

卒業論文

Mg-LPSO 構造形成の動的シミュレーション

関西学院大学 理工学部 情報科学科

6678 宮本 誉大

2011年3月

指導教員 西谷 滋人 教授

## 概 要

本研究では、優れた比強度を示す Mg-LPSO 構造の生成過程をモンテカルロ法でシミュレーションした。

通常 Mg は 2H 構造で安定となるが、Mg-LPSO 構造は  $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$  の場合、18 積層周期の特殊な構造をとるため、その形成原因として配置エントロピーに依るところが大きいと考えた。平衡モンテカルロシミュレーションにより  $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$  の構造を温度一定の環境で変化させ、構造変化の過程を視覚化、観察した。今回はシミュレーションの計算アルゴリズムには、現状態、次状態のエネルギー差で系を変化させるアニーリング法のアルゴリズムを用いた。系のエネルギーは第一原理バンド計算プログラムである VASP によって求められた Mg, Zn, Y それぞれ 1 原子あたりのエネルギーをパラメータとして与えた。

まずはアニーリング法における温度の制御パラメータ:  $T$  について検証を行った。次に Y の c 構造に濃化しやすいという特性から、Y の c 構造に濃化したときのエネルギーを下げ、結晶構造変化の様子を観察した。

# 目次

第1章	序論	3
1.1	研究の背景と目的	3
1.2	結晶構造	3
1.3	結晶の塑性変形	4
1.4	積層欠陥	5
1.5	長周期積層構造相	6
1.6	Ruby	8
1.7	gnuplot	8
1.8	AquaTerm	8
第2章	手法	9
2.1	自由エネルギー	9
2.2	シミュレーション技法	9
2.2.1	分子動力学法 (Molecular Dynamics method : MD 法)	9
2.2.2	平衡モンテカルロシミュレーション	9
2.3	モンテカルロ試行のメインループ	12
2.4	系全体のエネルギー値	13
2.5	初期配置	13
2.6	溶質元素の遷移	14
2.7	積層構造の変化	15
2.8	制御パラメータ $T$ と系のエネルギーの遷移	16
2.9	パラメータ	18
2.10	出力	19
2.10.1	結晶構造の表示	19
2.10.2	エネルギー値のグラフ	20
2.10.3	計算結果出力	20
第3章	結果	22
3.1	制御パラメータの考察	22
3.2	添加元素の濃化位置	24
3.3	終状態から始状態へのシミュレーション	27
3.3.1	基準パラメータでの逆まわしシミュレーション	28

3.3.2	c_Y_E を変えての逆まわしシミュレーション . . . . .	30
第 4 章	総括	32

# 第1章 序論

## 1.1 研究の背景と目的

近年，環境低負荷社会，省エネルギー社会構築の動きが様々な分野で活発化しているが，金属系構造材料の分野においても，軽くて高強度な材料の開発が望まれている．Mg 合金はその軽量性，高比強度といった利点のため次世代の輸送機器用構造材料として注目を集めている．しかしながら，Mg 金属は，その結晶構造が hcp であること，電気化学的に卑な金属であることから，本質的に加工性および耐食性に劣るといった明確な課題も有している．既に実用化されている Mg 合金も数多く存在するが，耐熱性が低く，使用環境が限定されるため用途の拡大がなかなか進んでいないのが現状である．そこで，既存の Mg 合金組成に捕われることなく新規な合金組成の開発を進めることで，現状の打開を図ろうとする動きが活発になっている．その活動の成果のひとつとして，近年，優れた耐熱性と高い降伏強度を兼ね備える長周期積層構造相型マグネシウム合金（以下，LPSO 相型 Mg 合金）が見出された [1]．この LPSO 相型 Mg 合金は，急速凝固粉末冶金法により作製された  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金によって初めてその機械的性質と LPSO 相を有するという組織的特徴との関連が指摘された．しかしながら，LPSO 相の原子レベルでの生成メカニズムは未だ解明されていない．

本研究では計算機を用いた物理シミュレーションにより，LPSO 相生成過程へのより深い理解を図る．

## 1.2 結晶構造

結晶は多様な結晶構造を持つ．単体の Mg の場合，六方最密充填構造密構造（hexagonal close-packed structure，hcp 構造）2 つで 1 周期とする 2H 周期の積層構造でエネルギー的に安定となる．最密充填構造には六方最密充填構造の他に面心立方格子構造（face-centered-cubic，fcc 構造）があり，これらの構造は結晶構造のうちどれだけの割合を原子が占めているかを表す値である空間充填率が等しい．hcp 構造，fcc 構造の違いは最密面の積み方，つまり積層順序に違いがある．実際の hcp 構造，fcc 構造を図 1.1 に示す．

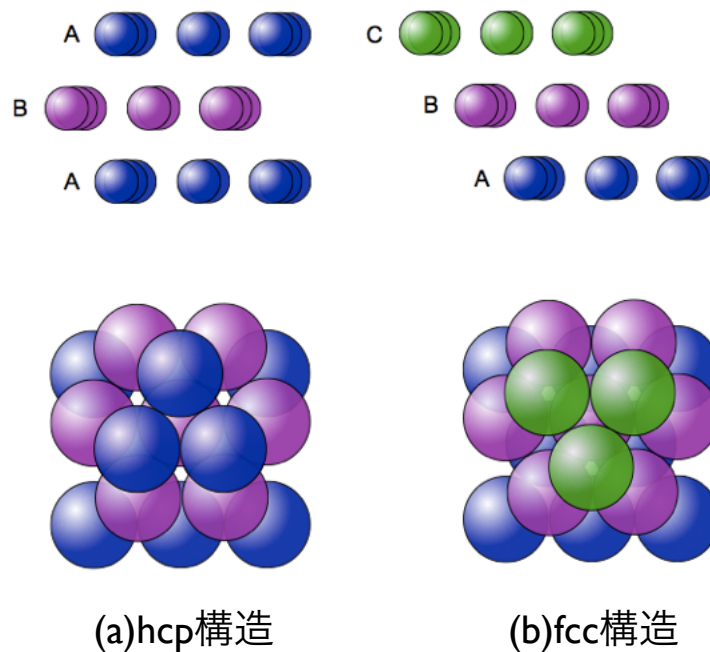


図 1.1: hcp 構造と fcc 構造 [2]

### 1.3 結晶の塑性変形

結晶の塑性変形の多くは，ある結晶面において特定の方向に，とある量だけずべることで起こる．この原子がずべる面は，すべり面と呼ばれ，すべり面は最密面であることが多い．その理由として，最密面は原子間の距離が短く，互いに強く結合しているため，変形しにくいことが挙げられる．結晶面の上下が一斉にずべるには，非常に大きな応力が必要とされるため，実際の塑性変形は，すべり面上を原子が局所的にずれることで起こる．このとき原子がずれた領域とまだずれていない領域の境界線が，転位として存在する．転位の変位はバーガース・ベクトルで定義されており，バーガース・ベクトルがすべり面上において隣接原子間を結ぶベクトルと一致する転位を完全転位と呼ぶ．またバーガース・ベクトルが隣接原子間を結ぶベクトルと一致しない転位を部分転位と呼ぶ [3]．図 1.2 に最密面とバーガース・ベクトルを示した．B から B となるベクトルは完全転位のバーガース・ベクトル，B から C，または C から B となるベクトルは部分転位のバーガース・ベクトルである．部分転位が起こった場合，その部分は局所的に積層順序が乱れる．例えば，完全結晶では積層順序が ABABAB... となる結晶系において，部分転位により塑性変形すると，積層順序が ABACAB... のようになる．このような局所的に積層順序が乱れた部分は，積層欠陥と呼ばれる．

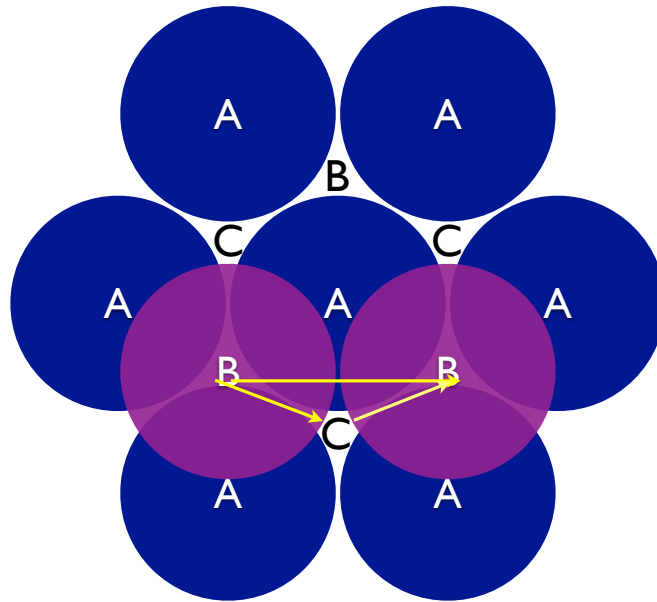


図 1.2: 最密面とバーガス・ベクトル

## 1.4 積層欠陥

結晶はそれぞれ周期的な積層順序で構成されるが，周期的に積まれた層に何らかの原因によりずれが生じ，積層構造が変化してしまうことがある．このときのずれのことを積層欠陥（Stacking fault）という．金属結晶内部には多数の積層欠陥が存在し機械的性質を左右している．

Mg の場合では，基本的には hcp 構造であるが，何らかの原因でその中に cubic 構造が生じることがあり，これが積層欠陥となる．図 1.3 は積層周期の変化を表す．本研究における LPSO 相型 Mg 合金については，本来 2H 構造で安定であるはずの Mg に cubic 構造が含まれて安定となっているため，積層欠陥はその機械的性質に無視できない影響を与えているといえる．

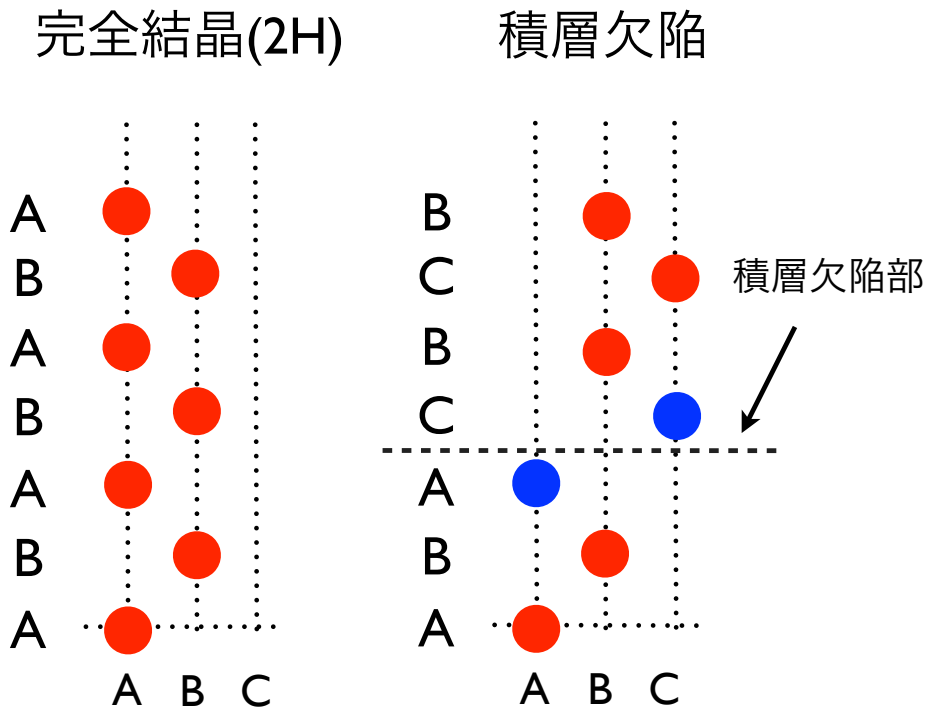
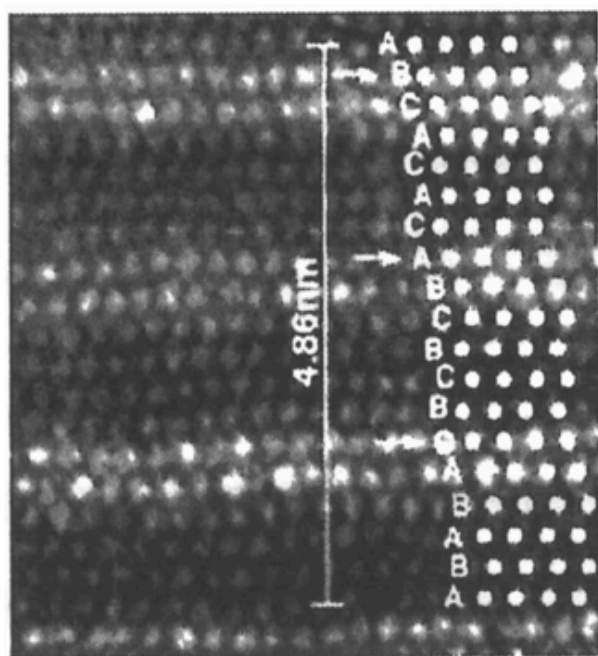


図 1.3: 完全結晶と積層欠陥

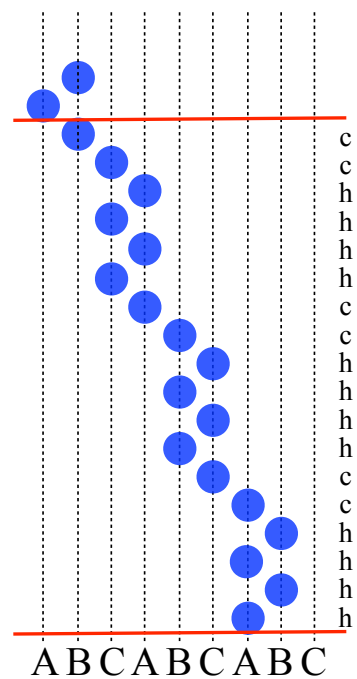
## 1.5 長周期積層構造相

長周期積層構造相 (Long-Period-Stacking-Order, LPSO 相) とは, 積層構造の周期が Mg-Zn-Y の場合で  $[0001]$  方向に 18 周期構造という, 比較的長い周期性を有する積層構造のことである [1]. 図 1.4 に  $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$  における LPSO 相の高分解能電子顕微鏡像 (HAADF-STEM 像) を示した. 積層構造は図 1.4 の通り, ... ABABACBCBCBACACACB ... といった 18 層を 1 周期とした構造になっていることが分かる. これは h 構造 4 つ, c 構造 2 つ, h 構造 4 つ, c 構造 2 つ, h 構造 4 つ, c 構造 2 つと規則的に積層されている. 現在では Mg-Zn-Y 系に限らず, 様々な合金系 ( $\text{Mg}_{\text{TMRE}}$ ,  $\text{TM}=\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$ ,  $\text{RE}=\text{Y}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) で LPSO 相が形成されることが, そしてその構造についても 18R のみならず, 10H, 14H, 24R などの多形が存在することが徐々に分かってきた. さらに 18R 型および 14H 型 LPSO 相は, それぞれ最密原子面 6, 7 周期毎に Zn と Re が濃化した二原子層が存在する濃度変調由来の積層変調構造であることも明らかになっている. これは図 1.4(a) の HAADF-STEM 像は重い原子が明るく写るといった特性を持ち, Zn, Y が Mg よりも重い原子であることから, 図 1.4(a) において周期的に明るくなっている層に添加元素が濃化していることが分かる. 更に西谷研究室山本, 杉本の研究で, Zn は hcp 構造に, Y は fcc 構造に濃化しやすいという結果が示されている [4][5].





(a)



(b)

図 1.4:  $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$  における LPSO 相 . (a) 高分解能電子顕微鏡像 [6] , (b)LPSO 相模式図をそれぞれに示す . (a) において明るく写っている層は (b) から分かるよう c 構造をとっている .

## 1.6 Ruby

Ruby とはまつもとゆきひろ氏により開発されたオブジェクト指向スクリプト言語である。オブジェクト指向とは、プログラムの操作手順よりも操作の対象に重点を置く考えで、プログラムを書いて実行する時間が比較的短く済むという特徴がある。一般的に Ruby は数値計算には向いていないと言われる。実際に Ruby は C や Fortran などの他の言語と比べ、実行速度などの面で遅い。しかし Ruby の言語は単純な構文で書かれており、可読性に優れている。さらに変数に型を持たない動的片付けやコンパイルが不要で、書いてすぐ動かせるインタプリタ方式の仕組みを持つため、実行の手間が少ない。加えて高機能なスクリーンエディタとして有名な Emacs と併用すれば、構文に応じてスクリプトが色分けされるので、開発環境が非常に良いものとなる [7]。本研究ではパラメータを与えてのシミュレーション領域のエネルギー計算、メインとなる平衡モンテカルロシミュレーション、gnuplot へのコントロールファイルの作成、それら実行結果の書き出しを Ruby 上で行った。

## 1.7 gnuplot

gnuplot はコマンド駆動型の対話型関数描画プログラムである。現在、Linux、Unix、Windows、Mac OS などの多くの OS に対応したバージョンが開発されている。画像ファイルも様々な書式で保存が可能である。高機能であることから広く利用され、オンラインマニュアルも多数存在している。ところが、gnuplot ではユーザーインターフェースにおいてユーザーがコマンドを入力する形式になっているため、コマンドを理解して覚えておく必要がある。しかし、様々なシミュレーション、プロットにおいて gnuplot による 2 次元、3 次元グラフ描画機能でカバーできないことは稀であり、その描画機能でユーザーの意図した視覚化が可能である。さらに、gnuplot はスクリプトにも適している。対話型実行中に追加コマンドを含むファイルを読み込むことができ、既に存在するファイルや標準入力からのコマンド列をパイプを使ってバッチモードでそれを処理することも出来る。よって、Ruby からのコントロールファイルの受け取りが可能で、高描画機能を持つ gnuplot を採用した。

## 1.8 AquaTerm

グラフィックターミナルソフトは AquaTerm を使用した。AquaTerm とは Mac OS X の Aqua ウィンドウ環境にベクトルグラフィックスを表示するフロントエンドアプリケーションである。gnuplot などのアプリケーションから、API を介して描画要求を受け取りグラフをウィンドウ、PDF、EPS に出力する。無償であり、基本的な描画はこれ一つで十分であった。

## 第2章 手法

### 2.1 自由エネルギー

等温等圧過程の自由エネルギーを特にギブズの自由エネルギーと呼び，式 (2.1) に定義される．

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

ここで  $G$  はギブズの自由エネルギー， $H$  はエンタルピー， $T$  は温度， $S$  はエントロピーである．本研究では式 (2.1) におけるエントロピー項に着目した．エントロピーには配置エントロピーと振動エントロピーがあり，Mg-LPSO 相の特殊な結晶構造の生成過程を解明するため配置エントロピーを考慮した．熱力学第二法則より，系は自由エネルギーが減少する方向に進行する [8]．そこでモンテカルロシミュレーションを行って配置エントロピーを変化させ，Mg-Zn-Y が安定構造へ変化していく様子を観察した．

### 2.2 シミュレーション技法

シミュレーションに使われる代表的な手法を紹介する．

#### 2.2.1 分子動力学法 (Molecular Dynamics method : MD 法)

分子動力学法は，系を構成する粒子の運動方程式を時間について離散化し，それらの方程式の連立解から系の静的，動的安定構造や，動的過程を解析する方法である．本研究では，1000 原子を超える大規模シミュレーションを行うため，1 原子 1 原子を追跡する MD 法では，膨大な時間がかかる．本シミュレーションでは，Mg の 2H 構造から 18R 構造への塑性変形において，原子層単位で変形させる手法を用いた．

そこで，本研究では，次に述べる平衡モンテカルロシミュレーションに着目した．

#### 2.2.2 平衡モンテカルロシミュレーション

平衡モンテカルロシミュレーションは状態の生成にマルコフ過程を使う．これは未来の挙動が現在の値だけで決定され，過去の挙動と無関係な確率過程である．

遷移確率  $P(\mu \rightarrow \nu)$  は次の総和則 (2.2) を満たさなければならない [8] .

$$\sum_{\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = 1 \quad (2.2)$$

このマルコフ過程を繰り返し適用し，状態のマルコフ連鎖を生成する．ただしこのマルコフ過程はどのような初期状態から初めても最終的な分布状態が正準集団となるように選ぶ必要があり，その実現のためにエルゴード性と詳細釣り合いの条件を課す必要がある．

### エルゴード性

エルゴード性条件とは，十分長い間マルコフ過程を続ければ系の全ての状態に他の状態からたどり着くことが可能でなければならないという要件である．エルゴード性条件から，直接に一度の遷移でたどり着くマルコフ過程の遷移確率のいくつかはゼロでも構わない．ただしどのような二つの状態を取り出しても遷移過程を何度か繰り返せばその2状態を結ぶ確率が有限の値を取る行き方が少なくとも一つは存在する必要がある．このような条件を満たせばマルコフ過程は平衡状態に落ち着くことが保証されている．

### 詳細釣り合いの条件

平衡状態においてはいかなる状態  $\mu$  に対しても，そこから他へ移る確率と，他からそこへ移る確率とが等しいことが必要である．これを，状態  $\mu$  をとる確率を  $p_{\mu}$ ，状態  $\nu$  を取る確率を  $p_{\nu}$  として表現すると

$$\sum_{\nu} p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu) = \sum_{\nu} p_{\mu} P(\mu \rightarrow \nu) \quad (2.3)$$

となる．これはまた，総和則 式 (2.1) を使えば

$$p_{\mu} = \sum_{\nu} p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu) \quad (2.4)$$

と簡単に書くこともできる．これを実現するにはそれぞれの遷移確率すべてについて

$$p_{\mu} P(\mu \rightarrow \nu) = p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu) \quad (2.5)$$

という条件が成り立てばよい．これが詳細釣り合いの条件と呼ばれるゆえんは，粒子のミクロな動きによる状態  $\mu$  から  $\nu$  への遷移の起こる頻度が，逆の  $\nu$  から  $\mu$  への頻度と等しいためである．こうして得られたマルコフ連鎖の平衡状態が正準分

布を取るようにするには，それぞれの状態の存在確率  $p_\mu$  と  $p$  の比が正しく  $\exp$  に比例するようにすればよい．すなわち

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_\nu}{p_\mu} = \exp\left(-\frac{E_\nu - E_\mu}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

である．この条件と総和則である式 (2.2) とが遷移確率  $P(\nu \rightarrow \mu)$  に課すべき制約である．図 1.2 のように二つの状態  $\mu, \nu$  で  $E_\nu > E_\mu$  とする． $\Delta E = E_\nu - E_\mu$  とするとこの値は正となり，状態  $\nu$  から  $\mu$  へは確率 1 で系を遷移させる．逆に  $\mu$  から  $\nu$  へは確率  $\exp(-\Delta E/(k_B T))$  で遷移させればよい．つまりエネルギーを下げる遷移は全て認め，上げる遷移は確率  $\exp(-\Delta E/(k_B T))$  で認める．遷移の採択率を図に示した．この原理によって，正準分布で表された熱平衡状態を実現することが保証される．

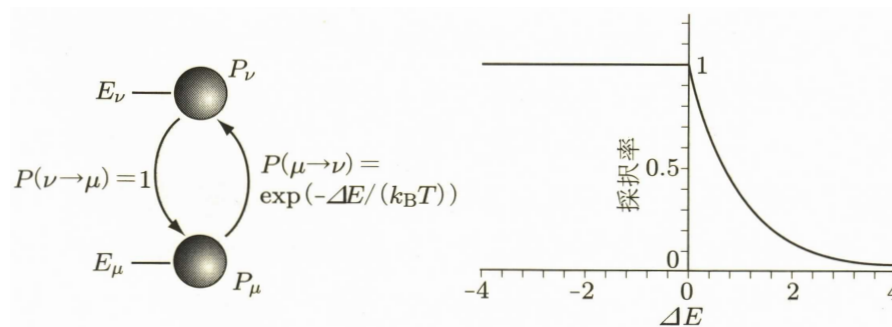


図 2.1: 状態の遷移を示す模式図 [8]．二つの状態  $\mu, \nu$  で  $E_\nu > E_\mu$  と仮定している．右図は遷移の採択率を示している．

## アニーリング法

アニーリング法とは局所探索法を実行する過程において確率的な振る舞いを加え、局所最適解に陥らないようにした手法である [8]。ある確率で現在の解よりも悪くなるような遷移も許すことで局所最適解で計算を終えてしまう事態を防ぎ、より最適な解を探索する。悪い状態に遷移する確率を温度というパラメータで制御する。実際にはランダムに状態を遷移させ、始状態、次状態のエネルギー差  $E$  を用いて  $\exp(-E/(k_B T))$  の式で遷移を採用するか否かの判定を行った。この時の  $k_B$  とはボルツマン定数である。

今回は Mg が本来は 2H 構造で安定であること、かつ長周期積層構造相は 3C 構造を含むことからこの手法を用いてのシミュレーションを検証した。

## 2.3 モンテカルロ試行のメインループ

本研究でのメイン部分となるモンテカルロ試行の流れ図を図 2.2 に示す。積

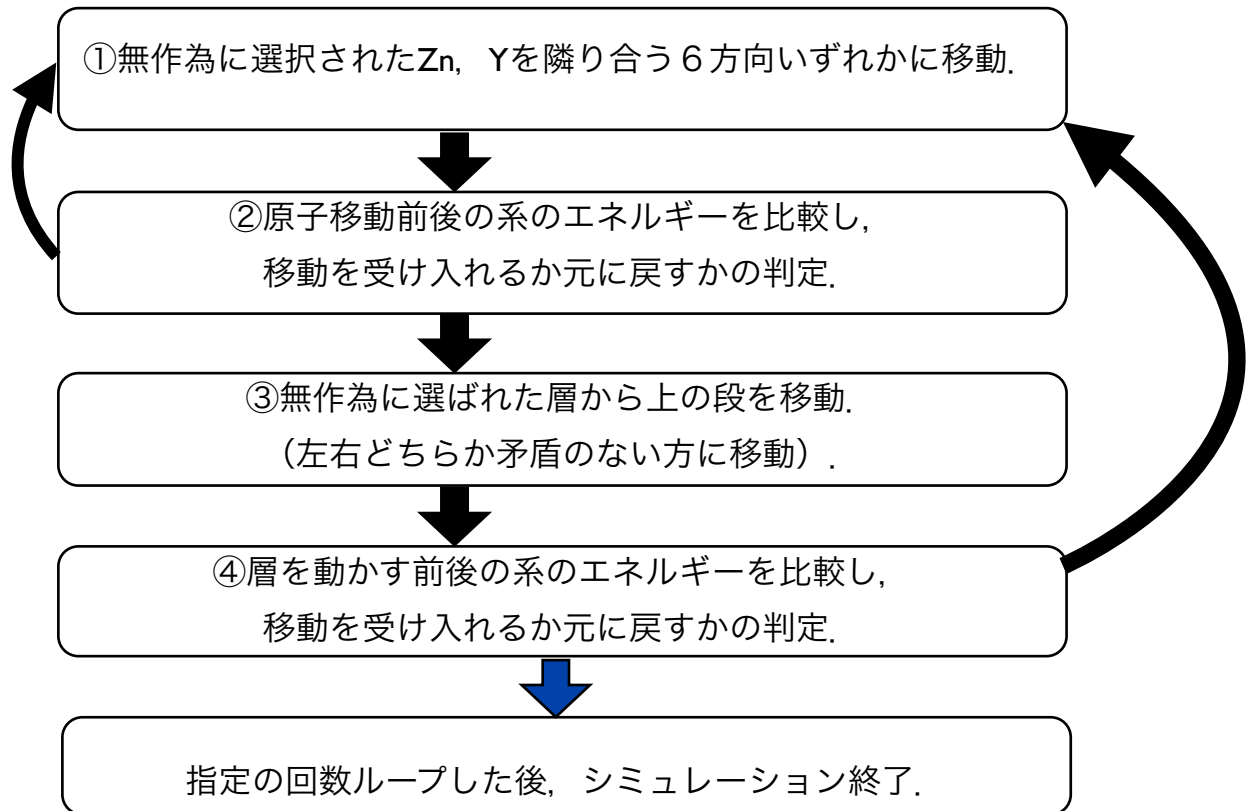


図 2.2: メインループの流れ図

層欠陥が生じる頻度と添加元素が移動する頻度を考え、このようなアルゴリズム

を用いた．①では原子を最密に積層した場合，直接隣り合うのは12原子であるが，今回は2次元でのシミュレーションであるため隣接6原子への移動の可能性を考えた．①と②を複数回行った後（回数はパラメータで調整），③④を実行して1ステップ完了となる．全体のステップ数はパラメータで指定する．

## 2.4 系全体のエネルギー値

系全体のエネルギーの計算は，Mgについては積層構造，Zn，Yについては濃化している層の構造によって6種類に分類し，それぞれ1原子あたりのエネルギーを総和することによって計算した．h構造のMg，Zn，Y，c構造のMg，Zn，Yの6種類それぞれの1原子あたりのエネルギーは，平面波擬ポテンシャル法による第一原理バンド計算プログラムであるVASP（Vienna Ab-initio Simulation Package）によって求められた値をパラメータとして与え用いた．

## 2.5 初期配置

実際のシミュレーションは有限のシミュレーション領域で行われる．本研究では積層構造の変化を見るのが目的であるため2次元で行い，領域の大きさはa軸方向に60原子，c軸方向に50原子とした．同一層間では一つの原子の位置が決定すれば他の原子位置も決定されるので，Mgは1層につき1原子で考えた．Mgは二重配列で与え，まず0～50までの層の層番号，層のサイト位置を与えた．2H構造から始めるため積層構造はABAB...とし，サイト位置はA，B，Cがそれぞれ0，1，2に対応している．

```
def pureMg(i)
  def pureMg(i)
    if i%2!=0 then Mg<<[0,i,0,0] else Mg<<[1,i,0,0] end
  end
end
```

次に乱数によってZn，Yを配置した．ここでの\$Zn\_numberと\$Y\_numberは，パラメータで与えたZn数，Y数である．

```
def elem(n)
  def elem(n)
    $Zn_number.times do
      i0=rand(n)
      Mg[i0][2] += 1 #Znを添加(1%)
    end
    $Y_number.times do
      i1=rand(n)
      Mg[i1][3] += 1 #Yを添加(2%)
    end
  end
end
```

ここで与えられたデータを元に  $Z_n$ ,  $Y$  一つ一つについて座標位置を決めた。どちらも二重配列とし,  $x$  軸方向での番地, 何段目の層に置換しているか, サイト位置を指定している。 $Mg$  はシミュレーション領域で同一層中で  $x$  軸方向に 0 ~ 60 番目まで並び, そこに  $Z_n$ ,  $Y$  が置換されるため, 番地はそのなかで乱数によって指定している。

```
def initialize(n)

  $zinc = (0...n+1).map{Array.new}
  $ytt = (0...n+1).map{Array.new}

  for i in 0..n do
    if Mg[i][2]==0 then next end
    Mg[i][2].times do
      j = rand(60)
      $zinc[i] << [j,i,Mg[i][0]]
    end
  end

  for i in 0..n do
    if Mg[i][3]==0 then next end
    Mg[i][3].times do
      j = rand(60)
      $ytt[i] << [j,i,Mg[i][0]]
    end
  end
end
```

## 2.6 溶質元素の遷移

次に示すのはメインループ中の溶質元素を動かす試行の部分のコードである。

```
溶質元素を動かすモンテカルロシミュレーション

for l in 0..$elemstep do
  tmp_Zn_position=$zinc
  tmp_Y_position=$ytt
  tmp_Mg=Mg
  diffuse_elem(Mg,$zinc,$layer,2)
  diffuse_elem(Mg,$ytt,$layer,3)
  next_E=all_E(Mg,$zinc,$ytt,$layer)
  del_E=next_E-final_E
  if(Math.exp(-del_E/($K*$temp))<rand()) then #ここに入ると, E の上げを拒否
    $zinc=tmp_Zn_position
    $ytt=tmp_Y_position
  else #採択された場合
    final_E = next_E
  end
end
end
```

まず試行前の始状態の系のエネルギーを計算しておき  $final\_E$  とする。ここで試行前の系の配置情報も  $tmp\_Zn\_position$ ,  $tmp\_Y\_position$ ,  $tmp\_Mg$  として保存しておく。系にランダムに与えられた溶質元素のうち, ランダムに選ばれた一つを  $diffuse\_elem()$  によって隣接する 6 原子のいずれかに移動させる (溶質元



素を移動させる関数 `def diffuse_elem()` については付録を参照) 試行後の新たな配置の系についてエネルギーを計算して `next_E` とし, `next_E` と `final_E` から `del_E` を求める. この `del_E` を用いて系の变化の採用判定を行い, `if` 文に入れば元の始状態に戻してエネルギーも `final_E` のまま, 試行が採用されれば新たな配置で `final_E` の中身を `next_E` に更新している. このループをパラメータとして与える `$elemstep` の回数行った後, 次節 2.7 で説明する積層構造变化の試行へと進む.

## 2.7 積層構造の変化

メインループ 1 回につき 1 度, 積層構造を変化させる試行を行う. 次に示すのは積層変化試行部分のコードである.

—— 積層変化のモンテカルロシミュレーション ——

```
i1 = rand($layer)
tmp1 = move_value(Mg,i1)
for j in i1..$layer-1 do
    tmp2 = Mg[j][0] #元のサイト位置
    tmp3 = (tmp1+tmp2) #ずらした新たなサイト位置
    Mg[j][0]=tmp3%3 #サイト位置 0,1,2 への書き直し
    move_elem($zinc,j,tmp1)
    move_elem($ytt,j,tmp1)
end
$top = top(Mg)
next_E=all_E(Mg,$zinc,$ytt,$layer)
del_E = next_E-final_E
if (Math.exp(-del_E/($K*$temp))<rand()) then #ここに入ると E の上げを拒否
    for j in i1..$layer-1 do
        tmp4 = Mg[j][0]
        tmp5 = (tmp4+3-tmp1)
        Mg[j][0]=tmp5%3
        $top = top(Mg)
        move_elem($zinc,j,3-tmp1)
        move_elem($ytt,j,3-tmp1)
    end
else #採択された場合
    final_E = next_E
end
```

まず 50 層積まれた中からランダムに一層を選択する. 選択された層と, その直下の層のサイト位置を比較し, 移動先のサイト, またその移動距離を `def move_value()` によって決定する. `def move_value()` は `... AB ...` という構造が `... AA ...` といった最密充填構造として矛盾するような構造にならないよう適切な移動距離を返す関数である. ここで得られた移動距離を用いて, ランダムに選択された層から系の最上層までを同じ分だけずらす. この時, ずらす対象となった層に溶質元素が含まれていた場合, 溶質元素も同じく移動させる必要がある. これは `def move_elem` によって行っている. こうして作られた新たな系のエネルギーと始状態の系のエネルギーからを用いて `del_E` を求め, この `del_E` を用いて系の变化の採用判定を行う. 新配置が採用されなければ元の配置に戻す. ここは前節 2.6 で説明したもの

と同様である ( `def move_value()` , `def move_elem` は付録を参照 ) . 図 2.3 は積層変化試行の模式図である .

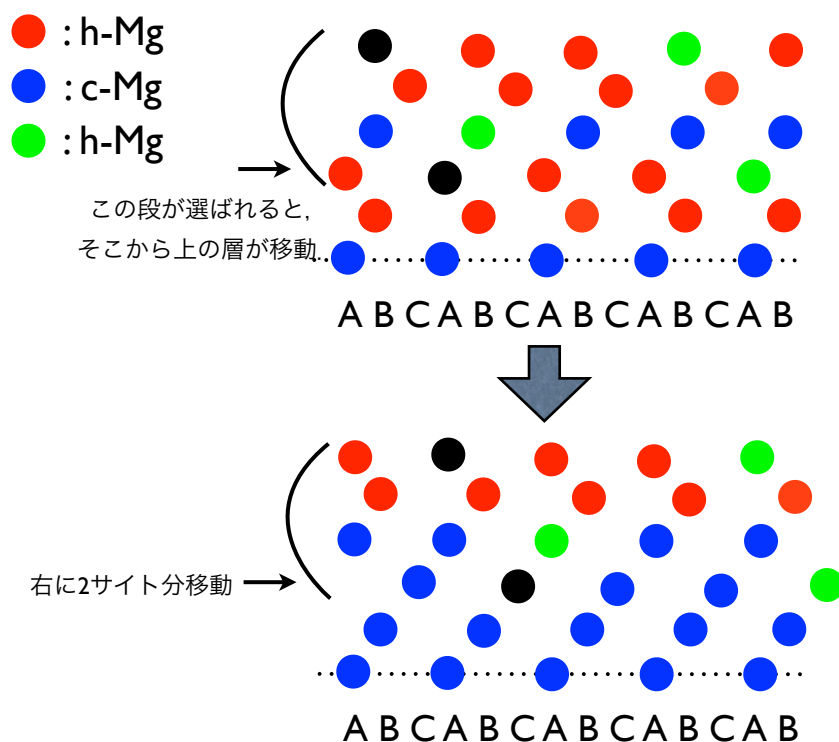


図 2.3: 積層構造変化の模式図

## 2.8 制御パラメータ $T$ と系のエネルギーの遷移

エネルギーが下がるような配置の変化は受け入れつつ, エネルギーが上がるような変化も  $\exp(-E/(k_B T))$  の確率で受け入れることによって, 局所的な最安定エネルギーではなく, より最安定なエネルギーをとる方向へとシミュレーションは進む. このとき  $\exp(-E/(k_B T))$  における温度から類推される制御パラメータの値によってその挙動は大きく左右される.  $T$  の値を大きくするとエネルギーが大きくなるような変化も受け入れるようになり, ゆらぎが大きくなる. 熱力学において, ゆらぎとは熱平衡状態からのずれ, 平均値からのずれのことである. 以下, 図 2.4 は  $T=10000$ , 図 2.5 は  $T=100000$  の時のエネルギー変化の様子である. どちらも横軸はステップ数, 縦軸はエネルギー値をとる. この時はどちらもわずか 500 ステップの試行だが, その挙動の違いは明らかで,  $T=100000$  の時の方がエネルギーが揺らいでいるのがわかる.

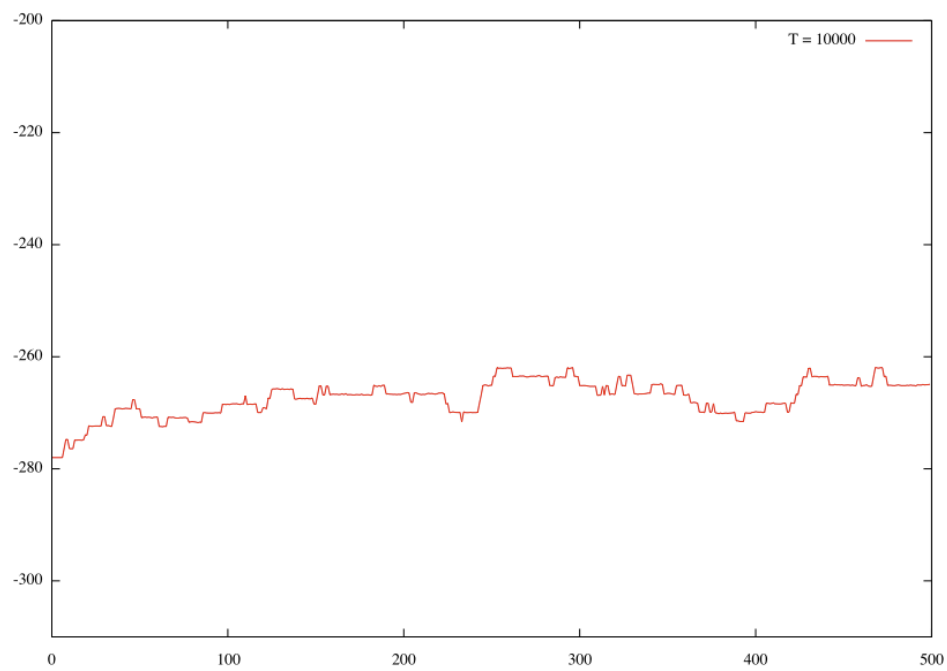


图 2.4:  $T=10000$

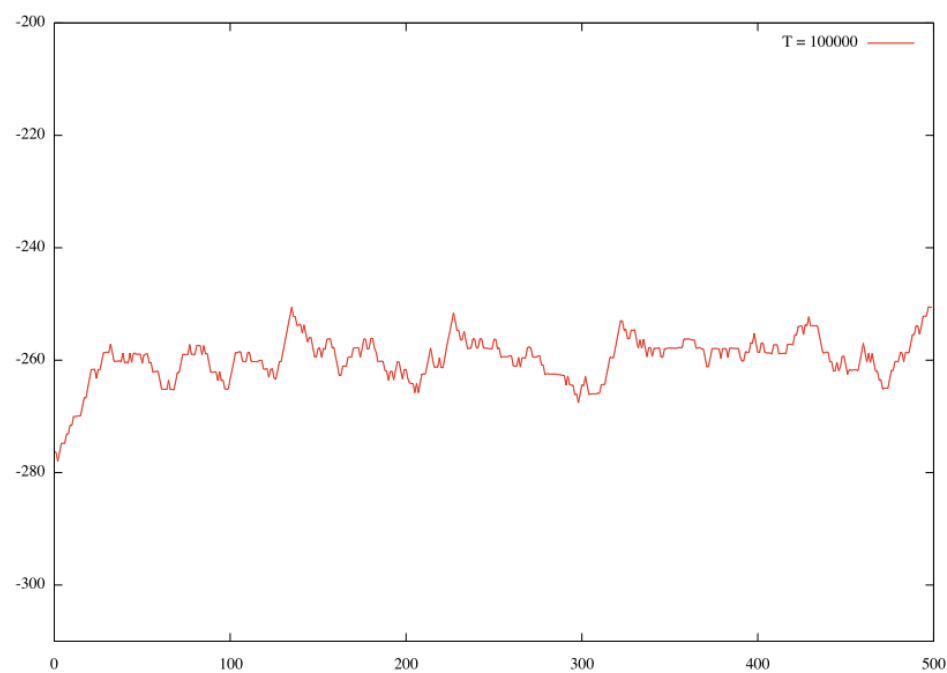


图 2.5:  $T=100000$

## 2.9 パラメータ

パラメータの入力はparameter.rbで一括して行った．以下にparameter.rbのソースコードを示す．まず温度，溶質元素遷移のステップ数，全体のステップ数，溶質元素の数を決めてシミュレーションを行う条件を与える．溶質元素遷移のステップ数は溶質元素数と同じにしてある．そして次に各原子の1原子あたりのエネルギーを与える．Mg, Zn, Yそれぞれがh構造とc構造を取りうるので，計6種類のエネルギー値を与えた．

Mgの1原子あたりのエネルギーは西谷研究室杉本が第一原理計算によって求めたhcp-Mg<sub>24</sub>, fcc-Mg<sub>24</sub>のエネルギーから導いた．Zn, Yのエネルギーは，同じく杉本によるMg<sub>23</sub>Zn<sub>1</sub>, Mg<sub>22</sub>Zn<sub>2</sub>, Mg<sub>21</sub>Zn<sub>3</sub>, Mg<sub>5</sub>Zn<sub>1</sub>と，Mg<sub>23</sub>Y<sub>1</sub>, Mg<sub>22</sub>Y<sub>2</sub>, Mg<sub>21</sub>Y<sub>3</sub>, Mg<sub>5</sub>Y<sub>1</sub>の計算結果により導いた[5]．

Mgは本来2H構造であるから，基準となるのはh構造のMgである．この基準からのエネルギー差を各原子のパラメータとした．これは本研究の目標が，シミュレーション領域の実際の総エネルギーを計算するのが目的ではなく，構造エネルギー差を用いての構造変化のシミュレーションを行うのが目的だからである．基準パラメータを以下に示す．

```
parameter.rb

$K = 8.617/100000 #ボルツマン定数
$temp = #温度
$elemstep = 90 #溶質元素遷移のステップ数
$allstep = 10000 #全体のステップ数
$Zn_number = 30 #Znの個数
$Y_number = 60 #Yの個数
$max_E = -200 #E表示の範囲
$min_E = -300 #E表示の範囲

$h_Zn_E = 0.25836 #h中のZn 1原子あたり
$c_Zn_E = 0.26566 #c中のZn 1原子あたり
$h_Y_E = -4.7625 #h中のY 1原子あたり
$c_Y_E = -4.7263 #c中のY 1原子あたり
$h_Mg_E = 0 #hのMg 1原子あたり... 基準となるE
$c_Mg_E = 0.013 #cのMg 1原子あたり

$flag = 0 #順で0, 逆で1
```

モンテカルロシミュレーションでの重要なパラメータである温度については前節2.8で説明した．h-c間でのEの絶対値はZnが0.0073, Yが0.0362, Mgが0.013である．ただし，Mgの場合は一層がまるごとcからh, もしくはhからcとなるため，一層に入る原子60個の構造が変わる．つまりc-h間のMgのEの絶対値は0.013\*60=0.78となる．Mgは2H構造で安定であること，終状態のMg-LPSO相は積層の約3分の1がfcc構造であることを考慮して，シミュレーションの中でfcc構造が生成される頻度を基準としてE=0.78を用いて制御パラメータTを調節した．例えば $\exp(-0.78/(k_B T))$ において採択確率が0.5, つまり50の確率でc構造ができるような採択確率での温度は $\exp(-0.78/(k_B T))=0.5$ を解くことで求め

られる．この方法で温度も調節しつつシミュレーションを行った．尚，\$flag は始状態である 2H 構造から本研究での終状態である長周期積層構造へとシミュレーションする場合は 0，その逆の終状態から始状態へとシミュレーションする場合 1 とする．

## 2.10 出力

本研究では gnuplot を用いて結晶構造の表示，またその表示の EPS ファイルへの変換，ステップ数に対するエネルギー値のグラフのプロットを行った．

### 2.10.1 結晶構造の表示

メインプログラムの最初に，データファイルの数値を読み込んで AquaTerm でプロットを行うスクリプトファイル，`anime_point.gpl` を関数 `def make_anime_point()` で作成する．これは連続してデータファイルを読み込み，パラパラ漫画の要領でアニメーションとして表示する．これはプログラムを調整する際の簡便なシミュレーションとして作成した．また，データファイルから読み込んだ位置情報を EPS ファイルとして出力するスクリプトファイル，`make_eps_point.gpl` を作成する関数 `def make_eps_point()` も同様に作成しており，シミュレーション中で最安定となった結晶構造の EPS ファイルを作成するスクリプトファイル，`min_eps_point.gpl` を作成する関数 `def min_eps_point` も用意した．EPS ファイルは画像ファイルとして出力されるのみである．内容についてはどちらも付録 `plot.rb` を参照されたい [9]．

データファイルの作成，記述は関数 `def make_point_data()` で行った．これは Mg の配列を受け取り，h 構造と c 構造に分類したのち位置情報を記述，Zn，Y についても配列から位置情報を受け取り記述する．ループが進行する毎に Mg，Zn，Y の配置情報は更新されるので，メインループの最終部で呼び出し，データファイルを作成している．

`anime_point.gpl`，`make_eps_point.gpl`，`min_eps_point.gpl` はプログラムの最終部分で実行している．図 2.6 は作成した EPS ファイルの例である．上部の注釈はそれぞれ `count` がステップ数，`total_E` が系のエネルギーである．

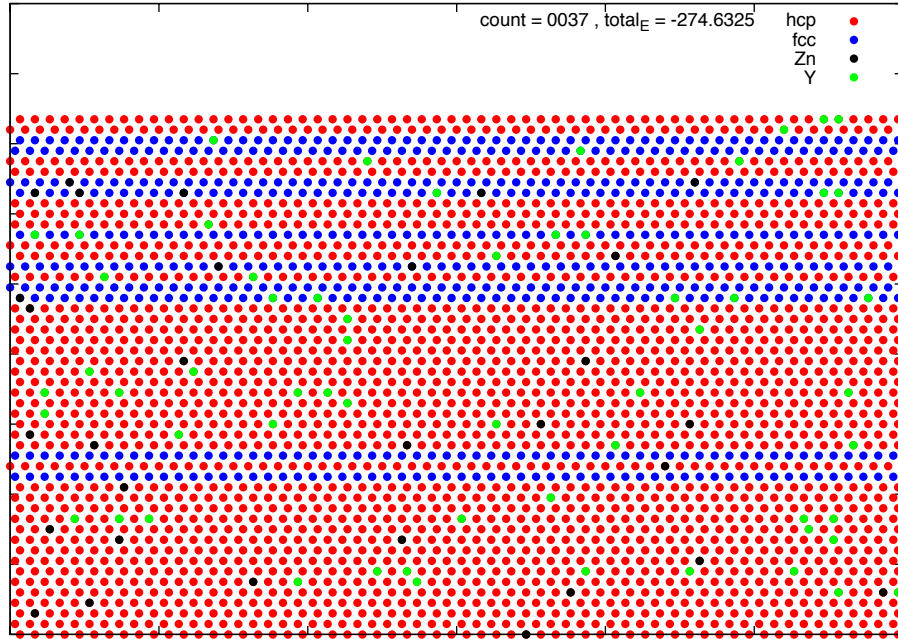


図 2.6: シミュレーション画像例．赤色の原子は h 構造の Mg，青色の原子は c 構造の Mg，黒色の原子は Zn，緑色の原子は Y を表す．

### 2.10.2 エネルギー値のグラフ

系全体のエネルギーの変化をプロットしたグラフも gnuplot で表示した．図 2.4 や図 2.5 がこれにあたる．Energy という配列を用意しておき，メインループの最終部分でそのステップでのエネルギー値を格納しておく．def listplot() で Energy を呼び出し．エネルギーに関するデータファイルである tmp.txt を作成，データの記述，gnuplot を用いてデータファイルの記述のプロットまでを行っている．

### 2.10.3 計算結果出力

与えたパラメータとともに何ステップ目で最小のエネルギーを取ったか，そのエネルギーも含め結果を記述してテキストファイルとして出力した．図 2.7 に出力例を示す．h\_to\_c probability は c 構造の採択率，start\_E は始状態の系のエネルギー，min\_E は最小のエネルギー，min\_E\_count は何ステップ目に最安定となったか，cubic\_value は最安定となった構造に含まれる c 構造の層数である．

pattern = flag=0 elem:step=90:10000 temp1965 10%

layer = 50  
temp = 1965  
elem\_step = 90  
all\_step = 10000  
n\_Zn = 30  
n\_Y = 60

h\_to\_c probability 0.00998619383094045

h\_Zn\_E = 0.25836  
c\_Zn\_E = 0.26566  
h\_Y\_E = -4.7625  
c\_Y\_E = -4.7263

h\_Mg\_E = 0  
c\_Mg\_E = 0.013

start\_E = -277.9992  
min\_E = -277.9992  
min\_E\_count = 0  
cubic\_value = 0

図 2.7: 出力結果例

## 第3章 結果

### 3.1 制御パラメータの考察

まずは  $c$  構造の出現確率を 0.5, 0.1, 0.01 となる温度  $T = 13059, 3931, 1965$  としてシミュレーションを行った。このときのエネルギーの遷移図がそれぞれ図 3.1, 図 3.2, 図 3.3 である。

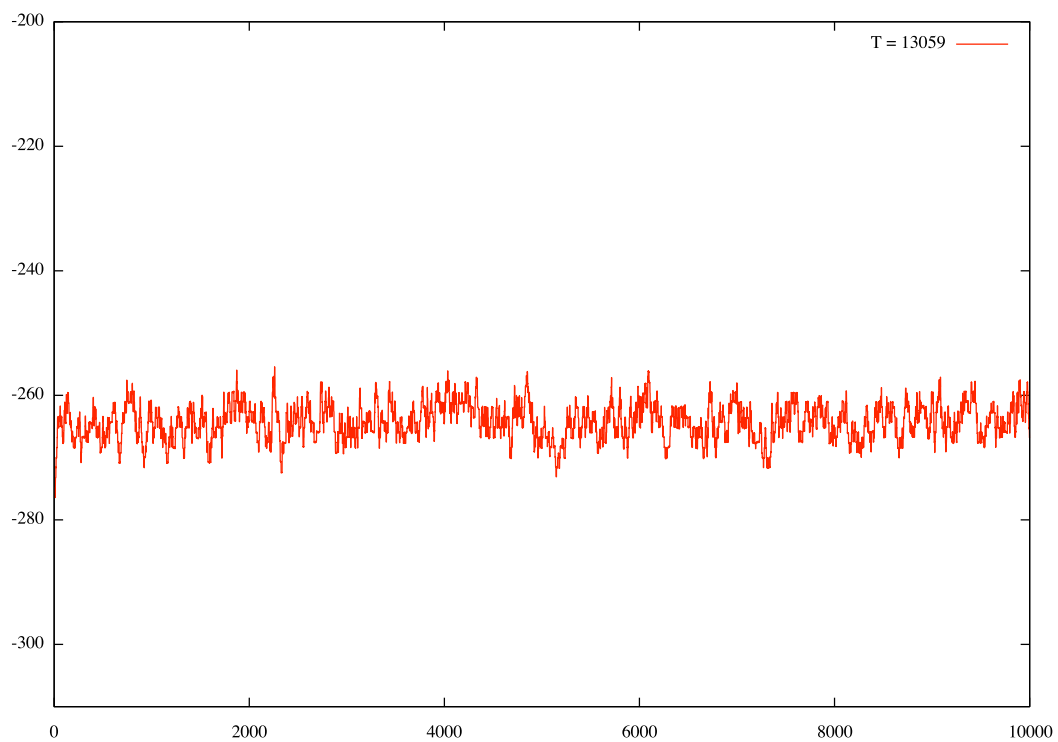


図 3.1:  $T=13059$ ,  $c$  構造採択率 0.5



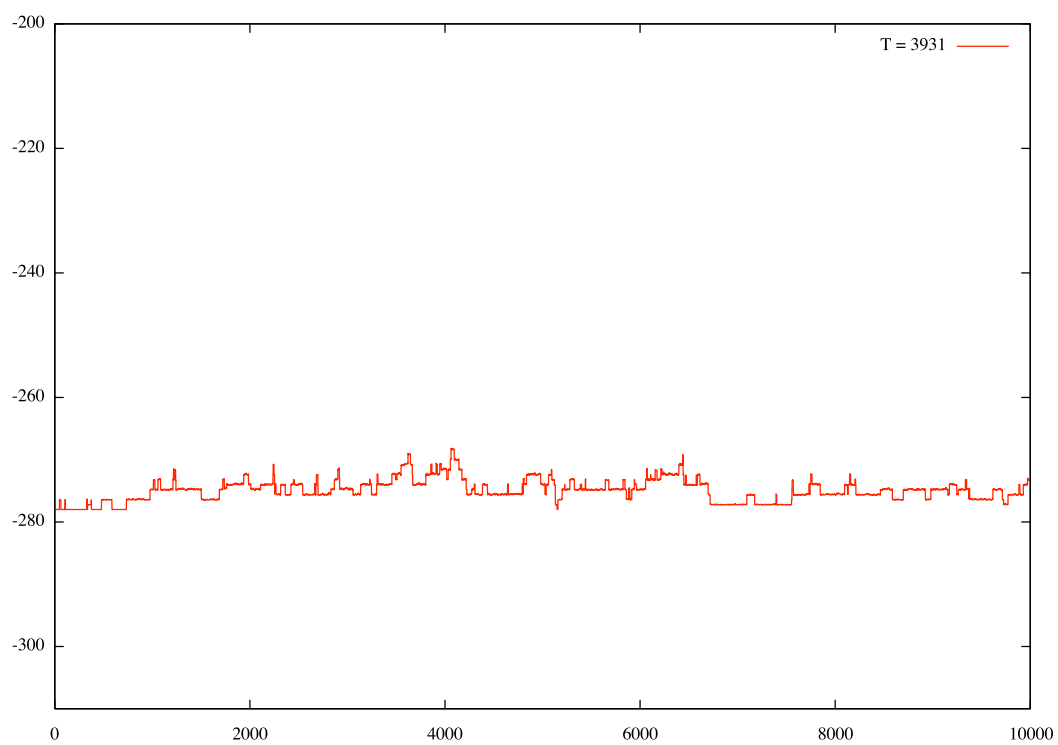


图 3.2:  $T=3931$  ,  $c$  构造采样率 0.1

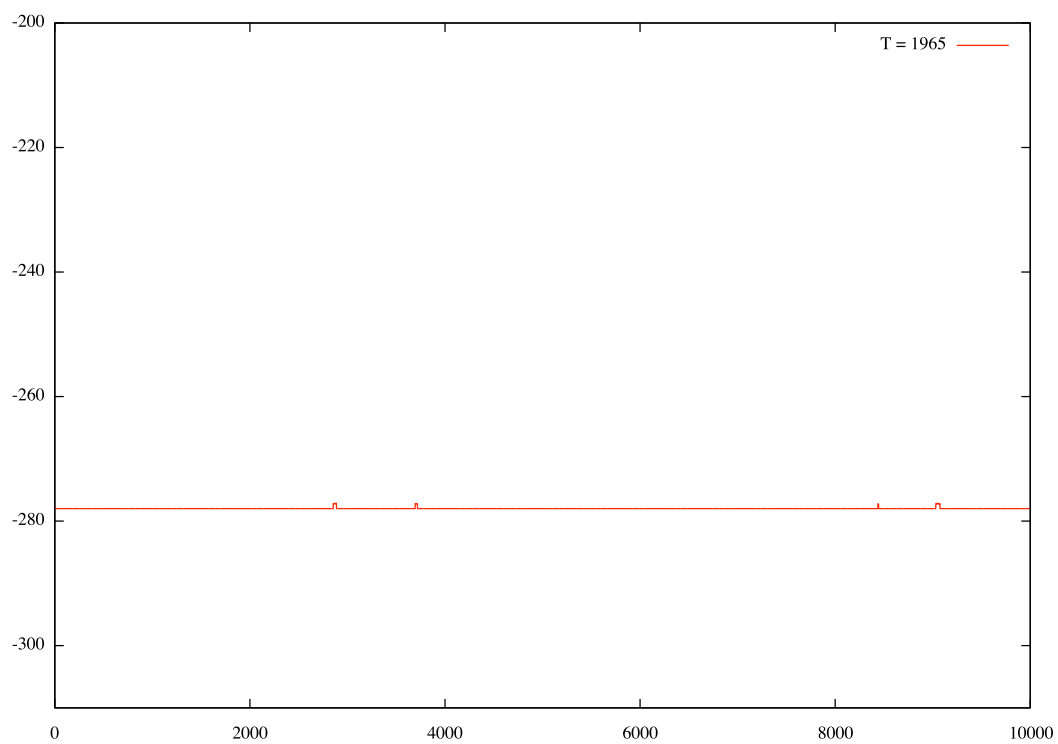


图 3.3:  $T=1965$  ,  $c$  构造采样率 0.01

温度が高いとエネルギーを上げるような遷移を認める頻度も多くなっていることが分かる．逆に  $T=1965$  のときは 10000 ステップの中で数えられるくらいしか系が動いていないことが分かる．しかし，この 3 パターンのシミュレーションどれもが最安定状態は初期状態の 2H 構造であるという結果が出た．

$T=13059$  では最小エネルギーを取ったのが 0 ステップ目だけであった．つまりエネルギーは上がりながらも最小値まで下がってくることはなかった． $T=3931$  では 700 ステップ目までは最小値に戻る遷移を繰り返していたが，そこからエネルギーが上がり始めた．そして 5149 ~ 5157 ステップにてもう一度最小エネルギーまで下がってきた． $T=1965$  ではほぼ変化は見られず，初期状態を保って変化は見られなかった．

よって， $T = 3931$  がエネルギーを上げる変化をしながらも，最小エネルギーを探索できる温度であると判断し，以後の試行の際のパラメータの値とした．

## 3.2 添加元素の濃化位置

1.5 でも説明したが，Y は c 構造に濃化しやすいことが分かっている [4]．しかしながら，Y を c 構造，h 構造に入れたときのエネルギーに着目すると，どちらも h 構造に入った方が低くなっている．Y が構造に与える影響を考察するため，意図的に Y が c 構造に入るときのエネルギーを低くしてシミュレーションを行った．

本研究では 50 層を積層した系でシミュレーションを行っている．全ての層に対して 18R 構造の積層順序となると仮定すると，c 構造は 17 ~ 20 層出現する．Y は 60 原子あるので，それら c 層に均等に Y が濃化するとすれば，ある一層に Y が 3 つ濃化すると h 構造よりも c 構造の方が安定になると考えられる．h-c 間の  $E$  は 0.78 なので，Y が c 構造に 3 つ濃化することでこの  $E$  よりも大きい差が生まれるように  $\$c\_Y\_E$  を設定した．実際には  $\$h\_Y\_E$  に比べて  $\$c\_Y\_E$  を 0.3 小さく取った  $\$c\_Y\_E = -5.0625$  としている．他のパラメータは基準パラメータの通りである．図 3.4 はそのエネルギー変化のグラフ，図 3.5 は最小エネルギーをとった時の結晶構造，図 3.6 はデータ出力結果である．

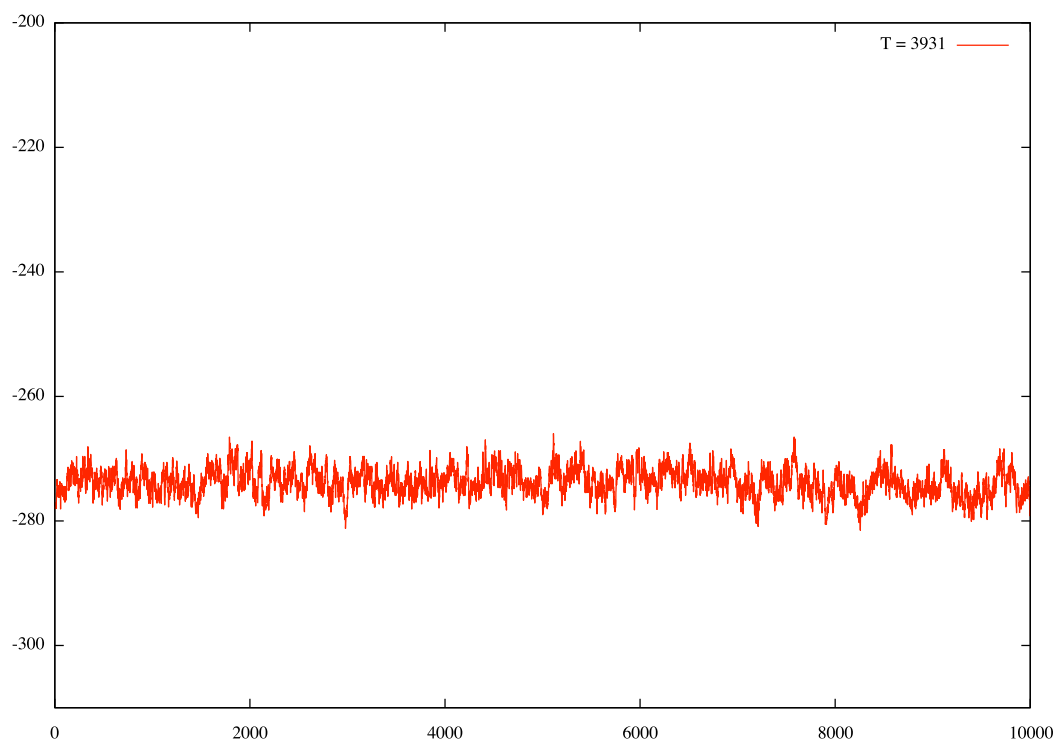


図 3.4:  $c\_Y\_E=-5.0625$  とした場合のエネルギー変化

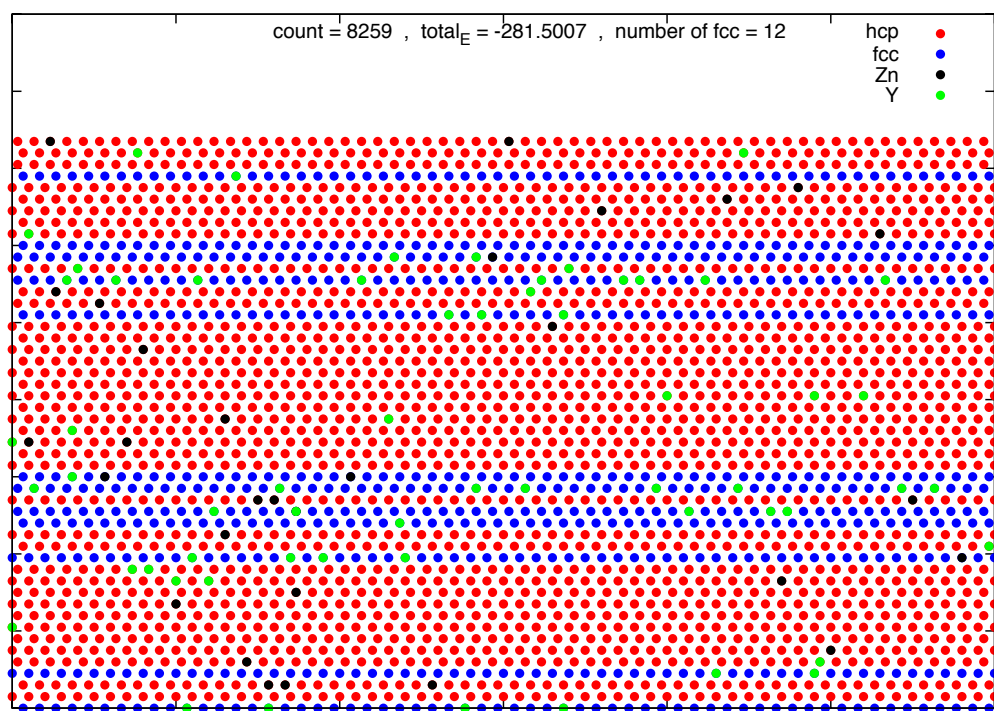


図 3.5: 最小エネルギーをとったステップ 8259 での結晶構造

```

pattern      = flag=0 elem:step=90:10000 temp3931 c_Y_E=-5.0625

layer        = 50
temp         = 3931
elem_step    = 90
all_step     = 10000
n_Zn         = 30
n_Y          = 60

h_to_c probability 0.0999895146276236

h_Zn_E       = 0.25836
c_Zn_E       = 0.26566
h_Y_E        = -4.7625
c_Y_E        = -5.0625

h_Mg_E       = 0
c_Mg_E       = 0.013

start_E      = -277.9992
min_E        = -281.5007
min_E_count  = 8259
cubic_value  = 12

```

図 3.6: 出力結果

まず図 3.4 を見ると，前節 3.1 の図 3.2 と比べ，エネルギー変化の振れ幅が大きくなっていることが分かる．これは Y が h-c 間で遷移した場合に 0.3 ものエネルギー変化が起こることに加え，1 ステップ中に添加元素を動かす試行を 90 回行っていることも寄与していると考えられる．8259 ステップでとった最小のエネルギーは -281.5007 となり，そのときの結晶構造図 3.5 では多くの Y が c 構造に濃化しており，50 層中で 12 層の c 構造が出現している．

### 3.3 終状態から始状態へのシミュレーション

LPSO 相を生成した状態からの逆まわしのシミュレーションを行った．これは初期状態を長周期積層構造にするのみで，他のパラメータやシミュレーション技法等是不変．逆まわしでは，LPSO 相は 2H 構造に比べ安定であることから最初から最安定状態となる．よって与えられたパラメータが正しく，LPSO 相生成が配置エントロピーによるものなら，逆まわしシミュレーションは初期状態からあまり変化せず，同じような低いエネルギーを取る状態で揺らぐことが予想される．もしも節 3.1 で示されたような，2H 構造が最安定構造となるのであれば，シミュレーションが正しく動作していることは証明されるが，LPSO 相は本研究で着目してきた配置エントロピーによるものではないと考えられる．

まず初期状態には LPSO 相を含む Mg を与える．初期配置の与え方は，まずこれまでと同様に配列で Mg を与え，サイト位置を 18 周期の長周期積層構造となるよう与えた．その後，形成された構造中の c 構造となる層に限定してランダムに添加元素を配置した．これは `parameter.rb` の `$flag` から順回しか逆回しかを選択できるようにしている．図 3.7 に示すのが逆まわしシミュレーションでの初期配置である．

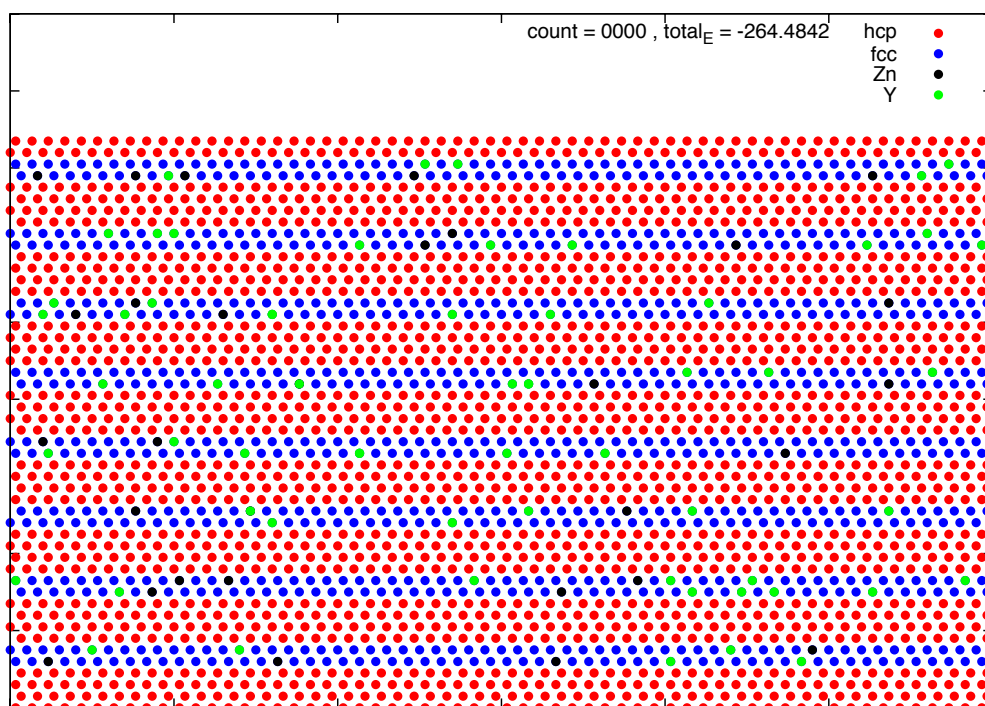


図 3.7: 逆まわしでの初期配置，Mg-LPSO 構造

### 3.3.1 基準パラメータでの逆まわしシミュレーション

まずは節 2.9 の基準パラメータについて、逆まわしシミュレーションを行った。図 3.8, 3.9, 3.10 はそれぞれエネルギー変化のグラフ、最安定構造、出力結果である。

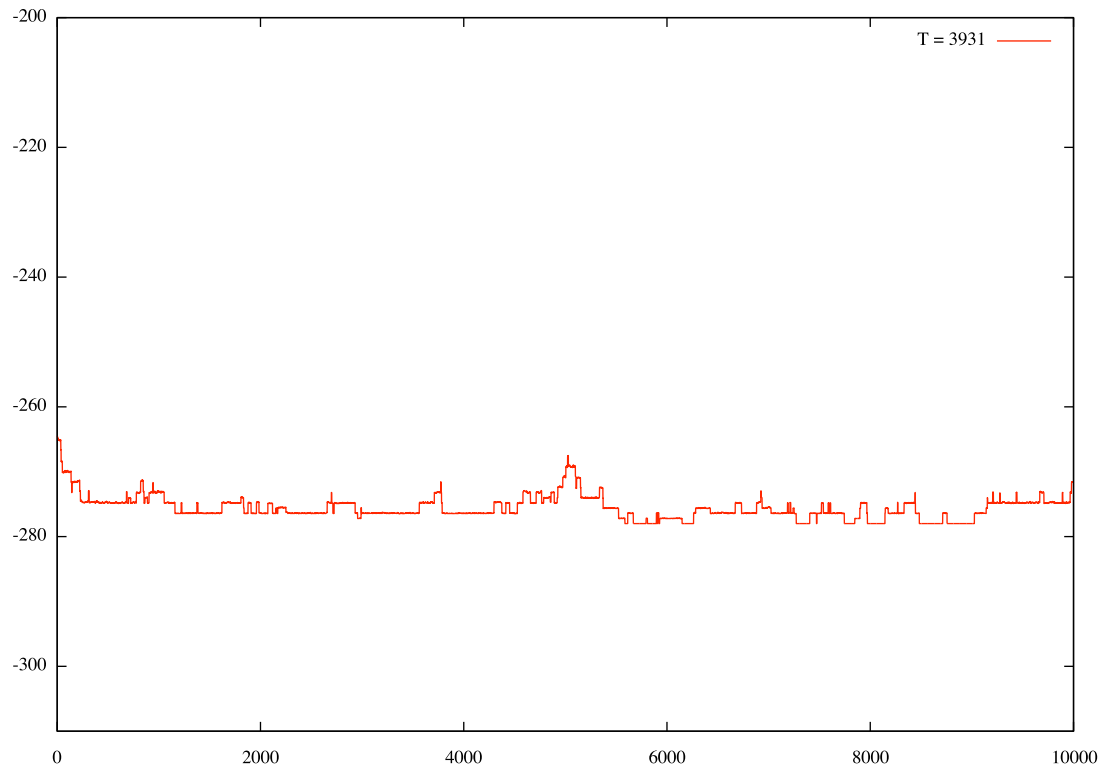


図 3.8: 基準パラメータ、逆まわしシミュレーションのエネルギー変化

図 3.8 より、シミュレーションは開始早々急激にエネルギーが低くなる方へ進み、5000 ステップ前後でまたエネルギーが上がっているものの、5587 ステップ目には図 3.9 のように完全な 2H 構造をとって最小のエネルギー値を出力した。これらからシミュレーションは正しく動いていると考えられる。ただし、今回与えたパラメータだけでは Mg-LPSO は最安定にはならないということが分かった。

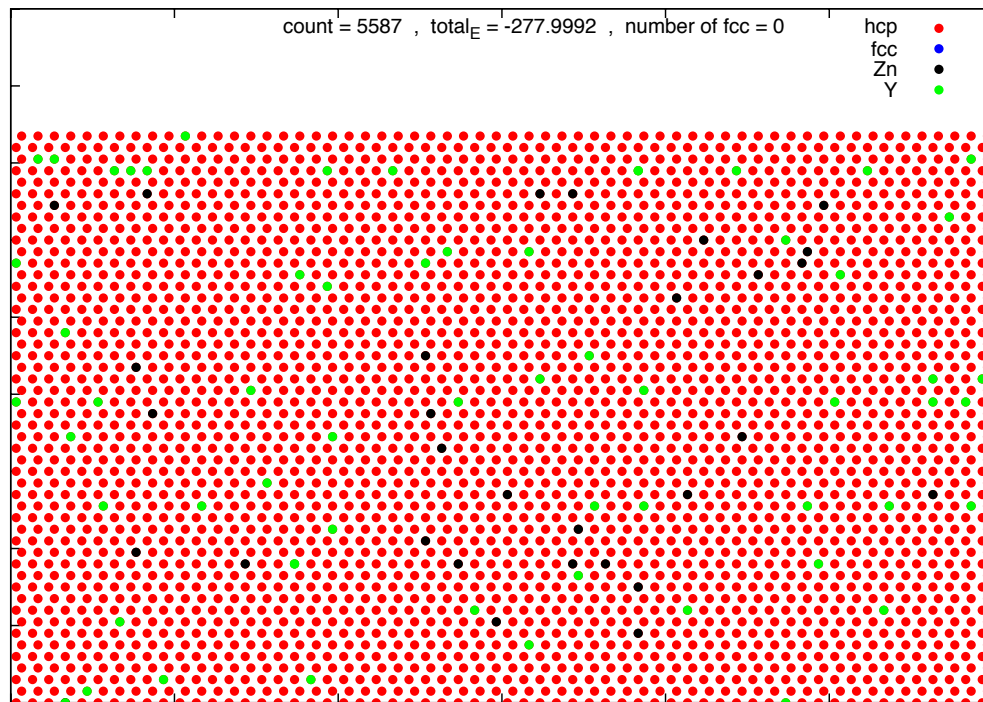


図 3.9: 最小エネルギーをとったステップ 5587 での結晶構造

pattern = flag=1 elem:step=90:10000 temp3931 reverse

layer = 50  
temp = 3931  
elem\_step = 90  
all\_step = 10000  
n\_Zn = 30  
n\_Y = 60

h\_to\_c probability 0.0999895146276236

h\_Zn\_E = 0.25836  
c\_Zn\_E = 0.26566  
h\_Y\_E = -4.7625  
c\_Y\_E = -4.7263

h\_Mg\_E = 0  
c\_Mg\_E = 0.013

start\_E = -264.2982  
min\_E = -277.9992  
min\_E\_count = 5587  
cubic\_value = 0

図 3.10: 出力結果

### 3.3.2 $c_{Y_E}$ を変えての逆まわしシミュレーション

次に節 3.2 での  $c_{Y_E}$  のみを変えたものについて、逆まわしシミュレーションを行った。図 3.11, 3.12, 3.13 はそれぞれエネルギー変化のグラフ、最安定構造、出力結果である。

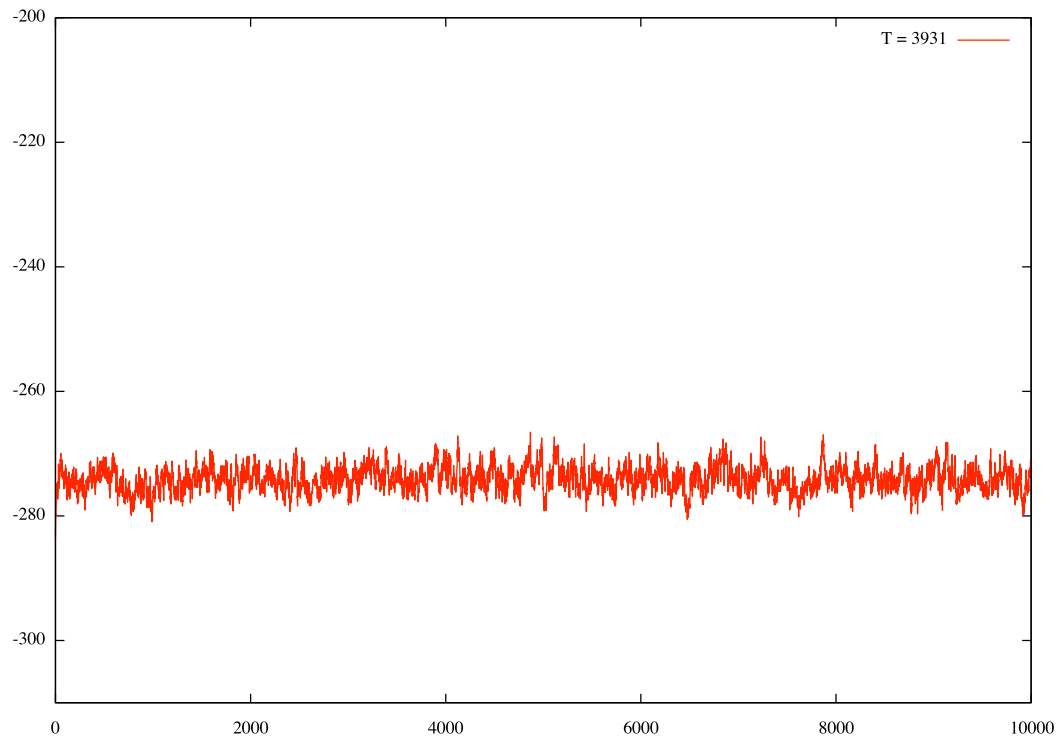


図 3.11:  $c_{Y_E} = -5.0625$ , 逆まわしシミュレーションのエネルギー変化

図 3.11 より、開始直後に急激にエネルギーが上昇している。その後は振れ幅が大きくエネルギー値が変化していて、あるエネルギー値に落ち着くといった挙動は見られなかった。結果的に図 3.12 の初期配置である Mg-LPSO が最安定構造となった。



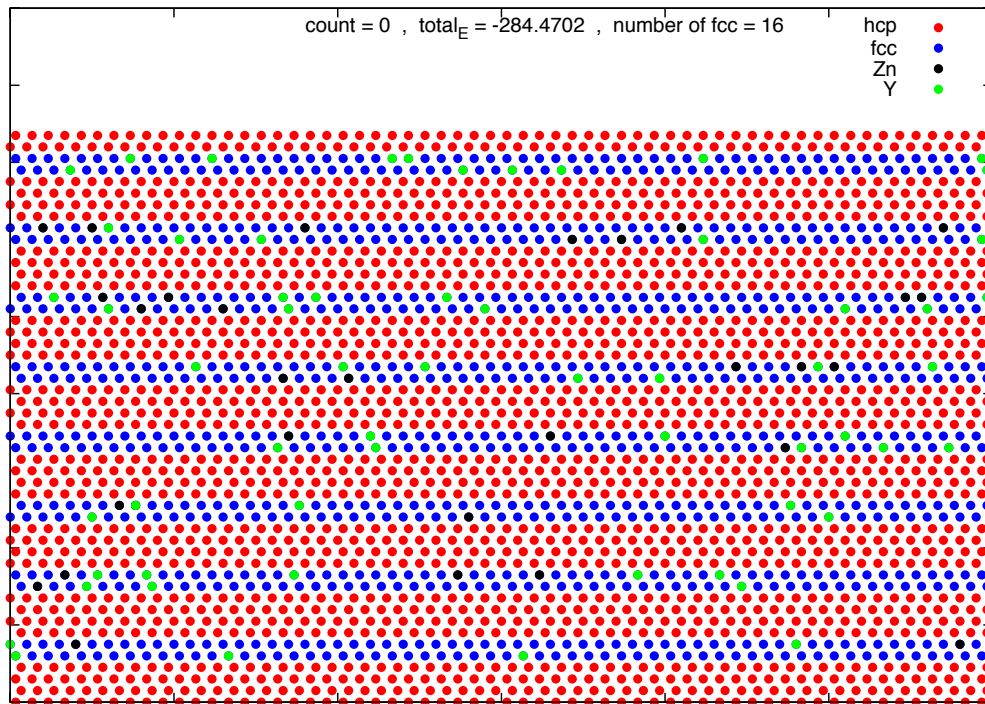


図 3.12: 最小エネルギーをとったステップ 0 での結晶構造

```

pattern      = flag=1 elem:step=90:10000 temp3931 reverseCY

layer        = 50
temp         = 3931
elem_step    = 90
all_step     = 10000
n_Zn         = 30
n_Y          = 60

h_to_c probability 0.0999895146276236

h_Zn_E       = 0.25836
c_Zn_E       = 0.26566
h_Y_E        = -4.7625
c_Y_E        = -5.0625

h_Mg_E       = 0
c_Mg_E       = 0.013

start_E      = -284.4702
min_E        = -284.4702
min_E_count  = 0
cubic_value  = 16

```

図 3.13: 出力結果

## 第4章 総括

本研究では $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ におけるMg-LPSO構造形成のシミュレーションを試みた。 $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ の場合、18積層周期という長周期で安定することが知られている[1]。その特異な結晶構造形成には、配置エントロピーが大きく寄与しているものと考えた。西谷研究室山本、杉本によるMg、Zn、Yの第一原理計算の結果をパラメータとして与え、アニーリング法による $50 \times 60$ 原子の系の構造変化の試行を行い、結晶構造の変化を観察した。得られた結果は以下の通り。

- ・アニーリング法における制御パラメータ  $T$  の調整を行った。Mgは2H構造で安定、Mg-LPSO相は積層の約3分の1がc構造であることを考慮して、シミュレーションの中でc構造が生成される頻度に着目した。c構造の出現確率が0.5, 0.1, 0.01となる $T=13059$ ,  $T=3931$ ,  $T=1965$ についてシミュレーションを行った結果、c構造出現確率が0.1となる $T=3931$ の場合、エネルギーが上がるような遷移と下がる遷移が同程度となり、最小エネルギーを探索できるような温度であることが分かった。以降のシミュレーションもこの $T$ の値を用いた。

- ・Yのfcc構造に濃化するときのエネルギー値を下げてシミュレーションを行った。実験ではYはLPSO相においてcubic構造の箇所に濃化していたが、本研究で与えたパラメータは、c構造中のY1原子あたりのエネルギー $\$c\_Y\_E=-4.7263$ , h構造中Y1原子あたりのエネルギー $\$h\_Y\_E=-4.7625$ と、Yは約0.3[eV]分h構造中で安定となる。その差を逆転し、 $\$c\_Y\_E$ を $\$h\_Y\_E$ から0.3低い $\$c\_Y\_E=-5.0625$ と設定することで、強制的にYをc構造に濃化しやすくしてシミュレーションを行った結果、約8000ステップあたりで最小エネルギーをとった。そのときの結晶構造では多くのYがc構造に濃化しており、50層中で12層のc構造が出現した。

- ・LPSO相を生成した状態からの逆まわしのシミュレーションを基準パラメータ、 $\$c\_Y\_E=-5.0625$ の場合の2パターンについて行った。これは初期状態を長周期積層構造にするのみで、シミュレーション技法等は変えない。基準パラメータでの逆回しの場合、最小エネルギーを取ったのは5587ステップ目で、2H構造で最安定となった。これはピュアなMgでは2H構造で安定となることから、このパラメータだけではLPSO構造は形成されないことが分かった。 $\$c\_Y\_E=-5.0625$ での逆回しの場合、最小エネルギーをとったのは0ステップ、初期配置のLPSO構造となった。

$\$c\_Y\_E$ の値を変えた場合を除き、Mg単体の結晶構造である2周期のhexagonal構造で安定となる結果しか得ることができなかった。今回与えられたパラメータ

のみによっては Mg-LPSO 構造は形成されないと考えられる．LPSO 構造形成にあたって，Zn，Y が及ぼす影響についてはまだまだ議論の余地がある．

# 引用文献

- [1] 河村能人, 軽金属, 54, 2004, pp.503 - 504 .
- [2] wikipedia, 六方最密充填構造, < <http://ja.wikipedia.org/wiki/六方最密充填構造> > .
- [3] 鈴木秀次, 「転位論入門」 ( 株式会社アグネ 1967 ) .
- [4] 山本裕嘉子, 「18R 構造 Mg へ添加した元素の第一原理計算」 ( 関西学院大学 理工学部 情報科学科 卒業論文 2011 ) .
- [5] 杉本麻衣, 「hcp,fcc 構造 Mg へ添加した元素の第一原理計算」 ( 関西学院大学 理工学部 情報科学科 卒業論文 2011 ) .
- [6] 河村能人, 高強度かつ優れた耐熱性を有する KUMADAI マグネシウム合金の開発, < <http://www.kumamoto-u.ac.jp/seeds/seeds/25000240/index.html> > .
- [7] 谷沖由香, 「運動する粒子の温度の視覚化」 ( 関西学院大学 理工学部 物理学科 物理学専攻 卒業論文 2008 ) .
- [8] 西谷滋人, 「固体物理の基礎」 ( 森北出版 2006 ) .
- [9] gnuplot 入門, < <http://t16web.lanl.gov/Kawano/gnuplot> > .

# 謝辞

本研究を遂行するにあたり，終始多大なる有益なご指導，及び丁寧な助言を頂いた関西学院大学理工学部情報科学科，西谷滋人教授に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，本研究を進めるにつれ，西谷研究室員の皆様にも様々な知識の供給，ご協力を頂き，本研究を大成する事ができました．最後になりましたが，この場を借りて心から深く御礼申し上げます．