

卒業論文

高温における Ni 基合金の線膨張係数を
再現する分子動力学ポテンシャルの開発

平成 27 年 1 月提出

指導教員 泉 聡志 教授

130156 朝倉 健一

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
2.2	原子間ポテンシャル.....	6
2.2.1	Embedded Atom Method (EAM) ポテンシャル.....	6
2.2.2	GEAM (Generalized EAM) ポテンシャル	7
2.3	物性値の算出.....	9
2.4	熱膨張率算出手法.....	9
2.4.1	MD による熱膨張算出手法	9
2.4.2	Quasiharmonic と MD.....	10
2.4.3	高温域における熱膨張率の解析的算出手法.....	11
2.5	原子間ポテンシャルの合わせ込み.....	11
2.5.1	ポテンシャル合わせ込みの枠組み.....	11
2.5.2	遺伝的アルゴリズム.....	12
第 3 章	ポテンシャルの開発.....	13
3.1	開発の流れ	13
3.2	原子間ポテンシャル関数の決定.....	14
3.2.1	単元系ポテンシャル関数.....	14
3.2.2	二元系ポテンシャル関数.....	14
3.3	合わせ込む物性値.....	15
3.4	ポテンシャルパラメータの合わせ込み.....	16
3.4.1	物性値の計算.....	16
3.4.2	最適化	16
3.5	MD による熱膨張率の算出	17
第 4 章	作成されたポテンシャルと熱膨張率.....	19
4.1	合わせ込み結果.....	19
4.1.1	ポテンシャルパラメータ.....	19
4.1.1	基本的物性の再現性.....	24
4.1.2	熱膨張率の再現性.....	26
4.2	既存ポテンシャルとの比較.....	29
4.2.1	多体間項と二体間項.....	29

4.2.2	二体間項の比較.....	33
4.3	Ni-Al 二元系の 2 体間ポテンシャルと熱膨張率	37
第 5 章	結論	40
5.1	結論	40
5.2	課題と展望	40
参考文献		41
謝辞		43

図目次

Figure 4.1 : GEAM(2001), GEAM(Nakata), and Fitted potential functions of Ni.	22
Figure 4.2 : GEAM(2001), GEAM(Nakata), and Fitted potential functions of Al.	23
Figure 4.3 : ϕ as a function of interatomic distance.	24
Figure 4.4 : Coefficient of thermal expansion as a function of temperature for Ni.	27
Figure 4.5 : Coefficient of thermal expansion as a function of temperature for Al.	27
Figure 4.6 : Coefficient of thermal expansion as a function of temperature for Ni ₃ Al.	28
Figure 4.7 : Coefficient of thermal expansion as a function of temperature for NiAl.	28
Figure 4.8 : GEAM(Nakata), and Fitted potential $f(r)$ and $F(\rho)$ of Ni.	30
Figure 4.9 : Interatomic potential functions of GEAM (Nakata) and fitted potential for Ni.	32
Figure 4.10 : Pair Potential Energy, 1 st order differential, and 2 nd order differential for Ni.	34
Figure 4.11 : Pair Potential Energy, 1 st order differential, and 2 nd order differential for Al.	35
Figure 4.12 : Pair Potential Energy, 1 st order differential, and 2 nd order differential for Ni-Al.	38

表目次

Table 3.1 : Temperature range in analytical calculation of coefficient of thermal expansion.	16
Table 3.2 : Settings in GA.	17
Table 3.3 : Condition in MD calculation of lattice size at a given temperature.	18
Table 4.1 : Potential parameters for Ni and Al systems.	20
Table 4.2 : Interatomic potential parameters for the Ni-Al system.	21
Table 4.3 : Material properties for Ni.	25
Table 4.4 : Material properties for Al.	25
Table 4.5 : Material properties for Ni ₃ Al and NiAl.	26
Table 4.6 : Melting point of Ni ₃ Al.	29
Table 4.7: Number and interatomic distance of neighbor atoms for FCC crystal.	31
Table 4.8 : Distribution of neighboring atom in FCC and BCC crystal.	36
Table 4.9 : Interatomic distance of neighbor atoms for FCC and BCC crystal of Ni and Al.	36
Table 4.10 : Interatomic distance and atomic species pairs of neighbor atoms for Ni ₃ Al and NiAl.	39

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。1700°C級ガスタービンでは、耐熱材料は約 1000°Cの高温環境にさらされる。

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 Ni 基合金 (インバー合金) や Fe29Ni-17Co からなるコバール合金は、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、高温域では推定の精度が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については、よく再現できる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]。同研究室の中田が、この手法を用いて、金属単元系について高温域の熱膨張率をよく再現する原子間ポテンシャルを開発した^[6]。材料開発のために、合金系のシミュレーションを行うことのできる原子間ポテンシャルが必要となっている。

1.2 目的

本研究では、耐熱合金として用いられる Ni 基超合金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、Ni 基合金の 1 つとして耐熱材料に用いられる Ni-Al 二元系合金の、高温における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 Ni-Al 二元系合金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、まず古典分子動力学法と、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、その一連の方法を述べる。

第 4 章では、合わせ込みの結果を示し、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

本研究で用いる古典的分子動力学(Molecular Dynamics, MD)法について説明する。分子動力学法とは、計算機上に配置した原子・分子について、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。

有限要素法などを使う際には、解析対象の材料物性が必要となる。量子力学の基礎方程式を用いた第一原理計算は、計算の精度が高いものの、計算コストが大きく、高温環境や複雑な系への適用が困難となる。古典 MD は熱を原子の振動として扱うことができ、高温、長時間のシミュレーションを行うことができる。

古典 MD では、古典力学に基づいて計算を行うが、その支配方程式を人為的に定めているため、万能ではなく、その支配方程式で現象全体が定まってしまう。そこで、シミュレーションの目的に適した原子間ポテンシャルが必要となる。

以下、単に MD と呼ぶ場合は古典 MD を指す。

2.2 原子間ポテンシャル

MD では、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すべ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、すべ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。

2.2.1 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ひとつである。

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 で表わされる。

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i, j(\neq i)} \phi(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i) \quad (2.1)$$

$$\rho_i = \sum_{j, j \neq i} f(r_{ij}) \quad (2.2)$$

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。

2.2.2 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。

GEAM ポテンシャルに関して、熊谷が改良を行ったポテンシャル関数形を提案している^[7]。ここでは、熊谷の提案の一部を取り入れたポテンシャル関数形について説明する。

関数の基本形状は EAM ポテンシャルと同じく、式(2.1)、式(2.2)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。

$$\phi(r) = \frac{A \exp \left[-\alpha \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \kappa \right)^{20}} - \frac{B \exp \left[-\beta \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \quad (2.3)$$

ここで、 A , B , α , β , κ , λ はポテンシャルパラメータである。GEAM では、 r_e は最安定構造の平衡原子間距離を用いているが、熊谷の提案では、 r_e を 1 つのパラメータとして扱う。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。

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。

$$f(r) = \frac{f_e \exp \left[-\beta \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \quad (2.4)$$

背景電子密度 ρ は次のように表される.

$$\rho_i = \sum_{j,j \neq i} f(r_{ij}) \quad (2.5)$$

式(2.4), 式(2.5)により,

$$\frac{\rho_i}{\rho_e} = \frac{f_e}{\rho_e} \sum_{j,j \neq i} \frac{\exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}} \quad (2.6)$$

と変形できる. **GEAM** において, f_e と ρ_e は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ができる. 式(2.6)中の, 総和にかかる係数がそれにあたる.

埋め込み関数 $F(\rho)$ は 3 種類の関数をつなぎ合わせた形で表される. これら 3 種類の関数は, 関数の値と 1 階および 2 階微分が連続となるように接続される.

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{1}{T_n} \frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i, \quad \frac{\rho}{\rho_e} < T_n \quad (2.7)$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i, \quad T_n \leq \frac{\rho}{\rho_e} < T_o \quad (2.8)$$

$$F(\rho) = F_e \left[1 - \ln \left\{ \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta \right\} \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta, \quad T_o \leq \frac{\rho}{\rho_e} \quad (2.9)$$

$$\rho_n = T_n \rho_e \quad (2.10)$$

$$\rho_o = T_o \rho_e \quad (2.11)$$

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. **GEAM** では背景電子密度 ρ の区分位置は固定されているが, 熊谷の提案では, 新たにパラメータ T_n, T_o を導入することで, 区分位置の変更を可能にしている^[7]. また, **GEAM** における, $F_{n1} = 0$ の制約を取り除いている^[7].

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, F_{ni} ($i = 0 \sim 3$), F_i ($i = 0 \sim 3$), ρ_e , η , F_e , T_n, T_o となる. パラメータ F_0, F_1 には, **GEAM** (2001)^[6]の値を用いる^[7]と, 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.

したがって, 単元系ポテンシャルにおいて, 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/ρ_e , η, T_n, T_o の合計 11 個である.

GEAM では, 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.

$$\phi_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{2} \left(\frac{f^\beta(r)}{f^\alpha(r)} \phi_{\alpha\alpha}(r) + \frac{f^\alpha(r)}{f^\beta(r)} \phi_{\beta\beta}(r) \right) \quad (2.12)$$

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^{[8],[9]}.

2.3 物性値の算出

MD では，系に含まれる全粒子の時間平均から温度，圧力が求められる．また，静的な緩和計算から格子定数と凝集エネルギーが，結晶形状を微小変形させた際の応力-ひずみの関係式から弾性定数が，体積が変化した際の圧力変化から体積弾性率がそれぞれ求められる．

2.4 熱膨張率算出手法

これまで，熱膨張の算出手法として，低温下で成り立つ近似に基づく Quasiharmonic と，動的に運動方程式を解く NTP アンサンブルによる MD があった．Quasiharmonic は高温で誤差が大きくなり，MD は計算コストが大きく合わせ込みに用いることができない．以下で 2 つの手法と，最近提案された解析的な熱膨張算出手法について簡単に説明する．

2.4.1 MD による熱膨張算出手法

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．

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (2.13)$$

$$= k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \quad (2.14)$$

式(2.14)を出発点として，

$$P = \frac{N k_B T}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \mathbf{q}_i \frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_i} \right\rangle \quad (2.15)$$

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。

2.4.2 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。

2.4.3 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、熱膨張率を導出する手法を、同研究室の高本が開発した^[5]。計算コストの大きい 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する。

式(2.15)からアンサンブル平均をとると、

$$P = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \mathbf{q}_i \frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_i} \right\rangle \quad (2.16)$$

$$= \frac{Nk_B \langle T \rangle}{V} - \frac{1}{3V} \int_0^\infty 2\pi \rho^2 r^3 g(r) \frac{\partial U(r)}{\partial r} dr \quad (2.17)$$

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(2.17)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 計算を行わずに熱膨張率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

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おり^[4]、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^[10]。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。

2.5.1 ポテンシャル合わせ込みの枠組み

熊谷らの提案したポテンシャル合わせ込みの枠組みでは、合わせ込む物性を、標準的に選ぶ性質のもの(Standard Fitting Data)と目的に応じて選ぶ性質のもの(Optional Fitting Data)の 2 種類に分類している。

Standard Fitting Data は、合わせ込む原子間ポテンシャルにロバスト性を与えるものとして選ばれている。原子間ポテンシャルが、原子の平衡点近くで特異な振る舞いを起こさないようにするため、平衡点の物性値およびその微分値を合わせ込むことでロバスト性を確保する。

Optional Fitting Data は目的に応じて選ばれる。具体例として、欠陥生成エネルギー、表面エネルギー、反応経路、融点、アモルファス構造などがあげられている。

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、参照用の物性値との比較を行う。

ここで、2.3 節に挙げた、格子定数、凝集エネルギー、弾性定数と体積弾性率は静的な緩和計算から求められ、合わせ込みに用いることができる。一方、高温域での熱膨張の算出には動的な計算が必要であったため、これまで提案された原子間ポテンシャルは熱膨張率を合わせ込みに用いることができず、高温域での熱膨張を満足に再現できていない^[11]。

2.5.2 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：個体の遺伝子の一部変化させる。(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 ポテンシャルの開発

本研究では、合金系のポテンシャル開発手法について議論するため、Ni-Al 二元系について実際にポテンシャルの合わせ込みを行った。Ni 基合金は耐熱材料として用いられる。Ni-Al 二元系は耐熱材料として重要な合金系であり、 Ni_3Al や NiAl といった複数の結晶構造をとりうる。

Ni-Al 二元系については、計算の目的が異なる複数のポテンシャルが提案されている^{[11][12]}が、複数の結晶構造にわたって妥当なシミュレーションを行うことのできるポテンシャルの作成が課題となっている。Ni 単元系と Al 単元系の原子間ポテンシャルに基づいたポテンシャルが提案されている^[12]が、用いられた単元系ポテンシャルは高温物性が合わせ込まれていないため、二元系に拡張した際にも高温での熱膨張を再現できていない。

本研究で用いた Ni-Al 二元系ポテンシャルの開発手法について述べる。

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行う。本研究では、まず、Ni 単元系と Al 単元系について合わせ込みを行い、次に、得られた単元系の原子間ポテンシャルを用いて、Ni-Al 二元系について合わせ込みを行った。また、合わせ込みをするにあたって **kPot**^[10]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
 - (ア) 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値を算出する。
 - (イ) 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。
 - (ウ) (ア)と(イ)の手順を繰り返す。
4. 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、3 に戻って合わせ込みを繰り返し行う。

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。

3.2.1 単元系ポテンシャル関数

単元系については、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い。また、単元系ポテンシャルを組み合わせることで、合金系へと拡張することができる。

GEAM ポテンシャルに関して、2.2.2 節で述べた、熊谷の提案を取り入れた単元系原子間ポテンシャル関数形を採用した。ここで、単元系ポテンシャル関数の合わせ込みに用いられるフィッティングパラメータは 11 個である。

3.2.2 二元系ポテンシャル関数

GEAM ポテンシャルの関数形では、異種原子間の 2 体ポテンシャル関数は、式(2.12)のように、追加のパラメータを用いることなく単元系のポテンシャル関数のみで表わされる。しかし、この関数形では表現力が乏しく、二元系の物性を十分に再現することができない。

そこで、二元系については、Purja らの提案^[13]に基づき、異種原子間の 2 体ポテンシャル関数 $\phi_{\text{NiAl}}(r)$ を、同種原子間の 2 体ポテンシャル関数 $\phi_{\text{NiNi}}(r)$ 、 $\phi_{\text{AlAl}}(r)$ を用いて式(3.1)とした。

$$\phi_{\text{NiAl}}(r) = \psi\left(\frac{r - r_c}{h}\right) [a_1 e^{-b_1 r} \phi_{\text{NiNi}}(c_1(r - r_1)) \quad (3.1)$$

$$+ a_2 e^{-b_2 r} \phi_{\text{AlAl}}(c_2(r - r_2))] \quad (3.2)$$

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{x^4}{1 + x^4}, & x < 0 \\ 0, & x \geq 0 \end{cases} \quad (3.2)$$

ここで、 $\psi(x)$ は式(3.2)で定義されるカットオフ関数である。これによって、2 体ポテンシャル関数 $\phi_{\text{NiAl}}(r)$ と、その 1 階および 2 階微分がカットオフ距離 $r = r_c$ で 0 となる。 $\phi_{\text{NiAl}}(r)$ は、 $a_1, a_2, b_1, b_2, c_1, c_2, r_1, r_2, r_c, h$ の 10 個のフィッティングパラメータを含む。

単元系において、式(2.6)中の総和にかかる係数 f_e/ρ_e をひとつのパラメータとして扱ったが、二元系においては原子種の区別を行う必要があり、 f_e, ρ_e を独立したパラメータとして扱う必要がある。本研究では、単元系において合わせ込まれた f_e/ρ_e の値を固定し、Ni, Al それぞれの f_e をフィッティングパラメータとした。

また、背景電子密度 $\rho(r)$ 、埋め込み関数 $F(\bar{\rho})$ 、2 体ポテンシャル関数 $\phi(r)$ について以下の式変形を行った^[12]。

$$\rho_{\text{Al}}(r) \rightarrow s_{\text{Al}}\rho_{\text{Al}}(r) \quad (3.3)$$

$$F_{\text{Al}}(\bar{\rho}) \rightarrow F_{\text{Al}}(\bar{\rho}/s_{\text{Al}}) \quad (3.4)$$

$$F_{\text{Ni}}(\bar{\rho}) \rightarrow F_{\text{Ni}}(\bar{\rho}) + g_{\text{Ni}}\bar{\rho} \quad (3.5)$$

$$F_{\text{Al}}(\bar{\rho}) \rightarrow F_{\text{Al}}(\bar{\rho}) + g_{\text{Al}}\bar{\rho} \quad (3.6)$$

$$\phi_{\text{NiNi}}(r) \rightarrow \phi_{\text{NiNi}}(r) - 2g_{\text{Ni}}\rho_{\text{Ni}}(r) \quad (3.7)$$

$$\phi_{\text{AlAl}}(r) \rightarrow \phi_{\text{AlAl}}(r) - 2g_{\text{Al}}\rho_{\text{Al}}(r) \quad (3.8)$$

これらの変形は、合わせ込みにおいて、単元系の物性を変えることなく、異種原子間の 2 体ポテンシャル関数の形状のみを変える。変形に用いられる 3 個の変数 s_{Al} , g_{Ni} , g_{Al} は追加のフィッティングパラメータとして用いることができる。これにより、二元系ポテンシャル関数の合わせ込みに用いられるフィッティングパラメータは 15 個となる。

3.3 合わせ込む物性値

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 2.5.1 節の **Optional Fitting Data** に相当する。単元系ポテンシャルについて、熱膨張率の合わせ込みには実験値^[14]を用いた。

二元系ポテンシャルの開発について、Purja らが、第一原理計算により得られた複数の仮想的な結晶構造の形成エネルギーを合わせ込むことで、複数の結晶構造への移植性を得る手法を提案している^[13]。

本研究では、Ni と Al の単元系ポテンシャルを用いて二元系ポテンシャルを作成した。Ni と Al はどちらも FCC 構造をとるが、Ni-Al 二元系は複数の結晶構造をとる。二元系ポテンシャルを作成した際の汎用性を得るため、単元系ポテンシャル作成において、FCC 構造だけでなく、BCC 構造についても合わせ込みを行った。二元系ポテンシャルの作成においては、Purja らの提案に基づき、実際に存在する構造と仮想的な構造を含む複数の結晶構造について、合わせ込みを行うこととした。具体的に、実際に存在する構造として L1₂-Ni₃Al(FCC) と B2-NiAl(BCC)を、仮想的な構造として、L1₂-NiAl₃(FCC)と L1₀-NiAl(FCC)について合わせ込みを行った。

Standard Fitting Data として、実際に存在する構造については、凝集エネルギー、格子定数、体積弾性率、弾性定数と、平衡点まわりの体積-エネルギー曲線を選択した。

これらの値について、実験値が存在するものは実験値^{[12][15]}を、実験値が存在しないものは第一原理計算により算出した値を合わせ込みに用いた。具体的に、実在する構造の凝集エネルギー、格子定数、体積弾性率と弾性定数については実験値を用い、体積-エネルギー曲線と仮想的な構造の格子定数については第一原理計算による値を用いた。

3.4 ポテンシャルパラメータの合わせ込み

kPot による合わせ込みでは, あるひとつのパラメータセットに対して, MD による物性値が算出され, 参照用の物性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. これを繰り返すことで, はじめ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. 得られたパラメータセットによる原子間ポテンシャルが, 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, 合わせ込みで得られた原子間ポテンシャルを用いて MD により熱膨張率を算出し, 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と参照値ごとの重みを変更して合わせ込みを行う. 単元系については中田の提案したパラメータを出発点として用いた.

3.4.1 物性値の計算

2 章で説明した手法を用いて, ある 1 つのパラメータセットによる原子間ポテンシャルから各物性値を算出した.

基本物性は, オープンソースである LAMMPS^[16]を使用した MD 計算で算出した.

単元系について, 熱膨張率は, 2.4.3 節で説明した解析的な手法によって 100K ごとの値を算出し, 参照値との比較に用いた. 合わせ込んだ熱膨張率の温度領域を Table 3.1 に示す.

体積-エネルギー曲線は, MD で格子長を平衡点での格子長の 90% から 110% まで変化させたときのエネルギー変化を, 第一原理計算による値と比較した.

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

Metal	Ni	Al
Temperature range	400~1000K	400~700K

3.4.2 最適化

kPot 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, ある個体の適応度を示すための評価関数が必要となる. ある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算出された値を y_k , 参照値を 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, この適応度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.

$$D = \sum_k w_k (y_k - y_k^*)^2 \quad (3.9)$$

Table 3.2 : Settings in GA.

ポテンシャル関数形	単元系	二元系
世代数	20~200	
個体数	8000	
フィッティングパラメータ数	11	15

各物性値に対して用意される係数 w_k を目的に応じて変更することで, GA における適応度が変化する.

本研究で GA の出発点とした単元系原子間ポテンシャルパラメータセットは, FCC 結晶構造についてのみ合わせ込まれたものであった. そこで, まず, BCC 結晶構造に対する適応度を高めるため, BCC 結晶構造の体積-エネルギー曲線に大きな重みを与えて合わせ込みを行った. その後, 各構造で参照値とのずれが同程度になるように, 重みを揃えて合わせ込みを行った.

Ni-Al 二元系について, まず, 実在する結晶構造の平衡点での物性を合わせ込んだ. 得られた原子間ポテンシャルでは高温での熱膨張が再現されなかったため, 次に, FCC 構造の結晶について体積-エネルギー曲線を合わせ込みに用いた. 得られた原子間ポテンシャルは, FCC 構造である $L1_2$ -Ni₃Al の熱膨張をよく再現したが, BCC 構造の B2-NiAl については熱膨張率が合わないままであった. 最後に, BCC 構造の結晶について同様に体積-エネルギー曲線を合わせ込んだ. 得られたポテンシャルは NiAl の熱膨張をよく再現した.

3.5 MD による熱膨張率の算出

得られた原子間ポテンシャルを用いて, LAMMPS を使用した MD 計算により, 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.

次に, MD 計算で求めた格子長から熱膨張率を求めた. MD 計算で得られる温度と格子長のデータは離散的なので, 式(3.11)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 , 熱膨張率を α_i と表す.

$$\alpha_i = \frac{1}{L_i} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (3.10)$$

$$= \frac{1}{L_i} \frac{L_{i+1} - L_{i-1}}{T_{i+1} - T_{i-1}} \quad (3.11)$$

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

Metal	Ni / Al / Ni ₃ Al / NiAl
Temperature	100~1200 K
Pressure	0 bars
Ensemble	NTP ensemble (isotropic)
Number of total steps	10000 steps
Timestep size	1 fs
Potential	GEAM (2001) ^[8] / GEAM(Nakata) ^[6] / Fitted potential

第4章 作成されたポテンシャルと熱膨張率

Ni-Al 二元系の原子間ポテンシャルを開発するため、Ni, Al の金属単元系について合わせ込みを行い、得られた単元系ポテンシャル関数を用いて、Ni-Al 二元系について合わせ込みを行った。作成された原子間ポテンシャルから、基本物性と熱膨張率を算出した。作成された原子間ポテンシャルについて、物性の再現性と関数形状を議論する。

開発した原子間ポテンシャルとの比較対象として、2001 年に提案された GEAM ポテンシャル^[8]と、中田が提案した、単元系の高温域での熱膨張を合わせ込んだ GEAM ポテンシャル^[6]を用いた。そのポテンシャルをそれぞれ GEAM(2001), GEAM(Nakata)とよぶこととする。

4.1 合わせ込み結果

4.1.1 ポテンシャルパラメータ

合わせ込みの結果、Ni 単元系、Al 単元系、Ni-Al 二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 4.1, 4.2 に示す。単元系については、比較のため、GEAM(2001)と GEAM(Nakata)のポテンシャルパラメータも示した。

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 $\phi_{\text{NiNi}}(r)$ 、部分電子密度 $f_{\text{Ni}}(r)$ 、埋め込み関数 $F_{\text{Ni}}(\rho)$ を Fig. 4.1 に示す。 r は原子間距離、 ρ は背景電子密度である。ここで、それぞれの関数形状を以前提案されたものと比較するため、式(3.12)~(3.16)の変形を取り除いた。この変形は、単元系の物性に影響を及ぼさない^[13]。

同様に、Al 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 $\phi_{\text{AlAl}}(r)$ 、部分電子密度 $f_{\text{Al}}(r)$ 、埋め込み関数 $F_{\text{Al}}(\rho)$ を Fig. 4.2 に示す。

Ni-Al 二元系について、2 体ポテンシャル関数 $\phi_{\text{NiAl}}(r)$ を Fig. 4.3 に示す。比較のために、同種原子間の 2 体ポテンシャル関数 $\phi_{\text{NiNi}}(r)$ 、 $\phi_{\text{AlAl}}(r)$ を示した。

Table 4.1 : Potential parameters for Ni and Al systems.

Parameter s	Ni			Al		
	GEAM (2001) ^[6]	GEAM (Nakata)	Fitted	GEAM (2001) ^[6]	GEAM (Nakata)	Fitted
r_e^*	2.488746	2.498005	2.512544582	2.886166	2.885707	2.869162711
$\frac{f_e^*}{\rho_e}$	0.071718	0.062552	0.062486009 8	0.068835	0.059021	0.059374806 71
α^*	8.029633	8.469884	8.499832615	6.942419	6.779138	6.867407768
β^*	4.282471	4.617352	4.8424629	3.702623	4.002623	4.042344553
A^*	0.439664	0.437749	0.459726549 3	0.251519	0.246435	0.263558593 7
B^*	0.632771	0.647029	0.686453536 9	0.313394	0.288721	0.291529640 1
λ^*	0.826873	0.821588	0.802810974 6	0.790264	0.805674	0.803536958 9
κ^*	0.413437	0.458902	0.510648310 91	0.395132	0.424111	0.460051649 15
F_{n0}	-2.69163	-2.69387	-2.697758	-2.80976	-2.81093	-2.818756
F_{n1}	-0.09821	-0.0707	-0.035184	-0.23575	-0.22223	-0.173756
F_{n2}	0.307089	0.21741	0.144521	0.721518	0.681514	0.703227
F_{n3}	-2.28633	-2.40576	-2.518054	-1.85249	-1.90718	-1.941774
F_0	-2.7	-2.7	-2.7	-2.83	-2.83	-2.83
F_1	0	0	0	0	0	0
F_2	0.34524	0.245401	0.159595	0.850336	0.799742	0.77776
F_3	-0.17733	-0.12501	-0.072552	-0.32957	-0.31895	-0.354188
F_e	-2.70002	-2.70005	-2.700196	-2.83003	-2.83003	-2.830001
η^*	0.50986	0.432818	0.356857835 5	0.779208	0.755856	0.742300469
$T_n = \frac{\rho_{n*}}{\rho_e}$	0.85	0.847785	0.884474084 8	0.85	0.85	0.882849657 7
$T_o = \frac{\rho_{o*}}{\rho_e}$	1.15	1.2	1.328255335	1.15	1.15	1.066397157
$Rcut$	6.5	6.5	6.5	6.7	6.7	6.7

*:fitting parameters

Table 4.2 : Interatomic potential parameters for the Ni-Al system.

Parameters	Fitted
f_e^{Ni}	0.1816992035
f_e^{Al}	0.4306383926
a_1	1.087652858
a_2	1.090003097
b_1	0.0617958843
	1
b_2	-0.1175447477
c_1	1.157756927
c_2	1.045001927
r_1	0.1733109177
r_2	-0.1605692028
r_c	6.268270035
h	0.0100680804
	4
s^{Al}	0.7007208226
g^{Ni}	-0.8534320145
g^{Al}	-0.2922125076

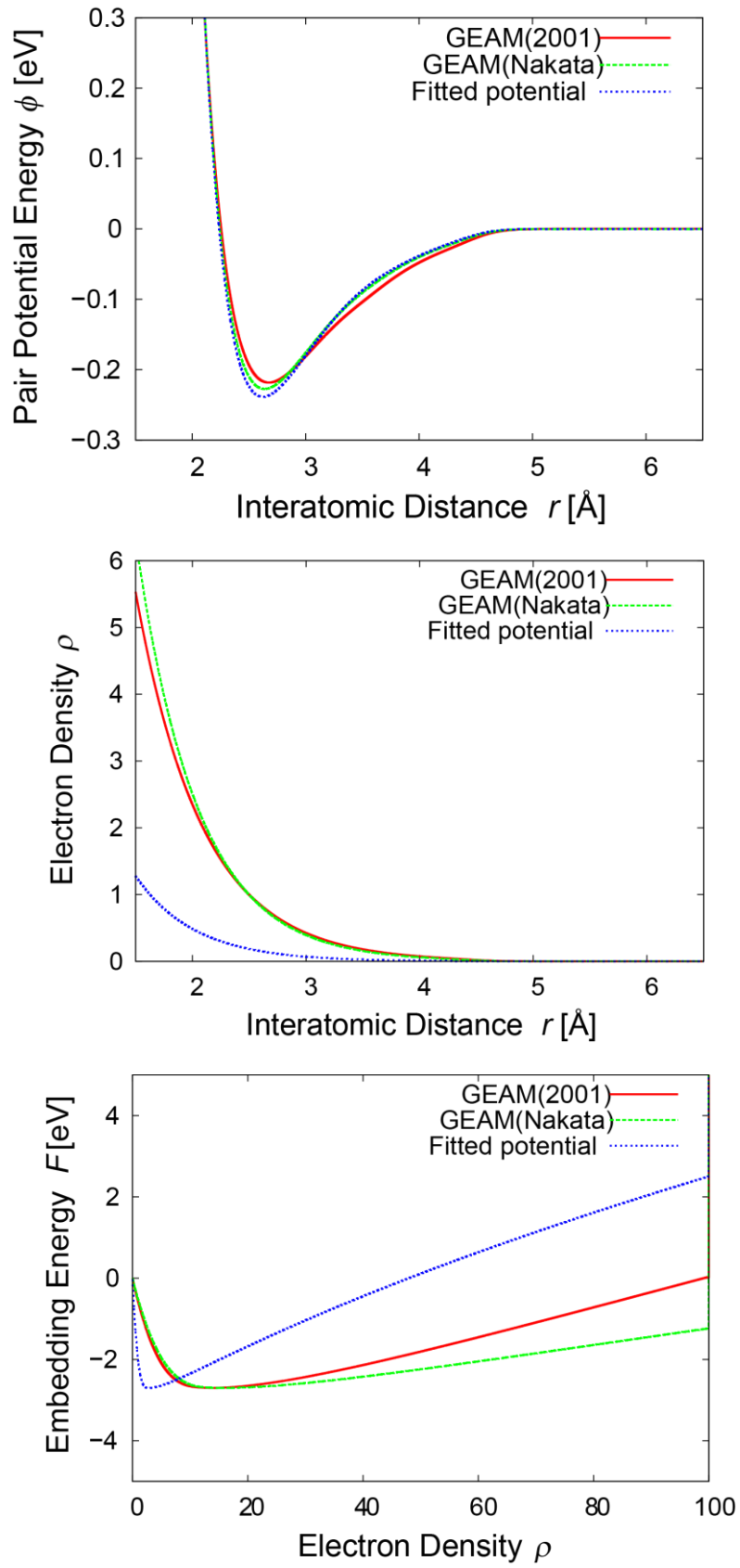


Figure 4.1 : GEAM(2001), GEAM(Nakata), and Fitted potential functions of Ni.

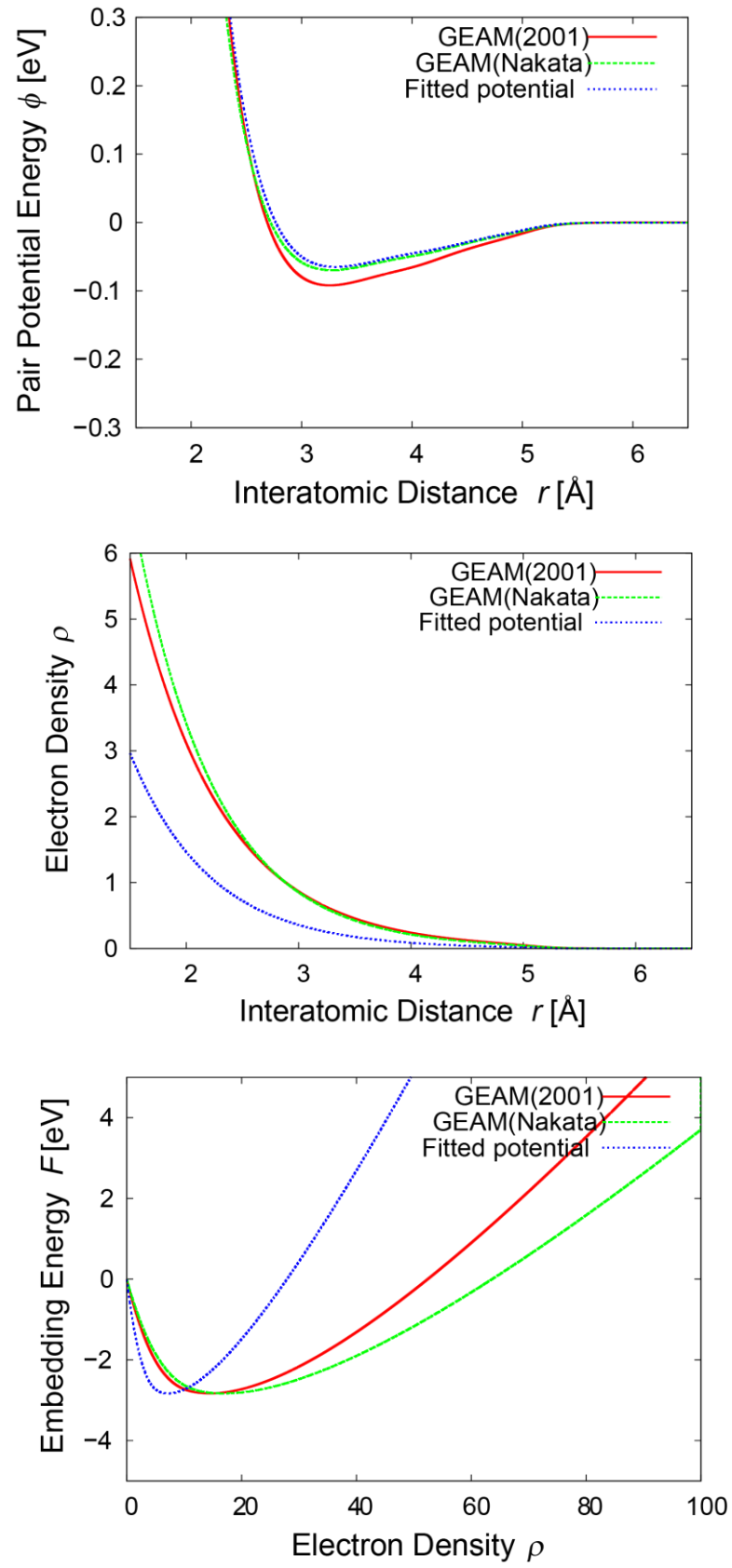


Figure 4.2 : GEAM(2001), GEAM(Nakata), and Fitted potential functions of Al.

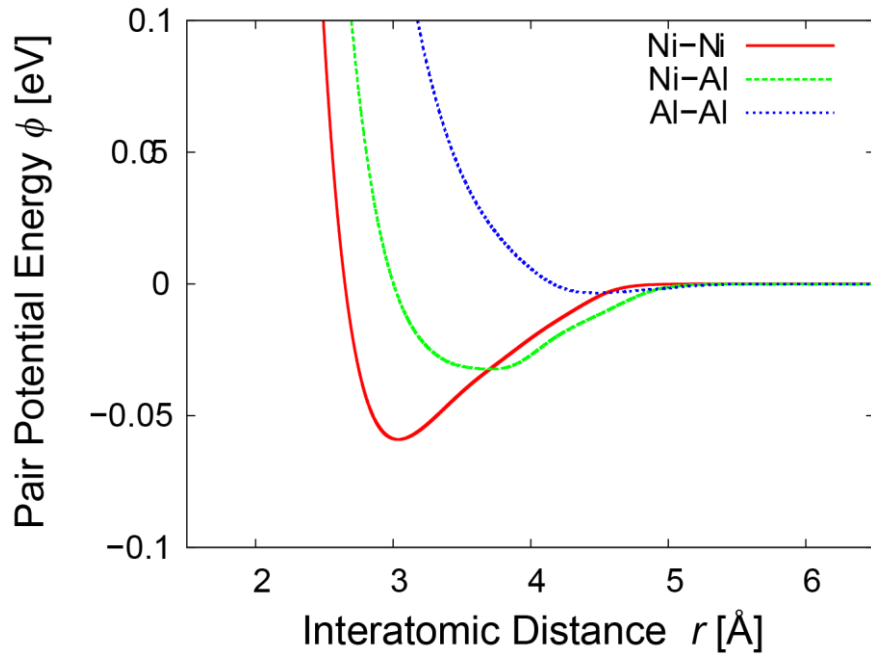


Figure 4.3 : ϕ as a function of interatomic distance.

4.1.1 基本的物性の再現性

Ni, Al 単元系 FCC 結晶, $L1_2$ -Ni₃Al(FCC)と $B2$ -NiAl(BCC)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実験値を Table 4.3-4.5 に示す.

単元系について, GEAM(Nakata)から算出された物性と比較するとやや再現性が劣るが, 実験値との最大誤差は, 格子長で 0.3%, 凝集エネルギーで 3.2%程度である. 本研究では, 平衡点まわりでのエネルギー変化を合わせ込んだため, GEAM(Nakata)と比較して, 平衡点での合わせ込みの重みが相対的に小さくなった.

二元系について, 実験値との誤差は, 格子長で 1.1%, 凝集エネルギーで 2.2%に収まった. 体積弾性率と格子定数では, 最大で 18%程度の誤差が生じているが, これは合わせ込みの際に格子長や凝集エネルギーよりも重みを小さくしたことによる.

本研究で用いたポテンシャル関数形で合わせ込みを行うことにより, 基本的物性を再現する二元系原子間ポテンシャルを開発することが可能であると示された.

Table 4.3 : Material properties for Ni.

Material property	Exp.	GEAM (2001)	GEAM (Nakata)	Fitted
Lattice Constant [$\text{\AA}$]	3.52	3.52	3.52	3.51483
Cohesive Energy [eV/atom]	-4.44	-4.45	-4.44	-4.4967965 29
Bulk Modulus [GPa]	180.4	184.9	180.4	175.346010 6
C_{11} [GPa]	246.5	259.8	238.3	235.076571 6
C_{12} [GPa]	147.3	149.8	145.9	148.304509 8
C_{44} [GPa]	124.7	120.8	126.8	132.540382 7

Table 4.4 : Material properties for Al.

Material property	Exp.	GEAM (2001)	GEAM (Nakata)	Fitted
Lattice Constant [$\text{\AA}$]	4.05	4.08	4.05	4.06589264 3
Cohesive Energy [eV/atom]	-3.36	-3.58	-3.36	-3.2558168 58
Bulk Modulus [GPa]	79.0	15.6	79.0	89.7736052 4
C_{11} [GPa]	114.0	123.1	102.3	109.313739 8
C_{12} [GPa]	61.9	77.9	66.7	80.0132743
C_{44} [GPa]	31.6	36.4	32.6	32.5606541 2

Table 4.5 : Material properties for Ni₃Al and NiAl.

Material property	NiAl-Exp.	NiAl-Fitted	Ni ₃ Al-Exp.	Ni ₃ Al-Fitted
Lattice Constant [$\text{\AA}$]	2.88	2.88288	3.57	3.532515
Cohesive Energy [eV/atom]	-4.50	-4.5268882 93	-4.62	-4.7254924 91
Bulk Modulus [GPa]	156.0	134.072687 7	182.0	153.285141 7
C ₁₁ [GPa]	199.0	162.921605 9	230.0	247.830638 4
C ₁₂ [GPa]	137.0	161.379746 9	149.0	166.185078 6
C ₄₄ [GPa]	116.0	119.951240 8	132.0	127.668691 8

4.1.2 熱膨張率の再現性

Ni 単元系, Al 単元系, L1₂-Ni₃Al と B2-NiAl 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熱膨張率と実験値を Fig. 4.4-4.7 に示す. MD による熱膨張の算出手法については 3.5 節で述べた. 比較のため, GEAM(2001)と GEAM(Nakata)を用いて算出した値も示した.

単元系について, Ni, Al とともに, 高温での熱膨張率の再現性が向上している. Ni について, 400K 以下での熱膨張率は実験値と差が生じている. これは, MD では量子的効果の影響が強くなる低温での熱膨張の再現は難しく, また, 熱膨張率を 400K 以上で合わせ込んだことによる. Al について, Fig. 4.5 に示すように, GEAM(Nakata)では高温になるにつれ実験値との差が大きくなっていたが, 開発したポテンシャルでは高温でも熱膨張率の値が抑えられている.

二元系について, 既存のポテンシャルでは Ni₃Al と NiAl の熱膨張率を再現できていなかったが, 開発したポテンシャルから算出した熱膨張率は実験値とよく一致した. 本研究で, 二元系の熱膨張率は直接合わせ込まれていないが, Ni₃Al と NiAl の平衡点まわりでのエネルギー曲線を合わせ込むことで, 熱膨張率をよく再現する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.

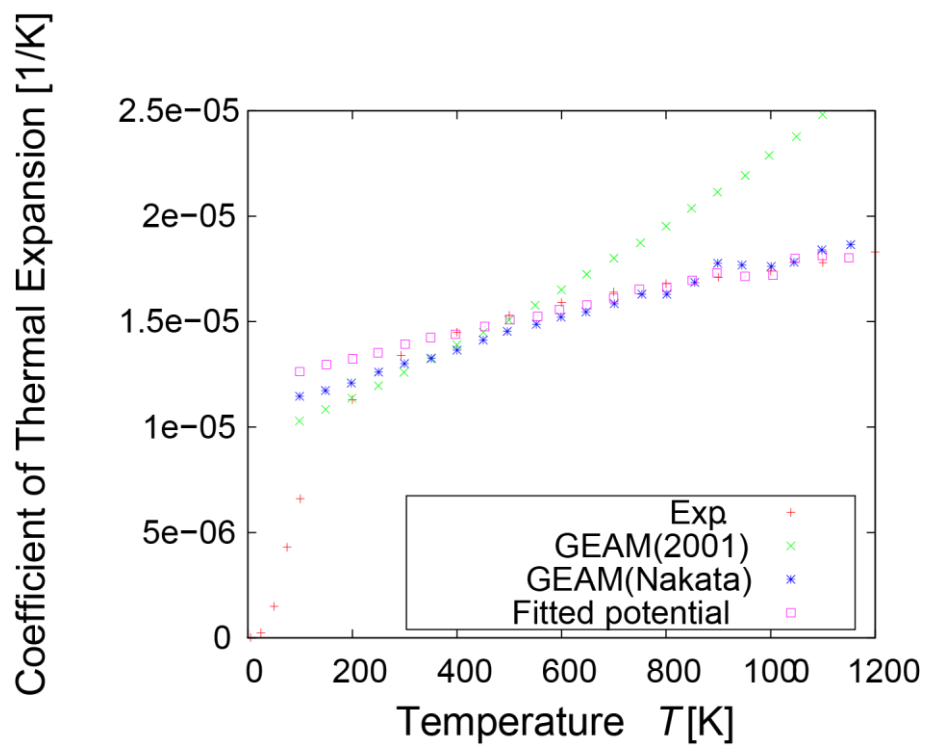


Figure 4.4 : Coefficient of thermal expansion as a function of temperature for Ni.

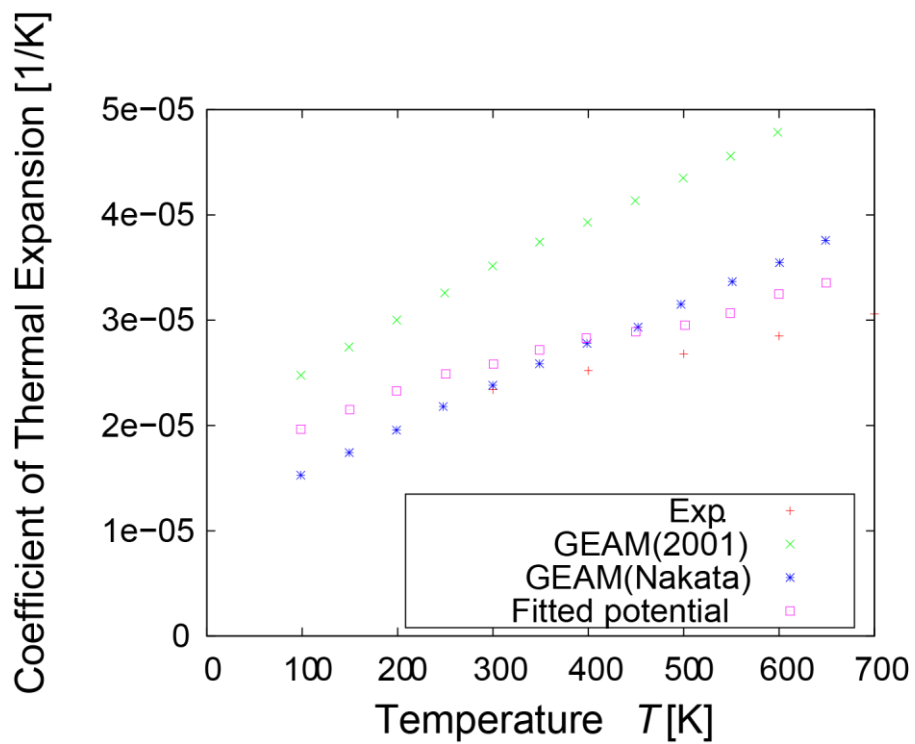


Figure 4.5 : Coefficient of thermal expansion as a function of temperature for Al.

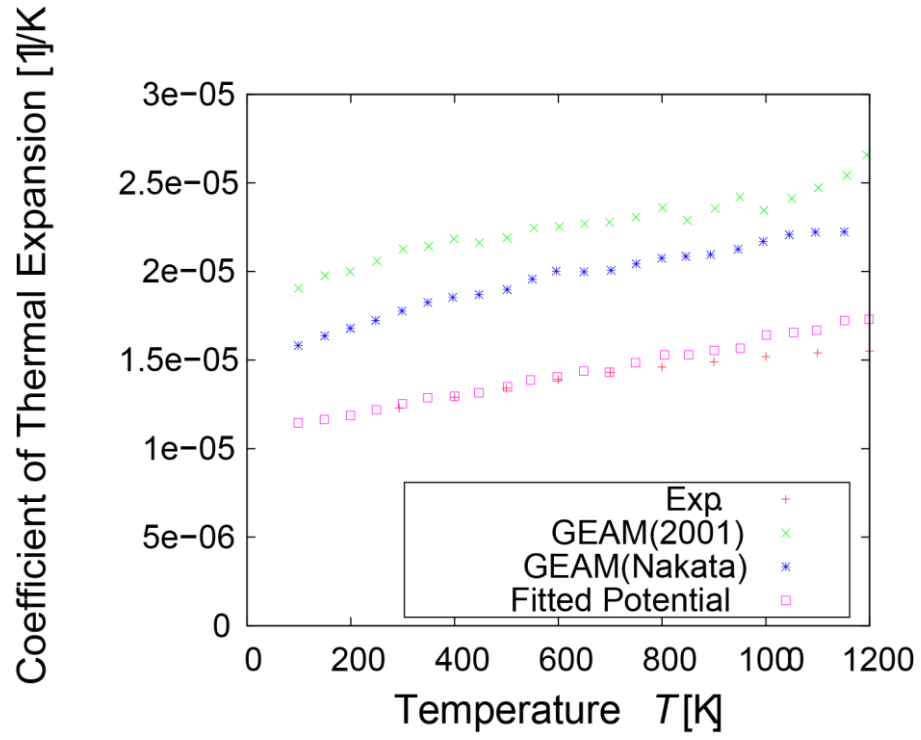


Figure 4.6 : Coefficient of thermal expansion as a function of temperature for Ni_3Al .

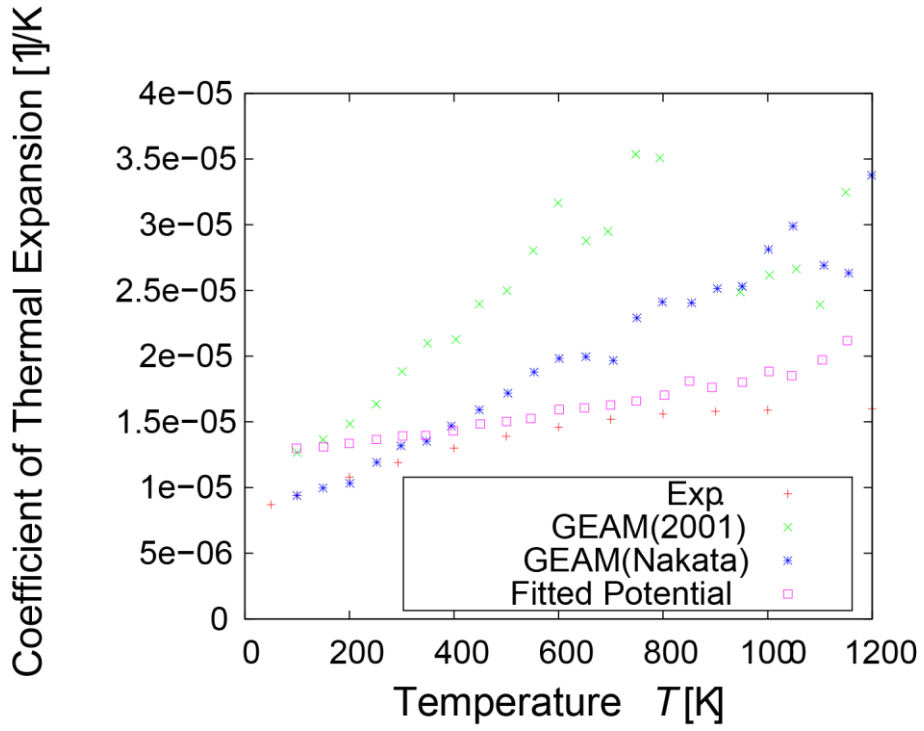


Figure 4.7 : Coefficient of thermal expansion as a function of temperature for NiAl .

MD で算出した Ni_3Al の融点を Table 4.6 に示す. 融点は合わせ込まれていないが, 実験値との誤差は 5.4%程度で, よく再現されている.

Table 4.6 : Melting point of Ni_3Al .

Ni_3Al	Experiment	MD
Melting Point [K]	1645	1735

4.2 既存ポテンシャルとの比較

開発した原子間ポテンシャルの関数形状を, 中田が提案した原子間ポテンシャルと比較する. 中田が提案した原子間ポテンシャルは, FCC 構造の平衡点での物性値と熱膨張率を合わせ込んで作成された. 本研究では, それらに加えて, FCC 構造と BCC 構造について, 格子長を平衡格子長の 90%から 110%まで伸縮させたときのエネルギー変化を第一原理計算の値と比較し, 合わせ込みに用いた.

2 章で述べたように, EAM ポテンシャルでは, 系のエネルギーが, 背景の電子密度による結合を表現する埋め込み関数 F と, 2 体間ポテンシャル関数 ϕ で表される. 2 つの原子間ポテンシャル, GEAM(Nakata) と Fitted potential について, 多体間項 F と二体間項 ϕ を比較し, 議論する.

4.2.1 多体間項と二体間項

単元系において比較を行うため, 本研究で開発した Fitted potential の部分電子密度 $f(r)$ と埋め込み関数 $F(\rho)$ を GEAM(Nakata) に合わせ変換を施した. Ni 単元系について, Fitted potential と GEAM(Nakata) の $f(r)$ と $F(\rho)$ を Fig. 4.8 に示す. 多体間項の関数形状は, よく似ていることがわかる.

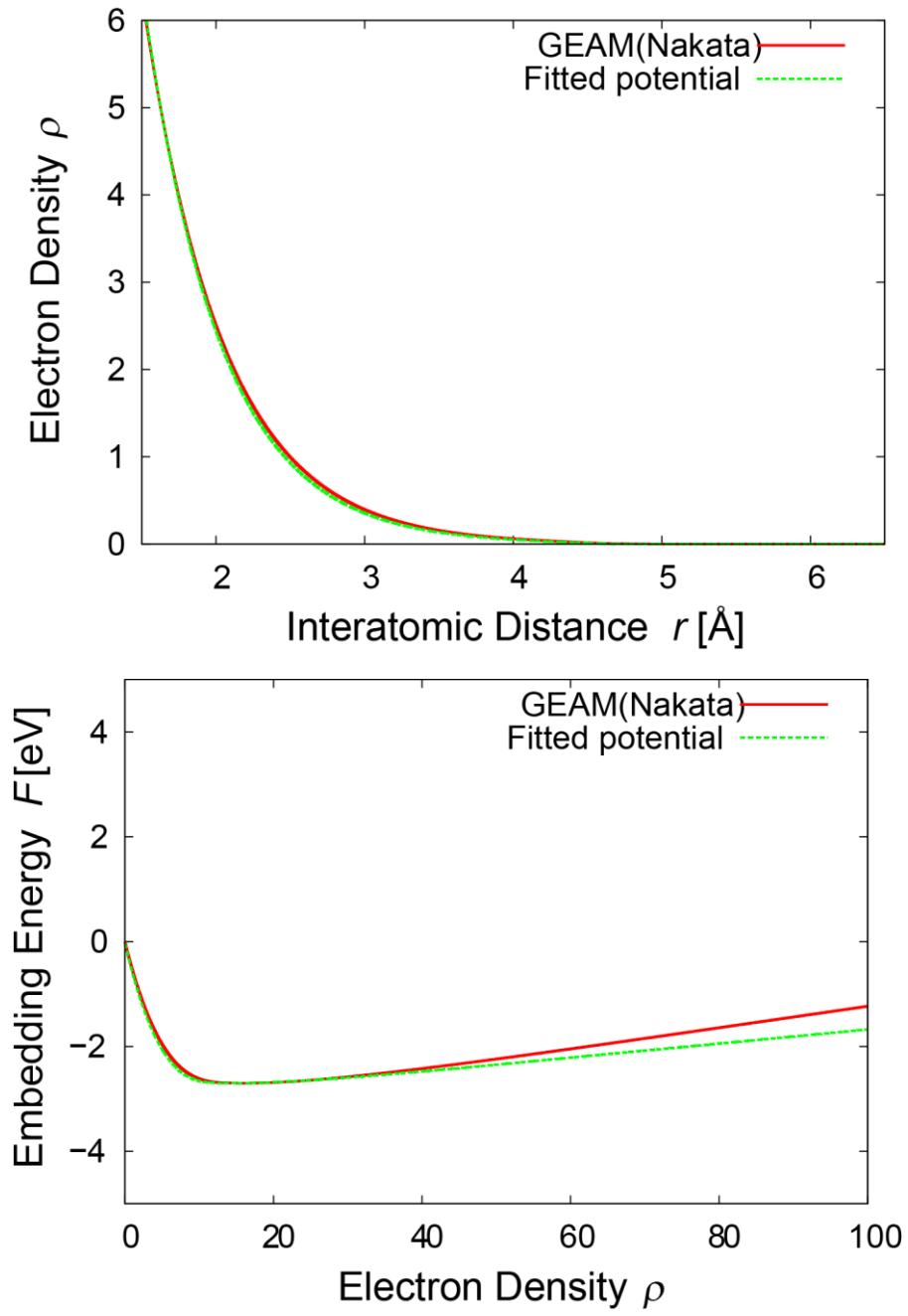


Figure 4.8 : GEAM(Nakata), and Fitted potential $f(r)$ and $F(\rho)$ of Ni.

多体間項 F と二体間項 ϕ は原子間距離 r の関数として表すことができる. FCC 構造における第 1 近接原子間距離を 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 4.7 に示す. 以降, 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.

Table 4.7: 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	$\sqrt{2}R$	$\sqrt{3}R$	$2R$	$\sqrt{5}R$

格子長が変化したとき, 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(2.3)における 2 体ポテンシャル関数 $\phi(r)$ 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. 近接原子の個数から, ある原子 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,

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

と表わせる. 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(2.2)のように和をとって,

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

と表わせる. 式(2.1), (2.2)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 単元系について, 中心原子から第 5 近接原子までを考慮した 2 体ポテンシャル関数 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. 4.9 に, E , ϕ , F を, 開発したポテンシャルと既存のポテンシャルを比較する形で示す.

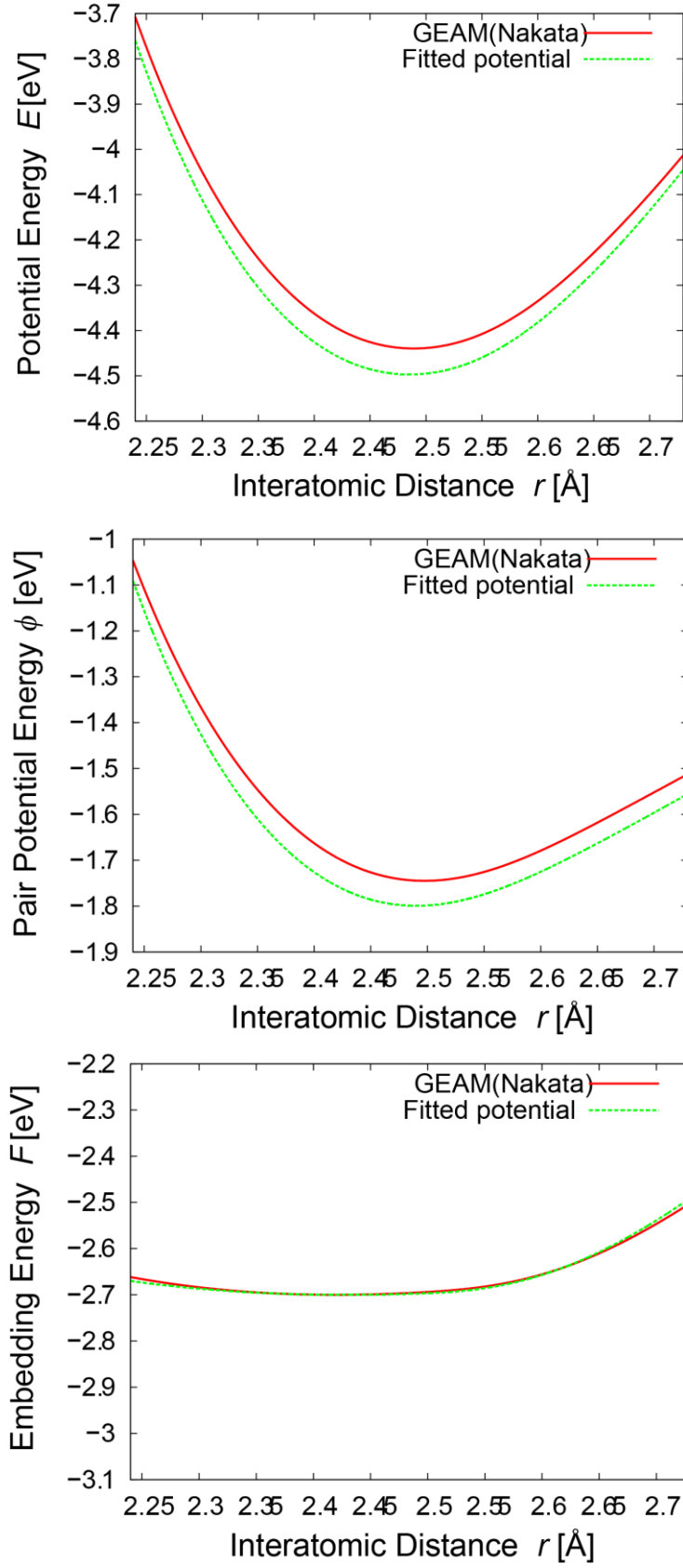


Figure 4.9 : Interatomic potential functions of GEAM (Nakata) and fitted potential for Ni.

Ni の再安定構造における平衡原子間距離はおよそ $2.49\text{\AA}$ 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 の差は、主に 2 体ポテンシャル関数 ϕ によるものであり、埋め込み関数 F に関してはほぼ一致している。

本研究で、平衡点の物性だけでなく、そのまわりでのエネルギー変化を合わせ込みに用いた結果、多体間項 F は変わらず、二体間項 ϕ が変化した。

4.2.2 二体間項の比較

中田が提案した単元系ポテンシャル関数と、本研究で開発した単元系ポテンシャルについて、2 体ポテンシャル関数 ϕ の形状を比較する。Fig. 4.10 に Ni 単元系の 2 体ポテンシャル関数 $\phi_{\text{NiNi}}(r)$ の 1 階および 2 階微分を示す。Fig. 4.11 に Al 単元系の 2 体ポテンシャル関数 $\phi_{\text{AlAl}}(r)$ の 1 階および 2 階微分を示す。原子間ポテンシャルの、平衡点での値(0 階微分)は凝集エネルギーに、1 階微分は格子定数に、2 階微分は体積弾性率と弾性定数にそれぞれ関係している。

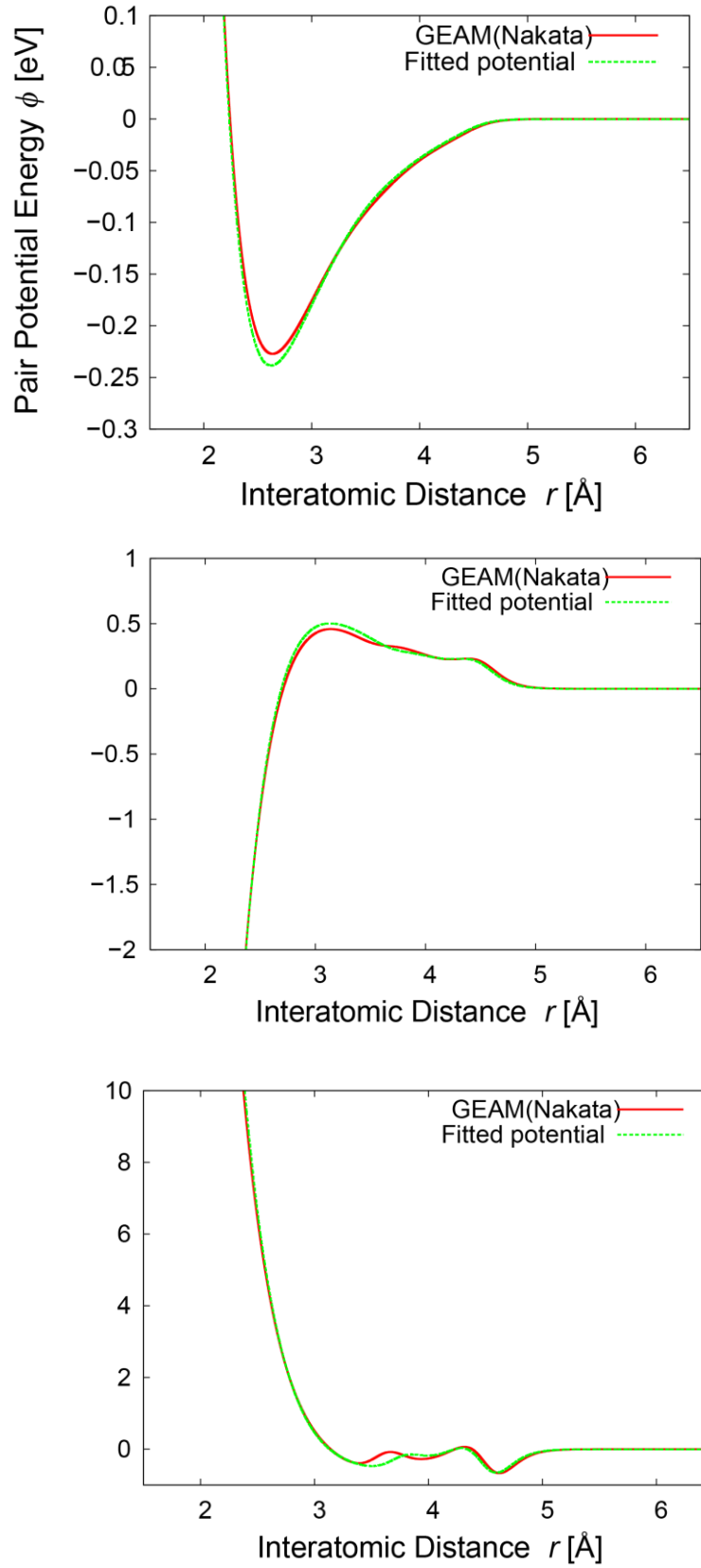


Figure 4.10 : Pair Potential Energy, 1st order differential, and 2nd order differential for Ni.

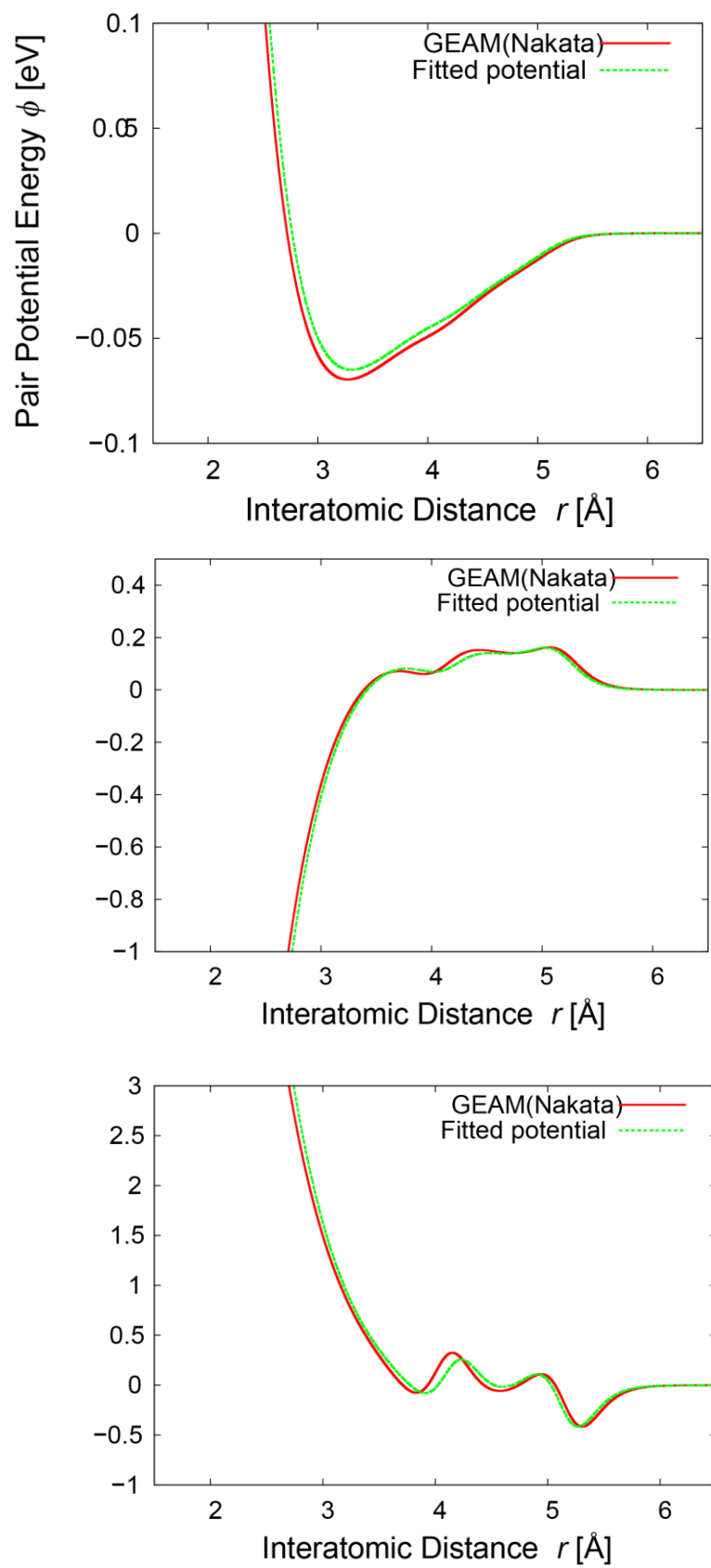


Figure 4.11 : Pair Potential Energy, 1st order differential, and 2nd order differential for Al.

FCC と BCC の近接原子の距離と個数の関係を Table 4.8 に示す.

Ni 単元系と Al 単元系について, FCC 構造と BCC 構造の平衡点での近接原子の距離と, エネルギー変化を合わせ込む際に伸縮させたときの原子間距離の範囲を Table 4.9 に示す. GEAM(Nakata)では, FCC 構造の平衡点での物性が合わせ込まれた. この合わせ込みでは, 各近接原子の平衡原子間距離で, ポテンシャル関数の値(0 階微分), 1 階, および 2 階微分が決定されたものと考えられる. 一方, Fitted potential では, FCC 構造と BCC 構造の平衡点まわりでのエネルギー変化を合わせ込んだ. これにより, より幅広い原子間距離について考慮されたポテンシャル関数が作成されたと考えられる. 実際に, Ni について, FCC 構造の, 平衡点での第 1 近接距離(2.49 Å), 第 2 近接距離(3.52 Å), および第 3 近接距離(4.31 Å)付近で 2 つのポテンシャルは近い値をとり, その間で差が生じている. Al についても同様の傾向が見られる. 複数の結晶構造について, 格子長を変化させたときのエネルギー変化を合わせ込むことで, 様々な原子間距離に対応できる 2 体ポテンシャル関数が得られたといえる.

Table 4.8 : Distribution of neighboring atom in FCC and BCC crystal.

距離	0	1	$\sqrt{2}$	3	2	$\sqrt{5}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{7}$	$\sqrt{8}$
FCC	1	12	6	24	12	24	8	48	6
BCC	1	0	0	8	6	0	0	0	12

Table 4.9 : Interatomic distance of neighbor atoms for FCC and BCC crystal of Ni and Al.

Crystal		Ni		Al	
		平衡原子間 距離[Å]	Used for fitting[Å]	平衡原子間 距離[Å]	Used for fitting[Å]
FCC	第 1 近接	2.49	2.24 ~ 2.73	2.86	2.58 ~ 3.15
	第 2 近接	3.52	3.17 ~ 3.87	4.05	3.65 ~ 4.45
	第 3 近接	4.311	3.88 ~ 4.74	4.96	4.47 ~ 5.46
	第 4 近接	4.98	4.48 ~ 5.47	5.73	5.16 ~ 6.30
BCC	第 1 近接	2.42	2.18 ~ 2.66	2.81	2.54 ~ 3.09
	第 2 近接	2.79	2.52 ~ 3.07	3.25	2.93 ~ 3.57
	第 3 近接	3.94	3.56 ~ 4.34	4.59	4.14 ~ 5.05
	第 4 近接	4.63	4.82 ~ 5.88	6.22	5.60 ~ 6.84

4.3 Ni-Al 二元系の 2 体間ポテンシャルと熱膨張率

本研究で開発した Ni-Al 二元系ポテンシャルの, 異種原子 2 体間ポテンシャル関数 $\phi_{\text{NiAl}}(r)$ の 1 階および 2 階微分を Fig. 4.12 に示す. FCC 構造の $\text{L1}_2\text{-Ni}_3\text{Al}$ と, BCC 構造の B2-NiAl について, 各近接距離, 合わせ込み範囲, および各近接距離における近接する原子の種類を Table 4.10 に示す.

Ni_3Al と NiAl の平衡点まわりの合わせ込みにおいて, Ni 原子と Al 原子がとりうる原子間距離は, Ni_3Al の第 1 近接距離と第 3 近接距離, また, NiAl の第 1 近接距離と第 4 近接距離である. したがって, Ni 原子と Al 原子の間の 2 体間ポテンシャル関数 $\phi_{\text{NiAl}}(r)$ は, それらの近接距離の 90% から 110% の点についてそれぞれ合わせ込まれたとみることができる. ここで, Ni_3Al の第 1 近接距離と NiAl の第 1 近接距離はほぼ等しいため, 2 種類の結晶構造の合わせ込みが互いに干渉しあう. Fig. 4.12 で灰色に示した, Ni_3Al の第 3 近接距離周辺 (3.94 ~ 4.80 Å) と, NiAl の第 4 近接距離周辺 (4.97 ~ 6.06 Å) で, $\phi_{\text{NiAl}}(r)$ の 2 階微分の曲線に大きな凹みができている. これは, 2 体間ポテンシャルを平衡原子間距離周辺で合わせ込むことで, 各構造の熱膨張率が独立に変化したことを表わす.

したがって, 各構造について, 2 体間ポテンシャルの特定の点が物性を左右すると考えることができる. ここから, 幅広い原子間距離について 2 体間ポテンシャルを合わせ込むことで, 様々な構造に対応できるポテンシャルを作成することが可能であると予測される. 本研究で開発した原子間ポテンシャルは, Ni_3Al と NiAl について高温物性をよく再現した. 一方で, 2 体間ポテンシャルの 2 階微分の曲線は, 合わせ込まれていない領域で滑らかでない, 今回合わせ込みに用いられなかった距離についても考慮することでポテンシャルの汎用性を向上させることができると考えられる.

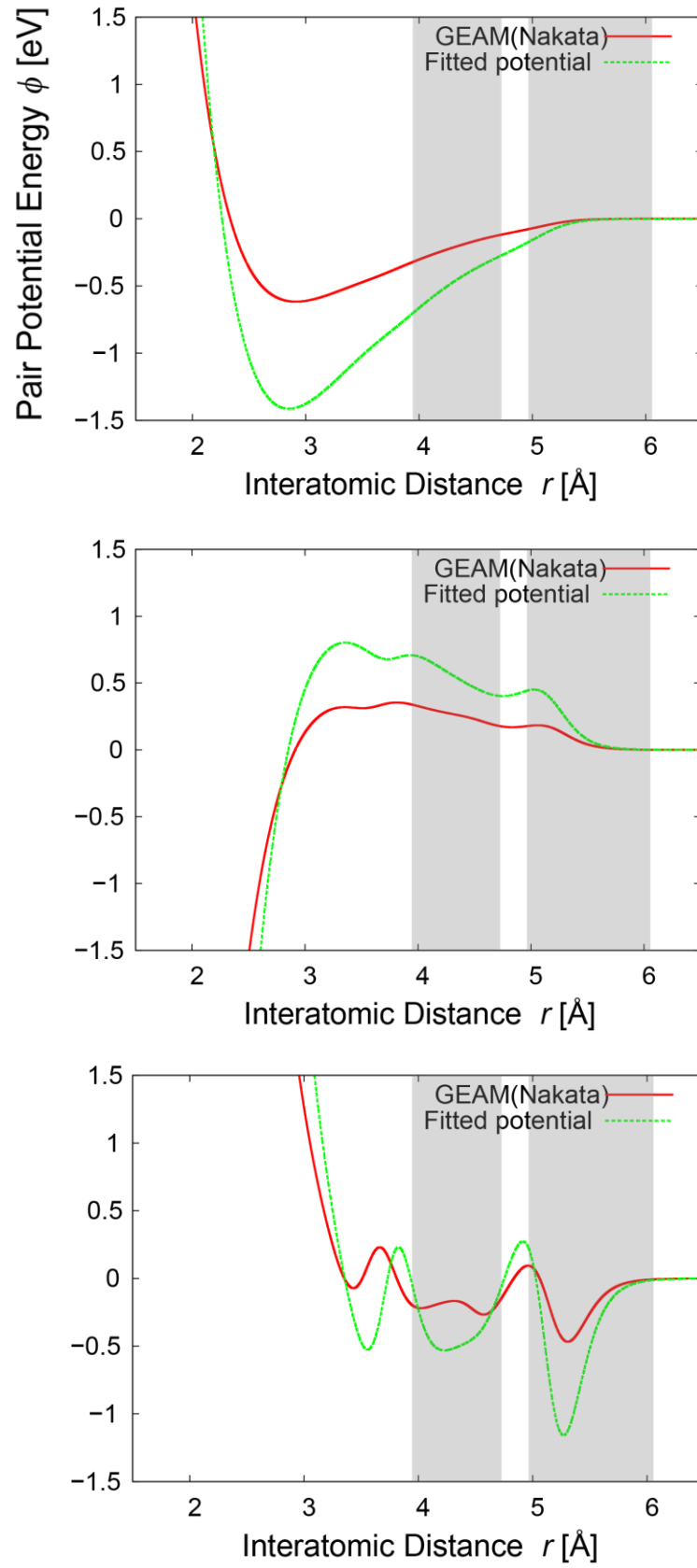


Figure 4.12 : Pair Potential Energy, 1st order differential, and 2nd order differential for Ni-Al.

Table 4.10 : Interatomic distance and atomic species pairs of neighbor atoms for Ni₃Al and NiAl.

Crystal	L1 ₂ -Ni ₃ Al			B2-NiAl		
	平衡 原子間 距離[Å]	Used for fitting[Å]	Kinds of neighbor atoms	平衡 原子間 距離[Å]	Used for fitting[Å]	Kinds of neighbor atoms
第 1 近接	2.52	2.27 ~ 2.77	Ni-Al, Ni-Ni	2.49	2.25 ~ 2.74	Ni-Al
第 2 近接	3.57	3.22 ~ 3.92	Ni-Ni, Al-Al	2.88	2.60 ~ 3.16	Ni-Ni, Al-Al
第 3 近接	4.37	3.94 ~ 4.80	Ni-Al	4.07	3.67 ~ 4.48	Ni-Ni, Al-Al
第 4 近接	5.05	4.45 ~ 5.55	Ni-Ni, Al-Al	5.51	4.97 ~ 6.06	Ni-Al

第5章 結論

5.1 結論

本研究では、高温域における Ni 基合金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、高温域での熱膨張率を精度よく再現する原子間ポテンシャルが得られた。

単元系について、解析的に推定された熱膨張率と、体積を変化させたときのエネルギー変化を合わせ込むことで、汎用性の高い原子間ポテンシャルが得られることを示した。また、二体間項が合わせ込まれたことについて議論した。

二元系について、よく合わせ込まれた単元系ポテンシャルを用いて、体積を変化させたときのエネルギー変化を合わせ込むことで、熱膨張率を直接合わせ込まずとも、よく再現する原子間ポテンシャルが得られることを示した。合わせ込みの過程において、2種類の構造について、熱膨張率が独立に変化したことから、原子間ポテンシャルの、原子間距離に応じた点と熱膨張率の関係について議論することができた。様々な原子間距離について原子間ポテンシャルを合わせ込むことで、結晶構造をひとつひとつ合わせ込まずとも、汎用性の高いポテンシャルが得られることが示唆される。

5.2 課題と展望

本研究では、Ni-Al 二元系について原子間ポテンシャルの合わせ込みを行った。他の二元系の組や多元系についても同様に合わせ込むことができるか検証する必要がある。また、合わせ込みに直接用いられない構造について再現性を確認する必要がある。

単元系についてよく合わせ込まれた原子間ポテンシャルを用意すれば、新たに合金系特有のパラメータを追加し、幅広い原子間距離で合わせ込みを行うことで、合金系に適用可能な原子間ポテンシャルを作成できると考える。

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. B38, 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, p. 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] 中田達也, 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, 東京大学卒業論文, 2014.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.

- [11] Y. Mishin, Embedded-atom potential for B2-NiAl, Phys. Rev. B65, 224114, 2002.
- [12] Y. Mishin, Atomic modeling of the γ and γ' -phases of the Ni-Al system, Acta Materialia 52, 1451-1467, 2003.
- [13] G. P. Purja Pun, Y. Mishin, Development of an interatomic potential for the Ni-Al system, Philosophical Magazine Vol.89, 2009.
- [14] 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.
- [15] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics 7th edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1996.
- [16] Sandia National Labs, LAMMPS (large-scale atomic / molecular massively parallel simulator), <http://lammps.sandia.gov>.

謝辞

本研究を行うにあたり，多大なるご指導，ご助言を賜りました，泉聡志教授に厚く御礼申し上げます。

要所で研究内容に対するご指摘を賜りました，酒井信介教授には，大変感謝しております。研究テーマに関する相談など多大な協力をいただきました，高本さん，中田さんに深く感謝いたします。電力中央研究所の