引張変形下のアモルファス金属における局所格子不安定性： 分子動力学による検討[†]

屋代 如月^{*} 西村 正臣^{**} 富田 佳宏^{*}

Local Lattice Instability of Amorphous Metals under Tension : A Molecular Dynamics Study

by

Kisaragi YASHIRO^{*}, Masaomi NISHIMURA^{**} and Yoshihiro TOMITA^{*}

In order to clarify the deformation behavior of bulk metallic glasses from atomistic viewpoint, an amorphous Ni-Al binary alloy is made and subjected to tension by means of molecular dynamics simulation. The initial equilibrium is made by a melt-quench simulation of a single crystal in which Ni or Al atoms are randomly arranged on the fcc lattice point. Both the radial distribution and Voronoi analysis attests that the initial equilibrium is in amorphous state. The amorphous metal is then subjected to tension with the strain rate of $1.0 \times 10^9/\text{s}$ under periodic boundary condition, showing nonlinear stress-strain curve from the initial stage of loading. The curve shows the peak stress of about 3.0 GPa at the strain of 0.07. After the peak the stress slightly decreases and the metal deforms with constant stress of about 2.4 GPa. There is no remarkable change in the radial distribution function and Voronoi polyhedron during the deformation so that the metal maintains the short-range order of amorphous structure. Then we have calculated the elastic stiffness matrix, which is evaluated by the stress and elastic coefficients, at each atom point during tension to evaluate the local stability. Contrary to the crystal, many atoms show negative value even in the initial equilibrium of amorphous metal. These “unstable” atoms turn out to be in the outer-shell of the local cluster such as (0, 0, 12, 0) icosahedron or in the boundary of the local clusters. On the other hand, the center atoms of the local clusters show high stability, resulting in the system stability of about $2 \times 10^{12} \text{GPa}^6$. It is also demonstrated that the change in the local stability reveals the collapse or reconfiguration of local clusters.

Key words : Amorphous metal, Bulk metallic glasses, Local lattice instability, Elastic stiffness coefficients, Molecular dynamics

1 緒 言

アモルファス金属は、優れた耐食性、磁性特性、機械特性など結晶とは異なる特性を持ち、磁気ヘッド材料や耐食めっき材料などに用いられている。¹⁾近年、低速の冷却速度においても過冷却液体が結晶化せずにアモルファス化する材料が見出され、²⁾バルク金属ガラスとして様々な構造材料への適用が期待されている。^{3), 4)}しかしながら、内部構造が不規則で、すべり面を持たないアモルファス金属は、従来の結晶塑性論や転位論が適用できず、その変形メカニズムは依然として未知の部分が多い。アモルファス構造のメカニズムを解明し、変形や破壊を評価するための手法を構築することが望まれている。

アモルファス金属は、長周期構造を持たないランダム充填構造を有し巨視的には均一である。しかし、X線解析等により特有な短距離秩序を持つことが知られており、局所的には不均一な構造を有する。溶融金属では動径分布関数 $g(r)$ は比較的鋭い第1ピークと緩やかな第2ピークを示すが、急冷却して得たアモルファス構造では、ピーク位置は変わらないが第1ピークが鋭くなり、第2ピー

クは二つのサブピークに分岐する。⁵⁾この短距離秩序は、原子が局所的な多面体構造（クラスター）をとることによってもたらされる。したがって、アモルファス金属の変形メカニズムの解明には、従来から着目されてきた自由体積（Free Volume、ランダム充填構造の隙間）だけでなく、局所クラスターの構造安定性ならびにその変化が重要になると考えられる。しかしながら、内部の局所クラスターの変化をX線解析等の実験的手法で明らかにするのは困難であり、原子シミュレーションによる検討が必要となる。特に、分子動力学法は、個々の原子を追跡し変形を連続的に観察することができる有力な手法であり、アモルファス金属への適用も行われている。^{6)~9)}最近の研究では、松本らによる原子数約1億の分子動力学シミュレーションを用いたFeアモルファス中のき裂進展挙動に関する研究などが挙げられる。⁹⁾

本研究では、アモルファス金属に関するこれまでの分子動力学研究と同様に、溶融—急冷によるアモルファス構造の作成ならびに変形シミュレーションを行うが、変形時の局所クラスターの構造変化ならびに安定性について、局

[†] 原稿受理 平成 17 年 4 月 14 日 Received Apr. 14, 2005

^{*} 正 会 員 神戸大学工学部 〒657-8501 神戸市灘区六甲台町, Faculty of Eng., Kobe Univ., Nada, Kobe, 657-8501

^{**} 現, Student of Graduate School of Sci. and Tech., Kobe Univ.

所格子不安定性^{10)~12)}の観点から詳細に検討する。局所格子不安定性は、従来は無限均一結晶(連続体)の理想強度解析として行われてきた格子不安定性解析^{13)~15)}を、局所の結晶格子の安定性評価に拡張したもので、単結晶表面からの転位の発生^{11), 12)}や微視的へき開の発生¹⁰⁾ナノインデンテーションにおける圧子下の転位発生¹⁶⁾などが局所格子不安定性によって評価できることが示されている。アモルファス金属の場合、局所格子を定義することはできないが、我々が提案した原子弾性剛性係数の正值性による評価¹²⁾では、個々の原子を中心に原子間ポテンシャルの影響半径内(1.5 a 程度、 a は単結晶の格子長さ)の原子構造の安定性を評価するので、局所クラスターに相当する領域の安定性を評価するものと解釈できる。シミュレーションは、アモルファス金属の多くが2元以上の合金であることを考慮し、Ni-Alの2元合金の仮想的なアモルファス金属を解析対象とした。

2 シミュレーション方法

2.1 原子間ポテンシャル

原子間相互作用は原子埋め込み法(Embedded Atom Method)^{17), 18)}により評価した。EAMでは系のポテンシャルエネルギー E_{tot} は以下で表される。

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} F_{t\alpha}(\bar{\rho}^{\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta(\neq\alpha)} \phi_{t\alpha t\beta}(r^{\alpha\beta}) \quad (1)$$

$$\bar{\rho}^{\alpha} = \sum_{\beta(\neq\alpha)}^{\text{neighbor}} \rho_{t\beta}(r^{\alpha\beta}) \quad (2)$$

ここで $F_{t\alpha}(\bar{\rho})$ は原子種 t_{α} の埋め込み関数、 $\phi_{t\alpha t\beta}(r)$ は原子種 t_{α} と t_{β} 間の2体間相互作用、 $\rho_{t\beta}(r)$ は原子種 t_{β} による“密度”を与える2体間相互作用である。 $\rho(r)$ と $\phi(r)$ は、Ni, AlおよびNi-Al合金にフィッティングされた関数形およびパラメータ^{19), 20)}を用いた。詳しくはNi基超合金中の転位挙動について行った分子動力学解析²¹⁾に記載しているので参照されたい。

2.2 アモルファス構造の作成

大きさ10.63nm×10.63nm×10.63nm(Ni₃Al単結晶の30×30×30格子に相当)の立方体セル中に、Ni原子およびAl原子を3:1の割合でfcc格子点上にランダムに配置した。総原子数は108000個である。全方向に周期境界条件を適用し、3000Kで10000fs(1fs=10⁻¹⁵s)の分子動力学計算を行って溶融させた。その後、300Kまで冷却速度 -2×10^{13} K/sで急冷却し、300Kにおいて15000fsの緩和計算を行った。このとき、各セル辺長は垂直応力が零になるように制御している。温度は速度スケールリング法により制御した。数値積分はVerlet法により行い、積分の時間ステップは1fsとした。

2.3 初期平衡状態の構造評価

Fig. 1に、3000Kで溶融した状態における動径分布関数と急冷・緩和後の平衡状態における動径分布関数を示す。急冷後の動径分布関数には、アモルファス金属特有の第2ピークの分岐が現れている。また、この二つのサブピークの第1ピークに対する相対位置は、 $r_2/r_1 =$

Fig. 1. Radial distribution functions.

1.73, $r_3/r_1 = 1.96$ で、サブピークの大小関係と共にFe蒸着アモルファス膜の実験値⁵⁾とほぼ一致する。Fig. 2は初期配置(fcc)、溶融状態、ならびに急冷・緩和後の平衡状態それぞれにおける代表的なボロノイ多面体の種類の存在分布である。急冷後の構造では、溶融液体時の分布とfcc単結晶の分布との中間的な分布を呈する。特に、結晶時に存在しない五角形面のみで構成される(0, 0, 12, 0)など、アモルファス構造にみられる五角形面を多く持つ多面体の増加が確認できる。以上の動径分布関数ならびにボロノイ多面体解析により、溶融-急冷シミュレーションにより得られた初期平衡状態がアモルファス構造であると結論付けられる。なお、応力制御によってシミュレーションセルはわずかに膨張し、一辺11nm程度になっている。

2.4 引張シミュレーション

前節で得られたアモルファス構造を初期状態とし、全方向周期境界条件の下で z 軸方向に引張るシミュレーションを行った。引張はひずみ制御で行い、全原子間の z 方向距離を均等に広げることによりひずみを与えた。ひずみは毎ステップ増加させており、ひずみ速度に換算すると 1.0×10^9 /sとなる。引張中はボアソン収縮による x , y 軸の垂直応力が零になるようにセル辺長を制御した。温度は300Kとし、他の条件は2.2節と同じとした。

Fig. 2. Distribution of Voronoi polyhedra.

Fig. 3. Relationships between stress and strain.

Fig. 4. Snapshots of atoms under tension.

3 シミュレーション結果

3・1 応力-ひずみ曲線ならびに原子配置変化

引張シミュレーションにより得られた応力-ひずみ関係を Fig. 3 に示す。図には溶融前の fcc 単結晶を 300K で 10000fs 緩和計算し、同じ条件で引張ったシミュレーション結果も併せて示している。単結晶では線形に応力が上昇し、ひずみ 0.1 近傍でピーク応力 11.0GPa を示す。その後、多数の転位が発生し応力が急減した。一方、アモルファス金属は、引張り初期から非線形性が現れている。ひずみ 0.07 近傍でピーク応力 3.0GPa を示したのち、わずかに応力が低下し、その後は一定応力で変形が進行した。

Fig. 4 に種々の引張ひずみ下におけるアモルファス中の原子配置を示す。ただし、図中に模式的に示すように、セル中心の厚さ 0.58nm の薄板領域の原子のみ表示している。本シミュレーションでは全方向に周期境界を適用しているため、せん断帯のような系全体を横断する変形を生じることはいないが、単結晶の場合はすべり面に沿った転位の発生が多数観察されたのに対して、アモルファスの場合は、転位のような顕著な原子配置の変化がなく変形が進行している。ピーク応力を示したひずみ 0.07 の前後でも顕著な変化は認められない。

3・2 局所構造変化

引張変形下における局所の原子構造変化を詳しく調べるために、各ひずみ下において、動径分布関数ならびにボロノイ多面体を調べた。動径分布関数は変形全体を通じてほとんど変化がみられず、Fig. 1 と同一の分布形状を保っていた。ボロノイ多面体分布の変化を Fig. 5 に示す。多面体の種類ごとにわずかに増減しているが、顕著な変化は認められない。すなわち、アモルファス特有の短距離秩序を保ちつつ変形が進行している。

次に、各原子の移動量により局所変形を評価することを試みた。ただし、ひずみ制御および横方向の応力制御

Fig. 5. Change in the distribution of Voronoi polyhedra.

において、座標位置に応じて位置を更新しているので、セル辺長で無次元化して原子移動量を評価している。ε = 0.0 の初期状態から ε = 0.2 まで、Δε = 0.02 間の各原子の移動量とその方向をベクトルとして Fig. 6 に示す。ε < 0.04 では大きく移動した原子はないが、ε = 0.04 ~ 0.06 で一部集団的に移動した領域が現れる。図 (d) の ε = 0.06 ~ 0.08 の間、すなわち応力ひずみのピーク点以降から、大きく移動した部分が顕著になる。また、これらの局所的な原子移動は、渦状の軌跡を描いており、クラスターの回転等を生じていることが示唆される。

4 局所格子不安定性に関する考察

前節で示した、局所変形を生じた部分がどのような力学状態にあったのかを明らかにすることが、アモルファス金属の変形メカニズムの解明に必要である。しかしながら、様々な局所応力状態で生じた変形について、臨界応力のような定量的なクライテリアを見出すことは困難である。そこで、付録に示したように、各原子位置における原子応力、原子弾性係数から 6 × 6 行列の原子弾性剛性係数マトリックス $[B_{ij}^{\alpha}]$ を求め、その行列式の値から局所の安定・不安定を判別する。

Fig. 6. Vectors of atom migration.

4・1 無負荷平衡状態における局所不安定性

Fig. 4 で表示した薄板領域中の原子について, $\varepsilon = 0.0$ の平衡状態において原子弾性剛性係数を求めて局所安定性を評価した. Fig. 7 に $\det B_{ij}^a < 0$ と判定された原子を示す. 単結晶の場合¹²⁾と異なり, 無負荷の状態においても“不安定”と判定された原子が多数存在する. 一方, すべての原子弾性剛性係数の平均として求められるアモルファス全体の $\det B_{ij}$ の値は $2 \times 10^{12} \text{GPa}^6$ となり安定である. したがって, Fig. 7 の局所不安定を打ち消すような高い安定性を有する原子が存在するはずである. そこで, 原子弾性剛性係数を, ボロノイ多面体解析によって判定されたクラスター毎に平均化して評価した. Fig. 8 に代表的なクラスターの $\det B_{ij}^a$ の値を示す. 多面体中心の原子はいずれも正の値を示し安定である. 特に, アモルファスに特徴的な五角形面で構成される $(0, 0, 12, 0)$ クラスターの安定性が極めて高いことがわかる. また, $(0, 0, 12, 0)$ の近縁関係にある多面体である $(0, 2, 8, 2)$, $(1, 0, 9, 2)$ の安定性も他に比べ高い. 後に示すように, Fig. 7 に示したような“不安定な”原子はクラスターの境界原子であり, クラスター中心原子の安定性により系全体としては安定となる.

Fig. 7. Unstable atoms of $\det B_{ij}^a < 0$ in initial equilibrium of $\varepsilon = 0.0$. Determinant of 6×6 elastic stiffness coefficients. $\times 10^{12} \text{GPa}^6$

Fig. 8. Stability of center atom of Voronoi polyhedra.

4・2 変形下の局所不安定性

Fig. 9 は, 引張変形下におけるアモルファスおよび fcc 単結晶それぞれの, 系の弾性剛性係数の行列式 $\det B_{ij}$ の変化, すなわち系全体の安定性の変化である. 単結晶では弾性変形領域において急激に減少し, 負になった時点で転位が発生し降伏する. 転位の導入によって系は安定側にシフトし, 転位が導入された状態で完全結晶より低い安定状態となる. 一方, アモルファス金属では, $\varepsilon = 0.0$ の状態における安定性は完全結晶に比べて低い. ピーク応力を示すひずみ 0.07 までは減り続けるものの, 負になることはなく, ほぼ一定の値を保って変形が進行した.

もっとも高い安定性を有する $(0, 0, 12, 0)$ クラスターについて, $\varepsilon = 0.0 \sim 0.3$ の引張変形中の安定性の変化ならびにクラスターの変形を追跡した例を Fig. 10 に示す. 図中左は中心原子の $\det B_{ij}^a$ の変化, 右は $\varepsilon = 0.0$ におけるクラスター原子の配置に, $\varepsilon = 0.0 \sim 0.3$ における移動量をベクトルとして示したものである. $\varepsilon = 0$ 近傍におい

Fig. 9. Change in the system stability of amorphous and crystal under tension.

て、Fig. 8 で示した (0, 0, 12, 0) クラスターの平均値 (約 6×10^{12} GPa) よりずっと高い安定性 (約 20×10^{12} GPa) を示している。これは、ボロノイ解析におけるクラスター判定のあいまいさに起因するものと考えられ、むしろ原子弾性剛性係数の値でクラスター中心の原子を判断すべきものとする。中心原子が常に高い安定性を示すこのクラスターは、クラスター構造を保ったまま左下の原子を中心に回転をするような挙動を示した。Fig. 11 は、このクラスターを構成する外郭原子の原子弾性剛性係数の行列式の値の変化の例である。クラスターの外郭原子の半分程度は、図中 (a) に示すように変形中常に 0 近傍の値をとる不安定な原子であった。すなわち、その原子を中心としたクラスターが定義できないクラスターの“境界原子”であり、Fig. 7 で示した不安定原子に対応する。一方、いくつかの外郭原子は図 (b) に示すように変形中に一時的に高い値を示した。すなわちその原子を中心とした別のクラスター構造が一時的に構成されたことが示唆される。

$\varepsilon = 0.0 \sim 0.3$ の変形中に、中心原子の安定性が低下した (0, 0, 12, 0) クラスターの例を Fig. 12 に示す。図中 (a)

Fig. 10. Change in the stability of the center atom and deformation of a (0, 0, 12, 0) cluster.

Fig. 11. Change in the atomic stability of outer-shell atoms of a (0, 0, 12, 0) cluster.

は中心原子の $\det B_{ij}^{\alpha}$ の変化、(b) は中心原子についてのボロノイ多面体解析における面数変化、(c) は原子移動の様子である。図 (c) より、クラスターが崩壊するような原子移動を生じていることがわかる。このため、薄墨色で着色した中心原子に関するボロノイ多面体の面数が変化するが、(b) で面数が増える時と、(a) の安定性が 0 近傍の値となるひずみがほぼ対応していることが分かる。

Fig. 12. Change in the atomic stability, Voronoi polyhedron and atom migration of a (0, 0, 12, 0) cluster under tension.

Fig. 13. Change in the atomic stability and Voronoi polyhedron.

一方, Fig. 13 に示すように, 変形中 (0, 0, 12, 0) クラスターの中心原子となった部分では, $\det B_{ij}^a$ の値が著しく高くなる事が分かる. このように, 原子弾性剛性係数の正值性により, アモルファス構造中のクラスター変化が評価できる.

5 結 言

アモルファス金属の変形メカニズムを原子レベルから明らかにするため, 分子動力学法を用いて, Ni-Al の 2 元系合金の溶融-急冷シミュレーションならびに単軸引張シミュレーションを行った. また, 変形時におけるクラスター構造の変化およびその安定性について, 原子弾性剛性係数の正值性に基いて詳細に検討した. 得られた結果を要約して以下に示す.

(1) 動径分布関数ならびにボロノイ多面体解析により, 溶融-急冷シミュレーションにより得られた平衡構造はアモルファスであることが示された.

(2) 引張シミュレーションにおけるアモルファスの応力-ひずみ関係は, 引張初期から非線形性が現れた. $\varepsilon = 0.07$ でピーク応力 3.0 GPa を示した後, わずかに応力が低下し, 以降 $\varepsilon = 0.3$ まで一定応力で変形が進行した.

(3) 動径分布関数およびボロノイ多面体を調べた結果, いずれも大きな変化はなく, アモルファス特有の短距離秩序が保たれたまま変形が進行していることが示された.

(4) 原子弾性剛性係数の正值性を調べた結果, $\varepsilon = 0.0$ の平衡状態でも全体に多数の不安定原子が存在した. しかしながら, (0, 0, 12, 0) 多面体などアモルファスに特徴的なクラスターの中心原子は高い安定性を示し, 系全体の安定性は正となった.

(5) ボロノイ多面体毎の安定性を評価した結果, (0, 0, 12, 0) クラスターが最も安定であることが示された.

(6) 原子弾性剛性係数の変化を追跡することにより, クラスター構造の崩壊, 変化を把握できることが示された.

最後に, 本研究の一部は平成 16 年度科学研究費補助金特定領域研究および基盤研究 B2 の援助を受けた. ここに記して謝意を表する.

参 考 文 献

- 1) 増本 健, 深道利明, “アモルファス合金” (1982) アグネ.
- 2) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM, **36**, 391 (1995).
- 3) A. Inoue, Acta Mater., **48**, 279 (2000).
- 4) 文部科学省科学研究費・特定領域研究 “金属ガラスの材料科学” Newsletter, No.1 (2004) 東北大学金属材料研究所.
- 5) 増本 健, “アモルファス金属の基礎” (1982) オーム社.
- 6) V. Vitek, S. P. Chen and T. Egami, Journal of Non-Crystalline Solids, **61-62**, Part 1, 583 (1984).
- 7) T. Tomida and T. Egami, Materials Science and Engineering A-**134**, 931 (1991).
- 8) 中谷敬子, 中谷彰宏, 北川 浩, 杉山吉彦, 材料, **49**, 275 (2000).
- 9) 松本龍介, 北川 浩, 中谷彰宏, 日本機械学会論文集, A-**69**, 1074 (2003).
- 10) 屋代如月, 北村隆行, 大谷隆一, 日本機械学会論文集, A-**63**, 2380 (1997).
- 11) 屋代如月, 北村隆行, 大谷隆一, 野田茂之, 日本機械学会論文集, A-**64**, 2583 (1998).
- 12) 屋代如月, 富田佳宏, 日本機械学会論文集, A-**67**, 678 (2001).
- 13) M. Born and K. Huang, “Dynamical Theory of Crystal Lattices” (1954) Oxford UP.
- 14) F. Milstein, Phys. Rev., B-**3**, 1130 (1971).
- 15) J. Wang, J. Li, S. Yip, S. Phillpot and D. Wolf, CPhys. Rev., B-**52**, 12627 (1995).
- 16) J. Li, K. J. Van Vliet, T. Zhu, S. Yip and S. Suresh, Nature, **418**, 307 (2002).
- 17) M. S. Daw and M. I. Baskes, Phys. Rev. Lett., **50**, 1285 (1983).
- 18) M. S. Daw and M. I. Baskes, Phys. Rev., B-**29**, 6443 (1984).
- 19) A. F. Voter and S. P. Chen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc, **82**, 175 (1987).
- 20) A. F. Voter, “Intermetallic Compounds”, **1**, p.77 (1994) John Wiley & Sons.
- 21) 屋代如月, 内藤正登, 富田佳宏, 日本機械学会論文集, A-**68**, 573 (2002).
- 22) D. C. Wallace, “Thermodynamics of Crystals” (1972) Wiley, Newyork.
- 23) 屋代如月, 京都大学学位論文 (1998).

付録 弾性剛性係数と格子不安定性

非線形弾性体における応力-ひずみ曲線の勾配は, 弾性係数ではなく次の弾性剛性係数で表される.

$$\begin{aligned}
 B_{ijkl} &\equiv \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \right) \\
 &= C_{ijkl} + (\sigma_{il} \delta_{jk} + \sigma_{jl} \delta_{ik} + \sigma_{ik} \delta_{jl} + \sigma_{jk} \delta_{il} - 2\sigma_{ij} \delta_{kl}) / 2
 \end{aligned}
 \tag{A1}$$

ここで δ_{ij} はクロネッカーのデルタである. σ_{ij} および C_{ijkl}

はそれぞれひずみ ε_{ij} の変形状態で評価した弾性体の応力および弾性係数であり、微小ひずみ摂動に対する内部エネルギーの 1 次および 2 次変化量から求められる。²²⁾線形弾性体では弾性剛性係数は弾性係数と等価である。Wang¹⁵⁾らは、弾性剛性係数マトリックスの対称部分 $B_{ijkl}^{\text{sym}} \equiv (B_{ijkl} + B_{lkji})/2$ の正値性によって結晶の安定性を評価することを提案している。¹⁵⁾ $\det B_{ijkl}^{\text{sym}} \geq 0$ であれば安定、 $\det B_{ijkl}^{\text{sym}} < 0$ であれば不安定である。なお、 B_{ijkl}^{sym} は Voigt 対称性²²⁾を有するので、 B_{ijkl}^{sym} を Voigt 表記した 6×6 行列 B_{IJ} を用いれば上述の不安定条件は $\det B_{IJ} < 0$ となる。

原子シミュレーションにおける系のポテンシャルエネルギー E_{tot} は、 $E_{\text{tot}} = \sum E^\alpha$ のように、個々の原子の寄与 E^α の総和として与えられる。したがって、個々の原子位置における原子応力 $\sigma_{ij}^\alpha = \partial E^\alpha / \partial \varepsilon_{ij}$ および原子弾性係数 $C_{ijkl}^\alpha = \partial^2 E^\alpha / \partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}$ を定義することができる。EAM ポテンシャルの式 (1)においては、原子応力および原子弾性係数は以下のように定式化できる。²³⁾

$$\sigma_{ij}^\alpha = \frac{1}{\Omega} \sum_{\beta(\neq\alpha)} \left\{ F'_\alpha \rho'_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \phi'_{\alpha\beta} \right\} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \quad (\text{A2})$$

$$\begin{aligned} C_{ijkl}^\alpha = \frac{1}{\Omega} & \left[F''_\alpha \left\{ \sum_{\beta(\neq\alpha)} \rho'_{\alpha\beta} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \right\} \left\{ \sum_{\gamma(\neq\alpha)} \rho'_{\alpha\gamma} \frac{r_i^{\alpha\gamma} r_j^{\alpha\gamma}}{r^{\alpha\gamma}} \right\} \right. \\ & + \sum_{\beta(\neq\alpha)} F'_\alpha \left(\rho''_{\alpha\beta} - \frac{\rho'_{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \right) \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} r_k^{\alpha\beta} r_l^{\alpha\beta}}{(r^{\alpha\beta})^2} \\ & \left. + \sum_{\beta(\neq\alpha)} \frac{1}{2} \left(\phi''_{\alpha\beta} - \frac{\phi'_{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \right) \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} r_k^{\alpha\beta} r_l^{\alpha\beta}}{(r^{\alpha\beta})^2} \right] \quad (\text{A3}) \end{aligned}$$

ここで、 Ω は原子容、 $r_i^{\alpha\beta}$ は原子 α から β へ向かうベクトルの i 方向成分である。 F_α , $\rho_{\alpha\beta}$, $\phi_{\alpha\beta}$ はそれぞれ $F(\rho^\alpha)$, $\rho(r^{\alpha\beta})$, $\phi(r^{\alpha\beta})$ を略記したものであり、' はそれぞれの微分係数を表す。これより、各瞬間における原子位置情報のみから各原子位置における原子応力、原子弾性係数を計算することができ、式 (A1) を用いて原子弾性剛性係数を評価することができる。