

金属材料の微細組織や欠陥の特性解明のための新規解析手法開発 ：局所エネルギー・局所応力の第一原理計算

産総研電池技術¹、東大生産研² 香山正憲¹、S. Kr. Bhattacharya¹、H. Wang¹、
V. Sharma¹、田中真悟¹、椎原良典²
m-kohyama@aist.go.jp

密度汎関数理論に基づく第一原理計算（平面波基底）では、エネルギーや応力がスーパーセル全体の積分値（平均値）としてしか求まらない。エネルギーや応力の局所分布が求まれば、粒界や欠陥、異相界面等からなる微細組織の安定性や力学特性を掘り下げて分析できる。エネルギー密度・応力密度を第一原理から計算する方法[1,2]が提案されているが、gauge-dependent 問題のため unique な物理量として局所エネルギー、局所応力が定義できず、応用が広がっていない。我々は、GGA-PAW 法[3]でエネルギー密度・応力密度を定式化し[4]、産総研汎用プログラム QMAS[5]に実装した。さらにエネルギー密度・応力密度内の gauge-dependent 項が積分してゼロになるような局所領域を選び、その領域でエネルギー密度、応力密度を積分することで、局所エネルギー、局所応力を unique な物理量として得る方法論を提案し[4]、計算技術開発を行ってきた。gauge-dependent 項（エネルギー密度、応力密度内の kinetic 項の対称形と非対称形の差： $\nabla^2 \rho(\vec{r})$ 、 $\nabla_\alpha \nabla_\beta \rho(\vec{r})$ ）はセル全体で積分するとゼロであるが、セル内の各局所領域 V_i でも積分がゼロとなるように局所領域を設定する：

$$\int_{V_i} \nabla^2 \rho(\vec{r}) d\vec{r}^3 = \int_{S_i} \nabla \rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}_\perp dS = 0 \quad (1) \quad \int_{V_i} \nabla_\alpha \nabla_\beta \rho(\vec{r}) d\vec{r}^3 = \int_{S_i} \nabla_\beta \rho(\vec{r}) \vec{e}_\alpha \cdot \vec{n}_\perp dS = 0 \quad (2)$$

$\rho(\vec{r})$ は価電子密度分布で、各条件式は最終的に局所領域境界 S_i での面積分形で表される。スーパーセルが(1)、(2)を満たす局所領域 V_i に分割できれば、各領域でエネルギー密度 $\varepsilon(\vec{r})$ 、応力密度 $\tau_{\alpha\beta}(\vec{r})$ を積分して局所エネルギー、局所応力が unique に求まる：

$$E_{tot}^i = \int_{V_i} \varepsilon(\vec{r}) d\vec{r} - E_{bulk} \quad (3) \quad \sigma_{\alpha\beta}^i = \frac{1}{V_i} \int_{V_i} \tau_{\alpha\beta}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4)$$

局所エネルギーは完全結晶の相当部分のエネルギー E_{bulk} に対する変化として定義する。(1)、(2)を満たす局所領域にスーパーセルを分割する方法として、表面slabの場合、layer-by-layer法[4, 6]があるが、粒界や欠陥では、Bader積分による原子毎の領域分割が適する。Bader積分では、価電子密度分布を垂直方向勾配がゼロになる境界で各原子に分割するので、(1)式の最終の面積分形と(2)式の対角和の面積分形がゼロになる。従って、Bader領域への分割により原子毎のエネルギー、応力（対角和、静水圧）が unique に決定できる。高速フーリエ変換の均一メッシュ上の価電子密度分布でBader積分を高精度に実行する方策として、Yu-Trinkleのアルゴリズム[7]を採用した。本発表では、これまでの応用例として、金属粒界の安定構造でのエネルギー・応力分布、粒界への不純物偏析の機構、粒界の引張試験、異相界面の結合状態分析、合金系の局所弾性定数などを紹介する[8, 9]。

謝辞：本研究は、京都大学構造材料元素戦略研究拠点 (ESISM)、科研費新学術領域「バルクナノメタル」22102003、計算物質科学イニシアティブ(CMSI)、JST産学共創「ハミルトニアンによる材料強度設計」の支援を受けた。

文献：[1] N. Chetty and R.M. Martin, Phys. Rev. B **45** (1992) 6074, [2] A. Filippetti and V. Fiorentini, Phys. Rev. B **61** (2000) 8433, [3] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B **50** (1994) 17953; G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59** (1999) 1758, [4] Y. Shiihara, M. Kohyama and S. Ishibashi, Phys. Rev. B **81** (2010) 075441, [5] S. Ishibashi, T. Tamura, S. Tanaka, M. Kohyama and K. Terakura, Phys. Rev. B **76** (2007) 153310, [6] Y. Shiihara, M. Kohyama and S. Ishibashi, Phys. Rev. B **87** (2013) 125430, [7] M. Yu and D.R. Trinkle, J. Chem. Phys. **134** (2011) 064111, [8] H. Wang, M. Kohyama, S. Tanaka and Y. Shiihara, J. Phys.: Condens. Matter **25** (2013) 305006; J. Mater. Sci. **50** (2015) 6864, [9] S. Kr. Bhattacharya, S. Tanaka, Y. Shiihara and M. Kohyama, J. Phys.: Condens. Matter **25** (2013) 135004; J. Mater. Sci. **49** (2014) 3980; J. Phys.: Condens. Matter **26** (2014) 355005