

卒業論文

アモルファス金属の構造特性の
分子動力学シミュレーション

p. 1 – p. 57 完

平成 17 年 2 月 4 日 提出

指導教官 泉 聡志 講師

学生証番号 30209 新國 大介

目次

第 1 章 序論	6
1.1 アモルファス金属の研究の現状	6
1.2 本研究の目的	6
1.3 本論分の構成	7
第 2 章 シミュレーション手法	8
2.1 分子動力学法	8
2.1.1 分子動力学法におけるポテンシャル	8
2.1.2 無次元化	9
2.2 アモルファス金属の原子構造の評価手法	10
2.2.1 voronoi 多面体解析	10
2.2.2 CNA(Common Neighbor Analysis)	11
2.2.3 CSRO(Chemical Short Range Order)	13
2.2.4 平均二乗変位	13
2.2.5 動径分布関数(Radial distribution function)	14
第 3 章 アモルファス金属の生成シミュレーション	16
3.1 原子間ポテンシャル	16
3.1.1 Q-SC ポテンシャル	16
3.1.2 LJ ポテンシャル	18
3.2 解析条件	19
第 4 章 解析結果	20
4.1 アモルファス構造と結晶構造	20
4.2 Ni-Al 系(Q-SC ポテンシャル)	22
4.2.1 Ni-Al 系(Q-SC ポテンシャル)、アニール温度 300K	22
4.2.2 Ni-Al 系(Q-SC ポテンシャル)、アニール温度 400K	25
4.2.3 Ni-Al 系(Q-SC ポテンシャル)、アニール温度 500K	28
4.2.4 Ni-Al 系(Q-SC ポテンシャル)、アニール温度 700K	31
4.3 Ni-Al 系(LJ ポテンシャル)	35
4.3.1 Ni-Al 系(LJ ポテンシャル)、アニール温度 300K	35
4.3.2 Ni-Al 系(LJ ポテンシャル)、アニール温度 500K	38
4.3.3 Ni-Al 系(LJ ポテンシャル)、アニール温度 800K	41
4.3.4 Ni-Al 系(LJ ポテンシャル)、アニール温度 1000K	44
第 5 章 考察	49

5.1	結晶化について	49
5.2	Ni-Al(Q-SC)と Ni-Al(LJ)との比較.....	49
第 6 章	結論	55

目次

Fig. 2.2.1-1 Typical clusters and voronoi polyhedral structures[3]	11
Fig. 2.2.2-1 Atomic configuration of fcc and hcp structure of near-neighbors.[4] .	12
Fig. 4.2.1-1 Time history of ($n_5 \geq 6$)Voronoi polyhedra ratio.....	22
Fig. 4.2.1-2 Time history of (0,0,12,0)Voronoi polyhedra ratio	22
Fig. 4.2.1-3 Time history of crystal ratio	23
Fig. 4.2.1-4 CSRO variation during the process of annealing	23
Fig. 4.2.1-5 Mean square displacement during the process of annealing	23
Fig. 4.2.1-6 Radial distribution functions of annealed amorphous	24
Fig. 4.2.1-7 Distribution of angles.....	24
Fig. 4.2.2-1 Time history of ($n_5 \geq 6$)Voronoi polyhedra ratio.....	25
Fig. 4.2.2-2 Time history of (0,0,12,0)Voronoi polyhedra ratio	25
Fig. 4.2.2-3 Time history of crystal ratio	26
Fig. 4.2.2-4 CSRO variation during the process of annealing	26
Fig. 4.2.2-5 Mean square displacement during the process of annealing	26
Fig. 4.2.2-6 Radial distribution functions of annealed amorphous	27
Fig. 4.2.2-7 Distribution of angles.....	27
Fig. 4.2.3-1 Time history of ($n_5 \geq 6$)Voronoi polyhedra ratio.....	28
Fig. 4.2.3-2 Time history of (0,0,12,0)Voronoi polyhedra ratio	28
Fig. 4.2.3-3 Time history of crystal ratio	29
Fig. 4.2.3-4 CSRO variation during the process of annealing	29
Fig. 4.2.3-5 Mean square displacement during the process of annealing	29
Fig. 4.2.3-6 Radial distribution functions of annealed amorphous	30
Fig. 4.2.3-7 Distribution of angles.....	30
Fig. 4.2.4-1 Time history of ($n_5 \geq 6$)Voronoi polyhedra ratio.....	31
Fig. 4.2.4-2 Time history of (0,0,12,0)Voronoi polyhedra ratio	31
Fig. 4.2.4-3 Time history of crystal ratio	32
Fig. 4.2.4-4 CSRO variation during the process of annealing	32
Fig. 4.2.4-5 Mean square displacement during the process of annealing	32
Fig. 4.2.4-6 Radial distribution functions of annealed amorphous	33
Fig. 4.2.4-7 Distribution of angles.....	33
Fig. 4.2.4-8 Relation between temperature and diffusion coefficient.....	34
Fig. 4.3.1-1 Time history of ($n_5 \geq 6$)Voronoi polyhedra ratio.....	35

Fig. 4.3.1–2 Time history of (0,0,12,0)Voronoi polyhedra ratio	35
Fig. 4.3.1–3 Time history of crystal ratio	36
Fig. 4.3.1–4 CSRO variation during the process of annealing	36
Fig. 4.3.1–5 Mean square displacement during the process of annealing	36
Fig. 4.3.1–6 Radial distribution functions of annealed amorphous	37
Fig. 4.3.1–7 Distribution of angles.....	37
Fig. 4.3.2–1 Time history of ($n_5 \geq 6$)Voronoi polyhedra ratio.....	38
Fig. 4.3.2–2 Time history of (0,0,12,0)Voronoi polyhedra ratio	38
Fig. 4.3.2–3 Time history of crystal ratio	39
Fig. 4.3.2–4 CSRO variation during the process of annealing	39
Fig. 4.3.2–5 Mean square displacement during the process of annealing	39
Fig. 4.3.2–6 Radial distribution functions of annealed amorphous	40
Fig. 4.3.2–7 Distribution of angles.....	40
Fig. 4.3.3–1 Time history of ($n_5 \geq 6$)Voronoi polyhedra ratio.....	41
Fig. 4.3.3–2 Time history of (0,0,12,0)Voronoi polyhedra ratio	41
Fig. 4.3.3–3 Time history of crystal ratio	42
Fig. 4.3.3–4 CSRO variation during the process of annealing	42
Fig. 4.3.3–5 Mean square displacement during the process of annealing	42
Fig. 4.3.3–6 Radial distribution functions of annealed amorphous	43
Fig. 4.3.3–7 Distribution of angles.....	43
Fig. 4.3.4–1 Time history of ($n_5 \geq 6$)Voronoi polyhedra ratio.....	44
Fig. 4.3.4–2 Time history of (0,0,12,0)Voronoi polyhedra ratio	44
Fig. 4.3.4–3 Time history of crystal ratio	45
Fig. 4.3.4–4 CSRO variation during the process of annealing	45
Fig. 4.3.4–5 Mean square displacement during the process of annealing	45
Fig. 4.3.4–6 Radial distribution functions of annealed amorphous	46
Fig. 4.3.4–7 Distribution of angles.....	46
Fig. 4.3.4–8 Relation between temperature and diffusion coefficient.....	47

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 10^5K/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 10^2K/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。

1.2 本研究の目的

本研究ではアモルファス金属の構造を分子動力学法により分子レベルで解明し、その構造特性に関する新たな知見を得ることを目的とする。また、異なるポテンシャル関数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い、系の違いまたはポテンシャル関数の

違いが、アモルファス金属の構造にどのような影響を及ぼすか調べることを目的とする。

1.3 本論分の構成

第1章では、アモルファス金属の研究の現状について述べ、本研究の目的を示した。

第2章では、分子動力学法におけるポテンシャル関数の取り扱いについて述べ、また本研究で用いた構造評価の手法について説明する。

第3章では、アモルファス金属の生成シミュレーションを行う際に用いる Q-SC ポテンシャルと LJ ポテンシャルの2つのポテンシャルについて述べ、その関数形とパラメータを示す。またシミュレーションにおける解析条件について示す。

第4章では、第3章で生成したアモルファス金属について、第2章で示した手法を用いて構造解析した結果について示す。

第5章では今回の解析結果に対する考察を述べる。

第6章では本研究のまとめを述べる。

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值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 Φ 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 Table2-1 に示す。

$$\text{距離} \quad x^* = \frac{x}{d} \quad \left(r^* = \frac{r}{d} \right) \quad (2-1)$$

$$\text{質量} \quad m^* = \frac{m}{m_{sta}} \quad (2-2)$$

$$\text{時間} \quad t^* = \frac{t}{d \sqrt{\frac{m_{sta}}{eV}}} \quad (2-3)$$

$$\text{速度} \quad v^* = \frac{v}{d \sqrt{\frac{eV}{m_{sta}}}} \quad (2-4)$$

$$\text{力} \quad F^* = \frac{F}{\frac{eV}{d}} \quad (2-5)$$

$$\text{加速度} \quad a^* = \frac{a}{\frac{eV}{m_{sta}d}} \quad (2-6)$$

$$\text{温度} \quad T^* = \frac{T}{\frac{eV}{k_B}} \quad (2-7)$$

$$\text{圧力(応力)} \quad \sigma^* = \frac{\sigma}{\frac{eV}{d^3}} \quad (2-8)$$

$$\text{ポテンシャル} \quad \Phi^* = \frac{\Phi}{eV} \quad (2-9)$$

Table 2-1 Non dimensional parameter

m_{sta}	質量の無次元パラメータ	$1.00 \times 10^{-26}(\text{kg})$
k_B	ボルツマン定数	$1.38062 \times 10^{-23}(\text{J/ K}^{-1})$
eV	1 electron Volt	$1.60219 \times 10^{-19}(\text{J})$
d	原子径の無次元パラメータ	$1.00 \times 10^{-10}(\text{m})$

例えば応力の場合、無次元数 σ^* 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 \mathbf{R}_i とするとき、Voronoi 多面体 Ω_i は次の条件を満足する座標点 \mathbf{r} の集合である。

$$\Omega_i = \left\{ \mathbf{r} \mid f_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}_j) \leq 0, \quad 1 \leq j (\neq i) \leq N \right\} \quad (2-10)$$

$$f_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}_j) \equiv (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i) \cdot \mathbf{r} - \frac{R_j^2 - R_i^2}{2} \quad (2-11)$$

式(2-2)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 $\{\mathbf{R}_j\}$ がどのように分布していても、(2-10)式の空間点集合 Ω_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。

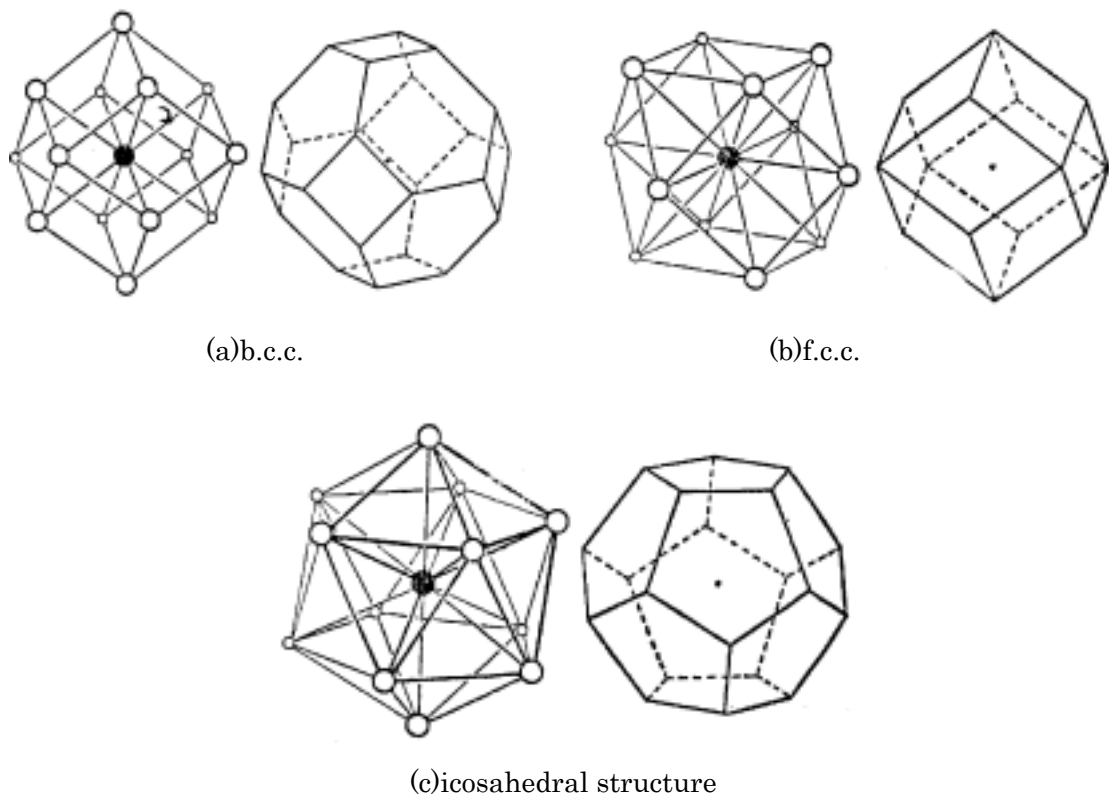


Fig. 2.2.1-1 Typical clusters and voronoi polyhedral structures[3]

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[2][3]。

本研究では、(0,0,12,0)Voronoi 多面体の個数、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]。文献[4]によると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。

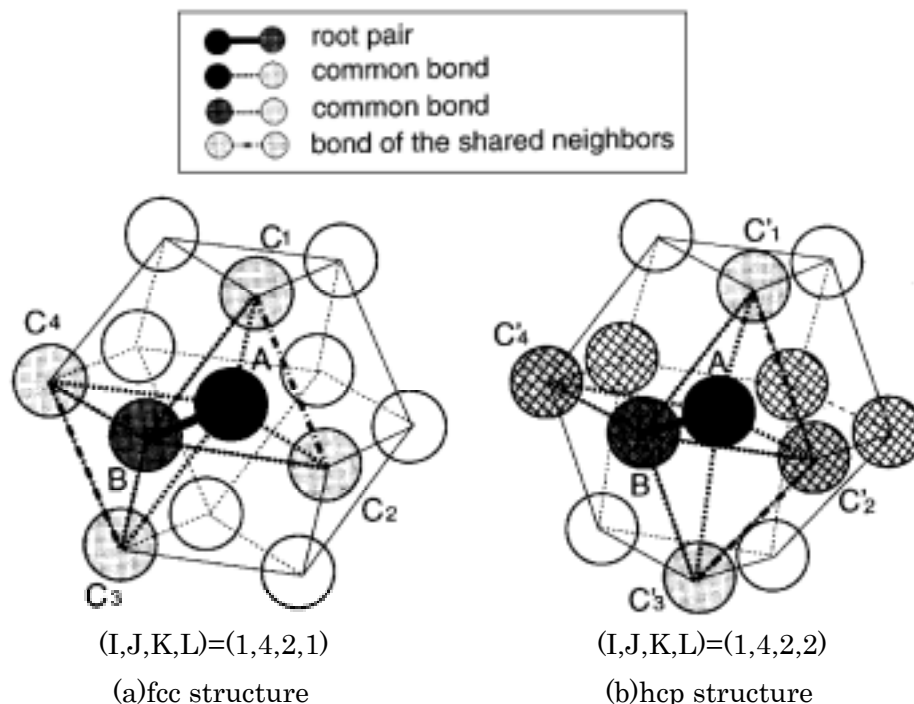


Fig. 2.2.2-1 Atomic configuration of fcc and hcp structure of near-neighbors.[4]

まず、fcc構造の識別について述べる。Fig.2.2.2-1(a)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hcp構造について考える。Fig.2.2.2-1(b)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 $C'_1-C'_2-C'$

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 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[5]。

$$CSRO = 1 - \frac{N_{AB}}{NC_B} \quad (2-12)$$

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、合金系の混合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、合金系の混合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。

2.2.4 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、

$$\langle |\mathbf{r}(t+t_0) - \mathbf{r}(t_0)|^2 \rangle = \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \quad (2-13)$$

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[2]。tが大きくなると、式(2-4)の値はtに比例して増大し、

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \cong 6Dt \quad (2-14)$$

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、

$$D = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \quad (2-15)$$

で与えられる。式(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。

$$\langle R^2(t) \rangle = \frac{1}{N_s} \sum_{l=0}^{N_s-1} \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N [\mathbf{r}^\alpha(t+t_0+l\Delta\tau) - \mathbf{r}^\alpha(t_0+l\Delta\tau)]^2 \quad (2-16)$$

ただし、 $\mathbf{r}^\alpha(t)$ はある時刻tの原子 α 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(2-5)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(2-16)で $N_s=1$ とおいた場合、すなわち、

$$\langle R^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N [\mathbf{r}^\alpha(t+t_0) - \mathbf{r}^\alpha(t_0)]^2 \quad (2-17)$$

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。

2.2.5 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置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 α 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 $n^\alpha(r, t)$ とする。 $n^\alpha(r, t)$ の平均を

$$\langle n(r) \rangle = \frac{1}{N_s N} \sum_{l=0}^{N_s-1} \sum_{\alpha=1}^N n^\alpha(r, t_0 + l\Delta\tau) \quad (2-18)$$

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。

$$g(r) = \frac{\langle n(r) \rangle}{4\pi r^2 \rho \Delta r} \quad (2-19)$$

ここで、 ρ 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、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 ρ 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 アモルファス金属の生成シミュレーション

3.1 原子間ポテンシャル

本研究ではNi-Alの系について2つのポテンシャル関数を用いてシミュレーションを行った。1つ目のポテンシャルには Sutton, Chen らが提案し, Çağın らがパラメータの再フィッティングを行った多体ポテンシャル[6][7] (Q-SC ポテンシャルと省略する)を用いた。つぎに、2つ目のポテンシャルには二対ポテンシャルである Lennard-Jones ポテンシャル[8] (LJ ポテンシャルと省略する)を用いた。すなわち、本研究では次の2つの場合についてアモルファス金属の生成シミュレーションを行う。

(1) Ni-Al 系(Q-SC ポテンシャルを用いる)

(2) Ni-Al 系(LJ ポテンシャルを用いる)

それぞれの系について、シミュレーション結果と、その解析結果を第4章で述べる。本節では、用いたポテンシャル関数について説明する。

3.1.1 Q-SC ポテンシャル

Q-SC ポテンシャルは、第2章 2.1 で述べた FS ポテンシャルと同じ形をしており、二対力項と多体力項の和で表されている。式(3-1)において第一項が二対力項、第二項が多体力項である。U_{tot} は系全体のポテンシャルエネルギーで、U_i は i 番目の原子のポテンシャルエネルギーである。

$$U_{tot} = \sum_i U_i = \sum_i \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} D_{ij} V(r_{ij}) - c_i D_{ii} \rho_i^{1/2} \right] \quad (3-1)$$

$$V(r_{ij}) = \left(\frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \right)^n \quad (3-2)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) = \sum_{j \neq i} \left(\frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \right)^m \quad (3-3)$$

ここで、任意の原子 i, j に対して $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ である。また、D はエネルギーの次元、 α は長さの次元を持つパラメータであり、c, m, n は無次元のパラメータである。Ni および Al のパラメータの値を Table3-1 に示す。同じ原子間でのパラメータは Table3-1 の

値となり、異なる原子間でのパラメータは次の式(3-4)～式(3-7)によって計算された値をとる。このパラメータは密度、凝集エネルギー、フォノン振動数、零点エネルギーなどが実験値と一致するようにフィッティングされている。また、Çağın らが行ったパラメータの再フィッティングによって、表面エネルギー、原子空孔形成エネルギーについて、より精度のいい値が得られるようになった。

$$D_{ij} = \sqrt{D_{ii}D_{jj}} \quad (3-4)$$

$$n_{ij} = \frac{1}{2}(n_i + n_j) \quad (3-5)$$

$$m_{ij} = \frac{1}{2}(m_i + m_j) \quad (3-6)$$

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{2}(\alpha_i + \alpha_j) \quad (3-7)$$

$$(R_{cutoff})_{ij} = 2\alpha_{ij} \quad (3-8)$$

Table 3-1 Q-SC ポテンシャルのパラメータ[7]

	D(meV)	C	M	N	()
Ni	7.3767	84.74500	5	10	3.5157
Al	9.0144	54.97923	5	9	4.0323

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、

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i^\alpha, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3-9)$$

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、

$$\mathbf{F}_i^\alpha = - \frac{\partial U_{tot}}{\partial \mathbf{r}_i^\alpha} = - \left(\sum_{i \neq j}^N D_{ij} V'(r_{ij}) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} - \frac{1}{2} c_i D_{ii} \sum_{j \neq i}^N \frac{\phi'(r_{ij}) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}}{\rho_i} - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \frac{c_j D_{jj} \phi'(r_{ij}) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}}{\rho_j} \right) \quad (3-10)$$

として求めることができる。ここで、

$$V'(r_{ij}) = \frac{\partial}{\partial r} V(r_{ij}) \quad (3-11)$$

$$\phi'(r_{ij}) = \frac{\partial}{\partial r} \phi(r_{ij}) \quad (3-12)$$

である。原子に作用する力が求めれば、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、 Δt を Time step として、時刻 $t + \Delta t$ における原子の位置を

$$\mathbf{r}_i^{n+1} = \mathbf{r}_i^n + \Delta t \mathbf{v}_i^n + \frac{1}{2m_i} \Delta t^2 \mathbf{F}_i^n \quad (3-13)$$

$$\mathbf{v}_i^{n+1} = \mathbf{v}_i^n + \frac{1}{2m_i} \Delta t (\mathbf{F}_i^{n+1} + \mathbf{F}_i^n) \quad (3-14)$$

として計算する手法である[2]。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ルリング法を用いた。系の運動エネルギーの平均値は、

$$\langle K \rangle = \frac{3Nk_B T}{2} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m^a \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \quad (3-15)$$

なので、目標の設定温度を T_c とするとき、

$$\mathbf{v}_i' = \mathbf{v}_i \sqrt{\frac{T_c}{T}} \quad (3-16)$$

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。

3.1.2 LJ ポテンシャル

LJ ポテンシャルは代表的な二体ポテンシャルの一つで、斥力と反発力の和で表されている。式(3-4)の右辺において、第一項が斥力、第二項が反発力である。 ε はエネルギーの次元を、 σ は長さの次元を持つパラメータである。各原子間のパラメータの値を Table3-2 に示す。

$$U_{\alpha\beta}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3-17)$$

ここで、任意の原子 i, j に対して $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ である。LJ ポテンシャルの場合は、パラメータの持つ物理的な意味を理解しやすく、 ϵ はポテンシャルの谷の深さ、 σ は原子の見かけの大きさを表しているともみることができる。

このポテンシャルを用いた場合の原子の運動は、Q-SC ポテンシャルと同様である。ポテンシャル関数が異なるため、力は以下の式

$$\mathbf{F}_i^\alpha = -\frac{\partial U_{tot}}{\partial \mathbf{r}_i^\alpha} = \sum_{i \neq j}^N 24\epsilon_{ij} \left\{ 2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \cdot \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (3-18)$$

から求める。後は同様に Verlet 法を用いて数値積分を行い、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。

Table 3-2 LJ ポテンシャルのパラメータ[7]

	σ [Å]	ϵ [eV]
Ni-Ni	2.258	0.19500
Ni-Al	2.229	0.21946
Al-Al	2.553	0.10379

3.2 解析条件

アモルファス金属生成のための加熱、急冷、および構造緩和の過程を、原子数 N 、体積 V 、温度 T を一定とする NVT アンサンブルで MD シミュレーションを行う。温度変化に伴う体積変化により圧力変化が生じるが、アニール時の圧力がほぼ 0 となるようなセルサイズでシミュレーションを行うことで圧力の影響を避ける。系の圧力が一定となるようにセルサイズを変化させる方法も一般的によく利用されるが、構造相変態がセルの運動に影響されるという問題があるため、本研究では体積固定のシミュレーションを行うことにする。また xyz 方向に周期境界条件を設けることにより無限大の大きさのバルクとして系を扱う。時間積分にはベルレ法を用い、1 ステップを 2 fs としてシミュレーションを行う。原子数は Ni が 858、Al が 514 の計 1372 個で計算を行う。これは、Ni62.5%、Al37.5%の組成比となっている。

まず、系を十分に高温 (5000K) で 50ps 間加熱、その後 4×10^{14} K/s の冷却速度で 0K まで急冷する。続いて各アニール温度で 2ns 間アニールし、構造緩和を行う。

第4章 解析結果

4.1 アモルファス構造と結晶構造

構造緩和が起こると、より安定な原子配置となりエネルギーが低くなると考えられる。第3章で生成したアモルファスを、各温度でアニールした結果を Fig.4.1-1 に示す。

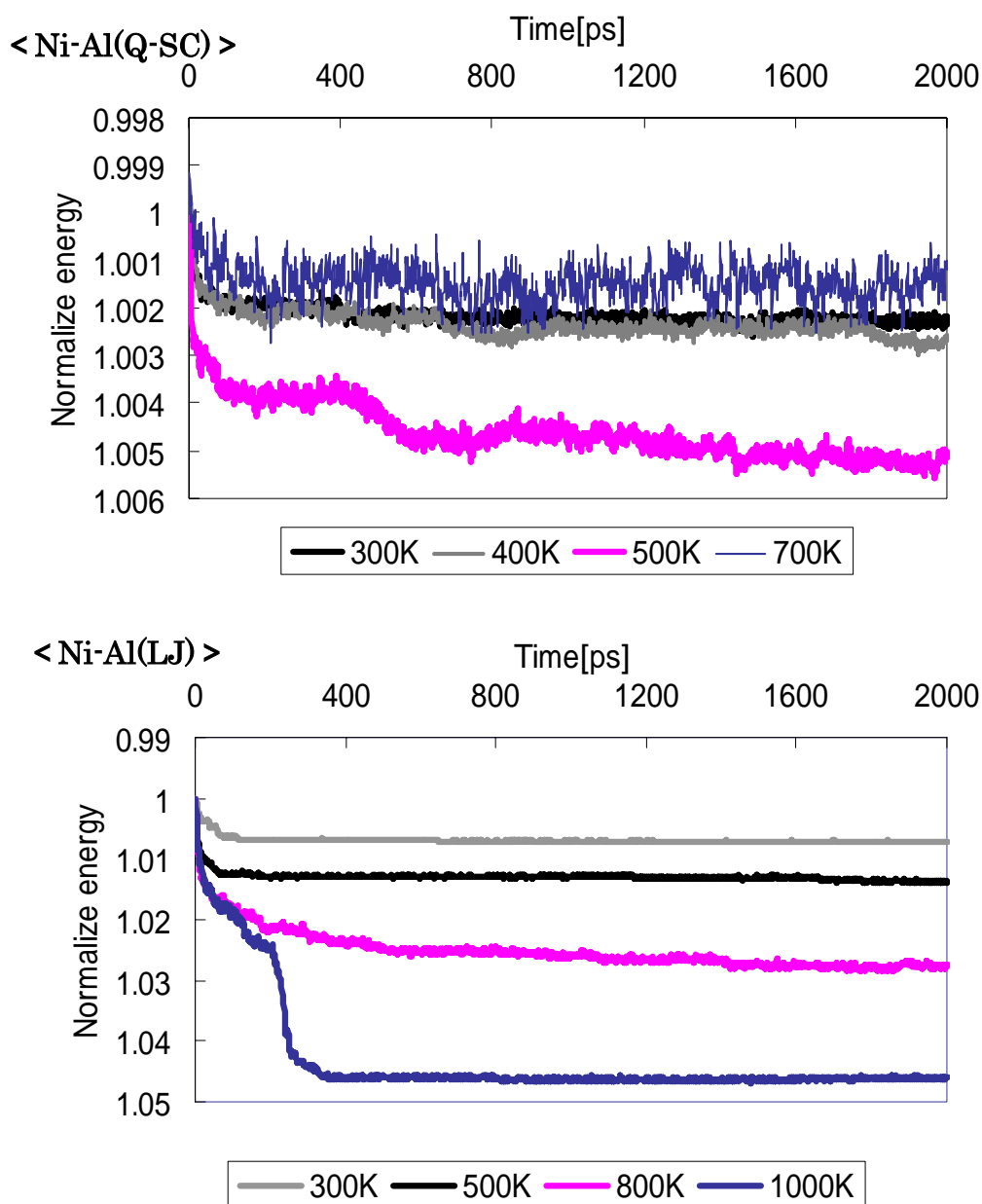


Fig 4.1-1 Time history of energy variation

エネルギー値には温度の影響が含まれるため、アニール開始時のエネルギー値で規格化した。ここでエネルギーがアニール開始時よりも低くなった場合を考えると、その規格化したエネルギー値は1よりも大きくなる。これはエネルギーが負の値であるためであるが、エネルギー値が下がったことを感覚的に理解しやすくするためにグラフのy軸を反転させている。Fig.4.1-1より、Ni-Al系(LJポテンシャル)、アニール温度1000Kの系では200ps付近で急激にエネルギーが下がっている。これは結晶化が起こったためであると考えられる。本研究ではアモルファス構造の解析を目的としているが、アモルファス構造についてより深く検討するために、この結晶化した系についても構造解析を行うことにする。

Ni-Al系(Q-SCポテンシャル)、アニール温度700Kでは、アニール開始時からほとんどエネルギー値が変わらず構造緩和が起こっていない。これはおそらく融点を超えているためと考えられるが、この系についても構造解析を行うこととする。

4.2および4.3に、それぞれの系について以下の構造解析を行った結果を示す。構造解析には、第2章で述べた手法を用いる。

- (1) Voronoi多面体解析を行い、6面以上の5角形面から構成されるVoronoi多面体の割合を示す。これは、amorphous構造を持つ原子の割合を示している。以降、このVoronoi多面体を“(n5≥6)Voronoi多面体”と呼ぶことにする。
- (2) Voronoi多面体解析を行い、(0,0,12,0)Voronoi多面体の割合を示す。これは中心原子と正二十面体の頂点に配置された12個の原子とが作るクラスターの中心原子の割合を示し、この多面体が空間中に広く分布しているのがamorphous構造の本質と考えられている。
- (3) 結晶構造の割合を示す。fcc構造およびhcp構造は、CNA解析を用いて結晶構造と識別された原子の割合である。bcc構造は、bcc構造を意味する(0,6,0,8)Voronoi多面体の割合と、ひずんだbcc構造に対応する(0,4,4,6)Voronoi多面体の割合を足したものである。crystalは、fcc構造、hcp構造、bcc構造の割合を全て足したものである。
- (4) CSROの値を示す。CSROが正の値を示すときには同じ種類の原子の結合が多いことを示し、CSROが負の値を示すときには、異なる種類の原子の結合が多いことを示す。
- (5) 平均二乗変位の値を示す。平均二乗変位は原子の運動の程度を表す。また平均二乗変位と時間との回帰直線を求めると、その勾配の1/6が自己拡散係数Dの値となっている。
- (6) 動径分布関数を示す。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ピークを持ち、アモルファス構造を持つことの確認に用いる。また、動径分布関数は原子の配置の様子を表しているため、構造の検討の際にも利用する。
- (7) 近接原子との結合角度を求めた角度分布の様子を示す。近接原子との幾何学的な配置の様子を知ることができる。

4.2 Ni-Al 系(Q-SC ポテンシャル)

4.2.1 Ni-Al 系(Q-SC ポテンシャル)、アニール温度 300K

Fig.4.2.1 - 1 に $(n5 \geq 6)$ Voronoi 多面体の割合を示す。

Fig.4.2.1 - 2 に $(0,0,12,0)$ Voronoi 多面体の割合を示す。

Fig.4.2.1 - 3 に結晶構造を持つ原子の割合を示す。

Fig.4.2.1 - 4 に CSRO の値を示す。

Fig.4.2.1 - 5 に平均二乗変位を示す。

Fig.4.2.1 - 6 に動径分布関数を示す。

Fig.4.2.1 - 7 に角度分布を示す。

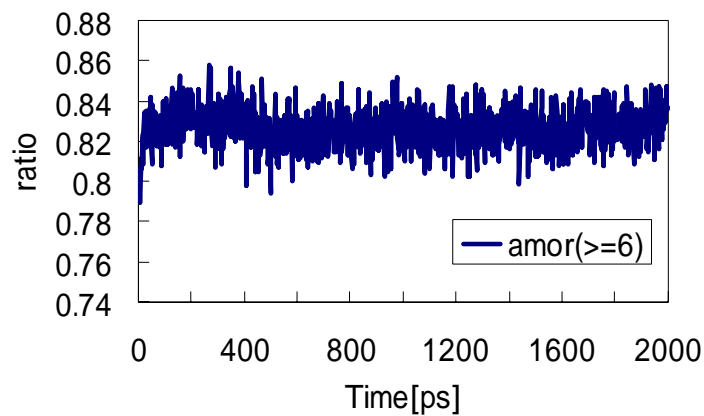


Fig. 4.2.1-1 Time history of $(n5 \geq 6)$ Voronoi polyhedra ratio

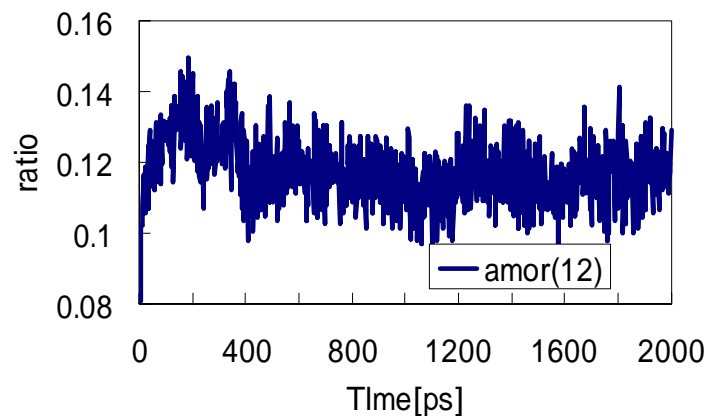


Fig. 4.2.1-2 Time history of $(0,0,12,0)$ Voronoi polyhedra ratio

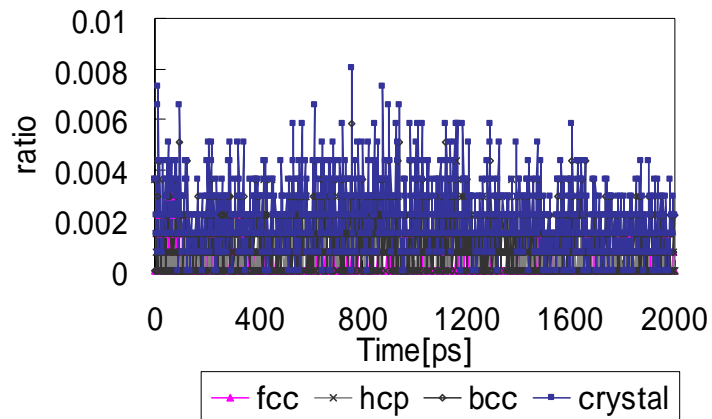


Fig. 4.2.1–3 Time history of crystal ratio

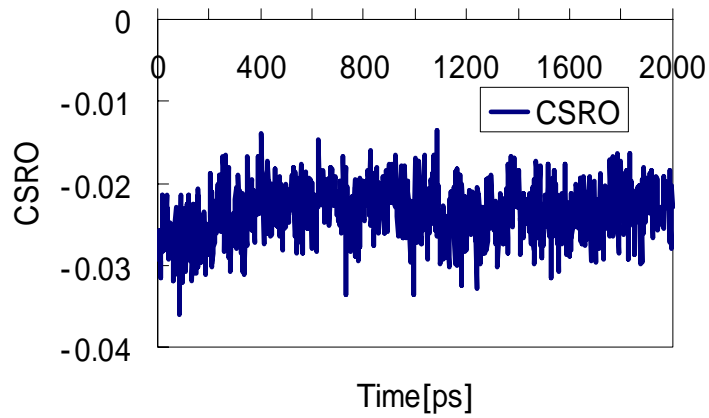


Fig. 4.2.1–4 CSRO variation during the process of annealing

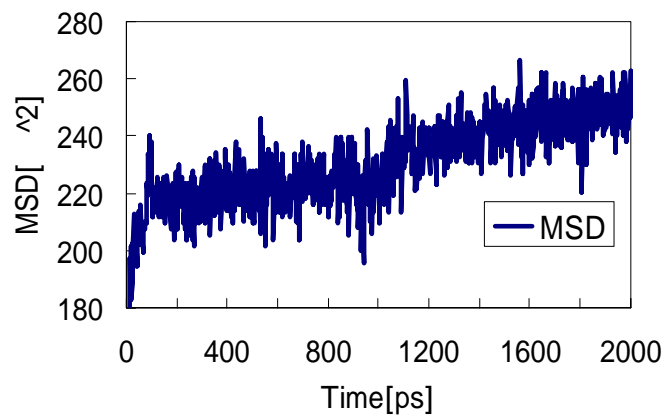


Fig. 4.2.1–5 Mean square displacement during the process of annealing

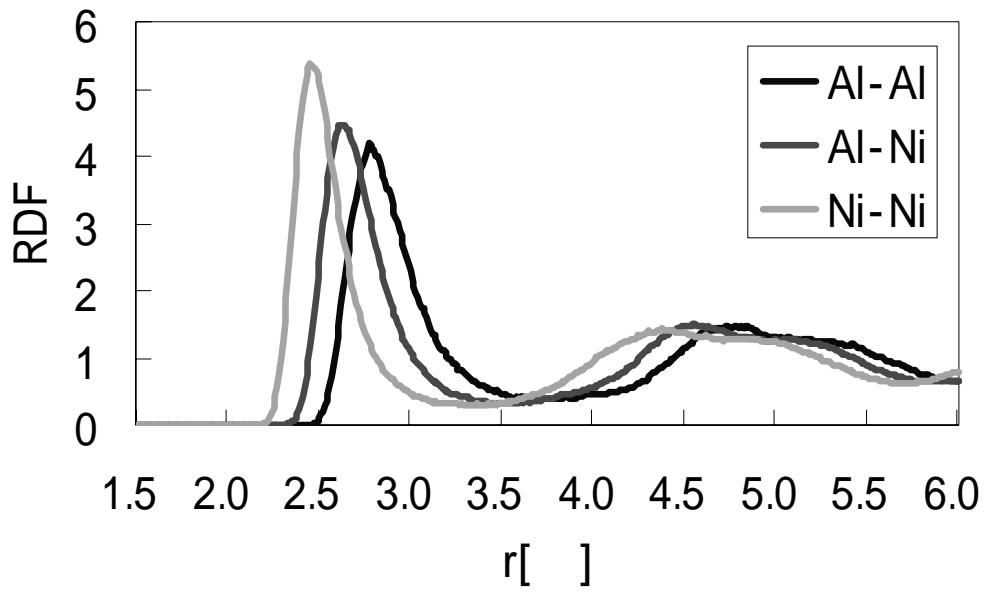


Fig. 4.2.1-6 Radial distribution functions of annealed amorphous

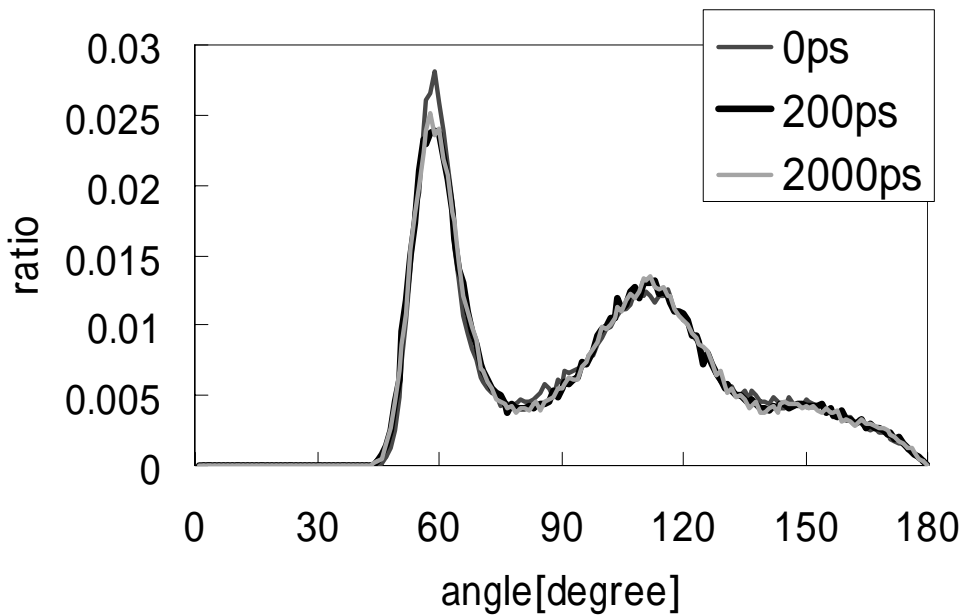


Fig. 4.2.1-7 Distribution of angles

4.2.2 Ni-Al 系(Q-SC ポテンシャル)、アニール温度 400K

Fig.4.2.2 - 1 に($n_5 \geq 6$)Voronoi 多面体の割合を示す。

Fig.4.2.2 - 2 に(0,0,12,0)Voronoi 多面体の割合を示す。

Fig.4.2.2 - 3 に結晶構造を持つ原子の割合を示す。

Fig.4.2.2 - 4 に CSRO の値を示す。

Fig.4.2.2 - 5 に平均二乗変位を示す。

Fig.4.2.2 - 6 に動径分布関数を示す。

Fig.4.2.2 - 7 に角度分布を示す

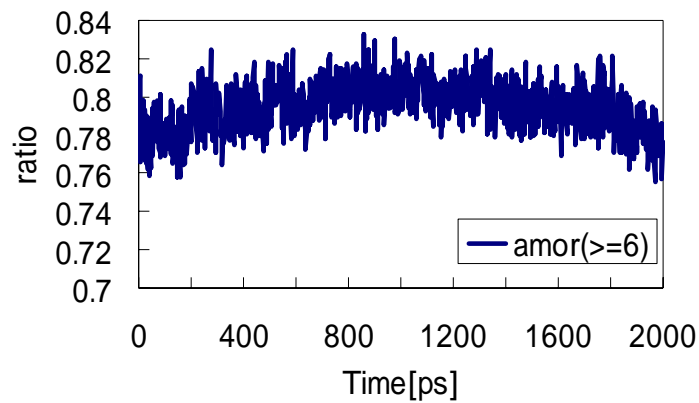


Fig. 4.2.2-1 Time history of ($n_5 \geq 6$)Voronoi polyhedra ratio

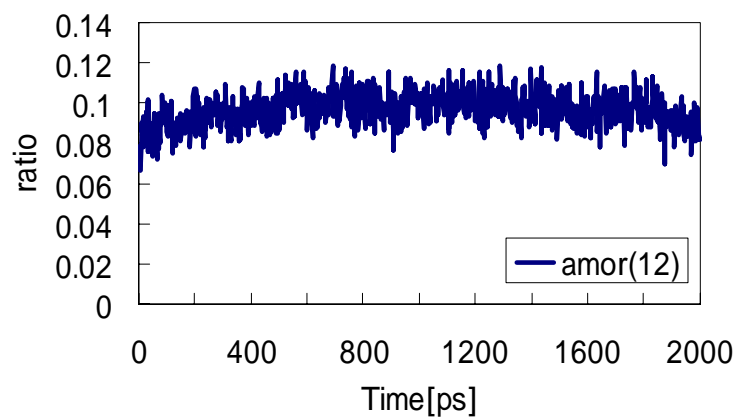


Fig. 4.2.2-2 Time history of (0,0,12,0)Voronoi polyhedra ratio

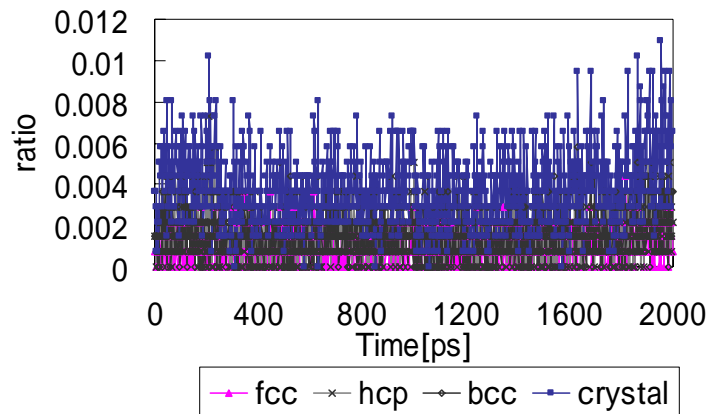


Fig. 4.2.2—3 Time history of crystal ratio

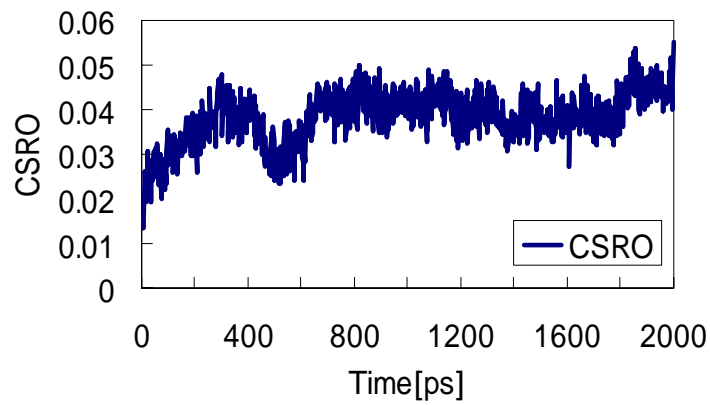


Fig. 4.2.2—4 CSRO variation during the process of annealing

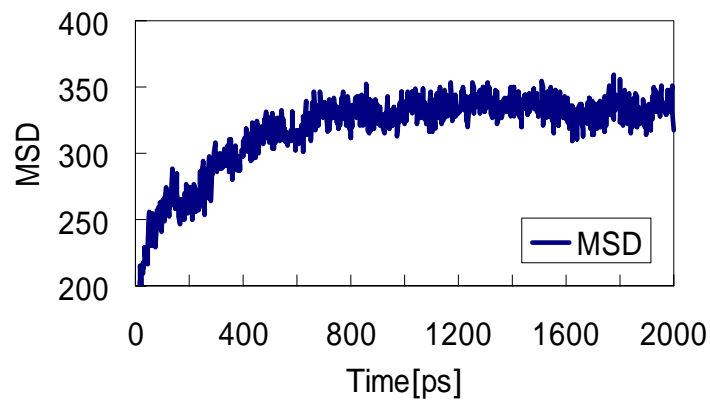


Fig. 4.2.2—5 Mean square displacement during the process of annealing

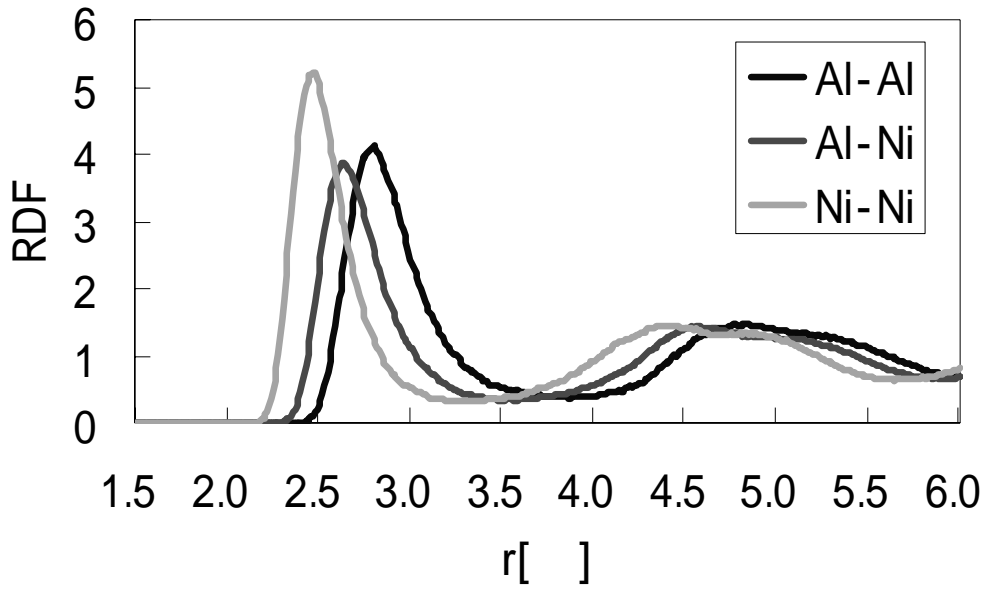


Fig. 4.2.2-6 Radial distribution functions of annealed amorphous

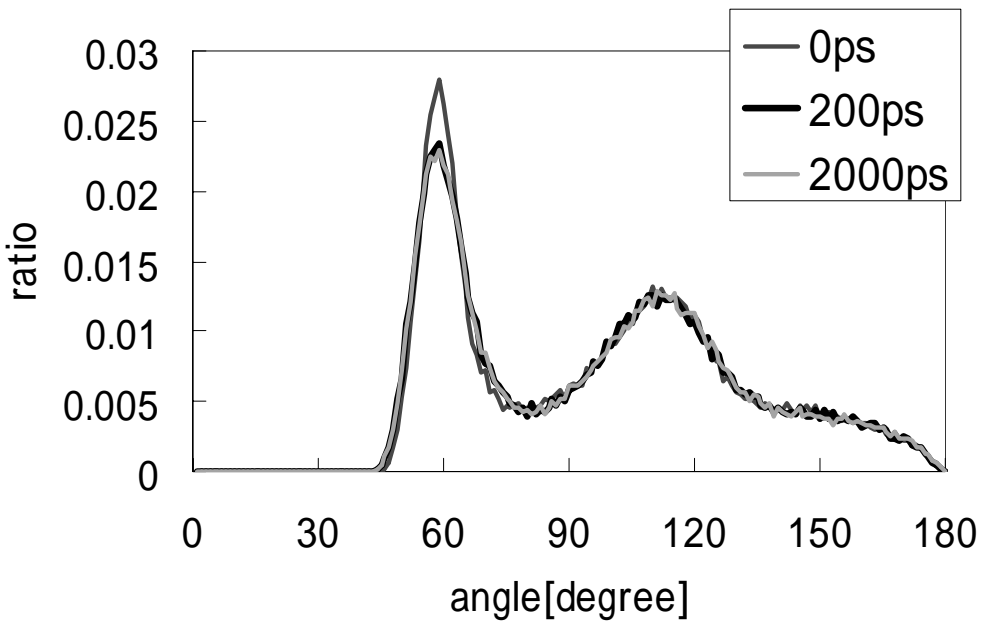


Fig. 4.2.2-7 Distribution of angles

4.2.3 Ni-Al 系(Q-SC ポテンシャル)、アニール温度 500K

Fig.4.2.3 - 1 に $(n5 \geq 6)$ Voronoi 多面体の割合を示す。

Fig.4.2.3 - 2 に $(0,0,12,0)$ Voronoi 多面体の割合を示す。

Fig.4.2.3 - 3 に結晶構造を持つ原子の割合を示す。

Fig.4.2.3 - 4 に CSRO の値を示す。

Fig.4.2.3 - 5 に平均二乗変位を示す。

Fig.4.2.3 - 6 に動径分布関数を示す。

Fig.4.2.3 - 7 に角度分布を示す

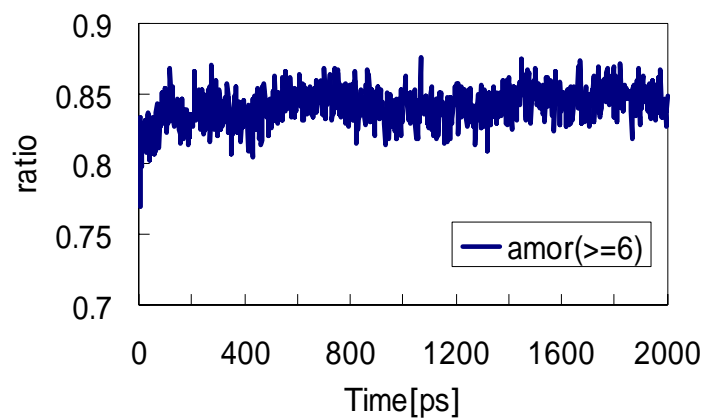


Fig. 4.2.3-1 Time history of $(n5 \geq 6)$ Voronoi polyhedra ratio

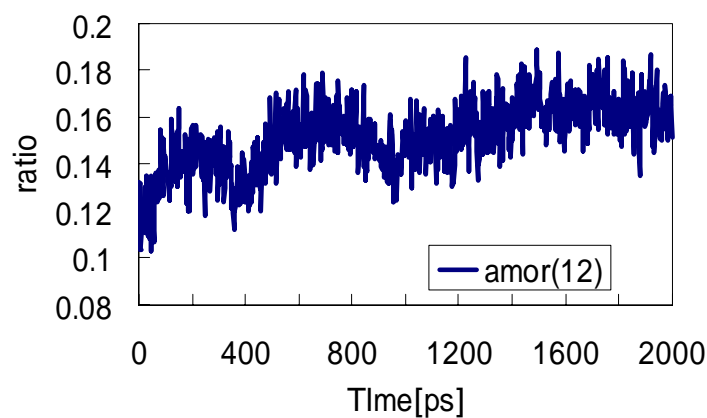


Fig. 4.2.3-2 Time history of $(0,0,12,0)$ Voronoi polyhedra ratio

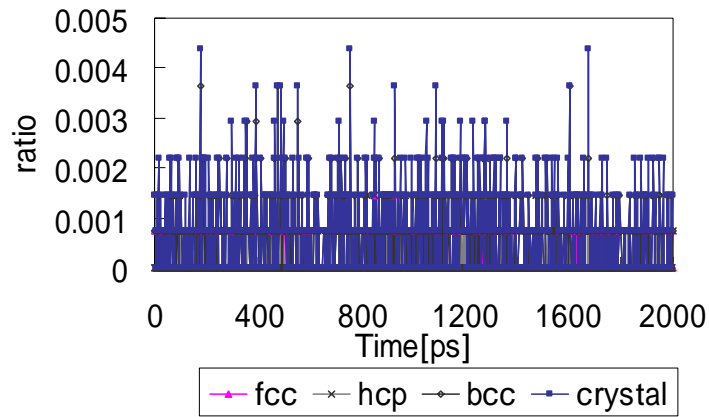


Fig. 4.2.3–3 Time history of crystal ratio

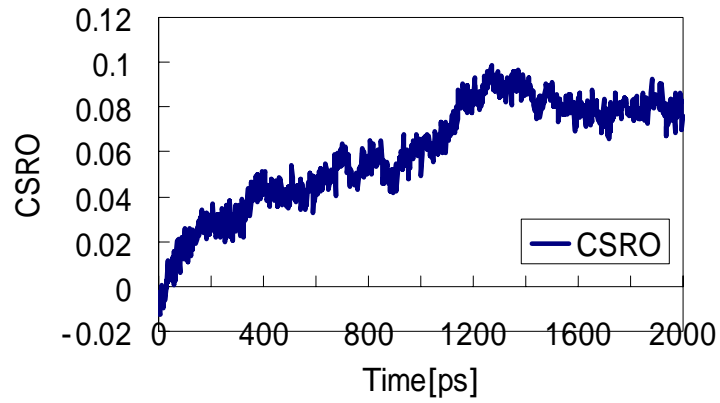


Fig. 4.2.3–4 CSRO variation during the process of annealing

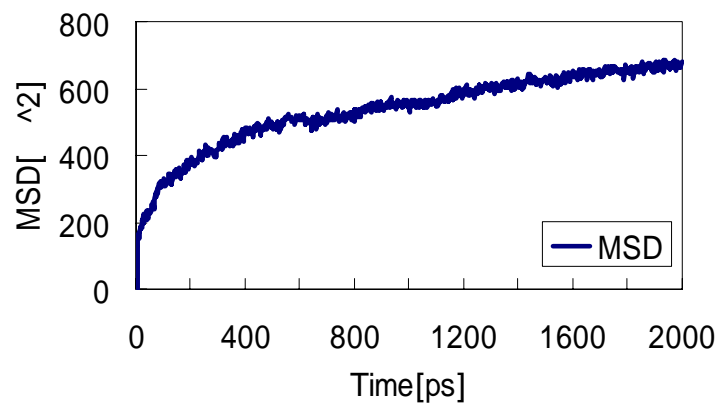


Fig. 4.2.3–5 Mean square displacement during the process of annealing

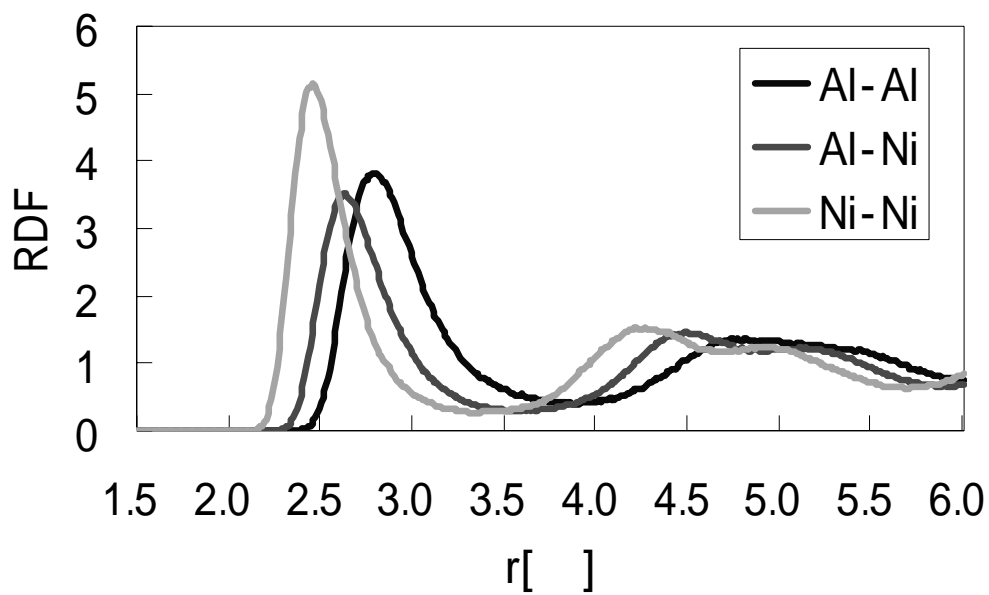


Fig. 4.2.3–6 Radial distribution functions of annealed amorphous

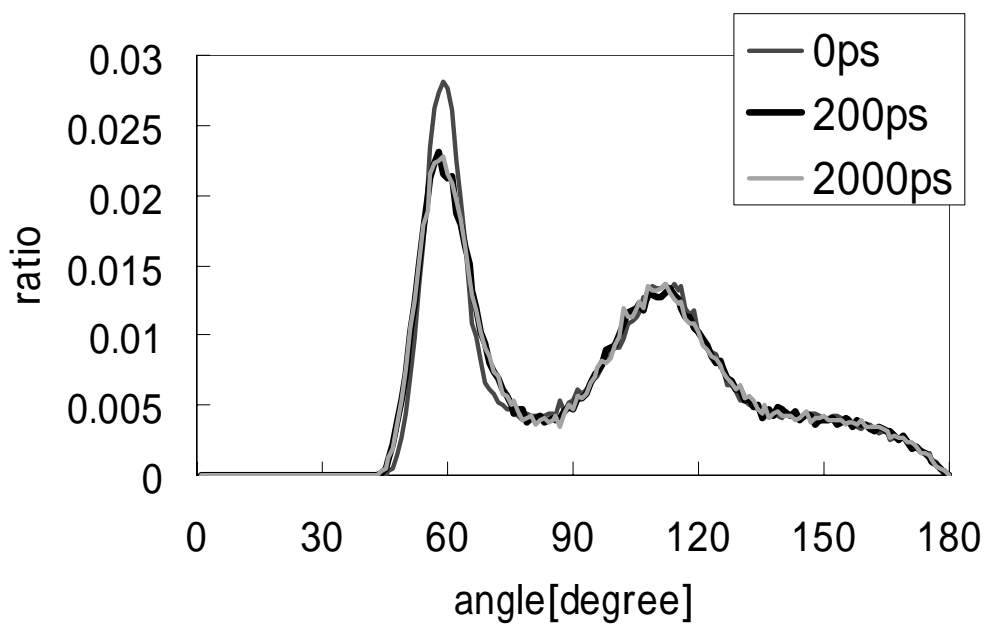


Fig. 4.2.3–7 Distribution of angles

4.2.4 Ni-Al 系(Q-SC ポテンシャル)、アニール温度 700K

Fig.4.2.4 - 1 に $(n5 \geq 6)$ Voronoi 多面体の割合を示す。

Fig.4.2.4 - 2 に $(0,0,12,0)$ Voronoi 多面体の割合を示す。

Fig.4.2.4 - 3 に結晶構造を持つ原子の割合を示す。

Fig.4.2.4 - 4 に CSRO の値を示す。

Fig.4.2.4 - 5 に平均二乗変位を示す。

Fig.4.2.4 - 6 に動径分布関数を示す。

Fig.4.2.4 - 7 に角度分布を示す

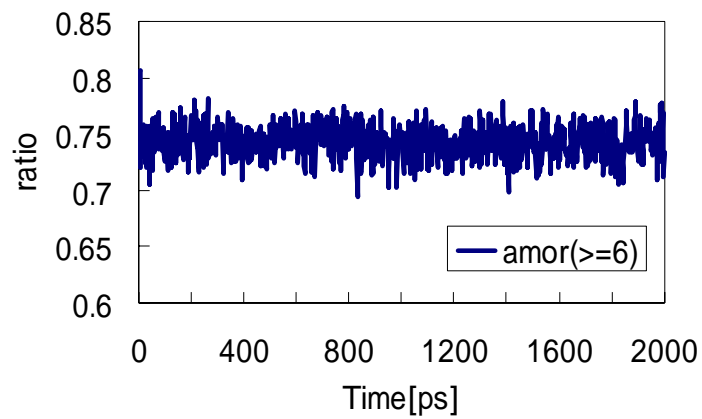


Fig. 4.2.4-1 Time history of $(n5 \geq 6)$ Voronoi polyhedra ratio

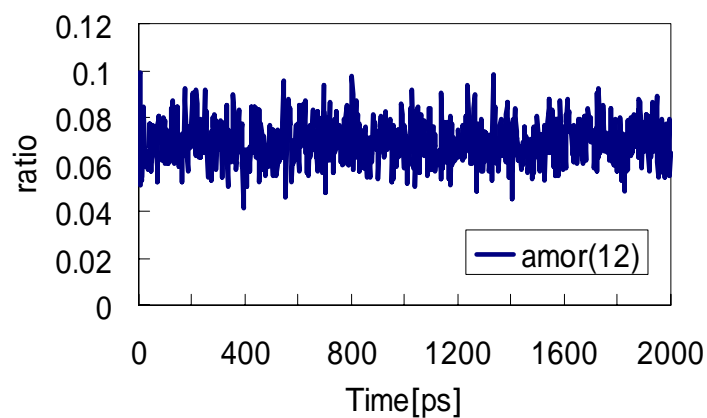


Fig. 4.2.4-2 Time history of $(0,0,12,0)$ Voronoi polyhedra ratio

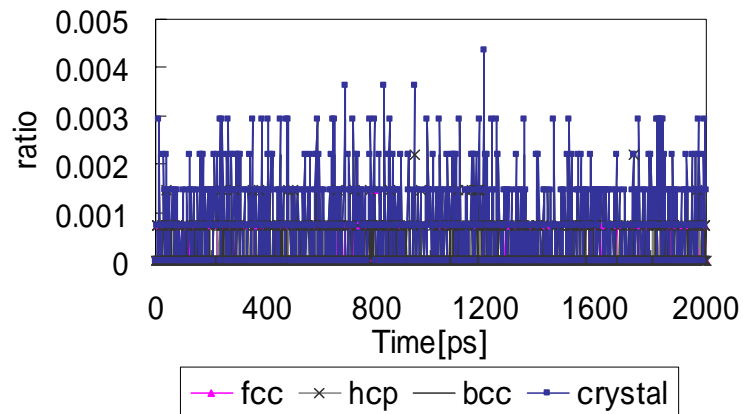


Fig. 4.2.4-3 Time history of crystal ratio

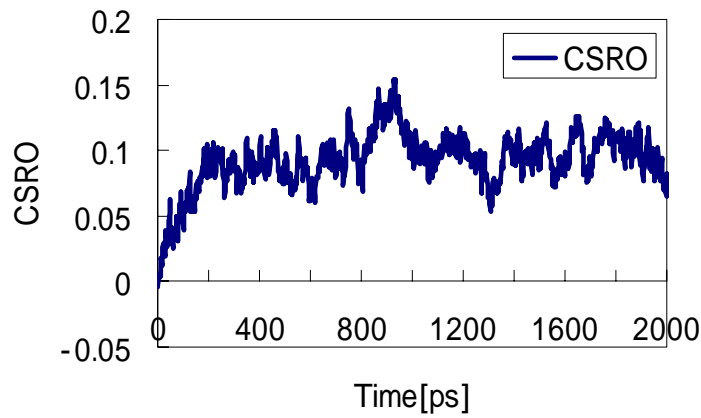


Fig. 4.2.4-4 CSRO variation during the process of annealing

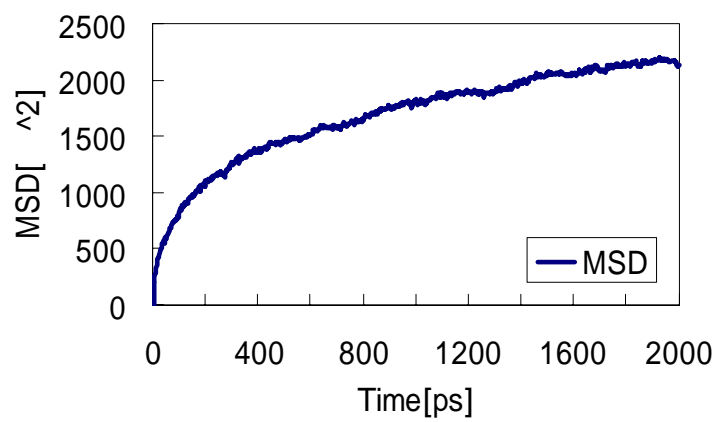


Fig. 4.2.4-5 Mean square displacement during the process of annealing

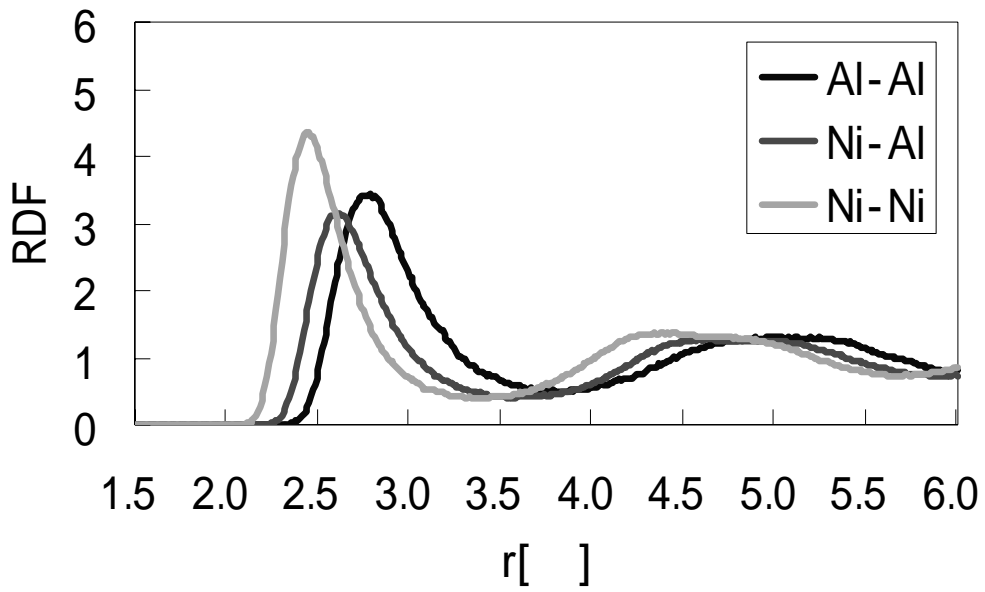


Fig. 4.2.4-6 Radial distribution functions of annealed amorphous

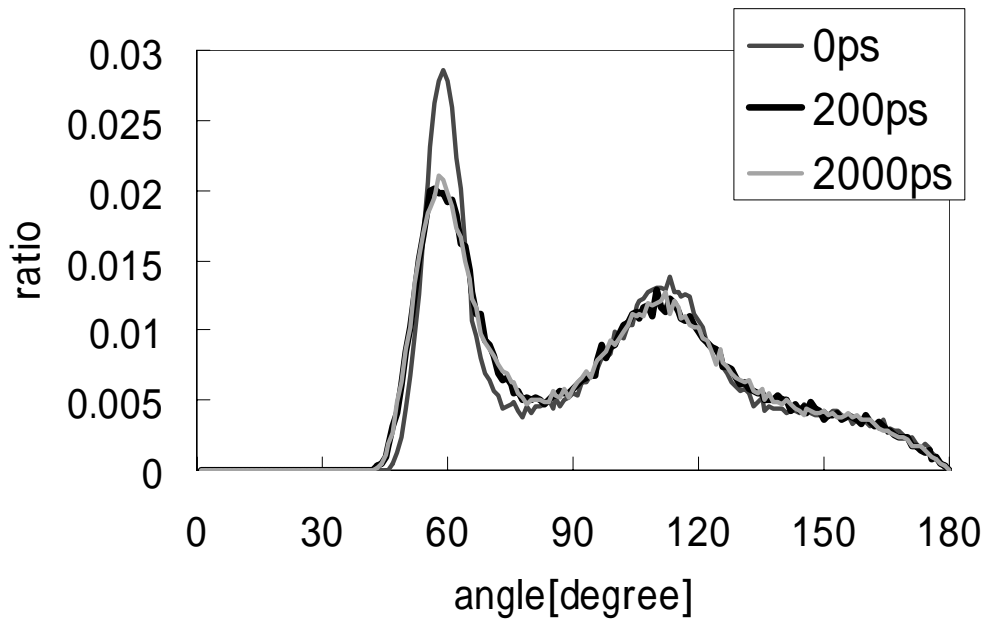


Fig. 4.2.4-7 Distribution of angles

Q-SC ポテンシャルを用いてシミュレーションを行った4つの系について構造解析を行い、その結果をそれぞれの系について示した。

まず、アモルファス構造の割合を示す($n_5 \geq 6$)Voronoi 多面体の割合について比較をすると、500K が約 85%と大きな値を示している。また 700K では約 75%と、他の系よりも小さな値を示している。これは、(0,0,12,0)Voronoi 多面体の割合についても同じ傾向を示している。特に、700K での(0,0,12,0)Voronoi 多面体の割合は約 7%と小さい。

次に結晶構造について考える。結晶構造を持つ原子の割合はどの系においても値が非常に小さく、結晶構造を持つ原子の個数が 10 個以下であるためにデータが離散化してしまっている。700K では、アモルファス構造の割合が低い値を示したが、結晶構造の割合については他の系と同様に非常に小さく、結晶化は起こっていないと考えられる。また、他の系についても、結晶化は起こっていないと考えられる。

CSRO について比較すると、300K では負の値をとるのに対して 400K,500K,700K ではいずれも正の値をとる。これは 400K 以降では同じ原子同士の結合が増えていることを示している。

平均二乗変位のグラフから、自己拡散係数を求めた。自己拡散係数と温度 T との関係を Fig.4.2.4-8 に示す。グラフの勾配は、定常状態になっていると思われる部分のデータを用いた。融点に達すると拡散が激しくおこるので、温度 T と自己拡散係数 D とのグラフは融点付近で勾配が変化する。今回はサンプル数が 4 点しかないので、勾配の変化する点がどこなのかは正確にはわからない。しかしながら、この問題は今回の目的とずれるので、参考としてグラフをのせるだけとする。

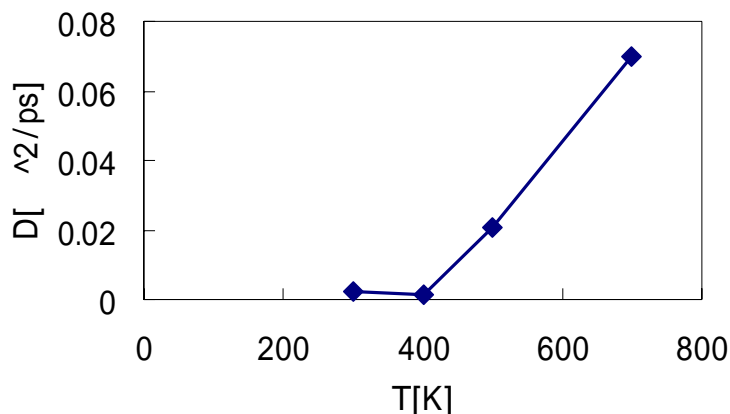


Fig. 4.2.4-8 Relation between temperature and diffusion coefficient

動径分布関数を比較した場合、大きな差は見られない。これは動径分布関数が 3 次元の原子配置情報を 1 次元の情報に平均化したものであり、構造変化に対する反応は遅いためであると考えられる。角度分布についても同様で、大きな変化は見られなかった。

4.3 Ni-Al 系(LJ ポテンシャル)

4.3.1 Ni-Al 系(LJ ポテンシャル)、アニール温度 300K

Fig.4.3.1 - 1 に $(n_5 \geq 6)$ Voronoi 多面体の割合を示す。

Fig.4.3.1 - 2 に $(0,0,12,0)$ Voronoi 多面体の割合を示す。

Fig.4.3.1 - 3 に結晶構造を持つ原子の割合を示す。

Fig.4.3.1 - 4 に CSRO の値を示す。

Fig.4.3.1 - 5 に平均二乗変位を示す。

Fig.4.3.1 - 6 に動径分布関数を示す。

Fig.4.3.1 - 7 に角度分布を示す

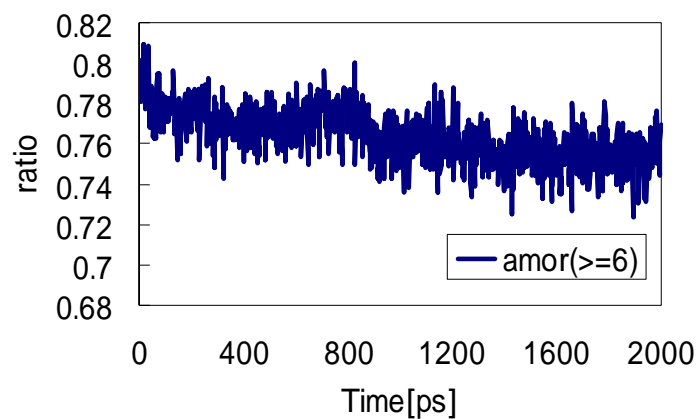


Fig. 4.3.1-1 Time history of $(n_5 \geq 6)$ Voronoi polyhedra ratio

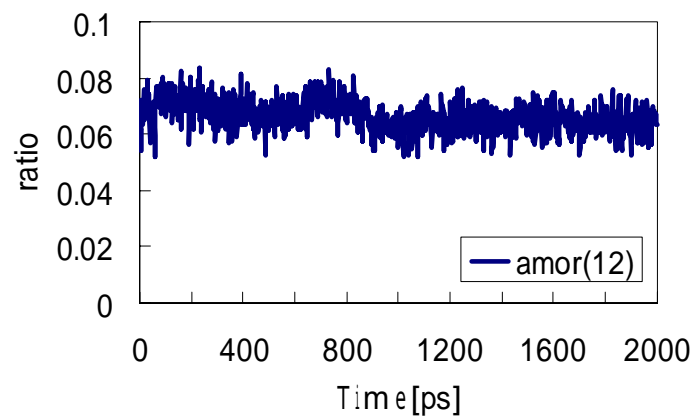


Fig. 4.3.1-2 Time history of $(0,0,12,0)$ Voronoi polyhedra ratio

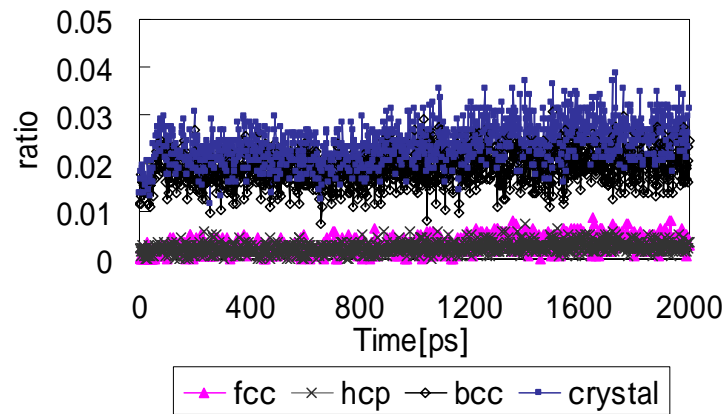


Fig. 4.3.1-3 Time history of crystal ratio

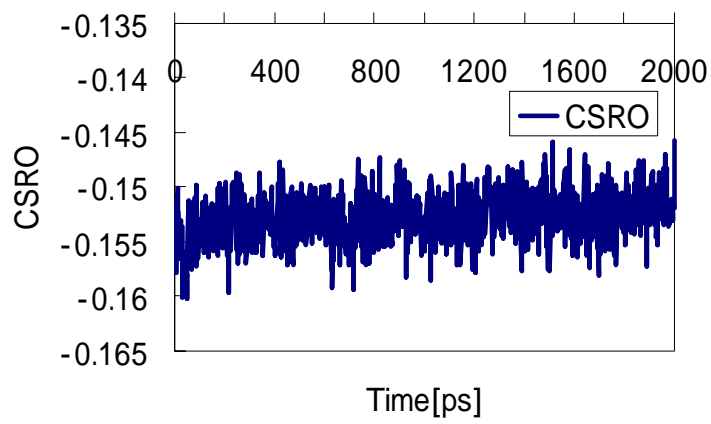


Fig. 4.3.1-4 CSRO variation during the process of annealing

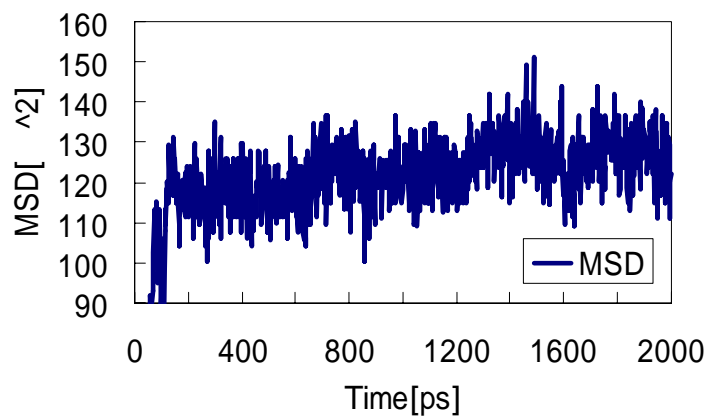


Fig. 4.3.1-5 Mean square displacement during the process of annealing

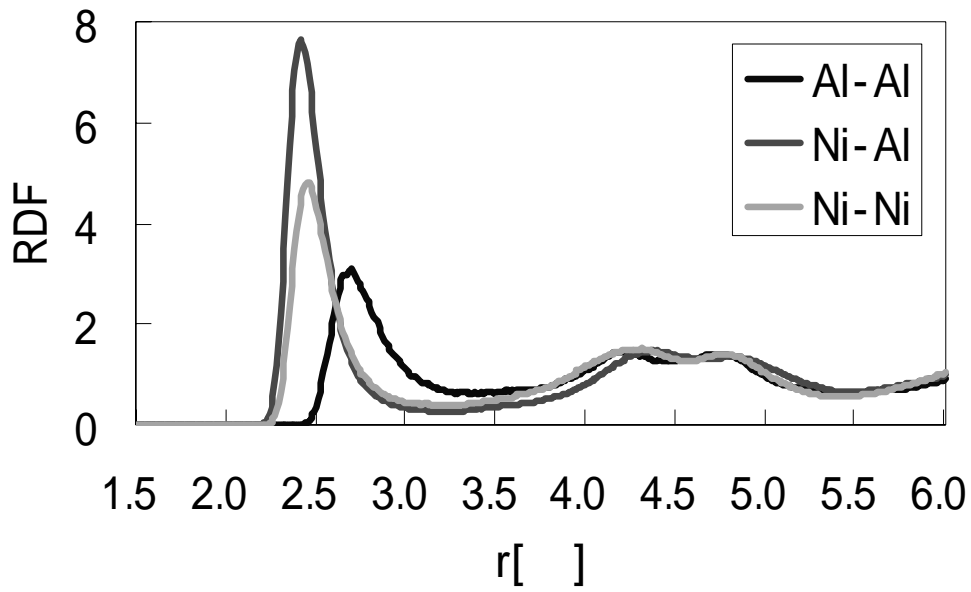


Fig. 4.3.1-6 Radial distribution functions of annealed amorphous

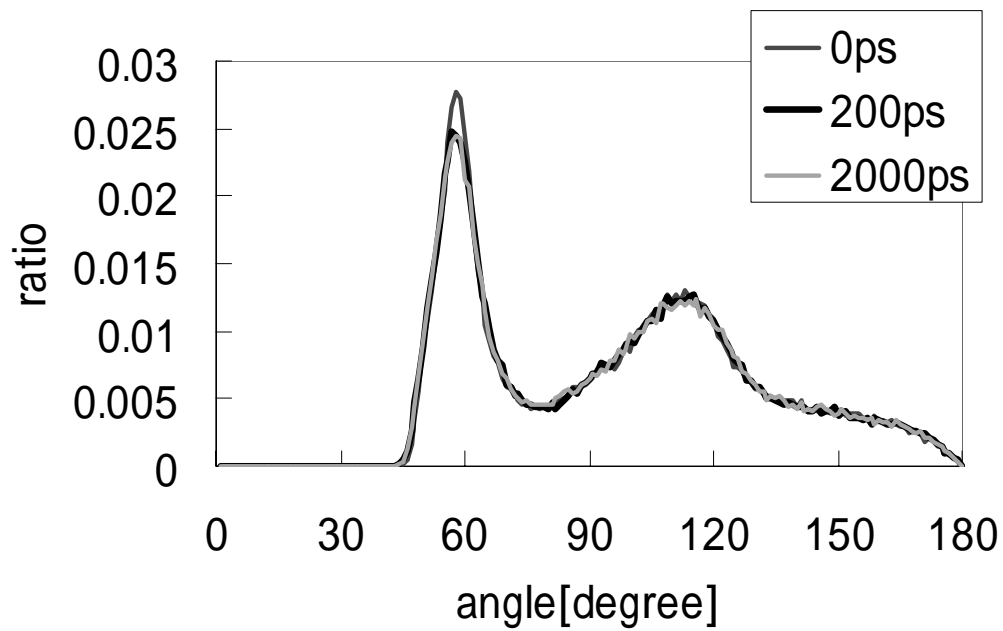


Fig. 4.3.1-7 Distribution of angles

4.3.2 Ni-Al 系(LJ ポテンシャル)、アニール温度 500K

Fig.4.3.2 - 1 に($n_5 \geq 6$)Voronoi 多面体の割合を示す。

Fig.4.3.2 - 2 に(0,0,12,0)Voronoi 多面体の割合を示す。

Fig.4.3.2 - 3 に結晶構造を持つ原子の割合を示す。

Fig.4.3.2 - 4 に CSRO の値を示す。

Fig.4.3.2 - 5 に平均二乗変位を示す。

Fig.4.3.2 - 6 に動径分布関数を示す。

Fig.4.3.2 - 7 に角度分布を示す

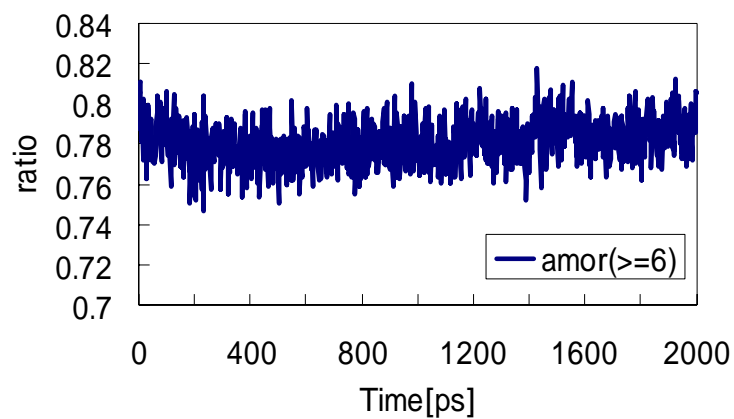


Fig. 4.3.2-1 Time history of ($n_5 \geq 6$)Voronoi polyhedra ratio

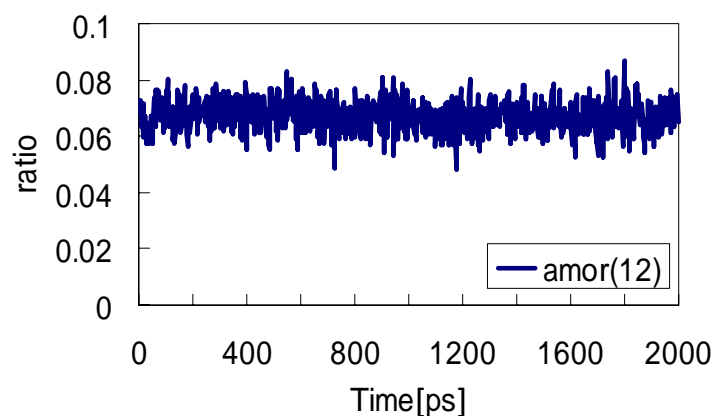


Fig. 4.3.2-2 Time history of (0,0,12,0)Voronoi polyhedra ratio

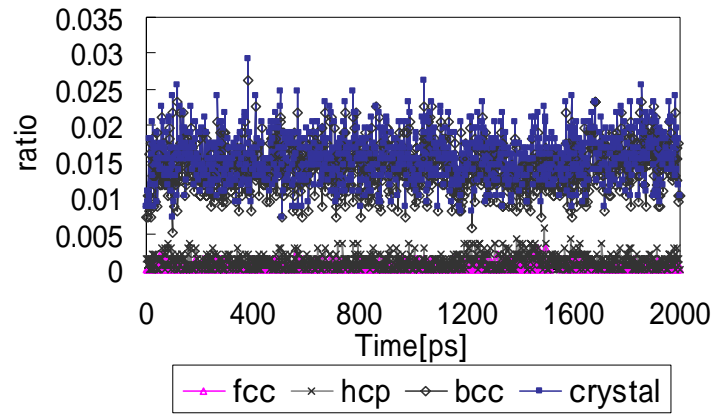


Fig. 4.3.2-3 Time history of crystal ratio

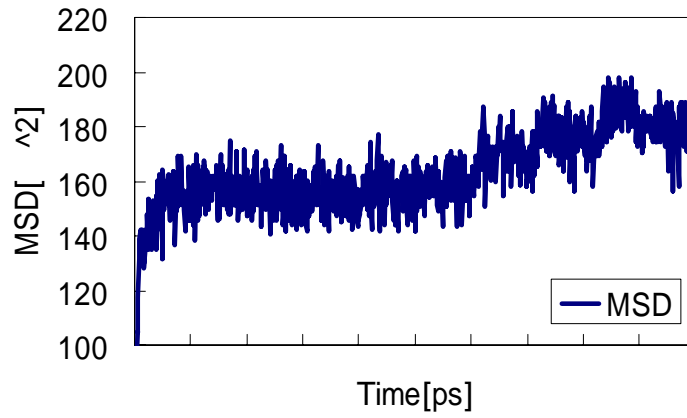


Fig. 4.3.2-4 CSRO variation during the process of annealing

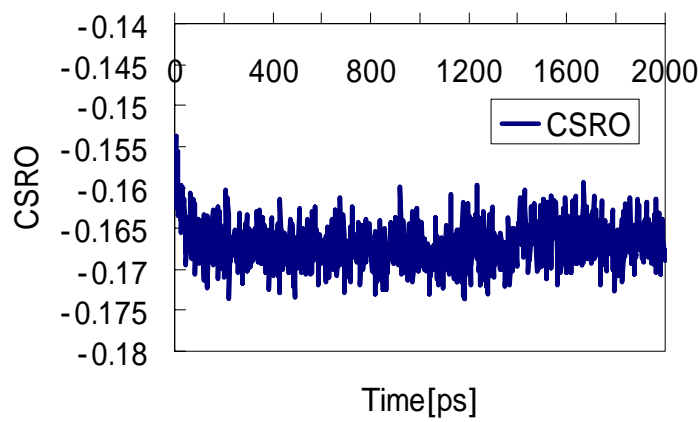


Fig. 4.3.2-5 Mean square displacement during the process of annealing

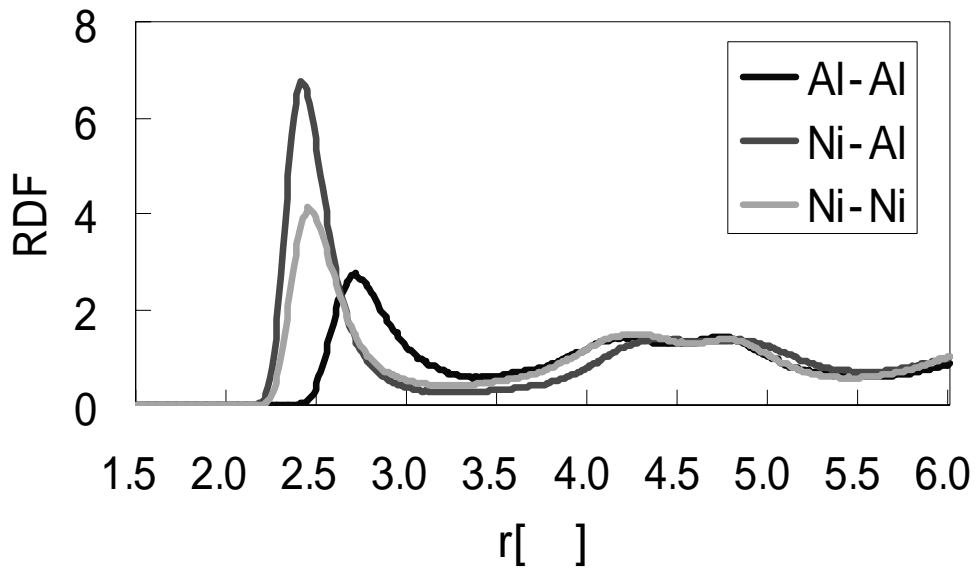


Fig. 4.3.2-6 Radial distribution functions of annealed amorphous

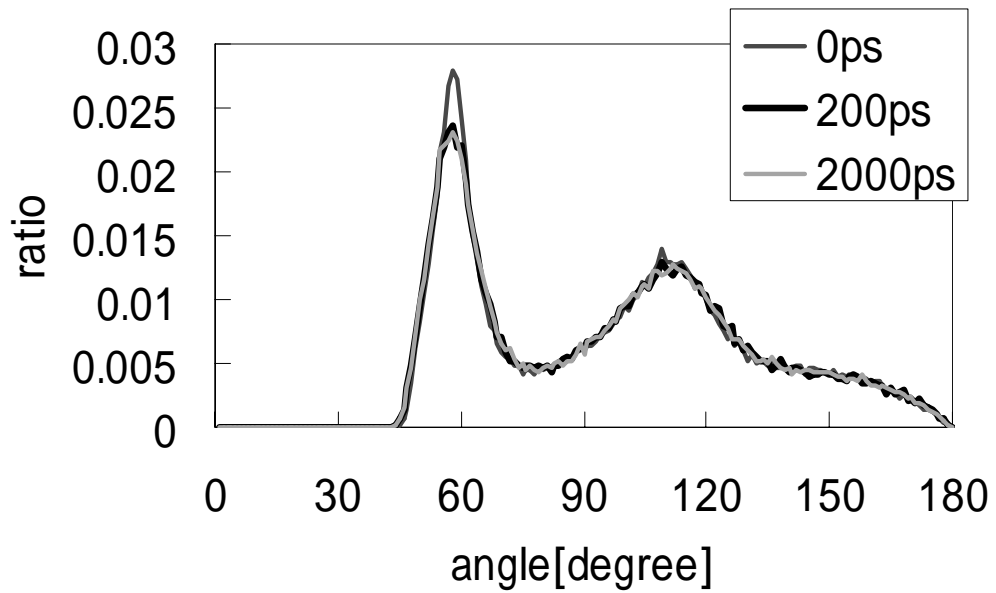


Fig. 4.3.2-7 Distribution of angles

4.3.3 Ni-AI系(LJポテンシャル)、アニール温度800K

Fig.4.3.3 - 1 に $(n5 \geq 6)$ Voronoi 多面体の割合を示す。

Fig.4.3.3 - 2 に $(0,0,12,0)$ Voronoi 多面体の割合を示す。

Fig.4.3.3 - 3 に結晶構造を持つ原子の割合を示す。

Fig.4.3.3 - 4 に CSRO の値を示す。

Fig.4.3.3 - 5 に平均二乗変位を示す。

Fig.4.3.3 - 6 に動径分布関数を示す。

Fig.4.3.3 - 7 に角度分布を示す

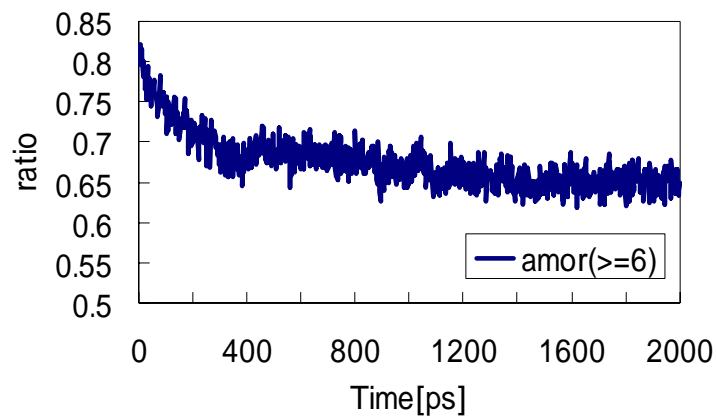


Fig. 4.3.3-1 Time history of $(n5 \geq 6)$ Voronoi polyhedra ratio

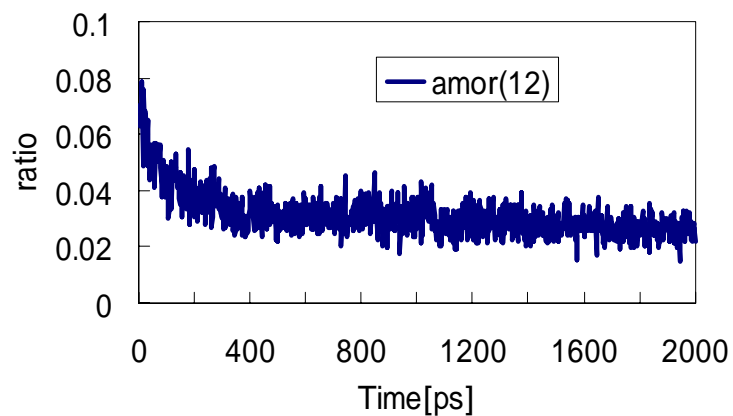


Fig. 4.3.3-2 Time history of $(0,0,12,0)$ Voronoi polyhedra ratio

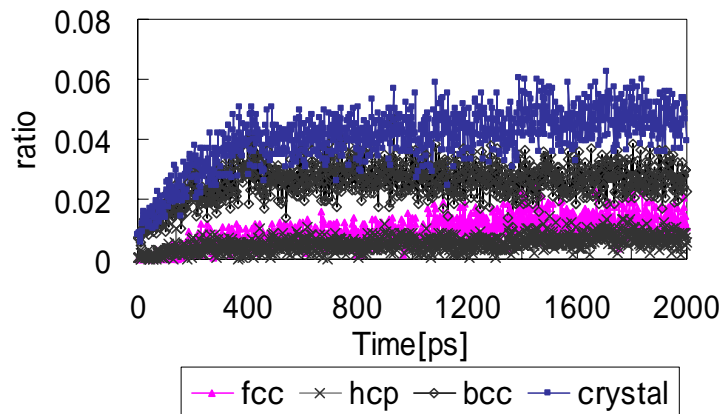


Fig. 4.3.3–3 Time history of crystal ratio

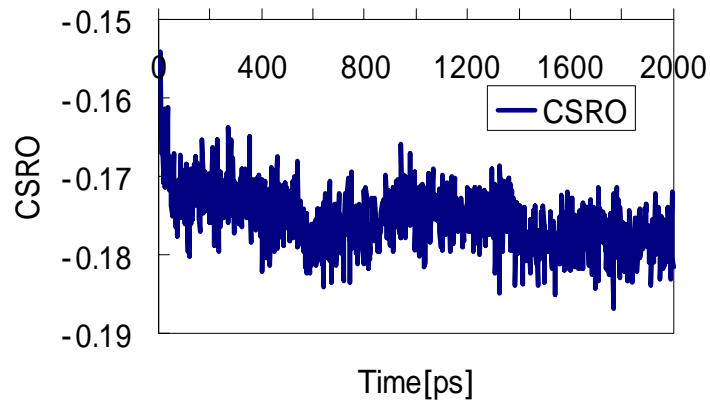


Fig. 4.3.3–4 CSRO variation during the process of annealing

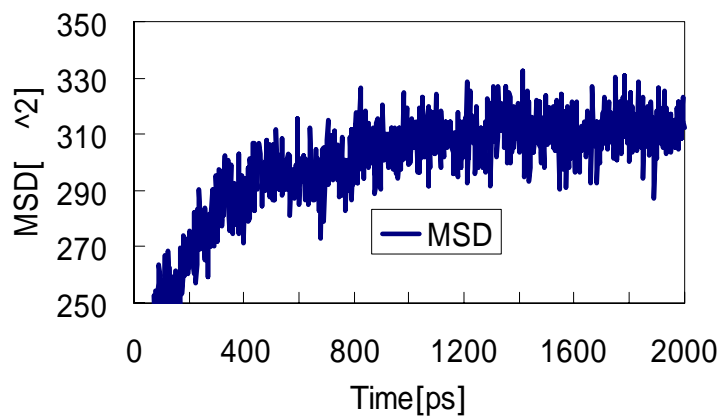


Fig. 4.3.3–5 Mean square displacement during the process of annealing

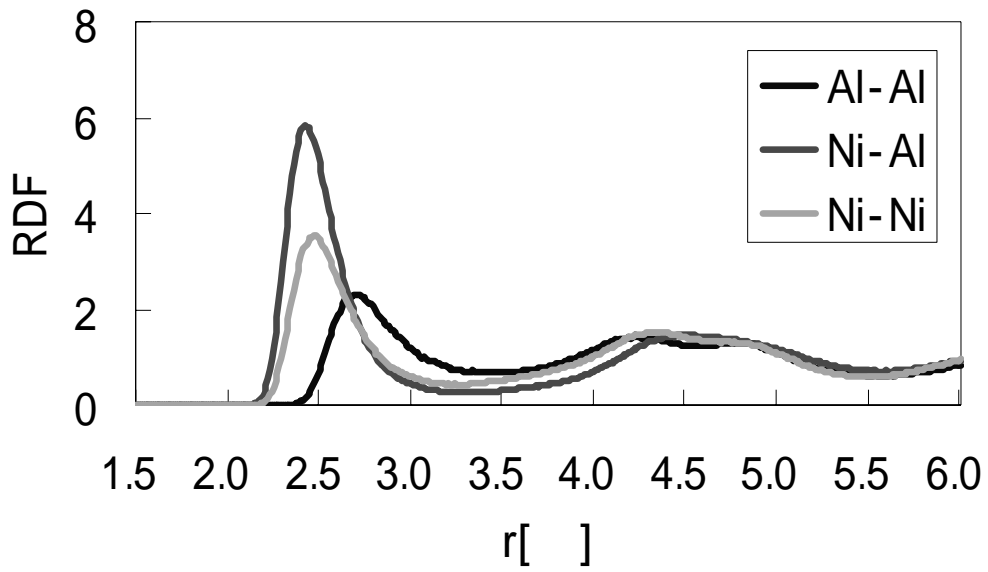


Fig. 4.3.3–6 Radial distribution functions of annealed amorphous

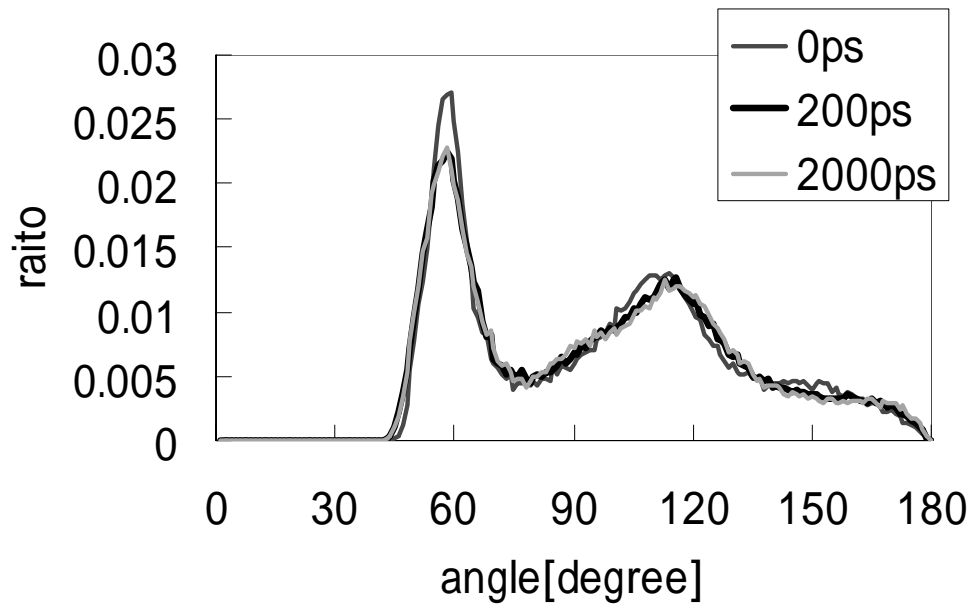


Fig. 4.3.3–7 Distribution of angles

4.3.4 Ni-Al 系(LJ ポテンシャル)、アニール温度 1000K

Fig.4.3.4 - 1 に($n_5 \geq 6$)Voronoi 多面体の割合を示す。

Fig.4.3.4 - 2 に(0,0,12,0)Voronoi 多面体の割合を示す。

Fig.4.3.4 - 3 に結晶構造を持つ原子の割合を示す。

Fig.4.3.4 - 4 に CSRO の値を示す。

Fig.4.3.4 - 5 に平均二乗変位を示す。

Fig.4.3.4 - 6 に動径分布関数を示す。

Fig.4.3.4 - 7 に角度分布を示す

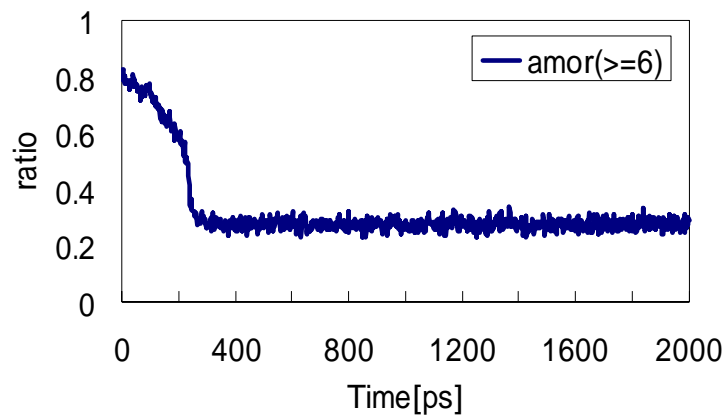


Fig. 4.3.4-1 Time history of ($n_5 \geq 6$)Voronoi polyhedra ratio

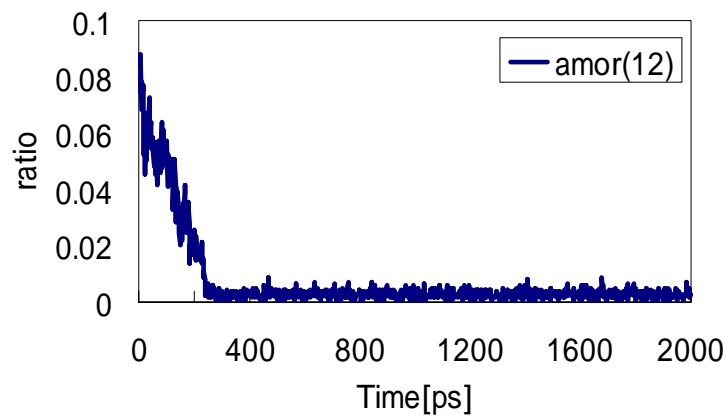


Fig. 4.3.4-2 Time history of (0,0,12,0)Voronoi polyhedra ratio

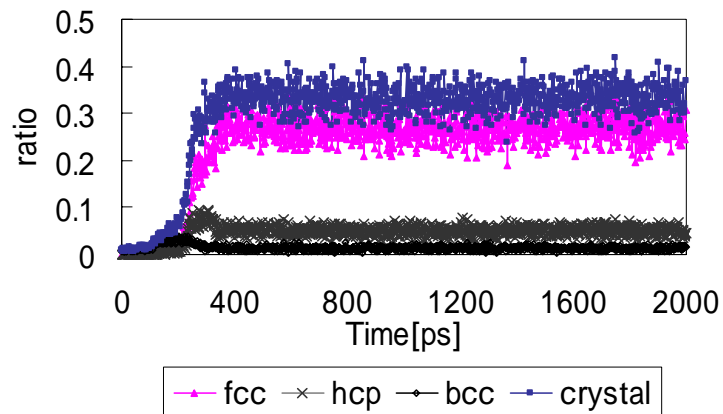


Fig. 4.3.4-3 Time history of crystal ratio

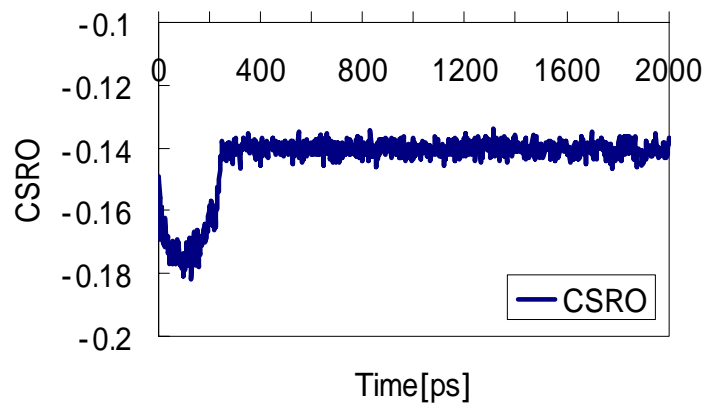


Fig. 4.3.4-4 CSRO variation during the process of annealing

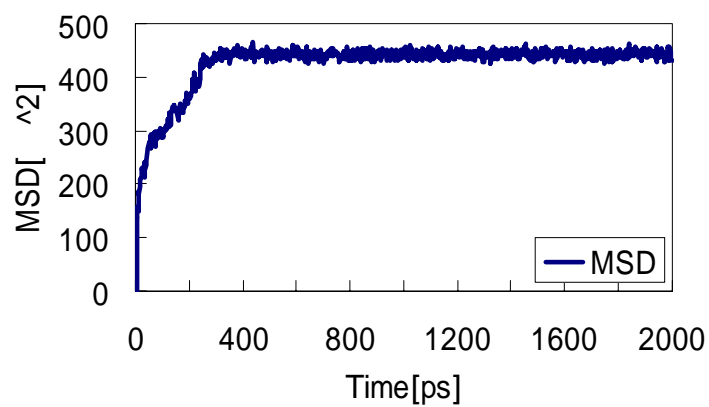


Fig. 4.3.4-5 Mean square displacement during the process of annealing

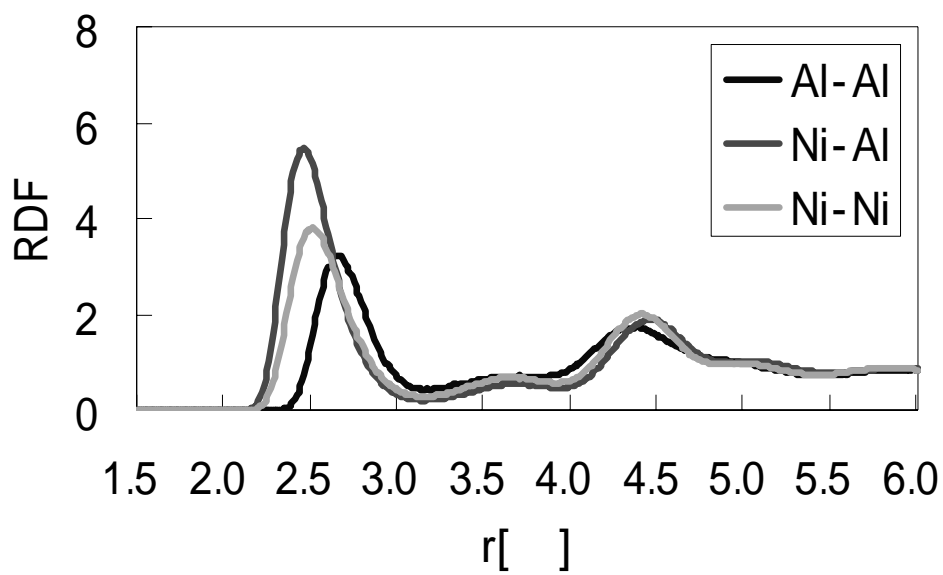


Fig. 4.3.4-6 Radial distribution functions of annealed amorphous

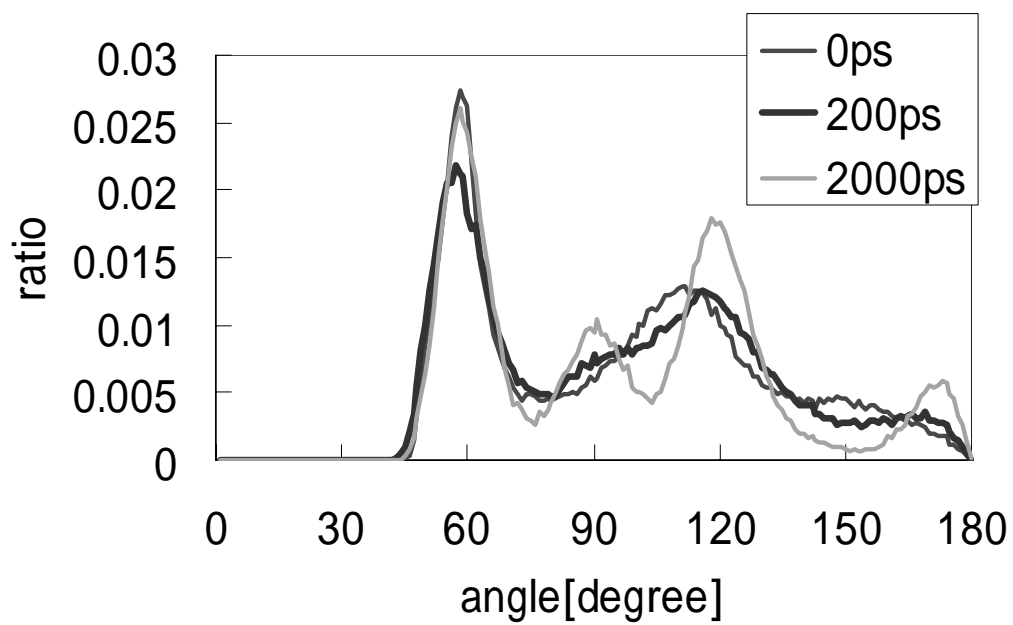


Fig. 4.3.4-7 Distribution of angles

LJ ポテンシャルを用いてシミュレーションを行った4つの系について構造解析を行い、その結果をそれぞれの系について示した。

まず、アモルファス構造の割合を示す($n_5 \geq 6$)Voronoi 多面体について比較をすると、300K、500K ではほぼ同じ値となっているが、800K では時間の経過とともに徐々に減少している。そして 1000K については、200ps 付近で急激に減少している。(0,0,12,0)Voronoi 多面体についても、やはり 300K、500K ではほぼ同じ値を示すが 800K では時間の経過とともに徐々に減少し、1000K では 200ps 付近で急激に減少している。結晶構造をもつ原子の割合についてみると、Fig.4.3.4-3 より 1000K では 200ps 付近で fcc 構造を持つ原子が急激に増加していることが分かる。

ただし、CNAによる結晶の割合は40%程度と、結晶構造と識別された原子の割合は低い。これは本研究が、各瞬間での原子配置(スナップショット)データを用いて構造解析を行っているため、原子の熱振動の影響を受け、検出確率が下がったものと考えられる。アニール温度が 1000K と高いためその影響は特に大きい。そのため、結晶構造と識別された原子の割合は低いものの、この系では結晶化が起こっていると考えられる。Fig.4.1 - 1 においても、同じ時期にエネルギーが急減していることが確認できるため、やはり結晶化が起こっていると考えられる。300K など低いアニール温度の場合は熱振動の影響は小さいと考え、解析結果の比較を行った。

Fig.より、1000K ではアモルファス金属に特有の第2ピークの分裂が消えている。Fig.4.3.4-7 の角度分布からも結晶化が起こったと考えられる。800K でアモルファス構造が時間とともに減少しているのは、結晶化の初期段階であるからだと考えられる。

また結晶構造のグラフの特徴として、300K、500K、800K では bcc 構造を持つ原子が 2 ~ 3 %現れていることが挙げられる。

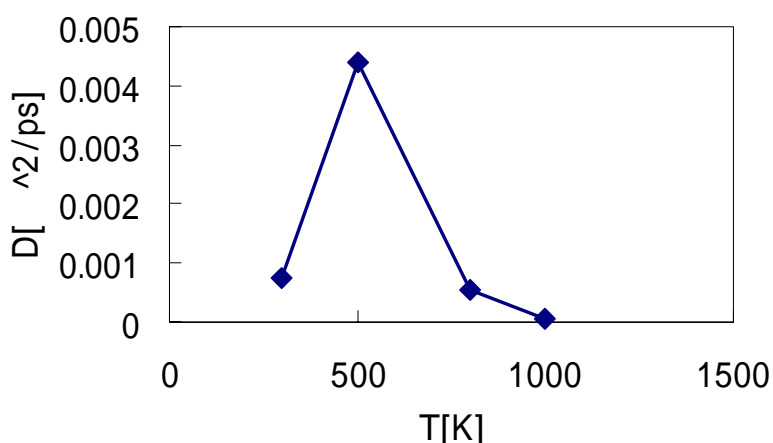


Fig. 4.3.4-8 Relation between temperature and diffusion coefficient

平均二乗変位から自己拡散係数を求め、温度 T との関係を図.4.3.4-8 に示す。結晶化

が起こると自己拡散係数はゼロとなる。800K ではまだ定常状態に落ち着いてないので、もう少し長い時間アニールすれば結晶化が起こったのではないかと考えられる。500~800K の間に、結晶化温度が存在するのではないかと考えられる。

Q-SC ポテンシャルと同様に、結晶化が起こっていない系では動径分布関数および角度分布に大きな差は見られない。

第5章 考察

5.1 結晶化について

簡単のため、それぞれの系を“(ポテンシャル、アニール温度)”で表すことにする。例えば、(Q-SC,300K)ならば、Ni-Al系(Q-SCポテンシャル)のアニール温度300Kである。

(LJ,1000K)の場合について、結晶化が起きるとCSROの値が増加していることが分かる。つまり、結晶化が起きると、異なる原子間の結合から同じ原子間の結合へと結合の組み換えが起きるといえる。これは結晶化が起きる際に、局所的に同じ原子が集まりクラスターを形成するためであると考えられる。また、(Q-SC)の場合について見てみると、300KではCSROの値が負であるのに対し、400K以降ではCSROは正の値になっている。これも、400K以降では局所的に同じ原子が集まりクラスターを形成したためと考えられる。しかし(0,0,12,0)Voronoi多面体の割合、および結晶構造とCSROの間には相関関係は見られない。13個の原子からなる金属のクラスターはFig.2.2.2-1に示した3種類であるので、むしろクラスター以外の部分において同じ原子同士の結合が増えていると考えられる。ただし、CSROの値は系によってバラツキが大きい可能性もあり、同じアニール温度で数回のシミュレーションを行う必要がある。

5.2 Ni-Al(Q-SC)とNi-Al(LJ)との比較

結晶化が起こっておらず、また構造緩和が起こっていると考えられる(Q-SC,500K)と(LJ,500K)について比較を行い、2体ポテンシャルと多体ポテンシャルの違いが構造に及ぼす影響について考察を行う。比較のために、2つの系の構造解析結果を同じグラフ上にまとめて以下に示すことにする。

Fig.4.3.1 - 1 に $(n5 \geq 6)$ Voronoi多面体の割合を示す。

Fig.4.3.1 - 2 に(0,0,12,0)Voronoi多面体の割合を示す。

Fig.4.3.1 - 3 に結晶構造を持つ原子の割合を示す。

Fig.4.3.1 - 4 にCSROの値を示す。

Fig.4.3.1 - 5 に平均二乗変位を示す。

Fig.4.3.1 - 6 に動径分布関数を示す。

Fig.4.3.1 - 7 に角度分布を示す

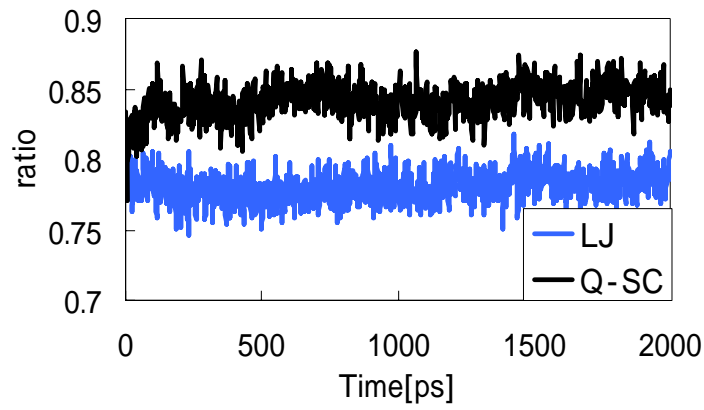


Fig 5.2-1 Time history of $(n_5 \geq 6)$ Voronoi polyhedra ratio

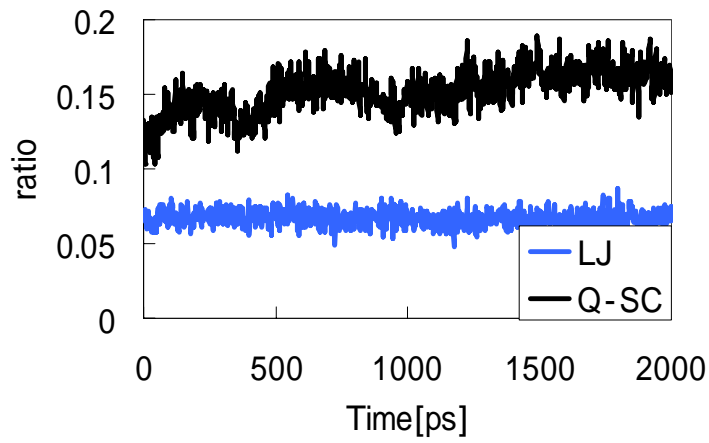


Fig 5.2-2 Time history of $(0,0,12,0)$ Voronoi polyhedra ratio

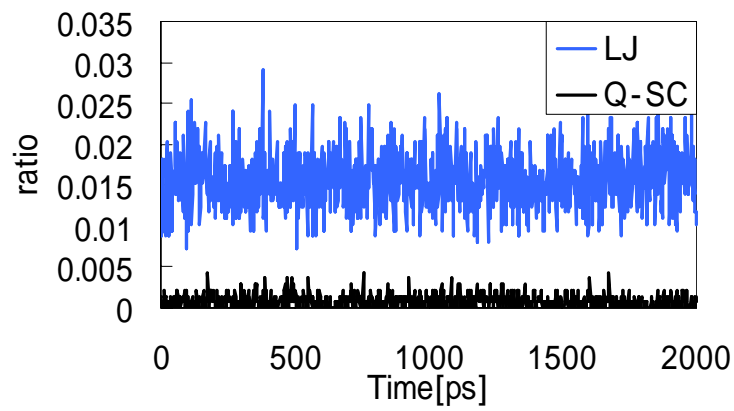


Fig 5.2-3 Time history of crystal ratio

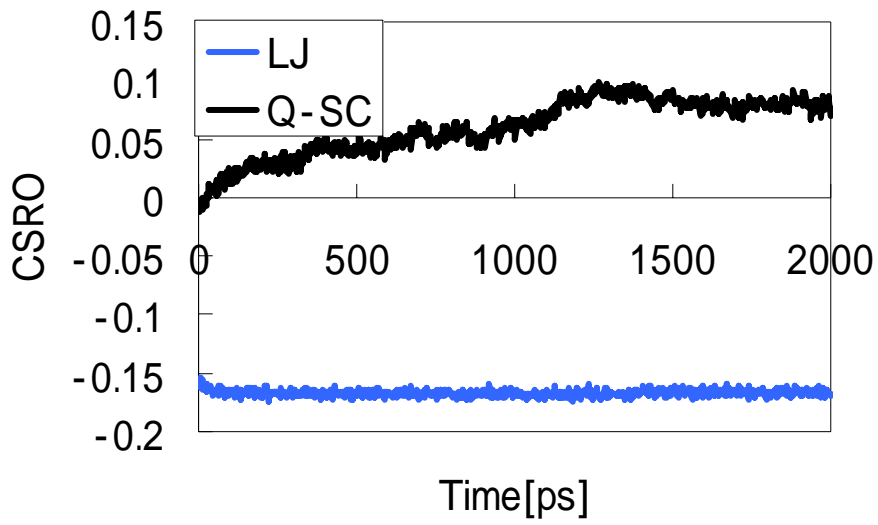


Fig 5.2-4 CSRO variation during the process of annealing

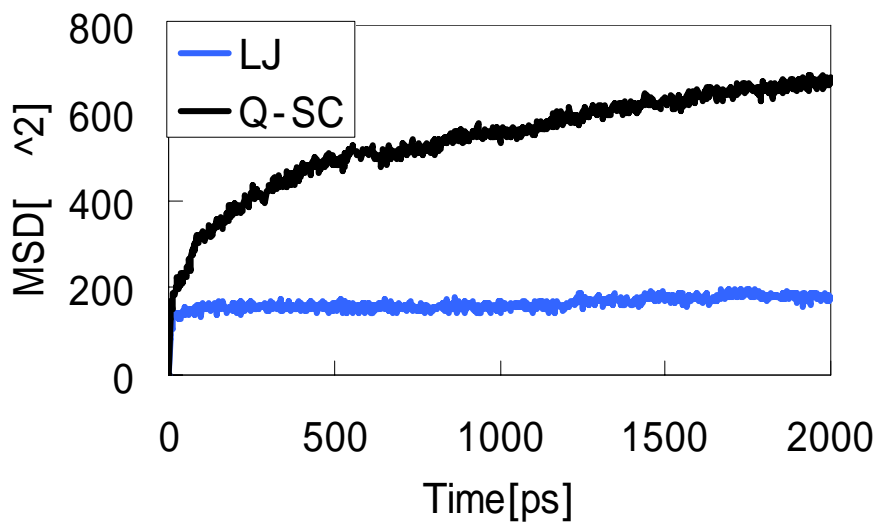


Fig 5.2-5 Mean square displacement during the process of annealing

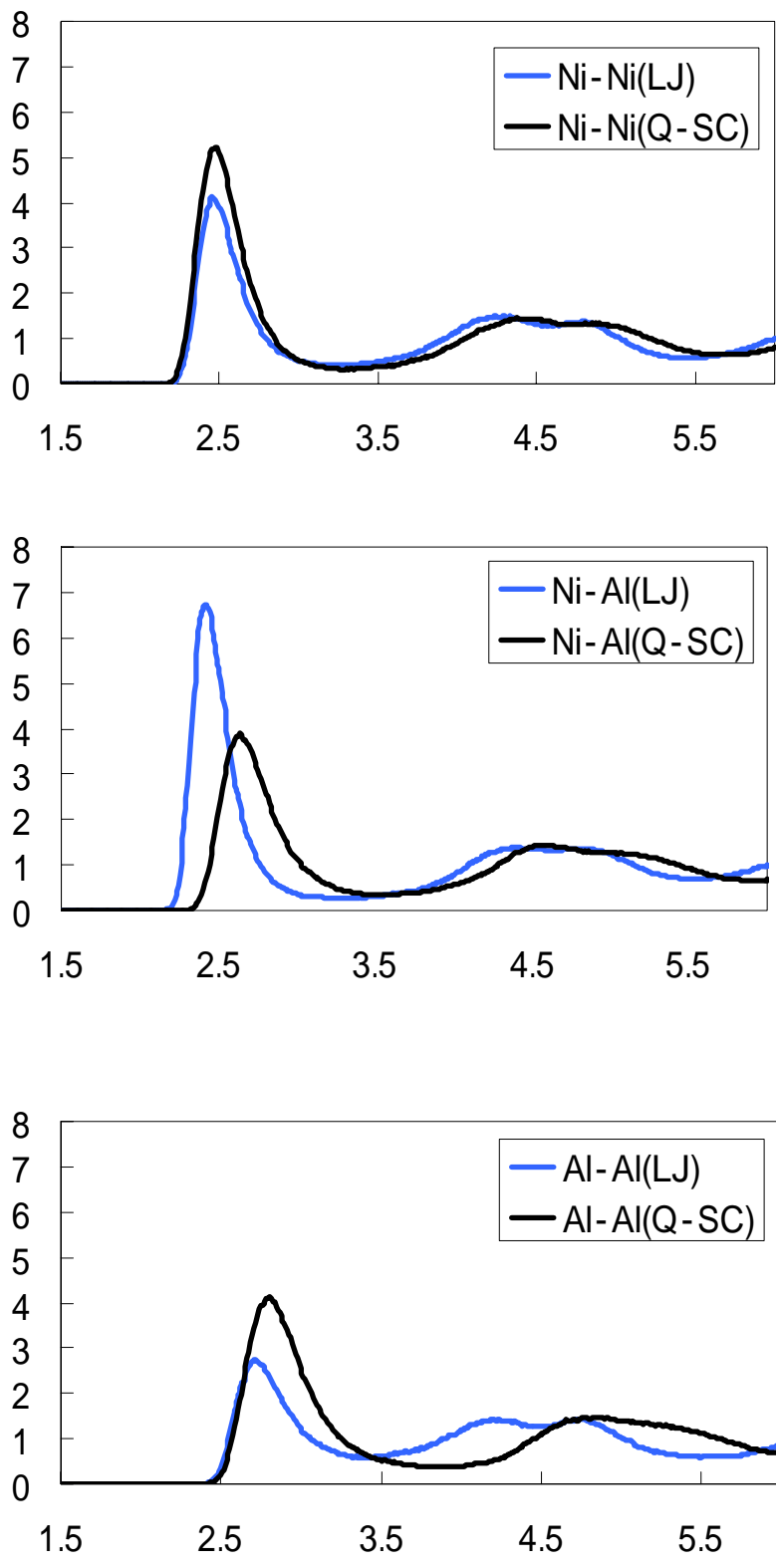


Fig 5.2-6 Radial distribution functions of annealed amorphous

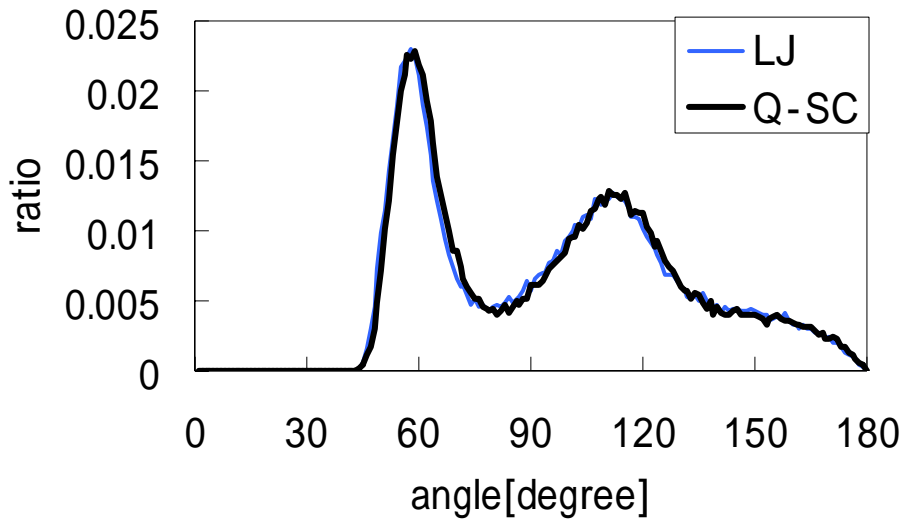


Fig 5.2-7 Distribution of angles

2体ポテンシャルを用いた系と多体ポテンシャルを用いた系との比較である。2つの系の違いは(0,0,12,0)Voronoi 多面体の割合、結晶構造をとる原子の割合などが挙げられる。(0,0,12,0)Voronoi 多面体の割合は、Ni-Al(Q-SC)が約 10%であるのに対して、Ni-Al(LJ)は約 7%である。また、Ni-Al(Q-SC)がほとんど結晶構造を持たないのに対し、Ni-Al(LJ)では bcc 構造を示す原子が約 3%程度あった。

2体ポテンシャルと多体ポテンシャルの大きな違いは、多体力項の有無である。系は、ポテンシャルエネルギーが最小となるような構造をとる。多体力項では、2対の原子の関係のみでポテンシャルが決定されるのではなく、2個目の原子に隣接する原子の影響も考慮してパラメータをフィッティングしている。たとえば bcc 構造を考えると、2体ポテンシャルでは中心の原子からの配位数が減少するため、エネルギー的に不利になるはずである。多体ポテンシャルでは2個目の原子に隣接する原子の影響も考慮しているため、系によっては bcc 構造も取りうる。また、13 原子からなる(0,0,12,0)Voronoi 多面体を考えると、このクラスターは最密構造をとるので、この 13 原子だけを取り出して考えた場合は2体ポテンシャルと多体ポテンシャルとの間にエネルギー的に差はないと考えられる。よって、(0,0,12,0)Voronoi 多面体の割合だけを考えた場合は2体ポテンシャルと多体ポテンシャルはほぼ同じになるのではないかと予想される。

しかしながら、実際に bcc 構造が出現するのは 2 体ポテンシャルの方であり、多体ポテンシャルでは bcc はほとんど現れなかった。また、(0,0,12,0)Voronoi 多面体の割合も Q-SC ポテンシャルの方が大きいという結果になった。

Table 5-1 Number of coordination

	300K	400K	500K	700K
Q-SC	11.7	11.58	11.39	11.03

Table 5-2 Number of coordination

	300K	400K	800K	1000K
LJ	12.42	12.37	12.29	12.23

動径分布関数に着目すると、第 1 近接原子の距離は Ni-Al 間を除いてあまり変わらないが、第 2 近接原子の距離が、特に Ni-Al 間や Al-Al 間で大きく異なっていることが分かる。動径分布関数は、物質の性質を表しているので、Q-SC ポテンシャル、あるいは LJ ポテンシャルのどちらかが物質の特性を表現出来ていないと言える。このため、bcc 構造の出現の有無や(0,0,12,0)Voronoi 多面体の割合の差が、2 体ポテンシャルと多体ポテンシャルとの本質的な違いであるのか、それともパラメータの違いによるものなのか判断できない。これらの理由からポテンシャルのパラメータを再フィッティングし、もう一度シミュレーションを行う必要もあると思われる。

Table5-1、Table5-2 に配位数の表を載せた。2 つのポテンシャルの配位数を比較すると、LJ ポテンシャルの場合において配位数が若干大きくなっている。これは LJ ポテンシャルにおいて、Ni-Al 間の結合が短い距離でエネルギー的に有利になるようにフィッティングされているためであると考えられる。しかし、全体的に似た傾向を示している。また、角度分布にも差はあまり見られず、この点で 2 つのポテンシャルを用いて生成したアモルファス構造はよく似た特性を示している。

第6章 結論

2体ポテンシャルと多体ポテンシャルの違いがアモルファス構造にどのような影響を及ぼすかを調べた。また、アモルファス金属を最適温度で構造緩和を行い、構造を特性化する手法を提案した。そして、配位数および角度分布は比較的よく似た特性を示すが、(0,0,12,0)Voronoi多面体の割合の違い、さらにbcc構造出現の有無などの違いが表れた。これらの違いは2体ポテンシャルの物性の再現性によるものと考えられる。

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 H.W.Sheng, J.H.He, E.Ma, Phys. Rev, B. 59, 3527(1999)
- ⁶ Yue Qi, Tahir Cagin, Yoshitaka Kimura and William A. Goddard III, Phys. Rev, B. 59, 3527(1999)
- ⁷ Sheng-Nian Luo, Thomas J. Ahrens, Tahir Cagin, Alejandro Strachan, William A. Goddard III, Danian C. Swift, Phys, Rev, B. 68, 134206(2003)
- ⁸ S.Ozgen, O.Adiguzel, J, phys, chem, solids 64(2003), 459