

分子動力学法による温度とストレスの制御とその応用

(原研・産総研) ○志賀基之・篠田渉・三上益弘・蕪木英雄

一般に、金属や高分子などの固体材料の強度は、外部から系にある大きさの応力（ストレス）が加わった場合に固体内の原子間の化学結合を保持することができなくなるような限界値（降伏応力という）で特徴づけられる。定常な外部応力と歪みの大きさを関係づける応力-歪み曲線には二つの領域がある。一つは応力の小さい領域で、応力と歪みが比例し（フックの法則）可逆的な弾性変形を表している。もう一つは応力の大きい領域で、フックの法則を逸脱した非線型な変形を示す。この領域では可逆的な変形に加えて不可逆的な塑性変形が含まれる。たとえば金属の塑性変形を原子レベルの立場から見れば、結晶中の欠陥や転位の運動をともなった結晶面のすべりによる原子の「ドミノ倒し」とそれによる結晶全体の構造変化が重要な要素である。

このように、材料強度の評価は外部応力下における化学結合のありかたを基礎に展開されるものであり、分子動力学・モンテカルロ計算や第一原理計算などの理論的アプローチから新たな知見が得られることが期待されている。このことを背景に、本研究では、一定の応力 t と温度 T と原子数 N を外部パラメータとした統計力学的集合 (NtT アンサンブル) の分子動力学シミュレーション法について考える。その土台となるのは、Parrinello と Rahman によって提案されたエンタルピー H を一定とする NtH アンサンブルの分子動力学法である[1]。本研究で用いる新しい手法では、実験と直接比較できる定温アンサンブルのものに変更し、さらに計算効率と精度を高めるために最近発展した方法（時間反転対称な RESPA 積分法[2]に基づく四つの定温サンプリング手法： Nose-Hoover 法、Nose-Hoover chain 法、massive Nose-Hoover chain 法[3]、hybrid Monte Carlo 法[4]）を取り入れた。この方法で取り扱えるのは、応力を準静的にかけた可逆的な変形である。すなわち、定常な応力下で熱力学的に安定な状態を保っている変形である。応力に対して線型だけでなく非線型の歪みを示す領域でも適用可能であるが、応力変化による不可逆過程である塑性変形の寄与は除外されている。

材料強度の基本的な評価には応力-歪み曲線のほかに、自由エネルギーの歪みに対する二階微分量である弾性定数行列 C も役に立つ[1,5]。特に、応力下での行列 C （または C に対して変形にともなう補正を施した弾性剛性係数行列 B ）は、その固有値がすべて正であ

ることが系の安定性に必要な条件である（ボルンの安定性条件）ことから、降伏点において不安定になる原因（強く歪んで破壊がおこる方向）を解析する場合には有用である。このような事情から、Monte Carlo 法や分子動力学法で応力-歪み曲線と弾性定数を計算する方法が必要とされており、実際これまでの論文で幾つかのアプローチが紹介されている[6]。また、弾性定数については簡単な系で試行計算した結果から方法論の比較検討がなされている[7]。しかしながら、これらの量を精度よく求めるには多大な計算コストを必要とすることが知られており、効率的なシミュレーション手法の開発が望まれてきた。（とりわけ弾性定数は結果が収束するまでに通常およそ 1,000,000 ステップ以上かかってしまう。）今回の 4 つの新しい方法を Ni 結晶（embedded atom potential, 500 原子, 300 K, 応力 $t=0$ の場合および一軸引張応力 $t=5$ GPa の場合）について弾性率計算に適用することで、それぞれの方法の計算効率（収束性）を調べた。その結果、massive Nose-Hoover chain 法がすべての場合で最も優れていて、従来の方法と同程度の計算効率を与える Nose-Hoover 法に比べて計算効率が 5-10 倍程度改善されることを確認した（図 1）。当日は、この方法の詳しい定式化と応力歪み曲線の結果を報告する予定である。

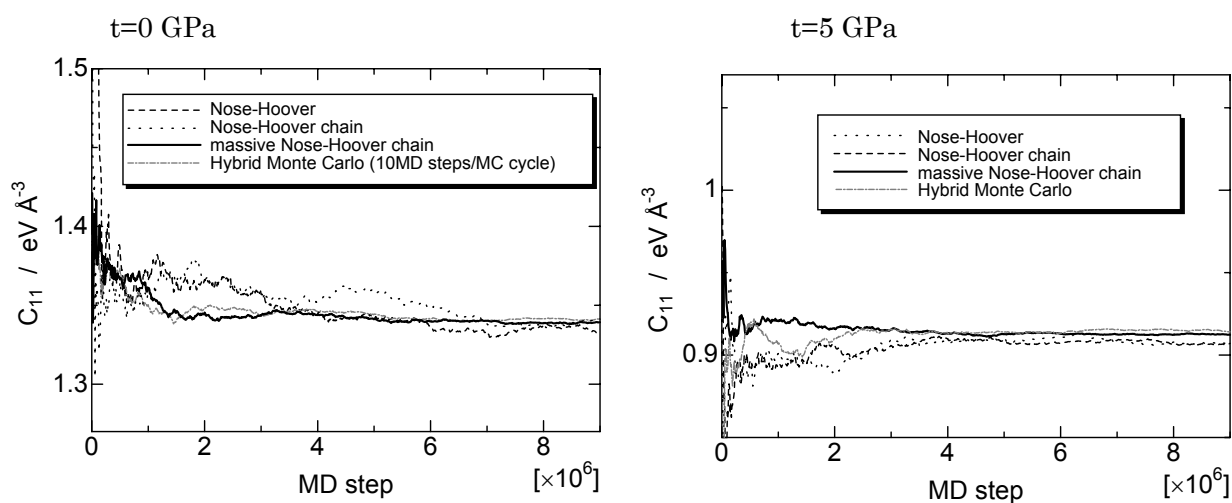


図 1：4 つの異なる NtT 分子動力学計算による Ni 結晶の弾性定数 C_{11} の収束性

- [1] M. Parrinello and A. Rahman, J. Appl. Phys. 52 7182 (1981); *ibid* J. Chem. Phys. 76, 2662 (1982). [2] M. E. Tuckerman et al., J. Chem. Phys. 97, 1990(1992). [3] G. J. Martyna et al., Mol. Phys. 87, 1117 (1992). [4] B. Mehlig, D. W. Heermann, and B. M. Forrest, Phys. Rev. B 45, 679 (1992). [5] M. Born and K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices (Clarendon, Oxford, 1956); J. Wang et al, Phys. Rev. B 52, 12627 (1995); Z. Zhou and B. Joos, Phys. Rev. B 54, 3841 (1996). [6] P. J. Fay and J. R. Ray, Phys. Rev. A 46, 4645(1992); J. V. Lill and J. Q. Broughton, Phys. Rev. B 46, 12068(1992); I. Souza and J. L. Martins, Phys. Rev. B 55, 8733(1997); E. Hernandez, J. Chem. Phys. 115, 10282(2001). [7] M. Sprik, R. W. Impey and M. L. Klein, Phys. Rev B 29, 4368 (1983); J. R. Ray, Comput. Phys. Rep. 8, 109 (1988); M. Karimi et al., Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 5, 337 (1997); Z. Zhou and B. Joos, Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 7, 383 (1999).