

# 分子動力学法による Fe と Cu の融解の指標に関する検討

藤田 和孝\* 渡邊 匡史\*\* 弘中 良† 大木 順司††  
服部 勝己‡ Mahadevan Khantha¶ Vasek Vitek¶

## Study on Melting Index Using Molecular Dynamics Simulation of Cu and Fe Single Component Systems

by

Kazutaka FUJITA\*, Masashi WATANABE\*\*, Ryou HIRONAKA†, Jyunji OHGI††,  
Katsumi HATTORI‡, Mahadevan KHANTHA¶, Vasek VITEK¶

\* Department of Mechanical Engineering, Ube National College of Technology,  
Tokiwadai, Ube 755-8555, Japan

\*\* Advanced Course student, Ube National College of Technology,  
Tokiwadai, Ube 755-8555, Japan

† Asanohaguruma kousakusyo Ltd. ,  
Higasiikejiri, Osaka-Sayama 589-0004, Japan

†† Faculty of Engineering, University of Yamaguchi,  
Tokiwadai 2557, Ube 755-8611, Japan

‡ Department of General Education, Ube National College of Technology

¶ Department of Materials Science and Engineering, University of Pennsylvania,  
Philadelphia, Pennsylvania 19104, USA

**Abstract:** Molecular dynamic simulations were carried out to study the melting indexes using single component atomic systems (Cu and Fe) under the constant pressure condition. As all the indexes (the three dimensional view of atomic structures, the values of the enthalpy and the volume, the slope of the mean square displacement, the distribution of the radial distribution function, and the rate of Voronoi polyhedrons), which were studied on meltings, showed clear changes just before and after meltings, these indexes could be used for the decision of meltings or not.

**Key words:** Molecular Dynamics, Simulation, Amorphous, Melting, Glass, Voronoi Polyhedron, Enthalpy, Mean Square Displacement, Radial Distribution Function.

### 1 緒 言

近年の計算機性能の飛躍的な向上に伴い、コンピュータシミュレーションを用いた現象の解明はある程度の成果を収めつつある。特に、原子・分子レベルのミクロな世界においては、実験および解析困難な対象が数多く存在するため、計算機の中で現実の世界をある程度モデル化した計算モデルを駆使し、現象を解釈説明する事で理解を深める方法が有効と言える。

コンピュータシミュレーションの一つの手法として分子動力学 (Molecular Dynamics; MD) 法<sup>1)</sup>が知られている。ここでは parrinello-Rahman のアルゴリズム<sup>2)</sup>を用いた圧力一定の MD 法を使い、432 個の Fe 原子と 500 個の Cu 原子の各単元素結晶を融解させる過程の原子レベルシミュレーションを行い、融解の指標に

ついて、平均二乗変位、3次元観察、エンタルピ、原子体積、動径分布関数、ポロノイ多面体率を対象に検討した。

### 2. 分子動力学法の概要

#### 分子動力学法とは

分子動力学法では、系を構成する全ての原子や分子についてニュートンの運動方程式をたて、これを数値積分し、時々刻々の原子や分子の位置や速度を求め、これを解析して所要の量を計算して、系のマクロな性質、系の起こす現象の特徴を調べることができるシミュレーション方法である。

#### 2.1 原子の運動の求め方

原子  $i$  に作用する力  $\mathbf{F}_i$  に基づき、ニュートンの運動の第 2 法則により加速度  $\mathbf{a}_i$  を求め、これを解いて、原子の運動を求める。

他の原子から力を受けながら運動する  $N$  個の原子か

(1998 年 9 月 24 日受理)

\* 宇部工業高等専門学校機械工学科

\*\* 宇部工業高等専門学校専攻科学生

† 株式会社浅野歯車工作所

†† 山口大学工学部機械工学科

‡ 宇部工業高等専門学校一般科

¶ ペンシルバニア大学材料科学工学科

らなる質点系, このような体系が本研究で取り扱う対象である. 原子は同種でなくてもよいが, 式を複雑にするだけなので, 質量  $m$  の同種原子とする. 原子  $i$  の受ける力を  $\mathbf{F}_i$  とし, 原子  $i$  の位置を  $\mathbf{r}_i$  とすると, 運動方程式は

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m}, \quad i=1,2,\dots,N \quad (1)$$

で表される.  $\mathbf{F}_i$  は原子  $i$  のポテンシャルを  $\mathbf{r}_i$  で微分することにより計算される. ここでポテンシャルは Finnis-Sinclair (F-S) ポテンシャル<sup>3) 4)</sup>を用いた. F-S ポテンシャルで用いられているパラメータは, 実験で得られている弾性率, 擬集エネルギーなどと適合するように決定されている.

数値積分法は, 時間刻みを十分小さくとると, 極めて高い精度がえられるとされるギアの予測子-修正子法 (4 次精度)<sup>5)</sup>を用いた.

## 2.2 周期境界条件

熱力学的平衡状態にある均質な物質のシュミレーションを実施し, 統計熱力学的関係からその性質を求めるには, 原子数 100 万といえども立体にすれば 1 辺 100 原子にしかすぎず, これをシュミレーションしても, 表面の存在効果が大きすぎるので, バルクの性質を計算するには十分ではない. そこでこの問題に対して, 周期境界条件が適用される.

$N$  個の原子が一辺  $L$  の立方体の容器内で運動していると考える. 空間に固定した座標系に関する各原子は弾性的にはね返されるので, 原子の運動範囲は

$$0 \leq X_i, Y_i, Z_i \leq L$$

である. この場合, 原子は他の原子以外に, この壁からも力を受ける. このように, 弾性壁によって原子の運動を容器内に制限する条件を固体弾性壁の境界条件と呼ぶ. 周期境界条件では, 原子は壁から力を受けることなく, そのまま容器の外に出てしまい, 対面の壁の相対する位置から同じ速度で同種の原子が入ってくるとする. この状況を 2 次元平面内の運動について示すと Fig.1 のようになる. 中央の立方体を, 注目する体系とし, この立方体を基本セルと呼ぶ. また他の前後, 左右, 上下に積み重ねた基本セル以外のセルをイメージセルとよぶことにする. Fig.1 に示したように, 基本セル内の原子の運動がすべてのイメージセルで繰り返されているので, 基本セルからとび出した原子は相対する壁から入ってくることになる.

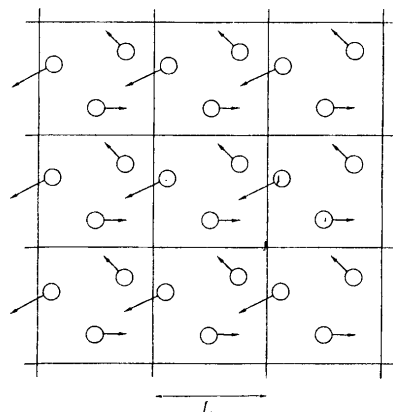


Fig.1 Schematic illustration of atom movement in unit cells under periodic boundary condition.

## 2.3 Parinello - Rahman のアルゴリズム

Parinello と Rahman は, 基本セルを表わす 3 方向のベクトルを変化させて異方性のある物質に対しても圧力一定のシミュレーションが行える方法を開発している<sup>2)</sup>. すなわち, Fig.2 に示した基本セルを表わすマトリックス  $\mathbf{h} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$  と, 原子の実座標位置  $\mathbf{r}$  をマトリックス  $\mathbf{h}$  で規格化した内部相対座標  $\mathbf{s}_i$  ( $\mathbf{r}_i = \mathbf{h}\mathbf{s}_i$ ) に対する運動に関して, 下式 (2) のラグランジェの方程式をたて, それから,  $\mathbf{s}_i$  と  $\mathbf{h}$  の運動方程式 (3), (4) を導いた.

$$L = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i \dot{\mathbf{s}}_i^t \mathbf{G} \dot{\mathbf{s}}_i - \sum_i^N \sum_{j>i}^N \Phi(r_{ij}) + \frac{W}{2} \text{Tr}[\mathbf{h}^t \dot{\mathbf{h}}] - PV \quad (2)$$

$$\ddot{\mathbf{s}}_i = - \sum_{j \neq i} m_j \left( \frac{\partial \Phi}{\partial r_{ij}} \right) \frac{1}{r_{ij}} (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j) - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{s}}_i \quad (3)$$

$$W \ddot{\mathbf{h}} = (\boldsymbol{\pi} - P) \boldsymbol{\sigma} \quad (4)$$

ここで,  $m$  は原子質量,  $\mathbf{G}$  は  $\mathbf{h}^t \mathbf{h}$ ,  $\Phi$  は原子間ポテンシャルである. 式 (2) の右辺第一項の  $\frac{1}{2} \sum_i^N m_i \dot{\mathbf{s}}_i^t \mathbf{G} \dot{\mathbf{s}}_i$  は原子の運動エネルギー, 第二項の  $\sum_i^N \sum_{j>i}^N \Phi(r_{ij})$  は原子のポテンシャルエネルギーを表している. また, 第三項の  $\frac{W}{2} \text{Tr}[\mathbf{h}^t \dot{\mathbf{h}}]$  は基本セルの運動エネルギー, 第四項の  $PV$  は基本セルのポテンシャルエネルギーを表している. 式 (4) の  $\boldsymbol{\pi}$  は内部応力,  $P$  は外部圧力,  $\boldsymbol{\sigma}$  は  $V(\mathbf{h}^t)^{-1}$ ,  $W$  は質量の次元をもったパラメータ (基本セルの質量で, 内部応力  $\boldsymbol{\pi}$  と設定圧力値  $P$  がつり合った後は物理的意味はない) を表している.

この基本セルの運動方程式は、式 (3) の  $G^{-1}\dot{G}s_i$  に影響している。そして、この  $\pi$  が  $P$  より小さくなれば右辺は負になり、 $\dot{h}$  も負となって基本セルの体積が小さくなって、 $\pi$  が大きくなる。また  $\pi$  が  $P$  より大きければ右辺は正になり、 $\dot{h}$  も正となって基本セルの体積が大きくなり、 $\pi$  が小さくなる。このように  $\pi$  と  $P$  が釣り合うように基本セルの大きさを変化させて圧力が一定に制御される。ここでは静水圧下で行った。

また、今回は液体状態において妥当と考えられるどの方向にも同じ割合で膨張、収縮する一様膨張<sup>6)</sup> を設定した。

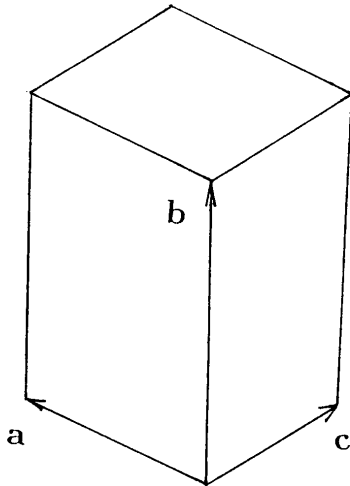


Fig.2 Illustration of unit cell and vector representing unit cell.

#### 2.4 初期条件

原子の無次元化初速度  $s_i$  は一様乱数によって与えた (-0.5 ~ +0.5)。また初期位置は Fe では体心立方格子点上に、Cu では面心立方格子点上に置いた。

#### 2.5 基本セルにおける条件

Fe も Cu も基本セルは、table I に示す直方体であり、各辺は x, y, z 座標と一致させ、それぞれ [100], [010], [001] 方向を有する。

#### 2.6 温度の制御

温度の制御は速度スケール法により行った。これは、原子速度  $v_i$  を  $\sqrt{T_R/T} v_i$  に変更し、現在の温度  $T$  から設定したい温度  $T_R$  に調節するものである。

統計熱力学から現在の温度  $T$  は

$$\frac{3}{2} N k_B T = \sum_i^N \frac{m v_i^2}{2} \quad (5)$$

で求められる。ここで  $k_B$  はボルツマン定数、 $m$  は原子質量である。 $v_i$  に  $\sqrt{T_R/T}$  をかけてスケールした  $\sqrt{T_R/T} v_i$  を式 (5) の  $v_i$  に代入すると

$$\frac{m}{2} \frac{T_R}{T} \sum_i^N v_i^2 = \frac{T_R}{T} \times \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} N k_B T_R \quad (6)$$

となり、スケール後の温度は  $T_R$  となる。

#### 2.7 昇温過程

速度スケール法による温度制御は、200 ステップに一で行った。

Fe は 0K から 700K ずつ上昇させ、4200K まで行った。各昇温は 2 万ステップ温度制御を行って、その後 2 万ステップ緩和を行った。そして原子体積が急激に変化していた 2800K とその前の 2100K の間では、融点を探すため、温度制御の幅を細かくした。融点に近づくにつれて急激な変化がより遅く起こったため長時間 (50 万ステップ程度) 温度制御させた。そして、その後 2 万ステップ緩和させた。

Cu は、0K から 2000K までは 10 万ステップ、それ以降は 2 万ステップ温度制御し、その後 2 万ステップ緩和を行った。Cu の場合も融点直前では急激な変化が起こっていた 2000K とその前の 1500K の間で、温度制御の幅を狭くし、融点を探した。

Table I Model of analysis

	Iron	Copper
Number of atoms	N=432	N=500
Size of unit cell	17.199Å × 17.199Å × 17.199Å	18.075Å × 18.075Å × 18.075Å
Lattice constant	2.8665Å	3.615Å
Mass of atom	9.272 × 10 <sup>-26</sup> kg	1.055 × 10 <sup>-25</sup> kg
Time step	2.0 × 10 <sup>-15</sup> sec	2.0 × 10 <sup>-15</sup> sec
External pressure	0.1MPa	0.1MPa
Mass of box	9.272 × 10 <sup>-28</sup>	1.055 × 10 <sup>-27</sup>

### 3. Fe と Cu における融解の指標の検討

今回の研究では平均二乗変位, 3次元観察, エンタルピー, 原子体積, 動径分布関数, ボロノイ多面体解析により Fe と Cu における融解の指標を検討した.

#### 3.1 平均二乗変位

$t=0$  から時刻  $t$  間における各原子の変位の二乗和を求め, これを全原子数  $N$  で平均した

$$\sum_{i=0}^N (r_i(t) - r_i(0))^2 / N \quad (7)$$

を平均二乗変位と呼ぶ.

平均二乗変位は, 原子がどれだけ移動したかを示す目安となる. この量は, 原子の拡散と関係しており, 系が液体や気体状態であれば時間と共に増加するが, 固体状態では増加しない.

Fig.3 に 1414K, 2650K, 2686K, 4317K の平均二乗変位の値を示す. Fe では 2650K までは, 平均二乗変位の値がほぼ一定しており 2650K までは固体だと分かる. そして 2686K 以上では, 平均二乗変位の値が増加しているのが液体だと分かる. 融解は 2650K と 2686K の間で生じており, 2650K を融解の直前, 2686K を融解直後とした.

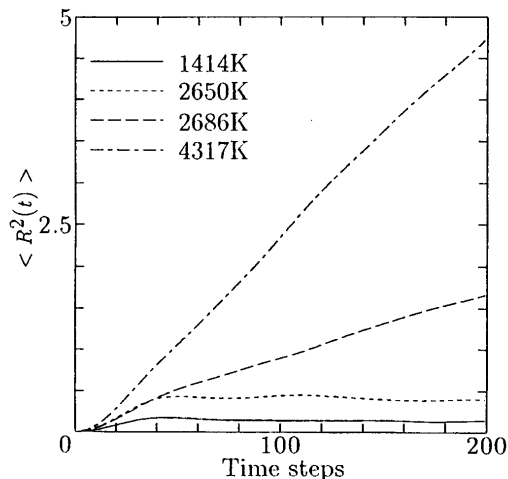


Fig.3 Mean square displacement vesus timesteps.

Cu は, 1814K までは平均二乗変位が一定していて固体だと分かった. そして 1841K 以上は平均二乗変位の値が増加しているのが液体だと分かる. そこで 1814K を融解直前, 1841K を融解直後とした.

#### 3.2 3次元観察

物質には, 気相, 液相, 固相の 3 つの相がある. 固相の結晶では原子は規則的に並んで運動するが, 気相と液相では原子は不規則な配置をとって運動する. この相の変化を 3 次元的に原子位置を表示できるソフトウェアを用いて観察した.

Fe について融解直前の原子配置を  $x$  方向からみた図を Fig.4 に, 融解直後を  $x$  方向からみた図を Fig.5 に示す. 融解直前では結晶格子点近傍に配置していて, ここでも固体 (結晶) であることが確認できる. 融解直後では, 原子はランダムな構造を示していて液体状態であることが確認できる.

また, Cu でも同じ結果が得られた.

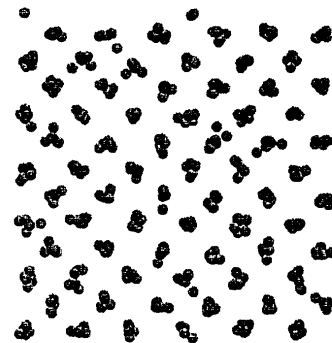


Fig.4 Atomic arrangement of Fe just before melting(at 2650K, atom diameter=0.7 Å).

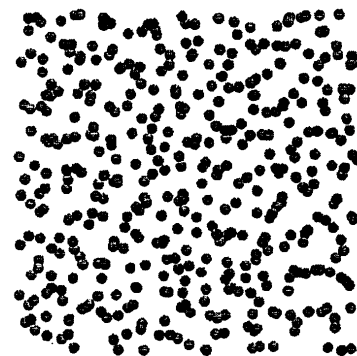


Fig.5 Atomic arrangement of Fe just after melting(at 2686K, atom diameter=0.7 Å).

#### 3.3 原子体積

ここでいう原子体積とは, 全体の体積を原子数で割ったもので密度の逆数である.

MD 計算を温度を変えて行い、基本セルの体積を基本セル内の原子数で除して平均原子体積 (以下原子体積とする) を求めた. Fig.6 に原子体積と温度の関係を示す. 実線は温度上昇過程を示している、その他の線は冷却過程を示している. Fig.6(a) では、A 点と B 点の間で不連続が起こっており、この A 点は融解直前の点と一致しており、B 点も融解直後の点と一致していた. よって原子体積でも固体と液体の区別がはっきり分かることが示された. Cu(Fig.6(b)) も同じ結果が得られた.

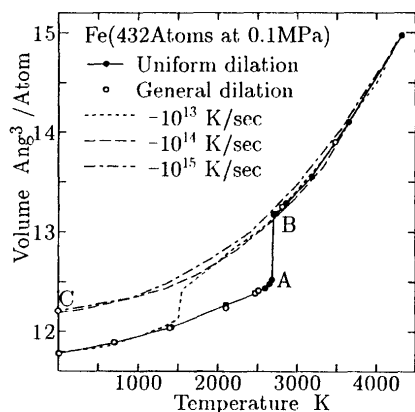


Fig.6 (a) Relation between temperature and volume/atom in Fe.

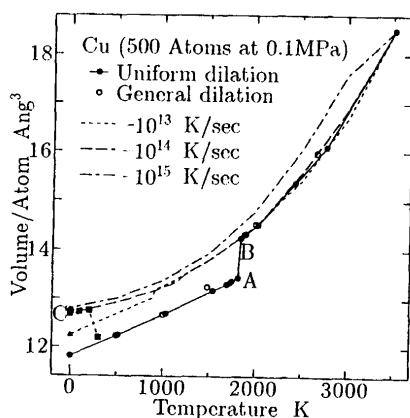


Fig.6 (b) Relation between temperature and volume/atom in Cu.

ここで不連続が生じる理由は物質が固体から液体に変わると密度は小さくなると考えられ、その逆数である原子体積は大きくなり、その変化が不連続になって現れている.

#### 4.4 エンタルピ

エンタルピは  $H = U + PV$  で求められる. ここで、 $U$  (内部エネルギー) は基本セル内の全原子の運動エネルギーの和とポテンシャルエネルギーの和を加えたものであり、 $P$  は外部静水圧、 $V$  は基本セルの体積である. 評価は  $H$  を全原子数で除して原子 1 個当りの平均エンタルピを求め行った.

平均エンタルピと温度の関係を Fig.7 に示す. ここでも原子体積と同様に A 点と B 点の間で不連続が生じており、A 点は融解直前と一致し、B 点も融解直後と一致していた. これよりエンタルピでも固体と液体の区別がよく分かることが示された.

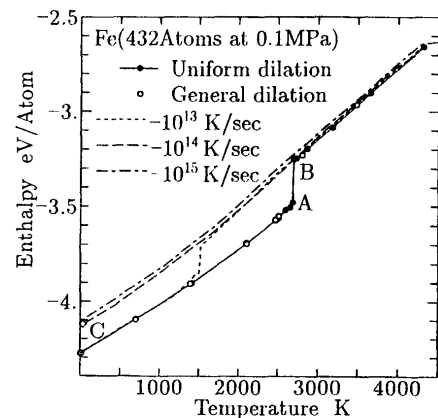


Fig.7 (a) Relation between temperature and Enthalpy/atom in Fe.

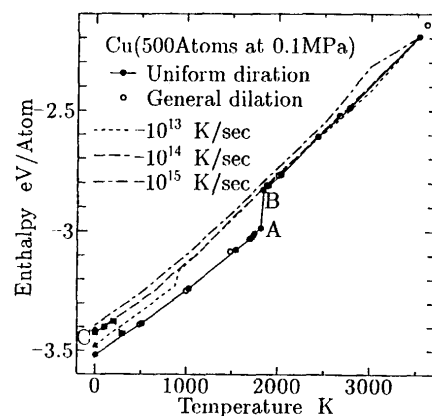


Fig.7 (b) Relation between temperature and Enthalpy/atom in Cu.

なお、この  $H$  の不連続の量は、潜熱に相当する<sup>7)</sup>.

### 3.5 動径分布関数

動径分布関数とは、着目する原子から、ある距離  $r$  離れた位置に原子が存在する確率のことである。その求め方は、MD 計算であらかじめ求められた原子の座標データから  $n_k(r, t)$  (時刻  $t$  に原子  $k$  を中心とした半径  $r - \Delta r/2 \leq r \leq r + \Delta r/2$  の 2 球面では含まれた球殻中の原子数) を計算し、全原子数  $N$  で割って平均したものを

$$\langle n(r) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N n_k(r, t) \quad (8)$$

によって求め、動径分布関数  $g(r)$  は

$$g(r) = \langle n(r) \rangle / 4\pi r^2 \rho \Delta r \quad (9)$$

から得られる。ここで  $\rho$  は数密度 ( $\equiv N/V$ ) であり、 $\Delta r$  は  $0.05a$  ( $a$ : 格子定数) とした。動径分布関数は基本セル中の平均的な原子構造を示す。

Fig.8 は、Fe における 0K、融解直前および融解直後の原子位置の動径分布関数である。完全結晶である 0K と、融解直前を比較すると、ピークを示す位置はほとんど変わらない。融解直後では、第 2 ピーク以降のピークは平滑になっており、融解直前と融解直後の区別がはっきり表われている。よって動径分布関数でも融解の指標になることが示された。

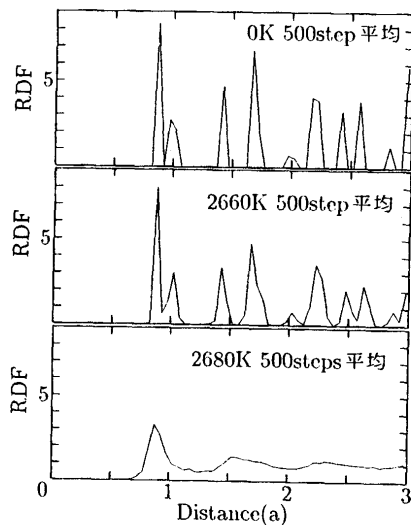


Fig.8 Radial distribution function.

### 3.6 ボロノイ多面体解析

ボロノイ多面体は、ある特定の原子と他の任意の原子とを結ぶ線分の二等分面が作る最も内側の多面体で定義される。個々の多面体を構成する面の形状と数から  $(n_3, n_4, n_5, n_6)$  多面体と表示する。ここで、 $n_3, n_4,$

$n_5, n_6$  は、それぞれ三、四、五、六角形の数である。ボロノイ多面体解析は、局所的な原子構造を与える。

Fig.9 に Fe の融解が起こるまでに多かったボロノイ多面体  $(0608), (0446)$  (多い方から 2 つ) と融解した後に多かったボロノイ多面体  $(0284), (0346)$  (多い方から 2 つ) を示した。 $(0608)$  と  $(0446)$  は、0K から融解する前までは多く存在しているが、融解直後には、激減していることが分かる ( $(0608)$  は 0%,  $(0446)$  はほぼ 2%)。また、 $(0284)$  と  $(0364)$  は融解するまではほぼ 2% であるのに融解直後から急には 5%, 6% と多くなっているのが分かる。

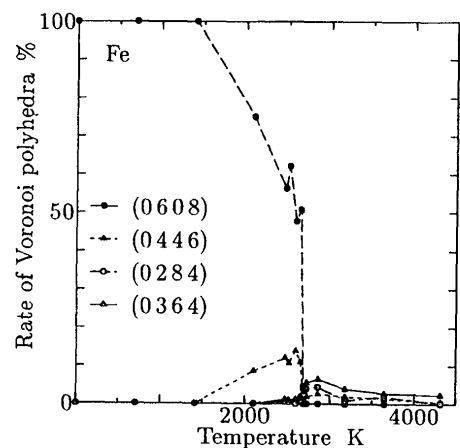


Fig.9 Rate of voronoi polyhedron under melting from crystalline Fe.

Cu のボロノイ多面体率を Fig.10 に示す。融解する前に多く存在していた  $(0364)$  と  $(0446)$  と  $(0447)$  と  $(0365)$  を示した。この 4 つの多面体は融解する前は多く存在しているが融解してからは急激に減っている。

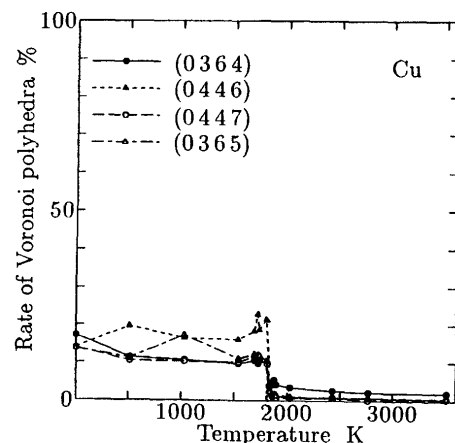


Fig.10 Rate of voronoi polyhedron under melting from crystalline Cu.

このようにポロノイ多面体解析は融解の指標に使えることが分かる。特に Fe では体心立方構造を示す (0608) 多面体が, Cu では面心立方構造を示す (0446) 多面体が最も有効である。

## 6. 結 言

Parrinello - Rahman のアルゴリズムと Finnis - Sinclair ポテンシャルを使った分子動力学法を用いて, Cu と Fe の各単結晶における融解の指標の検討を行った。

その結果, 3次元観察, エンタルピ, 原子体積, 動径分布関数, 体心立方と面心立方の結晶構造の特徴を示すポロノイ多面体の割合は, 平均二乗変位で確認した融解の直前と直後の温度において急激な変化を生じており, いずれも融解の指標とすることができた。

## 参考文献

- 1) 上田 顕著, "コンピュータシミュレーション", (1990), 朝倉書店.
- 2) M. Parrinello and A. Rahman, *J. Appl. Phys.*, **52**, 7182(1981).
- 3) M. W. Finnis and J. E. Sinclair, *Philosophical Magazine A.*, **50**, 45(1983).
- 4) G. J. Acland, G. Tichy, V. Vitek, and M. W. Finnis, *Philosophical Magazine A.*, **56**, 735(1987).
- 5) M. P. Allren and D. J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids", CLARENDON PRESS, OXFORD, 341(1987).
- 6) S. Nosé and M. L. Klein, *Molecular Phys.*, **50**, 1055(1983).
- 7) D. A. Porter and K. E. Easterling, "Phase Transformations in Metals and Alloys", CHPMAN & HALL, 8(1980).