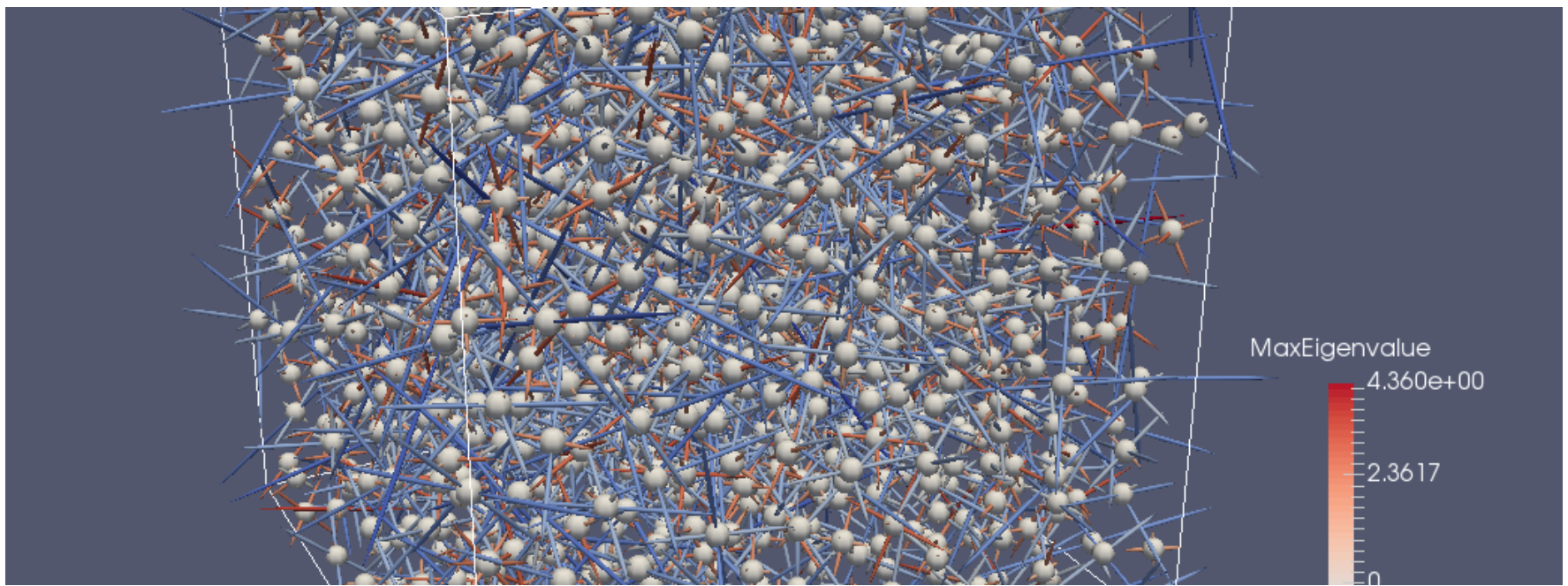


大規模第一原理計算による金属ガラスの ナノスケール変形機構の解明

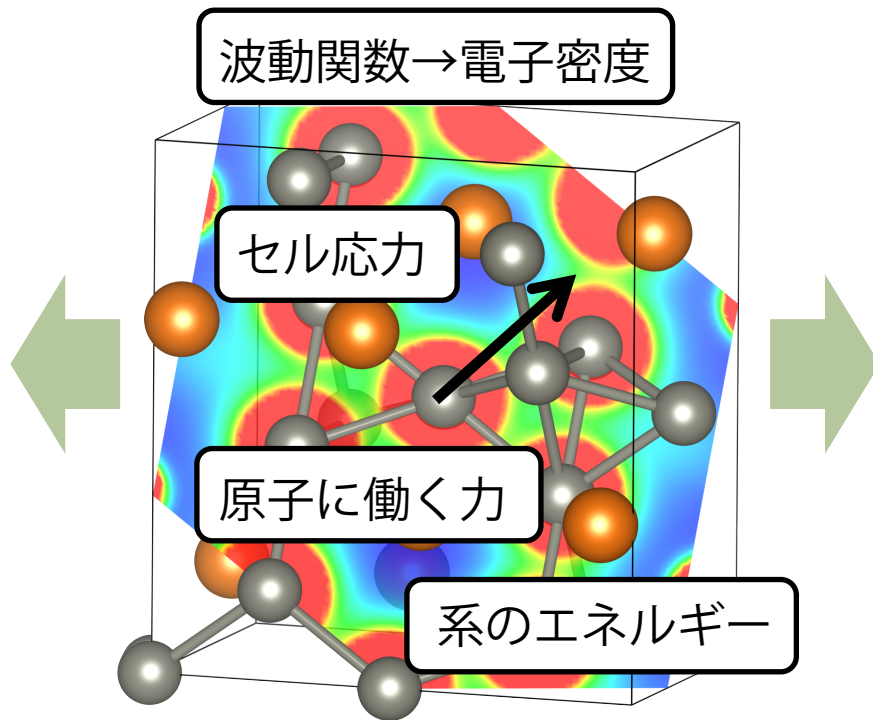
豊田工業大学大学院工学研究科

椎原 良典

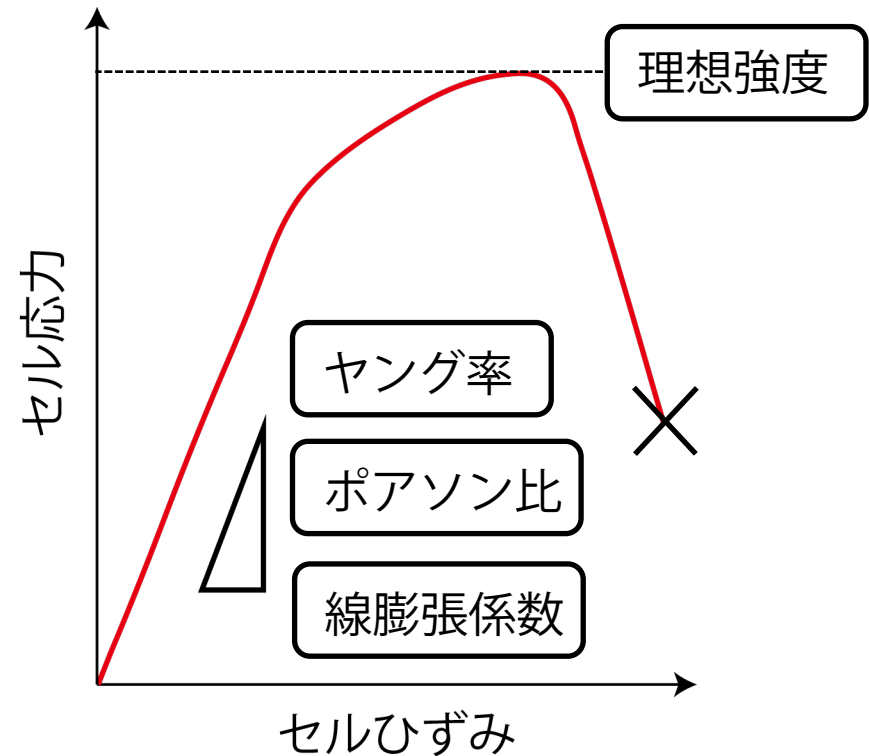


第一原理計算と材料の機械的性質

第一原理計算：量子力学に基づき電子状態を記述する波動関数を求め、エネルギーや原子間力等を計算する手法



MgZn₂合金の原子構造（周期境界条件）

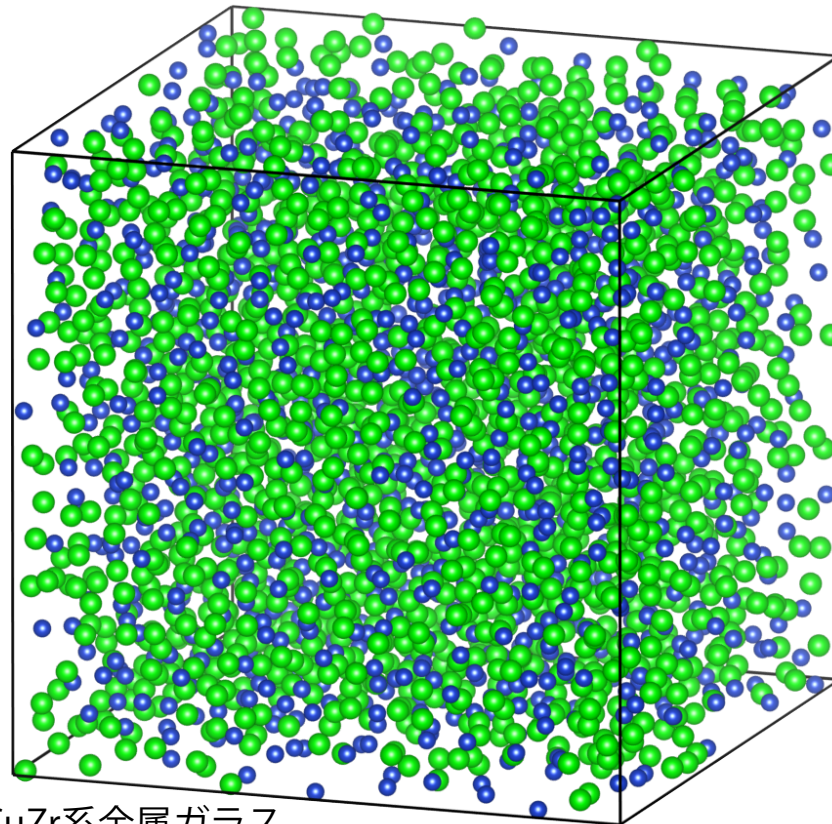


結晶の応力ひずみ線図

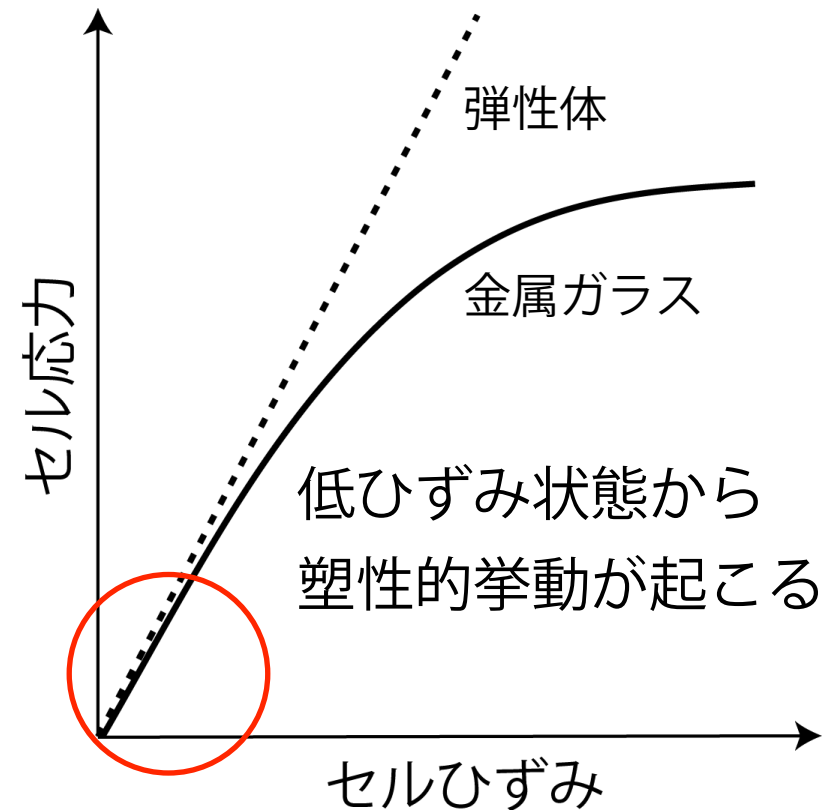
金属ガラスのナノスケール変形機構

金属ガラス：優れた機械的特性，一方，変形機構の理解は不十分

微視的な力学応答：



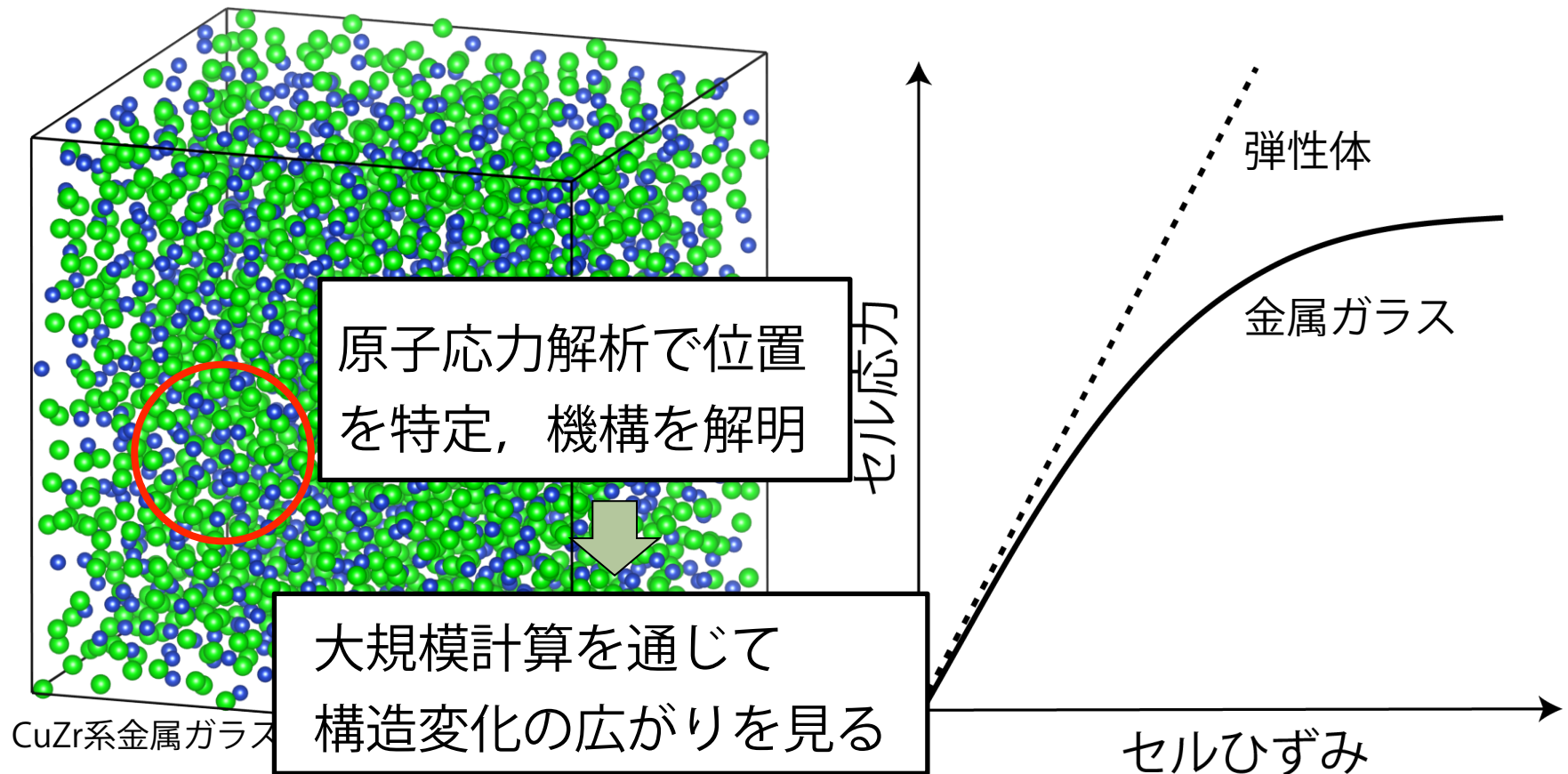
CuZr系金属ガラス



微視的視点：電子・原子構造と力学状態の相関を明らかとしたい

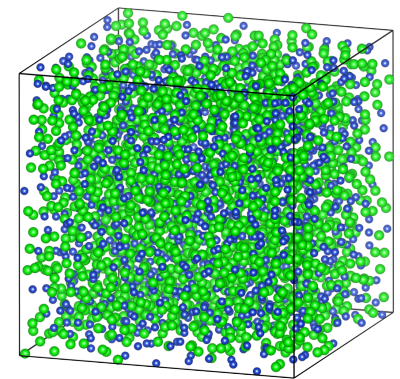
原子応力による応力緩和機構の解明

荷重下の構造緩和と応力分布変化の関係を直接捉える

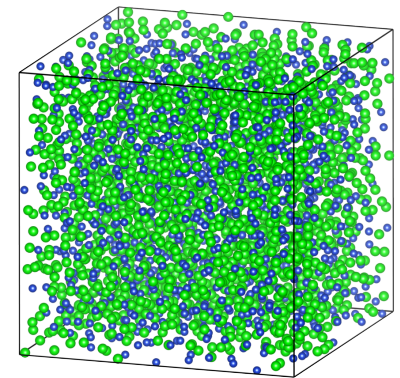


目的：第一原理原子応力解析法を開発，大規模原子系へ適用

1. 金属ガラスの原子応力計算
2. 1500原子規模金属ガラスの大規模第一原理計算



1. 金属ガラスの原子応力計算
2. 1500原子規模金属ガラスの大規模第一原理計算



第一原理計算：支配方程式

密度汎関数法による近似Schrödinger方程式

$$\hat{H}[\rho]\psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

Hamiltonian 電子密度
一電子波動関数 固有エネルギー

- 全ての電子・スピンについて解く（方程式の数は電子数 × スピン）
- Hamiltonianは電子密度依存：非線形性
- 波動関数は規格直交条件を満たす：条件付き

電子密度 $\rho = \sum_i f_i \psi_i^2$ 規格直交条件 $\int \psi_i^* \psi_j \, \mathbf{dr} = \delta_{ij}$

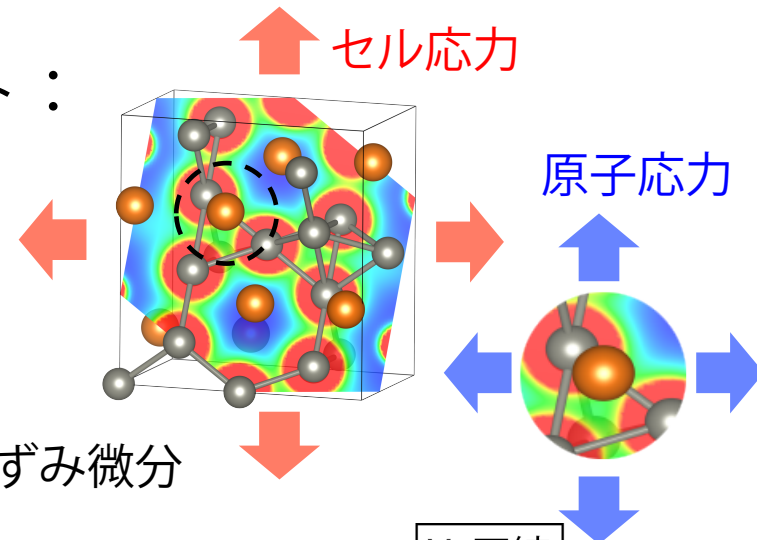
➡ 条件付き連立非線形（一般化）固有値問題を解く

第一原理原子応力計算

第一原理計算の基本的なアウトプット：
全エネルギー，力， セル応力， etc.

$$E_{\text{tot}}^{\varepsilon} = E_{\text{tot}} + \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \varepsilon_{\alpha\beta} + \dots$$

エネルギーのセルひずみ微分

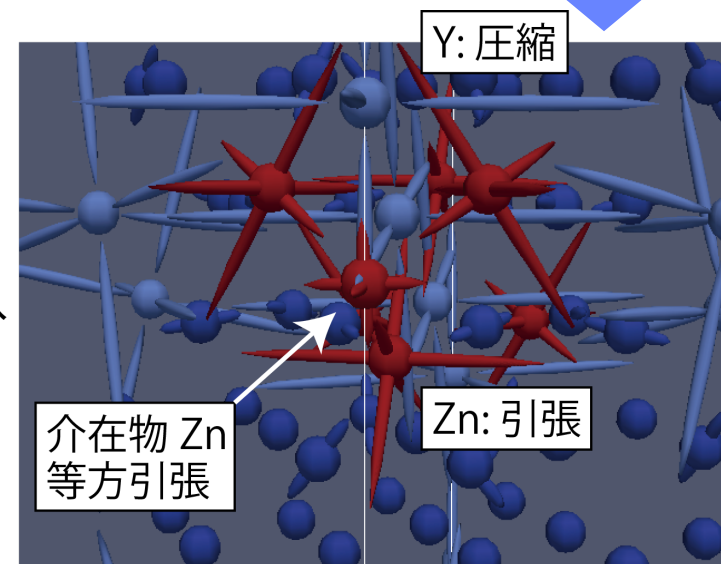


第一原理原子応力計算法を提案

$$E_{\text{tot}}^{\varepsilon} = \sum_i^{N_{\text{atom}}} E_{\text{tot},i} + \sum_i^{N_{\text{atom}}} \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial E_{\text{tot},i}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \varepsilon_{\alpha\beta} + \dots$$

原子あたりエネルギーのセルひずみ微分

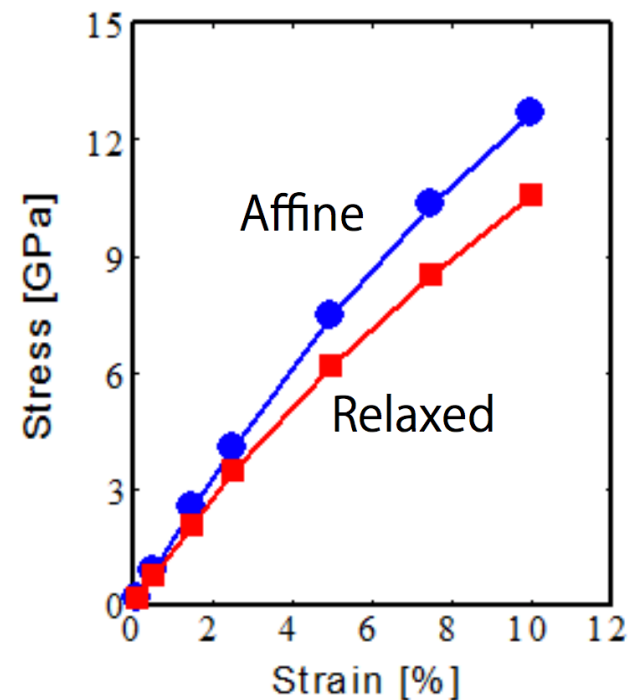
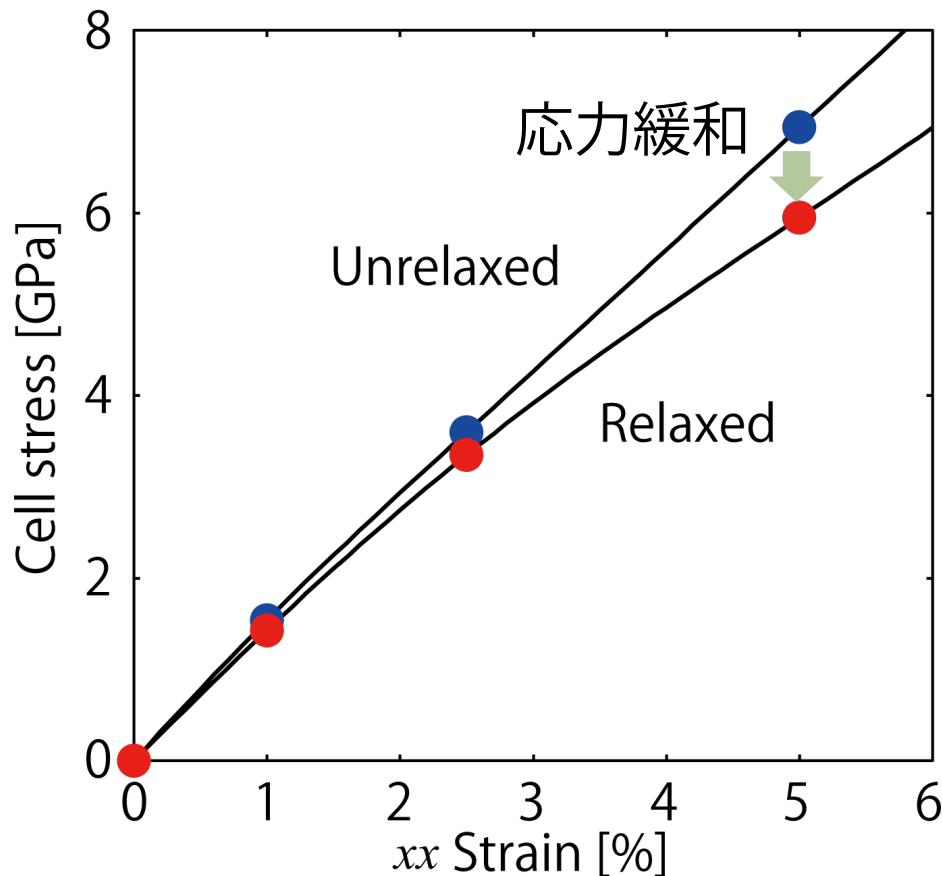
第一原理計算ソフトOpenMXに
セル応力・原子応力を実装



例：Mg合金内の介在物クラスター近傍応力分布

金属ガラスの応力緩和

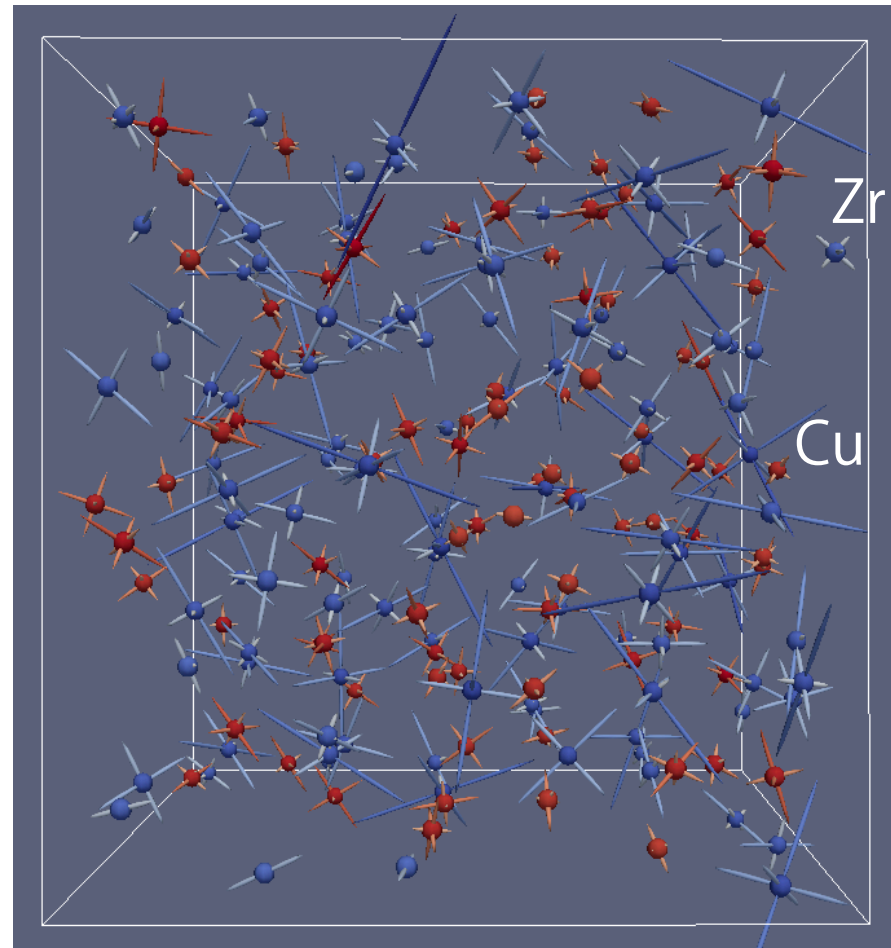
対象： $Zr_{114}Cu_{86}$ (分子動力学でメルト・急冷後にセル緩和して作成)
ひずみ0の構造を一方向に引張り，構造緩和する



参考：VASPによる $Zr_{112}Cu_{88}$
(別の構造)の結果

原子構造緩和により応力緩和が発生

原子応力テンソルのグリフ表示：主応力テンソルの図示



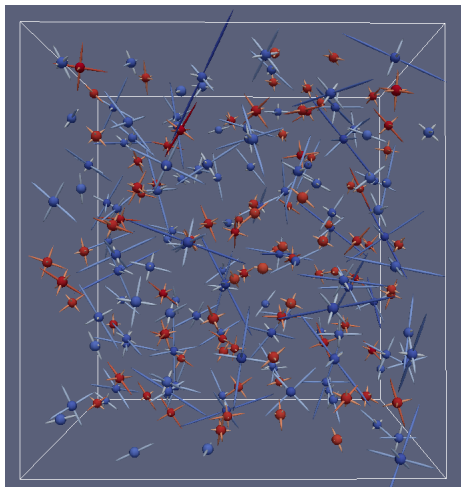
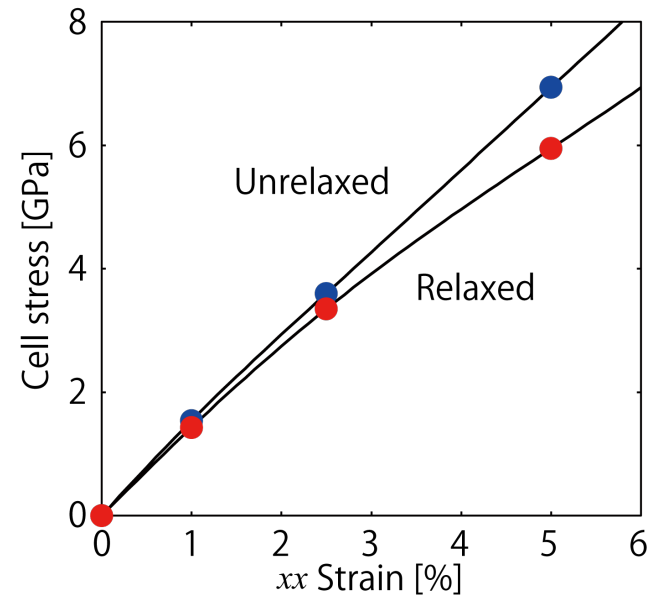
ひずみ0でも内部に応力分布は存在. Zrは圧縮, Cuは引張

セルひずみと原子応力分布

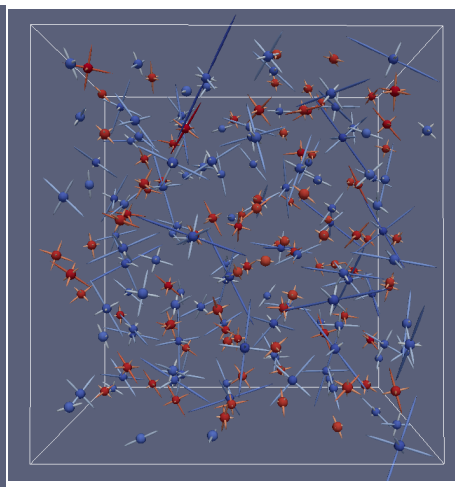
ひずみを印加しても原子応力分布にはほとんど変化が見られず

➡ 原子種固有の応力が大きいいため

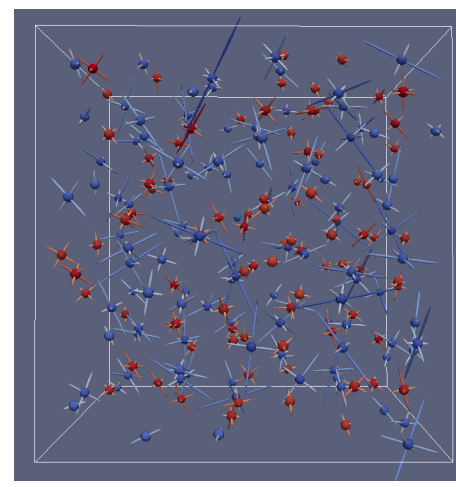
原子応力の差異で議論する必要



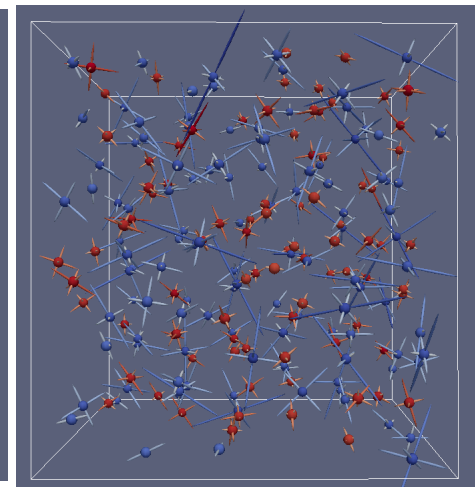
ひずみ0.0%



ひずみ1.0%(緩和)



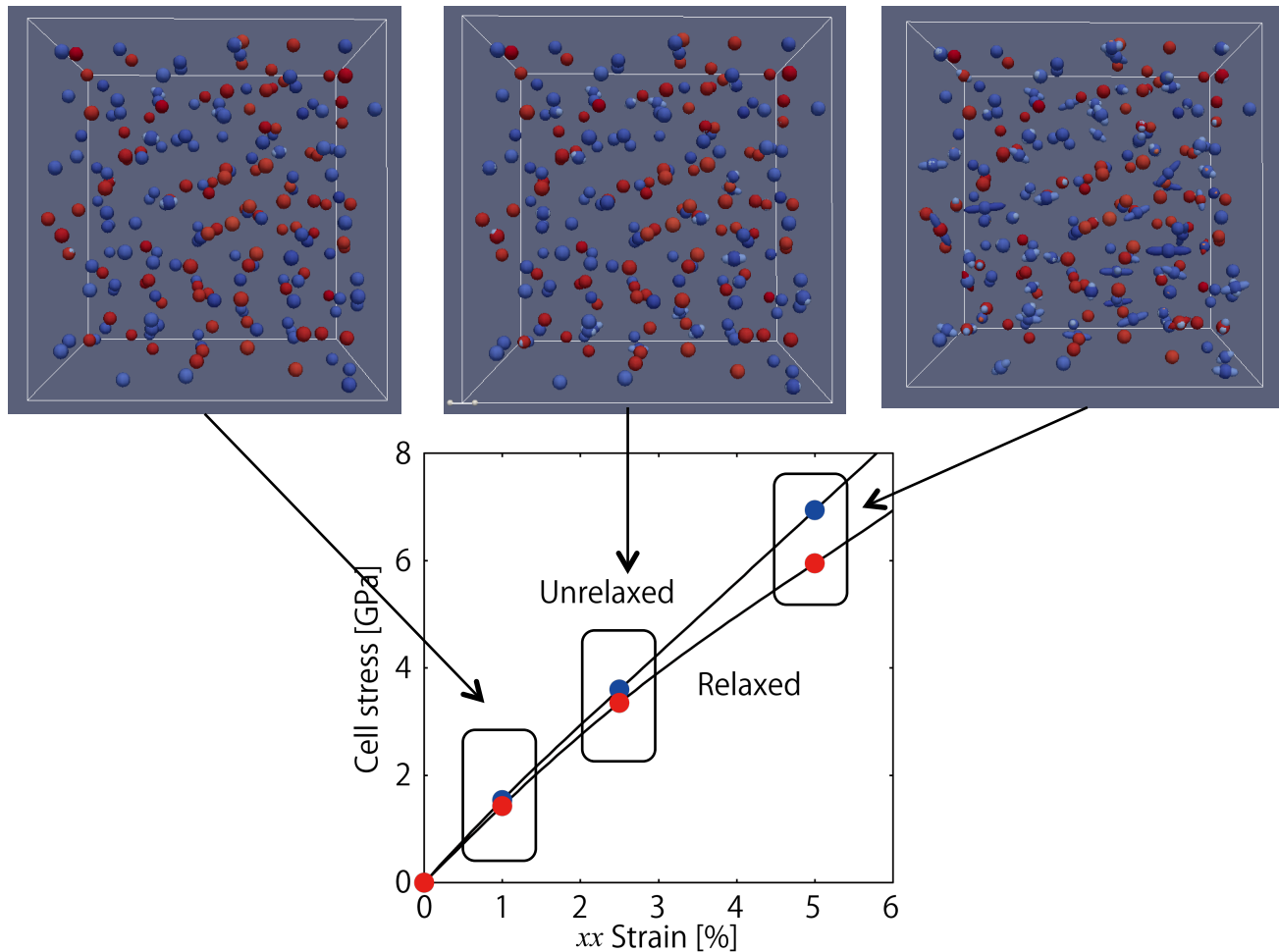
ひずみ2.5%(緩和)



ひずみ5.0%(緩和)

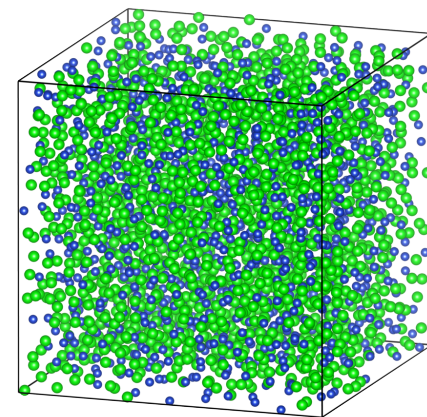
応力緩和と原子応力

x 方向ひずみ下における構造緩和前後の応力変化



原子応力計算法により、応力緩和をもたらす原子を特定可能

1. 金属ガラスの原子応力計算
2. 1500原子規模金属ガラスの大規模第一原理計算



第一原理計算：大規模系での問題

3つのループ：波動関数の求解、原子構造緩和、セル構造緩和

$$\hat{H}[\rho]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad \rho = \sum_i f_i\psi_i^2$$

密度汎関数法による近似
Schrödinger方程式

$$\mathbf{F}_j = 0$$

($j = 1, \dots, N_{\text{atom}}$)
全原子に働く力が0

$$\sigma_{ij} = 0$$

セルに生じる応力が0

波動関数 → 電子密度

セル応力

原子に働く力

系のエネルギー

大規模原子系における問題：

1. メモリ
2. 計算量が原子数の3乗
3. 反復回数が増大

Nオーダー法による
解決を模索

Nオーダー法とそのパラメータ

N : 原子数

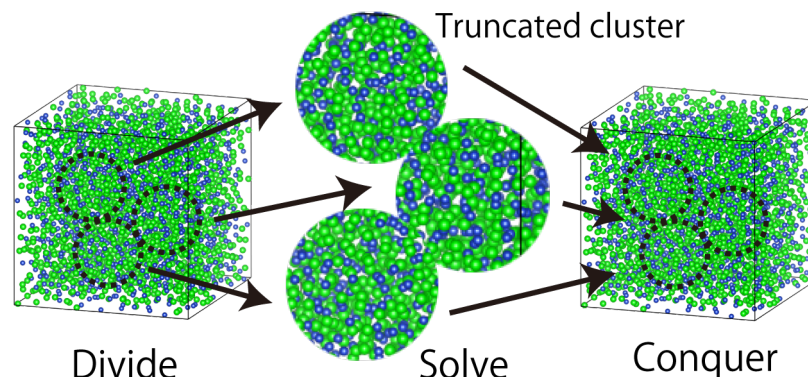
- 一般的な第一原理計算は N の3乗の計算量

$$\hat{H}[\rho]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$$

行列のサイズが N の2乗, 電子軌道数が N に比例, 計3乗

- 行列を疎行列化できれば計算オーダーを低減できる

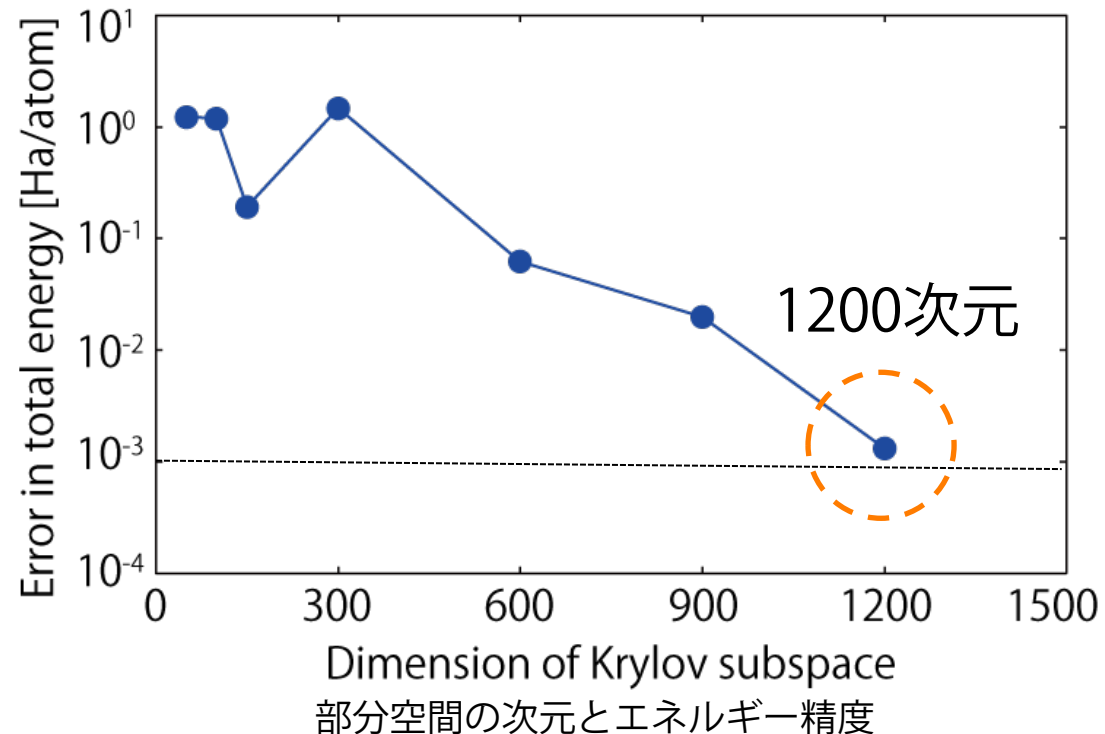
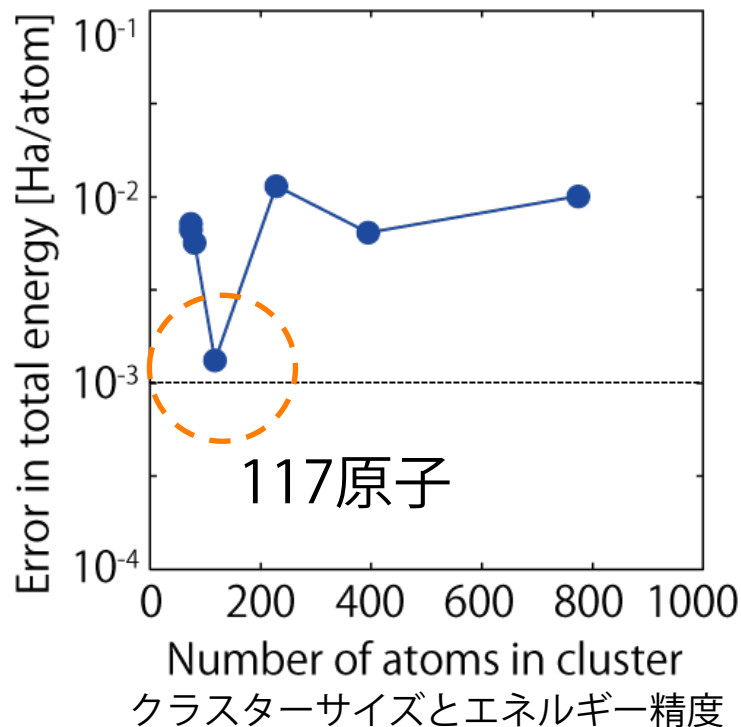
Nオーダー法のアイデア: 局所性を利用した分割統治法



- Krylov部分空間法 (Ozaki, 2006) でのパラメーター
 クラスタサイズ, 部分空間の次元 ← 調整が必要

パラメーターの決定

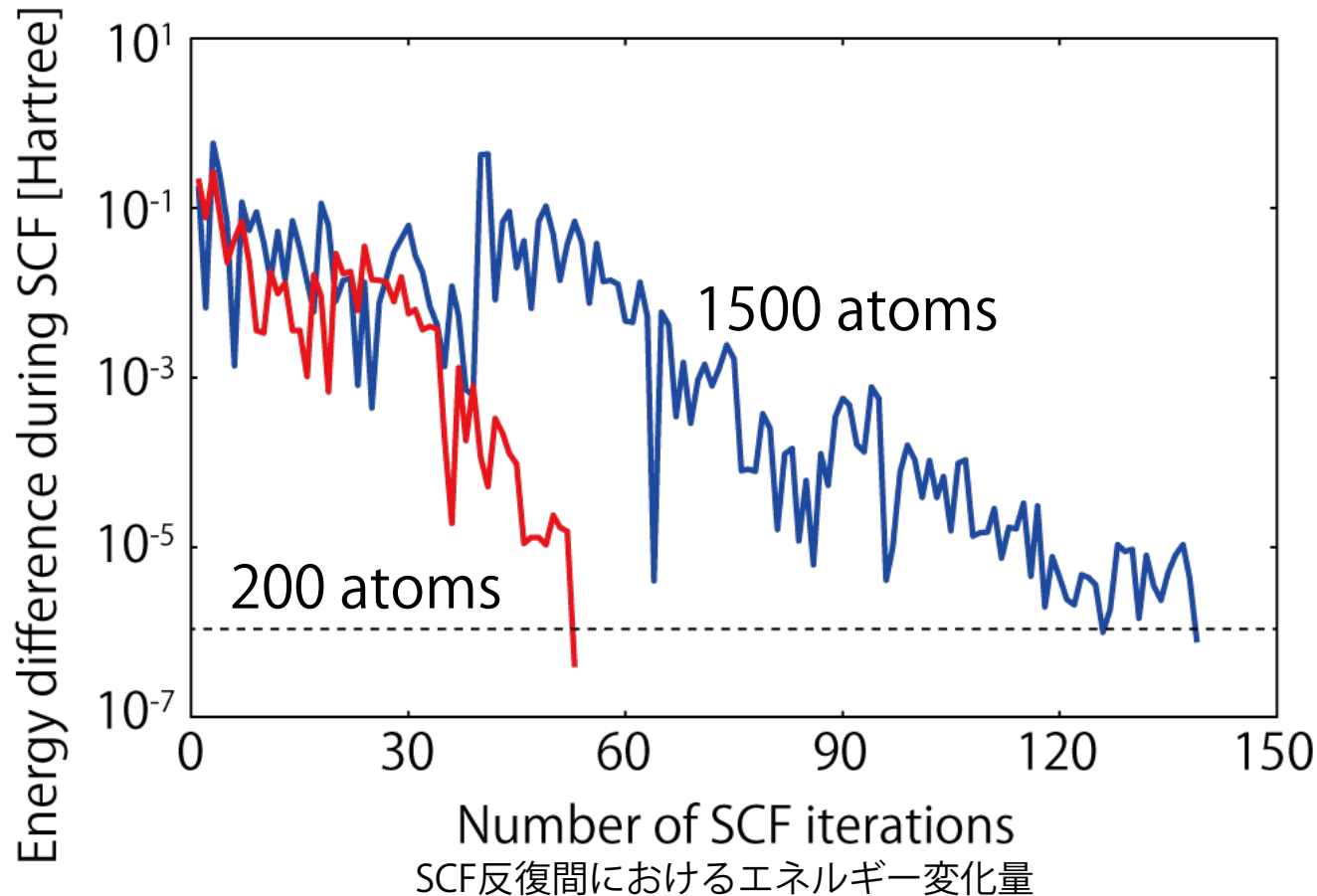
“クラスターサイズ”と“Krylov部分空間の次元”を従来計算法との誤差から決定した（200原子の計算）



- milliHartreeレベルの誤差
- 部分空間の次元の方が精度に影響大

大規模計算：収束の問題

電子密度から生じる非線形な反復計算（SCFループ）
 長波長成分が関与⇒大規模系で収束性悪化



パラメータの調整により収束解を得たが、反復回数は増大

1500原子規模金属ガラスの原子応力分布

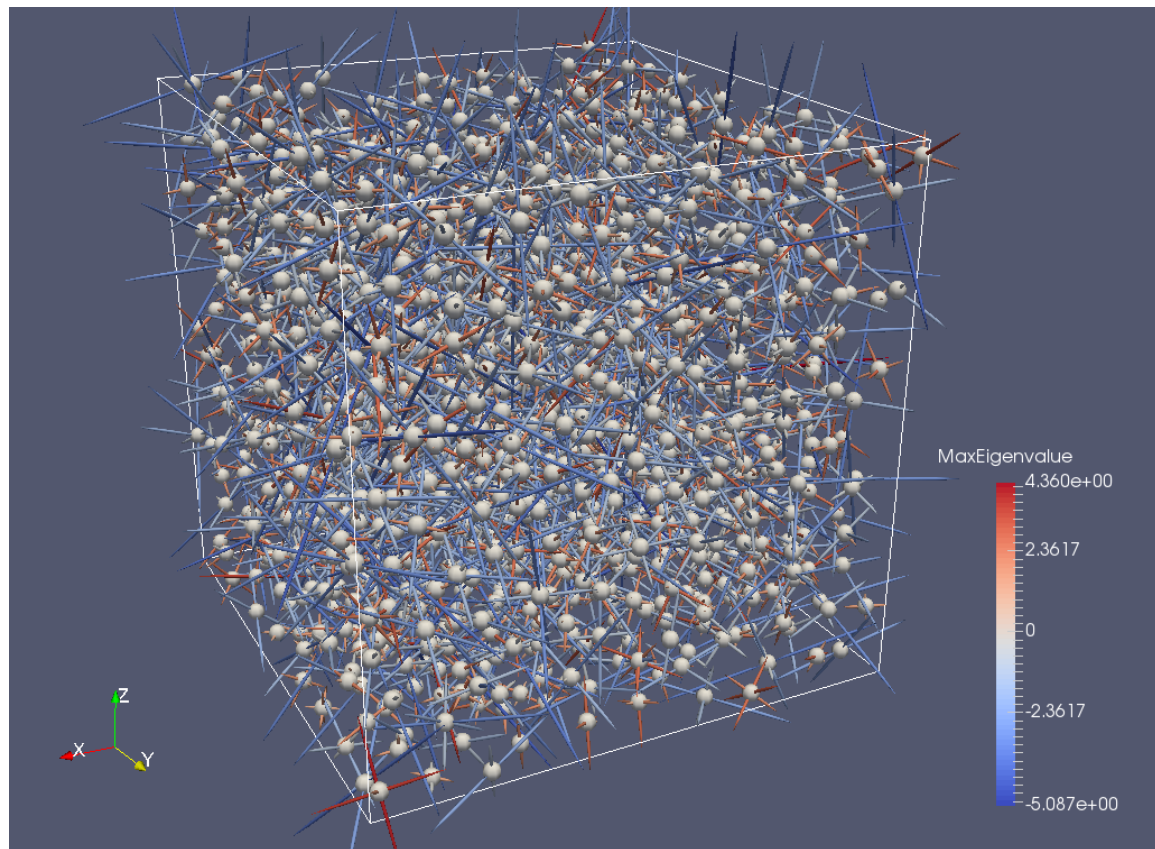


Fig: Atomic stress tensor [eV] visualized in tensor glyph.

- 電子状態，原子応力の計算に成功
- 力・セル応力が収束した結果を得るには至らず

第一原理原子応力計算法を開発し，CuZr系金属ガラスに適用した．また，Nオーダー法による1500金属ガラス計算を実施し，SCF収束解と原子応力分布を得た

- 第一原理原子応力計算

第一原理計算ソフトOpenMXに第一原理局所応力計算を実装した．

CuZr系金属ガラスの一方向変形に際して応力緩和をもたらす原子を特定した．

今後，原子構造・電子構造変化との関係を調査し，変形機構の解明を目指す．

- 大規模原子応力計算

1500原子規模金属ガラスのSCF収束解と原子応力を得たが，力とセル応力を収束させるに至らなかった．パラメータの更なる調整，高精度な分子動力学を前処理として行う等の改善を通じて所望の大規模計算を実現する．