

修士論文

アモルファス金属に対する  
経験的原子間ポテンシャルの適用性評価

p.1 ~ p.82 完

平成 19 年 2 月 9 日提出  
指導教員 泉 聡志 助教授

56193 新國 大介

# 目次

第 1 章 序論	8
1.1 アモルファス金属の研究の現状	9
1.2 本研究の目的	9
1.3 本論文の構成	10
第 2 章 シミュレーション手法	11
2.1 分子動力学法	12
2.1.1 分子動力学法におけるポテンシャル	12
2.1.2 無次元化	13
2.2 アモルファス金属の原子構造の評価手法	14
2.2.1 voronoi多面体解析	14
2.2.2 CNA(Common Neighbor Analysis)	16
2.2.3 BCC構造の判定	18
2.2.4 CSRO(Chemical Short Range Order)	19
2.2.5 平均二乗変位	20
2.2.6 動径分布関数(Radial distribution function)	21
第 3 章 GEAMポテンシャルのZr基アモルファス金属への適用性検討	23
3.1 原子間ポテンシャル	24
3.1.1 GEAMポテンシャル関数形	24
3.1.2 ジョンソンポテンシャル関数形	27
3.1.3 運動方程式	29
3.2 解析条件	31
3.3 二元系 ( $Zr_{70}Cu_{30} \cdot Zr_{70}Ni_{30}$ )	31
3.4 三元系について	37
3.4.1 GEAMポテンシャルパラメータについて	37
3.4.2 $Zr_{70}Cu_{20}Al_{10}$ および $Zr_{70}Ni_{20}Al_{10}$ (Al_1st)	37
3.4.3 $Zr_{70}Cu_{20}Al_{10}$ および $Zr_{70}Ni_{20}Al_{10}$ (Al_modified)	42
3.5 考察	45
3.6 結言	47

<b>第 4 章</b>	<b>アモルファス金属のための二体ポテンシャル関数</b>	<b>49</b>
4.1	目的	50
4.2	計算手法	50
4.2.1	ポテンシャル関数形(Cutoff関数未使用)	50
4.3	各結晶における近接原子数について	51
4.4	実数パラメータ遺伝的アルゴリズム	52
4.4.1	選択	53
4.4.2	交叉	53
4.4.3	突然変異	54
4.5	遺伝的アルゴリズムによるポテンシャルフィッティング	55
4.6	合わせ込む物性値	55
4.7	拘束条件と合わせ込む物性	56
4.8	適応度の定義	57
4.9	全体のアルゴリズム	57
4.10	解析結果(Cutoff関数未使用)	60
4.11	ポテンシャル関数形(Cutoff関数使用)	62
4.12	安定構造についての検証	68
4.12.1	MDシミュレーション	68
4.12.2	MDシミュレーション結果	68
4.13	BCC構造が安定になる機構についての考察	69
4.13.1	Cutoff距離が短い場合(Cutoff=1.39)	71
4.13.2	Cutoff距離が長い場合(Cutoff=2.12)	72
4.13.3	Cutoff距離が長い場合(Cutoff=2.55)	75
4.13.4	結言	77
<b>第 5 章</b>	<b>結論</b>	<b>78</b>

# 图目次

Fig 2.2.1 Atomic configuration of fcc and hcp structure of near-neighbors.[3].....	17
Fig 3.1.1 The iron-iron interaction potential.....	28
Fig 3.3.1 Radial distribution function of $Zr_{70}Cu_{30}$ amorphous metals ..	33
Fig 3.3.2 Radial distribution function of $Zr_{70}Ni_{30}$ amorphous metals ...	33
Fig 3.3.3 Radial distribution function of $Zr_{70}Cu_{30}$ amorphous metals ..	34
Fig 3.3.4 Radial distribution function of $Zr_{70}Ni_{30}$ amorphous metals ...	34
Fig 3.4.1 Radial distribution function of $Zr_{70}Cu_{20}Al_{10}$ metallic glass....	38
Fig 3.4.2 Radial distribution function of $Zr_{70}Ni_{20}Al_{10}$ metallic glass.....	38
Fig 3.4.3 Radial distribution function of $Zr_{70}Cu_{20}Al_{10}$ metallic glass....	39
Fig 3.4.4 Radial distribution function of $Zr_{70}Ni_{20}Al_{10}$ metallic glass.....	39
Fig 3.4.5 Radial distribution function of $Zr_{70}Cu_{20}Al_{10}$ metallic glass....	42
Fig 3.4.6 Radial distribution function of $Zr_{70}Ni_{20}Al_{10}$ metallic glass.....	42
Fig 3.4.7 Radial distribution function of $Zr_{70}Cu_{20}Al_{10}$ metallic glass ....	43
Fig 3.4.8 Radial distribution function of $Zr_{70}Ni_{20}Al_{10}$ metallic glass.....	43
Fig 3.4.9 Snapshots of $Zr_{70}Cu_{20}Al_{10}$ .....	45
Fig 3.5.1 Radial distribution function of $Zr_{70}Cu_{20}Al_{10}$ , $Zr_{70}Ni_{20}Al_{10}$ and Zr amorphous metals .....	46
Fig 3.5.2 Radial distribution function of $Zr_{70}Cu_{20}Al_{10}$ , $Zr_{70}Ni_{20}Al_{10}$ and Zr amorphous metals .....	46
Fig 4.9.1 flowchart of GA.....	59
Fig 4.10.1 Cutoff distance vs. cohesive energy of each structure .....	62
Fig 4.11.1 Cutoff function for pair potential.....	63
Fig 4.11.2 Cutoff distance vs. cohesive energy of each structure. (Dc=0.1) .....	64
Fig 4.11.3 Cutoff distance vs. cohesive energy of each structure. (Dc=0.2) .....	65
Fig 4.11.4 Cutoff distance vs. cohesive energy of each structure. (Dc=0.5) .....	66
Fig 4.11.5 Cutoff distance vs. cohesive energy of each structure. (Dc=1.0) .....	66

Fig 4.11.6 Ground state structure as a function of the model parameters ( $R_c+D_c$ ) and $D_c$ . .....	67
Fig 4.13.1 pair potential curve .....	70
Fig 4.13.2 Cutoff distance vs. normalized energy of each potential. Arrows show the distance of 1 <sup>st</sup> and 2 <sup>nd</sup> neighbor atoms in BCC crystal structure. ....	72
Fig 4.13.3 Cutoff distance vs. normalized energy of each potential. Arrows show the distance of 1 <sup>st</sup> and 2 <sup>nd</sup> neighbor atoms in BCC crystal structure. ....	73
Fig 4.13.4 BCC neighboring shells vs. energy of each potential.....	74
Fig 4.13.5 Cutoff distance vs. normalized energy of each potential. Arrows show the distance of 1 <sup>st</sup> and 2 <sup>nd</sup> neighbor atoms in BCC crystal structure. ....	75
Fig 4.13.6 BCC neighboring shells vs. energy of each potential.....	76

## 表目次

Table. 2.1.1 Non dimensional parameter.....	14
Table. 2.2.1 Typical clusters and voronoi polyhedral structures[3].....	16
Table. 2.2.2 Definitions of eight regions of bond angle cosines in which weights $x_i$ are calculated. And definitions of $\delta$ which were optimized to differentiate structures .....	19
Table. 3.1.1 Parameters for GEAM potential .....	26
Table. 3.1.2 Lattice properties of Cu, Ni, Al and Zr predicted by GEAM potentials in comparison with experimental data [12] .....	27
Table.3.1.3 Lattice properties of Fe predicted by Johnson potentials in comparison with experimental data .....	28
Table. 3.3.1 Coordination numbers and atomic distances in $Zr_{70}Cu_{30}$ amorphous alloys in comparison with experimental data[12].....	36
Table. 3.3.2 Coordination numbers and atomic distances in $Zr_{70}Ni_{30}$ amorphous alloys in comparison with experimental data[12].....	36
Table. 3.4.1 Lattice properties of Al predicted by GEAM potentials (Al_1st and Al_modified) in comparison with experimental data ..	37
Table. 3.4.2 Coordination numbers and atomic distances in $Zr_{70}Cu_{20}Al_{10}$ amorphous alloys in comparison with experimental data[12].....	40
Table. 3.4.3 Coordination numbers and atomic distances in $Zr_{70}Ni_{20}Al_{10}$ amorphous alloys in comparison with experimental data[12].....	41
Table. 3.4.4 Coordination numbers and atomic distances in $Zr_{70}Cu_{20}Al_{10}$ amorphous alloys in comparison with experimental data[12].....	44
Table. 3.4.5 Coordination numbers and atomic distances in $Zr_{70}Ni_{20}Al_{10}$ amorphous alloys in comparison with experimental data[12].....	44
Table. 4.3.1 Number of atoms about FCC, HCP and BCC neighboring shells ( r is normalized by the nearest neighbor distance.) .....	52
Table. 4.10.1 Potential parameters for each cutoff distance .....	60
Table. 4.10.2 Lattice properties of $E_0$ and $r_0$ calculated with potential parameters fitted by this work.....	61
Table. 4.12.1 Potential parameters for molecular dynamics simulations .....	68
Table. 4.12.2 the structure after relaxation by annealing .....	69

Table. 4.13.1 Contribution of 1 <sup>st</sup> and 2 <sup>nd</sup> neighbor atoms in each crystal structure to the potential energy .....	70
--	----

## 第1章 序論



## 1.1 アモルファス金属の研究の現状

アモルファス金属は、一般的な構造用材料に比べて強度、靱性などに優れており、最近のエレクトロニクスや航空宇宙などの分野における重要性の高い新材料として注目されている。

アモルファス材料自体は古くから利用されてきたものであり、例えば代表的なアモルファス材料としてはガラスなどが挙げられる。そもそもアモルファスという語句は結晶構造を持っていない不定形の物質という意味で、たとえば液体もアモルファス状態の一種であると考えられる。アモルファス金属は、この液体を急速に冷却したために内部構造が熱平衡状態に追従できなくなって、構成原子の運動や配置が凍結してしまった状態である。ガラスでは  $1 \sim 0.01 \text{K/s}$  という小さい速度で冷却してもアモルファス相が得られる。しかし、金属液体からアモルファス相を得るためには  $10^8 \sim 10^9 \text{K/s}$  というきわめて速い冷却速度が不可欠であり、1960～1970年代に発見されたアモルファス合金についても  $10^5 \text{K/s}$  以上の冷却速度を必要とする。この冷却速度の制約のためにアモルファス金属の試料厚さは約  $50 \mu\text{m}$  以下に限られていた[1]。

近年、金属ガラスと呼ばれる大形状を製造することの可能なアモルファス金属が発見された。金属ガラスは結晶化前にガラス遷移と広い過冷却液体域を示すことを特徴とし、この過冷却液体の安定化のために冷却速度は  $10^2 \text{K/s}$  以下、最大試料厚さは数mm以上となる。このため、金属ガラスは新しい金属材料としての発展が期待されている。この合金系には、(1)3成分以上の多元系であること、(2)主構成元素の原子寸法比が約12%異なっていること、(3)主構成元素が負の混合熱を有していること、という3つの特徴があり、井上3経験則と呼ばれている[1]。しかし過冷却液体の安定化の理由はまだ解明されていない。また、アモルファス金属に関する基礎的な知識もまだまだ不足している。そこで、金属ガラスの生成メカニズム解明のためにアモルファス金属に関する基礎的な研究を幅広く行うことが強く要請されている。

また、アモルファス金属の微視的構造の研究において、分子動力学に大きな期待がかかっているが、アモルファス金属や金属ガラスの物性を表現する分子動力学ポテンシャルは未だ開発段階である。そこで、分子動力学ポテンシャルに関する基礎的な研究についてもその必要性が高まっている。

## 1.2 本研究の目的

本研究では既存のポテンシャルを用いてアモルファス金属・金属ガラスの生

成シミュレーションを行い、構造パラメータを実験値と比較することにより、既存のポテンシャルの精度評価を行うこと、および既存のポテンシャルの問題点を考察することを目的とする。

### 1.3 本論文の構成

第 1 章 序論 では、本研究の背景と従来の研究について概説し、本研究の目的を示した。

第 2 章 シミュレーション手法 では、本研究に用いた計算手法について説明を行う。

第 3 章 GEAM ポテンシャルの Zr 基アモルファス金属への適用性検討では、本研究で用いたポテンシャル関数について説明を行い、解析条件について述べる。また、Zr 基アモルファス金属を生成し、GEAM ポテンシャルのアモルファス金属への適用性を評価する。

第 4 章アモルファス金属のための二体ポテンシャル関数では、本研究で行ったポテンシャルフィッティングの目的と手法について述べる。さらに、本研究で行ったポテンシャルフィッティングの結果について述べ、BCC 結晶構造の安定性についての議論を行う。

第 5 章 結論 では、本研究を通して得られた結論を総括する。

## 第2章 シミュレーション手法

## 2.1 分子動力学法

### 2.1.1 分子動力学法におけるポテンシャル

分子動力学法は、原子系を古典的な力学法則に支配される多質点系としてモデル化し、その運動方程式を数値的に解析することにより原子配置の時系列データを得て、物質系の巨視的特性を評価する方法である。分子動力学法では、原子間に働く力を全ポテンシャルエネルギー の空間勾配として計算される。このポテンシャルエネルギーを原子の位置の関数として記述したものがポテンシャル関数である。通常は弾性定数、格子定数、凝集エネルギー、原子空孔の形成エネルギーなど、実験から得られた材料の基本的特性を、なるべく多く再現できるように決定されている。このポテンシャルが、2個の原子間の距離のみを独立変数として定義されるものを2体ポテンシャルという。

2体ポテンシャルはこれまでに Lennard-Jones ポテンシャル、Hard sphere ポテンシャル、Born-Mayer ポテンシャルなど多くの関数形が提案されており、その簡便性から広く用いられている。しかしながら2体ポテンシャルを用いた場合には、通常は凝集エネルギーの  $1/3$  とされる原子空孔形成エネルギーが凝集エネルギーと等しくなることや、Cauchy の関係が成立してしまい立方晶の異方性を表現できないこと、などといった不都合が生じる。そこでこの点を改善するために、そして材料特性をより精度よく再現するために、2体力項と多体力項からなる多体ポテンシャルが提案されている。多体ポテンシャルの代表的なものには、原子埋め込み法(Embedded Atom Method)や FS(Finnis-Sinclair)ポテンシャルなどがある。本研究では、ポテンシャル関数の違いがアモルファス構造に及ぼす影響を検討するため、2体ポテンシャルである Lennard-Jones ポテンシャルと多体ポテンシャルである FS ポテンシャルを用いる。その関数形など、詳しくは第3章にて述べる。

本論文では分子動力学法についての説明は必要最低限に留め、本研究において特徴的であると思われるアモルファス金属の構造評価の手法、およびシミュレーションを行う際に用いたポテンシャル関数についての説明を詳しく述べることにする。本研究では主に文献[2]を参考にしてシミュレーションを行ったので、分子動力学法についての詳しい説明はそちらを参考にしてもらいたい。

## 2.1.2 無次元化

本研究では、物理量を全て無次元化し、計算結果に一般性を持たせている。行った無次元化を以下に示す。また、無次元化の際に用いたパラメータを Table. 2.1.1 に示す。

$$\text{距離} \quad x^* = \frac{x}{d} \quad \left( r^* = \frac{r}{d} \right) \quad (\text{式 2.1.1})$$

$$\text{質量} \quad m^* = \frac{m}{m_{sta}} \quad (\text{式 2.1.2})$$

$$\text{時間} \quad t^* = \frac{t}{d \sqrt{\frac{m_{sta}}{eV}}} \quad (\text{式 2.1.3})$$

$$\text{速度} \quad v^* = \frac{v}{d \sqrt{\frac{eV}{m_{sta}}}} \quad (\text{式 2.1.4})$$

$$\text{力} \quad F^* = \frac{F}{\frac{eV}{d}} \quad (\text{式 2.1.5})$$

$$\text{加速度} \quad a^* = \frac{a}{\frac{eV}{m_{sta}d}} \quad (\text{式 2.1.6})$$

$$\text{温度} \quad T^* = \frac{T}{\frac{eV}{k_B}} \quad (\text{式 2.1.7})$$

$$\text{圧力(応力)} \quad \sigma^* = \frac{\sigma}{\frac{eV}{d^3}} \quad (\text{式 2.1.8})$$

$$\text{ポテンシャル} \quad \Phi^* = \frac{\Phi}{eV} \quad (\text{式 2.1.9})$$

Table. 2.1.1 Non dimensional parameter

m <sub>sta</sub>	質量の無次元パラメータ	1.00 × 10 <sup>-26</sup> (kg)
k <sub>B</sub>	ボルツマン定数	1.38062 × 10 <sup>-23</sup> (J/ K <sup>-1</sup> )
eV	1 electron Volt	1.60219 × 10 <sup>-19</sup> (J)
d	原子径の無次元パラメータ	1.00 × 10 <sup>-10</sup> (m)

例えば応力の場合、無次元数 \*に 160.22 をかけると[GPa]の値になる。

## 2.2 アモルファス金属の原子構造の評価手法

実験では原子1つ1つの位置情報を正確に測定することが困難であるため、その構造を評価することは難しい。しかし分子動力学法では全原子の位置情報は常に計算されており、全原子の位置情報が時系列データとして得られる。このため、分子動力学法では局所構造の解析を比較的容易に行うことができる。

本節では、本研究に用いた解析手法について説明する。

### 2.2.1 voronoi 多面体解析

特定の原子とその周囲の原子の並びかたを評価する手法としてよく用いられるのがVoronoi多面体解析である[3]。ある着目している原子とその近接原子との間に2等分面を作っていけば、その原子を取り囲む閉曲面からなる多面体が一意に定まる。この多面体をVoronoi多面体と呼び、有限個の多角形面からなる。具体的には以下のようにして、原子の位置情報からVoronoi多面体を求めることができる。

任意の原子*i*の座標ベクトルをR<sub>*i*</sub>とすると、Voronoi多面体 *i*は次の条件を満

足する座標点  $r$  の集合である。

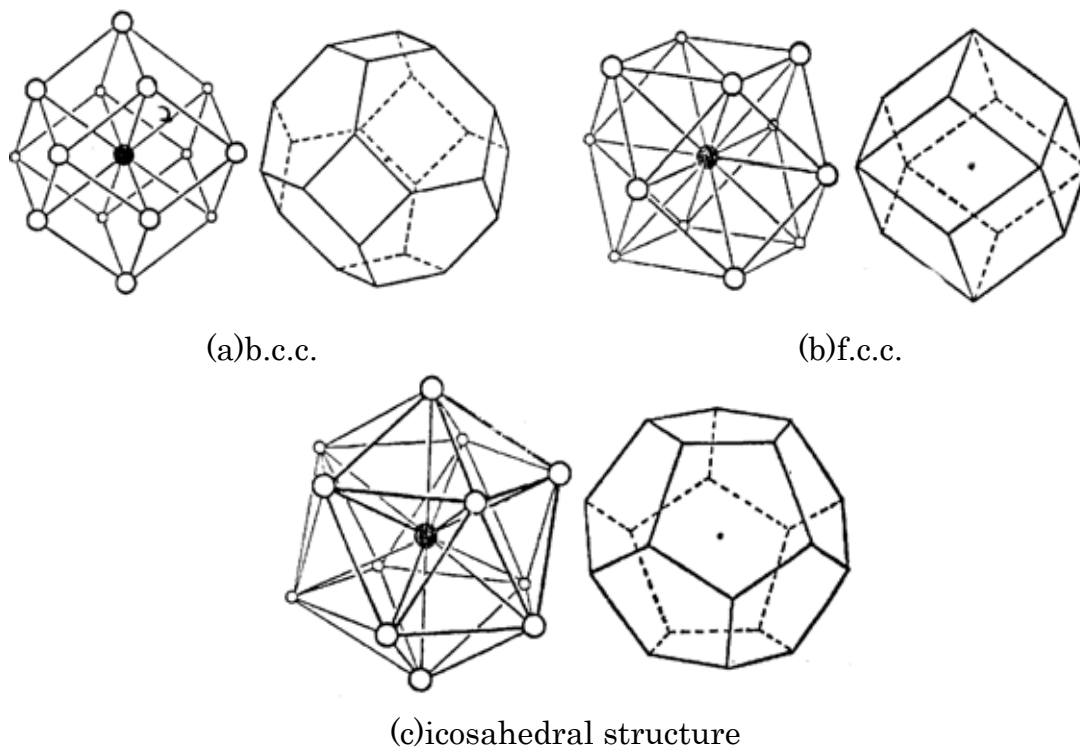
$$\Omega_i = \left\{ r \mid f_i(r, R_j) \leq 0, \quad 1 \leq j (\neq i) \leq N \right\} \quad (\text{式 2.2.1})$$

$$f_i(r, R_j) \equiv (R_j - R_i) \cdot r - \frac{R_j^2 - R_i^2}{2} \quad (\text{式 2.2.2})$$

(式 2.2.1)の右辺の条件は、中心の原子  $i$  と他の任意の原子  $j$  を結ぶ二等分面の原子  $i$  側という意味である。原子の座標  $\{R_j\}$  がどのように分布していても、(式 2.2.1)の空間点集合  $\Omega_i$  は閉じた凸多面体となる。この凸多面体が Voronoi 多面体である。

この多面体を構成する多角形面の辺の数と面の数の分布、および Voronoi 多面体の体積から、中心原子とその周囲の原子との空間的配置の特徴を知ることができる。特に、構成される多角形の種類とその個数によってその幾何学的特徴を表現することができ、簡単のために個々の多面体を構成する面の形と個数によって  $(n_3, n_4, n_5, n_6)$  Voronoi 多面体と表記されることが多い。本研究でもこの表記を用いる。ここで、 $n_3, n_4, n_5, n_6$  はそれぞれ 3, 4, 5, 6 角形の面の数である。

Fig.2.2.1 - 1(a)および(b)に典型的な結晶構造の隣接原子配置とそれぞれの中心原子の配置を示す。いずれも左側に隣接原子配置を、右側にその Voronoi 多面体を示している。見やすくするために、Voronoi 多面体は約 2 倍に拡大してある。



**Table. 2.2.1 Typical clusters and voronoi polyhedral structures[3]**

これらの Voronoi 多面体の中で、特に Fig.2.2.1 - 1(c)に示されているものに注目する。これは、中心原子と正二十面体の頂点に配置された 12 個の原子とが作る(0,0,12,0)Voronoi 多面体である。この多面体は 5 回対称性を持ち隙間なく空間を埋め尽くすことが不可能で、これのみでは長距離秩序を作ることができない。この(0,0,12,0)Voronoi 多面体が空間中に広く分布し、連結しあっているものがアモルファス構造の本質と考えられている[1][3]。

本研究では、(0,0,12,0)Voronoi 多面体の个数、また完全な(0,0,12,0)Voronoi 多面体でなくとも 6 面以上の 5 角形面からなる多面体の数を調べることで、アモルファス構造の検討を行った。

### 2.2.2 CNA(Common Neighbor Analysis)

CNAは、着目原子 A とその隣接原子 B に対して、その結合状態のパターンを四つの指標(I, J, K, L)を用いて識別する手法である[4]。識別方法は以下の通りである。

1 番目の指標 I は、原子 A と隣接原子 B が結合しているならば 1、していない



ならば2とする。2番目の指標Jは、原子Aと原子Bに共通して結合する原子の数とする。3番目の指標Kは、共有する原子同士が結合している場合の、結合数とする。4番目の指標Lは、共有する原子同士が結合している場合の、結合状態の独立している数となる。

本研究では、原子Aと原子Bの原子間距離がカットオフ距離  $r_{cut}$  より小さいときに、原子Aと原子Bは結合状態にあると定義した。カットオフ距離  $r_{cut}$  はfcc結晶の動径分布関数を用いて決定する。動径分布関数については、2.2.5で述べる。以下に、具体的にfcc構造とhcp構造を識別する方法について説明する。

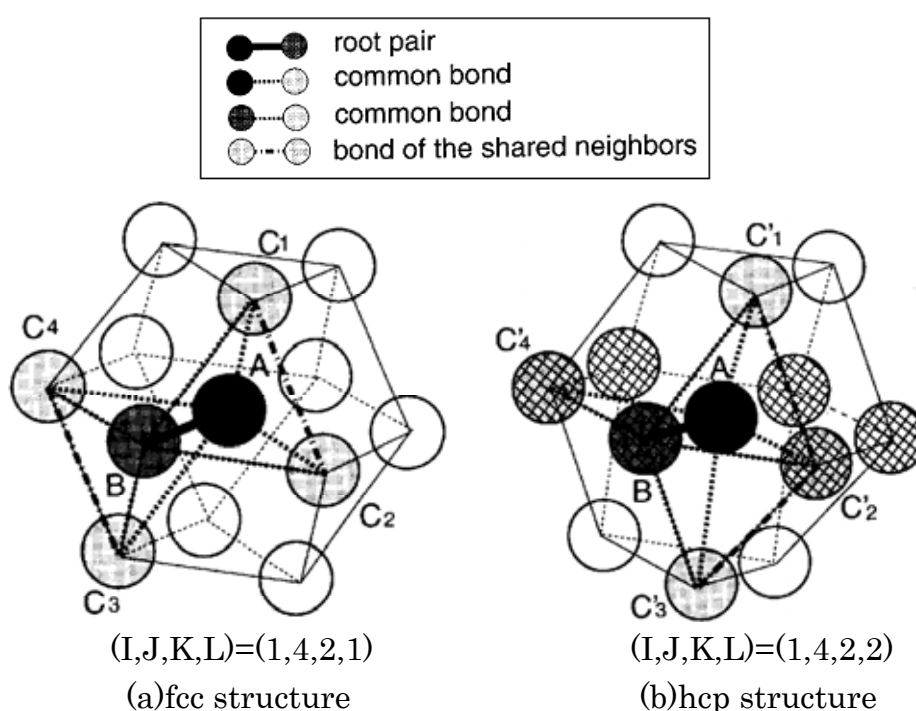


Fig 2.2.1 Atomic configuration of fcc and hcp structure of near-neighbors.[3]

まず、fcc構造の識別について述べる。Fig 2.2.1 左側にfcc構造の着目原子とそれに隣接する 12 個の原子を示す。着目原子Aと隣接原子Bは結合状態にあるので、 $I=1$ となる。このとき、着目原子Aと隣接原子Bに共通して結合している原子Cは四つ存在するので、 $J=4$ となる。次に指標Kを考える。この四つの共有する原子 $C_1 \sim C_4$ のうち、 $C_1 - C_2$ 、 $C_3 - C_4$ は結合しているので、 $K=2$ となる。また、 $C_1 - C_2$ 、 $C_3 - C_4$ の結合の形は同じなので、 $L=1$ となる。これで、四つの指標I,J,K,Lが求まり、着目原子Aとその隣接原子Bに対して $(I,J,K,L) = (1,4,2,1)$ となる。残りの 11 個の隣接原子をBとして、同様にI,J,K,Lを求めると、

全て(1,4,2,1)の結合状態にあることが分かる。

同様にして hcp 構造について考える。Fig 2.2.1 右側に hcp 構造の着目原子とそれに隣接する 12 個の原子を示す。hcp 構造では隣接原子 B をクロス模様のない原子と考えると、(1,4,2,1)の結合状態となる。次に、クロス模様の原子を隣接原子 B とすると、原子 A と B の共有する原子 C' の数は四つなので、 $J=4$  となる。この四つの共有原子  $C'_1 \sim C'_4$  のうち、 $C'_1 - C'_2$ 、 $C'_2 - C'_3$  は結合しているので、 $K=2$  となる。ここで、共有原子は  $C'_1 - C'_2 - C'_3$  と  $C'_4$  に分けて考えることができ、それぞれの結合状態は独立しているので、 $L=2$  となる。よって、 $I, J, K, L$  が求まり、 $(I, J, K, L) = (1, 4, 2, 2)$  となる。他のクロス模様の原子も同様に(1,4,2,2)の結合状態にある。

このように(1,4,2,1)の結合状態を 12 個有している場合に着目原子 A は fcc 構造を示しており、(1,4,2,1)の結合状態と、(1,4,2,2)の結合状態を 6 個ずつ有している場合には hcp 構造を示していることになる。

本研究では fcc 構造と hcp 構造の判別に CNA を利用し、原子がアモルファス構造を持っていること、あるいは結晶化の確認のために用いた。また、本研究では CNA 解析による判別を voronoi 多面体解析による判別よりも優先している。つまり、CNA 解析によって結晶構造と判別されれば着目原子 A は結晶構造であるものとし、その場合 voronoi 多面体解析の結果は考慮しないものとする。

### 2.2.3 BCC 構造の判定

2.2.2 で説明した CNA 解析の導入により、FCC 構造と HCP 構造の判別を行うことが出来る。しかしながら、BCC 構造については CNA 解析を用いて判別することは出来ない。そこで本研究では配位数と結合角をパラメータとして、以下の手順で BCC 構造の判定を行う[5]。

(1) 近接 6 原子の平均距離  $r_0^2 = \sum_{j=1}^6 \frac{r_{ij}^2}{6}$  を求める。

(2)  $r_{ij}^2 < 1.45r_0^2$  および  $r_{ij}^2 < 1.55r_0^2$  を満たす近接原子の個数  $N_0$  を求める。

(3) (2) を満たす近接原子の全ての組み合わせ  $\frac{N_0(N_0-1)}{2}$  通りに対して、 $\cos \theta_{ijk}$  を求める。

(4)  $\cos \theta_{ijk}$  から、Table. 2.2.2 を参考に  $x_I$  を求める。

- (5)  $N_0 < 11$  または、 $x_0 > 0$  を満たす原子について、その構造を求める。
- (6)  $x_0 = 7$  を満たす原子をBCC構造、 $x_0 = 6$  を満たす原子をFCC構造、 $x_0 = 3$  を満たす原子をHCP構造と判別する。
- (7)  $\cos \theta_{ijk}$  から、Table. 2.2.2 を参考に  $\theta_{ijk}$  を求める。
- (8)  $\cos \theta_{ijk} < 0.1$  を満たす  $\theta_{ijk}$  が無い場合、その構造は不明であるものとする。
- (9)  $\cos \theta_{ijk} < \cos \theta_{ep}$  および、 $10 < N_0 < 13$  を満たす場合、BCC構造と判別する。
- (10)  $N_0 > 12$  の場合、その構造は不明であるものとする。 $N_0 = 12$  かつ  $\cos \theta_{ijk} < \cos \theta_{fcc}$  の場合はHCP構造と判別する。 $N_0 = 12$  かつ  $\cos \theta_{ijk} < \cos \theta_{hcp}$  の場合はFCC構造と判別する。
- 本研究では、(9) までの手順を利用して BCC 構造の判別を行った。

Table. 2.2.2 Definitions of eight regions of bond angle cosines in which weights  $x_i$  are calculated. And definitions of  $\theta_{ijk}$  which were optimized to differentiate structures

	Minimum	Maximum	Ideal		
	$\cos \theta_{ijk}$	$\cos \theta_{ijk}$	BCC	FCC	HCP
$x_0$	-1.0	-0.945	7	6	3
$x_1$	-0.945	-0.915	0	0	0
$x_2$	-0.915	-0.755	0	0	6
$x_3$	-0.755	-0.705	36	24	21
$x_4$	-0.195	0.195	12	12	12
$x_5$	0.195	0.245	0	0	0
$x_6$	0.245	0.795	36	24	24
$x_7$	0.795	1.0	0	0	0
bcc	$0.35 x_4 / (x_5 + x_6 + x_7 - x_4)$				
cp	$0.61  1 - x_6 / 24 $				
fcc	$0.61 ( x_0 + x_1 - 6  + x_2) / 6$				
hcp	$( x_0 - 3  +  x_0 + x_1 + x_2 + x_3 - 9 ) / 12$				

## 2.2.4 CSRO (Chemical Short Range Order)

CSROは短距離秩序の評価の指標となるパラメータであり、原子Aおよび原子

Bからなる二元系の合金では次のように定義される[6]。

$$CSRO = 1 - \frac{N_{AB}}{NC_B} \quad (\text{式 2.2.3})$$

ここで、 $N_{AB}$ は原子Aと結合している原子Bの数、 $N$ は原子Aの全結合数、 $C_B$ は系における原子Bの割合である。定義式から、CSROが正の時には、合金系の組成比と比べて同じ原子間の結合が多いことを示している。逆にCSROが負の時には、合金系の組成比と比べて異なる原子間の結合が多いことを示している。

本研究では、この値が原子の局所構造を簡単に表していると考え、アモルファス構造の比較の際に参考にした。

### 2.2.5 平均二乗変位

分子動力学法では、全原子の位置情報を時系列データで得られるから、時間とともに変化する現象を調べることが可能である。時刻 $t_0$ に $\mathbf{r}(t_0)$ に存在している原子が、拡散しながら時間 $t$ 経過後 $\mathbf{r}(t+t_0)$ に達した場合、その変位は $\mathbf{r}(t+t_0) - \mathbf{r}(t_0)$ と表される。ここで、変位の二乗 $|\mathbf{r}(t+t_0) - \mathbf{r}(t_0)|^2$ を考えると、これは原子が時間 $t$ の間に移動する程度を表す一つの量である。系が熱平衡状態であれば、変位の二乗平均は時刻 $t_0$ の選び方に依存しないので、

$$\langle |\mathbf{r}(t+t_0) - \mathbf{r}(t_0)|^2 \rangle = \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \quad (\text{式 2.2.4})$$

と書くことができる。この量を平均二乗変位(Mean square displacement ; MSD と省略する)と呼ぶ[3]。tが大きくなると、式(2.2.4)の値はtに比例して増大し、

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \cong 6Dt \quad (\text{式 2.2.5})$$

となる。ここでDは自己拡散係数と呼ばれる量である。逆に、Dは、

$$D = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \quad (\text{式 2.2.6})$$

で与えられる。(式 2.2.6)はアインシュタインの公式と呼ばれている。

分子動力学法で、全原子の位置情報の時系列データが得られたとき、MSD は次の式から求めることができる。

$$\langle R^2(t) \rangle = \frac{1}{N_s} \sum_{l=0}^{N_s-1} \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N [\mathbf{r}^\alpha(t+t_0+l\Delta\tau) - \mathbf{r}^\alpha(t_0+l\Delta\tau)]^2 \quad (\text{式 2.2.7})$$

ただし、 $\mathbf{r}^\alpha(t)$  はある時刻  $t$  の原子  $\alpha$  の位置ベクトル、 $N_s$  はステップ数、 $N$  は全原子数、 $\Delta\tau$  は 1 ステップ当たりの時間をそれぞれ表す。

$\langle R^2(t) \rangle$  と  $t$  との回帰直線を求めそのグラフの勾配を求めると、アインシュタインの公式(2.2.6)により勾配の 1/6 として自己拡散係数  $D$  を計算できる。本研究では MSD を式(2.2.7)で  $N_s = 1$  とおいた場合、すなわち、

$$\langle R^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N [\mathbf{r}^\alpha(t+t_0) - \mathbf{r}^\alpha(t_0)]^2 \quad (\text{式 2.2.8})$$

と定義し、この値の評価により原子運動を敏感に抽出できることを利用して、構造緩和や結晶化などの検討を行った。

## 2.2.6 動径分布関数(Radial distribution function)

動径分布関数は、結晶のような規則的な構造や、あるいは液体やアモルファス相などの不規則な構造を評価する際に使われる物理量である[2]。着目する原子からある距離  $r$  離れた位置に原子が存在する確率を考えると、結晶中では原子は規則的配列の平均位置を中心として熱振動している。従って、原子の存在確率は格子点上で最大となり、格子点から離れるにつれて減少する。また、液体やアモルファス相などは、 $r$  を無限大にとると動径分布関数は 1 に漸近する。

実験では X 線回折の結果から、回折像を詳細に検討し動径分布関数  $g(r)$  を求める。分子動力学法で得られた原子の位置情報のデータからは、動径分布関数  $g(r)$  は以下のようにして求めることができる。

時刻  $t$  に、着目原子  $\alpha$  を中心とした半径  $r - \frac{\Delta r}{2}$  と  $r + \frac{\Delta r}{2}$  の 2 球面ではさまれた薄い球殻中にある原子を考え、その原子数を  $n(r, t)$  とする。 $n(r, t)$  の平均を

$$\langle n(r) \rangle = \frac{1}{N_s N} \sum_{l=0}^{N_s-1} \sum_{\alpha=1}^N n^\alpha(r, t_0 + l\Delta\tau) \quad (\text{式 2.2.9})$$

によって求めると、 $g(r)$ は以下の式から求めることができる。

$$g(r) = \frac{\langle n(r) \rangle}{4\pi r^2 \rho \Delta r} \quad (\text{式 2.2.10})$$

ここで、 $\rho$  は系全体の数密度、 $\Delta\tau$  はステップの時間間隔、 $N_s$ はステップ数である。本研究では、 $\Delta\tau$  を 2fs、 $N_s$ を 1000 として、最後の 1000 ステップ分のデータを用いて $g(r)$ の計算を行った。式からも分かるように、動径分布関数は、ある原子に着目して、その原子を中心とする半径  $r$  の非常に薄い球殻の中に存在している原子数と、系全体の平均数密度  $\rho$  との比を表している。

実験結果から、アモルファス金属の動径分布関数は、鋭い第 1 ピークと分裂した第 2 ピークを持つことが知られており、これがアモルファス金属の典型的な特徴であると考えられている[3]。

### 第3章 GEAM ポテンシャルの Zr 基アモルファス金 属への適用性検討

### 3.1 原子間ポテンシャル

本研究では分子間ポテンシャルとして、GEAM ( Generalized Embedded Atom Method ) ポテンシャルを用いてアモルファス金属の生成シミュレーションを行った。GEAM ポテンシャルについては次の節で詳細に説明を行うが、簡便に多元系を扱えることを特徴としている。

#### 3.1.1 GEAM ポテンシャル関数形

GEAMポテンシャル[7][8]は、第2章で述べたEAMポテンシャルの一種であり、二対力項と多体力項の和で表されている。式(3.1.1)から式(3.1.7)にGEAMポテンシャルの関数形を示す。

$$U_{tot} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i) \quad (\text{式 3.1.1})$$

$$\rho_i = \sum_{j, j \neq i} f_j(r_{ij}) \quad (\text{式 3.1.2})$$

$$f(r) = \frac{f_e \cdot \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}} \quad (\text{式 3.1.3})$$

$$\phi(r) = \frac{A \cdot \exp\left[-\alpha\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \kappa\right)^{20}} - \frac{B \cdot \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}} \quad (\text{式 3.1.4})$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1\right)^i, \rho < \rho_n, \rho_n = 0.85\rho_e \quad (\text{式 3.1.5})$$



$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left( \frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i, \rho_n \leq \rho < \rho_o, \rho_o = 1.15 \rho_e \quad (\text{式 3.1.6})$$

$$F(\rho) = F_e \left[ 1 - \ln \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right)^\eta \right] \cdot \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right)^\eta, \rho_o \leq \rho \quad (\text{式 3.1.7})$$

$U_{\text{tot}}$ は系全体のエネルギーを示す． $(r_{ij})$ は距離 $r_{ij}$ にある $i$ 原子と $j$ 原子間の二体間エネルギーを表す． $\rho_i$ は $i$ 原子の電子密度を、 $F_i(\rho_i)$ は電子密度 $\rho_i$ を持つ $i$ 原子の埋め込みエネルギーを表す． $f_j(\rho_i)$ は $i$ 原子の電子密度に対する $j$ 原子の寄与を示す．

$r_e, f_e, \rho_e, \rho_s, A, B, F_{n0}, F_{n1}, F_{n2}, F_{n3}, F_0, F_1, F_2, F_3, F_e$ はポテンシャルパラメータであり、各物質の物性値を用いてフィッティングされる．Table. 3.1.1に本研究で用いたZr、Ni、Cu、AlのGEAMポテンシャルパラメータを示す。

Table. 3.1.1 Parameters for GEAM potential

	Zr	Ni	Cu	Al_1st	Al_modified
$r_e$	3.199978	2.488746	2.556162	2.886166	2.86378246
$f_e$	2.230909	2.007018	1.554485	1.392302	0.32107874
$e$	30.879991	27.562015	21.175871	20.226537	5.51840359
$s$	30.879991	27.93041	21.175395	20.226537	5.58129541
	8.55919	8.383453	8.12762	6.942419	7.2446059
	4.564902	4.471175	4.334731	3.702623	2.55172727
A	0.424667	0.429046	0.39662	0.251519	0.15297899
B	0.640054	0.633531	0.548085	0.313394	0.19199117
	0.5	0.443599	0.308782	0.395132	0.44226034
	1	0.820658	0.756515	0.790264	0.80808134
$F_{n0}$	-4.485793	-2.693513	-2.170269	-2.806783	-2.62650119
$F_{n1}$	-0.293129	-0.076445	-0.263788	-0.276173	-0.21874117
$F_{n2}$	0.990148	0.241442	1.088878	0.893409	0.92658694
$F_{n3}$	-3.202516	-2.375626	-0.817603	-1.637201	-1.48117309
$F_0$	-4.51	-2.7	-2.19	-2.83	-2.64261689
$F_1$	0	0	0	0	0
$F_2$	0.928602	0.26539	0.56183	0.929508	0.43314373
$F_3$	-0.98187	-0.152856	-2.100595	-0.68232	-1.88739896
	0.597133	0.469	0.31049	0.779208	0.09234539
$F_e$	-4.509025	-2.699486	-2.186568	-2.829437	-2.63946287

GEAM ポテンシャルは多体ポテンシャルであり，簡便に多元系を扱えることを特長とすると前述したが、異種原子間の結合の際には、式(3-8)を用いてエネルギーの計算を行う。

$$\phi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left[ \frac{f^b(r)}{f^a(r)} \phi^{aa}(r) - \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \phi^{bb}(r) \right] \quad (\text{式 3.1.8})$$

式(3.1.8)において、a、bはそれぞれ原子種を表し、 $\phi^{aa}$ 、 $\phi^{bb}$ はそれぞれの原子種パラメータを用いて計算された二体間エネルギーを表す。異種原子間の二体間エネルギーは、同種原子間の二体間エネルギー  $\phi^{aa}$ 、 $\phi^{bb}$ を用いて求めることができるので、Table.3-1 に示した単元系のみパラメータで多元系を表現

できることになる。

Al については、2つのポテンシャルパラメータを用いて三元系の計算を行った。一つは Zhou らによってフィッティングされた Al のポテンシャルパラメータ[7][8]である。もう一つは新たに作成したポテンシャルパラメータである。Zhou らによって提案されたポテンシャルパラメータは2種類あるが、本研究では最初に発表されたものを用いた。Zhou らによってフィッティングされたポテンシャルパラメータは、Al の物性の再現性が低かったので、新たに作成したポテンシャルパラメータでは凝集エネルギー、平衡原子間距離、体積弾性率、Zr-Al 系構造の混合熱、等の合わせこみを行った。本研究では Zhou らによるパラメータを Al\_1st、新たに作成したパラメータを Al\_modified と呼ぶこととする。Table. 3.1.2 に、Zhou らによるポテンシャルパラメータを用いて計算した Cu、Ni、Al、Zr の物性、および Al\_modified のパラメータを用いて計算した Al の物性を示す。

**Table. 3.1.2 Lattice properties of Cu, Ni, Al and Zr predicted by GEAM potentials in comparison with experimental data [12]**

		平衡格子定数 $a_0$ [Å]	凝集エネルギー [eV/atom]	体積弾性率 [GPa]	C11 [GPa]	C12 [GPa]	C13 [GPa]	C33 [GPa]	C44 [GPa]	C55 [GPa]	c/a
Cu	Calc.	2.556	-3.54	137.6	168.5	121.8			75.7		
	Exp. [*]	2.556	-3.54	138.3	170	122.5			75.8		
Ni	Calc.	2.489	-4.45	182.0	246.5	146.8			124.8		
	Exp. [*]	2.489	-4.45	181	247	147			125		
Al_1st Al_modified	Calc.	2.886	-3.58	97.2	126.7	81.1			37.2		
	Calc.	2.864	-3.36	79.3	111.6	63.1			46.6		
	Exp. [*]	2.864	-3.36	79	114	61.9			31.6		
Zr	Calc.	3.208	-6.36	97.7	141.9	71.3	67.4	180.5		31.0	1.62
	Exp. [*]	3.23	-6.25	96.7	144	74	67	166		33.4	1.59

### 3.1.2 ジョンソンポテンシャル関数形

ジョンソンポテンシャル[9]は、R. A. Johnsonが提案したポテンシャル関数形であり、鉄に対するパラメータが提唱されている。ポテンシャル関数形を(式 5.6.1)に示す。ポテンシャルのBCC結晶構造のエネルギー曲線をFig 3.1.1 に示す。

$$\phi(r) = \begin{cases} \phi_1(r) & (1.9 < r < 2.4) \\ \phi_2(r) & (2.4 < r < 3.0) \\ \phi_3(r) & (3.0 < r < 3.44) \end{cases} \quad (\text{式 3.1.9})$$

ただし、 $\phi_i(r) = a_i(r - b_i)^3 + c_i r + d_i$

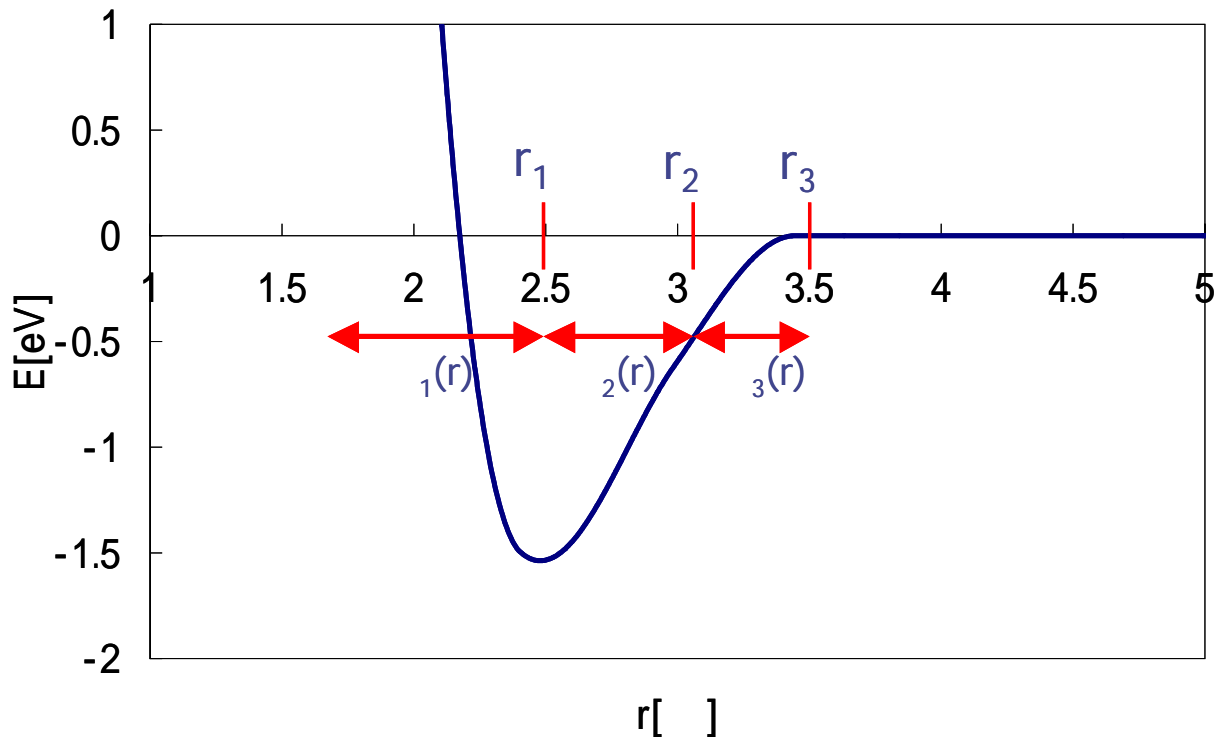


Fig 3.1.1 The iron-iron interaction potential

ジョンソンポテンシャルは、BCC 構造を安定に表現できることを特徴としている。

Table.3.1.3 に、ジョンソンポテンシャルを用いた鉄の物性値と実験値との比較を示す。

Table.3.1.3 Lattice properties of Fe predicted by Johnson potentials in comparison with experimental data

	Calc.	Exp. [10][11]
A [ ] bcc	2.8600	2.8533
E <sub>coh</sub> [eV] bcc	-1.537	-4.316
E <sub>coh</sub> [eV] fcc	-1.510(+0.027)	-4.234(+0.082)
E <sub>coh</sub> [eV] Idealhcp	-1.510(+0.027)	-4.257(+0.059)
BM [GPa]	127.4	172.0
C11 [GPa]	191.7	243.4
C12 [GPa]	96.0	145.0
C44 [GPa]	96.1	116.0

Table.3.1.3 に示すように、ジョンソンポテンシャルにおいては、BCC 構造がエネルギー的に一番低く、安定となる。

### 3.1.3 運動方程式

このポテンシャルを用いた場合の原子の運動は次のようにして計算される。ある時刻での原子の位置ベクトルと速度ベクトルをそれぞれ  $\mathbf{r}_i = (r_{xi}, r_{yi}, r_{zi})$ ,  $\mathbf{v}_i = (v_{xi}, v_{yi}, v_{zi})$  とする。また、個の原子に働く力を  $\mathbf{F}_i^\alpha = (F_{xi}, F_{yi}, F_{zi})$  とおけば、その運動方程式は、

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i^\alpha, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{式 3.1.10})$$

である。このとき、力が系のポテンシャルエネルギーによるものであれば、原子に働く力は、

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i^\alpha &= - \frac{\partial U_{tot}}{\partial \mathbf{r}_i^\alpha} \\ &= - \left( \sum_{i \neq j}^N V'(r_{ij}) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} - \frac{1}{2} F_i' \sum_{j \neq i}^N \phi'(r_{ij}) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N F_j' \phi'(r_{ij}) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) \quad (\text{式 3.1.11}) \end{aligned}$$

として求めることができる。ここで、

$$V'(r_{ij}) = \frac{\partial}{\partial r} V(r_{ij}) \quad (\text{式 3.1.12})$$

$$\phi'(r_{ij}) = \frac{\partial}{\partial r} \phi(r_{ij}) \quad (\text{式 3.1.13})$$

$$F_i' = \left. \frac{\partial F}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_i} \quad (\text{式 3.1.14})$$

$$F_j' = \left. \frac{\partial F}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_j} \quad (\text{式 3.1.15})$$

である。原子に作用する力が求まれば、前述の運動方程式によって、原子の運動を記述できる。分子動力学では数値的に積分して原子の位置と速度を求めて原子の運動を時間的に追跡している。本研究ではこの原子に働く力の積分に速度 Verlet 法を用いた。速度 Verlet 法について簡単に説明すると、 $t$  を Time step として、時刻  $t + \Delta t$  における原子の位置を

$$\mathbf{r}_i^{n+1} = \mathbf{r}_i^n + \Delta t \mathbf{v}_i^n + \frac{1}{2m_i} \Delta t^2 \mathbf{F}_i^n \quad (\text{式 3.1.16})$$

$$\mathbf{v}_i^{n+1} = \mathbf{v}_i^n + \frac{1}{2m_i} \Delta t (\mathbf{F}_i^{n+1} + \mathbf{F}_i^n) \quad (\text{式 3.1.17})$$

として計算する手法である。簡便で比較的よい精度が得られるため分子動力学法によく用いられる。他によく用いられる積分手法としては、Gear の方法があるが、ここでは説明は省略する。本研究では、1 Time step を 2 fs として計算を行った場合に十分な精度が得られるとして、1 Time step = 2 fs として計算を行っている。

また、本研究で行った温度の制御方法についても述べておく。本研究では簡便

で直接的な温度制御方法である速度スケーリング法を用いた。系の運動エネルギーの平均値は、

$$\langle K \rangle = \frac{3Nk_B T}{2} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m^a \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \quad (\text{式 3.1.18})$$

なので、目標の設定温度を $T_c$ とすると、

$$\mathbf{v}_i' = \mathbf{v}_i \sqrt{\frac{T_c}{T}} \quad (\text{式 3.1.19})$$

とすれば、系の温度を目標の設定温度 $T_c$ と一致させることができる。

### 3.2 解析条件

本研究では、二元系と三元系について分子動力学計算を行った。分子間ポテンシャルとして上述したGEAMポテンシャルを用いた。二元系として $Zr_{70}Cu_{30}$ と $Zr_{70}Ni_{30}$ について計算を行った。三元系として $Zr_{70}Cu_{20}Al_{10}$ と $Zr_{70}Ni_{20}Al_{10}$ について計算を行った。原子の個数は4000個、NPTアンサンブルを用いて計算を行った。アモルファス金属の生成にはMelt-Quench法を用い、2000Kで50ps間加熱後 $4 \times 10^{12} K/s$ の冷却速度で0Kまで冷却し、冷却後の構造を調べた。また、 $4 \times 10^{14} K/s$ の冷却速度で0Kまで冷却し300Kで十分アニールし、アニール後の構造についても同様の解析を行った。

構造パラメータとして動径分布関数を用いて解析を行い、松原らの実験結果[12]との比較を行った。

### 3.3 二元系 ( $Zr_{70}Cu_{30}$ ・ $Zr_{70}Ni_{30}$ )

第3章で述べたGEAMポテンシャルを用いてZr-Cu系Zr-Ni系のアモルファス金属の生成シミュレーションを行った。2種類の冷却速度を用いて、 $4 \times 10^{12} K/s$ の冷却速度で2000Kから0Kまで冷却した場合と、 $4 \times 10^{14} K/s$ の冷却速度で0Kまで冷却し300Kで十分アニールした場合についての構造を調べた。ここで、前

者の 300Kでのエネルギーと、後者のアニール後のエネルギーを比較したところほぼ等しかったことから、両方の場合とも十分に構造緩和しており、準安定状態であると考えることが出来る。また、両方の場合で、構造の動径分布関数について調べ、その比較を行ったが、ほぼ同様のものとなった。そこで本研究では、以下、前者のアモルファス金属の構造について示すものとする。

2000K から 300K まで冷却した場合の、各温度( 2000K、1500K、900K、600K、300K、0K )での動径分布関数の様子を Fig 3.3.1、Fig 3.3.2 に示す。2000K では液体ピーク間の谷の形状がはっきりとせず、液体状態である。アモルファス金属の動径分布関数は、第二ピークに分裂が現れることを特徴としている。Fig 3.3.1、Fig 3.3.2 は多元系の動径分布関数であり、Zr と Cu、あるいは Zr と Ni との原子半径比が大きいので第二ピークの分裂部分が重なってしまい、少しブロードになっているものの、600K 以下の温度では第二ピークの分裂を観察することができ、アモルファス状態であると考えられる。

Fig 3.3.3、Fig 3.3.4 に  $Zr_{70}Cu_{30}$  および  $Zr_{70}Ni_{30}$  の動径分布関数を示す。松原らの実験値[12]と GEAMポテンシャルを用いた計算値との比較を行った。ここで、松原らの実験値は常温状態での構造であると考えられるので、計算値は 300Kでの動径分布関数と比較を行った。



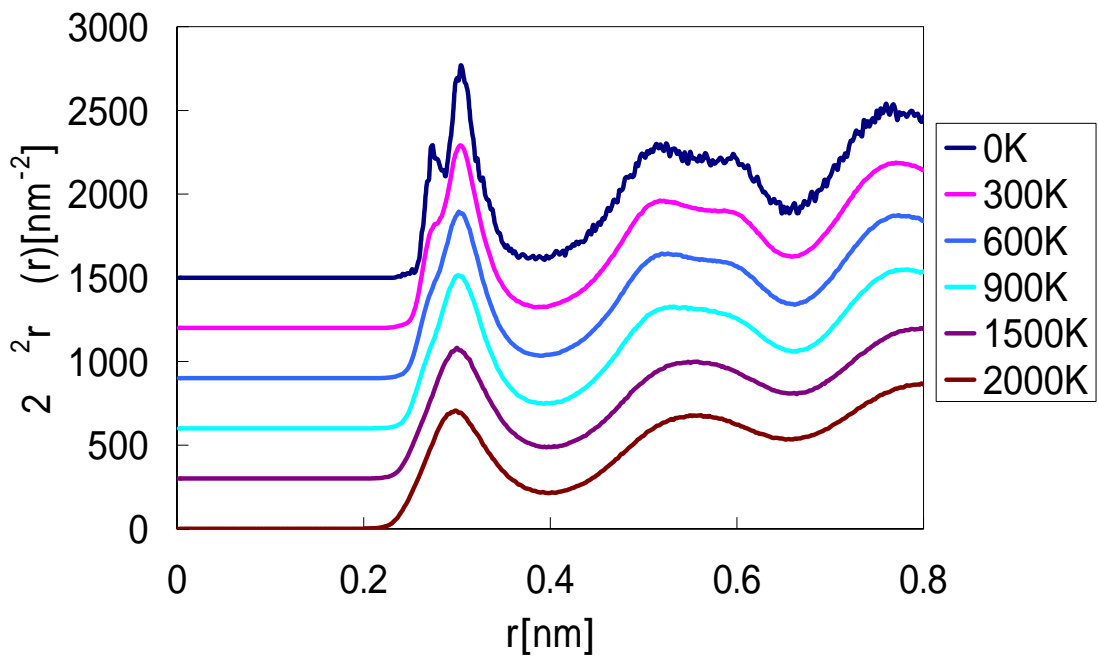


Fig 3.3.1 Radial distribution function of  $Zr_{70}Cu_{30}$  amorphous metals

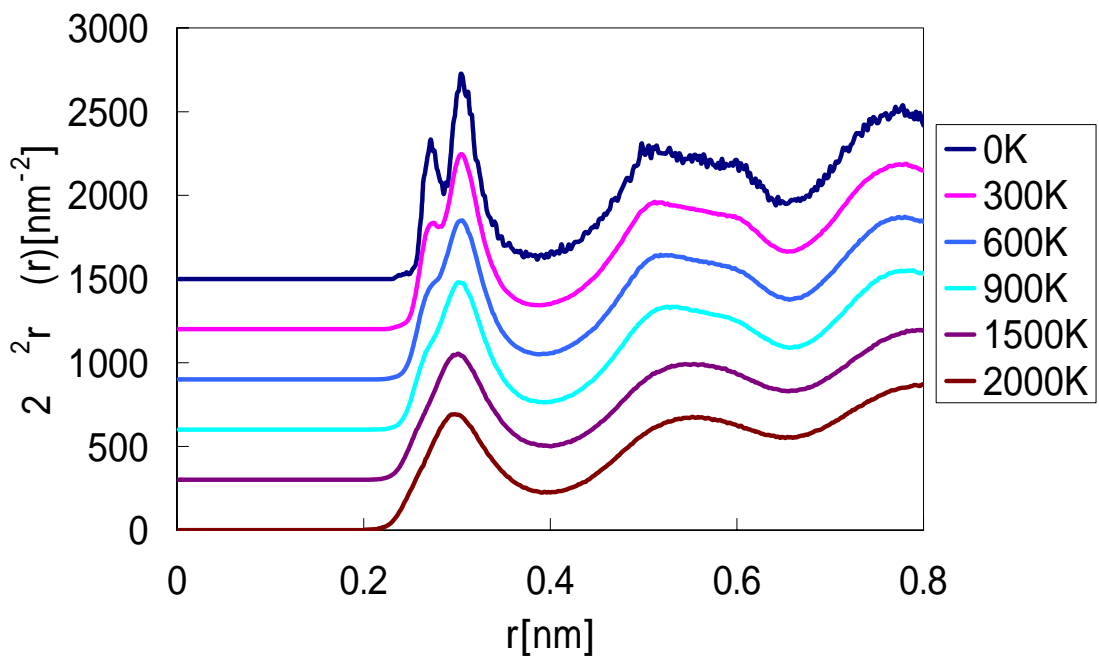


Fig 3.3.2 Radial distribution function of  $Zr_{70}Ni_{30}$  amorphous metals

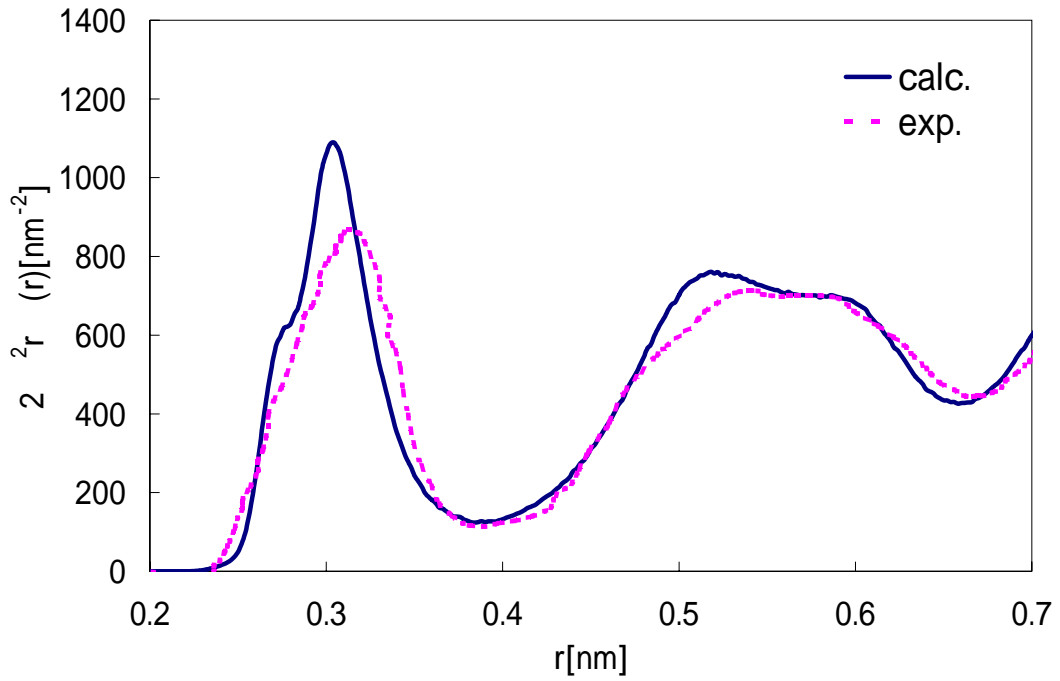


Fig 3.3.3 Radial distribution function of  $Zr_{70}Cu_{30}$  amorphous metals

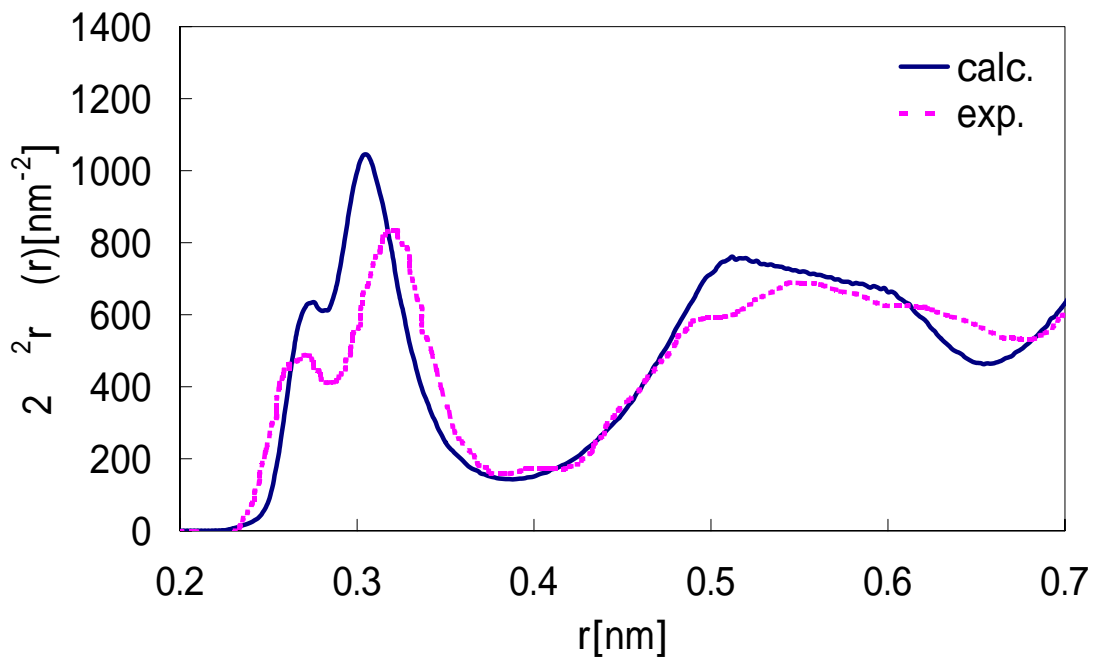


Fig 3.3.4 Radial distribution function of  $Zr_{70}Ni_{30}$  amorphous metals

Fig 3.3.3 の Zr-Cu 系の動径分布関数に着目すると、第一ピークの位置・高さが実験と異なるものとなっている。この、第一ピークは Zr-Zr 結合に相当する部分である。また、第一ピークの前半部に小さなピークが見られるが、これは実験では見られないものである。この部分は Zr-Cu 結合部分に相当する。第二ピークについてみると、第二ピークの前半部が実験よりも大きな値を示しているが、ここは Zr-Zr 結合の第二ピークに相当する部分である。これらから考えて、GEAM ポテンシャルの Zr-Zr 間の結合は、実験系の結合と比較して短くなっていると考えられる。また第二ピーク後半部と、第二ピークと第三ピーク間の谷については、高さはよく一致していると言える。

Fig 3.3.4 の Zr-Ni 系の動径分布関数に着目すると、Zr-Cu 系にははっきりと現れなかった第一ピークの分裂が見られる。これは、実験、計算の両者に観察できる。前半部と後半部のピークの位置・高さは多少ずれているものの、前半部と後半部の高さの比は実験が 1.71 に対し計算 1.65 とほぼ等しい。第一ピークの前半部は Zr-Ni 結合に、後半部は Zr-Zr 結合に起因する部分であり、実験よりも Zr-Ni 結合は長く、Zr-Zr 結合は短くなっていることがグラフより分かる。また、第二ピークについてみると、Zr-Cu 系と同じく、第二ピークの前半部が実験よりも大きな値を示している。ここは、Zr-Zr 結合の第二ピークに相当する部分であり、アモルファス状態では GEAM ポテンシャルは Zr-Zr 結合が短く出てしまうものと考えられる。さらに、第二ピーク後半部から、第二ピークと第三ピーク間の谷の部分が実験系と計算系で異なるものとなっている。これは、Zr-Cu 系では実験系・および計算系の両方に見られないものであり、Zr-Cu 系と Zr-Ni 系の差異の一つである。GEAM ポテンシャルでは Zr-Ni 間の結合について、第一ピーク前半部および第二ピーク後半部において Zr-Cu 系と Zr-Ni 系との違いを正確に表現できておらず、改善が必要であると考えられる。

Table. 3.3.1、Table. 3.3.2 に Zr-Cu 系および Zr-Ni 系の原子間距離と配位数を示す。

**Table. 3.3.1 Coordination numbers and atomic distances in  $Zr_{70}Cu_{30}$  amorphous alloys in comparison with experimental data[12]**

(r1: atomic distances calculated from Goldschmidt radii.)

( $X_i$ : occupancies of Zr and Cu around Zr.)

	Pair	r(r1)/ nm		N ( $X_i$ )	
		Exp. <sup>3)</sup>	Calc	Exp. <sup>3)</sup>	Calc
$Zr_{70}Cu_{30}$	Cu-Cu	0.260(0.256)	0.267	<b>2.6</b>	<b>1.24</b>
	Zr-Cu	0.284(0.288)	0.291	3.2(29%)	3.83(29%)
	Zr-Zr	0.319(0.320)	0.320	7.9(71%)	9.31(71%)

**Table. 3.3.2 Coordination numbers and atomic distances in  $Zr_{70}Ni_{30}$  amorphous alloys in comparison with experimental data[12]**

	Pair	r(r1)/ nm		N ( $X_i$ )	
		Exp. <sup>3)</sup>	Calc	Exp. <sup>3)</sup>	Calc
$Zr_{70}Ni_{30}$	Ni-Ni	0.253(0.248)	0.261	2.0	1.24
	Zr-Ni	<b>0.270(0.284)</b>	<b>0.285</b>	<b>2.6(22%)</b>	<b>3.65(28%)</b>
	Zr-Zr	0.319(0.320)	0.321	9.1(78%)	9.59(72%)

Zr-Cu 系に着目すると、計算系の Cu-Cu の配位数が、実験値の半分以下となっており、Cu-Cu 間の結合が実験よりも少なくなっていることが分かる。

Zr-Ni 系に着目すると、計算系の Ni-Ni の配位数が、実験値と比較して小さくなっており、Ni-Ni 間の結合が実験系よりも少なくなっていることが分かる。さらに、実験系においては Zr-Ni 間の結合距離は原子半径の和よりも短くなっており、Zr-Cu 系とは異なる傾向を示すが、計算系においてはそのような違いは現れない。このことから、GEAM ポテンシャルにおいては、Zr-Ni 結合について改善が必要であると考えられる。Zr 原子周りの元素占有確率についても、実験系では Zr-Ni 間の結合の割合が組成比よりも小さなものとなっているが、計算系では Zr-Cu 系と Zr-Ni 系では差が見られず、どちらも組成比とほぼ等しい。GEAM ポテンシャルは、Cu と Ni の単元系での物性の差はよく再現しているが、多元系では 2 つの差を再現できておらず、単元系での物性の合わせ込みの他に、ある種の物性の合わせ込みが必要であると考えられる。

### 3.4 三元系について

以下では、三元系の計算結果について述べる。三元系として、前節の系における Cu、Ni を Al に置換した Zr-Cu-Al 系、および Zr-Ni-Al 系についての計算を行った。

#### 3.4.1 GEAM ポテンシャルパラメータについて

本研究では第3章でも述べたように Al について2つのポテンシャルパラメータを用いて三元系の計算を行った。Zhou らが提唱したパラメータが Al\_1st、本研究で新たにフィッティングしたパラメータが Al\_modified である。2つのポテンシャルパラメータを用いて計算を行った Al の物性を Table. 3.4.1 に示す。

Table. 3.4.1 Lattice properties of Al predicted by GEAM potentials (Al\_1st and Al\_modified) in comparison with experimental data

	E[eV/a atom]	a <sub>0</sub> [Å]	B [GPa]	C <sub>11</sub> [GPa]	C <sub>12</sub> [GPa]	C <sub>44</sub> [GPa]
Exp. [13][14]	-3.36	4.05	79.0	114.0	61.9	31.6
Al(1st)	-3.58	4.08	97.2	126.7	81.1	37.2
Al(modified)	-3.36	4.05	79.3	111.6	63.1	46.6

凝集エネルギーや、体積弾性率などの物性値の再現性が改善されている。Al の物性の再現性における差異が金属ガラスの構造に及ぼす影響についても考察する。

#### 3.4.2 Zr<sub>70</sub>Cu<sub>20</sub>Al<sub>10</sub>およびZr<sub>70</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>10</sub> (Al\_1st)

2000Kから 300Kまで  $4 \times 10^{12}$ K/sの冷却速度で2回冷却した場合冷却した場合の、各温度(2000K、1500K、900K、600K、300K、0K)での動径分布関数の様子をFig 3.4.1、Fig 3.4.2 に示す。また、300Kの時の、Zr<sub>70</sub>Cu<sub>20</sub>Al<sub>10</sub>およびZr<sub>70</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>10</sub>の計算系における動径分布関数と、実験値との比較をFig 3.4.3、Fig 3.4.4 に示す。AlのGEAMポテンシャルパラメータとしてAl\_1stを用いた。

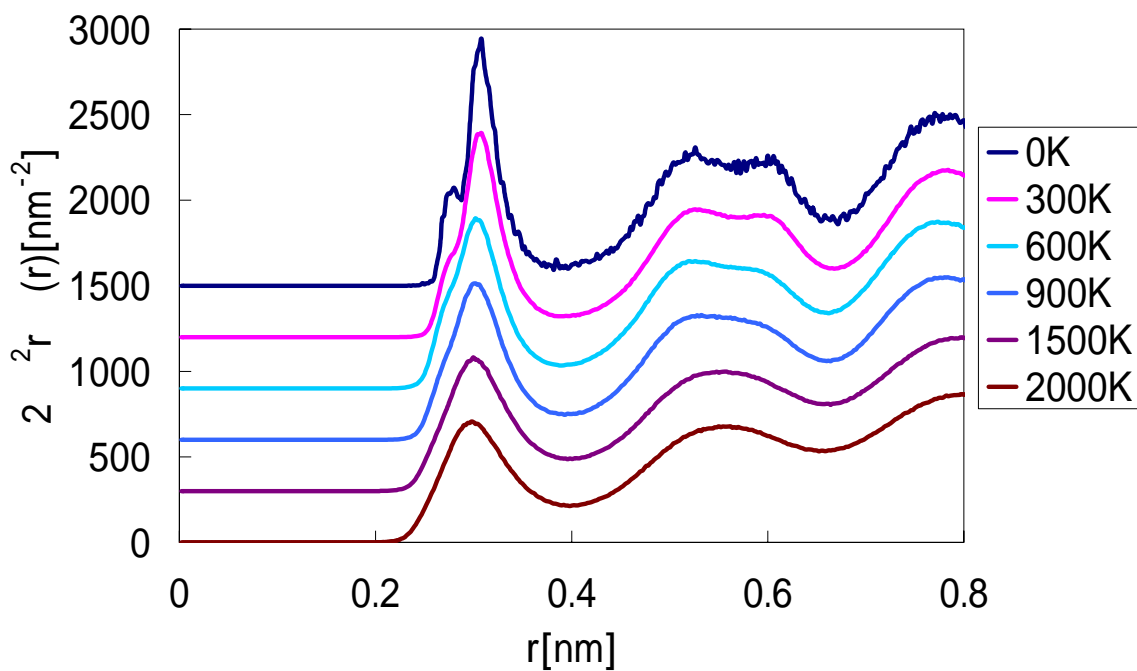


Fig 3.4.1 Radial distribution function of  $Zr_{70}Cu_{20}Al_{10}$  metallic glass

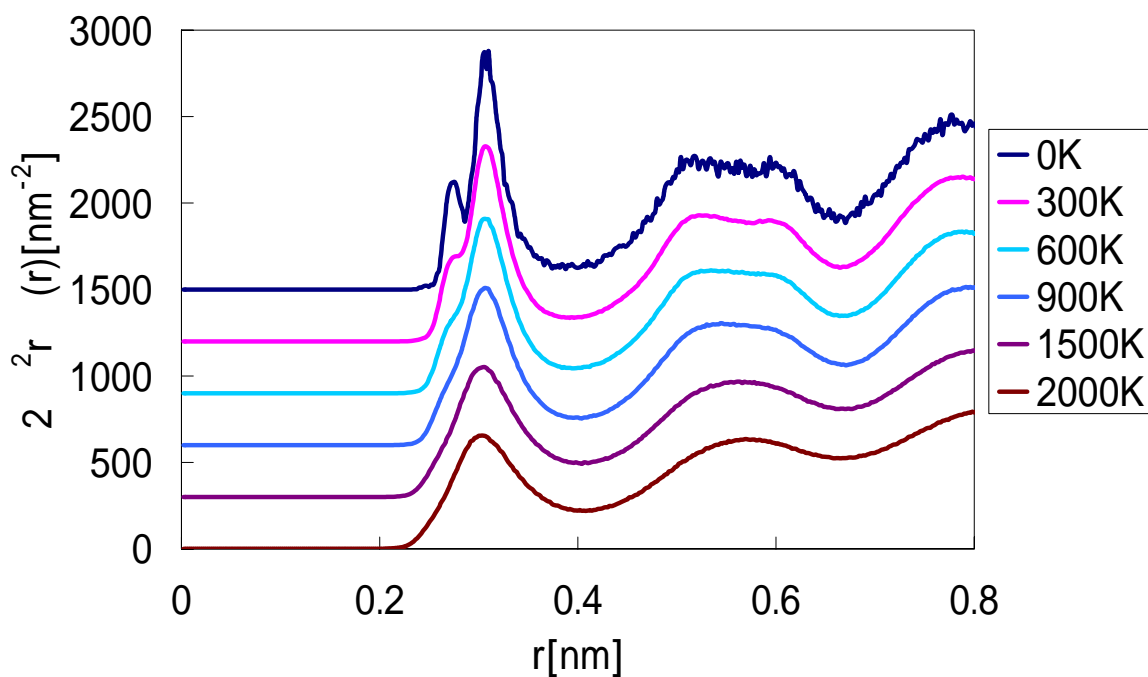


Fig 3.4.2 Radial distribution function of  $Zr_{70}Ni_{20}Al_{10}$  metallic glass

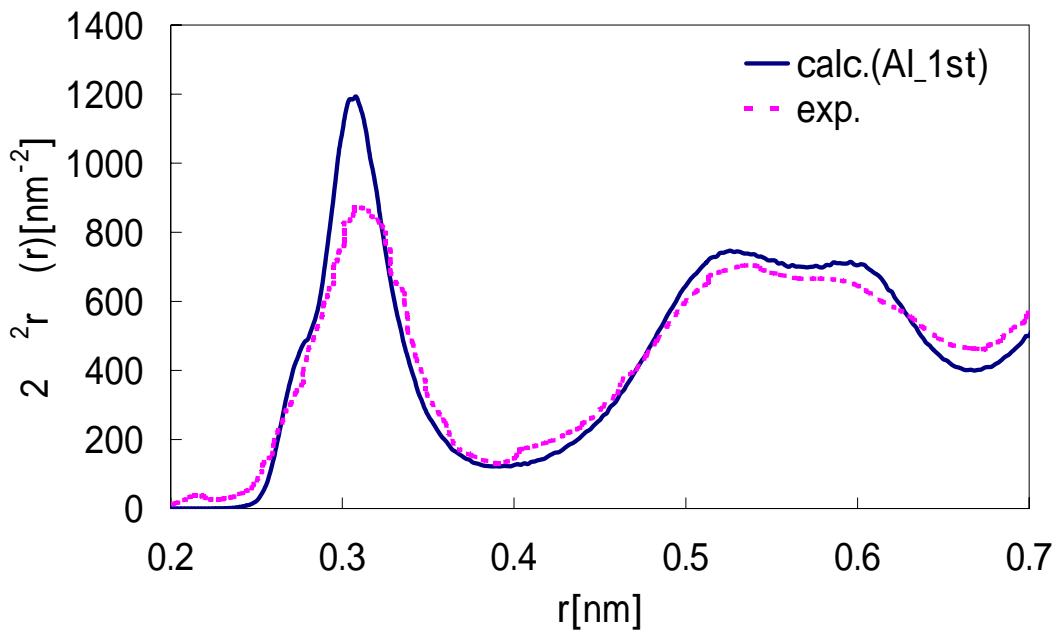


Fig 3.4.3 Radial distribution function of  $Zr_{70}Cu_{20}Al_{10}$  metallic glass

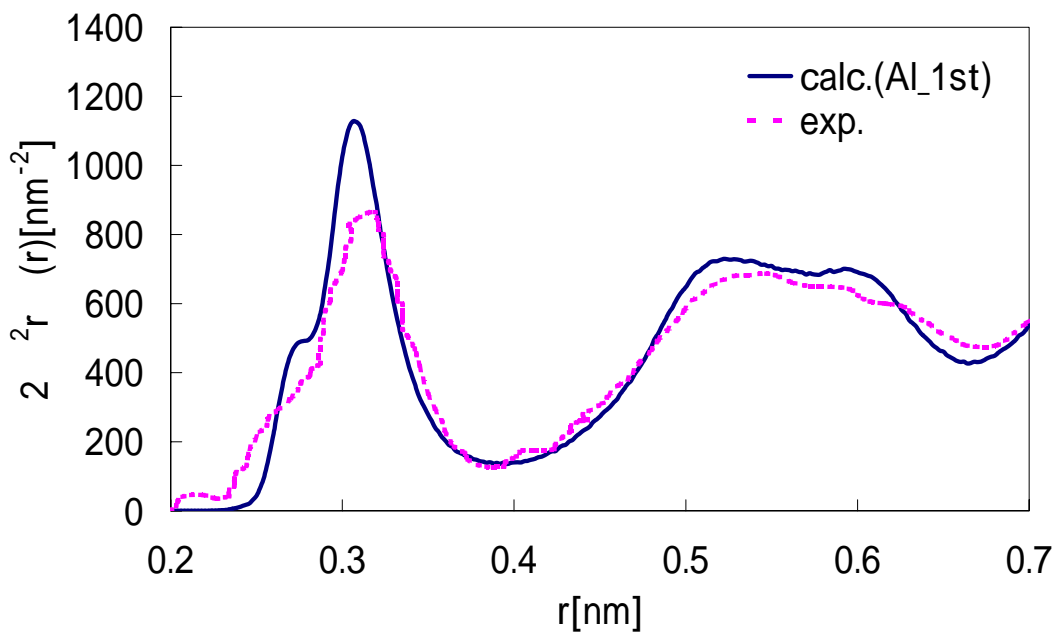


Fig 3.4.4 Radial distribution function of  $Zr_{70}Ni_{20}Al_{10}$  metallic glass

Zr-Cu-Al 系の動径分布関数に着目すると、Zr-Cu 系の動径分布関数ではわずかに見られた第一ピークの分裂がほぼなくなっている。また第一ピーク的位置・高さに若干のずれが見られるものの、全体としては非常に実験と類似した傾向を示している。Zr-Cu 系で見られた第二ピーク前半部のずれも若干解消している。ただし、Zr-Cu 系ではほぼ一致していた第二ピーク後半部に多少のずれが見られる。第二ピーク後半部と第三ピークとの間の谷の部分についても同様に多少のずれが見られる。ずれが見られる第一ピーク・第二ピーク後半部はいずれも Zr-Zr 結合に相当する部分である。

Zr-Ni-Al 系の動径分布関数に着目すると、Zr-Ni 系の動径分布関数に見られた第一ピークの分裂が、実験では Al 添加後はなくなっている。計算では、第一ピーク前半部に小さなピークが見られるものの、Zr-Ni 系と比較するとそのピークは小さなものとなっており、実験と同じ傾向を示しているといえる。ただし、実験の方が第一ピーク前半部は広がりを見せているのに対し、計算では鋭くたっている点で異なっている。また、第二ピーク前半部についても、Zr-Cu 系よりも実験値と似た傾向を示しているが、やはり少し大きな値を示している。ここは Zr-Zr 結合に相当する部分である。また、実験では Al を添加することにより、第二ピーク後半部と第三ピークとの間の、谷の高さが小さくなっているが、計算でも同様の傾向が見られる。

Table. 3.4.2、Table. 3.4.3 に Zr-Cu-Al 系および Zr-Ni-Al 系の原子間距離と配位数を示す。Al<sub>1st</sub> をパラメータに用いた。

Table. 3.4.2 Coordination numbers and atomic distances in Zr<sub>70</sub>Cu<sub>20</sub>Al<sub>10</sub> amorphous alloys in comparison with experimental data[12]

	Pair	r(r1)/ nm		N (X <sub>j</sub> )	
		Exp. <sup>3)</sup>	Calc	Exp. <sup>3)</sup>	Calc
Zr <sub>70</sub> Cu <sub>20</sub> Al <sub>10</sub>	Zr-Zr	0.320	0.322	7.1(66%)	9.7(75%)
	Zr-Al	<b>0.306</b>	<b>0.312</b>	<b>0.89(8%)</b>	<b>0.55(4%)</b>
	Zr-Cu	0.286	0.292	2.7(25%)	2.6(21%)
	Cu-Cu	0.252	0.269	1.6	0.67



**Table. 3.4.3 Coordination numbers and atomic distances in Zr<sub>70</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>10</sub> amorphous alloys in comparison with experimental data[12]**

	Pair	R(r1)/ nm		N (X <sub>i</sub> )	
		Exp. 3)	Calc	Exp. 3)	Calc
Zr <sub>70</sub> Ni <sub>20</sub> Al <sub>10</sub>	Zr-Zr	0.319	0.323	7.9(70%)	9.7(75%)
	Zr-Al	<b>0.298</b>	<b>0.314</b>	<b>1.7(15%)</b>	<b>0.72(6%)</b>
	Zr-Ni	<b>0.270</b>	<b>0.286</b>	<b>1.7(15%)</b>	<b>2.5(19%)</b>
	Ni-Ni	0.248	0.261	1.0	0.79

Zr-Cu-Al 系に着目すると、配位数と Zr 原子周りの元素占有確率において大きな違いが見られる。Al<sub>1st</sub> では Zr 原子周りの Al の配位数は 0.55、元素占有確率は 4%と小さな値になっているのに対し、実験系ではそれぞれ 0.89 と 8%となっている。計算系において Zr 原子周りの Al の元素占有確率が低くなっているのは、Al が Al 同士で集まって結合し、クラスターを形成するためである。また、Zr 原子周りの Zr の元素占有確率は、実験系の 66%に対し計算系では 75%と大きな値となっている。

Zr-Ni-Al 系に着目すると計算系では、Zr 原子周りの元素占有確率は、Al が 6%と小さな値になっている。これは Zr-Cu-Al 系と同じ傾向であり、Al がクラスターを形成するためである。また、実験系では Zr-Al 間の結合割合が組成比よりも大きく、Zr-Ni 間の結合割合が組成比よりも小さな値となっている。

### 3.4.3 $Zr_{70}Cu_{20}Al_{10}$ および $Zr_{70}Ni_{20}Al_{10}$ (Al\_modified)

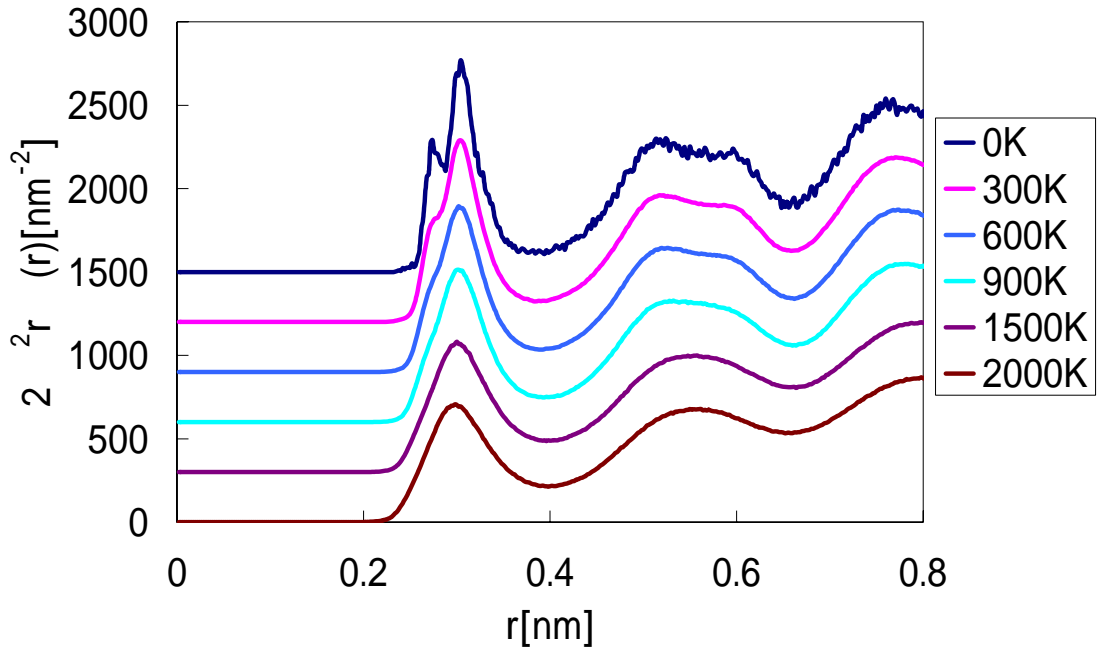


Fig 3.4.5 Radial distribution function of  $Zr_{70}Cu_{20}Al_{10}$  metallic glass

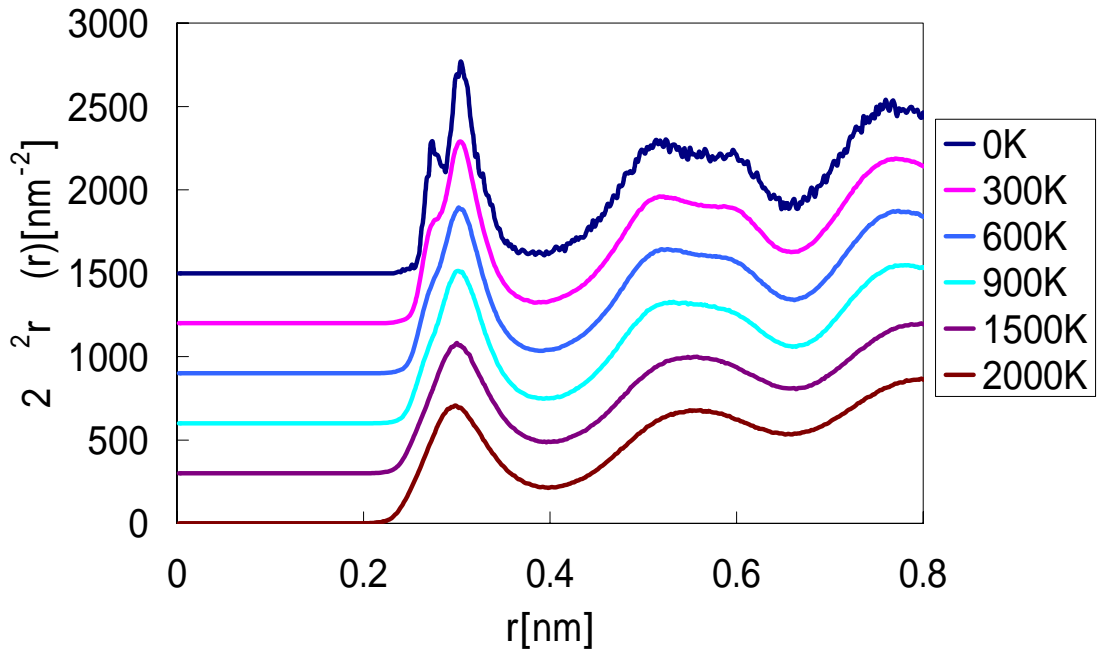


Fig 3.4.6 Radial distribution function of  $Zr_{70}Ni_{20}Al_{10}$  metallic glass

Fig 3.4.5、Fig 3.4.6 にA\_modifiedlのパラメータを用いて計算を行った  $Zr_{70}Cu_{30}$ 系および $Zr_{70}Ni_{30}$ 系についての動径分布関数を示す。AlのGEAMポテンシャルパラメータとしてAl\_modifiedを用いた。比較のためにAlのGEAMポテンシャルパラメータとしてAl\_1stを用いた場合の動径分布関数を一緒に示す。

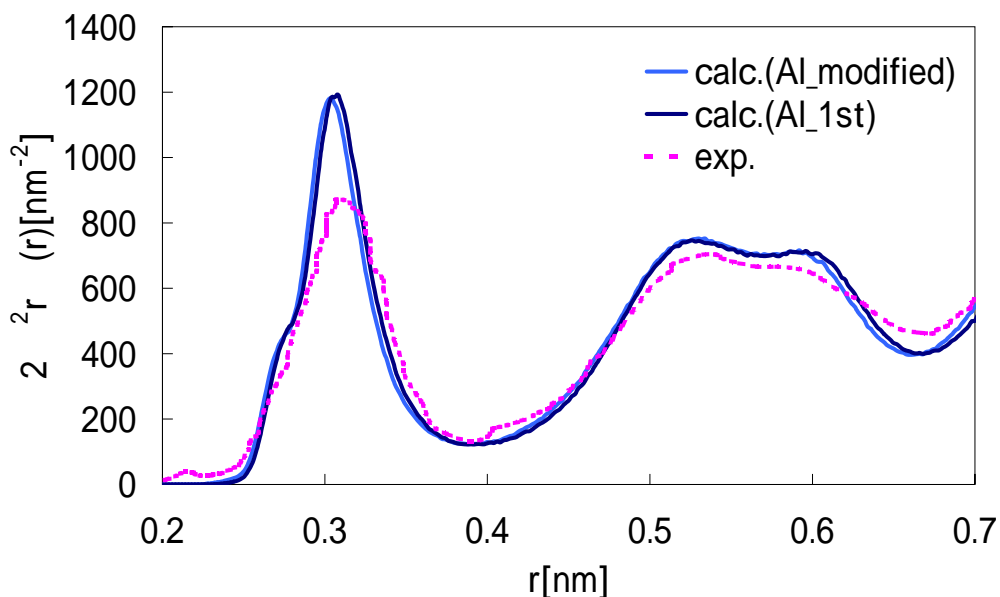


Fig 3.4.7 Radial distribution function of  $Zr_{70}Cu_{20}Al_{10}$  metallic glass

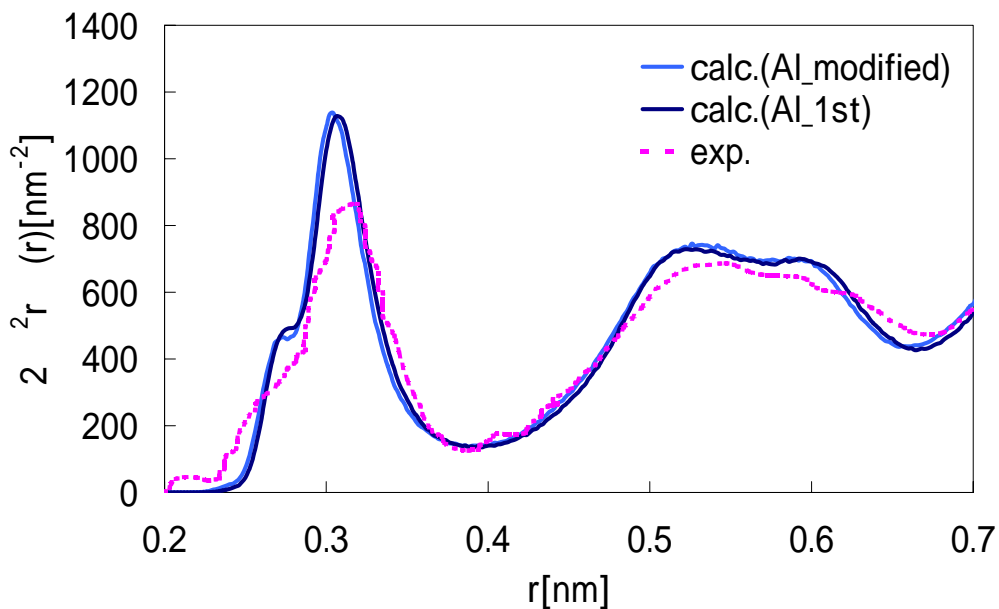


Fig 3.4.8 Radial distribution function of  $Zr_{70}Ni_{20}Al_{10}$  metallic glass

Zr-Cu-Al 系に着目すると、第一ピークの位置、および第二ピーク後半部が Al\_1st とわずかに異なる値となっている。また Zr-Ni-Al 系も同様に、第一ピークの位置、および第二ピーク後半部が Al\_1st とわずかに異なる値となっている。しかし、両方の系で Al の物性の変化による動径分布関数への影響はほとんど見られなかった。

Table. 3.4.4 および Table. 3.4.5 に Zr-Cu 系および Zr-Ni 系の原子間距離と配位数を示す。

**Table. 3.4.4 Coordination numbers and atomic distances in  $Zr_{70}Cu_{20}Al_{10}$  amorphous alloys in comparison with experimental data[12]**

	Pair	r(r1)/ nm		N (X <sub>i</sub> )	
		Exp. 3)	Calc	Exp. 3)	Calc
$Zr_{70}Cu_{20}Al_{10}$	Zr-Zr	0.320	0.320	7.1(66%)	9.0(69%)
	Zr-Al	<b>0.306</b>	<b>0.313</b>	<b>0.89(8%)</b>	<b>1.5(11%)</b>
	Zr-Cu	0.286	0.290	2.7(25%)	2.5(19%)
	Cu-Cu	0.252	0.265	1.6	1.0

**Table. 3.4.5 Coordination numbers and atomic distances in  $Zr_{70}Ni_{20}Al_{10}$  amorphous alloys in comparison with experimental data[12]**

	Pair	r(r1)/ nm		N (X <sub>i</sub> )	
		Exp. 3)	Calc	Exp. 3)	Calc
$Zr_{70}Ni_{20}Al_{10}$	Zr-Zr	0.319	0.321	7.9(70%)	9.2(71%)
	Zr-Al	<b>0.298</b>	<b>0.314</b>	<b>1.7(15%)</b>	<b>1.5(11%)</b>
	Zr-Ni	<b>0.270</b>	<b>0.283</b>	<b>1.7(15%)</b>	<b>2.4(18%)</b>
	Ni-Ni	0.248	0.259	1.0	1.2

Table. 3.4.2 と、Table. 3.4.3、および Table. 3.4.4 と Table. 3.4.5 とを比較すると、Al\_1st と Al\_modified との間に差異が見られる。

Zr-Cu-Al 系に着目すると、原子間距離については Al\_1st と Al\_modified との間で差異は現れないものの、配位数と Zr 原子周りの元素占有確率において大きな違いが見られる。Al\_1st では Zr 原子周りの Al の配位数は 0.55、元素占有

確率は 4%と非常に小さな値になっている。これに対し、Al\_modified では Zr 原子周りの Al の元素占有確率 11%となっており、これは組成比とほぼ同じ値である。Al\_1st においては Al が Al 同士で集まって結合し、クラスターを形成するが、このような現象は Al\_modified では見られない。

Zr-Ni-Al 系に着目すると、原子間距離については Zr-Cu-Al 系と同様に Al\_1st と Al\_modified との間で差異は現れないが、配位数・Zr 原子周りの元素占有確率は大きな違いが現れる。Al\_1st では Zr 原子周りの元素占有確率は、Al が 6%と小さな値になっているのに対し、Al\_modified では Al が 11%となっており、これは組成比とほぼ同じ値である。これも、Zr-Cu-Al 系と同じく、Al\_1st においては Al が Al 同士で集まって結合し、クラスターを形成するためであるが、Al\_modified では見られない。Zr-Cu-Al 系の Al\_1st と Al\_modified での Al 分布の様子を Fig 3.4.9 に示す。左側が Al\_1st、右側が Al\_modified である。動径分布関数ではほぼ同じ値をとるが、その局所的な構造は Al\_1st と Al\_modified で異なっていることが分かる。

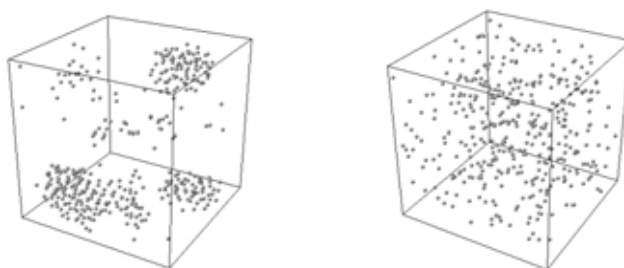
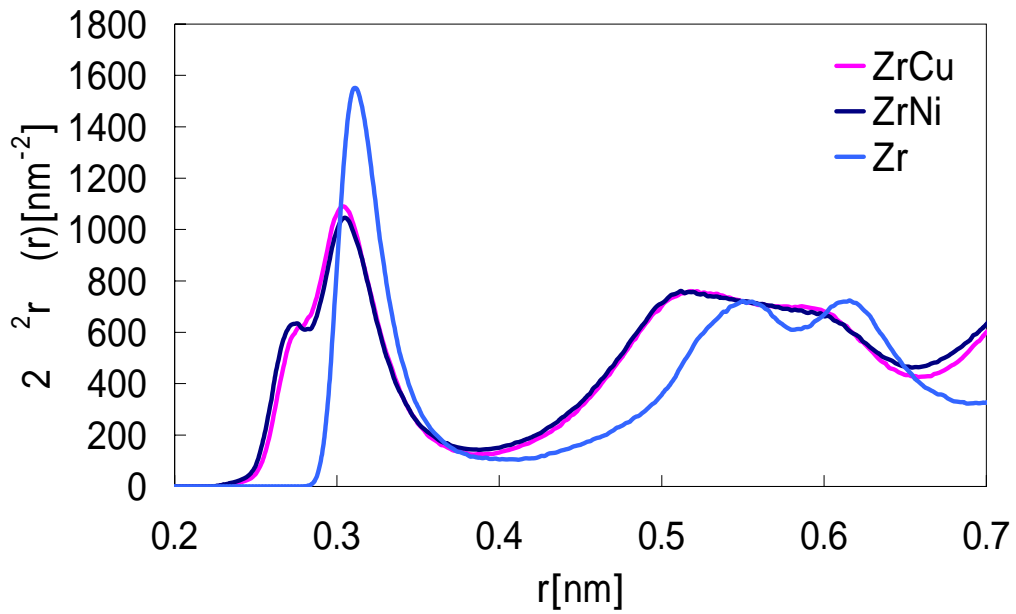


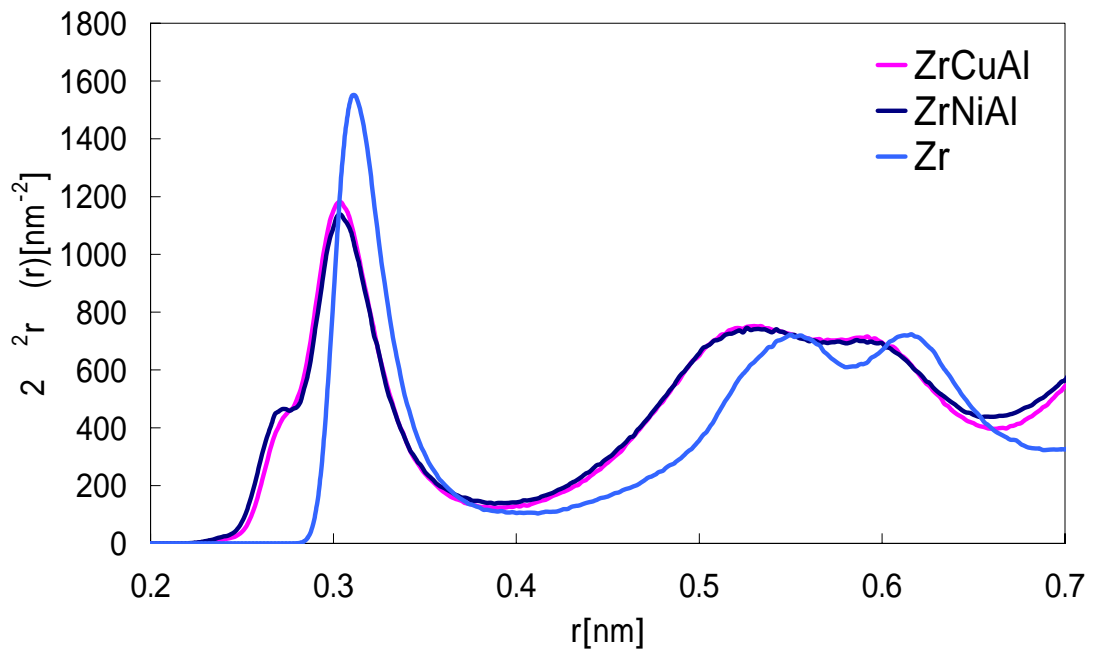
Fig 3.4.9 Snapshots of  $Zr_{70}Cu_{20}Al_{10}$

### 3.5 考察

ここで、Zr単体アモルファス金属の動径分布関数を求め、多元系との比較を行った。Zr単体のアモルファス金属は、Melt-quench法で生成した。5000Kで100ps加熱後、 $1 \times 10^{14}K/s$ の冷却速度で急冷し、アモルファス状態にした。その後、多元系と同じ300Kでアニールしたところ、結晶化が起きてしまった。そこで、Zr単体アモルファス金属については、50Kで十分にアニールを行い、アニール後の構造について動径分布関数を調べた。Fig 3.5.1 に二元系の動径分布関数とZr単体アモルファス金属の動径分布関数との比較を示す。Fig 3.5.2 に二元系の動径分布関数とZr単体アモルファス金属の動径分布関数との比較を示す。



**Fig 3.5.1 Radial distribution function of  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}$ ,  $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{10}$  and Zr amorphous metals**



**Fig 3.5.2 Radial distribution function of  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}$ ,  $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{10}$  and Zr amorphous metals**

二元系、三元系ともに、Zr 単体アモルファス金属の第一ピークの高さが大きな値となっているが、これは Zr 単体アモルファス金属の方が低い温度での動径分布関数を調べているために、ピークの幅が狭くなっているためだと考えられる。さらに、二元系、三元系では Ni、Cu、Al といった Zr 原子よりも原子半径の小さな原子が添加されているために、ピークの幅がブロードになっているためである。

第一ピークの位置について見ると、Zr 単体アモルファス金属の Zr-Zr 原子間の結合距離は 0.325[nm]であり、二元系、三元系の 0.319~0.320[nm]と比較すると 1.5%ほど大きな値となっている。また、グラフにおいて第一ピークが最大となる位置は、計算系における多元系が 0.304~0.306[nm]に対して、Zr 単元系は 0.312[nm]となっている。実験系では、0.312~0.320[nm]となっており、Zr 単元系アモルファス金属では、多元系よりも Zr のアモルファス状態をよく表現しているといえる。

しかし、多元系、単元系ともに実験系よりもピーク位置が短くなっているので、GEAM ポテンシャルにおいてはアモルファス状態の物性の再現がうまくいっていないものと考えられる。アモルファス状態を再現するためには、GEAM ポテンシャルパラメータのフィッティングの際に、アモルファス状態の物性の合わせ込みが必要である。ただ、単元系のアモルファス金属の物性値については収集が困難であるので、今後、アモルファス金属の物性値のデータベース化が必要であると思われる。

また、二元系、三元系において Zr-Zr 結合が短く出てしまうのは、Zr 単体のポテンシャルパラメータだけが問題なのではなく、多元系における異種原子間結合のエネルギー表現が問題であると考えられる。すなわち、井上三原則の、(1) 3成分以上の多元系であること、(2)主構成元素の原子寸法比が約 12%異なっていること、(3)主構成元素が負の混合熱を有していることにおいて、(1)、(2)は GEAM ポテンシャルで表現できているので、(3)の混合熱の取り扱いが問題であると考えられる。

### 3.6 結言

第4章のまとめとして、GEAM ポテンシャルを用いて Zr 基金属ガラスの構造解析を行い、再現できた点を以下に記す。

- ・Zr-Cu 系、Zr-Ni 系の実験系での違いである第一ピークの分裂を、GEAM ポテンシャルによって定性的に表現できた。

- ・Al 添加後の動径分布関数の特徴である、第一ピーク分裂の消滅などを定性的に表現できた。

GEAM ポテンシャルの改善点を以下に記す。

- ・現在のパラメータでは Zr-Ni 系第一ピークの分裂の様子を定量的に表現できず、また、Zr-Cu-Al 系と Zr-Ni-Al 系との違いを定量的に表現できない。第一近接の Zr-Ni 間の結合が強すぎる点について修正が必要であると考えられる。

- ・Zr-Zr 結合第一ピーク的位置・高さ、および第二ピーク前半部が実験と異なっており、第一近接、および第二近接の Zr-Zr 間の結合距離が短い点について修正が必要であると考えられる。



## 第4章 アモルファス金属のための二体ポテンシャル関数

## 4.1 目的

前章では、既存のポテンシャルであるGEAMポテンシャルを用いて、アモルファス金属および金属ガラスの生成シミュレーションを行い、その構造を実験値と比較することによりGEAMポテンシャルの問題点を明らかにした。次のステップとして、問題点を改良した新たなポテンシャルの構築が必要であるが、現状ではポテンシャル構築のための一般的な手法は確立されていない。LJポテンシャルとEAMポテンシャルを組み合わせた関数形を使用することにより、多体項の影響についての研究がなされているが[15][16]、第一近接原子のみを考慮したポテンシャルである。また、多体項の影響のみではなく、二体ポテンシャル関数においてもCutoff距離は経験により決められることが多く、安定構造とCutoffとの関連性はよく分かっていない。

そこで本章では、Kobayashi[17]らが用いた二体ポテンシャルを用いて、Cutoff距離と安定構造の関連性についての検証を行い、特にBCC構造が安定になる機構について考察を行う。

## 4.2 計算手法

以下では、ポテンシャルフィッティングの際に用いたポテンシャル関数形、手法などの説明を行う。

### 4.2.1 ポテンシャル関数形(Cutoff 関数未使用)

本研究において、ポテンシャルフィッティングの際に用いた二体ポテンシャル関数形を(式 5.2.1)に示す。

$$\phi(r_{ij}) = -\frac{A}{r_{ij}^4} + \frac{B}{r_{ij}^8} + Cr_{ij} + D \quad (\text{式 4.2.1})$$

ここで、 $r_{ij}$ は*i*原子と*j*原子との距離を表す。A、B、C、Dはポテンシャルパラメータである。系全体のエネルギー $U_{\text{tot}}$ を(式 5.2.2)に示す。これは、文献[9]で用いられているものであるが、この二体ポテンシャルは一般的な8-4型のLJポテンシャル形に線形項が足された形となっている。最後の二項は物理的には意味を持たず、Cutoff関数の役割を果たすものである。

$$\begin{aligned}
 U_{tot} &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[ -\frac{A}{r_{ij}^4} + \frac{B}{r_{ij}^8} + Cr_{ij} + D \right] \quad (\text{式 4.2.2})
 \end{aligned}$$

### 4.3 各結晶における近接原子数について

本研究では合わせ込みの物性値の中で、特に FCC 構造・HCP 構造・BCC 構造のエネルギー差に着目する。特に、BCC 構造が安定となる仕組みを解明し、BCC 構造を表現するようなポテンシャル構築を目指す。各結晶構造について近接原子の距離と数をまとめたものを Table. 4.3.1 に示す。ただし、表中では、距離  $r$  は第一近接距離で規格化してある。

Table. 4.3.1 Number of atoms about FCC, HCP and BCC neighboring shells ( r is normalized by the nearest neighbor distance.)

r	FCC		HCP		BCC	
		N		N		N
1	1st	12	1st	12	1st	8
1.155					2nd	6
1.414	2nd	6	2nd	6		
1.633			3rd	2	3rd	12
1.732	3rd	24	4th	18		
1.914			5th	12	4th	24
2	4th	12	6th	6	5th	8
2.236	5th	24	7th	12		
2.309					6th	6
2.38			8th	12		
2.449	6th	8	9th	6		
2.516			10th	6	7th	24
2.581			11th	12	8th	24
2.645	7th	48	12th	24		
2.708			13th	6		
2.828	8th	6			9th	24
2.886			14th	12		
3	9th	36	15th	12	10th	32
3.109			16th	24		

#### 4.4 実数パラメータ遺伝的アルゴリズム

本研究では、ポテンシャルパラメータのフィッティングの際に遺伝的アルゴリズムを用いた。以下に説明を述べるが、詳細は、熊谷による文献[18]を参照してもらいたい。

遺伝的アルゴリズムとは、解の候補(個体)の集団から適応度に応じて選択を行って、次世代へ生存させ、また、交叉・突然変異などにより解の候補を変化させ、より良い解の候補を探索するというように、遺伝的操作を繰り返して、世

代を重ねることによって最適化を行う手法である。

一般的な遺伝的アルゴリズムは染色体で2進法を表現するが、本研究においてはポテンシャルパラメータで直接染色体を表現したいため、実数パラメータ遺伝的アルゴリズムを用いた。実数パラメータ遺伝的アルゴリズムでは1つの実数パラメータが染色体となり、実数パラメータのセットが個体となる。

実数パラメータ遺伝的アルゴリズムは遺伝的操作が2進数遺伝的アルゴリズムと異なる。以下、実数パラメータ遺伝的アルゴリズムの遺伝的操作について述べる。

#### 4.4.1 選択

選択とは個体の中で問題への適応度の良いものを生存させたり、増殖させたりする操作である。選択について、数パラメータ遺伝的アルゴリズムは遺伝的操作も2進数遺伝的アルゴリズムも同様であり、適応度の高い個体を次世代にそのまま残すエリート保存選択、適応度によって各個体をランク付けし、あらかじめ各ランクに対して決められた確率で子孫を残せるようにするランキング選択、集団の適応度の総計を求めて、総計に対する各個体の適応度に応じて選択されるルーレット選択などの通常の遺伝的操作を行うことができる。

#### 4.4.2 交叉

交叉とは、選択された個体間での変数の組み換えにより、新しい個体を生成する操作である。代表的な実数パラメータ遺伝的アルゴリズムの交叉の手法について述べる。

##### • Linear Crossover

Linear Crossoverとは、 $x_i^{(1,t)}$ を親1のt世代におけるi番目の変数とし、 $x_i^{(2,t)}$ を親2のt世代におけるi番目の変数としたとき、 $0.5(x_i^{(1,t)} + x_i^{(2,t)})$ 、 $(1.5x_i^{(1,t)} - 0.5x_i^{(2,t)})$ 、 $(-0.5x_i^{(1,t)} + 1.5x_i^{(2,t)})$ を新たな解として生成する交叉である。

##### • A Native Crossover

2進遺伝的アルゴリズムのように、変数の交叉位置を選び、変数を入れ替える手法である。例えば1点交叉を3番目の変数位置で入れ替えるとき

$$\text{Parent1 } (x_1^{(1,t)}, x_2^{(1,t)}, x_3^{(1,t)}, x_4^{(1,t)}, \dots, x_n^{(1,t)})$$

Parent2 ( $x_1^{(2,t)}$ ,  $x_2^{(2,t)}$ ,  $x_3^{(2,t)}$ ,  $x_4^{(2,t)}$ ,  $\dots$ ,  $x_n^{(2,t)}$ )

Offspring1 ( $x_1^{(1,t)}$ ,  $x_2^{(1,t)}$ ,  $x_3^{(1,t)}$ ,  $x_4^{(2,t)}$ ,  $\dots$ ,  $x_n^{(2,t)}$ )

Offspring2 ( $x_1^{(2,t)}$ ,  $x_2^{(2,t)}$ ,  $x_3^{(2,t)}$ ,  $x_4^{(1,t)}$ ,  $\dots$ ,  $x_n^{(1,t)}$ )

のように新たな解を生成する。

#### • Blend Crossover

Blend Crossover(BLX-)とは $\mu_i$ を0から1の乱数として、次世代の個体における*i*番目の変数 $x_1^{(1,t+1)}$ を、

$$x_1^{(1,t+1)} = (1 - \mu_i)x_1^{(1,t)} + \mu_i x_1^{(2,t)} \quad (\text{式 4.4.1})$$

とする交叉である。ただし、 $\mu_i = (1 + 2\mu_i)$  である。

### 4.4.3 突然変異

突然変異とは選択された個体における変数の値を変化させることによって新しい個体を生成する操作である。代表的な実数パラメータ遺伝的アルゴリズムの突然変異の手法について述べる。

#### • Random Mutation

この手法はランダムに突然変異を行う手法であり、 $r_i$ を0から1の乱数として、突然変異によって生成される次世代の個体における*i*番目の変数 $y_i^{(1,t+1)}$ を、*i*番目の変数の上限 $x_i^{(U)}$ 、*i*番目の変数の下限 $x_i^{(L)}$ のもと、

$$y_i^{(1,t+1)} = r_i(x_i^{(U)} - x_i^{(L)}) \quad (\text{式 4.4.2})$$

とする手法や、

$$y_i^{(1,t+1)} = x_1^{(1,t)} + (r_i - 0.5) \mu_i \quad (\text{式 4.4.3})$$

とする手法である。ここで $\mu_i$ はユーザが設定した*i*番目の変数に対する最大の変化幅である。

#### • Normally Distributed Mutation

ゼロ平均ガウス分布 $N(0, \sigma)$ のもと、突然変異によって精製される次世代の個体における*i*番目の変数 $y_i^{(1,t+1)}$ を

$$y_i^{(1,t+1)} = x_i^{(1,t)} + N(0, \quad ) \quad (\text{式 4.4.4})$$

とする手法である。標準偏差 はユーザがあらかじめ設定しておく。

#### 4.5 遺伝的アルゴリズムによるポテンシャルフィッティング

ポテンシャルフィッティングにおいては共役勾配法、最急降下法等の勾配を利用した最適化アルゴリズムが用いられることが多い。しかしながら、パラメータの数が多いときには、局所解に陥りやすいという欠点がある。また、ポテンシャル関数形が複雑なとき、その微分の導出とコーディングの手間が大きくなってしまふ。よって、本研究においては極小に陥りにくく、微分値を計算する必要のない遺伝的アルゴリズムを用いてフィッティングを行った。以下に本研究で用いた遺伝的アルゴリズムによるポテンシャルフィッティングの手法と手順を示す。

#### 4.6 合わせ込む物性値

式 4.2.2.は、文献[9]では、Cu および Zr 系に対して用いられている。本研究では、結晶構造の安定性に関する知見を得ることを目的とするため、特定の物質についての物性値の合わせ込みを目的としてはいない。

そこで、本研究では、無次元化した物性値を持つ仮想的な物質を考え、その物性の合わせ込みを行った。無次元化物性値の具体的な値の決定には実験値[16]を参考に一般性を損なわないようにした。

$$\text{エネルギー} \quad E_0^* = \frac{E_0}{|E_0|} = -1$$

$$\text{平衡原子間距離} \quad r_0^* = \frac{r_0}{r_0} = 1$$

ただし、 $E_0$ 、 $r_0$ はそれぞれFCC結晶構造の平衡状態の凝集エネルギー、平衡原子間距離を表している。また、以下に述べる物性値を定義し、仮想物質の物性値を次のように定めた。ただし、括弧内に書いた数字は、一般的な金属の実験値より求めたものである。

$$\text{Bulk Modulus } \frac{6B\Omega}{E_0} = 20 \quad (14-28)$$

$$\text{Elastic anisotropy } \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} = 2.5 \quad (1.2-4.0)$$

$$\text{Elastic shear } \frac{C_{44}}{B} = 0.5 \quad (0.3-0.7)$$

$$\text{Cauchy discrepancy } \frac{C_{12} - C_{44}}{B} = 0.0 \quad (-0.4-0.7)$$

$$\text{Vacancy energy } \frac{6E_{1v}^f}{E_0} = 1.0 \quad (1.2-3.0)$$

$$\text{Surface energy } \frac{6E_{\text{surf}} r_0^2}{E_0} = 20 \quad (0.9-1.4)$$

ただし、 $B$  は体積弾性率、 $\Omega$  は 1 原子あたりの平衡状態時の体積、 $E_{1v}^f$  は点欠陥生成エネルギー、 $E_{\text{surf}}$  は表面エネルギーを表す。

#### 4.7 拘束条件と合わせ込む物性

Cutoff 距離付近で二体曲線が大きな値を持つと、Cutoff 距離で原子が出入りを行った場合に、系のエネルギーが大きく変化することになる。よって、Cutoff 距離で原子の出入りが激しく行われる高温状態のような場合には、非常に不安定な状態となる。このような現象を避けるため、本研究では (式 1.4.1)、および (式 1.4.2) のような拘束をかけた。

$$\phi(r_{\text{cut}}) = 0 \quad (\text{式 4.7.1})$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial r} \right|_{r=r_{\text{cut}}} = 0 \quad (\text{式 4.7.2})$$

前述した式(4.2.1)はA、B、C、Dの4つのポテンシャルパラメータと、Cutoff 距離 $r_t$ の4つの自由度を持つが、この拘束により、ポテンシャルパラメータの自



自由度は2つ減り、Cutoff距離を含めて3つの自由度をもつことになる。1つの物性を決めることはポテンシャルパラメータの自由度を1つ減らすことと同義と考えられるので、Cutoff距離を除くと、このポテンシャル関数形では2つの物性について合わせこみを行えることとなる。

一般的には、ポテンシャルパラメータの自由度と同じ数の物性について合わせ込みを行うことが出来る。逆に、ポテンシャル関数がパラメータの自由度と同じ数の物性を再現出来ている場合は、ポテンシャルパラメータは一意に決まったと考えることが出来る。別の言い方をすると、パラメータの自由度と同じ数の物性を表現できるパラメータの組み合わせは、他には存在しないと考えることが出来る。

本研究では、様々な Cutoff 距離に対して、FCC 結晶構造のエネルギーと平衡原子間距離について遺伝的アルゴリズムを用いてパラメータフィッティングを行った。そして、FCC 結晶構造のエネルギーと平衡原子間距離をフィッティングしたパラメータを用いて HCP 構造・BCC 構造のエネルギーを計算し、FCC 構造のエネルギーとの比較を行った。ただし本研究では構造緩和をしていない Ideal HCP 構造についてのエネルギーを求めた。

#### 4.8 適応度の定義

本研究では、FCC 結晶構造の平衡状態におけるエネルギーを合わせ込む。合わせ込む物性値は、実験値あるいは DFT 計算により求めた値を用いる。合わせ込みのために、適応度  $f$  を以下のように定義した。

$$f = E_{fit} \quad (\text{式 4.8.1})$$

$$E_{fit} = \sum_i W_{E,i} (\Delta E_{DFT} - \Delta E_{MD})^2 \quad (\text{式 4.8.2})$$

ここで、 $E_{fit}$  はエネルギーに関する適応度、 $W_{E,i}$  は計算系  $i$  のエネルギーに関するウェイトである。DFTにおける反応エネルギーとMDにおける反応エネルギー差を縮める適応度である。

#### 4.9 全体のアルゴリズム

全体のフローチャートを Fig 4.9.1 に示す。

(1)初期集団の生成では、各パラメータに上限、下限を設定しておき、乱数によって各パラメータの初期値を生成する。上限、下限は目標とする物性値に合うように適切な範囲を設定し、なるべく小さな幅の範囲を設定する。

(2)エネルギー、原子間力、圧力を算出し、適応度を計算する。

(3)選択、突然変異、交叉を行う。選択にはエリート選択とランキング選択を併用している。エリート選択とは集団中で適応度の高い個体をそのまま次の世代に残す方法であり、得られた優秀なパラメータセットが破壊されるのを防ぐためにエリート選択を用いている。

ランキング選択とは適応度によって各個体をランク付けし、あらかじめ各ランクに対して決められた確率で子孫を残せるようにする方法である。選択確率は適応度によらずランクに依存する。

交叉には Blend Crossover(BLX-)を用いた。ここで、一般的な  $\alpha=0.5$  を採用している。突然変異には Random Mutation のうち、式 5.4.3 の形式を利用した。

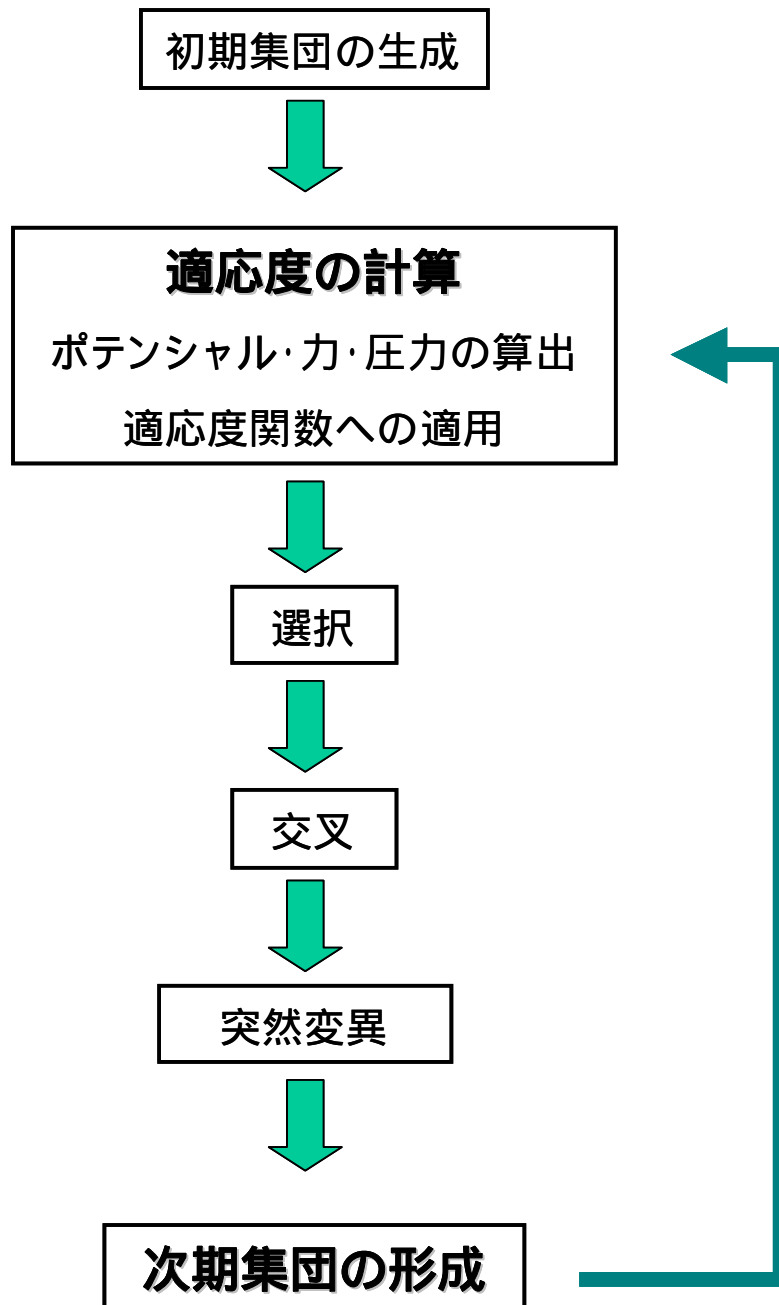


Fig 4.9.1 flowchart of GA

#### 4.10 解析結果(Cutoff 関数未使用)

フィッティングしたポテンシャルパラメータを用いて、各構造のエネルギーについて計算を行った。フィッティングしたポテンシャルパラメータを Table. 4.10.1 に示す。左端の数字は Cutoff 距離を表し、その Cutoff 距離でのポテンシャルパラメータ ABCD の組み合わせを示している。さらに、このポテンシャルパラメータを用いて、各結晶構造の平衡原子間距離および凝集エネルギーを計算した結果を Table. 4.10.2 に示す。フィッティングの際には FCC 結晶構造の平衡原子間距離とエネルギーについて合わせ込みを行ったが、Table. 4.10.2 についてみると、FCC の物性値が 0.5%以内の誤差で再現できていることが分かる。

Table. 4.10.1 Potential parameters for each cutoff distance

Cutoff	A	B	C	D
1.08	64.606	20.646	-93.252	137.044
1.28	2.995	1.191	-2.453	4.091
1.52	1.047	0.483	-0.427	0.828
1.68	0.729	0.358	-0.191	0.407
1.82	0.618	0.325	-0.112	0.257
1.96	0.534	0.299	-0.068	0.169
2.12	0.466	0.276	-0.041	0.109
2.31	0.406	0.253	-0.024	0.069
2.41	0.383	0.243	-0.018	0.055
2.48	0.368	0.237	-0.015	0.047
2.55	0.356	0.233	-0.013	0.041
2.61	0.349	0.230	-0.011	0.037
2.68	0.337	0.225	-0.010	0.032
2.77	0.327	0.222	-0.008	0.027
2.86	0.318	0.219	-0.007	0.023
2.94	0.309	0.215	-0.006	0.020
3.05	0.300	0.212	-0.004	0.017

**Table. 4.10.2 Lattice properties of  $E_0$  and  $r_0$  calculated with potential parameters fitted by this work**

	$E_0(\text{FCC})$	$E_0(\text{HCP})$	$E_0(\text{BCC})$	$r_0(\text{FCC})$	$r_0(\text{HCP})$	$r_0(\text{BCC})$
1.08	-1.000	-1.000	-0.667	1.000	1.000	1.000
1.28	-1.000	-1.000	-0.851	1.000	1.000	0.976
1.52	-1.000	-1.000	-0.974	1.000	1.000	0.977
1.68	-0.999	-1.000	-0.972	1.000	0.999	0.974
1.82	-1.000	-1.002	-0.983	1.000	1.001	0.978
1.96	-1.001	-0.998	-0.972	1.000	1.001	0.978
2.12	-1.003	-1.002	-0.978	1.000	0.999	0.975
2.31	-1.010	-1.012	-0.993	0.999	0.999	0.974
2.41	-1.004	-1.004	-0.985	1.000	1.000	0.977
2.48	-1.004	-1.004	-0.985	1.000	1.000	0.977
2.55	-0.995	-0.995	-0.976	1.001	1.001	0.977
2.61	-1.000	-0.999	-0.980	1.000	1.000	0.975
2.68	-0.999	-0.999	-0.982	1.001	1.000	0.975
2.77	-1.000	-1.000	-0.983	1.000	1.000	0.976
2.86	-1.005	-1.005	-0.987	1.000	0.999	0.976
2.94	-1.001	-1.002	-0.984	1.000	1.000	0.976
3.05	-1.000	-1.001	-0.983	1.000	1.000	0.975

Table. 4.10.2 において、FCC の物性値を完全には再現できていないのは、遺伝的アルゴリズムによる解が局所解に陥っている可能性があることが考えられる。また本研究では、目標の物性値とパラメータから計算した物性値の差を求め、毎ステップごとにパラメータのスケールリングを行っている。今回の場合は長さ方向とエネルギー方向についてスケールリングを行っている。しかし、Cutoff 距離付近に原子がある場合にはスケールリングがうまくいかないことがあり、そのようなケースではパラメータが振動してしまうことがあった。物性値が完全には再現できていない点では、このような振動が起こっていることも考えられる。ただし、誤差 0.5%以内と、物性をよく再現していると考え、以下の考察には Table. 4.10.1 のパラメータを用いた。

また、Table. 4.10.2 の結果を Fig 4.10.1 に示す。Fig 4.10.1 の横軸は、Cutoff

距離を表しているが、第一近接距離で規格化してある。よって、Fig 4.10.1 と Table. 4.3.1 とを併用することにより、FCC 結晶構造の第何近接までの原子がエネルギーに寄与しているかを知ることが出来る。例として、Cutoff 距離が 1.28 の時は、FCC 結晶構造において第一近接原子のみがエネルギーに寄与している。Cutoff 距離が 1.52 の時は、FCC 結晶構造において第一近接原子と第二近接原子がエネルギーに寄与している。

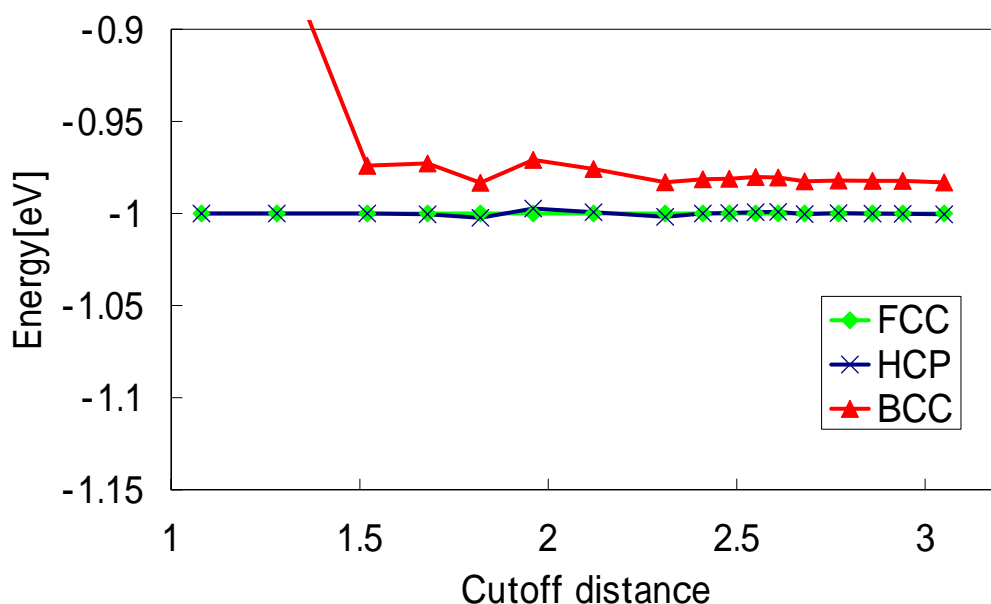


Fig 4.10.1 Cutoff distance vs. cohesive energy of each structure

Fig 4.10.1 に着目すると、全ての Cutoff 距離で BCC のエネルギーが一番浅いものとなっている。FCC と HCP については、全ての Cutoff 距離でほぼ同等のエネルギーを示している。このポテンシャル関数形では FCC 構造および HCP 構造がエネルギー的に同等であり、ともにこのポテンシャル形における最安定構造であることが分かる。BCC 構造の安定性についての議論は、本論文の 4.12 および、4.13 で述べることにする。

#### 4.11 ポテンシャル関数形(Cutoff 関数使用)

本節では、式 6.2.1 のような Cutoff 関数を導入し、Cutoff 距離と安定構造についてのより詳細な考察を行う。

$$f_{cut}(r) = 1 (r < Rc - Dc)$$

$$f_{cut}(r) = \frac{1}{2} - \frac{9}{16} \sin\left(\pi \times \frac{r - Rc}{2 Dc}\right) - \frac{1}{16} \sin\left(3\pi \times \frac{r - Rc}{2 Dc}\right) (Rc + Dc < r < Rc + Dc)$$

$$f_{cut}(r) = 0 (r > Rc + Dc) \quad (\text{式 4.11.1})$$

ここで、 $Rc$ 、 $Dc$  は Cutoff 関数の形状を決めるパラメータである。 $Rc$ 、 $Dc$  を変化させた場合の Cutoff 関数の形状を Fig 4.11.1 に示す。 $Rc$  は、Cutoff 関数が 0.5 になるときの距離を表す。 $Dc$  は、Cutoff 関数をかける幅を表す。

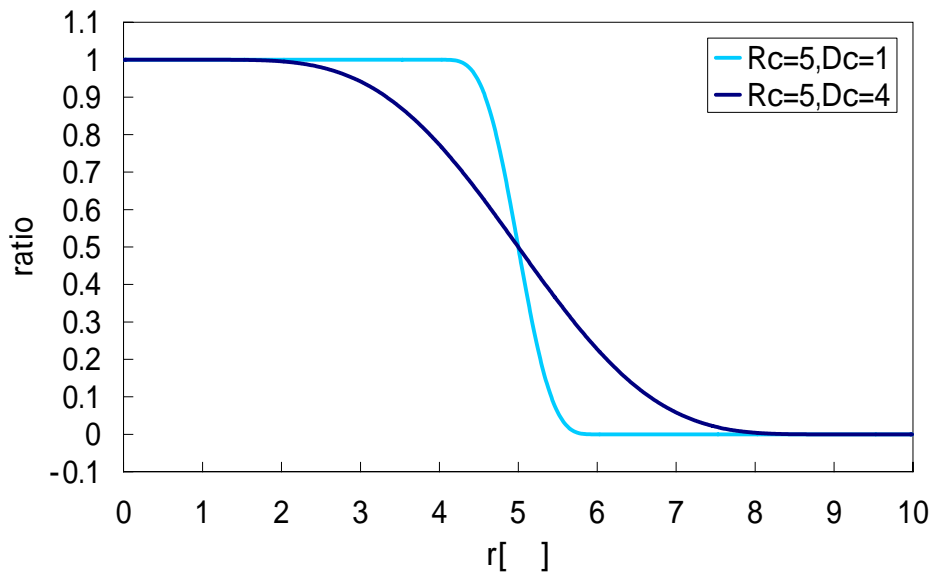


Fig 4.11.1 Cutoff function for pair potential

式 6.2.1 で述べた Cutoff 関数を利用すると、式 5.6.1 および式 5.6.2 の条件を満たす関数（すなわち、Cutoff 距離でエネルギーと一階微分がともに 0 になるような関数）を簡単に考えることが出来る。以下では、式 6.6.2 に述べるような関数を考える。

$$\phi(r_{ij}) = \left(-\frac{A}{r_{ij}^4} + \frac{B}{r_{ij}^8}\right) \times f_{cut}(r_{ij}) \quad (\text{式 4.11.2})$$

式 5.5.2 において、ポテンシャルパラメータは、 $A$ 、 $B$ 、 $Rc$ 、 $Dc$  の 4 つである。本研究では、 $A$ 、 $B$  に対して自由度を持たせ、様々な  $Rc$ 、 $Dc$  の組み合わせに対して、 $A$ 、 $B$  2 つのパラメータを FCC 結晶のエネルギーと平衡原子間定数が合

うようにフィッティングを行った。

$D_c=0.1$  とし、Cutoff 距離に相当する  $D_c + R_c$  を横軸に、各結晶構造のエネルギーを縦軸にとったグラフを Fig 4.11.2 に示す。また、同様に、 $D_c=0.2$  としたグラフを Fig 4.11.3 に示す。

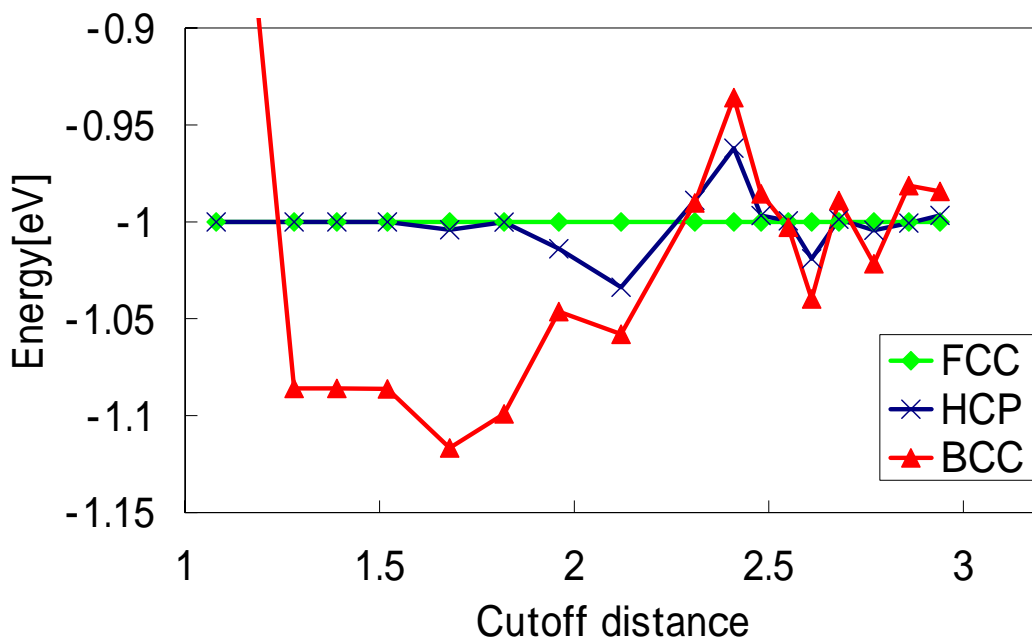


Fig 4.11.2 Cutoff distance vs. cohesive energy of each structure. ( $D_c=0.1$ )



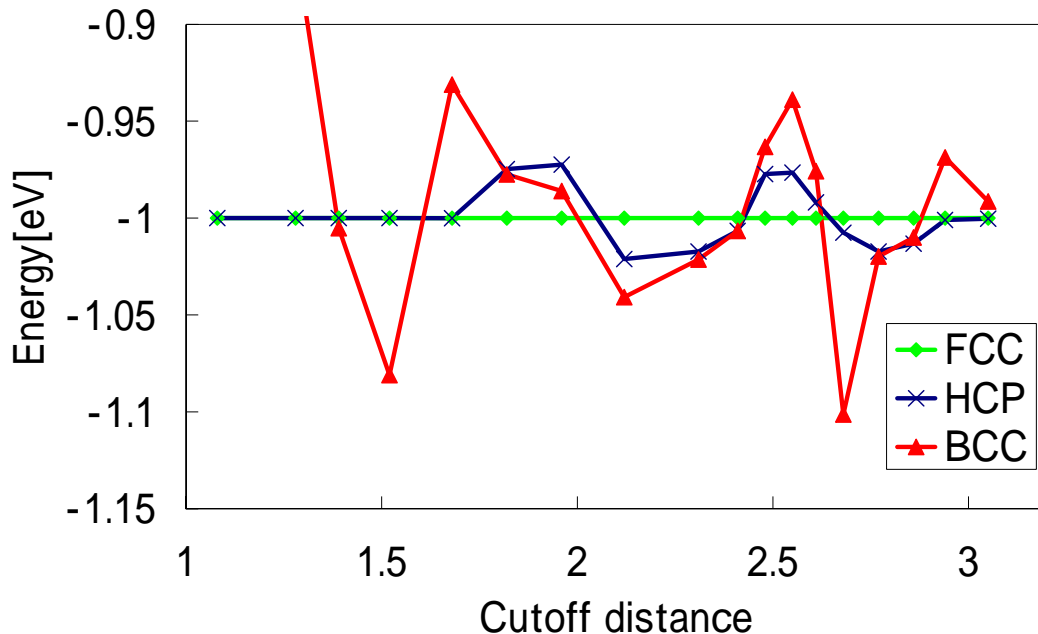


Fig 4.11.3 Cutoff distance vs. cohesive energy of each structure. ( $D_c=0.2$ )

Fig 4.11.2 に着目すると、 $D_c=0.1$  と Cutoff 関数の幅が比較的小さい場合は、特に Cutoff 距離が比較的小さいときに BCC 構造が最安定の構造となる。Cutoff 距離が 1.08 の場合には、BCC 構造よりも FCC 構造、HCP 構造の方が、エネルギーが低く安定な構造となっているが、これは BCC 構造の第二近接原子がエネルギーに寄与していないためである。

Fig 4.11.3 に着目すると、 $D_c=0.2$  の場合は、Cutoff 距離が 1.52 の時、または Cutoff 距離が 2.0 前後か 2.7 前後の時に BCC 構造の方が FCC 構造、HCP 構造よりも安定となる。

Cutoff 距離が 1.52 の時、BCC 構造については第二近接原子までの原子がエネルギーに寄与する。FCC 構造、HCP 構造についても同様に第二近接原子までの原子がエネルギーに寄与する。Cutoff 距離が 2.12 の時、FCC 構造は第四近接原子まで、FCC 構造は第六近接原子まで、BCC 構造は第五近接原子までの原子がエネルギーに寄与する。

Cutoff 距離が 2.31 および 2.41 の時、FCC 構造は第五近接原子まで、HCP 構造は第七近接原子まで、BCC 構造は第六近接原子までの原子がエネルギーに寄与する。Cutoff 距離が 2.68、2.77 の時、FCC 構造は第七近接原子まで、HCP 構造は第十三近接原子までの原子が、BCC 構造については第九近接原子までの原子がエネルギーに寄与する。

$D_c=0.5$  とし Cutoff 距離に相当する  $D_c + R_c$  を横軸に、各結晶構造のエネルギーを縦軸にとったグラフを Fig 4.11.4 に示す。また、同様に  $D_c=1.0$  としたグラフを Fig 4.11.5 に示す。

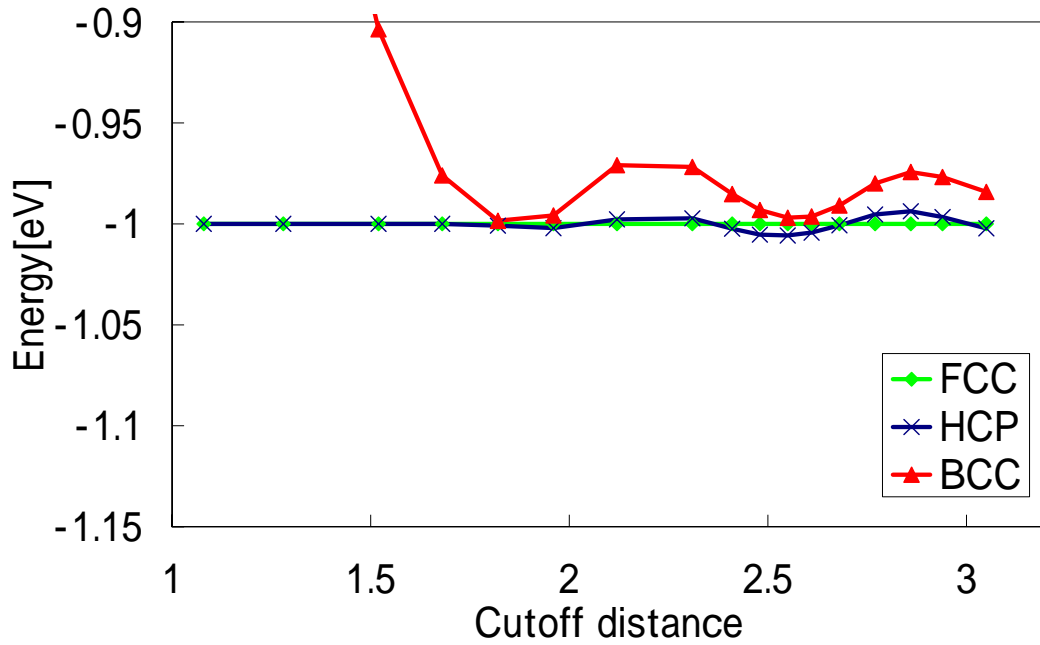


Fig 4.11.4 Cutoff distance vs. cohesive energy of each structure. ( $D_c=0.5$ )

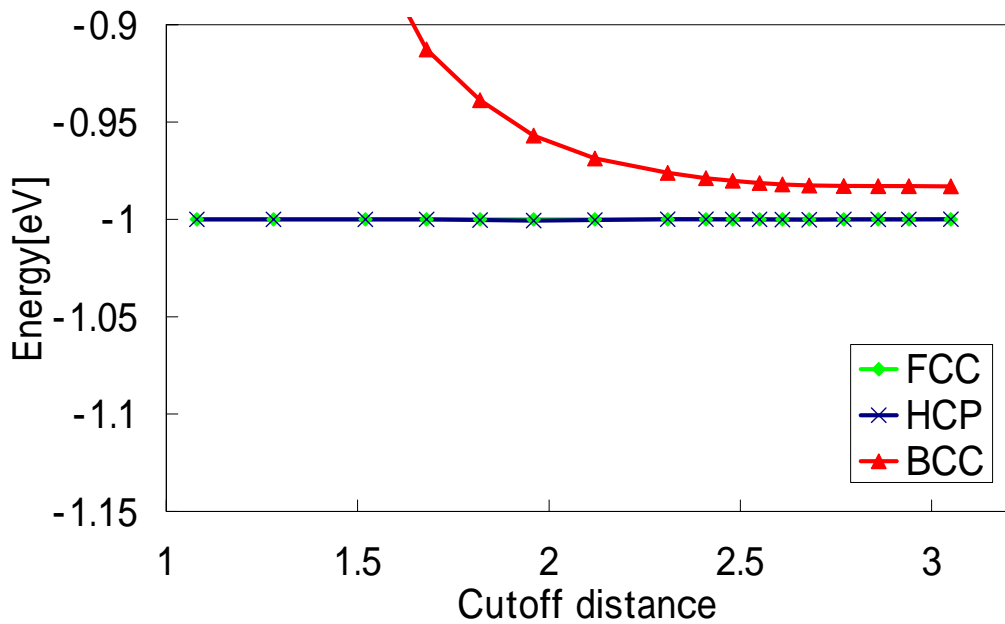


Fig 4.11.5 Cutoff distance vs. cohesive energy of each structure. ( $D_c=1.0$ )

Fig 4.11.4 に着目すると、 $D_c$  が比較的小さな場合とは異なり、BCC 構造が安定となる Cutoff 距離はなくなることが分かる。

Fig 4.11.5 に着目すると、 $D_c=0.5$  の場合と同じく全ての Cutoff 距離で BCC 構造は最安定にならない。また、 $D_c=0.5$  の場合と比較すると、BCC 構造と FCC 構造のエネルギー差が大きなものとなっており、Cutoff 関数を滑らかに長い距離でかけた場合には BCC が安定とはならないことが分かる。

$D_c$  の値を大きくしていくと、だんだんと Fig 4.10.1 の傾向に近づいていくことが分かる。すなわち、Cutoff 関数を使用しなかった 4.2.1 の場合は、Cutoff 関数を使用したときの特殊なケースの一つと考えることも出来る。

Fig 4.11.6 に、様々な Cutoff 関数を使用してポテンシャルフィッティングを行った場合の安定構造を示す。X 軸が Cutoff 距離、縦軸が Cutoff 関数の幅となっている。

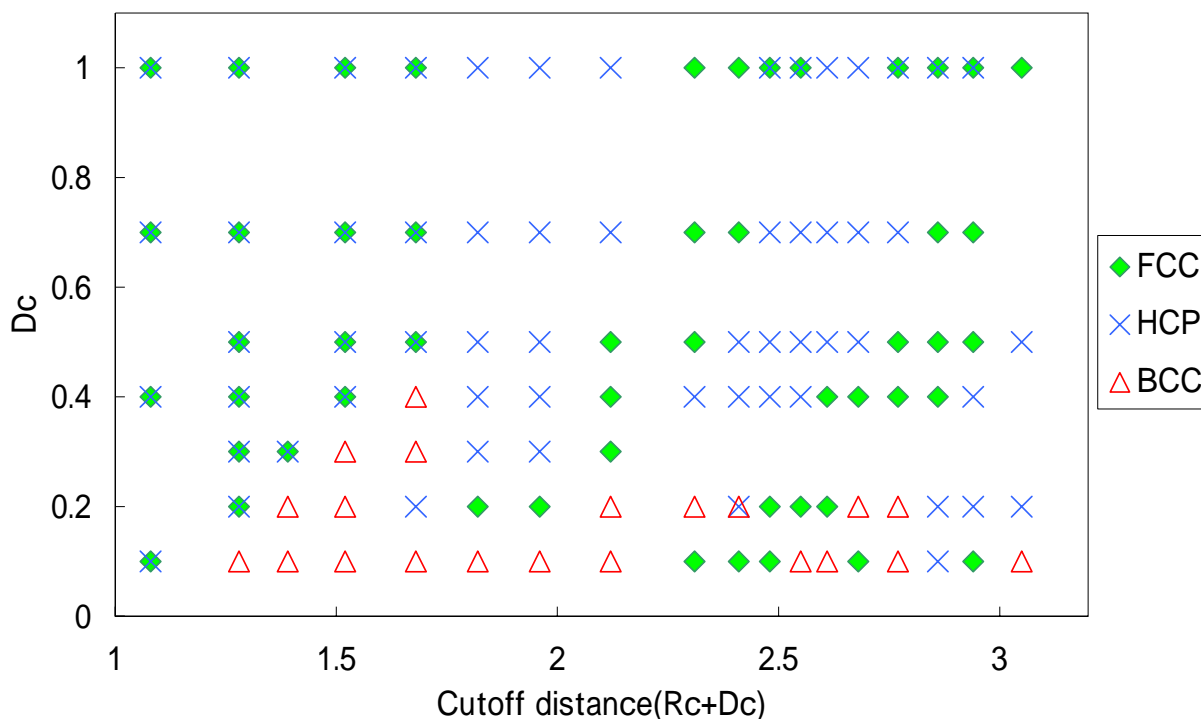


Fig 4.11.6 Ground state structure as a function of the model parameters ( $R_c+D_c$ ) and  $D_c$ .

## 4.12 安定構造についての検証

前節では、各結晶構造の静的な物性としてエネルギーの深さを比較し、一番エネルギーの低い結晶状態を安定構造と定義した。本節では、実際にポテンシャル関数を MD に用いて計算を行い、動的なシミュレーションにおいても前述の評価が正しいか確認を行った。

### 4.12.1 MD シミュレーション

4.11 で作成したポテンシャルパラメータを用いて、分子動力学シミュレーションを行い、最安定となる構造についての検証を行った。

2000Kで 50ps加熱し、 $1 \times 10^{15}$ K/secの冷却速度で急冷した。その後、100K~300Kの各温度でアニールによる構造緩和を充分に行った後に構造を調べた。構造判定の際には、第一部で述べた結晶構造判別の方法を用いた。

MD 計算を行ったポテンシャルパラメータを Table. 4.12.1 に示す。

Table. 4.12.1 Potential parameters for molecular dynamics simulations

Dc	Rc	Energy of FCC[eV]	Energy of HCP[eV]	Energy of BCC[eV]
0.2	1.39	-1.000	-1.000	<b>-1.005</b>
0.2	1.52	-1.001	-1.001	<b>-1.083</b>
0.3	1.52	-1.001	-1.001	<b>-1.030</b>
0.5	2.48	-1.000	<b>-1.006</b>	-0.993
0.5	2.94	<b>-1.000</b>	-0.996	-0.977
Johnson potential		-1.510	-1.510	<b>-1.537</b>

それぞれ、太字で示したエネルギーが一番低く、安定構造となっている。また、johnson ポテンシャルについても、同様の MD シミュレーションを行い、どの構造が安定となるかを調べた。

### 4.12.2 MD シミュレーション結果

前節で述べた MD シミュレーションの結果を Table. 4.3.1 に示す。

**Table. 4.12.2 the structure after relaxation by annealing**

Dc	Rc	Ground state structure expected by Table. 4.12.1	FCC [%]	HCP [%]	BCC [%]
0.2	1.39	BCC	0.0	0.0	<b>100.0</b>
0.2	1.52	BCC	0.0	0.0	<b>100.0</b>
0.3	1.52	BCC	2.2	1.0	<b>96.8</b>
0.5	2.48	HCP	<b>67.3</b>	18.4	14.4
0.5	2.94	FCC	<b>63.6</b>	15.8	20.6
Johnson potential		BCC	0.5	0.5	<b>99.0</b>

Table. 4.12.2 において、FCC、HCP 構造の判定には CNA 解析を用いた。BCC 構造の判定には Voronoi 多面体解析を用いた。熱振動のためか、結晶構造と判定された原子は全体の 8 割程度であった。Table. 4.12.2 では、結晶構造と判別された原子中での、FCC 構造、HCP 構造、BCC 構造をとる原子の割合を示している。

Dc=0.5、Rc=2.48 のポテンシャルについては、エネルギーは HCP 構造が一番低いものの、MD を行ったところ、FCC 構造が支配的となった。しかし、もともこのポテンシャルは HCP 構造と FCC 構造のエネルギー差が小さく、0.6% 程度の差しかなかったため、FCC 構造が支配的になることは考えうることである。また、それ以外のポテンシャルではエネルギーが一番低い構造が MD シミュレーションによって再現できた。BCC 構造が安定になるポテンシャルについても再現することができ、ポテンシャルパラメータから求めた構造安定性は信頼できるものであるといえる。

#### 4.13 BCC 構造が安定になる機構についての考察

ジョンソンポテンシャルにおいて、平衡状態時の第一近接原子・第二近接原子・第三近接原子の距離とエネルギーを求めたものを Table. 4.13.1 に示す。

Table. 4.13.1 Contribution of 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> neighbor atoms in each crystal structure to the potential energy

		r[ ]	E[eV]	%
FCC	nearest neighbor	2.62	-1.51	100.00
	second neighbor	3.71	0.00	0.00
HCP	nearest neighbor	2.62	-1.51	100.00
	second neighbor	3.71	0.00	0.00
BCC	nearest neighbor	2.48	-0.93	60.41
	second neighbor	2.86	-0.61	39.59
	third neighbor	4.05	0.00	0.00

Table. 4.13.1 より、FCC 構造、HCP 構造においては、第一近接原子のみしかエネルギーに関与していないことが分かる。BCC 構造においては、第一近接原子と第二近接原子の両方がエネルギーに寄与している。

各結晶構造における第一近接原子・第二近接原子の位置とジョンソンポテンシャルの二体曲線エネルギーを表したグラフを Fig 4.13.1 に示す。

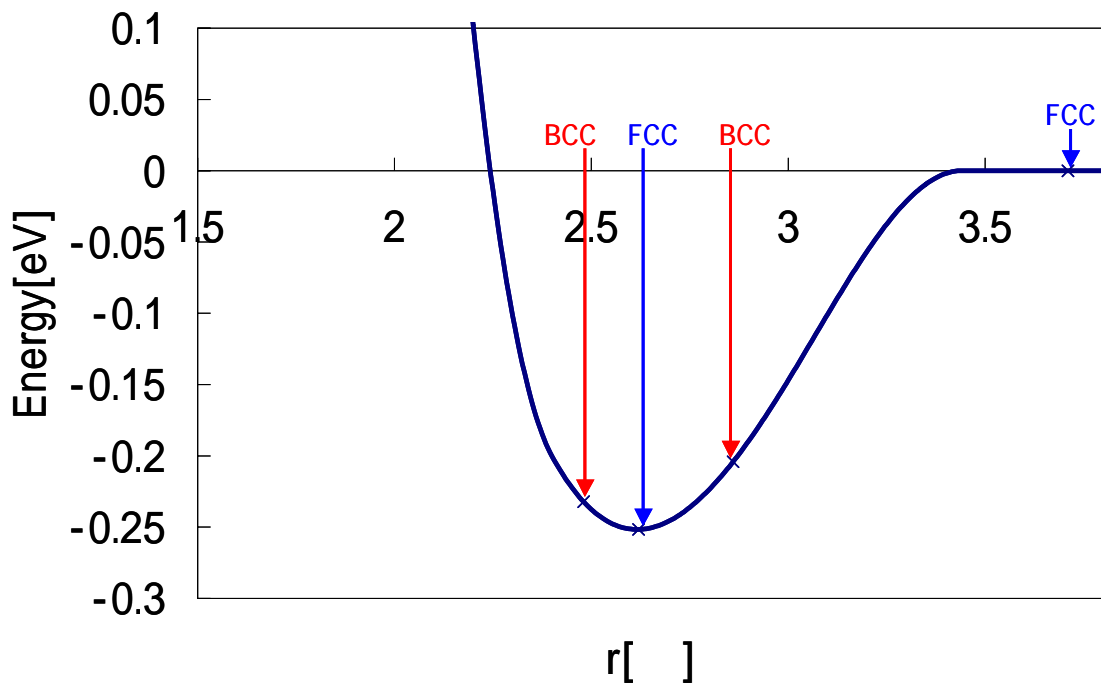


Fig 4.13.1 pair potential curve

Fig 4.13.1 について見ると、FCC 構造・HCP 構造については第一近接距離と二体曲線の極小値が等しいものとなっている。これに対し、BCC 構造では、前述の通り第一近接原子と第二近接原子の両方がエネルギーに寄与しており、第一近接原子の寄与するエネルギーが約 60%、第二近接原子の寄与するエネルギーが約 40%となっている。

ここで、Fig 4.11.6 に着目すると、ジョンソンポテンシャルと同様に FCC 構造・HCP 構造の第一近接原子がエネルギーに寄与し、BCC 構造の第一近接原子がエネルギーに寄与するのは、Cutoff 距離が 1.28 ~ 1.39 の時である。この場合、 $D_c$  が大きくなる時最安定構造は BCC 構造から FCC・HCP 構造へと変化する。二体曲線は裾野部分の形状に対して  $D_c$  の変化による影響が特に大きいので、BCC 構造の安定のためには、BCC 構造の第二近接のエネルギーが重要であると考えられる。

#### 4.13.1 Cutoff 距離が短い場合(Cutoff=1.39)

そこで、ジョンソンポテンシャルと Fig 4.11.6 で用いた関数形との比較を行うことにする。横軸を第一近接距離で縦軸を凝集エネルギーで規格化したジョンソンポテンシャルの二体曲線を Fig 4.13.2 に示す。 $D_c=0.1 \sim 0.3$  の二体曲線と、各ポテンシャルの BCC 構造の第一近接距離、第二近接距離も合わせて示す。ここで、ジョンソンポテンシャルおよび  $D_c=0.1, 0.2$  のポテンシャルは BCC 構造が最安定構造である。 $D_c=0.3$  のポテンシャルは FCC 構造と HCP 構造がエネルギー的に同等であり、最安定構造である。

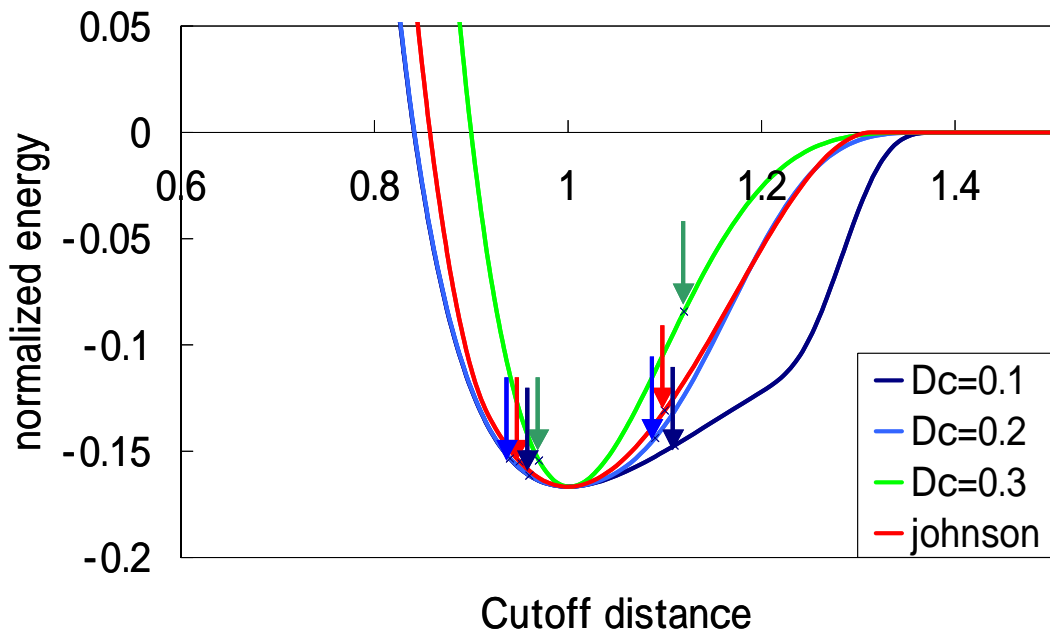


Fig 4.13.2 Cutoff distance vs. normalized energy of each potential. Arrows show the distance of 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> neighbor atoms in BCC crystal structure.

Fig 4.13.2 に注目すると、ジョンソンポテンシャルと、 $D_c=0.2$  のポテンシャルの二体曲線は、非常に良く似たものとなっている。

BCC 構造の第一近接原子のエネルギーはどのポテンシャルにおいてもほぼ等しいことが分かる。第二近接原子のエネルギーは、BCC 構造が最安定となるポテンシャル(Johnson、 $D_c=0.1$ 、 $0.2$ )では、エネルギーが低くなっている。それに対し、FCC 構造が最安定となるポテンシャル( $D_c=0.3$ )では第二近接原子のエネルギーは浅くなっている。これより、今のケースでは、第二近接原子のエネルギー寄与の大小が BCC 結晶構造の安定性に関わっているものと考えられる。

#### 4.13.2 Cutoff 距離が長い場合(Cutoff=2.12)

Cutoff 距離が長く、より遠い近接原子についてもエネルギーに影響してくる場合について考える。

Fig 4.13.3 に、Cutoff 距離が 2.12 の場合の二体曲線を示し、Cutoff 距離が 1.39 の場合と同様に BCC 構造の第一近接原子から第五近接原子までの距離を示す。ここで、ジョンソンポテンシャルと  $D_c=0.1$ 、 $0.2$  のポテンシャルは BCC 構造が最安定構造となる。 $D_c=0.4$  のポテンシャルは FCC 構造が最安定構造となる。



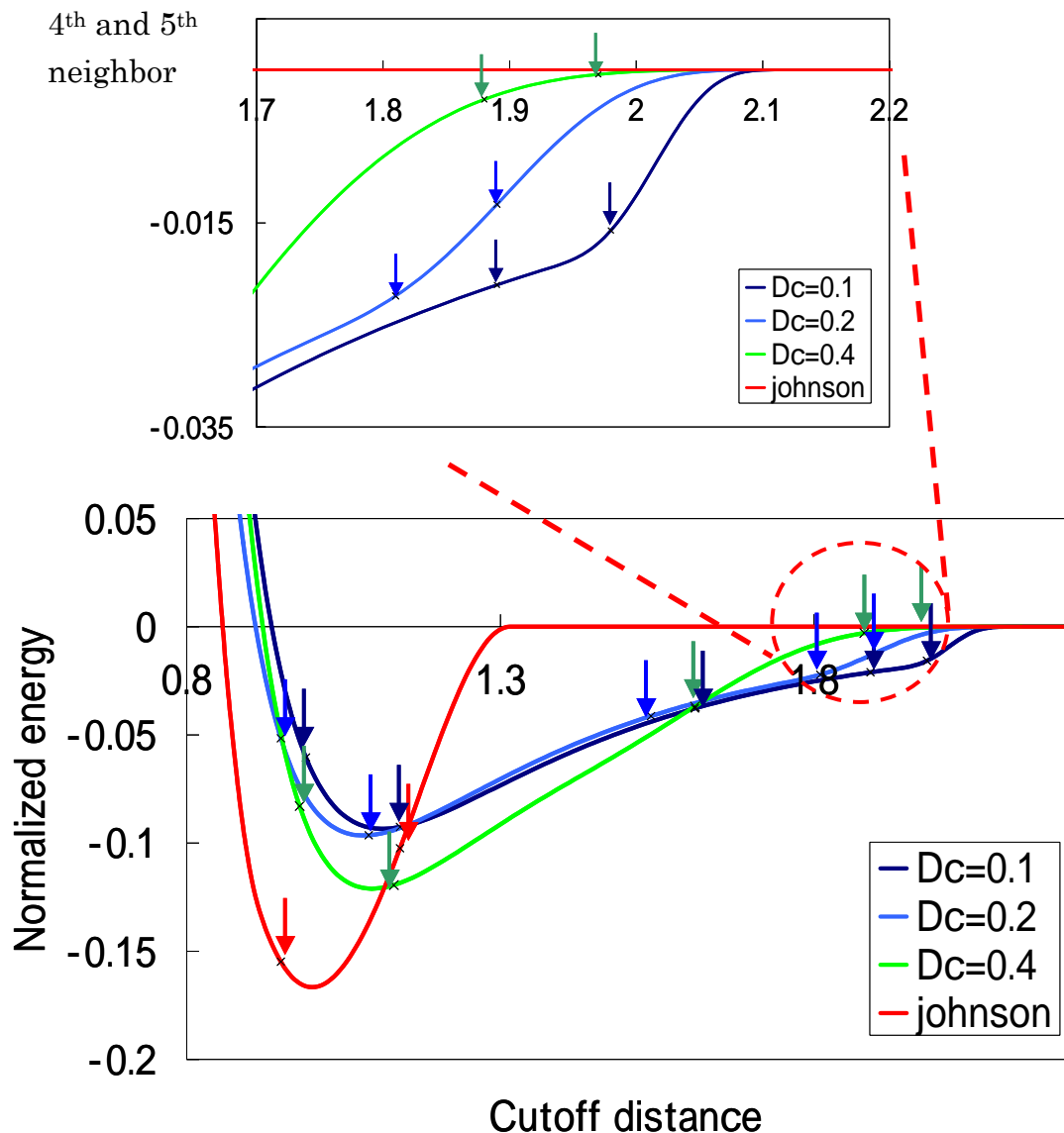


Fig 4.13.3 Cutoff distance vs. normalized energy of each potential. Arrows show the distance of 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> neighbor atoms in BCC crystal structure.

Fig 4.13.3 に着目すると、Cutoff 距離が長くなり多くの原子がエネルギーに寄与するために、二体曲線は浅く広くなっており、ジョンソンポテンシャルとその他のポテンシャル関数形は異なる形を示す。

ここで、BCC 構造が安定構造とならない  $Dc=0.4$  のポテンシャルの二体曲線に注目すると、距離 1.88 付近にある第四近接原子のエネルギーが他のポテンシ

ャルに比べて浅くなっている。また第五近接原子のエネルギーについても、 $D_c=0.1$ 、 $0.2$  のポテンシャルと比較すると、 $D_c=0.5$  のポテンシャルでは小さな値しか持たない。

BCC 構造が安定構造となる  $D_c=0.1$  と  $D_c=0.2$  のポテンシャルに着目する。第四近接原子の距離は、 $D_c=0.1$  のポテンシャルが約 1.89 に対して、 $D_c=0.2$  のポテンシャルの第四近接原子距離は約 1.81 と異なっているものの、そのエネルギーは、 $D_c=0.4$  のポテンシャルと比較すると深くなっている。第四近接原子の原子数は 24 個あるので、二体曲線におけるエネルギー差が結晶構造ではさらに大きく広がってしまう。全体の二体曲線の形については、BCC 構造が安定となる  $D_c=0.1$  と  $D_c=0.2$  のポテンシャルはともに似た傾向を示す。

Fig 4.13.4 に、各近接シェル of BCC 結晶構造エネルギーへの寄与を示す。Fig 4.13.3 の二体曲線を利用し、近接距離の値に近接原子数をかけたものである。x 軸が  $i$  番目の近接シェルであることを表す。

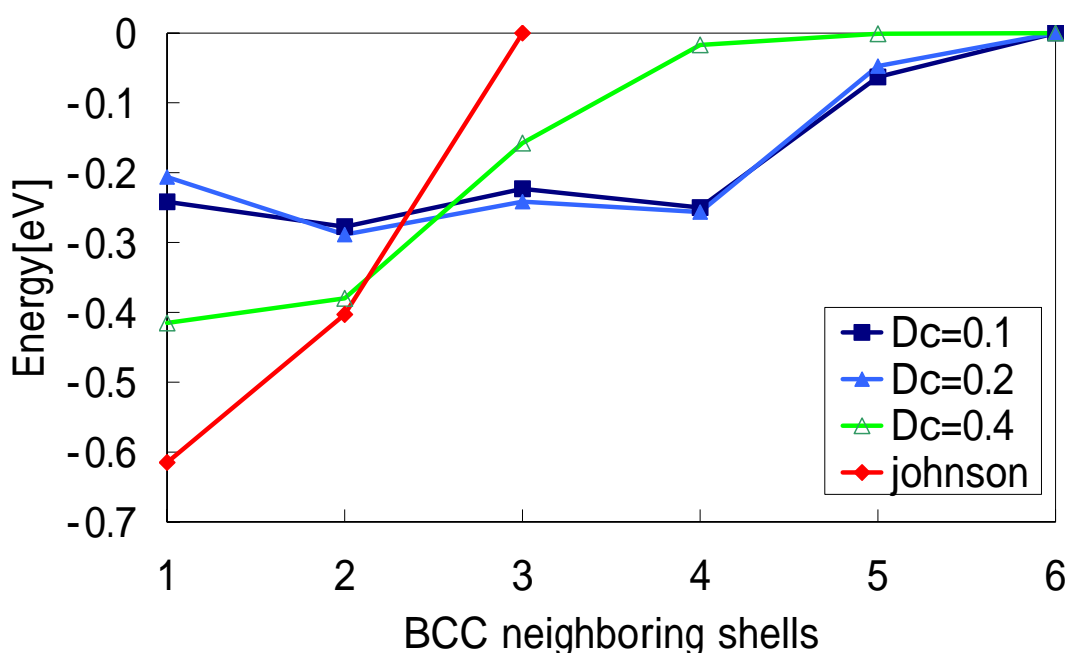


Fig 4.13.4 BCC neighboring shells vs. energy of each potential.

Fig 4.13.4 についてみると、ともに BCC 構造が安定となる  $D_c=0.1$  と  $D_c=0.2$  のポテンシャルは、非常に良く似た傾向を示している。第一近接シェル～第四近接シェルのエネルギーはほぼ同じ値を示す。FCC 構造が安定となる  $D_c=0.4$  のポテンシャルは、第四近接・第五近接シェルのエネルギーの値はほぼゼロであり、 $D_c=0.1$  と  $D_c=0.2$  のポテンシャルと結合の仕方が違うことを示唆している。

### 4.13.3 Cutoff 距離が長い場合(Cutoff=2.55)

さらに、Cutoff 距離が長く、より遠い近接原子について含まれる場合について、別のケースも見てみる。

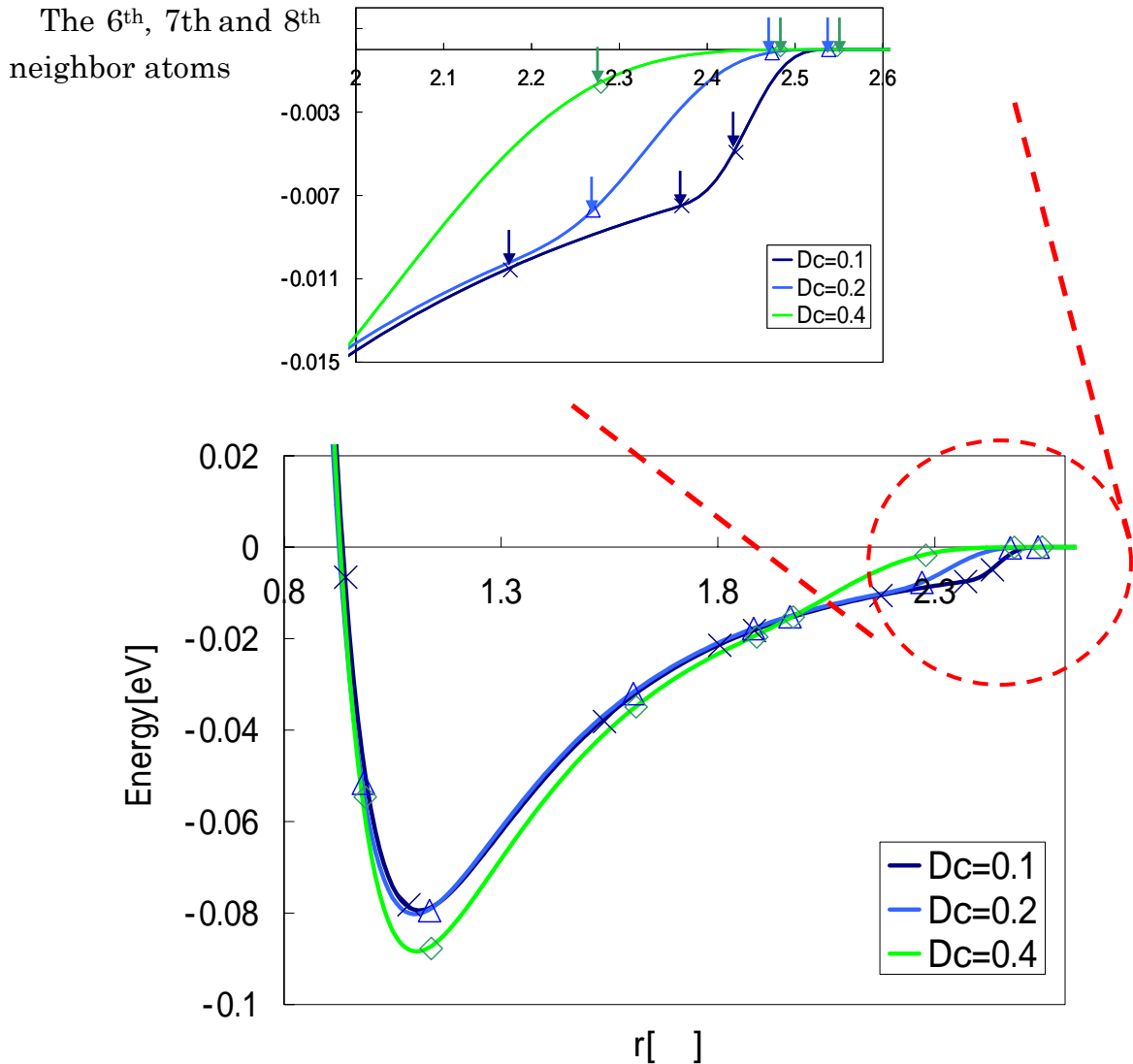


Fig 4.13.5 Cutoff distance vs. normalized energy of each potential. Arrows show the distance of 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> neighbor atoms in BCC crystal structure.

Cutoff 距離が 2.55 の場合、 $D_c=0.1$  のポテンシャルは BCC 構造が最安定構造となる。 $D_c=0.2$  は FCC 構造が、 $D_c=0.4$  のポテンシャルは HCP 構造がいずれも最安定構造となる。

Fig 4.13.5 において、BCC 構造が安定となる  $D_c=0.1$  のポテンシャルの二体曲線と、FCC 構造が安定となる  $D_c=0.2$  のポテンシャルの二体曲線が非常に良く似た傾向を示す。その2つと比較して、HCP 構造が安定となる  $D_c=0.4$  のポテンシャルの二体曲線は深いものとなっており、Cutoff 距離付近の近接原子の結合エネルギーは小さい。このような傾向は、Cutoff 距離が 2.12 の場合でも見られた。 $D_c$  が大きくなると、滑らかに Cutoff がかかるようになるので、Cutoff 距離付近の結合エネルギーが小さくなり、その反面、近い距離にある原子との結合エネルギーが大きくなるので二体曲線が深くなる。

$D_c=0.1$  のポテンシャルと  $D_c=0.2$  の二体曲線は、ほぼ似た傾向を示すが、Cutoff 関数の効いてくる裾野部分の形状が異なるものとなっている。この形状の違いが安定構造に影響を与えていると考えられるので、詳細に検証する。

裾野部分の拡大図に着目すると、 $D_c=0.2$  および  $D_c=0.4$  のポテンシャルにおいては、第七近接原子および第八近接原子との結合エネルギーがほぼゼロとなっている。また、 $D_c=0.1$  では第六近接原子のエネルギーもほぼゼロとなっている。ここで、BCC 結晶構造において、第六近接原子・第七近接原子・第八近接原子の個数はそれぞれ 6 個、24 個、24 個となっている。このため、特に第七近接原子、第八近接原子の二体曲線でのエネルギー差は、結晶構造になった際には拡大して現れる。このため、 $D_c=0.1$  のポテンシャルでは BCC 構造のエネルギーが大きくなる。Fig 4.13.6 に、各近接シェルの BCC 結晶構造への寄与を示す。x 軸は  $i$  番目の近接シェルであることを表す。

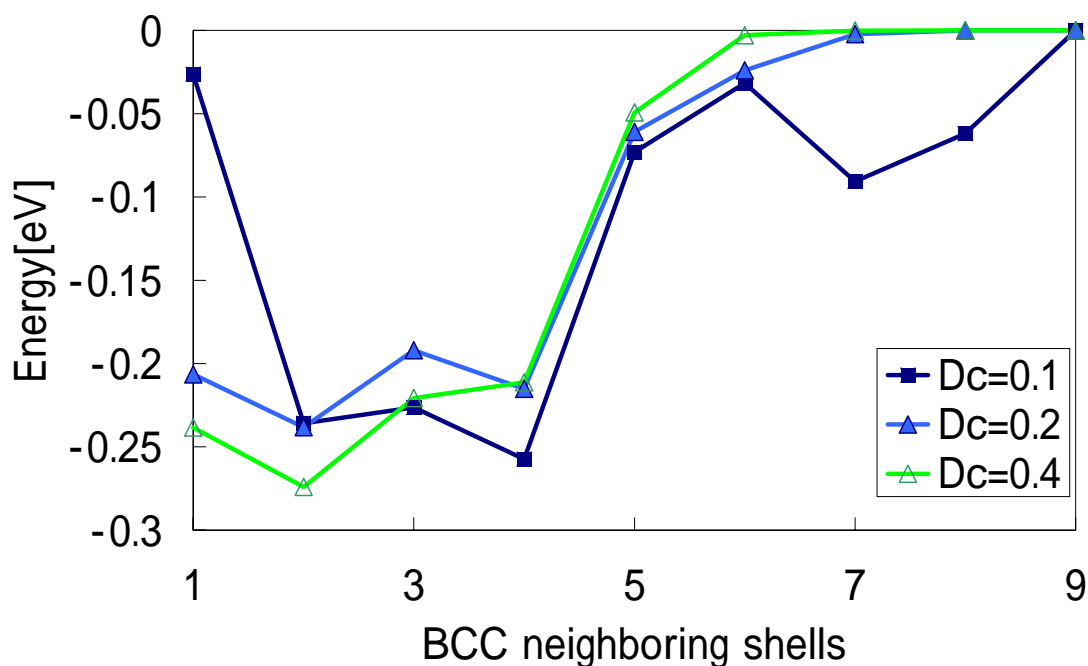


Fig 4.13.6 BCC neighboring shells vs. energy of each potential.

二体曲線で差が現れていた第七近接原子・第八近接原子のエネルギー差が大きくなった。また、 $D_c=0.1$  のポテンシャルの第一近接原子におけるエネルギーが小さくなっている。これは、 $D_c=0.1$  のポテンシャルでは BCC 結晶の第一近接距離が短くなっているためである。

#### 4.13.4 結言

BCC 構造が安定となるのは、Cutoff 距離の大小によって次の 2 つの場合に分けられる。

(1)Cutoff 距離が短い時には、BCC 構造の第一近接原子・第二近接原子が結合エネルギーに寄与する時、特に第二近接原子の結合エネルギーがある程度大きな値を持ち、かつ FCC 構造・HCP 構造の第二近接原子の結合エネルギーがほぼゼロのとき BCC 構造が安定となる。

(2)Cutoff 距離が長いときは、多くの近接原子数があるシェルにおいて、裾野部分の結合エネルギーが大きな値を持つ場合に BCC 構造が安定となる。

## 第5章 結論

本研究で得られた結論を以下に示す。

- GEAM ポテンシャルを用いて、Zr-Cu 系、Zr-Ni 系および Zr-Cu-Al 系、Zr-Ni-Al 系のアモルファス金属生成シミュレーションを行い、その構造の動径分布関数を求め実験値との比較を行った。
- Zr-Cu 系、Zr-Ni 系の実験系での違いである第一ピークの分裂を、GEAM ポテンシャルによって定性的に表現できた。また、Al 添加後の動径分布関数の特徴である、第一ピーク分裂の消滅などを定性的に表現できた。
- GEAM ポテンシャルは、Zr-Zr 間の結合、および Zr-Ni 間の結合をうまく再現できなかった。
- Cutoff 距離を変化させて 2 体ポテンシャルのフィッティングを行い、Cutoff 距離と結晶安定構造の関連性を調べた。
- 開発したポテンシャルを用いて MD を行い、安定構造が再現されていることを示した。

あとがき

謝辞

本研究を進めるにあたり、学部時代より丁寧に指導して下さった酒井先生、泉先生、3年間という短い期間でしたが、本当にありがとうございました。特に泉先生には、分子動力学という分野で途方にくれているときに、的確なアドバイスを何度も頂きました。本当に感謝しております。

また、助手の原先生、ドクターの熊谷さんには、分子動力学とは何かを一から教えていただきました。本当にありがとうございました。特に熊谷さんには、お世話になりっぱなしでした。色々とお迷惑をかけてしまいましたが、熊谷さんと研究出来てよかったです。その研究に対するモチベーション、頭のよさなど、本当に見習う点が多かったです。尊敬すべき先輩です。



## 参考文献

---

- 1 井上明久、応用物理、67、1176(1998)
- 2 養賢堂、北川浩、渋谷陽二、北村隆行、中谷彰宏編著、「初心者のための分子動力学法」
- 3 海文堂、田中寛、山本良一編、「計算物理学と計算化学」
- 4 下川智嗣、ナノ多結晶体の力学特性と変形機構の分子動力学法による研究、大阪大学博士論文
- 5 G. J. Ackland and A. P. Jones, Phys. Rev. B. 73, 054104(2006)
- 6 H. W. Sheng, J. H. He, E. Ma, Phys. Rev. B. 59, 3527(1999)
- 7 X. W. Zhou, R. A. Johnson, and H. N. G. Wadley, Phys. Rev. B 69, 144113(2004)
- 8 X. W. Zhou et al Acta mater. 49 (2001) 4005-4015
- 9 R. A. Johnson Phys. Rev. 134, A1329 (1964)
- 10 G.Y.Guo, H.H.Wang, Chinese Journal of Physics, Vol. 38, No. 5, 949
- 11 M.I.Mendeleev, S.Han, D.J.Srolovitz, G.J.Ackland, D.Y.Sun, M.Asta, Philosophical Magazine, Vol. 83, No.35, 3977
- 12 E. Matsubara<sup>1</sup>, T. Ichitsubo<sup>1</sup>, J. Saida, S. Kohara and H. Ohsumi<sup>3</sup>, ISMANAM2005
- 13 Y. Mishin, M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos, A. F. Voter and J. D. Kress, Phys. RevB, Vol63, 224106
- 14 Y. Mishin and D. Farkas, M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos, Phys. RevB, Vol 59, num5, 3393
- 15 S. G. Srinivasan, M. I. Baskes, Proc. R. Lond. A (2004) 460,1649-1672
- 16 M. I. Baskes, Phys. Rev. letters, 83, 2592 (1999)
- 17 Shinji Kobayashi, Koji Maeda, and Shin Takeuchi, J. Phys. Soc. Jpn. 48, 1147(1980)
- 18 熊谷知久、東京大学大学院修士論文