

卒業論文

マルテンサイト変態における断熱ポテンシャル曲面

関西学院大学 理工学部 情報科学科

2606 小寺 豪

2008年2月

指導教員 西谷 滋人 教授

概要

ジルコニウム（以下 Zr）は、チタン（以下 Ti）と同族で化学的、物理的にTiに近い性質を持っている。ところが、bcc構造を有する β -Tiは形状記憶効果を発現するマルテンサイト変態を起こすのに対して、 β -Zrはマルテンサイト変態を起こさない。この原因はいまだ解明されていない。もし、その機構を解明することができれば、形状記憶材料として有望なTiの材料開発に有用な知見を提供することが期待される。

この原因を解明するために、TiとZrの両方において第一原理計算を用いて結合エネルギーを求め、マルテンサイト変態における断熱ポテンシャル曲面を作成する。

目次

第1章 緒言	4
第2章 計算手法	5
2.1 それぞれの立体構造	5
2.1.1 bcc構造・hcp構造・ ω 構造	5
2.1.2 マルテンサイト	6
2.2 第一原理計算によるエネルギー計算	8
2.2.1 VASP	8
2.2.2 MediAを利用したファイルの作成	9
2.3 原子位置ファイルの精度の検証	12
2.3.1 体積-エネルギー曲線	12
2.3.2 POSCARの変更	17
2.3.3 体積-エネルギー曲線の比較	19
第3章 結果	27
3.1 断熱ポテンシャル曲面	27
3.1.1 変位パラメータ	27
3.2 計算結果	30
3.2.1 断熱ポテンシャル曲面の概形	30
3.2.2 断熱ポテンシャル曲面の作成	33
3.2.3 gnuplotによる断熱ポテンシャル曲面の作成	36
第4章 考察	39
第5章 総括	40

第1章 緒言

β -Zrがマルテンサイト変態を起こさない理由を β -Zrのポテンシャル曲面とマルテンサイト変態を起こす β -Tiのポテンシャル曲面と比較することで発見する事が目的である。

ZrとTiのそれぞれにおいて、VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) というパッケージソフトを用いてbcc構造から α ”マルテンサイト相への連続変形における結合エネルギーを求める。そのために、MediAというVASPの入力ファイルを容易に作成する事ができるソフトを用いてファイルを作った。そして、求めたエネルギーから体積-エネルギー曲線を作成する。また、bcc構造を2倍に拡張した構造の体積-エネルギー曲線を求め、最初に求めたものと比較し拡張するときにおこなった書き換えの精度を検証する。次に、断熱ポテンシャル曲面を作成するのに必要となるエネルギーを求めるために、bcc-マルテンサイト連続変形において2つのパラメータ λ_1 , λ_2 を設定した。そして、求めたエネルギーから断熱ポテンシャル曲面を作成し、それを比較・検討する。

第2章 計算手法

2.1 それぞれの立体構造

2.1.1 bcc構造・hcp構造・ ω 構造

ZrとTiは固体の状態では圧力、温度により3種類の異なる構造、bcc構造、hcp構造、 ω 構造をとる。それぞれの構造がとる原子の配置を図2.1に示した。これらとマルテンサイト相の構造が、有限温度においてどのような自由エネルギーを取るかによって、その温度での相安定性が決まる。

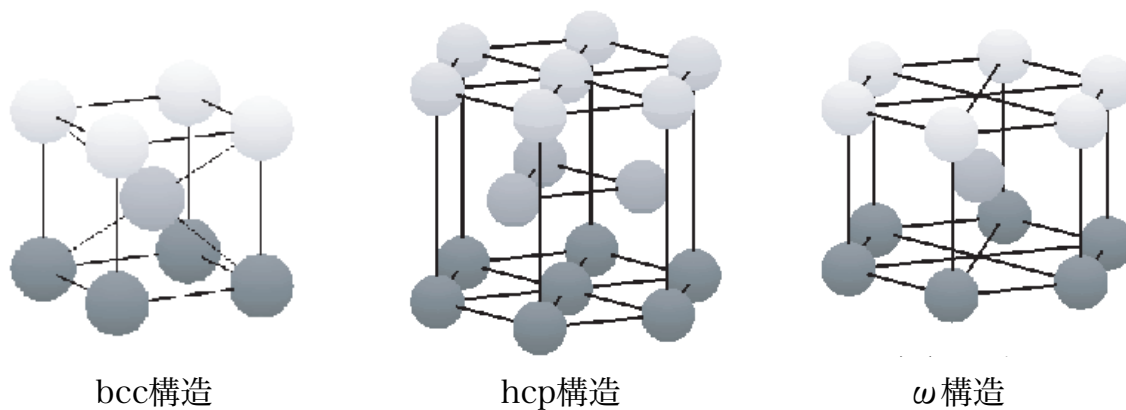


図 2.1: bcc,hcpおよび ω 結晶の構造.

2.1.2 マルテンサイト

マルテンサイトの結晶構造は下の図2.2のようになる。

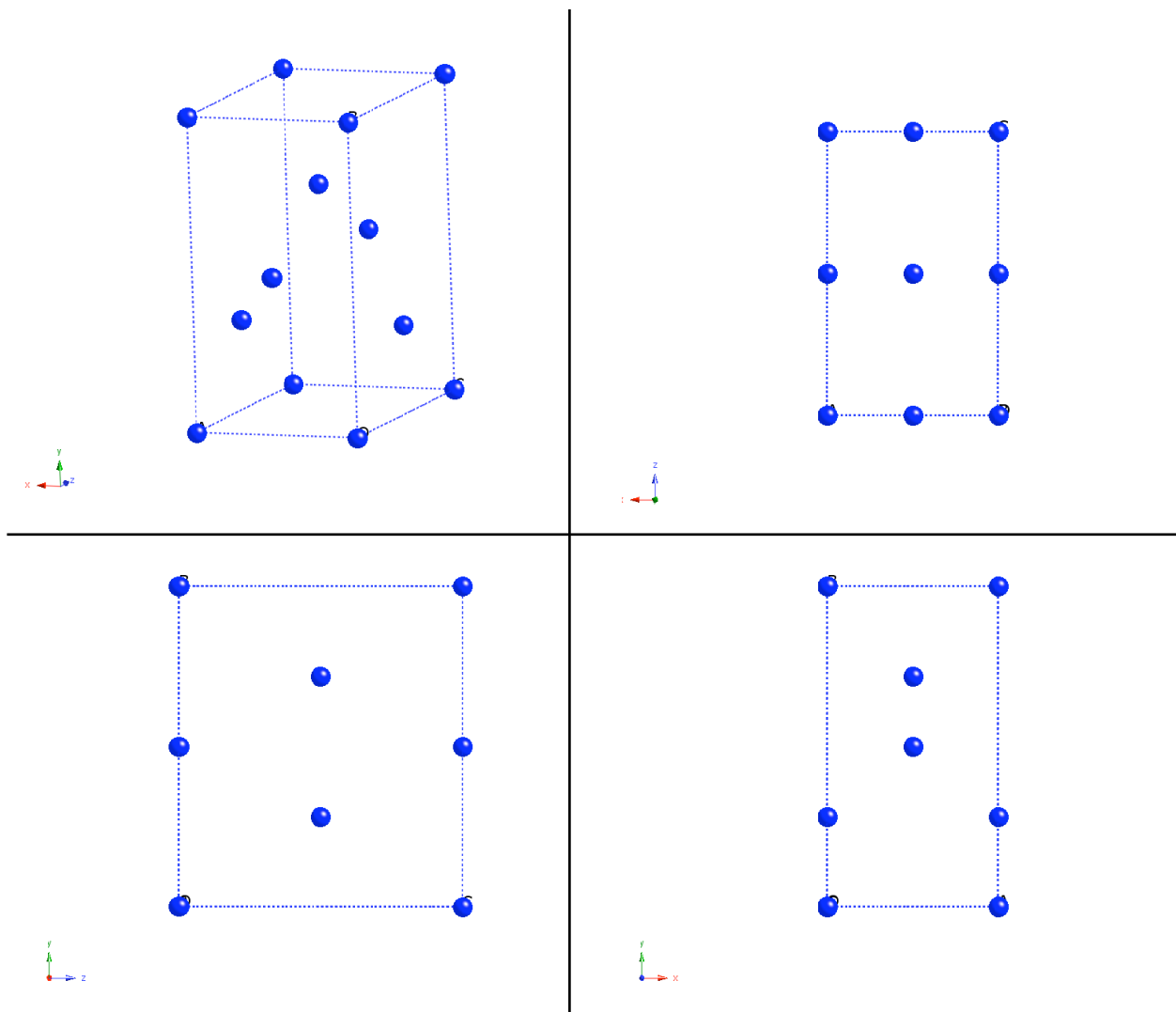


図2.2: マルテンサイトの結晶構造

マルテンサイト変態（図2.3）は、高温の状態から急冷する事によって起こる。原子は急激に冷やされると自由に位置を変えたりするなどの動きができずに、少しだけずれる。機構的には結晶格子の各原子が拡散を伴わずに協同的に移動すること、つまり無拡散の状態によって新しい結晶に変わるという形式の変態である。マルテンサイト変態は無拡散変態ともいわれる。マルテンサイト変態の特徴を列記する。

(1) 単相から単相への変化である。

- (2) 変態に際し組成の変化がない。無拡散変態で協同的に将棋倒しのような原子の移動によっておこる。
- (3) 変態に伴って表面起伏を生じる。
- (4) 母相とマルテンサイト相の間は一定の結晶学的方位関係がある。
- (5) マルテンサイト相内には多数の格子欠陥が生じる。

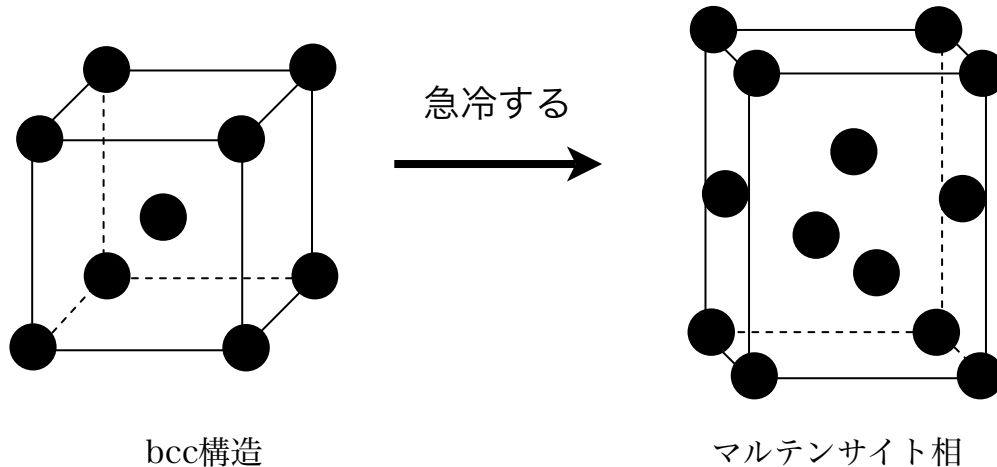


図2.3: マルテンサイト変態

ZrやTiなどの金属材料ではbcc構造, hcp構造, ω 構造などをとるが, このような構造が変化することを変態という。変態する理由としては, 温度によって安定な状態が異なるからであり, 自由エネルギーから知ることができる。一般に, 高温からゆっくりと冷却した場合は, 拡散変態が起こる。逆に, 高温から急に冷却した場合は無拡散変態が起こる, すなわち, 拡散を伴わずに原子が隣同士くっついたままひずむことによって構造が変化する。

拡散という現象は, 原子がエネルギーを得ることによって起こるため急冷したときは, 必要な熱エネルギーが得られず, 拡散できない。しかし, 構造的には変化した方が安定な場合, 変態温度からの過冷度を変態の駆動力として無拡散で変態をする。また, 拡散できるためのエネルギーは原子の種類によって異なる。そのため同じ冷却速度でも組成によっては無拡散変態をしたり, しなかったり, 一部だけ無拡散変態をしたりする。

bcc構造とマルテンサイト相の方位関係を下の図2.4に示した。

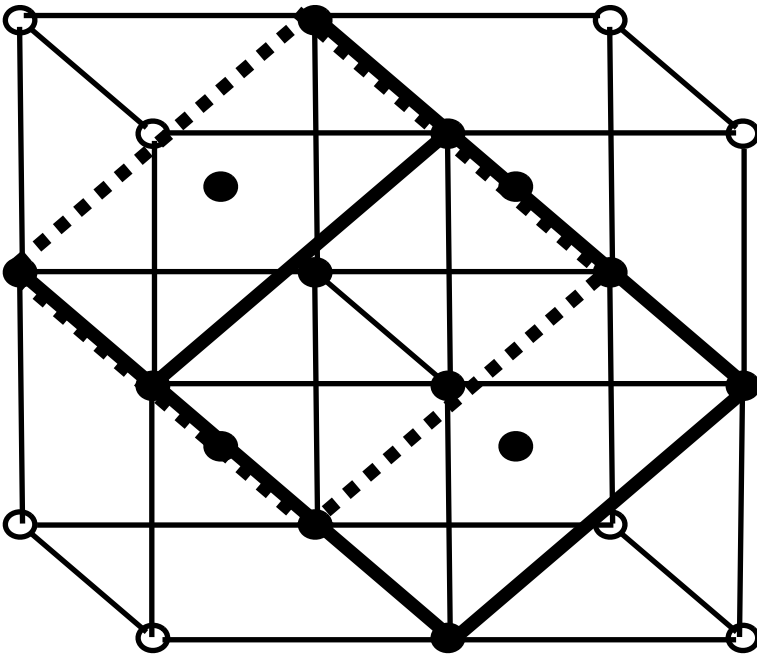


図2.4: bcc構造と α' マルテンサイト相の方位関係

2.2 第一原理計算によるエネルギー計算

第一原理計算とは、第一原理バンド計算のことで、何ら実験結果に依らないで計算が行われるバンド計算である。第一原理バンド計算手法には、様々なものがある。主に、擬ポテンシャルと平面波基底を利用したものと、全電子による電子状態計算手法とがある。

2.2.1 VASP

本研究では、VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) というパッケージソフトを用いて第一原理計算を行う。VASPとは、オーストリアのWien大学のJ. Hafner教授、G. Kresse教授などが開発した第一原理分子動力学計算のパッケージである。VASPは、擬ポテンシャルと平面基底を利用して計算を行う。VASPに必要な関連ファイルを簡単に書いておく。

INCAR

VASPの中心となるファイルで、計算を制御するための入力パラメータがおさめられている。このファイルに、何をするのかとそれをする方法が書かれている。

KPOINTS

計算に使用されるk-pointの設定を行うためのファイルである。

autocalc

外部緩和における計算を自動で行うシェルスクリプトである。

POSCAR

計算モデルの原子位置と格子定数が収められているファイルである。このファイルを変更する事で様々な構造に変える事ができる。

POTCAR

計算に使用する各元素のポテンシャルが収められているファイルである。

res.energy

自動化で計算した時に計算結果が出力されていくファイルである。

2.2.2 MedeAを利用したファイルの作成

本研究では、MedeAというVASPの入力ファイルをGUIを用いて簡単に作成できるソフトウェアを使って、ZrとTiのbcc構造とマルテンサイト相の格子定数を求めた。MedeAに入力する格子定数の初期値として、 α ”マルテンサイト構造をとる代表的な物質である α ウランの値を利用した。その値は (2.854 5.870 4.955) である。

MedeAによって求めたZrのbcc構造のエネルギー値と原子位置ファイル (POSCAR) は、以下のように表される。

エネルギー値 -8.454079500

原子位置ファイル

Zr_bcc_P1 (VASP)

1.0

3.5666097368872158	0.0000000000000000	0.0000000000000000
0.0000000000000000	3.5666097368872158	0.0000000000000000
0.0000000000000000	0.0000000000000000	3.5666097368872158

2

Selective dynamics

Direct

0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000	T T T
--------------------	--------------------	--------------------	-------

0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000 T T T

前項の原子位置ファイルの最初の行はコメント文である。そして、「1.0」はユニットセル（単位格子）の倍率を表している。ユニットセルの体積を増やしたい時は「1.05」、減らしたい時は「0.95」という様に変え換えると、ユニットセルの体積を変える事ができる。次に、

3.5666097368872158 0.0000000000000000 0.0000000000000000

という数字はそれぞれ左から、x軸、y軸、z軸を表している。つまり、 $(x, y, z) = (3.5666097368872158, 0.0000000000000000, 0.0000000000000000)$ という意味である。次に、Direct の上の「2」という数字はユニットセル内の原子の個数を示している。そして、Direct の下にある

0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000

という数字は原子の位置を表している。つまり、 $(x, y, z) = (0.0, 0.0, 0.0)$ の位置に原子があるということである。また、Selective dynamicsは、原子をそれぞれ移動できるように設定するために書かれる。原子の位置の横に記述されている文字はその原子を動かすか動かさないかを設定するためのものである。F ならば原子は動かさないで、T ならば原子を動かすという意味である。

以上から、このbcc構造は一辺が 3.5666097368872158の立方体で原子の位置が $(x, y, z) = (0.0, 0.0, 0.0)$, $(0.5, 0.5, 0.5)$ にあるユニットセルを表している。

Zrのbcc構造と同様に、Tiのbcc構造のエネルギー値と原子位置ファイルを示しておく。

エネルギー値 -7.761225500

原子位置ファイル

Ti_bcc_P1_1 (VASP)

1.0

3.2491239800601890 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 3.2491239800601890 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 3.2491239800601890

2

Selective dynamics

Direct

0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000 T T T
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000 T T T

同様に, Zrの α ”マルテンサイトのエネルギー値と原子位置ファイルを紹介する.

エネルギー値 -8.513156750

原子位置ファイル

Zr_A20 (VASP)

1.0

3.1027300539284561	0.0000000000000000	0.0000000000000000
0.0000000000000000	5.7900981721271156	0.0000000000000000
0.0000000000000000	0.0000000000000000	5.1253853228547106

4

Selective dynamics

Direct

0.0000000000000000	0.8595756457563618	0.7500000000000000	T T T
0.0000000000000000	0.1404243542436381	0.2500000000000000	T T T
0.5000000000000000	0.6404243542436382	0.2500000000000000	T T T
0.5000000000000000	0.3595756457563620	0.7500000000000000	T T T

同様に, Tiの α ”マルテンサイトのエネルギー値と原子位置ファイルを紹介する.

エネルギー値 -7.873908750

原子位置ファイル

Ti_A20 (VASP)

1.0

2.8642416780656168	0.0000000000000000	0.0000000000000000
0.0000000000000000	5.3107429094293481	0.0000000000000000
0.0000000000000000	0.0000000000000000	4.5627342464899545

4

Selective dynamics

Direct

0.0000000000000000	0.8528676664165068	0.7500000000000000	T T T
0.0000000000000000	0.1471323335834932	0.2500000000000000	T T T
0.5000000000000000	0.6471323335834932	0.2500000000000000	T T T
0.5000000000000000	0.3528676664165068	0.7500000000000000	T T T

2.3 原子位置ファイルの精度の検証

bcc構造において、元となる単位格子1つの原子位置ファイルとそれをもとに単位格子2つに拡張した原子位置ファイルと比較する。また、 α' マルテンサイトにおいても、元となる対称性を利用した原子位置ファイルと対称性を利用しない原子位置ファイルと比較する。そして、正しい書き換えができたかどうかを検証する。この検証を行う目的は、計算に時間がかかるため間違った変更をしていると時間を浪費してしまうからである。

2.3.1 体積-エネルギー曲線

MedeAを用いて得られたエネルギーと格子定数からZrのbcc構造とマルテンサイト相の単位格子の体積を0.90倍、0.95倍、1.00倍、1.05倍、1.10倍と変えていった時のエネルギーを求めた（表2.1、表2.2）。

表2.1: β -Zrの体積を変化させていった時のエネルギー値

Zr_bcc

比率	体積V[Å ³]	エネルギーE[eV/1atom]
0.90	20.41640566	-7.618718000
0.95	21.55065042	-8.247808000
1.00	22.68489518	-8.454079500
1.05	23.81913994	-8.348148000
1.10	24.95338470	-8.039345500

表2.2: α ”マルテンサイトZrの体積を変化させていった時のエネルギー値

Zr_A20

比率	体積V[A]	エネルギーE[eV/1atom]
0.90	20.71757686	-7.601018250
0.95	21.86855335	-8.272802500
1.00	23.01952984	-8.513156750
1.05	24.17050634	-8.420557250
1.10	25.32148282	-8.103825750

そして、体積を横軸，エネルギーを縦軸にとり，Zrの体積[A]-エネルギー[eV/1atom]曲線を書いた（図2.5）.赤線がbcc構造，青線が α ”マルテンサイトである.

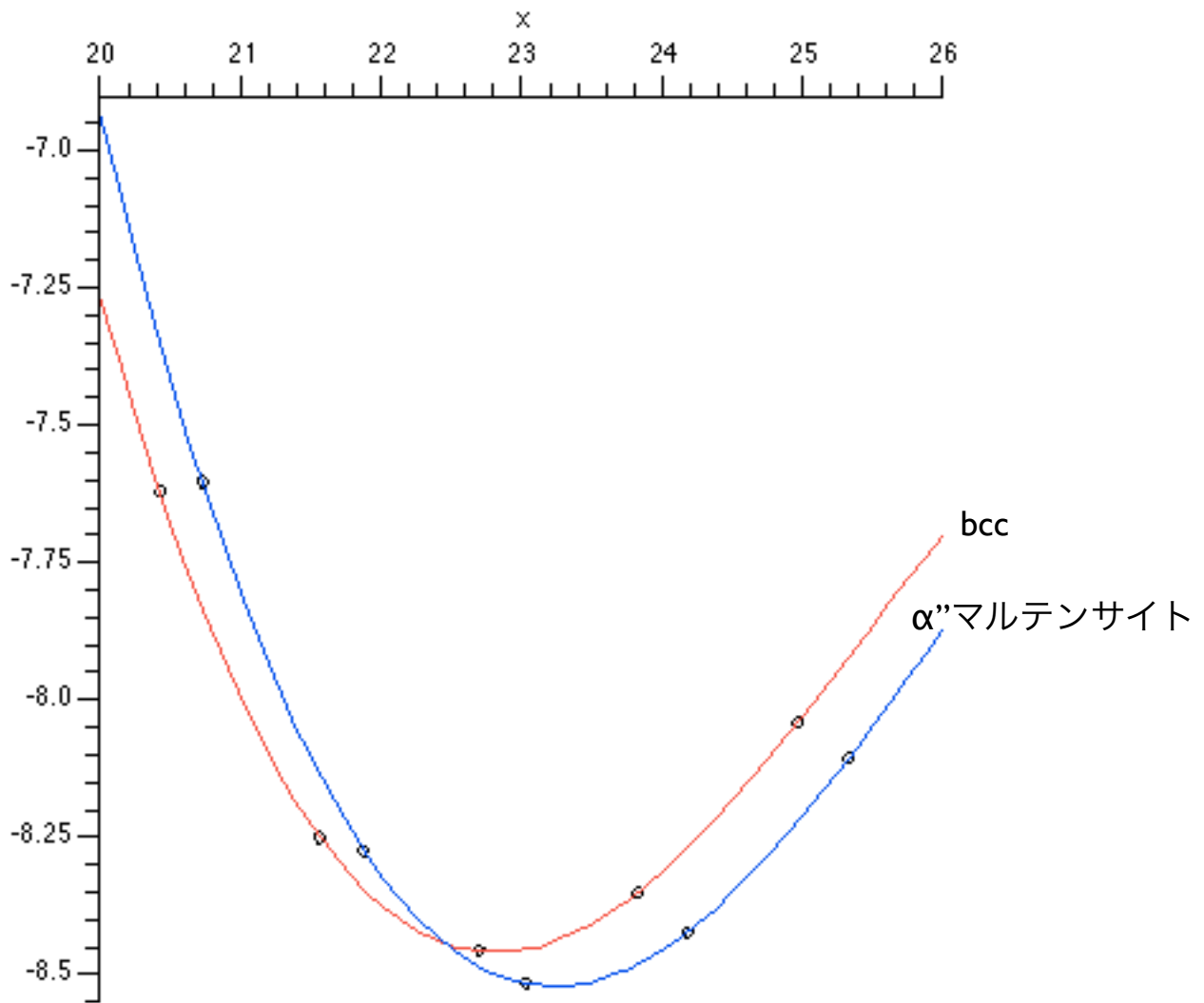


図2.5: ZrのE-V曲線

同様に、Tiの体積を変えていった時のエネルギー値を表2.3、表2.4に示した。そして、Tiの体積[Å]-エネルギー[eV/1cell]曲線を書いた（図2.6）。

表2.3: β -Tiの体積を変化させていった時のエネルギー値

Ti_bcc

比率	体積V[Å]	エネルギーE[eV/1atom]
0.90	15.43516812	-7.131622000
0.95	16.29267746	-7.619008500
1.00	17.15018680	-7.761225500
1.05	18.00769614	-7.684968500
1.10	18.86520548	-7.431524000

表2.4: α ”マルテンサイトTiの体積を変化させていった時のエネルギー値

Ti_A20

比率	体積[Å]	エネルギーE[eV/1atom]
0.90	15.61610175	-7.154495000
0.95	16.48366296	-7.712587250
1.00	17.35122417	-7.873908750
1.05	18.21878538	-7.758586500
1.10	19.08634659	-7.463203250

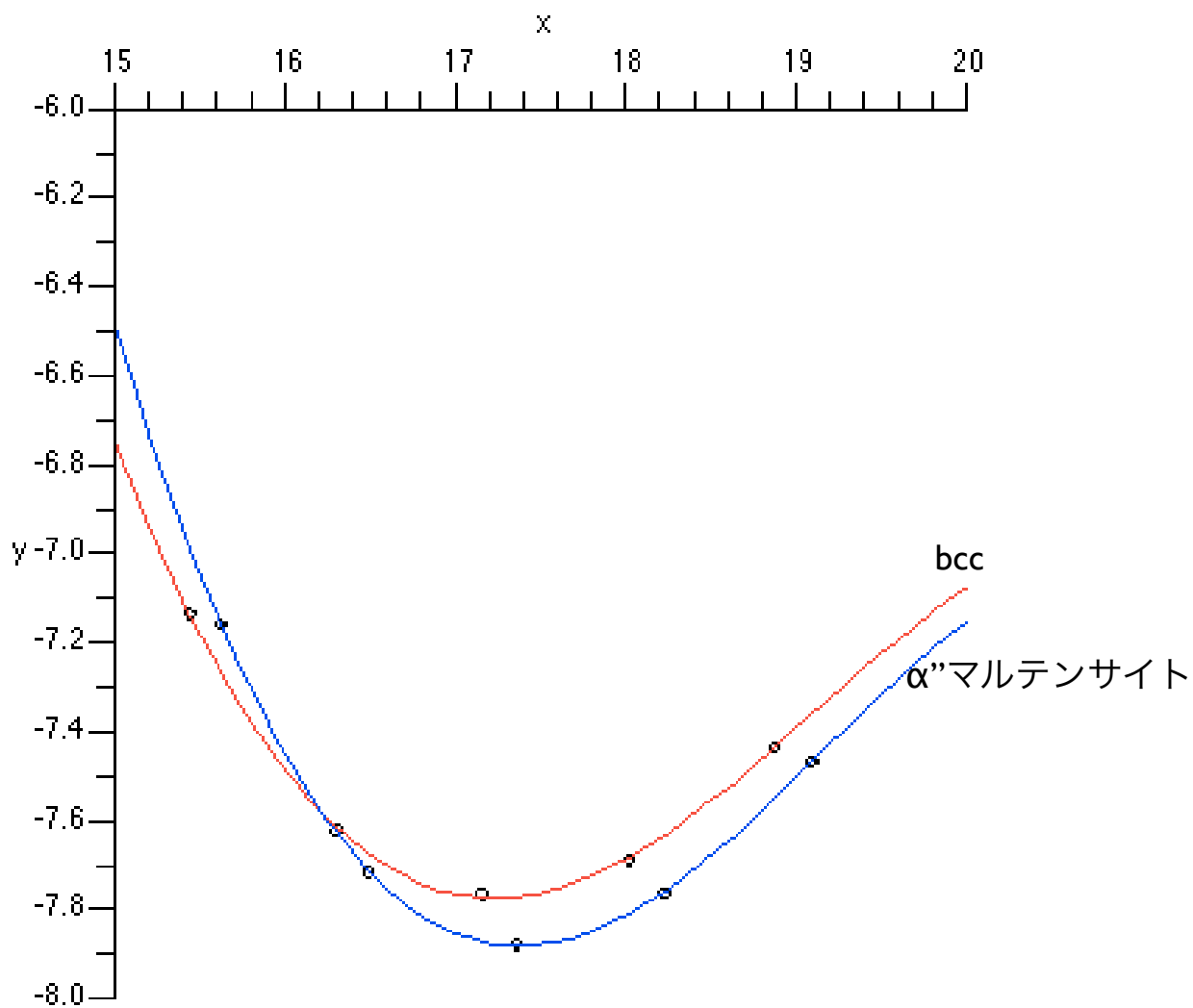


図2.6: TiのE-V曲線

2.3.2 POSCARの変更

bcc構造と α'' マルテンサイトが方位関係を持つようにPOSCARの書き方を変更する。図2.4を見てわかるように2つの単位格子に拡張する。拡張した構造をCrystalMakerというソフトを使い形にしたものを下に示しておく。

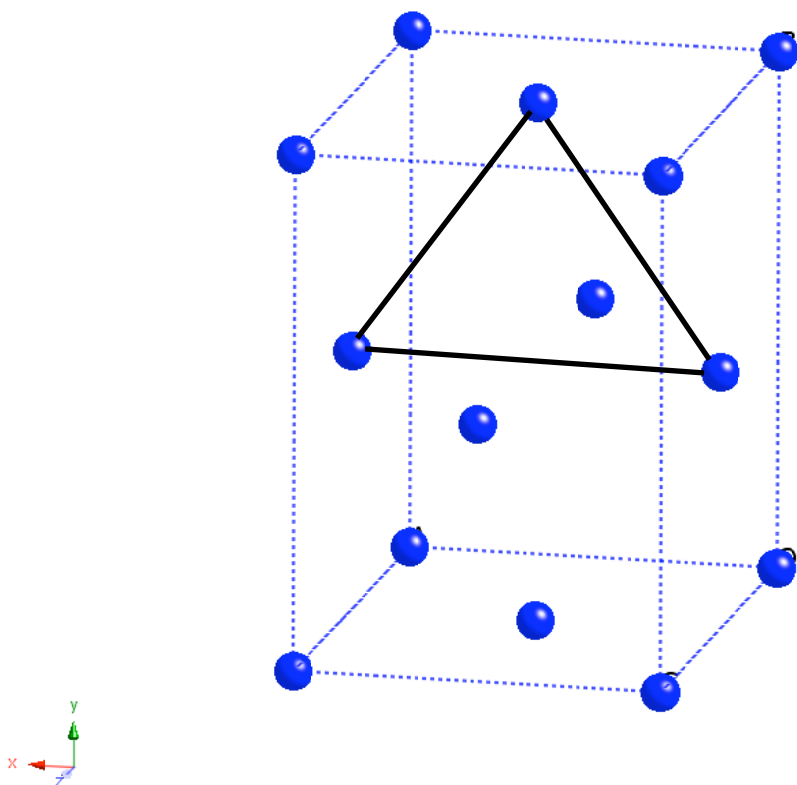


図2.7: bcc構造（2倍に拡張）

元の格子定数から書き換える構造の格子定数を計算する。図を見て原子の位置を考えPOSCARを書き換える。以下に変更後のZrのPOSCARを示しておく。

Zr_bcc_2 (VASP)

1.0

3.5666097368872158	0.0000000000000000	0.0000000000000000
0.0000000000000000	5.0439478615978365	0.0000000000000000
0.0000000000000000	0.0000000000000000	5.0439478615978365

Selective dynamics

Direct

```

0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000 T T T
0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000 T T T
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.0000000000000000 T T T
0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.5000000000000000 T T T

```

```

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

```

α ”マルテンサイトのPOSCARもbcc構造のPOSCARの変更に合わせてわかりやすく変更する。CrystalMakerで描いた α ”マルテンサイトの構造を図2.7に示しておく。元のPOSCARは対称性を利用した書き方をしているので、それを利用しないように図を見ながら書き換える。変更後のPOSCARを下に書いておく。

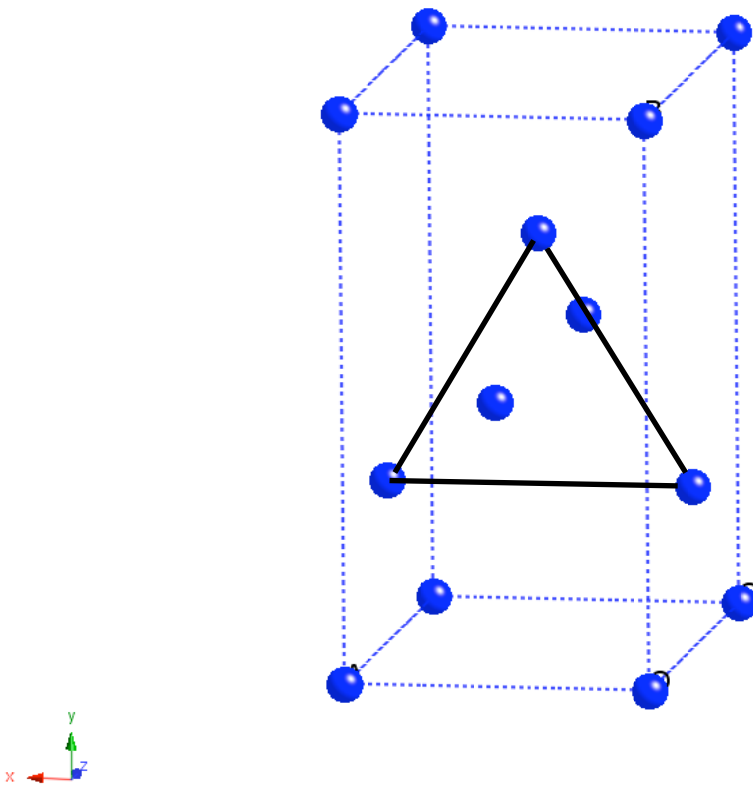


図2.8: α ”マルテンサイト

Zr_A20_2 (VASP)

1.0

```
3.1027300539284561 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 5.7900981721271156 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 5.1253853228547106
```

4

Selective dynamics

Direct

```
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000 T T T
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.0000000000000000 T T T
0.0000000000000000 0.7191512916000000 0.5000000000000000 T T T
0.5000000000000000 0.2808487084000000 0.5000000000000000 T T T
```

```
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
```

2.3.3 体積-エネルギー曲線の比較

上記のように書き換えたPOSCARにおいてE-V曲線を描き，変更前のE-V曲線と比較することによって変更したPOSCARが精確かどうかを調べる．2つのE-V曲線を描いたときにそのふたつが重なっていればPOSCARの書き換えの精度は高いと言える．

Zr_bccの体積を変えていった時のエネルギーの値は下の表2.5のようになる．Zrのbcc構造をZr_bcc， α ”マルテンサイトをZr_A20,また，変更前のエネルギーをE_bcc，2倍に拡張した後のエネルギーをE_bcc_2と表すことにする．体積を変えていったときのエネルギー差は0.015[eV]程度以内である．

表2.5: Zr_bccの体積とエネルギー

Zr_bcc

比率	体積V[A]	E_bcc[eV/1atom]	E_bcc_2[eV/1atom]
0.90	20.41640566	-7.618718000	-7.608865250
0.95	21.55065042	-8.247808000	-8.220928500
1.00	22.68489518	-8.454079500	-8.455198000
1.05	23.81913994	-8.348148000	-8.362185750
1.10	24.95338470	-8.039345500	-8.050465000

下の図はZr_bccとZr_bcc_2の体積-エネルギー曲線である。赤線がZr_bcc，青線がZr_bcc_2である。2つの線は，すこしだけずれている（最大で0.015[eV]程度）がこれは計算誤差の範囲なので許容できる。つまり，この書き換えの精度は高いと言える。

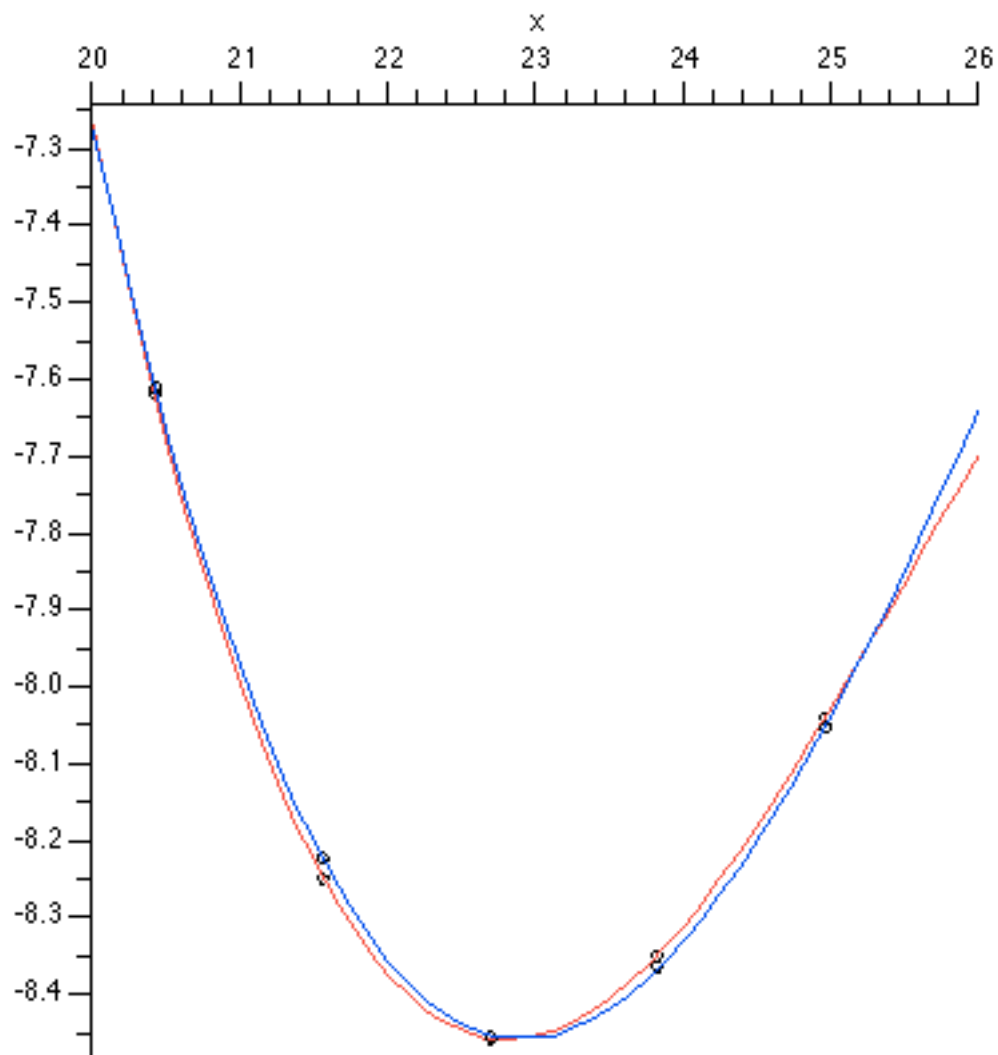


図2.9: Zr_bccとZr_bcc_2のE-V曲線

また、Zr_A20とZr_A20_2の体積を変化させていった時のエネルギーは下の表2.6のようになる。

表2.6: Zr_A20の体積とエネルギー

Zr_A20

比率	体積V[A]	E_A20[eV/1atom]	E_A20_2[eV/1atom]
0.90	20.71757686	-7.601018250	-7.600987750
0.95	21.86855335	-8.272802500	-8.272778750
1.00	23.01952984	-8.513156750	-8.512935750
1.05	24.17050634	-8.420557250	-8.420543750
1.10	25.32148282	-8.103825750	-8.101879250

同様に, Zr_A20についても体積-エネルギー曲線を描く. 赤線がZr_A20, 青線がZr_A20_2である. 2つの線は, ほぼ重なっており, 最大で0.002[eV]程度しかずれていない. このエネルギー差も計算誤差の範囲である. つまり, この書き換えの精度は高いと言える.

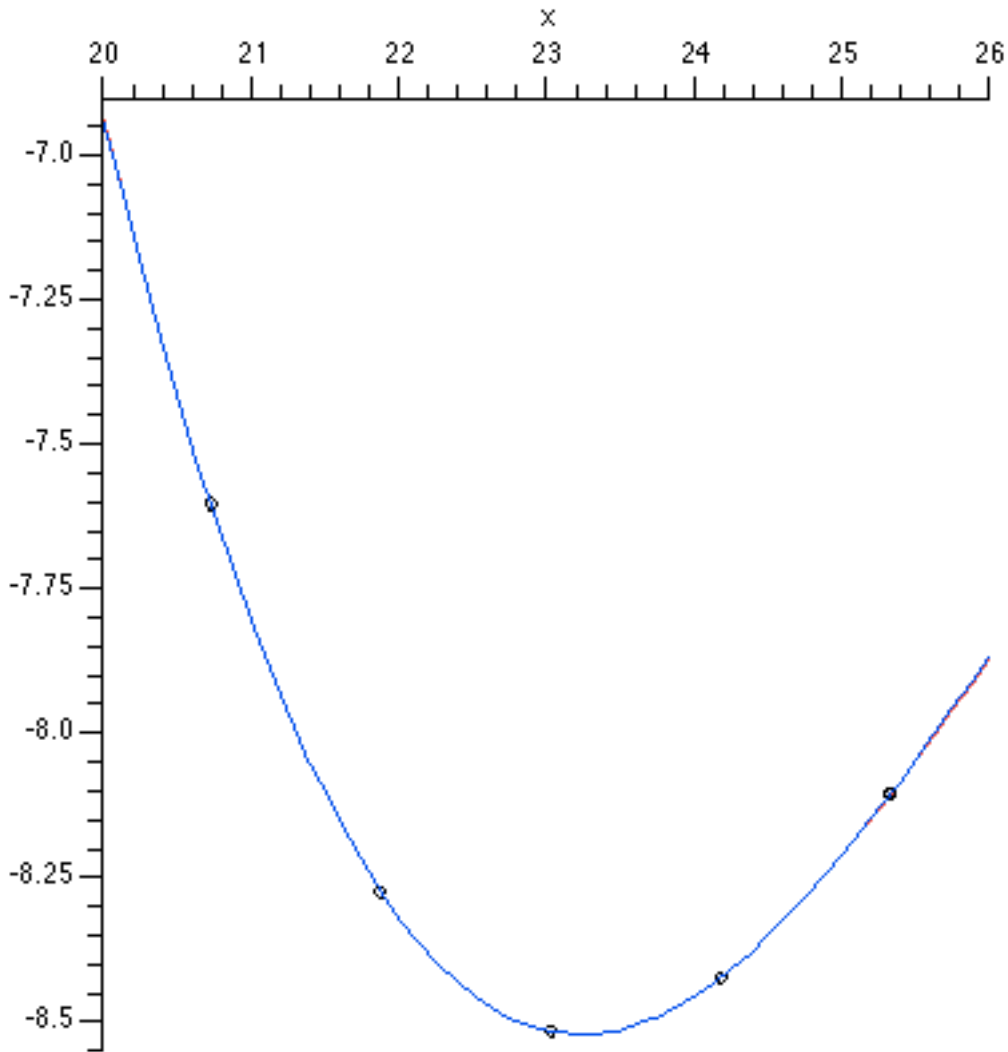


図2.10: Zr_A20とZr_A20_2のE-V曲線

Zrと同様に，Tiにおいてもbcc構造と α' マルテンサイトの体積を変化させていった時のエネルギーは下の表2.7，表2.8のようになる．

Ti_bccのE-V曲線（図2.11）をしてみる．赤線がTi_bccで，青線がTi_bcc_2である．エネルギー差が0.04[eV]と大きい．これは計算誤差も一つの原因であると思うが，それ以外の原因，POSCARの書き換えミスなども考えられる．しかし，POSCARの書き換えミスは見つからなかったので，計算誤差として扱う事にする．

図2.12のTi_A20のE-V曲線を見ると，ほぼ一致しているので精度は高い．

表2.7: Ti_bccとTi_bcc_2の体積とエネルギー

Ti_bcc

比率	体積V[A]	E_bcc[eV/1atom]	E_bcc_2[eV/1atom]
0.90	15.43516812	-7.131622000	-7.098831000
0.95	16.29267746	-7.619008500	-7.645152500
1.00	17.15018680	-7.761225500	-7.802981000
1.05	18.00769614	-7.684968500	-7.687063750
1.10	18.86520548	-7.431524000	-7.397629500

表2.8: Ti_A20とTi_A20_2の体積とエネルギー

Ti_A20

比率	体積[A]	E_A20[eV/1atom]	E_A20_2[eV/1atom]
0.90	15.61610175	-7.154495000	-7.154331250
0.95	16.48366296	-7.712587250	-7.712697750
1.00	17.35122417	-7.873908750	-7.873886500
1.05	18.21878538	-7.758586500	-7.758587750
1.10	19.08634659	-7.463203250	-7.462992500

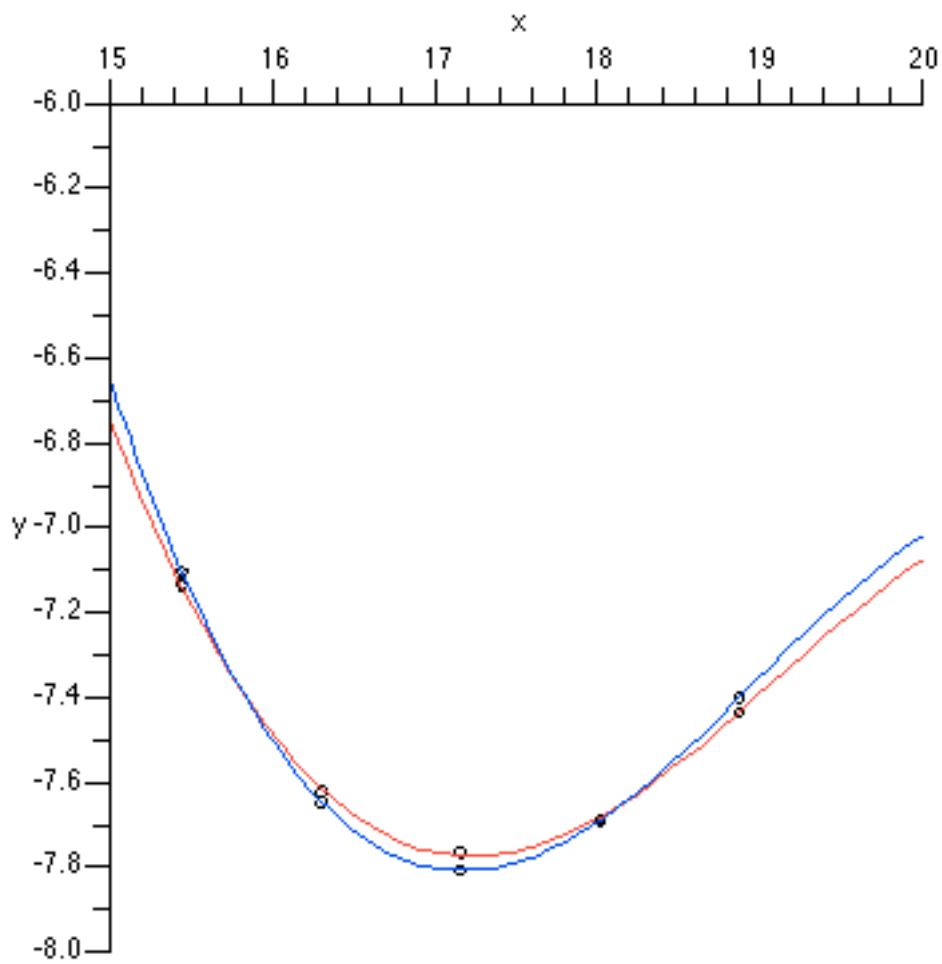


図2.11: Ti_bccとTi_bcc_2のE-V曲線

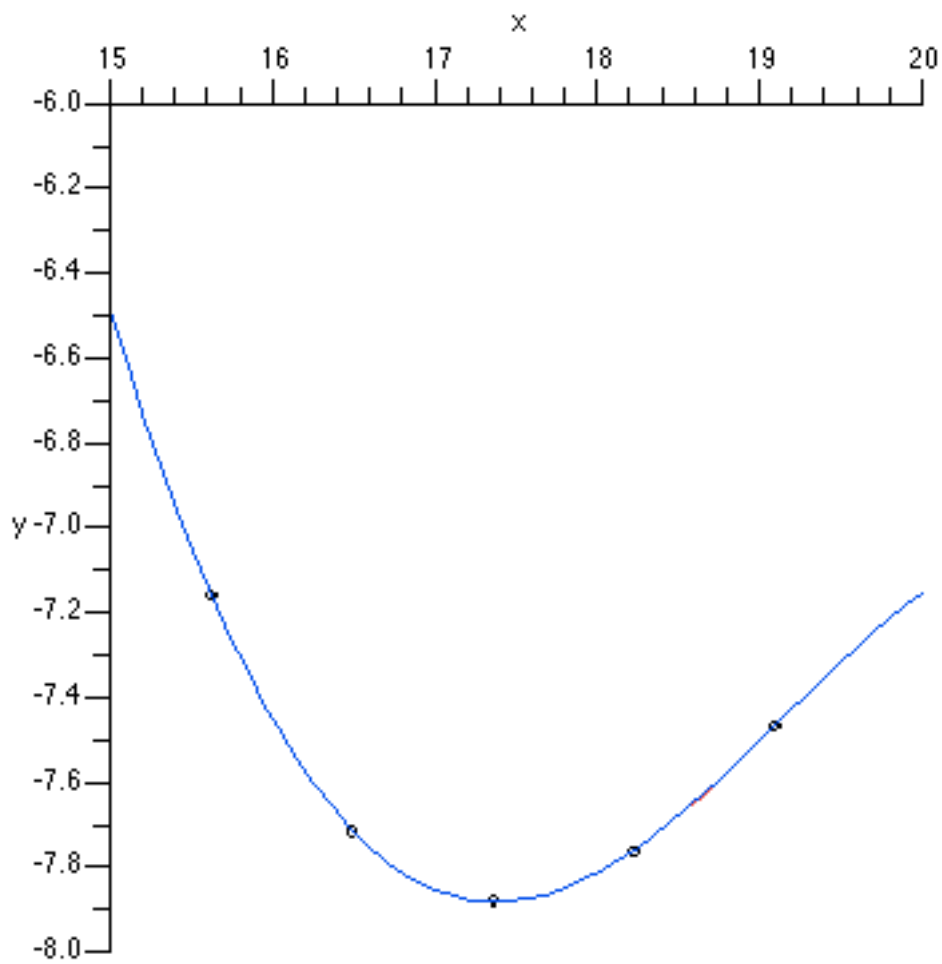


図2.12: Ti_A20とTi_A20_2のE-V曲線

第3章 結果

3.1 断熱ポテンシャル曲面

bcc構造から α' マルテンサイト相へ原子の位置を徐々に動かしていった時のエネルギーをPOSCARを変えることによって求める。そして、求めたエネルギーから断熱ポテンシャル曲面を作る。

3.1.1 変位パラメータ

bcc- α' マルテンサイト連続変形に対するエネルギー平面上での断熱ポテンシャル曲面を計算するために、図3.1に示したような2種類の変形

$\lambda 1$: 2倍に拡張したbcc構造の格子定数を α' マルテンサイト相の格子定数に変化させる

$\lambda 2$: 2倍に拡張したbcc構造の表面にある2つの原子を α' マルテンサイト相の原子の位置にスライドさせる

を加える。図3.1は、原子を移動させていない部分を黒色、移動させた部分を灰色で表した。

変位パラメータ $\lambda 1$, $\lambda 2$ を簡単に説明すると、

$\lambda 1$: 正方晶から斜方晶に変化させる

$\lambda 2$: 図3.1で示されている三角形の部分をスライドさせる

という事である。 $(\lambda 1, \lambda 2) = (0, 0)$ はbcc構造, $(\lambda 1, \lambda 2) = (1, 1)$ は α' マルテンサイト相を表す。例として, $(\lambda 1, \lambda 2) = (1, 0)$, $(0, 1)$ の時のPOSCARを示しておく。

$(\lambda 1, \lambda 2) = (1, 0)$ の時

Zr_1.0_0 (VASP)

1.00

3.10273005392845613 0.000000000000000000 0.000000000000000000

0.000000000000000000 5.79009817212711564 0.000000000000000000
0.000000000000000000 0.000000000000000000 5.12538532285471060

4

Direct

0.000000000000000000 0.000000000000000000 0.000000000000000000 F F F
0.000000000000000000 0.500000000000000000 0.500000000000000000 F F F
0.500000000000000000 0.500000000000000000 0.000000000000000000 F F F
0.500000000000000000 0.000000000000000000 0.500000000000000000 F F F

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

$(\lambda_1, \lambda_2) = (1, 0), (0, 1)$ の時

Zr_0_1.0 (VASP)

1.00

3.5666097368872158 0.000000000000000000 0.000000000000000000
0.000000000000000000 5.0439478615978365 0.000000000000000000
0.000000000000000000 0.000000000000000000 5.0439478615978365

4

Direct

0.000000000000000000 0.000000000000000000 0.000000000000000000 F F F
0.000000000000000000 0.2808487084000000 0.500000000000000000 F F F
0.500000000000000000 0.500000000000000000 0.000000000000000000 F F F
0.500000000000000000 0.7191512916000000 0.500000000000000000 F F F

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

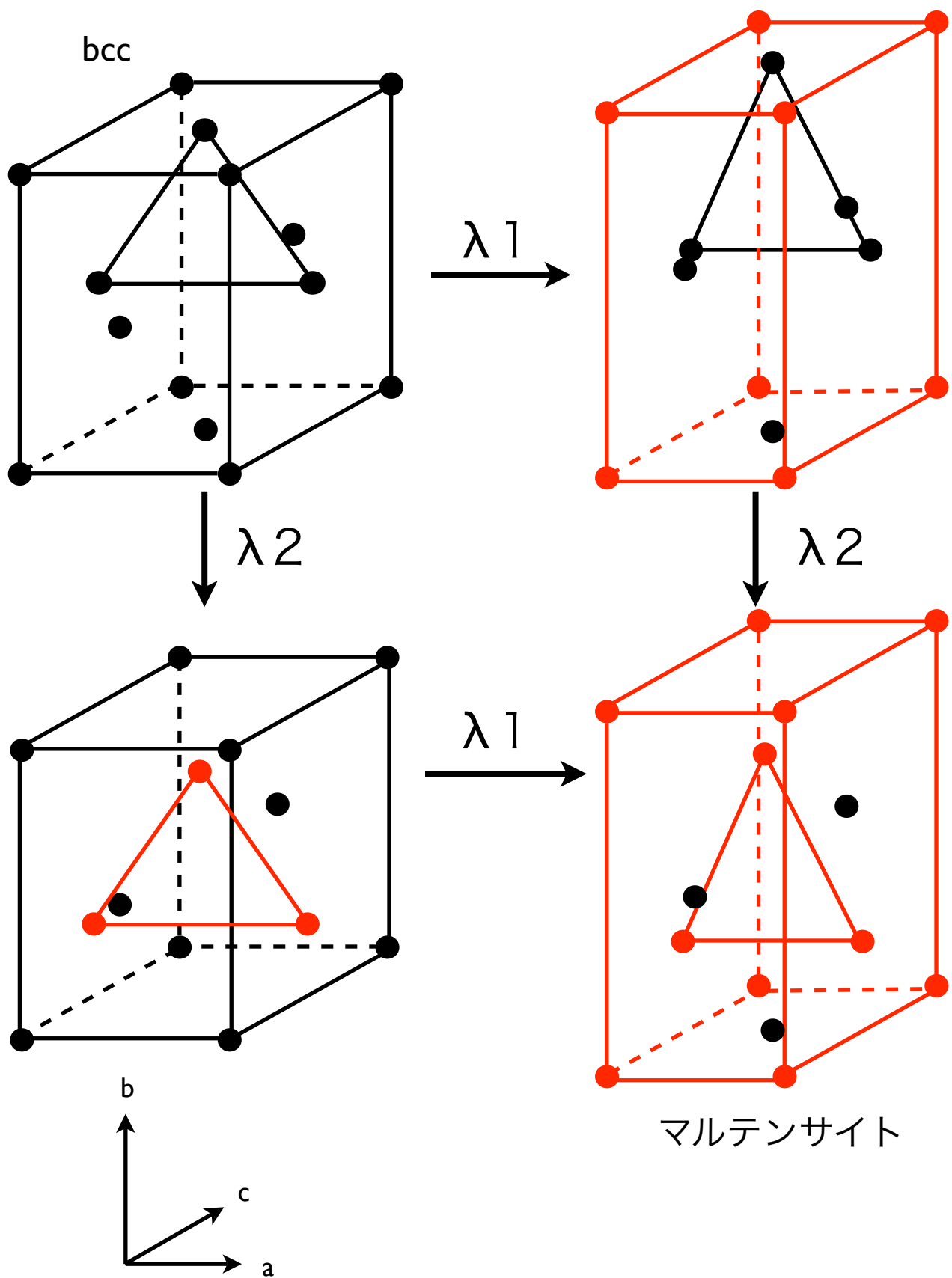


図3.1: bcc- α' マルテンサイト連続変形の断熱ポテンシャルに用いた変位パラメータ $\lambda 1$, $\lambda 2$

3.2 計算結果

3.2.1 断熱ポテンシャル曲面の概形

まず、断熱ポテンシャル曲面の概形を求めるために、変位パラメータ λ_1 、 λ_2 を0.2ずつ変化させていき、bccから α ”マルテンサイト連続変形の間における合計36点においてエネルギーを計算する。それをMapleを使い、プロットしたものが下の図3.2、図3.3のようになる。図の座標(1,1)が $(\lambda_1, \lambda_2) = (0,0)$ で(6,6)が $(\lambda_1, \lambda_2) = (1,1)$ である。

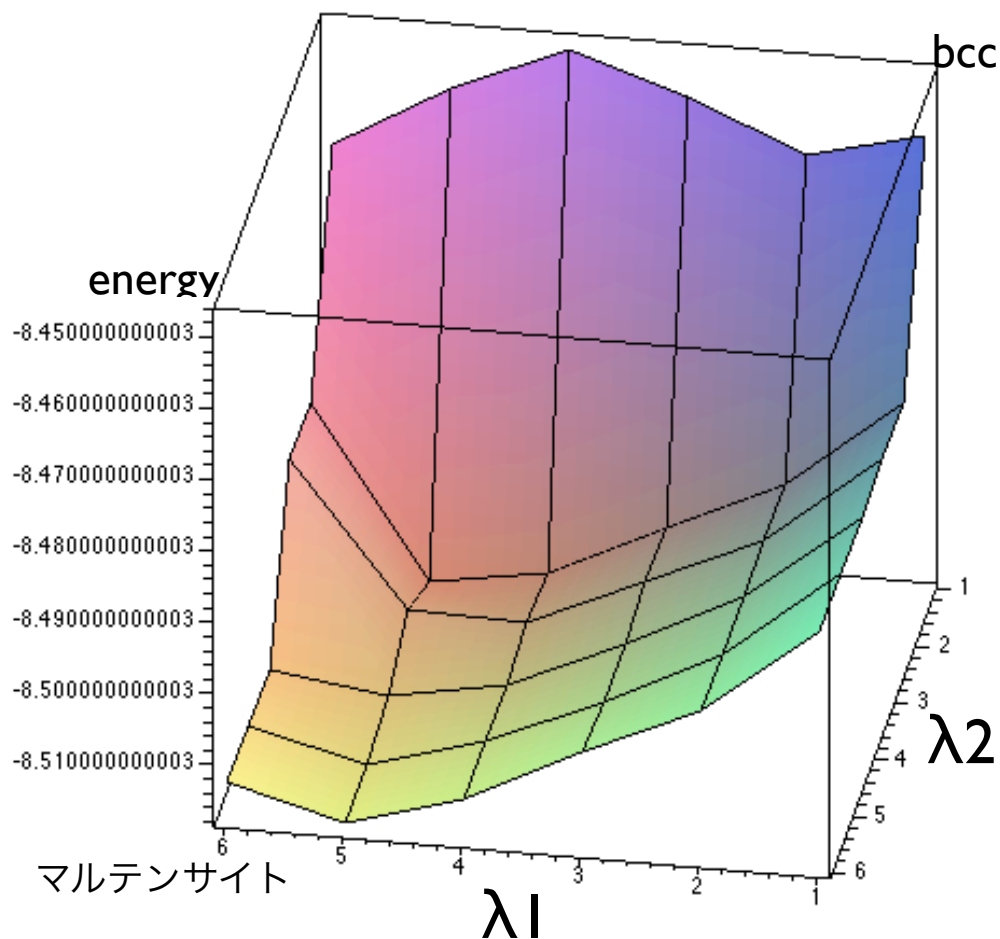


図3.2: Zrの断熱ポテンシャル曲面の概形

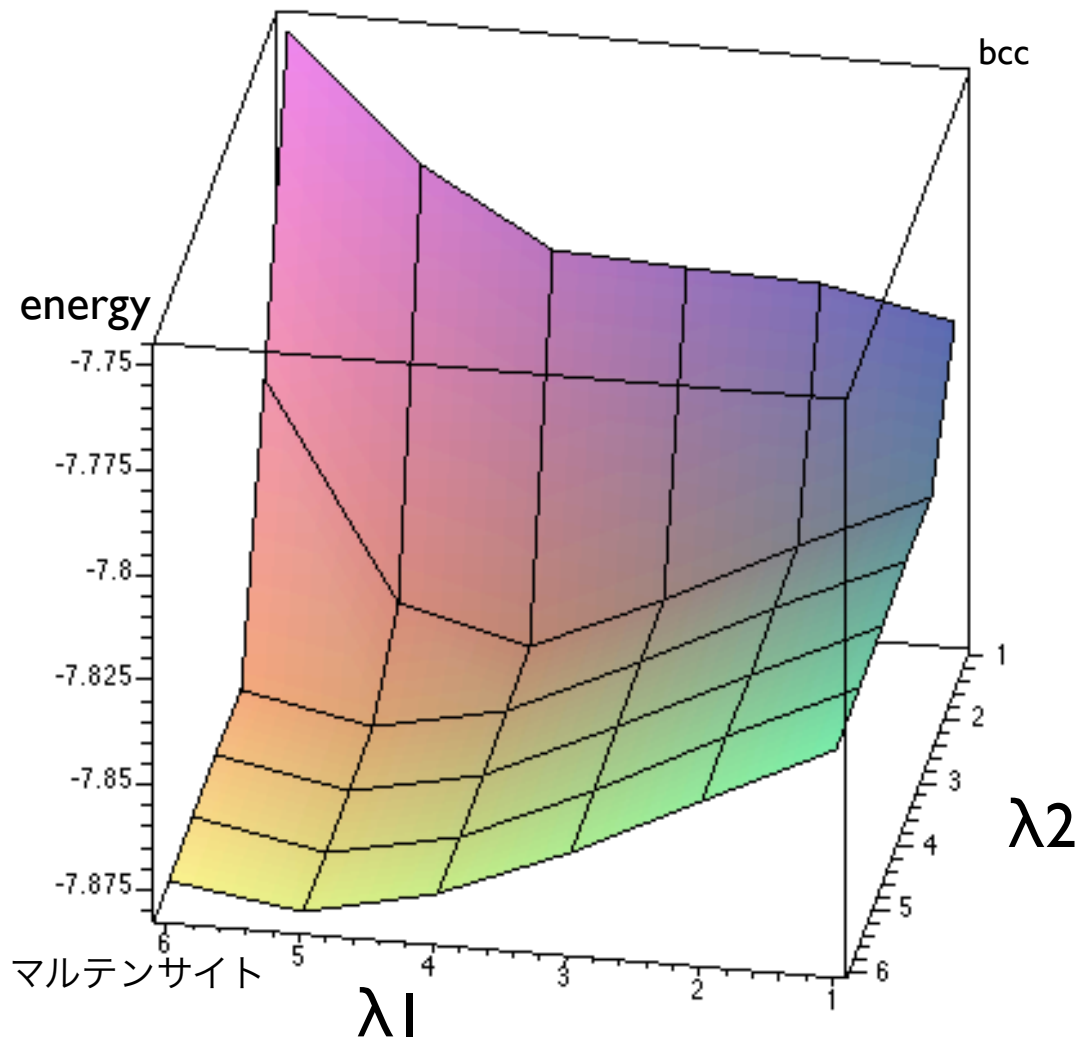


図3.3: Tiの断熱ポテンシャル曲面の概形

これら図をみると λ_2 が0~0.2の間で急激なエネルギーの落ち込みが見られた。

そこで、この急激なエネルギーの落ち込みが起こっている間のエネルギー変化はどうなっているのかを調べるために、0~0.2の間をさらに0.05ずつのエネルギーの値をとる。つまり、 λ_2 の値を0.05, 0.1, 0.15とした時のエネルギーを求め、その部分を図にした。それは次の図3.4, 3.5のようになる。

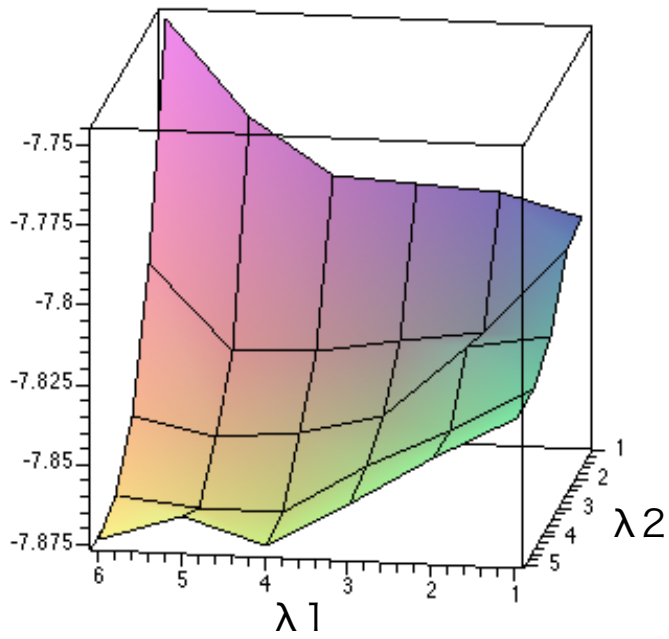


図3.4： $\lambda_2 = 0 \sim 0.2$ におけるTiのポテンシャル曲面の概形

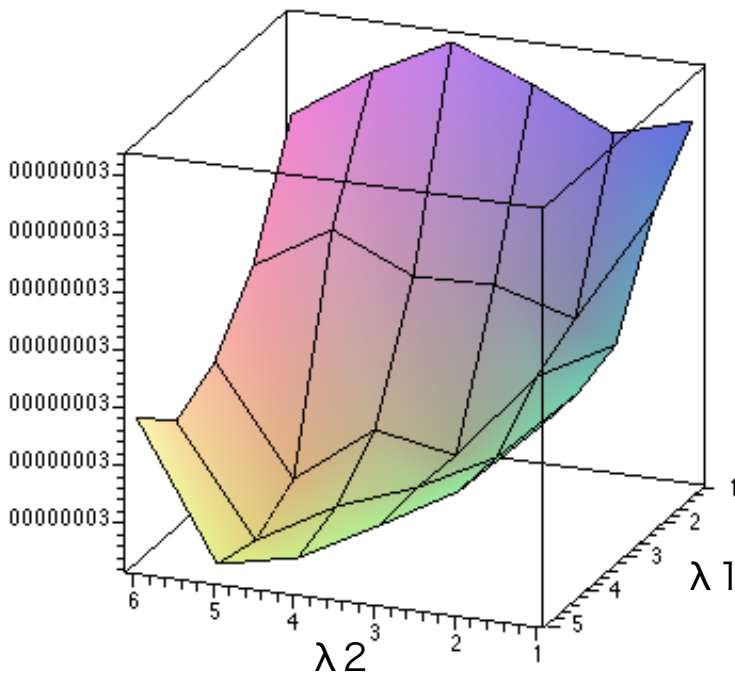


図3.5： $\lambda_2 = 0 \sim 0.2$ におけるZrのポテンシャル曲面の概形

3.2.2 断熱ポテンシャル曲面の作成

次に、断熱ポテンシャル曲面を作成するために求めたエネルギーを最小二乗法でフィティングしプロットした(図3.6, 3.7).

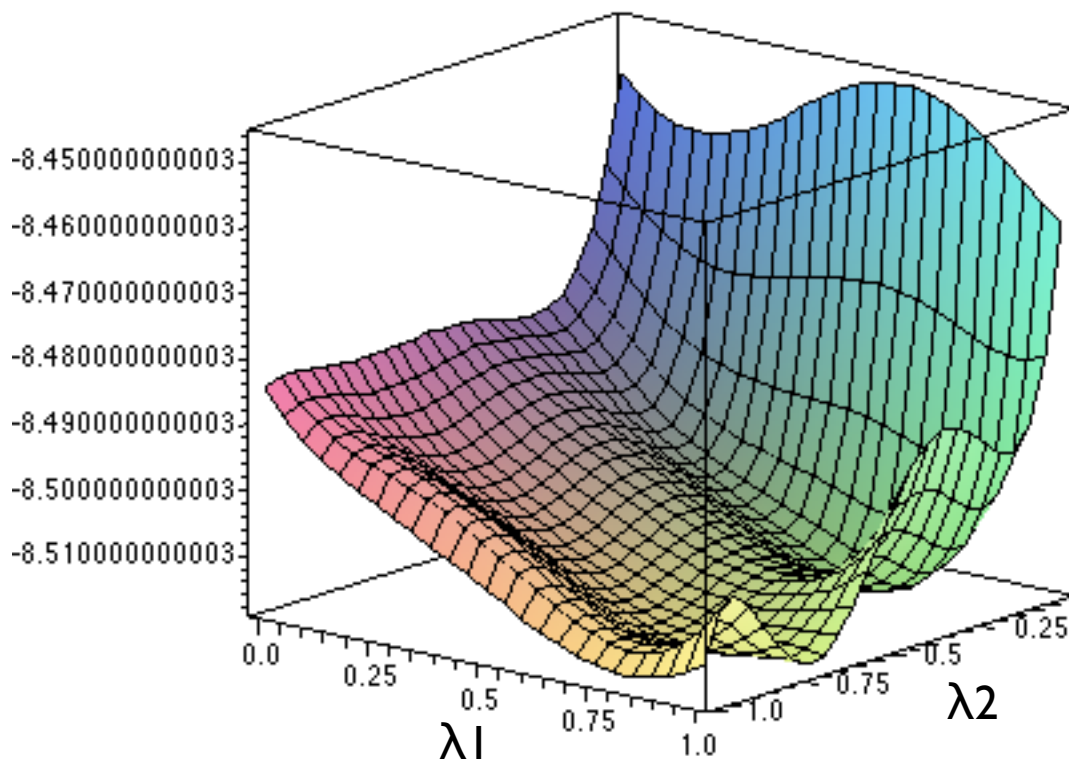


図3.6: Zrの断熱ポテンシャル曲面

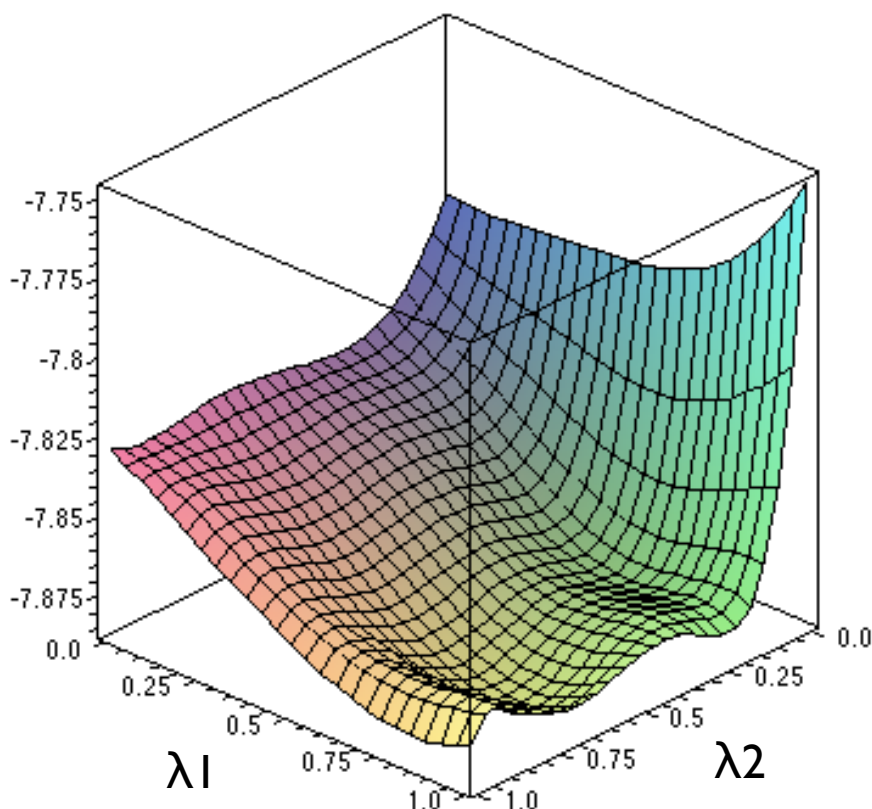


図3.7: Tiの断熱ポテンシャル曲面

図3.6, 図3.7を見てみると, 両方の図において曲面が波打ったようになっており, 正確にフィッティングが行われていないのがわかる.

そこで, フィッティングの精度を上げるために, 3次元でフィッティングすることはせず, 次元を1つ落としてフィッティングを行うことを試みた. その方法は, λ_1 の値が0のときに λ_2 の各エネルギー値を用いてフィッティングを行う. これを λ_1 が0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0の時それぞれに対して行う. 同様にして, λ_2 の値が0.0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0の時にそれぞれフィッティングを行う.

その結果を表したものが図3.8, 図3.9である. 左側が λ_2 の値を固定しフィッティングを行ったもので, 上から λ_2 の値が0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0の時のグラフである. そして, 右側が λ_1 の値を固定したもので, 上から λ_1 の値が0.0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0の時のグラフである.

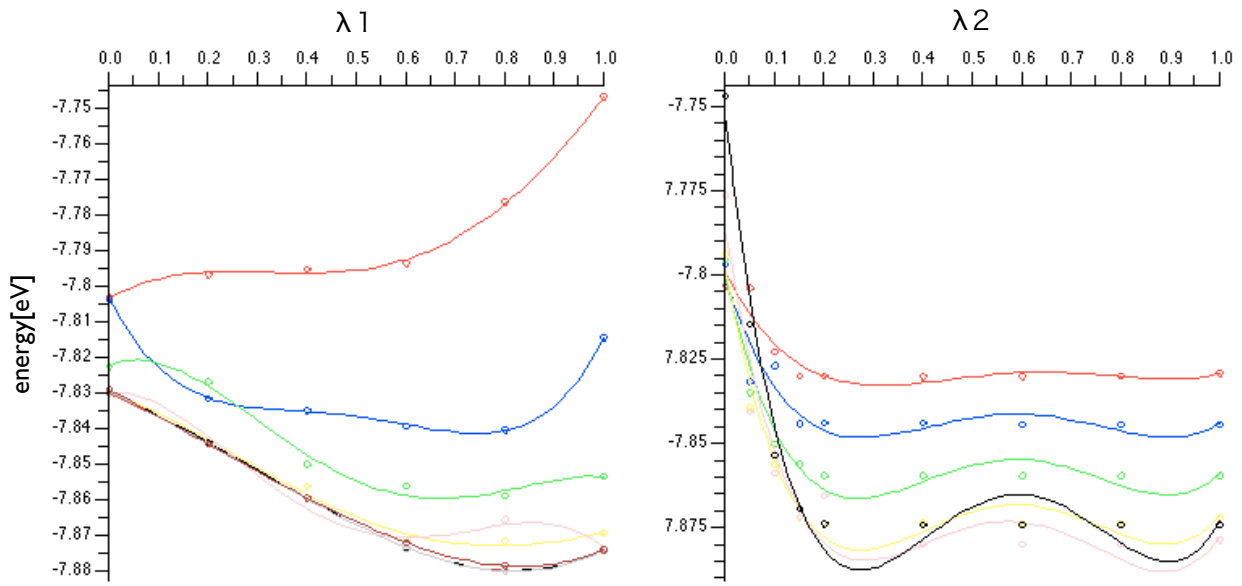


図3.8： 2次元でフィッティングを行ったTiのポテンシャル曲面

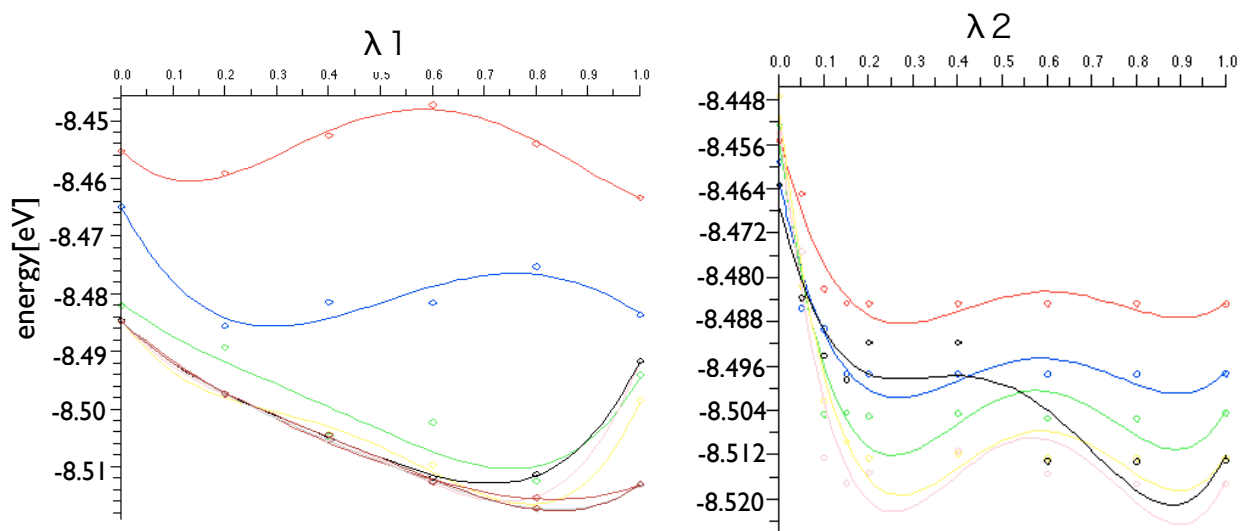


図3.9： 2次元でフィッティングを行ったZrのポテンシャル曲面

3.2.3 gnuplotによる断熱ポテンシャル曲面の作成

今まで見てきたように、本研究においてMapleを用いたフィッティングによる断熱ポテンシャル曲面の作成は容易ではない。そこで、gnuplotによる断熱ポテンシャル曲面の作成を行う。gnuplotは、グラフを作成するためのアプリケーションでフリーウェアとして公開されている。

gnuplotを用いてグラフにする。方法は、はじめにデータファイルを用意する。今回使用したデータファイルの一部を紹介する。

```
0.0  0.0  -7.802981000
0.0  0.2  -7.796670250
0.0  0.4  -7.795159000
0.0  0.6  -7.793523250
0.0  0.8  -7.776232500
0.0  1.0  -7.746676750
```

このデータファイルを作るときに注意する事は改行コードを LF(UNIX) にするという事である。

そして、データファイルのあるカレントディレクトリでgnuplotを開き、次のように入力するとグラフが描ける。

```
gnuplot > splot 'filename.txt' w l
```

w l は with line という意味である。

こうしてプロットしたものは図3.10, 図3.11のようになる。

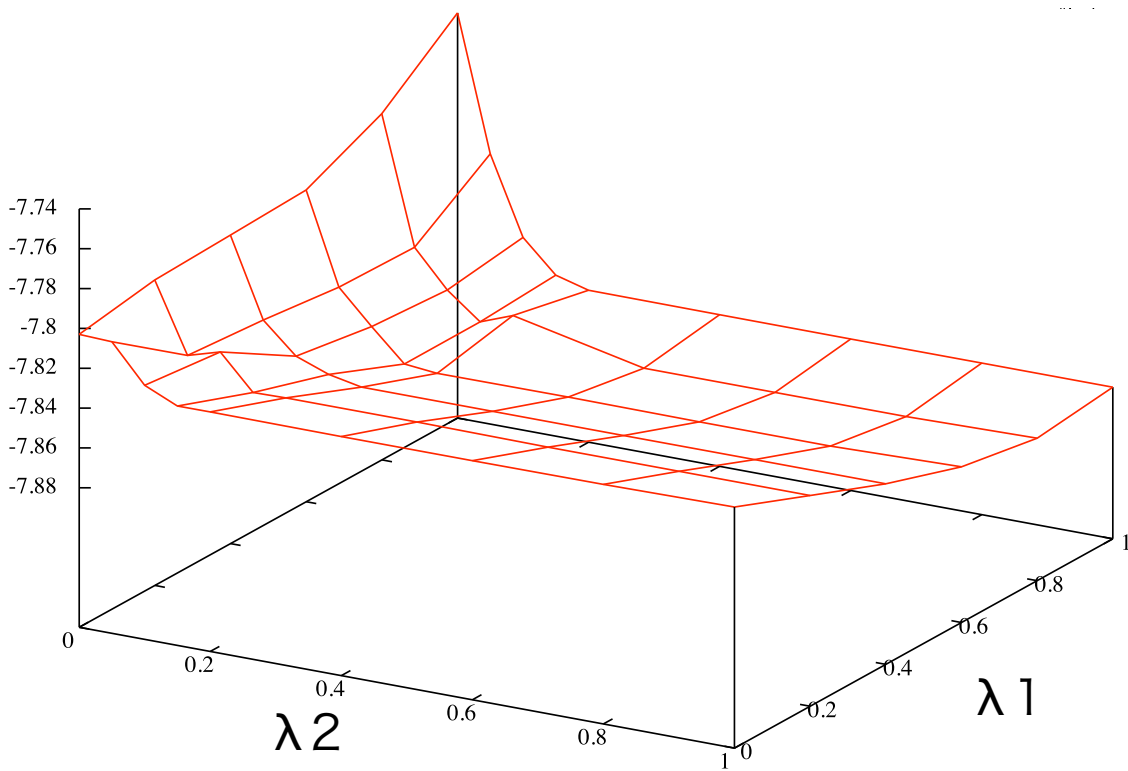


図3.10： gnuplotによるTiの断熱ポテンシャル曲面

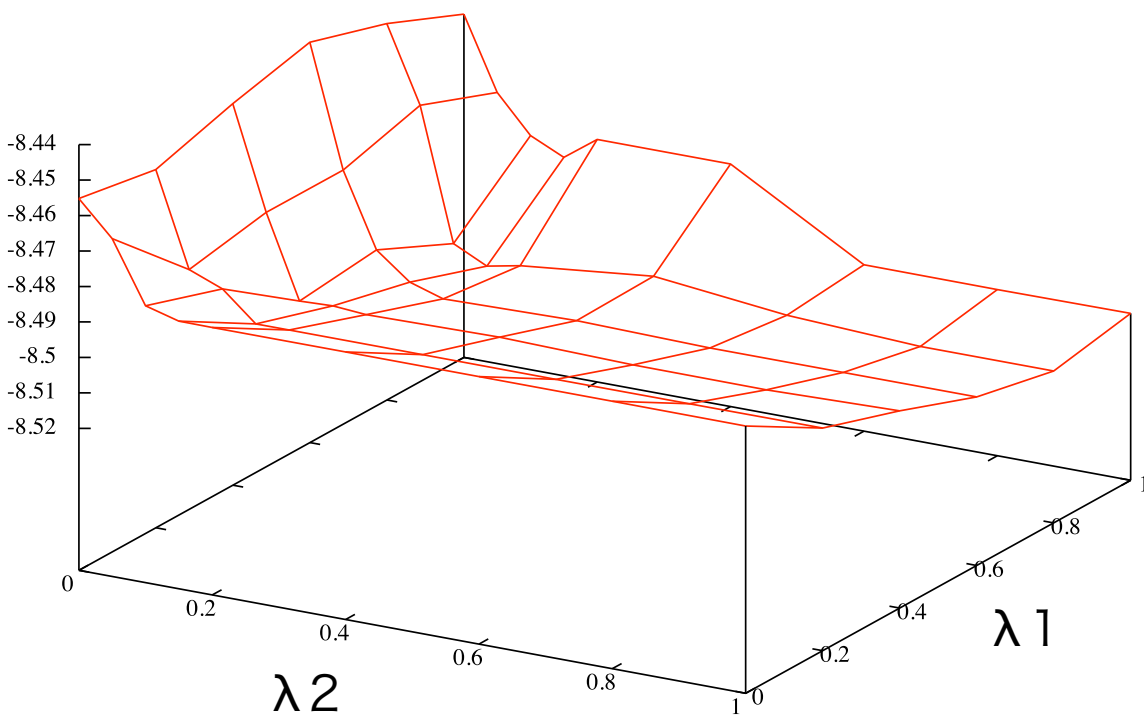


図3.11： gnuplotによるZrの断熱ポテンシャル曲面

Tiの断熱ポテンシャルは、 $\lambda_2=0\sim 0.2$ において急峻な降下を示しており、それ以上では変化は穏やかである。また、 λ_1 については、 $\lambda_2=0\sim 0.2$ において少し複雑な挙動を示すが、それ以外ではほぼなだらかである。

また、Zrの断熱ポテンシャルもTiのそれとほぼ同じ挙動を示している。 $\lambda_2=0.4, \lambda_1=1.0$ あたりに高い丘が観測されるが、それ以外は穏やかな変化を示している。

Mapleによるプロットでは、 $\lambda_2=0\sim 0.2$ あたりの急激な変化が大きいように思われたが、gnuplotでこのあたりを細かく表した結果によると、まったく異なる振る舞いとは思えない。

いずれにしてもTiとZrの断熱ポテンシャルには顕著な差が認められなかった。

第4章 考察

断熱ポテンシャル曲面を見る事によってbcc-マルテンサイト連続変形においてどのような過程を経て構造が変化していくかを見る事ができる。これは原子がエネルギーが高い状態から低い状態、つまり安定な状態に向かって移動するという性質があるということからわかる。

まず、ポテンシャル曲面の形状の共通点として、 λ_2 の値をbccからマルテンサイトへと変えていくとすぐにエネルギーが落ちる。すなわち、内部変化が起こるとすぐにエネルギーが急激に落ち込む。

次に、相違点をみていく。

1. $(\lambda_1, \lambda_2)=(0.0, 0.0)$ 時と $(\lambda_1, \lambda_2)=(1.0, 1.0)$ 時のエネルギー差がTiの 0.071 に対して、Zrは 0.056 である。これはbcc-マルテンサイト連続変形において初期状態であるbcc構造からマルテンサイトまで移動した時のエネルギー差である。
2. Tiでは $\lambda_2 = 0$ のとき λ_1 の値を0.0から1.0になるにつれてエネルギーがあがっていくが、Zrではそのようなことは見られない。
3. Zrのポテンシャル曲面において $\lambda_1 = 0.8, 1.0$ で $\lambda_2 = 0.2, 0.4$ のときTiのポテンシャル曲面と比べ形状が盛り上がっている。特に、 $(\lambda_1, \lambda_2)=(1.0, 0.4)$ のときを比べると形状が違う。これは図3.4と図3.5を見てみるとわかる。

上に挙げたTiとZrの相違点にZrがマルテンサイト変態を起こさない原因がないか考えていく。

1つ目のエネルギー差の差が0.015であるということを見てみる。図3.10と図3.11の断熱ポテンシャル曲面を合わせて考えると、bcc構造からマルテンサイトへの連続変形における経過において、ZrとTiの間に構造上違いが起こるとするのは考え難い。

次に、Tiでは $\lambda_2 = 0$ のとき λ_1 の値を0.0から1.0になるにつれてエネルギーがあがっていくということが、Zrとの間に大きな違いを与えるとは思えない。

最後に、どのような経過をたどってbcc-マルテンサイト連続変形が起こるかということ、 $\lambda_1 = 0.8 \sim 1.0$, $\lambda_2 = 0.2 \sim 0.4$ の付近でポテンシャル曲面の形状に違いがあるという点で見ても、TiとZrの間に大きな違いがあるとは考えにくい。

第5章 総括

bcc構造を有する β -Tiは形状記憶効果を発現するマルテンサイト変態を起こすのに対して、 β -Zrはマルテンサイト変態を起こさない。この原因を解明するために、TiとZrについてそれぞれ断熱ポテンシャル曲面を求め、比較・検討を行った。そのことから得られた知見は以下の通りである。

- ・bcc-マルテンサイト連続変形において初期状態であるbcc構造からマルテンサイトまで移動した時のエネルギー差は、Tiの0.071に対して、Zrは0.056である。

- ・Tiでは $\lambda_2 = 0$ のとき λ_1 の値を0.0から1.0になるにつれてエネルギーがあがっていくが、Zrではそのようなことは見られない。

- ・Zrのポテンシャル曲面において $\lambda_1 = 0.8, \sim 1.0$ で $\lambda_2 = 0.2, \sim 0.4$ 付近でTiのポテンシャル曲面と比べ形状が盛り上がり、丘のようになっている。

以上のような点から考えると、TiとZrの断熱ポテンシャルには、微妙な差異は認められるが、Tiはマルテンサイト変態を起こすが、Zrはマルテンサイト変態を起こさないという原因を解明するほどの大きな違いを発見する事はできなかったが、今回の研究で得られた知見を活用して、この原因を解明できる事を期待する。

謝辞

西谷滋人教授には本研究を進めるにあたり細部にわたって有益な助言とご指導をいただきまして、深く感謝の意を表すとともに、厚く御礼申し上げます。

また、もつとも身近で研究に協力して頂きました同研究室の皆様にも心から感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 西谷滋人, "個体物理の基礎" (森北出版 2006)
- [2] S.R.Nishitani, et al., Mat. Sci. Eng., A312(2001), 77.
- [3] 小島大地, "チタンの第一原理計算による欠陥の起こりやすさの検討" (卒業論文 2007)