

## 分子動力学シミュレーションによるダイヤモンドの融解

### Melting of Diamond by Molecular Dynamics Simulation

末光 涼太 片岡 洋右  
Ryota Suemitsu, Yosuke Kataoka

法政大学工学部物質化学科

The melting of the diamond is observed under high pressure by molecular dynamics simulation. The Tersoff potential is famous as the intermolecular potential function for classic molecular simulation. The melting of the diamond crystal is studied by the heating process. The obtained melting point is higher than the experimental result. Moreover, the accuracy of calculation of the Tersoff Potential is shown by a comparison of the calculated elastic constant with the experimental one.

**Keywords** : Molecular Dynamics Simulation, Melting of diamond, Tersoff Potential

#### 1. はじめに

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。Tersoff ポテンシャルは、結合エネルギーが原子の局所環境に依存するというボンドオーダーの考え方に基づいて開発され、合わせこまれたシリコン多形の凝集エネルギーと格子定数のみならず、アモルファス、欠陥、表面の特性も再現できることで知られている。

本実験では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、分子動力学シミュレーション<sup>1)</sup>によりダイヤモンドの融解を明らかにする。また、弾性定数を求め実験値と比較し、Tersoff ポテンシャルの計算精度を明らかにする。

#### 2. 理論

##### 2.1 分子動力学法 (Molecular Dynamics (MD))

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、粒子一つ一つの運動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「パラメーター値」を与えることで決定する。C 結晶に合うポテンシャルとしては Tersoff ポテンシャルがあり、

---

原稿受付 2009年3月4日

発行 2009年3月31日

法政大学情報メディア教育研究センター

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

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

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

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

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

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

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

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

という関数形で与えられる。

### 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  $N_j/V$  を単位として表わしている. 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

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

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.

$$Z_{ij}(r) = \sum_n \frac{N_j}{V} g_{ij}(n \cdot \Delta r) \dots (3)$$

$n$  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 平均二乗変位

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.

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

$$= \frac{1}{NM} \sum_i \sum_k^M |r_i(t_k + T) - r_i(t_k)|^2 \dots (4)$$

$M$  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,

$$D = \frac{1}{6T} L_{MSD} \dots (5)$$

となる.

### 2.5 弾性定数

弾性体に力を加えた時, 移動が拘束される場合, 応力が発生しひずみが生じる. 発生する応力の各成分が全てのひずみ成分の線形結合によって表すことができるという法則をフックの法則という. 例えば,

$$\sigma_{xx} = \sigma_1 = c_{11}S_1 + c_{12}S_2 + c_{13}S_3 + c_{14}S_4 + c_{15}S_5 \dots (6)$$

である. これを全成分についてマトリクス表記すると,

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & c_{34} & c_{35} \\ c_{14} & c_{24} & c_{34} & c_{44} & c_{45} \\ c_{15} & c_{25} & c_{35} & c_{45} & c_{55} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \end{bmatrix} \dots (7)$$

となる. ここで登場する応力と工学ひずみを結びつける材料定数  $[c]$  を弾性定数という. また, 式 (7) をフックの法則と呼ぶ.  $\sigma$  は応力を表している.

## 3. シミュレーション方法と条件

### 3.1 シミュレーション条件

使用ソフト ; Materials Explorer 5.0<sup>2)</sup>

MD セル ; C-diamond

原子数 ; 64 個

アンサンブル ; NTP

総ステップ数 ; 100,000 steps

時間刻み幅 ; 0.1 fs  
 圧力 ; 0.1 MPa, 1 GPa, 10 GPa, 100 GPa  
 温度 ; 298 K から十分な高温まで

Figure 1 にダイヤモンド結晶の 0.1 MPa, 298 K の初期配置を示す.

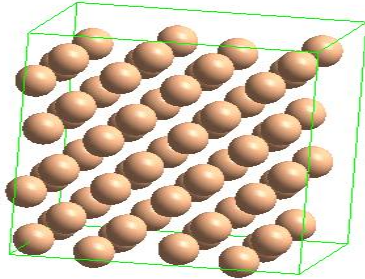


Fig.1 Initial configuration of diamond crystal.

#### 4. 解析

Figure 1 のようなダイヤモンドの初期配置からシミュレーションを始め, 298 K から徐々に温度を上げていき, そのときの体積変化, エンタルピー変化の様子を観察した. 結果は Fig.2, Fig.3 のようになった.

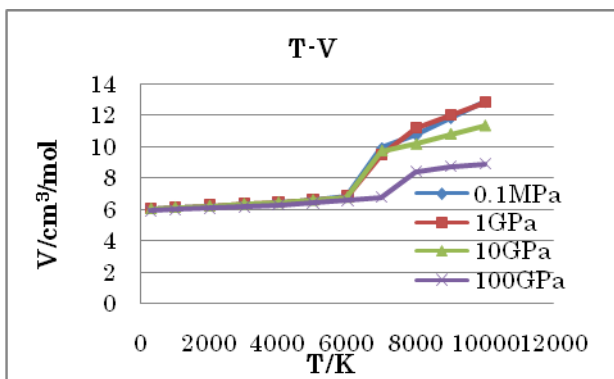


Fig.2 Volume V vs. temperature T plot.

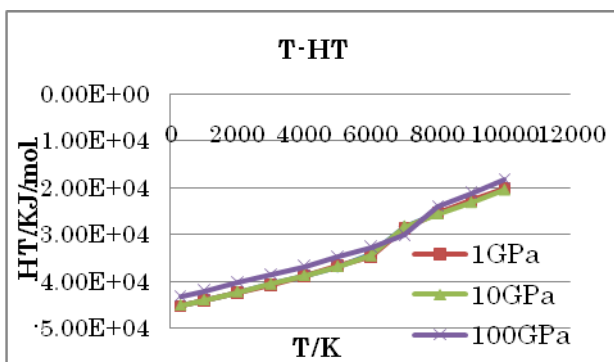


Fig.3 Enthalpy HT vs. temperature T plot.

その結果, 10 GPa までの圧力では 6,500 K 付近で, 100 GPa では 7,000 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 6,500 K~7,000K 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, そして平均二乗変位を求めることで何に転移したのかを求めた.

二体相関関数, 積算配位数, そして平均二乗変位を計算し, 配位数と温度の関係を Fig. 4 に, 自己拡散係数と温度の関係を Fig.5 にそれぞれ示した.

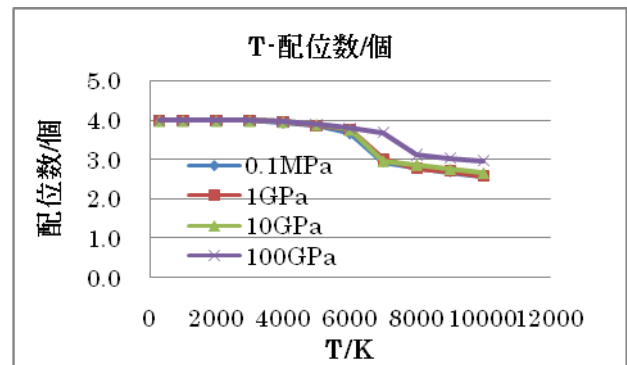


Fig.4 Coordination number vs. temperature plot.

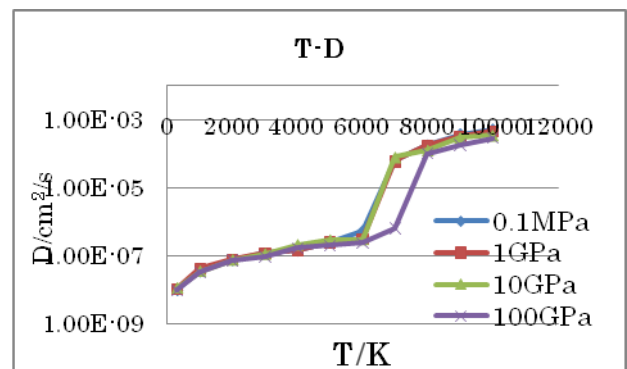


Fig.5 Self-diffusion coefficient D vs. temperature T plot.

Figure 4 では, 最初の 3,000 K 程度までは固体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. Figure 5 の自己拡散係数の値から 10 GPa までは 6,500 K 付近, 100 GPa になると 7,000 K 付近で液相になっていることが推測できる.

視覚的に変化が読み取りやすかった 0.1MPa での融点と推測される温度の軌跡と平均二乗変位のグラフを Fig.6, Fig.7 に示した.

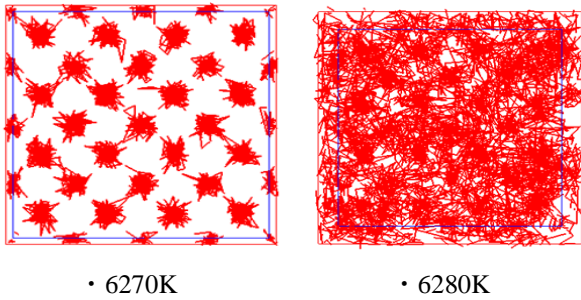


Fig.6 Trajectory at melting point under 0.1MPa.

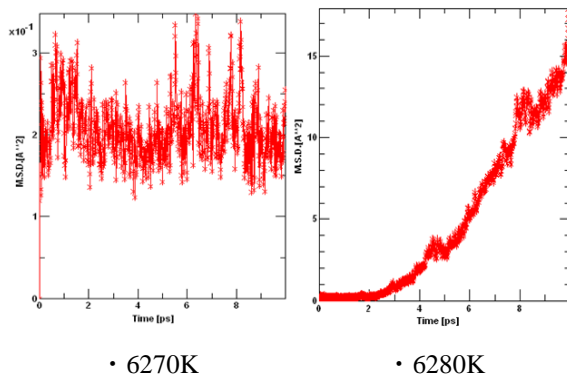


Fig.7 Mean-square displacement at melting point of diamond under 0.1MPa.

Figure 6 の軌跡をみると、6270 K では規則的に原子が並んでいるのに対して、6280 K になると分子間結合が切れ、不規則に動いていることがわかる。Figure 7 の平均二乗変位では、6280 K になると右上がりになり急激な変化が見られ、固相から液相への相転移が期待できる。各圧力の場合も同様の変化を読み取ることができた。融点を推測した結果を Table 1 に示す。実験値の値は常圧下での温度である。<sup>3)</sup>

Table 1 Melting point of diamond.

圧力	0.1MPa	1 GPa	10GPa	100GPa	実験値
融点	6280K	6160K	6100K	7070K	3800K

続いて、ダイヤモンドのセルに 0.5~5.0%の歪を与え、弾性定数を計算し、Fig.8 に示した。

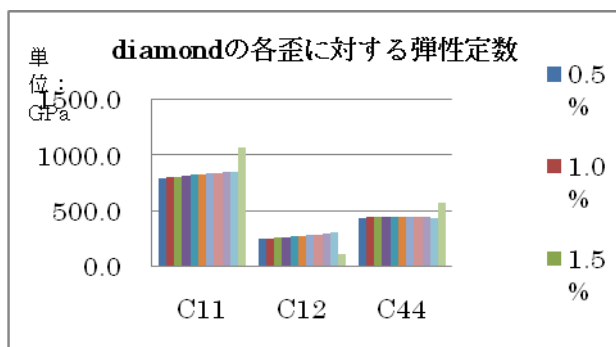


Fig.8 Elastic constant to each swerve of diamond.

各歪で弾性定数を計算してみたが、どの歪に対しても弾性定数はほとんど変わらないことがわかる。このことから、歪 1.0%での計算結果は信頼できると考えられる。よって、歪 1.0%で弾性定数を計算した結果を Table 2 に示す。

Table 2 Elastic constant of diamond.

diamond	MD	実験値
C11[GPa]	804.6	1068.6
C12[GPa]	259.2	119.8
C44[GPa]	569.0	578

シミュレーションで得られたダイヤモンドの融点は実験値とは大きく差が見られた。弾性定数の値は実験値とおおよそ対応している。融点が合わない原因として、Tersoff ポテンシャルは固体のポテンシャルなので液体との境界において必ずしも良くないと見られる。

### 5. 結言

10 GPa までは圧力を上げて、融点には大きな変化は見られなかったが、100 GPa では融点に大きな変化が見られた。よって、ダイヤモンドの融点は 100 GPa 以上圧力をかけた場合に圧力依存性があらわれると考えられる。

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、遠距離の原子間相互作用を無視している。そのため、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。

### 6. 参考文献

[1] 片岡洋右, 三井崇志, 竹内宗孝, “分子動力学法による物理化学実験”, 三井出版 2000  
 [2] “MATERIALS EXPLORER 5.0 ユーザーズガイド”, 富士通  
 [3] P. W. Atkins, “物理化学 上”, 東京化学同人 (2005)