

卒業論文

高温における金属の線膨張係数を再現する
分子動力学ポテンシャルの開発

平成 26 年 1 月 31 日提出

指導教員 泉 聡志 准教授

120217 中田 達也

目次

第 1 章	序論	4
1.1	背景	4
1.2	目的	5
1.3	論文の構成	5
第 2 章	関連研究	6
2.1	古典的分子動力学法	6
2.1.1	古典分子動力学法のアルゴリズム	6
2.1.2	周期境界条件	7
2.1.3	運動方程式の数値積分法	8
2.1.4	温度制御法	8
2.2	原子間ポテンシャル	9
2.3	物性値の算出	11
2.4	熱膨張率算出手法	13
2.4.1	熱膨張の発生原理	13
2.4.2	NTP アンサンブルによる MD	13
2.4.3	Quasiharmonic と MD	14
2.4.4	高温域における熱膨張率の解析的算出手法	15
2.5	原子間ポテンシャルの合わせ込み手法	15
2.5.1	遺伝的アルゴリズム	16
第 3 章	EAM ポテンシャルの合わせ込み	17
3.1	開発の流れ	17
3.2	原子間ポテンシャル関数の決定	17
3.3	合わせ込み物性の選択・収集	19
3.4	ポテンシャルパラメータの合わせ込み	20
3.4.1	物性値の計算	20

3.4.2	最適化	21
3.5	MD による熱膨張率の算出	21
3.6	合わせ込み結果.....	23
3.6.1	ポテンシャルパラメータ	23
3.6.2	熱膨張率の再現性.....	28
3.6.3	基本的物性の再現性.....	35
第 4 章	原子間ポテンシャル形状と熱膨張率の関係.....	37
4.1	原子間ポテンシャル関数の比較.....	37
4.2	多体間項の効果.....	43
4.3	原子間ポテンシャルの近似曲線を用いた形状評価.....	45
第 5 章	結論と展望	51
5.1	結論	51
5.2	課題と展望	52
参考文献	53
謝辞	55

第1章 序論

1.1 背景

近年、火力発電をはじめとした、高温環境下で動作する熱機関の重要性が高まっている。発電の高効率化を達成するうえで、熱機関の高温化は必須であり、より高温の環境にも耐えることのできる材料の開発が求められている。

高温環境にさらされる材料の開発において重要な熱物性の 1 つに熱膨張率があげられる。熱膨張率はあらゆる物質に備わっている基本的な材料特性であり、工業的に重要視されてきた。火力発電をはじめとする熱機関では可動温度が非常に高いため、熱膨張による体積変化が顕著になる。例えば発電用タービンでは、タービンが熱膨張を起こしても周囲との接触を起こさないように、熱膨張量を考慮した隙間を持つように設計されている。この隙間は発電における変換効率を下げる要因の 1 つとなるため、熱膨張を制御した材料、すなわち熱膨張率の小さな材料の開発が求められている。

熱膨張率を制御する材料開発は広く行われている。例えば、Fe-36Ni などのニッケル基合金 (インバー合金) や Fe29Ni-17Co からなるコバルト合金は、低い熱膨張率を有する材料として知られている。また、スーパーインバーと呼ばれる合金 (Fe-32Ni-5Co) では、線膨張係数が $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 以下と非常に小さいことが知られている。

熱膨張率の制御のために、多くの材料について熱膨張率が計測されており、その蓄積は現在も続いている。しかし、材料が高度かつ複雑になるに従って、経験的な材料開発が限界を迎えている。そのため近年では、原子や電子といったミクロスケールでのシミュレーションや熱統計力学に基づいた熱膨張の解明および材料開発への応用が期待されている。

現在、原子スケールシミュレーションによって熱膨張率を推定する手法としては、原子の熱振動の調和振動近似にもとづく手法 (Quasiharmonic, QH, 擬似調和振動近似) が知られている^[1]。この手法は、ゼロ点振動などの量子的効果を加味できることから精度が良いとされている。しかし、微小な熱振動を仮定しているため、近似できる領域が低温域に限られている。高温域で特有の非調和性を考慮することができず、推定の精度も高温域では悪くなることが知られている^[2]。

そこで高温域での非調和性を考慮できる熱膨張率推定手法として、古典的分子動力学 (MD) による計算が期待されている。MD には原子間ポテンシャルが必要であり、計算結果

もそのポテンシャルに強く依存する。現状では熱物性を表現可能な原子間ポテンシャルの開発は進んでおらず、高温域での高精度な熱膨張率の推定は実現されていない。

種々の物性値を表現する原子間ポテンシャルの作成は現在でも盛んに研究されており^[3]、遺伝的アルゴリズムによる枠組みなどが提案されている^[4]。一般に、ある物性を表現する原子間ポテンシャルを作成する際には、莫大な回数の物性値の算出が必要になる。このため熱膨張率のように、算出にあたって動力学計算が必須なうえに計算コストが大きい物性値は、原子間ポテンシャルの作成が困難となっている。さらに、高温域では熱膨張の MD 計算の収束に十分な時間を要することが、ポテンシャル作成をさらに難しくしている。

しかし最近になって、高温域の熱膨張率を動力学計算に依らない解析的な手法でありながら、MD 計算のように高温域特有の非調和性を考慮できる、高温域の熱膨張率算出手法を同研究室の高本が開発した^[5]。この手法の登場により、高温域での熱膨張率を表現できる原子間ポテンシャルの開発に大きな可能性が開かれた。

1.2 目的

本研究では、金属の高温物性を表現する分子動力学シミュレーションを目的とし、高温における金属の熱膨張率を精度よく再現する原子間ポテンシャルを開発する。

また、本研究において開発した原子間ポテンシャルを用いて、原子間ポテンシャルと熱膨張率の関係について議論する。

1.3 論文の構成

本研究では、高温域における金属の熱膨張率再現を目的とした分子動力学ポテンシャルの開発を行う。また、開発されたポテンシャルが熱膨張率に及ぼす影響・効果を評価する。

以下に各章の概要を示す。

第1章では、本研究の背景と目的を述べた。

第2章では、まず分子動力学法の原理と、そこで必要となる原子間ポテンシャル関数を説明する。続いて、関連する各種物性値の算出手法および物性値の合わせ込み手法について述べる。

第3章では、熱膨張率再現のための合わせ込みについて、その一連の方法と結果を述べる。

第4章では、開発した原子間ポテンシャルの形状と熱膨張率再現性の関係を述べる。

最後に、第5章で本論文の結論と展望を述べる。

第2章 関連研究

2.1 古典的分子動力学法

本研究で用いる分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 法について説明する。分子動力学法とは、計算機上に原子・分子を仮想的に配置し、系の運動方程式に基づいて粒子の座標の時刻歴を計算することで系の物性を算出・制御する計算手法である。

単に分子動力学法と呼ぶ場合は、一般に古典的分子動力学法のことを指す。ここでいう古典的とは、古典力学に基づいて計算するという意味である。原子間ポテンシャル関数によって原子の相互作用を計算するため、電子に関する量子力学は含まれない。しかし、実際の原子間結合は電子に起因する。古典 MD では、結合に関する量子的効果を考慮する形で原子間ポテンシャル関数を仮定することで粒子の挙動を再現する。ポテンシャルは経験的なパラメータから決定される。

一方で、粒子にはたらく力を量子力学の基礎方程式を用いた第一原理計算から求める手法もある。この方法は、第一原理 (ab initio) MD と呼ばれる。計算の精度を上げるには有利であるが、計算コストが非常に大きく、長い時間ステップを要する計算は難しい。

本研究では、単に MD と呼ぶ場合は古典 MD のことを指す。

2.1.1 古典分子動力学法のアルゴリズム

計算の手順は以下のようになる。

1. 原子の初期状態を作成し、境界条件を設定する
2. 原子間ポテンシャルに基づいて原子間力を求める
3. 微小時間 Δt 後の原子の位置・速度を求める
4. 温度や圧力などの物理量を算出する
5. 2に戻り再計算する

以上の手順を繰り返すことで、各原子の時間軌跡が求まることになる。

2.1.2 周期境界条件

実際の物質についてマクロスケールの現象を原子によって表現しようとするとき、アボガドロ定数 ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ほどの原子が必要であるが、 10^{23} 個のオーダーの原子は現在の計算機能力では扱うことができない。そこで、計算用の単位格子 (MD セル) を用意し、これと同じものが周囲に周期的に並んでいると設定することで、疑似的に無限に続く系を考えることができる。バルクの性質を見る際には、境界として周期境界条件を用いるのが一般的である。

周期境界条件のイメージを Fig.2.1 に示す。計算格子の周囲に仮想的な格子のコピーを用意し、境界をまたいだ原子を反対側の境界からまたいで入ってくるように移す。

周期境界条件においては系のエネルギーが保存され、物理的矛盾が少ない。しかしセルサイズが小さい場合には、周期境界条件の影響によって同じ原子から重複して力を受けることがあるため、ポテンシャルが及ぶ範囲 (カットオフ距離) とセルサイズの間隔を調整する必要がある。

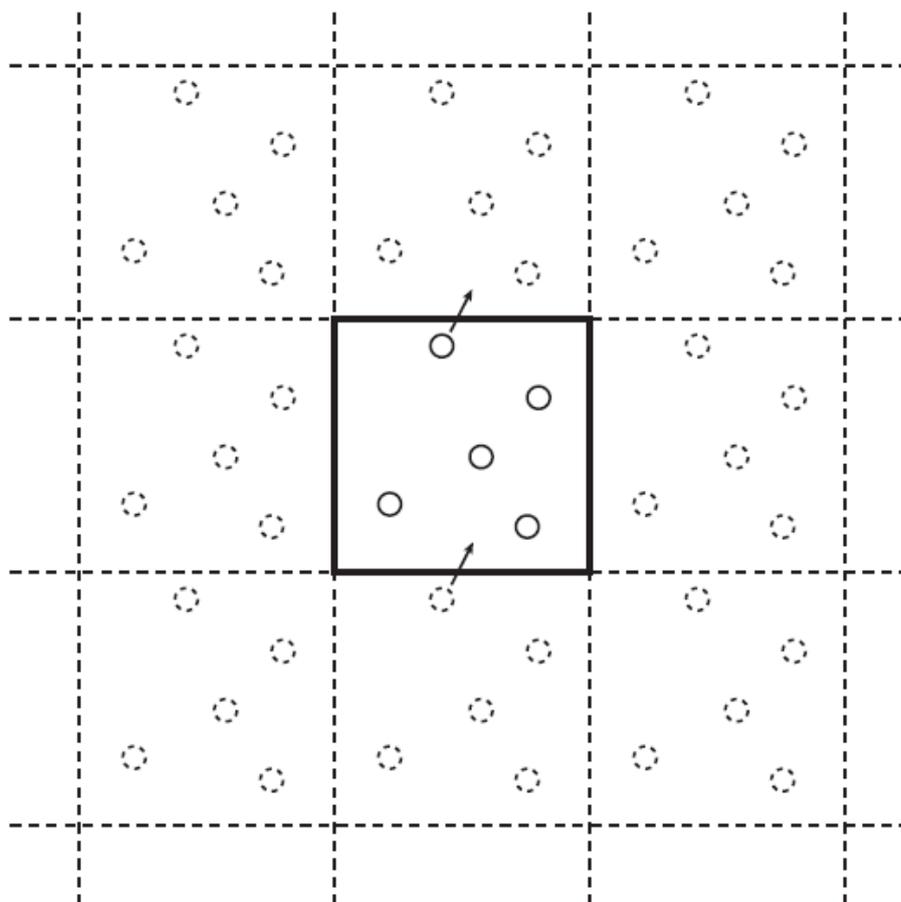


Fig. 2.1: Periodic boundary condition.

2.1.3 運動方程式の数値積分法

MDにおいて原子の運動は、ニュートンの運動方程式

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = \mathbf{F}(\mathbf{x}, t) \quad (2.1)$$

を解くことによって求められる。以上のような微分方程式の形のままで計算機で解くことができないので、近似を用いて離散化された表現にする必要がある。

運動方程式の数値積分による解法は、その計算精度を高めるために非常に多くの手法が提案されている。ここでは、比較的高精度であり計算負荷が低いことから MD 計算に最もよく用いられる速度 Verlet 法について説明する。

プログラム上、計算の手順は次のようになる。

1. 座標の更新

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{F_i(t)}{2m}(\Delta t)^2 \quad (2.2)$$

2. 部分速度の更新

$$v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v_i(t) + \frac{F_i(t) \Delta t}{m} \frac{1}{2} \quad (2.3)$$

3. ポテンシャル関数より F_i を求める

$$\text{evaluate } F_i(t + \Delta t) \text{ using } x_i(t + \Delta t) \quad (2.4)$$

4. 速度の更新

$$v_i(t + \Delta t) = v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{F_i(t + \Delta t) \Delta t}{m} \frac{1}{2} \quad (2.5)$$

一連の計算により、ある時刻 t の状態から細かい時間刻み Δt 後の状態を求めることができる。これを 1 ステップとして、上の手順を繰り返して数値積分を行う。

2.1.4 温度制御法

代表的な温度制御法には、速度スケールリング法と Nose-Hoover 法がある。速度スケールリング法は、ステップごとに温度が設定値になるように原子の速度を一定比率でスケールリングする方法である。Nose-Hoover 法は、系と仮想的な熱浴とのやりとりを考慮することでカノニカルアンサンブル (NTV) を実現する方法である。

2.2 原子間ポテンシャル

MDは原子の動きを運動方程式から求めるため、原子の振る舞いのほぼ全てを決定するのが原子間ポテンシャルである。

原子間ポテンシャルは、原子集合体の幾何学的構造から決定され、いくつかの関数形が提案されている。現在までに、全ての物質や現象をカバーするようなポテンシャルは実現されていない。原子の種類や結合など、また計算の目的となる現象に対して適したポテンシャルを使うことが必要となる。

2 体間ポテンシャル

ファンデルワールス力を模擬したポテンシャルとして、Lennard-Jonesポテンシャルがある。

$$U(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.6)$$

このポテンシャルは2体間の距離 r の関数であり、 ϵ, σ は材料によって異なるポテンシャルパラメータである。2体が近いときには斥力、遠いときは引力となり、十分離れているときは力を及ぼさなくなる。基本的には、閉殻構造をとる希ガスに適したポテンシャルであるが、関数形が単純なためさまざまな元素で用いられる。

金属へ応用されているポテンシャルとして、MorseポテンシャルやJohnsonポテンシャルなどがある。

2体間ポテンシャルは扱いが容易であるが、弾性定数の表現に乏しく、欠陥や結晶表面の結合状態が表現できないという欠点がある。これは、2体間ポテンシャルに結合の概念が取り入れられていないために起こる問題である。こうした欠点を修正するため、環境に依存した多体ポテンシャルの開発が行われた。

Embedded Atom Method (EAM) ポテンシャル

Embedded Atom Method (EAM, 埋め込み原子法)ポテンシャルは、金属結合においてよく使われる多体ポテンシャルの1つである。

EAMポテンシャルでは系全体のポテンシャルエネルギー E が、2体間ポテンシャル関数の項 ϕ と、背景の電子密度による結合を表現する埋め込み関数 F で表される。

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \phi(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i) \quad (2.7)$$

$$\rho_i = \sum_{j,j \neq i} f(r_{ij}) \quad (2.8)$$

ここで、 r_{ij} は MD における i 番原子と j 番原子の原子間距離を表す。 ρ_i は i 番原子のまわりに存在する電子の量を疑似的に表現する値であり、背景電子密度とよばれる。背景電子密度 ρ は、周辺に存在する原子それぞれの距離から決定される部分電子密度 f の和として表現され、配位数と関係がある。埋め込み関数は多体間の効果を表現している。

EAM ポテンシャルでは ϕ, F, f の関数を定義する必要がある。この関数の形状によってさまざまな EAM 系ポテンシャルが存在する。

EAM ポテンシャルを用いて合金を扱う場合には、合金用に新しくポテンシャルパラメータを用意する必要がある。合金への応用を考えると、用いる合金ごとにポテンシャルを用意するのは手間がかかる。また、多元系になると用意すべきパラメータが非常に多くなってしまう。

GEAM (Generalized EAM) ポテンシャル

GEAM ポテンシャルは、単元系を組み合わせることで 2 元系へ拡張することができるポテンシャルとして広く使われている。パラメータの数が比較的少なく扱いやすいポテンシャルである。

関数の基本形状は EAM ポテンシャルと同じく、式(2.7)、式(2.8)で表される。同種原子間における 2 体ポテンシャル関数部 $\phi(r)$ は、距離 r の関数として以下の形で表される。

$$\phi(r) = \frac{A \exp\left[-\alpha\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \kappa\right)^{20}} - \frac{B \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}} \quad (2.9)$$

ここで、 r_e は最安定構造の平衡原子間距離に相当し、 $A, B, \alpha, \beta, \kappa, \lambda$ はポテンシャルパラメータである。それぞれの項の分母にある関数はカットオフを表現するもので、 κ, λ はカットオフパラメータである。 A, B, α, β は関数の形状を調整するパラメータである。

埋め込み関数 $F(\rho)$ は 3 種類の関数をつなぎ合わせた形で表される。

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1\right)^i, \quad \rho < \rho_n \quad (2.10)$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1\right)^i, \quad \rho_n \leq \rho < \rho_o \quad (2.11)$$

$$F(\rho) = F_e \left[1 - \ln\left\{\left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^\eta\right\}\right] \left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^\eta, \quad \rho_o \leq \rho \quad (2.12)$$

$$\rho_n = 0.85\rho_e \quad (2.13)$$

$$\rho_o = 1.15\rho_e \quad (2.14)$$

F_{ni} ($i = 0\sim 3$), F_i ($i = 0\sim 3$), ρ_e, η, F_e はポテンシャルパラメータである。これら 3 種類の関数は、関数の値と一階および二階微分が連続となるように接続される。

部分電子密度 $f(r)$ は次のように表される。 f_e はポテンシャルパラメータである。

$$f(r) = \frac{f_e \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}} \quad (2.15)$$

近接原子に由来する部分電子密度 f の総和をとることで背景電子密度 ρ を表現し、それによって埋め込み関数 F の値が決定される。

異種原子間の場合、原子種 α と原子種 β の 2 体ポテンシャル関数部 $\phi^{\alpha\beta}(r)$ は、次のように表される。

$$\phi^{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{2} \left(\frac{f^\beta(r)}{f^\alpha(r)} \phi^{\alpha\alpha}(r) + \frac{f^\alpha(r)}{f^\beta(r)} \phi^{\beta\beta}(r) \right) \quad (2.16)$$

GEAM には 2001 年と 2004 年に提案されたバージョンがあり、それぞれでポテンシャルパラメータが発表されている^{[6],[7]}。

2.3 物性値の算出

温度

温度は系のアンサンブル平均から求まる量である。MD では、系に含まれる全粒子の時間平均によって求められる。

系が平衡状態にあるとき、系全体の粒子の運動エネルギーと温度について、

$$\frac{3}{2} N k_B \langle T \rangle = \left\langle \sum_i \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle \quad (2.17)$$

となる。温度はマクロな統計物理量であるため、長時間の平均を求める必要がある。粒子ごとの運動エネルギーもしくは位置エネルギーから求めた温度が異なる場合は、系がまだ平衡状態に落ち着いていないと考えられる。

圧力

圧力も系のアンサンブル平均から求められる量である。

MD では、ビリアル方程式に基づいて圧力が算出される。

$$\langle P \rangle = \frac{Nk_B \langle T \rangle}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i,j>i} \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij} \right\rangle \quad (2.18)$$

格子定数と凝集エネルギー

これらは、結晶の 0K における平衡状態から求めることができる。平衡状態における格子長が格子定数となり、平衡状態におけるポテンシャルエネルギーが凝集エネルギーとなる。

結晶の平衡状態を求めるにはいくつかの方法がある。そのひとつに、NTP アンサンブルなどで圧力を緩和しながら系の熱を奪っていき、最終的に落ち着いた構造を平衡状態とする方法がある。ただしこの方法では実際に動力学計算を行う必要がある。また、系のエネルギーを格子長や原子の位置などの関数として表現し、その最小値を探索することで平衡状態を求める方法もある。

どちらにしても、収束計算の開始点（初期状態）を平衡状態から極端に遠くしてしまうと、望みの状態に収束しない可能性がある。

弾性定数

弾性定数は MD ポテンシャルから解析的に算出することができるが、この方法は微分操作などの計算手順が煩雑である。ポテンシャル関数を変更するたびに重い計算をするのが現実的でない。単純に平衡構造の状態にある結晶の形状を微小変形させることを考え、応力-ひずみの関係を用いて計算することもできる。

$$h = \begin{pmatrix} L_0 + \Delta L_u & 0 & 0 \\ 0 & L_0 & 0 \\ 0 & 0 & L_0 \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

$$C_{11} = \frac{\sigma_x}{\epsilon_x} \quad (2.20)$$

$$C_{12} = \frac{\sigma_y}{\epsilon_x} \quad (2.21)$$

C_{44} についても、せん断応力を求めることにより、

$$C_{44} = \frac{\tau_{xy}}{\gamma_{xy}} \quad (2.22)$$

$$= \frac{\tau_{xy}}{2\epsilon_{xy}} \quad (2.23)$$

となる。

Bulk modulus

Bulk modulus (体弾性係数, 体積弾性係数) K は, 系にかかる圧力 P と系の体積 V を用いて,

$$K = -V \frac{\partial P}{\partial V} \quad (2.24)$$

と表される. 等方均質な材料では, ヤング率 (縦弾性係数) E とポアソン比 ν を用いて,

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (2.25)$$

と表せる.

2.4 熱膨張率算出手法

2.4.1 熱膨張の発生原理

一部の特別な材料を除いて, 一般の結晶は温度上昇に伴い体積膨張を起こす. 平衡状態における格子長を a_e とおくと, 温度 T での線膨張係数 $\alpha(T)$ は,

$$\alpha(T) = \frac{1}{a_e(T)} \left(\frac{\partial a_e(T)}{\partial T} \right)_P \quad (2.26)$$

と定義される. 実験においては, $a_e(T)$ のかわりに, 室温 T_c における格子長 $a_e(T_c)$ がしばしば使われる^[8].

$$a_e(T) = a_e(T_c), \quad T_c = 293 \quad (2.27)$$

圧力は, ヘルムホルツの自由エネルギー F から求めることができる.

$$P = -\frac{\partial F(T, V)}{\partial V} \quad (2.28)$$

$$F = -k_B T \ln Z(V, T) \quad (2.29)$$

ここで $Z(V, T)$ はカノニカル分配関数であり, 系の取り得る状態の数に関係している. このように, ヘルムホルツの自由エネルギー F はミクロな状態量と対応付けられている.

2.4.2 NTP アンサンブルによる MD

MD によって熱膨張を算出するには, NTP アンサンブルで温度と圧力を制御して平均格子

長を求めればよい. NTP アンサンブルの制御に必要な圧力の値は, 自由エネルギーの微分から算出する.

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (2.30)$$

$$= k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T \quad (2.31)$$

式(2.31)を出発点として,

$$P = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \mathbf{q}_i \frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_i} \right\rangle \quad (2.32)$$

が得られる. NTP アンサンブルでは圧力に応じて体積が変化する. 体積のゆらぎが大きく, 平衡状態に達したあとも格子長が変動するため, 十分な計算ステップと時間平均が必要である.

MDにおける熱膨張は, ポテンシャルから受ける力が斥力側によることによって表現されている. NTP アンサンブルでは温度の上昇とともに圧力が増加する. 原子間距離が変化した際の斥力と引力の効果が釣り合わず, 平均して斥力となるように圧力を生じ, 熱膨張が起こると考えることができる. そのため, 熱膨張は原子間力の非調和性 (非対称性) により発生するものと考えられている.

2.4.3 Quasiharmonic と MD

熱膨張率を計算によって求める手法は大きく分けて, NTP アンサンブルによる MD と Quasiharmonic (QH, Quasi-harmonic approximation, 擬似調和振動近似) の2つがある. QH は, ヘルムホルツの自由エネルギーをフォノンの分散関係より表現する手法である.

QH にはフォノンの量子的な振る舞いが取り入れられているが, MD は古典力学に基づいており量子的効果は加味されない. この影響はとくに $k_B T$ に対して $\hbar\omega$ が無視できないほどに大きくなる低温環境下で強くなる. 低温域 (金属においては室温以下の領域) での線膨張係数は極めて低い値となり, 温度が 0K に近づくにつれてほぼ 0 に近づいていくことが知られている. QH ではこの現象を定性的に再現できる一方で, MD では温度が下がっても線膨張係数は 0 に近づくことなくある一定の値をとる.

逆に高温域では, QH より MD のほうが線膨張係数の再現精度がよいと言われている. QH では温度が高くなるにつれて調和振動近似が成り立たなくなるが, MD 計算では原子間ポテンシャルに基づいて計算することができる. また, 低温域では顕著であった量子的効果も高温域では無視できるようになっていく.

MD 計算で熱膨張を再現するには長時間の計算が必要であり, それは一般に QH と比べて

はるかに長い計算時間となる。とくに高温域における熱膨張率の算出は、計算の収束に多くの計算ステップがかかり、計算コストが非常に大きい。ある物性値を再現するポテンシャルを開発する場合には、多数のポテンシャル候補に対してその物性値を繰り返し計算・評価し、最適なポテンシャルを探索する必要がある。そのため、熱膨張率を再現しようとすると、合わせ込みの過程で熱膨張率を算出する計算を多数行わなければならない、最適なポテンシャルを探索するまでの計算コストが膨大になる。

そうした理由から、高温域における熱膨張率の再現を目的とした合わせ込みはこれまで行われておらず、高温域における熱膨張率についての議論もされてこなかった。原子間ポテンシャルが熱膨張率に対して、どのような影響を及ぼしているのかについても評価できなかった。しかし最近、解析的な方法に基づいて熱膨張率を高速に推定する手法が提案された。

2.4.4 高温域における熱膨張率の解析的算出手法

原子間ポテンシャルから解析的に動径分布関数を推定し、線膨張係数を導出する手法を同研究室の高本が開発した^[5]。高温域の熱膨張算出で計算コストが大きくなってしまいう MD 計算にかわって、高温域の熱膨張率を高速に推定する手法である。ここではその手法について簡単に説明を行う。

式(2.32)から、アンサンブル平均をとると、

$$P = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \mathbf{q}_i \frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_i} \right\rangle \quad (2.33)$$

$$= \frac{Nk_B \langle T \rangle}{V} - \frac{1}{3V} \int_0^\infty 2\pi\rho^2 r^3 g(r) \frac{\partial U(r)}{\partial r} dr \quad (2.34)$$

となる。ここで $g(r)$ は動径分布関数、 $U(r)$ は原子間ポテンシャルである。

式(2.34)より、ある格子長や温度などの条件における動径分布関数を推定することで、動径分布関数と原子間ポテンシャルから系の圧力が求まる。また、その逆問題を解くことで、圧力を 0 にするような格子長が求まる。この手法により、MD 計算を行わずに線膨張係数を推定することが可能となった。

2.5 原子間ポテンシャルの合わせ込み手法

原子間ポテンシャルを合わせ込む手法として、遺伝的アルゴリズムによる枠組みが熊谷らによって提案されている^[4]。さらに、合わせ込みにおいて原子間ポテンシャルのパラメータを最適化するソフトウェア **kPot** が公開されている^[9]。ここでは、熊谷らが提案する合わせ

込み手法に関して述べる。

ポテンシャルの合わせ込みにおいては、ポテンシャルパラメータセットによって決定される原子間ポテンシャルを用いて算出された物性の値と、合わせ込みに用いる参照用の物性値との比較を行っている。そのため、合わせ込みの作業は多次元最適化問題に帰着する。ここでは、熊谷らの方法に用いられている遺伝的アルゴリズムをとりあげる。

2.5.1 遺伝的アルゴリズム

遺伝的アルゴリズム (Genetic Algorithms, GA) とは、解の候補(個体)を多数用意し、適応度の高さに応じて生存、交叉、突然変異などの操作を行うことで、より良い解の候補を探索し、世代を重ねるように繰り返し最適化を行う手法である。GA は、多次元数値最適化手法の中でもとくに、大域的最適解を探索しやすい手法として知られている。GA のアルゴリズムは次のようになる。

1. 現世代に個体をランダムに生成する。
2. 評価関数により、現世代の各個体の適応度を計算する。
3. 各個体の適応度に応じて次の3つの操作のうち1つを行い、その結果得られた個体を次世代の個体とする。
 - a. 選択：適応度の高い個体を次世代へ生存または増殖させる。
 - b. 交叉：個体の遺伝子の一部を入れ換える。(選択された個体間において変数の組み換えを行う。)
 - c. 突然変異：個体の遺伝子を一部変化させる。(選択された個体における変数の値を変化させる。)
4. 現世代と同じ数の個体を生成した後、上記の操作を繰り返すことによって世代を重ねる。設定したステップ数(世代数)を繰り返し、最終世代の中で最も帝王度の高い個体を最適解として出力する。

第3章 EAM ポテンシャルの合わせ込み

3.1 開発の流れ

合わせ込みとは、ある物性値を再現するような原子間ポテンシャルを作成することをいう。本研究では、Ni 単元系、Cu 単元系、Al 単元系について合わせ込みを行った。これらの元素は、結晶構造が面心立方格子(FCC, face-centered cubic)であるという点で共通している。また、合わせ込みをするにあたって kPot⁹⁾を用いた。

合わせ込みの全体的な流れは、以下のようになる。

1. 原子間ポテンシャル関数形の決定
2. 合わせ込みに用いる物性値の選択・収集.
3. ポテンシャルパラメータの合わせ込み
 - a. あるパラメータセットによって得られる原子間ポテンシャルを用いて物性を算出する.
 - b. 計算値と実験値を比較し、GA を用いて新たなパラメータセットを得る.
 - c. a と b の手順を繰り返す.
4. 最終的に得られたパラメータセットによる原子間ポテンシャルを用いて、熱膨張率を MD から算出し、実験値と比較する.
5. 望んだ結果が得られなければ、III に戻って合わせ込みを繰り返し行う。(それでも望んだ結果が得られない場合は、さらに上流の手順 I or II に戻る)

3.2 原子間ポテンシャル関数の決定

本研究では、ポテンシャル関数形として EAM ポテンシャルを採用した。そのなかでもとくに、GEAM ポテンシャルの関数形を選択した。GEAM ポテンシャルはパラメータが比較的少なく、合わせ込みが行いやすくなるからである。また、開発した単元系を組み合わせることで合金系へ拡張することができるため、合金系の役立つ開発への応用が期待できる。

GEAM ポテンシャルに関して、熊谷が GEAM ポテンシャルを元に改良を行ったポテンシ

ヤル関数形を提案している^[10]. 本研究では, その提案の一部を取り入れた. ここでは本研究で用いた原子間ポテンシャル関数形について説明する.

単元系を扱うため, 2 体ポテンシャル関数部 $\phi(r)$ は, GEAM ポテンシャルにおける同種原子間における関数である式(2.9)に従う. ここで, その関数形を再掲する.

$$\phi(r) = \frac{A \exp\left[-\alpha\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \kappa\right)^{20}} - \frac{B \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}} \quad (3.1)$$

GEAM ポテンシャルでは, r_e の値として最安定構造の平衡原子間距離を用いている. しかし本研究では, 熊谷の提案に基づき, r_e を最安定構造の平衡原子間距離にするという制約を取り除いた^[10]. すなわち, r_e を 1 つのパラメータとして扱うこととした. また, GEAM と同じく $A, B, \alpha, \beta, \kappa, \lambda$ はポテンシャルパラメータである

部分電子密度 $f(r)$, 背景電子密度 ρ については, GEAM ポテンシャルの関数形に従う.

$$f(r) = \frac{f_e \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}} \quad (3.2)$$

$$\rho_i = \sum_{j, j \neq i} f(r_{ij}) \quad (3.3)$$

式(3.2), 式(3.3)により,

$$\frac{\rho_i}{\rho_e} = \frac{f_e}{\rho_e} \sum_{j, j \neq i} \frac{\exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}} \quad (3.4)$$

と変形できる. GEAM において f_e, ρ_e はそれぞれ独立したパラメータであるが, 単元系においては原子種によるパラメータの区別を行う必要がなくなるため, f_e と ρ_e の比の値が意味をもつ. そこで, f_e/ρ_e の値を 1 つのパラメータとして扱うこととした. 式(3.4)中の, 総和にかかる係数がそれにあたる.

埋め込み関数 $F(\rho)$ については, 以下の式を用いる.

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{1}{T_n} \frac{\rho}{\rho_e} - 1\right)^i, \quad \frac{\rho}{\rho_e} < T_n \quad (3.5)$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1\right)^i, \quad T_n \leq \frac{\rho}{\rho_e} < T_o \quad (3.6)$$

$$F(\rho) = F_e \left[1 - \ln \left\{ \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta \right\} \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta, \quad T_o \leq \frac{\rho}{\rho_e} \quad (3.7)$$

$$\rho_n = T_n \rho_e \quad (3.8)$$

$$\rho_o = T_o \rho_e \quad (3.9)$$

式(3.4)で求まる ρ_i/ρ_e の値を式(3.5)-(3.7)へ代入することによって、埋め込み関数 $F(\rho)$ の値が求まる。 $F(\rho)$ の 3 種類の関数について、式(2.13), 式(2.14)をそれぞれ式(3.8), 式(3.9)に変更することによって、新たにパラメータ T_n, T_o を導入し、背景電子密度 ρ の区分位置を変更できるようにした^[10]。また、 $F_{n1} = 0$ の制約を取り除いた^[10]。

以上により、埋め込み関数 $F(\rho)$ にかかわるポテンシャルパラメータは、 $\frac{f_e}{\rho_e}, F_{ni}$ ($i = 0 \sim 3$), F_i ($i = 0 \sim 3$), F_e, η, T_n, T_o となる。パラメータ F_0, F_1 には、GEAM (2001)^[6]の値を用いた。パラメータ F_{ni} ($i = 0 \sim 3$), F_2, F_3 については、 $F(\rho)$ における 3 種類の関数を接続する条件 (関数の値と 1 階および 2 階微分が連続) によって決定される。

ポテンシャル関数に含まれるパラメータの他に、MD におけるカットオフ距離を決定するパラメータ R_{cut} が存在するが、これは周囲の第 5 近接原子までを含むような値を設定した。

本研究で行った合わせ込みにおいて、自由度をもつパラメータは、2 体間項のパラメータとして $r_e, A, B, \alpha, \beta, \kappa, \lambda$, 多体間項のパラメータとして $f_e/\rho_e, \eta, T_n, T_o$ の合計 11 個である。

3.3 合わせ込み物性の選択・収集

熱膨張率を再現することができるような原子間ポテンシャルを開発することが本研究の目的である。熱膨張率は Optional Fitting Data に相当する。熱膨張率については実験値^{[12],[13]}を用いた。

ただし、熱膨張率を精度よく再現できる原子間ポテンシャルを得ることができたとしても、系の金属がもつ性質を再現できていなければ、現実には存在しない元素を考えたことになってしまう。例えば、Ni の熱膨張率を再現するような原子間ポテンシャルを作ることができても、そのポテンシャルから得られる格子定数や弾性定数が実際の Ni のものと異なっていれば、それは Ni の原子間ポテンシャルを表したとはいえない。こうしたことを防ぐために、元素の基本的な物性についても再現性を確保しなければならない。

熱膨張率の他に、元素を特徴づける基本的な物性として、平衡構造の格子定数、凝集エネルギー、Bulk modulus (体積弾性率)、弾性定数を選択した。これらの基本物性についても既に存在する実験値^{[14],[15]}を用いた。

3.4 ポテンシャルパラメータの合わせ込み

kPot^[9]による合わせ込みでは、ある 1 つのパラメータセットに対して、物性値の計算、実験値との比較による評価が行われる。その評価に基づき、数多くのパラメータセットの集合に対して GA による選択や交叉などの操作が行われ、新たなパラメータセットの集合を得る。これらの手順を繰り返すことで、最初に指定したパラメータ範囲において最適なパラメータセットが探索される。こうして得られた最適なパラメータセットによる原子間ポテンシャルが、1 回の合わせ込みによって得られる原子間ポテンシャルとなる。

次に、合わせ込みをした原子間ポテンシャルを用いて熱膨張率を MD により算出し、その再現性を確認する。再現性が不十分であれば、指定するパラメータ範囲を適宜変更して合わせ込みを繰り返し行う。本研究では GEAM の既存パラメータを出発点として用いており、既存パラメータに近い値となるような比較的狭い範囲でパラメータの値域を指定した。合わせ込みの結果に応じてパラメータ範囲を適宜変更することで、熱膨張率の再現性向上を図った。

パラメータ範囲を広くとると、多くのパラメータセットの可能性を試すことができるが、最適解を見つけるためには GA において多くの個体数と世代数を用意する必要があり、計算に長い時間を要する。逆に、パラメータ範囲を狭くとると、試すことのできるパラメータセットは少なくなるが、短い時間で最適化が行える。

3.4.1 物性値の計算

あるパラメータセットによって決まる原子間ポテンシャルを用いて、各物性値を算出した。各物性値の計算手法については 2 章で説明した。

熱膨張率は解析的な手法によって 100K ごとの値を算出した。この手法については 2 章で説明した。合わせ込む熱膨張率の温度領域を Table3.1 に示す。

基本物性は MD 計算によって算出した。MD 計算にはオープンソースである LAMMPS^[11]を使用した。

格子定数と凝集エネルギーは、温度 0K において圧力が 0 bars となるようにエネルギー最小化を行い、最終的に落ち着いた構造から求めた。最終的な構造における格子長が格子定数となり、粒子 1 つあたりのポテンシャルエネルギーが凝集エネルギーとなる。計算の時間刻み幅は 1fs として、1000 steps の計算を行った。Bulk modulus と弾性定数は、格子に微小変位を与えることで体積を変化させたときに生じる圧力をもとに算出した。

Table 3.1: Temperature range in analytical calculation of coefficient of thermal expansion.

Metal	Ni	Cu	Al
Temperature range	400~1100K	400~1100K	200~600K

3.4.2 最適化

kPot^[9]に実装されている GA を用いてポテンシャルパラメータの最適化を行った。GA を用いる際に、1つの個体の適応度を示すための評価関数が必要となる。ある1つのパラメータセットによって表現される原子間ポテンシャルを用いて計算した値を y_k 、実験値 y_k^* として、これらの差の二乗に重みづけをしたものの総和を GA における適応度とした。GA では、この評価関数の値が最小となるように最適化が行われる。Table 3.2 に今回用いた GA の設定を示す。

$$D = \sum_k w_k (y_k - y_k^*)^2 \quad (3.10)$$

Table 3.2: Settings in GA.

世代数	20~200
個体数	8000
突然変異遺伝子数	0
スケージング	なし

3.5 MD による熱膨張率の算出

合わせ込みをした原子間ポテンシャルを用いて、MD 計算 (LAMMPS) により、各温度における格子長を算出した。MD においては各辺に5つの単位格子を並べた、 $5 \times 5 \times 5$ のブロックを用意して計算系を作成し、Table 3.3 に示す条件で計算を行った。MD 内で用意した計算系のイメージを Fig. 3.1 に示す。

次に、MD 計算で求めた格子長から熱膨張率を求めた。計算から得られた温度と格子長のデータは離散的なので、式(2.26)の定義をもとにして、式(3.12)から熱膨張率を算出した。ここで、温度 T_i での格子長を L_i 、温度 T_i における熱膨張率 α_i と表す。

$$\alpha_i = \frac{1}{L_i} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (3.11)$$

$$= \frac{1}{L_i} \frac{L_{i+1} - L_{i-1}}{T_{i+1} - T_{i-1}} \quad (3.12)$$

Table 3.3: Condition in MD calculation of lattice size at a given temperature.

Metal	Ni / Cu / Al
Temperature	100~1200 K
Pressure	0 bars
Ensemble	NTP ensemble
Number of total steps	10000 steps
Timestep size	1 fs
Potential	GEAM (2001) ^[6] / Fitted potential
Cutoff distance	6.5 Å

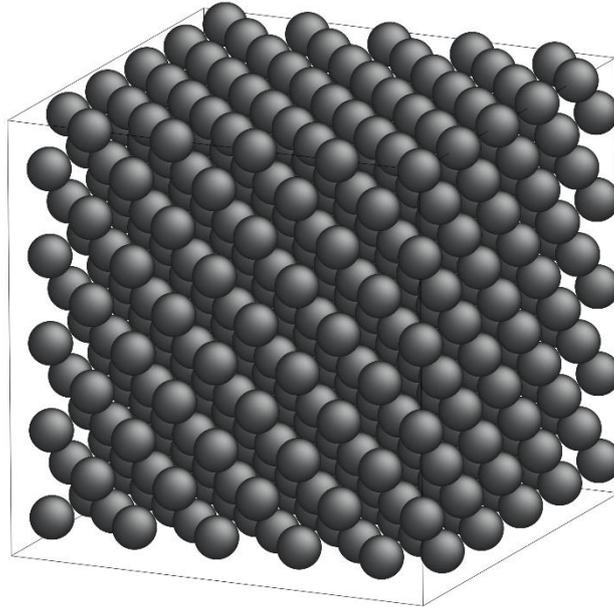


Fig. 3.1: A system for calculation in MD.

3.6 合わせ込み結果

FCC 構造をもつ金属単元系として, Ni, Cu, Al について合わせ込みを行った. 実際には熱膨張率の再現性向上のために, ポテンシャルパラメータの合わせ込みと, MD (NTP アンサンブル) による熱膨張の算出, 実験値との比較という手順を繰り返した. ここでは, その手順によって最終的に得られた結果を本研究の開発結果として説明する. 合わせ込みによって得られた原子間ポテンシャルを **Fitted potential** とよぶこととする. 開発した原子間ポテンシャルとの比較対象として, GEAM の既存ポテンシャルパラメータのうち, 2001 年バージョンのもの⁹⁾を用いた. そのポテンシャルを GEAM (2001) と呼ぶこととする.

3.6.1 ポテンシャルパラメータ

合わせ込みの結果, Ni 単元系, Cu 単元系, Al 単元系の各ポテンシャルパラメータを得た. 得られたポテンシャルパラメータを Table 3.4 に示す. 比較のため, Table 3.4 には GEAM (2001) のポテンシャルパラメータも示してある.

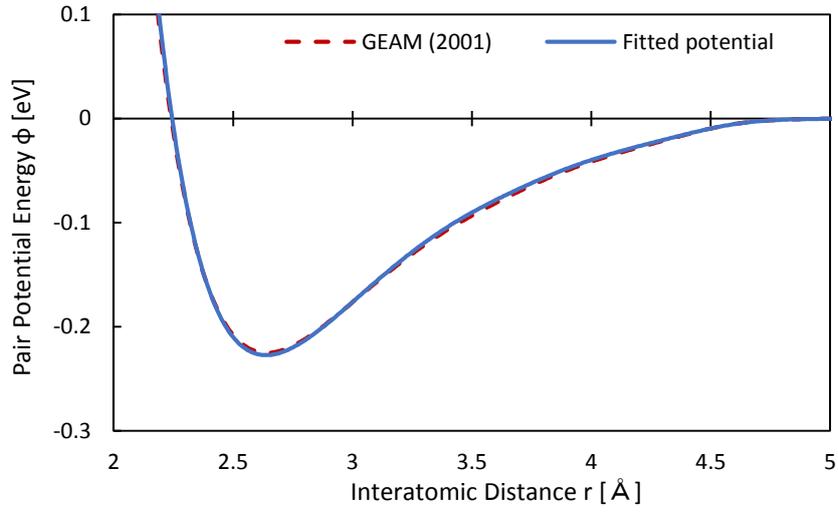
Ni 単元系の原子間ポテンシャルについて, 2 体ポテンシャル関数部 $\phi_{\text{Ni}}(r)$, 部分電子密度 $f_{\text{Ni}}(r)$, 埋め込み関数 $F_{\text{Ni}}(\rho)$ を Fig. 3.2 に示す. r は原子間距離, ρ は背景電子密度である. 赤色の破線が GEAM (2001), 青色の実線が **Fitted potential** を表している.

同様に, Cu 単元系の原子間ポテンシャルについて, 2 体ポテンシャル関数部 $\phi_{\text{Cu}}(r)$, 部分電子密度 $f_{\text{Cu}}(r)$, 埋め込み関数 $F_{\text{Cu}}(\rho)$ を Fig. 3.3 に示す. Al 単元系について, 2 体ポテンシャル関数部 $\phi_{\text{Al}}(r)$, 部分電子密度 $f_{\text{Al}}(r)$, 埋め込み関数 $F_{\text{Al}}(\rho)$ を Fig. 3.4 に示す.

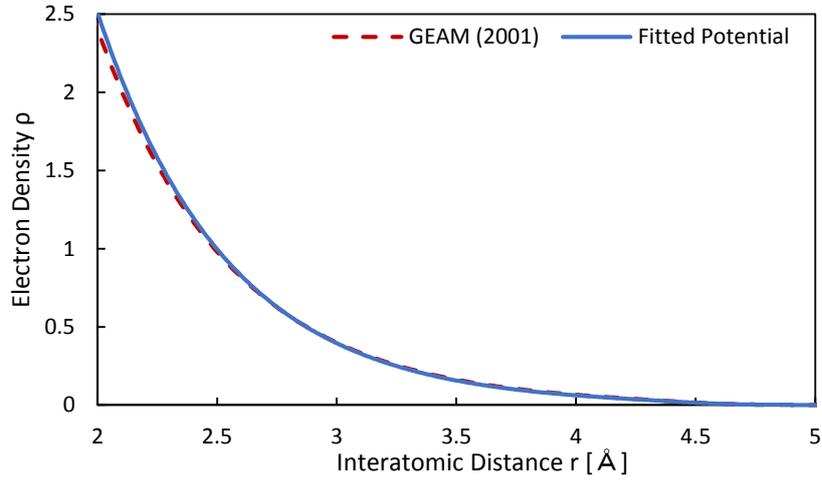
埋め込み関数 $F(\rho)$ は, どの系においても 3 つの関数が互いに接続点 $T_n = \frac{\rho_n}{\rho_e}, T_o = \frac{\rho_o}{\rho_e}$ において滑らかに接続していることがわかる.

Table 3.4: Potential parameters for Ni, Cu and Al systems.

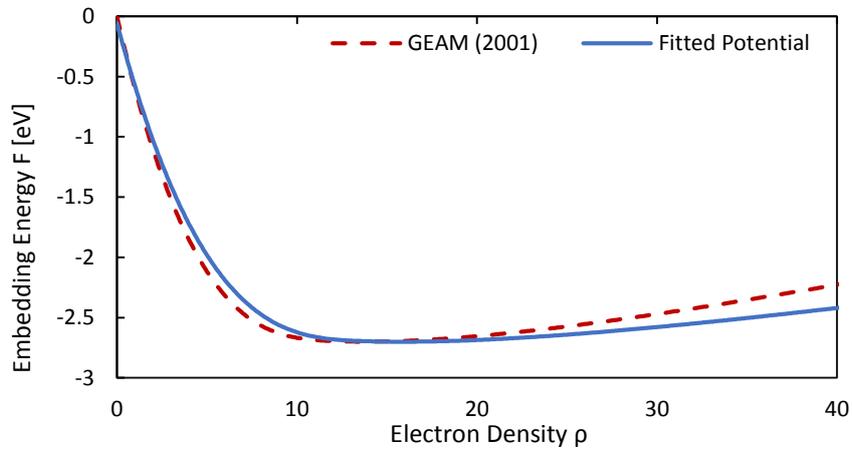
Parameters	Ni		Cu		Al	
	GEAM ^[6]	Fitted	GEAM ^[6]	Fitted	GEAM ^[6]	Fitted
r_e	2.488746	2.498005	2.556162	2.532751	2.886166	2.885707
$\frac{f_e}{\rho_e}$	0.071718	0.062552	0.070179	0.083248	0.068835	0.059021
α	8.029633	8.469884	7.669911	7.948327	6.942419	6.779138
β	4.282471	4.617352	4.090619	4.299901	3.702623	4.002623
A	0.439664	0.437749	0.327584	0.325227	0.251519	0.246435
B	0.632771	0.647029	0.468735	0.47772	0.313394	0.288721
λ	0.826873	0.821588	0.86214	0.859675	0.790264	0.805674
κ	0.413437	0.458902	0.431307	0.471938	0.395132	0.424111
F_{n0}	-2.69163	-2.69387	-2.16826	-2.17386	-2.80976	-2.81093
F_{n1}	-0.09821	-0.0707	-0.25197	-0.17889	-0.23575	-0.22223
F_{n2}	0.307089	0.21741	0.761569	0.523942	0.721518	0.681514
F_{n3}	-2.28633	-2.40576	-1.15472	-1.47103	-1.85249	-1.90718
F_0	-2.7	-2.7	-2.19	-2.19	-2.83	-2.83
F_1	0	0	0	0	0	0
F_2	0.34524	0.245401	0.92218	0.616035	0.850336	0.799742
F_3	-0.17733	-0.12501	-0.2931	-0.25701	-0.32957	-0.31895
F_e	-2.70002	-2.70005	-2.19002	-2.19001	-2.83003	-2.83003
η	0.50986	0.432818	0.92115	0.752746	0.779208	0.755856
$T_n = \frac{\rho_n}{\rho_e}$	0.85	0.847785	0.85	0.843189	0.85	0.85
$T_o = \frac{\rho_o}{\rho_e}$	1.15	1.2	1.15	1.119003	1.15	1.15
$Rcut$	6.5	6.5	6.7	6.7	6.7	6.7



a. ϕ_{Ni} as a function of interatomic distance.

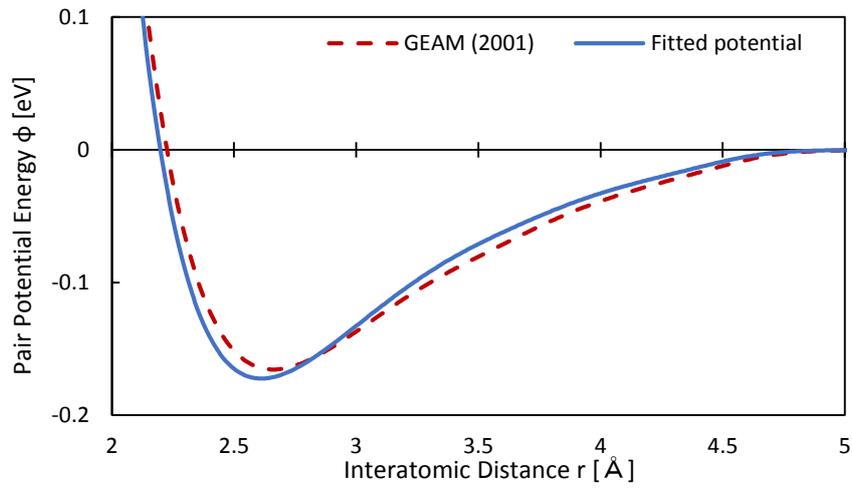


b. f_{Ni} as a function of interatomic distance.

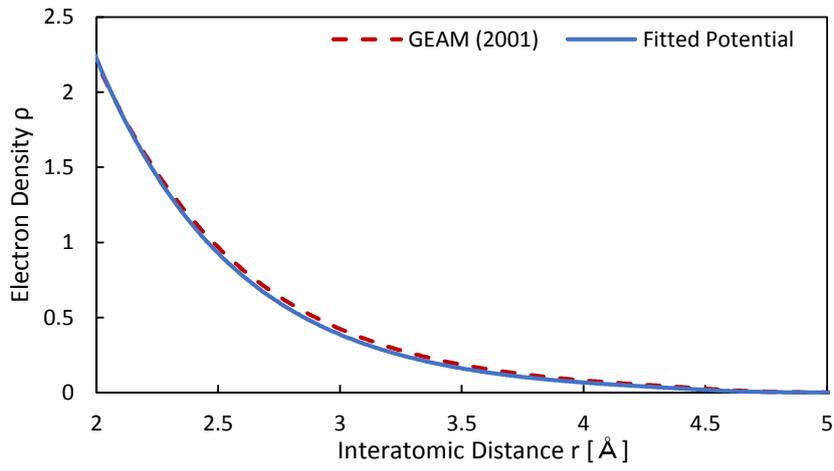


c. F_{Ni} as a function of electron density.

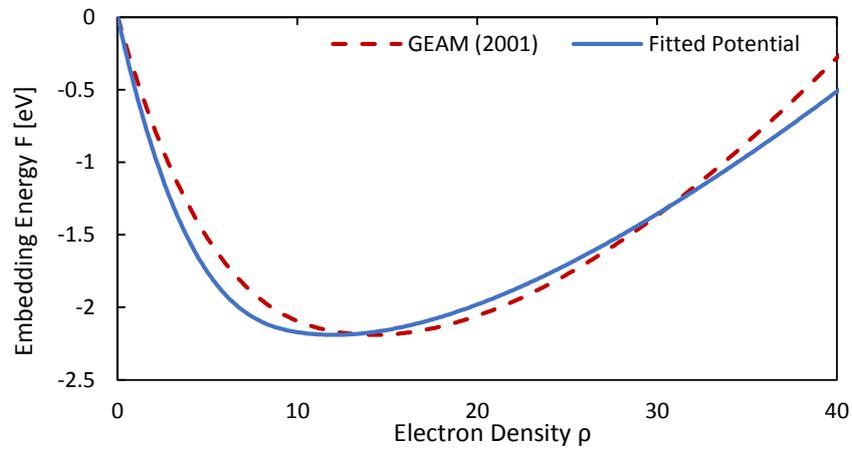
Fig. 3.2: GEAM (2001) and fitted potential functions of Ni.



a. ϕ_{Cu} as a function of interatomic distance.

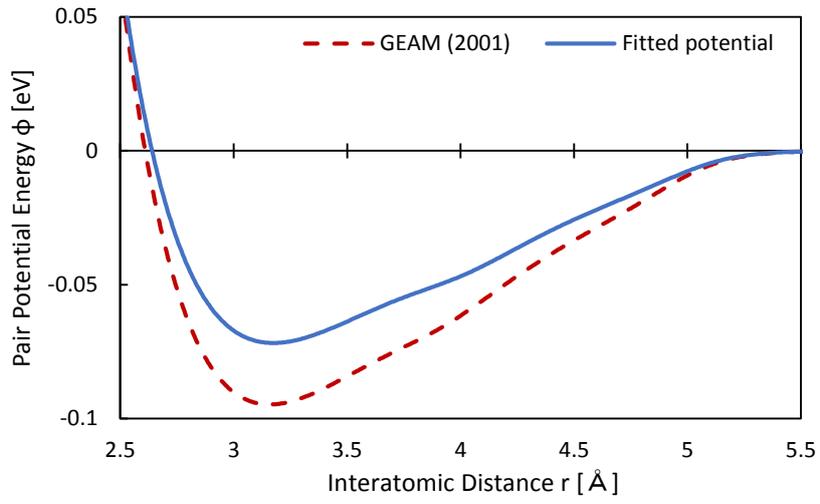


b. f_{Cu} as a function of interatomic distance.

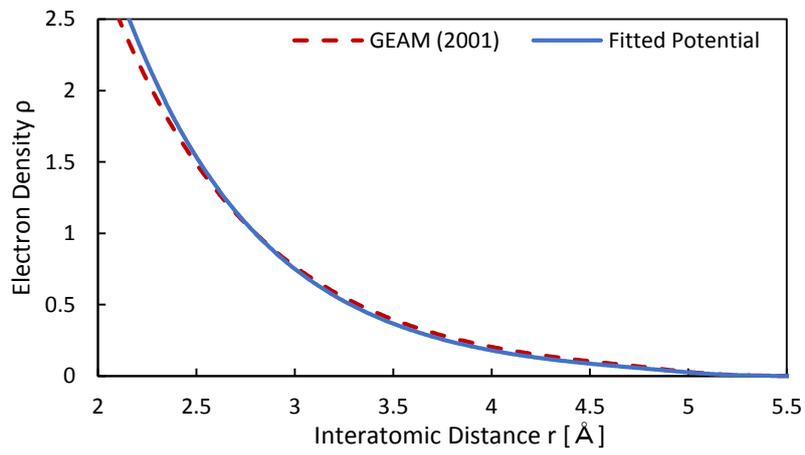


c. F_{Cu} as a function of electron density.

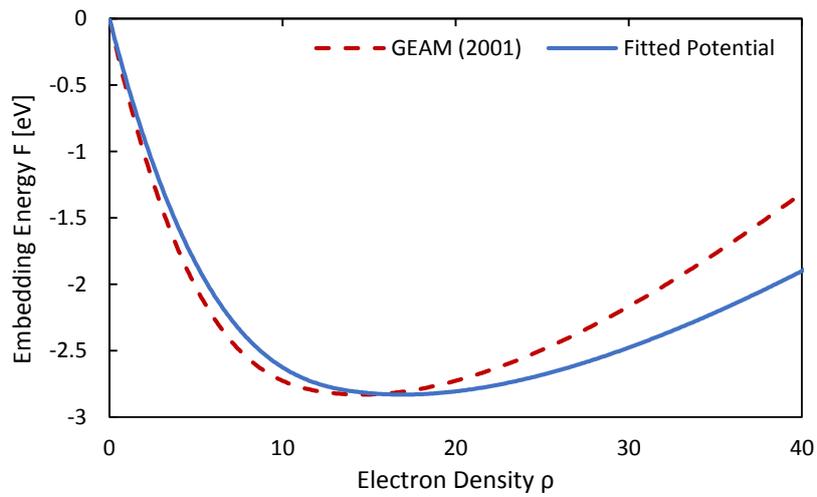
Fig. 3.3: GEAM (2001) and Fitted potential functions of Cu.



a. ϕ_{Al} as a function of interatomic distance.



b. $f_{Al}(r)$ as a function of interatomic distance.



c. F_{Al} as a function of electron density.

Fig. 3.4: GEAM (2001) and Fitted potential functions of Al.

3.6.2 熱膨張率の再現性

Ni 単元系について、開発した原子間ポテンシャルを用いて算出した格子長と、既存の GEAM (2001) ポテンシャルを用いて算出した格子長を Fig. 3.5 に示す。黒色の菱形プロットが実験値、赤色の十字プロットが既存の原子間ポテンシャル GEAM (2001)、青色の三角プロットが開発した原子間ポテンシャル (Fitted potential) による格子長を表す。Fig. 3.5 に実験値として示されている値は、格子定数と熱膨張率の実験値から近似的な積分によって算出した値である。温度に対する格子長の変化は、温度に対する熱膨張の量を表す。開発した原子間ポテンシャルによる計算値は、200K 以上の領域において実験値と一致しており、高温域においても実験値を再現できている。200K 以下の低温域では量子的効果の影響が強くなるため、MD 計算によって熱膨張量を再現することは難しい。GEAM (2001)は、200~600K で実験値よりも小さい値をとり、900K 以上では実験値よりも大きい値をとっていて、全体的に熱膨張量を再現できていない。

MD 計算によって得られた格子長の値から、式(3.12)を用いて計算した熱膨張率の結果を Fig. 3.6 に示す。熱膨張率の比較においても、開発した原子間ポテンシャルによる計算値は、500K 以上の領域において実験値とほぼ一致した。一方、既存の原子間ポテンシャルは全体的に熱膨張率を再現できず、高温域では実験値とのずれが非常に大きくなっている。

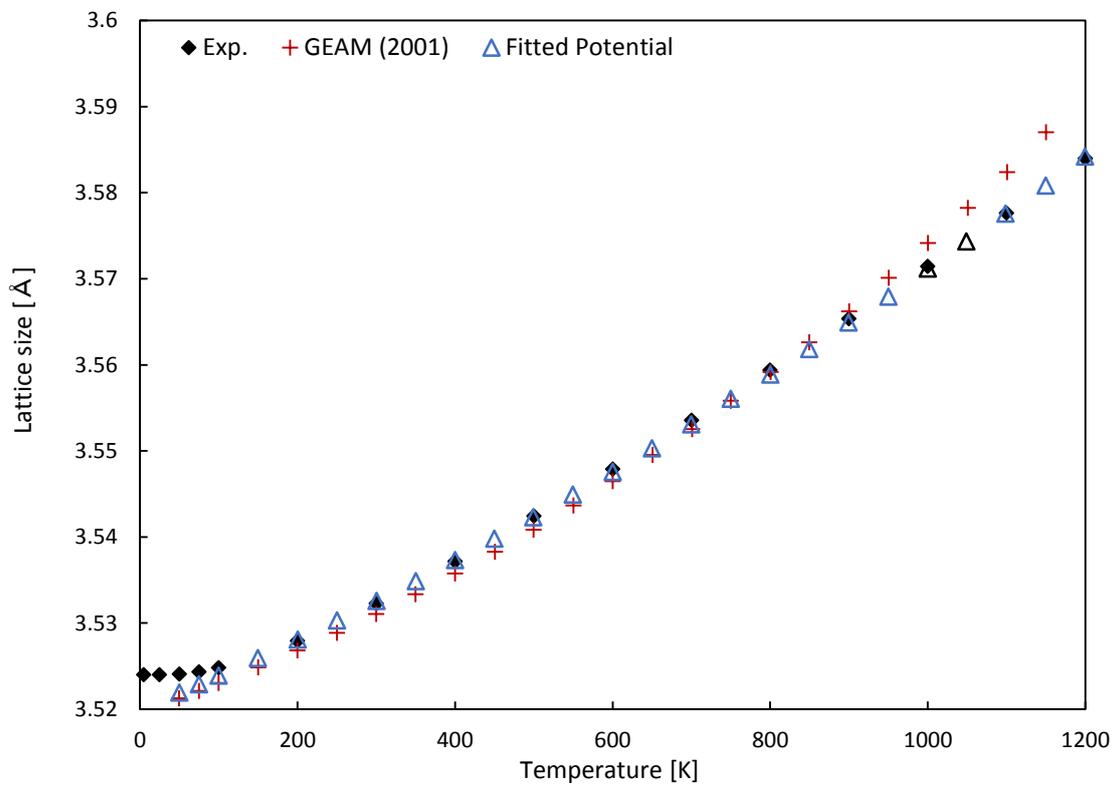


Fig. 3.5: Lattice size against temperature for Ni.

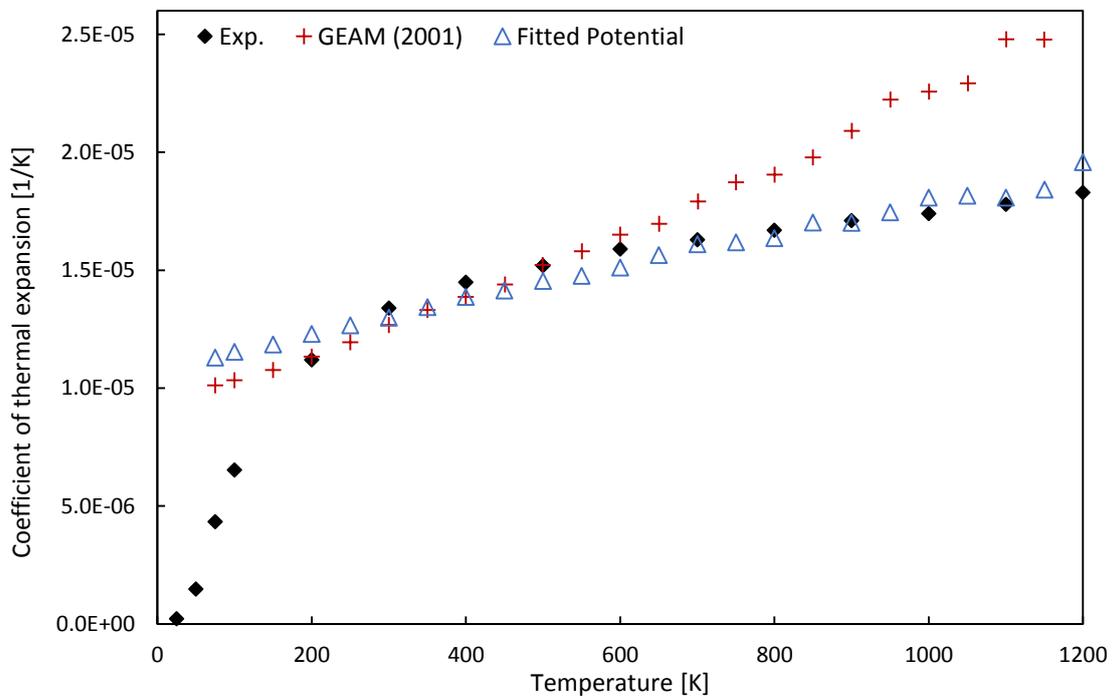


Fig. 3.6: Coefficient of thermal expansion as a function of temperature for Ni.

Table 3.5: Melting point of Ni, Cu and Al.

Metal	Ni	Cu	Al
Melting Point [K]	1728	1357.77	933.47

Cu 単元系について、格子長と熱膨張率の結果をそれぞれ Fig. 3.7, Fig. 3.8 に示す. Cu 単元系においても、開発した原子間ポテンシャルが既存のポテンシャルよりも熱膨張をよく再現できている. 既存のポテンシャルでは、どの温度においても熱膨張率を表現することができていなかったが、開発したポテンシャルでは Ni 単元系の場合よりも再現性が劣るものの、300~800K の領域において実験値と近い値を再現できている. しかし、Fig. 3.7, Fig. 3.8 のどちらにおいても、1000K 付近から格子長と熱膨張率が急激に大きくなり、実験値との乖離がみられる. これは、温度が Cu の融点に近づいたためだと考えられる.

各金属の融点を Table 3.5 に示す. Cu の融点は 1358K であり、Ni の融点 1728K と比べるとおよそ 370K 小さい. Ni の合わせ込みでは実験値の制約上、熱膨張を再現する温度領域を 1200K までとしたため、Ni の融点から十分離れた温度となり、融点に近づくことによる再現性悪化を考慮しなくても済んだ. しかし、Cu の場合 1000K 付近は融点に近い温度となってしまうため、融点による影響が表れたといえる.

Ni, Cu について、原子間ポテンシャルから MD 計算によって求めた動径分布関数 (Radial Distribution Function, RDF) をそれぞれ Fig. 3.11, Fig. 3.12 に示す. Ni については 900K と 1200K における RDF を計算し、Cu については 700K と 1200K における RDF を計算した. Cu の RDF を示す Fig. 3.12 によると、700K においては第 5 近接原子までの近接原子に対応する山がはっきりと表れているが、1200K ではその山がなだらかになり、第 2 近接以降の判別が難しくなっている. 金属結晶の配列が崩れ、液体の状態となっていることが示唆される. 一方、Ni の RDF を示す Fig. 3.11 によると、900K のときと比べて 1200K では山がなだらかになるものの、それぞれの山を区別することができるため、1200K では固体の状態を維持しているとみることができる. 高温において RDF の山がなだらかになるのは、高温では原子の振動が激しくなり、原子間距離にぶれが生じるためであると考えられる.

以上の理由により、Fig. 3.7, Fig. 3.8 において、900K 以上の領域では実験値よりも大きな値がとり、再現性が悪くなっていると考えられる. とくに 900K 付近は、融点に近づくことによる影響の裾野部分に対応して熱膨張率が大きくなっているとみられる.

Al 単元系について、格子長と熱膨張率の結果をそれぞれ Fig. 3.9, Fig. 3.10 に示す. 既存の原子間ポテンシャルによる計算値は、格子長および熱膨張率の両方で実験値と乖離している. 開発した原子間ポテンシャルによる計算値は実験値とおおよそ一致している.

Fig. 3.9 において、Al では 700K を過ぎたところで格子長が大幅に増大した. これは Cu の場合と同様に、温度が融点に近づいたことによる影響であると考えられる. Al の原子間ポテ

ンシヤルから求めた RDF を Fig. 3.13 に示す. 300K においては山がはっきりと表れているが, 600K になると山がなだらかになり, 近接原子の判別が難しくなる. 800K ではさらに山がなだらかになるため, 800K では Al が融けて液体の状態になっていると示唆される.

それに加えて Al は, 実験値の制約と融点の低さから, 200~600K の範囲でしか熱膨張率の合わせ込みを行っていないため, Fig. 3.10 において 200~600K の領域で熱膨張率を再現できていれば十分である. 500K 付近から熱膨張率が実験値よりも大きな値をとるのは, Cu の場合と同様に, 融点付近で液体の状態となってしまうことによる影響を受けているためだと考えられる.

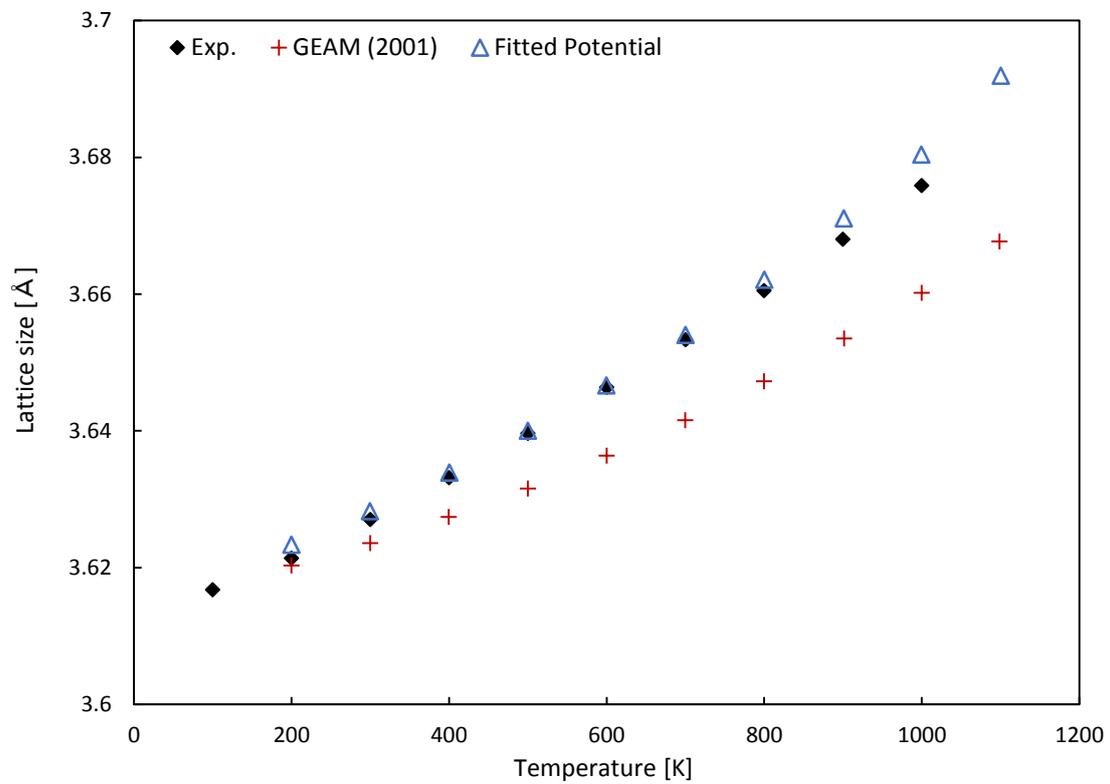


Fig. 3.7: Lattice size against temperature for Cu.

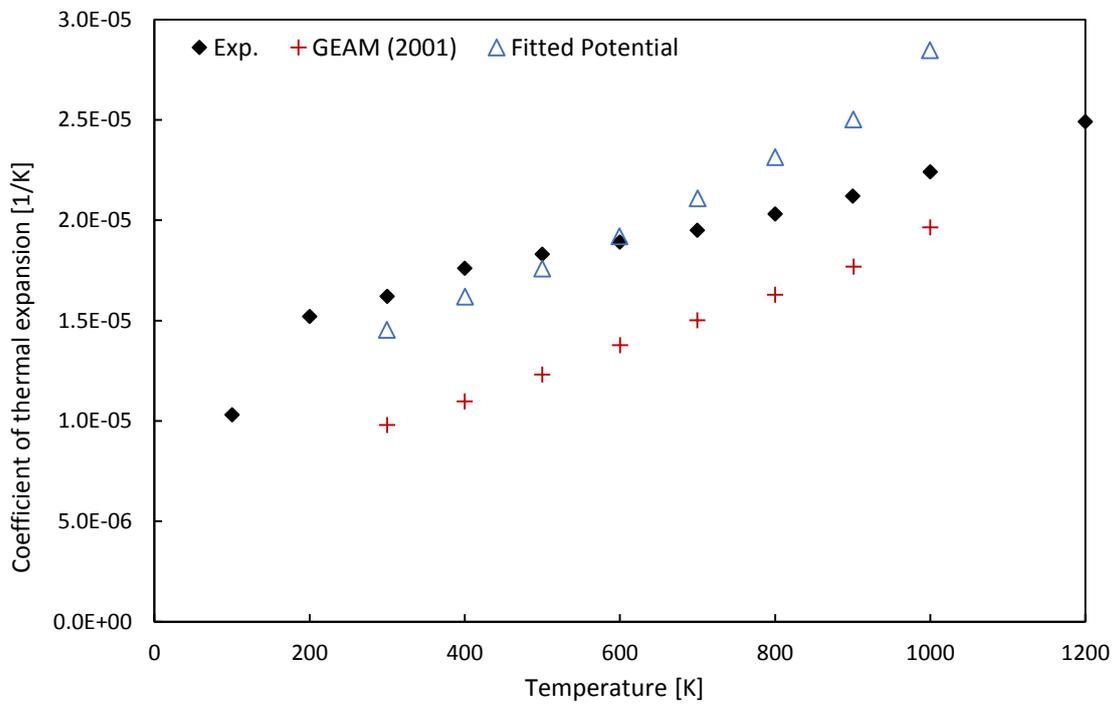


Fig. 3.8: Coefficient of thermal expansion as a function of temperature for Cu.

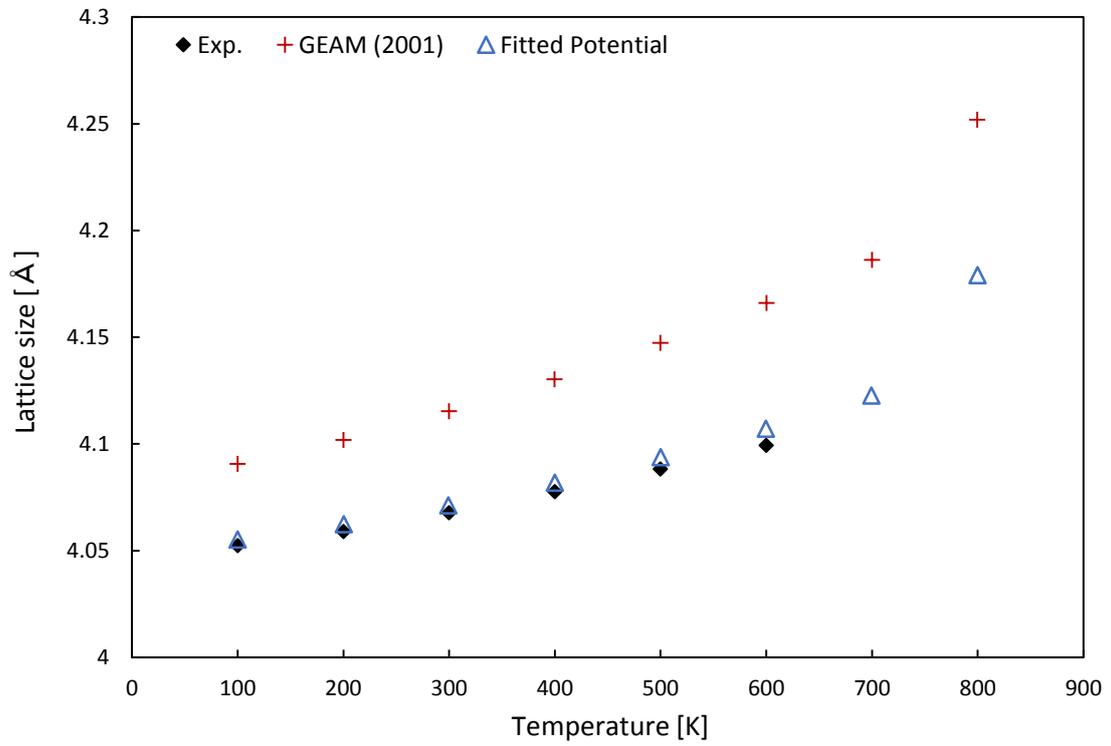


Fig. 3.9: Lattice size against temperature for Al.

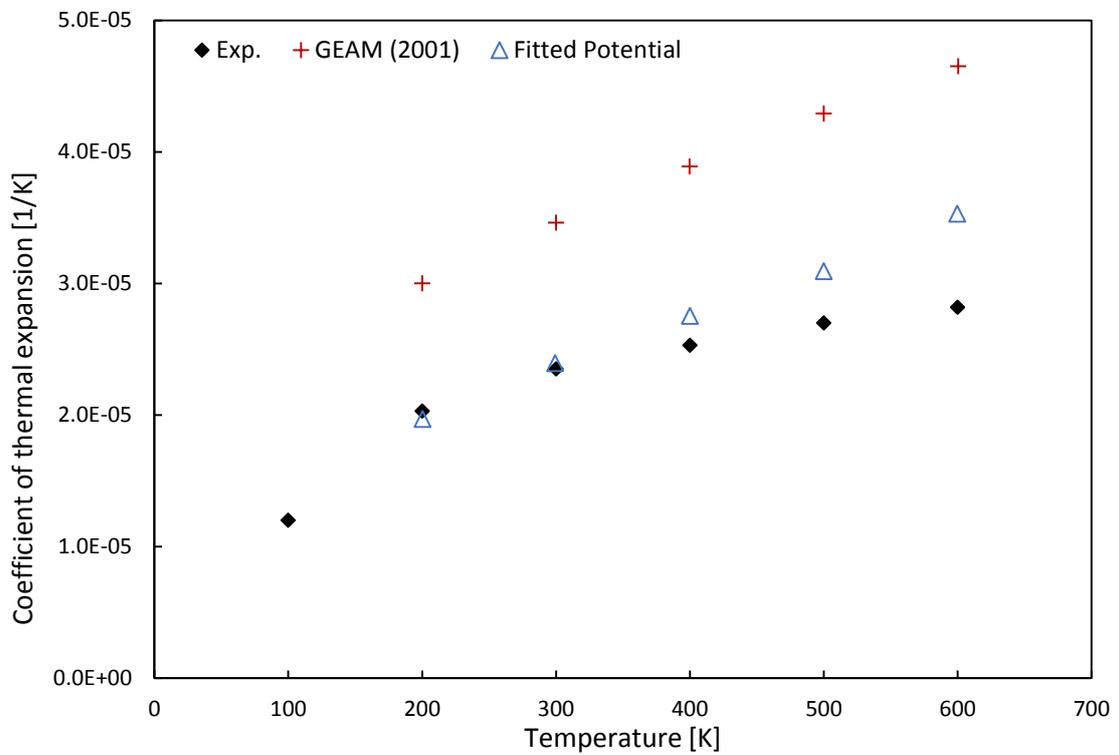


Fig. 3.10: Coefficient of thermal expansion as a function of temperature for Al.

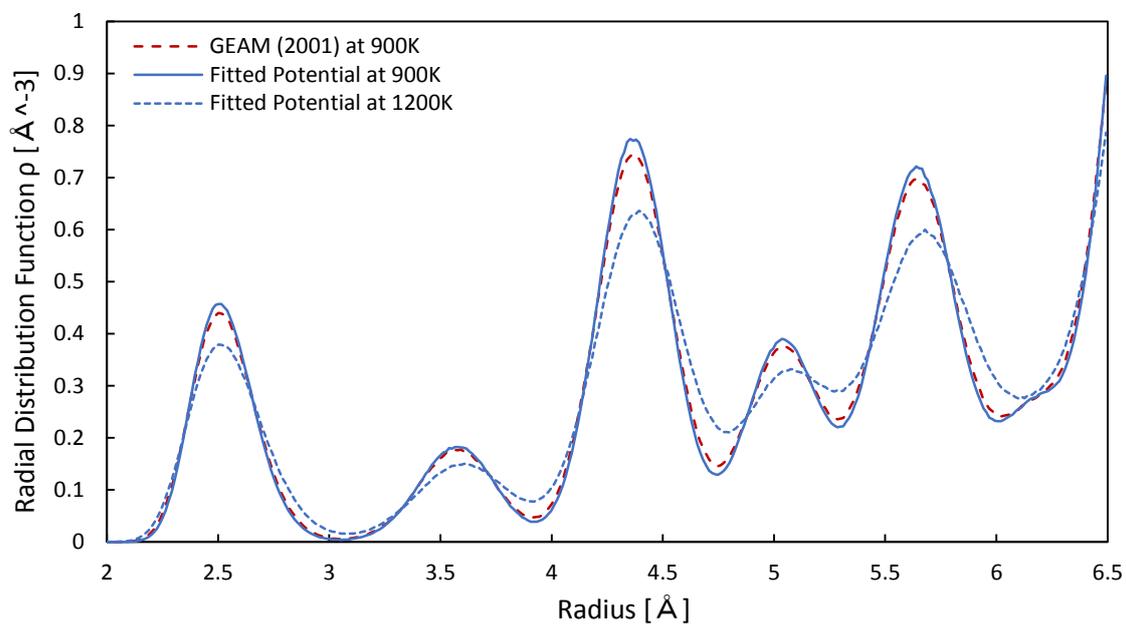


Fig. 3.11: Radial distribution functions at 900K and 1200K of GEAM (2001) potential and fitted potential for Ni.

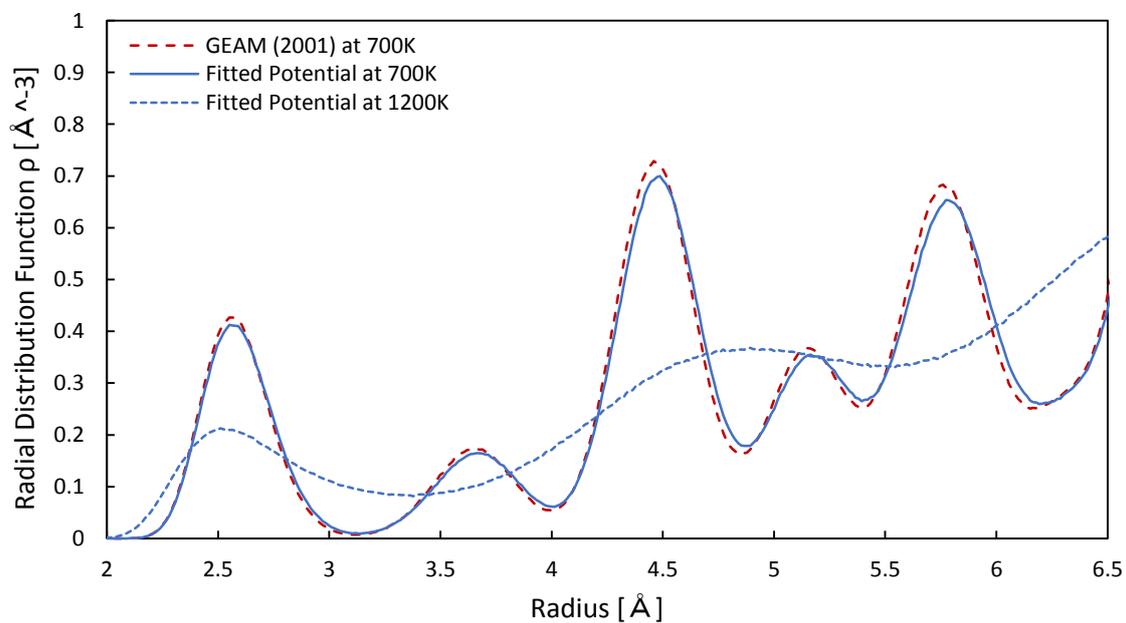


Fig. 3.12: Radial distribution functions at 700K and 1200K of GEAM (2001) potential and fitted potential for Cu.

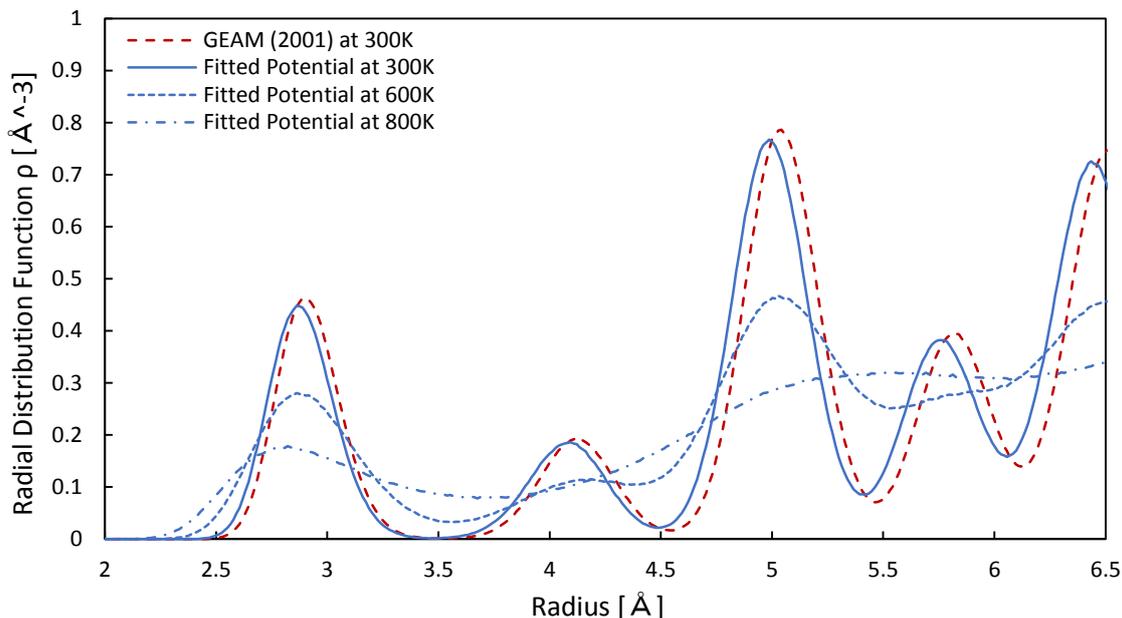


Fig. 3.13: Radial distribution functions at 300K, 600K and 800K of GEAM (2001) potential and fitted potential for Al.

3.6.3 基本的物性の再現性

Table 3.6 に Ni 単元系の基本的物性値について、開発した原子間ポテンシャルを用いて算出した値と、既存の GEAM 原子間ポテンシャルを用いて算出した値を示す。開発したポテンシャルでは、格子定数、凝集エネルギー、Bulk modulus が実験値と一致している。弾性定数もほぼ一致し、実験値とのずれは最大でも 3.3%に収まっている。既存のポテンシャルの基本的物性値の再現性はよかったが、今回行った合わせ込みによってさらに再現性が向上した。

Table 3.7 に Cu 単元系の基本的物性値に関する比較を示し、Table 3.8 には Al 単元系の基本的物性値に関する比較を示す。Cu 単元系、Al 単元系のどちらにおいても、開発した原子間ポテンシャルでは、格子定数、凝集エネルギー、Bulk modulus が、実験値とほぼ一致している。弾性定数は他の物性値よりも再現性が劣っているものの、Cu 単元系では最大で 4.3%程度のずれ、Al 単元系では最大で 10%程度のずれに収まっている。今回行った合わせ込みによって、Bulk modulus と弾性定数は、既存ポテンシャルによる値よりも再現性が改善された。とくに Al 単元系における Bulk modulus は、既存ポテンシャルによって再現することができていなかったが、今回の合わせ込みによって再現することができた。

以上の結果から、熱膨張率の再現を目的とした合わせ込みを行い、原子間ポテンシャルを開発することが可能であることが示された。

Table 3.6: Material properties for Ni.

Crystal	Exp.	GEAM(2001)	Fitted
Lattice Constant [\AA]	3.52	3.52	3.52
Cohesive Energy [eV/atom]	-4.44	-4.45	-4.44
Bulk Modulus [GPa]	180.4	184.9	180.4
C_{11} [GPa]	246.5	259.8	238.3
C_{12} [GPa]	147.3	149.8	145.9
C_{44} [GPa]	124.7	120.8	126.8

Table 3.7: Material properties for Cu.

Crystal	Exp.	GEAM(2001)	Fitted
Lattice Constant [\AA]	3.615	3.6145	3.615
Cohesive Energy [eV/atom]	-3.54	-3.54	-3.54
Bulk Modulus [GPa]	138.3	152.5	138.3
C_{11} [GPa]	170.0	194.1	176.6
C_{12} [GPa]	122.5	131.0	121.5
C_{44} [GPa]	75.8	70.5	72.5

Table 3.8: Material properties for Al.

Crystal	Exp.	GEAM(2001)	Fitted
Lattice Constant [\AA]	4.05	4.08	4.05
Cohesive Energy [eV/atom]	-3.36	-3.58	-3.36
Bulk Modulus [GPa]	79.0	15.6	79.0
C_{11} [GPa]	114.0	123.1	102.3
C_{12} [GPa]	61.9	77.9	66.7
C_{44} [GPa]	31.6	36.4	32.6

第4章 原子間ポテンシャル形状と熱膨張率の関係

4.1 原子間ポテンシャル関数の比較

熱膨張率の合わせ込みにおいては第 5 近接原子までを考慮できるようなカットオフ距離を選択していた。原子間ポテンシャル関数にかかわる E, ϕ, F は、全て原子間距離 r の関数として表すことができる。今回開発した原子間ポテンシャルと既存のポテンシャル GEAM (2001)^[6] について、第 5 近接原子までを考慮したポテンシャル関数を導出し、比較を行った。

Table 4.1: Number and interatomic distance of neighbor atoms for FCC crystal.

近接原子	第 1 近接	第 2 近接	第 3 近接	第 4 近接	第 5 近接
個数	12	6	24	12	24
原子間距離	R	$\sqrt{2}R$	$\sqrt{3}R$	$2R$	$\sqrt{5}R$

FCC 構造における中心原子と第 1 近接原子の原子間距離を R としたときの、第 5 近接原子までの個数と原子間距離を Table 4.1 に示す。ここでは R を第 1 近接原子間距離を表す文字として、単に距離を表す r とは区別して用いることとする。

第 5 近接までのすべての近接原子について、原子間距離が同じ割合で変化すると仮定する。このとき、中心原子と第 1 近接原子の間における 2 体ポテンシャル関数は、式(3.1)における 2 体ポテンシャル関数部 $\phi(r)$ を用いて $\phi(R)$ と表すことができる。同様に、第 2 近接原子との 2 体ポテンシャル関数は $\phi(\sqrt{2}R)$ 、第 3 近接原子との 2 体ポテンシャル関数は $\phi(\sqrt{3}R)$ などと表すことができる。よって、原子 α の第 5 近接原子までを考慮した 2 体ポテンシャル関数部 $\Phi_\alpha(R)$ は、式(2.7)の第 1 項のように和をとって、

$$\Phi_\alpha(R) = \frac{1}{2} \left(12\phi(R) + 6\phi(\sqrt{2}R) + 24\phi(\sqrt{3}R) + 12\phi(2R) + 24\phi(\sqrt{5}R) \right) \quad (4.1)$$

と表せる。また、原子 α の第5近接原子までを考慮した背景電子密度 ρ_α は、式(2.8)のように和をとって、

$$\rho_\alpha(R) = 12f(R) + 6f(\sqrt{2}R) + 24f(\sqrt{3}R) + 12f(2R) + 24f(\sqrt{5}R) \quad (4.2)$$

と表せる。よって式(2.7), (2.8)に基づき、中心原子 α のポテンシャルエネルギー E_α と埋め込み関数 F_α は、次のように表せる。

$$E_\alpha = \Phi_\alpha(R) + F_\alpha(R) \quad (4.3)$$

$$F_\alpha(R) = F(\rho_\alpha(R)) \quad (4.4)$$

以上の方法により、Ni 単元系、Cu 単元系、Al 単元系について、中心原子から第5近接までを考慮した2体ポテンシャル関数部 Φ 、埋め込み関数 F 、およびポテンシャルエネルギー E を求めた。Fig. 4.1に、Ni 単元系のポテンシャルエネルギー $E_{\text{Ni}}(R)$ 、2体ポテンシャル関数部 $\Phi_{\text{Ni}}(R)$ 、埋め込み関数 $F_{\text{Ni}}(R)$ を、既存のポテンシャルと開発したポテンシャルを比較する形で示す。

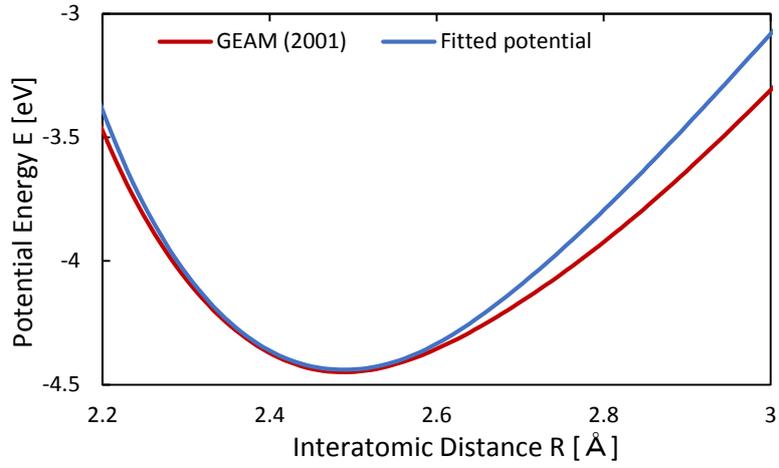
Niの最安定構造における平衡原子間距離はおよそ 2.49\AA であり、その付近についてポテンシャル関数の形状を比べると、ポテンシャルエネルギー E_{Ni} は既存ポテンシャルの曲線と開発ポテンシャルの曲線が似た形状をしていた。一方、2体ポテンシャル関数部 Φ_{Ni} と埋め込み関数 F_{Ni} は、曲線形状に違いが見られ、とくに埋め込み関数ではその違いが顕著だった。

Fig. 4.2にCu 単元系の $E_{\text{Cu}}(R)$ 、 $\Phi_{\text{Cu}}(R)$ 、 $F_{\text{Cu}}(R)$ を示す。Cuの最安定構造における平衡原子間距離はおよそ 2.56\AA であり、その付近で2曲線の形状を比べると、Niと同様にポテンシャルエネルギー E_{Cu} は2曲線の形状が似ていた。また、2体ポテンシャル関数部 Φ_{Cu} と埋め込み関数 F_{Cu} は、2曲線の形状に違いがみられた。

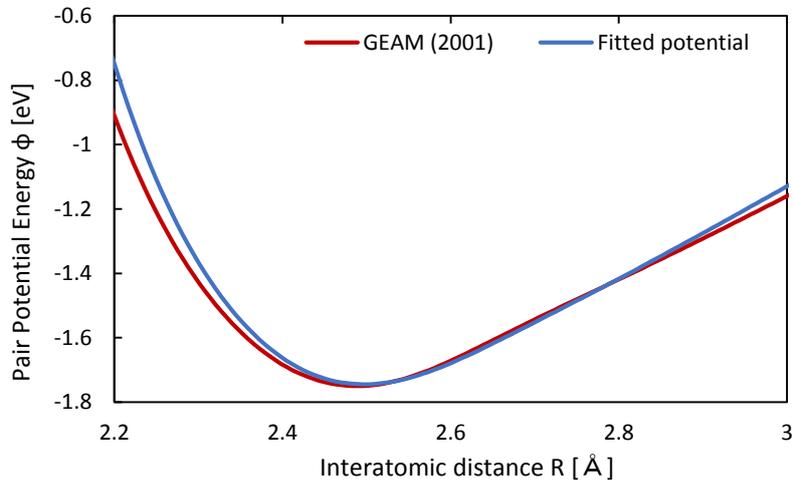
NiとCuの場合の比較とFig. 3.2, Fig. 3.3におけるポテンシャル関数の比較から、熱膨張率の合わせ込みによって、埋め込み関数 F の形状に比較的大きな変化があったと判断できる。そのため、埋め込み関数 F にかかわるポテンシャルパラメータが熱膨張率の表現に関係するのではないかと考えられる。すなわち、埋め込み関数の形状が、熱膨張率を表現する上で重要な役割を果たしている可能性がある。

Fig. 4.3にAl 単元系の $E_{\text{Al}}(R)$ 、 $\Phi_{\text{Al}}(R)$ 、 $F_{\text{Al}}(R)$ を示す。Alの場合は、ポテンシャルエネルギー E_{Al} に大きな変化がみられたが、これは基本的物性の再現性の違いに由来するものであると考えられる。ポテンシャルエネルギーの最小値は凝集エネルギーに関係するが、既存ポテンシャルのポテンシャルエネルギー最小値と、開発したポテンシャルのポテンシャルエネルギー最小値が異なっている。また、Table 3.8で示したように、既存のポテンシャルは基本物性を表現することができていなかった。一方、開発したポテンシャルは熱膨張率のほかにも基本的な物性値についても再現することができていた。既存のポテンシャルと開発した

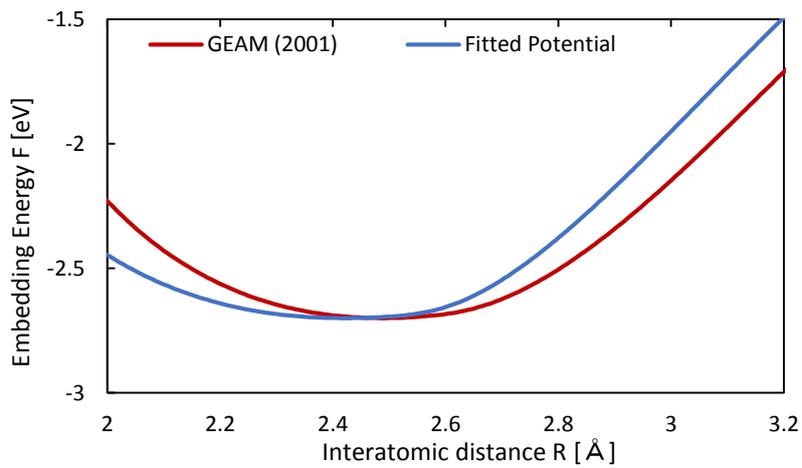
ポテンシャルは、熱膨張率だけでなく基本的な物性についても特性が異なっている。そのため、両者を比較することで熱膨張率の合わせ込みによるポテンシャル関数の変化を議論することができなかった。



a. E_{Ni} as a function of interatomic distance.

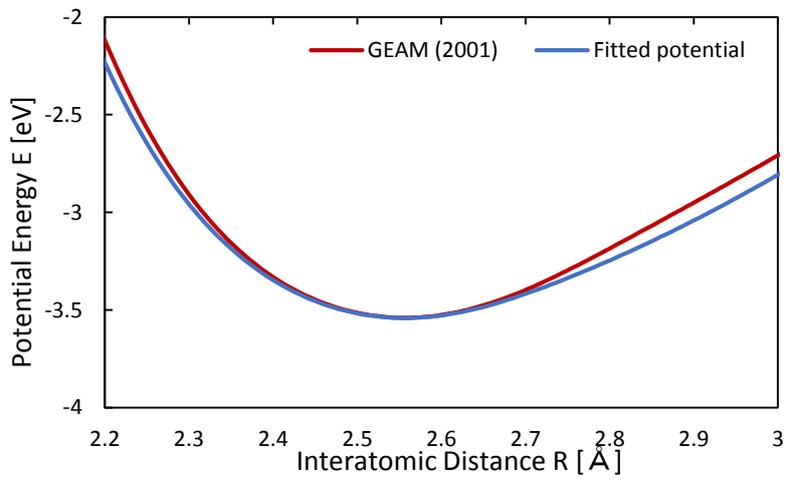


b. Φ_{Ni} as a function of interatomic distance.

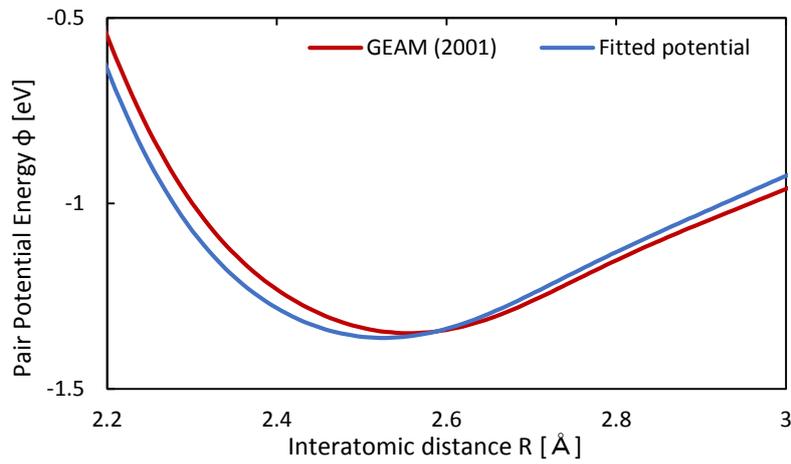


c. F_{Ni} as a function of interatomic distance.

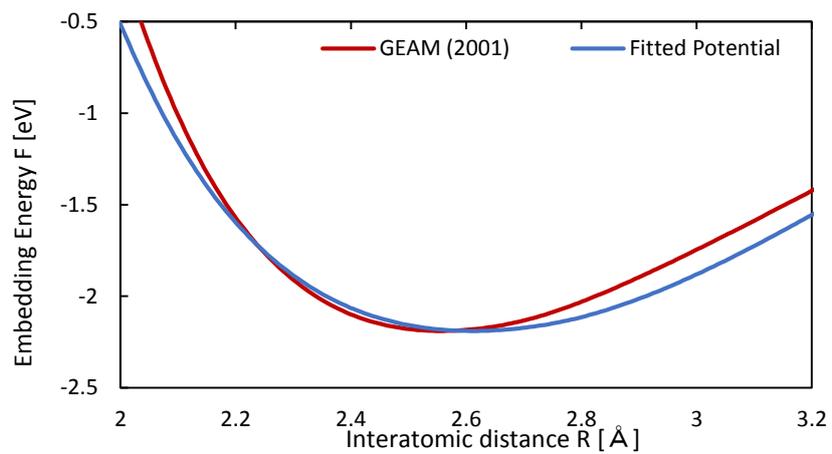
Fig. 4.1: Interatomic potential functions of GEAM (2001) potential and fitted potential for Ni.



a. E_{Cu} as a function of interatomic distance.

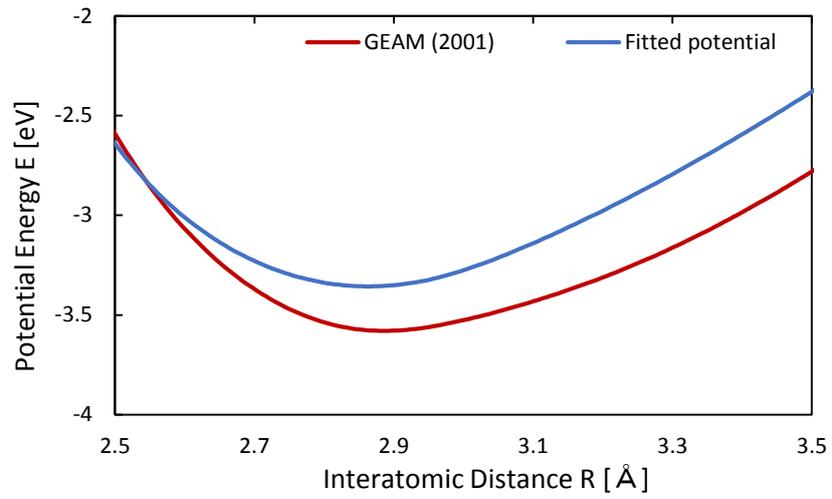


b. Φ_{Cu} as a function of interatomic distance.

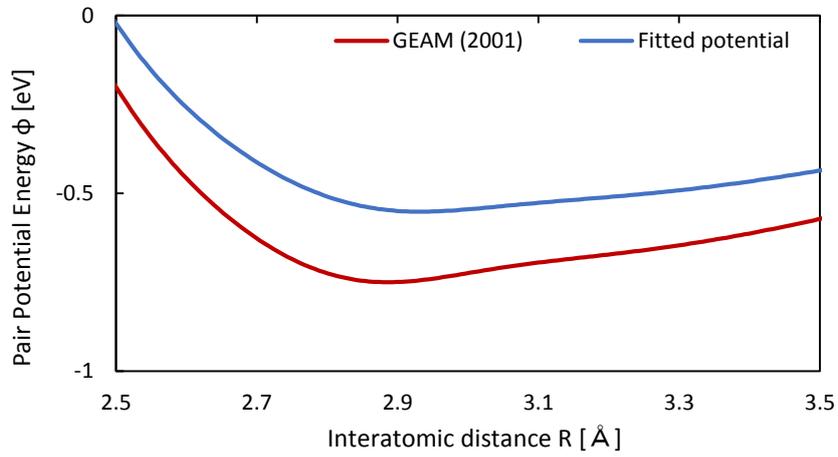


c. F_{Cu} as a function of interatomic distance.

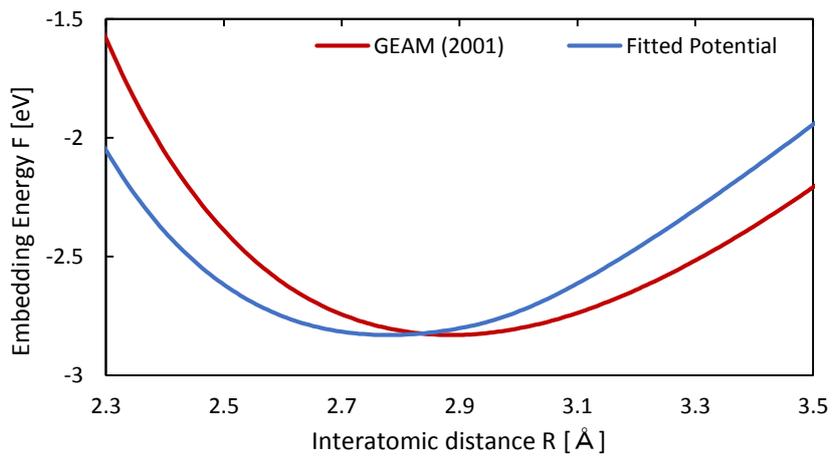
Fig. 4.2: Interatomic potential functions of GEAM (2001) potential and fitted potential for Cu.



a. E_{Al} as a function of interatomic distance.



b. Φ_{Al} as a function of interatomic distance.



c. F_{Al} as a function of interatomic distance.

Fig. 4.3: Interatomic potential functions of GEAM (2001) potential and fitted potential for Al.

4.2 多体間項の効果

埋め込み関数 F は多体間の効果を表す項であった。この節では、埋め込み関数の形状を左右するパラメータと熱膨張率の関係について述べる。

Ni 単元系について、各ポテンシャルパラメータの熱膨張率再現性への効果を調べるため、1つのパラメータのみを変更できるように設定して合わせ込みを試した。自由度を持たないパラメータには、GEAM (2001)の既存パラメータの値を用いた。その結果、パラメータ f_e/ρ_e が熱膨張率の値に比較的大きな変化を及ぼすことがわかった。また、 f_e/ρ_e を変更したことによって基本的な物性値の再現性が失われることもわかった。

そこで、 f_e/ρ_e の他に r_e の値も変更できるようにして合わせ込みをした結果、熱膨張率と基本的物性値の再現性は既存パラメータのもの比べて向上した。その熱膨張率の計算結果を Fig. 4.4 に示す。Fitted by 2 parameters で示す赤色の丸プロットは、2つのポテンシャルパラメータ $r_e, f_e/\rho_e$ に自由度をもたせて合わせ込みを行った結果を表す。Fitted Potential のプロットは、Fig. 3.6 に示す Fitted Potential と同じものである。また、基本的な物性の計算値を Table 4.2 に示す。

パラメータ f_e/ρ_e のみの変更では、系の熱膨張の効果を変えることはできたが、それに伴って基本的な物性値が変わってしまった。パラメータ f_e/ρ_e は、背景電子密度 ρ にかかる比例定数であるため、このパラメータを変化させることで背景電子密度の値そのものを増減させることができる。これは、周囲に存在する原子の影響および埋め込み関数に落とし込んでいた電子の影響を操作することを意味する。場合によっては、対象の金属とはかけ離れた系になってしまう。

2つのパラメータ $r_e, f_e/\rho_e$ による合わせ込みでは、Table 4.2 に示すように熱膨張率だけでなく基本的な物性値の再現性も確保できたことから、パラメータ r_e が基本的物性の再現に貢献したといえる。 r_e は平衡原子間距離とかかわりのあるパラメータであるため、金属の格子定数など、物質に備わっている基本的な性質を特徴づけるのに効果的なパラメータであると考えられる。

以上の考察をまとめると、 f_e/ρ_e を変更することで熱膨張率を調整することができ、その結果として再現性を失った基本的物性を合わせ込むために、 r_e をはじめとするそのほかのパラメータを調整しているという仮説が立つ。合わせ込みをする際の戦略としての観点からも、全てのパラメータを同時に合わせ込むより、初めの段階ではパラメータの数と変更可能な値域を絞って合わせ込みを行い、徐々にパラメータを増やして合わせ込みの精度を上げていく方法が効率的である。今回行った合わせ込みでは、 $r_e, f_e/\rho_e$ の2つのパラメータを使うことにより、ある程度まで実験値に近づけることができた。さらにそのほかのパラメータを追加して合わせ込むことで、熱膨張率の実験値をより高い精度で再現できた。

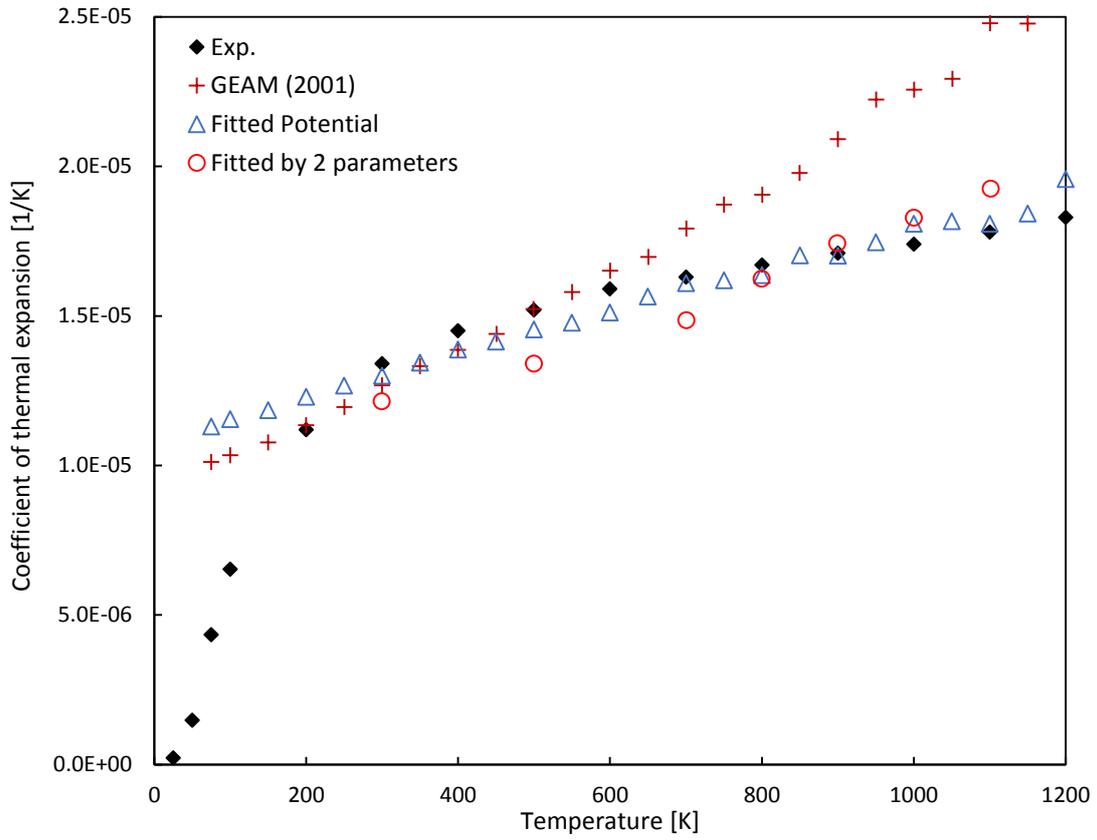


Fig. 4.4: Coefficient of thermal expansion of potential fitted by two parameters for Ni.

Table 4.2: Material properties of potential fitted by two parameters for Ni.

Crysal	Exp.	Fitted by 2 parameters
Lattice Constant [\AA]	3.52	3.53
Cohesive Energy [eV/atom]	-4.44	-4.44
Bulk Modulus [GPa]	180.4	182.1
C_{11} [GPa]	246.5	257.2
C_{12} [GPa]	147.3	147.6
C_{44} [GPa]	124.7	121.8

4.3 原子間ポテンシャルの近似曲線を用いた形状評価

金属の膨張量は微小なものであり、膨張による近接原子の原子間距離の変化も微小なものとなる。4.1 節で求めた $E(R), \Phi(R), F(R)$ は、中心原子と第 1 近接原子の原子間距離 R の関数として表しているため、現実にとり得る R の範囲は限られており、平衡原子間距離付近の形状が重要である。そこで、平衡原子間距離近傍における原子間ポテンシャル関数の形状を議論するために、 R の範囲として、平衡原子間距離を中心としてある幅をもった領域を考える。平衡原子間距離 R_e は、FCC 構造における関係式

$$R_e = \frac{\sqrt{2}a}{2} \quad (4.5)$$

を用いて求めた。 $R - R_e$ の範囲は、Ni において

$$-0.06 < R - R_e < 0.06 \text{ [\AA]} \quad (4.6)$$

とし、Cu においては、

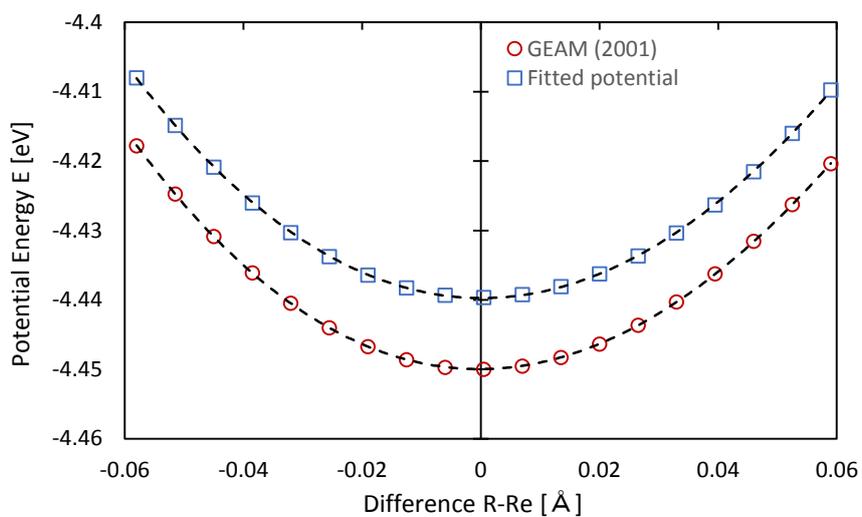
$$-0.07 < R - R_e < 0.07 \text{ [\AA]} \quad (4.7)$$

とした。この幅は、Fig. 3.5, Fig. 3.7 で示した熱膨張量から最大値をとり、式(4.5)を用いて原子間距離に相当する値へ変換して見積もった。

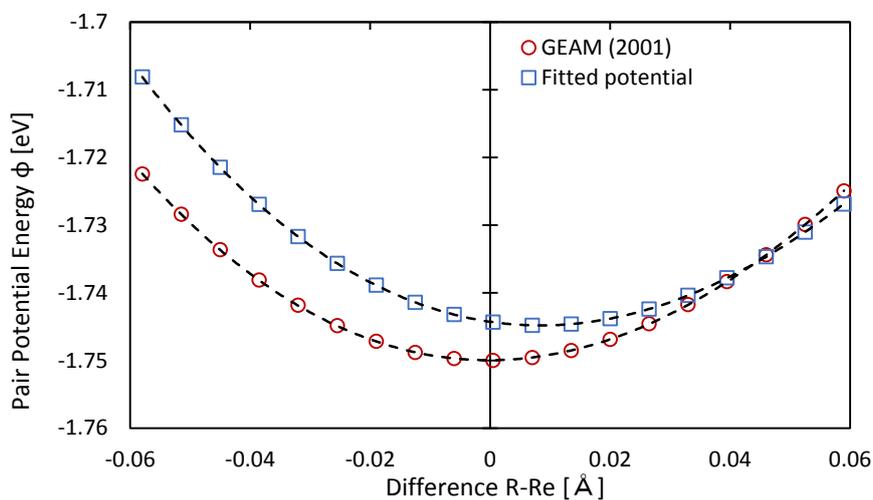
Ni について、式(4.6)の範囲におけるポテンシャルエネルギー $E_{\text{Ni}}(R)$ 、2 体間ポテンシャル関数部 $\Phi_{\text{Ni}}(R)$ 、埋め込み関数 $F_{\text{Ni}}(R)$ を Fig. 4.5 に示す。最小二乗法を用いて、原子間ポテンシャルのプロットを 3 次曲線で近似した。Fig. 4.5 の破線は近似曲線を表している。また、近似した 3 次曲線を

$$f(R) = A_3(R - R_e)^3 + A_2(R - R_e)^2 + A_1(R - R_e) + A_0 \quad (4.8)$$

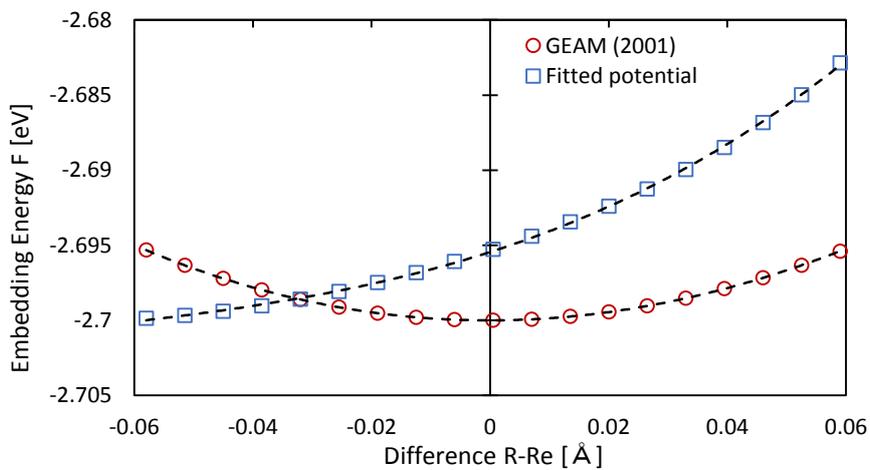
と表したときの各係数 A_3, A_2, A_1, A_0 について、既存ポテンシャルによるものと開発したポテンシャルによるものを Table 4.3 に示す。



a. E_{Ni} as a function of $(R - R_e)$.

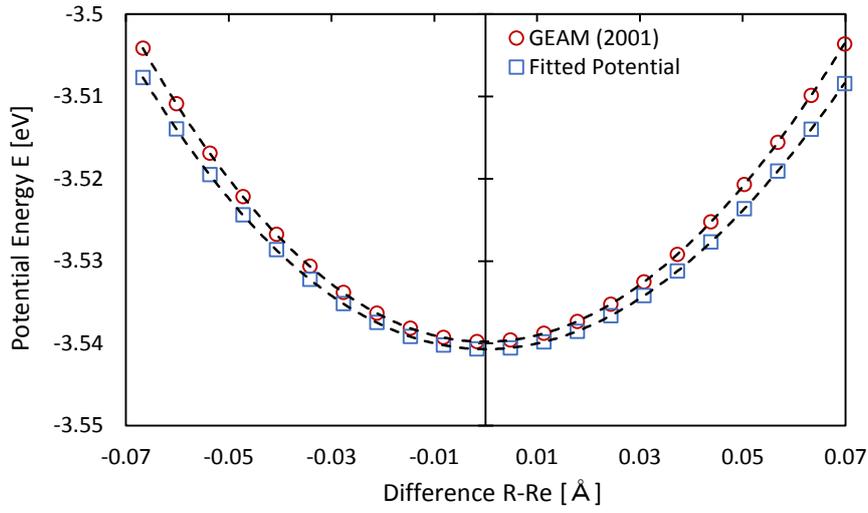


a. Φ_{Ni} as a function of $(R - R_e)$.

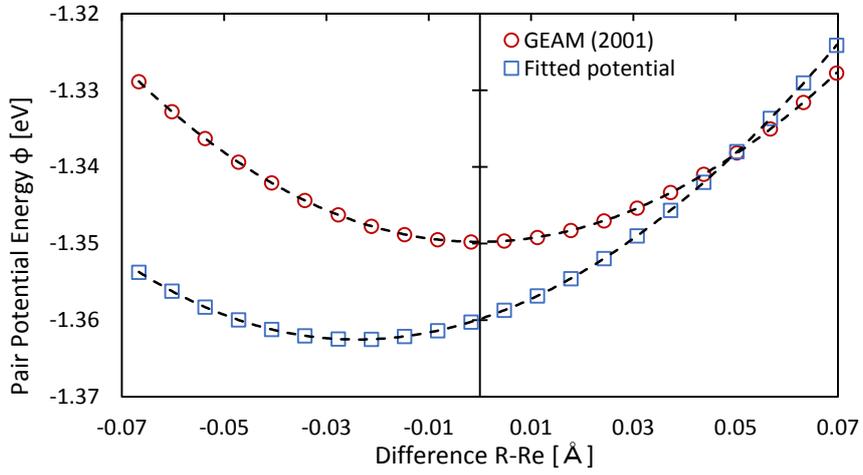


b. F_{Ni} as a function of $(R - R_e)$.

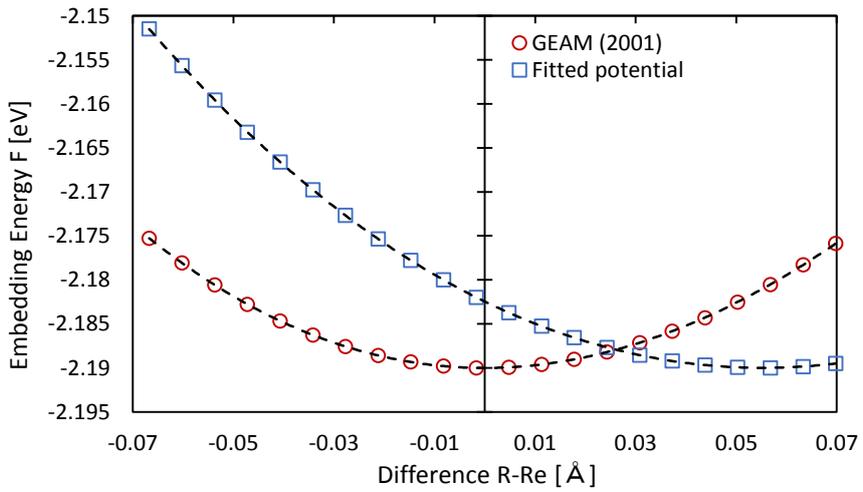
Fig. 4.5: Cubic curve approximation for Ni potential functions.



a. E_{Cu} as a function of $(R - R_e)$.



b. Φ_{Cu} as a function of $(R - R_e)$.



c. F_{Cu} as a function of $(R - R_e)$.

Fig. 4.6: Cubic curve approximation of Cu potential functions.

Table 4.3: Coefficients of cubic curve approximation of Ni potential functions.

a. GEAM(2001) potential.

Coefficient	A_3	A_2	A_1	A_0
E	-10.5460	9.0605	0.0050	-4.4500
Φ	-9.7761	7.7037	0.0043	-1.7500
F	-0.7698	1.3569	0.0007	-2.7000

b. Fitted potential.

Coefficient	A_3	A_2	A_1	A_0
E	-6.1556	8.9992	-0.0032	-4.4397
Φ	-11.1757	7.8734	-0.1299	-1.7443
F	5.0201	1.1258	0.1267	-2.6954

Table 4.4: Coefficients of cubic curve approximation of Cu potential functions.

a. GEAM (2001) potential.

Coefficient	A_3	A_2	A_1	A_0
E	-4.8172	7.7300	0.0025	-3.5398
Φ	-1.7245	4.6180	0.0021	-1.3498
F	-3.0927	3.1121	0.0004	-2.1900

b. Fitted potential.

Coefficient	A_3	A_2	A_1	A_0
E	-5.6907	7.0328	-0.0006	-3.5407
Φ	-3.8299	4.3657	0.2774	-1.3582
F	-1.8608	2.6671	-0.2780	-2.1825

$E_{Ni}(R)$ については、今回の合わせ込みによって3次の係数 A_3 が大きく変化した。このことは、熱膨張率がポテンシャルの非調和性(非対称性)から発生すると考えられていることと一致する。Table 4.3 において、係数 A_3 の絶対値を比較すると、開発したポテンシャルの方が小さい値となる。これは、Fig. 3.6 において、Ni の熱膨張率が合わせ込みによって既存の場合よりも小さくなっていることと対応する。Cu の場合では、Table 4.4 において、係数 A_3 の絶対値は開発したポテンシャルの方が大きい値をとり、Fig. 3.8 において Cu の熱膨張率は合わせ込みによって既存の場合よりも大きくなっている。係数 A_3 は原子間ポテンシャルの3階微分の項を意味するため、原子間ポテンシャルの非調和性を表す。よって、原子間ポテンシャルの非調和性が大きくなると熱膨張率が大きくなるといえる。低温域では、熱膨張率がポテンシャルの3階微分の項に依存することが知られている。今回の結果により、高温域においても熱膨張率とポテンシャル3階微分の項の関係性が成り立つと考えられる。

その一方で、 A_2, A_1, A_0 は既存のものと合わせ込みのもので一致した。

定数項 A_0 は平衡原子間距離をとったときのポテンシャルエネルギーを表し、これは凝集エネルギーを意味する。近似による誤差はあるものの、Table 3.6 の凝集エネルギーの値とTable 4.3 の定数項 A_0 の値が、既存ポテンシャルと開発ポテンシャルのそれぞれで一致している。

1階微分を考えると、1次の係数 A_1 は平衡原子間距離における曲線の傾きを表すことから、各曲線における平衡位置のずれを示す指標となる。平衡位置での原子間距離を間接的に示しているため、 A_1 は格子定数とかかわりのある値であると考えられる。GEAM の既存パラメータでは r_e の値として平衡原子間距離を用いているが、本研究で行った合わせ込みでは r_e を自由度を持つパラメータとして扱っているため、両者には微小ながら差がある。しかし値そのものは一致していると考えて良く、それは格子定数の値が両者でほぼ一致していることを表しているといえる。

ポテンシャルエネルギーを距離で割ったものは力の大きさとなり、力を距離の物理量で割っていくと圧力になる。2階微分を考えると、2次の係数 A_2 は Bulk modulus や弾性定数とかかわりのある値と考えられる。合わせ込みによって Bulk modulus と弾性定数の再現性が向上したため、 A_2 にも微小ながら変化が見られるものの、両者の値はほぼ一致しているといえる。

次に、 $E_{Ni}(R)$ を $\Phi_{Ni}(R)$ の項と $F_{Ni}(R)$ の項に分けて考える。 A_3 の変化に着目すると、 Φ よりも F のほうが係数の変化の割合が大きいため、熱膨張を発生させる主な要因は多体間の効果を表現する F にあると考えられる。2次以下の係数については、少しの変化はあるものの3次の係数ほど顕著なものではない。また、 Φ と F のそれぞれにおいて2次以下の係数に差があるものの、和をとって E の係数をみると2次以下の係数はほぼ一致している。このことは、熱膨張率の合わせ込みによって関数 F の形状を変更したことに伴って、基本的物性をも再現することができるように関数 Φ の形状が変更されていることを示唆する。

Cu 単元系についても同様にして、 $E_{\text{Cu}}(R)$, $\Phi_{\text{Cu}}(R)$, $F_{\text{Cu}}(R)$ をそれぞれ Fig. 4.6 に示す. 近似した 3 次曲線の各係数について、既存ポテンシャルによるものと開発したポテンシャルによるものを Table 4.4 に示す. Cu のポテンシャルエネルギー E についても、3 次の係数 A_3 には変化があり、2 次以下の係数 A_2, A_1, A_0 がほぼ一致した.

A_0 と凝集エネルギーの関係、 A_1 と平衡位置のずれ、格子定数との関係は Cu の場合も Ni の場合と同様に議論できる. A_2 については、合わせ込みによって Bulk modulus と弾性定数の再現性が向上したために、係数 A_2 の値が少し変化していると考えられる. もし既存のパラメータによる物性値の再現性がよければ、既存のものと合わせ込みをしたもので、係数 A_2 の値はほぼ一致していたであろう.

2 体間の関数 $\Phi_{\text{Cu}}(R)$ では、 A_3 の値にも比較的大きな変化が見られる. これは、合わせ込みによって得られたパラメータ r_e が平衡原子間距離の値よりもすこし離れた値をとっている影響によるものと考えられる. Ni の場合と比べると、平衡位置が大きくずれていることがわかる. 多体間の関数 F については、Ni の場合と同様に係数 A_3 の値が大きく変化したことから、熱膨張に大きな影響を及ぼしていると考えられる. Cu の場合でも、基本的物性の再現性が保たれるように Φ と F のそれぞれが調整されているとみることができる.

第5章 結論と展望

5.1 結論

本研究では、高温域における金属の熱膨張率を再現することを目的として、原子間ポテンシャルの合わせ込みを行った。その結果、高温側での熱膨張率を精度よく再現することができた。

MD計算による高温域での熱膨張率算出は計算コストが大きいため、これまで高温側の熱膨張率の合わせ込みは困難であった。最近になって、解析的に熱膨張率を高速に推定する手法が開発されたため、本研究ではその手法を利用し、非常に良い精度で高温側の熱膨張率を合わせ込めることを示した。また、合わせ込みによって熱膨張率を再現する原子間ポテンシャルを得ることができ、原子間ポテンシャルと熱膨張率再現性の関係について議論することができた。

低温側において 2 体ポテンシャルを考えた場合に、熱膨張率がポテンシャルエネルギーの 3 階微分の項に依存することが知られている。本研究で行った合わせ込みにおいても、ポテンシャルエネルギーの 3 階微分の項が熱膨張率と関係していることがわかった。よって、低温側における熱膨張率とポテンシャルの 3 階微分の関係は、高温側においても成り立つと考えられる。

また、EAM のポテンシャル関数を 2 体ポテンシャルと、多体間の効果を表現する埋め込み関数に分けて考察すると、熱膨張率は埋め込み関数に対して比較的大きく依存し、格子定数などの基本的な物性値は 2 体ポテンシャルにより依存する可能性が示唆された。

本研究ではパラメータの考察と合わせて、ポテンシャルパラメータの合わせ込みにおけるスキームについても示した。合わせ込みの手順の上で、用意されたすべてのパラメータを一度に合わせ込むと、最適化されるまでに多くの時間を要してしまう。そのため、初めの段階ではパラメータを分けて合わせ込むことにより、表現したい物性値の再現性が向上するパラメータを探すことが有効である。ある程度、物性値の再現に目途がついた段階で、合わせ込むパラメータを増やし、すべてのパラメータについて最適化することで、目的の物性値と基本的な物性値の両方を再現できるようになる。こうした 2 段階の合わせ込みによって、比較的短い時間でも精度のよい合わせ込みが行える。

5.2 課題と展望

課題

本研究で合わせ込みを行った金属は単元系 3 種類と数が少なく、結晶構造も FCC に限定していた。ほかの金属元素や結晶構造についても同様に熱膨張率の合わせ込みをすることができるのかを検証する必要がある。Fe をはじめとした、温度によって異なる結晶構造をもつ金属に対しての検討もまた必要である。また、工業材料においては合金が用いられるため、製品設計への応用を考えた場合、合金系の熱膨張率を再現できるようにしなくてはならない。本研究で EAM ポテンシャルの中でもとくに GEAM ポテンシャルを用いたのは、合金系への拡張を見据えてのものである。

実際の合わせ込みの結果では、温度が高くなって金属の融点に近づいた際に、格子長の MD 計算値が急激に大きくなった。高温域での熱膨張率を高い精度で再現するには、融点なども再現する必要がある。

展望

EAM や GEAM では、すでに多くの元素について、さまざまな物性値の合わせ込みが行われている。高温域の熱膨張率についても、より多くの元素について合わせ込みを行い、実験値を再現することができると思われる。

金属単元系のポテンシャル開発は、合金系への拡張において重要である。開発された単元系の原子間ポテンシャルが用意されていれば、それらに合金系特有のパラメータを追加することで、合金系においても高温域の熱膨張率を合わせ込むことが可能であると考えられる。

参考文献

- [1] S. M. Foiles, M.S. Daw, Thermodynamic properties of fcc transition metals as calculated with the embedded-atom method, *Phys. Rev. B* 38, 12643, 1988.
- [2] Qiuping Bian, S. K. Bose, R. C. Shukla, Vibrational and thermodynamic properties of metals from a model embedded-atom potential, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69, 168-181, 2008.
- [3] H. W. Sheng, M. J. Kramer, A. Cadien, T. Fujita, M. W. Chen, Highly optimized embedded-atom-method potentials for fourteen fcc metals, *Phys. Rev. B*, vol. 38, 134118, 2011.
- [4] 熊谷知久, 泉聡志, 固体系における原子間ポテンシャルパラメータ最適化ソフトウェアの開発, *日本機械学会論文集 A*, vol. 77, pp. 187-201, 2011.
- [5] 高本聡, 生沼俊, 中谷祐二郎, 泉聡志, 酒井信介, 高温域の熱膨張率予測のための解析的手法, *日本機械学会第 26 回計算力学講演会*, 1506, 2013.
- [6] X. W. Zhou, H. N. G. Wadley, R. A. Johnson, D. J. Larson, N. Tabat, A. Cerezo, A.K. Petford-Long, G. D. W. Smith, P. H. Clifton, R. L. Martense, T. F. Kelly, Atomic scale structure of sputtered metal multilayers, *Volume 49*, 4005-4015 2001.
- [7] X. W. Zhou, R. A. Johnson, and H. N. G. Wadley, Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers, *Phys. Rev. B*, Vol.69, 144113, 2004.
- [8] R.A. MacDonald, W.M. MacDonald, Thermodynamic properties of fcc metals at high temperatures, *Phys. Rev. B*, Vol. 24, 1715-1724, 1981.

- [9] 熊谷知久, 分子動力学ポテンシャル合わせ込みソフトウェア (kPot), <http://www.fml.t.u-tokyo.ac.jp/potenfit/>, 2010.
- [10] 熊谷知久, 固体系における原子間ポテンシャル作成のための枠組みの提案—共有結合・金属結合系への適用—, 東京大学博士論文, 2007.
- [11] Sandia National Labs, LAMMPS (large-scale atomic / molecular massively parallel simulator), <http://lammps.sandia.gov>.
- [12] F. C. Nix, D. Macnair, The Thermal Expansion of pure Metals: Copper, Gold, Aluminum, Nickel, and Iron, Phys. Rev. Vol. 60, 597-605, 1941.
- [13] Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, P.D. Desai, Thermophysical Properties of Matter, The TPRC Data Series, Thermal Expansion, Metallic Elements and Alloys, Plenum Data Company, New York, 1977.
- [14] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics 7th edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1996.
- [15] G. Simmons, H. Wang, Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties., Cambridge (MA), MIT Press, 1977.

謝辞

本研究を行うにあたり、泉聡志准教授には、研究テーマの設定や研究手法の助言、発表方法のアドバイスなど、多くのことをご指導いただきました。大変感謝しております。

酒井信介教授には、要所で研究内容に対する指摘やアドバイスをいただきました。ありがとうございます。本研究を進めるにあたって、高本さんには研究内容の勉強や相談などの多大な協力をいただきました。ありがとうございます。打ち合わせの際に、ご指摘やアドバイスを下さった東芝の生沼様と中谷様にお礼申し上げます。田中助教と波田野助教には、発表の機会などで助言をいただきました。ありがとうございます。

研究室のスタッフの皆様や先輩方、同期の皆さんのおかげで心地の良い研究生活を送ることができました。ありがとうございます。また、身の回りの生活面や健康を支えてくれた家族に深く感謝します。

以上

pp.1 – 56

平成 26 年 1 月 31 日提出

指導教員 泉 聡志 准教授

120217 中田 達也