

報 文

分子動力学法による結晶化について

青森職業訓練短期大学校 佐々木 隆幸

Crystallization by Molecular Dynamics Method

Takayuki Sasaki

要約 コンピューターの発達で、これまでは近似的にも解きにくかった問題が、かなり精度よく数値的に解けるようになってきた。さらに、グラフィック機能を利用すれば目で見るができるなどから、物理学の分野でもコンピューターが有効活用されている。

より分かり易い実践教育の一つとして、コンピューターのそれらの機能を使って結晶化のシミュレーションを試みた。溶融している状態の多粒子系をモデルにとり、それを冷却することによって、結晶をコンピューター上で形成した。そのときの粒子間の相互作用としては、レナード・ジョーンズ型ポテンシャルの場合とクーロン型ポテンシャルの場合の二つを採用した。また、粒子の運動範囲は2次元と3次元空間（クーロン型のみ）の場合で試みた。

試みの結果は、(1) 結晶が作られるためには粒子間の相互作用が必要であること (2) 作られた結晶の粒子間にも絶えず力が作用し合っていること (3) 粒子間に働く相互作用が違ふと、別の種類の結晶になること (4) 結晶化までの時間内にその形状が様々に変化すること、を数値的だけでなく視覚的にも理解するのに役立つ。

I. はじめに

最近のコンピューターの高機能化は著しいスピードで進んでいる。そのことが、いろいろな分野にインパクトを与えている。物理学の分野でもそうであり、これまでの理論物理と実験物理という分業のほかに“計算物理”という第三の分業分野まで作り出されつつある。⁽¹⁾

コンピューターの計算処理の高速化は、膨大な計算の労力を激減し、近似的にも解きにくかった問題を数値的に精度よく解けるようにした。また、コンピューターのグラフィック機能は数値的に解けたその結果を図形として視覚できるようにした。

コンピューターのこれらの機能を利用した一つの例として、分子動力学法による結晶化を試みたので、ここに紹介する。溶融状態の多粒子系を冷却していくと、結晶が形成されるが、その結晶化がどのようになされていくかをコンピューター上に表現してみた。多粒子系としては粗くて簡単なものであるが、結晶化されていく過程が視覚

的にとらえられている。(コンピューターはNEC PC 9801を使用)

II. 多粒子系のモデル設定

多粒子系のモデルを次の条件で設定した。

- (1) 粒子一個一個の質量は、計算を簡単にするため、すべて単位質量とする。また、粒子の運動できる範囲は2次元と3次元空間にする。
- (2) 各粒子の初期位置は、コンピューターのRND関数を用いて、無秩序に並べる方法をとる。ただ、たまたま二つの粒子間隔があまりにも短いと、その粒子間に非常に大きな斥力が働くため、次の逐次計算では粒子が飛び散ってしまう結果になる。それを避けるために、最初から大きめの間隔をとっている。
- (3) 初期速度は、通常はボルツマン分布を満たすように無秩序に設定するが、冷却を早めるためすべて零とする。
- (4) 多粒子系に働く力は粒子間に働く内力だけとし、圧力などの外力は作用しないと仮定する。作用する力の種類は後述する。
- (5) 粒子間の衝突は弾性衝突とする。最後に、溶融状態の

多粒子系を結晶化させるためには冷却しなければならないが、その方法は、多粒子系が十分に大きな低熱源に囲まれていると仮定して、各粒子の速度を逐次の計算ごとに 0.99 倍とする。

これらの条件の下で、次の三つの溶融状態の多粒子系をモデルにした。

- (1) ファン・デル・ワールス力の働いている 26 個の 2 次元空間の多粒子系
- (2) クーロン力の働いている 24 個の 2 次元空間の多粒子系
- (3) クーロン力の働いている 18 個の 3 次元空間の多粒子系

III. 多粒子系に働く相互作用

分子動力学法⁽²⁾は、多粒子系の各粒子の運動方程式を数値的に解き、すべての粒子の位置、速度を時間的に追跡することによって、その多粒子系の性質を調べる方法である。多粒子系に働く相互作用が大きな役割をもっている。ここでは、粒子間に働く相互作用として、レナード・ジョーンズ型とクーロン型の二つのポテンシャルを採用した。

1. レナード・ジョーンズ型ポテンシャル

i 番目と j 番目の粒子間のレナード・ジョーンズ型ポテンシャルは

$$\phi(r_{ij}) = \epsilon \{ -2 (\sigma/r_{ij})^6 + (\sigma/r_{ij})^{12} \}$$

r_{ij} : 粒子間距離, ϵ : ポテンシャルの極値

σ : 粒子間の平衡間隔

この場合、粒子間に働く力は

$$F(r_{ij}) = -d\phi/dr_{ij} \\ = 12\epsilon \{ -(\sigma/r_{ij})^6 + (\sigma/r_{ij})^{12} \} / r_{ij}$$

となる。第 1 項目がファン・デル・ワールス力で粒子間に働く引力であり、第 2 項目は強い量子論的性格の斥力である。

設定モデルでは、 $\epsilon=1$, $\sigma=1$ とした。

2. クーロン型ポテンシャル

i 番目と j 番目の粒子間のクーロン型ポテンシャルは

$$\phi(r_{ij}) = (\epsilon/11) \{ \pm 12(\sigma/r_{ij}) + (\sigma/r_{ij})^{12} \}$$

r_{ij} : 粒子間距離, ϵ : ポテンシャルの極値

σ : 粒子間の平衡間隔

このとき粒子間に働く力は

$$F(r_{ij}) = -d\phi/dr_{ij} \\ = (12\epsilon/11) \{ \pm (\sigma/r_{ij}) + (\sigma/r_{ij})^{12} \} / r_{ij}$$

となる。第 1 項目がクーロン力で、電荷の符号が異符号なら引力、同符号なら斥力になり、第 2 項目は強い斥力になる。

設定モデルでは、 $\epsilon=1$, $\sigma=1$ とした。

IV. 分子動力学法の計算方法

n 個の粒子から構成される多粒子系で、ポテンシャル ϕ が作用し合っているとき、i 番目の粒子の位置、速度、加速度の求め方を考える。

はじめに、i 番目の粒子に働く力は、自分以外の (n-1) 個の粒子からの合力であるから、x 成分のみで考えると、

$$[F_i]_x = -\sum [d\phi/dr]_x \\ = -\sum F(r_{ij})(x_i - x_j)/r_{ij}$$

となる。そのことから加速度 $[a_i]_x$, 速度 $[v_i]_x$ は簡単に求まる。

次に、時刻 (t+ Δt) における i 番目の粒子の X 座標 $x_i(t+\Delta t)$ は、

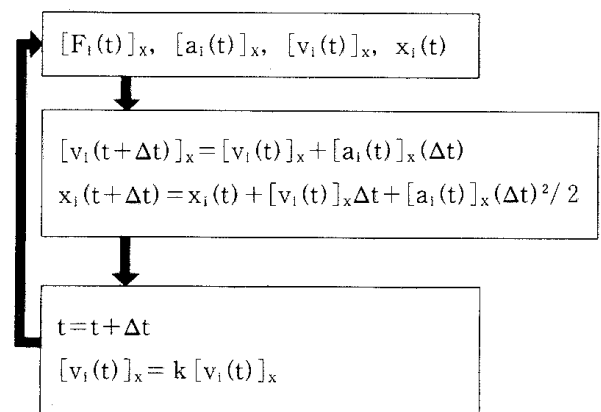
$$x_i(t+\Delta t) = x_i(t) + (\Delta t) (dx_i/dt) \\ + (\Delta t)^2 (d^2x_i/dt^2)/2 + \dots$$

と表されるから、第 2 次近似までとって

$$x_i(t+\Delta t) \approx x_i(t) + (\Delta t) [v_i(t)]_x \\ + (\Delta t)^2 [a_i(t)]_x / 2$$

を得る。すなわち、時刻 (t+ Δt) における粒子の位置は、時刻 t での物理量によって決めることができる。

以上のことから、分子動力学法の計算方法は



と逐次計算できる。⁽³⁾ただし、時間間隔 $\Delta t=0.01$ 、冷却速度に関係する量 $k=0.99$ と固定した。

V. 結晶化の結果

これまで述べてきた分子動力学法を設定条件の下でシミュレートした結果を個々にまとめてみる。

1. 2 次元のファン・デル・ワールス型ポテンシャル

26 個の粒子が 2 次元空間にあり、粒子間にはファン・テ

ル・ワールス型ポテンシャルが作用している場合である。溶融状態のこの多粒子系を冷却すると、最初無秩序に配置されていた粒子が凝集してきて、時間とともに結晶化している。このモデルの具体例には Ar 原子などの分子性結晶がある。ただ結晶化された後でも粒子の位置は絶えず移り変わっているのが、数値的には確認されている。また、冷却速度を早めると、部分的にしか結晶化していない。

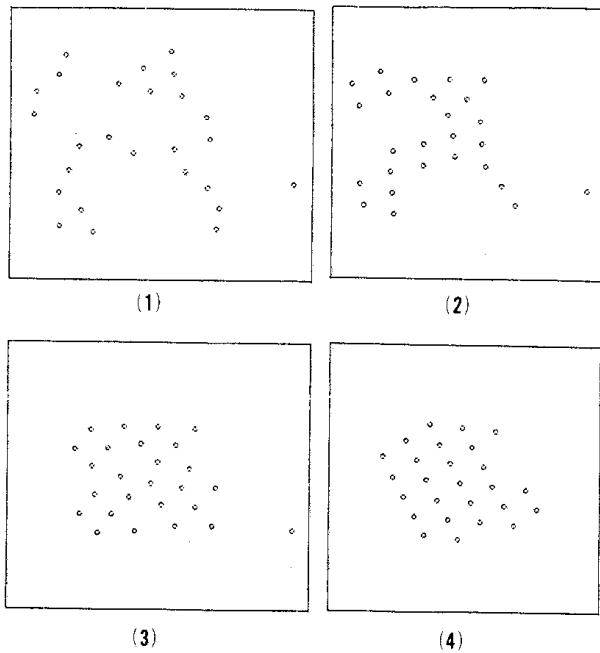


図 1. ファン・デル・ワールス型ポテンシャル

2. 2次元のクーロン型ポテンシャル

12個の陽イオンと12個の陰イオンの粒子が2次元空間にあって、粒子間にはクーロン型ポテンシャルが作用している。溶融状態の多粒子系を冷却すると、時間経過につれて結晶化されるのが分かり、その様子を図2に示す。陽イオンと陰イオンが互いに囲み合うように格子状に並んだ構造になっている。このようなモデルの具体例には RbBr などの NaCl 型構造がある。

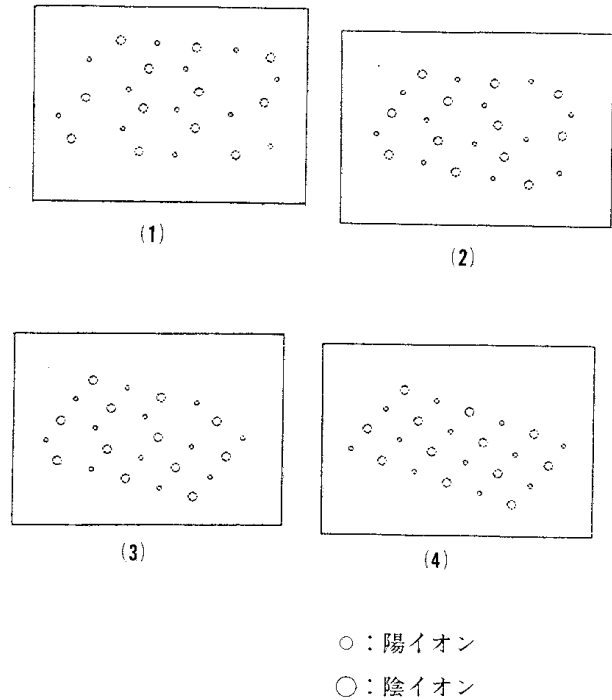


図 2. クーロン型

3. 3次元のクーロン型ポテンシャル

9個の陽イオンと9個の陰イオンが3次元空間にあり、粒子間にはクーロン型ポテンシャルが作用している。冷却したときの結晶化過程を図3に示す。陽イオンと陰イオンが互いに囲み合った立方格子状になっている。

以上のことから、

- (1) 結晶が作られるためには粒子間の相互作用が必要であること
- (2) 出来上がった結晶でもその粒子間には絶えず力が作用し合っていること
- (3) 粒子間に働く力が違うと、別の種類の結晶になること
- (4) 結晶化までの時間内にその形状が様々に変化することなどが視覚的に理解できる。

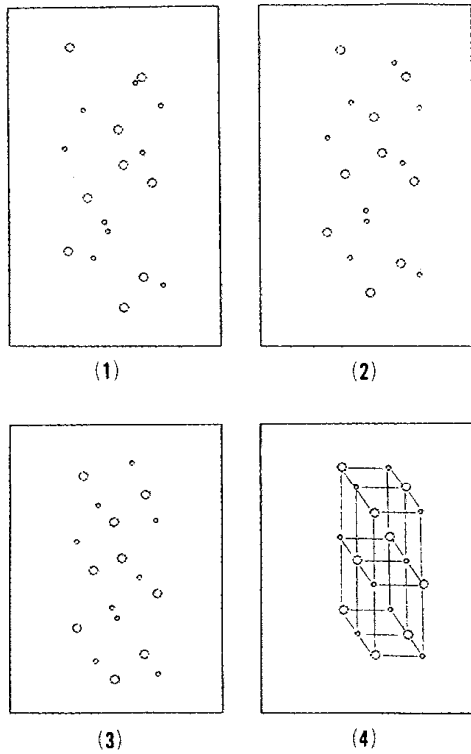


図 3. クーロン型

VI. おわりに

ファン・デル・ワールズ型とクーロン型の二つのポテンシャルの環境下でしか結晶化を試みなかったが、配向性をもったポテンシャルやその他いろいろなポテンシャル下で結晶化すれば、違った興味ある事象(たとえばクラスターなど)がでてくるのではないかと考える。

また、数値的な性格を強めて、各粒子の位置、速度を数値で追跡していくことによって、粒子系全体の性質たとえばエネルギーや温度の時間的変化を知ることができるだろう。

さらに、粒子の個数をより多く設定すれば、相転移の探求にも貢献するものと考ええる。

最後に、この紹介がより分かり易い実践教育に役立てば、幸いである。

なお、当時学生であった加賀久道、三上賢治の両氏のご協力に感謝致します。

(注)

- (1) 豊沢 豊：日本物理学会誌、40 (1985) 833
- (2) 樋渡 保秋：固体物理 17 (1982) 141197など
- (3) 島田 政輝：日本物理教育学会誌、34 (1986) 156