

# 炭素結晶の物性と相転移

青木 健太郎

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻

片岡 洋右

法政大学工学部物質化学科

本実験は分子動力学ソフト Materials Explorer 3.0 Professional を用いてシミュレーションを行った。

本実験では、まず一定圧力の下、ダイヤモンドから出発して少しずつ温度を上げて行き、相転移計算を行い、その結果から体積変化、エネルギー変化などを見て、さらにその結果を元に二体相関関数、積算配位数や、平均 2 乗変位を求めらることで相転移の様子を観察した。その結果、超高温域で相転移を確認することができた。また、予想していたダイヤモンドからグラファイトへの転移は確認できなかった。

## 1.【結論】

炭素原子は固体でダイヤモンドの 4 配位型構造とグラファイトの 3 配位構造の外、不定形とフラレンの 2 種の構造が知られている。また液体になったときも低密度型と高密度型が報告されている。炭素原子間の古典的分子シミュレーション用の分子間ポテンシャル関数としては、 Tersoff のポテンシャルが有名である。しかしこのポテンシャル系における相転移についての分子シミュレーションは Si と比べ炭素についての研究例は多くない。

そこでポテンシャルの特徴を明らかにし、ダイヤモンド構造を加熱して分子動力学法シミュレーションにより、炭素系の相転移の特徴を明らかにする。

## 2.【理論】

### 2.1 分子動力学法(Molecular Dynamics)

分子動力学法とは、古典力学の運動方程式 (Newton の運動方程式) に従う多数の粒子群のモデルを数値積分で解析し、粒子一つ一つを追跡する方法である。

古典力学では、現時刻での粒子の座標、速度、力が分かれば、その後の運動は運動方程式から予測できる。液体を構成している粒子は周りの粒子から時々相互作用をうけて運動している。MD法のシミュレーションでは、粒子間の相互作用は簡単な関数で与えられ、そのような粒子群を観測することで実際の系での運動を推測できる。

### 2.2 ポテンシャル関数

ポテンシャル関数とは、原子・分子間の相互作用を記述するもので、「関数形」とそれに含まれる「パラメータ値」を与えることで決定する。C 結晶に合うポテンシ

ヤルとしては Tersoff ポテンシャルがあり、

$$\Phi = \sum_i \sum_{j>i} f_c [a_{ij} E_r(r_{ij}) - b_{ij} E_a(r_{ij})]$$

$$E_r(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij})$$

$$E_a(r_{ij}) = B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij})$$

$$a_{ij} = \varepsilon_{ij} (1 + \beta_i^{n_i} \tau_{ij}^{n_i})^{-\frac{1}{2n_i}}$$

$$b_{ij} = x_{ij} (1 + \beta_i^{n_i} \xi_{ij}^{n_i})^{-\frac{n_i}{2n_i}}$$

$$\tau_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ij}) \delta_{ik} g(\theta_{ijk})$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq ij} f_c(r_{ik}) \omega_{ik} g(\theta_{ijk}) \exp[\sigma_{ik}(r_{ij} - r_{ik})]$$

$$g(\theta) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{d_i^2 + (h_i - \cos\theta_{ijk})^2}$$

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & (r_{ij} < R_{ij}) \\ \frac{1}{2} \left[ 1 + \cos \left( \pi \frac{r_{ij} - R_{ij}}{S_{ij} - R_{ij}} \right) \right] & (R_{ij} < r_{ij} < S_{ij}) \\ 0 & (S_{ij} < r_{ij}) \end{cases}$$

という関数形で与えられる。この関数形に表 1 の各種パラメータ値を与えポテンシャル関数を求める。

表 1 ; Tersoff ポテンシャルのパラメーター

パラメーター	パラメーター値
A(eV)	1.39360E+03
B(eV)	3.46740E+02
(1/ )	3.48790E+00
$\mu$ (1/ )	2.21190E+00
R( )	1.80000E+00
S( )	2.10000E+00
X	1.00000E+00
	1.00000E+00
( )	0.00000E+00
	1.57240E-07
n	7.27510E-01
c	3.80490E+04
d	4.38400E+00
h	-5.70580E-01
m	1.00000E+00
	1.00000E+00
	0.00000E+00

### 2.3 二体相関関数、積算配位数

二体相関関数  $g_{ij}(r)$  は、ある原子種  $i$  に着目したときに、距離  $r$  だけ離れた地点における原子種  $j$  の単位体積あたりの(原子種  $i$  の原子についての)平均原子数を、平均密度  $N_j/V$  を単位として表している。系に含まれる  $i$  番目の原子種の全原子数を  $N_i$  とし、 $n_{ik}$  を距離  $r$  の位置における厚さ  $\Delta r$  の球殻に含まれる  $k$  番目の原子種の原子の数とすると、 $g_{ij}(r)$  は

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{N_i \cdot N_j} \sum_k \frac{n_{ik}(r-\Delta r/2, r+\Delta r/2)}{4\pi r^2 \Delta r}$$

と定義される。時系列データをいくつか用意し、それらについて平均化と、原子数による平均化を行って求めた。

また、積算配位数は、ある原子種  $i$  を中心とする、半径  $r$  の球内に存在する原子種  $j$  の個数を示している。二体相関関数から次のように求めることができる。

$$Z_{ij}(r) = \sum_n \frac{N_j}{V} g_{ij}(n \cdot \Delta r)$$

$n$  は  $n \cdot \Delta r$  が  $r$  に達するまで和をとる。時系列データをいくつか用意し、それらについて平均化と、原子数による平均化を行って求めた。

### 2.4 平均 2 乗変位

平均二乗変位  $L_{MSD}$  は、原子がある一定時間  $T$  の間に平均してどれだけ変位したかを表している。長さ  $T$  の時系列データをいくつか用意し、それらについての平均化と、原子数による平均化を行って求めている。

$$L_{MSD} = \left\langle |r(T) - r(0)|^2 \right\rangle$$

$$= \frac{1}{NM} \sum_i \sum_k^M |r_i(t_k + T) - r_i(t_k)|^2$$

$M$  は時系列データの数、 $t_k$  は  $k$  番目の時系列データの開始時間を表している。このときの自己拡散係数  $D$  はアインシュタインの式から、

$$D = \frac{1}{6T} L_{MSD}$$

となる。

### 3.【シミュレーション方法と条件】

計算方法として、本実験では、まず相転移計算を行い、その結果から体積変化、エネルギー変化などを見て、さらにその結果を元に二体相関関数、積算配位数や、平均 2 乗変位を求めることで相転移の様子を観察する。

#### 3.1 シミュレーション条件

使用ソフト ; Materials Explorer 3.0 Professional  
 MDセル ; C-diamond  
 原子数 ; 64 個  
 アンサンブル ; N T P  
 総ステップ数 ; 200001  
 時間刻み幅 ; 0.1 f s  
 圧力 ; 1 k b a r

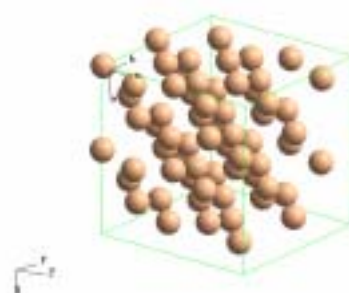


図 1 ; シミュレーションの初期配置 (ダイヤモンド)

### 4.【解析】

図 1 にあるようなダイヤモンドからシミュレーションを始め、1 k b a r , 298 K から徐々に温度を上げていき、そのときの体積変化、内部エネルギー変化の様子を観察した。結果は図 2、図 3 のようになった。

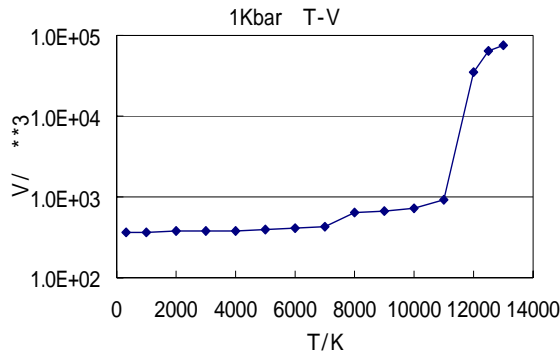


図 2 ; 温度上昇による体積変化

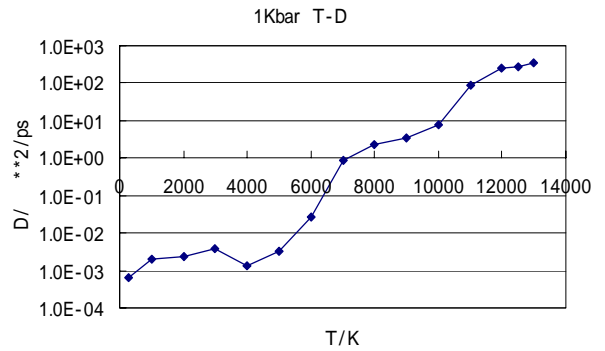


図 5 ; 温度上昇による自己拡散係数の変化

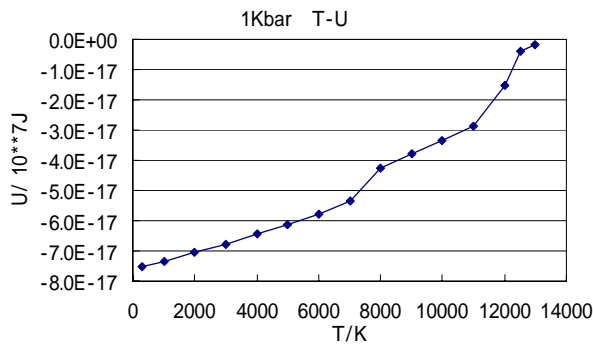


図 3 ; 温度上昇による内部エネルギー変化

その結果、8000 K 付近と 11000 K 付近で大きな変化を確認できた。よってこの温度での相転移が期待できる。

しかし、この場合 11000 K 付近の変化では図 2 に示す様な急激な体積の増加から気相に変化したと見ることができ、8000 K 付近の変化は、これだけでは、グラファイト相に転移したのか、液相に転移したのかは定かではない。そこで二体相関関数、積算配位数、そして平均 2 乗変位を求めることで何に転移したのかを求めた。

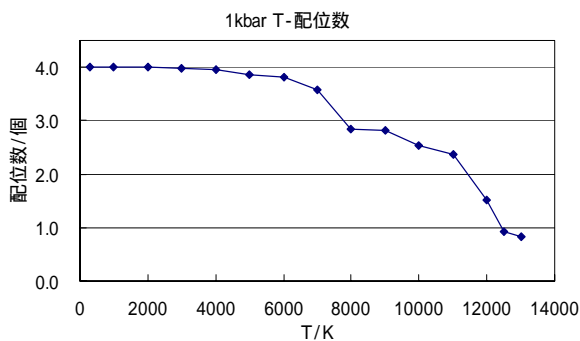


図 4 ; 温度上昇による配位数の変化

二体相関関数、積算配位数、そして平均 2 乗変位を計算し、配位数と温度の関係を図 4 に、自己拡散係数と温度の関係を図 5 にそれぞれ示した。

図 4 では、最初の 3000 K 程度までは固体（ダイヤモンド）として安定だがそれ以後ははっきりした数値を示していない。最初の変化でグラファイトになるなら配位数は 3.0 を示すはずなので、この実験ではダイヤモンドからグラファイトへの転移は認められない。

そこで図 5 の自己拡散係数の値から 8000 K 辺りでは液相になっていることが推測できる。この液体はダイヤモンドと比べ密度が低いので低密度液体を見られる。

## 5.【結言】

Tersoff ポテンシャルの特徴を調べた結果、分子間距離に関するスイッチ関数を全体に掛けているため、ポテンシャルは短距離の範囲にしか及ばないことが第一の特徴である。

次に 3 体ポテンシャルであって、ij 2 原子間のポテンシャルエネルギーは第 3 者の k 原子が ij となす角度に強く依存する。この角度依存性部分にもスイッチ関数が仮定されている。

ポテンシャルエネルギーの角度依存性からはグラファイト構造も可能な関数形をしているのでグラファイトについても調べる必要がある。

## 6.【参考文献】

- (1) “ WinMASPYC 2.0 ユーザーズガイド ” 富士通
- (2) “ MATERIALS EXPLORER 3.0 ユーザーズガイド ” 富士通
- (3) “ J.Tersoff , Phys. Rev . B39,5566(1989) ”

## **キーワード**

分子動力学法、相転移、炭素結晶、ダイヤモンド、グラファイト、シミュレーション、平均2乗変位、2体相関関数、積算配位数

---

## **Summary.**

### **Physical properties and phase transition in carbon crystal**

Kentarou Aoki

Materials Chemistry Major, Graduate School, Hosei University

Yosuke Kataoka

Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Hosei University

We used application program “Materials Explorer 3.0 Professional” for present molecular dynamics simulation. The solid phase with the diamond structure changed to the liquid state by heating. The vaporization was detected at the very high temperature. However, phase transition from the diamond to graphite was not observed.

## **Keywords.**

Molecular Dynamics, Phase transition, Carbon crystal, Diamond, Simulation, Mean square displacement, Pair correlation function, Running integration number