

分子動力学シミュレーションによるアモルファス炭素の融解

Melting in Amorphous Carbon by Molecular Dynamics Simulation

林 友英¹⁾ 片岡 洋右²⁾
Tomohide Hayashi, Yosuke Kataoka

¹⁾ 法政大学工学部物質化学科
²⁾ 法政大学生命科学部環境応用化学科

The melting in the amorphous carbon is observed by molecular dynamics simulation. Tersoff potential which is famous as the intermolecular potential function for a classic, molecular simulation between the carbon atoms is used in the present simulation. The melting point in the amorphous carbon is assigned by the mean square displacement plot.

Keywords : Amorphous Carbon, Molecular Dynamics, Melting Point

1. 緒言

アモルファス固体はガラス状態をもつことで知られている¹⁾。ガラス状態の熱的性質は、結晶の固体と異なり、明瞭な融点がなく、徐々に強度が温度上昇とともに弱まり、同時に流動性を増して連続的に液体に移行する。また体積、エンタルピーのような量はガラス状態から過冷液体に転移するときにそれぞれ傾斜の変化のみで連続である。

本実験では、分子動力学法 (MD) によるシミュレーション²⁾を用いてアモルファス炭素を高温まで上げ、構造の違いまたは、温度に応じて出来る構造やエネルギーの違いをダイヤモンドと比較して研究した。

2. 理論

2.1 分子動力学法 (Molecular Dynamics)

分子動力学法とは、物質を構成する原子・分子を古典力学に従う質点又は剛体と見なし、目的に合った系について運動方程式を作り、その方程式の時間積分を行うことによって、分子の運動の軌跡を求めて追跡する方法の事である。

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

ラメータ一値」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³⁾があり、

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

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

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

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

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

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

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

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

という関係式で与えられる。

2.3 二体相関関数、積算配位数

①二体相関関数 $g_{ij}(r)$ 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_k を距離 r の位置における厚さ Δr 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。

②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。

$$\begin{aligned} L_{MSD} &= \left\langle |r(T) - r(0)|^2 \right\rangle \\ &= \frac{1}{NM} \sum_i \sum_k^M |r_i(t_k + T) - r_i(t_k)|^2 \dots (4) \end{aligned}$$

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。

3. シミュレーションの方法と条件

3.1 シミュレーション方法

アモルファスの場合は同じランダムな初期分子配置を常に出発の分子配置として使用し、圧力 1 atm、指定の温度でシミュレーションを行い、体積変化、エネルギー変化などを見て、さらにその結果をもとに二体相関関数、積算配位数や、平均二乗変位を求めることで融解の様子を観察した。

ダイヤモンドの場合はダイヤモンド結晶を初期分子配置として使用した。

3.2 シミュレーション条件 アモルファス

使用ソフト; Materials Explorer 5.0
ポテンシャル関数; Tersoff
原子数; 512 個
アンサンブル; NTP
総ステップ数; 100,000 steps
時間刻み幅; 0.05 fs
圧力; 1 atm
温度; 300 K から十分な高温度まで
密度; 2.7455 g/cm³

3.3 シミュレーション条件 ダイヤモンド

使用ソフト; Materials Explorer 5.0
ポテンシャル関数; Tersoff
MD セル; C-diamond
原子数; 512 個
アンサンブル; NTP
総ステップ数; 50,000 steps
時間刻み幅; 0.1 fs
圧力; 1 atm
温度; 1000 K から十分な高温度まで
密度; 3.516321 g/cm³

Fig.1 にアモルファス固体、1000 K の初期配置を示す。この初期分子配置を他の温度を計算においても使用した。より丁寧な計算をするためには、徐々に温度を下げながら、各温度の最終分子配置を保存し、次の低温度の計算の初期分子配置に使用するのが望ましい。

4. 解析

アモルファス炭素の初期配置からシミュレーショ

ンを始め、アモルファス炭素 1 は、1000 K から 10000 K まで、1000 K 刻みの温度、アモルファス炭素 2 は、300 K から 6000 K まで 100 K 刻みの温度を計算し、その時の体積変化、エンタルピー変化の様子を観察した。またダイヤモンドも 1000 K から 10000 K まで、1000 K 刻みの温度を計算、観察し、アモルファス炭素と比較した。結果を Fig.2 と Fig.3 に示す。

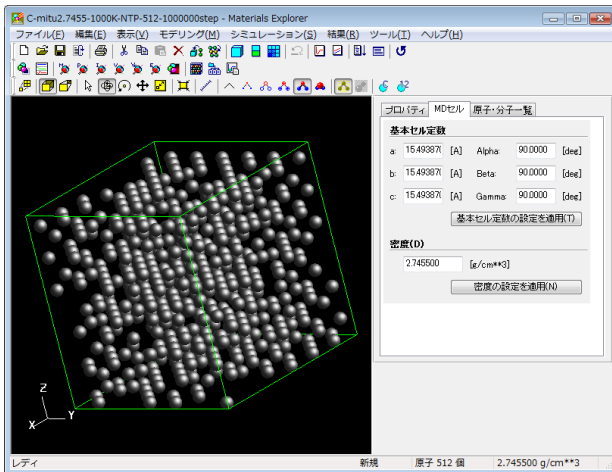


Fig.1 Initial configuration of amorphous carbon

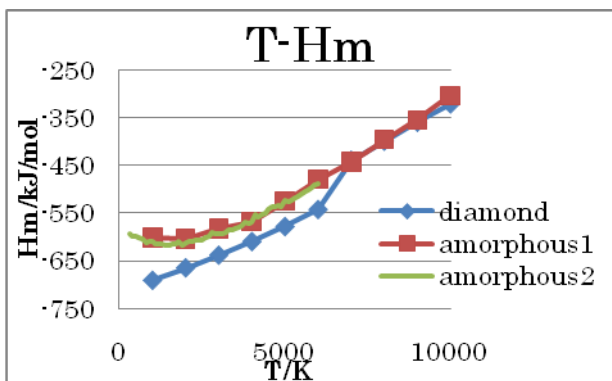


Fig.2 Internal energy vs. temperature plot

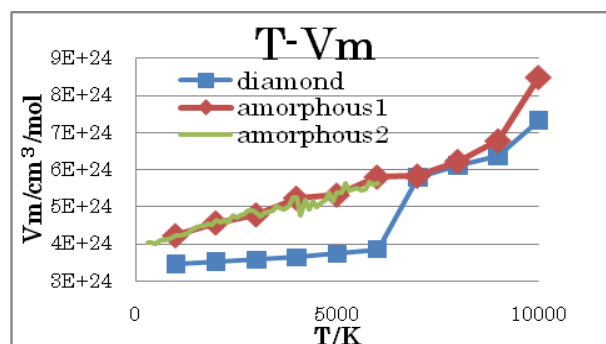


Fig.3 Molar volume vs. temperature plot

Fig.2 と Fig.3 より、アモルファス炭素とダイヤモンドで比べると、ダイヤモンドでは 6000 K 付近でエンタルピーと体積に大きな変化が見られ、相転移が期待できる。

それに比べアモルファス炭素では、エンタルピー、体積に大きな変化が見えず、ガラス状態の特徴の温度上昇とともに、連続的に個体から液体に変化していると思われる。

大きな変化後のダイヤモンドとアモルファスのエンタルピー、体積の数値、傾斜が 7000 K 以後ほぼ同じであることから、ともに液体になっていると思われる。また体積では分かりにくい、エンタルピーの 7000 K 以後の傾斜が 3000 K から 4000 K の間で変化していることから、この間に融点があると推測できる。

より詳しく調べるために二体相関関数、積算配位数、そして平均二乗変位を求めた。

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。

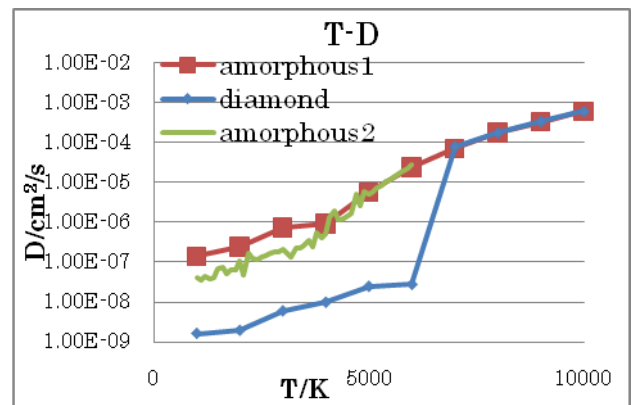


Fig.4 Self-diffusion coefficient vs. temperature plot

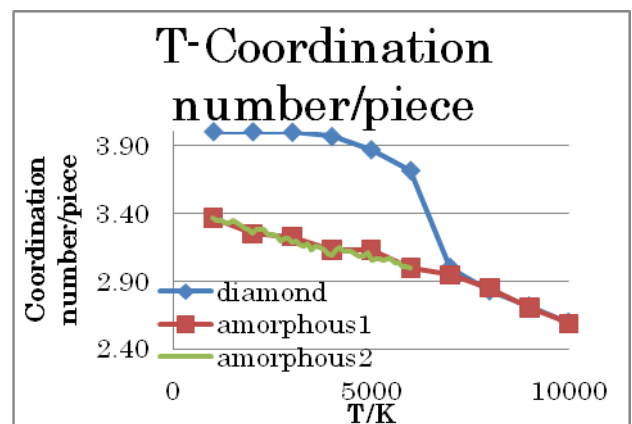


Fig.5 Coordination number vs. temperature plot.

Fig.4、Fig.5 とともにアモルファス炭素では緩やかに連続的に変化している。そのためはっきりとした融点を求めるのは困難である。

比ベダイヤモンドは、Fig.4 の自己拡散係数から 6500 K 付近では液体になっていることが推測できる。

また Fig.5 においても、3000 K からやや下降し、6000 K から大きく下降していることから、液体であると思われる。

視覚的に変化を読み取るために、アモルファス固体のガラス状態から過冷液体の変化点を自己拡散係数、ダイヤモンドの融点を、エンタルピー、自己拡散係数で、Fig.6、Fig.7、Fig.8 に示した。

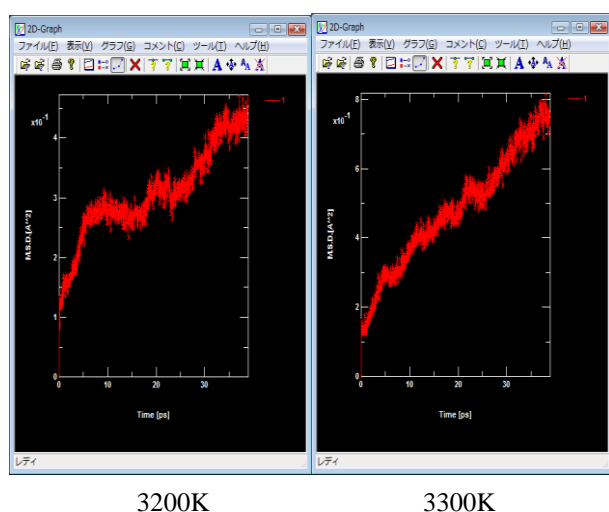


Fig. 6 Mean-square displacement near melting point of amorphous carbon

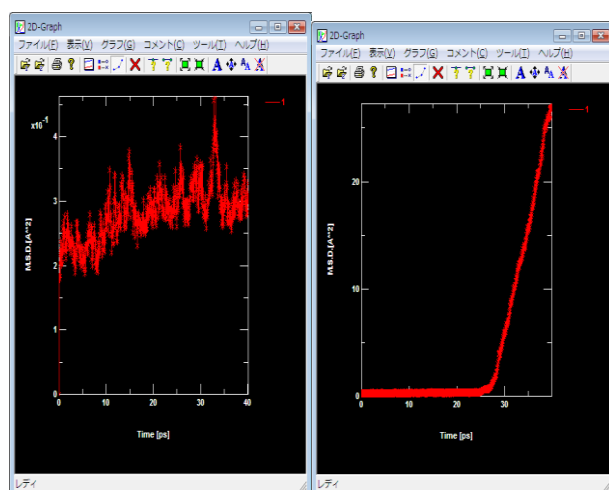


Fig.7 Mean-square displacement near melting point of diamond

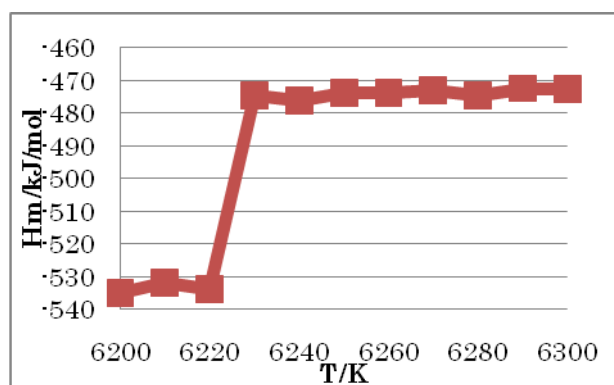


Fig.8 Molar enthalpy of diamond vs. temperature plot

Fig.6 のアモルファス炭素 3300 K では自己拡散係数が階段状になっており、固体の特徴を示している。比べ 3400 K では滑らかな線を描いている。ここでガラス状態から過冷液体に変化していると思われる。Fig.7 からダイヤモンド 6220 K と 6230 K で自己拡散係数も同じような特徴をとらえている。

Fig.8 のエンタルピー変化にも 6220 K と 6230 K に大きな変化が見て取れる。これらからダイヤモンドの融点は 6220 K だと思われる。

5. 結言

ダイヤモンドのような結晶と違い、アモルファスの状態変化点、融点を求めるのには、ステップ数を増やし、温度も細かくより詳しく計算する必要があることが分かった。

ガラス状態の特徴である、連続的な変化、傾斜の変化が見られたのは良い結果だったと言える。

アモルファスのエンタルピーが、低い温度のときに温度上昇と共に下降しているのは、エネルギーが低い安定構造になるのに時間がかかり、ステップ数が足りなかったからだと思われる。この時間がかかることも、ガラス状態の特徴だと思われる。

参考文献

- [1] 関集三、千原秀昭、鈴木啓介、「純物質の物性化学」、東京化学同人 1967
- [2] 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
- [3] Materials Explorer ユーザーマニュアル、富士通
- [4] 末光涼太、物質化学科卒業研究 2009