

相変態過程における熱・力学的挙動の
微視的および巨視的解析

1998年9月

上原拓也

相変態過程における熱・力学的挙動の
微視的および巨視的解析

1998年9月

上原拓也

目次

1. 緒論	1
1.1 はじめに	1
1.2 相変態	2
1.2.1. 熱力学における相変態	2
1.2.2. 相変態の熱・力学	3
1.2.3. 分子動力的アプローチ	4
1.3 分子動力学法	6
1.3.1. 分子動力学法による計算機シミュレーション	6
1.3.2. 分子動力学法による相変態のシミュレーション	8
1.4 本研究の目的と構成	9
1.4.1. 本論文の目的	9
1.4.2. 本論文の構成	10
第1章の参考文献	11
2. 微視的シミュレーションの方法	17
2.1 緒言	17
2.2 分子動力学法	17
2.2.1. 運動方程式	17
2.2.2. 原子間力	18
2.2.3. Lennard-Jones ポテンシャル	19
2.3 温度の計算と制御	19
2.3.1. 温度の定義	19
2.3.2. Nosé-Hoover の方法	20
2.3.3. エネルギー付加による加熱方法	21
2.4 圧力の計算と制御	22
2.4.1. 圧力と応力の定義	22
2.4.2. Parrinello-Rahman の方法	22

2.5	数値計算の方法	23
2.5.1.	数値積分法	23
2.5.2.	初期条件	23
2.5.3.	計算の効率化	24
2.5.4.	無次元化	24
2.6	計算結果の解析	25
2.6.1.	計算データの整理	25
2.6.2.	構造の解析	26
2.6.3.	運動の解析	26
2.6.4.	熱力学関数の算出	27
2.7	結言	28
	第2章の参考文献	28
3.	溶融・凝固過程のシミュレーション	31
3.1	緒言	31
3.2	分子動力学モデル	32
3.3	温度・圧力一定の平衡状態における状態量の算出	33
3.3.1.	温度, 圧力制御による計算条件 (NpT アンサンブル)	34
3.3.2.	熱物性値の算出	34
3.3.3.	熱物性値の圧力依存性	37
3.4	温度・体積一定の平衡状態における状態量の算出	41
3.4.1.	温度, 体積一定の計算条件 (NVT アンサンブル)	41
3.4.2.	体積一定下での溶融	41
3.5	加熱による溶融シミュレーション	45
3.5.1.	速度スケーリング法による加熱	45
3.5.2.	エネルギー供給法による加熱シミュレーション	48
3.5.3.	加熱方法に関する考察	50
3.6	冷却による凝固シミュレーション	52
3.6.1.	計算条件と結果	52
3.6.2.	加熱・冷却によるヒステリシスループ	54
3.7	結言	55
	第3章の参考文献	55

4. 熱伝導と熱応力のシミュレーション	57
4.1 緒言	57
4.2 分子動力学モデル	58
4.3 定常熱伝導過程のシミュレーション	58
4.3.1 熱流束の計算	59
4.3.2 Fourier の法則の検証	59
4.3.3 熱伝導率の温度および圧力依存性	61
4.3.4 熱応力の発生	61
4.4 非定常熱伝導過程のシミュレーション	64
4.4.1 シミュレーション条件	65
4.4.2 温度制御による加熱と熱伝導	65
4.4.3 エネルギー供給による加熱と熱伝導	69
4.5 結言	76
第4章の参考文献	76
5. 応力負荷による固相変態	79
5.1 緒言	79
5.2 Lennard-Jones モデルにおける固体の結晶構造	80
5.2.1 固体の結晶構造	80
5.2.2 面心立方構造と体心立方構造	82
5.2.3 面心立方構造と六方稠密構造	82
5.2.4 Fcc, hcp および bcc におけるポテンシャルエネルギー	83
5.2.5 分子動力学シミュレーションのモデル	85
5.3 圧縮応力負荷による fcc-hcp 変態	87
5.3.1 圧縮負荷条件	87
5.3.2 応力負荷による構造の変化	87
5.3.3 温度一定下での構造変態	90
5.3.4 構造変態過程における原子の運動	92
5.3.5 ひずみ負荷による構造の変化	95
5.3.6 応力制御とひずみ制御による結果の比較	99
5.3.7 除荷過程	99
5.3.8 構造変化に及ぼす温度の影響	101

5.3.9.	本節のまとめ	103
5.4	引張り応力負荷による hcp-fcc 変態	103
5.4.1.	引張り負荷条件	103
5.4.2.	応力負荷による構造の変化	103
5.4.3.	ひずみ負荷による構造の変化	105
5.5	引張りによる fcc-hcp 変態のシミュレーション	108
5.5.1.	応力制御による fcc の引張り	109
5.5.2.	ひずみ制御による引張り	109
5.6	圧縮による hcp-fcc 変態	113
5.6.1.	応力制御による圧縮	113
5.6.2.	ひずみ制御による圧縮	115
5.7	加熱による構造相変態	119
5.7.1.	シミュレーション条件	119
5.7.2.	シミュレーション結果	119
5.8	結言	121
	第5章の参考文献	123
6.	現象論的熱伝導との関連性に関する考察	125
6.1	緒言	125
6.2	熱伝導方程式	125
6.2.1.	連成熱伝導方程式の導出	126
6.2.2.	溶融を伴う場合の解析法	127
6.2.3.	Fourier 数による無次元化	128
6.3	分子動力学シミュレーションとの比較	128
6.3.1.	熱伝導方程式の数値解	128
6.3.2.	分子動力学法との比較	129
6.4	熱伝導方程式のエネルギー表現	130
6.4.1.	エネルギーと温度	130
6.4.2.	均一加熱過程の計算例	132
6.4.3.	均一冷却の計算例	134
6.5	エネルギー伝導方程式	136
6.5.1.	熱伝導過程のエネルギー表現	136

6.5.2. シミュレーション結果	138
6.5.3. 分子動力学法による結果との比較	138
6.6 結 言	143
第6章の参考文献	143
7. 薄膜表面の溶融・凝固問題への適用	145
7.1 緒 言	145
7.2 光ディスクの概要	146
7.3 分子動力学法によるシミュレーション	147
7.4 溶融・凝固に関する基礎的計算	149
7.4.1. 融点の計算	149
7.4.2. 等温結晶化曲線	149
7.4.3. 結晶成長	152
7.5 加熱による薄膜表面の溶融	154
7.5.1. シミュレーションモデルと加熱条件	154
7.5.2. シミュレーション結果	157
7.5.3. 表面張力の計算	157
7.5.4. 表面形状変化の表面張力による考察	160
7.6 冷却による凝固過程	160
7.6.1. シミュレーション条件	160
7.6.2. 結晶化と非晶質化	163
7.7 連続加熱・冷却過程	163
7.7.1. 加熱・冷却条件	163
7.7.2. シミュレーション結果	164
7.8 エネルギー伝導方程式による計算	165
7.8.1. 計算モデルと条件	167
7.8.2. シミュレーション結果	168
7.9 結 言	173
第7章の参考文献	174
8. 結 論	177
8.1 本論文の結論	177

8.2 将来への展望	180
公表論文等	181
謝 辞	185

第1章. 緒 論

1.1. はじめに

相変態 (phase transformation) は、材料を扱う工学的立場からみると、きわめて重要な現象である。中でも、熔融・凝固 (melting/solidification) は材料の製成・製造過程においては不可欠な相変態であり、鋳造や溶接など古くから用いられている技術に加え、近年ではシリコンウェハの製造をはじめとするエレクトロニクス分野や、単結晶材料やアモルファス金属の作成などの新素材開発の分野などで広く利用されている。また、固相内における変態も重要であり、例えば鉄の α 相, γ 相, δ 相などは温度を変化させることによって相変態を起こす。鉄鋼を急冷したときに起こるマルテンサイト変態を利用した熱処理や、急冷によるアモルファス金属の作成などもその例である。

一方、相変態は科学的にも興味深い現象であり、熱力学¹⁾、金属学²⁾、結晶学³⁾、また広い意味では数学も含めた幅広い分野での研究対象となっている。これらの理論的研究は、実験的研究とともに数々の成果をもたらしてきた。さらに、近年の計算機の発展とともに、理論的に導かれた数式に基づいてコンピュータシミュレーションを行い、それによって現象の予測を行うことが盛んに行われるようになってきている。これらは、計算力学や数値実験などと呼ばれ、新しい分野として確立されつつあり、この分野でも多くの研究がなされている。

工学的には、エレクトロニクスデバイスの発展やマイクロマシンの開発などとともに、微小な部品やデバイスが利用され始めているが、ナノオーダーで利用される材料においては、それらが原子・分子から構成されているという事実が無視できなくなり、従来の連続体 (continuum) としての扱いができなくなる。このような微小な領域の現象は、実験的に観察、測定することは困難である。原子の影像是、電子顕微鏡などによって観察が可能であるが、動的な現象を直接観察することはほとんど不可能である。そこで、計算機によって原子の運動を直接シミュレートする分子動力学法 (molecular dynamics method: MD method) が注目され、広い分野での応用が試みられている。

このような背景から、本研究では相変態という現象を、微視的 (microscopic) 立場から

考察し、従来の巨視的 (macroscopic) 立場からの熱力学などと比較することによって、新たな知見を得ることを目的とする。本章では、相変態に関する研究と、分子動力学法による研究の歴史と現状を概説した後、本研究の目的と本論文の構成について述べる。

1.2. 相変態

1.2.1. 熱力学における相変態

相変態の理論的研究は、熱力学 (thermodynamics) と切り離して考えることはできない。巨視的な熱力学の基本的な体系は、19 世紀には既に完成されたと言っていることができる。はじめに行われたのは理想気体に関する温度、圧力、体積などに関する研究が主であり、Boyle, Charles, Gay-Lussac などの功績によって18 世紀の後半にはそれらの性質は確認され、いわゆる理想気体の状態方程式が得られる。その後、van der Waals などによって実在気体にも適用できるように改良がなされる。また、産業革命によって熱エネルギーの工学的利用の要求が高まるとともに、熱と仕事の関連が注目されるようになる。Joule などによってエネルギー保存則 (energy conservation law) が提唱され、熱力学の第1法則 (the first law of thermodynamics) という基本法則が確立される。Carnot や Thomson は熱機関の効率に関する研究からエントロピー (entropy) という新しい熱力学変数を提唱し、Clausius などによってエネルギー移動の方向を決定する熱力学第2法則が確立されるに至る。19 世紀後半には、Gibbs や Helmholtz などによってエンタルピー (enthalpy) や自由エネルギー (free energy) などの熱力学関数が提案される。この時期になると、数学的表現が不可欠となり、Maxwell の関係などの偏微分係数を介して熱力学変数間の関係が表現される。

この少し前から、数学的表現に加え、もう一つの新しい側面からの研究が進められる。それはミクロな立場からの考察である。Gay-Lussac の気体反応の法則や Avogadro の仮説などは気体が原子からなることを予測したものであるが、一般にこの考えが認められるのはやはり19 世紀後半になってからであり、Maxwell によって気体分子の速度分布則が提案されるに至る。その後、Boltzmann によってエントロピーの物理的意味が説明され、古典統計熱力学 (classical statistical thermodynamics) として確立される。20 世紀に入って Planck や Einstein そして Schrödinger によって量子論 (quantum theory) が提案されると、熱力学の世界でも Fermi や Dirac によって量子統計熱力学が確立される。また、これらの統計熱力学は、前半で述べた巨視的熱力学に対し、微視的熱力学ということができる⁴⁾。

相変態に関する状態量の変化は、Gibbs の相律 (Gibbs phase rule) や Clausius-Clapeyron

の式によって支配される。ここでは密度や物性値が変化する。2つの相を考えると、自由エネルギーが低い相が安定であるということが熱力学的条件であり、自由エネルギーを F とすると、その温度に関する偏微分係数 $\partial F/\partial T$ が不連続になる場合は1次相変態 (first-order phase transformation)、連続になる場合は2次 (second-order) 相変態と呼ばれる。本研究で扱う溶融・凝固と固体の構造変態はいずれも1次の相変態である。

自由エネルギーを用いた相変態の研究としては、Landau らによる研究がよく知られている^{5),6)}。これは、系の微視的状态を表す変数として秩序パラメータ (order parameter) を定義し、自由エネルギーをその秩序パラメータの関数として展開するものであり、数学的な扱いから導かれるものであるが、統計熱力学的立場からの考察も加えられている⁷⁾。

自由エネルギーを用いた考察では、ほかに核生成、成長理論によるものが挙げられる。これは、相変態は新しい相の核 (nucleus) が何らかの原因で発生してそれが基点となり、核が成長することによって進行するという考えである。このとき、自由表面の増大による表面エネルギーの増加と、体積変化による自由エネルギーの変化とのバランスから核成長速度が決定され、Johnson-Mehl⁸⁾ によって提案された式が実用的な工学問題ではよく用いられている。

20世紀の後半になると計算機の急速な発展とともに、実験的および理論的研究に代わり、計算機を用いたシミュレーションによる研究が行われるようになる。この分野は計算力学 (computational mechanics) または数値実験 (numerical experiment) などと呼ばれ、実験、理論に並ぶ学問体系として認識されつつある。相変態に関しては、Ising モデルを用いた磁性相転移のシミュレーション⁹⁾ や、Monte Carlo 法によるシミュレーション¹⁰⁾ などが行われているが、とくに、原子の運動に基づいた分子動力学法による計算機シミュレーションは、あらゆる物質の性質や現象は原子の運動に基づくという考えを直接シミュレートできることから注目され、多くの分野で応用されている。本研究では、この分子動力学法によるシミュレーションと、巨視的な熱力学との関連について調べることを目的とする。分子動力学法については次節でさらに詳しく述べることにする。

1.2.2. 相変態の熱・力学

これまで述べたのは、平衡状態 (equilibrium state) における均質な (homogeneous) 系での議論が中心であった。しかし、固体や流体などの連続体における熱力学状態は、そのような平衡、均質な状態にある場合はむしろまれな場合であり、一般には、系内には温度の分布が生じ、熱の流れが発生する。また、圧力や体積などのスカラー量だけでは連続体の挙動は特定できず、応力やひずみなどのテンソル量を用いる必要がある。このような、連

続体に対する非平衡な熱力学は、平衡状態における静的熱力学の概念を、連続体の局所状態に適用することによって拡張され、弾性体や非弾性体における熱力学が発展した。

また、相変態を伴う場合には、変態開始から終了までにおいては、異なる2相が存在し、その界面が移動することになる。これは移動境界問題 (moving boundary problem) と呼ばれ、とくに氷の溶融問題として1889年にStefanによる研究が発表されて以来、2相界面が移動する問題はStefan問題として今日でも新しい手法が模索されている¹¹⁾⁻¹³⁾。

相変態を伴う問題の扱いが複雑になるのは、これまでに述べた熱力学とともに、力学的にも大きな影響を表し、材料の相と温度、および応力/ひずみが複雑に連成した効果 (coupling effect) を及ぼすためである¹⁴⁾。この関係を模式的に表したのが、Fig. 1.1である。例えば、温度が変化すると熱応力 (thermal stress) が発生し、変態温度に達すると相変態が起こる。また、相変態が起こると潜熱 (latent heat) が発生し、変態膨張 (transformation dilatation) は応力場に影響する。さらに、応力または圧力の変化によっても相変態は起こり、外部からの仕事は温度変化をもたらす。井上らはこの連成効果を、先に述べた連続体における熱力学に適用し、変態・熱・力学 (materio-thermo-mechanics) として定式化するとともに、溶融・凝固や固相変態を伴う各種のシミュレーションに適用している¹⁵⁾⁻¹⁹⁾。

これらの解析は、十分な成果をあげてきたといえるが、いくつかの問題も残されている。例えば、構成式が非常に複雑であること、必要な材料パラメータの数が多いこと、したがって十分な精度の結果を求めるにはそれだけ多くの実験を行って正確な物性値を求めなければならないことなどが挙げられる。また、これらの解析は連続体であることを前提とした理論に基づいて行われているため、はじめに述べたような原子・分子から成るといふ離散的な効果が無視できない微小な物体を対象とすることはできない。したがって、この分野においてもやはり原子・分子の存在を考慮した理論や解析手法が求められており、分子動力学法を用いたシミュレーションは有効な手法のひとつである。

1.2.3. 分子動力学的アプローチ

従来の変態・熱・力学に基づく解析では、連成してはいるものの、温度、応力、相はそれぞれ別の場として存在することになり、解析手法としても、熱伝導解析、応力解析および相変態の解析をそれぞれ行っている。しかし、これを分子動力学的に考察するとFig. 1.1は、Fig. 1.2のように書き換えることができる。すなわち、温度は原子の運動エネルギー (kinetic energy) として定義されるし、相は原子構造 (atomic structure) の違いによって表される。応力は、原子が強く拘束されていれば高くなり、拘束がない場合が無応力であることから、原子の拘束の状態を表すと考えられる。そうすると、温度、応力および相はす

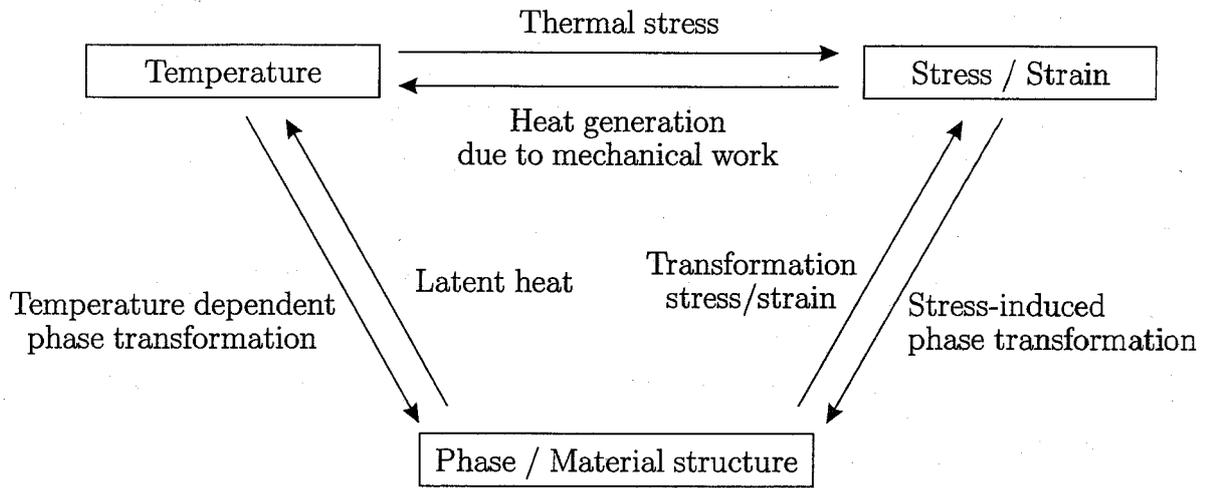


Fig.1.1. Macroscopic or phenomenological coupling effects.

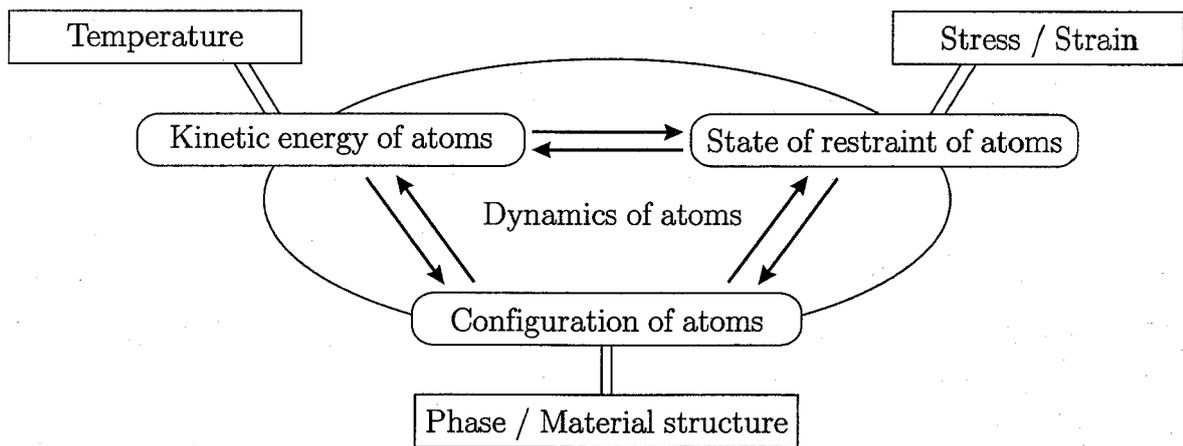


Fig.1.2 Microscopic or essential coupling effects.

べて原子の構造と運動によって表され、原子のダイナミクスという1つの現象から、その結果として温度や応力、相の変化などが得られるということがわかる。例えば、温度だけを変化させても、それは原子の運動に影響を及ぼし、その結果として得られる応力や相にも変化が現れる。このように、原子のダイナミクスを知ることによって材料の熱・力学的挙動を知ることができる。

また、分子動力学法によるシミュレーションの流れを、連続体力学と比較して表したのが Fig. 1.3 である。分子動力学法では原子間の相互作用 (interaction) を表すポテンシャルを正確に定めることができれば、他の材料定数などを予め与える必要がない。それらはすべて結果として得られるものである。したがって、連続体力学による計算でしばしば問題となる材料定数の測定の必要がなく、実験では実現が不可能な現象のシミュレーションを行うことが可能である。また、運動方程式を数値的に解くだけであるから、複雑なアルゴリズムも必要ない。

1.3. 分子動力学法

1.3.1. 分子動力学法による計算機シミュレーション

分子動力学法は、物体を構成するすべての原子に対して運動方程式をたて、それを数値的に解くことによって原子の運動を追うものである。これによって、原子の動きだけでなく、全体の熱物性や力学的挙動などを知ることができる。

この考え方は、斬新なものではないが、膨大な計算量を必要とするため、活発に研究が進められるようになったのは最近になってからである。とくに計算機シミュレーションとして行われる現在の分子動力学法の基礎となる研究は Verlet による研究²⁰⁾に始まるといえる。ここで用いられた数値積分法は Verlet の方法として現在でもよく用いられており、粒子登録法 (book-keeping method) は原子の相互作用を計算するときの時間短縮に大きな効果をもたらす。分子動力学法は運動方程式を解くだけであるから、基本的には原子数、体積およびエネルギーが一定の系 (NVE アンサンブル) となるが、第2章で説明するように、速度スケール法 (velocity scaling method) を用いて NVT アンサンブルを実現することは容易である。圧力一定の方法は Andersen によって提案され²¹⁾、NpT アンサンブルも可能となった。また、この方法は Parrinello, Rahman によって改良され^{22), 23)}、応力一定のシミュレーションが行われている。さらに、温度制御については、速度スケール法よりも理論的に、熱浴に接した条件を拡張系を導入することによって行う方法が Nosé,

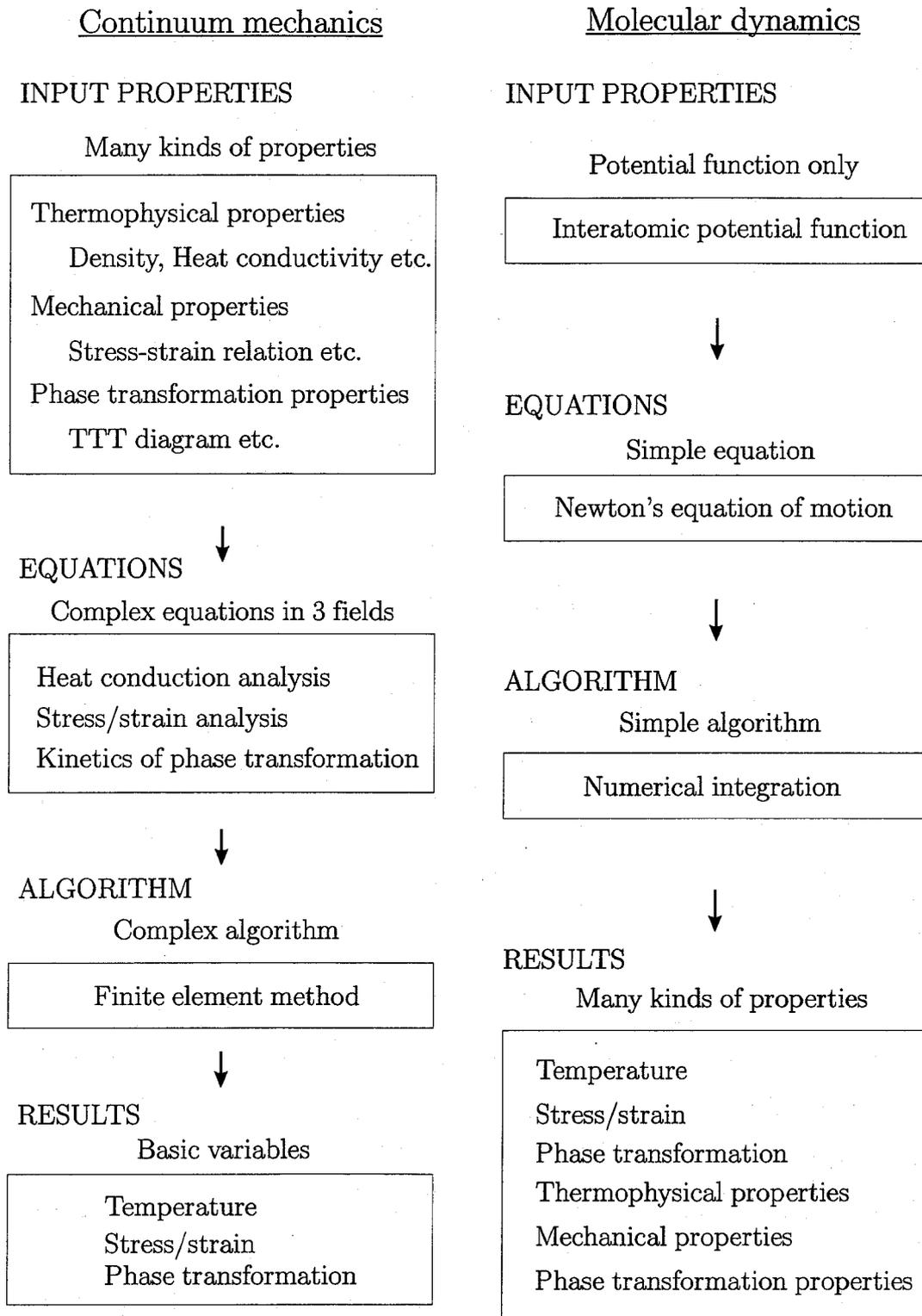


Fig.1.3. Comparison of the simulation flows by continuum mechanics and molecular dynamics.

Hoover によって提案されている²⁴⁾⁻²⁶⁾。

これらの方法を用いたシミュレーションは様々な分野で応用されている^{27),28)}。例えば、材料の力学的特性に関する研究としてはき裂先端での原子の挙動や転位の運動²⁹⁾、粒界近傍のストレスマイグレーション³⁰⁾、引張りによる破壊の発生^{31),32)}などが挙げられ、原子の運動を直接シミュレートすることによって、これまでの連続体理論では説明できない現象の機構解明が試みられている。現実的な問題としては、固体の物性値の算出³³⁾や、微細切削加工のシミュレーション^{34),35)}などにも用いられている。また、第一原理 (first principle or *ab initio*) を用いてより厳密に解く方法³⁶⁾や、有限要素モデルと結合させたモデルの構築³⁷⁾なども図られている。

1.3.2. 分子動力学法による相変態のシミュレーション

分子動力学法を用いた相変態のシミュレーションについては溶融・凝固については多くの研究がなされている。計算機による原子モデルを用いた固体・液体に関する研究は、Hoover, Ree による剛体球モデルを用いた計算³⁸⁾や、Hoover, Gray, Johnson による斥力項のみからなるソフトコアポテンシャル (原子間ポテンシャルについては次章で詳しく述べる) を用いた Monte Carlo 法による計算³⁹⁾などが行われ、溶融には斥力の働きが大きく関与していることが確認された。また、Ueda, Takada, Hiwatari は分子動力学法を用いて溶融シミュレーションを行い、ソフトコアモデルにおいて、固液界面が明確に現れることを示し⁴⁰⁾、Abraham, Broughton は Si をモデルとした SW ポテンシャルによって同様な固液界面のシミュレーションを行っている⁴¹⁾。凝固過程においても、Broughton, Gilmaer は、Lennard-Jones ポテンシャルを用いて液体の冷却による結晶化のシミュレーションを行い⁴²⁾、後にやはり Si に対する SW ポテンシャルを用いた結晶成長のシミュレーションを行っている⁴³⁾。また、最近では結晶成長に及ぼす不純物の影響に関する研究も行われている⁴⁴⁾。その他の実在材料を想定した研究としては、Al 表面の溶融⁴⁵⁾、Al の急冷凝固⁴⁶⁾、Cu クラスターの溶融⁴⁷⁾などのシミュレーションが行われ、Holender は多体ポテンシャルを用いて Ag, Au, Cu, Ni について固体と液体の熱物性値の計算を行っている⁴⁸⁾。

他に熱物性や伝熱に関連しても多くの研究が行われており⁴⁹⁾、小竹らが温度勾配と熱流束の関係を求め、それらがほぼ比例関係にあることを示している^{50),51)}。丸山は気・液相変態に関する研究を行い⁵²⁾、大口, 泰岡, 松本は凝縮過程における核生成に関するシミュレーションを行っている⁵³⁾。また、若林, 山内, 牧野は固体表面間の接触熱抵抗について、熱伝導とともに力学的な考察も行っている⁵⁴⁾⁻⁵⁶⁾。加熱条件としては、レーザ加熱を想定する試みもなされており、大村, 福本はレーザ照射による溶融・蒸発過程を⁵⁷⁾、また田中,

功刀, 江里は多層薄膜へのレーザー照射条件を与えたシミュレーションを行っている⁵⁸⁾. さらに, 岩城は急冷凝固過程における熱応力の発生に関する研究を行っている⁵⁹⁾.

固相変態については, Parrinello, Rahman が, 先に述べたによる応力一定の方法を用いて結晶構造がポテンシャルによって異なることを示した^{22),23)}. その後, Lee, Ray は圧縮負荷による bcc から hcp への構造変態のシミュレーションを行い⁶⁰⁾, Yip, Cheung, Harrison は α -Fe に対するポテンシャルを用いて bcc から hcp への圧縮応力による相変態とその温度依存性についての計算を行っている⁶¹⁾. また, 三上, 増田, 福田は Ni と Pd に関して同様な応力誘起相変態を再現している⁶²⁾. 合金系に関するシミュレーションも行われており, Shimojo, Okazaki は Ag_2Te 系に関して, fcc から bcc への構造変態のシミュレーションを行っている⁶³⁾. さらに, Grujicic, Dang は, 通常用いられる直方体モデルとともに円柱モデルによるシミュレーションを行い, 変態に及ぼす表面形状の影響について考察している⁶⁴⁾.

このように, 分子動力学法を用いた相変態シミュレーションは数多く行われているが, 変態潜熱の効果を表した計算例はあまり行われていない. この潜熱は, Fig. 1.1 に表した連成関係を記述する上では欠くことのできない重要な効果であり, 本研究では, 潜熱の影響に特に注目したシミュレーションを行う.

1.4. 本研究の目的と構成

1.4.1. 本論文の目的

1.2 節では, 相変態の研究においても原子レベルに立った微視的な考察を行う必要性があることを述べた. また, その方法としては, 分子動力学法が有効であり, その方法によって多くの研究が行われていることを 1.3 節で述べた.

本研究では, 分子動力学法を用いて相変態過程のシミュレーションを行い, 微視的立場から, 変態・熱・力学的関係について詳しく考察する. 従来から行っている連続体的立場による研究は現象論的であり, その現象の本質をとらえているとは言いがたい. すなわち, そこで用いられる構成式は実験結果に矛盾しないように構築されたものであり, 矛盾が生じる現象が認められれば, 次の矛盾しない式を提案するということの繰返しである. Fig. 1.2 に示したように, すべての物体は原子から構成されているという事実から, 原子の運動を忠実に再現できれば, あらゆる現象が解明されるはずである. 本研究では, Fig. 1.2 の中心に描いた原子のダイナミクスから, 温度, 応力, 相という巨視的物性が得られることを

示し、変態・熱・力学の微視的考察を行うことを目的とする。

1.4.2. 本論文の構成

まず第2章では分子動力学法の概要と原子間相互作用などについて説明し、本研究で用いるポテンシャル関数や温度、応力などの分子動力学的定義とその制御方法、数値積分法などについて述べる。

第3章では平衡状態または均一な加熱・冷却過程を考え、立方体モデルを用いて溶融・凝固に関する基礎的な計算を行う。はじめに、温度、圧力一定のシミュレーションを行い、平衡状態での融点や密度などの物性値を求める。次に、系全体を一様に加熱して溶融を起こす。低温から加熱したときの溶融温度や加熱速度の影響とともに変態潜熱について考察する。加熱方法として、従来から用いられている温度制御法に加え、外部から一定のエネルギーを供給する方法を用い、2つの方法による相違について考察する。また、冷却過程においても同様に、冷却速度の違いによる凝固後の構造や凝固温度について確認する。

第4章では直方体モデルに不均一な加熱条件を与え、相変態を伴う熱伝導のシミュレーションを行う。まず、熱伝導に関する Fourier の法則について確認するため、温度勾配と熱流束の関係を調べる。続いて、系内の一部のみを加熱する条件を与える。このとき、熱伝導によって周囲の温度が上昇し、融点以上では固液界面が移動して液相部が広がっていく過程を再現する。このときもやはり、温度制御とエネルギー制御の2つの方法を用い、その相違を確認する。またこのとき、系内には温度勾配が生じるが、これに伴う熱応力の発生について考察する。

第5章においては固相変態を扱う。本研究では、第2章で述べるような理由から Lennard-Jones ポテンシャルを用いるが、このポテンシャルでは fcc 構造がきわめて安定である。そのため、あまり現実的な固相変態の再現はできないが、応力負荷による相変態のシミュレーションを行うことによって、応力と相変態およびそのときの温度変化といった変態・熱・力学的効果が固相変態でも現れることを確認する。

第6章においては、熱伝導に関して、微視的解析結果と巨視的解析結果の比較を行う。具体的には第4章で行う熱伝導シミュレーションに対し、それに相当する条件を熱伝導方程式を当てはめ、2つの解析結果について比較を行う。また、第3章や第4章における分子動力学的考察を基に、従来の熱伝導方程式よりも微視的熱伝導を反映した表現を用い、その数値解と分子動力学による結果を比較することによってその妥当性について検討する。

第7章においては、分子動力学法による溶融・凝固シミュレーションの実用的な問題への適用例として、薄膜表面の加熱・冷却シミュレーションを行う。分子動力学法では、扱

うことのできる系の大きさや時間スケールの問題から、実用問題への適用例はあまり見られない。ここでは、相変化型光ディスクにおける情報記録が溶融・凝固を利用していること、また、その記録マークの大きさは数十 nm というオーダに近づいており、近い将来には分子動力学法による直接的なシミュレーションの対象にもなることも期待されることから、ひとつの例として取り上げる。

第8章では本研究の結果をまとめるとともに、今後に向けての課題と展望について述べる。なお、本研究で行う分子動力学シミュレーションの一覧を Table 1.1 に示す。条件の詳細については該当する章で説明する。

第1章の参考文献

1. A. R. Swalin 著, 上原邦雄, 笠原英志, 佐田登志夫, 篠崎襄, 中山一雄, 花田桂一, 水野万亀雄, 吉川弘之訳, "固体の熱力学" (1965), コロナ社など.
2. 藤田英一, "金属物理" (1996) アグネ技術センターなど.
3. L. W. Bragg 著, 永宮健夫, 細谷資明訳, "結晶学概論" (1977), 岩波書店など.
4. 藤原邦男, 兵頭俊夫, "熱学入門 — マクロからミクロへ —" (1995), 東京大学出版会.
5. L. D. Landau and E. M. Lifshitz 著, 小林秋男, 小川岩雄, 富永五郎, 浜田達二, 横田伊佐秋訳, "統計物理学 第3版" (1980), 岩波書店.
6. W. Gebhardt and U. Krey 著, 好村滋洋訳, "相変態と臨界現象" (1992), 吉岡書店.
7. 中野藤生, 木村初男, "相転移の統計熱力学" (1988), 朝倉書店.
8. W. A. Johnson and F. Mehl, "Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth", Trans. AIME, **135** (1939), pp. 416-458.
9. 矢部孝, 川田重夫, 福田昌宏, "シミュレーション物理入門 — 超粒子モデルの世界 —" (1989), 朝倉書店.
10. 神山新一, 佐藤明, "モンテカルロ・シミュレーション" (1997), 朝倉書店.
11. 山口昌哉, 野木達夫, "ステファン問題" (1977), 産業図書.
12. 齋藤武雄, "移動境界伝熱学" (1994), 養賢堂.
13. 登坂宣好, 矢川元基編, "計算力学 [IV] — 自由・移動境界問題の近似解析 —" (1995), 養賢堂.
14. 岸野孝信, 長岐滋, 井上達雄, "鋼の焼入れにおける相変態, 熱伝導および弾塑性応力", 材料, **28-312** (1979), pp. 861-867.
15. 王志剛, 井上達雄, "溶融を考慮した粘塑性体の構成式とそれを用いた溶接過程の解析", 日本機械学会論文集 (A 編), **50-459** (1984), pp. 1900-1906.
16. 巨東英, 井上達雄, "双ロール形薄板連続鋳造過程における凝固および粘塑性変形挙

- 動”, 日本機械学会論文集 (A 編), 57-537 (1991), pp. 1147-1154.
17. 佐久間淳, 井上達雄, ” 溶融・凝固による境界移動過程の粘塑性構成式を用いた固液連成解析”, 日本機械学会論文集 (A 編), 62-596 (1996), pp. 1025-1031.
 18. 井上達雄, 有本享三, ” 変態-熱-力学に基づいた熱処理シミュレーション用CAE システム 'HEARTS' の開発と応用”, 材料, 44-496 (1995), pp. 103-109.
 19. 井上達雄, 田中喜久昭, 長岐滋, ” 固体力学と相変態の解析” (1995), 大河出版.
 20. L. Verlet, ”Computer ”Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules”, Phys. Rev., 159-1 (1967), pp. 98-103.
 21. H. C. Andersen, ”Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure and/or Temperature”, J. Chem. Phys., 72-4 (1980), pp. 2384-2393.
 22. M. Parrinello and A. Rahman, ”Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study”, Phys. Rev. Lett., 45-14 (1980), pp. 1196-1199.
 23. M. Parrinello and A. Rahman, ”Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method”, J. Appl. Phys., 52-12 (1981), pp. 7182-7190.
 24. S. Nosé, ”A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods”, J. Chem. Phys., 81-1 (1984), pp. 511-519.
 25. W. G. Hoover, ”Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-Space Distributions”, Phys. Rev. A, 31-3 (1985), pp. 1695-1697.
 26. 能勢修一, ” 分子動力学シミュレーションの新しい方法論について”, 固体物理, 24-3 (1989), pp. 232-240.
 27. 松宮徹, ” 材料科学における分子動力学”, 日本機械学会誌, 97-907 (1994), pp. 454-458.
 28. 佐々木直哉, ” 材料分野における分子動力学法の最前線”, 日本機械学会誌, 100-943 (1997), pp. 612-613.
 29. H. Kitagawa, A. Nakatani and Y. Shibutani, ”Molecular Dynamics Study of Crack Processes Associated with Dislocation Nucleated at the Tip”, Mater. Sci. Eng., A 176 (1994), pp. 263-269.
 30. 北川浩, 中谷彰宏, 尾方成信, 齋藤賢一, 前川幸弘, ” Al 粒界近傍のストレスマイグレーションの分子動力学解析”, 日本機械学会論文集 (A 編), 62-595 (1996), pp. 853-858.
 31. T. Kitamura, K. Yashiro and R. Ohtani, ”Atomic Simulation on Deformation and Fracture of Nano-Single Crystal of Nickel in Tension”, Japan Soc. Mech. Eng. Int. Jour., A 40-4 (1997), pp. 430-435.
 32. 屋代如月, 北村隆行, 大谷隆一, ” 引張り軸に対して直角方向に拘束を受けるニッケル結晶のへき開破壊に関する原子レベル解析”, 日本機械学会論文集 (A 編), 63-615 (1997), pp. 2380-2386.
 33. 宮崎則幸, 塩崎靖範, ” 分子動力学法による固体の物性値の推算”, 日本機械学会論文

- 集 (A 編), 62-594 (1996), pp. 430-436.
34. 島田尚一, 井川直哉, 井上良介, "極微小切削における仕上面創成機構の分子動力学シミュレーション", 原子/分子モデルを用いる材料強度評価シンポジウム講演論文集 (1994), pp. 110-113.
 35. 磯野吉正, 田中武司, "走査型プローブ顕微鏡を用いた微細加工の分子動力学解析", 第3回分子動力学シンポジウム講演論文集 (1997), pp. 59-64.
 36. R. Car and M. Parrinello, "Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory", *Phys. Rev. Lett.*, **55-22** (1985), pp. 2471-2474.
 37. M. Mullins, "Computer Simulation of Fracture Using Long Range Pair Potentials", *Acta Metall.*, **32-3** (1984), pp. 381-388.
 38. W. G. Hoover and F. H. Ree, "Melting Transition and Communal Entropy for Hard Spheres", *J. Chem. Phys.*, **49-8** (1968), pp. 3609-3617.
 39. W. G. Hoover, S. G. Gray and K. W. Johnson, "Thermodynamic Properties of the Fluid and Solid Phases for Inverse Power Potentials", *J. Chem. Phys.*, **55-3** (1970), pp. 1128-1136.
 40. A. Ueda, J. Takada and Y. Hiwatari, "Molecular Dynamics Studies of Solid-Liquid Interface of Soft-Core Model", *J. Phys. Soc. Japan*, **50-1** (1981), pp. 307-314.
 41. F. F. Abraham and J. Q. Broughton, "Pulsed Melting of Silicon (111) and (100) Surfaces Simulated by Molecular Dynamics", *Phys. Rev. Lett.*, **56-7** (1986), pp. 734-737.
 42. J. Q. Broughton, G. H. Gilmer and K. A. Jackson, "Crystallization Rates of a Lennard-Jones Liquid", *Phys. Rev. Lett.*, **49-20** (1982), pp. 1496-1500.
 43. J. Q. Broughton and F. F. Abraham, "Rapid Cooling of Silicon (111)-Melt Interfaces by Molecular Dynamics", *J. Crystal Growth*, **75** (1986), pp. 613-622.
 44. 吉田興, 隅元崇, 石丸学, 本岡輝昭, 森口晃治, 新谷昭, "融液からのシリコン結晶成長過程における不純原子の挙動: 炭素原子", *日本結晶成長学会誌*, **24-5** (1997), pp. 412-417.
 45. P. Stoltze, J. K. Nørskov and U. Landman, "Disordering and Melting of Aluminum Surfaces", *Phys. Rev. Lett.*, **61-4** (1988), pp. 440-443.
 46. J. Lu and J. A. Szpunar, "Molecular-Dynamics Simulation of Rapid Solidification of Aluminum", *Acta Metall. Mater.*, **41-8** (1993), pp. 2291-2295.
 47. S. Valkealahti and M. Manninen, "Melting of Copper Clusters", *Computational Mater. Sci.*, **1** (1993), pp. 123-134.
 48. J. M. Holender, "Molecular-Dynamics Studies of the Thermal Properties of the Solid and Liquid Fcc Metals Ag, Au, Cu and Ni Using Many-Body Interactions", *Phys. Rev. B*, **41-12** (1990), pp. 8054-8061.

49. 松本洋一郎, "熱・流体における分子動力学とその応用", 日本機械学会誌, **97-907** (1994), pp. 472-475.
50. 渡辺章弘, 小竹進, "熱伝導の分子動力学機構に関する研究", 日本機械学会論文集 (B編), **59-568** (1993), pp. 3913-3918.
51. S. Kotake and S. Wakuri, "Molecular Dynamics Study of Heat Conduction in Solid Materials", Japan Soc. Mech. Eng. Int. Jour. B, **37-1** (1994), pp. 103-108.
52. 丸山茂夫, "分子動力学法による気液界面現象のシミュレーション — 蒸発と凝縮のミクロ機構に向けて —", 日本機械学会誌, **97-907** (1994), pp. 484-486.
53. 大口晃司, 泰岡顕治, 松本充弘, "二成分気相核生成の分子動力学シミュレーション", 第35回日本伝熱シンポジウム講演論文集 Vol.I (1998), pp. 335-336.
54. 若林英信, 山内勇一郎, 牧野俊郎, "接触熱抵抗の分子動力学モデリング (力学的変形と熱伝導)", 第34回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (1997), pp. 409-410.
55. 若林英信, 鈴木宏治, 牧野俊郎, "接触熱抵抗の分子動力学モデリング — 接触点の力学的変形と熱伝導 —", 第35回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (1998), pp. 261-262.
56. H. Wakabayashi and T. Makino, "Numerical Simulation on Thermal Behavior of a Small Particle of Argon", Proc. Int. Heat and Mass Transfer (1994), pp. 7-12.
57. 大村悦二, 福本一郎, "レーザー照射による fcc 金属の熔融・蒸発過程の研究 — 分子動力学シミュレーション —", 精密工学会誌, **61-10** (1995), pp. 1433-1437.
58. 田中昌明, 功刀資彰, 江里幸一郎, "分子動力学法による多層薄膜へのレーザービーム照射シミュレーション", 第3回分子動力学シンポジウム講演論文集 (1997), pp. 13-16.
59. 岩城敏博, "急冷凝固過程における熱応力の分子動力学シミュレーション", 日本機械学会論文集 (A編), **62-593** (1996), pp. 108-114.
60. K. Y. Lee and J. R. Ray, "Mechanism of Pressure-Induced Martensitic Phase Transformations: A Molecular-Dynamics Study", Phys. Rev. B, **39-1** (1989), pp. 565-574.
61. K. S. Cheung, R. J. Harrison and S. Yip, "Stress-Induced Martensitic Transition in a Molecular Dynamics Model of α -Iron", J. Appl. Phys., **71-8** (1992), pp. 4009-4014.
62. 三上益弘, 増田裕寿, 福田育夫, "金属の応力誘起相転移の分子動力学シミュレーション", 原子/分子モデルを用いる材料強度評価シンポジウム講演論文集 (1994), pp. 18-23.
63. F. Shimojo and H. Okazaki, "Fcc-bcc Phase Transition of Te Sublattice in Superionic Conductor Ag_2Te : A Molecular Dynamics Study", J. Phys. Soc. Japan, **61-12** (1992), pp. 4465-4473.
64. M. Grujicic and P. Dang, "Computer Simulation of Martensitic Transformation in Fe-Ni Face-Centered Cubic Alloys", Mater. Sci. Eng. A, **201** (1995), pp. 194-204.

Table 1.1. Classification of molecular dynamics simulations carried out in this study.

(a) Chapter 3.

Section	Model	Phenomena	T -Control	$p(V)$ -Control
3.3	Homogeneous	Equilibrium	Nosé-Hoover	p const.
3.4				V const.
3.5.1		Heating	Velocity Scaling	p const.
3.5.2			Energy-Providing	
3.6		Cooling		

(b) Chapter 4.

Section	Model	Phenomena	T -Control	$p(V)$ -Control
4.3	Inhomogeneous	Heat Flux	Energy-Providing	p const.
4.4.2		Heat Conduction	Velocity Scaling	
4.4.3			Energy-Providing	

(c) Chapter 5.

Section	Model	Stress	Load	Temperature
5.3.2	fcc	Compression	Stress-Control	Constant
5.3.5			Strain-Control	
5.4.2	hcp	Tension	Stress-Control	
5.4.3			Strain-Control	
5.5.1	fcc	Tension	Stress-Control	
5.5.2			Strain-Control	
5.6.1	hcp	Compression	Stress-Control	
5.6.2			Strain-Control	
5.7	fcc	Compression	Constant	Heating

(d) Chapter 7.

Section	Model	Phenomena	T -Control
7.5	Thin film	Heating	Velocity Scaling
7.6		Cooling	
7.7		Successive Heating and Cooling	Energy-Providing

第2章. 微視的シミュレーションの方法

2.1. 緒言

原子レベルの微視的考察を行うためには分子動力学法によるシミュレーションはきわめて有効な手段である。この方法は、すべての原子に注目して、各々の運動を求めるため、数原子の領域で起こる現象を再現することができる。そればかりでなく、周期境界条件 (periodic boundary condition) を用いることによってバルクの性質を再現することもでき、各種の物性値を求めることが可能である。しかし、近年の計算機の発展をもってしても扱うことができる原子数は限られており、Avogadro 数オーダー (10^{23}) の原子系について計算することなど不可能である。また、時間スケールにしても 1 step は 10^{-15} s 程度に取るため、100000 step の計算を行っても ns のオーダーであり、数秒かかるような現象は直接シミュレートすることはできない。しかし、どのような現象も原子レベルでの何らかの運動に基づいて起こっていると考えられ、そこでは Avogadro 数の原子も数秒の時間も必要ないはずである。したがって、分子動力学法によるシミュレーションを行うことによって、十分とは言えないまでも、本質的な現象の機構解明が行われることが期待できる。

本研究ではこの分子動力学法を用いることによって相変態過程のシミュレーションを行い、原子レベルからの考察を行う。本章では分子動力学法について概説する¹⁾⁻³⁾。

2.2. 分子動力学法

2.2.1. 運動方程式

分子動力学法は、すべての原子について運動方程式をたて、それを数値積分することによって、系をなす原子の運動を求めるものである。したがって、 N 個の原子からなる系を考えるとときには、 N 個の Newton の運動方程式 (Newton's equation of motion)

$$\mathbf{F}_I = m_I \ddot{\mathbf{r}}_I, \quad I = 1, 2, \dots, N \quad (2.1)$$

を数値的に積分すればよい。ここで、 \mathbf{F} は原子に働く力、 \mathbf{r} はデカルト座標系で表した位置、 m は原子の質量であり、添字 I は、原子 I に対する値であることを表す。ただし、本

研究では単元系のみを考えるため、すべての原子は同じ質量をもつ。したがって、以下では $m_I = m$ とする。

この方程式で表される系は、エネルギー一定の系である。より実際的な系として、温度一定、圧力一定などの系を再現する方法が提案されており、本研究で用いる方法については後の節で述べる。

2.2.2. 原子間力

式 (2.1) では原子に働く力 F_I を求める必要がある。これを正確に求めるためには、電子軌道なども考慮にいった量子論的な考察を必要とする。近年では、この方法に基づいて原子間ポテンシャルを計算する分子軌道法 (molecular orbital method) や密度汎関数法 (density functional method) などの手法も開発されている^{4),5)} が、分子動力学法として多くの原子系での計算を行う場合には、これらの方法を用いることは不可能であり、簡単な形に近似したポテンシャルが用いられる。

歴史的に簡単に振り返ると、最も簡単なモデルは剛体球モデル (hard core model) であり、原子半径を r とすると、2 原子間の距離が $2r$ になったところで完全弾性衝突して跳ね返されるといふものである。次に用いられたのはソフトコアモデル (soft core model) と呼ばれ、原子間距離が r_0 以下になると r^n で表される斥力が働くというモデルである。ある程度離れた原子間には、van der Waals 力などのような引力が働く。この引力項を考慮に入れた Lennard-Jones ポテンシャルは原子間に働く力をよく表す。このポテンシャルは特に Ar や Ne などの希ガスに対してはかなりの精度で成り立つとされており、特定の材料を想定しない一般的な原子間相互作用を表すポテンシャルとしてもよく用いられている。純金属についてもその原子間力は2体間ポテンシャルで比較的良好に近似できるとされており、Morse ポテンシャル⁶⁾ や Johnson ポテンシャル⁷⁾ などはその例である。これらのポテンシャルについては弾性定数などを用いてフィッティングを行った結果、多くの遷移金属に対するパラメータが決定されている。また、Si やダイヤモンドのような共有結合性の結晶構造を再現するには、原子間の距離だけではなく、角度も考慮する必要がある。その例としては Tersoff⁸⁾ や Stillinger, Weber⁹⁾, Biswas¹⁰⁾ らによって提案されている。

これらは完全結晶のバルクな性質を表す場合に比べ、表面や結晶粒界、欠陥などが存在する系を扱う場合には著しく精度が低下する。最近では、量子力学に基づいて原子間相互作用を計算する第一原理分子動力学法¹¹⁾ も行われているが、計算時間の制限などから大きな系への適用は困難である。そこで多体間の相互作用を考慮したポテンシャルとして、原子埋込法 (embedded atom method: EAM) などが用いられる^{12),13)}。また、これと同様に

原子の多体間の効果を考慮したポテンシャルとして、Finnis と Sinclair によって提案されたポテンシャル (FS ポテンシャル) ¹⁴⁾ などがある。

本研究では、第 7 章を除くと、原子の厳密な運動を求めることが目的ではなく、分子動力学的な原子の運動がわかれば十分であるため、最も単純な型である Lennard-Jones ポテンシャルを用いる。また、薄膜表面の溶融・凝固を扱う第 7 章では FS ポテンシャルを用いる。

2.2.3. Lennard-Jones ポテンシャル

Lennard-Jones ポテンシャル ϕ とその原子間距離による微分 $\partial\phi/\partial r$ は次式で表される。

$$\phi = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial\phi}{\partial r} = -\frac{24}{r}\epsilon \left\{ 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.3)$$

ただし、 r は 2 原子間の距離であり、 ϵ と σ は材料パラメータである。このポテンシャル関数の描く曲線を Fig. 2.1 に示す。

このような 2 原子間の距離だけで定まる 2 体間ポテンシャルを用いると、原子 I に働く力 \mathbf{F}_I は次のように表される。

$$\mathbf{F}_I = \sum_{J=1(\neq I)}^N \mathbf{f}_{IJ} = - \sum_{J=1(\neq I)}^N \frac{d\phi}{dr} \Big|_{r=r_{IJ}} \frac{\mathbf{r}_{IJ}}{|\mathbf{r}_{IJ}|} \quad (2.4)$$

$$\left(\equiv - \sum_{J \neq I} \frac{d\phi}{d\mathbf{r}_{IJ}} \right) \quad (2.5)$$

ただし、 \mathbf{f}_{IJ} は原子 J が原子 I に及ぼす力であり、 \mathbf{r}_{IJ} は原子 J の中心から原子 I の中心に向けたベクトルである。

2.3. 温度の計算と制御

2.3.1. 温度の定義

分子動力学計算における温度 T は次式で定義される。

$$T = \frac{2K}{3Nk_b} = \frac{m}{3Nk_b} \sum_{I=1}^N \mathbf{v}_I \cdot \mathbf{v}_I \quad (2.6)$$

ここで K, k_b, \mathbf{v}_I はそれぞれ運動エネルギー、Boltzmann 定数、原子 I の速度である。このように、温度は各原子の運動エネルギーのアンサンブル平均に比例する値として定義される。

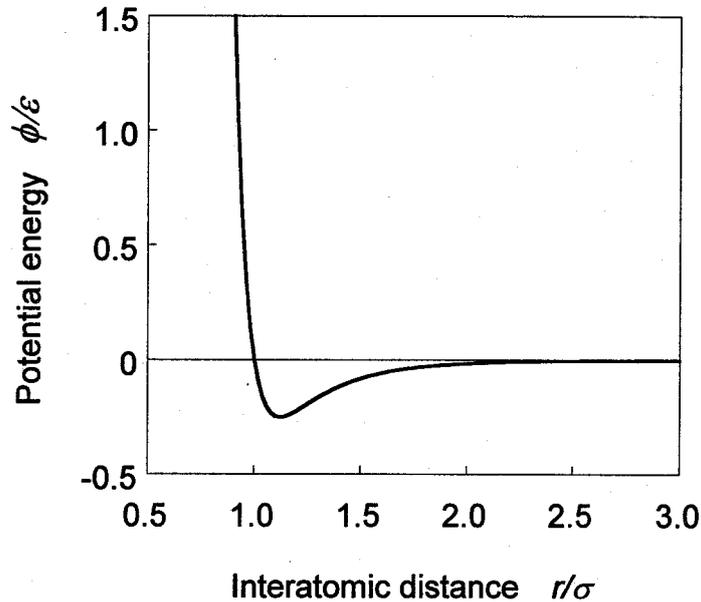


Fig.2.1. Potential curve of Lennard-Jones potential.

ここで、この温度を T_0 に設定したい場合、各ステップにおける速度と式 (2.6) で計算される温度をそれぞれ v_{calc}, T_{calc} とすると、

$$v_{scal} = \sqrt{T_0/T_{calc}} v_{calc} \quad (2.7)$$

で表される速度 v_{scal} を改めてこのステップにおける速度とすることによって、系内が一樣な温度に制御される。この方法は、速度スケールリング法 (velocity scaling method) と呼ばれ、温度制御によく用いられる。

2.3.2. Nosé-Hoover の方法

速度スケールリング法は簡単に温度が制御できるが、運動方程式を半ば無視して速度を与えているため、あまり好ましい方法ではない。そこで Nosé らは次のような拡張系 (extended system) を考えることによって温度を制御する方法を考案している¹⁵⁾。

この方法では、外部の熱浴 (heat bath) に接した拡張系を考え、その外部熱浴と熱交換をすることで温度が一定に保たれる。具体的な方法としては、粒子速度と位置の時間微分とをスケールリング因子 s を用いて $\mathbf{v} = s\dot{\mathbf{r}}$ と表すことによって自由度を加え、ラグランジアン (Lagrangian) \mathcal{L} が次のように表されるものとする。

$$\mathcal{L} = \frac{m}{2} \sum_I^N s^2 \dot{\mathbf{r}}_I \cdot \dot{\mathbf{r}}_I - \Phi(\mathbf{r}) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - (3N + 1)k_b T \ln s \quad (2.8)$$

ここで、 Q は拡張系の仮想的な質量であり、第3項と第4項が拡張系の仮想的な運動エネルギーとポテンシャルエネルギーに相当する。この式から、 $3N$ 個の \mathbf{r} に関する運動方程

式と 1 個の s に関する運動方程式が得られる。すなわち、

$$\ddot{\mathbf{r}}_I = -\frac{1}{ms^2} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_I} - \frac{2s\dot{\mathbf{r}}_I}{s} \quad (2.9)$$

$$Q\dot{s} = ms \sum_I \dot{\mathbf{r}}_I \cdot \dot{\mathbf{r}}_I - (3N+1)k_b T/s \quad (2.10)$$

この方法は Nosé-Hoover 形式とよばれ、広く用いられている。

2.3.3. エネルギー付加による加熱方法

これまでにあげた 2 つの方法は設定温度を与えて温度が一定になるように速度を決定した。しかし、これらの方法では発熱や吸熱を伴う現象をとらえることができない。これらの制御を行わなければエネルギー一定の系になるため、圧力や体積を変化させることによる発熱や吸熱は再現できるが、ここでは外部から一定のエネルギーを与えることによって加熱を行う方法を示す。

外部から与えるエネルギー量を ΔE とする。このとき、エネルギーはすべて運動エネルギーとして吸収されるものと仮定する。速度スケールリング法にならい、速度 v_I に係数をかけて kv_I にすることによってエネルギー吸収の条件を与える。このときの係数 k は次のように決定される。

エネルギー吸収前の運動エネルギーを K とすると、 ΔE のエネルギーを吸収した後の運動エネルギーは $K + \Delta E$ となる。このとき、

$$K = \frac{m}{2} \sum_I v_I^2, \quad K + \Delta E = \frac{m}{2} \sum_I (kv_I)^2 \quad (2.11)$$

であるから、

$$\Delta E = \frac{m}{2} \sum_I (k^2 - 1)v_I^2 \quad (2.12)$$

である。ここで、 k は原子 I によらないものとする、

$$\Delta E = (k^2 - 1) \frac{m}{2} \sum_I v_I^2 \quad (2.13)$$

であり、これに式 (2.6) を代入して k について解くと、

$$k = \sqrt{1 + \frac{2\Delta E}{3Nk_b T}} \quad (2.14)$$

となる。したがって、この方法では速度スケールリング法による式 (2.7) に対して、

$$\mathbf{v}_{prov} = \sqrt{1 + \frac{2\Delta E}{3Nk_b T}} \mathbf{v}_{calc} \quad (2.15)$$

で表される速度 \mathbf{v}_{prov} を次ステップで用いればよい。この方法を以下ではエネルギー供給法 (energy providing method) と呼ぶ。

なお、この方法では ΔE を負に採ることによって、エネルギーが外部に吸収される (エネルギーを系が放出する) 条件も与えることができる。この場合は式 (2.14) の平方根の中が負にならないようにしなければならない。ただし、それが負になる条件とは

$$\Delta E < -\frac{3Nk_bT}{2} = -K \quad (2.16)$$

という条件であり、その時点でもっている運動エネルギー以上の量を奪い去ろうとすることに相当するから、このようなことはあり得ない。

2.4. 圧力の計算と制御

2.4.1. 圧力と応力の定義

分子動力学法における圧力は、ビリアル定理 (virial theorem) を用いて次のように定義される¹⁶⁾。

$$p = \frac{1}{V}(Nk_bT + \frac{1}{3} \sum_I \mathbf{r}_I \cdot \mathbf{F}_I). \quad (2.17)$$

また、応力テンソル σ も同様に次のように定義される。

$$\sigma = \frac{1}{V} \sum_I (m\mathbf{v}_I \otimes \mathbf{v}_I + \mathbf{r}_I \otimes \mathbf{F}_I). \quad (2.18)$$

ただし、"·" はベクトルの内積、"⊗" はテンソル積を表す。圧力 p は、式 (2.18) から $p = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3$ によっても求められる。

圧力は式 (2.17) で表されるから、最も単純な方法として、計算された圧力 p_{calc} が設定圧力 p_0 より高ければ体積を大きくし、低ければ小さくすればよい。また、応力は、式 (2.18) から x, y, z の各成分で計算できるから、各方向ごとに設定値との差に応じて辺の長さを変えればよい。すなわち、

$$(L_{scale})_i = (L_{calc})_i + k\{(\sigma_{calc})_i - (\sigma_0)_i\} \quad (i = x, y, z) \quad (2.19)$$

とする¹⁷⁾。この方法を速度スケール法とともに用いると、粒子数、温度、圧力が一定の NpT アンサンブルを再現することができる。

2.4.2. Parrinello-Rahman の方法

Parrinello と Rahman は単位セルの大きさだけでなく、形状も変化できるモデルを考案し、結晶の構造変態への適用を可能にした¹⁸⁾。この方法では、まず単位セルをなす3つの

ベクトル \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} を用いて作られるテンソル $\mathbf{H}=(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ を定義する. このとき, 各原子の位置 \mathbf{r} は 0~1 の値に規格化された座標 s_I で表される. すなわち,

$$\mathbf{r}_I = \mathbf{H} \mathbf{s}_I. \quad (2.20)$$

これを用いて次のようなラグランジアンをたてる.

$$\mathcal{L} = \frac{m}{2} \sum_I \dot{\mathbf{s}}_I^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{s}}_I - \Phi + \frac{W}{2} \text{tr}(\dot{\mathbf{H}}^T \dot{\mathbf{H}}) - pV \quad (2.21)$$

ここで, $\mathbf{G}=\mathbf{H}^T \mathbf{H}$ である. この式から \mathbf{s} と \mathbf{H} に対する運動方程式が次のように導かれる.

$$\ddot{\mathbf{s}}_I = -\frac{1}{m} \sum_I \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{s}_I} - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{s}}_I \quad (2.22)$$

$$\ddot{\mathbf{H}} = \frac{1}{W} (\boldsymbol{\sigma} - p_0) \mathbf{E}. \quad (2.23)$$

ただし, $\boldsymbol{\sigma}$ は応力テンソルで式 (2.18) で得られる. また, \mathbf{E} は, $\mathbf{E}=\mathbf{V}(\mathbf{H}^T)^{-1}$ である.

この方法では圧力が制御されるとともに後述するエンタルピー $H(=U+pV)$ が保存され, NpH アンサンブルが再現される.

2.5. 数値計算の方法

2.5.1. 数値積分法

数値積分方法としては Runge-Kutta 法, Gear 法, 予測子・修正子 (predictor-corrector) 法, Verlet 法などがよく用いられる. このうち, Verlet 法¹⁹⁾ は, 精度は他に比べてやや落ちるものの, 安定であり, 計算時間も短くすむことから分子動力学法ではよく用いられる²⁰⁾. そこで本研究では Verlet 法を用いる. Verlet 法の速度形式とよばれる差分式は次のように表される.

$$\mathbf{r}_I(t + \Delta t) = \mathbf{r}_I(t) + \mathbf{v}_I(t) \Delta t + \frac{\mathbf{F}_I(t)}{2m} (\Delta t)^2, \quad (2.24)$$

$$\mathbf{v}_I(t + \Delta t) = \mathbf{v}_I(t) + \frac{\mathbf{F}_I(t + \Delta t) + \mathbf{F}_I(t)}{2m} \Delta t. \quad (2.25)$$

2.5.2. 初期条件

分子動力学法によるシミュレーションでは, 運動方程式を解くことによって, 原子の運動を忠実に再現することができる. しかし, 初期条件をどのように与えるかは非常に大きな

問題となる。本来ならば、ある時刻における各原子の位置と速度を初期条件として厳密に与える必要があるが、それらを知ることは不可能である。そこで初期条件としては、これから行おうとする系に適した状態を仮定して、適当な初期条件を定める²¹⁾。例えば、結晶構造のシミュレーションを行うならば、その構造の格子点を初期配置として与える。液体のシミュレーションを行う場合、液体構造の原子配列を与えることは困難であるから、あまり極端に近づきすぎることがないように、ランダムな位置に配置する。初期速度は、設定する温度における Maxwell 分布に従うような分布を与えればよい。しかし、計算を開始した後、少しの緩和計算を行えば、速度分布は自然と Maxwell 分布に従うようになるため、単純に乱数を用いて与えてもよく、また、すべての原子について 0 としてもよい。ただし、この場合は結晶の初期配置を完全結晶の格子点においていると原子に働く力も平衡しており、原子が動き出さないため、初期配置を少し平衡位置からずらしておく必要がある。本研究では、この方法を用い、初期配置を格子点から乱数によってわずかに動かし、初期速度は 0 とする。

2.5.3. 計算の効率化

分子動力学法では、扱うことができる原子数は計算機の性能から限られてくる。したがって、周期境界条件を用いることによって無限の広がりをもつ物体を再現する方法が用いられる。また、本来は考えるすべての原子間の相互作用を計算する必要があるが、実際にはある程度の距離をおいた原子間の力は、近距離の相互作用に比べて無視できるため、カットオフ距離 (cut-off distance) r_c 以上離れた原子間の力は無視される。さらに、このカットオフ距離よりやや大きな半径 r_b 外に存在する原子がカットオフ距離内に入り込むにはある時間がかかる。逆に、その時間が経過するまでは r_b 外の原子との距離は計算する必要がない。この考えを利用したのが粒子登録法¹⁹⁾であり、計算時間の短縮に大きな効果を与える。

2.5.4. 無次元化

ここで運動方程式を無次元化して一般的な解析を行うために、 $\varepsilon_0=4\varepsilon$ および σ をそれぞれエネルギーと長さの基準にとって $\phi=\varepsilon_0\phi^*$, $r=\sigma r^*$ と無次元化する²⁾。このとき、 ϕ^* とその微分 $\partial\phi^*/\partial r^*$ はそれぞれ、

$$\phi^* = (r^*)^{-12} - (r^*)^{-6} \quad (2.26)$$

$$\frac{d\phi^*}{dr^*} = -6\{2(r^*)^{-12} - (r^*)^{-6}\} \quad (2.27)$$

と簡潔に表される。また、質量、時間をそれぞれ m, τ を基準量として無次元化すると式 (2.1) は式 (2.5) から次のように表される。

$$\frac{dr_I^*}{dt^*} = - \sum_{J \neq I} \frac{1}{r_{IJ}^*} \frac{d\phi^*}{dr_{IJ}^*} \quad (2.28)$$

ただし τ は、 $\tau = \sqrt{m\sigma^2/(4\epsilon)}$ ととる。このように、運動方程式を無次元化すると材料パラメータを含まない形となり、一般化したシミュレーションを行うことができる。

なお、本論文では特に記さない限りこの無次元量を用い、以下では無次元量であることを表す記号 "*" とともに表記する。

2.6. 計算結果の解析

2.6.1. 計算データの整理

分子動力学法によるシミュレーションの結果は、系を構成するすべての原子の位置と速度であり、それらが1ステップ毎に計算されるため、膨大な量のデータとなる。これらの値はそのまま用いることはできず、平均化する必要がある。平均化には2種類あり、時間平均と空間平均である。原子 I に対してタイムステップ k での物理量 $a_I(k)$ が得られるとすると、時間平均は、

$$\bar{a}_I = \frac{1}{k_f} \sum_{k=0}^{k_f} a_I(k_0 + k) \quad (2.29)$$

で表され、この系における空間平均は

$$\langle a(k) \rangle = \frac{1}{N_f} \sum_{I=1}^{N_f} a_I(k) \quad (2.30)$$

で表される。すでに述べた温度や圧力などはこの両方の平均操作をした値を用いる。空間平均は、系全体を考える場合には、式 (2.30) 中の N_f はすべての原子として N とすればよく、系の一部の領域 V_k 内の値を求める場合には、その領域内の原子数とすればよい。一方、式 (2.29) 中の k_f の取り方には注意が必要であり、得られる値に大きな差が生じる。平衡状態での値を求めるためには $k_f \rightarrow \infty$ にする必要があるが、実際には適当な値を定めて時間平均とする。

本論文の第3章以降における計算結果の表記は、特に断らない限り、原子 I に対する値については時間平均のみを取った値 (\bar{a}_I) を、ある領域の値または系全体の値についてはその領域内の空間平均と時間平均の両方を取った値 ($\langle a_I \rangle$) を表すこととするが、 $\bar{\quad}$ と $\langle \quad \rangle$ という記号は省略する。

2.6.2. 構造の解析

分子動力学法で得られる結果は、原子の位置と速度である。そのうち、位置から得られる情報は系の構造を表す。構造は原子配列 (configuration of atoms) を平面上に投影して描いた図で表すのが最も直接的な表示であり、ある程度はどのような構造を成しているのか判断をすることが可能である。しかし、より正確に構造を表すために動径分布関数 (radial distribution function: RDF) が用いられる。これは、ある原子を中心として、どれだけの距離の位置にどれだけの原子が分布しているかを表したものである。

いま、原子 I から半径 r と $r + \Delta r$ で囲まれた球殻内にある原子の数を $n_I(r)$ とする。このとき、原子 I の周りの動径分布関数 $g_I(r)$ は、この球殻内の原子の数密度と、系全体の数密度の比として表される。系全体の数密度は、原子数 N 、体積 V の系を考えているとすると、 N/V であるから、

$$g_I(r) = \frac{n_I(r)/(4\pi r^2 \Delta r)}{N/V} = \frac{V}{4\pi r^2 \Delta r} n_I(r) \quad (2.31)$$

によって定義される。前節で示したように、この量も時間平均を取り、さらに系全体の、あるいはある領域内の動径分布関数を求めるには、空間平均も取って、

$$g(r) = \frac{1}{N} \sum_I g_I(r) \quad (2.32)$$

として求める。

液体構造の場合、十分離れた位置では原子は一様に分布しているため、この値は1に近づく。一方、結晶構造では格子点に原子が局在するため、この分布は鋭いピークをもった分布となる。また、そのピークの位置と高さは結晶構造に特有であるため、構造の判定に用いることができる。

2種類またはそれ以上の構造が現れる場合、ポテンシャルエネルギー ϕ の違いによって、構造が異なることを知ることができる。また、その値が小さい方が安定な構造であるということができ、構造の安定性を定量的に表すことができる。

2.6.3. 運動の解析

前項では、系の構造を調べたが、動的な情報を得るためには速度が必要である。ここでいう速度とは、瞬間の速度だけではなく、平均速度、すなわち前のステップから次のステップまでにどれだけ、どのように動いたかという情報も含んでいる。

これを最も簡単に表現したのが原子の軌跡 (trajectory) である。これは各ステップでの原子の中心位置を、数ステップに渡ってたどることで描かれる図である。固体では原子は、

平衡位置周りを振動するだけであるが、液体になると系内を自由に動き回る。ある基準位置から、原子がどれだけ動いたかを定量的に表した量が、平均2乗変位 (mean square displacement: MSD) である。基準位置を $r_I(t_0)$ とすると、時刻 $t_0 + t$ までの変位の2乗は、 $|r_I(t_0 + t) - r_I(t_0)|^2$ で表される。これを基準時刻 t_0 を変えて平均を取ったのが、平均2乗変位 $\langle d_I^2 \rangle$ であり、時間 t の関数となる。すなわち、 t_0 を $t = 0$ から Δt 毎に k_f 回だけ変えて計算したとすると、

$$\langle d_I^2 \rangle = \frac{1}{k_f} \sum_{k=0}^{k_f} (|r_I(k\Delta t + t) - r_I(k\Delta t)|^2) \quad (2.33)$$

となる。この値を系全体の平均値として表すときは、前項にしたがって、

$$\langle d^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_I \langle d_I^2 \rangle \quad (2.34)$$

とすればよい。

この平均2乗変位は原子の拡散の程度を表している。いま、単元系を考えているから、この運動は自己拡散である。平均2乗変位は、時間 t がある程度大きくなると t に比例するようになる。すなわち、

$$\langle d^2 \rangle = 6Dt \quad (2.35)$$

である。 D は自己拡散係数 (self-diffusion coefficient) であり、式 (2.35) は Einstein の公式として知られている。

2.6.4. 熱力学関数の算出

熱力学関数として、分子動力学法では内部エネルギー、エンタルピーは簡単に求めることができる。まず内部エネルギー E は、運動エネルギー K とポテンシャルエネルギー Φ の和として表され、エンタルピー H は、内部エネルギーに式 (2.17) で表される p と体積 V の積を加えたものとして定義される。すなわち、

$$E = K + \Phi, \quad (2.36)$$

$$H = E + pV = K + \Phi + pV. \quad (2.37)$$

既に述べたように、ポテンシャルエネルギーは構造の安定性を表す。しかし、相変態過程では必ずしもポテンシャルエネルギーがより低い、安定な方向へ進むとは限らない。たとえば、融解が起こるとポテンシャルは増加する。したがって、相変態過程における変化の方向を示すには別の指標が必要である。一般の熱力学ではそれはエントロピーや Helmholtz

および Gibbs の自由エネルギーである。しかし、これらの熱力学関数を分子動力学法で計算することは容易ではなく、複雑な手続きが必要となる²²⁾⁻²⁴⁾。本研究では、分子動力学法の利点として、原子間のポテンシャルエネルギーが決定されれば、それ以外の物性値などが簡単に求められることを述べた。すなわち、敢えて複雑な式を用いて従来の熱力学で用いていた熱力学関数を算出することは本研究の目的外である。したがって、本研究では自由エネルギーの計算は行わないことにする。

2.7. 結 言

本章では、微視的な解析手法として本研究で用いる分子動力学法についての概略と、数値計算の方法について述べた。また、この方法で得られる原子の位置と速度から、温度、圧力をはじめとする様々な物性値が得られることを示し、その手続きについて述べた。ここで挙げた物性値の他にも多くの物性値を計算することができる。例えば熱膨張率や比熱、熱伝導率などは第3章及び第4章で説明する。また、弾性率やポアソン比、応力-ひずみ関係などの力学的性質については第5章で説明する。

第2章の参考文献

1. 田中實, 山本良一, "計算物理学と計算化学 — 分子動力学法とモンテカルロ法 —" (1988), 海文堂.
2. 上田顯, "コンピュータシミュレーション — マクロな系の中の原子運動 —" (1990), 朝倉書店.
3. 日本機械学会編, "原子・分子モデルを用いる数値シミュレーション" (1996), コロナ社.
4. D. Pettifor 著, 青木正人, 西谷滋人訳, "分子・固体の結合と構造" (1997), 技報堂出版.
5. 菅野暁監修, 里子允敏, 大西権平著, "密度汎関数法とその応用 分子・クラスターの電子状態" (1994), 講談社サイエンティフィク.
6. L. A. Girifalco and V. G. Weizer, "Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals", *Phys. Rev.*, **114-3** (1959), pp. 687-689.
7. R. A. Johnson, "Interstitials and Vacancies in α Iron", *Phys. Rev.*, **134-5A** (1964), pp. 1329-1336.
8. J. Tersoff, "Empirical Interatomic Potential for Silicon with Improved Elastic Properties", *Phys. Rev. B*, **38-14** (1988), pp. 9902-9905.

9. F. H. Stillinger and T. A. Weber, "Computer Simulation of Local Order in Condensed Phases of Silicon", *Phys. Rev. B*, **31-8** (1985), pp. 5262-5271.
10. R. Biswas and D. R. Hamann, "New Classical Models for Silicon Structural Energies", *Phys. Rev. B*, **36-12** (1987), pp. 6434-6445.
11. 小口多美夫, 佐々木泰造, "第一原理的分子動力学法 — Car-Prinello 法とその周辺 —", *固体物理*, **25-11** (1990), pp. 857-865.
12. M. S. Daw and M. I. Baskes, "Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals", *Phys. Rev. Lett.*, **50-17** (1983), pp. 1285-1288.
13. M. S. Daw and M. I. Baskes, "Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals", *Phys. Rev. B*, **29-12** (1984), pp. 6443-6453.
14. M. W. Finnis and J. E. Sinclair, "A Simple Empirical N-body Potential for Transition Metals", *Philosophical Magazine*, **A 50-1** (1984), pp. 45-55.
15. 第1章の参考文献 24-26.
16. 小竹進, "分子熱流体" (1992), 丸善.
17. 河村雄行, "パソコン分子シミュレーション—分子動力学実験入門—" (1990), 海文堂.
18. 第1章の参考文献 22, 23.
19. 第1章の参考文献 20.
20. D. W. ハールマン (小澤哲, 篠嶋妥訳), "シミュレーション物理" (1990), シュプリンガー・フェアラーク東京.
21. 北川浩, 北村隆行, 澁谷陽二, 中谷彰宏, "初心者のための分子動力学法" (1997), 養賢堂.
22. J. R. Morris, R. J. Gooding, "Vibrational Entropy Effects at a Diffusionless First-Order Solid-to-Solid Transition", *Phys. Rev. B*, **43-7** (1991), pp. 6057-6067.
23. J. Mei and J. W. Davenport, "Free-Energy Calculations and the Melting Point of Al", *Phys. Rev. B*, **46-1** (1992), pp. 21-25.
24. Y. M. Gu, D. M. Bylander and L. Kleinman, "Melting temperature of Na from Linear-Response-Theory Molecular Dynamics", *Phys. Rev. B*, **51-22** (1995), pp. 15703-15710.

第3章. 溶融・凝固過程のシミュレーション

3.1. 緒言

溶融・凝固過程は、蒸発・凝縮過程とともに相変態の最も代表的な例である。この過程は工学的にも重要な役割を果たし、鑄造、溶接などの古くから用いられている技術に加え、最近では材料の創成や改質などにも利用されている。また、エレクトロニクス分野でも半導体材料の作成や単結晶シリコンウェハの製造過程などに応用されている。この過程は、金属学的には実験的にも理論的にも多くの研究が成されているが¹⁾、その原子レベルでの機構解明は十分になされているとはいえない。

巨視的な視点で固液界面に着目すると、その境界は明確であり、なめらかな曲面でその境界を描くことができる。ところが、数 μm のオーダーで固液界面に着目すると、いわゆるデンドライト (dendrite) 組織がみられるなど、その境界は複雑な形状をした曲面となる。このデンドライトに関しては顕微鏡を用いた観察^{2),3)}の他に、理論的にその成長速度や形状の解析が行われている^{4),5)}。さらに微視的な視点から、数原子オーダーで考えるとき、顕微鏡などで実際に観察することは困難であるが⁶⁾、計算機シミュレーションによってその界面は数原子層で明確な境界を見せることが明らかにされている^{7),8)}。このように、平衡状態における固液界面は、着目するスケールによって異なる性質を示す。しかし、現実にそこで起こっている現象はただ一つであり、原子レベルで起こっている現象が大きな領域での平均値、または長時間 (数 ms でも原子の運動から見ると十分に長時間である) の平均を取ることによって巨視的な性質が現れていると考えられる。

本研究では、分子動力学法を用いて溶融・凝固過程のシミュレーションを行い、そこで起こる原子レベルでの相変態過程における熱・力学的挙動について考察する。本章では、周期境界条件を用いたバルクモデルを用い、まず温度・圧力一定のシミュレーションを行い、そのモデルでの融点を求める。前節で述べたように、分子動力学シミュレーションでは、その結果から多くの熱物性値が計算できるため、それらの算出法について説明する。また、圧力を変えることによって、相変態の圧力依存性について考察する。次に、体積一定のシミュレーションを行う。圧力一定の場合に比べて原子の運動が制限されるが、それによって

原子の運動と溶融の関連が明確になると期待される。さらに、低温の結晶構造から加熱することによる溶融と、高温の液体構造から冷却することによる凝固過程のシミュレーションを行う。加熱/冷却方法には温度制御を行う方法の他、前章で述べたエネルギーを付加する方法を用いることによって、変態潜熱が温度場に及ぼす影響について考察する。また、特に冷却においては冷却速度の影響が大きく現れると考えられることから、冷却速度を変化させたシミュレーションを行う。

3.2. 分子動力学モデル

本章で行う分子動力学シミュレーションに用いるモデルを Fig. 3.1 に示す。原子間ポテンシャルには Lennard-Jones (L-J) ポテンシャルを用いる。このポテンシャルでは面心立方 (face-centered cubic: fcc) 構造が安定となるため、結晶構造としては fcc 構造を与える。モデルの大きさとしては、fcc の単位セルが x, y, z の各方向に 6 個ずつ並んだ立方体モデルとする。原子数は 856 である。境界条件としてはすべての方向に周期境界条件を与え、バルク条件を再現する。圧力制御には Parrinello-Rahman の方法、温度制御には Nosé-Hoover の方法を用いる。ただし、加熱・冷却シミュレーションには速度スケール法およびエネルギー供給法を用いる。シミュレーションに用いたパラメータを Table 3.1 に示す。すなわち、1 タイムステップ $\Delta t^* = 0.01$, Parrinello-Rahman の式 (2.21) の $W^* = 10.0$, Nosé-Hoover の式 (2.8) の $Q^* = 0.10$, Lennard-Jones ポテンシャルのカットオフ距離 $r_c^* = 3.0$, 粒子登録法の登録距離 $r_b^* = 3.5$, 登録更新タイムステップ $k_r = 50$ である。

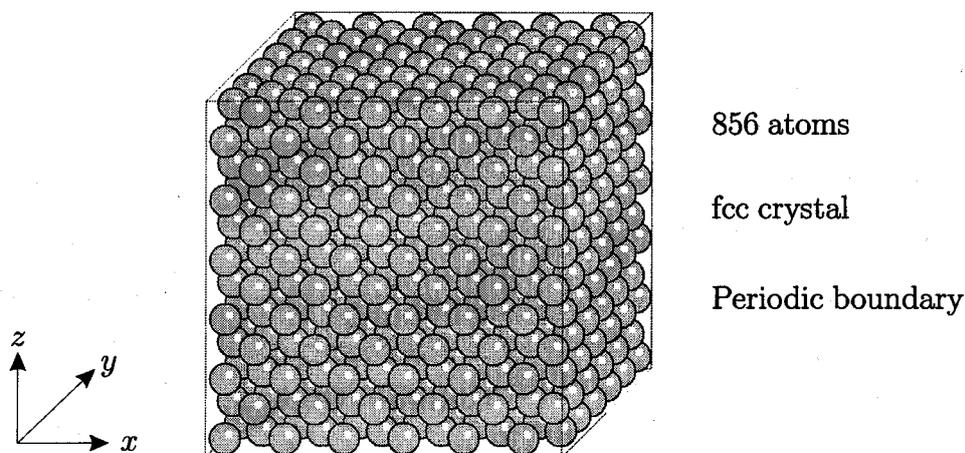


Fig.3.1. Simulation model applied to MD simulations in Chapter 3.

Table 3.1. Parameters applied to MD simulations in Chapter 3.

Time step Δt^*	0.01	Mass of NH Q^*	0.10	BK distance r_b^*	3.5
Mass of PR W^*	10.0	Cut-off distance r_c^*	3.0	BK time step k_r	50

PR: Parrinello-Rahman, NH: Nosé-Hoover, BK: Book-keeping

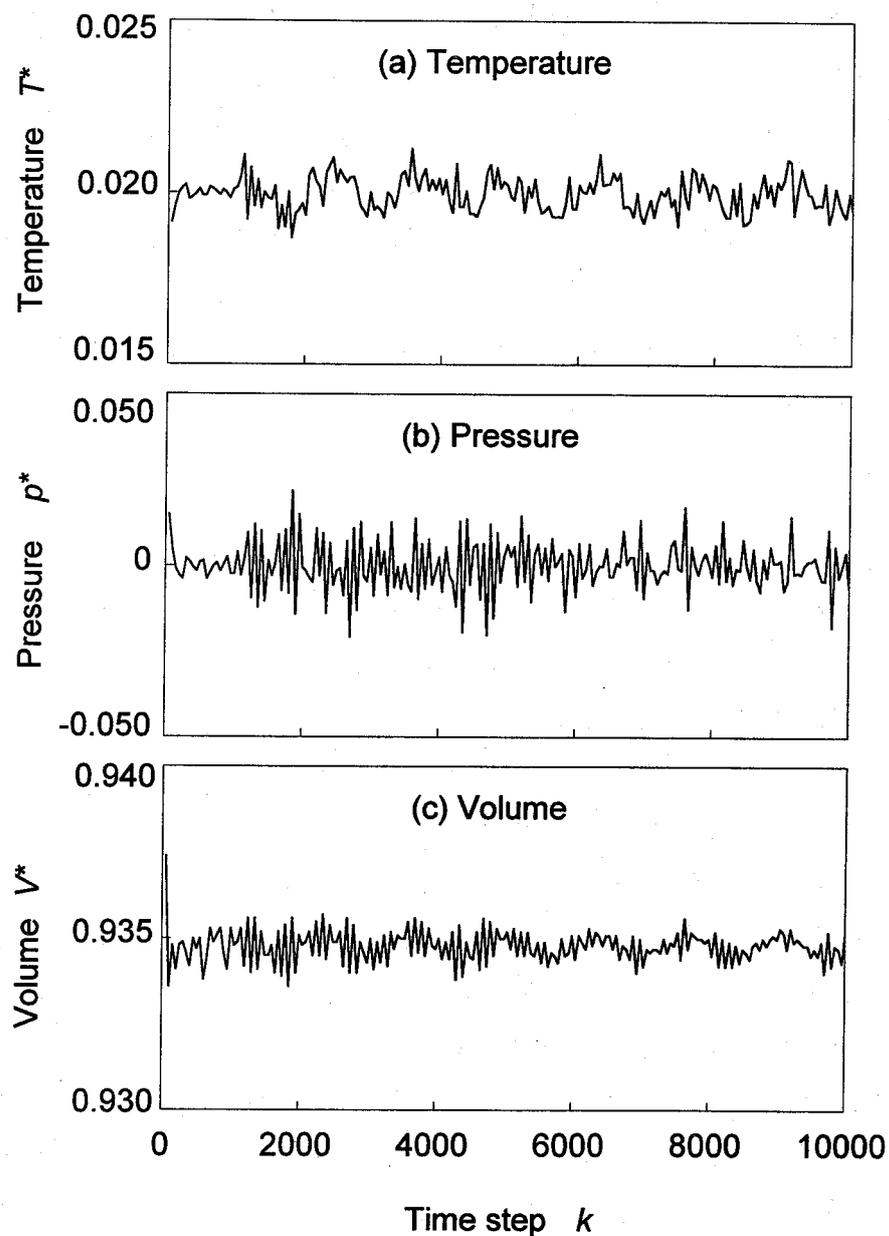


Fig.3.2. An example of simulated results of temperature, pressure and volume under the condition of $T^*=0.20$ and $p^*=0$.

3.3. 温度・圧力一定の平衡状態における状態量の算出

3.3.1. 温度、圧力制御による計算条件 (NpT アンサンブル)

本節では、系の平衡状態における状態量の算出を行う。ここでは温度と圧力を制御して一定に保ち、系が平衡状態に達するまでシミュレーションを続ける。実際には、系は比較的早く平衡状態に達し、10000 step 程度の計算で十分であった。例として、Fig. 3.2 に $T^*=0.20$, $p^*=0$ の場合の計算結果を示す。

はじめに圧力 $p^*=0$ の下でのシミュレーションを行う。温度を $T^*=0.02\sim 0.28$ の範囲でいくつか設定し、10000 step の計算を行う。この状態での値としては 5000 step 以降の平均値を採用する。求める状態量は、1原子あたりの体積 V^* 、ポテンシャルエネルギー ϕ^* 、内部エネルギー e^* およびエンタルピー h^* とする。以下では、特に断らない限り、状態量はいずれも1原子あたりの値を表すものとする。次に、圧力を $p^*=0\sim 0.5$ の範囲でいくつか設定し、同様な計算を行う。

3.3.2. 熱物性値の算出

まず、圧力 $p^*=0$ でのシミュレーション結果を Fig. 3.3 に示す。横軸には温度をとり、各点はそれぞれの温度における計算での1原子あたりの体積とポテンシャルエネルギーを表している。すなわち、●印は計算を行った温度における値であることを表す。この計算結果から多くの熱力学的物性値を求めることができる。

まず、Fig. 3.3 において、 $T^*=0.185$ において、体積、ポテンシャルエネルギーのいずれの曲線も不連続になっており、この温度が融点であるとみなすことができる。実際にこの温度以下では固体、以上では液体であることを確認したのが Fig. 3.4 である。これは、 $T^*=0.184$ と $T^*=0.185$ における原子配列と原子の軌跡 (Fig.(i))、平均2乗変位 (Fig.(ii)) および動径分布関数 (Fig.(iii)) を表したものであり、結晶構造をとる固相と液体構造をとる液相ではいずれも大きな相違をみせている。原子は $T^*=0.184$ では結晶構造を保ったまま格子点周りを振動しているが、 $T^*=0.185$ になると原子配列の規則性は失われ、各原子はある位置にとどまることなく運動を始める。このことは、運動距離を表した平均2乗分布をみても明らかであり、 $T^*=0.185$ では単調な増加関数となる。また、動径分布関数をみると、結晶構造ではある距離の位置に原子が局在して鋭いピークを持っているが、液体になると第1ピークを除くとほとんどなだらかな分布となっている。

次に、各グラフの勾配のもつ意味を考える。まず、Fig. 3.3 で描いた曲線は圧力一定

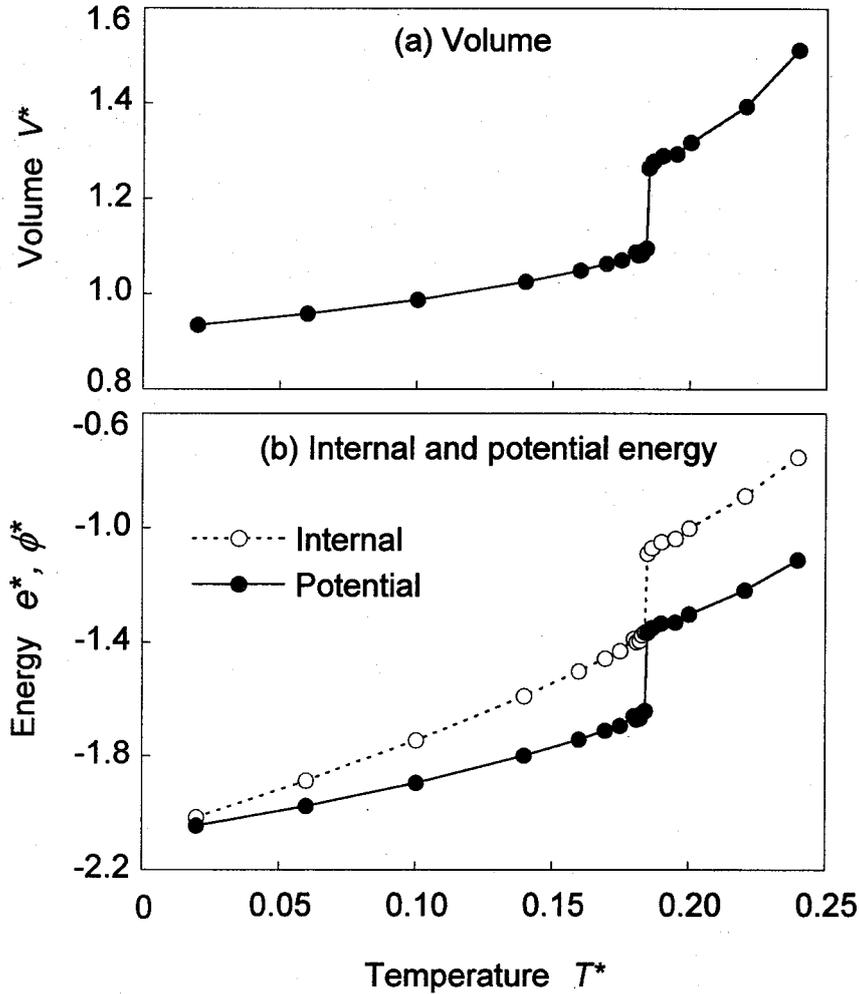


Fig.3.3. Volume, internal energy and potential energy per atom at constant temperatures under pressure $p^*=0$.

($p^*=0$) の等圧線を表すから、その勾配はそれぞれ、

$$\left(\frac{\partial V^*}{\partial T^*}\right)_{p^*}, \quad \left(\frac{\partial e^*}{\partial T^*}\right)_{p^*}, \quad \left(\frac{\partial \phi^*}{\partial T^*}\right)_{p^*} \quad (3.1)$$

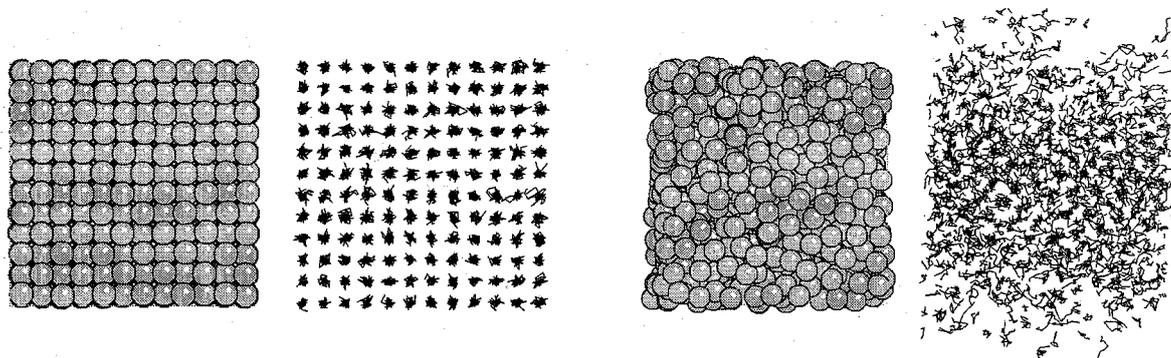
を表す。このうち、 $p^*=0$ であるから $(\partial e^*/\partial T^*)_{p^*}$ は等圧比熱 (isobaric specific heat) c_p^* である。また、熱膨張係数 (thermal expansion coefficient) β^* は

$$\beta^* = \frac{1}{V^*} \left(\frac{\partial V^*}{\partial T^*}\right)_{p^*} \quad (3.2)$$

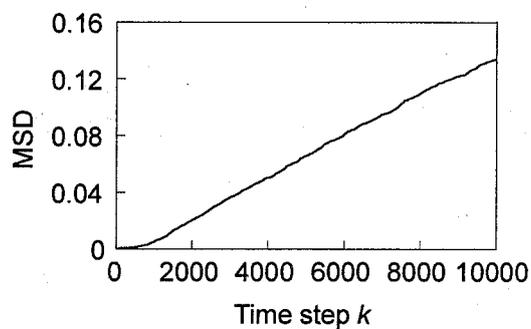
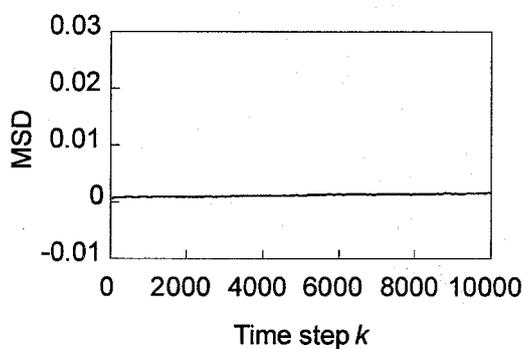
で定義されるから、これらの値が Fig. 3.3 から求められる。

これらの値はそれぞれの図から勾配を読みとることによって得ることができる。また、曲線を関数近似し、その微係数を求めることによっても算出できる。

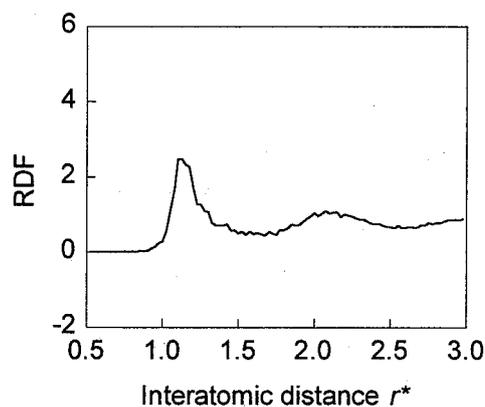
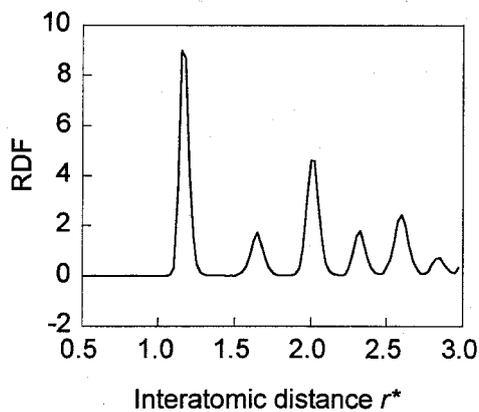
固相、液相のそれぞれの比熱と熱膨張係数が、温度の1次関数として近似できるように、Fig. 3.3 の体積と内部エネルギーを温度の2次関数で近似する。ただし、固相と液相は別



(i) Configuration and trajectories of atoms



(ii) Mean square displacement



(iii) Radial distribution function

(a) $T^*=0.184$ (Solid)(b) $T^*=0.185$ (Liquid)

Fig.3.4. Difference between solid crystal and liquid state in configuration of atoms, trajectories, mean square displacement and radial distribution function.

Table 3.2. Parameters of Eq.(3.3) for volume and internal energy.

f	Structure	a	b	c
Volume	Solid	0.93372	0.10833	3.9988
	Liquid	2.3113	-13.347	41.761
Internal energy	Solid	-2.0625	2.4209	7.0466
	Liquid	-1.1697	-3.7705	22.966

の関数であるとする。すなわち、

$$f^*(T^*) = a + bT^* + cT^{*2} \quad (3.3)$$

ただし、 f^* は固体の体積と内部エネルギー V_s^*, e_s^* および液体の体積と内部エネルギー V_l^*, e_l^* である。そこで最小2乗法によってこの係数を求めると a, b, c は Table 3.2 のようになり、比熱と熱膨張係数の値と温度依存性は Fig. 3.5 のようになる。

3.3.3. 熱物性値の圧力依存性

次に、同様な計算を異なる圧力の下で行った計算結果を示す。Fig. 3.6 は種々の温度、圧力の下で行った計算結果を表したものであり、各点を結んだ線は等圧線を表している。この図から、融点は圧力が高くなるにつれて上昇し、 $p^*=0.5$ では $T^*=0.24$ で融解が起こることがわかる。体積、ポテンシャルエネルギーおよび内部エネルギーの勾配は、圧力が高く

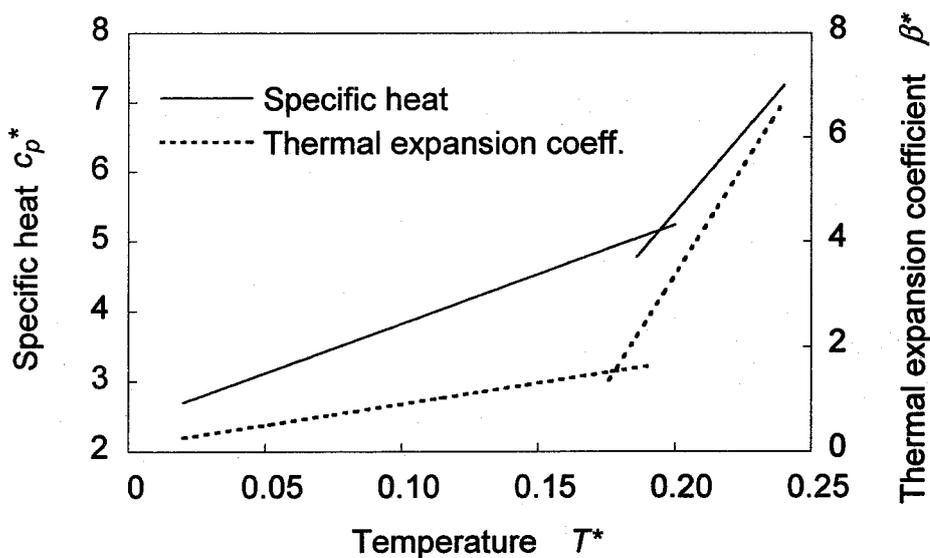


Fig.3.5. Specific heat and thermal expansion coefficient evaluated by MD simulation results.

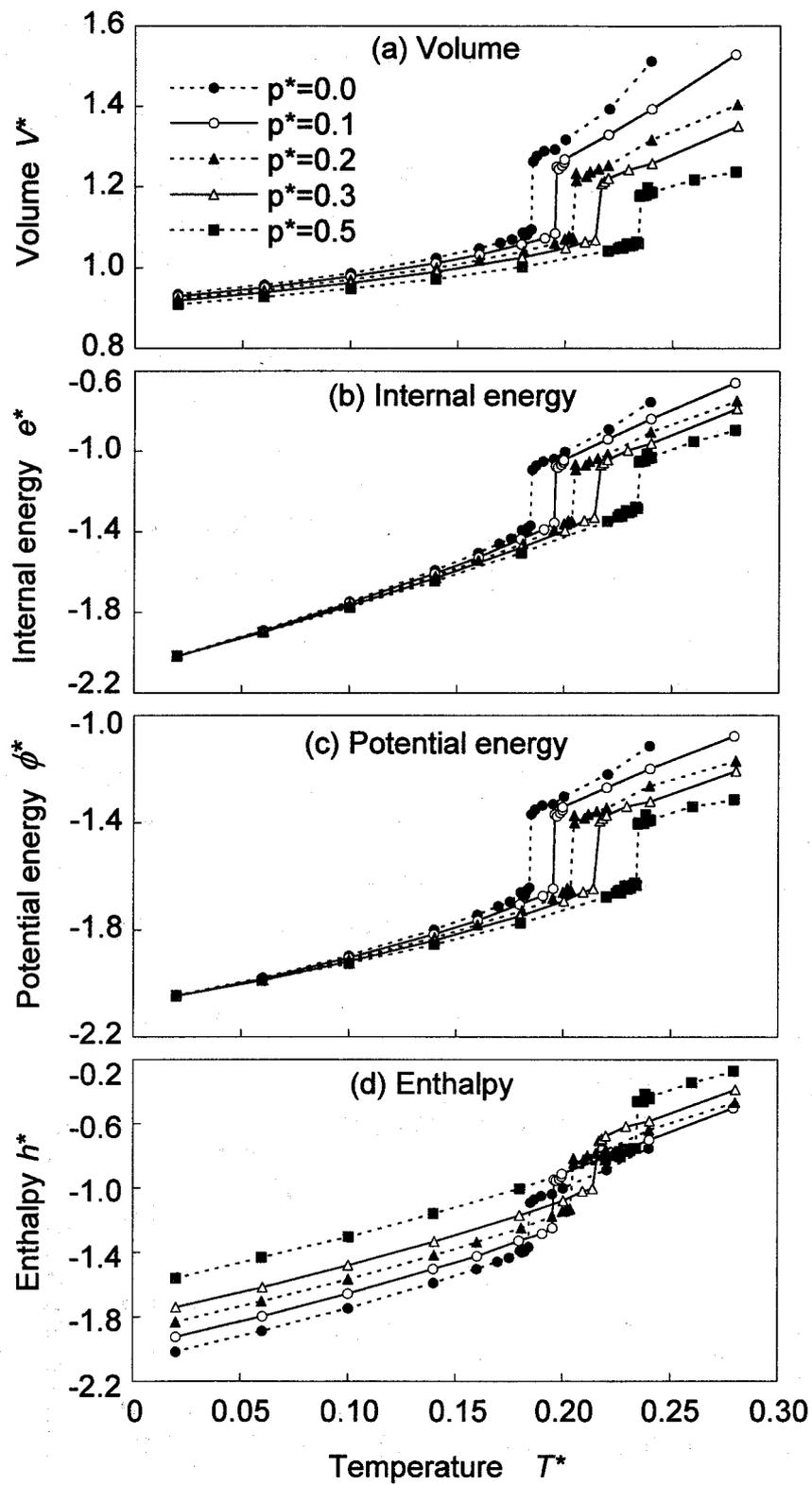


Fig.3.6. Temperature dependence of volume, internal energy, potential energy and enthalpy with isobaric lines.

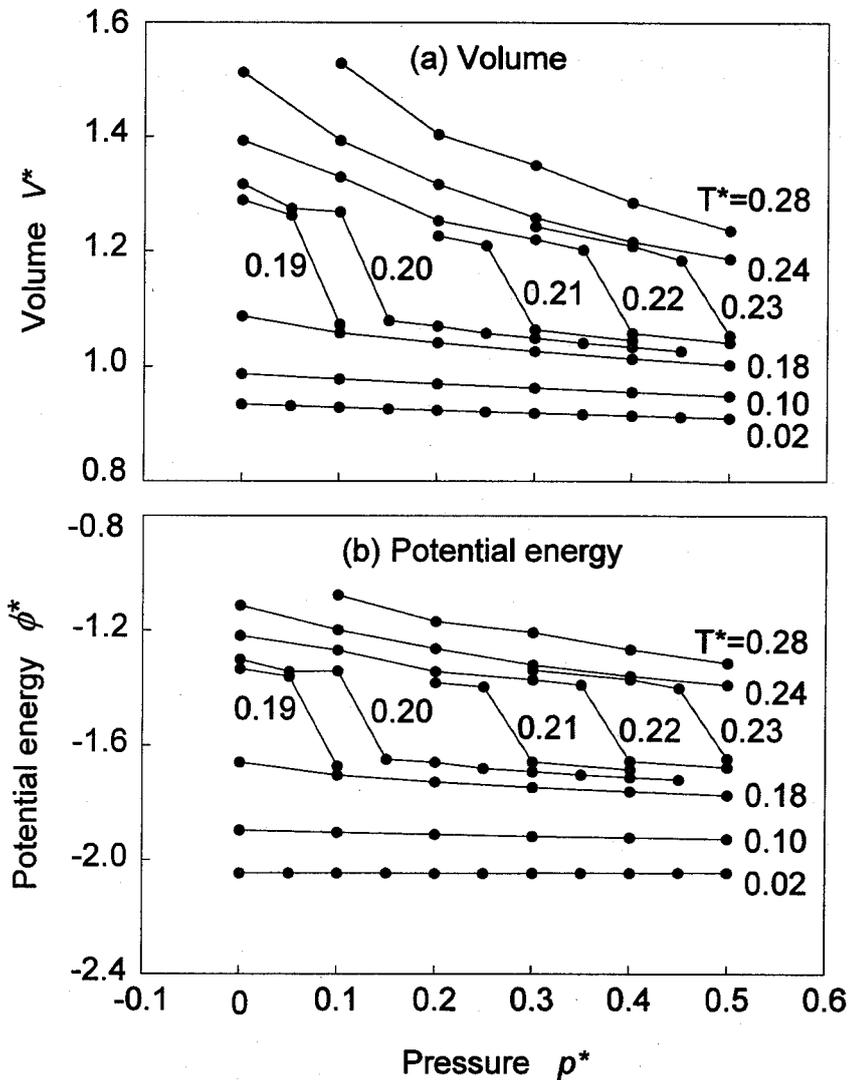


Fig.3.7. Pressure dependence of volume and potential energy at various temperatures.

なるにしたがって緩やかになっているが、エンタルピーについてはほぼ平行な曲線となっている。結晶構造から融解が起こる限界状態に着目すると、体積は圧力が高いほど小さく、内部エネルギーとエンタルピーは圧力が高いほど大きい値をとっているが、ポテンシャルエネルギーはほぼ同じ値であり、 $\phi^* = -1.65$ まで達すると融解が起こっている。また、これらの計算結果を、横軸に圧力をとって表したのが Fig. 3.7 である。図中に描いた線は等温線を表す。

Fig. 3.6, 3.7 の勾配はそれぞれ、

$$\left(\frac{\partial V^*}{\partial T^*}\right)_{p^*}, \left(\frac{\partial e^*}{\partial T^*}\right)_{p^*}, \left(\frac{\partial \phi^*}{\partial T^*}\right)_{p^*}, \left(\frac{\partial h^*}{\partial T^*}\right)_{p^*} \text{ および } \left(\frac{\partial V^*}{\partial p^*}\right)_{T^*}, \left(\frac{\partial \phi^*}{\partial p^*}\right)_{T^*} \quad (3.4)$$

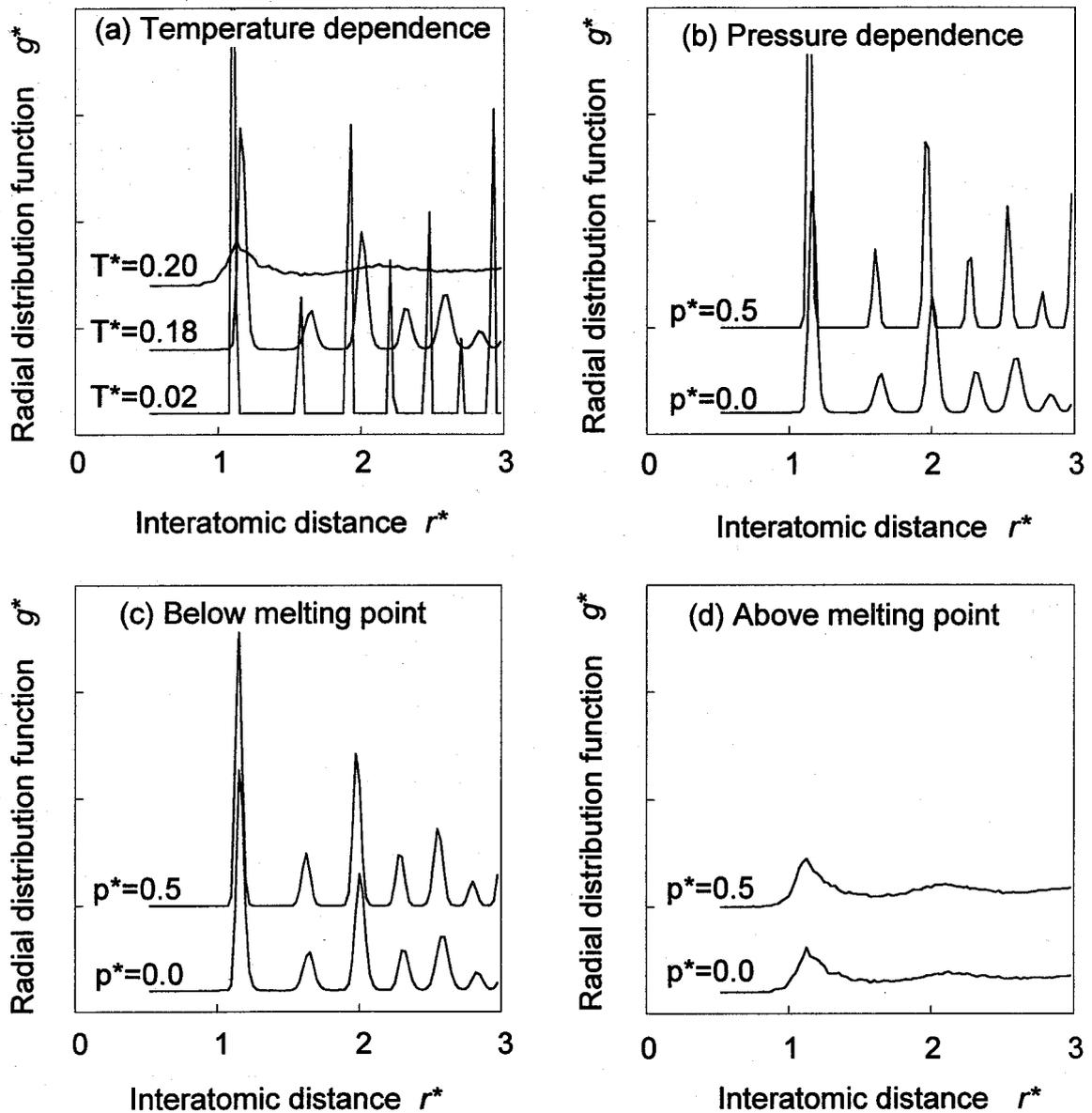


Fig.3.8. Radial distribution functions under various conditions of temperature and pressure.

を表す。このうち5番目の式からは、

$$K^* = -\frac{1}{V^*} \left(\frac{\partial V^*}{\partial p^*} \right)_{T^*} \quad (3.5)$$

で定義される等温圧縮率 K^* を求めることができる。

Fig. 3.8 に温度、圧力による動径分布の変化を示す。Fig. 3.8(a) は $p^*=0$ のときの温度依存性を、(b) は $T^*=0.10$ のときの圧力依存性を表しており、(c)、(d) はそれぞれ各圧力

での融点直下と直上の温度での動径分布を描いたものである。Fig.(a) の $T^*=0.02, 0.18$ は結晶構造, $T^*=0.20$ は液体構造をとるが, 結晶構造では $r^*\cong 1.1$ の位置に鋭い第 1 ピーク, $r^*\cong 1.6, 1.9$ に第 2, 第 3 のピークが存在するのに対し, 液相では第 1 ピークはある程度認められるが, 第 2, 第 3 のピークは見られず, 両者の中間程度の距離で緩やかなひとつのピークを描く。また, それより遠距離側では 1.0 に漸近する。

結晶構造では, 温度が高くなるとピークの位置が遠距離側に移動するとともに, ピークがなだらかになる。また, 同じ温度で圧力が高くなるとピークは近距離側に移行し, 温度や圧力によって同じ結晶構造でも状態が異なることがわかる (Fig.(b))。また, 融点直下における動径分布を表した Fig. 3.8(c) ではほとんど一致した分布になっており, 溶融が起こる限界状態では同じ構造の状態をとっていることを表している。

このように, 溶融温度は圧力によって大きく異なるのに対し, 溶融がおこる限界状態のポテンシャルエネルギーの値と動径分布関数はほぼ一致していることから, 溶融の限界状態は, 構造またはその乱れによって決定されると考えられる。次節ではこの点をさらに詳しく考察するため, 体積を一定としたシミュレーションを行う。

3.4. 温度・体積一定の平衡状態における状態量の算出

3.4.1. 温度, 体積一定の計算条件 (NVT アンサンブル)

固体では, 通常圧力一定の条件下におかれることが多いため, 前節では温度・圧力一定でのシミュレーションを行った。このとき, Fig. 3.3 に表したように, 体積やポテンシャルエネルギーには融点で不連続な跳躍が起こる。本節では, この溶融過程を詳細に調べるため, 体積一定の条件によるシミュレーションを行う。すなわち, 圧力一定の条件下では固相としても液相としても安定に存在し得なかった体積に強制的に設定した場合の原子の挙動を調べる。

まず, 初期構造として前節と同様に fcc の結晶構造を与え, 体積を一定に保ち, 平衡状態に達した後のポテンシャル, 圧力などを求める。この体積は, $V^*=0.87\sim 1.38$ の間のいくつかの値を設定し, それぞれについて温度を $T^*=0.14\sim 0.24$ の値で一定としたシミュレーションを行う。次に, 初期状態として液体構造を与えた場合のシミュレーションも同様な条件で行う。

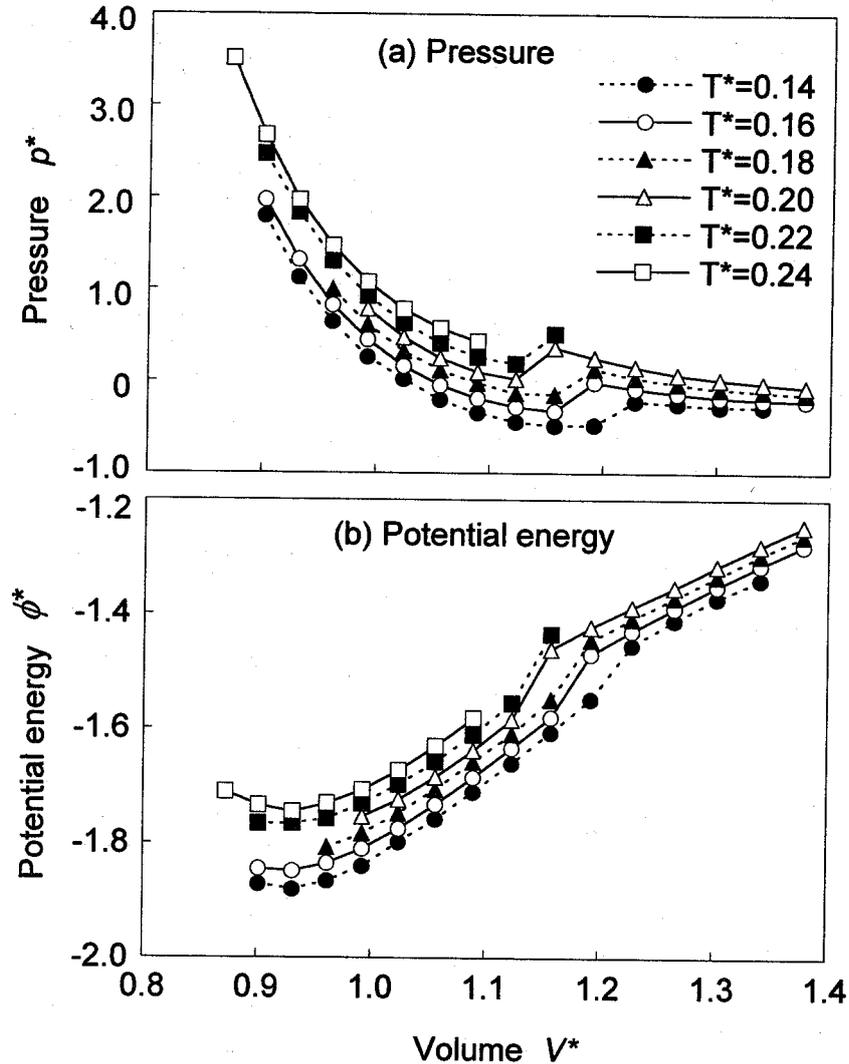


Fig.3.9. Volume dependence of pressure, potential energy at various temperatures.

3.4.2. 体積一定下での溶融

初期状態を結晶構造として行った計算において、各体積での圧力とポテンシャルエネルギーを表したのが Fig. 3.9 である。図中の各点を結んだ線は等温線である。これらの図は、体積がおよそ $V^*=1.1\sim 1.2$ を境にして異なる曲線を描く。原子構造などで確認したところ、体積が小さい領域では、原子は結晶構造を維持しているが、体積が大きい領域では結晶構造が崩れて原子はランダムな運動をはじめ、溶融していることが確認された。これは、一定温度の下で体積を大きくする、すなわち圧力を下げることによって起こる融解を表している。

まず、体積が比較的小さい結晶領域 ($V^*<1.1$) について考えると、ポテンシャルエネルギー

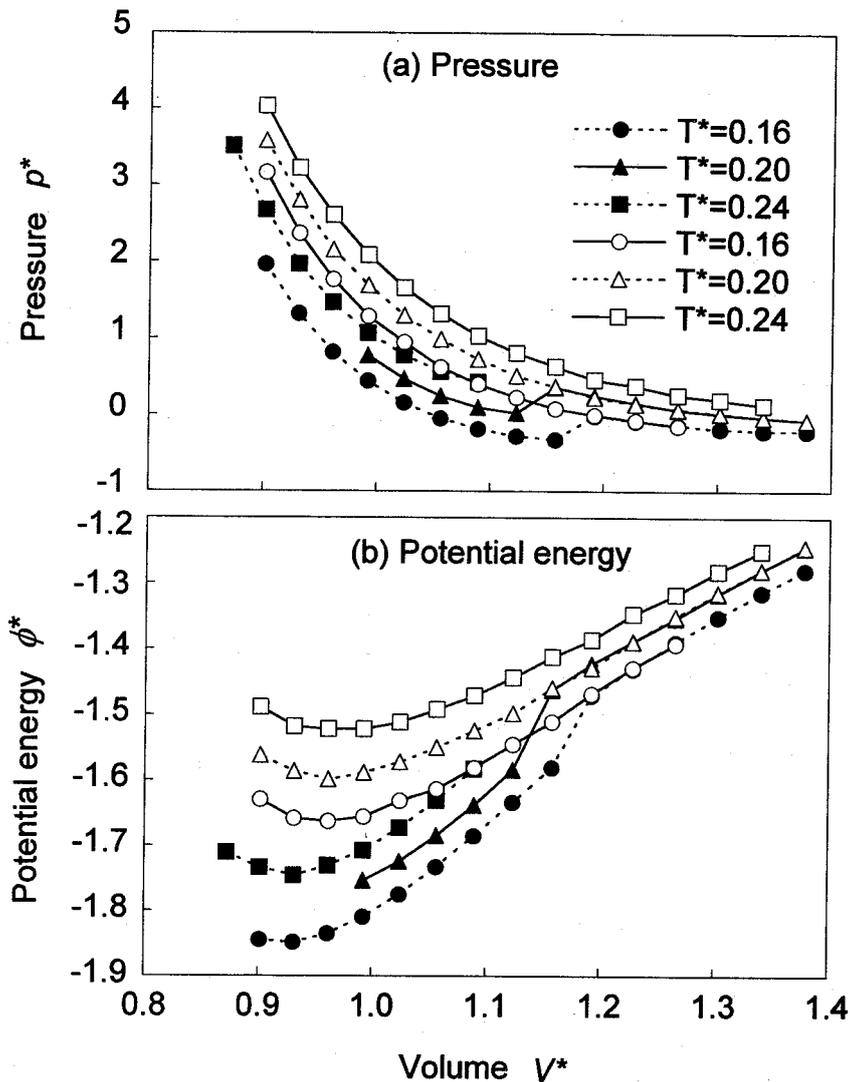


Fig.3.10. Comparison of pressure and potential energy between crystal and liquid structure.

ギーは、いずれの温度についても体積が $V^*=0.92$ で極小値をとり、この体積において原子間距離が平衡位置となることを示唆している。実際、Fig. 3.3 における絶対 0 度の体積がこの値に近づいている。圧力は体積を大きくするにつれて減少する。温度が $T^*=0.18$ までは、この圧力曲線が $p^*=0$ と交差する。圧力が 0 になる体積は、Fig. 3.3 で表した圧力 0 における計算結果である平衡状態の体積に一致しており、例えば $T^*=0.14$ で圧力が 0 になる体積は $V^*=1.02$ である。ところが、 $T^*=0.20$ 以上の温度では、この圧力曲線は $p^*=0$ と交差しないうちに不連続な変化に至る。これは、その温度においては圧力 $p^*=0$ の下では結晶状態は安定に存在し得ないことを表している。

ポテンシャルエネルギーが不連続となる体積において溶融が起こり、その体積は温度に

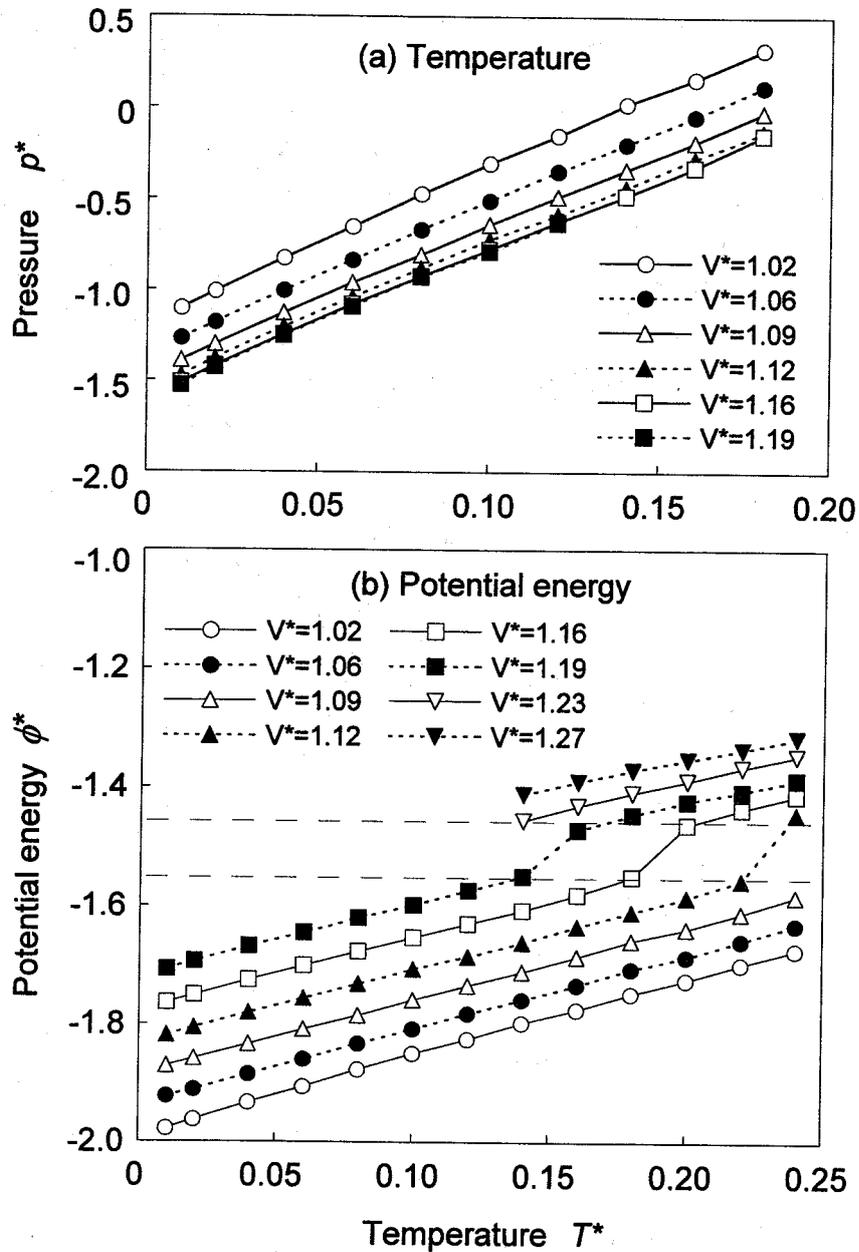


Fig.3.11. Temperature dependence of pressure and potential energy at various volume.

依存する。しかし、そのときのポテンシャルエネルギーの値はいずれも $\phi^* = -1.55$ で一致する。Fig. 3.3 における結晶構造の限界ポテンシャルエネルギーは $\phi^* = -1.65$ であったから、やや高めの値となる。これは体積一定であるために、原子の運動が大きく拘束されるためであると考えられる。

また、Fig. 3.10 は、初期状態として液体構造を与えたときの各体積での圧力とポテンシャルエネルギーを表す。温度は $T^* = 0.16, 0.20, 0.24$ の場合のみを示す。この図中では黒

印は Fig. 3.9 中の初期構造として結晶構造を与えたときの値を表し、白抜きの印は液体構造での値を表す。同じ体積と温度である場合、液体構造と結晶構造では、結晶構造の方がポテンシャルエネルギーが低く、その差は体積が小さくなるほど大きくなる。液体構造のポテンシャルエネルギーを極小とする体積は結晶構造のそれよりもやや大きく、液体構造の方が粗な構造であることを示している。

これらの計算結果を、横軸に温度、縦軸に圧力およびポテンシャルエネルギーをとって描き直したのが Fig. 3.11 である。ただし、圧力については、結晶の場合のみを、ポテンシャルエネルギーについては、結晶構造を初期状態として行った計算結果について、溶融した場合も含めて描いている。また、図中の各点を結んだ線は定積線を表す。Fig.(b) からは、 $\phi^* = -1.55$ というポテンシャルエネルギーが限界となって溶融が起こっていることが確認できる。

また、Fig. 3.9 および Fig. 3.11 から、

$$\left(\frac{\partial p^*}{\partial V^*}\right)_{T^*}, \quad \left(\frac{\partial \phi^*}{\partial V^*}\right)_{T^*} \quad \text{および} \quad \left(\frac{\partial p^*}{\partial T^*}\right)_{V^*}, \quad \left(\frac{\partial \phi^*}{\partial T^*}\right)_{V^*} \quad (3.6)$$

を求めることができる。これらの値からは、定積比熱や圧力係数などの物性値を求めることができる。

3.5. 加熱による溶融シミュレーション

3.5.1. 速度スケール法による加熱

ここでは、系内の全原子を一様に連続的に加熱するシミュレーションを行う。このとき、加熱方法として、速度スケール法の式 (2.7) の設定温度 T_0 を徐々に上げていくのが最も簡単な方法である。分子動力学法では各種の物性値を求める場合は平衡状態での時間平均値を求める必要がある。したがって、連続的に加熱する場合でも設定温度をある間隔において階段状に上げていき、それぞれの段階での平均値を求めなければならない。しかし、ここでの加熱シミュレーションでは、階段状の条件を与えた場合と連続的に変化させた場合では結果に差は見られなかった。したがって、ここでは連続的に設定温度を変化させた結果を示す。

圧力は $p^* = 0$ で一定であるとし、Fig. 3.3 から圧力 $p^* = 0$ での融点は $T_M^* = 0.185$ であるから、この温度を越える条件を与える。加熱速度を変えた 4 つの条件として、Table 3.3 に示した条件を与える。いずれもはじめの 2000 step 間は緩和計算として、加熱は行わない。条件 HS1, HS2 では、初期温度 $T_0^* = 0.02$ から最終温度 $T_1^* = 0.24$ までの加熱をそれぞれ

Table 3.3. Conditions of heating simulations by velocity scaling method.

Cond. No.	Initial temp.	Final temp.	Heating time step	Rate (temp./step)
HS1	0.02	0.24	8000	2.750×10^{-5}
HS2	0.02	0.24	16000	1.375×10^{-5}
HS3	0.12	0.24	16000	0.750×10^{-5}
HS4	0.12	0.24	32000	0.375×10^{-5}

temp.: temperature

れ 8000, 16000 step の間で上昇させ、条件 HS3, HS4 では初期温度 $T_0^*=0.12$ から $T_1^*=0.24$ までの加熱をそれぞれ 16000, 32000 step の間に行う。

各条件での温度変化を Fig. 3.12 に示す。いずれも設定温度にしたがって直線的に上昇する。条件 HS1 および HS2 におけるポテンシャルエネルギーの変化を表したのが Fig. 3.13 である。温度が上昇するにしたがってポテンシャルエネルギーも増加していくが、ある点で両者ともに急激に増加する。この値はいずれの条件でもおよそ $\phi^*=-1.6$ であり、ここで結晶から液体への相変態が起こっている。条件 HS3, HS4 でも同様の結果が得られた。条件 HS1, HS4 による内部エネルギーとポテンシャルエネルギーの変化を、温度に対して図

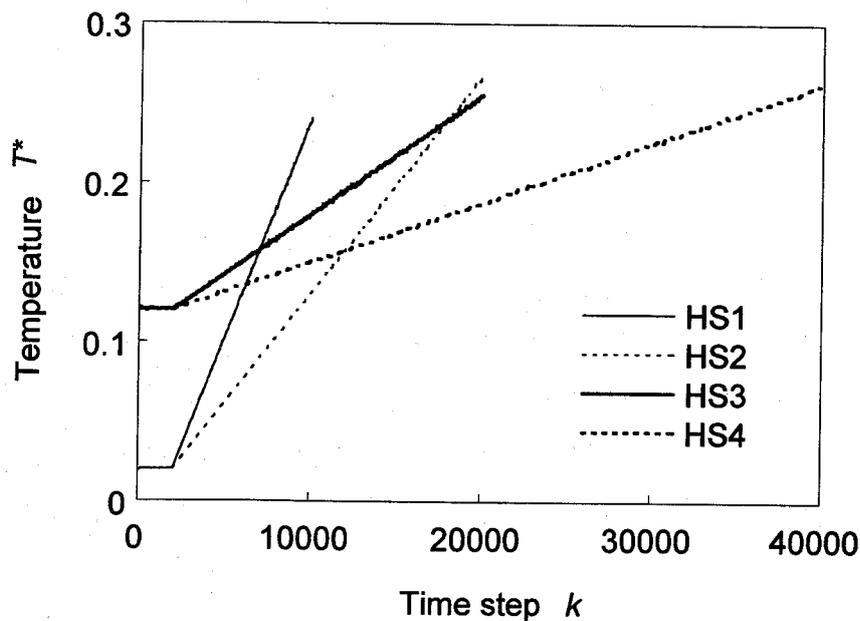


Fig.3.12. Variation of temperature during heating by velocity scaling method under four different conditions.

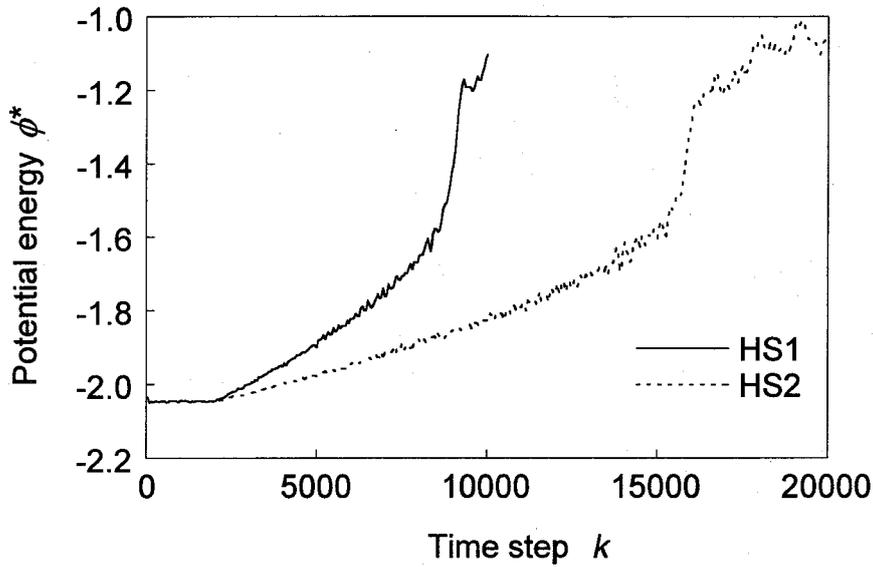


Fig.3.13. Variation of potential energy during heating by velocity scaling method under conditions HS1 and HS2.

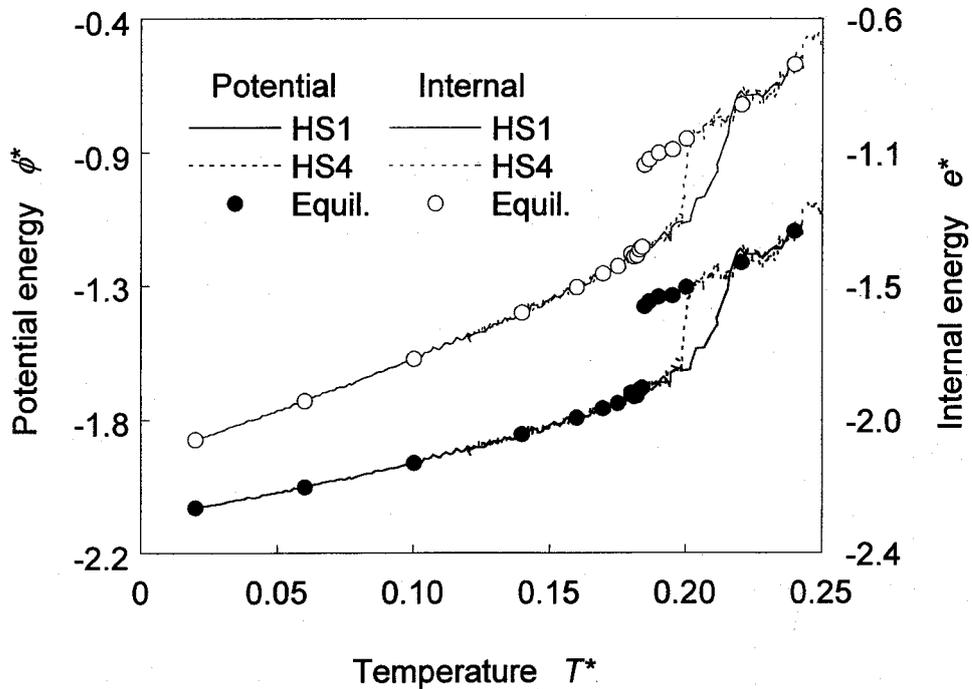


Fig.3.14. Relation between internal and potential energy and temperature during heating by velocity scaling method under conditions HS1 and HS4, compared with that of equilibrium state.

示したのが Fig. 3.14 である。図中の ○, ● 印で示したのは、3.3 節で求めた各温度における平衡状態での値である。条件 HS1, HS4 とともに結晶構造での温度依存性から離れる温度は、平衡状態での融点 $T_M^*=0.185$ を越えた $T^*=0.20$ 近くであり、過熱 (over-heating) 現象を表している。2つの条件、すなわち加熱速度の依存性は、液体構造に至るまでの時間に現れ、加熱速度の速い HS1 では変態中にも温度が上昇しているのに対し、加熱の遅い HS4 では変態中の温度上昇は小さく、ほぼ一定の温度の下で融解が起こっていることがわかる。条件 HS2, HS3 においても同様な変化が見られた。

このように、本項のシミュレーションによって融解時の過熱現象およびその加熱速度依存性が得られた。しかし、ここでは速度スケール法によって、変態中も温度を強制的に制御していたために、変態潜熱の効果はポテンシャルエネルギーの上昇という形でしか現れず、実際に重要である温度場への影響が得られない。したがって、この目的においては温度を強制的に制御する加熱法は不適當であるといえる。

3.5.2. エネルギー供給法による加熱シミュレーション

そこで、本節では前章で述べたエネルギー供給法を用いた加熱シミュレーションを行う。計算は、はじめの 1500 step は温度を $T^*=0.02$ に速度スケール法によって一定に保った後、さらに 1500 step 間は温度制御を行わずに緩和計算を行う。その後、系内の全原子に一樣なエネルギーを加えていく。このとき、与えるエネルギーは、加熱速度が前項の速度スケール法による加熱条件 HS1~HS4 にほぼ相当するように設定する。この値は Fig. 3.3 における内部エネルギーの差から求めることができる。例えば、温度 $T^*=0.02$ の結晶構造を初期状態として温度 $T^*=0.24$ 程度の液体が得られるまで加熱するには1原子あたりおよそ 1.2 程度のエネルギーを与えればよい。1ステップあたりに与えるエネルギーを変化させることによって、Table 3.4 に示したような4種類の加熱速度を設定する。初期温度は、条件 HE1, HE2 では $T^*=0.02$ 、条件 HE3, HE4 では $T^*=0.12$ とする。

4つの条件における内部エネルギーの変化を Fig. 3.15 に示す。いずれの条件において

Table 3.4. Conditions of heating simulations by energy-providing method.

Cond. No.	Initial temperature	Heating rate (energy/step)
HE1	0.02	10.0×10^{-5}
HE2	0.02	5.00×10^{-5}
HE3	0.12	2.50×10^{-5}
HE4	0.12	1.25×10^{-5}

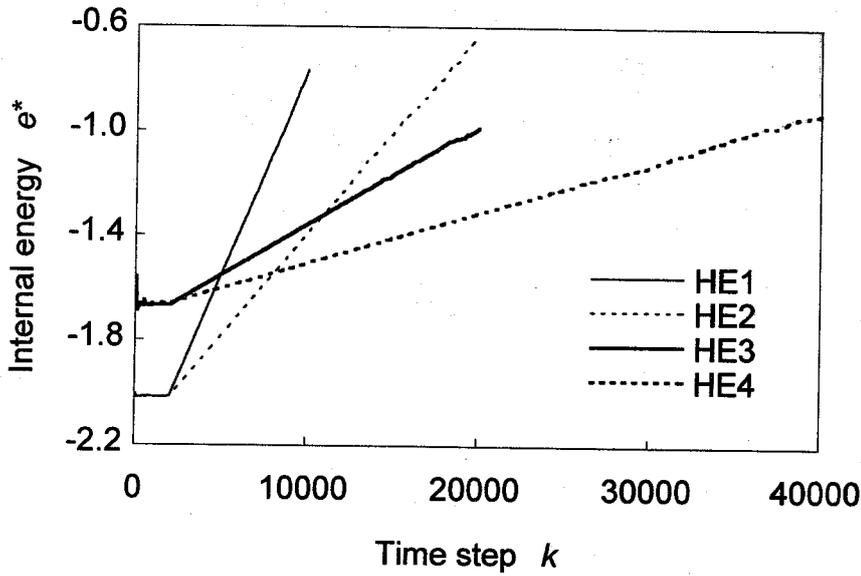


Fig.3.15. Variation of internal energy during heating by energy-providing method under four different conditions.

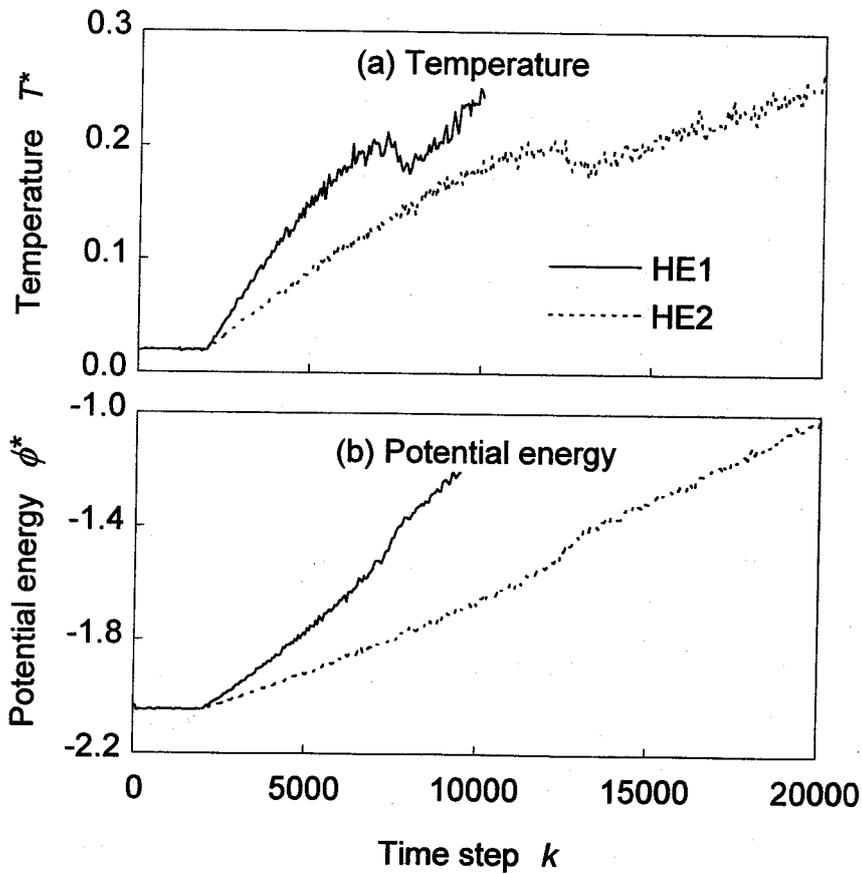


Fig.3.16. Variation of temperature and potential energy during heating by energy-providing method under conditions HE1 and HE2.

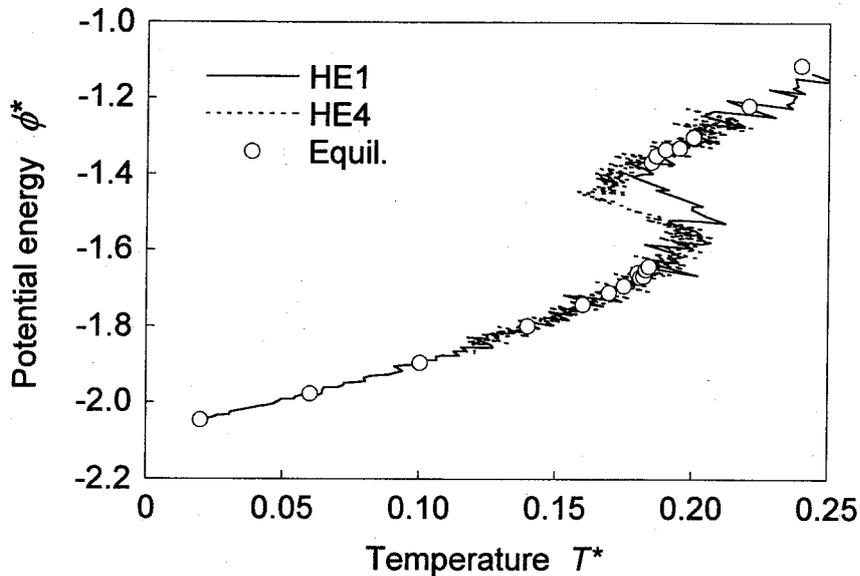


Fig.3.17. Relation between potential energy and temperature during heating by energy-providing method under conditions HE1 and HE4, compared with that of equilibrium state.

も、内部エネルギーは、外部から与えられる量に従って一定量ずつ増加していく。このときの条件 HE1, HE2 における、温度とポテンシャルエネルギーの変化を Fig. 3.16 に示す。温度がおよそ $T^*=0.20$ に達するまではエネルギーが与えられるにしたがって温度、ポテンシャルエネルギーともに単調に増加している。ただし、温度が高くなるにしたがって温度上昇の勾配が小さくなっているのは、高温ほど比熱が大きくなっているためである。温度が $T^*=0.20$ に達すると、その後もエネルギーを与えているにもかかわらず逆に温度が急激に低下する。このときポテンシャルエネルギーはそれまでとは異なる割合で上昇勾配が大きくなる。その後、ポテンシャルの上昇率が元に戻ると同時に温度は再び上昇に転じる。この挙動は加熱速度に関わらず、同じ傾向を見せ、条件 HE3, HE4 でも同様な結果が得られた。原子配列などを用いて確認を行った結果、この間に溶融が起こっていることを確認している。

条件 HE1, HE4 におけるポテンシャルエネルギーの変化を、温度に対して図示したのが Fig. 3.17 である。図中で Equil. と表した \circ 印は、各温度での平衡状態での値である (Fig. 3.6 参照)。この場合も平衡状態の融点に比べると過熱が見られ、速度スケール法による場合とほぼ同じ温度である $T^*=0.20$ 程度で融解が始まる。その後、融解が進行するとともに温度が低下して平衡融点以下になり、液体構造におけるポテンシャルエネルギーに推移する。

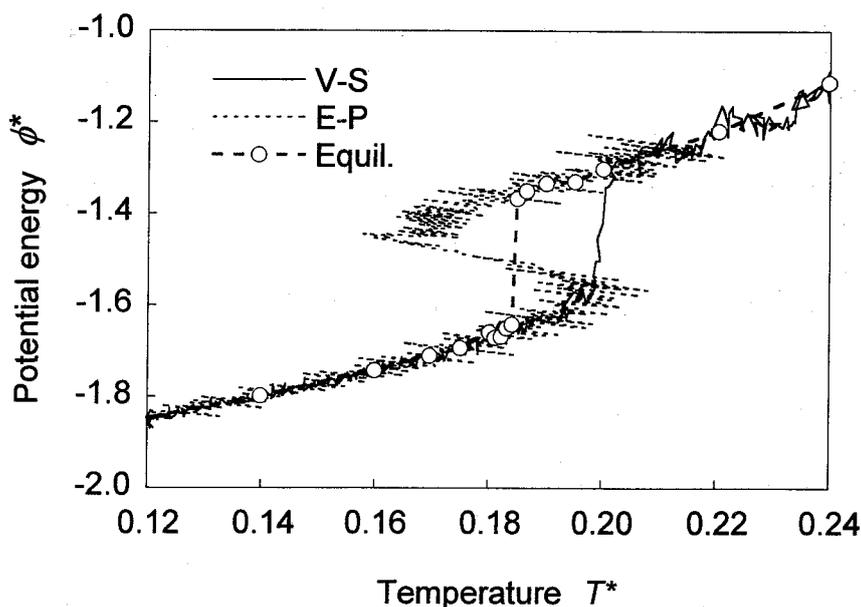


Fig.3.18. Difference of the temperature-potential energy relation between velocity scaling (V-S) method and energy-providing (E-P) method compared with the equilibrium value.

3.5.3. 加熱方法に関する考察

平衡状態、速度スケール法による加熱およびエネルギー供給法による加熱における融点近くでの温度-ポテンシャルエネルギーの関係を描いたのが Fig. 3.18 である。実際の純物質の融解では、変態中は融点で一定温度となり、速度スケール法による結果のような大きな過熱現象や、エネルギー供給法のような温度低下は見られない。速度スケール法による過熱現象は前述したように、シミュレーションの手法が不適当であった。しかし、エネルギー供給法については次のように考えると実験事実と矛盾しないと考えられる。

溶融が起こるのに伴ってポテンシャルエネルギーが増加するのは Fig. 3.3 から明らかであり、圧力が 0 の場合、その変化は融点 $T^*=0.184$ の下ではおよそ $\Delta\phi^*=0.25$ 程度である。いま、エネルギー供給速度が 2.5×10^{-5} の場合 (条件 HE3) を考える。変態はおよそ 500 step の間に起こっているから、この間に外部から加えられたエネルギー量は $2.5 \times 10^{-5} \times 500 = 0.0125$ であり、変態潜熱の供給が不十分である。したがって、その不足分が運動エネルギーから補われたために温度が低下しているものと考えられる。変態の途中の過程は非常に不安定であるために、変態が開始すると、外部からのエネルギー供給を待たずに、運動エネルギーから奪ってまでも急激に変態が完了するようにエネルギーの変換が行われる。過熱が起こるのは、今回のモデルは完全結晶であるため、変態の核が存在せ

ず、変態が開始するまでにある程度の時間を要するためである。その後の温度低下については、上述の通りである。ここで実際の物体を考えると、ここで取り上げたモデルに比べて大きく、系内で均一に変態が開始することはない。そのため、変態するのに必要なエネルギーのうちの不足分は、周囲から補われるため、自身の運動エネルギーから補う必要がない。そのために、変態時においては温度が Fig. 3.14 のように過度に上昇することはない、また Fig. 3.17 のように過度に低下することもないものと考えられる。この点については第6章で再度述べることにする。

3.6. 冷却による凝固シミュレーション

3.6.1. 計算条件と結果

次に、エネルギー供給法の式 (2.15) 中の ΔE^* を負にとることによって冷却過程のシミュレーションを行う。初期温度は $T^*=0.20$ として系内を完全に溶融させた後、Table 3.5 に示したような4種類の冷却速度によって系内の全原子のエネルギーを徐々に取り去っていく。

各条件における温度およびポテンシャルエネルギーの変化を Fig. 3.19 に示す。加熱による融解の場合には、加熱速度による違いは融点近傍を除いてあまり明らかでなかったが、冷却・凝固の場合は冷却速度による違いが明らかに出ている。冷却速度が大きく、急冷が行われた条件 C1 では、温度は単調に低下し、加熱時に見られたような温度の不連続な変化が見られない。しかし、冷却速度を小さくすると、条件 C2, C3, C4 の結果に見られるように、加熱時の逆の現象が起きる。すなわち、エネルギーが奪われるのに伴って温度、ポテンシャルともに低下していくが、ある温度になると逆に温度の上昇が見られる。このとき、ポテンシャルはそれまでよりは急速に減少している。原子配列などから、この間に結晶化が起きていることを確認した。結晶化が起きる温度は冷却速度の影響を大きく受け、緩や

Table 3.5. Conditions of cooling simulations by energy-providing method.

Cond. No.	Initial temperature	Cooling rate (energy/step)
C1	0.20	-5.0×10^{-5}
C2	0.20	-2.5×10^{-5}
C3	0.20	-1.25×10^{-5}
C4	0.20	-0.625×10^{-5}

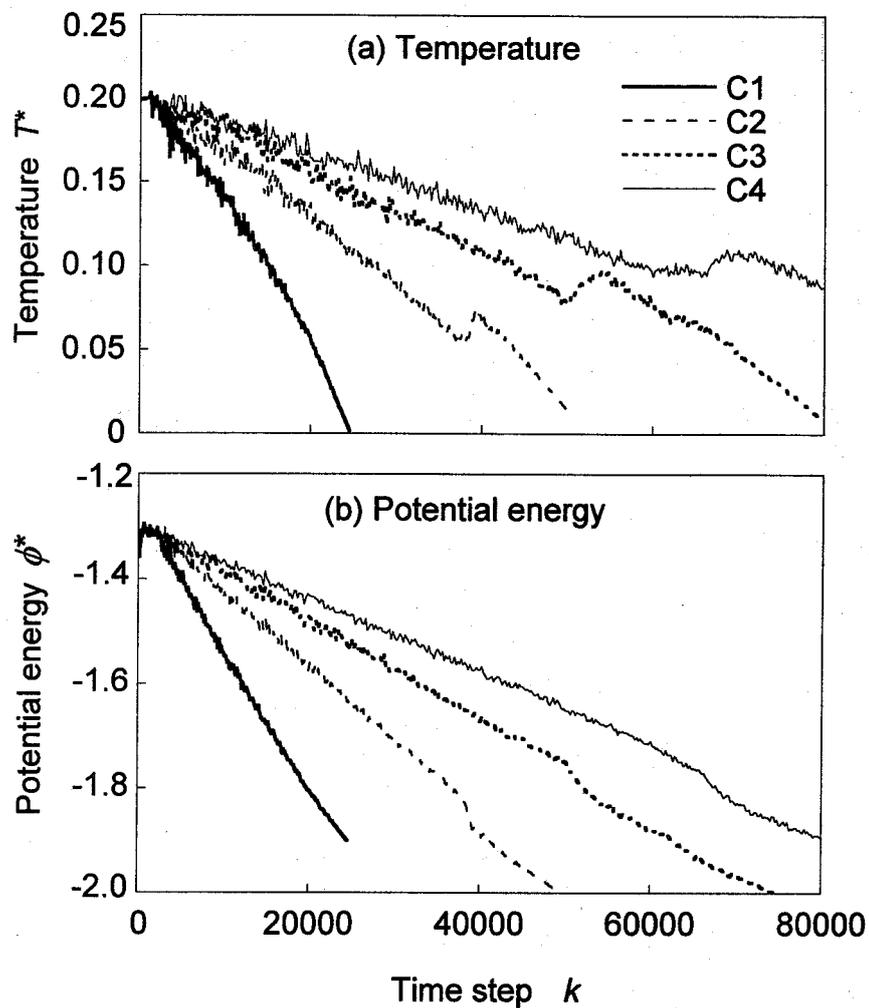


Fig.3.19. Variation of temperature and potential energy during cooling by four different cooling rates.

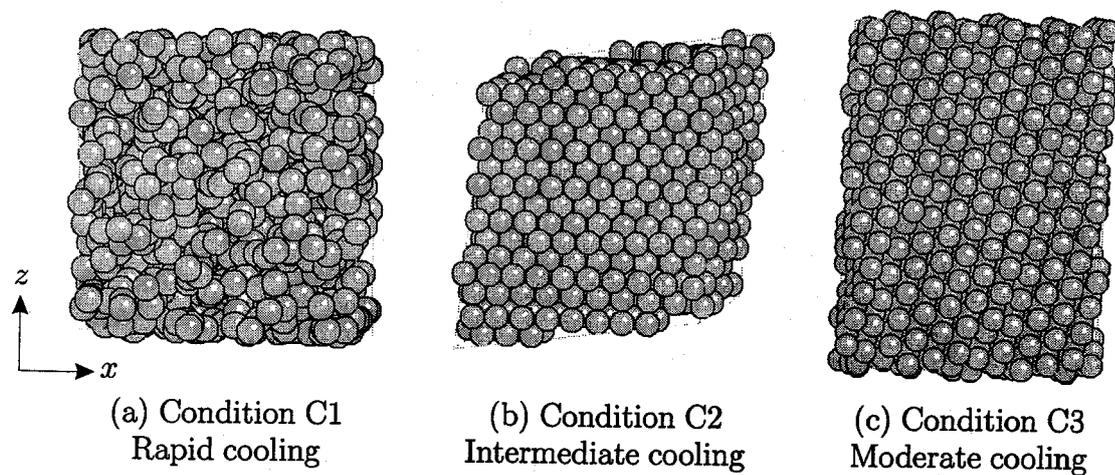


Fig.3.20. Configuration of atoms after cooling.

かな冷却になるほど結晶化温度は高くなり、平衡融点に近づいていく。また、Fig. 3.20 に示した最終状態での原子配列からわかるように、徐冷時には結晶化が起こるが、急冷時には結晶化が起こらず、非晶質化したことが確認できる。この図だけからでは不明確であるが、この結晶構造はfcc 構造である。

3.6.2. 加熱・冷却によるヒステリシスループ

本節の結果を、加熱計算および平衡計算における結果と比較するため、温度と体積およびポテンシャルエネルギーの関係を重ねて図示したのが、Fig. 3.21 である。平衡状態での融点に比べ、加熱時には過熱が、冷却時には過冷が起こっており、これらの図はヒステリシ

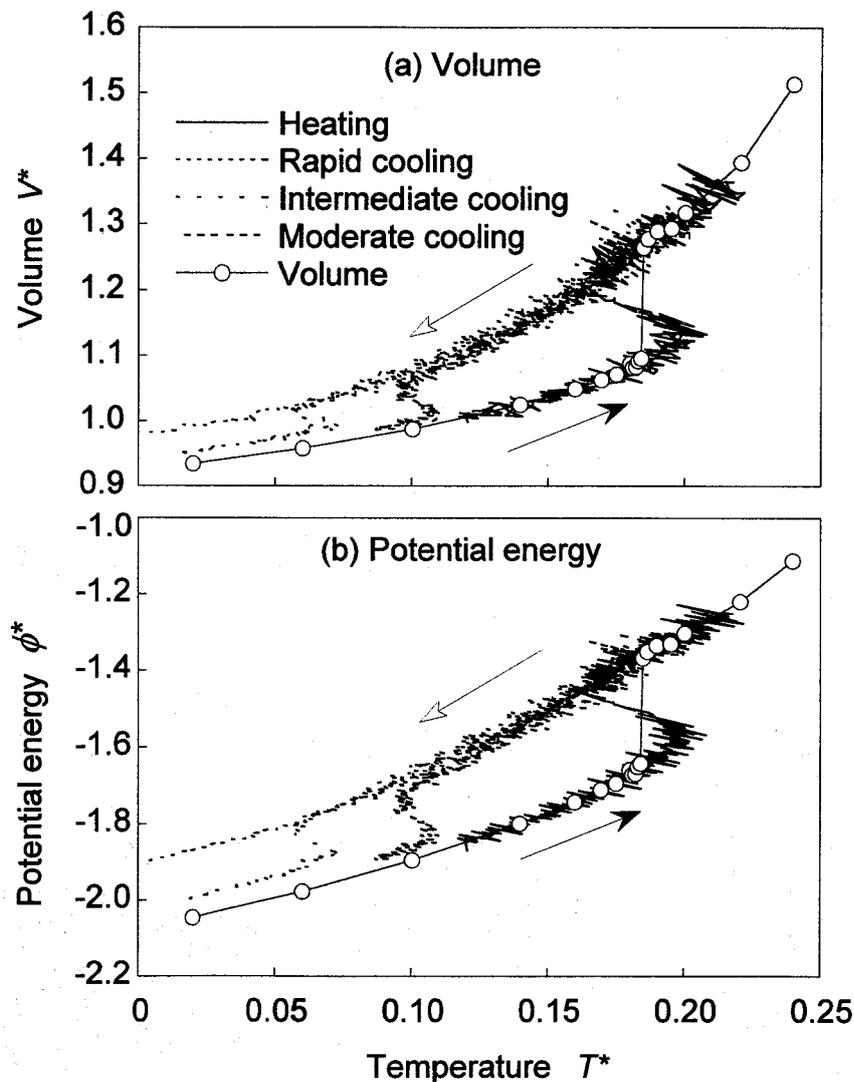


Fig.3.21. Hysteresis loop of volume and potential energy against temperature during heating and cooling.

スループ (hysteresis loop) を描くことがわかる。また、加熱時には加熱速度による違いはあまり見られないものの、冷却の場合は明らかであり、急冷の場合はポテンシャルは低温までなだらかに変化し、明確な相変態が起こらないことを表している。この結果、低温においても液体と同様なランダムな構造をとるアモルファス構造が得られる。また、徐冷時においては結晶化が起こるものの、最終状態におけるポテンシャルエネルギーの値は、加熱時の値に一致しない。これは、Fig. 3.20 からわかるように、凝固後の結晶構造は完全結晶ではなく、欠陥を含んでいるためである。

3.7. 結 言

本章では、Lennard-Jones ポテンシャルによる分子動力学モデルによって温度、体積および圧力を変化させた計算を行い、融点をはじめとする熱物性値の算出を行った。本研究では、相変態における物性値の変化を原子レベルから定性的に求めることを目的としているため、実験値との比較はあえて行わない。定量的な評価については、ポテンシャル関数の形やパラメータを変えることによって適当な値に一致するように設定することができるためである。

加熱・冷却過程のシミュレーションでは、従来から用いられている速度スケーリング法に加え、エネルギー供給法によるシミュレーションを行った。この方法を用いることによって、変態時の潜熱による温度場への影響を考慮することができ、融解時における温度低下と凝固時の温度上昇が得られた。この結果は必ずしも実験で得られるような変化とは一致しない。すなわち、経験的には幾分の過熱や過冷は見られるが、本章で表したほど極端な温度上昇や温度低下は見られない。しかし、数百原子という小さい系では実際にもこのような変化が起こっている可能性は否定できず、その原因について考察した。

加熱・冷却速度の依存性については、過熱・融解時にはいずれの速度においてもほぼ同程度の過熱が見られたのに対し、冷却・凝固時にはその影響が大きく現れ、急冷時には低温まで液体構造が持ち越されて非晶質化が起こり、徐冷時には冷却速度に応じた過冷の後、結晶化が起こることを示した。このことは実験的事実に一致する傾向である。

第3章の参考文献

1. 大野篤美, "金属凝固学" (1977), 地人書館.
2. M. E. Glicksman, R. J. Schaefer and J. D. Ayers, "Dendritic Growth — A Test of

- Theory”, Metall. Trans. A, **7A** (1976), pp. 1747-1759.
3. 柴田浩幸, 江見俊彦, ”成長していくのが直接見えた! — 溶鋼からの結晶成長過程の直接観察 —”, BOUNDARY, **12-9** (1996), pp. 2-4.
 4. J. S. Langer and H. Müller-Krumbhaar, ”Theory of Dendritic Growth — I. Elements of a Stability Analysis”, Acta Metall., **26** (1978), pp. 1681-1687.
 5. S. C. Huang and M. E. Glicksman, ”Fundamentals of Dendritic Solidification — I. Steady-State Tip Growth”, Acta Metall., **29** (1981), pp. 701-715.
 6. 中田一郎, ”分子レベルで見る結晶成長” (1995), アグネ技術センター.
 7. A. Ueda, J. Takada and Y. Hiwatari, ”Molecular Dynamics Studies of Solid-Liquid Interface of Soft-Core Model”, J. Phys. Soc. Japan, **50-1** (1981), pp. 307-314.
 8. J. Q. Broughton and F. F. Abraham, ”Rapid Cooling of Silicon (111)-Melt Interfaces by Molecular Dynamics”, J. Crystal Growth, **75** (1986), pp. 613-622.

第4章. 熱伝導と熱応力のシミュレーション

4.1. 緒言

第3章では全モデルを均一に加熱または冷却して溶融・凝固過程のシミュレーションを行った。そこでは、溶融・凝固が起こるときには変態潜熱の発生または吸収を伴い、それが温度変化に及ぼす影響は非常に大きいことを示した。したがって、温度変化だけを考慮する熱伝導問題においても、途中で相変態を伴う場合には特別な扱いが必要である。緒論で述べたように、固液界面または一般には異なる2相の界面をモデル内に含み、その境界面が移動する問題は Stefan 問題と呼ばれ、数値解析上の取り扱いはいまだに一般的な解法は確立されていない。本章では分子動力学法によってこの問題にアプローチし、原子の運動という本質的な視点から、溶融・凝固を伴う熱伝導過程における温度、相および応力の変化に関するシミュレーションを行う。

従来の熱伝導問題の数値解法は、熱伝導方程式を積分することであり、解の精度を高めるために、誤差の少ない数値積分法の開発・改良や実際問題に適した境界条件の設定、精度の高い物性値の測定などが問題とされてきた^{1),2)}。しかし、原子レベルで見たとき、熱伝導方程式というものは存在しない。熱伝導方程式は局所領域の熱収支から導かれるが、原子は離散的に存在するため、物体を連続的な微小体積領域に分割して考えることはできない。また、熱流束は温度勾配に比例するという Fourier の法則も原子レベルで成り立つ保証はない。熱伝導は、原子の振動が伝わることによって起こるから、温度勾配が存在しても瞬間的に熱の流れが発生するわけではない。

本研究では、従来から巨視的または経験的に導入されてきた概念を、ミクロな立場から検証することが目的の一つであり、本章では熱伝導に関する分子動力学シミュレーションを行う³⁾。金属などの導電体における熱伝導では自由電子の効果が大きく、古典的な分子動力学法では扱うことができない。しかし、熱伝導方程式は導電体に限らず成立することから、本研究では古典的な分子動力学法でもその本質は失われないと考え、Lennard-Jones ポテンシャルを用いたシミュレーションを行う。はじめに Fourier の法則が分子動力学的にも成立することを確認した後、非平衡な熱伝導過程のシミュレーションを行う。前章と

同様に、加熱方法としては速度スケーリング法とエネルギー供給法を用い、その相違について、とくに変態潜熱の効果について考察する。また、熱伝導過程において発生する熱応力については、巨視的熱応力と定性的な比較を行う。

4.2. 分子動力学モデル

本章で用いる分子動力学シミュレーションのモデルを Fig. 4.1 に示す。前章とは異なり、 x 方向に長いセルを用いる。図に示したモデルは、fcc 構造の単位セルが、 x, y, z の各方向にそれぞれ 20, 5, 5 だけ並んだ直方体モデル（以下では $20 \times 5 \times 5$ モデルと呼ぶ）であり、原子数は 2000 である。ただし、計算ではモデルの大きさの依存性も調べるため、 x 方向の長さを変えた $10 \times 5 \times 5$ モデルや、 y, z 方向の幅を変えた $10 \times 8 \times 8$ モデルなども用いる。境界条件はすべての方向に周期境界条件を与える。このモデルを x 方向に 10 分割し、それぞれの領域に Fig. 4.1 に示したような番号をつける。このとき、周期境界条件による制限から、 x 方向には中央の領域に対して対称となるような条件を与える必要がある。したがって、領域番号も中央に対して対称につけている。各領域内での値は、例えば温度なら T_I のように表すが、本章ではとくに明記しない場合、これは領域 I と I' の平均値を表すものとする。領域の境界は単純に原子の座標の x 成分を 0 から 1 に規格化し、例えば $0.0 < x < 0.1$ を領域 1 とする。したがって、領域 I の体積はいずれも $V/10$ である。温度制御は各領域ごとに行うこととし、中央の領域 5 を加熱領域とする。

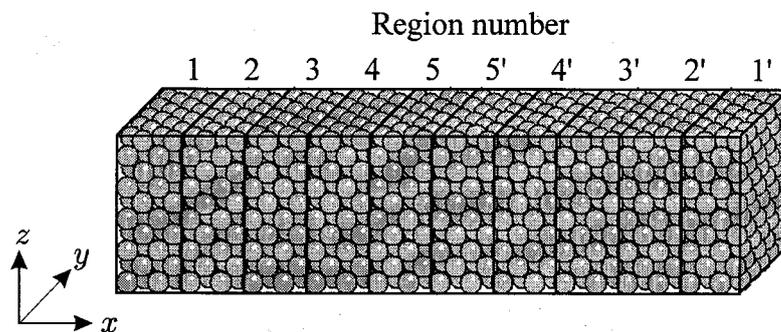


Fig.4.1. Simulation model for heat conduction simulations in Chapter 4 ($20 \times 5 \times 5$ model).

4.3. 定常熱伝導過程のシミュレーション

4.3.1. 熱流束の計算

単位時間あたりに単位面積を通過する熱量，すなわち熱流束 h は，その面に垂直な方向に存在する温度勾配に比例するという，熱伝導の Fourier の法則はよく知られた法則であり，通常の熱伝導解析ではこの法則に基づいた熱伝導方程式が用いられる．また，その比例定数が熱伝導率 k である．いま， x 方向の1次元的な問題を考えると，

$$h = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (4.1)$$

である．この法則で表されるような現象が分子動力的にもみられるのかどうかを検証する⁴⁾．

Fig. 4.1 に示したモデルを用いて熱流束を計算するには2つの方法がある．1つは，中央の領域5と両端の領域1の温度をそれぞれ $T_h, T_l (T_h > T_l)$ に保つ方法である．このとき，中央領域5に与えられたエネルギーが領域4から2を通過して領域1で吸収される．定常状態ではこのエネルギーの流れは一定になる．この方法では，温度勾配を設定して流れたエネルギー量を計算することになる．もう一つの方法は，中央領域5に一定のエネルギーを与える方法である．このとき，両端の領域1の温度は速度スケージング法で一定に保つ．このときも同様に，中央に与えられたエネルギーが両端で吸収され，やがて定常状態に達する．この方法では流れるエネルギー量を決定してそのとき生じる温度から温度勾配を計算する．両者を比べた場合，温度の計算の方が簡単であるから，後者の方法を用いる．

中央領域に1ステップあたりに与えるエネルギーを ΔE ，両端領域1の設定温度を T_1 ，モデルの x, y, z 方向の辺の長さをそれぞれ L_x, L_y, L_z とする．定常状態に達した後の中央領域の温度を T_5 とすると，温度勾配は

$$\frac{\Delta T}{\Delta x} = \frac{T_5 - T_1}{L_x/2} \quad (4.2)$$

である．また，熱流束 h は単位面積を単位時間に流れるエネルギーであるから，

$$h = \frac{1}{2} \frac{\Delta E}{L_y L_z \Delta t} \quad (4.3)$$

で与えられる．ただし， Δt は1タイムステップの時間であり，係数 $1/2$ は，中央に与えた熱が x の正負の2方向に流れることを考慮したものである．

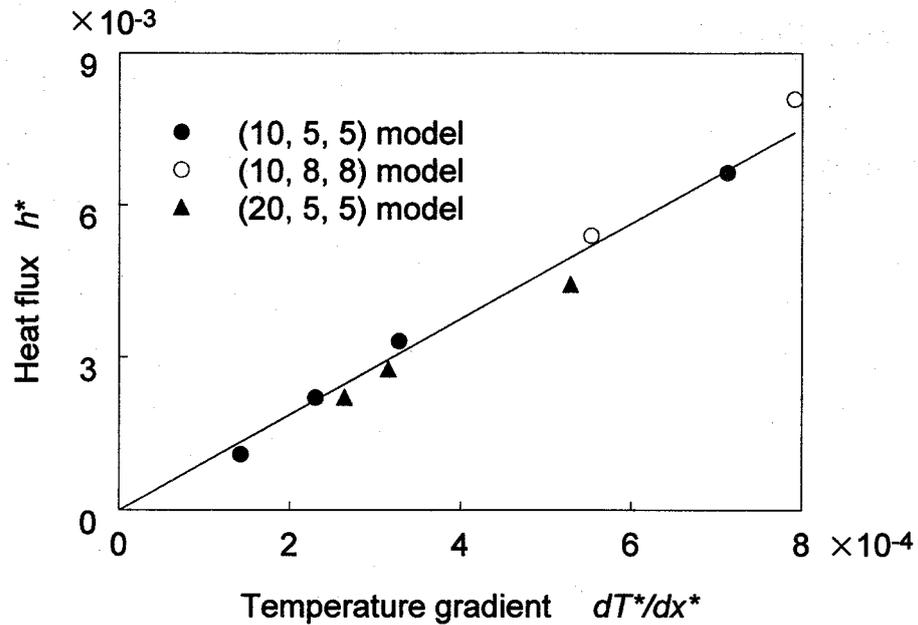


Fig.4.2. Relation between heat flux and temperature gradient.

4.3.2. Fourier の法則の検証

横軸，縦軸にそれぞれ式 (4.2), (4.3) で計算した温度勾配および熱流束をとって図示したのが Fig. 4.2 である。ただし，領域 1 の設定温度を $T_1=0.02$ としたときの結果である。また，モデルの大きさの影響を確認するため，Fig. 4.1 で表した $20 \times 5 \times 5$ モデル (▲印) の他に， $10 \times 5 \times 5$ モデル (●印)， $10 \times 8 \times 8$ モデル (○印) での計算も行い，同図中に示す。

この図からわかるように，温度差のあるモデル内を流れる熱流束は，温度勾配に対して比例関係をなしている。また，いずれのモデルによる結果もほぼ同じ直線上に分布し，モデルの大きさの影響は見られない。このことは，熱流束は温度勾配に比例するという Fourier の法則が，数十原子層の領域でも成立することを表している。

ところで，分子動力学ではモデルの内部エネルギーはポテンシャルエネルギーと運動エネルギーの和と表され，その運動エネルギーが温度と比例関係で結びつけられていることは第 2 章で述べた。ここで行ったシミュレーションでは，運動エネルギーに差があるときには，その勾配に比例したエネルギーが流れることを示している。しかし，温度差があるときには同時に内部エネルギーにも差が生じており，その勾配に比例したエネルギーが流れるとも考えることができる。そこで Fig. 4.2 に示した計算を行ったときの熱流束を内部エネルギーの勾配に対して描いたのが Fig. 4.3 である。このように，熱流束は内部エネルギーの勾配に比例すると考えても差し支えない。この考え方は，後で述べるように，熔融を伴う問題に応用できる。

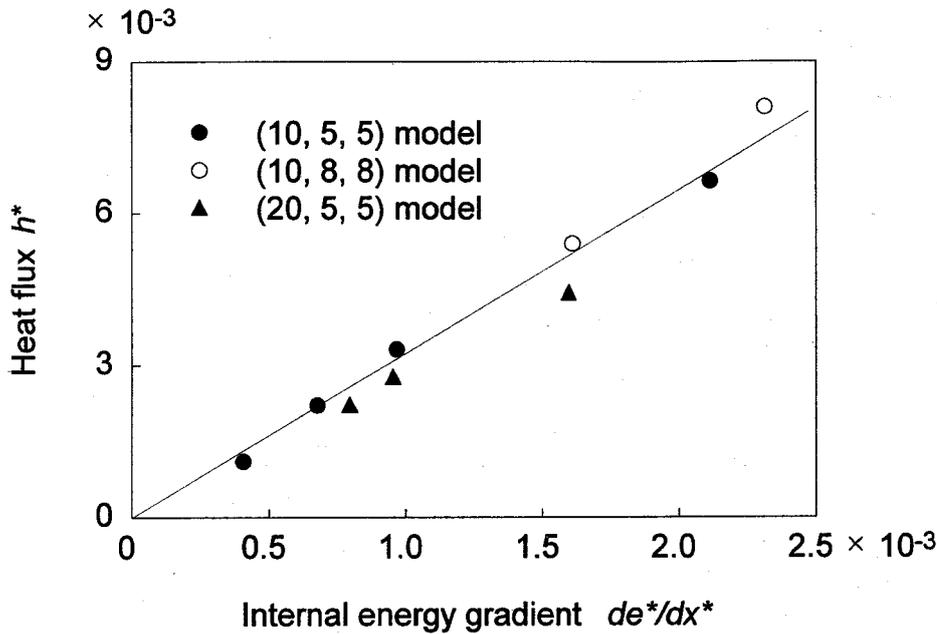


Fig.4.3. Relation between heat flux and internal energy gradient.

4.3.3. 熱伝導率の温度および圧力依存性

この熱伝導特性の温度依存性を表したのが Fig. 4.4 である。これは、モデルの両端の温度を $T_1^*=0.02, 0.06, 0.10$ に設定したときの熱流束と温度勾配の関係を表したものである。また、Fig. 4.5 は熱伝導特性の圧力依存性を示す。これは、設定圧力を $p^*=0.0, 0.5, -0.5$ としたときの熱流束と温度勾配の関係を表す。ただし、 $p^*=-0.5$ は引張りが負荷された状態を示す。両端の設定温度は $T_1^*=0.10$ である。これらの図から、温度が上がるにつれて熱伝導率は下がり、圧力が上がるにつれて熱伝導率は上がっている。熱伝導は原子の振動が伝わることによって起こっているため、原子間隔が狭く、密な構造であるほど熱伝導性がよくなる。温度上昇とともに原子間隔は大きくなり、また圧力が高いと原子間隔が小さくなるためにこのような依存性が得られたものである。

結晶の熱伝導率については、固体物理学の分野でフォノンの運動に関連して理論的に解析されている⁵⁾。そこでは、0 K に近い極低温では温度とともに熱伝導率が上昇するが、それ以外の温度においては温度が高くなるにつれて熱伝導率は低下することが示されている。また、実験でも室温以上の温度では温度上昇とともに熱伝導率が低下することが知られている^{6),7)}。

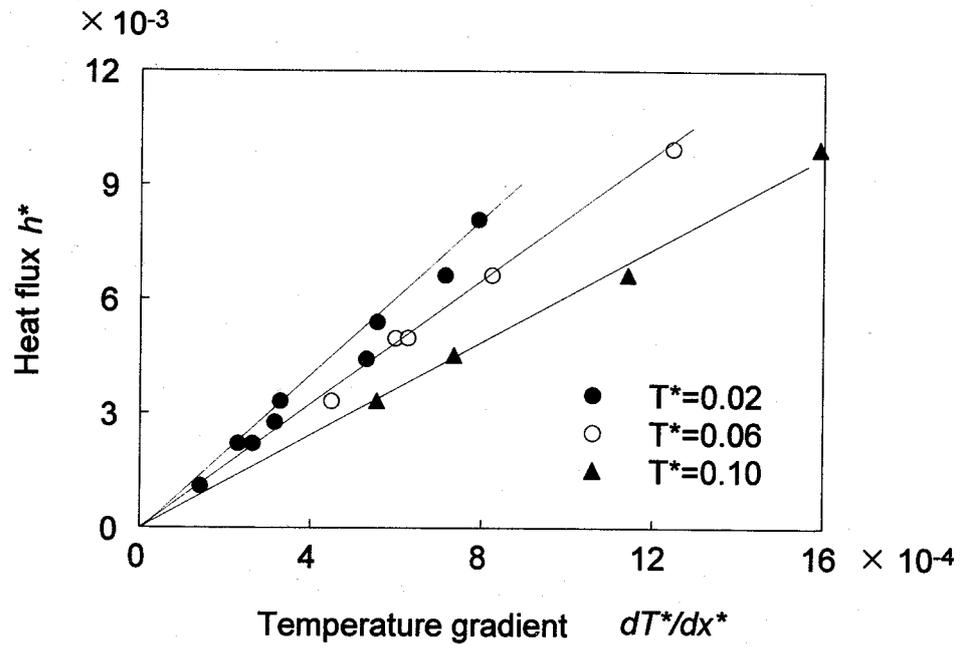


Fig.4.4. Dependence of thermal conductivity on temperature.

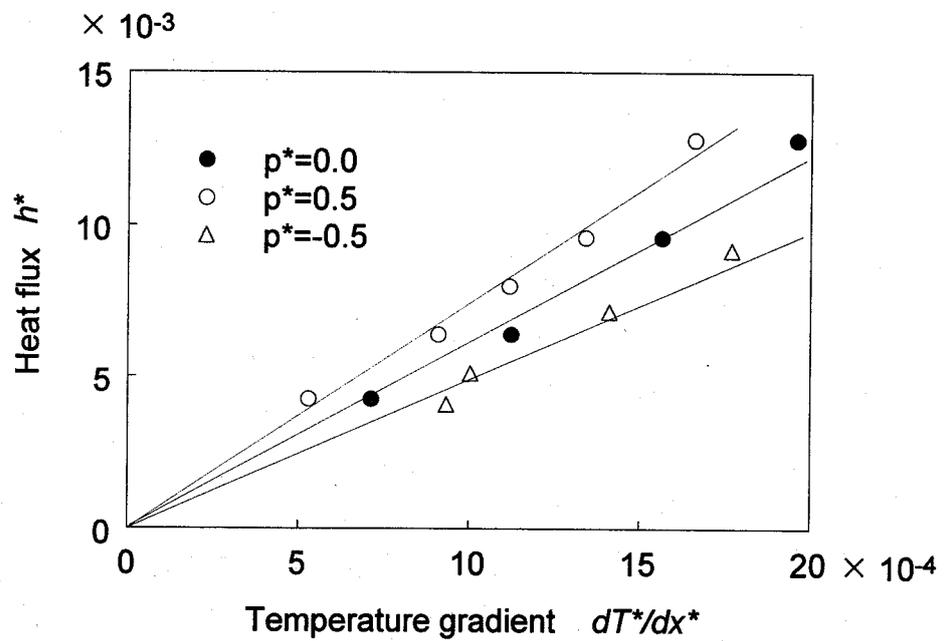


Fig.4.5. Dependence of thermal conductivity on pressure.

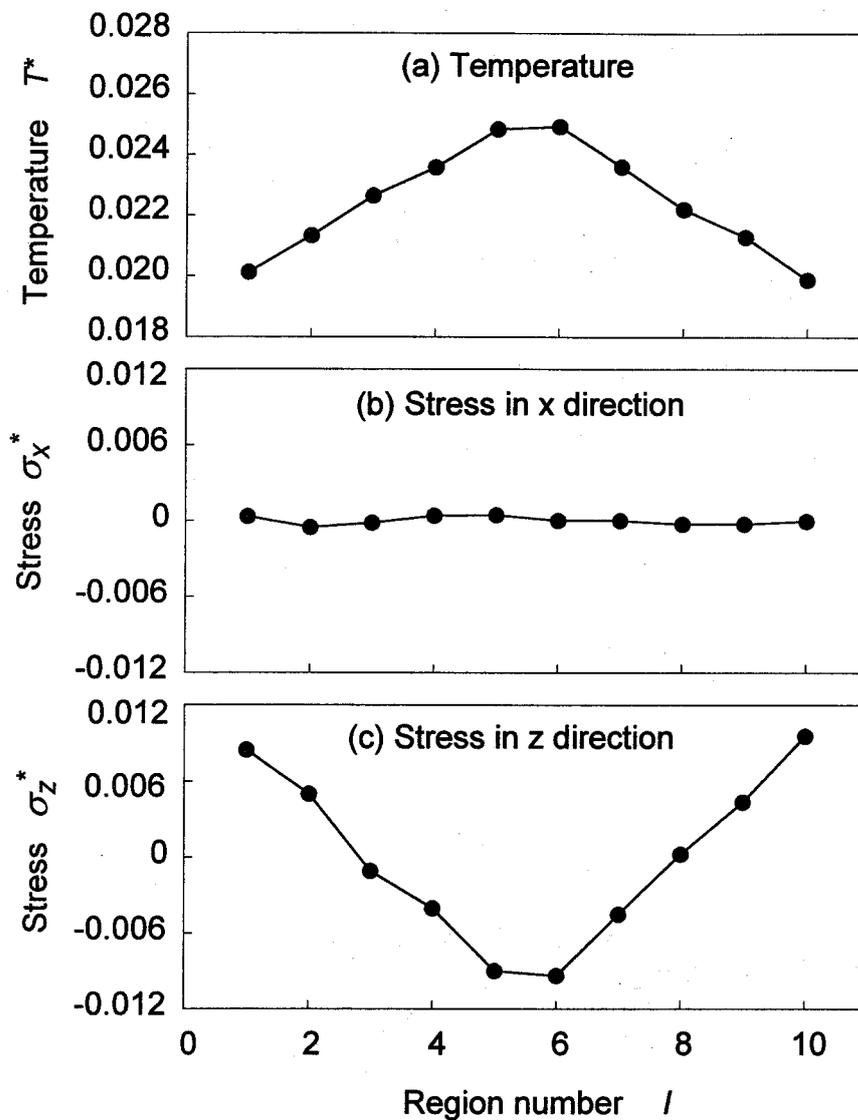


Fig.4.6. Temperature gradient and thermal stress in each region.

4.3.4. 熱応力の発生

これらの計算では結果として熱応力の発生を伴う。Fig. 4.6 は、温度を $T_1^*=0.02$, $\Delta E^*=0.010$ としたときの平衡状態における各領域の温度と応力の x および z 軸方向成分を表したものである。平衡状態では、温度分布は直線的な分布となる。このとき、 x 方向の応力成分はほぼ 0 であるが、 z 方向にはその温度勾配に応じた熱応力が発生していることがわかる。このときの熱応力は、高温部に圧縮、低温部に引張りとなっており、連続体力学における熱応力と同じ傾向を示している。

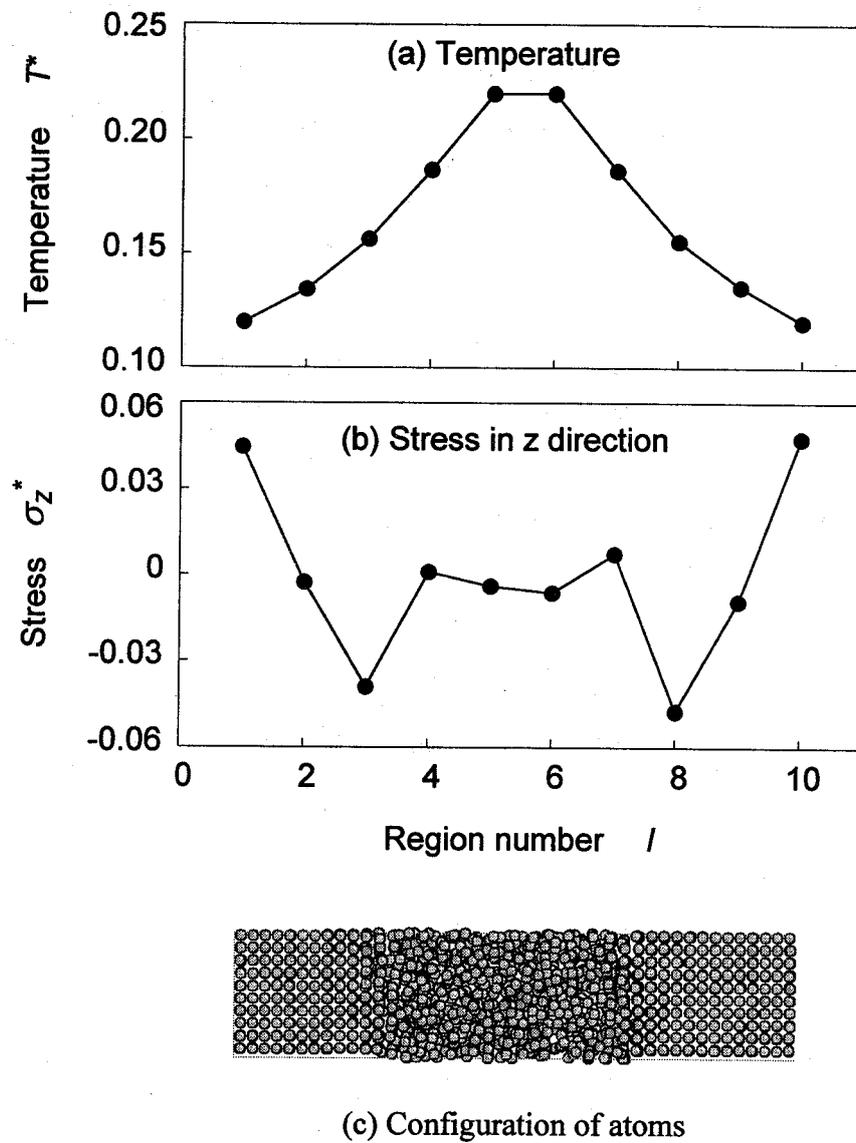


Fig.4.7. Temperature gradient and thermal stress in each region associated with melting in the central region.

また、系に固相と液相が存在する場合の温度勾配と応力を表したのがFig. 4.7である。ただし、これは領域1の温度を $T_1^*=0.12$ 、領域5の温度を $T_5^*=0.22$ に速度スケーリング法によって制御したときの結果である。温度勾配はFig. 4.6と同様な直線的な分布であるが、応力は異なった特徴を示す。Fig.(c)として、原子配列を示したように、中央の領域3~7では溶融が起こっている。このとき、溶融が起こった領域では応力が0となっている。また、結晶部ではFig. 4.6と同様に高温部に圧縮、低温部に引張りの熱応力を示している。

4.4. 非定常熱伝導過程のシミュレーション

4.4.1. シミュレーション条件

4.3 節では、定常状態での熱伝導についてのシミュレーションを行った。本節では非定常な熱伝導過程、すなわち、熱伝導に伴う温度の時間変化についてのシミュレーションを行う。Fig. 4.1 と同様なモデルを用い、中央領域 5 を加熱する。このとき、両端領域の温度は制御しない。したがって、中央に与えられたエネルギーが熱伝導によって周囲に拡散し、やがて系全体が均一な状態へと達する。このとき、中央の加熱条件としては、速度スケールリング法によって温度を制御する場合と、エネルギー供給法によって一定のエネルギーを加えていく方法が考えられる。従来は、解析条件の与え方が簡単な温度制御が用いられることが多かったが、前章でも述べたように、とくに相変態を伴う場合には両者の違いは大きくなる。本節では、まず温度制御によるシミュレーションを行った後、エネルギー供給によるシミュレーションを行い、その差異について考察する。

4.4.2. 温度制御による加熱と熱伝導

ここでは比較のため、溶融を伴う場合と伴わない場合のシミュレーションを行う。まず、溶融が起こらない条件 (条件 TC1) としては、初期温度を $T_0^*=0.02$ に設定して系全体を一定温度に保つ。その後、中央領域を $T_5^*=0.12$ まで加熱する。加熱速度は $0.10/5000$ (temperature/step) とする。また、溶融を起こす場合 (条件 TC2) は中央領域の温度が $T_5^*=0.24$ になるまで加熱を行う。加熱速度は $0.22/10000$ (temperature/step) とする。

溶融が起こらないときの温度、ポテンシャルエネルギーおよび応力の z 方向成分の時間変化を Fig. 4.8 に示す。相変態が起こらない場合の温度変化は非常になめらかな曲線を描くことがわかる。また、ポテンシャルと内部エネルギーも同様であり、応力は前節で示したように、系内に温度勾配が生じているときには高温側に圧縮、低温側に引張りの値が現れている。

また、溶融が起こる場合の温度、ポテンシャルエネルギーおよび応力の z 方向成分の時間変化を Fig. 4.9 に示す。溶融が起こるときには、これらは明らかに異なった変化をみせる。温度は、中央領域は速度スケールリング法で強制的に制御しているため、直線的に変化する。その他の領域でも、温度が融点に達するまでは Fig. 4.8 と同様な変化をするが、温度が $T^*=0.16\sim 0.18$ 程度に達すると温度の上昇が起こらなくなる。その後、再び温度が上昇を始めるまでにはある程度の時間差があり、両端領域ではおよそ 10000 step ほどの間、

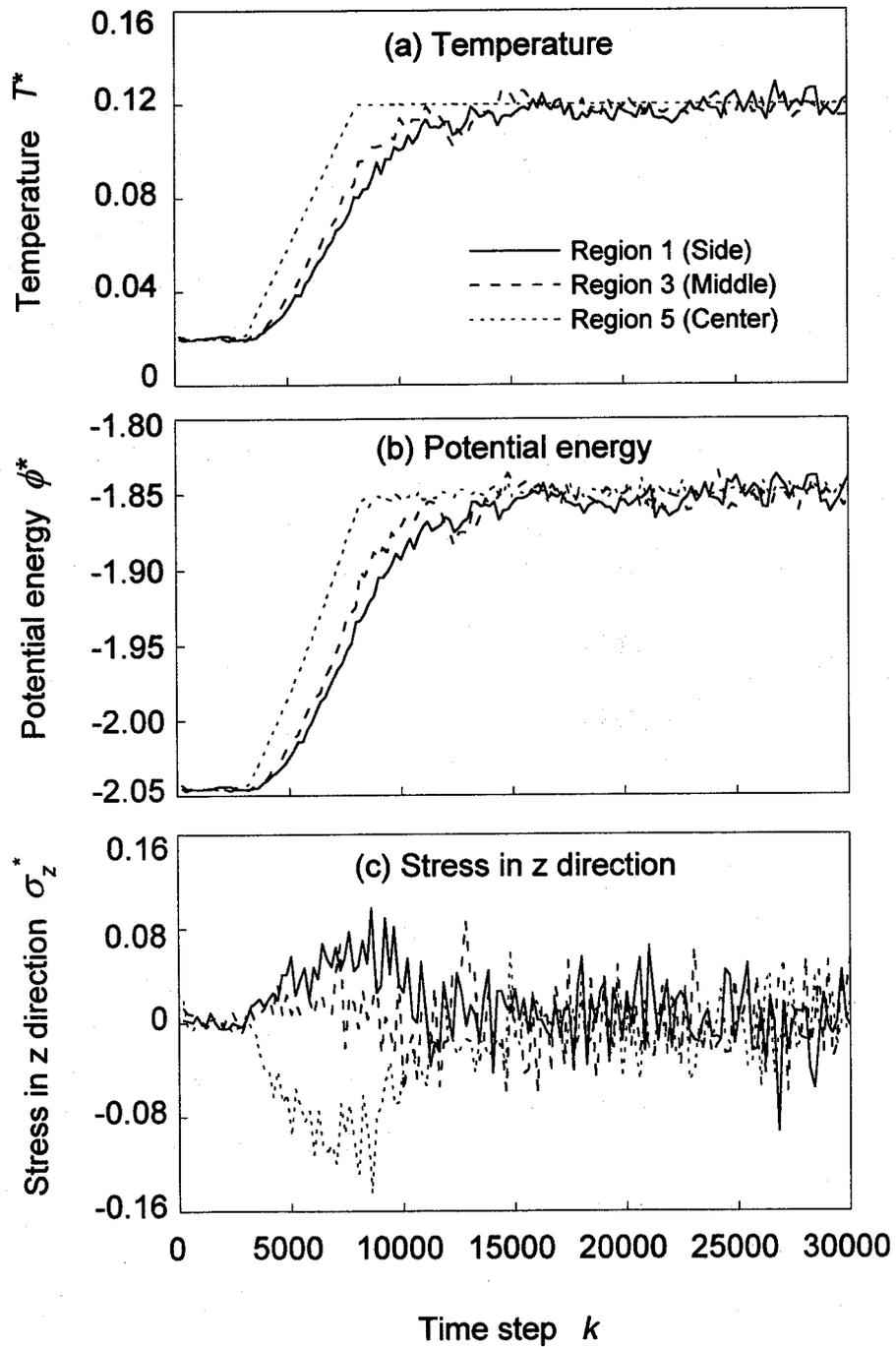


Fig.4.8. Variation of temperature, potential energy and stress during heating by velocity scaling method below melting point.

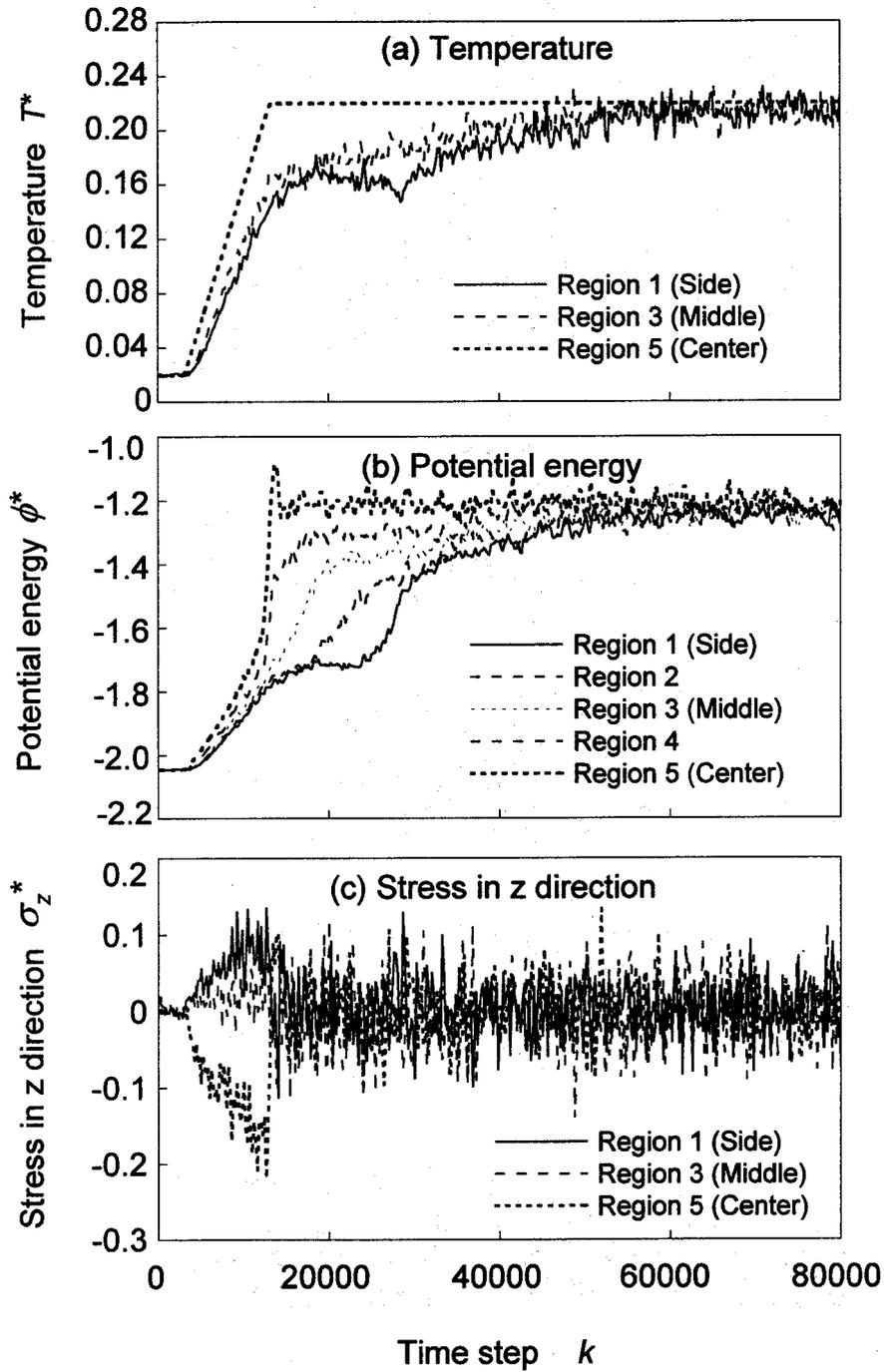
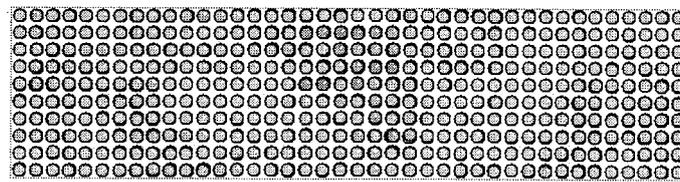
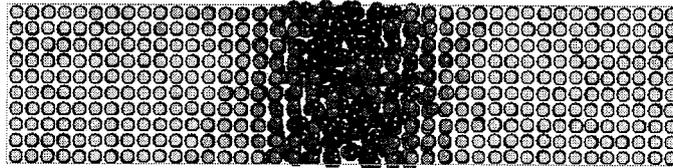


Fig.4.9. Variation of temperature, potential energy and stress during heating by velocity scaling method over melting point.



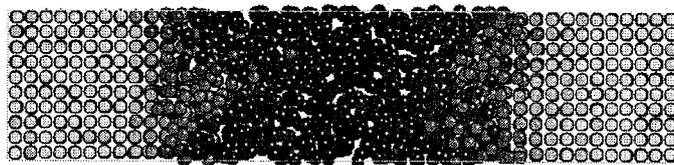
(a) 11000step



(b) 13000 step



(c) 15000 step



(d) 18000 step



(e) 23000 step



(f) 28000 step

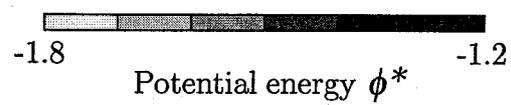


Fig.4.10. Structural change during melting with potential energy.

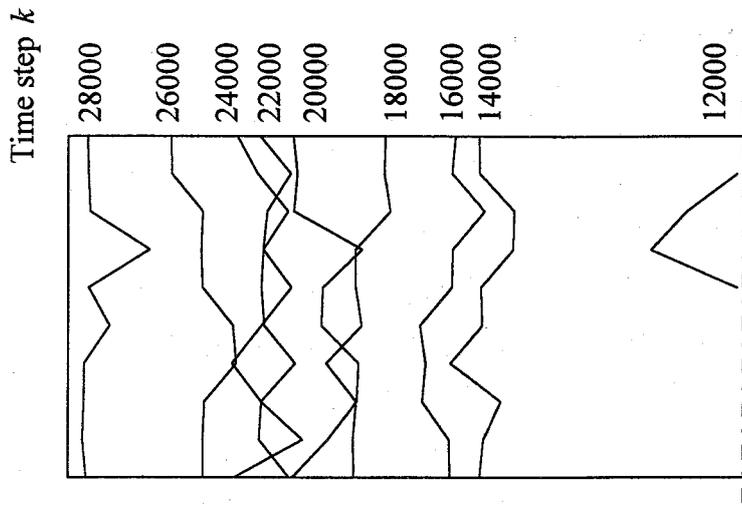


Fig.4.11. Illustration of the moving boundary during heating by velocity scaling method.

温度が一定になる。このときのポテンシャルの変化を見ると、温度上昇に伴ってなだらかに上昇した後、まず中央領域で瞬間的な上昇が起こる。この領域は、温度変化は直線的であったが、ポテンシャルはここで直線の上昇からはずれる。それに続いて、隣の領域で急激な上昇がおこり、次々と隣の領域にこの変化が広がっていく。中央の温度設定領域の温度上昇を停止した後は、系全体としては全エネルギーが一定に保たれ、最終的には均一な温度、均一なポテンシャルエネルギーの状態に達する。

ポテンシャルの急激な上昇は溶融が起こったことを表しており、Fig. 4.9(b) からも液相が広がっていく様子を読みとることができる。これを明確に表したのが Fig. 4.10 である。これは、11000~28000 step までのいくつかの瞬間における原子配列を表したものである。原子の濃淡は各原子のポテンシャルエネルギーを表している。11000 step ではまだ全域が結晶構造を保っているが、13000 step には中央領域の原子配列が乱れ、溶融が始まっている。その後次第に溶融領域が広がっていき、28000 step までには全域において溶融が完了する。また、Fig. 4.11 は、中央領域で溶融が開始する12000 step 以降、2000 step ごとの固液界面の位置を表したものである。ただし、図はモデルの左半分を描いたものである。界面位置は、原子のポテンシャルエネルギーで判断し、その値が $\phi^* < -1.5$ 以下を固相、それ以上を液相として液相原子が存在する領域の境界線を描いたものである。各ステップにおいて境界線の右側が液相、左側が固相である。この図から、界面は徐々に移動して行くが、その間隔は不均一である。このことは、Fig. 4.9(b) にも表されているように、各領域で溶融にかかる時間が均一でないことを表している。

4.4.3. エネルギー供給による加熱と熱伝導

4.4.2 項の方法では、中央領域の温度変化に変態潜熱の効果が現れていない。中央領域での挙動は周囲に大きな影響を及ぼすから、この領域においてより適切な条件を与える必要がある。そこで本項では、エネルギー供給法によって加熱を行う。

先ほどと同様に、初期温度は $T_0^*=0.02$ として 1500 step の間、系内を一定温度に保った後、さらに 1500 step 間は温度制御を行わずに緩和計算を行う。その後、中央の領域にエネルギーを加えていく。このときに与えるエネルギーの値とエネルギー供給を続けるステップ数を変化させ、Table 4.1 に示した 4 つの条件でのシミュレーションを行う。表中に示したエネルギーは中央領域に与えるエネルギーであり、1 原子あたりの値は、 $\Delta E^*/n$ となる。ただし、 n はその時間において中央領域内にある原子の数であり、この値はシミュレーション中に変化する。すなわち、 $n=n(t)$ である。条件 EP1 では溶融が起こらない程度のエネルギーを加える。条件 EP2 では、EP1 と同程度の加熱速度で溶融が起こるのに十分なエネルギーを加える。条件 EP3, EP4 は、その中間のエネルギーを加える場合である。

まず、条件 EP1 での温度、ポテンシャルエネルギーおよび応力の z 方向成分の変化を表したのが Fig. 4.12 である。中央部にエネルギーを与えるとともに温度が単調に上昇し、ポテンシャルエネルギーも同様に増加する。エネルギー供給を停止する 7500 step 以降は中央部の温度とポテンシャルエネルギーが低下し、やがて全体が均一な温度とポテンシャルエネルギーをもつ状態に達する。応力については高温部に圧縮の応力が生じ、エネルギー供給停止後は温度分布が一様になるのにしたがって徐々に消えていく。このシミュレーションにおいては溶融は起こっていない。

次に、条件 EP2 での温度、ポテンシャルエネルギーと内部エネルギーの変化を表したのが Fig. 4.13 である。この場合、中央の加熱領域では、内部エネルギーがなめらかな増加を見せる。温度ははじめはほぼ直線的に変化するが、 $T^*=0.20$ あたりまで加熱された後、逆に $T^*=0.18$ 程度まで低下した後、再び上昇を始める。このとき、ポテンシャルは急激に

Table 4.1. Conditions of heat conduction simulation by energy-providing method.

Cond. No.	Provided energy	Time step	Energy-providing rate
EP1	450	4500	0.100
EP2	1800	17000	0.106
EP3	1400	7000	0.200
EP4	550	5500	0.100

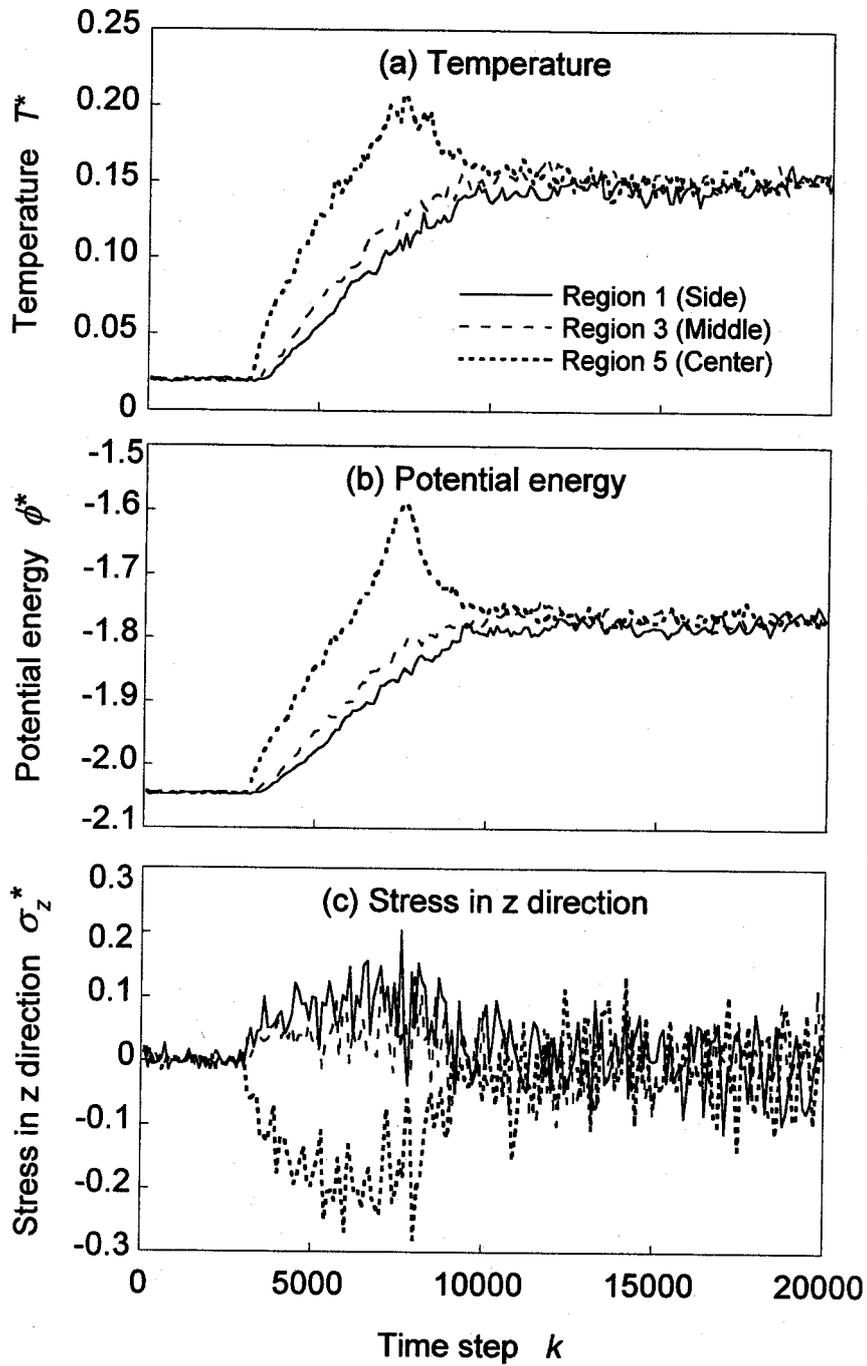


Fig.4.12. Variation of temperature, potential energy and stress under condition EP1.

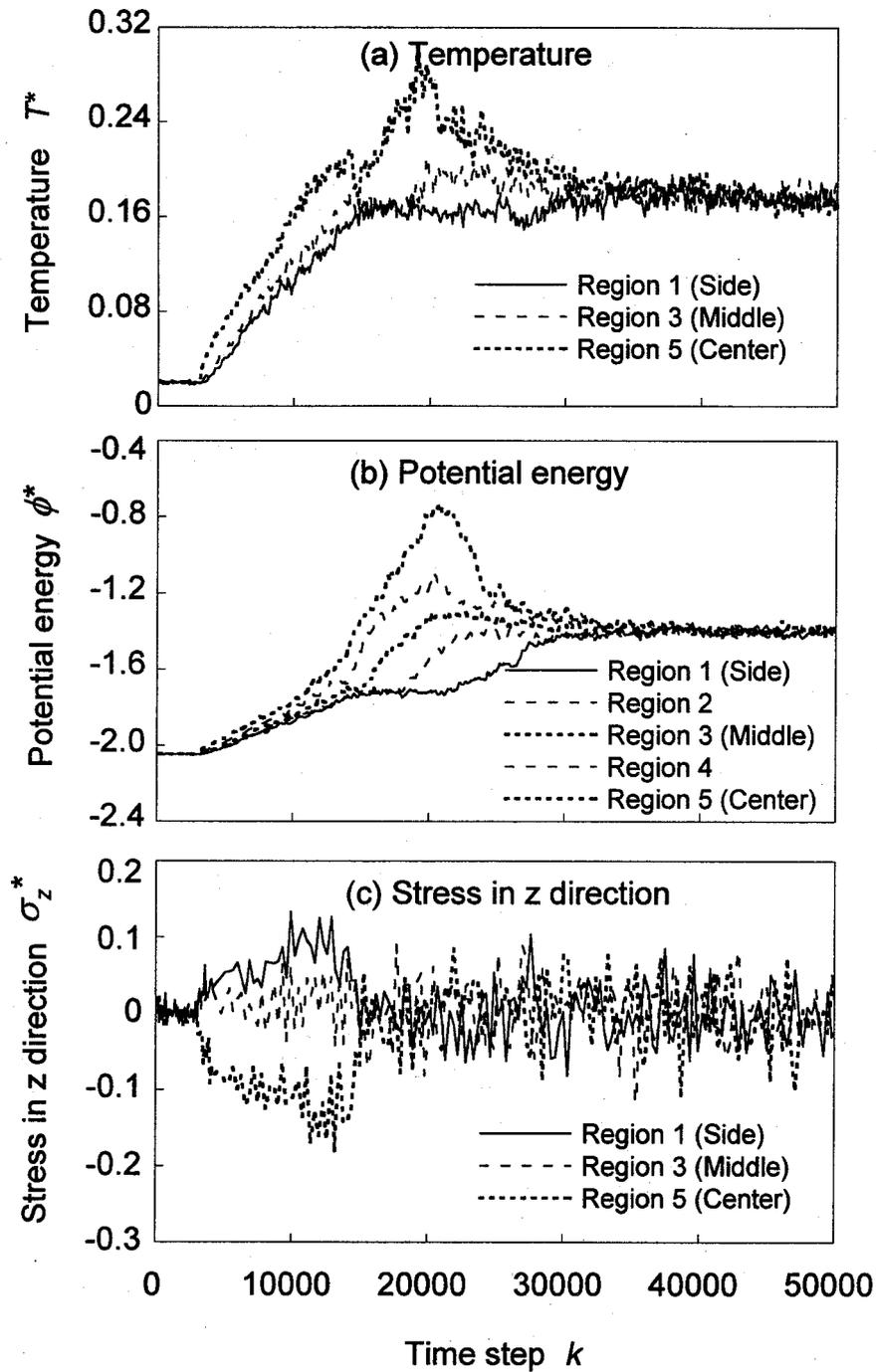


Fig.4.13. Variation of temperature, potential energy and stress under condition EP2.

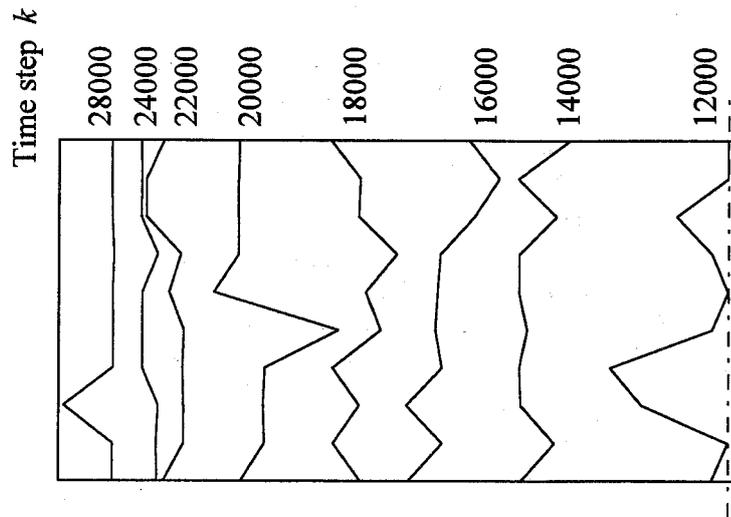


Fig.4.14. Illustration of the moving boundary under condition EP2.

増加しており，ここで溶融が起こっていることがわかる．周囲の領域では温度は $T^*=0.16$ で一定となり，ポテンシャルは $\phi^*=-1.8$ 程度で一定となる．液相領域が広がるにつれて，中央から順次，ポテンシャルの急上昇がおこり，それに伴って温度が上昇を再開するという現象が起こっていく．この条件では，エネルギー供給を停止する 20000 step にはまだ全領域が液相には変態していないが，エネルギー供給の停止後に系全体が均一な状態になるように変化が進む間に変態が起こり，最終的に $T^*=0.18$, $\phi^*=-1.5$ の状態になる．このとき，溶融開始から固液界面が広がっていく様子を表したのが Fig. 4.14 である．速度スケールリング法における場合 (Fig. 4.11) に比べ，固液界面が一定の速度で広がっていることがわかる．このことは，Fig. 4.13(b) において，各領域における溶融時のポテンシャルエネルギーの増加が，ほぼ平行に描かれていることからわかる．

条件 EP3 における温度とポテンシャルエネルギーの変化を表したのが，Fig. 4.15 である．基本的には条件 EP2 と同じような変化を表し，エネルギーを停止したときも，いずれも中央部は融解しているが，周辺部ではまだ結晶領域が残っているという状態である．しかし，条件 EP3 においては，条件 EP2 のときよりも系全体に加えたエネルギー量は少なく，残りの結晶部をすべて融解させるだけのエネルギーが高温部に蓄えられていない．したがって，中央部に液相，周辺部に結晶という固液共存状態で平衡に達する．この状態での原子配列を表したのが Fig. 4.16 である．

また，条件 EP4 における温度とポテンシャルエネルギーの変化を表したのが，Fig. 4.15 である．この場合は，条件 3 よりもさらに蓄えられたエネルギーが小さく，系全体が均一な温度になろうとしたとき，高温液相の運動エネルギーだけでは，周辺の低温部の運動エ

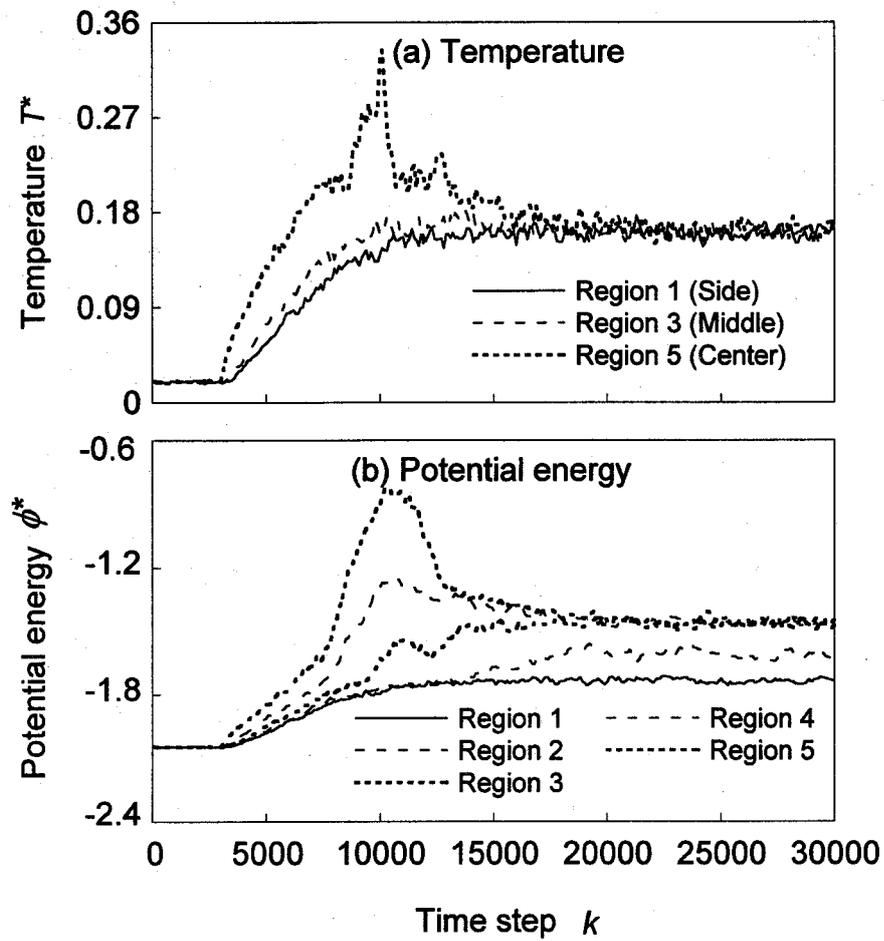
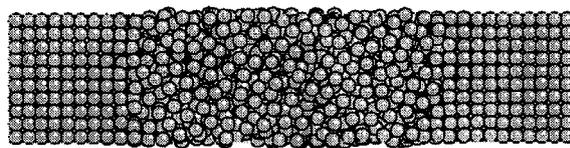
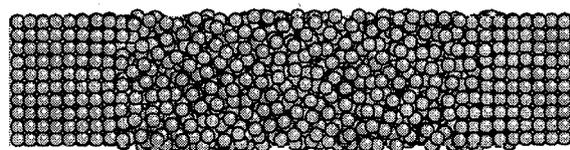


Fig.4.15. Variation of temperature and potential energy under condition EP3.



(a) 15000 step



(b) 30000 step

Fig.4.16. Configuration of atoms obtained by condition EP3.

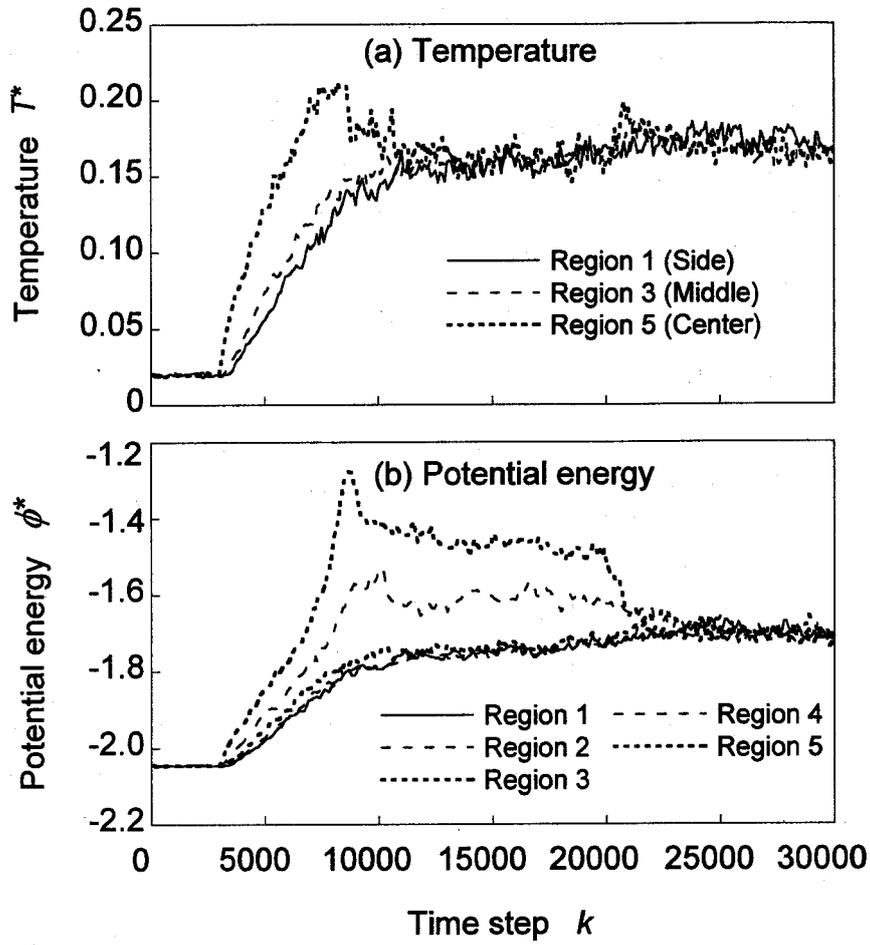


Fig.4.17. Variation of temperature and potential energy under condition EP4.

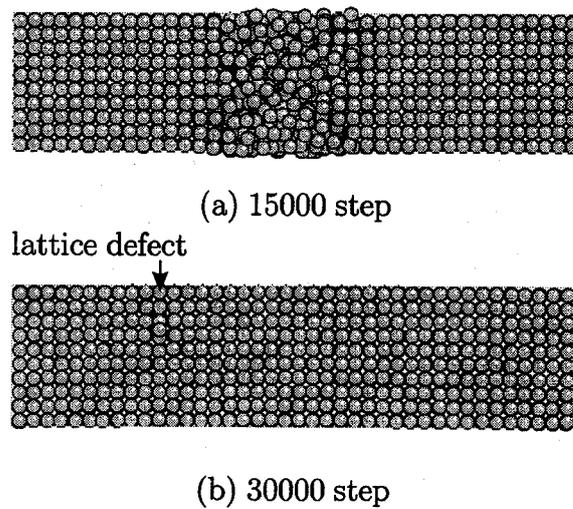


Fig.4.18. Configuration of atoms under condition EP4.

エネルギーを補うことができず、結晶化してポテンシャルエネルギーを解放することによってそれらを補っている。したがって、この条件では、中央部で一旦は融解が起こるものの、最終的には再びもとの結晶構造となる。このときの原子配列を表したのが Fig. 4.18 である。15000 step において溶融した領域が最終的には結晶構造となっている。ただし、一度溶融して原子配列が完全に乱れたため、無欠陥の完全結晶は得られず、図中の矢印で示した位置に欠陥が存在する。

4.5. 結 言

本章では、熱伝導の法則としてよく知られた Fourier の法則が、分子動力学法によるシミュレーションでも成り立つことを示した。また、その関係の温度依存性や圧力依存性についても考察し、原子間隔が狭く、密な構造である低温、高圧であるほど熱伝導性がよく、原子間隔が広がる高温、定圧では熱伝導性が低下することを示した。また、系内の温度が不均一で、温度勾配が存在するときには熱応力が発生することが確認された。またその熱応力は、温度分布にしたがって、高温部に圧縮、低温部に引張りの応力が発生することや、液相内では、温度勾配が存在しても応力は発生しないことなど、巨視的、実験的応力と同様な傾向を示すことが確認された。

非定常な熱伝導過程のシミュレーションにおいては、速度スケール法とエネルギー供給法の2つの方法でのシミュレーションを行った。速度スケール法では、境界条件としての温度設定が容易である反面、加熱領域の温度変化には潜熱の効果が現れない。しかし、周囲の部分の融解時には、変態中は温度が上昇しないという結果が得られた。一方のエネルギー供給法では、加熱領域にも変態潜熱による影響が現れるのに加え、固液界面の移動速度がほぼ一定になるという結果が得られた。また、応力変化の計算も行い、加熱開始後に応力は増加して最大値に達した後、溶融を伴わない場合は徐々に減少するのに対し、溶融を伴う場合には急激に減少することを示した。このように、従来は複雑な取り扱いが必要であった移動境界問題に対して、温度変化だけでなく、力学的な変化についてもシミュレートできることを示した。

第4章の参考文献

1. 甲藤好郎, "伝熱概論" (1969), 養賢堂.
2. 矢川元基, 宮崎則幸, "有限要素法による熱応力, クリープ, 熱伝導解析" (1985), サ

イエンス社.

3. 小竹進, "分子熱流体" (1992), 丸善.
4. 渡辺章弘, 小竹進, "熱伝導の分子動力学機構に関する研究", 日本機械学会論文集 (B編), 59-568 (1993), pp. 3913-3918.
5. C. Kittel 著, 宇野良清, 津屋昇, 森田章, 山下次郎訳, "固体物理学入門 第7版" (1998), 丸善.
6. 日本熱物性学会編, "熱物性ハンドブック" (1990), 養賢堂.
7. 日本金属学会編, "金属データブック 改訂3版" (1993), 丸善.

第5章. 応力負荷による固相変態

5.1. 緒言

これまでの章では、相変態のひとつとして溶融・凝固過程を扱ってきた。結晶構造をとる固体では、その結晶構造が温度や応力によって変化することがある。この構造相変態も1次相変態の例として重要である。例えば、鉄鋼を加熱するとパーライト (pearlite) 組織からオーステナイト (austenite) 組織に変態し、急冷するとマルテンサイト (martensite) 組織が得られるのはよく知られた例である^{1),2)}。また、水素吸収材料として知られるジルコニウム (Zr) は、水素を吸収すると fcc と hcp の間で構造相変態を起こし^{3),4)}、相変化型光ディスクの記録膜に用いられる GeTe 合金も温度によって異なる構造をとることが知られている^{5),6)}。

一方、分子動力学法においては、安定となる構造はポテンシャル関数によって決まる。例えば、本研究で用いている Lennard-Jones ポテンシャルは、fcc 構造が安定となるが、Morse ポテンシャルでは、パラメータによって fcc 構造と bcc 構造を安定とする⁷⁾。また、 Tersoff ポテンシャルや S-W ポテンシャルのように、ダイヤモンド型構造を安定とするようなポテンシャル関数もあり、対象とする材料によって用いるポテンシャルの形とパラメータが決定される。本研究では Lennard-Jones ポテンシャルを用いて、応力を負荷することによって相変態を誘起し、変態時における熱力学的物性値の変化について考察する。初期条件として最も安定な fcc 構造を与えると、温度や圧力を変化させても構造変化は起こらない。しかし、引張りや圧縮の応力を加えていくと面心立方から六方稠密構造への相変態が起こる。

本章では、はじめに fcc, bcc, hcp の各構造において、Lennard-Jones ポテンシャルを用いたときのポテンシャルを計算し、その安定性について確認した後、構造変態のシミュレーションを行う。温度変化だけでは構造変態は起きないため、本章では応力を付加したときに起こる構造相変態のシミュレーションを行う。応力の負荷方向については、互いの結晶構造の幾何学的関係から、変態が可能であると考えられる方位を決定し、その方向に対して応力を負荷する。また、その変態における温度の影響についても考察し、変態応力およ

び変態による構造変化の温度依存性を求める。さらに、ある一定応力の下で、加熱することによって変態が起こることを示し、温度誘起型の相変態に関する考察を行う。

5.2. Lennard-Jones モデルにおける固体の結晶構造

5.2.1. 固体の結晶構造

固体の結晶構造には多くの種類がある。面心立方 (face-centered cubic: fcc), 六方稠密 (hexagonal close-packed: hcp), 体心立方 (body-centered cubic: bcc) などがその代表的な例である。このような結晶構造は、その対称性や原子の相対位置からいくつかの種類に系統的に分類される^{8),9)}。空間を同じ形の立体で隙間なく埋め尽くそうとした場合、Bravais 格子とよばれる 14 種類の形状が考えられる。その格子形は単位胞とよばれ、3 軸の比と角度から単斜晶系 (monoclinic), 斜方晶系 (orthorhombic), 三斜晶系 (triclinic), 正方晶系 (tetragonal), 立方晶系 (cubic), 六方晶系 (hexagonal) および菱面体晶系 (rhombohedral) に分類される。例えば立方晶系とは、その単位胞が立方体である系であり、3 軸の長さを a, b, c , そのなす角をそれぞれ α, β, γ とすると、 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ である。これが、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ のまま $a=b \neq c$ となったのが正方晶系である。

面心立方の完全結晶は、Fig. 5.1(a) に示されたように、立方体の単位セル (unit cell) の各頂点と面心の位置に原子が存在する。Miller 指数 (Miller indices)¹⁰⁾ を用いて表すと、(111) 面が稠密面となる。1 原子周りには、第 1 近接距離に 12, 第 2 近接距離には 6 の原子が存在する。最近接原子間距離の $1/2$ が原子半径 r であると定義すると、格子定数 (lattice constant) a は $a=\sqrt{2}r$ である。1 単位セル内には 4 原子が存在するから、1 原子あたりの占める空間領域の体積は、 $a^3/4=r^3/\sqrt{2}=0.7071r^3$ となる。

体心立方の完全結晶は、Fig. 5.1(b) に表したように、立方体の単位セルの各頂点と体心の位置に原子が存在する。稠密面は (110) 面であり、第 1 近接距離に 8, 第 2 近接距離に 6 の原子が存在する。この構造の格子定数 a は、原子半径で表すと $a=(2/\sqrt{3})r$ であり、1 単位胞あたりに 2 原子が存在するから、1 原子あたりの占める体積は $a^3/2=(4\sqrt{3}/9)r^3=0.7698r^3$ である。

六方稠密構造は、六方晶系の稠密構造で、Fig. 5.1(c) のように表される。単位セルは図中の太線で描いた立体であり、この単位セル 1 個あたりには 2 個の原子が存在する。c 軸の長さは、理論的には $c=2\sqrt{6}/3$ であり、単位胞の体積は $\sqrt{2}a^3=\sqrt{2}r^3$ である。したがって 1 原子あたりの占める体積は $r^3/\sqrt{2}$ であり、fcc 構造とともに稠密な構造である。

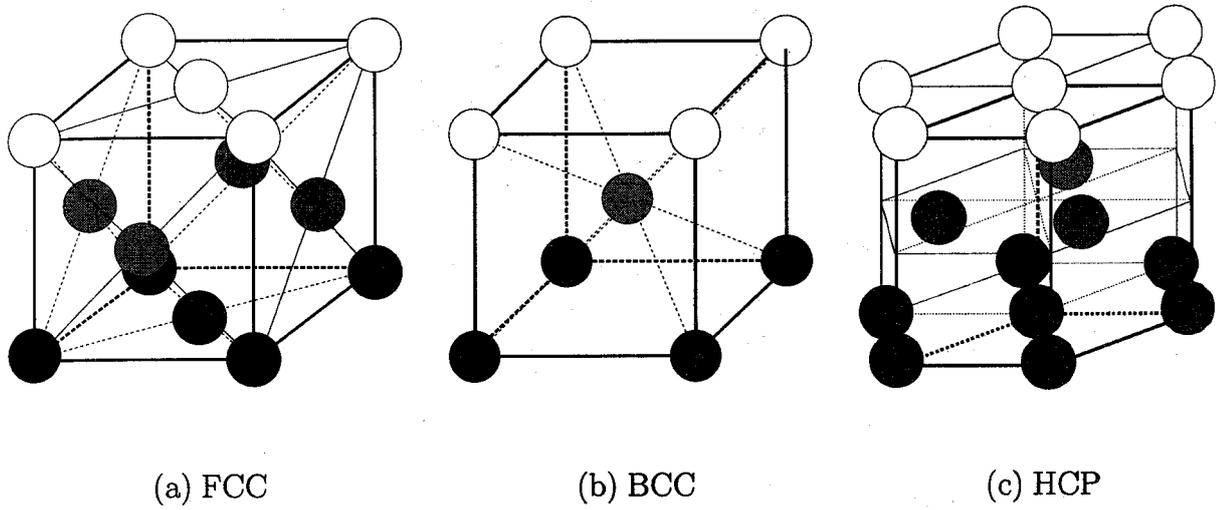


Fig.5.1. Crystallographical view of fcc, bcc and hcp structure.

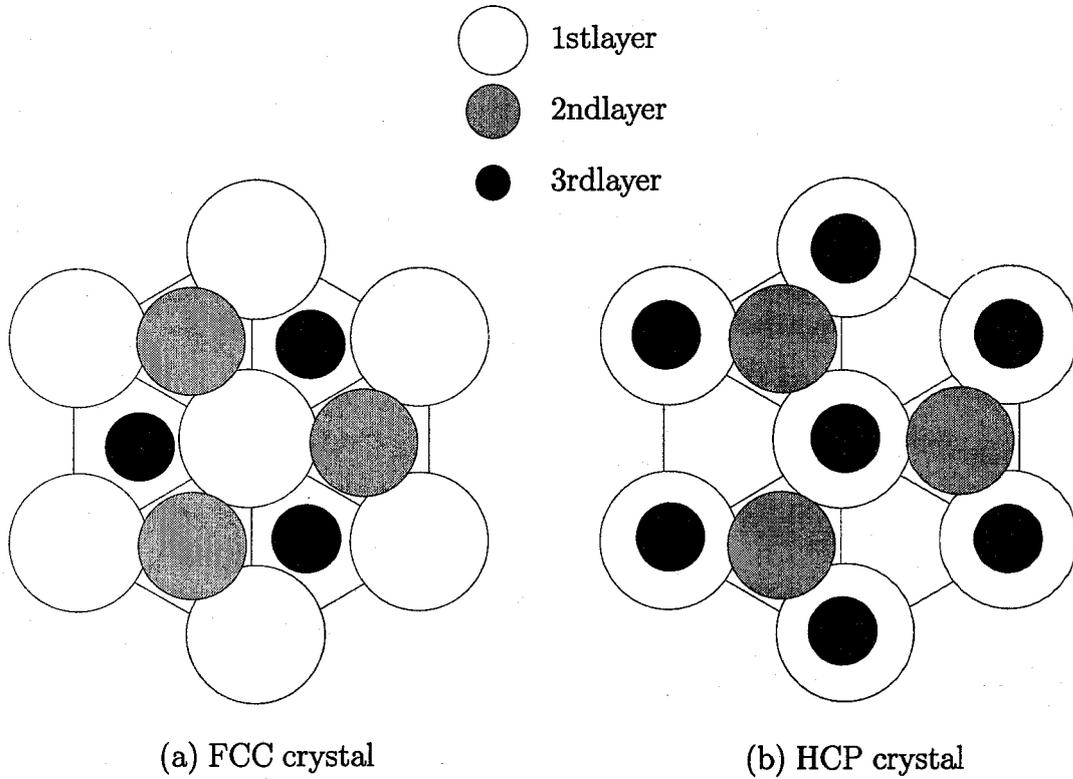


Fig.5.2. Layer order of closed-packed plane of fcc and hcp.

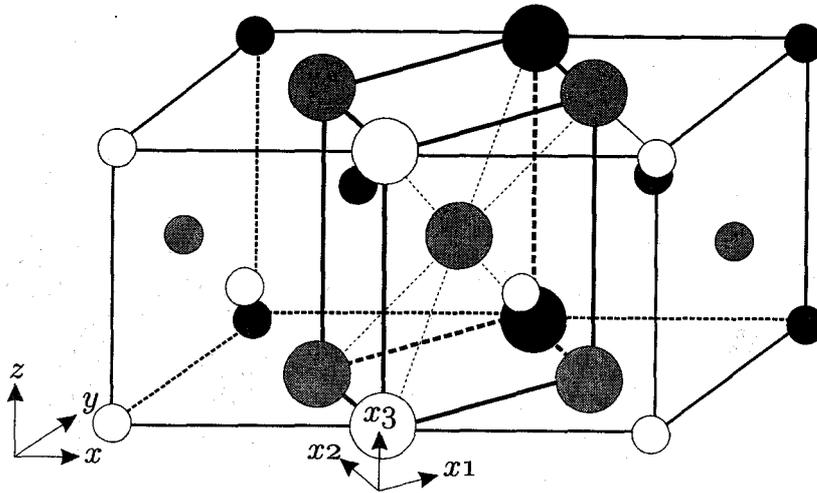


Fig.5.3. Crystallographical relation between fcc and bcc structure.

面心立方構造と六方稠密構造は、結晶系は異なるものの、よく似た構造であり、稠密面の積層順 (stacking sequence) の相違でその違いが表される。Fig. 5.2 に表したように、fcc では稠密面が abcabc という 3 層周期の積層順になるのに対し、hcp では ababab という 2 層周期の積層順になる。

5.2.2. 面心立方構造と体心立方構造

面心立方構造と体心立方構造は Fig. 5.3 で関連づけられる。この図は、fcc の単位セルを 2 個並べて描いたものであり、細線で描いたのが fcc の単位セルである。この図において、太線で描いたセルを考えると原子は体心型の構造をしている。このセルは x_1, x_2, x_3 軸は互いに直交しており、 $x_1 = x_2 \neq x_3$ であるから体心正方格子 (body centered tetragonal: bct) である。このとき、 $x_3/x_1 = \sqrt{2}$ である。この bct 構造が x_3 軸方向に圧縮される過程を考えたとき、 $x_1 = x_2 = x_3$ を満たすところまで圧縮変形を受けると体心立方格子となる。したがって、fcc 構造の [100] 方向に圧縮応力を加えていけば bcc への構造変態が起こりうる事が予測される。

5.2.3. 面心立方構造と六方稠密構造

前項では、fcc 構造を [100] 方向に圧縮していくと bcc 構造になり得ることを示したが、次のように考えると hcp 構造への変態も考えられる。

Fig. 5.4 は、fcc 構造の (100) 面を表す。Fig. 5.4(a) は fcc の完全結晶であるが、この中

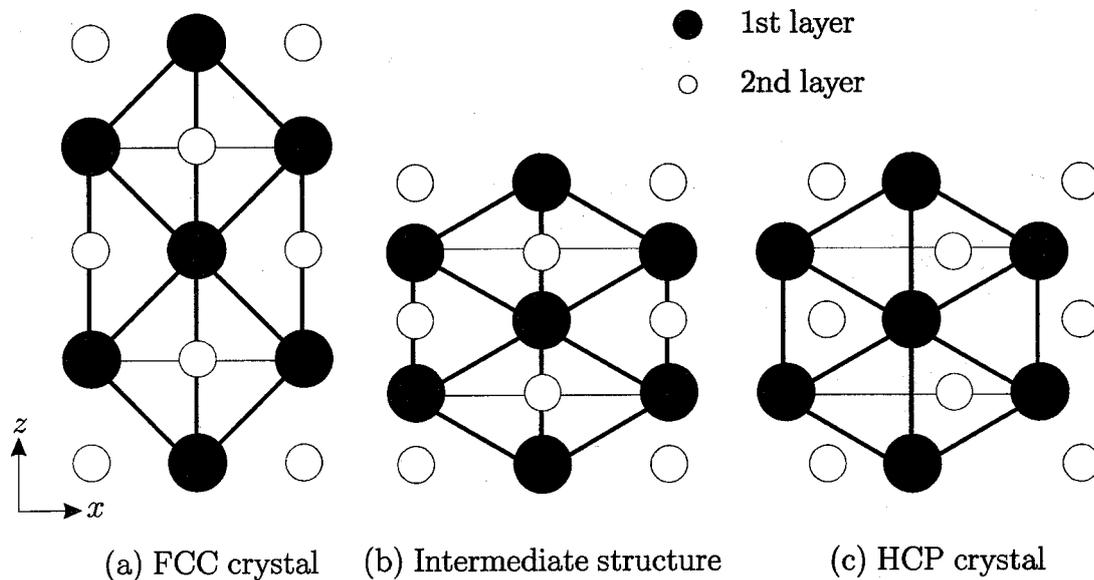


Fig.5.4. Crystallographical relation between fcc and hcp structure.

には太線で示したような六方晶系が見いだされる。このモデルの z 軸方向に圧縮を加えるとやがて六角形をなしていた原子が正六角形の頂点の位置に達する。この状態は Fig.(b) に表したように、まだ hcp 構造には至っていない。この状態からさらに、元の fcc の (100) 面に平行な第2層、第4層、第6層... (○原子) が Fig.(c) に示したように、 $a/6$ だけ移動すると完全な hcp 構造になる。逆にこの hcp 構造に引張りの応力を負荷すれば fcc 構造への変態が起こることが予測できる。

また、いま考えた圧縮と 90° をなす方向 (図中の x 軸方向) に引張り荷重を負荷しても全く同じ機構によって hcp への変態が起こることが考えられる。すなわち、Fig. 5.4(a) で表した六角形が、引張りを受けて変形し、Fig.(b) の中間状態を経て Fig.(c) のような hcp 構造に至る。さらにそれによって得られた hcp の同じ方向に圧縮を加えれば hcp から fcc への変態が起こることも考えられる。

5.2.4. Fcc, hcp および bcc におけるポテンシャルエネルギー

Lennard-Jones ポテンシャルでは面心立方構造が安定である。構造の安定性は、ポテンシャルエネルギーの値で表すことができ、これを確認したのが Fig. 5.5 である。横軸には比体積 (1原子あたりの体積) をとり、縦軸にポテンシャルエネルギーをとる。図中の ○、● および × 印はそれぞれ fcc, hcp, bcc に対するポテンシャルエネルギーを表す。この値は分子動力学計算で求めたものではなく、各原子をそれぞれの結晶構造の格子点に配置し、

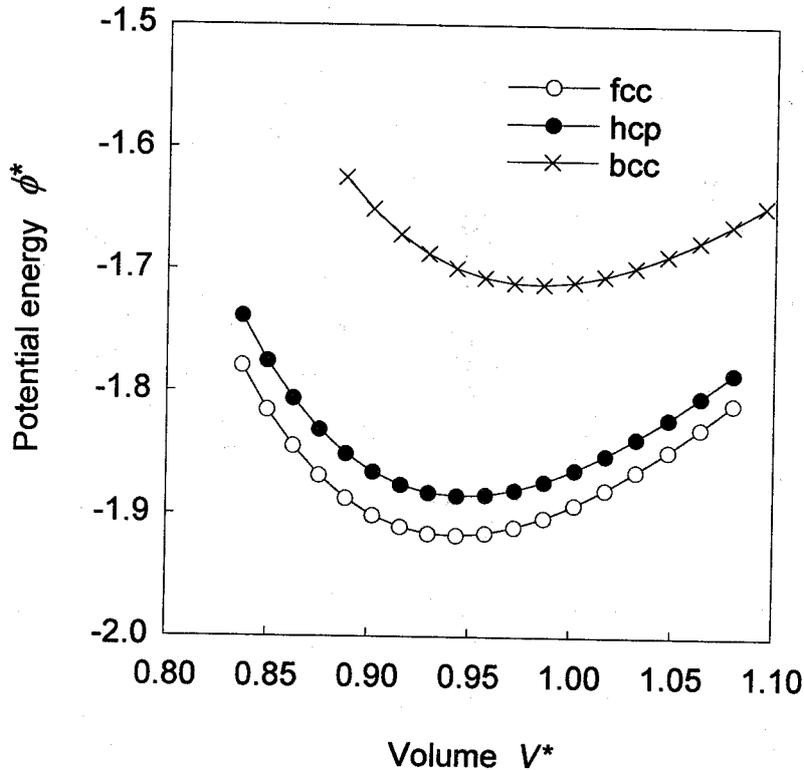


Fig.5.5. Potential energy of fcc, hcp and bcc structures calculated by Lennard-Jones potential.

格子定数の値を変えることによって体積を変化させ、そのときのポテンシャルエネルギーを計算したものである。この図からわかるように、Lennard-Jones ポテンシャルでは fcc と hcp のポテンシャルは、bcc に比べて低い値をとる。Fcc と hcp ではわずかに fcc の方が低い値をとる。いずれもポテンシャルが極小となる点に対応する体積が安定点であると考えられるが、その体積は fcc と hcp はいずれも $V^*=0.95$ 程度であるのに対し、bcc では $V^*=0.98$ 程度となる。これは、fcc と hcp が、bcc に比べて密な構造であることを表している。

次に、初期構造を fcc, hcp, bcc 構造として実際に分子動力学計算を行った。初期構造が fcc, hcp である場合、その構造は最後まで維持され、構造の変化は見られなかったが、bcc の格子点から計算を行った場合、Fig. 5.6 に示したような結果が得られた。Fig. 5.6(a), (b) はそれぞれ、ポテンシャルエネルギーと 3 軸の長さの変化を表したものである。ポテンシャルエネルギーは、計算の開始直後から急激に低下し、3 軸の長さも同時に大きく変化している。初期構造と 1000 step 後の構造を表したのが Fig.(c) であり、シミュレーションを開始した直後から原子は bcc の格子点を離れ、きわめて短時間のうちに fcc の結晶格

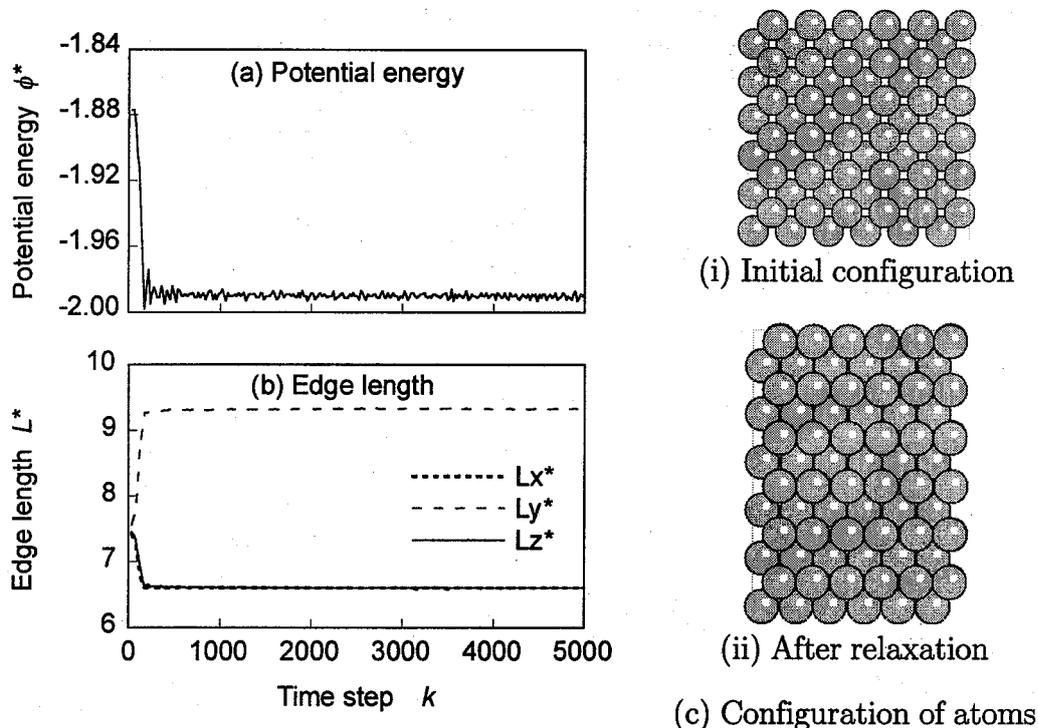


Fig.5.6. Variation of potential energy and edge lengths and change in the configuration of atoms initiated by bcc crystal.

子点へと移動したことを表している。ここで、Fig.(c) の (ii) 図に描いた平面は、Fig. 5.3 に示した x_1 - x_3 平面に相当する。Fig.(a) から軸比は $L_z^*/L_x^*=1.413$ となり、理論値である $\sqrt{2}$ にほぼ一致することから、この構造は fcc 構造であることが確認できる。

5.2.5. 分子動力学シミュレーションのモデル

まず、5.2.2 項にしたがって、初期配置を fcc の格子点として圧縮負荷を加えていくというシミュレーションを行った。しかし、Lennard-Jones ポテンシャルでは bcc 構造は不安定なため、bcc への変態を起こすことはできなかった。そこで本研究では fcc および hcp 構造に圧縮または引張りの荷重を負荷するシミュレーションを行い、その構造変化とそれに伴う熱・力学的挙動について考察する。

本章では 5.2.2 項に基づいて、圧縮による fcc から hcp (FC: compression of fcc と略記する)、引張りによる hcp から fcc (HT: tension of hcp)、引張りによる fcc から hcp (FT: tension of fcc) および圧縮による hcp から fcc (HC: compression of hcp) の 4 つのタイプの構造変態のシミュレーションを行う (Table 5.1 参照)。分子動力学モデルとしては、各シ

Table 5.1. Simulation model and condition applied for each simulation.

Sec.	ID	Model	Initial structure	Load
5.3	FC	A	fcc	Compression
5.4	HT	B	hcp	Tension
5.5	FT	A	fcc	Tension
5.6	HC	C	hcp	Compression

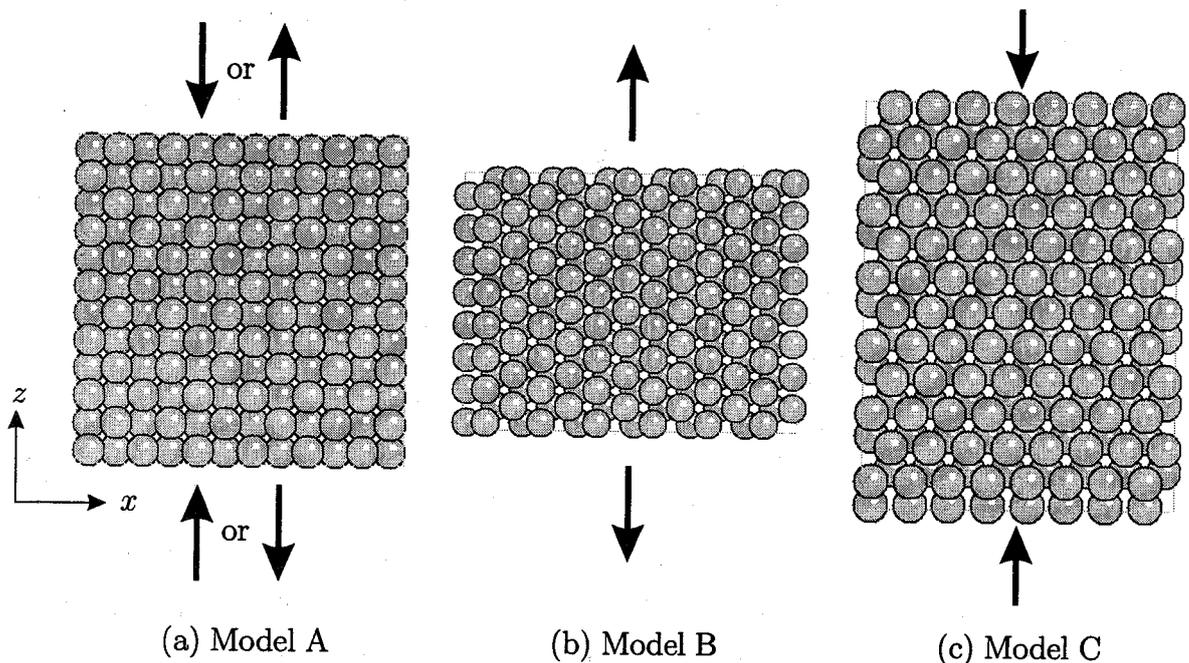


Fig.5.7. Simulation models applied in compression and tension of fcc and hcp.

シミュレーションに対して、Fig. 5.4 に対応したモデルとして、Fig. 5.7 に示した3つのモデルを与え、それぞれを model A, B, C とする。まず、model A は、シミュレーション FC および FT に用いる。これは、fcc の格子点に原子を配置し、 x, y, z 軸をそれぞれ $[100], [010], [001]$ 方向にとったものである。図に表した $x-z$ 平面は (100) 面であり、 $[001]$ 方向に FC では圧縮、FT では引張りの荷重を加える。Model B は hcp 構造であり、稠密面である (0001) 面が $x-z$ 平面に一致するように配置する。 y 方向には12層が ababab の周期性にしたがって積層している。このモデルはシミュレーション HT に使い、 z 軸方向に引張りを負荷する。Model C も同じく hcp 構造であるが、負荷方向を z 軸方向にそろえるため、model B を (0001) 面内で 90° 回転させたものである。これはシミュレーション HC

に用い、 z 軸方向に圧縮を加える。

5.3. 圧縮応力負荷による fcc-hcp 変態

5.3.1. 圧縮負荷条件

Fig. 5.7(a) の model A を用いて z 軸方向に圧縮を負荷する。負荷の方法としては、応力制御による方法とひずみ制御による方法がある。応力制御による方法では、Fig. 5.8(a) に示したように、式 (2.19) で表される式によって、 z 軸方向の設定応力 σ_0^* を Δk step ごとに $\Delta\sigma^*$ ずつ上げていく。このとき、 x, y 方向の設定応力は 0 とする。変態が起こる応力の近くでは、 Δk の値を大きくする。ここでは、はじめの 20000 step では $\Delta k=2000$, $\Delta\sigma^*=0.04$ とし、その後 80000 step までは $\Delta\sigma^*=0.0$, $\Delta k=5000$ とする。また、ひずみ制御による方法では、Fig. 5.8(b) に示したように、 z 軸方向の辺の長さを Δk step ごとに ΔL^* ずつ減少させていく。ここでは $\Delta k=2000$, $\Delta L^*=0.1$ として 80000 step までの計算を行う。このとき、いずれの場合に対しても x, y 方向については設定応力 $\sigma_x^*=\sigma_y^*=0$ になるように、式 (2.19) にしたがって制御する。すなわち、 z 方向に圧縮すれば x, y 方向には膨張することが可能なモデルとする。温度については、いずれの場合も $T^*=0.02$ として 1000 step の緩和計算を行って系全体を一定温度に設定した後、圧縮過程においては温度制御は行わない。また、応力制御による方法の場合は、圧縮負荷に続いて応力を $\sigma_z^*=0$ になるまで除荷する過程の計算も行う。

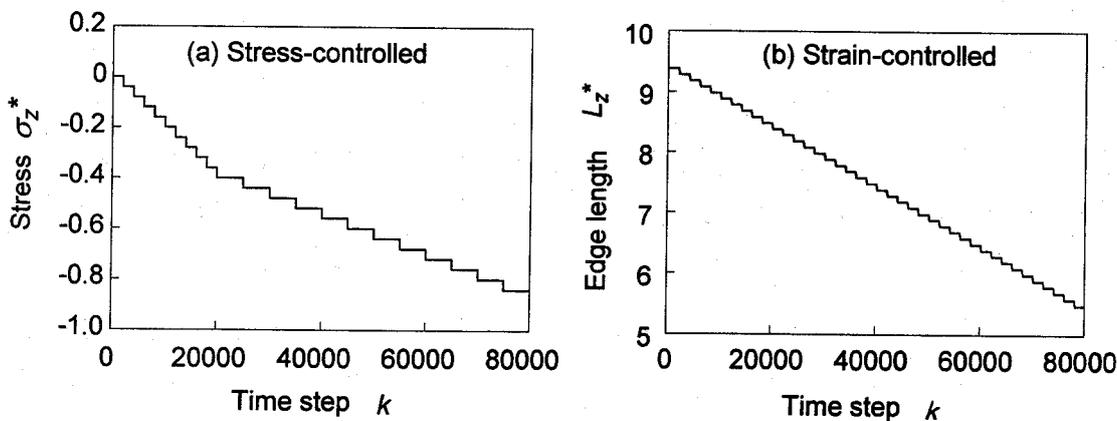


Fig.5.8. Stress or strain controlling procedures for fcc-hcp compressive transformation (FC).

5.3.2. 応力負荷による構造の変化

まず、応力制御による計算結果を示す。Fig. 5.9 に z 軸方向の応力、各辺の長さ、温度、1 原子あたりの体積およびポテンシャルエネルギーの変化を表す。 z 軸方向の応力は設定値にしたがって、ステップ状に変化する。これに伴って、 z 軸方向の辺の長さ L_z^* は減少していく。このとき、 x, y 軸方向の辺の長さ L_x^*, L_y^* はいずれも増加し、2つの値は一致している。応力を 0.64 から 0.68 に変化させたとき、 L_z^* が急激に減少するとともに、 L_x^* と L_y^* は急激に増加する。また、これ以降、 L_x^* と L_y^* は異なる値をとるようになり、 x, y 方向の対称性が崩れたことを表している。

ここでの原子配列の変化を表したのが Fig. 5.10 である。Fig. 5.10(a) は 50000 step の原子配列であり、圧縮された fcc 構造を表している。このとき軸比は $L_z^*/L_x^* = L_z^*/L_y^* = 0.895$ である。これが、60000 step には Fig. 5.10(b) に示したような構造になる。図からわかるように、 $y-z$ 平面が 2 次元での稠密構造である正六角形の周期構造をとっている。この稠密面が、 x 方向に ababab というように 2 層周期で積層していれば hcp, abcabc というように 3 層周期で積層していれば fcc ということになる。ここで、 y 方向の 12 層の積層順を調べると、bacacabcbaba という順になっている。これはいずれの構造の完全結晶でもなく、面欠陥を含んだ結晶である。いま、hcp における ababab の積層で、b の位置と c の位置が 1 層入れ替わると、abacab となる。これは bac, cab という 3 層周期の構造で c 面が双晶面になっているとも考えられるが、ab-ac-ab- と 2 層周期の構造と考える方が自然であろう。ここで得られた構造に戻ると、周期境界であることも考えると、(a)b-ac-ac-ab-cb-ab-a(b) となっており、下線で示した c 層が a であれば完全に 2 層周期であるということが出来る。したがって、ここではこの構造は欠陥を含んだ hcp であるとして、以下では単に hcp とよぶことにする。実際には圧縮がかかった状態であるから、稠密面の六角形は正六角形にはなっていないが、圧縮によって fcc から hcp への変態が起こったことがわかる。この過程の詳細については次項で考察する。

変態した hcp 構造にさらに圧縮応力を加えると、 z 軸方向の辺はわずかに減少するが、変態前に比べてその割合は非常に小さい。その後、応力を徐々に 0 まで取り除いていく。この除荷過程では変態は起こらず、無応力状態の hcp を得ることができる。

ここで、温度とポテンシャルエネルギーの変化に注目する。Fig. 5.9(c), (e) から、はじめの圧縮過程においては、ポテンシャルエネルギーは増加し、温度は減少する。無応力状態で系は安定な構造をとり、ポテンシャルは極小値をとっているから、圧縮によってひずみを加えればポテンシャルは増加する。温度は運動エネルギーと等価であり、ポテンシャルの増加分だけ運動エネルギーが減少することを表している。構造変態が起こる瞬間におい

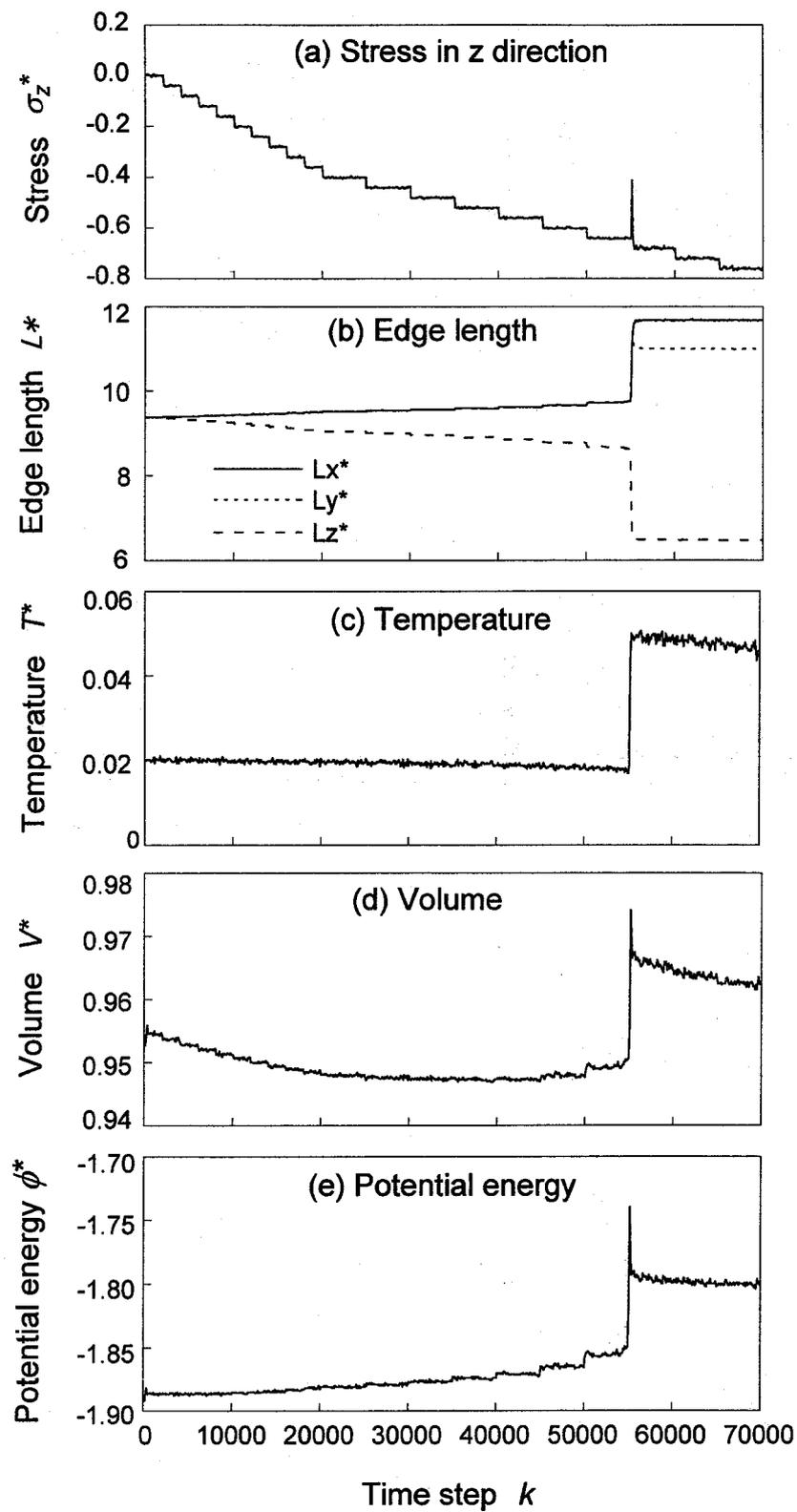


Fig.5.9. Variation of stress, edge lengths, temperature, volume and potential energy during stress-controlled compression of fcc.

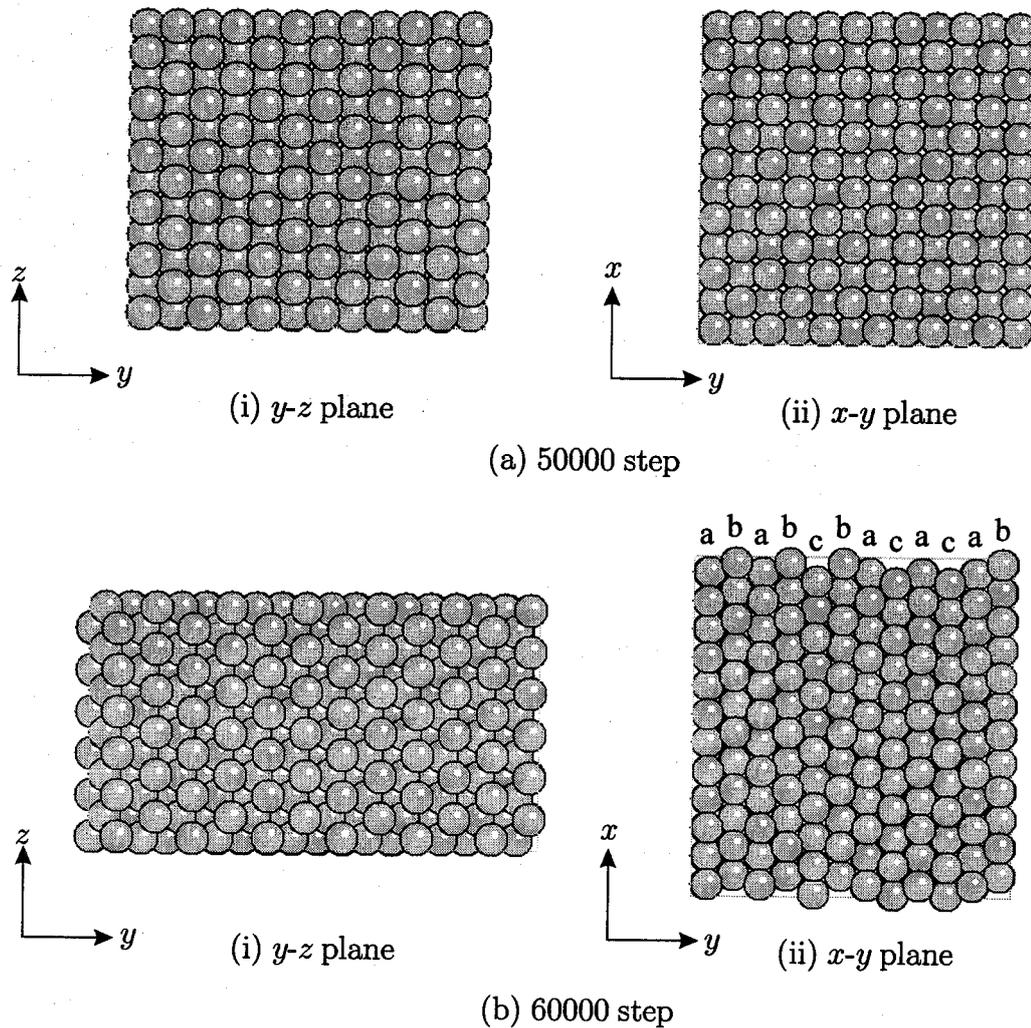


Fig.5.10. Structural change from fcc to hcp by stress-controlled compression.

て、温度が急激に上昇しており、変態による潜熱の吸収を表している。また、ポテンシャルも上昇しており、この変態が必ずしもポテンシャルの低い方へと起こったものではないように思われる。しかし、この変態に伴って温度が上昇しているため、同じ温度における構造のポテンシャルエネルギーとして比較することはできない。そこで、速度スケーリング法によって温度を一定に保ったままこの変態を起こした場合を考える。

5.3.3. 温度一定下での構造変態

温度一定の下で、前項と同じ fcc の圧縮を行ったときのポテンシャルエネルギーの変化を表したのが Fig. 5.11 である。変態の瞬間にポテンシャルが極めて高い不安定な状態を経るが、その後得られる値は変態前の値とほぼ同じとなる。変態が起こらなければ、圧縮によってポテンシャルが増加しているはずであるから、この変態によって実質的にはポ

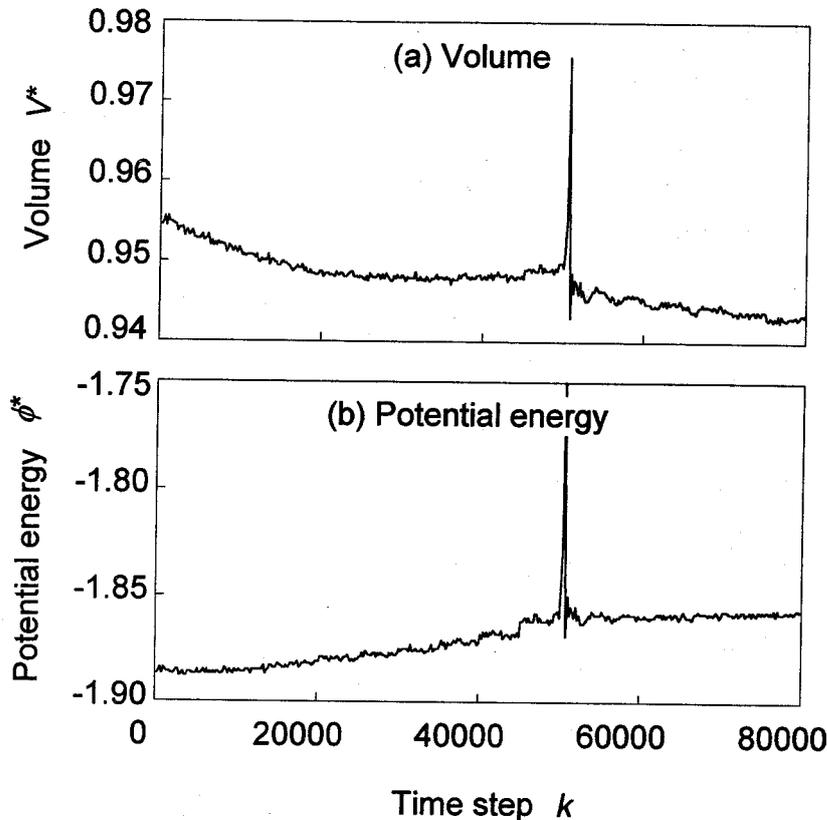


Fig.5.11. Variation of volume and potential energy during stress-controlled compression of fcc at a constant temperature controlled by velocity scaling method.

テンソルが低下したということができる。

次に、変態が起こるまでの構造変化を、動径分布関数を用いて考察する。このとき、理解を助けるため、Fig. 5.12 を用いる。原子 O を中心とし、圧縮方向に垂直な $x-y$ 平面に平行な断面を考え、それぞれを面 A, B, C とする。各面内で原子 O からの距離を考え、例えば面 A 内にある第 1 近接原子を A1, 第 2 近接原子を A2 と表す。全空間の $1/4$ 空間 ($y > 0, z > 0$) だけを表したが、残りの空間も対称的に表される。全空間において、それぞれの記号で表される原子の数を Table 5.2 に表す。

Fig. 5.13 は動径分布関数の時間変化を表す。初期状態である fcc 構造では、 $r^*=1.1$ の位置に第 1 ピーク、 $r^*=1.6$ の位置に第 2 ピークをもつ。 z 方向に圧縮を加えると、O-A2 の距離が接近し、O-A1 はやや遠ざかる。そのため、動径分布の第 1 ピークは分裂すると考えられるが、実際には、第 1 ピークより近距離側では大きな斥力が働くために近づくことはなく、図のように第 1 ピークは位置、分布ともほとんど変化しない。第 2 近接原子群については、O-C2 が接近し、O-A2 が遠ざかるため、やはり 2 つのピークに分裂する。さらに圧縮を加えていくと第 3 ピークも分裂し、互いの距離は広がっていくが、50000~60000

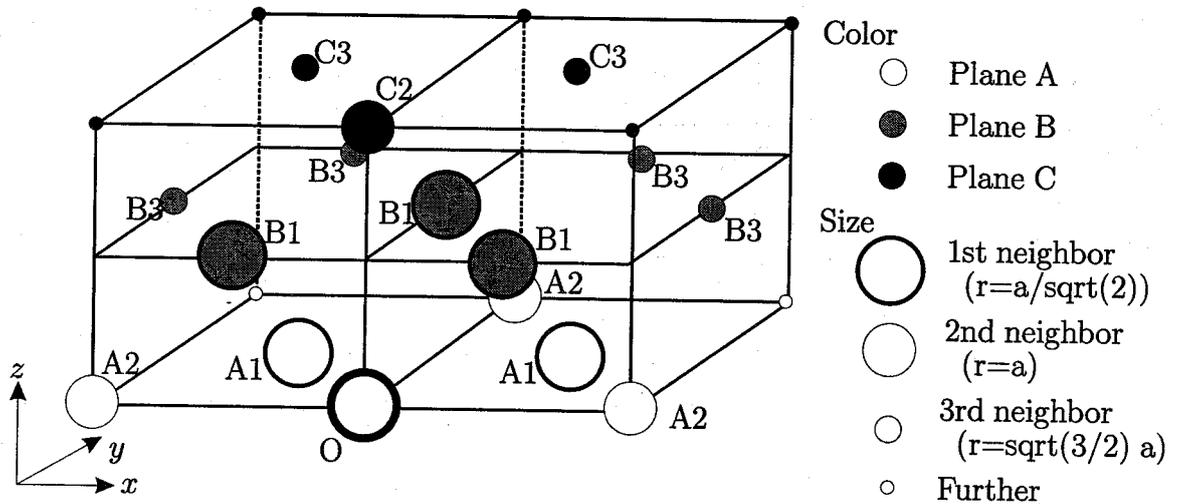


Fig.5.12. Identification of atoms at the lattice point of fcc crystal.

Table 5.2. Number of atoms identified by each ID in Fig.5.12.

1st neighbor		2nd neighbor		3rd neighbor	
ID	Number	ID	Number	ID	Number
A1	4	A2	4	B3	16
B1	8	C2	2	C3	8
Total	12	Total	6	Total	24

step の間に、それらの分裂したピークが再び、第1から第3のピークに再配列する。

5.3.4. 構造変態過程における原子の運動

前項で述べた変態が起こるときには、原子の比較的長い距離の運動を伴う。この過程がどのように進行するかについて考察するため、変態が起こる応力でのシミュレーションを改めて行い、その瞬間における原子の運動を調べる。応力を変態応力よりやや低い $\sigma_z^* = 0.64$ に保って緩和計算を行った後、変態応力 $\sigma_z^* = 0.68$ にあげる。この瞬間を時刻 $t^* = 0$ とする。

このときの変態過程における原子構造の変化を表した図が Fig. 5.14 である。500 step までは、Fig.(a) のように、圧縮によってひずみをうけた fcc 構造をとるが、次の 100 step の間に急激に圧縮ひずみが増大し、Fig. 5.2 に示したような正六角形が見られる構造になる。この後の 200 step では、稠密面が各面ごとに x 方向にスライドし、hcp 構造に至る。3層周期の fcc 構造ではなく、2層周期の hcp になるのは、元の (111) 面が、 y 方向には2層

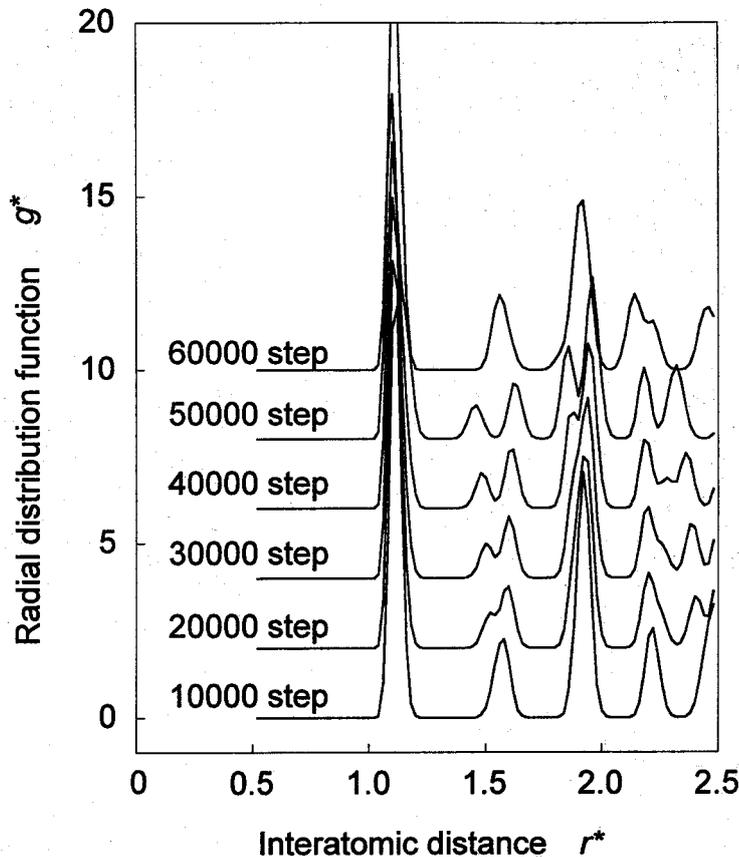


Fig.5.13. Change in the radial distribution function during compression of fcc.

周期の構造をとっているためである。

このように、変態過程においては結晶の幾何学から予測した通りの変化をみせ、Fig.(b), (c) のような中間状態を経ることがわかった。しかし、これらの状態は不安定であり、ほぼ瞬間的に (d) の状態まで進行している。このことは図中に記したポテンシャルの値からも理解される。すなわち、前節において、fcc から hcp への変態によってポテンシャルが増加することを示したが、この中間にはさらにポテンシャルの高い中間状態があり、fcc 構造のまま圧縮が続くと非常に不安定な状態に陥る。その状態に比べると、hcp の方がポテンシャルは低く、いわば hcp は準安定な状態にあるということが出来る。

また、このときの動径分布の変化を表したのが、Fig. 5.15 である。Fig. 5.13 は表記のタイムステップから 500 step 間の時間平均を取ったものであるが、Fig. 5.15 は表記のタイムステップの瞬間における動径分布である。そのため、第1ピークの分裂も見ることが出来る。変態過程においては、分裂したピークの間隔が急速に広がった後、ピークが見られ

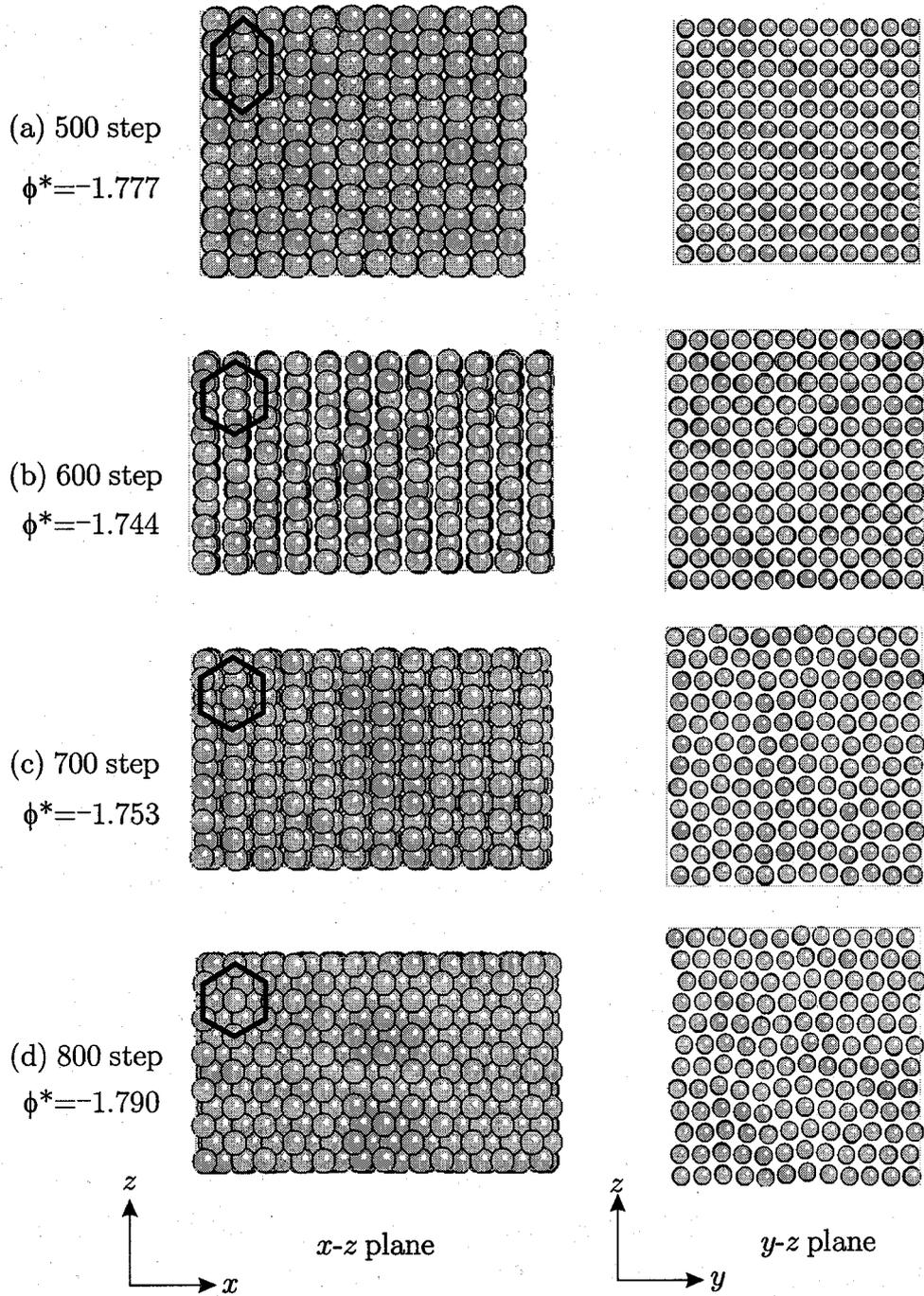


Fig.5.14. Structural change from fcc to hcp by stress-controlled compression shown in short time interval.

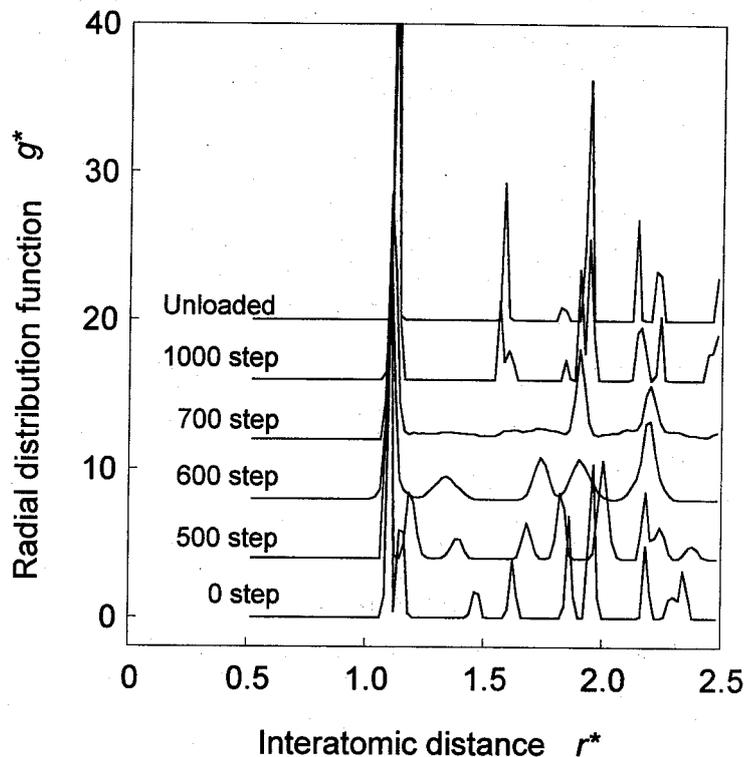


Fig.5.15. Change in the radial distribution function during phase transformation from fcc to hcp.

なくなり、その後に再びピークが現れる。除荷後の第3ピークでは大きなピークの短距離側に小さな分布がある。これは hcp 構造の特徴である。

5.3.5. ひずみ負荷による構造の変化

次に、ひずみ負荷によって圧縮を加えたときのシミュレーション結果を示す。各辺の長さ、 z 軸方向の応力、温度、1原子あたりの体積およびポテンシャルエネルギーの変化を表したのが、Fig. 5.16 であり、このうち z 方向の辺の長さは拘束条件として設定した値である。また、Fig. 5.17 は原子配列の変化を表した図である。

圧縮を z 軸方向に加えるにしたがって、 x, y 方向の辺の長さは伸び、応力の z 方向成分も増加していく。このとき、応力制御の場合と同様に温度はやや低下し、ポテンシャルは増加する。18000 step 以降の挙動は応力制御の場合と大きく異なる。すなわち、18000 step において z 方向の応力が緩和され、ポテンシャルも増加から減少に転じる。このとき、 x, y 方向の辺の長さが分裂しており、Fig. 5.17(b) から明らかなように、構造が完全に変わっている。その後、応力は段階的な増加と急激な緩和を繰り返す。応力の緩和時には、

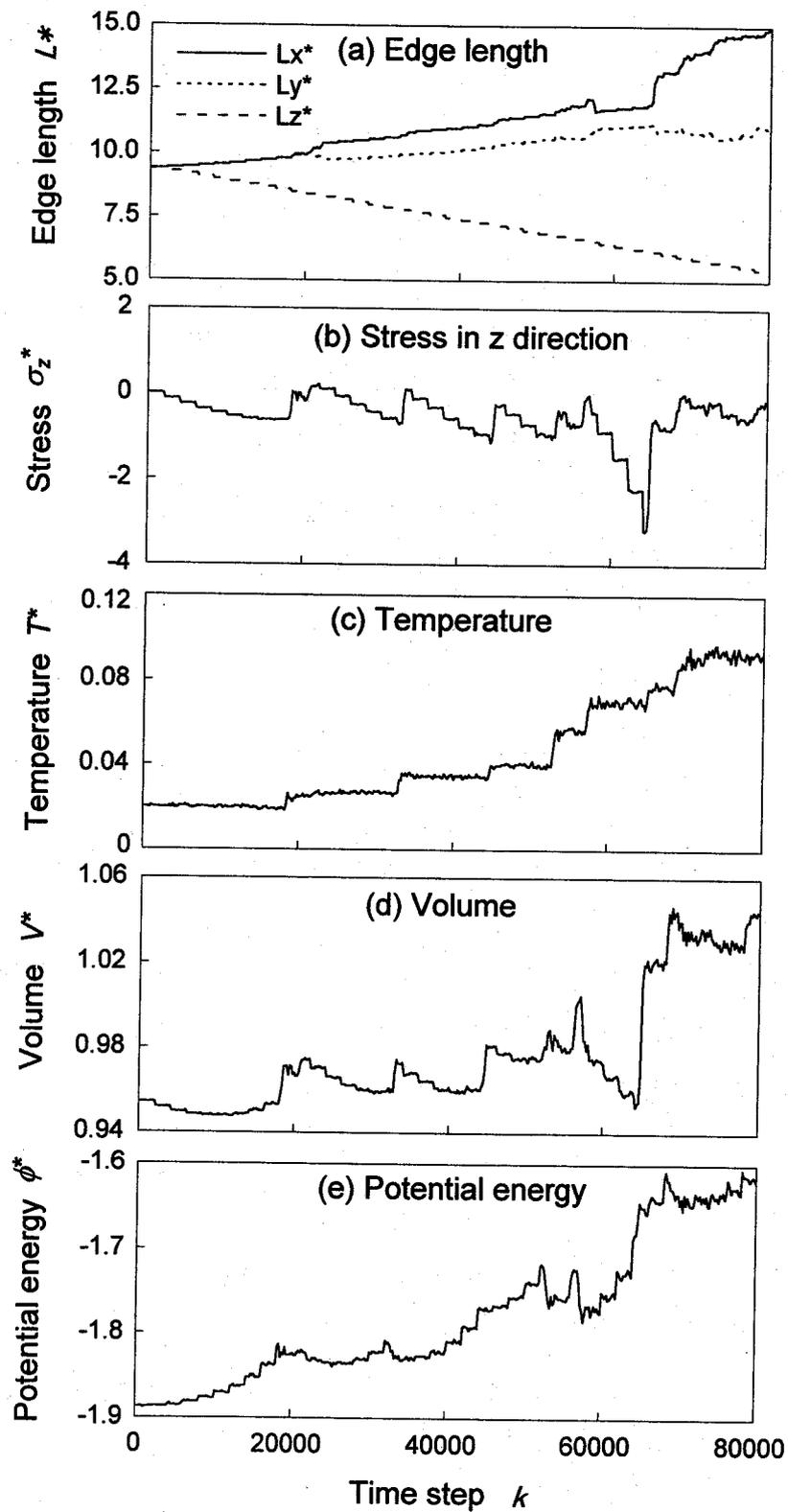


Fig.5.16. Variation of edge lengths, stress, temperature, volume and potential energy during strain-controlled compression of fcc.

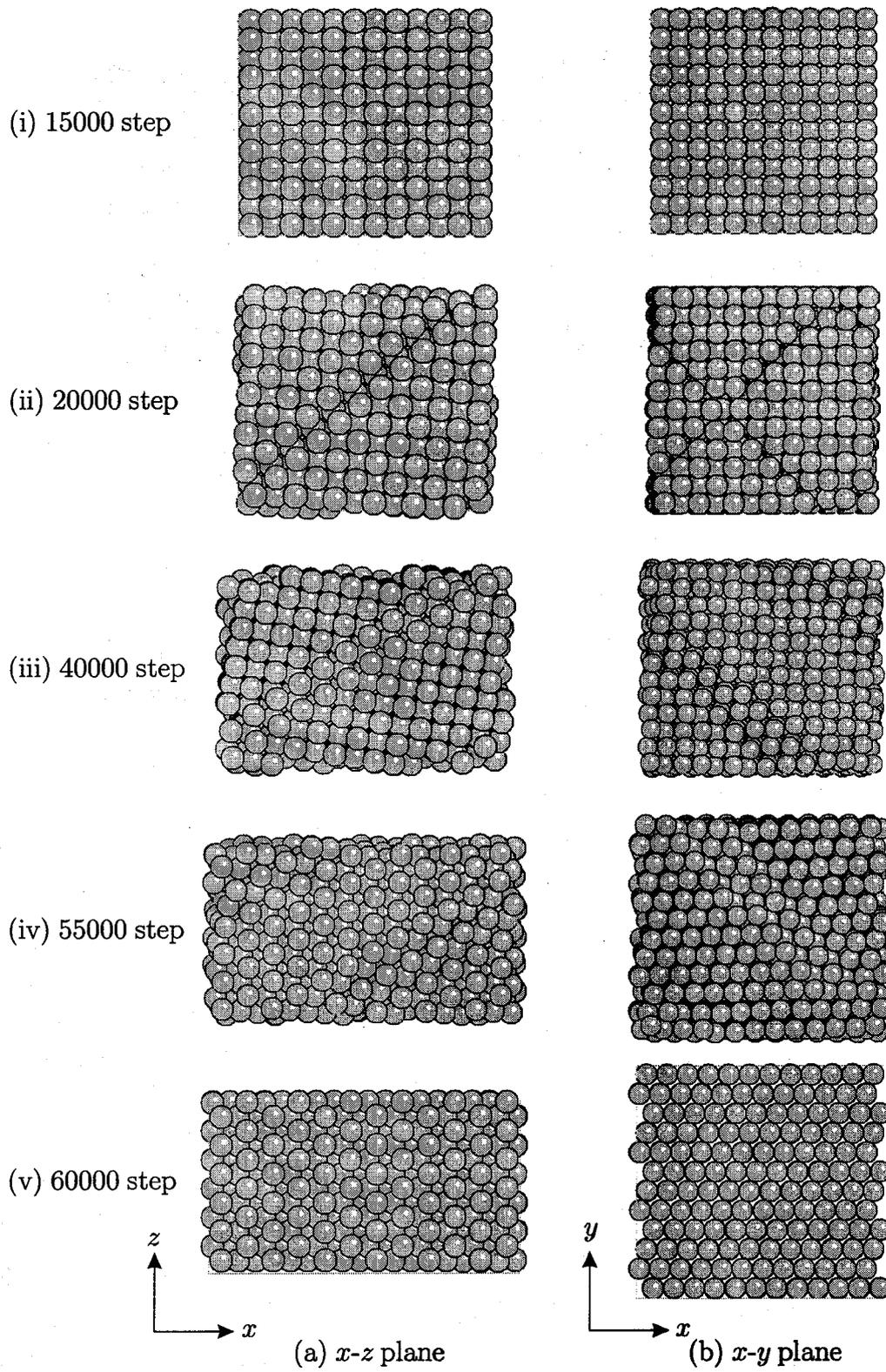


Fig.5.17. Structural change from fcc to hcp by strain-controlled compression.

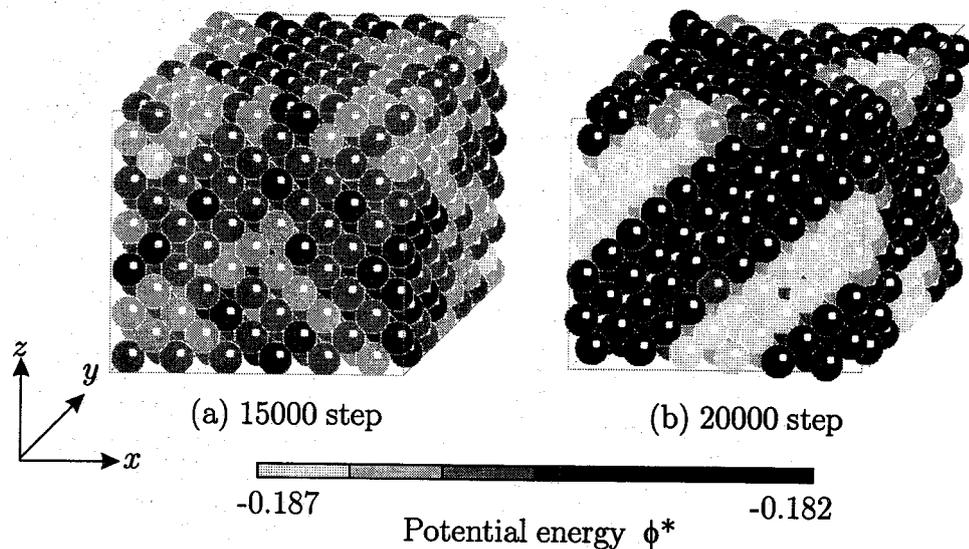


Fig.5.18. Configuration of atoms with potential energy.

構造が変化し、ポテンシャルは低下する。また、温度は上昇する。このようにひずみを加えると、応力制御によるシミュレーションでは得られなかった多くの構造が現れる。しかし、ひずみが最終的に応力制御で得られたときと同じ大きさに達したときには、 $x-z$ 平面に稠密面が現れ、応力制御の場合とほぼ同じ構造となる。

中間に見られる構造はいずれも完全結晶ではなく、系内にいくつかの欠陥を含んだ構造であり、その多くは面欠陥である。例えば、Fig. 5.17 に表した 20000 step での構造は、 $x-z$ 面、 $y-z$ 面の 45° 方向に構造を隔てる線が見られる。これは 3 次元的には面をなしており、その面は (111) 面であり、結晶学的に知られている fcc 面のすべり面に一致する。結果的に得られる 2 相を a, b とすると、a, b の 2 つの相は基本的には元の fcc 構造を維持している。この 2 つの相が方位を変え、2 相の間に面欠陥が生じる。元の構造は完全結晶であるから、面欠陥の基点になる要素は原子の運動のゆらぎにあると考えられる。

一般には欠陥が存在するとポテンシャルは増加するが、一軸方向に大きくひずんだ完全結晶よりも面欠陥を生成してひずみのない結晶構造からなるいくつかの領域に分かれて存在した方が、ポテンシャル的にも優位であることがわかる。Fig. 5.18 は、15000 step と 20000 step の原子配列の図に、各原子のポテンシャルエネルギーを濃淡にして表した図である。これを見ると、15000 step では全体が高いエネルギーにあるのに対し、20000 step では面欠陥の部分が高く、それ以外部分では低いエネルギーをとっていることがわかる。また、これによって全体としての応力も緩和される。

いくつかの中間構造を経た後に得られる最終構造は、負荷軸に平衡な面に稠密面が得ら

れるという点では応力制御の場合と共通であるが、その稠密面の積層順をみると、abcabcabc となっており、完全に3層周期となっている。したがってこれは fcc 構造であり、初期構造から、構造の種類は変わらないままその結晶方位が変化することになる。応力制御では y 方向の2層周期性が崩れないまま、変態が起こったため、最終的にも2層周期を基本とする構造となったのに対し、ひずみ制御の場合はすべりを伴った中間構造の段階で y 方向の2層周期性は完全に失われているため、最終構造は2層周期になる必然性はなく、より安定な3層周期の構造が得られたと考えられる。

5.3.6. 応力制御とひずみ制御による結果の比較

ここで、応力制御の結果とひずみ制御の結果についての比較を行う。Fig. 5.19 は、横軸にひずみ、縦軸にポテンシャルエネルギーおよび応力を表したものである。構造変化によるポテンシャルの変化を調べるため、温度を速度スケージング法によって全ステップにわたって $T^*=0.02$ で一定に保った場合の結果を示している。変態が起こるまでの領域では両者は完全に一致する。この領域はいわば弾性変形領域といえる。その後、ひずみ制御の場合はいくつかの構造を経て fcc に、また、応力制御の場合は瞬間的に hcp 構造に到達する。

また、ひずみ制御のポテンシャル変化は、数本の曲線に分割することができ、それぞれは谷をもった曲線となっている。それぞれの曲線がひとつの構造を示し、別の曲線に移ることは構造が変わることを表す。谷の底はポテンシャルの極小を表し、その構造における安定な状態を表す。これらの底でのポテンシャルの値は、fcc または hcp の底の値に比べて高く、応力制御によるポテンシャル変化では、これらのどの状態よりも hcp が安定であり、ひずみはその状態まで増加したことが理解できる。

次に、圧縮過程において温度制御を行わなかった場合の温度変化について比較する。Fig. 5.20 は、横軸に与えられた圧縮ひずみ、縦軸に温度を表した図である。圧縮過程における温度変化については既に述べたが、最終的に同じひずみに達したときの温度を比較すると、ひずみ制御による圧縮を受けた場合の方が温度が高くなっている。

5.3.7. 除荷過程

応力を取り除く除荷過程においては、構造変化は起こらず、無応力状態の hcp 構造が得られる。Fig. 5.21 は、除荷過程におけるポテンシャルエネルギーおよび応力とひずみの関係を表した図である。負荷によって構造が変わった後、除荷する過程では逆に元の fcc 構造に戻ることはなく、構造としては hcp 構造のまま、無応力の状態となる。一方、ひずみ

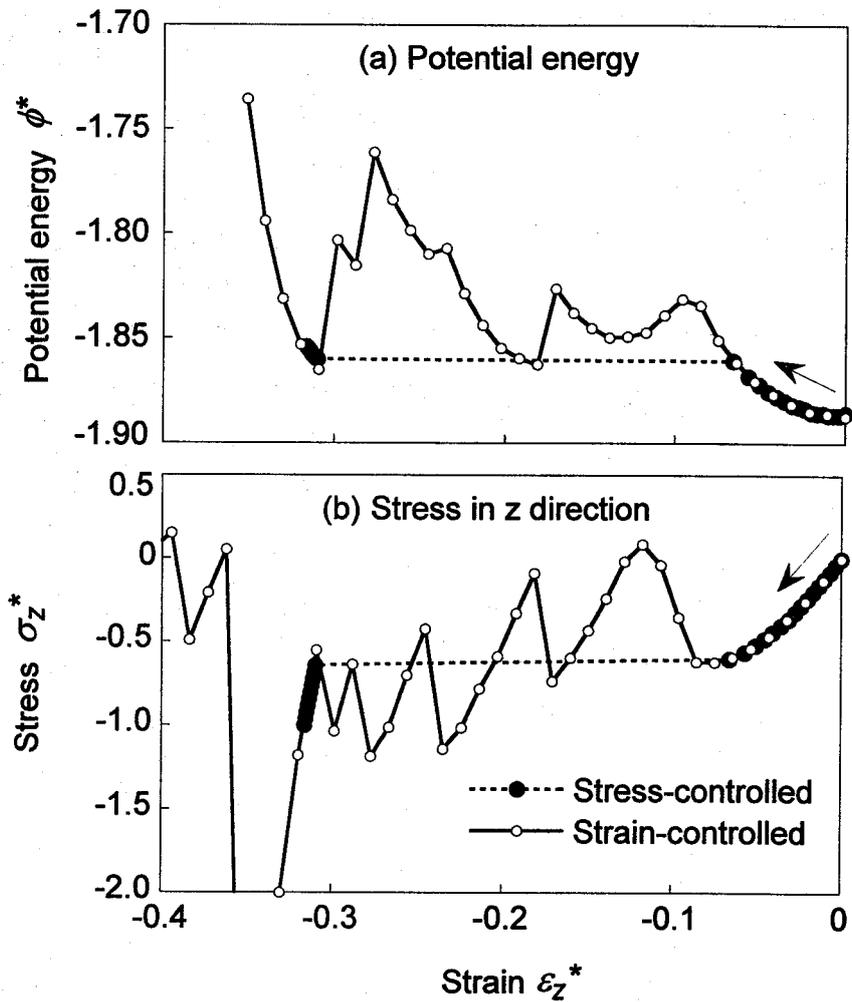


Fig.5.19. Comparison of potential energy and stress between stress- and strain-controlled scheme.

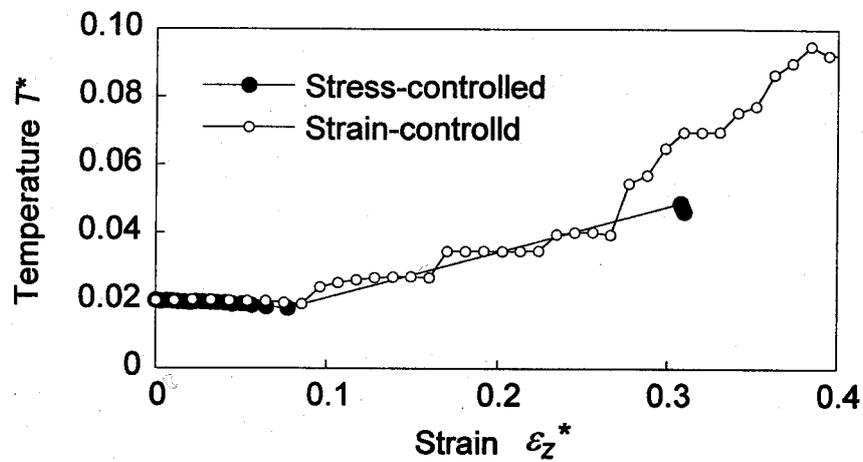


Fig.5.20. Comparison of temperature between stress- and strain-controlled scheme.

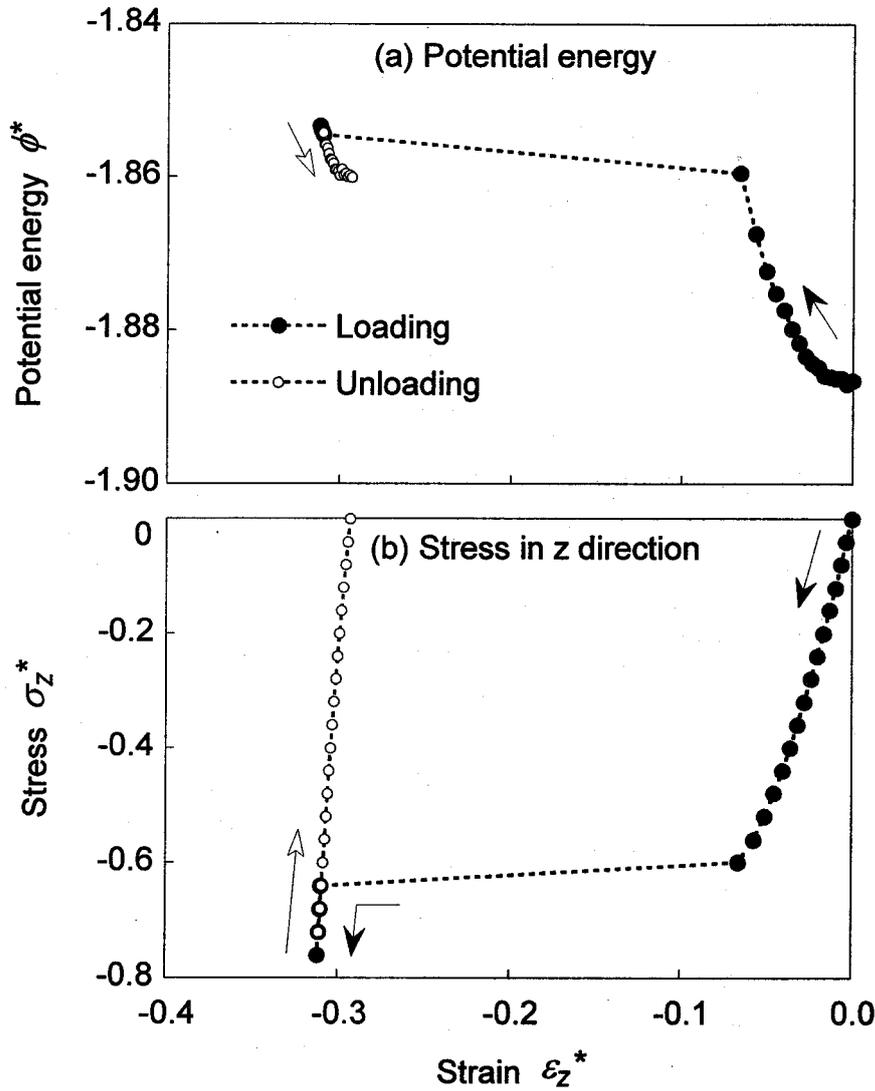


Fig.5.21. Potential energy and stress plotted against strain during loading and unloading.

制御によって逆の経路をたどると、元のひずみに戻る前に fcc の応力が 0 の状態が得られる。したがって、この直線的な応力-ひずみ関係も fcc の弾性変形における応力-ひずみ関係であるが、除荷過程における曲線状の応力-ひずみ関係とは大きく異なる。このことから、結晶構造の応力-ひずみ関係は、その負荷方位に大きく依存することがわかる。

5.3.8. 構造変化に及ぼす温度の影響

次に温度の影響について考察する。前節と同じ条件の下で、応力制御による圧縮シミュレーションを行う。温度は、融点には満たない $T^*=0.14$ までの範囲で設定する。

原子配列の変化としては、いずれの温度においても $T^*=0.02$ で行った計算と同様な構造

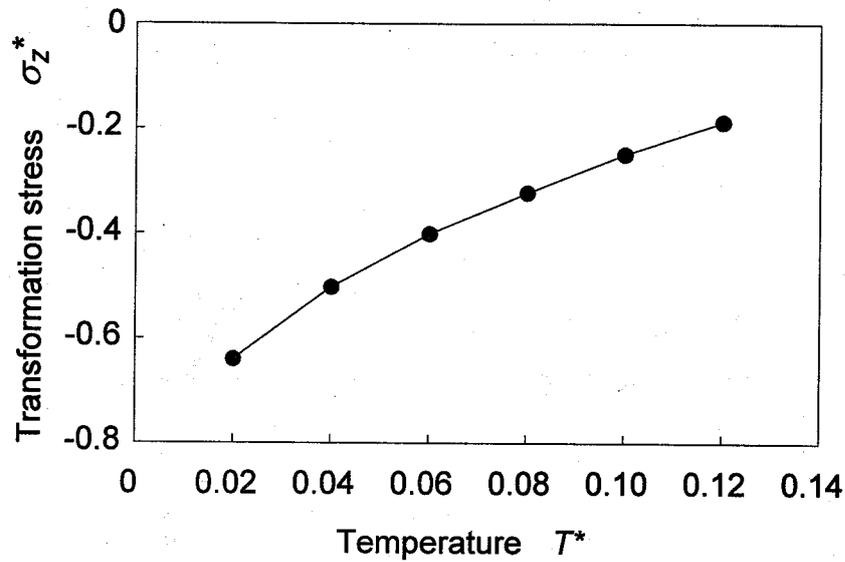


Fig.5.22. Temperature dependence of threshold stress in fcc-hcp transformation.

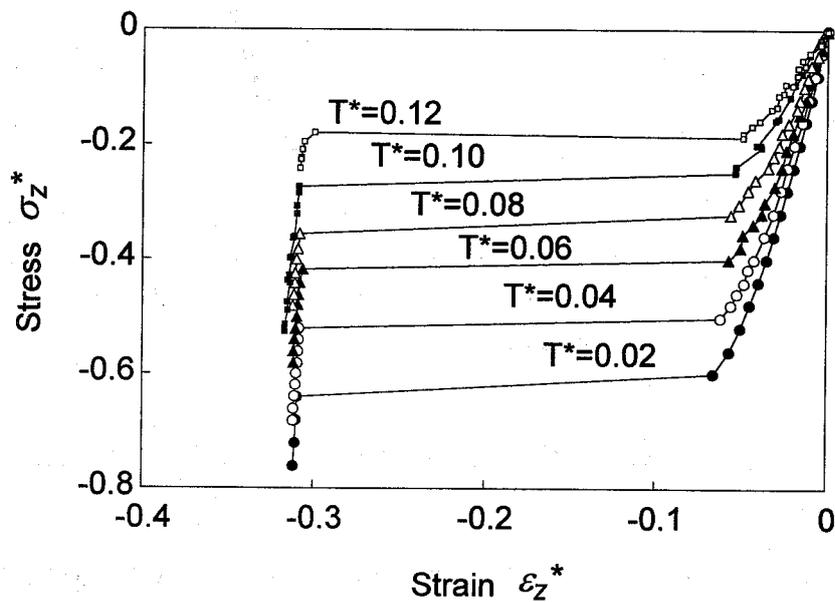


Fig.5.23. Stress-strain relation for various temperatures during stress-controlled compression.

が得られたが、変態がおこる応力についてはFig. 5.22 のような温度依存性が現れた。すなわち、温度が高いほど変態開始応力は低下し、 $T^*=0.12$ ではその値は -0.20 にまで低下する。この直線を外挿すれば、変態応力が 0 になる点を得られるが、実際には $T^*=0.18$ で融解が起こるため、そのような点は得ることができない。

また、各温度における応力-ひずみ関係を表したのが Fig. 5.23 である。高温であるほど、同一ひずみに対する応力値が低くなっており、変形しやすいことを表している。この図から、変態がおこるひずみはいずれの温度においても $\epsilon_z=0.08$ 程度であることがわかる。このことから、変態の起こる限界状態は、ひずみで表すと温度依存性が現れず、幾何学的状態が限界状態に達したときに変態が生じることがわかる。

5.3.9. 本節のまとめ

本節では、fcc 構造を [100] 方向に圧縮したとき、圧縮による弾性的な変形が、ある限界に達したときに構造が変化することを示した。圧縮の負荷方法として、応力制御とひずみ制御を用い、変態過程における両者において変態機構が全く異なることを示した。すなわち、応力制御では、幾何学的な限界を超えると、できるだけ移動距離が少ない安定点に向かって一斉に変態が起こるのに対し、ひずみ制御では面欠陥などを生じても部分的に安定な構造を選択し、何回かの面欠陥の生成、消滅を経て安定な構造に至る。その結果、応力制御では稠密面が 2 層周期で、ひずみ制御では 3 層周期で積層した構造が得られた。また、応力制御における変態応力は温度依存性を大きく受けるが、いずれの場合も変態が開始する限界状態はほぼ同一のひずみによって表されることを示し、変態機構とともに幾何学的に説明されることを示した。

5.4. 引張り応力負荷による hcp-fcc 変態

5.4.1. 引張り負荷条件

前節では fcc に圧縮応力を加えることによって hcp への変態が起こった。逆に、hcp に引張りを加えることによって fcc への変態が起こることが考えられる。本節では hcp に引張りを負荷する過程のシミュレーションを行う。

Fig. 5.7 の model B に対して z 軸方向に引張りを加える。ここでもやはり、応力制御による方法とひずみ制御による方法を用いる。温度は $T^*=0.02$ とし、引張り過程では温度制御は行わない。

5.4.2. 応力負荷による構造の変化

まず、応力制御によって引張りを負荷したときの結果を示す。Fig. 5.24 は応力、辺の長さ、温度、1 原子あたりの体積およびポテンシャルエネルギーの変化を表したものである。

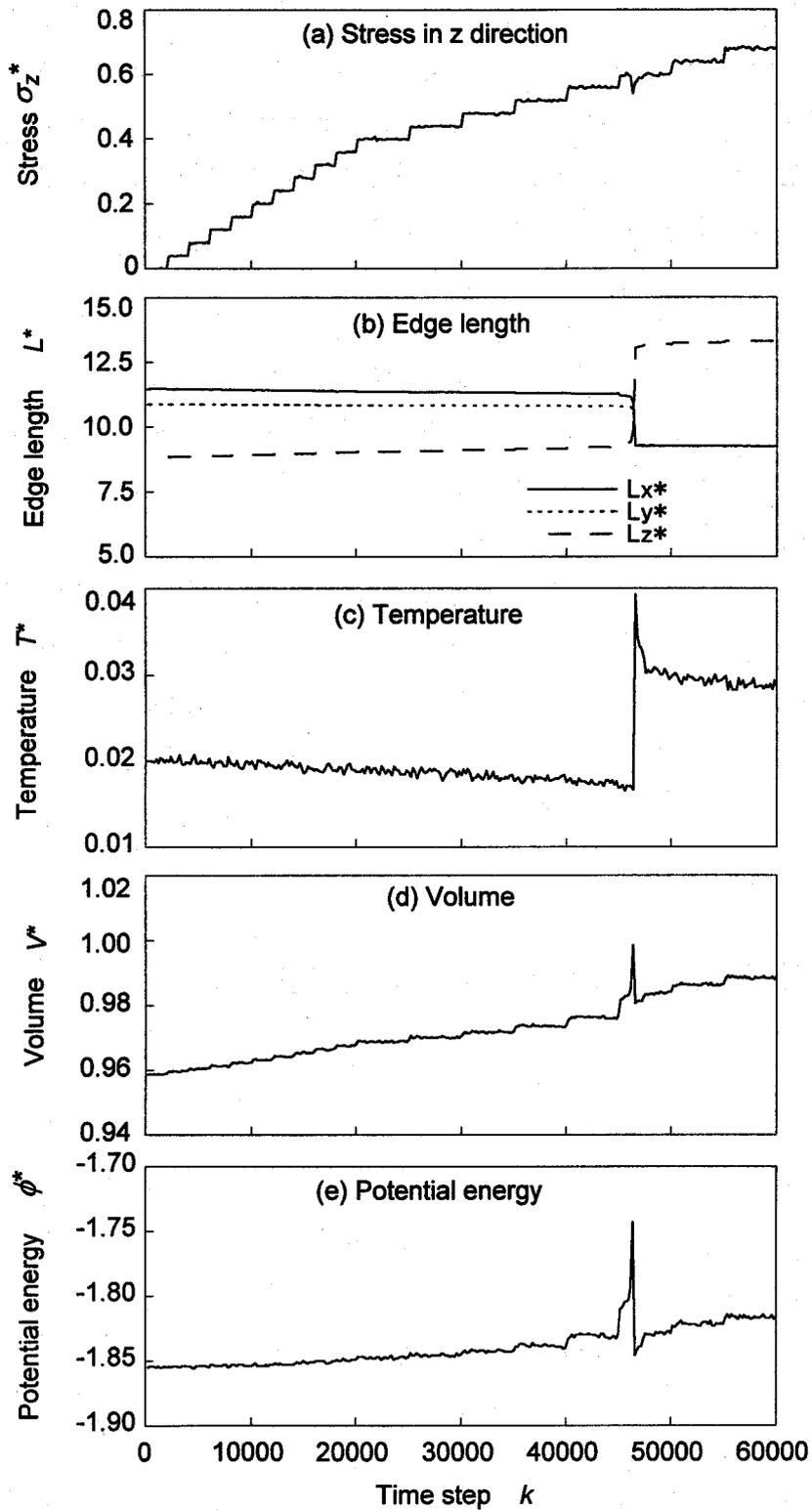


Fig.5.24. Variation of stress, edge lengths, temperature, volume and potential energy during stress-controlled tension of hcp.

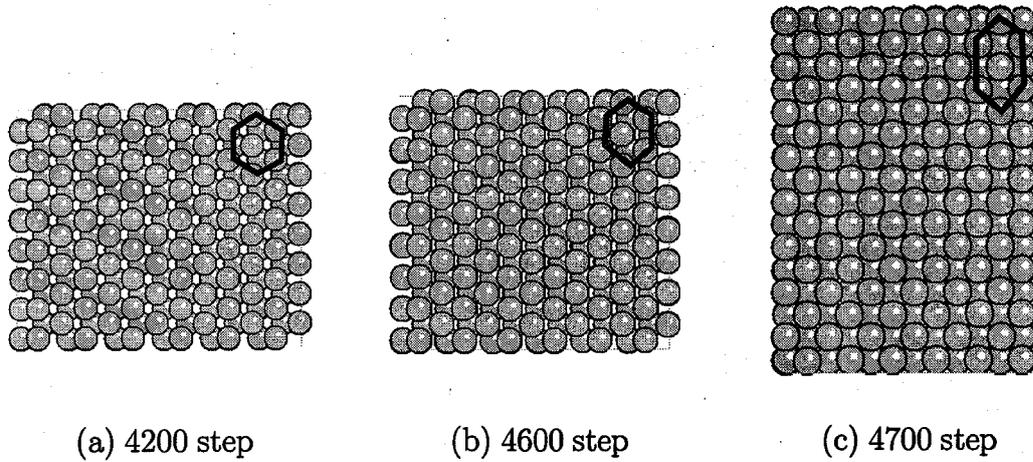


Fig.5.25. Structural change during stress-controlled tension of hcp.

前節の fcc を圧縮したときと同様に、はじめの引張り過程では z 軸方向の長さは伸び、 x , y 軸方向には収縮する。また、ポテンシャルは増加し、温度は低下する。45000 step を越えると辺の長さが急激に変化し、温度も大きく上昇する。これは応力を $\sigma_z^* = 0.60$ に変化させた後、およそ 1000 step 経過した後に瞬間的に起こっている。ポテンシャルはその 1000 step の間は非常に高い状態にあり、瞬間的なピークを経て前と同程度の状態に回復する。このことから、非常に不安定な状態を経て、次の構造へと移り変わったことがうかがえる。

このときの構造変化を詳しく見るため、この応力範囲のみでのシミュレーションを行った。すなわち、応力を変態応力よりやや低い $\sigma_z^* = 0.56$ で緩和計算を 4000 step 間行った後、変態応力 $\sigma_z^* = 0.60$ に上げる。このときの原子配列の変化を Fig. 5.25 に示す。この場合、4600 step まで徐々に z 方向にのびた後、瞬間的に Fig.(c) の状態まで変化する。前節の応力制御による圧縮の時に見られた Fig. 5.14(b), (c) のような中間状態は経ず、hcp 構造から fcc 構造へと瞬時にして変態が起こっている。これは、hcp から fcc への変態はポテンシャルの低い安定な方へ向かうためであると考えられる。

5.4.3. ひずみ負荷による構造の変化

次に、ひずみ制御によって引張りを負荷したときの、各辺の長さ、応力、温度、1原子あたりの体積およびポテンシャルエネルギーの変化を Fig. 5.26 に示す。また、Fig. 5.27 には構造の変化を表す。この図中の原子の濃淡は、各原子のポテンシャルエネルギーを表し、濃い色の原子はポテンシャルが高い状態であることを表す。

この場合、前節と明らかな違いが現れる。引張りのひずみを加えていくと応力、体積、ポ

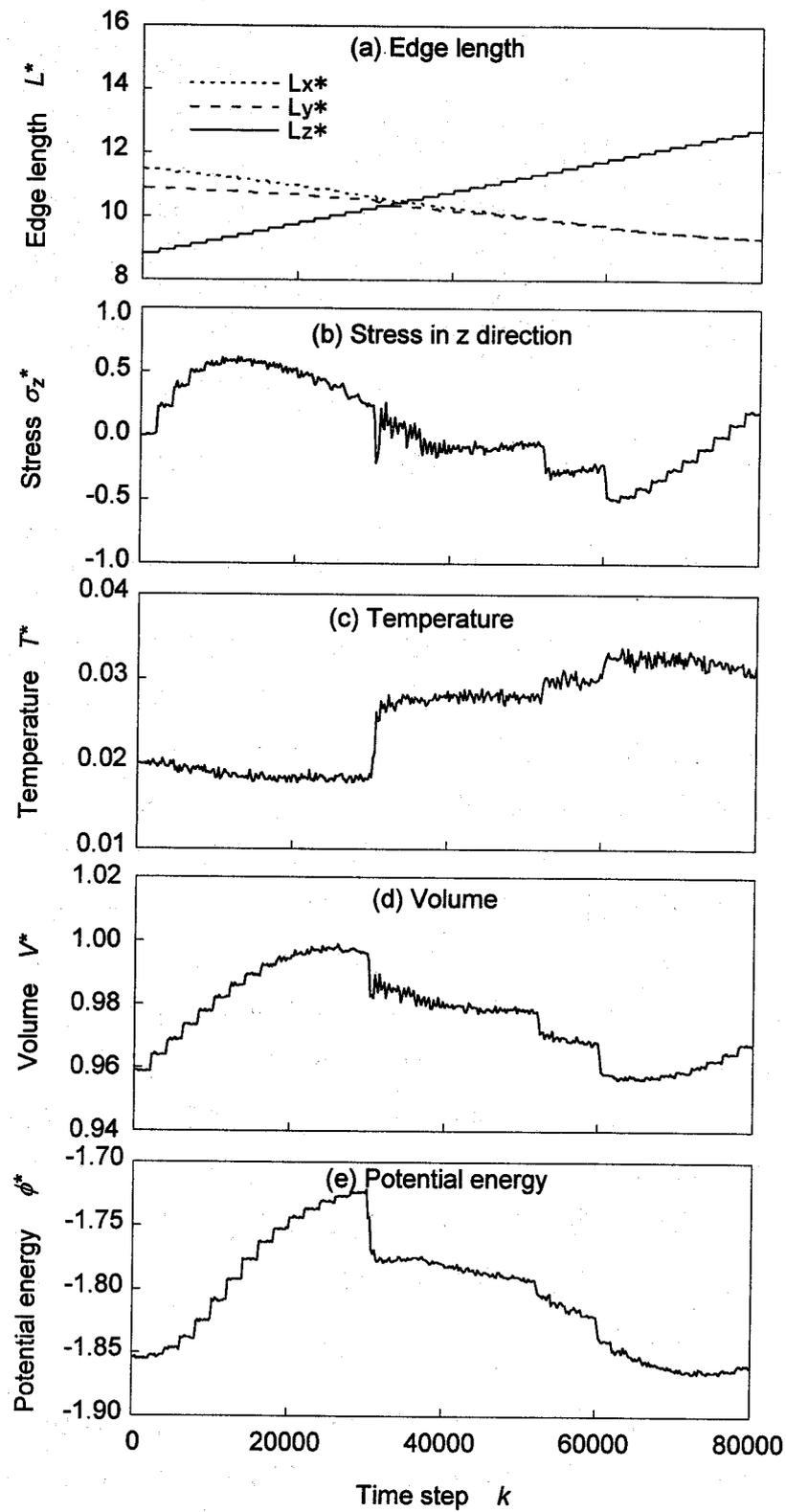


Fig.5.26. Variation of edge lengths, stress, temperature, volume and potential energy during strain-controlled tension of hcp.

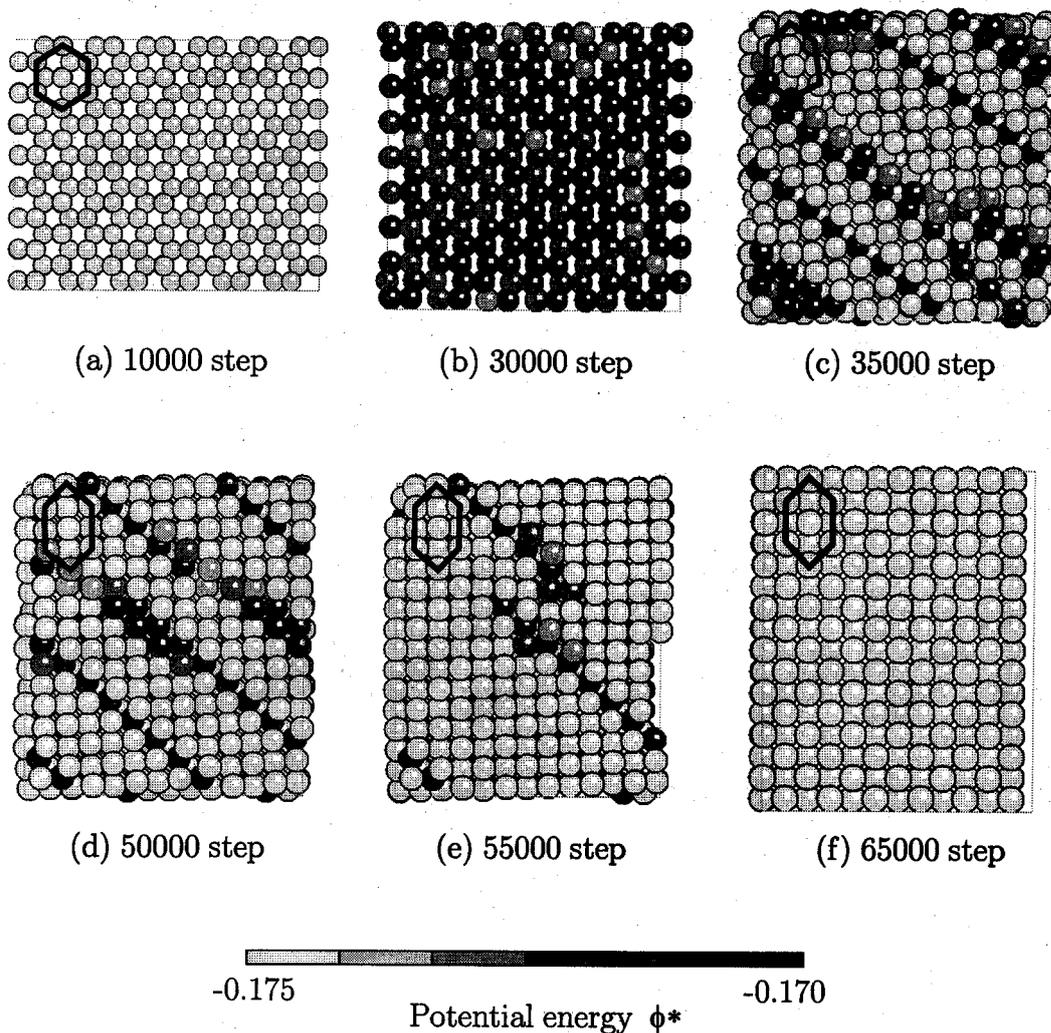


Fig.5.27. Structural change by strain-controlled tension of hcp.

テンシャルは増加し、温度が低下する。しかし、10000 step 前後で応力が極大となり、その後、徐々に低下していく。ポテンシャルと体積は増加を続ける。これは、急激な変化ではなく、なだらかな変化であり、温度変化もないことから変態ではないと考えられる。Fig. 5.27 をみれば、構造としては hcp 構造を保っていることがわかる。図に示した六角形は z 軸方向に伸びているものの、第2層も含めた原子の相対位置は変わっていない。さらに引張りを続けると 30000 step を越えたところで、急激なポテンシャルの低下と温度の上昇が起こる。原子配列を見ると、構造に変化が見られるが、これは変態というよりは、すべりに近い原子配列の変化であるといえる。図の 45° の方向に4本のポテンシャルの高い原子面が現れていることがわかる。やがて、この4本の線が 55000 step までには2本になり、65000 step では消滅して fcc の完全結晶となる。

応力制御による引張りと、ひずみ制御による引張りにおけるポテンシャルと応力をひず

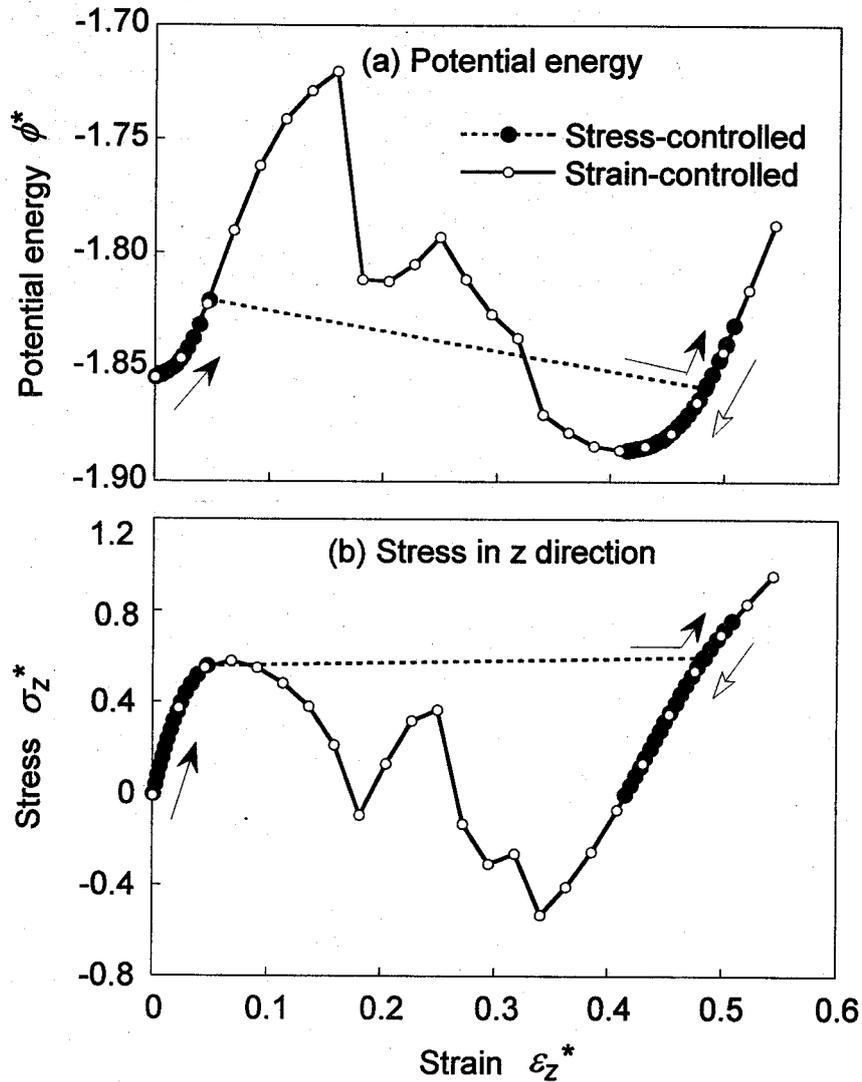


Fig.5.28. Potential energy and stress against strain during stress- and strain-controlled tension of hcp.

みに対してプロットしたのが Fig. 5.28 である。引張り負荷による hcp から fcc への変態過程においても、応力制御では瞬間的に、ひずみ制御ではすべりを伴った中間構造を経て変態が進行することが明らかとなった。特に引張りの場合は、圧縮の場合に比べて多くのすべり面が発生し、ポテンシャルのひずみに対する変化は比較的なだらかな曲線を描く。すべりが多く発生しているほど、その原子の運動が容易であり、与えられたひずみに対して安定な位置まで移動することができるためである。また、ひずみが $\epsilon^*=0.4$ のときに、ポテンシャルは極小となる。このとき、応力はほぼ 0 となり、無応力状態で最も安定となることがわかる。

5.5. 引張りによる fcc-hcp 変態のシミュレーション

5.5.1. 応力制御による fcc の引張り

これまでと同様に、まず応力制御によって fcc の引張り過程のシミュレーションを行う。この結果では、応力と辺の長さの変化を Fig. 5.29 に示したように、応力が $\sigma_z^* = 1.2$ になるまでは応力負荷とともに z 軸方向に伸び、 x, y 方向にやや収縮するという変化をみせるが、応力を $\sigma_z^* = 1.24$ にあげると z 方向の伸びが無限大になり、モデルは形状を維持できなくなる。すなわち、この応力まで引張りを加えたところで 5.2 節で予想された変態は起こらず、'破壊'に至る。結晶構造としては、5.2 節の Fig. 5.2 に示したような機構によって hcp が得られるはずである。次節では、この構造が得られなかったことに対して、ひずみ制御によるシミュレーション結果を基に考察する。

5.5.2. ひずみ制御による引張り

ひずみ制御によって引張りを負荷したときの各辺の長さ、応力、温度、1原子あたりの体積およびポテンシャルエネルギーの変化を Fig. 5.30 に示す。引張りによって変形が進行

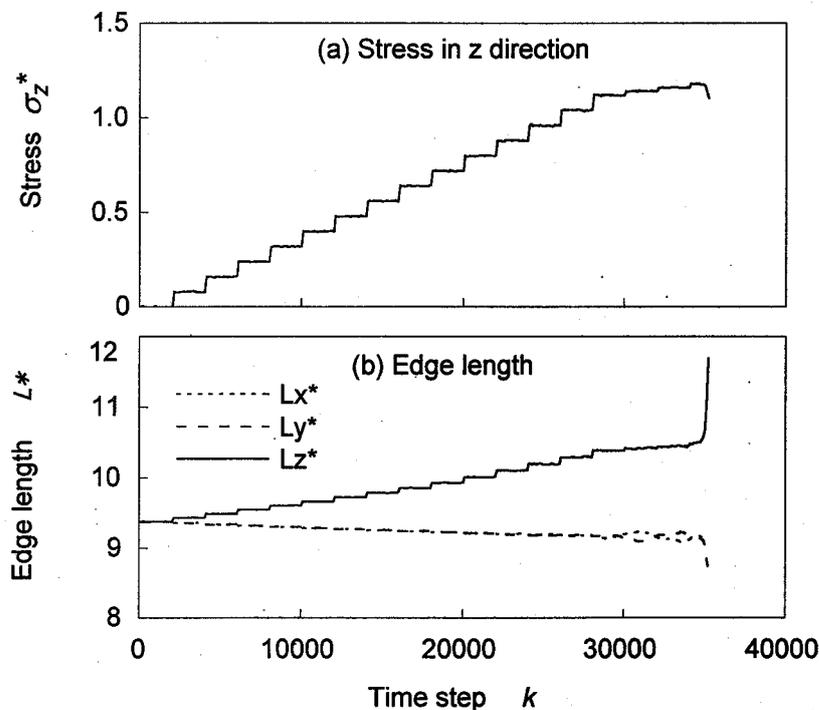


Fig.5.29. Variation of stress and edge lengths during stress-controlled tension of fcc.

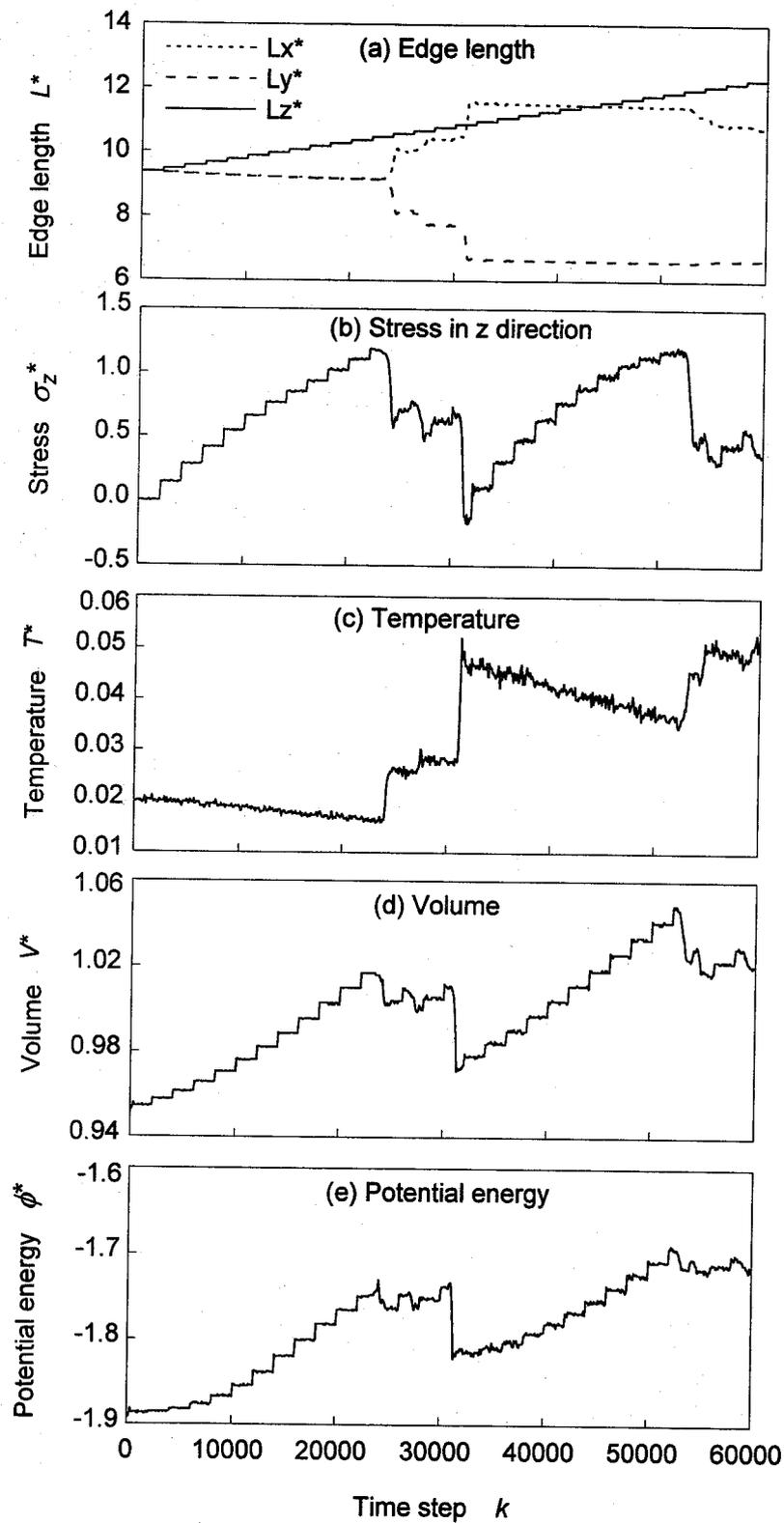


Fig.5.30. Variation of edge lengths, stress, temperature volume and potential energy during strain-controlled tension of fcc.

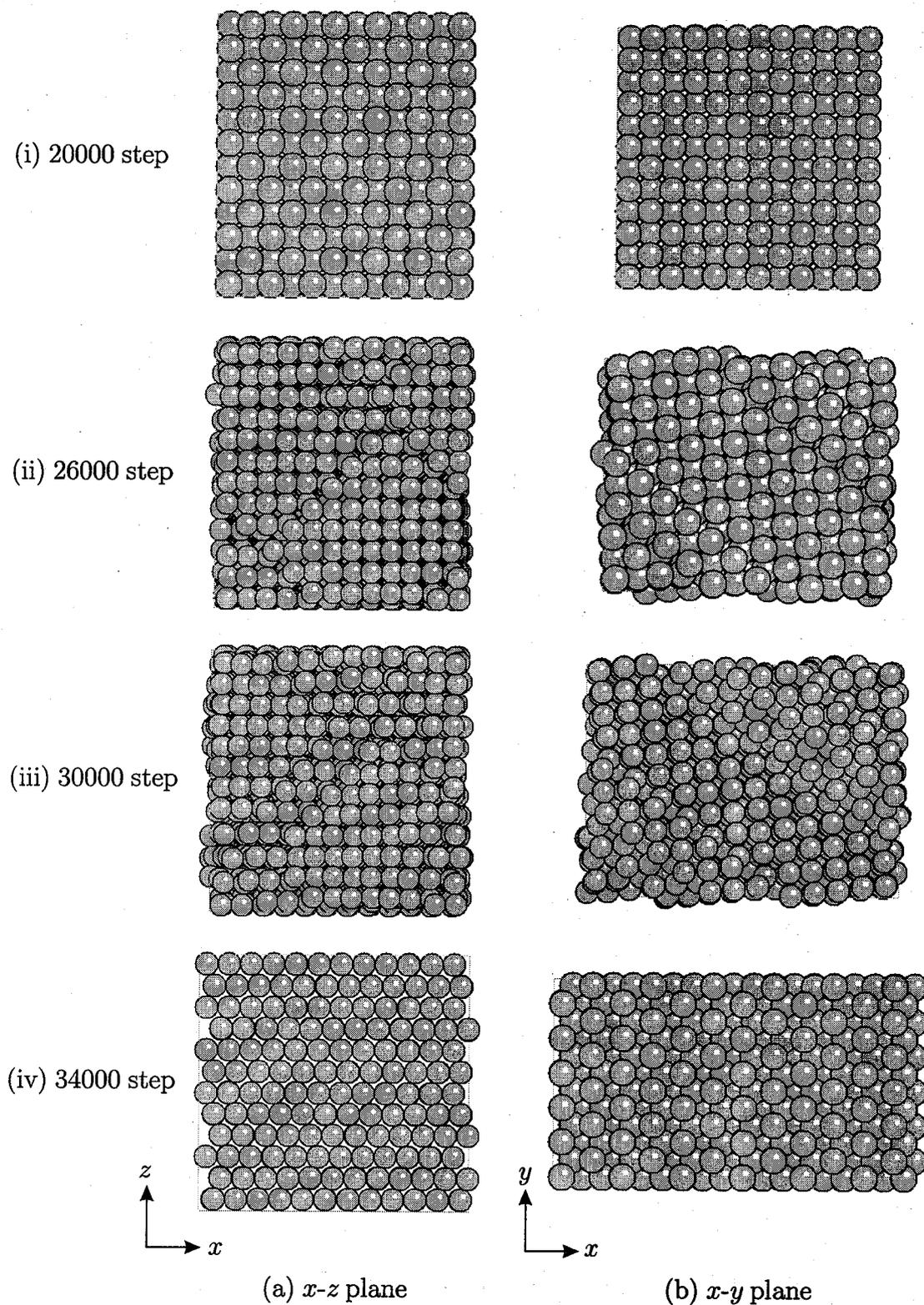


Fig.5.31. Structural change during strain-controlled tension of fcc.

した後、24000 step で x, y 方向の辺の長さが変わり、応力は緩和される。このとき、緩和される直前の応力値は $\sigma_z^*=1.2$ であり、応力制御による引張り時の最大応力である。その後、いくつかの細かい変化の後、30000 step を越えたところでもう一度大きな応力の緩和がある。ここでポテンシャルも大きく低下して安定な構造に移ったことがうかがえる。このときの原子配列を表したのが、Fig. 5.31 である。20000 step では引張りを受けているものの原子の相対的な配置としては fcc 構造を保っている。30000 step を越えるまでの状態は、面欠陥を含んだ構造であるが、34000 step に至ってポテンシャルが安定となったときの構造は、Fig.(iv) のようになる。ところが稠密面は、5.2.3 項で予想したように $x-z$ (または $y-z$) 平面に現れるのではなく、 $x-y$ 平面に現れる。これには次のような原因が考えら

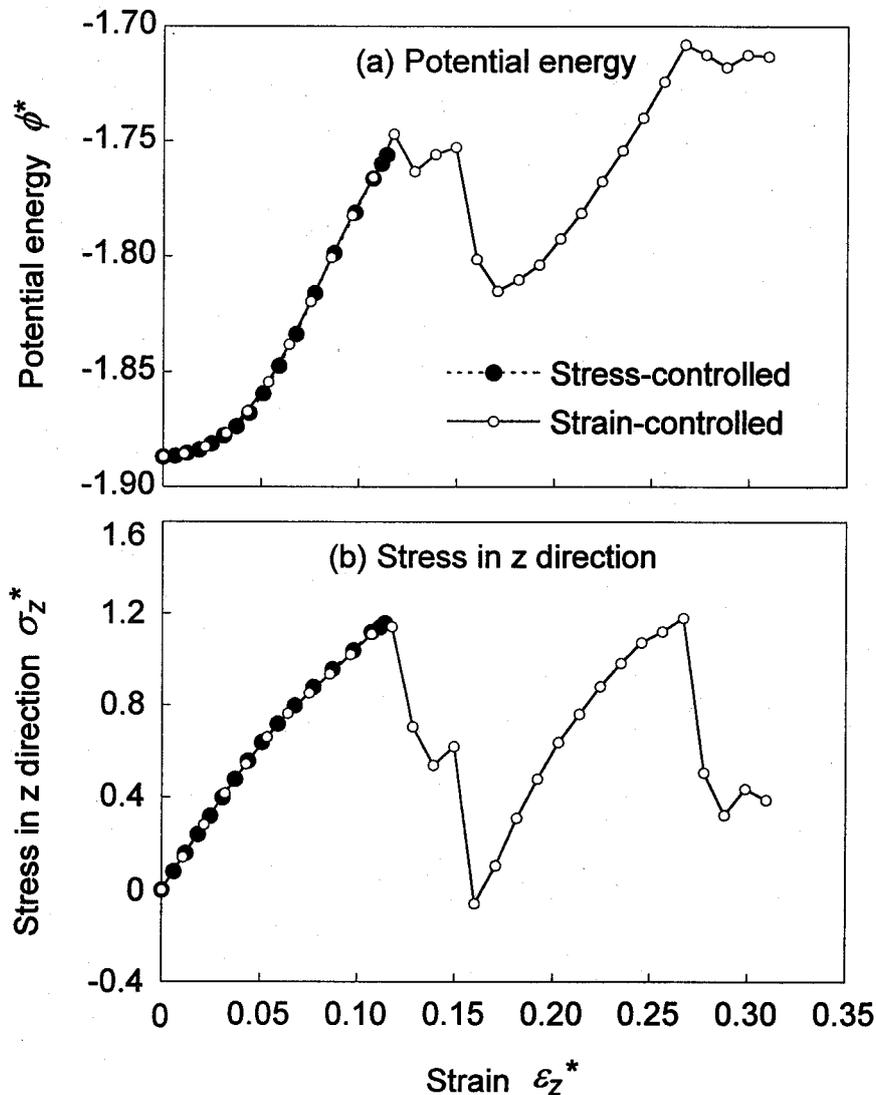


Fig.5.32. Potential energy and stress against strain during stress- and strain-controlled tension of fcc.

れる。引張りを受けると z 方向の原子間距離は、平衡位置よりも大きくなる。 x - y 平面内には応力がかからないから、その面内にある原子は安定な距離を保つことができる。そのため、最近接原子は x - y 平面内に存在するのが最も安定となる。

さらに引張りを加えると応力も増大していき、50000 step を越えて $\sigma_z^*=1.2$ になったあたりで再び応力の緩和が起きる。このことは、この構造が $\sigma_z^*=1.2$ の高応力の下ではもはや存在し得ないことを表している。したがって、応力制御によって応力を $\sigma_z^*=1.2$ まであげると、その応力の下で存在し得る構造がないため、系は引張り方向に無限にのびていくことになり、応力制御によってこの変態が起こらなかった理由を示している。

これを、応力ひずみ線図で表すと Fig. 5.32 のようになる。応力を $\sigma_z^*=1.2$ からさらに上昇させると、fcc 構造での応力限界を超えるため、応力ひずみ線図の高ひずみ側に平行に延びる。その先に次の曲線が存在したときには、その構造をとるようになるが、曲線が存在しない場合、ひずみは無限大の方向へと進み、もはや構造として存在できなくなる。

5.6. 圧縮による hcp-fcc 変態

5.6.1. 応力制御による圧縮

本節では圧縮による hcp-fcc 変態のシミュレーションを行う。これまでと同様に、応力制御とひずみ制御による圧縮条件を与える。モデルには、Fig. 5.7 に示した model C を用い、その z 軸方向に圧縮の応力を負荷する。応力なしの初期状態から z 軸方向の応力をステップ状に増加させていく。

応力制御で行ったときの応力、各辺の長さ、温度、1原子あたりの体積およびポテンシャルエネルギーの変化を表したのが Fig. 5.33 である。温度、体積、ポテンシャルエネルギーは、fcc を圧縮したときと同様な変化をみせ、変態が起こる瞬間にそれぞれ急増している。この変化が起こる応力の値は、fcc-hcp 変態では $\sigma_z^*=0.6$ であったのに対し、ここでの値は $\sigma_z^*=1.3$ と2倍を越す値となっている。また、辺の長さの変化を見ると、fcc の圧縮においては z 方向の圧縮に伴って x , y 方向には伸びが生じたが、ここでは x 方向には伸びるが、 y 方向の辺の長さは減少していることがわかる。その後、急激な変化が生じるときには、 z 方向の長さはおよそ 1/2 にまで減少し、 x 方向にはおよそ 1.8 倍にまで変化している。このときの原子配列を表したのが、Fig. 5.34 である。変態後の構造は x - z 平面が稠密面になっており、 x - y 平面の図から、その積層順は ababacab という順になっている。この積層は2層周期であり、前節における定義に従うと fcc というよりは hcp であるとみなされ

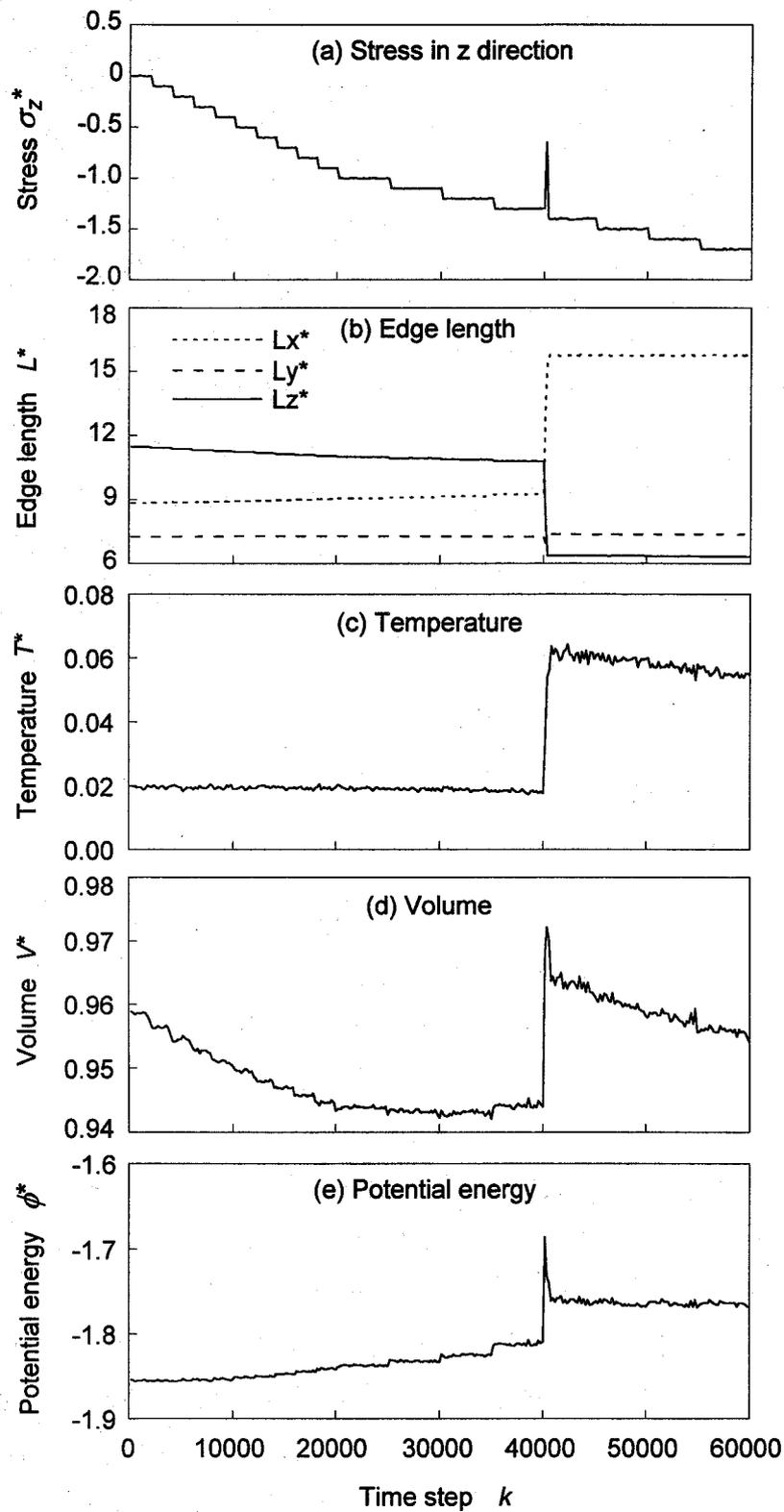


Fig.5.33. Variation of stress, edge lengths, temperature, volume and potential energy during stress-controlled compression of hcp.

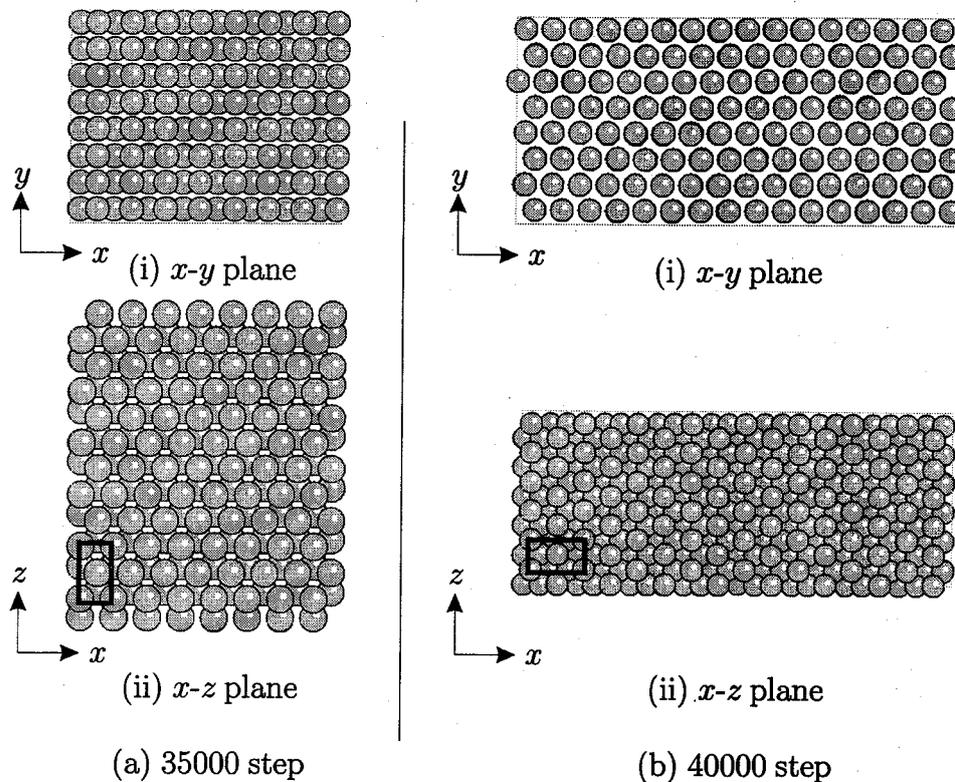


Fig.5.34. Structural change during stress-controlled compression of hcp.

る。したがって、この変態は hcp から hcp への変態ということになり、結晶構造の種類が変わったわけではなく、その結晶方位が変わったことになる。5.2 節では、Fig. 5.34 中に示した軸比 $l_z/l_x = \sqrt{3}$ の長方形が、正方形になり、第 2 層が相対的に x 方向にずれることによって fcc が得られると考えた。しかし、実際には $l_z/l_x = 1/\sqrt{3}$ になるまで瞬間的に原子が移動したことになる。この過程については次節のひずみ制御による方法によって詳しく考察する。

5.6.2. ひずみ制御による圧縮

ひずみ制御で行った場合の結果を Fig. 5.35 に示すとともに、応力制御では 5.2 節で予想された fcc への変態が起こらなかった原因について考察する。ひずみ制御によるシミュレーションでは、これまでと同様に、応力は上昇と緩和を繰り返す、その緩和の度に温度は上昇する。また、体積とポテンシャルは、応力緩和時の瞬間的な低下の他に、緩やかに極小値を持つような変化を見せるのもこれまでと同様な変化である。このときの原子配列の変化を表したのが Fig. 5.36 である。初期の hcp 構造からいくつかの中間状態を経て、最終的には応力制御の時と同じような構造に至る。その中間状態のうち、Fig.(c) に表された

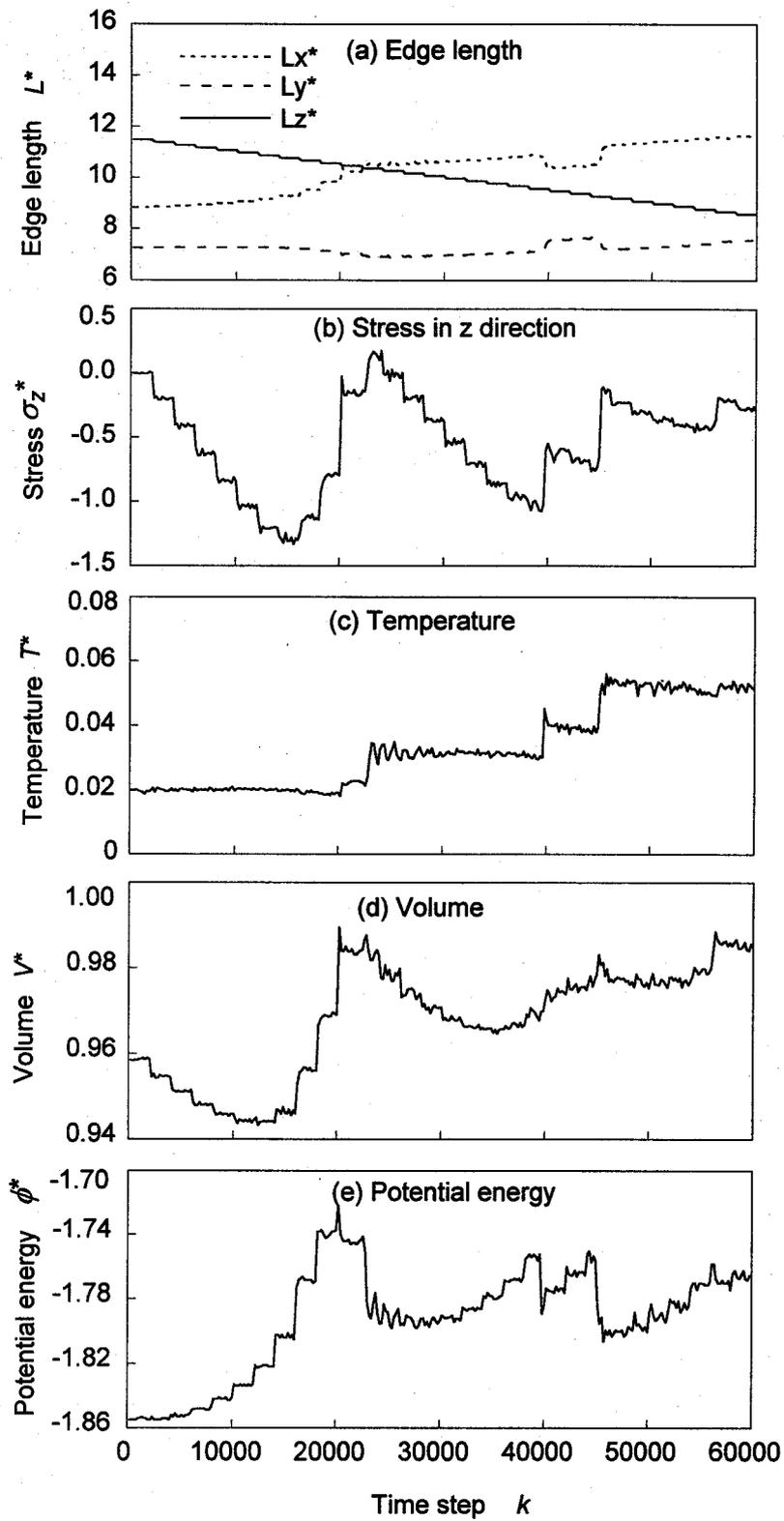


Fig.5.35. Variation of edge lengths, stress, temperature, volume and potential energy during strain-controlled compression of hcp.

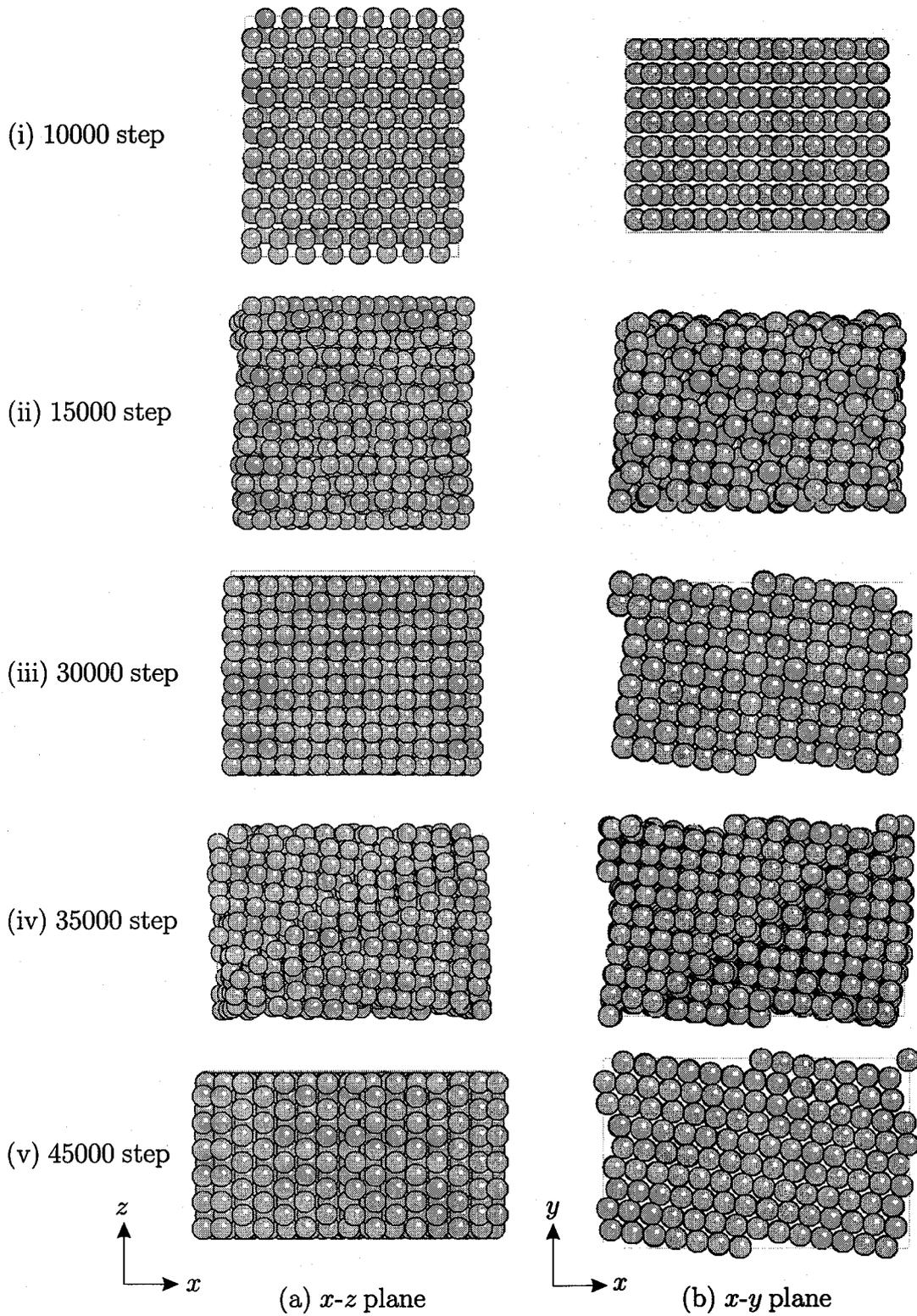


Fig.5.36. Structural change during strain-controlled compression of hcp.

30000 step における構造は、5.2 節で予想された fcc 構造である。 x - y 平面内で結晶方位が軸方向とは異なるが、これは周期境界条件から大きな問題ではない。このとき、Fig. 5.35 から、応力はほぼ 0 の状態であり、ポテンシャルも極小をとっている。この状態は 5.3 節で行った fcc の圧縮過程の初期状態に相当する。したがって、これ以降の過程は 5.3 節におけるひずみ制御による圧縮と同様な経過を経て hcp 構造に至るはずであり、実際にそのような経過をたどっている。応力制御では、この fcc 構造という、いわば中間状態を通過してつぎの hcp 構造まで一斉に構造が変化したものである。

Fcc 構造の状態を通過した要因について、Fig. 5.37 によって考察する。これは、応力制

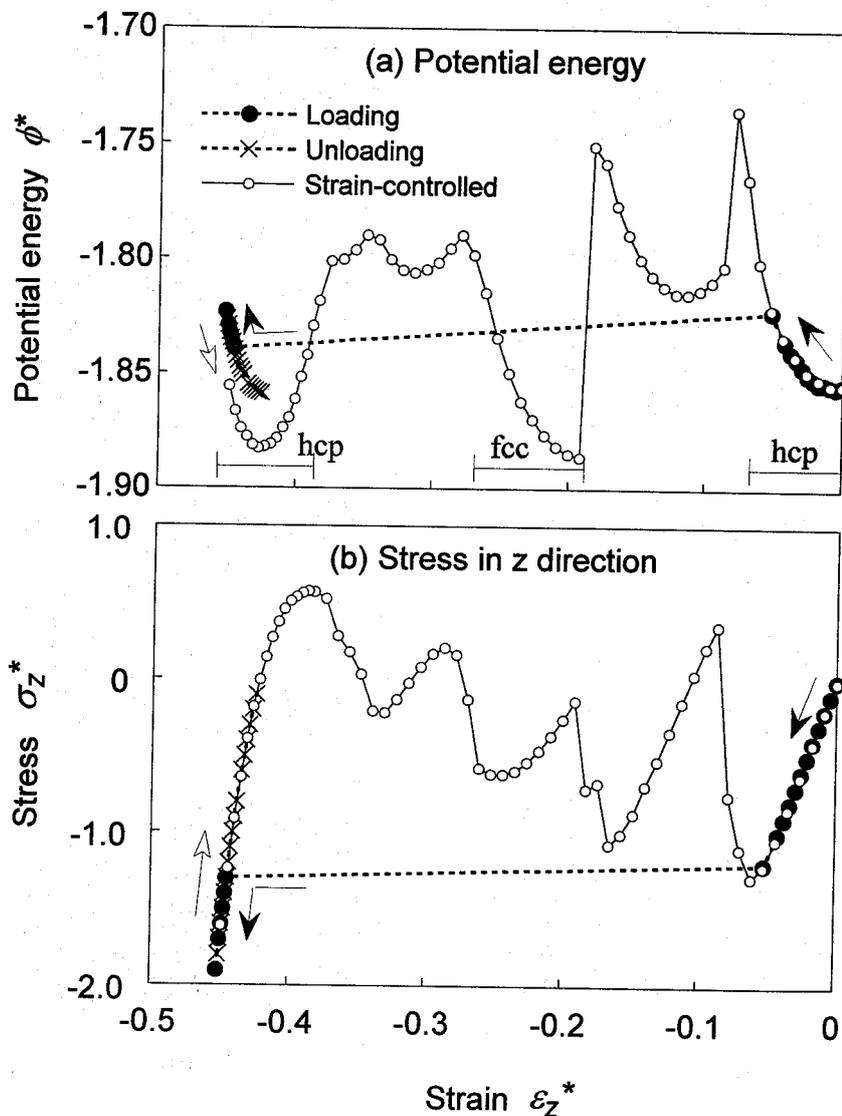


Fig.5.37. Potential energy and stress against strain during stress- and strain-controlled compression of hcp.

御とひずみ制御におけるポテンシャルエネルギーと応力の変化を、ひずみに対して描いた図である。応力を負荷していくと、 $\sigma_z^*=1.2$ まで hcp 構造が保たれる。ところが、fcc 構造に圧縮を加えたときには、5.3 節で示したように、 $\sigma_z^*=0.6$ で hcp への変態が起こる。すなわち、それ以上の圧縮応力下では fcc 構造は存在し得ない。Fig. 5.37 のうち、ひずみがおよそ $-0.2 \sim -0.3$ の領域が、fcc 構造の領域を表している。この状態は安定であるために応力値は小さく、応力制御で $\sigma_z^*=-1.2$ を負荷した状態では、fcc 構造にとどまることができず、さらに変態が進んで hcp 構造にまで至ったものである。

5.7. 加熱による構造相変態

5.7.1. シミュレーション条件

Lennard-Jones ポテンシャルを用いたモデルでは、温度を変化させただけでは構造変態は起きず、融点にいたって溶融が起こる。しかし、5.3.8 項で述べたように、変態が起こる限界応力値には温度依存性がある。そこで、予荷重としてある応力を与えた状態の下で温度変化を起こすと、その過程で変態が起こる。

ここでは、5.3 節で用いた fcc モデル (model A) の z 軸方向に、予荷重として Fig. 5.22 から、 $T^*=0.06$ での変態開始応力である $\sigma_z^*=0.4$ を与える。この応力を負荷したまま、温度を $T^*=0.02$ から $T^*=0.20$ まで上昇させる。温度制御には速度スケール法を用いて、2000 step ごとに $\Delta T^*=0.004$ ずつ上昇させる。 x, y 方向の応力は 0 とする。

5.7.2. シミュレーション結果

Fig. 5.38 は温度、各辺の長さおよび 1 原子あたりのポテンシャルエネルギーの変化を表し、Fig. 5.39 はそのときの原子配列の変化を表す。温度が $T^*=0.02$ である初期状態では fcc 構造が保たれる。温度上昇に伴って、 z 軸方向の辺の長さは小さくなり、ポテンシャルは上昇する。およそ 24000 step で温度が $T^*=0.6$ に達した時点で構造変態が起こる。変態前後の構造は、温度一定で応力を負荷したときの構造と同じであり、fcc から hcp への変態である。さらに温度を上昇させると溶融が起こる。

次に、同様な計算を、予め与える応力値を変えて行い、それぞれの計算において変態が起こる温度を求める。Fig. 5.40 は、このときの各応力に対して、温度と z 方向の辺の長さの関係を表したものである。例えば、予荷荷が $\sigma_z^*=0.20$ の場合、初期状態は温度 $T^*=0.02$ で z 軸長さは $L_z^*=9.28$ である。温度を上げるにしたがって、 z 軸長さはやや減少していき、 $T^*=0.12$ になったところで急激に減少する。ここで変態が起こっている。予荷荷を大

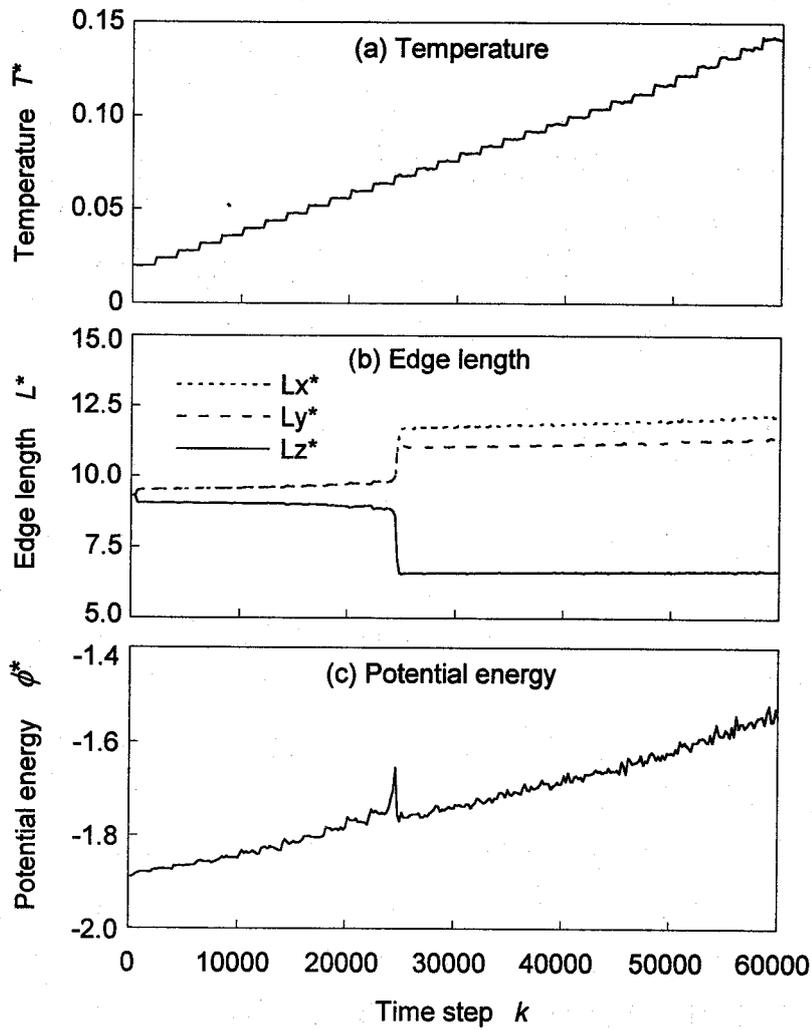


Fig.5.38. Variation of temperature, edge lengths and potential energy during heating under uni-axial constant compressive stress.

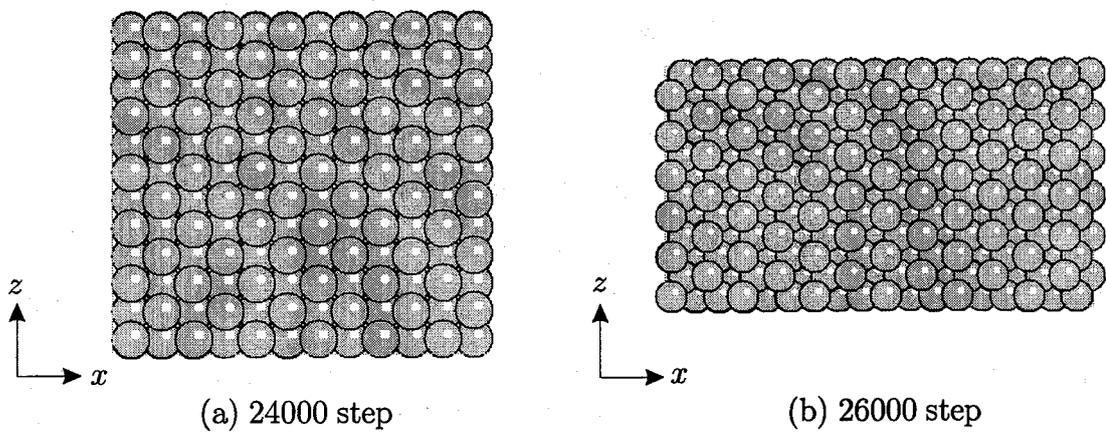


Fig.5.39. Structural change during heating under uni-axial constant compressive stress.

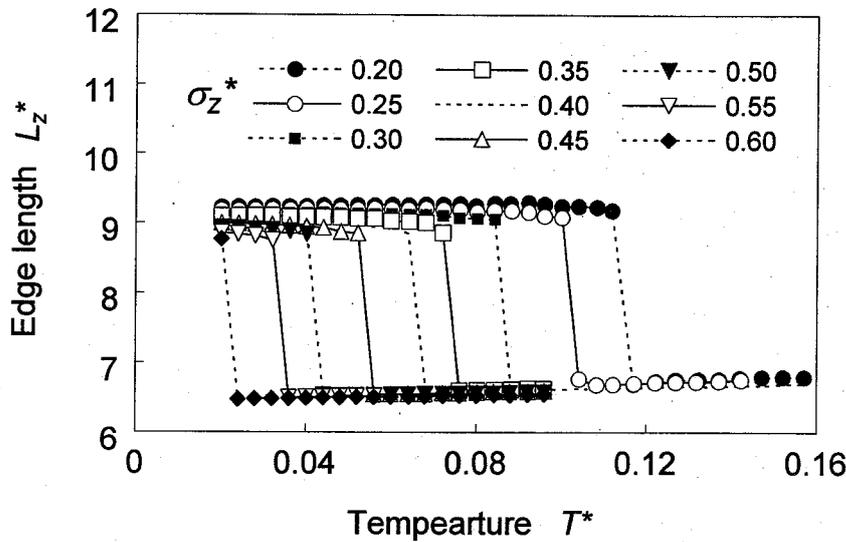


Fig.5.40. Variation of edge length during heating under various constant stress.

きくするにしたがって、この変態温度は下がり、 $\sigma_z^*=0.60$ では $T^*=0.02$ から少し上げただけで変態が起こっている。なお、 $T^*=0.02$ での変態応力は $\sigma_z^*=0.64$ であり、これ以上の応力では温度を上げなくても変態が起こる。

この変態温度と予負荷応力の関係を表したのが Fig. 5.41 である。応力値が高いほど、低温で変態が起こることを示している。また、図中に示した \circ 印は、Fig. 5.23 で示した一定温度における変態応力であり、これらは互いにほぼ一致している。すなわち、応力をかけておいて温度を変化させるときと、温度を一定にしておいて応力を変化させたときでは、同じ温度、応力状態で変態が起こることを表している。

5.8. 結 言

結晶学的に見て、互いの結晶構造はそれぞれ共通した特徴を持っている。そのため、例えば fcc 構造の中にも体心型の構造が存在する。本章では、結晶構造として代表的な fcc, bcc および hcp を取上げ、圧縮/引張り応力を負荷したときの構造変態についてシミュレーションを行った。応力制御による圧縮負荷では、fcc から hcp へと、結晶学的な予想に沿った比較的単純な機構で変態が起こった。しかし、ひずみ制御で行うと、途中にすべりによる面欠陥を含んだ中間構造を経て、最終的には初期構造とは方位の異なった fcc 構造が得られた。また、その逆過程である hcp の引張りでも、応力制御では幾何学的に予想した通りの変態が起こったが、ひずみ制御ではやはりすべりを伴った中間構造を経て最終的には

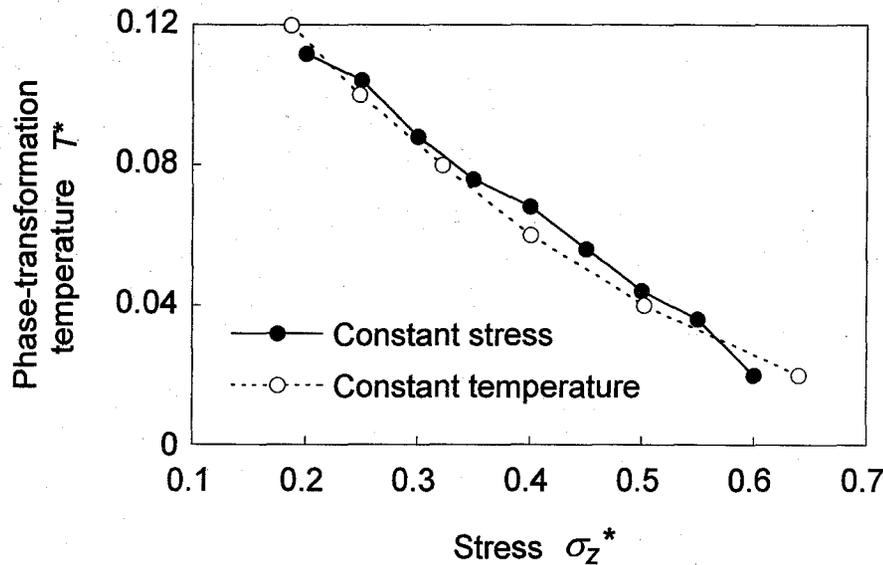


Fig.5.41. Dependence of threshold temperature on stress.

fcc 構造が得られた。

Fcc 構造の引張りによる hcp への変態は、応力制御では起こらなかった。また、ひずみ制御ではこの変態が起こるものの、得られる結晶構造は予想とは異なる方位をもつことがわかった。圧縮の場合と異なり、引張りでは原子間隔が広がることによって原子の運動が容易になり、大きな移動距離をもつ構造変態も起こりうるということがわかった。Hcp 構造に圧縮を加えると、fcc への変態が予想されたが、応力制御では方位の異なる hcp への変態が起こった。ひずみ制御によるシミュレーションによって、この中間状態として fcc 構造が存在するが、その構造が安定であるとともに、小さな応力しかとらず、高応力下では存在しないことが確認された。

また、温度依存性としては、高温であるほど変態が起こりやすく、変態開始応力はかなり小さな値となることがわかった。しかし、そこでは応力値よりもむしろひずみなどの幾何学的条件が限界に達したところで変態が開始することが確認された。

これらの変態は必ずしも自然界や工業界で一般的に見られる現象ではない。実際にここで示したような引張りや圧縮の応力を加えると破壊が起こる。ここでは Lennard-Jones ポテンシャルを用いたことや周期境界条件を用いたために、破壊が非常に起こりにくい条件となっている。北村, 屋代, 大谷は、原子埋込法 (EAM) によるポテンシャルを用いて、Ni の破壊シミュレーションを行っており^{11),12)}、本研究よりも実際の応力負荷過程をよく再現していると考えられる。しかし、構造変態はこれまで、現象論的に扱われることが多かった。そこに原子の運動から直接シミュレーションを行ったことは今後の研究に向けて大き

な成果であるといえる。特に、今後は金属のマルテンサイト変態などの具体的かつ実用的現象に着目した研究が原子運動論的に行われることは困難なことではないと考えられる。

第5章の参考文献

1. G. V Kurdjumov, L. M. Utevskij, R. Y. Entin 著, 西山善次監修, 江南和幸訳, "鉄鋼の相変態" (1983), アグネ技術センター.
2. C. M. Wayman 著, 清水謙一訳, "マルテンサイト変態の結晶学" (1969), 丸善.
3. Y. Ashida, M. Yamamoto, S. Naito, M. Mabuchi and T. Hashino, "Measurements of Young's Modulus and the Modulus of Rigidity of the Solid Solution of Hydrogen in Zirconium between 300 and 1300 K", J. Appl. Phys., **80-6** (1996), pp. 3254-3258.
4. Calculation of Lindgard and Mouritsen's Free Energy Using Recently Measured Moduli of Elasticity for Hydrogen in Zirconium", J. Appl. Phys., **80-6** (1996), pp. 3259-3266.
5. K. M. Rabe and J. D. Joannopoulos, "Theory of the Structural Phase Transition of GeTe", Phys. Rev. B, **36-12** (1987), pp. 6631-6639.
6. A. Onodera, I. Sakamoto, Y. Fujii, N. Mōri and S. Sugai, "Structural and Electrical Properties of GeSe and GeTe at High Pressure", Phys. Rev. B, **56-13** (1997), pp. 7935-7941.
7. 黒田司, "結晶・表面の基礎物性" (1993), 日刊工業新聞社.
8. D. Pettifor 著, 青木正人, 西谷滋人訳, "分子・固体の結合と構造" (1997), 技報堂出版.
9. C. Kittel 著, 宇野良清, 津屋昇, 森田章, 山下次郎訳, "固体物理学入門 第7版" (1998), 丸善.
10. 日本材料学会編, "機械材料学" (1991), 日本材料学会.
11. 北村隆行, 屋代如月, 大谷隆一, "ニッケルナノ結晶の引張変形と破壊の原子シミュレーション", 日本機械学会論文集 (A 編), **62-600** (1996), pp. 1813-1819.
12. 北村隆行, 屋代如月, 宅原雅人, 大谷隆一, "ニッケル極細線の繰返し変形の原子シミュレーション", 材料, **46-3** (1997), pp. 232-237.

第6章. 現象論的熱伝導との関連性に関する考察

6.1. 緒言

これまでの章では、微視的立場から分子動力学法によるシミュレーション結果について述べてきた。しかし、実際的な問題として、実験的に得られる現象との比較を考えた場合、定量的な一致は必ずしも得ることはできない。これは、分子動力学で扱っている系があまりにも小さく、逆に分子動力学で扱っている系から見ると実験が行われている系があまりにも大きいためである。しかし、あらゆる物体が原子から構成されていることは事実であり、原子レベルで行われたシミュレーション結果が実際に観察される問題とは全くかけ離れているということではない。例えば、第4章では、経験的に知られていた熱伝導の Fourier の法則が、原子レベルのシミュレーションでも成り立っていることを検証した。ポテンシャルの不正確さや周期境界条件という拘束などの影響で、定量的に熱伝導率や比熱の値が実験値に一致するところまでの精度は望めないが、現象の定性的な把握という意味では分子動力学シミュレーションの持つ意味は大きい。

ここでは、第4章の Fourier の法則に加えて、熱伝導方程式についてさらに詳しく考察する。熱伝導方程式は、局所領域のエネルギー保存則から導かれる。これに Fourier の法則を適用した形が通常は用いられることが多い。この式に基づいて計算される結果は実験値によく一致し、巨視的な熱伝導計算を行う場合には問題はない。ただし、ここで取り上げた問題のように、熔融・凝固などの相変態によって界面や境界が移動するような熱伝導問題ではその適用に際して修正が必要である。この問題は Stefan 問題とよばれ、多くの研究がなされていることは第1章で述べた。本章では、この問題についても考察する。

本章では、6.2 節で熱伝導方程式と熔融・凝固問題での従来解法について説明した後、6.3 節では第4章での分子動力学法による熱伝導シミュレーションの結果を、熱伝導方程式の解と比較し、その整合性と問題点について検討する。6.4 および 6.5 節では、熱伝導方程式を分子動力学によるミクロな立場から考察し、第3, 4章の計算結果に基づいて内部エネルギーとポテンシャルエネルギーを用いた表現を示すとともに、その計算例を示す。

6.2. 熱伝導方程式

6.2.1. 連成熱伝導方程式の導出

ここで、相変態と応力/ひずみの連成を考慮した熱伝導方程式の導出の過程をまとめておく 1),2).

局所領域の内部エネルギーを e , 外部から供給される熱エネルギー (thermal energy) を q , 弾性応力/弾性ひずみ (elastic stress/strain) を σ, ϵ とすると, エネルギー保存則から,

$$\dot{e} = \dot{q} - \text{tr}(\sigma \dot{\epsilon}) \quad (6.1)$$

となる. ただし, 熱エネルギー以外のエネルギーの流入は省略する. また, 熱エネルギーの変化 \dot{q} は, 流入する熱流束 (heat flux) \mathbf{h} と熱発生 (heat generation) γ を用いて,

$$\dot{q} = \text{div} \mathbf{h} + \gamma \quad (6.2)$$

と表される. このうち熱発生は, 相変態を伴う場合には, 潜熱 (latent heat) l と, 新しい相の体積分率の変化率 $\dot{\xi}$ を用いると,

$$\gamma = \rho l \dot{\xi}, \quad (6.3)$$

と表される. 塑性変形 (plastic deformation) においては熱散逸 (heat dissipation) の項が加わるが, ここでは省略する. 熱流束に関して, Fourier の法則

$$\mathbf{h} = -k \text{grad } T \quad (6.4)$$

を用いると, 式 (6.2) は次のように表される.

$$\dot{q} = -k \text{div} (\text{grad } T) + \rho l \dot{\xi}. \quad (6.5)$$

ただし, k は熱伝導率 (heat conductivity) である.

ここで, $f = f(\epsilon, T)$ として定義される Helmholtz の自由エネルギーを考えると, その時間変化は,

$$\dot{f} = \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \dot{\epsilon} + \frac{\partial f}{\partial T} \dot{T} \quad (6.6)$$

と表される. また, 応力 σ とエントロピー (entropy) η との関係として,

$$\frac{\partial f}{\partial \epsilon} = \sigma, \quad \frac{\partial f}{\partial T} = -\eta \quad (6.7)$$

という式が成り立つが、これを用いると $\dot{\eta}$ は、

$$\dot{\eta} = -\frac{\partial \sigma}{\partial T} \dot{\epsilon} + \frac{\partial \eta}{\partial T} \dot{T} \quad (6.8)$$

と表される。ここで、

$$c = \frac{T}{\rho} \frac{\partial \eta}{\partial T} \quad (6.9)$$

で定義される比熱 (specific heat) c を用い、 $\dot{\eta} = \dot{q}/T$ なる関係に、式 (6.2) と式 (6.8) を代入すると、

$$\rho c \dot{T} = -k \operatorname{div} (\operatorname{grad} T) + \rho l \dot{\xi} + T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \dot{\epsilon} \quad (6.10)$$

という連成熱伝導方程式 (coupled heat conduction equation) が得られる。相変態が起こらず、応力/ひずみの影響も無視できる場合には、式 (6.10) の右辺第 2, 3 項は無視され、さらに一次元の熱伝導を考える場合には次のように簡略化される。

$$\rho c \dot{T} = -k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (6.11)$$

6.2.2. 溶融を伴う場合の解析法

溶融などの相変態を伴う過程の熱伝導計算においては、式 (6.10) の右辺第 2 項を考慮する必要がある。これまでの熱伝導計算は、温度を変数とした計算を行うため、 $\dot{\xi}$ を温度の関数として考えると便利であり、その方法として、等価比熱法 (equivalent specific heat method)^{3),4)}、エンタルピー法 (enthalpy method)^{5),6)}、温度回復法 (temperature recovery method)⁷⁾ などが用いられている^{8),9)}。

例えば、等価比熱法では、

$$\rho c_{eq} \dot{T} = -k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (6.12)$$

ただし、

$$c_{eq} = c - l \frac{\partial \xi_s}{\partial T} \quad (6.13)$$

と表される。ここで c_{eq} は変態潜熱を含めた比熱に相当し、等価比熱と呼ばれる。ここでは、固相の体積分率 ξ_s を温度の関数として考えている。固相の体積分率は、溶融が起こる温度範囲を $T_{Ml} \sim T_{Mu}$ であるとする $T < T_{Ml}$ では $\xi_s = 1.0$ 、 $T > T_{Mu}$ では $\xi_s = 0.0$ となる。純物質のように一定温度 T_M で溶融が起こる場合には $T_{Ml} = T_M - \Delta T$ 、 $T_{Mu} = T_M + \Delta T$ として、 ΔT は小さな値を設定すればよい。このとき、式 (6.13) の右辺第 2 項の $\partial \xi_s / \partial T$

は、温度が上がるにつれて固相の体積分率は減少するから負であり、右辺はもとの比熱 c よりも大きな値となる。

また、エンタルピー法では、

$$h = h_0 + \int_{T_0}^T c dT + (1 - \xi_s)l \quad (6.14)$$

で定義されるエンタルピー h を用いる。熱力学的関係から一定圧力下では $\rho c dT = dh$ であることから、熱伝導方程式は、

$$\rho \frac{\partial h}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (6.15)$$

と表される。この式からエンタルピーの時間変化量を計算し、エンタルピーと温度の関係式から温度が求められる。

温度回復法は、まず潜熱を無視して計算し、温度 T が変態温度 T_M を越えた場合には温度を T_M に回復させ、その温度回復に費やされる熱量 $\rho c(T - T_M)$ の累積量が潜熱量に達するまでこの操作を繰り返すというものである。

6.2.3. Fourier 数による無次元化

分子動力学で行った計算と熱伝導方程式の解の比較を行うにあたり、熱伝導率や比熱などの定量的な値が一致しないことを考えると無次元化によって一般化した式を用いる方法が有効である。

熱伝導方程式 (6.11) や、等価比熱法の式 (6.12) は、

$$\tilde{t} \equiv \frac{k}{\rho c L_0^2} t, \quad \tilde{x} = \frac{x}{L_0}, \quad \tilde{T} \equiv \frac{T}{T_0} \quad (6.16)$$

で表される無次元量 (これを $\tilde{\quad}$ で表す) を用いると次のように簡潔に表すことができる¹⁰⁾。

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial \tilde{x}^2} \quad (6.17)$$

ただし、 L_0, T_0 は代表長さおよび代表温度で任意の値を設定すればよい。ここでは系の熱伝導方向の長さ¹⁰⁾と融点をそれぞれ代表値とする。このとき、無次元時間 \tilde{t} は Fourier 数とよばれ、 $Fo(=\tilde{t})$ で表される。

6.3. 分子動力学シミュレーションとの比較

6.3.1. 熱伝導方程式の数値解

ここでは分子動力学シミュレーションによる結果との比較として、等価比熱法を用いた式 (6.12) の解を用いる。第4章で行った分子動力学モデルに相当する境界条件を与えて

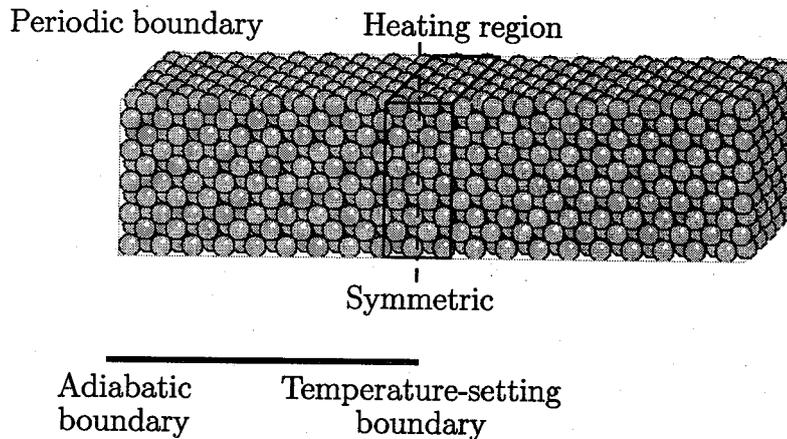


Fig.6.1. Simplified one-dimensional FDM model corresponding to three-dimensional MD model.

この数値解を求める。分子動力学モデルは3次元モデルであったが、熱伝導は x 方向への1次元的な熱伝導を表しているため、ここでは1次元の熱伝導方程式を用いればよい。Fig. 6.1に示したように、分子動力学モデルの対称性を考慮し、温度設定境界と断熱境界を両端の境界条件として、差分によって式(6.12)の数値解を求める。

融点を $\tilde{T}_M=1.0$ として、初期温度は $\tilde{T}_0=0.1$ 、加熱温度は溶融を伴わない $\tilde{T}_1=0.8$ としたとき、溶融を伴う $\tilde{T}_1=1.4$ としたときの計算結果をそれぞれFig. 6.2 (a), (b)に示す。Fig. 6.2(b)では溶融が始まってから完了するまでは温度が一定になる。

6.3.2. 分子動力学法との比較

Fig. 6.2に示した結果を、Fig. 4.8及びFig. 4.9で示したような分子動力学シミュレーションの結果と比較する。横軸の時間については6.2.3項で示したFourier数を用いる。分子動力学結果の時間ステップを、第3章及び第4章で求めた比熱、密度、熱伝導率を用いてFourier数に変換する。ただし、 $T^*=0.02$ における計算結果を用い、 $c^*=2.70$ 、 $\rho^*=1.07$ 、 $k^*=9.4$ とする。また、基準長さはモデルの x 軸方向の辺の長さの1/2にとり、 $L_0^*=15.9$ とする。また、縦軸の温度についてはFig. 4.8, Fig. 4.9における温度にあわせ、初期温度はいずれも $\tilde{T}_0=0.11$ 、加熱温度はそれぞれ $\tilde{T}_1=0.667, 1.33$ とする。

この時の温度変化をFourier数に対して描いたのがFig. 6.3である。Fig.(a)においては、両者はきわめてよい一致を示している。Fig.(b)においても、溶融が起こる前の温度上昇から、溶融が完了するまでの一定温度の期間を経て再び温度が上昇し、最終的に均一な温度に至るまでの温度曲線は非常によく一致している。このことは、原子の運動に基づく熱伝導が、巨視的に熱伝導方程式で表される熱伝導と同様な温度変化をもたらすことを表して

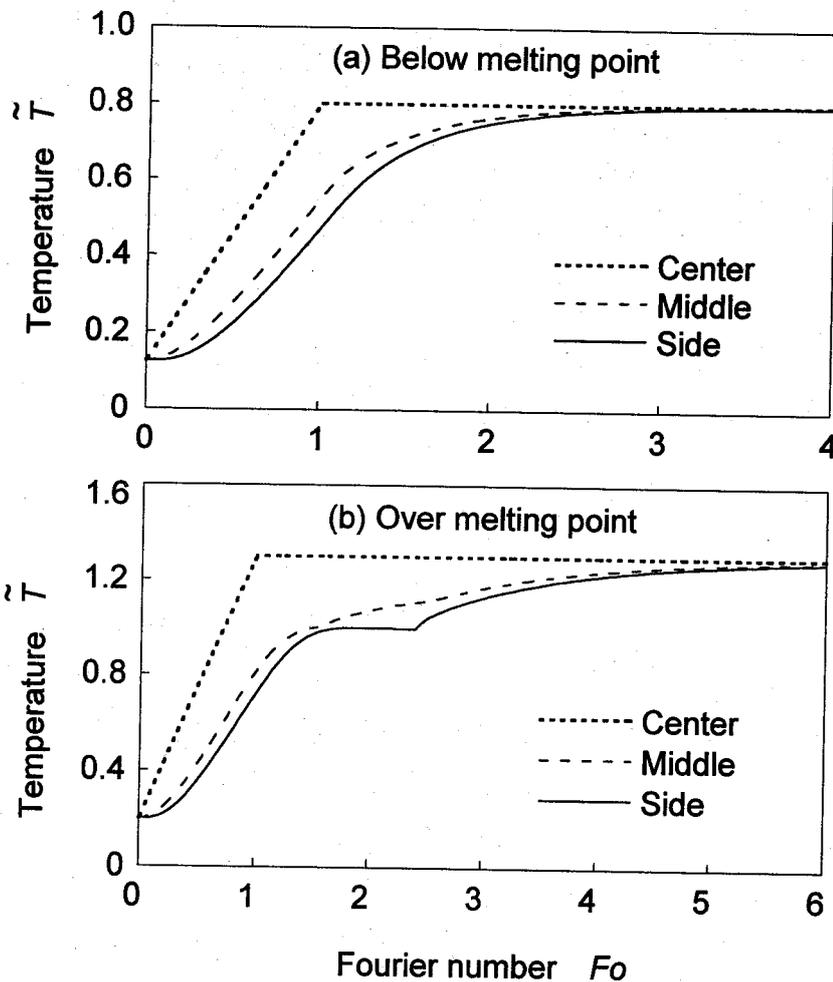


Fig.6.2. Numerical solution of heat conduction equation.

いる。また、逆に見れば、従来巨視的な、あるいは連続体としての立場から用いられていた熱伝導方程式が、原子レベルでの熱伝導によってもたらされた結果であることが裏付けられたといえる。

6.4. 熱伝導方程式のエネルギー表現

6.4.1. エネルギーと温度

前節では、熱伝導方程式の解が、分子動力学による結果によく一致することを示した。しかし、3.5.2項で表したエネルギー供給による計算結果では、Fig. 4.13などで示したように、溶融が起きるときには温度が低下するという結果が得られた。このような現象は、

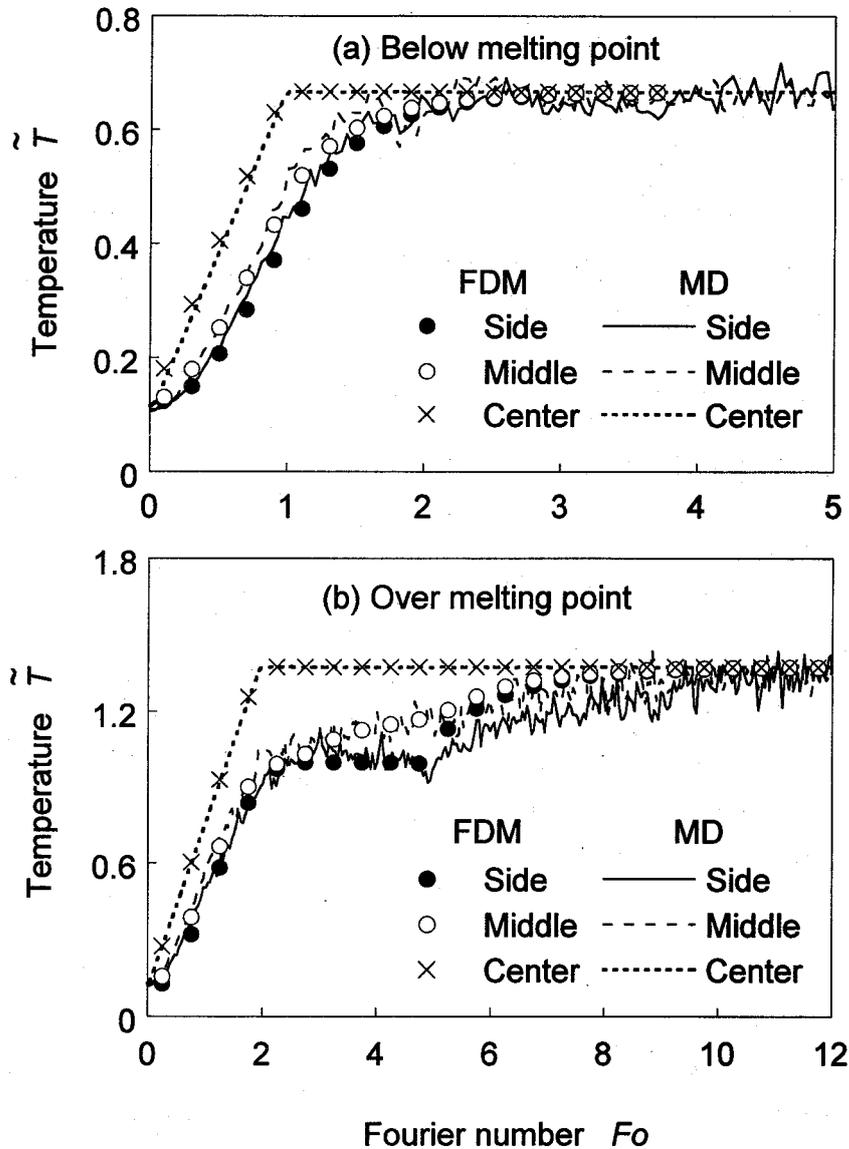


Fig.6.3. Comparison of variation of temperature obtained by MD simulation and heat conduction equation.

式 (6.12) による等価比熱法など従来の方法では再現できない。熱伝導方程式は温度 T をパラメータとした式であるために、式 (6.12) でこれを再現するためには負の比熱を与えなくてはならない。エンタルピー法においても式 (6.14) のように、実際にはエンタルピーを温度の関数として定義しているから本質的には同じである。

そこで温度 T ではなく、エネルギーをパラメータにとることを考える。内部エネルギー E は実験的には直接その値を測定することは困難であるが、分子動力学法では第 2 章で述べたように、ポテンシャルエネルギー ϕ と運動エネルギー K の和として表される。すな

わち,

$$E = \Phi + K. \quad (6.18)$$

また、温度や圧力の制御を行わない場合にはこの内部エネルギーは一定に保存されるため、分子動学的に考察する場合には重要な量である。また、ポテンシャルエネルギーは構造や温度によって異なる値をとり、微視的な状態を表す変数として用いることができる。第3章や第5章では、溶融や固相変態はポテンシャルエネルギーがある限界値に達したときに起こることを確認している。このように、分子動力学では温度よりもエネルギーの方が系の状態を表すには適切であると考えられる。以下では、第3章及び第4章の分子動力学法によるシミュレーション結果を基にして、エネルギーをパラメータとした熱伝導方程式の表現法を示す。

計算の流れとしては、まずはじめに内部エネルギー E を求め、次に、予め定義した内部エネルギーとポテンシャルエネルギーの関係からポテンシャルエネルギー Φ を求める。その後、運動エネルギー K を式 (6.18) から求め、その値から式 (2.6) を用いて温度 T を求める。すなわち、

$$E = K + \Phi = bT + \Phi \quad \text{より} \quad T = (E - \Phi)/b. \quad (6.19)$$

ただし、 $b = (3Nk_b)/2$ である。

6.4.2. 均一加熱過程の計算例

熱伝導問題を考える前に、3.5 節で示したような、系全体を均一に加熱したときの温度変化を求める方法を示す。内部エネルギーとポテンシャルエネルギーの関係は、3.3 節における計算結果から固相と液相における両者の関係を線形近似し、次のように与える (Fig. 6.4 参照)。

$$\Phi = 0.62E - 0.80 \quad (\text{solid}) \quad (6.20)$$

$$\Phi = 0.75E - 0.55 \quad (\text{liquid}) \quad (6.21)$$

外部から1タイムステップあたりに一定のエネルギー ΔE が加えられる場合、タイムステップ k における内部エネルギーは $E = E_0 + k\Delta E$ となる。初期状態から変態が始まるまでは式 (6.20) にしたがってポテンシャルを計算する。加熱に伴って溶融が起こるが、この溶融開始の基準は従来のように融点という温度で決定するのではなく、第3章の考察に基づいて、ポテンシャルエネルギーの値によって決定されるものとする。ここでは例として、 $\Phi = -1.6$ を溶融開始点とし、ポテンシャルエネルギーがこの値になったとき、溶融

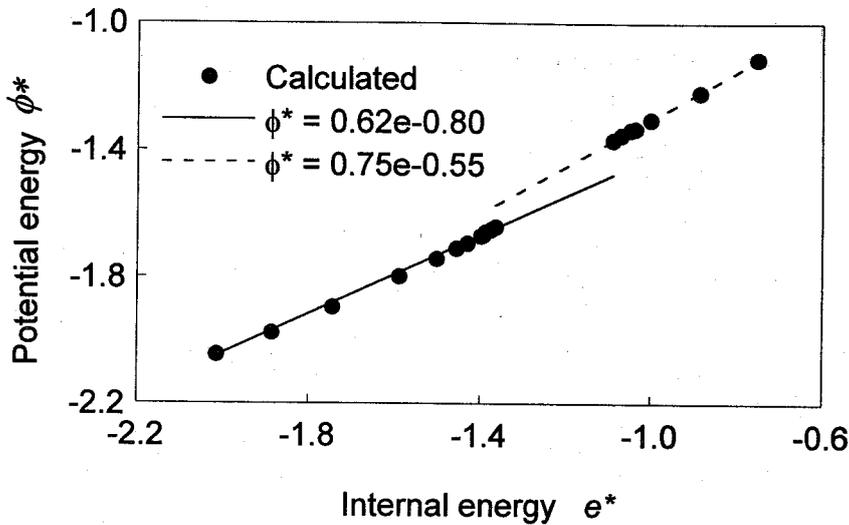


Fig.6.4. Relation between potential energy and internal energy.

が開始するとみなす。溶融が開始してから終了するまでの変態の進行速度，すなわち，ポテンシャルエネルギーの変化率 ($\Delta\Phi_M$ とする) をパラメータとして，いくつかの値を与えた計算を行う。溶融の完了については，ポテンシャルエネルギーと内部エネルギーの関係が，液相の関係式 (6.21) と交わる時，すなわち， $\Phi > 0.75E - 0.55$ を満たしたときに溶融が完了するものとする。溶融が完了した後は式 (6.21) にしたがってポテンシャルエネルギーの計算を行う。温度については常に式 (6.19) によって計算する。

ここで，初期状態を，内部エネルギーが $E_0 = -2.02$ である結晶状態とし， $\Delta E = 0.02$ のエネルギー付加によって加熱する場合の計算例を示す。初期状態では， $\Phi_0 = -2.052$ ， $T_0 = 0.022$ となる。また，溶融中のポテンシャルエネルギーの変化率については，外部から供給されるエネルギー量 ΔE より大きい場合 (条件 1: $\Delta\Phi = 0.04$ ，条件 2: $\Delta\Phi = 0.03$)，等しい場合 (条件 3: $\Delta\Phi = 0.02$) および小さい場合 (条件 4: $\Delta\Phi = 0.018$) についての計算を行う。

これらの条件を与えて得られた温度変化を Fig. 6.5 に示す。溶融中のポテンシャルエネルギーが条件 1, 2 で表されるような場合に，分子動力学法による結果で現れたような温度低下が起こることがわかる。これは，溶融速度が大きい場合には，変態によるポテンシャルエネルギーの増加に必要な熱量が，外部から供給されるエネルギーでは十分でなく，運動エネルギーから補われるためである。また，この方法では，経験的に知られている溶融中は温度が一定となる現象は，条件 3 が満たされるような場合に起こるといえることがわかる。数十原子というマイクロな領域では，溶融は非常に短い時間に起こるため，条件 1, 2 のような条件が当てはまるのに対し，実験などで観察されるような大きな系では溶融が比較的緩やかに起こるために，条件 3 のような条件が成り立つものと考えられる。また，実際

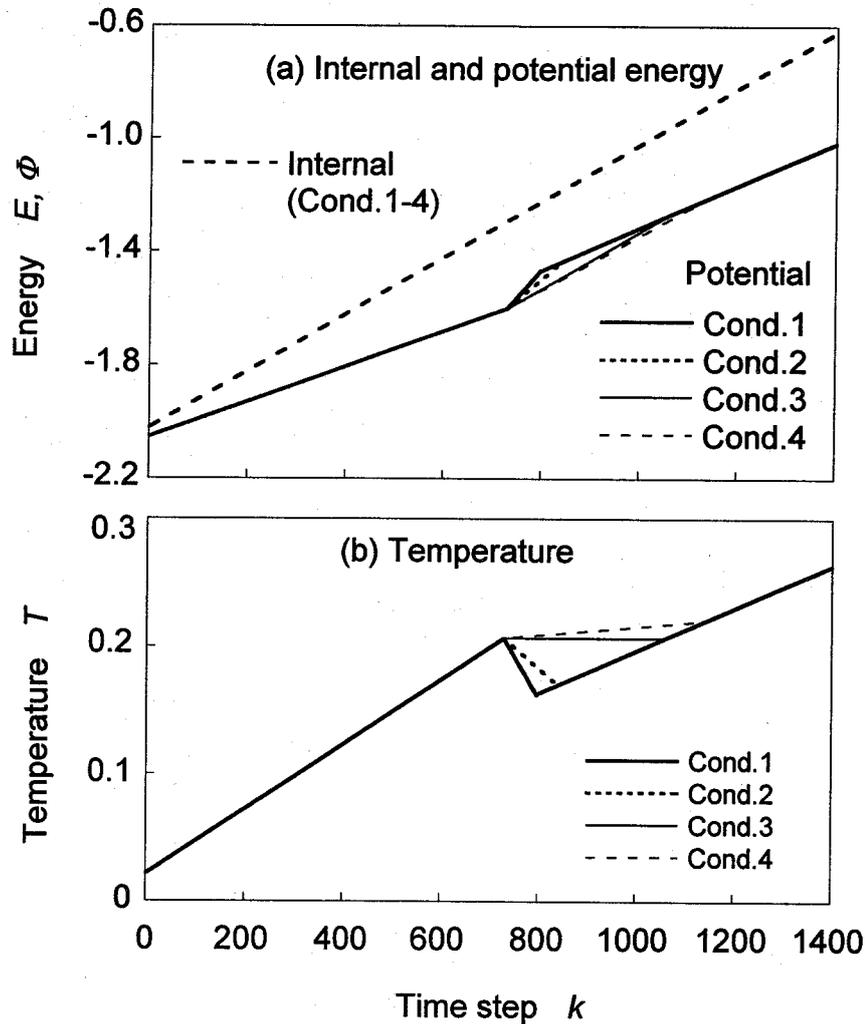


Fig.6.5. Variation of energy and temperature during heating.

問題として条件4のような結果が起こらないことは、溶融が開始すると供給されるエネルギーは専ら溶融へのエネルギーに費やされることを表している。

6.4.3. 均一冷却の計算例

冷却による凝固問題でも同様な手法を用いることができる。ただし、凝固の場合は、3.6節に示したように、冷却速度依存性が大きく、急冷した場合にはアモルファス構造も現れる。したがって、ここではアモルファス構造と冷却速度依存性を考慮する必要がある。アモルファス構造については、内部エネルギーとポテンシャルエネルギーの関係式として、

$$\Phi = 0.62E - 0.75 \quad (\text{amorphous}) \quad (6.22)$$

とする。冷却速度の依存性については、本来ならば詳細な検討が必要であるが、ここでは最

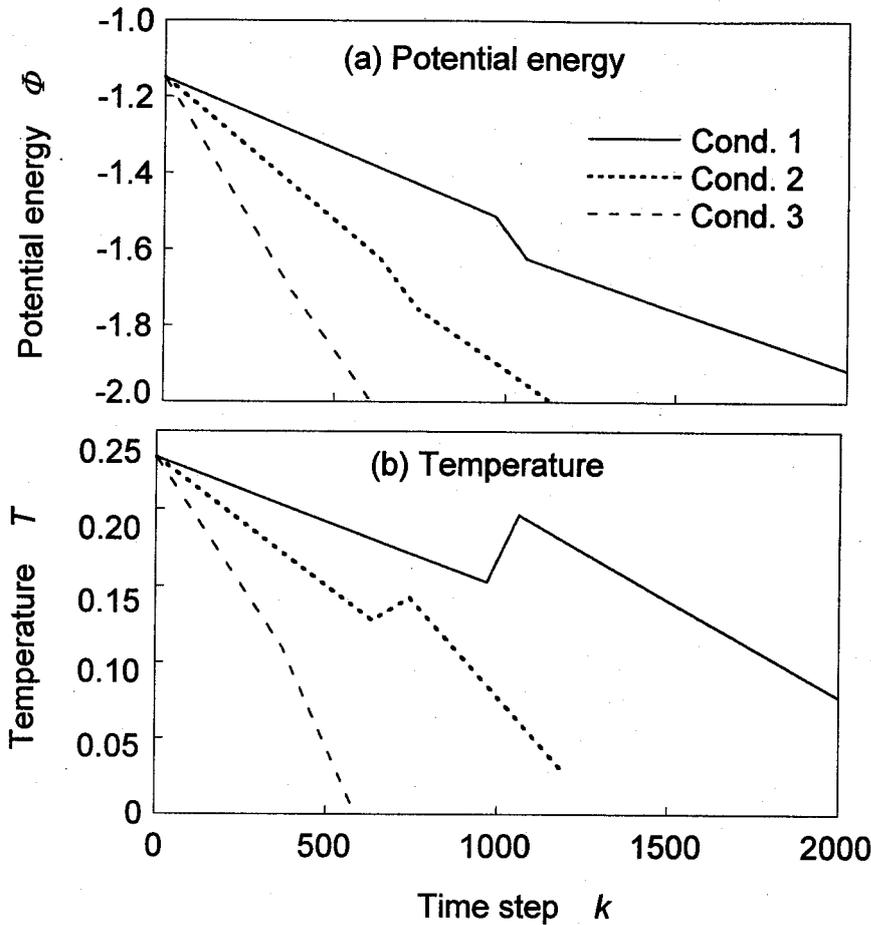


Fig.6.6. Variation of energy and temperature during cooling.

も簡略的な方法として、次のように考える。凝固開始のポテンシャルエネルギーを $\phi = -1.4$ とするが、結晶化が起こるには時間がかかる。その時間ステップを k_{cr} としたとき、ポテンシャルエネルギーが $\phi = -1.4$ より低くなった瞬間から k_{cr} ステップが経過すると結晶化が起こる。このときのポテンシャルの変化率 $\Delta\phi_c$ は、溶融の時と同様に供給エネルギーより大きい場合、等しい場合および小さい場合が考えられる。また、 k_{cr} ステップ以内にポテンシャルエネルギーが式 (6.22) を満たす値に達すればアモルファス化し、その後は式 (6.22) に沿って変化する。このときには結晶化するときのような変態潜熱は現れない。

ここで、初期条件として内部エネルギーを $E = -0.8$ 、結晶化するときのポテンシャルの変化率を $\Delta\phi_c = -0.0012$ 、結晶化時間ステップを $k_{cr} = 300$ としたときの計算結果を Fig. 6.6 に示す。ただし、条件 1, 2, 3 はそれぞれ、エネルギーの減少量を $\Delta E = 0.0005, 0.001, 0.002$ としたときの計算結果であり、冷却速度の違いを表す。結晶化時間の差は、相対的な冷却速度を表す。すなわち、結晶化時間に対して緩やかな冷却条件となるのが条件 1 であり、急速な冷却条件となるのが条件 3 である。

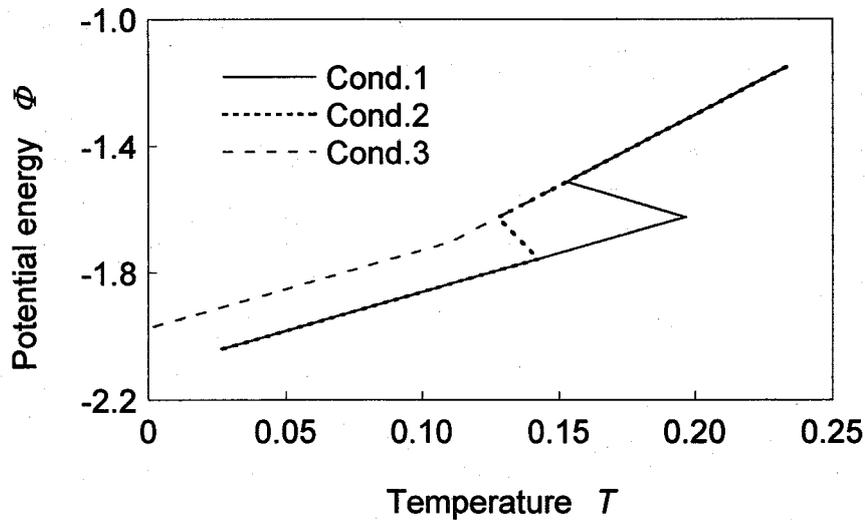


Fig.6.7. Relation between potential energy and temperature during cooling.

Fig. 6.6 から、条件 1, 2 では結晶化が起こり、そのときにポテンシャルエネルギーは低下し、温度は上昇している。また、冷却が緩やかである条件 1 の方が、結晶化が起こる温度は高く、過冷度が小さいことを表している。また、冷却速度の大きい条件 3 ではこのような温度上昇が見られず、アモルファス化していることがわかる。また、Fig. 6.7 は温度とポテンシャルエネルギーの関係を表した図であり、Fig. 3.21 と同様な関係を表している。

このように、ここで提案した方法によって、第 3 章で示した加熱、冷却に伴う溶融、凝固過程における潜熱の効果がよく再現できることが確認された。次節ではさらに非定常な熱伝導問題に適用する。

6.5. エネルギー伝導方程式

6.5.1. 熱伝導過程のエネルギー表現

これまでの結果を基に、熱伝導方程式を内部エネルギーを変数として表現する。ただし、 x 方向の 1 次元熱伝導を考える。このとき、エネルギー保存式 (6.1) と同様に、内部エネルギーの増加は、周囲から流入してくるエネルギーと流出するエネルギーの差である。すなわち、

$$\dot{E} = q_{in} - q_{out} = -\frac{d^2 h}{dx^2} \quad (6.23)$$

ここで、熱流束 h は、第 4 章の Fig. 4.3 で示したように、

$$h = -a \frac{dE}{dx} \quad (6.24)$$

が成り立つ。ただし、 a は Fig. 4.3 における傾きである。式 (6.24) を式 (6.23) に代入すると、

$$\dot{E} = -a \frac{d^2 E}{dx^2} \quad (6.25)$$

という、通常の熱伝導方程式 (6.11) と同じ形の式が得られる。これを以下ではエネルギー伝導方程式 (energy conduction equation) と呼ぶことにする。式 (6.25) は熱伝導方程式と全く同じようにして解くことができる。また、以下に述べる方法によって、溶融が起こるとき扱いを、分子動力学による結果に基づいて行うことができる。

式 (6.25) からまず内部エネルギー E を求める。溶融が起こらない間は、内部エネルギーとポテンシャルエネルギーの関係式からポテンシャルエネルギー Φ を求める。その値が変態開始条件を満たす値に達したところで溶融が開始するとみなす。溶融開始後の扱いについては次の 3 つの方法を考え、それぞれ Case 1, 2, 3 とする。

Case 1, 2 では、溶融中においても式 (6.25) にしたがった内部エネルギーの流れは維持されると考える。したがって、この方法では時間積分については溶融が起こるか起こらないに関わらずに計算を進めればよい。溶融に伴うポテンシャルエネルギーの増加率について、Case 1 では内部エネルギーの増加量がすべてポテンシャルエネルギーの増加に費やされると考える。すなわち、

$$\Delta\Phi = \Delta E \quad (6.26)$$

とする。また、Case 2 ではポテンシャルエネルギーの増加率は、流入するエネルギーの量に関わらず一定であるとする。すなわち、

$$\Delta\Phi = C \quad (6.27)$$

とする。いずれの場合にも、温度は式 (6.19) から求める。Case 1 では溶融が開始するとエネルギーが運動エネルギーには分配されず、温度上昇が起こらなくなる。また、Case 2 では供給されるエネルギー量 ΔE が、 $\Delta E < C$ のときには、その不足分 $C - \Delta E$ が運動エネルギーから補われるため、温度は低下する。

Case 3 では、溶融が開始すると流入するエネルギーがすべて溶融のためのポテンシャルエネルギーの増加に用いられるとする。すなわち、

$$\Delta\Phi = Q_{in} \quad (6.28)$$

である。ただしこの場合、流入したエネルギーがすべて消費されるため、流出するエネルギーは0となる。したがって、内部エネルギーの時間積分式を変更する必要がある、Case 1, 2 に比べて計算は煩雑となる。

6.5.2. シミュレーション結果

エネルギー伝導方程式を用いて、Fig. 6.1 に示した1次元モデルにおける解を求める。中央側の節点に一定のエネルギーを加えていき、もう一方の節点は断熱条件とする。無次元時間 $t=3$ まで加熱した後、エネルギー付加を停止する。内部エネルギーとポテンシャルエネルギーの関係式として、式 (6.20), (6.21) を用い、初期状態は、内部エネルギーが $E=-2.0$ の結晶とする。

このときの、Case 1, 2, 3 における計算結果をそれぞれ Fig. 6.8, 6.9, 6.10 に示す。まず、Case 1 では温度は溶融開始から完了まで一定に保たれる。内部エネルギーは加熱開始直後を除くと加熱終了まで定常的に単調な増加をみせる。ポテンシャルエネルギーは溶融が起こる間にやや増加の割合が大きくなる。Case 2 では内部エネルギーは Case 1 と同じく直線的に増加する。溶融時におけるポテンシャルエネルギーの増加率は、Case 1 の場合よりも大きい。また、温度は溶融が完了するまで低下する。Case 3 においては溶融時の挙動が全く異なる。内部エネルギーとポテンシャルエネルギーは溶融開始とともに急激に上昇する。このとき、きわめて短時間のうちに溶融が完了する。しかし、溶融が完了するまでの間には、周囲へのエネルギーの流出が全く起こらないため、それより低エネルギー側の内部エネルギー、ポテンシャルエネルギーおよび温度のいずれに関しても増加が起こらなくなる。瞬間的な溶融が順番に隣接する領域へと進んでいき、最終的に全体の溶融が完了する。

6.5.3. 分子動力学法による結果との比較

これらの計算結果を、分子動力学法によるシミュレーション結果である Fig. 4.13 と比較すると、Case 2 では溶融時の温度低下が再現できるが、全体的にみると Case 3 の結果が最もよく似た変化を表しているといえる。このことから逆に、分子動力学法によるシミュレーションでは溶融時には流入するエネルギーはすべてその領域の溶融に費やされ、周囲への流出はほとんど起こっていないと考えられる。

Fig. 6.11 は各条件における内部エネルギー、ポテンシャルエネルギーおよび温度の系全体の平均値の変化を表す。温度の融点付近での値がやや異なるものの、Case 1~3 でほぼ一致することがわかる。このことは、比較的大きな領域に関する平均値をとったとき、Case

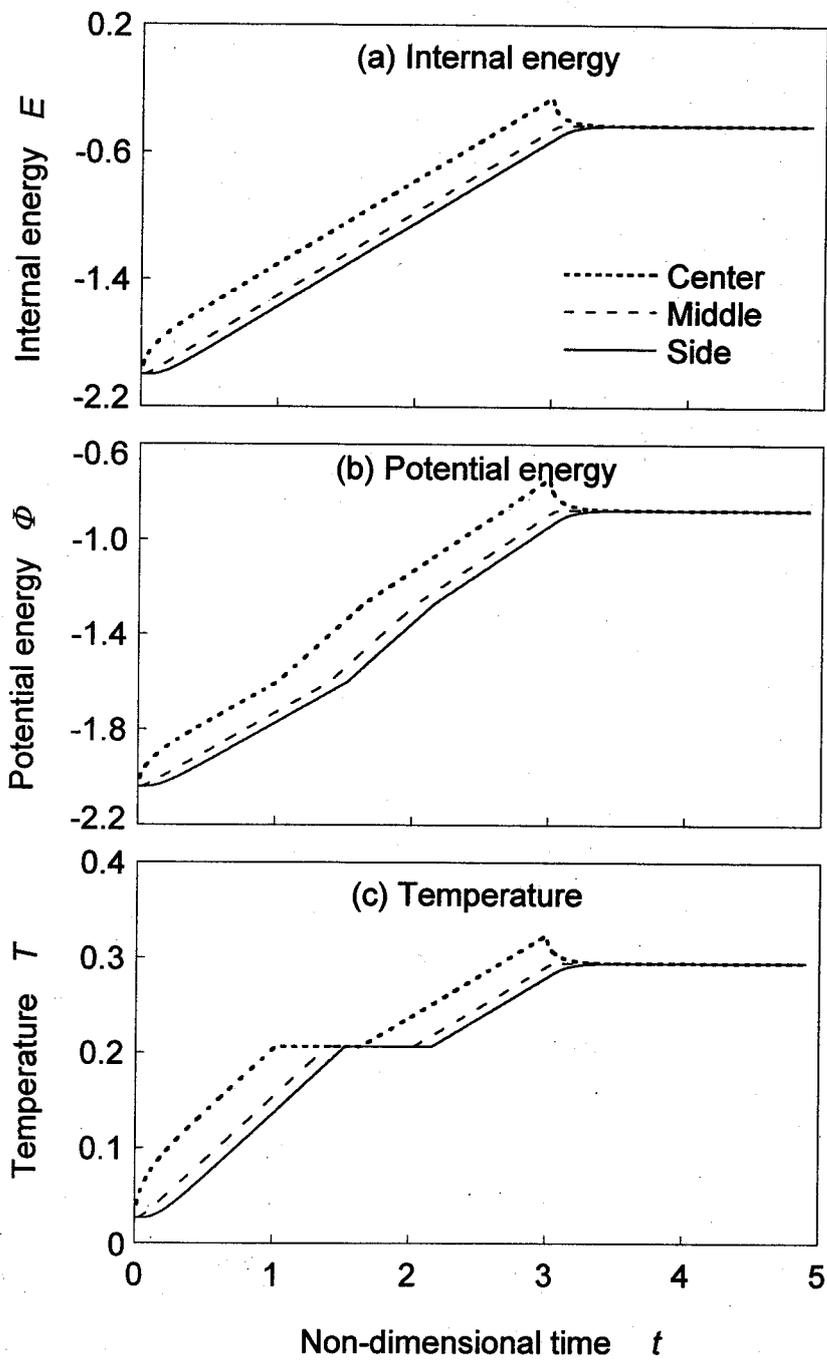


Fig.6.8. Numerical solution of energy conduction equation in Case 1.

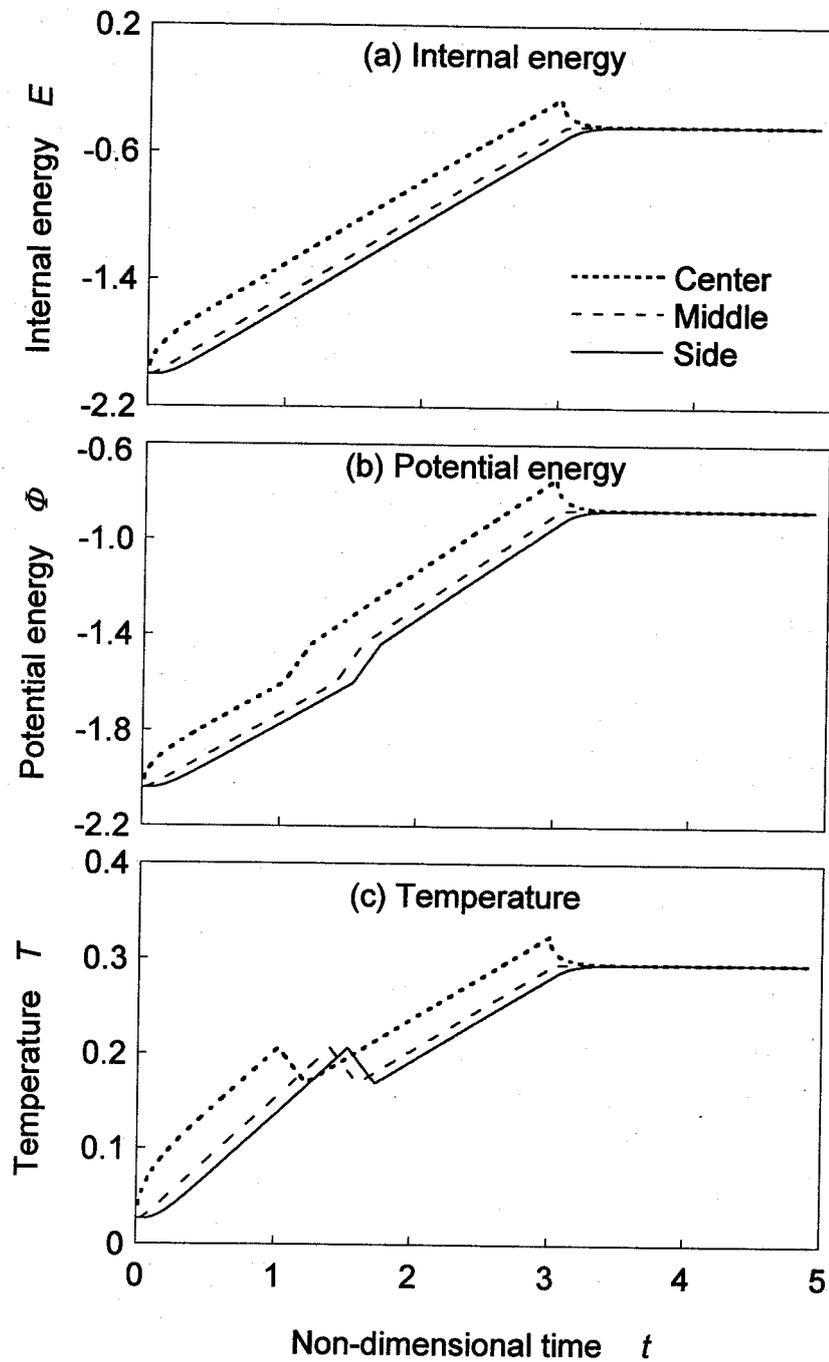


Fig.6.9. Numerical solution of energy conduction equation in Case 2.

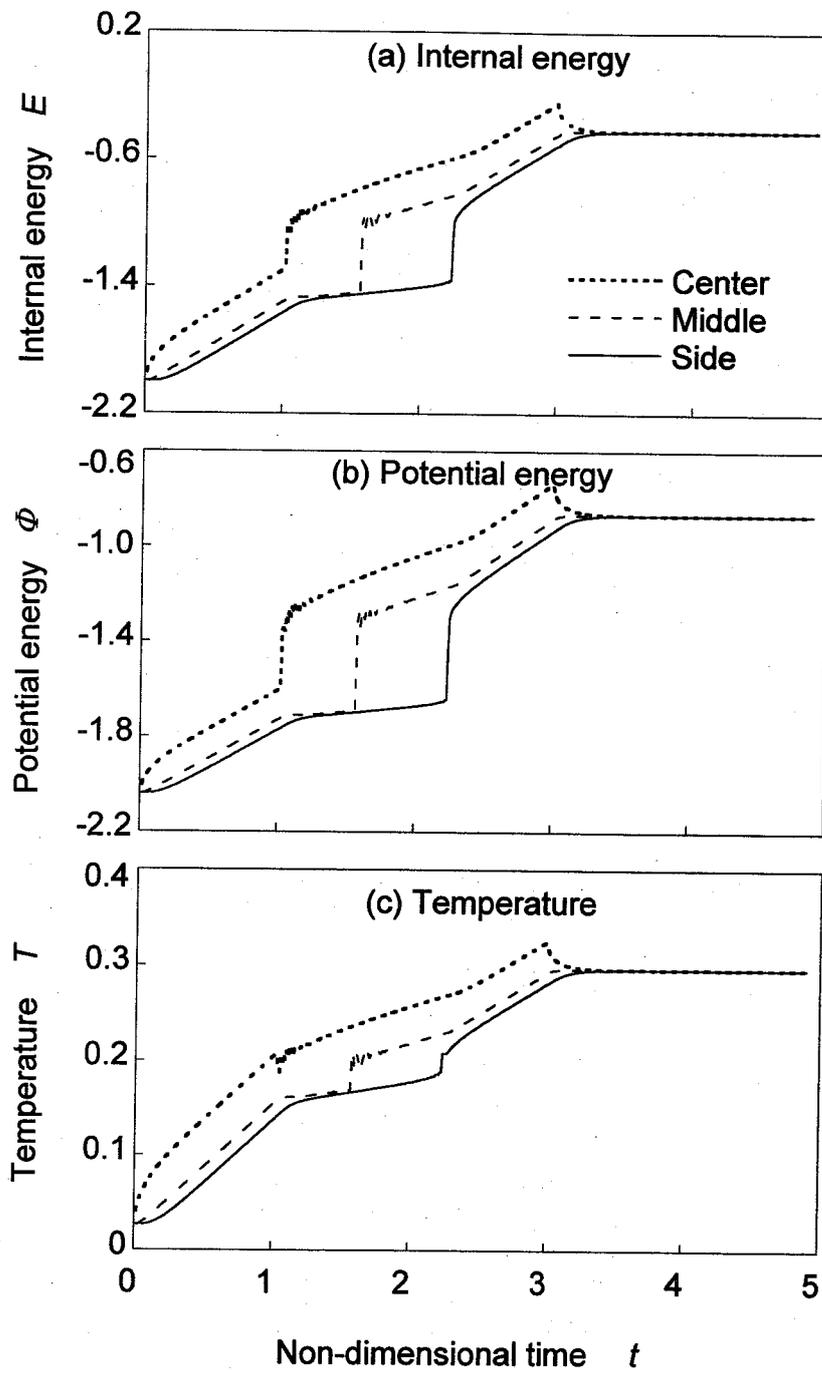


Fig.6.10. Numerical solution of energy conduction equation in Case 3.

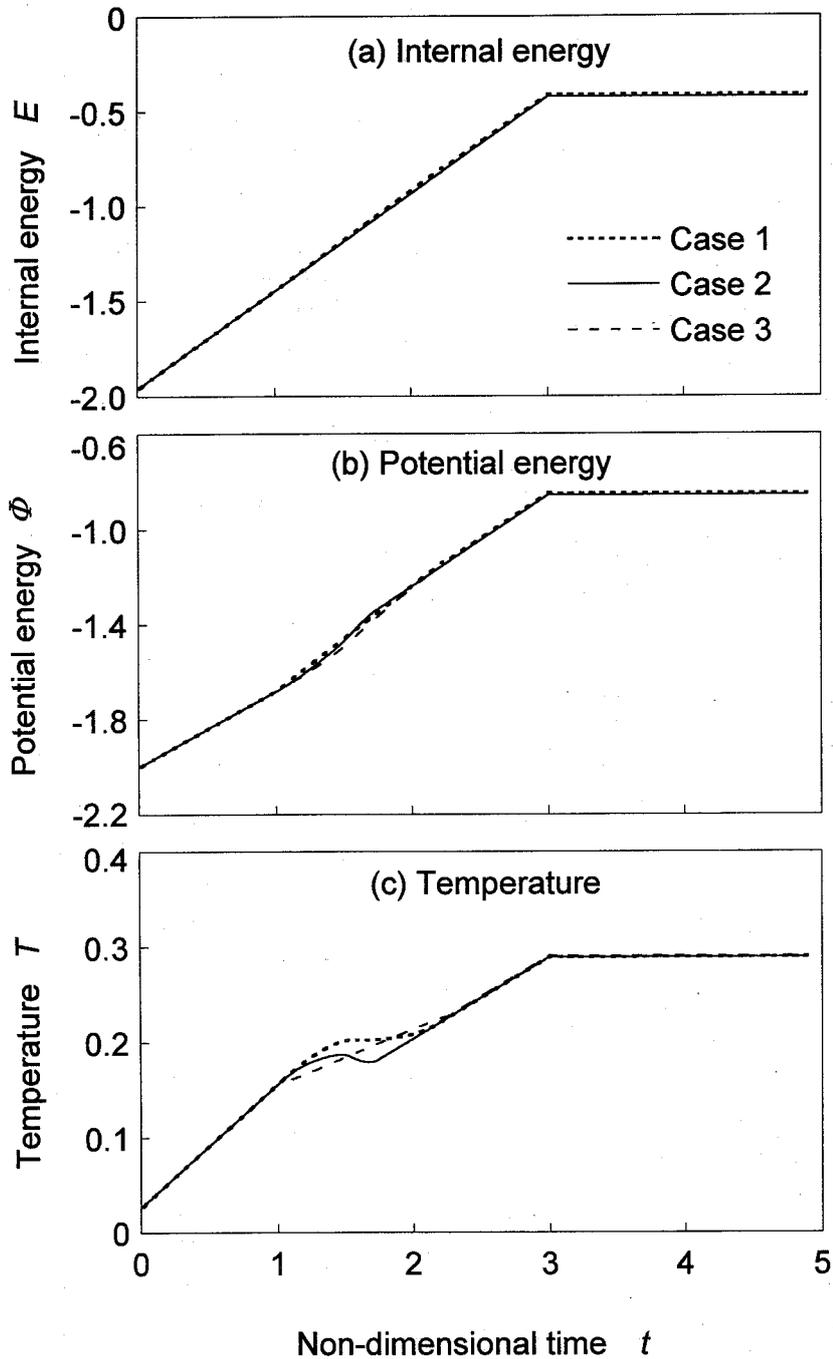


Fig.6.11. Average of internal energy, potential energy and temperature in whole model for each case.

1~3の間にはそれほど大きな相違はなくなるということを表している。計算のアルゴリズムとしては、Case 1, 2 は Case 3 に比べて簡単であり、そこで用いるエネルギー伝導方程式 (6.25) は、通常の熱伝導方程式と同じ式であるため、従来の熱伝導プログラムをそのまま応用することができる。

6.6. 結 言

本章では、前章までの分子動力学法によるシミュレーション結果と熱伝導方程式の比較を行った。等価比熱法によって変態潜熱の効果を取り入れた熱伝導方程式の数値解と、分子動力学法によって行ったシミュレーションの結果は、Fourier 数という無次元数で表すと非常によく一致することがわかった。このことは、原子の振動によるエネルギーの伝達という形で起こる原子レベルの熱伝導現象は、巨視的にまたは経験的に知られている熱伝導方程式で表される熱伝導現象と定性的には同じ結果をもたらすことを表している。しかし、第4章で得られたように、分子動力学法によるシミュレーションでは溶融が起こるときには温度が低下するという現象も見られる。これを再現するために、従来の温度を変数とした熱伝導方程式を、内部エネルギーを変数としたエネルギー伝導方程式として表し、潜熱の効果はポテンシャルエネルギーの増加として取り入れる方法を示した。また、簡単なモデルの計算によって、分子動力学シミュレーションと同様な温度変化が得られることを確認した。溶融途中の解析法として、溶融中にも内部エネルギーの出入りには影響がないと考えた場合 (Case 1)、溶融中には温度が融点で一定に保たれるという、巨視的実験事実に見られるような結果が得られた。一方、溶融中の領域では外部にエネルギーが流れず、流入するエネルギーがすべて溶融に費やされるという条件 (Case 3) は、分子動力学法によるシミュレーション結果によく一致することがわかった。また、この場合でも、全領域の平均値としてみれば Case 1 とほぼ同じ変化を表すことから、小さな領域での現象は Case 3 によって表されるが、それを大きな領域で平均すると Case 1 と同じ結果となること表している。このことはミクロとマクロをつなぐ考察の一例として重要な結果であるといえる。

第6章の参考文献

1. 井上達雄, "弾性力学の基礎" (1979), 日刊工業新聞社.
2. 井上達雄, "熱力学第二法則と固体力学", 伝熱研究, **33**-128 (1994), pp. 22-29.

3. E. A. Mizikar, "Mathematical Heat Transfer Model for Solidification of Continuously Cast Steel Slabs", *Trans. metall. soc. AIME*, **239** (1967), pp. 1747-1753.
4. 片山功蔵, 服部賢, "凍結を伴う熱伝導の研究 (第1報, ステファンの問題の数値解法)", *日本機械学会論文集*, **40-333** (1974), pp. 1404-1411.
5. A. B. Crowley and J. R. Ockendon, "On the Numerical Solution of an Alloy Solidification Problem", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **22** (1979), pp. 941.
6. V. R. Voller, M. Coress and N. C. Markatos, "An Enthalpy Method for Convection/Diffusion Phase Change", *Int. J. Numerical Methods in Eng.*, Vol. **24** (1987), pp. 271-284.
7. I. Ohnaka and T. Fukusako, "Calculation of Solidification of Castings by a Matrix Method", *Trans. Iron and Steel Institute of Japan*, **17** (1977), pp. 410-418.
8. 大中逸雄, "コンピュータ伝熱・凝固解析入門 鑄造プロセスへの応用" (1985), 丸善.
9. 大中逸雄, 荒木孝雄, "溶融加工学" (1987), コロナ社.
10. 小竹進, 土方邦夫, "パソコンで解く熱と流れ" (1988), 丸善.

第7章. 薄膜表面の溶融・凝固問題への適用

7.1. 緒言

本研究で中心として述べてきた分子動力学法によるシミュレーションでは、取り扱うことのできる系の大きさが $10^{-8} \sim 10^{-10}$ m 程度であり、また時間については $10^{-12} \sim 10^{-9}$ s のオーダーであることから、実用的な問題に適用された例は少ない。また、電子顕微鏡などによって結晶構造をなす原子の影像を得ることは可能となったが、加工や凝固などの動的観察は困難である。しかし、近年ではエレクトロニクスデバイスやマイクロマシンなどの分野の発展とともに、そのオーダーと同程度の精緻な加工が実用化されつつあり、また原子の動的挙動の直接観察についても研究が進められている。

このような背景の中、本研究では溶融・凝固に関する分子動力学法によるシミュレーションの実用面への適用例として、相変化型光ディスク¹⁾⁻⁶⁾に着目した。その詳細は次節で述べるが、結晶構造の薄膜をレーザーによって加熱・溶融させ、データの記録を行うものであり、結晶構造とその加熱・溶融および冷却・凝固という、本研究で行ってきたシミュレーションの対象として適切な例のひとつとして位置づけることができる。

本章では、まず相変化型光ディスクとそのデータ記録過程について概説する。そこで述べるように、実際のモデルは多層薄膜であるが、ここでは自由表面をもつ薄膜モデルでのシミュレーションを行うため、完全に光ディスクをシミュレートすることが目的ではなく、薄膜における溶融と結晶化/非晶質化に関する基礎的な知見を得ることを目的とする。ポテンシャルには既に非晶質構造が得られることが確認されている⁷⁾ Finnis-Sinclair ポテンシャル⁸⁾を用いる。はじめにこのポテンシャルでの融点、結晶化速度などに関する基礎的な計算を行った後、薄膜表面の加熱・冷却過程のシミュレーションを行う。加熱過程のシミュレーションでは、薄膜表面の一部に加熱領域を設定し、速度スケーリング法によって加熱を行い、原子構造の変化とそれに伴う表面形状の変化についてのシミュレーションを行う。また、冷却過程では冷却に伴う凝固過程とその冷却速度依存性について考察する。それらをふまえて、より実際的な条件として、加熱による溶融、急冷による非晶質化、および再加熱による非晶質部の結晶化を連続的に行う過程のシミュレーションを行う。ここで

は加熱方法として、レーザ加熱に近い条件であるエネルギー供給法を用いる。

また、第6章で述べたエネルギー伝導方程式による2次元での計算も行い、この方法の有用性について確認する。

7.2. 光ディスクの概要

近年の社会の情報化に伴って大容量の情報記録装置の開発が盛んに行われている。情報記録装置としては磁気ディスクや磁気テープが主流であったが、最近では光ディスク (optical disk) が注目されている。なかでも DVD (Digital Versatile Disk) などでも応用されている相変化型 (phase-change type) と呼ばれるものは、高密度、装置の簡便性などから今後のさらなる開発が期待されている。相変化型光ディスクでは、結晶質の記録膜状に非晶質のスポットが情報として記録されている。その模式図を表したのが Fig. 7.1³⁾ であるが、記録マークの大きさは $\cong 100 \text{ nm}$ である。

この記録マークは書込、消去が可能である。書込過程においてはレーザを照射して膜を溶融させる。その後の冷却によって溶融部分は急冷され、非晶質のマークが書き込まれる。ここではいったん溶融させるため、元の膜の状態が結晶であるか非晶質であるかには依存しない。また、記録の消去には書込時に比べてやや弱いレーザを照射する。非晶質構造となっていた記録部ではこの加熱によって再結晶化が起こり、非晶質マークは消去される。このような材料の相変態挙動を利用して、Fig. 7.2(a) に示したような波形のレーザを照射すると、膜材は Fig.(b) のような温度変化を起こし、結果として Fig.(c) のような記録マークが形成される⁴⁾。

このような機構に基づく光ディスクの開発においては、レーザに関する光学的研究⁹⁾⁻¹¹⁾

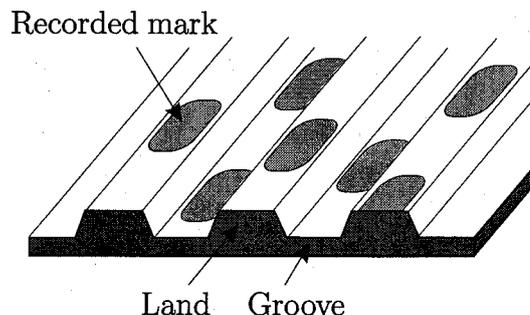


Fig.7.1. Illustration of the cross section and the recorded mark on a phase-change type disk.

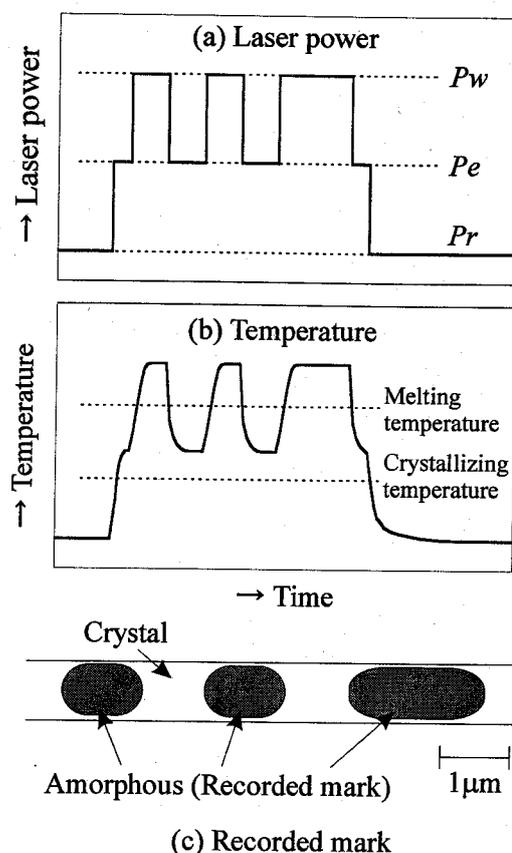


Fig.7.2. Outline of the irradiated laser in successive recording and erasing processes.

や材料の合金成分などに関する化学的研究¹²⁾⁻¹³⁾に加え，結晶化／非晶質化という相変態挙動を知ることが重要な課題のひとつである．この点については，これまでには結晶化率を求める Johnson-Mehl-Avrami の式と熱伝導方程式を用いて結晶と非晶質の生成を計算する試みがなされているが^{2),14)}，そこで要求される核生成速度や核成長速度などは実験によって測定することが困難であり，シミュレーション結果から逆問題的に決定されている．そこで分子動力学法などを用いた解析を行うことによって結晶化／非晶質化の原子レベルからの解析を行うことは，この分野の研究に対しても重要な意義をもつ．しかし，実際にはこの現象がきわめて短時間に起こること，また，記録マークがサブミクロンオーダーであることなどから，相変化過程を実験によって直接観察することは困難である．そこで計算機によるシミュレーションが有効となり，前章までに示したような手法を応用することが可能である．

7.3. 分子動力学法によるシミュレーション

本章では、原子間の相互作用は Finnis と Sinclair によって提案された Finnis-Sinclair (FS) ポテンシャル⁸⁾ によって表されるものとする。これは、通常の2体間ポテンシャルは表面近傍での挙動をうまく表現することができないことと、実用材料への適用を考慮に入れると、前章までの Lennard-Jones ポテンシャルは不適當であると考えられるためである。

FS ポテンシャルでは1原子あたりのポテンシャル ϕ は多体項 ϕ^n と2体項 ϕ^p の和で表され、系全体のポテンシャル Φ は全原子に対する和として表される。すなわち、

$$\Phi = \sum_I \phi_I = \sum_I (\phi_I^n + \phi_I^p). \quad (7.1)$$

また、 ϕ_I^n と ϕ_I^p はそれぞれ次のように表される。

$$\phi_I^n = -A\sqrt{\rho_I} \quad (7.2)$$

$$\rho_I = \sum_{J \neq I} \psi(r_{IJ}) \quad (7.3)$$

$$\psi(r) = \begin{cases} (r-d)^2 + \beta(r-d)^3/d & (r \leq d) \\ 0 & (r > d) \end{cases} \quad (7.4)$$

$$\phi_I^p = \frac{1}{2} \sum_{J \neq I} V(r_{IJ}) \quad (7.5)$$

$$V(r) = \begin{cases} (r-c)^2(c_0 + c_1r + c_2r^2) & (r \leq c) \\ 0 & (r > c) \end{cases} \quad (7.6)$$

ここで ρ_I は原子 I の位置での局所的な電荷密度、 r_{IJ} は原子 I, J 間の距離である。また $A, \beta, d, c, c_0, c_1, c_2$ は材料パラメータであり、本研究では、Table 7.1 に示した Fe に対する値⁸⁾ を用いる。

本章においても計算は無次元化した式で行い、計算結果についても無次元量で表す。例えば、ポテンシャルエネルギーと温度については

$$\phi^* = \phi/A \quad (7.7)$$

Table 7.1. Parameters of FS potential for iron.

A	1.828905 eV	d	3.569745 Å	c_0	1.2371147	c_2	-0.0385607
β	1.8	c	3.4 Å	c_1	-0.3592185		

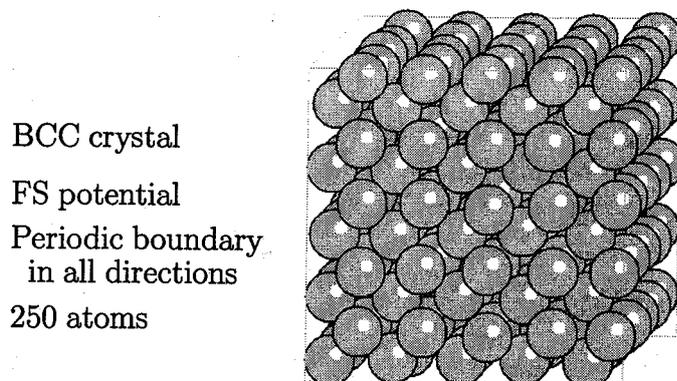


Fig.7.3. Illustration of the simulation model (Model 7A).

$$T^* = (A/k_B)T, \quad (7.8)$$

のように表す. 無次元化の基準量が前章までとは異なるため, Lennard-Jones ポテンシャルによる計算結果と値を比較することはできない点については注意が必要である.

7.4. 溶融・凝固に関する基礎的計算

7.4.1. 融点の計算

薄膜における溶融・凝固の計算を行う前に, 前節で示した FS ポテンシャルでの融点を求める. このポテンシャルでは bcc が安定構造となるため, 初期配置は bcc の格子点とし, Fig. 7.3 に示したように, bcc の単位セルが x, y, z 各方向に 5 個ずつ配置された 250 原子のモデル (model 7A) を用いる. シミュレーションの条件としては, Lennard-Jones モデルに対して 3.3 節で示した条件と同様に, 圧力は一定 ($p^*=0$) とし, 温度は速度スケール法で制御する. このとき, 設定温度 $T^*=0\sim 0.6$ のそれぞれにおける 1 原子あたりの体積とポテンシャルエネルギーを表したのが Fig. 7.4 である. いずれも $T^*=0.045$ で不連続な分布を示しており, この温度が融点であるとみなすことができる.

7.4.2. 等温結晶化曲線

前節では結晶構造を初期状態とした計算を行ったが, 次に初期状態を液体としたときの, 各温度における挙動をシミュレートする. ここでは前節において $T^*=0.06$ としたときに得られた液体状態を初期条件とし, 温度一定のシミュレーションを行う.

融点以下の温度では凝固が起こるが, ランダムな原子配列から規則的な結晶構造に移り

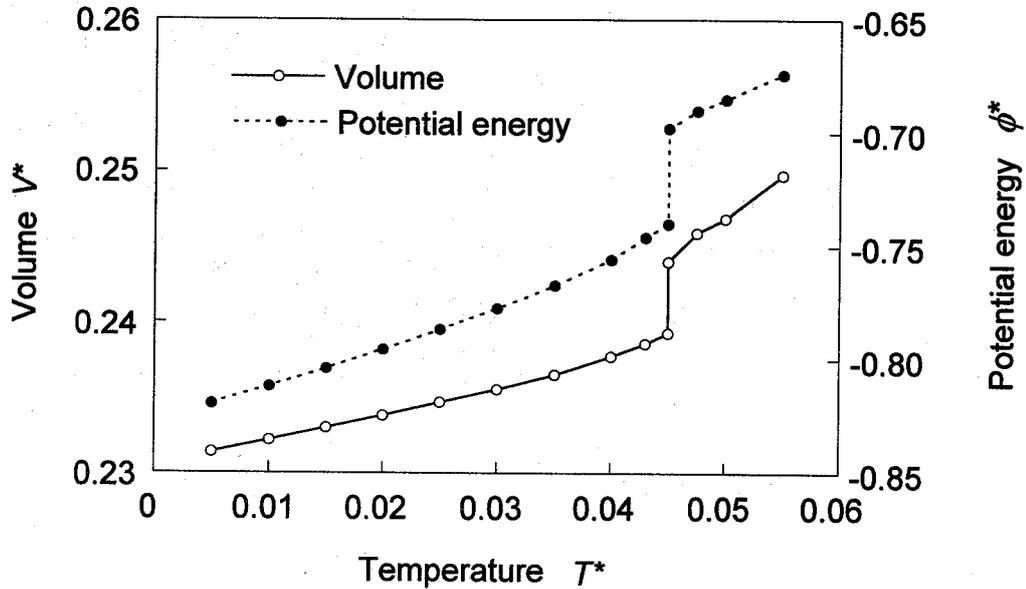


Fig.7.4. Temperature dependence of volume and potential energy.

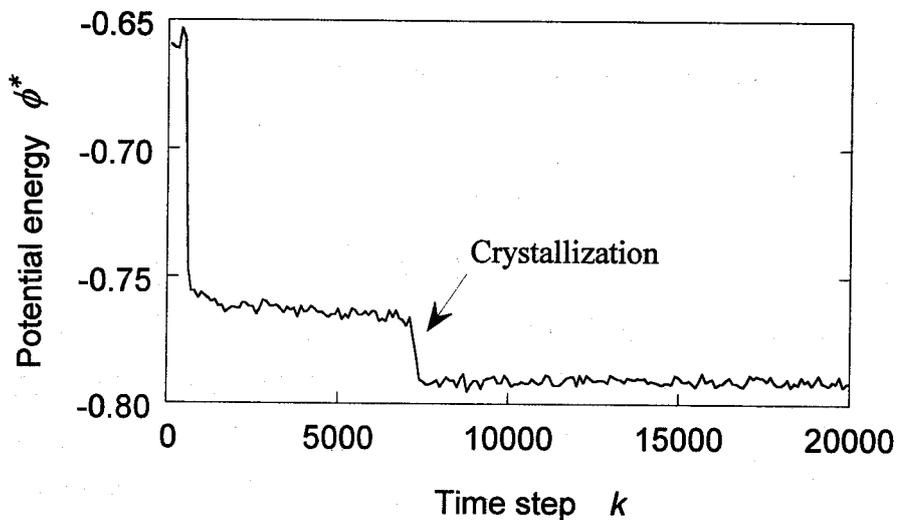


Fig.7.5. Variation of potential energy during solidification.

変わるにはある長さの時間を要する。Fig. 7.5 は温度を $T^*=0.02$ としたときのポテンシャルエネルギーの変化を表したものである。7000 step まではポテンシャルはおよそ $\phi^*=-0.76$ という値をとるが、7000 step に至ったところで急激にその値が低下している。原子配列などから、この瞬間において結晶化が起きていることを確認した。このようにして、ポテンシャルエネルギーの変化から、各温度において結晶化が起こった時間を調べた結果を表したのが Fig. 7.6 である。縦軸の各温度に対して、図中の \bullet が結晶化が起こった時間を表

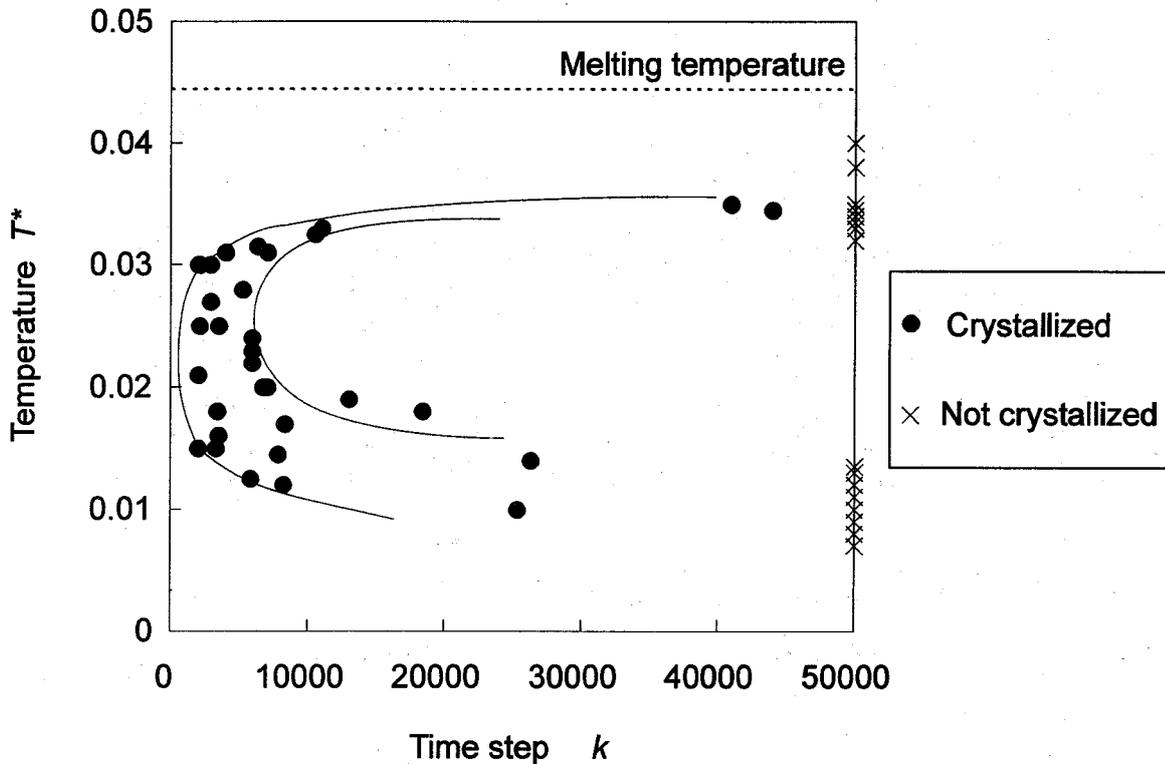
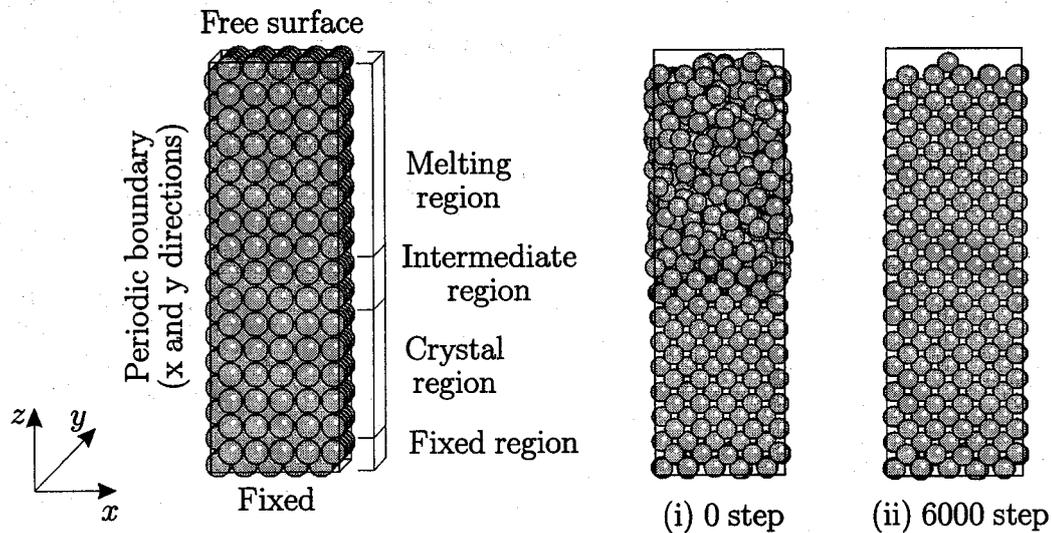


Fig.7.6. Time-temperature crystallization diagram — time steps spent for the crystallization at constant temperatures.

し、 \times はその温度では 50000 step までに結晶化が起こらなかったことを表す。この図は、等温変態曲線 (Time-Temperature-Transformation diagram: TTT 図) として知られている変態特性と同じような傾向を表している。

一般に結晶化過程は、結晶の核生成と核成長からなっているとされているが、ここで対象としたモデルは原子数が 250 と少ないことから、核成長に要する時間はきわめて短い。したがってここで要した時間は結晶化し得る核の生成に要した時間に対応する。Fig. 7.6 では、温度が十分低い場合 ($T^* < 0.008$)、原子の運動が不活発であり、ランダムな配置から結晶構造へと移り変わるだけの運動エネルギーが得られないために、結晶化は起こらない。これは急冷によって非晶質化するという実験的事実に一致する。温度が $0.008 < T^* < 0.036$ の領域では短い時間で結晶化が起こるが、 $T^* > 0.036$ の高温になると結晶化が非常に起こりにくくなる。これは、原子の運動が活発であるため、結晶に成長するための安定な核が十分な大きさに成長する前に消滅してしまうためである。

結晶の核生成は、ここで想定したモデルのように系内が完全に均質である場合、偶然に支配されるといえる。十分に大きなモデルでは、その核生成確率または生成に要する時間



(a) Simulation model (model 7B) (b) Configuration of atoms at $T^*=0.02$.

Fig.7.7. Simulation model and variation of atomic configuration during crystal-growth process.

は温度によってほぼ一定の値をとると考えられるが、本研究で用いたモデルは原子数が非常に少ないため、核生成確率が各計算によってばらつきが生じる。そのため、Fig. 7.6 のプロットにもばらつきが大きくなっている。より大きなモデルを用いることによって分布のばらつきは小さくなると考えられる。

7.4.3. 結晶成長

前節では周期境界条件の下で、系全体が溶融した状態からの凝固過程を扱った。そこでは結晶化の核が存在しないため、結晶化にはある程度の時間を要した。液体が結晶に接した面をもつとき、その面からの結晶成長という形で結晶化が起こることが予測できる。本節では、Fig. 7.7 (a) に示したようなモデル (model 7B) を用いることによって、この結晶成長過程のシミュレーションを行う。このモデルでは、 z 方向の上側は自由表面とし、外部からの作用はないものとする。 z 方向の最下層の原子は z 方向には完全に固定するものとする。また、 x, y 方向には周期境界条件を与える。これは自由表面をもつ無限薄膜モデルに相当する。原子数は 800 である。

このモデルにおいて、基板側の 6 層はある一定の温度 T_s^* に設定し、表面側の 8 層は $T^*=0.06$ に設定して液体状態に維持する。中間の 2 層は緩衝領域として温度制御を行わない。この条件で 3000 step の緩和計算を行う。この段階で、温度 T_s^* の結晶基板に接した温度 $T^*=0.06$ の液体状態となる。

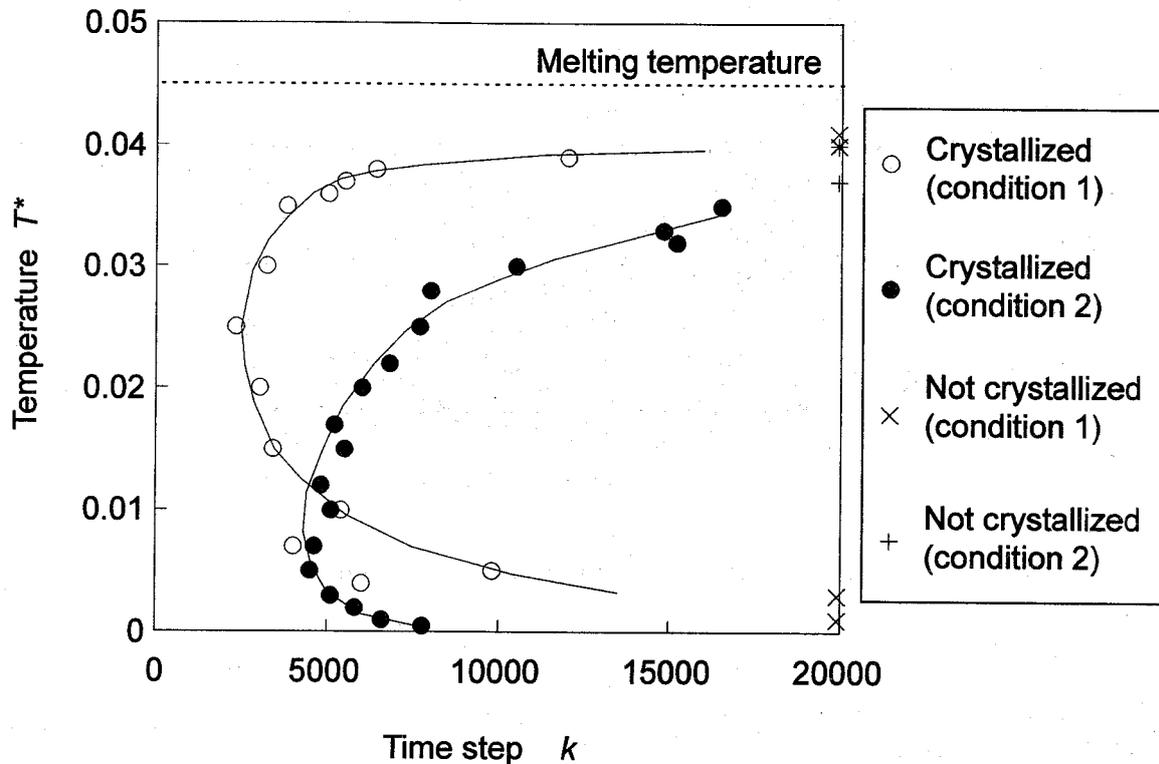


Fig.7.8. Time-temperature crystal-growth diagram — time steps spent for the crystal-growth at constant temperatures.

この後、表面側の領域を速度スケール法によって T_g^* に強制的に冷却する場合（条件 1）と、温度制御を行わず、基板側からの熱伝導によって自然に冷却される場合（条件 2）について計算を行う。条件 1 は全体の温度を瞬間的に一定に制御するため、熱伝導によって冷却される条件 2 に比べ現実的ではないが、その温度での結晶成長速度を明確に表しているといえる。

条件 2 で温度を $T_g^*=0.02$ にしたときの結晶成長の様子を表したのが Fig. 7.7 (b) である。液相部の結晶化は、基板側の結晶が成長する形で進む。また、各設定温度 T_g^* に対して表面まで結晶化が完了するのに要した時間を表したのが Fig. 7.8 である。条件 1, 2 ともに、Fig. 7.6 と同様な曲線を描くが、ばらつきは非常に少なく、ノーズをもった曲線上に分布する。2つの条件ではノーズ温度や上、下限温度に差が生じる。条件 2 では設定温度に達するまでに時間がかかるため、高温にしばらく保持される。その間に結晶化が進むため、低温域では条件 1 よりも短時間側に分布する。また、条件 1 で見られる結晶成長の下限界は見られなくなる。逆に高温域では結晶化が起こらない温度域にある程度の時間は保たれることから、結晶化時間は長時間側に移る。結晶化の上限温度は 20000 step までの計

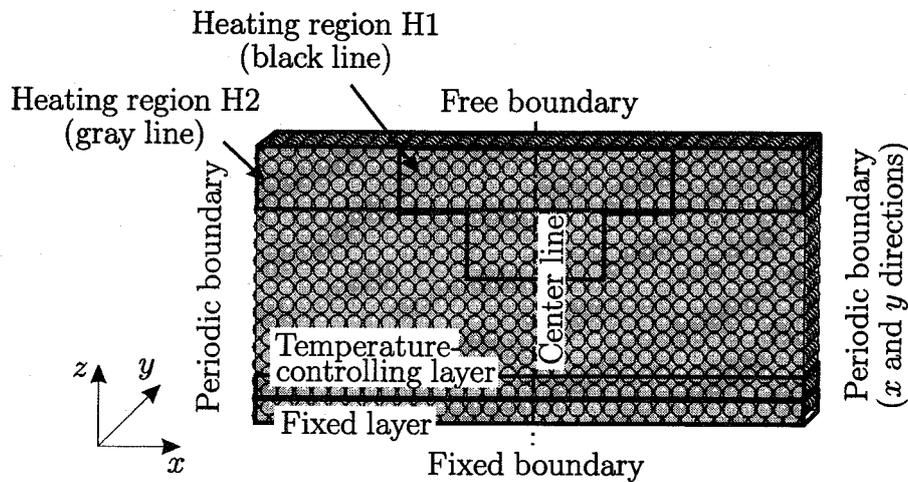


Fig.7.9. Illustration of the simulation model 7C.

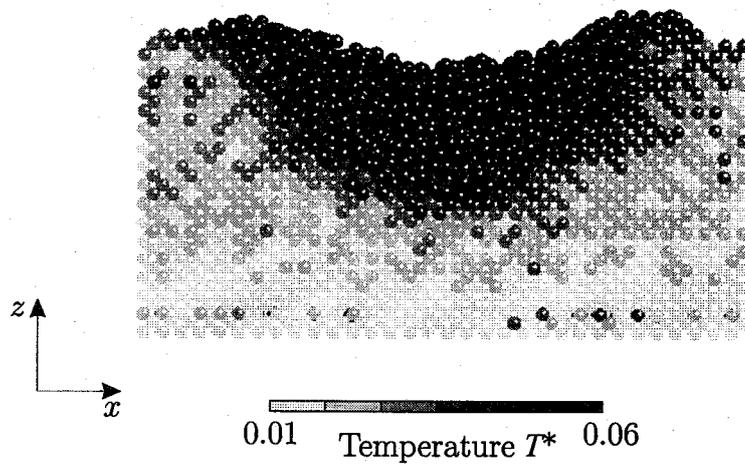
算では条件2の方がやや低くなっているが、十分に長い時間をとれば両者は一致するものと考えられる。2つの条件での相違は、等温状態へ至るまでの熱伝導過程の重要性を示唆するものである。

7.5. 加熱による薄膜表面の溶融

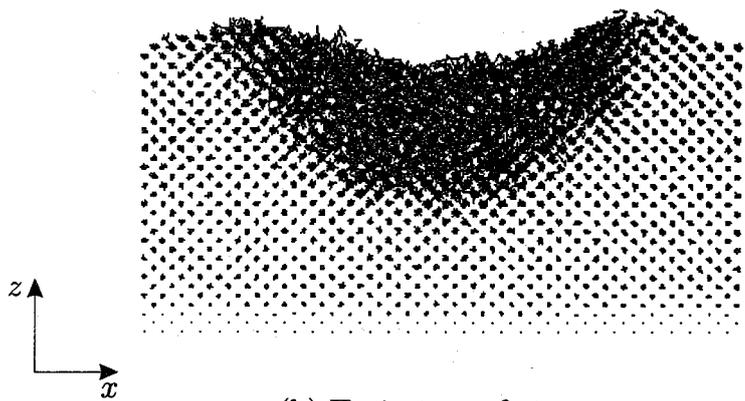
7.5.1. シミュレーションモデルと加熱条件

これまでの結果をふまえ、薄膜表面の加熱・溶融シミュレーションを行う。本節以降で用いる薄膜モデル (model 7C) を Fig. 7.9 に示す。座標系は z 方向を膜厚方向とし、 x, y 方向には周期境界条件を与える。計算時間の制限から十分な原子数のモデルが与えられないため、 y 方向には10原子層のみを考慮した2次元的なシミュレーションを行う。原子の初期配置は bcc の格子点上に与え、 x, z 方向に 32×16 個の単位セルを配置する。全原子数は5120である。 z 方向の境界条件は、model 7Bと同様に表面側は自由境界、基板側は最下層を固定する条件とする。

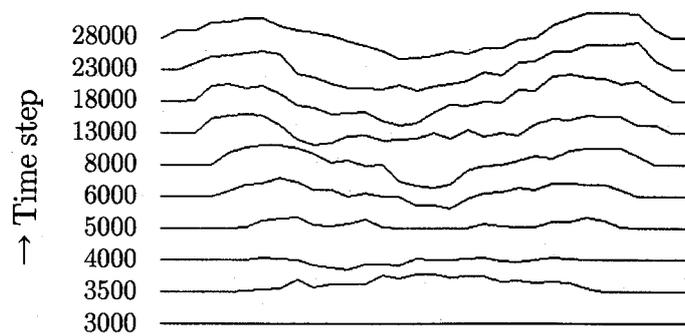
加熱過程では Fig. 7.9 に示したように、表面中央部に加熱領域を設定し、この領域内の原子に対して加熱を行う。条件 H1 の加熱領域の形状は、レーザーの強度分布が Gauss 分布で近似できることを考慮し、照射中心では、周辺部よりも深くまで加熱されると予測されることから決定した。また、条件 H2 は比較のために行うものであり、表面全体を加熱するものである。加熱方法としては速度スケール法を用いる。はじめの 3000 step の間



(a) Configuration of atoms

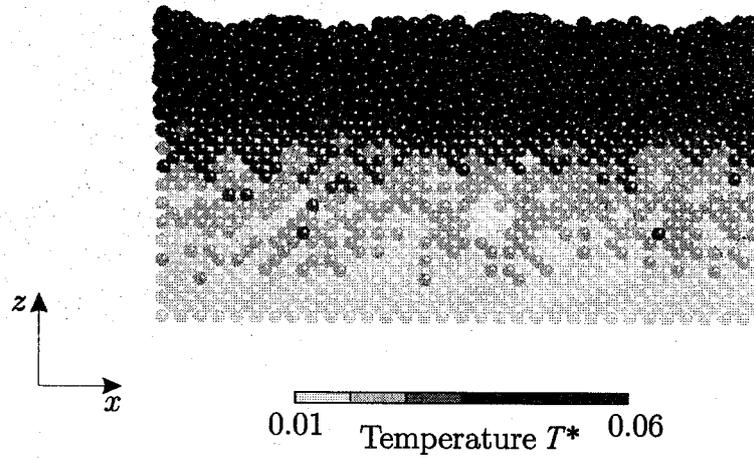


(b) Trajectory of atoms

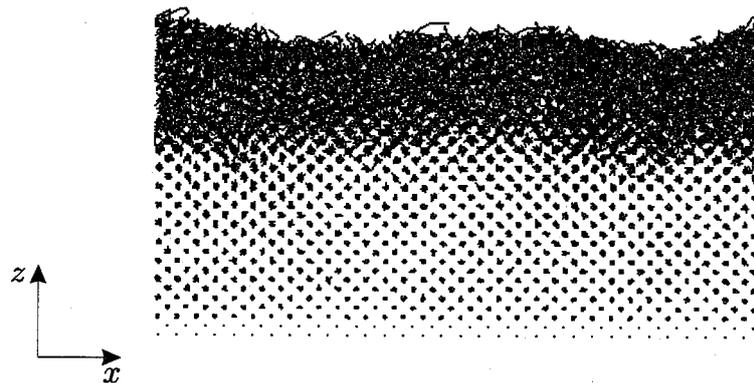


(c) Variation of surface shape

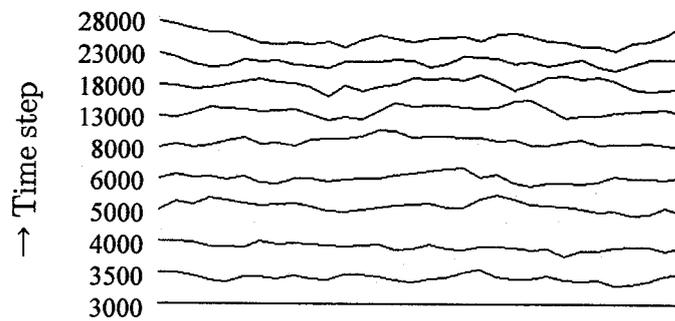
Fig.7.10. Configuration of atoms with temperature (a), trajectory of atoms (b) and variation of surface shape (c) under condition H1.



(a) Configuration of atoms



(b) Trajectory of atoms



(c) Variation of surface shape

Fig.7.11. Configuration of atoms with temperature (a), trajectory of atoms (b) and variation of surface shape (c) under condition H2.

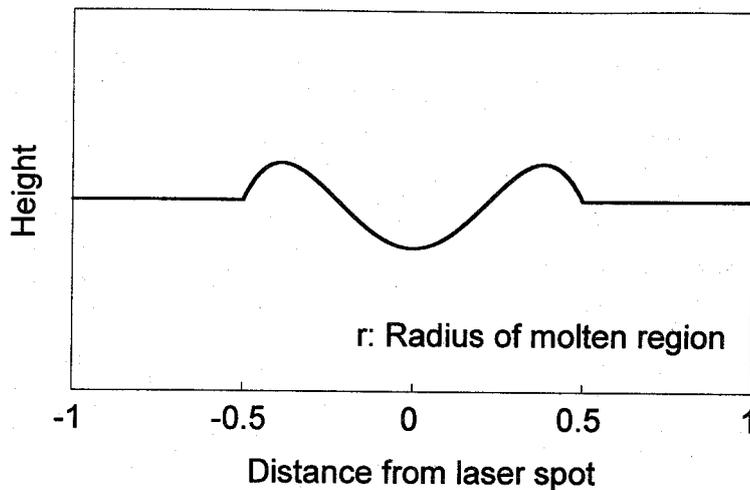


Fig.7.12. Surface shape calculated by Cline's method.

は、全体の温度を $T^*=0.002$ として緩和計算を行った後、加熱領域の設定温度を融点より高い温度である $T^*=0.06$ に設定し、全体が 28000 step までの計算を行う。

7.5.2. シミュレーション結果

条件 H1, H2 によるシミュレーション結果をそれぞれ Fig. 7.10, 7.11 に示す。各図において、Fig.(a) は加熱開始後の各タイムステップにおける原子配列の $x-z$ 平面への投影図であり、各原子の濃淡は温度を表す。また、Fig.(b) は加熱開始後 27500~28000 step の間に原子が描いた軌跡を表したものであり、Fig.(c) は表面形状の時間変化を表したものである。

加熱領域で溶融が起きていることは原子配列と軌跡から確認でき、溶融した原子は溶融した領域内をランダムに運動していることがわかる。また、表面の形状は Fig.(c) に示したように、はじめは平坦であった表面において、溶融が起こった直後はその体積膨張のために表面が膨張する。しかし、溶融領域が広がって表面の状態が定常状態に達すると、結晶領域との境界付近が膨れて中央部分は逆に窪み、表面に特徴的な凹凸が生じる。Fig.(a) からは、溶融していない結晶の最上層に溶融部から原子が押し出されていることがわかる。一方、表面全域が溶融した条件 H2 の場合は Fig. 7.11(c) に示したように、表面の形状は時間とともに変化するものの目立った特徴は示さず、平均的には平坦な形状となる。

7.5.3. 表面張力の計算

ここで、溶融したときに見られる表面形状について考察する。このような表面形状の変化は実験的にも得られている事実であり¹⁵⁾、表面張力に起因するものと考えられる。Cline ら

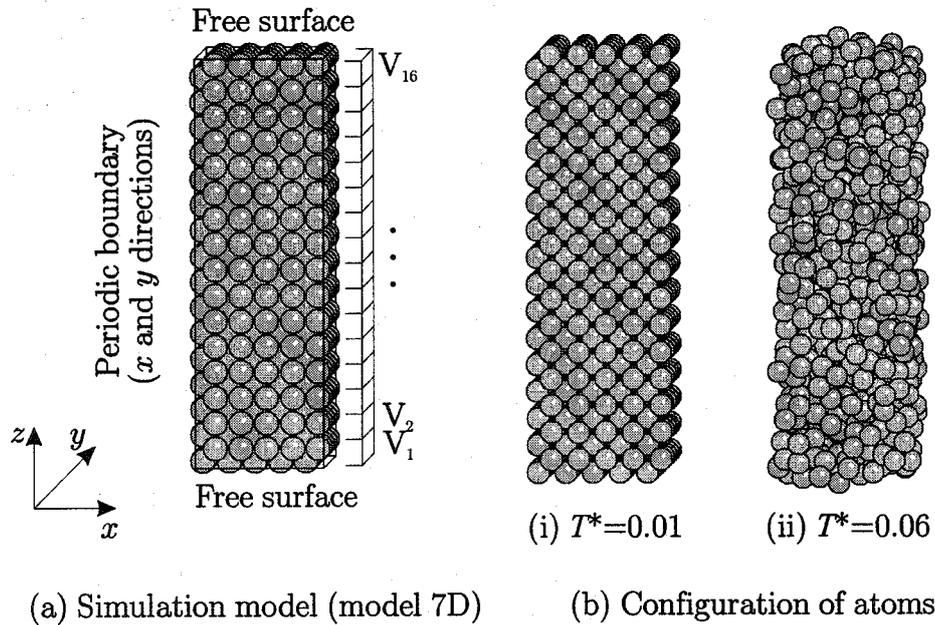


Fig.7.13. Simulation model for surface tension (model 7D).

は温度に依存する表面張力差から表面形状の計算を行っており^{16),17)}, その結果を Fig. 7.12 に示す. Fig. 7.10 に見られる形状はこの結果と一致した特徴を示しており, この表面形状の変化の要因もやはり表面張力によって説明される.

分子動力学法によって表面張力を計算する方法はいくつか提案されているが, ここでは Nijmeijer らの方法を用いて計算する¹⁸⁾. この方法では Fig. 7.13 に示したような直方体モデル (model 7D) を用い, x, y 方向には周期境界条件, z 方向には自由境界条件を与える. ここで, model 7B と異なる点は, z 方向の上下面とも自由境界となっている点である. Nijmeijer の方法によると, 表面張力 γ は圧力の表面における法線方向成分 p_N と接線方向成分 p_T の差で表される. すなわち,

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_0^{L_z} \{p_N(z) - p_T(z)\} dz. \quad (7.9)$$

ただし, L_z はモデルの z 方向の長さである. Fig. 7.13 に示すように, モデルを z 方向に N_s 分割し, 各領域 k での圧力の法線成分と接線成分の差を γ_k とすると, 式(7.9) は次のように表される.

$$\gamma = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_s} \gamma_k, \quad \gamma_k = \frac{L_z}{N_s} \{p_N(k) - p_T(k)\} \quad (7.10)$$

ただし,

$$p_N(k) = n(k)k_B T - \frac{1}{V_k} \sum_{I, J \in V_k} f_{IJz} z_{IJ} \quad (7.11)$$

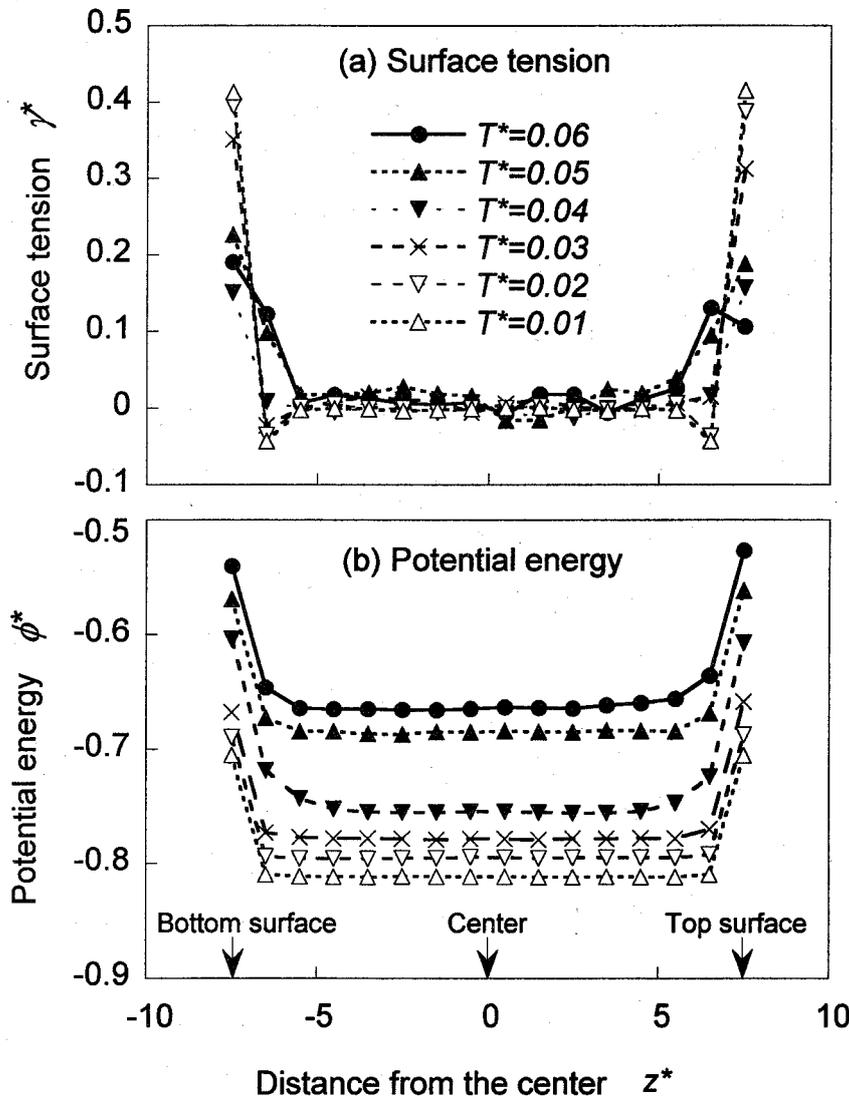


Fig.7.14. Surface tension and potential energy in a thin film.

$$p_T(k) = n(k)k_B T - \frac{1}{V_k} \sum_{I, J \in V_k} \frac{f_{IJ_x} x_{IJ} + f_{IJ_y} y_{IJ}}{2} \quad (7.12)$$

である。ここで、 $n(k)$ はその領域に含まれる原子の数、 $\sum_{I, J \in V_k}$ はこの領域に原子 I または J が含まれている場合の和をとることを表す。また、 $V_k = V/N_s$ であり分割した1領域の体積を表す。このモデルでは $N_s = 16$ とする。 γ_k は、表面以外では表面張力という表現は不適當であるが、ここではこれを領域 k における表面張力と表現する。

$T^* = 0.01$ から $T^* = 0.06$ までの温度について、0.01 刻みの各温度で行った6つのシミュレーション結果を Fig. 7.14 に示す。Fig.(a), (b) はそれぞれ表面張力とポテンシャルエネ

ルギーを表す。 $T^*=0.03$ 以下は結晶であり、 $T^*=0.05, 0.06$ は液相である。 $T^*=0.04$ の場合、表面の原子配列は乱れているが内部は結晶を保った状態となっている。表面張力は内部では液相、結晶ともに0になっているが、表面では、結晶から液相にかけて温度が上がるにしたがって減少している。また、液相では表面から2, 3層にかけて次第に減少しているのに対し、結晶では表面1層が大きな値をとっているが2層目は逆に内部より小さな値をとる。一方、ポテンシャルエネルギーは温度が高いほど大きな値をとり、表面ではさらに大きな値をとる。内部の値との差が表面エネルギーとなる。

7.5.4. 表面形状変化の表面張力による考察

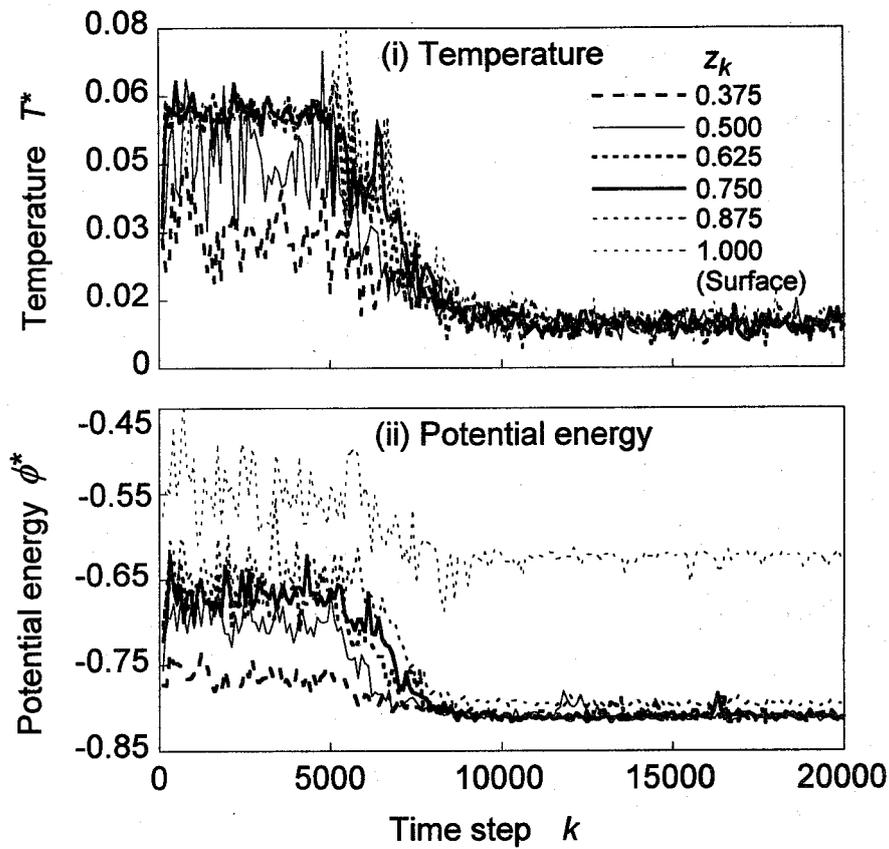
この結果を基にして、Fig. 7.10 に示した表面形状が現れた要因を考察する。まず加熱によって表面の中央部が熔融する。熔融によって体積膨張が起こるため、瞬間的には表面は凸になる。しかし、液相よりも結晶部の方が表面張力が大きいため、液相表面部の原子は周辺領域に引き寄せられる。これによって中央部に逆に窪みが生じる。周辺部に引き寄せられた原子は冷却されるため、結晶部と液相部の境界付近まで運動するとそれ以上は移動することができず、この部分が凸となる。一方、このように形状が変化すると表面積は増加する。Fig. 7.14(b) からわかるように、表面のエネルギーは内部に比べて非常に大きい。そのため、表面積を小さく保とうとする力が働く。この二つの力が平衡したところで表面形状も平衡状態となる。

表面張力はFig. 7.14(a) からわかるように、結晶と液相の差に比べれば小さいが温度によっても変化し、結晶内、液相内のそれぞれにおいても表面張力差が存在する。ここで用いたモデルでは表面領域が小さいため、温度勾配による表面張力差の影響は明確でない。しかし、温度差を考慮しても結晶の低温側が大きく、液相の高温部が小さいという表面張力分布は傾向的には変わらない。したがって、ここでの考察はClineらの計算を裏付ける結果である。

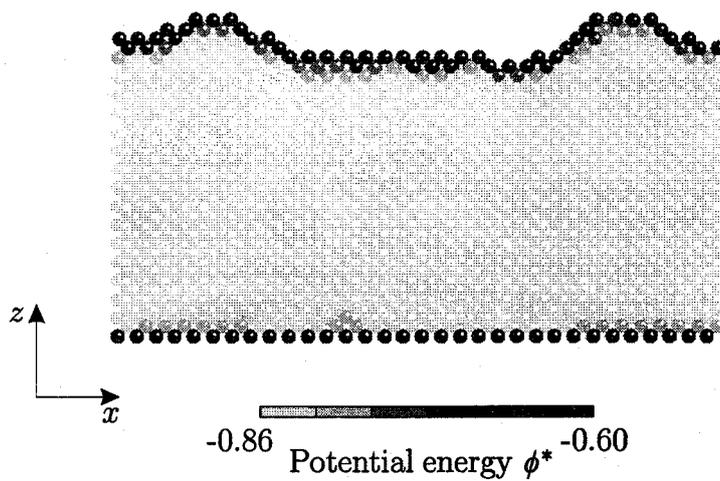
7.6. 冷却による凝固過程

7.6.1. シミュレーション条件

次に、冷却過程における結晶化/非晶質化のシミュレーションを行う。前節で示した加熱過程における条件 H1 に従って、表面の中央部のみが熔融した状態を初期状態とし、はじめの 5000 step は H1 の加熱条件で保持する。その後、2種類の冷却条件 C1 または C2

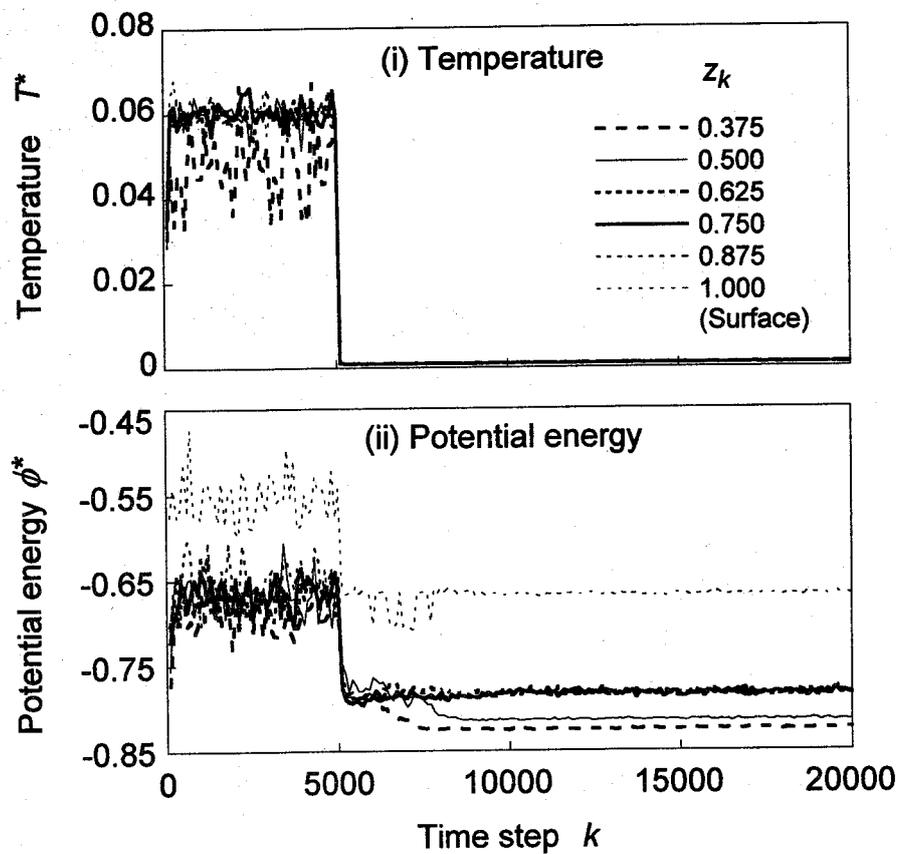


(a) Variation of temperature and potential energy

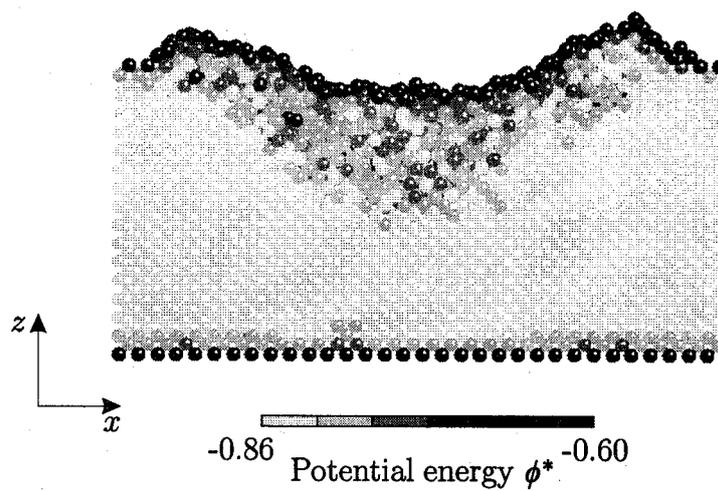


(b) Configuration of atoms

Fig.7.15. Variation of temperature and potential energy and configuration of atoms under condition C1.



(a) Variation of temperature and potential energy



(b) Configuration of atoms

Fig.7.16. Variation of temperature and potential energy and configuration of atoms under condition C2.

を与え、20000 step までの計算を行う。条件 C1 は基板側の温度制御層を $T^*=0.01$ に制御する以外は温度制御を行わないという条件であり、結晶構造を保った基板側から冷却が行われ、液相部は比較的緩やかに冷却される。条件 C2 は系全体の温度を $T^*=0.001$ に強制的に冷却する場合であり、液相部も急冷される。この急冷温度は、3.3 節に示した Fig. 7.8 に基づいて結晶成長の下限界温度以下になるよう決定した。

7.6.2. 結晶化と非晶質化

条件 C1, C2 における結果をそれぞれ Fig. 7.15, 7.16 に示す。これらの図において、Fig. (a), (b) は、Fig. 7.9 中に示した中央線上の各位置での温度とエネルギーの変化を表したものである。ここで z_k は、基板の z 座標を 0, 表面の z 座標を 1.0 としたときの値を表す。すなわち、 $z_k=0.5$ はモデルの中心部を表している。また、冷却過程によって系が平衡状態に達したとみられる 20000 step における原子配列を表したのが Fig.(c) である。図中の原子の濃淡は各原子のポテンシャルエネルギーの値を表す。

条件 C1 では Fig. 7.15(a) にみられるように、溶融した領域 ($z_k=0.5\sim 1.0$) は徐々に冷却され、冷却開始から 5000 step ほど経過した後、一様な温度になる。このとき、ポテンシャルは温度とともに低下していくが、温度が 10000 step までになだらかに変化しているのに対し、ポテンシャルは 7500 step あたりまでに急激に低下している。これは結晶化によるポテンシャルの低下が、温度変化によるものに比べて大きいためであり、この段階で結晶化が起こったことを表している。系全体が一様な温度に達するとポテンシャルも表面を除く領域 ($z_k<0.8$) では同じ値をとる。20000 step での原子配列を見ても完全に結晶化していることが確認できる。

一方、条件 C2 では温度が強制的に $T^*=0.001$ に制御される。このとき、ポテンシャルも瞬間的に低下するが、 $z_k=0.375, 0.500$ の領域では 2 段階になって低下している。5000 step が温度低下によるものであり、それに遅れて起こる低下が結晶化によるものである。この結晶化による低下は、 $z_k>0.5$ の領域では起こらず、Fig. 7.16(b) に示したように、中央表面付近に非晶質の領域が得られる。

7.7. 連続加熱・冷却過程

7.7.1. 加熱・冷却条件

前節までの加熱および冷却過程の結果をふまえて、実際的な非晶質マークの形成、消去過程の近似モデルとして、連続的な加熱・冷却のシミュレーションを行う。温度制御は

	Relaxation	Heating	Cooling	Reheating	Anealing
Heating region		Energy-providing $\Delta e^* = 0.18$	Velocity scaling $T^* = 0.001$	Energy-providing $\Delta e^* = 0.08$	
Substrate	$T^* = 0.01$	$T^* = 0.01$	$T^* = 0.001$	$T^* = 0.01$	$T^* = 0.01$

0 1000 6000 11000 16000 21000

Time step k

Fig.7.17. Temperature-controlling procedure during successive heating and cooling processes.

Fig. 7.17 に示したように、加熱、冷却、再加熱の順に行う。まずはじめに1000 step の緩和計算を行った後、5000 step 間の加熱を行う。ただし、ここでは速度スケール法に代わり、よりレーザ加熱に近い条件としてエネルギー供給法による加熱を行う。加熱は、条件 H1 で用いた加熱領域内の原子に一定のエネルギーを供給するものとする。このときの値は $\Delta E^* = 0.18$ とする。その後の 5000 step では冷却条件 C2 と同様に、系全体を $T^* = 0.001$ に急速冷却する。続く 5000 step の間で再加熱を行うが、ここでは融点は超えないように、供給エネルギーを $\Delta E^* = 0.02$ とする。最後の 5000 step では基板側以外の温度制御は行わず、全体を均一な温度に回復させる。基板温度は急冷過程以外ではいずれも $T^* = 0.001$ とする。

7.7.2. シミュレーション結果

前節と同様に、中央線上の各領域での温度とポテンシャルエネルギーの変化を Fig. 7.18 に示す。加熱過程においては、エネルギー供給とともに温度が上昇し、表面での最高温度はおおよそ $T^* = 0.08$ 程度に達する。また、ポテンシャルエネルギーの変化をみると、表面付近では 3000 step、中央では 4500 step 程度で急激に増加しており、ここで溶融が起こったことがわかる。その後の急速冷却では系全体が一様な温度になるが、ポテンシャルエネルギーは、温度低下による急激な低下が起こった後、中央の領域は 1000 step ほど遅れて結晶化による低下が起こる。表面付近の領域ではそのような低下が起こらず、結晶化が起きていないことがわかる。また、11000 step からの再加熱過程では、温度上昇によってポテ

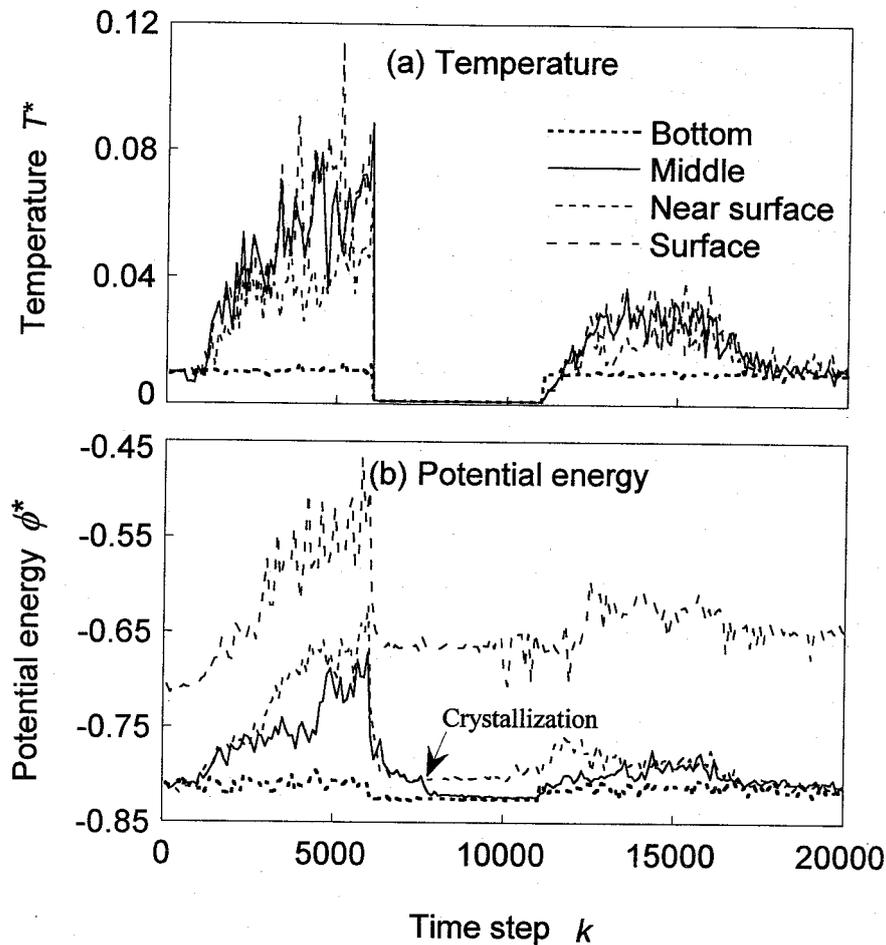


Fig.7.18. Variation of temperature and potential energy during successive heating and cooling processes.

ンシャルが瞬間的に増加する。その後、加熱を終了する 16000 step までに、表面付近と中央の値がほぼ一致し、最終的に温度も一定になると基板も含めて等しい値となる。加熱終了時 (6000 step)、再加熱の開始時 (11000 step) および再加熱終了時 (16000 step) の原子配列を表したのが Fig. 7.19 である。この図から、加熱によって熔融した領域は、急冷によって非晶質化し、再加熱過程中にその非晶質部の結晶化が起こっていることがわかる。

また、Fig. 7.20 は各タイムステップでの原子配列の x - y 平面への投影図であり、表面側から見た図である。この図からも、急冷後の状態では中央部に非晶質の領域がみられるが、Fig.(d) に表した再加熱後の状態ではこの非晶質部が消去されていることが明らかに確認できる。

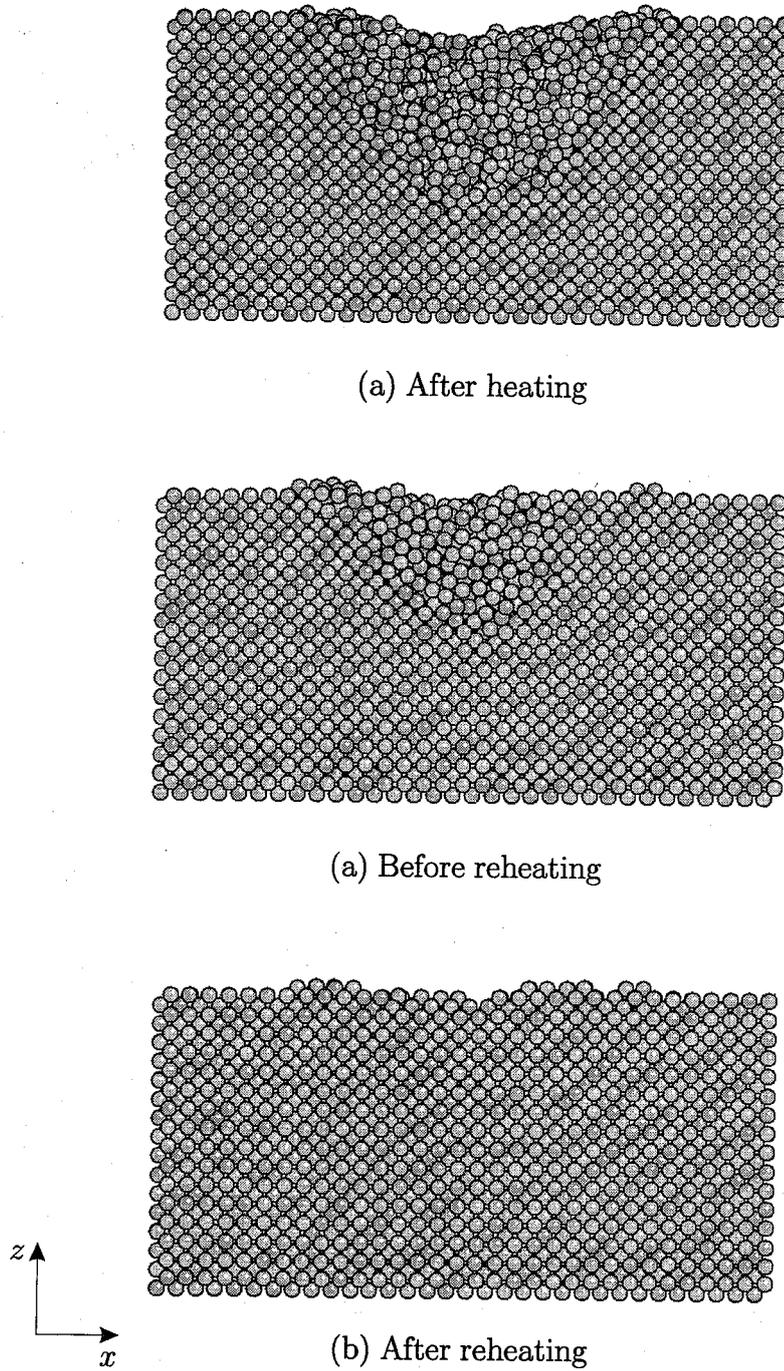


Fig.7.19. Variation of configuration of atoms before and after reheating process.

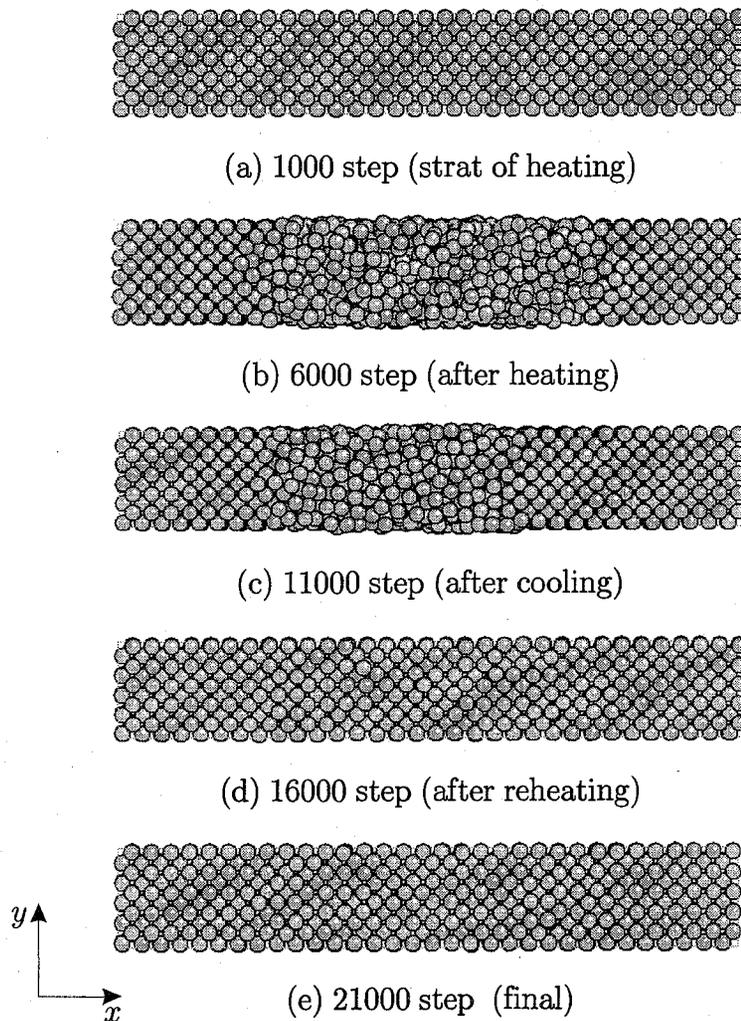


Fig.7.20. Variation of configuration of atoms during successive heating and cooling processes projected on x - y plane.

7.8. エネルギー伝導方程式による計算

7.8.1. 計算モデルと条件

本節では、第6章で説明したエネルギー伝導方程式を用いて、薄膜モデルの溶融・凝固シミュレーションを行う。エネルギー伝導方程式を解くにあたっては、6.5節で述べた Case 1の方法で解く場合、通常の熱伝導解析プログラムをそのまま利用することができることを示した。本節では Fig. 7.21 に示したような2次元差分モデルを用いるが、その差分計算には汎用熱伝導プログラム¹⁹⁾を用いて内部エネルギー E の計算を行う。内部エネルギー

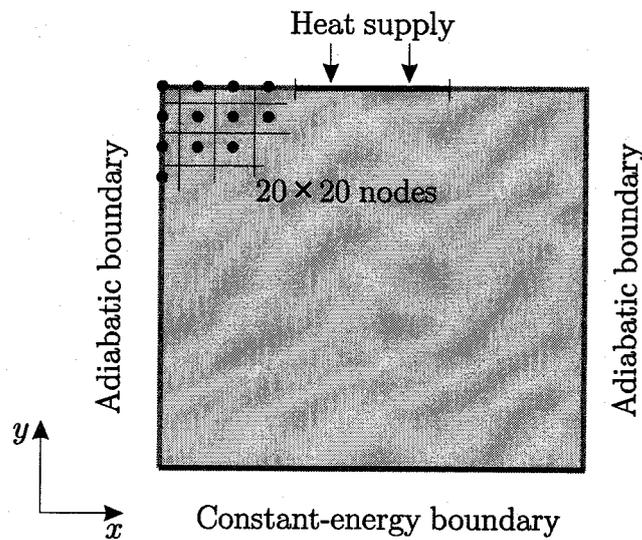


Fig.7.21. Two-dimensional FDM model for melting/solidification simulation by energy conduction equation.

E からポテンシャルエネルギー Φ および温度 T を求める手続きは、6.5 節に示した通りである。

計算モデルの境界条件としては、Fig. 7.21 に示したように、 x 軸方向には断熱境界、 y 方向の下側はエネルギー一定、上側は加熱部分にエネルギー付加条件、それ以外の部分は断熱条件を与える。計算は、初期状態は内部エネルギー $E = -0.20$ の結晶とし、Fig. 7.21 の加熱部分にエネルギーを加えて無次元時間 $\bar{t} = 0.5$ まで加熱する。その後、冷却段階には2種類の条件を与える。条件1としては加熱を停止するだけで冷却は基板側からの冷却のみとする。条件2では、表面からの冷却も行い、急速冷却とする。

7.8.2. シミュレーション結果

まず、条件1におけるシミュレーション結果を示す。Fig. 7.22 は中央表面、中央内部および中央下部の内部エネルギー、ポテンシャルエネルギーおよび温度の変化を表している。中央表面では、加熱開始直後の温度低下から、溶融が起こっていることがわかる。また、冷却過程では無次元時間 $\bar{t} = 1.0$ あたりで温度が上昇している。ここで結晶化が起こっている。Fig. 7.23 はモデル内の相の変化を表している。初期状態では全体が結晶であり、加熱によって上半分が溶融し、冷却するとほぼ全体が結晶化していることがわかる。

条件2での内部エネルギー、ポテンシャルエネルギーおよび温度の変化を Fig. 7.24 に示す。加熱過程は条件1と同じであるが、冷却過程において表面から急激に冷却され、温

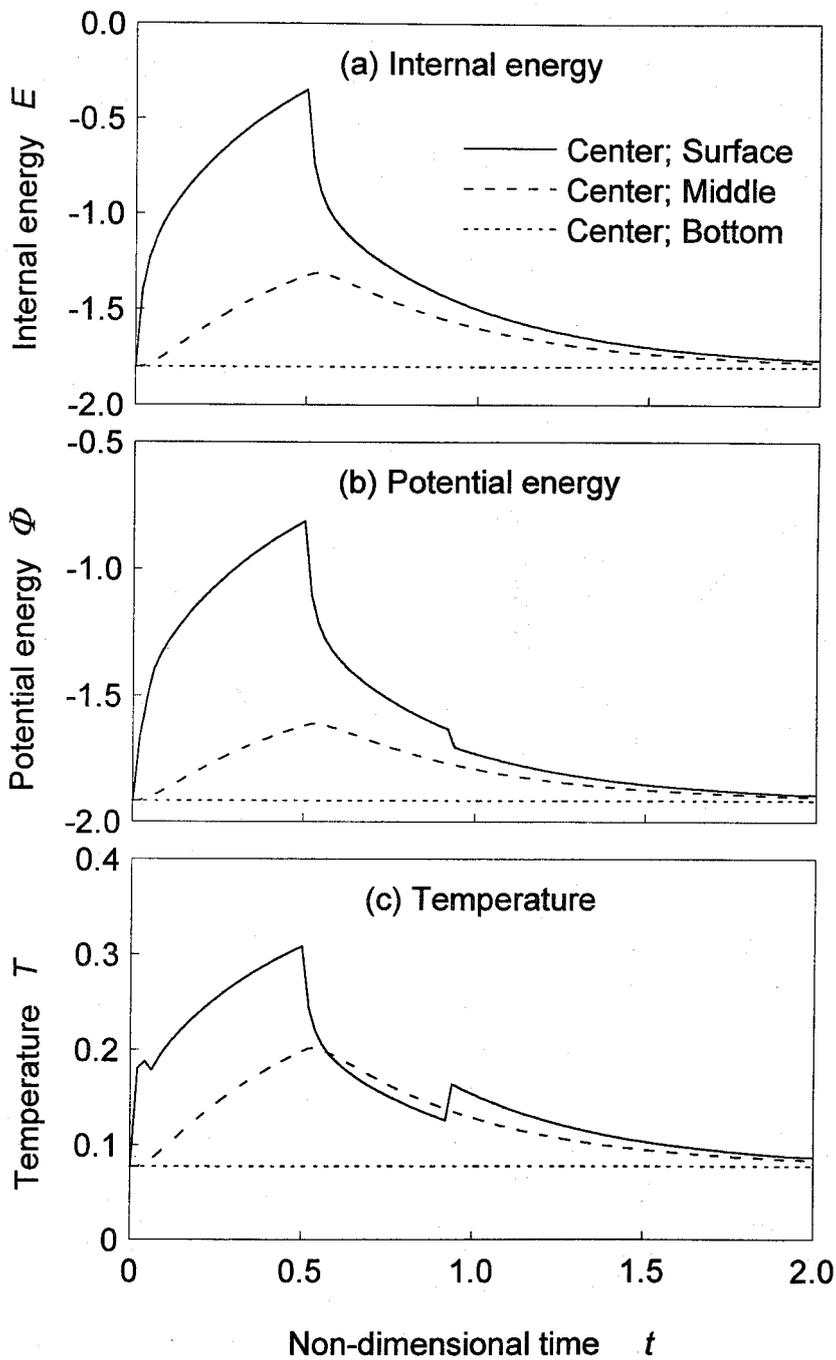


Fig.7.22. Variation of internal energy, potential energy and temperature by energy conduction equation under condition 1.

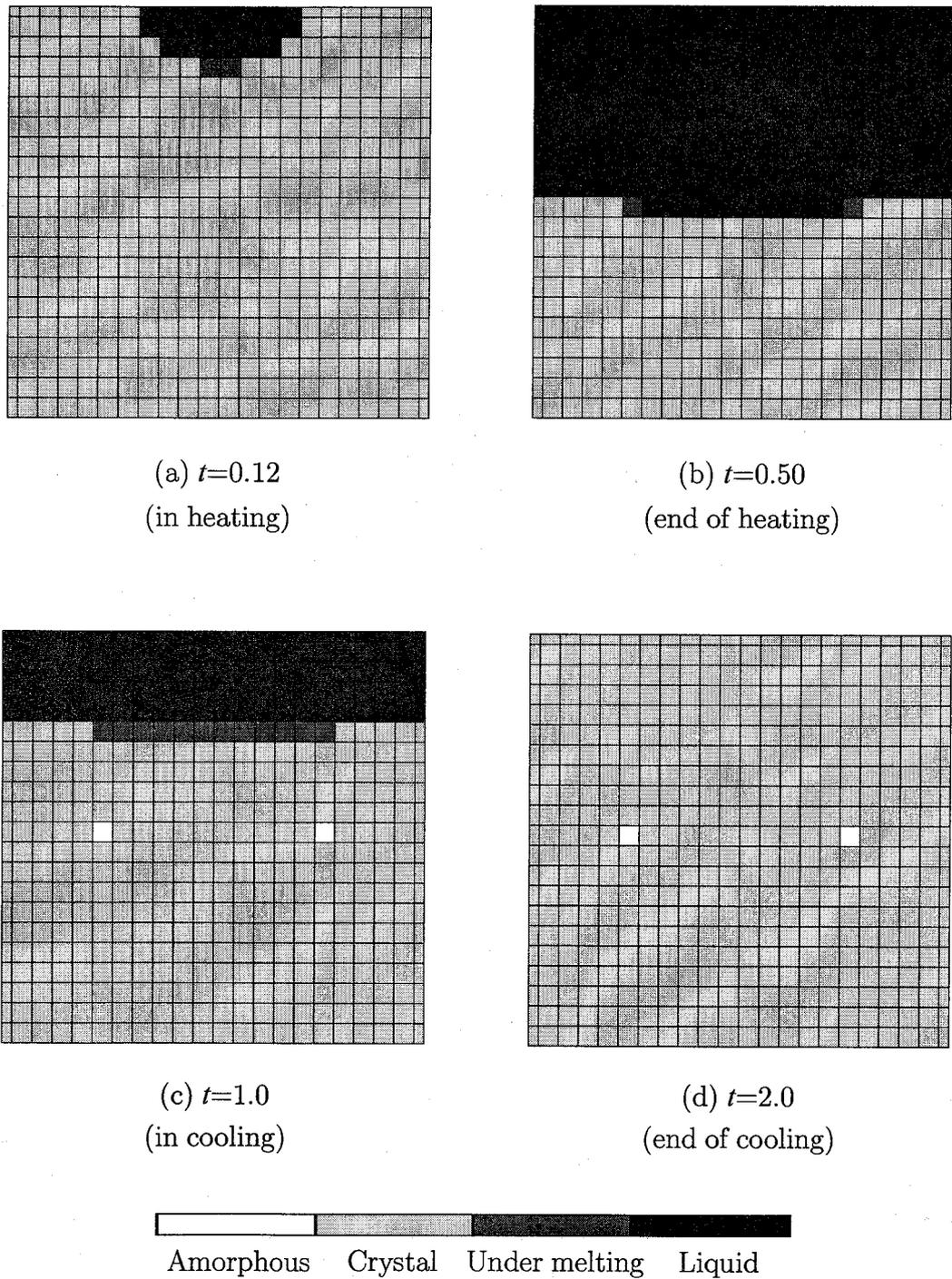


Fig.7.23. Phase transformation during heating and cooling under condition 1.

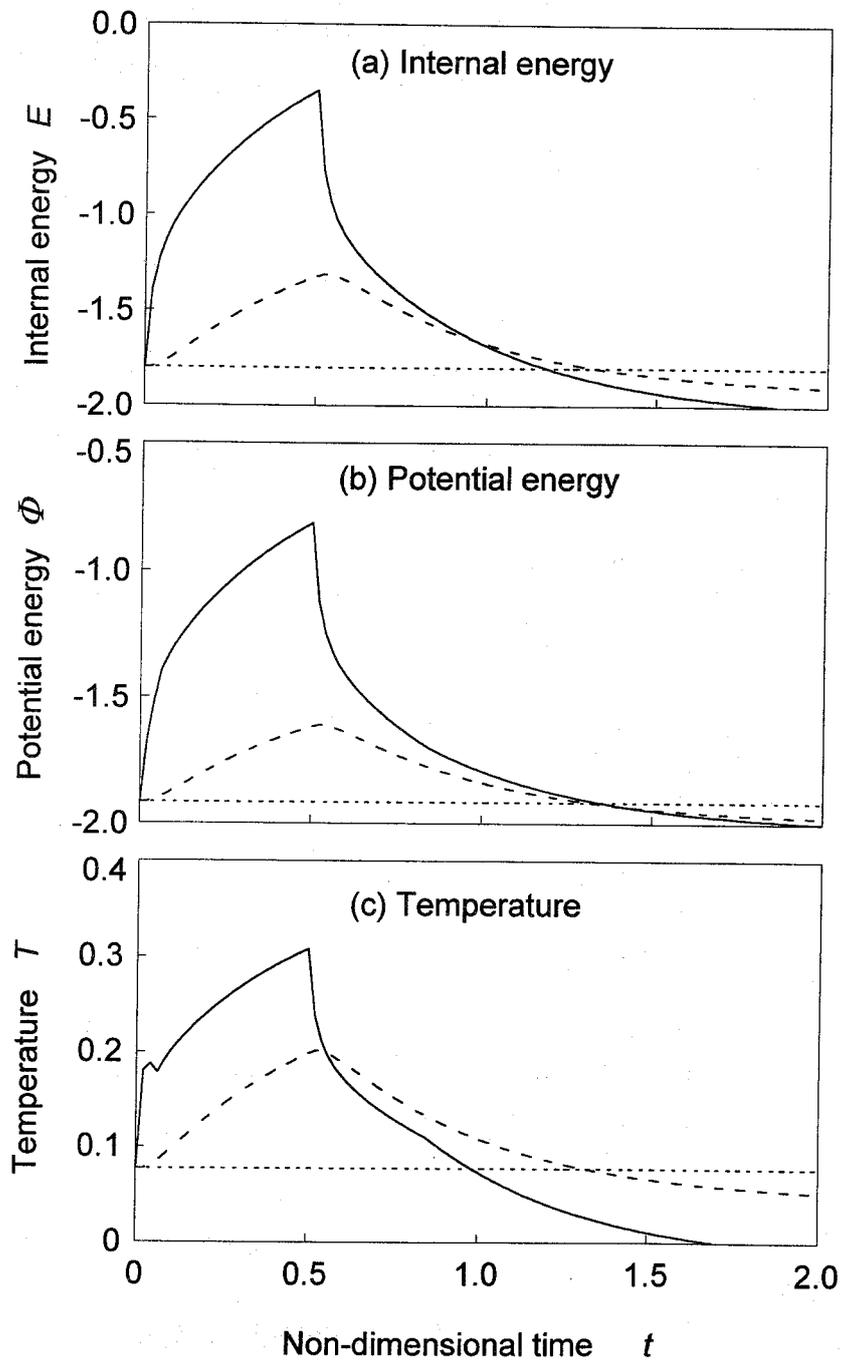


Fig.7.24. Variation of internal energy, potential energy and temperature by energy conduction equation under condition 2.

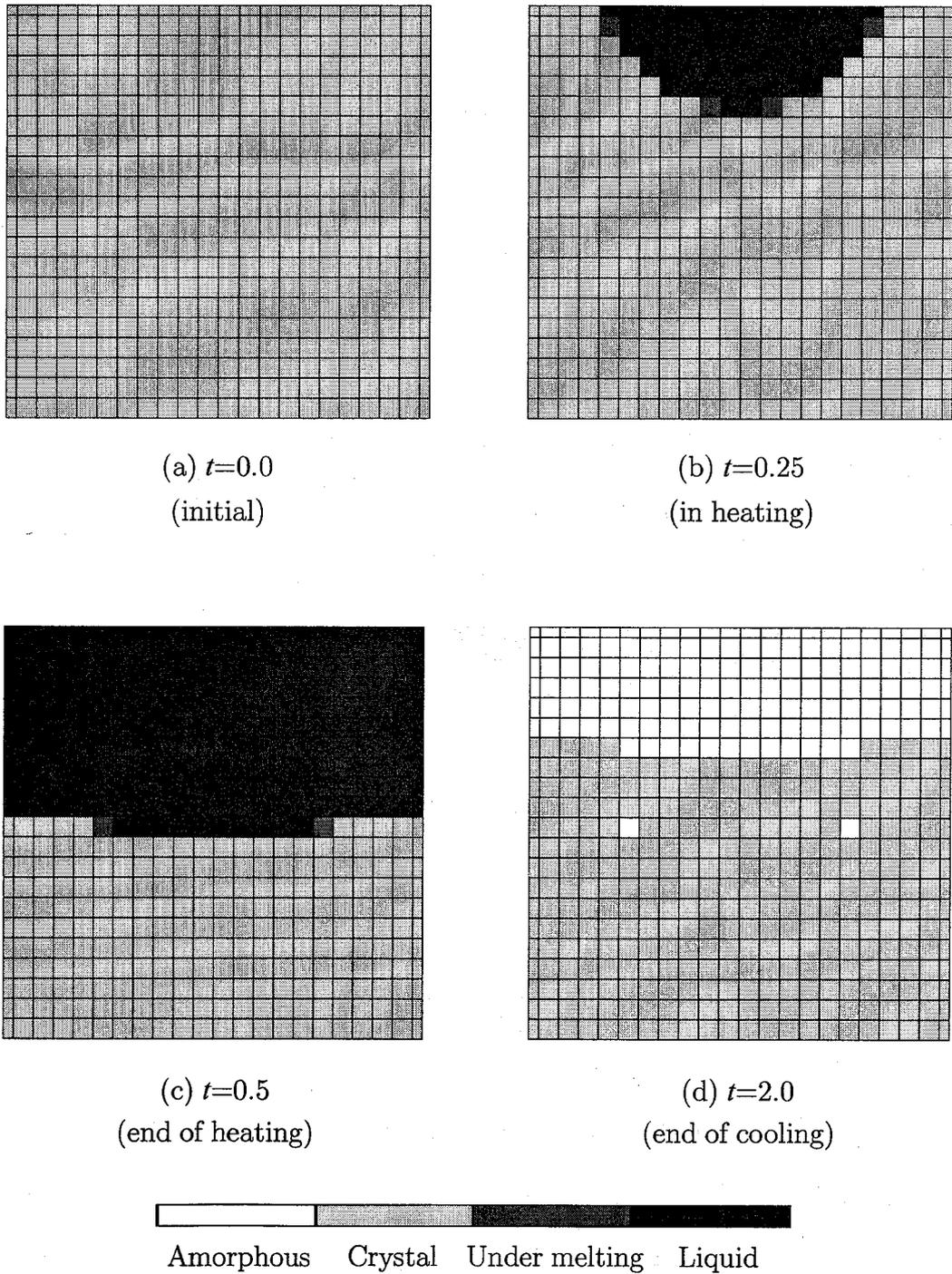


Fig.7.25. Phase transformation during heating and cooling under condition 2.

度、エネルギーともに低下するが、温度変化では、条件 1 で見られたような結晶化を示す温度上昇が見られない。Fig. 7.25 に示したように、冷却過程において、熔融部分の内部側では結晶化するものの、表面側はアモルファスとなることがわかる。

7.9. 結 言

本章では、前章までの分子動力学シミュレーションの実用的な研究への適用例として、薄膜表面の熔融・凝固過程のシミュレーションを行った。前章までの Lennard-Jones ポテンシャルに代わり、FS ポテンシャルを用いて薄膜モデルを与えた。まず凝固時の結晶化速度について検討した結果、バルクの液相からの凝固と結晶に接した液相からの凝固では結晶化速度が大きく異なること、またその温度依存性としては、いずれの場合においても融点付近と極低温域では結晶化が起こらず、中間域ではかなりの高速で結晶化が起こることがわかった。薄膜表面の加熱過程においては、熔融域と結晶域が存在するときには表面に特徴的な凹凸を示す結果が得られた。この要因は表面張力と表面エネルギーのバランスによるものであると考察される。それに続く冷却過程では、徐冷すると結晶化するものの、急冷すると非晶質化することを確認した。またその非晶質部は加熱することによって再結晶化することも確認された。

また、第 6 章で示したエネルギー伝導方程式を薄膜 2 次元モデルに適用して熔融・結晶化/非晶質化のシミュレーションを行い、分子動力学法による結果と同様な結果を得ることができた。分子動力学法による計算では膨大な時間を要することから、分子動力学法に基づいて導かれたエネルギー伝導方程式を用いた計算を行うことは、実用的な解析を行う上ではきわめて有効であるといえる。

本研究では、光ディスクにおける記録・消去を想定し、そこで起こる相変態を原子レベルから模擬することが目的である。急冷による非晶質化はデータの記録過程に相当し、その後の再加熱による非晶質部の結晶化はデータの消去過程に相当する。本研究では、はじめに結晶化に関する基本的な性質をシミュレートした後、その結果に基づいて微視構造を制御するための加熱、冷却温度を設定し、シミュレーションによってそ目的の微視構造が得られることを確認した。この結果は、光ディスクのような実用的な研究への分子動力学法の適用可能性を明らかにしたという面においても大きな意義をもつといえる。

ここで行った分子動力学シミュレーションに関しては、いくつかの課題が挙げられる。まず、ポテンシャル関数に関しては、本研究では FS ポテンシャルの Fe に対するパラメータを用いた。実際の記録膜には合金薄膜が用いられており、その合金に対する原子間ポテン

シャルを定めて用いる必要がある。どのようなポテンシャル関数を用いるかによって結晶化速度などの定量的な結果は著しく変化すると考えられる。しかし、これらの値は実験的に測定することが困難であるため、分子動力学法によるシミュレーションで計算が行われることが期待される。また、加熱方法については、本研究ではエネルギー供給法によって全原子の運動エネルギーに一定のエネルギーが加えられるという方法を用いた。レーザ光の照射によって原子がエネルギーをどのように吸収し、加熱されるかについて検討し、より適当な条件を与える必要がある。これらによって、より実用的な研究への応用が期待される。

第7章の参考文献

1. D. J. Parker, "DVD — the update—", CD-ROM Professional, August (1996), pp. 68-83.
2. 寺尾元康, 太田憲雄, 堀籠信吉, 尾島正啓, "光メモリの基礎" (1990), コロナ社.
3. N. Miyagawa, Y. Gotoh, E. Ohno, K. Nishiuchi and N. Akahira, "Land and Groove Recording for High Track Density", Japan J. Appl. Phys., **32-11B** (1993), pp. 5324-5328.
4. 寺尾元康, "相変化光記録材料", まてりあ, **33-9** (1994), pp. 1159-1167.
5. 赤平信夫, "相変化光記録材料の物性と要求特性", まてりあ, **36-2** (1997), pp. 138-142.
6. 菅谷寿鴻, "書き換えできるDVD", 応用物理, **67-1** (1998), pp. 3-12.
7. 中谷敬子, 北川浩, 中谷彰宏, "分子動力学法による単元系アモルファス金属の微視的空間構造と内部応力の評価", 日本機械学会論文集, A **62-595** (1996), pp. 847-852.
8. M. W. Finnis and J. E. Sinclair, "A Simple Empirical *N*-body Potential for Transition Metals", Philosophical Magazine, A **50-1** (1984), pp. 45-55.
9. E. Ohno, K. Nishiuchi, K. Ishibashi, N. Yamada and N. Akahira, "Multipulse Recording Method for Pulse-Width Modulation Recording on an Erasable Phase Change Optical Disk", Japanese J. Appl. Phys., **30-4** (1991), pp. 677-681.
10. Y. Nakayoshi, Y. Kanemitsu and Y. Masumoto, "Dynamical Aspects of Laser-Induced Phase Transformations in Amorphous GeTe", J. Non-Crystalline Solids, **137& 138** (1991), pp. 1005-1008.
11. J. H. Coombs, A. P. J. M. Jongenelis, W. van Es-Spiekman and B. A. J. Jacobs, "Laser-Induced Crystallization Phenomena in GeTe-Based Alloys. I. Characterization of Nucleation and Growth", J. Appl. Phys., **78-8** (1995), pp. 4906-4917.
12. J. H. Coombs, A. P. J. M. Jongenelis, W. van Es-Spiekman and B. A. J. Jacobs,

- "Laser-Induced Crystallization Phenomena in GeTe-Based Alloys. II. Composition Dependence of Nucleation and Growth", *J. Appl. Phys.*, **78-8** (1995), pp. 4918-4928.
13. A. Onodera, I. Sakamoto, Y. Fujii, N. Mori and S. Sugai, "Structural and Electrical Properties of GeSe and GeTe at High Pressure", *Phys. Rev. B*, **56-13** (1997), pp. 7935-7941.
 14. H. Minemura, H. Andoh, N. Tsuboi, Y. Maeda and Y. Sato, "Three-Dimensional Analysis of Overwritable Phase-Change Optical Disks", *J. Appl. Phys.*, **67-6** (1990), pp. 2731-2735.
 15. G. M. Blom, "Hole Formation in Tellurium Alloy Films during Optical Recording", *J. Appl. Phys.*, **54-11** (1983), pp. 6175-6182
 16. T. R. Anthony and H. E. Cline, "Surface Rippling Induced by Surface-Tension Gradients during Laser Surface Melting and Alloying", *J. Appl. Phys.*, **48-9** (1977), pp. 3888-3894.
 17. H. E. Cline, "Surface Rippling Induced in Thin Films by a Scanning Laser", *J. Appl. Phys.*, **52-1** (1981), pp. 443-448.
 18. M. J. P. Nijmeijer, A. F. Bakker and C. Bruin, "A Molecular Dynamics Simulation of the Lennard-Jones Liquid-Vapor Interface", *J. Chem. Phys.*, **89-6** (1988), pp. 3789-3792.
 19. 小竹進, 土方邦夫, "パソコンで解く熱と流れ" (1988), 丸善.

第8章. 結 論

8.1. 本論文の結論

相変態は、古くから多くの分野で研究の対象とされてきた現象であるが、いまだに未知の要素を残している。あらゆる物体は原子から構成されており、またあらゆる現象は原子の運動によって引き起こされているということから、本研究では分子動力学法を用いて微視的な面から相変態へのアプローチを試みた。一方、これまで用いられてきた熱伝導方程式や連続体理論などは、実験値とよく一致することから、実用的な研究分野ではきわめて広く用いられており、今後もさらに発展していくものと考えられる。原子から構成された物体が、我々の目には連続体であるように見えるのと同様に、計算力学においても分子動力学による計算結果を広い領域、長い時間で平均すると連続体理論と一致することが期待される。このような考えの下で、本論文では、分子動力学法による相変態シミュレーションを行い、原子レベルでの解析を行いつつ、巨視的熱伝導や熱応力との比較を行った。また、熱伝導と相変態に関しては、分子動力学計算の結果に基づいたエネルギー伝導方程式による溶融・凝固過程のシミュレーションを行った。ここで各々について総括し、今後への課題と展望とともに本論文の結論とする。

第1章では、相変態に関する研究の重要性を説明するとともに、熱力学、変態・熱・力学、分子動力学などの分野における研究の歴史について述べ、本研究の位置づけを明確にした。また、第2章では、本研究で主要な役割を占める分子動力学法のうち、特に具体的に用いる手法について説明した。原子の運動を解くことによって、温度、圧力の他、多くの熱物性値、機械的性質などを得ることができることを説明した。第一原理分子動力学法やEAMポテンシャルなどによって、正確な原子間相互作用を考慮しようとする試みがなされることが多くなってきているが、Lennard-Jonesポテンシャルのような単純なポテンシャル関数を用いても、着目する現象に対する基礎的な知見を得る目的では十分に有効であることを説明した。

第3章では、均質なモデルを用いて溶融・凝固に関する基礎的なシミュレーションを行い、密度、ポテンシャルエネルギー、内部エネルギー、融点などの温度・圧力依存性など

について考察した。融点は圧力によって大きく変化するが、融解が起こる限界状態は、ポテンシャルエネルギーで表すと、ほぼ一定の値で決定されることを示した。また、加熱・冷却のシミュレーションでは、エネルギー供給法を用いることによって変態潜熱が温度変化に及ぼす影響を明確にした。そこでは、溶融時には温度が減少し、結晶化時には温度が上昇することを示した。変態潜熱は、相変態を扱う問題では大きな役割を果たし、無視することはできない。従来の速度スケール法による加熱では、この条件が再現できていなかった。したがって、ここで用いたエネルギー供給法の有効性が示されたといえる。さらに、結晶化の場合には冷却速度の影響を大きく受け、急冷した場合には結晶化が起こらず、非晶質化することを示した。

第4章では、モデルの一部分を加熱することによって生じる熱伝導に関するシミュレーションを行った。まず、定常的なエネルギーの流れに関して、巨視的熱力学において経験的に用いられている Fourier の法則が、原子レベルでの熱伝導においても成り立つことを確認した。このように、経験的に用いられている数式や法則の検証を行い、その物理的裏付けを行うことは、分子動力学法を用いたシミュレーションの重要な役割のひとつである。それに続く非定常な熱伝導過程のシミュレーションでは、速度スケール法とエネルギー供給法の2つの方法を用いた。速度スケール法では、温度が正確に設定できるのに対し、エネルギー供給法では加熱条件の設定がやや難しく、試行錯誤によって最適な条件を求めた結果を示した。しかし、そこで得られる結果には変態潜熱の影響が現れ、溶融時にはやはり温度が上昇するということを確認することができた。また、固液界面の移動に着目すると、エネルギー供給法の方が安定した移動速度を与えることがわかった。以上のようなことから、第3章と同じく、加熱方法としてはエネルギー供給法の方が相変態を扱う場合には適切であると考えられる。さらに、熱応力についての考察も行い、系内に温度勾配が存在するときには、それに応じた熱応力が発生することを示した。そこでは高温部に圧縮、低温部に引張りの応力が得られ、溶融した部分では応力が0となるなど、巨視的熱応力と同じ傾向を表すことが確認された。

第5章では、固相変態の例として、fcc と hcp に圧縮及び引張りの応力を負荷したときに起こる構造相変態のシミュレーションを行った。第3章および第4章では温度が中心であったのに対し、この章では固体における応力を中心とした変態に注目した。計算を行う前に、結晶学的な予測を行い、その検証を行うという形でシミュレーションを行った。全体としては、ほぼ予測通りの構造変態が起こったといえることができるが、その過程では、原子の複雑な運動やすべり面の発生など、分子動力学法でなくては再現できない結果を得ることができた。これらの詳細な変化については、予め予測することは困難であり、分子

動力学法によるシミュレーションが計算機実験と呼ばれる所以であり、相変態に関する研究は、その利点を生かすことができる例のひとつである。変態が起こる限界応力は温度によって大きく異なるが、ひずみなどの幾何学的条件がある限界状態に達したときに変態が起こることが確認された。すなわち、第3章の溶融・凝固の場合と同様に相変態では応力や温度のような連続体的値よりも（分子動学的にも定義されてはいるが）、原子の相対位置またはそれによって直接表されるポテンシャルエネルギーを用いて状態を表すことが重要であると考えられる。

第6章では、分子動力学法による熱伝導シミュレーションの結果と、現象論的熱伝導を表す熱伝導方程式の比較を行った。等価比熱法によって潜熱の効果を考慮した熱伝導方程式の数値解と、分子動力学法による結果は、Fourier 数という無次元時間を用いて比較するとかなりよい一致を見せることが確認された。しかし、エネルギー供給法による分子動力学シミュレーションの結果で得られたような、溶融時に温度が低下するという現象は再現できない。そこで、温度をパラメータとするのではなく、内部エネルギーをパラメータとし、ポテンシャルエネルギーによって溶融時の変化を表現する手法をエネルギー伝導方程式として表現し、計算を行った。その結果、溶融時の温度低下を再現することができた。また、相変態が起こらない場合は、この式は通常の熱伝導方程式と同じ結果を表すことから、熱伝導問題に広く適用できる可能性が認められる。一方、溶融時には温度は低下するよりもむしろ一定温度に保たれるという、等価比熱法などによる結果の方が実験結果にはよく一致する。この点に関しては、エネルギー伝導方程式の数値解に対して、節点個々の値をみると温度低下が起こるものの、いくつかの節点の平均値をとると一定値に近づくことも確認した。これは、ミクロとマクロをつなぐ考察のひとつとして重要な結果であると言える。

第7章では、実際的な問題への適用例として、相変化型光ディスクの記録過程に注目し、そのモデルとして薄膜表面の溶融・凝固シミュレーションを行った。加熱による表面の溶融では、表面形状に凹凸が現れた。その原因については表面張力の影響が考えられ、連続体的観点から計算した結果と比較してよい一致が見られた。冷却過程では、はじめに結晶状態であった薄膜上に、溶融・急冷することによってアモルファスの領域が得られることを示した。また、そのアモルファス部分は再加熱することによって結晶化し、もとの結晶薄膜に回復することを示した。この結果は、これまで実用的な問題への適用は困難と考えられてきた分子動力学法に対して、ここで挙げた相変化型光ディスクの例のように、分子動力学法による研究と工学的な製品開発の研究分野で応用されることの可能性を示したと

いうことができる。

8.2. 将来への展望

計算機の高速化や、工学的な要求の高まりから、今後はさらに広い分野において、分子動力学法が活用され、原子レベルでのシミュレーションがさらに急速に広がることは間違いない。そのためには、現実的な問題への適用が必要であることは否めない。分子動力学法のもつ役割として、

- ・原子モデルによるシミュレーションによって現象の機構解明を行う
- ・数原子オーダーの現象を直接シミュレートする
- ・未知の材料の物性を予測する

などが挙げられる。あらゆる物体は原子から構成されているという事実から考えると、それを忠実に再現する分子動力学法は、物事を本質的にとらえるには最良の方法であり、ここに挙げたほかにも様々な目的での利用が可能である。

また、従来から用いられている連続体理論との対応についての検証も重要である。微視的構造を変数として取り込んだ連続体理論や、分子動力学モデルと有限要素モデルを結合した解析なども盛んに行われており、分子動力学法単独で行うよりも広い応用性が期待される。本研究では、ミクロな領域とマクロな領域をつなぐひとつの例として、内部エネルギーとポテンシャルエネルギーといった分子動力学的考えに基づいたエネルギー伝導方程式を提案した。とはいえ、この式には多くの問題が残されており、溶融・凝固以外の相変態への適用、応力解析との対応などは今後の重要な課題である。しかし本論文が、ミクロやマクロという視点の違いにとらわれず、変態・熱・力学理論を本質的な観点からとらえるという大きな目的の第一歩となることを期待して、本論文の結びとする。

公表論文等

学術論文

1. 上原拓也, 井上達雄, "日本刀の焼入れにおける焼刃土の効果", 材料, 44-498 (1995), pp. 309-315.
2. T. Inoue and T. Uehara, "The Japanese Sword: Computer Simulation of Quenching Process", Proc. Int. Symp. on Phase Transformations during the Thermal/Mechanical Processing of Steel (1995), pp. 373-385.
3. T. Inoue, H. Inoue, T. Uehara, F. Ikuta, K. Arimoto and T. Igari, "Simulation and Experimental Verification of Induction Hardening Process for Some Kinds of Steel", Proc. 2nd Int. Conf. on Quenching and the Control of Distortion (1996), pp. 55-62.
4. 上原拓也, 井上達雄, "溶融・凝固過程における相変態, 温度および応力の分子動力学シミュレーション", 日本機械学会論文集 (A 編), 63-614 (1997), pp. 2135-2141.
5. 上原拓也, 井上達雄, "薄膜表面加熱による微視構造の変化", 第3回分子動力学シンポジウム講演論文集 (1997), pp. 1-6.
6. T. Uehara and T. Inoue, "Molecular Dynamics Simulation of Heat Conduction and Thermal Stress in Relation with Continuum Mechanics", Materials Science Research International, 4-1 (1998), pp. 45-52.
7. 上原拓也, 井上達雄, "薄膜の溶融・凝固過程における表面形状と微視構造変化の分子動力学シミュレーション", 日本機械学会論文集 (A 編), 64-626 (1998), 掲載予定.
8. T. Inoue and T. Uehara, "Molecular Dynamics Simulation of Melting/Solidification and Induced Stresses", Proc. IUTAM Symp. on Variation of Domain and Free Boundary Problems in Solid Mechanics (1998), in print.
9. T. Inoue and T. Uehara, "Phase Transformation and Related Thermo-Mechanical Behaviour — A Molecular Dynamics Approach", Proc. 3rd European Mechanics of Materials Conference (1998), in print.

発表論文等

1. 上原拓也, 井上達雄, "日本刀の焼入れ過程に及ぼす焼刃土の効果", 第43期日本材料学会学術講演会講演論文集 (1994.5), pp. 153-154.
2. T. Inoue and T. Uehara, "The Japanese Sword — Metallo-Thermo-Mechanical Simulation of Quenching Process —", Abst. 7th Int. Conf. on Mechanical Behaviour of Materials (1995.6), pp. 489-490.
3. T. Inoue, T. Uehara and Y. Nakano, "Metallo-Thermo-Mechanical Simulation of Quenching and Tempering of Japanese Sword", Proc. 5th Int. Symp. on Plasticity and Its Current Applications, (1995.7), pp. 697-700.
4. 上原拓也, 井上達雄, "分子動力学法による金属の溶融・凝固シミュレーション", 第19回NCPシンポジウム論文集 (1995.12), pp. 63-66.
5. T. Uehara and T. Inoue, "Molecular Dynamics Simulation of Heat Conduction and Thermal Stress Associated with Melting and Solidification", Abst. XIXth Int. Cong. Theoretical and Applied Mechanics (1996.8), p. 350.
6. 上原拓也, 井上達雄, "移動境界問題における熱応力の分子動力学シミュレーション", 平成8年度日本機械学会材料力学部門講演会講演論文集 (1996.10), pp. 235-236.
7. 井上弘之, 井上達雄, 上原拓也, 有本享三, 生田文昭, "高周波焼入れ時の変形と残留応力における材料特性依存性へのシミュレーションによるアプローチ", 平成8年度日本機械学会材料力学部門講演会講演論文集 (1996.10), pp. 287-288.
8. 上原拓也, 井上達雄, "溶融・凝固と微視的熱応力の分子動力学シミュレーション", 第4回メゾ材料シンポジウム講演要旨集 (1996.11), pp. 89-90.
9. 上原拓也, 井上達雄, "溶融・凝固過程における相変態, 温度および応力の分子動力学シミュレーション", 第72期日本機械学会関西支部講演会講演論文集 (1997.3), pp. 3.21-3.22.
10. 上原拓也, 井上達雄, "溶融・凝固と熱伝導過程の微視的および巨視的シミュレーション", 第46期日本材料学会学術講演会講演論文集 (1997.5), pp. 63-64.
11. T. Uehara and T. Inoue, "Molecular Dynamics Simulation of Materio-Thermo-Mechanical Fields in Phase Transformation Process", Proc. Int. Conf. on Materials and Mechanics '97 (1997.7), pp. 431-432.

12. T. Inoue, T. Uehara, H. Ikuta and I. Miyata, "The Japanese Sword — Heat Treatment Process Simulation Incorporating Phase Transformation", Proc. Int. Conf. on Materials and Mechanics '97 (1997.7), pp. 137-142.
13. 上原拓也, 井上達雄, "分子動力学法による加熱・冷却過程における相変態シミュレーション", 日本材料学会第11回材料データベース研究分科会講演資料 (1997.12).
14. 上原拓也, 井上達雄, "薄膜における溶融・凝固の分子動力学シミュレーション — 相変化型光ディスクの記録メカニズムについて —", 日本学術振興会製鋼第19委員会凝固プロセス研究会提出資料 (1998.1).
15. 金澤由紀子, 上原拓也, 井上達雄, "分子動力学法による fcc-hcp 相変態に及ぼす応力と温度の影響に関する研究", 第47期日本材料学会学術講演会講演論文集 (1998.5), pp. 95-96.
16. 上原拓也, "溶融・凝固と固相変態の分子動力学シミュレーション", 第2回分子シミュレーション夏の学校講演資料 (1998.8).
17. 上原拓也, 井上達雄, "分子動力学シミュレーションに基づく相変態の熱・力学の微視的考察", 第76期日本機械学会全国大会講演論文集, Vol. I (1998.10), pp. 219-220.

謝 辞

本研究は、京都大学大学院エネルギー科学研究科井上研究室において行われた研究成果をまとめたものであります。筆者が1993年に本研究室に配属された当時は工学部機械工学科、翌1994年からの2年間は工学研究科エネルギー応用工学専攻、そして1996年からは新設されたエネルギー科学研究科エネルギー変換科学専攻と、大学の改組に伴うめまぐるしい環境の変化の中、井上達雄教授には一貫して懇切にご指導戴くとともに、激励の言葉も数多く戴きました。ここに心から感謝申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、京都大学エネルギー科学研究科 松本英治教授、京都大学工学研究科 牧野俊郎教授には多くの有益なご助言を戴きました。深く感謝の意を表します。

また、本論文の完成に至るまでの間には、京都大学エネルギー科学研究科 星出敏彦助教授、今谷勝次助教授、堤三佳助手（現愛媛大学工学部）には数多くのご助言、ご指導を戴きました。筆者が当研究室に配属された当時に在籍された水野衛助手（現名古屋大学工学研究科）、博士課程に在籍された佐久間淳氏（現山口大学工学部）には研究の進め方に関するご助言を戴きました。また、当研究室修士課程 金澤由紀子君（現三菱電機）、上原秀和君には計算の一部を担当して戴き、同博士課程 飯塚高志君とは分子動力学に関して多くの議論をもつなど、当研究室の学生諸君には多くの協力を受けました。皆さんの協力がなくては本論文の完成はなかったものと思われまふ。深く感謝いたします。

さらには、全くの初心者として分子動力学シミュレーションを初めて以来、日本材料学会および日本機械学会等の主催の下で行われた学術講演会、シンポジウムなどでは多くの先生方から有意義な情報を得ることができました。また、筆者の浅才なる発表に対しても有意義な、ときに厳しいご指摘、ご意見を戴きました。相変化型光ディスクに関しては、日立製作所中央研究所ストレージ研究部の井村亮氏、寺尾元康氏には貴重な情報を提供して戴きました。これらのすべてが本研究の遂行には不可欠なものであり、関係者各位に改めて感謝の意を表すとともに、今後引き続きご指導、ご鞭撻をお願いしたいと思います。

最後に、筆者の長い学生生活に対し、経済的援助はもとより、精神的面においても常に温かく見守り、励まし続けてくれた両親に対し、この場を借りて心から感謝の気持ちを伝えたいと思います。

1998年9月

上原拓也