一軸圧縮下におけるラセン転位挙動の分子動力学シミュレーション ：KCl結晶の弾一塑性転移[†]

木下 貴博^{*} 河村 雄行^{**} 真下 茂^{***}

Molecular Dynamics Simulation of Screw Dislocation Behavior under Uniaxial Compression : Elastoplastic Transition of KCl Crystal

by

Takahiro KINOSHITA^{*}, Katsuyuki KAWAMURA^{**} and Tsutomu MASHIMO^{***}

Molecular dynamics (MD) simulations of screw dislocation behavior in KCl crystal under uniaxial compression along the [100] axis direction were performed to discuss elastoplastic transition under shock compression. The original screw dislocation was dissociated into one screw dislocation and two edge dislocations then generated edge dislocations moved along 45 degrees to the compression direction under uniaxial compression. Simulation results showed the minimum stress for dissociation of screw dislocation and generated edge dislocation motion was from 3.1 to 3.3 GPa. Its stress is larger than the stress in case of uniaxial compression for edge dislocation. The large stress may be caused by the difficulty in moving ions due to a helical configuration around screw dislocation core and dissociation of screw dislocations.

Key words : Shock compression, Elastoplastic transition, Dislocation, Molecular dynamics simulation

1 緒 言

衝撃圧縮はナノからマイクロ秒のタイムスケールで完了するために、衝撃圧縮下における転位挙動のその場観察は極めて困難である。転位の種類やその運動が衝撃圧縮下の弾一塑性転移に重要な役割を果たしているにも関わらず、マイクロレベルでの直接観察や研究が行われてこなかったために弾一塑性転移のメカニズムはいまだによくわかっていない。

Johnsonらは転位動力学に関してフッ化リチウム (LiF) 単結晶の構成関係を導出し、静的状態における転位運動のデータを用いて試料中での弾性前駆体の大きさをシミュレートしている。¹⁾しかしながら、現象論的な構成関係や実験データを用いることでは転位動力学のメカニズムを直接的に議論することはできない。JohnstonとGilmanはエッチピット法を用いてLiFの表面にある転位の速度を計測し、転位が運動をするための最小の応力があり、刃状転位とラセン転位とでは負荷した応力に対して転位の運動速度が異なることを報告した。²⁾しかしながら、刃状転位とラセン転位の原子スケールでの転位挙動の違いについては議論されていない。

塩化カリウム (KCl) の衝撃圧縮実験においては、Hayesがクオーツゲージを用いて [100] 方向と [111] 方向の降伏応力を計測している。³⁾Mashimoらは、傾斜鏡法と速度干渉法 (VISAR) を用いて異方的な弾性限界を計測している。⁴⁾

筆者らはこれまでに [100], [110], [111] 方向への一軸圧縮下における KCl 結晶中の刃状転位の挙動の分子動力学シミュレーションを行い、衝撃圧縮下における弾一塑性転移のメカニズムを議論してきた。刃状転位は転位芯付近の原子列が変位を繰り返すことによって圧縮方向に対して 45 度方向に運動をしている。また、転位が運動を開始するための最小の応力があり、[111] 方向の応力が [100] 方向や [110] 方向のそれよりも大きいことを報告している。⁵⁾

本研究では、[100] 方向へ一軸圧縮した際の KCl 結晶のラセン転位挙動の分子動力学シミュレーションを行い、刃状転位の分子動力学シミュレーション結果と比較することで、ラセン転位の運動メカニズムに関して議論をする。

2 シミュレーション方法

2・1 原子間ポテンシャル

本研究では、Born-Mayer-Huggins (BMH) 型のポテンシャルを原子間ポテンシャルとして使用している。このポテンシャルは二体間ポテンシャルでありイオン結晶で広く用いられる。

$$\phi(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + f(B_i + B_j) \exp \left[\frac{A_i + A_j - r_{ij}}{B_i + B_j} \right] - \frac{C_i C_j}{r_{ij}^6}$$

ここで、右辺第一項はクーロン相互作用、第二項は近接反発相互作用、第三項はファン・デア・ワールス相互作用である。変数 r_{ij} は i 番目の原子と j 番目の原子との原

[†] 原稿受理 平成 19 年 8 月 13 日 Received Aug. 13, 2007 ©2008 The Society of Materials Science, Japan

^{*} 熊本大学衝撃・極限環境研究センター 〒860-8555 熊本市黒髪, Shock Wave and Condensed Matter Res. Center, Kumamoto Univ., Kurokami, Kumamoto, 860-8555

^{**} 東京工業大学地球惑星科学専攻 〒152-8551 東京都目黒区大岡山, Dept. of Earth and Planetary Sci., Tokyo Inst. of Tech., Meguro-ku, Tokyo, 152-8551

^{***} 正会員 熊本大学衝撃・極限環境研究センター 〒860-8555 熊本市黒髪, Shock Wave and Condensed Matter Res. Center, Kumamoto Univ., Kurokami, Kumamoto, 860-8555

子間距離である, f は $4.184 \text{ kJ}/\text{\AA mol}$ で定数である, Z はイオンの有効電荷数である. A , B , C はポテンシャルパラメータで, それぞれ反発半径, ソフトネス係数, ファン・デア・ワールス係数を示す. Fig. 1 に 6 GPa までの KCl のユゴニオ圧縮曲線, ユゴニオ圧縮曲線から導出された等温圧縮曲線と, 静水圧縮下での MD シミュレーション結果を示す.⁶⁾ 図中の HEL (Hugoniot Elastic Limit) は結晶の弾一塑性転移を表し, P. T. (Phase Transition) は結晶の構造相転移を表している. また, 図中の MD シミュレーションの結果と, 衝撃圧縮実験の結果とに食い違いが生じているのは, MD シミュレーションでの KCl 結晶が構造相転移を起こさずに B1 構造のまま圧縮されていることによる. MD シミュレーションによって導出される種々の値は, 使用する原子間ポテンシャルとポテンシャルパラメータに大きく依存し, 一般的に実験結果を定量的に再現することが困難であり, 融点, 相転移点, 凝固点などを過大に評価することがある. 本研究では, 圧縮時における結晶中の転位挙動を定性的に議論することが目的であるので, 相転移点を定量的に評価するのではなく, 結晶の弾性的な振る舞い (格子定数の圧力変化や体積弾性率) を定量的に評価できるようなポテンシャルパラメータを用いている. 本研究で用いられたポテンシャルパラメータは, B1 構造の標準状態から B2 構造へ相転移する前 (2.4 GPa) までの等温圧縮曲線をバーチマナガンの状態方程式にフィッティングすることによって求め

Fig. 1 The Hugoniot compression curve, isothermal compression curve and MD simulation results of KCl crystal up to 6 GPa.

られており, KCl 結晶の相転移前までの格子定数と体積弾性率をうまく再現できるように試行錯誤的に最適化されたものである. 最適化されたポテンシャルパラメータと体積弾性率を Table 1 にまとめる.

2・2 シミュレーション条件

本研究では, Kawamura によって開発された分子動力学シミュレーションプログラム MXDORTO⁷⁾ を使用している. 本研究では温度 (T) と圧力 (P) を一定に保つ (NTP) アンサンブルを用いており, 速度スケール法によって温度・圧力を制御している. MD 基本セルの周りにレプリカの MD セルを仮想的に三次元に配置することで三次元の周期境界条件をつくり表面のないバルクな結晶状態を議論している. また, Ewald 法⁸⁾ を用いることによって, 長距離力であるクーロン相互作用の計算を収束させている. ニュートンの運動方程式は Verlet アルゴリズムを用いることによって差分化され, 1 ステップあたりの時間の刻み幅を 2 フェムト秒 (2×10^{-15} 秒) として解かれている.

2・3 一軸圧縮

一軸圧縮下において, MD 基本セルの各面に負荷される応力はフックの法則によって決定された. フックの法則は, 以下の式で表される.

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl}$$

ここで, σ_{ij} , C_{ijkl} , ϵ_{kl} はそれぞれ応力, 弾性定数, ひずみである. 本研究で用いられた弾性定数は, 室温での超音波パルスエコー法によって計測された値を用いており, 弾性定数中のコンポーネント c_{11} , c_{12} , c_{44} はそれぞれ 41.1, 7.3, 6.3 GPa である.⁹⁾ この値は本研究で行った一連の [100] 方向への一軸圧縮の MD シミュレーションに用いられている. また, 理想的な MD セルの一軸圧縮を実現するために, せん断ひずみと圧縮方向と垂直な方向のひずみはゼロとおいた.

2・4 転位の導入

刃状転位とラセン転位の導入方法を Fig. 2 にまとめる. Fig. 2 (a) は KCl の完全結晶である (10800 原子). Fig. 2 (b) は (010) 面を取り除くことで形成した溝を有する MD セルである. イオン結晶中の電気的な中性を保つために同数の陽イオンと陰イオン (各 90 原子ずつ) を取り除いている. 溝構造を閉じるための MD シミュレーションを 5 GPa, 300 K の条件で 20000 ステップ (40 ピコ秒) 行うことで KCl 結晶中に 2 つのラセン転位を導入することができる (Fig. 2 (c)). これらの手順の後に, 標準状態

Table 1 Potential parameters in this study and bulk moduli of KCl.

Potential parameters					Bulk moduli	
	$Z [e]$	$A [\text{\AA}]$	$B [\text{\AA}]$	$C [(\text{kJ/mol})^{1/2} \text{\AA}^3]$	Hugoniot data ^{a)}	MD simulation
Cl:	-1.0	1.950	0.180	33.0	K_0 [GPa]	17.2
						17.8
K:	1.0	1.908	0.131	15.0	K_0'	4.9
					K_0'' [GPa ⁻¹]	5.1
						-0.3
						-0.3

a) 参考文献 4)

Fig. 2 The process of generating screw and edge dislocations. (a) Perfect crystal structure of KCl is prepared in a basic MD cell. (b) A trench structure is formed by removing anions and cations on (010) plane. (c) MD simulation for sufficiently long period (20000 steps) was carried out at 5 GPa to close the trench structure and screw dislocations were formed. (d) The screw dislocations were relaxed for sufficiently long period (20000 steps) at ambient condition (0 GPa and 300 K). (e) MD simulation for sufficiently long period (20000 steps) was carried out at 1 GPa to close the trench structure and edge dislocations were formed. (f) The edge dislocations were also relaxed for sufficiently long period (20000 steps) at ambient condition.

(0 GPa, 300 K) で 20000 ステップの十分に長いラセン転位の緩和過程を行った。緩和された KCl 結晶を Fig. 2 (d) に示す。この結晶状態は本研究においてラセン転位の [100] 方向への一軸圧縮の MD シミュレーションの出発状態として用いられる。Fig. 2 (e) と (f) は刃状転位を導入する際の手順を表している。Fig. 2 (e) は溝構造を閉じるために 1 GPa, 300 K の条件で MD シミュレーションを 20000 ステップ行った後の結晶状態である。Fig. 2 (c) とは異なり、2 組の刃状転位が導入されている。Fig. 2 (f) では、標準状態 (0 GPa, 300 K) で 20000 ステップの緩和過程を行った後の結晶状態を表している。Fig. 2 (b) の溝構造に高い圧力を負荷することでラセン転位ができ、低い圧力を負荷することで刃状転位ができている。高い圧力下でラセン転位ができる原因としては、ラセン転位におけるラセン的な転位芯構造を作るためには、Fig. 2 に

示す [001] 方向への原子の変位が必要であり、[001] 方向への原子の変位が必要ではない刃状転位の生成よりも高い圧力を負荷する必要があったのだろうと考察することができる。また、高い圧力下でできたラセン転位が、低い圧力下でできる刃状転位を経由して出来ているということは確認できなかった。

3 結 果

3・1 刃状転位の分子動力学シミュレーション

Fig. 3 に刃状転位を [100] 方向に一軸圧縮した際の転位挙動の MD シミュレーションの結果を示す。Fig. 3 (a) はシミュレーションの出発状態（標準状態での KCl 結晶）であり Fig. 2 (f) を用いている。Fig. 3 (b) は 4.7 ピコ秒後の KCl の結晶状態である。一軸圧縮を行うことで、結晶中の刃状転位が圧縮方向に対して 45 度方向に運動した。この現象は、結晶の最大せん断応力説にも矛盾がなく、

Fig. 3 The dynamics of edge dislocations in KCl under uniaxial compression along the [100] axis direction. (a) Starting crystalline state. The edge dislocations were stably existed in basic MD cell. (b) Crystalline state at 4.7 pico seconds.

Fig. 4 The dynamics of screw dislocations in KCl under uniaxial compression along the [100] axis direction. (a) Starting crystalline state. The screw dislocations were stably existed in basic MD cell. (b) Crystalline state at 6.0 pico seconds.

結晶が滑っている方向（転位が運動している方向）はイオン結晶の主すべり系 $\langle 110 \rangle$ $\{110\}$ と同じである。刃状転位の運動メカニズムに関しては、筆者らがこれまでに、転位芯付近の原子列が一原子分だけ変位を繰り返すことで転位が圧縮方向に対して 45 度方向に運動することを報告している。⁵⁾

3・2 ラセン転位の分子動力学シミュレーション

[100] 方向へ一軸圧縮した際のラセン転位挙動の MD シミュレーション結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 (a) はシミュレーションの出発状態の結晶状態であり、標準状態で緩和されたものである。Fig. 4 (b) は 6 ピコ秒後の結晶状態である。ラセン転位の分解が起こり、一対の刃状転位と新たなラセン転位ができています。分解によってできた刃状転位は圧縮方向に対して、45 度方向へ運動をした。この結果は先に示した刃状転位の場合と同様、結晶の最大せん断応力説にも矛盾がなく、結晶はイオン結晶の主すべり系 $\langle 110 \rangle$ $\{110\}$ にしたがっている。ラセン転位の分解のメカニズムと刃状転位の運動を Fig. 5 に示す。Fig. 5 (a), (b), (c) はそれぞれ 1.8, 4.0, 4.6 ピコ秒でのラセン転位芯付近の結晶状態を拡大したものである。Fig. 5 (a) は分解前の結晶状態であり、圧縮方向に平行な (010) 面が挿入されていることが分かる。Fig. 5 (b) は圧縮方向に対して垂直な挿入面をもつラセン転位と一対の刃状転位が転位芯付近の原子列が一原子分だけ変位することによって新たにできたことを表している。Fig. 5 (c) は分解によってできた刃状転位が圧縮方向に対して 45 度方向に運動

Fig. 5 Enlarged crystalline structure around the screw dislocation core in KCl under uniaxial compression along the [100] axis direction. Original screw dislocation was dissociated into one screw dislocation and two edge dislocations by displacement of atomic line enclosed by square box. Generated edge dislocations moved along 45 degrees to the uniaxial compression direction by repetition of the displacements of atomic line around edge dislocation core.

している様子を示している。分解によってできた刃状転位の運動メカニズムはこれまでに著者らが報告している刃状転位の運動メカニズムと同様であり、転位芯付近の原子列が一原子分だけの変位を繰り返すことによる。ラセン転位が分解し、分解によってできた刃状転位が運動を開始するための最小の応力は 3.1 ~ 3.3 GPa であった。この結果は、この値未満ではラセン転位は分解することなく、結晶中に留まり運動しないということを意味している。今回報告した値はこれまでに著者らが報告してい

る KCl 結晶中に存在する刃状転位の [100] 方向への一軸圧縮の結果 (0.2GPa 未満)⁵⁾よりも格段に大きい値である。

ラセン転位を一軸圧縮した際に、このように大きい応力が必要であることの原因は、転位芯付近の原子の配列が陽イオンと陰イオンのラセン構造になっていることで、運動に大きく関与する転位芯付近の原子列の運動が刃状転位より困難であったからであろうと考察している。そのためにラセン転位単体での運動ができずに、ラセン転位と刃状転位に分解することで結晶のすべりを引き起こしたのだと考えている。

この研究の一部は熊本大学 21 世紀 COE プログラム「衝撃エネルギー科学の深化と応用」の支援によって行われた。

参 考 文 献

- 1) J. N. Johnson, O. E. Jones and T. E. Michaels, "Dislocation Dynamics and Single-Crystal Constitutive Relations : Shock-Wave Propagation and Precursor Decay", *Journal of Applied Physics*, Vol.41, pp.2330-2339 (1970).
- 2) W. G. Johnston and J. J. Gilman, "Dislocation Velocities, Dislocation Densities, and Plastic Flow in Lithium Fluoride Crystals", *Journal of Applied Physics*, Vol.30, pp.129-144 (1959).
- 3) D. B. Hayes, "Polymorphic phase transformation rates in shock-loaded potassium chloride", *Journal of Applied Physics*, Vol.45, pp.1208-1217 (1974).
- 4) T. Mashimo, K. Nakamura, K. Tsumoto, Y. Zhang, S. Ando and H. Tonda, "Phase trnsition of KCl under shock compression", *Journal of Physics : Condensed Matter*, Vol.14, pp.10783-10785 (2002).
- 5) T. Kinoshita, T. Mashimo and K. Kawamura, "Dislocation behavior in KCl crystal under uniaxial compression : Molecular dynamics simulation", *Journal of Applied Physics*, Vol.101, pp.93517 (1-6) (2007).
- 6) T. Kinoshita, T. Mashimo and K. Kawamura, "The mechanism and effect of defects in the B1-B2 phase transition of KCl under high pressure : molecular dynamics simulation", *Journal of Physics : Condensed Matter*, Vol.17, pp.1027-1035 (2005).
- 7) K. Kawamura, Japan Chemistry Program Exchange. (JCPE) (1996).
- 8) P. P. Ewald, "Die Berechnung optischer und electrostatischer Gitterpotentiale", *Annalen der Physik*, Vol.369, pp.253-287 (1921).
- 9) S. Eros and J. R. Reitz, "Elastic Constants by Ultrasonic Pulse Echo Method", *Journal of Applied Physics*, Vol.29, pp.683-686 (1958).