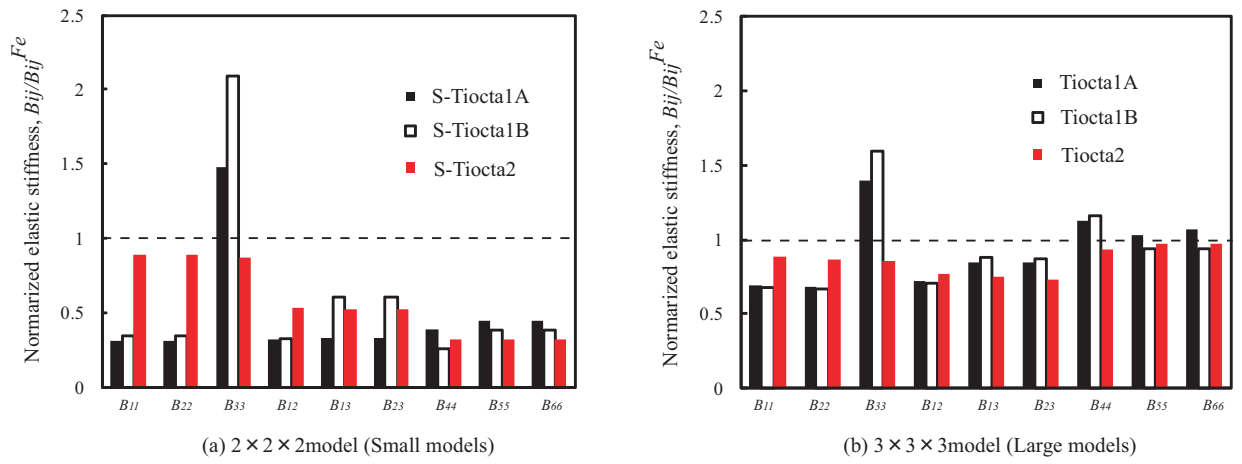


Fig.4.6 Comparison of each component of  $B_{ij}$ ( $YTiO_3$ models) .

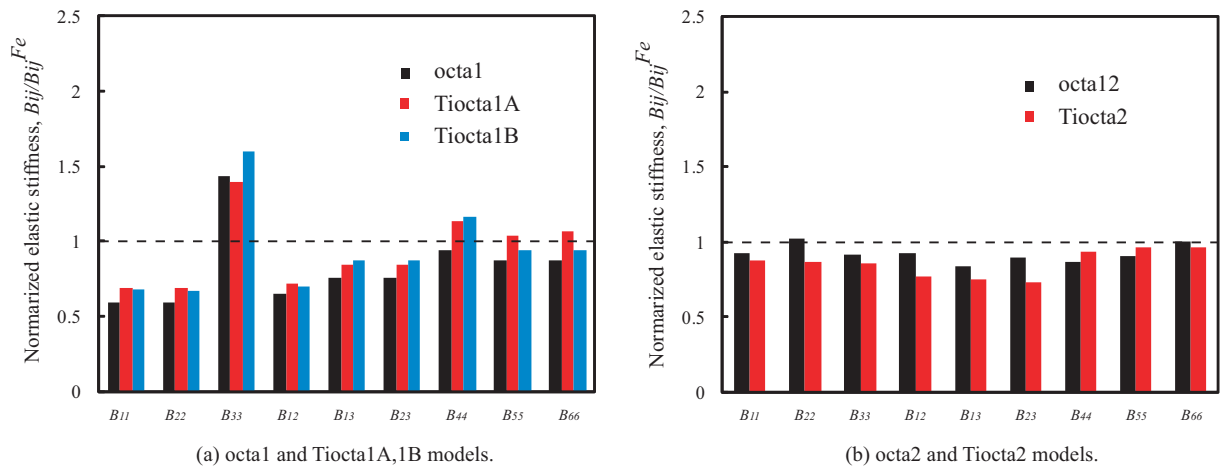


Fig.4.7 Comparison of each component of  $B_{ij}$ (Large models) .

### 4.2.3 弾性剛性係数成分と価電子密度の関係

図 4.8, 4.9 に  $\text{YTiO}_3$  添加モデル (Large モデル) の中で比較的エネルギーの低かった  $\text{Tioccta1A}$  および  $\text{Tioccta2}$  の価電子密度分布を示す。ここで等高線は  $0.07(\text{eV}/\text{\AA}^3)$  ごとに表示し、図の上部は表示している面を模式的に示している。価電子密度が著しく低い個所が見られるが、この位置に Y または Ti が存在している。これは価電子数の違いによるもので、Y および Ti の価電子が Fe に比べ少ないことに起因する。Y の価電子が少ないことに起因する結合の低下や、酸化物を添加することでスーパーセルが大きくなり、Fe 原子間の結合が低下することにより、前節で示したように  $\text{Y}_2\text{O}_3$  や  $\text{YTiO}_3$  を添加したモデルの弾性剛性係数行列式の値が低い値を示したと考えられる。特に Small モデルでは、このような結合の低下が周期境界条件下で顕著になることで、無負荷状態の弾性剛性係数行列式の値が Large モデル > Small モデルとなったと考えられる。図 4.8(a)(b), 図 4.9(a)(c) では垂直方向の 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ており、さらに円 (A) で示すように垂直方向の Fe-Fe 間の価電子密度も増加している。octa1,3 モデルの弾性剛性係数行列の  $B_{33}$  以外の成分が、Fe 単元系モデルに比べ小さな値を示したのにもかかわらず、 $B_{33}$  のみ特に大きな値を示したのはこの Fe-O-Fe 及び Fe-Fe の価電子密度の高い並びが  $[001]$  方向に 3 箇所存在し変形抵抗を高めているためであると考えられる。一方、垂直方向の弾性剛性係数成分  $B_{11}, B_{22}, B_{33}$  が比較的高い値を示した  $\text{Tioccta2}$  は、Fe-O-Fe の結合が  $[100][010][001]$  方向に 1 つずつ存在するため異方性が小さくなったことが分かる。また  $\text{Tioccta1A}$  の  $(\bar{1}10)$  面 (図 4.8(c)) に注目すると、Fe 原子間に円 (B) のような価電子密度の谷が存在するが、O 原子の存在により円 (C) で示す Fe 原子間には価電子密度の谷は見られない。O 原子はこのように Fe 原子間の価電子密度を補っており、周囲の Fe 原子と強く結合していると考えられる。一方、 $\text{Tioccta2}$  の O 原子が添加された面 (図 4.9(b)) では、O 原子近傍に価電子が集中するために、周囲の Fe 原子は O 原子や他の O 原子近傍の Fe 原子と強く結合し (円 (D))、O 原子から離れた Fe 原子との間で破線で示すような価電子密度の谷が生じている。

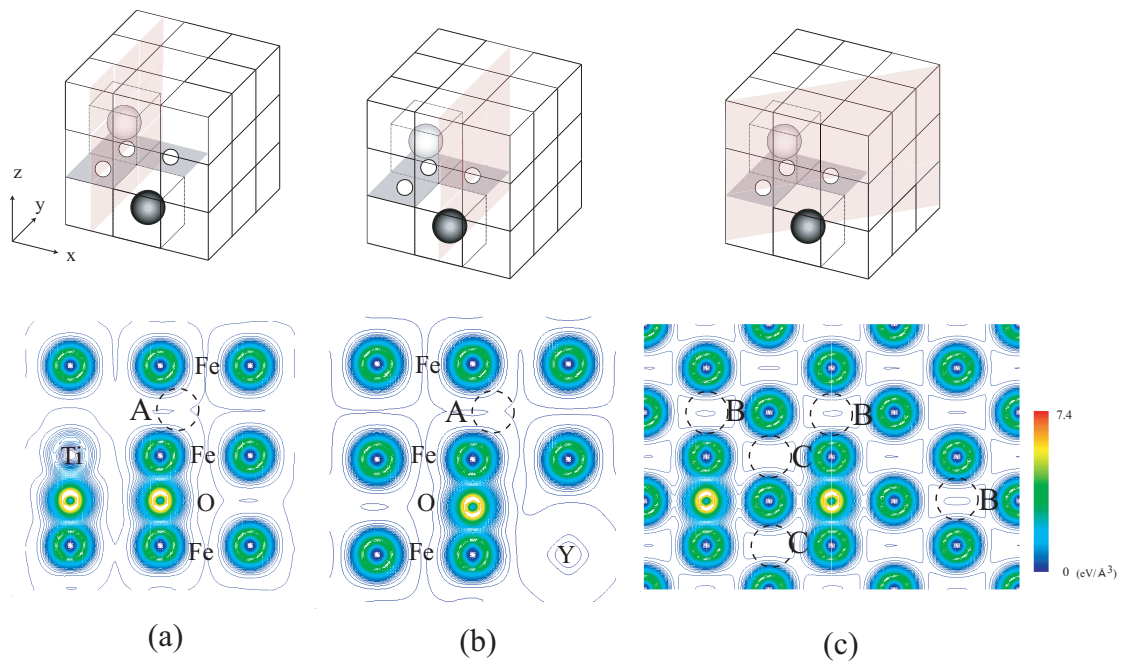


Fig.4.8 Distribution of valence electron density(Tioccta1A) .

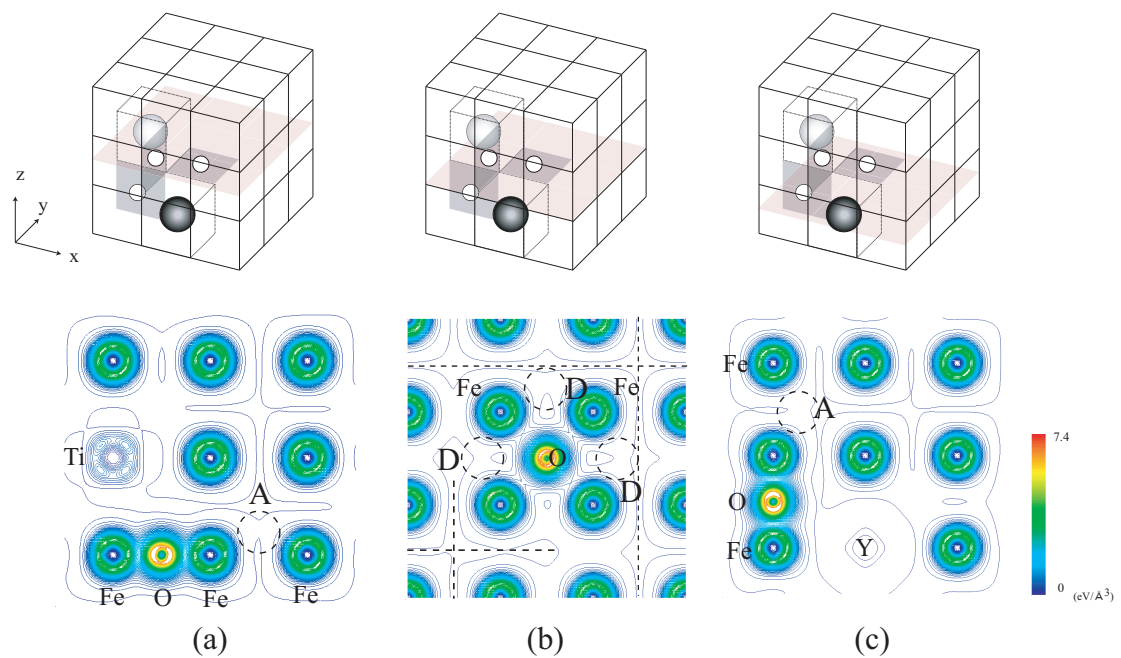


Fig.4.9 Distribution of valence electron density(Tioccta2) .

#### 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．

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

それぞれの O 原子添加サイトについて算出した  $Y_2O_3$  添加モデルの溶解熱  $\Delta H$  を模式図と共に図 4.10 に示す．Small モデルの結果も合わせて示している．Large モデルの溶解熱の値は Small モデルに比べ，全体的に小さくなっている．表 4.2 で示したように，Large モデルのユニットセルの辺長  $a_0$  は，Small モデルに比べ小さくなっており，Fe 原子間が狭い．このため Large モデルは Small モデルに比べ Fe 原子間に O 原子が侵入しにくくなり，O 原子の溶解熱が全体的に小さくなったと考えられる．Large モデルの溶解熱を比較すると，八面体サイトに Y 原子が存在する octa1( $\alpha$ ) と octa3( $\alpha$ ), ( $\beta$ ) が正の値を示し，熱力学的にはこのサイトに存在しえないことを示している．八面体がすべて Fe 原子で構成されるサイトの値はすべて負の値を示し，O 原子が Fe 原子のみで構成される八面体中心サイトに侵入しやすいことを示唆している．octa2( $\alpha$ )( $\beta$ )( $\gamma$ ) の溶解熱はいずれも負で同程度の値を示している．octa1( $\beta$ )( $\gamma$ ) や octa3( $\gamma$ ) のサイトはそれより大きい値をとっているが，これは octa1 ならびに octa3 は原子サイズの大きな Y 原子の近傍に O 原子が侵入しているため，octa2 に比べ格子定数  $a_0$  が大きくなっており (表 4.2)，Fe 八面体の中心サイトが広げられたためと考えられる．

図 4.11 に  $TiYO_3$  添加モデル (Large モデル) の溶解熱を模式図と共に示す．Ti 置換前のモデルの結果も合わせて示している．Ti 置換前のモデルの溶解熱と比べると，Y 原子を Ti 原子に置換したことですべてのモデルで格子の大きさ  $a_0$  が小さくなっているため O 原子が侵入しにくくなり，Ti octa1A( $\alpha$ ) を除き全体的に溶解熱が小さくなっている．Ti 添加前と同様に，八面体サイトに Y 原子が存在する Ti octa1B( $\alpha$ ) は正の値を示し，O 原子が侵入しえないことが示唆される．一方，octa1( $\alpha$ ) は正の値を示していたが，Y 原子を Ti 原子に置換することにより溶解熱が負の値を示し (Ti octa1A( $\alpha$ ))，Ti octa1A は存在可能な添加サイトの組み合わせであることが示された．Ti octa1A と

Tiocta1B の全自由エネルギーを比較しても Tiocta1B>Tiocta1A となっており，O 原子は Y より Ti 原子近傍に侵入しやすく安定な配置であることが示唆される．先述したように O 原子近傍の Y 原子を Ti 原子に置換することによる  $\det B_{ij}$  の値の増加や，異方性の減少も見られ，Ti 原子を添加することで O 原子は Y 原子近傍で様々なサイトの組み合わせをとることが可能になることが推測される．しかし，Y 原子や Ti 原子が八面体の頂点となる octa1( $\alpha$ ) は八面体サイトが Fe のみで構成される ( $\beta$ ), ( $\gamma$ ) に比べ，溶解熱が小さく，O 原子は Fe のみで構成される八面体サイトの中心に存在する方が安定であることが示唆される．octa2 の構造では ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ), ( $\gamma$ ) いずれも八面体を Fe 原子が構成しており，Ti 添加によって格子長さが小さくなるため値は Small モデルに比べ減少しているものの，いずれも負の値をとりかつサイトによる差がほとんどない．先の全自由エネルギーの大きさ，ならびに  $B_{ij}$  の等方性や O 原子溶解熱がほぼ等価であることから octa2 および Tiocta2 が最も存在する可能性が高いと結論づけられる．



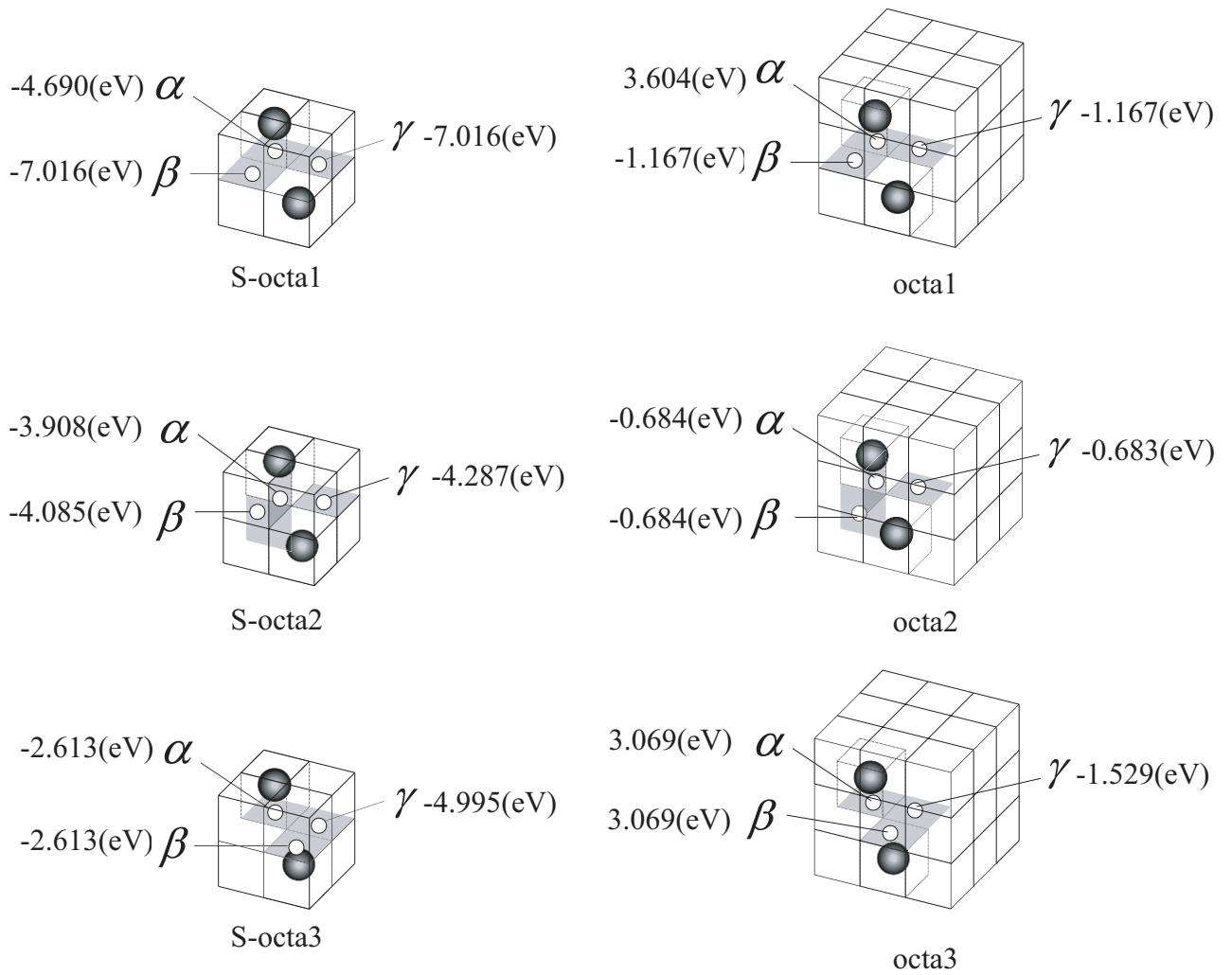


Fig.4.10 Comparison of solution heat(eV)( $Y_2O_3$ models).

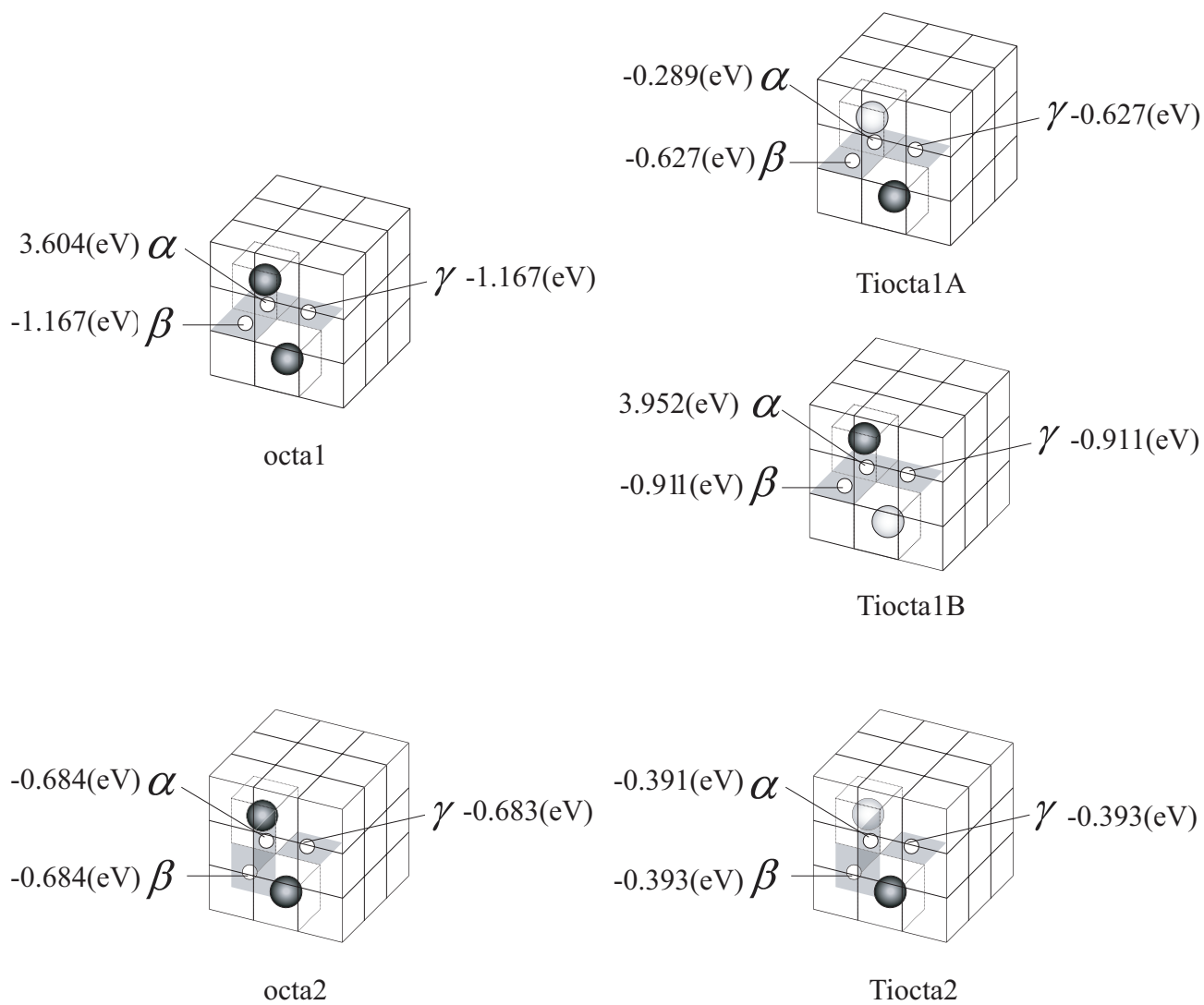


Fig.4.11 Comparison of solution heat(eV)( $\text{YTiO}_3$ models).

### 4.3 結言

酸化物を Fe 中に固溶することによる特性向上を，添加サイトの違いを考慮し検討するために，bcc-Fe 単位セルを  $3 \times 3 \times 3$  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，ならびに Y 原子 1 個の代わりに Ti 原子を 1 個置換した系について第一原理計算による全エネルギーの評価，弾性剛性係数の正值性による格子安定性，O 原子の溶解熱などを検討した．得られた結果を以下に示す．

- (1) 先行研究の  $2 \times 2 \times 2$  モデルで安定であることが示されていた添加サイトの組み合わせで解析したところ，弾性剛性係数の行列式 ( $\det B_{ij}$ ) の値は  $2 \times 2 \times 2$  のそれに比べて低下するものの，いずれも正の値をとり「力学的に」存在し得る構造であることが示された．
- (2) 全自由エネルギーの大きさを比較すると， $Y_2O_3$ ,  $YTiO_3$  のいずれを添加しても Fe 単元系よりエネルギーが大きくなるが，3 個の O 原子を Fe のみで構成される八面体の中心サイトに添加した構造が  $Y_2O_3$ ,  $YTiO_3$  を添加した系では低い全自由エネルギーを示し，エネルギー的には有利な構造であることが示された．
- (3) 同じ O 原子の添加構造で比較すると， $2 \times 2 \times 2$  モデルと  $3 \times 3 \times 3$  モデルの  $\det B_{ij}$  は Fe 単元系  $> 3 \times 3 \times 3$  モデル  $> 2 \times 2 \times 2$  モデルとなり，酸化物を添加することが直接 bcc-Fe の剛性向上に寄与しないことが示された．
- (4) 弾性剛性係数  $B_{ij}$  の各成分を比較したところ，Ti や Y が八面体頂点を構成するサイトに O 原子を添加した構造では異方性が極めて強くなり，酸化物の長手方向に対応する [001] 方向の弾性剛性係数  $B_{33}$  が Fe 単元系より著しく高く，他は著しく低くなった．八面体が Fe のみで構成されるサイトに O 原子を添加したモデルは  $Y_2O_3$ ,  $YTiO_3$  いずれにおいても異方性が小さくなり， $Y_2O_3$  を添加したモデルの各成分の値は Fe 単元系の 92% ~ 102% の範囲となった．
- (5)  $YTiO_3$  を添加した系において価電子密度分布を調べた結果，O 原子は八面体サ

イトを構成する隣接 Fe 原子と強く結合し、さらに次の隣接する Fe 原子との間にて価電子密度を増加させることが分かった。

- (6) 強い異方性を示した構造は、3つの八面体の短軸方向が [001] であり、かつ八面体の辺が共有されるように隣接した構造のため、(5)のO原子による結合が強められ強い異方性を生じたことが明らかとなった。
- (7) 異方性が最も小さくなった構造は、O原子を含む八面体の短軸方向が [100],[010],[001] となっており、各隣接八面体は1つのFe頂点でのみで接する構造である。このためO原子による結合が等方的になったものと考えられる。
- (8) (7)の構造のO原子の溶解熱はすべて同程度の負の値を示したが、(6)のように隣接する八面体が同じ方向に有する構造でY原子を頂点とする八面体中心のO原子溶解熱は正の値を示しそのサイトにO原子は侵入しえないことが示された。

## 第5章

# Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有 Fe の引張シミュレーション

本章では，第4章で最もエネルギー的に安定な構造であった octa2 ならびに S-octa2 モデルの引張シミュレーションを行い，弾性剛性係数，電子状態等について検討する．また引張過程の各ひずみにおいて第4章と同様に弾性剛性係数の正值性に基づく格子不安定解析を行い，Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が理想強度に与える影響について検討する．

### 5.1 解析条件

前章と同様に，Kresse らにより開発された平面波基底ウルトラソフト擬ポテンシャル法<sup>(59)</sup>に基づく第一原理バンド計算コード VASP<sup>(73)</sup>(Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いて行った． $k$  点サンプリング，交換相関表現ならびに電子状態の収束計算は前章と同様である．解析には，16 原子で構成される bcc-Fe モデル(図 5.1(a)) ならびに，第4章の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加モデルにおいて  $3 \times 3 \times 3$  モデルと  $2 \times 2 \times 2$  モデルで最もエネルギーの低い値を示した，octa2 と S-octa2 を対象とした(図 5.1(b)(c))．原子核固定の条件のもと，まず [001] 方向に引張ひずみ増分  $\Delta\epsilon_{33} = 0.002 \sim 0.1$  を与え，電子状態計算を行った．このひずみ増加/電子状態計算を繰り返し，静力学的に応力-ひずみ曲線を算出した．横方向は拘束 ( $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 0$ ) とした．また各ひずみ下において，前章で述べたように微小ひずみ摂動を与え，応力変化から弾性剛性係数を数値的に算出し，系の安定性を評価した．octa2 モデルのみ，ひずみ  $\Delta\epsilon_{33} = 0.05$  ごとにセル内での原子構造緩和計算を行い，octa2 モデルで構造緩和を考慮した状態 (octa2(relaxed)) についても検討した．

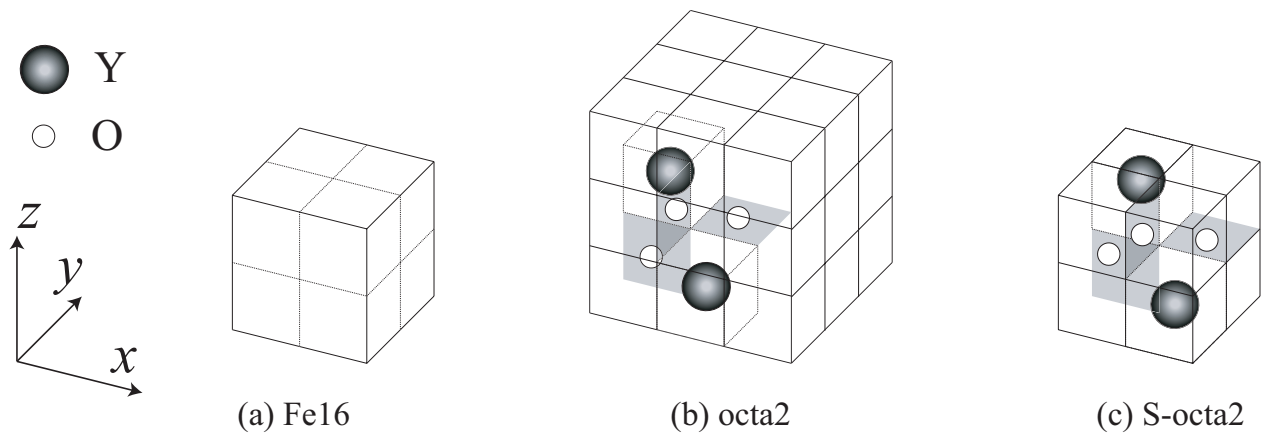


Fig.5.1 Simulation models.

## 5.2 解析結果と考察

### 5.2.1 応力-ひずみ関係と弾性剛性係数の行列式の変化

[001] 引張変形で得られた各モデルの応力-ひずみ関係を図 5.2 に示す．図中の矢印は応力ピークのひずみを示している．octa2は無負荷状態で緩和すると全方向に5.1(GPa)の引張ひずみの状態となったため，圧縮変形を与え構造緩和計算を行い，応力が0となるひずみを算出し，octa2(relaxed)の引張の基準とした．引張初期の勾配はほぼ同じに見えるが，ひずみ  $\varepsilon_{33} = 0$  でのひずみ摂動から得られる引張方向の弾性剛性係数  $B_{33}$  は Fe16 (232GPa)>octa2 (213GPa)>octa2(relaxed) (164GPa)>S-octa2 (151GPa) でありわずかに差がある．Fe16モデルの応力はひずみ  $\varepsilon_{33} = 0.02$  まではほぼ線形に上昇したが， $\varepsilon_{33} = 0.02$  以降で鈍化し非線形性が強く現れ，ひずみ  $\varepsilon_{33} = 0.03$  付近で変曲点をとる．その後再び応力は上昇し， $\varepsilon_{33} = 0.4$  でピーク応力  $\sigma_{33} = 24.1(\text{GPa})$  を示した．一方， $\text{Y}_2\text{O}_3$  を添加したモデルではFe16のような引張初期の変曲点は存在せず，応力はひずみ  $\varepsilon_{33} = 0.05$  までほぼ線形に上昇する．応力-ひずみ曲線のピーク応力  $\sigma_{33}$  の大きさは Fe16 (24.1GPa)>octa2 (22.8GPa)>S-octa2 (18.8GPa)>octa2(relaxed) (17.8GPa)，ピークひずみ  $\varepsilon_{33}$  は Fe16 ( $\varepsilon_{33} = 0.4$ )>octa2,S-octa2 ( $\varepsilon_{33} = 0.3$ )>octa2(relaxed) ( $\varepsilon_{33} = 0.18$ ) であり，Feの初期の変曲点を無視すればいずれもFe単元系に $\text{Y}_2\text{O}_3$ を添加することで低

下している．図 5.3 に弾性剛性係数の行列式  $\det B_{ij}$  の値の変化を示す．図の左は  $\det B_{ij}$  の変化をそのまま示したもので，右は引張前の各系における  $\det B_{ij}$  の値で割り，無次元化したものである． $\det B_{ij}$  の絶対値では  $Y_2O_3$  を  $2 \times 2 \times 2$  bcc-Fe に添加した系 (S-octa2, 赤線) のオーダーが他と異なるため，左の図では常に 0 に見えるが初期値で無次元化すると 1 から減少している．矢印は初めて  $\det B_{ij}$  が負になるひずみを示している．格子安定性の観点からは，Fe16 はやはり最初の変曲点が弾性限界であり， $Y_2O_3$  を添加した他の系に比べてはるかに小さいひずみである．格子不安定ひずみは octa2(relaxed) ( $\epsilon_{33} = 0.16$ ) > octa2 ( $\epsilon_{33} = 0.13$ ) > S-octa2 ( $\epsilon_{33} = 0.11$ ) > Fe16 ( $\epsilon_{33} = 0.03$ ) となり， $Y_2O_3$  を添加したすべてのモデルで弾性限界が著しく増加した．図 5.4 に各モデルの応力-ひずみ曲線を再掲し，弾性限界を矢印で示した．格子不安定解析による弾性限界での応力（理想引張強度）は octa2(relaxed) (16.8GPa) > octa2 (16.5GPa) > S-octa2 (13.9GPa) > Fe16 (3.8GPa) となった．

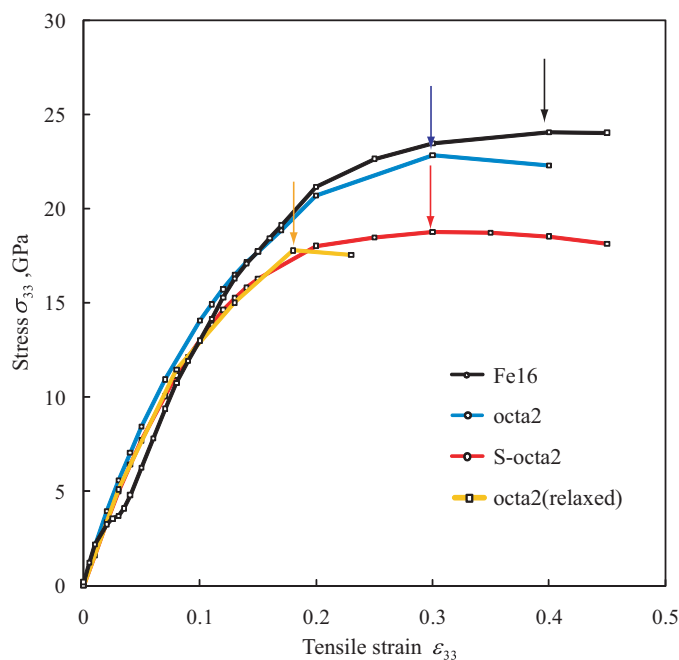


Fig.5.2 Stress-strain curves.

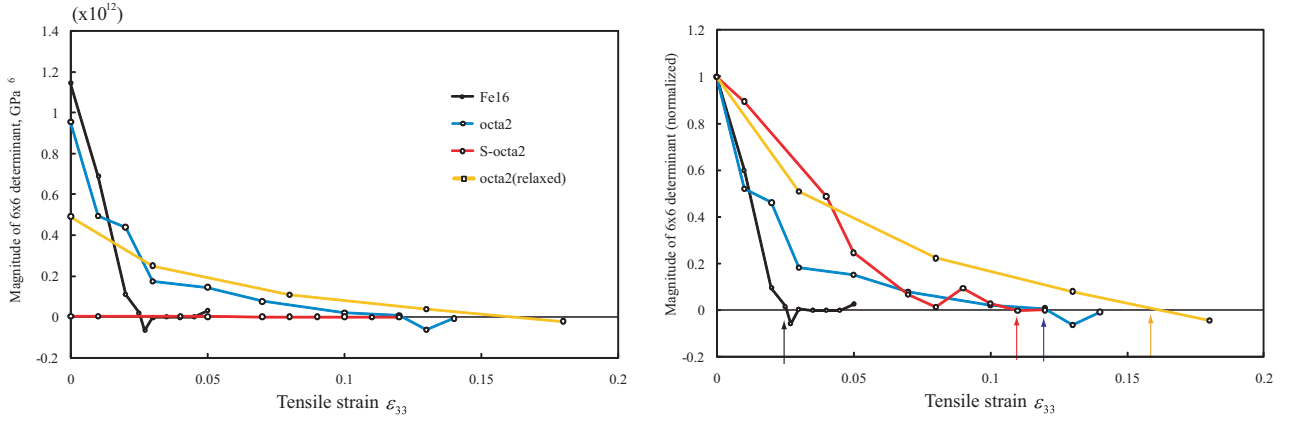


Fig.5.3 Changes in the determinants of  $B_{ij}$ .

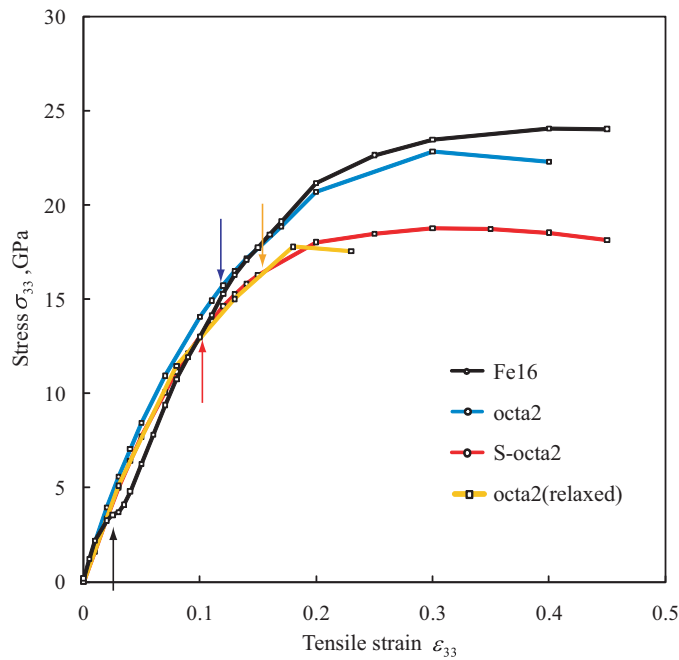


Fig.5.4 Stability limits on stress-strain curves.



## 5.2.2 引張変形下の価電子密度分布の変化

図 5.5, 5.6 に octa2, S-octa2 の引張変形下の価電子密度分布を示す。図の上部には表示している面を模式的に示しており、価電子密度は  $0.072(\text{eV}/\text{\AA}^3)$  ごとに等高線で示している。octa2, S-octa2 のひずみ  $\varepsilon_{33} = 0$  の価電子密度分布では Y, O 原子が添加されることで [001] 方向の Fe-O-Fe の間で高い価電子密度となっており、また円 (A) で示すように Y, O 周囲で部分的に価電子が高くなることで Fe-Fe 間の価電子が補われている。引張変形が進行しても、Fe-O-Fe の間や円 (A) 部分の価電子密度は高い値を示し、[001] 方向で強く結合していると推測される。octa2 および S-octa2 は (100), (010), (001) 面にも同様に O 原子を添加したため、この Fe-O-Fe 結合は [100], [010] 方向にも存在している。つまり、octa2 および S-octa2 の弾性限界が Fe 単元系 (Fe16) に比べ高い値を示した理由として、この Fe-O-Fe の結合が [100], [010], [001] 方向に存在し、3 軸引張に近い  $\varepsilon' = 0$  の引張で結合を維持したためと考えられる。また図 5.5 の octa2 の  $\varepsilon_{33} = 0.13$  の価電子密度分布に注目すると矢印 (B) で示す部分に価電子密度の谷が生じ、 $\varepsilon_{33} = 0.18$  ではさらに拡大しているが、これにより Y や O 原子近傍に価電子が集中し、O 原子から離れた Fe-Fe 原子間から価電子密度が低下していくことが示唆される。図 5.7 に octa2(relaxed) の価電子密度変化を示す。ひずみ  $\varepsilon_{33} = 0$  の価電子密度分布では矢印で示す Fe-Fe-O-Fe 原子によって高価電子密度の帯が [001] 方向に存在する。この Fe-Fe-O-Fe の帯は octa2 では見られなかったが、これは緩和により (001) 面に侵入した O 原子が [001] 方向に隣接する Fe 原子間を広げ、広げられた Fe 原子がさらに [001] 方向に隣接する Fe 原子と接近することで Fe-Fe 間の価電子密度が上昇したためである。octa2(relaxed) が octa2 に比べ高い弾性限界を示し、今回解析したモデルの中で最大となったのは、このように引張方向に配向した Fe-Fe-O-Fe 結合に起因すると考えられる。O 原子近傍の Fe(a) と Fe(c) に注目すると引張変形下で O 原子に相対的に接近することで、Fe(a) と Fe(b) 間で高価電子密度の帯にくびれが発生し、不安定後のひずみ  $\varepsilon_{33} = 0.18$  では破線で示すように Fe(a), (c) と Fe(b), (d) の間で価電子密度の谷が生まれており、さらに円 (C) に示す O-Fe(c) 間に価電子が局在している。

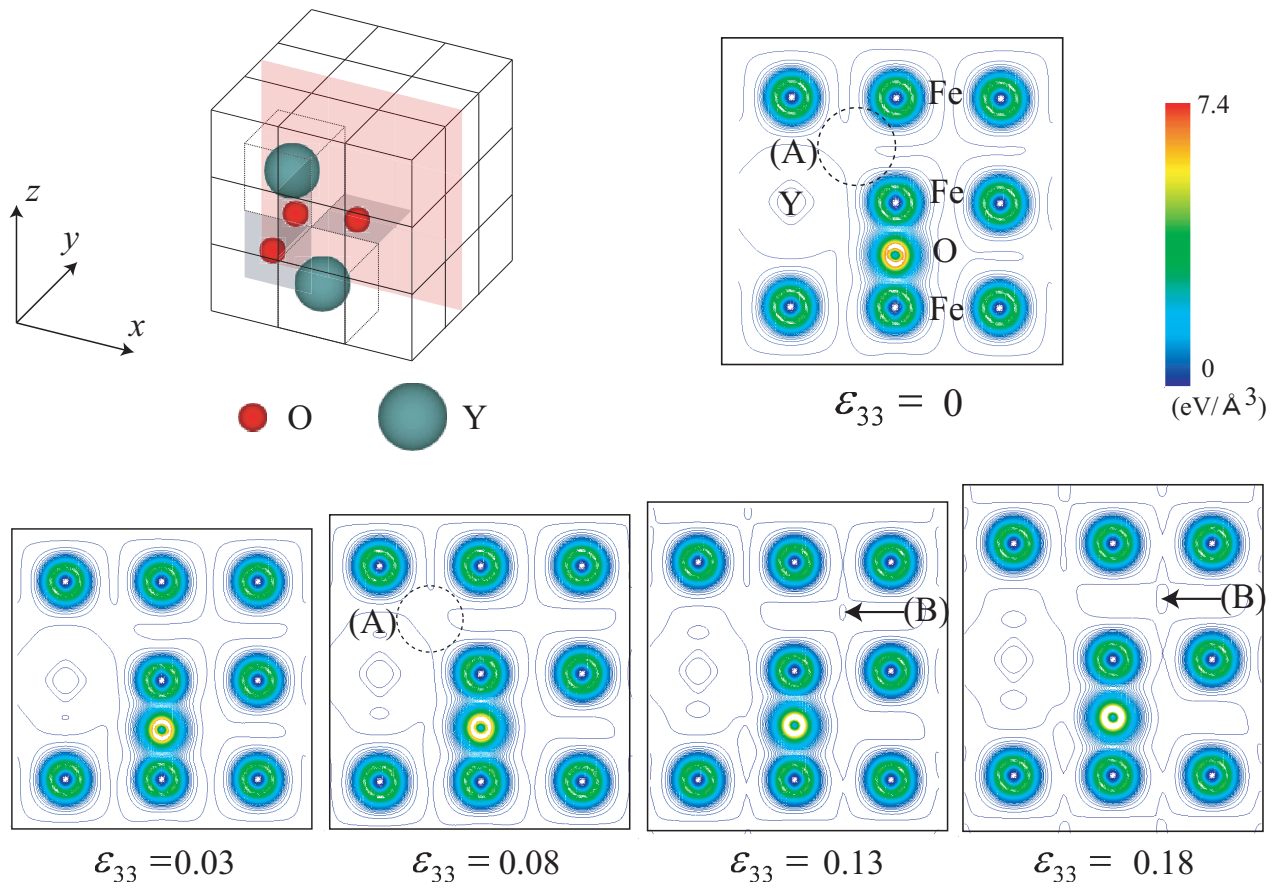


Fig.5.5 Changes in the distribution of valence electron density(octa2) .

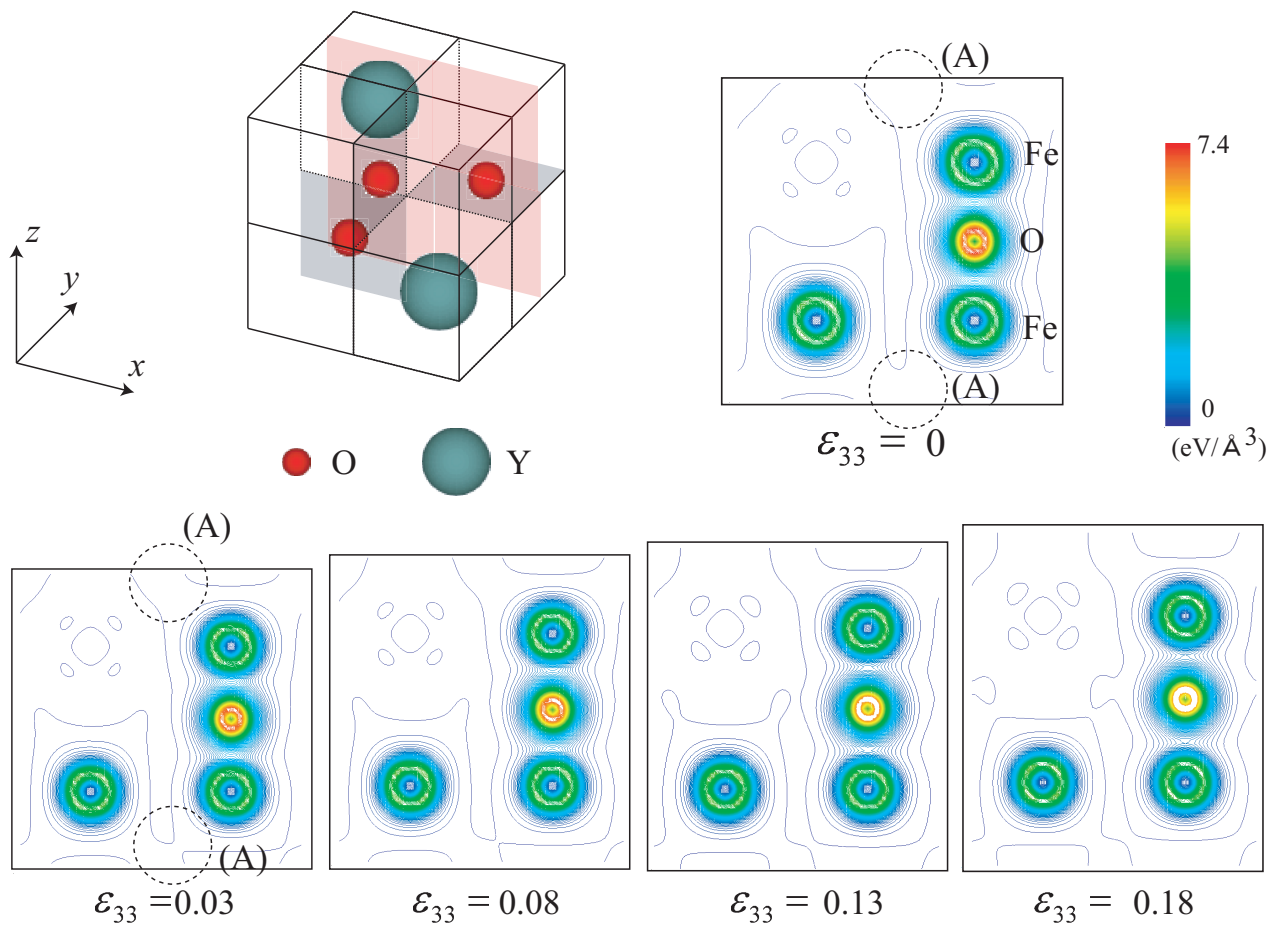


Fig.5.6 Changes in the distribution of valence electron density(S-octa2) .

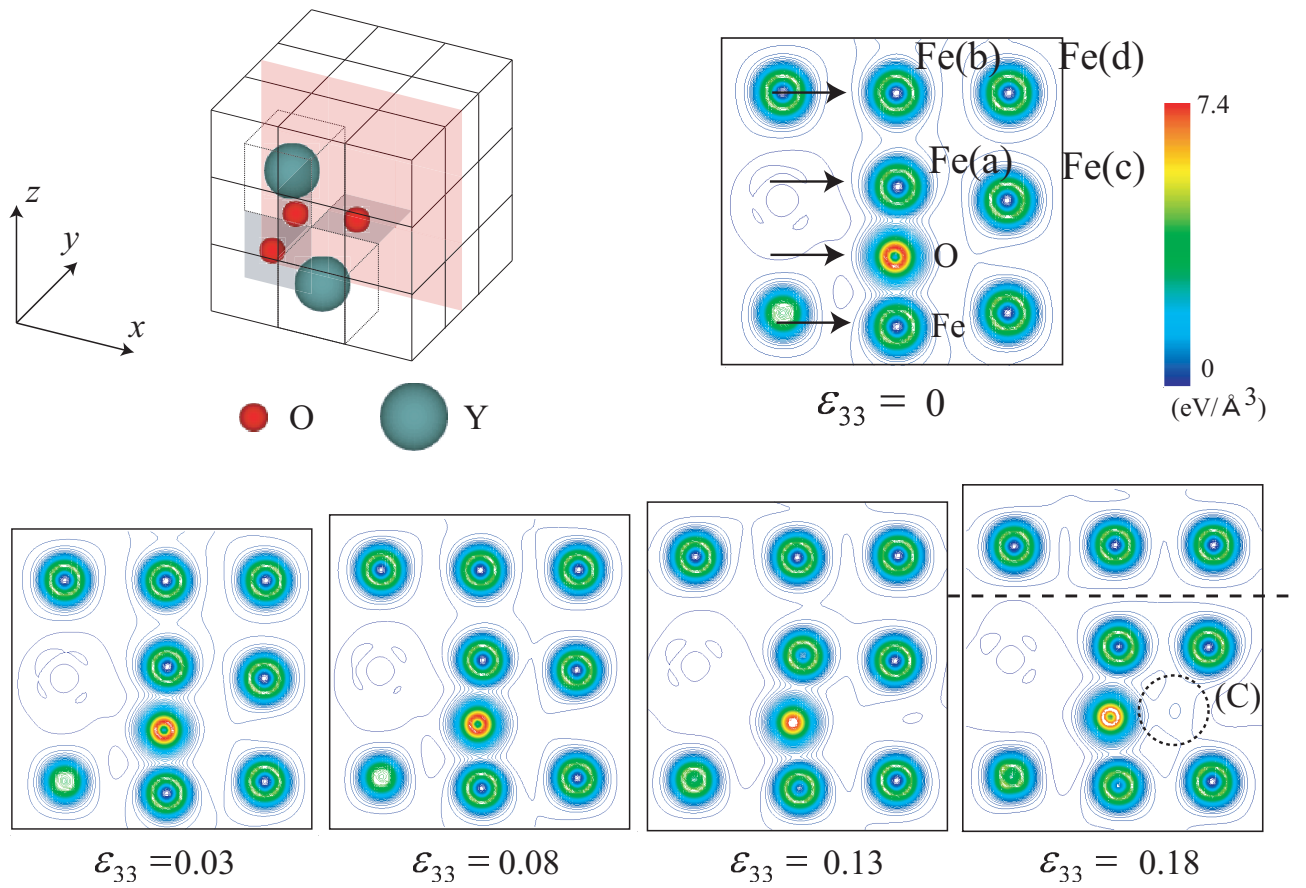
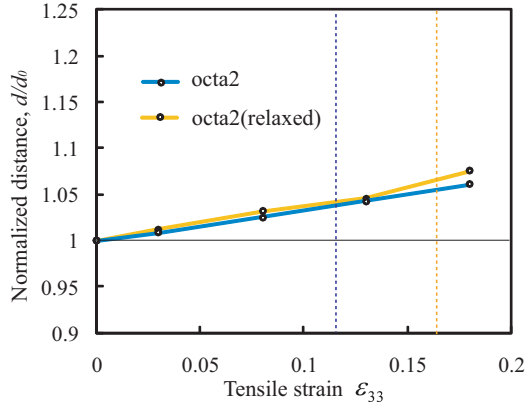


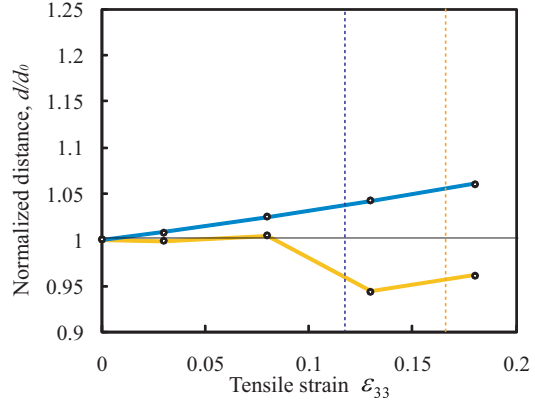
Fig.5.7 Changes in the distribution of valence electron density(octa2(relaxed)) .

### 5.2.3 引張変形下の原子間結合距離の変化

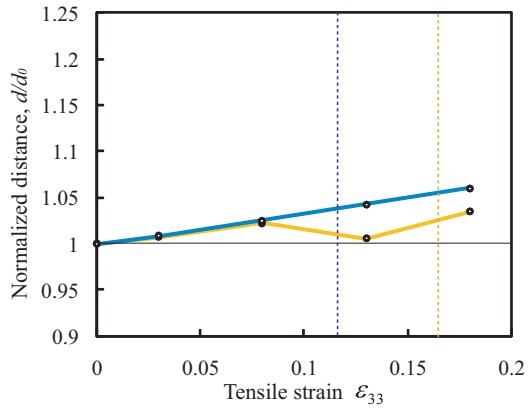
図 5.8 に引張変形時の Fe, Y, O の結合距離変化を示す。図中の破線は各モデルの弾性限界ひずみである。いずれの距離もひずみ  $\varepsilon_{33} = 0$  の値で割り無次元化している。図 (f) に模式的に示すように、3 つの O-O 結合、6 つの Y-O 結合、2 つの Y-Fe 結合の平均を算出するとともに、図中 O( $\alpha$ ) の引張方向 ([001] 方向) に存在する Fe 原子について、O-Fe ならびに Fe-Fe 結合の距離変化を算出した。octa2(relaxed) の Y-Fe 間の距離 (図 5.8(a)) は octa2 とほぼ同じ割合で離れていくが、O-O 間の距離 (図 5.8(b)) はひずみ  $\varepsilon_{33} = 0.08$  までセルが変形しても変化せず、さらにそれ以降では O-O 結合は  $\varepsilon_{33} = 0$  の時より収縮している。この O-O 結合の収縮によって Y-O 結合 (図 5.8(c)) もひずみ  $\varepsilon_{33} = 0.08$  以降に減少している。すなわち引張による Y-Fe 結合はアフィン変形に近いが、原子構造の緩和により Y-Fe 軸を囲む O-O 結合が収縮して Fe 付近に集まり、Y-Fe 間の結合の低下を補っていることが示唆される。図 5.8(d) の Fe-O の距離をみると、octa2(relaxed) では octa2 より増加割合が小さく、引張方向の Fe-O 結合が変形しにくく、強く結合していることがわかる。逆に、引張方向の Fe-Fe 結合は octa2 に比べ大きく延伸されている。すなわち、Fe 原子が O 原子に引き寄せられたため、隣接する Fe-Fe 間がより大きく引きのばされる。



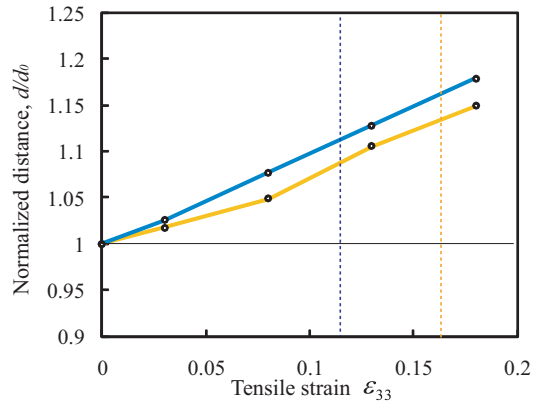
(a) Distance between Y-Fe.



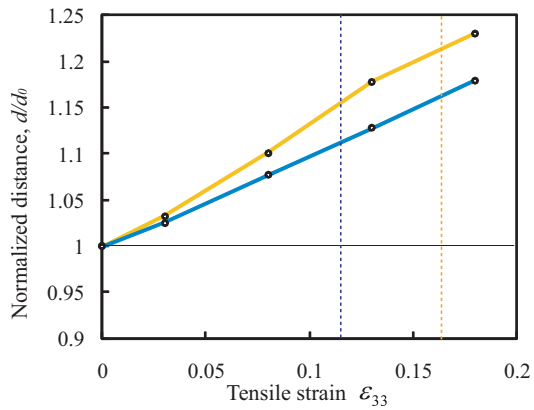
(b) Distance between O-O.



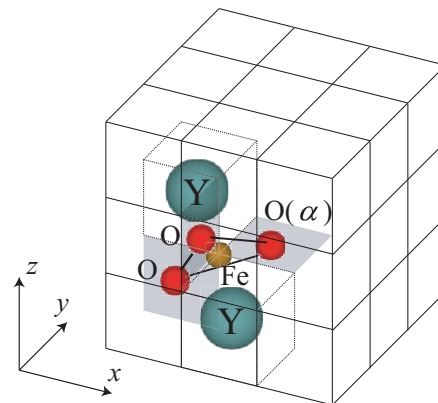
(c) Distance between Y-O.



(d) Distance between Fe-O.



(e) Distance between Fe-Fe.



(f) Schematic of bonding.

Fig.5.8 Changes in bond length under tension(octa2 and octa2(relaxed)) .

## 5.3 結言

エネルギー，弾性特性，溶解熱いずれの点でも有利であった  $Y_2O_3$  添加モデル (octa2, S-octa2) について，第一原理計算による引張シミュレーション（横ひずみ  $\varepsilon' = 0$ ）を行った．比較のため Fe 単元系での引張も  $2 \times 2 \times 2$  の bcc セルで行った．いずれも原子移動を考えない静力学解析であるが， $3 \times 3 \times 3$  bcc-Fe に  $Y_2O_3$  を添加した octa2 モデルについては原子核構造緩和を考慮したシミュレーションも実施した．得られた結果を以下に示す．

- (1) Fe 単元系の応力-ひずみ曲線には引張初期に変曲点が現れた．応力-ひずみ曲線のピーク応力  $\sigma_{33}$  の値は Fe 単元系 (24.1GPa) > octa2 (22.8GPa) > S-octa2 (18.8GPa) > octa2(緩和) (17.8GPa) となり，ピークひずみ  $\varepsilon_{33}$  の値は Fe 単元系 ( $\varepsilon_{33} = 0.4$ ) > octa2, S-octa2 ( $\varepsilon_{33} = 0.3$ ) > octa2(緩和) ( $\varepsilon_{33} = 0.18$ ) となった．
- (2) 各ひずみ下での弾性剛性係数を評価し， $\det B_{ij}$  が初めて負になる弾性限界  $\varepsilon_{33}$  の値は，octa2(緩和) ( $\varepsilon_{33} = 0.16$ ) > octa2 ( $\varepsilon_{33} = 0.13$ ) > S-octa2 ( $\varepsilon_{33} = 0.11$ ) > Fe 単元系 ( $\varepsilon_{33} = 0.03$ ) となった．またその時の応力 (理想引張強度)  $\sigma_{33}$  は octa2(緩和) (16.8GPa) > octa2 (16.5GPa) > S-octa2 (13.9GPa) > Fe 単元系 (3.8GPa) となり，格子安定性の観点からは bcc-Fe 中に  $Y_2O_3$  を添加することにより弾性限界が増加し，理想引張強度も増加した．
- (3) 引張変形下の価電子密度分布を検討した結果，O 原子を含む八面体の短軸方向の Fe-O-Fe 結合の価電子密度が高いことがわかった．octa2 構造ではこの結合が [100], [010], [001] のいずれの方向にも存在しており，3 軸引張に近い  $\varepsilon' = 0$  の引張で弾性限界を向上させたものと考えられる．
- (4) 構造緩和した octa2 と静力学的にアフィン変形させた octa2 それぞれについて， $dz^2$  原子軌道のような形状の Y-(FeO<sub>3</sub>)-Y 構造の O-O, Y-O, Y-Fe の結合距離を調べた結果，中心軸の Y-Fe-Y はほぼアフィン変形しているが，中心 Fe を囲む O の三角形リングは収縮することがわかった．

- (5) (001) 面上の O 原子とその上の Fe 原子（酸化物の周辺原子）の距離変化からは，第一近接の Fe 原子を強く引き寄せするため，引張によって [001] 方向の第二近接の Fe-Fe 間がアフィン変形より大きく延伸されることが示された．



## 第6章

# Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有 Fe のせん断シミュレーション

本章では Fe 単元系ならびに Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加したモデルに対して [111] 方向のせん断シミュレーションを行い，前章と同様に格子安定性，電子状態等について検討する．Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加サイトの組み合わせは第4章で最もエネルギー的に安定な構造であった S-octa2 や octa2 と等価なものとする．またせん断過程の各ひずみにおいて弾性剛性係数の正值性に基づく格子不安定解析を行い，Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> がせん断方向の理想強度に与える影響について検討する．

### 6.1 解析条件

前章と同様に，Kresse らにより開発された平面波基底ウルトラソフト擬ポテンシャル法<sup>(59)</sup>に基づく第一原理バンド計算コード VASP<sup>(73)</sup>(Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いて行った．交換相関表現ならびに電子状態の収束計算は前章と同様である．解析には図 6.1 で模式的に示すように bcc-Fe に対して  $x, y, z$  軸を [111], [11 $\bar{2}$ ], [ $\bar{1}$ 00] 方向にとり，6 原子の bcc-Fe で構成されるスーパーセル (Fe6 モデル) を基本とした．図では [111] 方向に 2 個の基本となるスーパーセルを並べて表示し，bcc 格子の [ $\bar{1}$ 10] 面に着色している．さらにこの Fe6 モデルを  $4 \times 1 \times 2$  または  $4 \times 1 \times 1$  並べたスーパーセルに Y を 2 個置換，O 原子を 3 個添加し，それぞれ octa2 モデルと S-octa2 モデルとした (図 6.2)．その他の計算条件を表 6.1 に示す．まずセル内での原子核の移動は考えず，図の位置に固定した状態で基準となるスーパーセルの寸法を等方的に拡大，縮小して電子状態計算を行い，bcc 格子長さ  $a$  に対する全自由エネルギーの変化を調べた．その時全自由エネルギーが最小となる格子長さを系の基準格子長さ  $a_0$  とした．次

に原子核固定の条件のもと， $[111]$  方向にせん断ひずみ  $\Delta\epsilon_{13} = 0.01 \sim 0.03$  を与え電子状態計算を行った．ひずみ増加/電子状態計算を繰り返し，静力学的に応力-ひずみ曲線を算出した． $y$  方向と  $z$  方向は拘束  $\epsilon_{22} = \epsilon_{33} = 0$  とした．また各ひずみ下において， $x, y, z$  軸を  $[100], [010], [001]$  方向を基準にとり，微小ひずみ摂動を第 4 章と同様に与え，応力変化から弾性剛性係数を数値的に算出し，系の安定性を評価した．

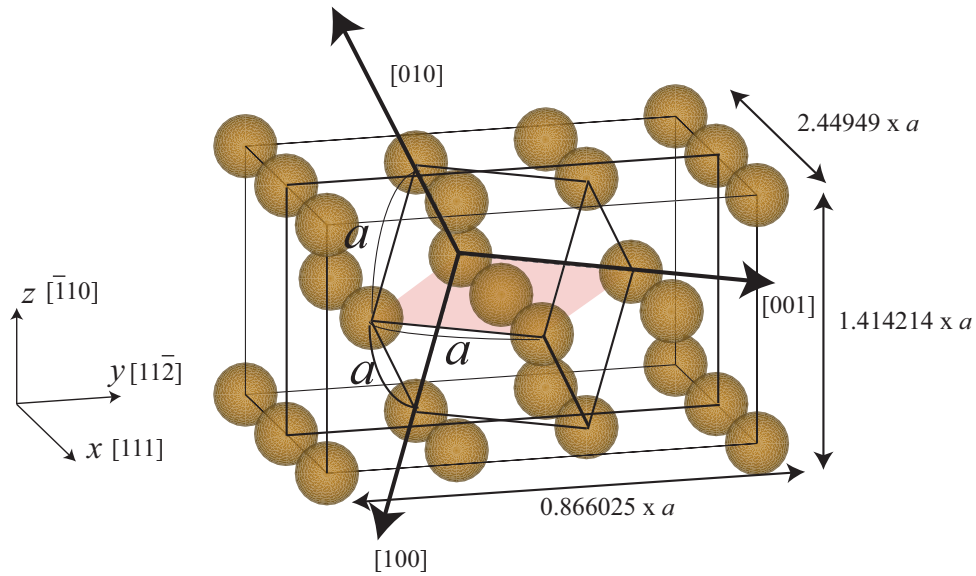


Fig.6.1 Simulation model(Fe6 model).

Table 6.1 Calculation conditions.

	Fe6 model	octa2 model	S-octa2 model
Number of atoms	6	51	27
Number of bands	36	298	154
Cutoff energy (eV)	296	495	495
Number of $\mathbf{k}$ points	$22 \times 10 \times 14$	$4 \times 4 \times 4$	$4 \times 4 \times 4$

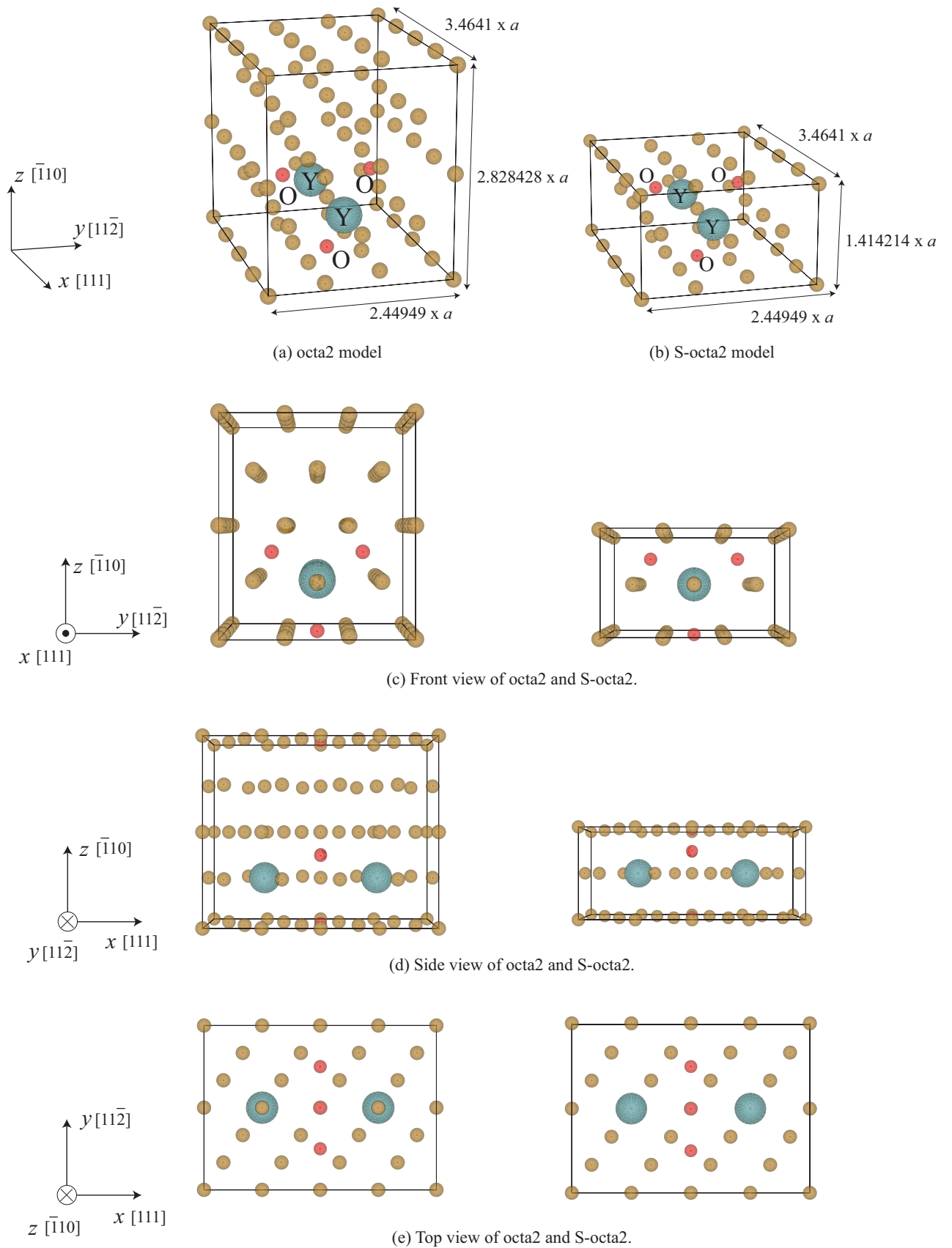


Fig.6.2 Simulation models(octa2 and S-octa2 models).

## 6.2 解析結果と考察

### 6.2.1 応力-ひずみ関係と各方向の応力変化

[111] 方向のせん断変形で得られた各モデルの応力-ひずみ関係を図 6.3 に示す．図中の矢印は応力ピークのひずみを示している．せん断初期 ( $\varepsilon_{13} = 0 \sim 0.03$ ) の応力-ひずみ勾配は Fe6 (51.1GPa)>octa2 (49.8GPa)>S-octa2 (41.6GPa) となっており，引張シミュレーションと同様に Fe 単元系に  $Y_2O_3$  を添加することで剛性は低下している．変形前の各モデルの bcc 格子のセル辺長  $a_0$  は Fe6 (2.857Å), octa2 (3.015Å), S-octa2 (3.162Å) である．したがって， $Y_2O_3$  を添加することですべり面の間隔が広がったこともせん断方向の剛性が低下した一因と考えられる．いずれのモデルもひずみ  $\varepsilon_{13} = 0.13$  までほぼ線形的に応力は上昇し，Fe 単元系モデルにおいても引張変形に見られた変形初期の変曲点は存在しない．応力-ひずみ曲線のピーク応力  $\sigma_{13}$  の大きさは Fe6 (10.48GPa)>octa2 (10.35GPa)>S-octa2 (9.31GPa) であり，Fe 単元系に  $Y_2O_3$  を添加することにより最大応力を見た弾性限界は低下するが，ピークひずみ  $\varepsilon_{13}$  は S-octa2 ( $\varepsilon_{13} = 0.39$ )>octa2 ( $\varepsilon_{13} = 0.35$ )>Fe6 ( $\varepsilon_{13} = 0.30$ ) となり，ひずみでみると  $Y_2O_3$  の添加で限界は向上する．図 6.4 に模式的に示すように，各モデルの [111] 方向に隣接する Fe 原子間距離を  $l_0$ ，ピーク応力時の [111] 方向への原子の移動量  $\Delta l$  とすると，Fe6 モデルは  $\Delta l/l_0 = 0.49$  となり，[111] 方向に原子間距離をほぼ半分シフトさせた位置でピーク応力を示している．一方，octa2，S-octa2 はそれぞれ  $\Delta l/l_0 = 0.57, 0.63$  と半分以上シフトした点でピークを生じる． $x, y, z$  軸を [100],[010],[001] 方向に取り直し，せん断変形下の各方向の応力の変化を図 6.5 に示す．せん断変形によって bcc セルが非等方的に変形するため，各方向の応力状態が大きく異なる．いずれのモデルでも [111] 方向のせん断変形によって bcc セルが [010] 方向へ延伸しているため，せん断初期において [010] 方向の応力は上昇しているが，[100] 方向へは収縮しているため圧縮の応力状態となり減少していく．ひずみ  $\varepsilon_{[111]} = 0.1$  までの値を比較すると，どちらの成分でも Fe6 の変化が最も大きく，[100] と [010] 方向の応力差が最も大きい．

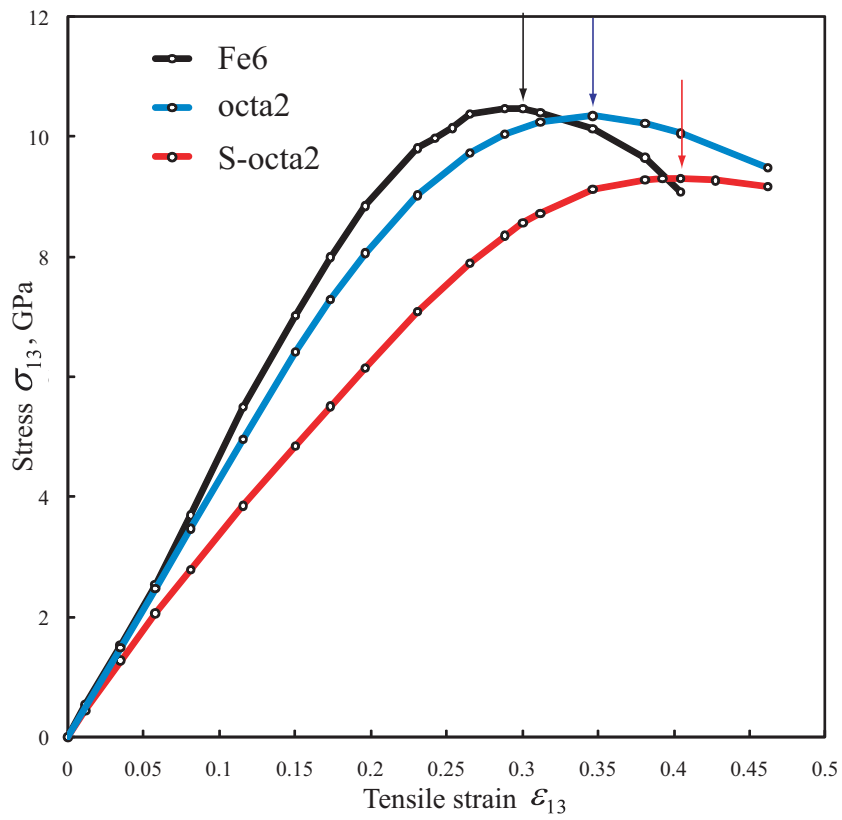


Fig.6.3 Stress-strain curves.

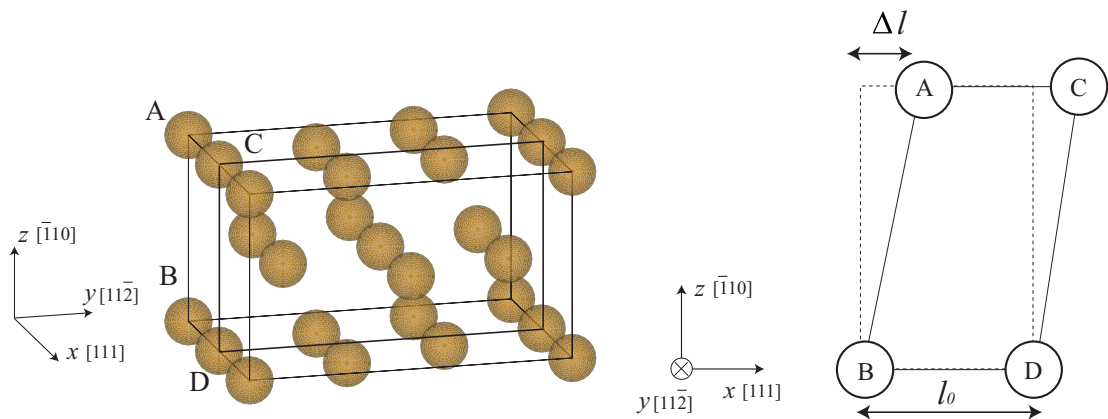


Fig.6.4 Definition of atom shift  $\Delta l$ .

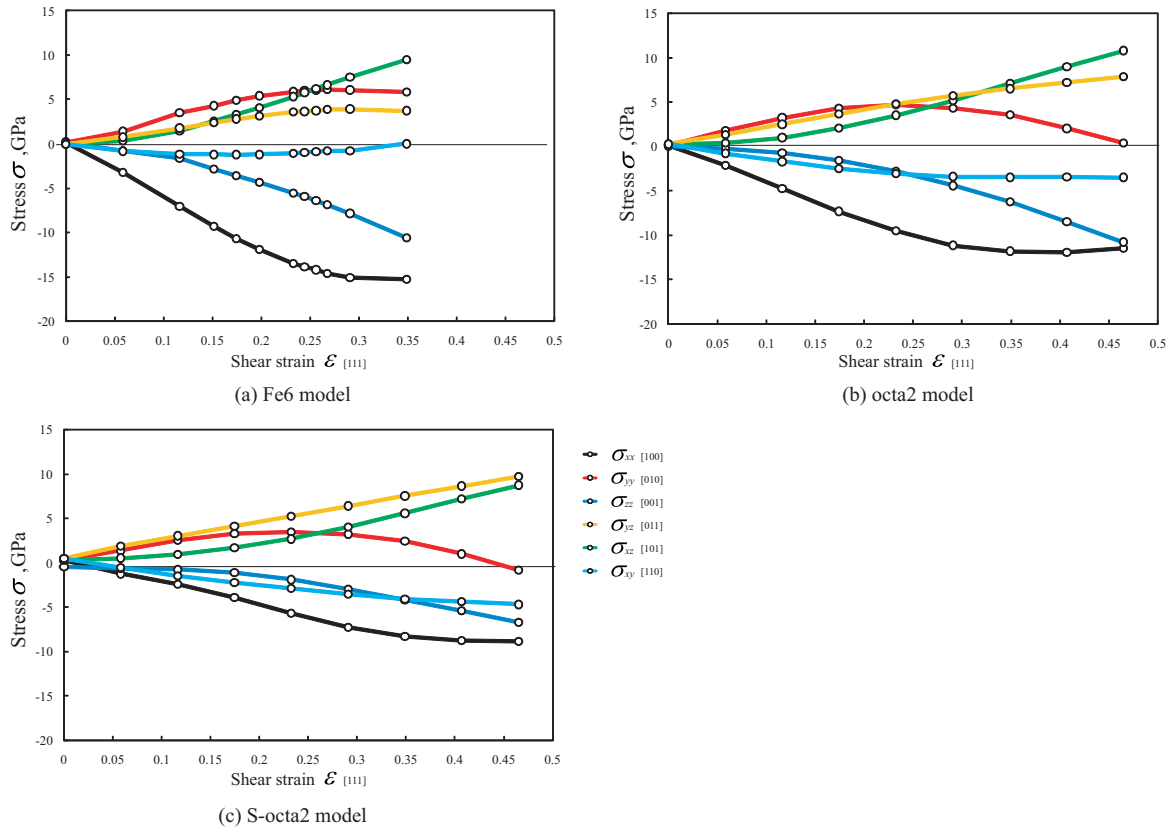


Fig.6.5 Stress-strain curves in  $x[100]$   $y[010]$   $z[001]$  orientation.

## 6.2.2 弾性剛性係数の行列式の変化

図 6.6 に弾性剛性係数の行列式  $\det B_{ij}$  の値の変化を示す．図左は  $\det B_{ij}$  の値をそのまま，右は引張前の  $\det B_{ij}$  の値で割り，無次元化して示している．矢印は初めて  $\det B_{ij}$  が負になるひずみを示している．格子不安定ひずみは S-octa2 ( $\varepsilon_{13} = 0.30$ ) > octa2 ( $\varepsilon_{13} = 0.29$ ) > Fe6 ( $\varepsilon_{13} = 0.25$ ) となり，せん断に対しては  $Y_2O_3$  の含有割合の高いモデルの弾性限界が高い値を示したが，引張時のような Fe 単元系との大きな差はない．図 6.7 に各モデルの応力-ひずみ曲線を再掲し，弾性限界を矢印で示した．格子不安定解析による弾性限界での応力（理想せん断強度）は Fe6 (10.14GPa) > octa2 (10.04GPa) > S-octa2 (8.56GPa) となり，応力を基準とすれば Fe 単元系と  $Y_2O_3$  の含有割合が小さい octa2 はほぼ同じで， $Y_2O_3$  の含有割合が高い S-octa2 が 1.6GPa 低下する．

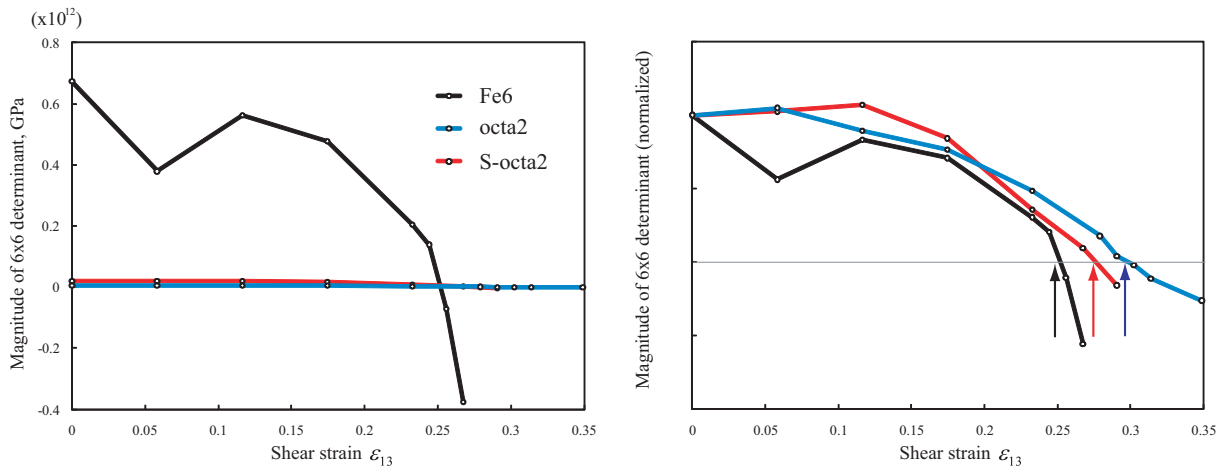


Fig.6.6 Changes in the determinants of  $B_{ij}$ .

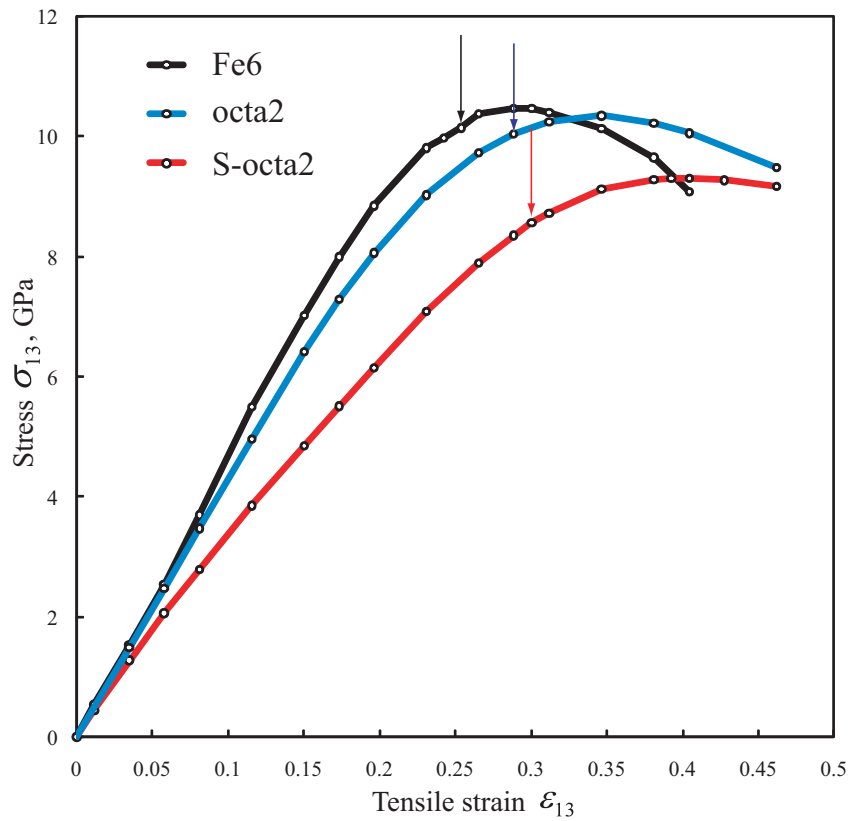


Fig.6.7 Stability limits on stress-strain curves.

### 6.2.3 せん断変形下の価電子密度分布の変化

図 6.8~6.12 に Fe 単元系モデル (Fe6) と  $Y_2O_3$  を添加したモデル (S-octa2) のせん断変形下の価電子密度分布の変化を示す。図右上には表示している面を模式的に示した。なお, octa2 および S-octa2 の  $Y_2O_3$  を添加するサイトの組み合わせは同じであるため, 応力-ひずみの関係から,  $Y_2O_3$  添加による効果が大きく現れた S-octa2 の価電子密度分布のみ示し, octa2 は省略した。Fe6 モデルの価電子密度分布および模式図は S-octa2 との比較のため [111] 方向にスーパーセルを 4 つ並べた状態で示している。Fe6 の図 6.8 に示した面では, せん断変形が進行するとともに矢印で示す価電子密度の谷の部分に等高線が増えていることから, 価電子密度が減少しすべり面間の結合が低下していると考えられる。また図 6.9 に示す面をみると, せん断変形下で第一近接の関係にある Fe(a)-Fe(b) 間の距離が離れていき, 第二近接の関係にある Fe(a)-Fe(c) が近づく。ひずみ  $\epsilon_{13} = 0.2$  および格子不安定となるひずみ  $\epsilon_{33} = 0.25$  では Fe(a)-Fe(b) 間の価電子密度が低下し, Fe(a)-Fe(c) 間の価電子密度と同程度になっている。そして, 不安定後のひずみ  $\epsilon_{13} = 0.3$  では Fe(a)-Fe(c) 間が高い価電子密度を示している。つまり第一近接の関係にある Fe 原子間の結合が低下し, 原子間の結合が変化する過程で不安定となっている。一方, S-octa2 の O 原子を添加した面 (図 6.10) をみると, せん断変形下で第二近接の関係にある Fe(e) と Fe(f) の距離は短くなっていくが, 挟まれた O 原子が Fe の接近に対して抵抗になっていると考えられる。また, ひずみ  $\epsilon_{13} = 0$  で O 原子近傍の Fe(d) 原子は第一近接の Fe(e) 原子よりも O 原子との間で高い価電子密度を示し, せん断変形が進行しても高い値を維持している。O 原子は Fe 原子の八面体中心 ((001) 面の面心位置) にあり, 本来第二近接にある [001] 方向の Fe-Fe 結合に強い Fe-O-Fe 結合を形成しており, 第一近接 第二近接への結合の切り替えの大きな抵抗となる。O 原子を添加した他の面 (図 6.11) では, O 原子と隣接する Fe 原子と第一隣接 Fe 原子との間の価電子密度 (円 A) はその他の Fe-Fe 原子間 (円 B) より高い。また, 不安定となる前後では, 図 6.11 に矢印で示すように O 原子が存在しないすべり面の間で等高線が増えており, 価電子が減少していることがわかる。Y 原子が添加された面 (図 6.12) では, Y によってすべり面の間で価電子が低く, すべり面の間で結



合が低下している．また，Fe 単元系同様に第一近接 第二近接への結合の切り替えが生じている．ひずみ  $\varepsilon_{13} = 0.1$  の図中に矢印で示した部分では，Y によって価電子密度が低下している箇所がせん断変形下で Fe 間を移動していることから，Y 原子によって Fe-Fe 間の結合の低下および  $B_{13}$  が低下していると推測できる．

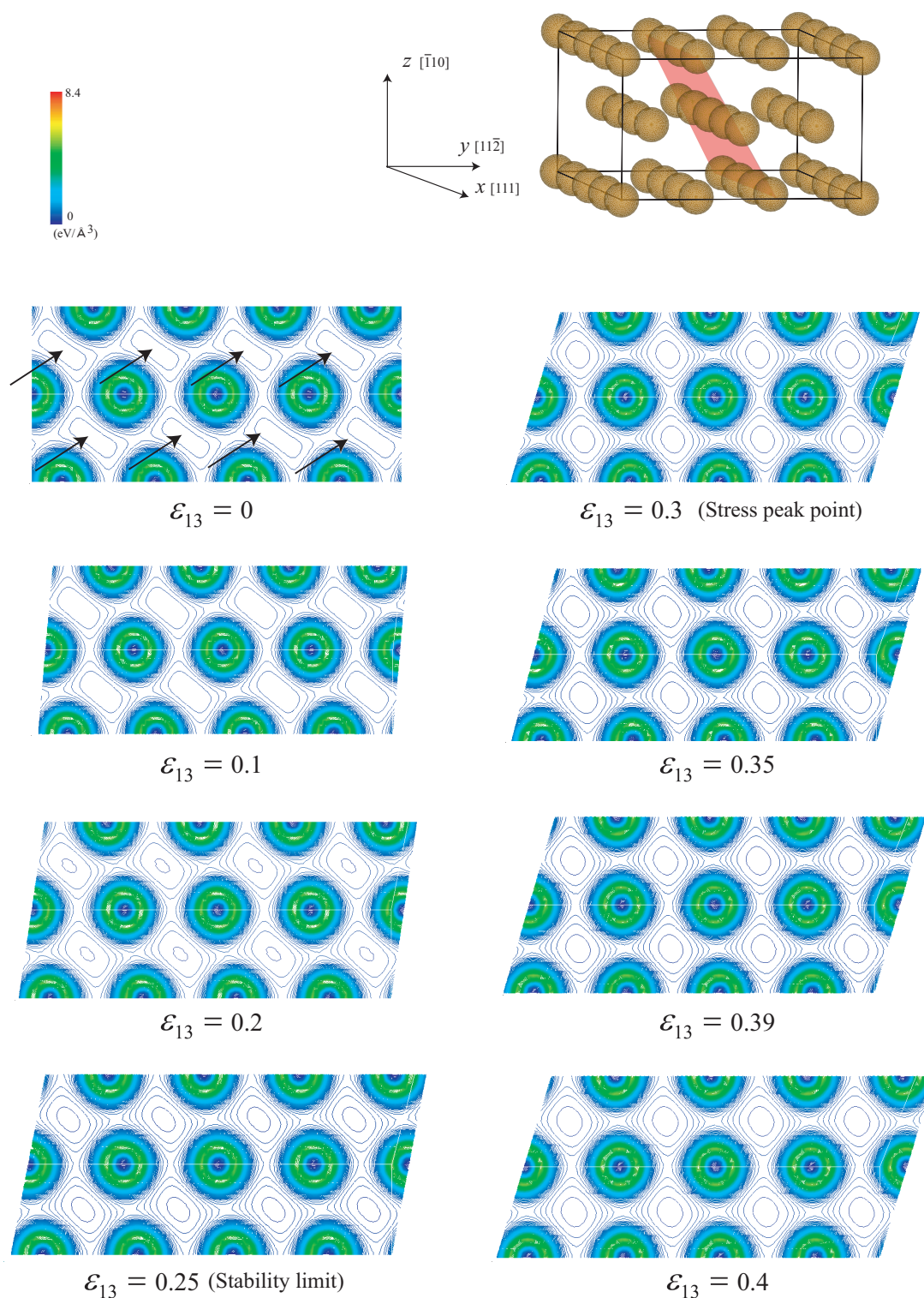


Fig.6.8 Changes in the distribution of valence electron density(Fe6) .

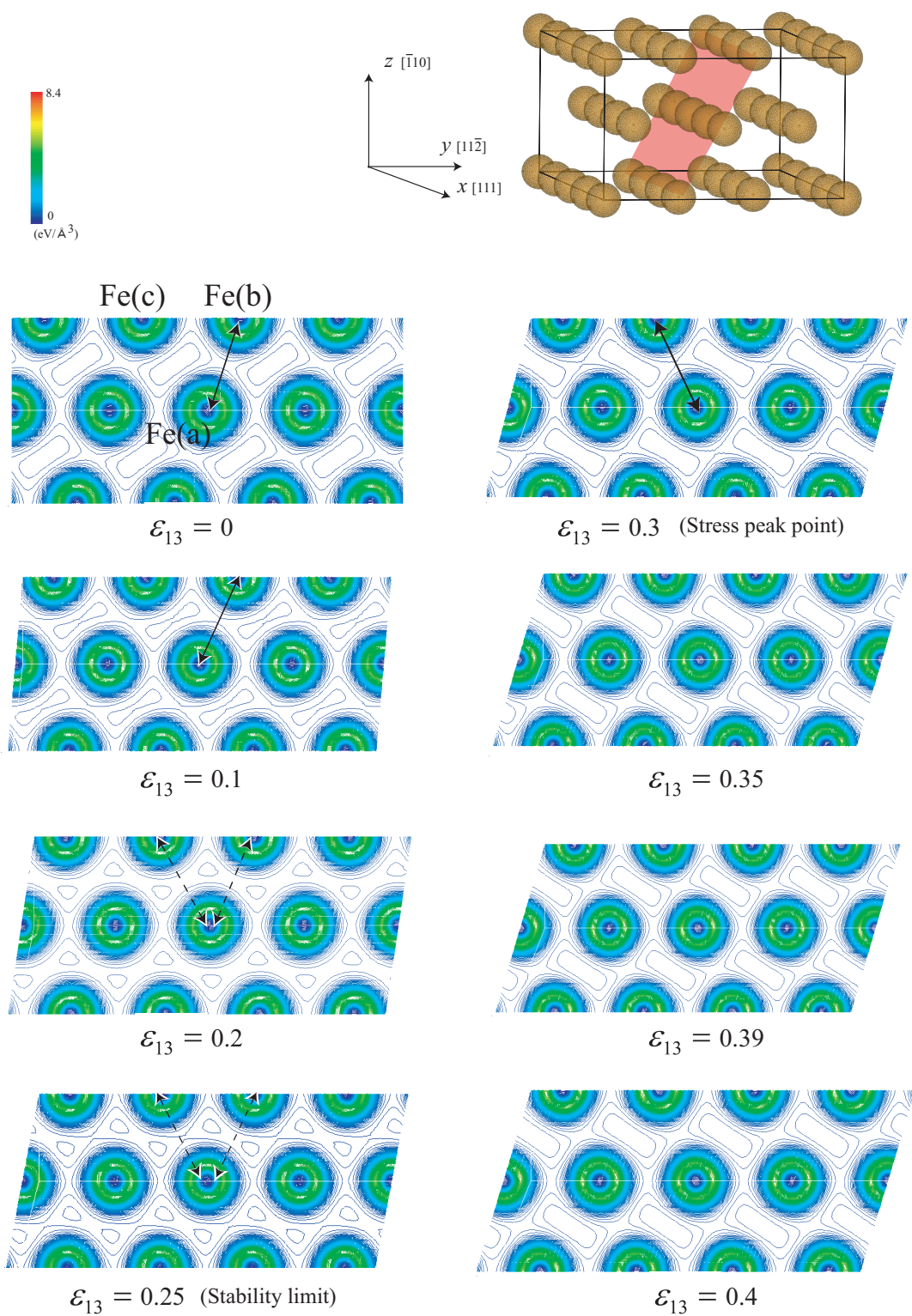


Fig.6.9 Changes in the distribution of valence electron density(Fe6) .

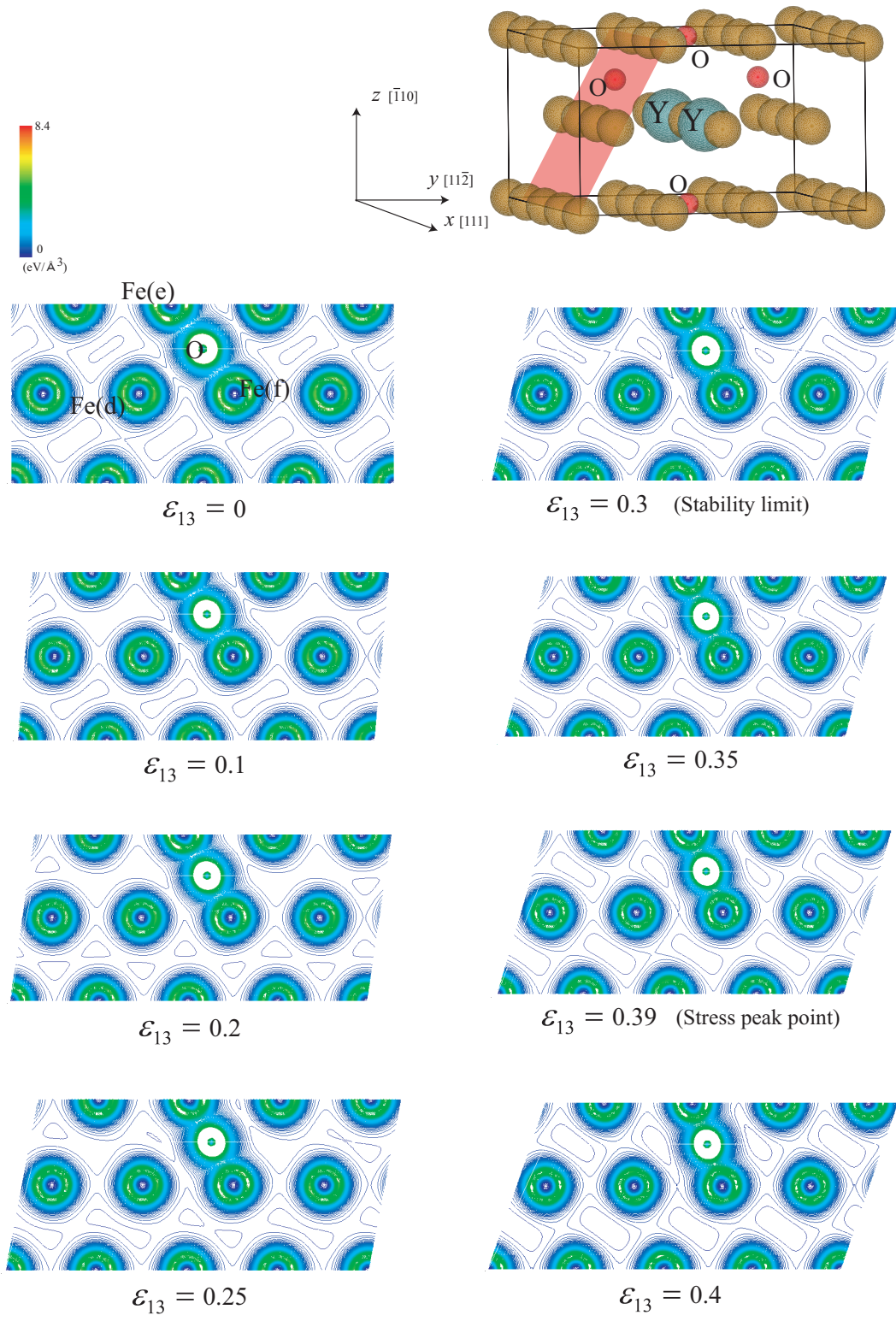


Fig.6.10 Changes in the distribution of valence electron density(S-octa2) .

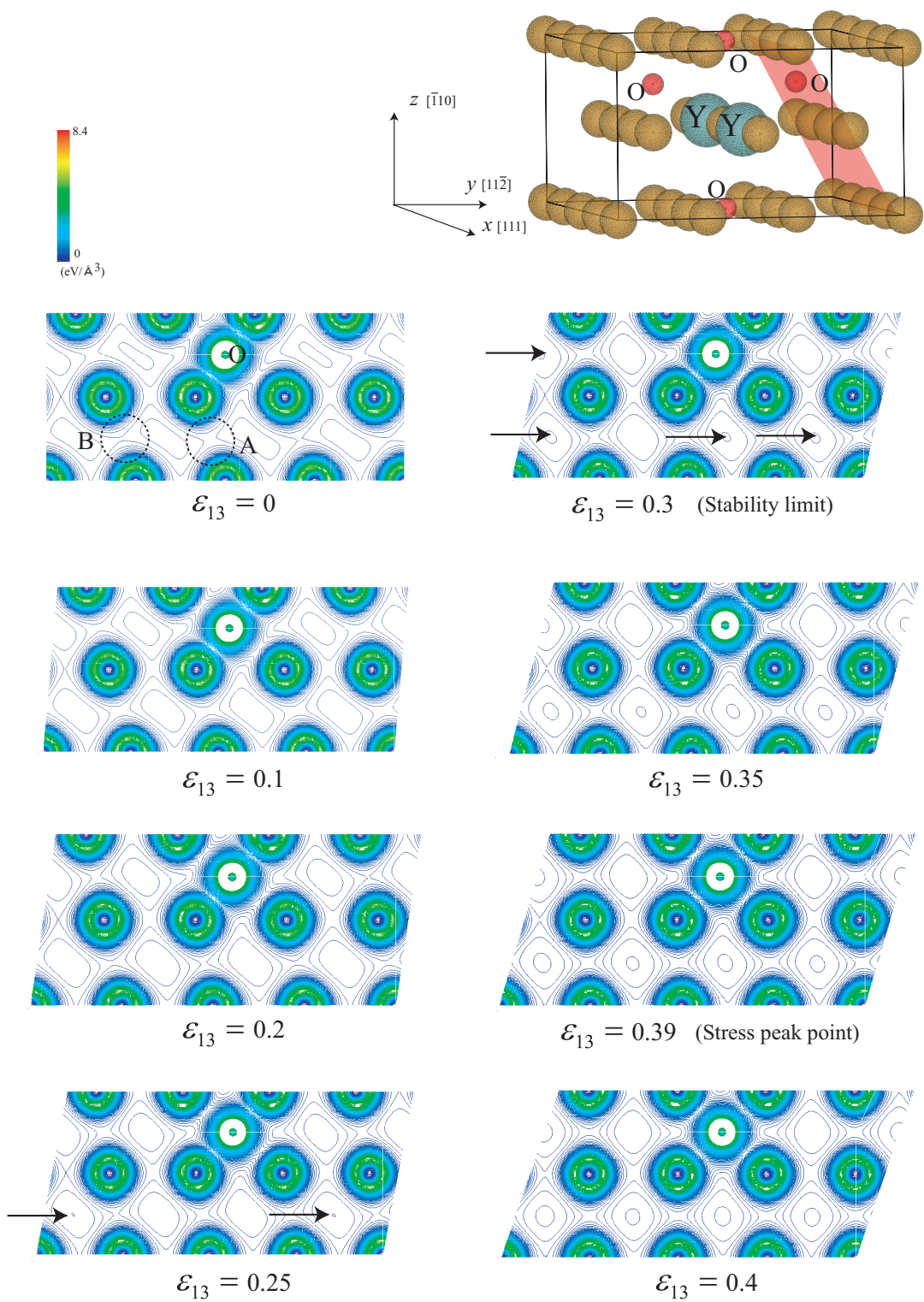


Fig.6.11 Changes in the distribution of valence electron density(S-octa2) .

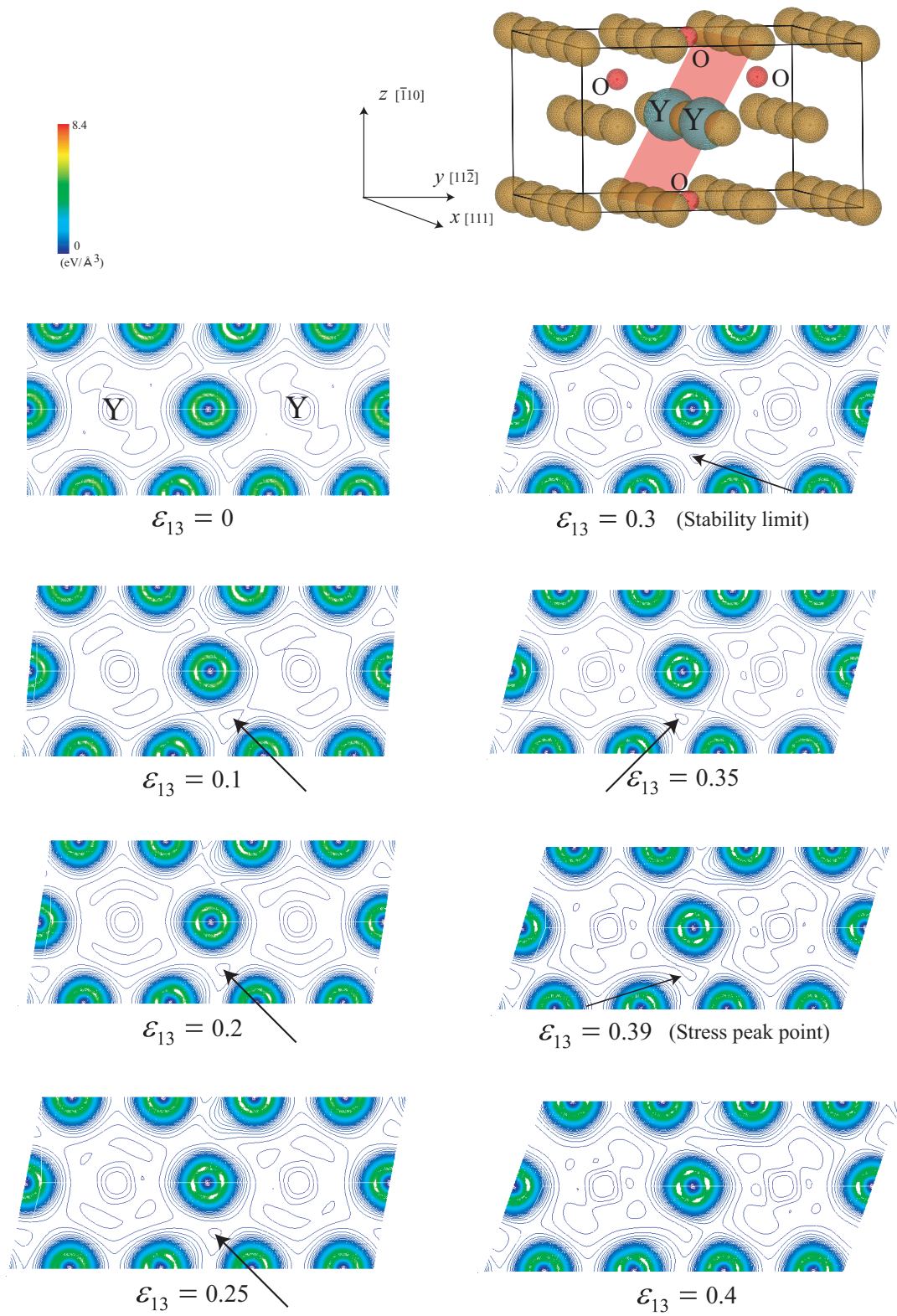


Fig.6.12 Changes in the distribution of valence electron density(S-octa2) .

## 6.3 結言

第4章でエネルギー，弾性特性，溶解熱いずれの点でも有利であった octa2 構造と同じ添加サイトに  $Y_2O_3$  を添加したモデル (octa2, S-octa2) について， $x, y, z$  軸を  $[111], [11\bar{2}], [\bar{1}10]$  方向にとり，第一原理計算による  $[111]$  方向せん断シミュレーションを行った．比較のため Fe 単元系 (Fe6 モデル) に対しても同様の解析を行った．得られた結果を以下に示す．

- (1) せん断初期の応力-ひずみ勾配は Fe6 (51.1GPa) > octa2 (49.8GPa) > S-octa2 (41.6GPa) であり， $Y_2O_3$  を添加することで剛性は低下した． $Y_2O_3$  を添加することですべり面の間隔が広がっており，これも剛性低下の一因と考えられる．
- (2) 応力-ひずみ曲線のピーク応力  $\sigma_{13}$  の大きさは Fe6 (10.48GPa) > octa2 (10.35GPa) > S-octa2 (9.31GPa) となり，ピーク応力による理想強度は  $Y_2O_3$  を添加することにより低下する．ただし，ピークひずみ  $\epsilon_{13}$  は S-octa2 ( $\epsilon_{13} = 0.39$ ) > octa2 ( $\epsilon_{13} = 0.35$ ) > Fe6 ( $\epsilon_{13} = 0.30$ ) であり，ひずみでみると  $Y_2O_3$  の添加で限界ひずみは向上する．
- (3)  $[111]$  方向に隣接する Fe 原子間距離を  $l_0$ ，ピーク応力時の  $[111]$  方向への原子の移動量  $\Delta l$  として評価したところ，Fe6 モデルは  $\Delta l/l_0 = 0.49$  となり，ピークは原子間距離をほぼ半分シフトさせた位置であった．一方，octa2, S-octa2 はそれぞれ  $\Delta l/l_0 = 0.57, 0.63$  と半分以上移動した後にピークを生じていた．
- (4)  $\det B_{ij}$  が初めて負になる格子不安定ひずみは S-octa2 ( $\epsilon_{13} = 0.30$ ) > octa2 ( $\epsilon_{13} = 0.29$ ) > Fe6 ( $\epsilon_{13} = 0.25$ ) となり，(2) のピーク応力に対する限界ひずみよりそれぞれ低下するものの大小関係は変わらない．また，引張のような Fe 単元系との大きな差はなかった．
- (5) 格子不安定点での応力は Fe6 (10.14GPa) > octa2 (10.04GPa) > S-octa2 (8.56GPa) となり， $Y_2O_3$  の含有割合が高い S-octa2 が他よりも小さくなる．

- (6) せん断変形下の価電子密度変化を調べたところ，Fe 単元系 (Fe6) において，格子不安定となるひずみ  $\varepsilon_{33} = 0.25$  では第一近接の関係にある原子間の価電子密度が低下し，第二近接の関係にある原子間の価電子密度と同程度になった．不安定後のひずみ  $\varepsilon_{13} = 0.3$  では第二近接の関係にあった原子間の価電子密度が高くなっていることから，この点ですべり面間の結合の切断・再結合を生じていることがわかる．
- (7)  $Y_2O_3$  を添加した系では，O 原子は Fe 原子の八面体中心 ((001) 面の面心位置) にあり，本来第二近接である [001] 方向の Fe-Fe 結合に強い Fe-O-Fe 結合を形成する．このため [111] 方向のせん断による第一近接 第二近接への結合の切り替えの大きな抵抗となる．一方，Y を含むすべり面では価電子密度が疎であり，格子不安定となる点ではこの面で結合の切り替わりを生じていた．



## 第7章 結論

本研究では、ODS 鋼の機械的特性、強化メカニズムの解明につながる新たな知見を得ることを目的として、bcc-Fe に  $Y_2O_3$  または  $YTiO_3$  を添加した系の第一原理計算を行い、その構造安定性を自由エネルギーや溶解熱の大小、弾性剛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、 $Y_2O_3$  を添加したモデルに対して、引張並びにせん断変形シミュレーションを行い、 $Y_2O_3$  が理想強度に与える影響を検討した。得られた結果を以下に統括する。

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、弾性剛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、 $Y_2O_3$  の bcc-Fe 中における安定構造や、力学特性の変化を O 原子の添加サイトの違いから検討するために、Fe の bcc 単位格子を  $3 \times 3 \times 3$  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、ならびに Y 原子 1 個の代わりに Ti 原子を 1 個置換した系について第一原理計算を行った。今回考慮した構造の弾性剛性係数の行列式 ( $\det B_{ij}$ ) の値は、いずれも正の値をとり「力学的に」存在し得る構造であることが示唆された。価電子密度分布をみると O 原子は八面体サイトを構成する隣接 Fe 原子と強く結合し、さらに次に隣接する Fe 原子との間にも価電子密度を増加させていた。3 個の O 原子を Fe のみで構成される八面体の中心サイトに添加した構造は、八面体の短軸方向が  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$  であり、各隣接八面体が 1 つの Fe 頂点でのみで接するため、この O 原子による結合が等方的になり、最も弾性剛性係数の異方性が小さく、O 原子の溶解熱もすべて同程度の負の値を示した。 $Y_2O_3$ ,  $YTiO_3$  のいずれを添加しても Fe 単元系より全自由エネルギーは大きくなるものの、この構造の全自由エネルギーが低い値を示しており、エネルギー、弾性特性、溶解熱いずれの点でも有利で

あることが明らかになった。

第5章では、エネルギー、弾性特性、溶解熱いずれの点でも有利であった上記の添加サイトの組み合わせに  $Y_2O_3$  を添加したモデルおよび Fe 単元系について、第一原理計算による引張シミュレーション（横ひずみ  $\varepsilon' = 0$ ）を行った。ひずみ  $\varepsilon_{33} = 0$  におけるヤング率は、 $Y_2O_3$  を添加することで低下し、応力-ひずみ曲線においてもピーク応力  $\sigma_{33}$  およびピークひずみ  $\varepsilon_{33}$  は Fe 単元系モデルが最大の値を示した。ただし、Fe 単元系は引張初期で変曲点が生じており、実際にはその点で  $\det B_{ij}$  が負になっていた。したがって、格子不安定性の観点からは理想引張強度は Fe 単元系が  $\varepsilon_{33} = 0.03, \sigma_{33} = 3.8\text{GPa}$ 、 $Y_2O_3$  を添加した系は  $\varepsilon_{33} = 0.11 \sim 0.16, \sigma_{33} = 13.9 \sim 16.8\text{GPa}$ （モデルの大小、構造緩和の有無による差）となった。 $Y_2O_3$  を添加した系の引張変形下の価電子密度分布を検討した結果、O 原子を含む八面体の短軸方向の Fe-O-Fe 結合の価電子密度が高く、この結合が  $[100], [010], [001]$  のいずれの方向にも存在するために、3 軸引張に近い  $\varepsilon' = 0$  の引張で弾性限界が向上したことが示唆された。また、構造緩和も行った系において各結合の引張による距離変化を調べたところ、 $dz^2$  原子軌道のような形状の Y-(FeO<sub>3</sub>)-Y 構造において、中心軸の Y-Fe-Y はほぼアフィン変形しているが、中心 Fe を囲む O の三角形リングは収縮することがわかった。

第6章では、 $x, y, z$  軸を  $[111], [11\bar{2}], [\bar{1}10]$  方向とするスーパーセルで、Fe 単元系ならびに第5章と等価なサイトに  $Y_2O_3$  を添加した系について、 $[111]$  方向にせん断を与えるシミュレーションを行った。

せん断初期の応力-ひずみ勾配は、 $Y_2O_3$  の含有割合が高い程低下した。応力-ひずみ曲線のピーク点は、Fe 単元系が  $\varepsilon_{13} = 0.3, \sigma_{13} = 10.5\text{GPa}$ 、 $Y_2O_3$  を添加した系は  $\varepsilon_{13} = 0.35$  または  $0.39, \sigma_{13} = 9.3$  または  $10.4\text{GPa}$ （モデルの大きさによる差）となり、 $Y_2O_3$  を添加することでピーク応力は低下するが、ピークひずみは向上した。 $[111]$  方向に隣接する Fe 原子間距離を  $l_0$ 、 $[111]$  方向への原子の移動量を  $\Delta l$  とすると Fe6 モデルは  $\Delta l/l_0 = 0.49$  でピーク応力を示しており、 $[111]$  方向に半分シフトさせた点が応力ピークに相当する。一方、 $Y_2O_3$  を添加したモデルは  $\Delta l/l_0 = 0.57$  または  $0.63$  と、半分以上シフトした点でピークを示した。格子不安定となるひずみで弾性限界を評価す

ると、いずれも応力ピークより低ひずみとなったが Fe 単元系と  $Y_2O_3$  を添加した系の大小関係は変わらず、理想強度の関係も変わらなかった。せん断変形下の価電子密度分布を調べた結果、Fe 単元系では [111] 方向のせん断によって、bcc 格子の第一近接原子が離れ、第二近接原子との原子間結合の切り替えが生じる点で格子不安定となっていた。 $Y_2O_3$  を添加した系では O 原子が bcc 格子の (001) の面心位置にあるため、[001] 方向の Fe-Fe 間（第二近接の関係にある）に強い Fe-O-Fe 結合を形成し、先の Fe 単元系で観察した結合の切り替えの抵抗となっていた。一方、Y が存在する原子面では価電子密度が疎になっており、格子不安定となる点では、この面で第一近接から第二近接への Fe-Fe 結合の切り替えを生じていた。

以上のように、本研究では bcc-Fe 中に  $Y_2O_3$  を添加し、安定な構造や力学特性を様々な観点から評価した。実際の ODS 鋼中では酸化物は数 nm の大きさで析出しており、添加元素の割合も今回の解析に比べ桁違いに小さい。したがって、より多数の原子の中で  $Y_2O_3$  の析出構造（Bixbyite 構造）を再現した評価が望ましいが、現時点では第一原理計算で直接取り扱うことは不可能である。今後、経験的なポテンシャルを用いた MC および MD 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

田仲 稔, 睦門賢憲, 屋代如月

”第一原理計算による酸化物含有 Fe の引張シミュレーションと格子不安定解析”  
第 15 回分子動力学シンポジウム, 札幌コンベンションセンター, (2010.6)

田仲稔, 古賀健治, 世木隆, 屋代如月

”第一原理格子不安定解析による酸化物含有 Fe の構造安定性ならびに理想引張強度評価”  
日本機械学会第 23 回計算力学講演会, 北見工業大学, (2010.9)

田仲稔, 古賀健治, 世木隆, 奥田隆成, 屋代如月

”Fe マトリックス中における酸化イットリウムの安定サイト探索: 第一原理格子不安定解析”  
第 1 回マルチスケールマテリアルモデリングシンポジウム (第 16 回分子動力学シンポジウム), 大阪大学コンベンションセンター, (2011.5)

田仲稔, 世木隆, 古賀健治, 屋代如月

”Fe マトリックス中における Y・Ti 酸化物の安定サイト探索: 第一原理格子不安定解析”  
日本機械学会第 24 回計算力学講演会 (CMD2011), 岡山大学 津島キャンパス, (2011.10)

md

md

cmd

cmd



md

md

cmd

cmd

## 参考文献

- (1) 井上賢紀, “酸化物分散型フェライト鋼の開発で理想の高速炉燃料被覆管材料を実現”, *JAEA ニュース*, **27**, (2011), 2.
- (2) D.K. Mukhopadhyay, F.H. Froes, D.S. Gelles, “Development of oxide dispersion strengthened ferritic steels for fusion”, *Journal of Nuclear Materials*, **258-263**, (1998), 1209-1215.
- (3) P. Pareige a, M.K. Miller, R.E. Stoller, D.T. Hoelzer, E. Cadel, B. Radiguet, “Stability of nanometer-sized oxide clusters in mechanically-alloyed steel under ion-induced displacement cascade damage conditions”, *Journal of Nuclear Materials*, **360**, (2007), 136-142.
- (4) Y. Yano, R. Ogawa, S. Yamashita, S. Ohtsuka, T. Kaito, N. Akasaka, M. Inoue, T. Yoshitake, K. Tanaka, “Effects of neutron irradiation on tensile properties of oxide dispersion strengthened (ODS) steel claddings”, *Journal of Nuclear Materials*, **419**, (2022), 305-309.
- (5) S. Ukai, M. Fujiwara, “Perspective of ODS alloys application in nuclear environments”, *Journal of Nuclear Materials*, **307-311**, (2002), 749-757.
- (6) M. Brocq, B. Radiguet, J.M. Le Breton, F. Cuvilly, P. Pareige, F. Legendr, “Nanoscale characterisation and clustering mechanism in an Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model ODS alloy processed by reactive ball milling and annealing”, *Acta Materialia*, **58**, (2010), 1806-1814.
- (7) M. Yamamoto, S. Ukai, S. Hayashi, T. Kaito, S. Ohtsuka, “Formation of residual ferrite in 9Cr-ODS ferritic steels”, *Materials Science and Engineering*, **A-527**, (2010), 4418-4423.
- (8) S. Kim, S. Ohtsuka, T. Kaito, S. Yamashit, M. Inoue, T. Asayama, T. Shobu, “Formation of nano-size oxide particles and d-ferrite at elevated temperature in 9Cr-ODS steel”, *Journal of Nuclear Materials*, **417**, (2011), 209-212.

- (9) H. Sakasegawa, "Radiation Effect on Oxide-Dispersion-Strengthened Ferritic/Martensitic Steel under Influence of Applied Stress and Improvement of Shape Stability under Irradiation", *JAEA-Research*, **53**, (2007).
- (10) H. Sakasegawa, S. Ukai, M. Tamura, S. Ohtsuka, H. Tanigawa, H. Ogiwara, A. Kohyama, M. Fujiwara, "Stability of Y-Ti complex oxides in Fe-16Cr-0.1Ti ODS ferritic steel before and after heavy-ion irradiation", *Journal of Nuclear Materials*, **373**, (2008), 82-89.
- (11) S. Ukai, S. Ohtsuka, T. Kaito, H. Sakasegawa, N. Chikata, S. Hayashi, S. Ohnuki, "High-temperature strength characterization of advanced 9Cr-ODS ferritic steels", *Materials Science and Engineering*, **510-511**, (2009), 115-200.
- (12) H. Kishimoto, R. Kasada, O. Hashitomi, A. Kimura, "Stability of Y-Ti complex oxides in Fe-16Cr-0.1Ti ODS ferritic steel before and after heavy-ion irradiation", *Journal of Nuclear Materials*, **386-388**, (2009), 533-536.
- (13) D.A. McClintock, M.A.Sokolov, D.T.Hoelzer, R.K. Nanstad, "Mechanical properties of irradiated ODS-EUROFER and nanocluster strengthened 14YWT", *Journal of Nuclear Materials*, **392**, (2009), 353-359.
- (14) R. Schaeublin, T. Leguey, P. Spatig, N. Baluc, M. Victoria, "Microstructure and mechanical properties of two ODS ferritic/martensitic steels", *Journal of Nuclear Materials*, **307-311**, (2002), 778-782.
- (15) R.L. Klueh, J.P. Shingledecker, R.W. Swindeman, D.T. Hoelzer, "Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys", *Journal of Nuclear Materials*, **341**, (2005), 103-114.
- (16) S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito, T. Narita, "Improvement of 9Cr-ODS martensitic steel properties by controlling excess oxygen and titanium contents", *Journal of Nuclear Materials*, **329-333**, (2004), 372-376.
- (17) M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S.W. Kim, T. Kaito, M. Inoue, H. Kitazawa "A new method for the quantitative analysis of the scale and composition of nanosized oxide in 9Cr-ODS steel", *Acta Materialia*, **57**, (2009), 5571-5581.

- (18) H. Kishimoto, M.J. Alinger, G.R. Odette, T. Yamamoto, “TEM examination of microstructural evolution during processing of 14CrYWTi nanostructured ferritic alloys”, *Journal of Nuclear Materials*, **329-333**, (2004), 369-371.
- (19) M.J. Alinger, G.R. Odette, D.T. Hoelzer, “On the role of alloy composition and processing parameters in nanocluster formation and dispersion strengthening in nanostructured ferritic alloys”, *Acta Materialia*, **57**, (2009), 392-406.
- (20) S. Ohtsuka, T. Kaito, M. Inoue, T. Asayama, S.W. Kim, S. Ukai, T. Narita, H. Sakasegawa, “Effects of aluminum on high-temperature strength of 9Cr-ODS steel”, *Journal of Nuclear Materials*, **386-388**, (2009), 479-482.
- (21) “スーパー ODS 鋼”, 公開特許公報, **2010-65302**, (2010).
- (22) H.M. Zibib, M. Rhee, J.P. Hirth, “On Plastic Deformation and The Dynamics of 3D Dislocations”, *Int. J. Mech. Sci.*, **40-2-3** (1998), 113-127.
- (23) V. Giessen, A. Needleman, Discrete Dislocation Plasticity, *Modeling Simulation Mater. Sci. Eng.*, **3** (1995), 689-735.
- (24) 赤星 保浩, 福田 忠生, 原田 昭治, 学術講演会講演論文集, **50**, (2001), 277-278.
- (25) Y. Aoki, A. Takahashi, M. Kikuchi, *JSME annual meeting 2006(6)*, (2006), 57-58.
- (26) B. Bako, D. Weygand, M. Samaras, J. Chen, M.A. Pouchon, P. Gumbsch, W. Hoffelner, *Philosophical Magazine*, **87** (2007), 3645-3656.
- (27) 睦門賢憲, “分子動力学法による酸化物分散強化メカニズムの検討：転位のキャッシング抵抗の評価”, 神戸大学修士論文, (2011).
- (28) 山本智, “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”, 神戸大学修士論文, (2010).
- (29) S. Ogata, J. Li, N. Hirosaki, Y. Shibutani, S. Yip, “Ideal shear strain of metals and ceramics”, *Physical Review*, **B 70**, (2004), 104.
- (30) 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.

- (31) 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.
- (32) A. Gopejenko, Y. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, A. Moslang, “Modeling of yttrium, oxygen atoms and vacancies in  $\gamma$ -iron lattice”, *Journal of Nuclear Materials*, **416**, (2011), 40-44.
- (33) A. Gopejenko, Y.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, A. Moslang, “Ab initio simulation of yttrium oxide nanocluster formation on fcc Fe lattice”, *Journal of Nuclear Materials*, **406**, (2010), 345-350.
- (34) Y. Jiang, J.R. Smith, G.R. Odette, “Formation of Y-Ti-O nanoclusters in nanostructured ferritic alloys: A first-principles study”, *PHYSICAL REVIEW*, **B 79**, (2009), 064103.
- (35) L. Barnard, G.R. Odette, I. Szlufarska, D. Morgan, “An ab initio study of Ti-Y-O nanocluster energetics in nanostructured ferritic alloys”, *Acta Materialia*, **60**, (2012), 935-947.
- (36) M. Born, Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, (1954) Oxford UP.
- (37) J. Wang, S. Yip, S.R. Phillpot, D. Wolf, *Phys. Rev. B*, **20** (1993), 4182.
- (38) M. Šob, L.G. Wang, V. Vitek, *Mat Sci. Eng. A*, **234** (1997), 1075.
- (39) D.M. Clatterbuck, D.C. Chrzan, J.W. Morris, *Phil. Mag, Lett*, **82** (2002), 141.
- (40) 屋代如月, 大穂正史, 山上勝也, 富田佳宏, *材料*, **52**, (2002), 241.
- (41) M. Černý, J. Pokluda, *J. Alloys and Compounds*, **378** (2004), 1
- (42) A.V. Krajinikov, A.N. Demidik, H.M. Ortner, *Materials Science and Engineering A*, **234** (1997), 357.
- (43) R. Schaublin, A. Ramar, N. Baluc, V. de Castro, M.A. Monge, T. Leguey, N. Schmid, C. Bonjour, *Journal of Nuclear Materials*, **351** (2006), 247.
- (44) S. Curtarolo, D. Morgan, G. Ceder, *Calphad*, **29** (2005), 163.
- (45) W.Y. Ching, N.X. Yong, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **209** (2000), 28.



- (46) W. Luo, D. Roundy, M. Cohen, J.W. Morris Tr, *Phys. Rev. B*, **66** (2002), 094110.
- (47) D.M. Clatterbuck, D.C. Chrzan, J.W. Morris Jr, *Acta Materialia*, **51** (2003), 2271.  
59.
- (48) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, (1964), 864.
- (49) W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, (1965), 1133.
- (50) J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev., B*, **23**, (1981), 5048.
- (51) キッテル, 固体物理学入門 上 第7版 (1998), 丸善.
- (52) G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter, *Phys. Rev. B*, **26**, (1982), 4199.
- (53) N. Troullier *Phys. Rev. B*, **43**, (1991), 1993.
- (54) 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.
- (55) 上田顕, コンピュータシミュレーション, (1990), 朝倉書店.
- (56) 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.
- (57) O.H. Nielsen, R.M. Martin, *Phys. Rev. B*, **32**, (1985), 3780.
- (58) P.G. Dacosta, O.H. Nielsen, K. Kunc, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **19**, (1986), 3163.
- (59) D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **4**, (1990), 7892.
- (60) L. Kleinman, D.M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.*, **48**, (1982), 1425.
- (61) 尾口多美夫, 佐々木泰造, 固体物理, **25**, (1990), 857.
- (62) C.L. Fu, K.M. Ho, *Phys. Rev. B*, **28**, (1983), 5480.
- (63) M.P. Teter, *Phys. Rev. B*, **40**, (1989), 12255.
- (64) R.D. King-Smith, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **49**, (1994), 5828.

- (65) M.J. Gillan, *J. Phys. Condens. Matter.*, **1** (1989), 689.
- (66) I. Stich, *Phys. Rev. B*, **39**, (1989), 4997.
- (67) D.M. Bylander, *Phys. Rev. B*, **42**, (1990), 1394.
- (68) F. Milstein, *Phys. Rev. B*, **3** (1971), 1130.
- (69) D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, (1972), Wiley, Newyork.
- (70) 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).
- (71) J. Wang,, J. Li, S. Yip,, S.R. Phillpot, D. Wolf, *Phys. Rev. B*, **52** (1995), 12627.
- (72) J. Li, T. Wang, *J. Phys. Condens. Matter* **10**, (1998), 9889.
- (73) G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys.Rev.B*, **54**, (1996) , 11169 .
- (74) D.C. Langreth, J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **21**, (1980), 5469.
- (75) P. Pulay, *Chem.Phys.Lett.*, **73**, (1980) , 393 .
- (76) G. Kresse, J. Furthmüller, VASP the GUIDE, (2003).
- (77) H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**, (1976), 5188.
- (78) A. Gopejenko, *25th Symposium on Fusion Technology*, (2008).
- (79) 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．浅学非才な著者が研究を続け，論文執筆を完遂することができたのも先生に親切丁寧にご指導いただいた事によるものでした．研究活動に対して幅広い視点からの御助言により，著者の狭い見解を広げて下さった田中克志教授に感謝致します．本研究を進める上で貴重な御助言・御協力をいただいた古賀健治様（株式会社コベルコ科研）をはじめ，株式会社コベルコ科研の方々に厚く御礼申し上げます．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，第一原理計算グループとして丁寧に研究についてご助言頂いた山本智氏（現・川崎重工業株式会社），ODS 研究グループとして常に助言を下さり時にお互いの意見を議論した睦門賢憲氏（現・株式会社神戸製鋼所）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谷口誠典君，山口明宏君，小楠貴治君，工藤修平君，永井和広君，中山隆史君に感謝致します．最後に学生生活において，著者が経済的・精神的困難に陥ることのないように積極的に支援してくれた両親，家族に最大限の感謝と敬意を表してここに記します．ありがとうございました．

2012年2月 田仲 稔