

14. 分子動力学シミュレーション

分子シミュレーション手法は、電子構造をどのレベルまで正確に計算するかによっておおざっぱに下記のように分類できる。電子の波動関数を時間依存の問題として解く時間依存密度汎関数法とこれに原子核の動力学を加えた第一原理計算から始まり、定常の電子状態を正確に計算する分子軌道法や密度汎関数法、カー・パリネロ法としてよく知られるように本来は定常の密度汎関数法に分子・原子の動力学を含めた手法、局所近似の密度汎関数法(LDA)、電子の重なり積分を経験的パラメータで与えてしまう方法(化学では Hückel 近似、物理では Tight-binding 法と呼ばれる)、このレベルでの電子状態計算と分子動力学を加えた Tight-binding 分子動力学法、電子状態の計算は行わずに原子間相互作用をポテンシャルとして与えてしまう古典分子動力学法などがある。順に原理的な電子状態の正確さが劣るようになるが、計算負荷が軽くなり、取り扱える原子数と時間スケールが大きくなる。

本章では、原子核の運動は質点の運動と近似でき、量子力学から求まるポテンシャルあるいは分子間力は原子核の位置の関数として与えられる古典分子動力学(Classical Molecular Dynamics Method)についてその基礎と相界面やカーボンナノチューブの取り扱いなどの若干の応用を題材に議論する。

14.1 古典分子動力学法の概要

分子動力学法シミュレーションは、モンテカルロ法とともに、統計力学の補助的な手法として、計算機の進歩とともに急速に発展した。とくに、気体分子運動論や固体物理と違い、数学的に統計力学の展開が容易でない液体の統計に関しては強力なツールであった。さらに、蒸気中の液滴のように気液が共存しているような問題の検討には必須の手法である。一方、第一原理計算の発展とともに分子間の現実的なポテンシャルが計算できるようになると陽的に時間発展を計算する分子動力学シミュレーションは統計力学のツールとしての立場を超えて、物理現象の探索のために用いられるようになりつつある。昨今のナノテクノロジーなどの分野で対象とするクラスターやカーボンナノチューブなどのシミュレーションにおいては、一定の統計平均操作は伴うものの、これらの物質を用いた数値実験的な色彩が強い。分子動力学法シミュレーションに関しては、すでに多くの成書に様々な観点から詳細な記述があるので、詳細についてはこれらを参照されたい¹⁻⁶⁾。

14.1.1 運動方程式とポテンシャル関数

系の温度が極めて低い場合かつ水素やヘリウムのように軽い原子核の場合を除くと、原子核の波動性は無視できる場合が多く、その運動は質点の運動でよく近似される。第一原

理計算あるいは経験的に分子間のポテンシャルあるいは分子間力が原子核の座標の関数として与えられれば、質点の力学は単純に下記のニュートンの第二法則を解けばよい。

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (14.1)$$

ここで、 m_i , \mathbf{r}_i は分子 i の質量、座標であり、 \mathbf{F}_i は分子 i に働く力であり、系のポテンシャル Φ が与えられていると分子 i の座標での微分より求まる。

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i \Phi \quad (14.2)$$

解析力学では、ニュートンの第二法則をラグランジュ形式やハミルトン形式に拡張することで、自由度の大きな多体問題の解析をおこなう。これらの拡張は、剛体分子や高分子などのシミュレーションをする場合の基礎となると同時に様々な統計力学条件の実現のために重要となるが、詳細は専門書に譲る¹⁻⁶⁾。

N 個の分子よりなる系のポテンシャル $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ が以下のように 2 分子間の距離の関数である二体ポテンシャル(Pair Potential)の総和でよく近似される場合がある。

$$\Phi = \sum_i \sum_{j>i} \phi(r_{ij}) \quad (14.3)$$

ここで、二体ポテンシャル $\phi(r_{ij})$ は分子 i と分子 j の距離 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ のみの関数である。さて、

この場合に式(14.2)の分子 i に加わる力 \mathbf{F}_i は、分子 j からの分子 i に加わる力 \mathbf{f}_{ij} の総和に分解できる、

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j>i} \mathbf{f}_{ij} \quad (14.4)$$

ここで、

$$\mathbf{f}_{ij} = -\nabla_i \phi = -\frac{\partial \phi}{\partial r_{ij}} \nabla r_{ij} \quad (14.5)$$

また、ベクトル公式 $\nabla r = \frac{\mathbf{r}}{r}$ より、

$$\mathbf{f}_{ij} = -\frac{\partial \phi}{\partial r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (14.6)$$

と簡単に表せる。

後に示す希ガスの分子間作用を表す Lennard-Jones ポテンシャルや水の有効ポテンシャルなどでは二体ポテンシャル近似を用いることができるが、後述の共有結合を表すシリコンや炭素のポテンシャルではこの近似はつかえない。

14.1.2 ポテンシャル関数の例

分子動力学法シミュレーションを行うにあたり，分子間ポテンシャルの選択あるいは構築は最も重要な問題である．以下に，よく用いられる具体的なポテンシャルの例を挙げる．

a. Lennard-Jones(12,6)ポテンシャル

図 14.1 に示す Lennard-Jones(12,6)ポテンシャルは，アルゴンやキセノンなどの希ガスのファンデルワールス力をよく表すポテンシャルとして知られるとともに，統計力学におけるモデルポテンシャルとしてもしばしば用いられる．さらに水や高分子などの複雑なポテンシャルの要素としてもこの形が用いられる．

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (14.7)$$

ここで， r は分子間の距離， ε と σ はそれぞれエネルギーと大きさのスケールである．代表的な希ガスについてこれらのパラメータを表 14.1 に示す．

Lennard-Jones 分子のみを用いた系では，運動方程式(14.1)は， m, σ, ε を用いて表 14.2 に示すような無次元化ができる．一定パラメータの Lennard-Jones 分子のみを含む計算は無次元として表現するのが一般的であるが，物理的な解釈のために，アルゴンのパラメータ ($\sigma = 0.34 \text{ nm}$, $\varepsilon = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$, $\tau = 2.2 \times 10^{-12} \text{ s}$) を用いてアルゴン換算の有次元値として表現することも多い．Lennard-Jones 流体については，無次元の数密度 $N^*(=N\sigma^3)$ と無次元温度 $T^*(=k_B T/\varepsilon)$ に対する熱力学量がよく整理されている^{7,8)}．図 14.2 には，Nicolas ら⁷⁾による整理式より作成した相図(等圧線)を示す．なお，臨界温度と三重点温度はそれぞれ， $T_c^* = 1.35$ および $T_t^* = 0.68$ 程度と計算されている⁹⁾．

実際の計算の際には，相互作用の計算量の増大を防ぐためにポテンシャルをカットオフ半径 $r_c = 2.5\sigma \sim 5.5\sigma$ で打ち切る．打ち切り部分でのポテンシャルおよび力の不連続性を補償するための方法も提案されているが，単純な打ち切りとする場合が多い．

b. 水に対する有効二体ポテンシャル

現実の分子として最もよく調べられているのが水である．分子内振動は無視して剛体回転子とした有効ポテンシャルが多数提案されている中で^{6,10)}，現在よく使われている SPC/E, TIP4P と CC ポテンシャルを紹介する．

SPC/E (Extended Simple Point Charge)ポテンシャルは Berendsen ら¹¹⁾が発展させてきた最も簡単な形のポテンシャルであり，図 14.3 のような構造として，OH 距離は 0.1 nm ， $\angle \text{HOH}$ の角度は，正四面体角 tetrahedral angle $\theta_t = 2 \cos^{-1}(1/\sqrt{3}) \cong 109.47^\circ$ としている． $r_{\text{OM}} = 0$ ，つまり酸素原子の位置に負の電荷，水素原子上に正の電荷をおいている．酸素分子間の Lennard-Jones 型のポテンシャルに加えて，これらの電荷間のクーロン力が次式のように加えられている．

$$\phi_{12} = 4\varepsilon_{00} \left[\left(\frac{\sigma_{00}}{R_{12}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{00}}{R_{12}} \right)^6 \right] + \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \quad (14.8)$$

ここで、 R_{12} は、酸素原子間の距離、 σ_{00} と ε_{00} は Lennard-Jones パラメータであり、クーロンの総和は分子内を除いてすべての電荷のペア (9 ペア) について計算する。具体的なパラメータを表 14.3 に示した。

このほか、Jorgenson らが開発した TIP4P ポテンシャル¹²⁾では、負の電荷をおく位置が図 14.3 のように、HOH の角の 2 等分線上で水素原子よりの位置となっている。SPC/E や TIP4P のパラメータはおおよそ常温・常圧での水の物性値を再現するように経験的に調整されたものである。TIP4P の特色は、アルコールなどの様々な液体高分子に対して Jorgenson が開発した OPLS (optimized potential for liquid simulations)ポテンシャル¹³⁾の一部である点である。

さらに、第一原理計算による結果に基づいて提案された CC (Carravetta-Clementi)ポテンシャル¹⁴⁾もよく用いられる。電荷の配置は TIP4P と同じように酸素原子からずれた位置に配置しているとともに、電荷以外のポテンシャルを式(14.8)のような単純な Lennard-Jones 関数とせず、それぞれの酸素原子と水素原子間の距離の関数で決めている。

SPC/E, TIP4P, CC のいずれも有効ポテンシャルであって、界面や気相での状態の表現には限界があると考えられる。実験的に孤立した水分子の永久双極子モーメントは 1.85 D 程度であることが知られているが、たとえば SPC/E の 2.351 D のように、液体中での誘起双極子モーメントの分も加えてポテンシャルが作られている。分子内の運動を加えることで、環境に応じて双極子モーメントが変化するフレキシブルモデルも様々な開発されている⁶⁾。

c. 炭素とシリコンの多体関数

炭素やシリコンなどの共有結合を表現するには有効二体ポテンシャルでは困難で、従来から様々な形での多体ポテンシャル(Many-Body Potential)が提案されてきた。シリコンに対する SW (Stillinger and Weber) ポテンシャル、シリコンと炭素に関する Tersoff ポテンシャル、Tersoff ポテンシャルを炭素に関して発展させた Brenner ポテンシャルなどがよく知られている。本節では、共有結合を表現するために各原子の配位数(Coordination Number)または結合数に依存する形でエネルギーを表現する Tersoff 型を代表して Brenner ポテンシャル¹⁵⁾について説明する。

系全体のポテンシャルは各原子間の結合エネルギーの総和により次のように表される。

$$E_b = \sum_i \sum_{j(i>j)} [V_R(r_{ij}) - B_{ij}^* V_A(r_{ij})] \quad (14.9)$$

ここで以下に示される $V_R(r)$ 、 $V_A(r)$ はそれぞれカットオフ関数 $f(r)$ を含む Morse 型の反発力項、引力項である。

$$V_R(r) = f(r) \frac{D_e}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2S}(r-R_e)\} \quad (14.10)$$

$$V_A(r) = f(r) \frac{D_e S}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2/S}(r-R_e)\} \quad (14.11)$$

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{r-R_1}{R_2-R_1} \pi \right) & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases} \quad (14.12)$$

B_{ij}^* は結合 $i-j$ と隣り合う結合 $i-k$ との角度 θ_{ijk} の関数で結合状態を表すように引力項の係数となっており，この係数が式(14.14)の形式で配位数の関数となる．

$$B_{ij}^* = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} \quad (14.13)$$

$$B_{ij} = \left(1 + \sum_{k(\neq i,j)} [G_C(\theta_{ijk}) f(r_{ik})] \right)^{-\delta} \quad (14.14)$$

$$G_C(\theta) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \theta)^2} \right) \quad (14.15)$$

ポテンシャルパラメータは，表 14.4 に示した．Brenner の論文¹⁵⁾ではこれらに加えて，補正項があるが，これを除いたものが使われることが多い．なお，ポテンシャルの形が複雑であるために，微分して力を求めてプログラムするのは相当な作業となることに注意が必要である．

d. 固体金属のための有効二体ポテンシャルと EAM 関数

固体金属に対するポテンシャルも下記の Morse ポテンシャルによって有効二体ポテンシャルとして表現する方法が可能である．

$$\phi(r) = D_e [\exp\{-2\beta(r-R_e)\} - 2 \exp\{-\beta(r-R_e)\}] \quad (14.16)$$

ここで， D_e と R_e は，それぞれ，解離エネルギーと平衡結合長であり， β は長さの逆数の次元をもつ定数である．蒸発エネルギー，格子定数や圧縮率から fcc や bcc の金属についてはパラメータが求められている¹⁶⁾．

金属の結晶に欠陥があったり，合金となっていたりした場合には，有効二体ポテンシャルの近似は成り立たないことが知られている．そこで，Daw と Baskes によって開発された EAM (Embedded Atom Method) や MEAM (Modified Embedded Atom Method) ポテンシャルがよく使われる¹⁶⁾．

14.1.3 運動方程式の数値積分

Lennard-Jones ポテンシャルで表された系などでは，解くべき微分方程式は(14.1)のニュートンの式であり，数値積分は簡単である．実用的な計算においても比較的簡単な積分法が使われることが多い．よく使われる Verlet の蛙跳び(Verlet's leap frog)法では，下記のように時間発展の積分を行う．式(14.17)で最初に速度を修正して，のちにこの速度を用いて式(14.18)で位置の更新を行う．このために，時間積分のためにメモリの必要がない．

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (14.17)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \quad (14.18)$$

ここで，典型的な時間刻み Δt は，Lennard-Jones ポテンシャルの場合で 0.005τ 程度，あるいはアルゴン換算で 10 fs 程度である．

より積分精度を求めると，一般の数値積分の場合と同様に，予測子-修正子法が用いられる．分子動力学法においては，Adams-Bashforth 法や Adams-Moulton 法よりも一段階予測でありメモリ負荷の小さい Gear の方法が良く用いられる．

水のポテンシャルの節で紹介したように，小さな分子については内部振動を無視して剛体回転子として扱う場合が多い．この場合には，回転の運動方程式（オイラーの方程式）を解く必要がある．さらに，高分子などの計算では，一部の結合角や結合長を固定する場合が多い．このときの拘束を含む運動方程式はラグランジュの未定乗数法を用いて導く．これらの実用的な数値積分の方法としては，SHAKE 法などのアルゴリズムがよく用いられる．

14.1.4 境界条件（時空間スケール）

分子動力学法で直接計算できる領域は極めて小さいことから適切な境界条件の設定が極めて重要である．最もよく用いられる境界条件が図 14.4 に示す周期境界条件である．図に示すように計算する基本セル(Basic Cell)の周りには全く同じレプリカ(Replica)があると考えて計算する．分子が右の境界から出るときには左から入ってくることになる．また分子間の相互作用も境界を越えて基本セル内の分子とレプリカの分子との間で計算をする．ここで，分子のポテンシャルのカットオフ半径が周期境界のサイズの半分以下でないと複数のレプリカや基本セルに存在する同じ分子との相互作用を計算してしまうので注意が必要である．

Lennard-Jones ポテンシャルの遠方での減衰は r^{-6} であるが，クーロンポテンシャルではこれが r^{-1} となる．このため，クーロン相互作用や双極子の相互作用が存在する場合には本来はレプリカの外側のレプリカの影響も無視できず，これらをセルの大きさで単純に打ち切

ってしまうと大きな誤差の要因となってしまう。そこで、周期境界条件に基づく無限のレプリカ中にある分子すべてと相互作用しているとしたときのポテンシャルエネルギーと力を評価する方法として、Ewaldの方法が良く用いられる。この方法では、実空間では発散あるいは収束の遅いポテンシャルの一部成分をフーリエ級数に展開することによって逆格子空間で求める。詳細については、専門書^{1,4,6)}に丁寧な説明がある。

ポテンシャルエネルギーと力の計算が周期境界条件で表現できたとしても、固体結晶中のフォノンのように比較的波長の大きな周期構造が重要な意味をもつ現象に関わる場合には様々な問題が生じることになる。

14.1.5 熱力学および動力学的物性の導出

分子運動と温度などの熱力学量との関係は、有名な Boltzmann によるエントロピーの定義による。

$$S = k_B \ln \Omega \quad (14.19)$$

ここで、 Ω は位相空間の体積である。マイクロカノニカル統計 (NVE アンサンブル) における詳細な統計力学については、Haile の教科書⁴⁾に詳しい。ここでは、最終的な結果だけ述べる。絶対温度 T が分子の運動エネルギーと下記のように対応する。

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle \quad (14.20)$$

熱力学における内部エネルギー U は、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーとの和、すなわち全エネルギーであり、二体ポテンシャルについては下記の表現ができる。

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T + \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \phi(\mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (14.21)$$

さらにビリアル定理より圧力は、

$$P = \frac{N}{V} k_B T - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle \quad (14.22)$$

となる。一方、エントロピーや自由エネルギーを求めるには位相空間の体積からのアプローチが必要であり、容易ではない⁴⁾。

14.1.6 初期条件と温度や圧力の制御とアンサンブル

分子動力学法シミュレーションを進める上で、初期条件の設定方法は通常はほとんど問題にならない。各分子に適当な初速を与えて、平衡状態を実現すればよい。このとき、一定の大きさ V の計算セルに一定数 N の分子を入れてシミュレーションを行うと、系の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和である全エネルギー E は保存する。このような統

計を NVE アンサンブル (マイクロカノニカル統計) と呼ぶ .

たとえば , すべての分子の初速を

$$v = \sqrt{3k_B T_C / m} \quad (14.23)$$

として平衡状態とすると系の温度 T は目標温度 T_C とは一致しない . そこで , すべての分子の速度を

$$v_i' = v_i \sqrt{T_C / T} \quad (14.24)$$

として制御する操作を何度も繰り返せば , ポテンシャルの緩和を経て , いずれは系の平均温度 T を目標温度 T_C に近づけることができる . このような温度制御の方法を速度スケールリング (Velocity scaling) 法と呼ぶ .

全エネルギーでなく温度 T が一定の NVT アンサンブルを実現することを考えると Nosé-Hoover のサーモスタット¹⁷⁾による温度制御が考えられる . 仮想的にサーモスタットと接するハミルトニアンを運動方程式で表現すると下記となる .

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i - \zeta m_i \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{2(E_k - E_k^0)}{Q} \quad (14.25)$$

ここで , ζ は摩擦係数 , E_k が系の運動エネルギー , E_{k0} は目標温度 T_C に対応する運動エネルギー , Q は熱的な慣性を表すパラメータである . 運動方程式からは , 仮定の摩擦によって温度を調整される様子がわかる .

一方 , 圧力を一定に保つアンサンブルについては , Anderson の方法¹⁸⁾に従って , 系の体積 V がその外側におかれた一定質量のピストンと結合しているという形式で実現できる .

14.1.7 動的物性値の予測

拡散係数 , 粘性係数 , 熱伝導率などの物性値は分子動力学法を用いて , (1) 平衡分子動力学のシミュレーションの結果に Green-Kubo の公式を用いたもの , (2) Evans による非平衡分子動力学法¹⁹⁾ . (3) 境界条件として温度差などをつけた直接非平衡計算 , の 3 通りの方法で計算が可能である . 平衡分子動力学では , 例えば拡散係数 D は , Green-Kubo の公式によって ,

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle dt \quad (14.26)$$

のように速度の自己相関係数から求まる . さらに Einstein の関係式によると一般に t の関数 $A(t)$ に関して ,

$$\gamma = \int_0^\infty \langle \dot{A}_i(t) \cdot \dot{A}_i(0) \rangle dt \quad (14.27)$$

で表される自己相関は，十分に大きな t に対して，

$$2t\gamma = \frac{1}{2t} \langle (A(t) - A(0))^2 \rangle \quad (14.28)$$

と表される．式(14.26)に Einstein の関係式を用いると，十分大きな t に対して

$$D = \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (14.29)$$

によって計算できる．

Evans による非平衡分子動力学では，温度勾配などが存在する場合の非平衡状態でのハミルトニアンから運動方程式をつくる．この仮定の温度勾配に対応する熱流束を求めて，以下のフーリエの式から熱伝導率を計算する．

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (14.30)$$

温度勾配に対応して運動方程式に現れる力を fictitious force と呼ぶ．これを変化させてゼロとなる極限での熱伝導率を採用する．

直接非平衡計算では，境界条件として温度差を設定し，温度勾配と熱流束を求めてフーリエの式から熱伝導率を計算する．物理的な解釈は最もわかりやすいが，非現実的なほどに過大な温度勾配をつけてしまうことが多い．

14.2 分子動力学法シミュレーションの例題

14.2.1 気液界面と固体面上の液滴

気液界面の作成と表面張力の計算は，分子動力学法の相界面への適用のベンチマーク的な問題である．Lennard-Jones 流体の場合の典型的な計算例を図 14.5 に示す¹⁶⁾．6 面とも周期境界条件とした細長いセルの中央部分に液体を配置すれば，その両側は蒸気となる．周期境界条件を考えると，液体の薄膜が蒸気に挟まれて周期的に配置されていることになる．このような系で，二つの気液界面ができることになり，これらから様々な物理量の計算が可能である．時間平均をとって密度分布を求めたものを図 14.5 の最下段に示す．中央部では液体の密度とよく一致し， z 方向の幅およそ 1 nm の急な密度変化の部分が気液界面となる．図 14.5 の中段には気液界面の接線方向の圧力 $P_T(z)$ を示す．蒸気部分と液体部分ではいずれもほぼゼロの一定値となっているが，気液界面の部分で大きく負の値となっている．図 14.5 には描いていないが界面と垂直方向の圧力 $P_N(z)$ は z によらずにほぼ一定となる．当然，バルクの液体部分と気体の部分では $P_N(z)$ と $P_T(z)$ は一致し，熱力学の圧力 P と等価となる． $P_T(z)$ の低下がいわゆる表面張力に対応するから，表面張力 γ_{LG} は，

$$\gamma_{LG} = \int_{z_L}^{z_G} [P_N(z) - P_T(z)] dz \quad (14.31)$$

によって求まる．なお， $P_N(z)$ との差をとることで計算の誤差を小さくしている．また，積分は，液体バルク部分から気体バルク部分までであり，図 14.5 のような場合に，蒸気領域から蒸気領域まで積分すれば， $2\gamma_{LG}$ が計算される．このような計算で，Lennard-Jones 流体や水に対して分子動力学法で求めた表面張力が実験的に求められた物性値とよく一致することが知られている¹⁶⁾．

より複雑な状況で図 14.6 のように，固体面に液滴が付着した場合が考えられる²⁰⁾．図 14.6 では省略しているが，Lennard-Jones 液滴の下部には，fcc (111)の固体面がある．固体面分子と Lennard-Jones 分子との相互作用も Lennard-Jones 関数で表し，そのパラメータ σ_{INT} と ϵ_{INT} を変化させることで様々な付着の様子を表現できる．図 14.6(b)の 2 次元密度分布からわかるように，固体面に近い液体の数分子層は構造化しているが液滴のこれ以外の部分は単純に半球形となっている．図 14.6(b)の密度分布から液体が固体面と作る角度を接触角として求められる．

固体面と Lennard-Jones 流体との相互作用がパラメータ σ_{INT} と ϵ_{INT} の Lennard-Jones ポテンシャルで表せるとき，一つの Lennard-Jones 分子が fcc(111)面一層の固体面分子全体から受けるポテンシャルを積分すると，

$$\Phi(z) = \frac{4\sqrt{3}\pi}{15} \frac{\epsilon_{INT}\sigma_{INT}^2}{R_0^2} \left\{ 2\left(\frac{\sigma_{INT}}{z}\right)^{10} - 5\left(\frac{\sigma_{INT}}{z}\right)^4 \right\} \quad (14.32)$$

となる¹⁰⁾．ここで z は固体面と垂直方向の座標， R_0 は固体分子の最近接分子間距離である．この積分ポテンシャルの谷の深さ ϵ_{SURF} は，

$$\epsilon_{SURF} = (4\sqrt{3}\pi/5)(\sigma_{INT}^2/R_0^2)\epsilon_{INT} \quad (14.33)$$

図 14.7 に示すように接触角の $\cos\theta$ がこの積分表面ポテンシャルの深さ ϵ_{SURF} に比例する²¹⁾．これは，図 14.7 に加えた 2 次元密度分布からわかるように固体表面に液滴が付着した場合も気泡が存在する場合も同様である．

接触角に関しては，下記の Young の式がよく知られている．

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (14.34)$$

ここで， γ_{SG} ， γ_{SL} と γ_{LG} はそれぞれ固気，固液，気液の界面エネルギーである．図 14.7 の場合に固体分子と Lennard-Jones 流体の相互作用を変化させると， γ_{LG} は一定でかつ γ_{SG} は γ_{SL} と比較して変化が小さいと考えられる．さて， ϵ_{SURF} の値が大きくなると液体と固体とのポテンシャルエネルギーの減少に従い γ_{SL} がほぼ線形に減少すると考えられる．このため， $(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})$ が相加して，式(14.34)の Young の式から $\cos\theta$ の増大となる．図 14.7 の関係はこの考え方で説明できる．ただし， $\cos\theta = 1$ よりも濡れやすい固体面の場合についても計算点がある．

気泡の場合には液膜を介して固体面に付着することでこの条件が実現できる。

14.2.2 カーボンナノチューブの熱伝導。

単層カーボンナノチューブの軸方向の熱伝導率がダイヤモンドを超えて他のどの物質よりも大きいと予測され²²⁾、多くの分子動力学法シミュレーションが試されている。図 14.8 に単層カーボンナノチューブの熱伝導の分子シミュレーションの一例を示す²³⁾。ポテンシャル関数は、前述の Brenner ポテンシャルで、表 14.4 の Type 2 のパラメータを用いている。有限長の影響を表すために両端を周期境界条件でつなげずに、ランジュバン法¹⁰⁾による温度制御を行っている。図 14.8 に示すように時間平均の温度分布は直線的になる。また、両端でのエネルギーの授受から熱流束が計算でき、フーリエの式から熱伝導率が求まる。直径の異なるナノチューブについて熱伝導率の長さ依存性をプロットしたものが図 14.9 である。ある程度の長さで熱伝導率が収束してくれることを期待して計算したのであるが、デバイスなどで使われるナノチューブの長さよりも長いと考えられる $0.4\mu\text{m}$ としても長さの 0.27 乗に比例して発散しているという結果になった。この長さ依存性は、従来から 1 次元モデル形の熱伝導問題で議論されてきた FPU (Fermi-Pasta-Ulam)問題²⁴⁾などと同じであり、細いナノチューブによって従来は数学上の仮想的な系が現実の物理と対応したと考えられる。

ここで、分子動力学シミュレーションによるフォノンの解析について少しふれる。古典的なフォノンの状態密度は、各原子の速度変動のパワースペクトルによって求められる。

$$D_{\alpha}(\omega) = \int dt \exp(-i\omega t) \langle v_{\alpha}(t)v_{\alpha}(0) \rangle \quad (14.35)$$

ここで、円筒座標では、 α は、 r 、 θ 、 z の成分を表す。このように計算された状態密度を図 14.10 の分散関係の右側に示す²⁵⁾。

また、フォノンの分散関係は、各原子の振動の 2 次元のフーリエ変換より求まる。各原子の平衡位置 $r_e(z)$ からの変位ベクトル $r'(z, t)$ は、

$$r'(z, t) = r(z, t) - r_e(z). \quad (14.36)$$

この変位ベクトル $r'(z, t)$ の時空間 2 次元フーリエ変換は

$$R_{\alpha}'(k, \omega) = \int dt r_{\alpha}'(z, t) \exp(ikz - i\omega t) \quad (14.37)$$

ここで、 k はナノチューブ軸方向 (z 方向)の波数ベクトルである。アームチェア型のナノチューブの軸方向の並進対象の単位長さは $a = \sqrt{3}a_{c-c}$ (ここで、 a_{c-c} は炭素の結合長)であり、 a ずつ離れて、 z 方向に直線的な並んだ原子より式(14.37)の計算ができる。この結果を図 14.10 に示す。 r 、 θ 、 z 方向の変位から求まる分散関係は、それぞれの方向への写像と考

えられる。図 14.10(d)には、比較のため、ダイナミカルマトリックスの固有値問題として計算された分散関係を示す²⁶⁾。異なるポテンシャルモデルでの結果に対応するので直接の比較は困難であるが、分子動力学法による直接計算で、分散関係と実際のフォノンの分布までが計算できることがわかる。

14.2.3 触媒 CVD による単層カーボンナノチューブ生成のシミュレーション

相変化と核生成の問題の一例として触媒金属の微粒子から単層カーボンナノチューブが生成する過程のシミュレーションを紹介する²⁷⁾。触媒 CVD(chemical vapor deposition)反応においては、高温に保たれた直径 1~2 nm 程度の触媒金属表面に炭化水素やアルコール等の炭素源分子が到達し、脱水素反応などを経て炭素原子が供給され、これが単層カーボンナノチューブに成長すると考えられている。このような系のシミュレーションのためには 14.1.2c 節に示した炭素-炭素間の Brenner ポテンシャルに加えて、炭素-金属原子間、金属-金属原子間のポテンシャルが必要になるが、これらに関しては、Brenner ポテンシャルのように確立したものはない。ここでは、金属内包フラーレン生成過程の分子動力学法シミュレーションのために構築されたポテンシャルを用いている²⁷⁾。

図 14.11 に直径およそ 1.3 nm の金属クラスターを触媒とした分子動力学法シミュレーションの過程を示す。気相での炭素は炭化水素やアルコールと考えると、炭素原子間の van der Waals ポテンシャルを仮定するが、金属触媒と接した場合には即座に解離して炭素原子を供給すると仮定して、炭素が金属クラスター表面に到達したときには、炭素原子間の共有結合のポテンシャルおよび炭素原子と金属原子とのポテンシャルを採用する。図 14.11 の初期段階ではすべての炭素が触媒表面から取り込まれ、金属炭素クラスター内に六員環構造を形成して金属炭素固溶体となった。金属原子数の約 2 倍の炭素が取り込まれたところで飽和し(図 14.11 (a))、続いて炭素が表面に析出する。その際、触媒の曲率に沿った小さなキャップ構造が出現したり(図 14.11 (b)) 結晶化した部分の縁から析出したりした(図 14.11 (c))。グラファイト構造が触媒表面を覆うにつれて、触媒に取り込まれる炭素の割合が減少するが、触媒表面が残っている間は、炭素が吸収され続ける。やがて析出した炭素同士が結合し(図 14.11 (d))、触媒表面から浮いたキャップ構造となった(図 14.11 (e))、さらに炭素が取り込まれると、キャップ構造が次第に持ち上げられ(図 14.11 (f))、カーボンナノチューブの成長がスタートした。

引用文献

- 1) M. P. Allen and D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Oxford University Press, Oxford, 1987.

- 2) 上田顯 , コンピュータシミュレーション , 朝倉書店 , 1990.
- 3) 岡田勲 , 大澤映二 , 分子シミュレーション入門 , 海文堂, 1990.
- 4) J. M. Haile, Molecular Dynamics Simulation, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.
- 5) 川添良幸 , 三上益弘 , 大野かおる , コンピュータシミュレーションによる物質科学 , 共立出版 , 1996.
- 6) 岡崎進 , コンピュータ・シミュレーションの基礎 , 創栄図書印刷 , 2000.
- 7) J. J. Nicolas , K. E. Gubbins, W. B. Streett and D. J. Tildesley, Equation of State for the Lennard-Jones Fluid, *Molecular Physics*, vol. 37-5, pp. 1429-1454, 1979.
- 8) F. H. Lee, Analytic Representation of Thermodynamics Data for the Lennard-Jones Fluid, *J. Chem. Phys.*, vol. 73, no. 10, pp. 5401-5403, 1980.
- 9) J. P. Hansen and L. Verlet, Phase Transitions of the Lennard-Jones System, *Phys. Rev.*, vol. 184, pp. 151-161, 1969.
- 10) S. Maruyama, Molecular Dynamics Method for Microscale Heat Transfer, *Advances in Numerical Heat Transfer*, vol. 2, pp. 189-226, 2000.
- 11) H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera and T. P. Straatsma, The Missing Term in Effective Pair Potentials, *J. Phys. Chem.*, vol. 91, no. 24, pp.6269-6271, 1987.
- 12) W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey and M. L. Klein, Comparison of Simple Potential Functions for Simulating Liquid Water, *J. Chem. Phys.*, vol. 79, no. 2, pp. 926-935, 1983.
- 13) W. L. Jorgensen, Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Alcohols, *J. Phys. Chem.*, vol. 90, pp. 1276-1284, 1986.
- 14) V. Carravetta and E. Clementi, Water-Water Interaction Potential: An Approximation of the Electron Correlation Contribution by a Function of the SCF Density Matrix, *J. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 6, pp. 2646-2651, 1984.
- 15) D. W. Brenner, Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition of Diamond Films, *Phys. Rev. B*, vol. 42, pp.9458-9471, 1990.
- 16) S. Maruyama, Molecular Dynamics Methods in Microscale Heat Transfer, *Heat Transfer and Fluid Flow in Microchannel*, Gian Piero Celata, pp. 161-205, 2004.
- 17) S. Nosé, A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods, *J. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 1, pp. 511-519, 1984.
- 18) H. C. Anderson, Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure and/or Temperature, *J. Chem. Phys.*, vol. 72, no. 4, pp. 2384-2393, 1980.
- 19) D. J. Evans, Homogeneous NEMD Algorithm for Thermal Conductivity: Application of Non-Canonical Linear Response Theory, *Phys. Lett.*, vol. 91A, pp. 457-460, 1982.

- 20) S. Maruyama, T. Kimura and M.-C. Lu, Molecular Scale Aspects of Liquid Contact on a Solid Surface, *Therm. Sci. Eng.*, vol. 10, no.6, pp. 23-29, 2002.
- 21) S. Maruyama, Molecular Dynamics Method for Micro/Nano Systems, *Handbook of Numerical Heat Transfer*, (2005), in press.
- 22) S. Berber, Y.-K. Kwon and D. Tománek, Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, pp. 4613-4616, 2000.
- 23) S. Maruyama, A Molecular Dynamics Simulation of Heat Conduction of Finite Length SWNTs, *Physica B*, vol. 323, no. 1-4, pp. 193-195, 2002.
- 24) R. Livi and S. Lepri, Heat in One Dimension, *Nature*, vol. 421, pp. 327, 2003.
- 25) S. Maruyama, A Molecular Dynamics Simulation of Heat Conduction of a Finite Length Single-Walled Carbon Nanotube, *Micro. Thermophys. Eng.*, vol. 7, no. 1, pp. 41-50, 2002.
- 26) R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, Raman Intensity of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. B*, vol. 57, pp. 4145-4153, 1998.
- 27) Y. Shibuta and S. Maruyama, Molecular Dynamics Simulation of Formation Process of Single-Walled Carbon Nanotubes by CCVD Method, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 382, no. 3-4, pp. 381-386, 2003.

表 14.1 希ガス分子に対する Lennard-Jones ポテンシャルのパラメータ

	σ [nm]	ϵ [J]	ϵ/k_B [K]
Ne	0.274	0.50×10^{-21}	36.2
Ar	0.340	1.67×10^{-21}	121
Kr	0.365	2.25×10^{-21}	163
Xe	0.398	3.20×10^{-21}	232

表 14.2 Lennard-Jones 流体の無次元化

Property		Reduced Form
Length	$r^* =$	r/σ
Time	$t^* =$	$t/\tau = t(\epsilon/m\sigma^2)^{1/2}$
Temperature	$T^* =$	$k_B T/\epsilon$
Force	$f^* =$	$f\sigma/\epsilon$
Energy	$\phi^* =$	ϕ/ϵ
Pressure	$P^* =$	$P\sigma^3/\epsilon$
Number density	$N^* =$	$N\sigma^3$
Density	$\rho^* =$	$\sigma^3 \rho/m$
Surface tension	$\gamma^* =$	$\gamma\sigma^2/\epsilon$

表 14.3 水の有効ポテンシャルのパラメータ

		SPC/E	TIP4P
r_{OH}	[nm]	0.100	0.095 72
$\angle HOH$	[°]	109.47	104.52
σ_{OO}	[nm]	0.316 6	0.315 4
ϵ_{OO}	$\times 10^{-21}$ [J]	1.079 7	1.077 2
r_{OM}	[nm]	0	0.015
q_H^a	[C]	0.423 8 e	0.52 e
q_M	[C]	-0.847 6 e	-1.04 e

^aCharge of electron $e = 1.60219 \times 10^{-19}$ C

表 14.4 Brenner ポテンシャルのパラメータ

	D_e (eV)	S	β (1/Å)	R_e (Å)	R_1 (Å)
Type 1	6.325	1.29	1.5	1.315	1.7
Type 2	6.0	1.22	2.1	1.39	1.7
	R_2 (Å)	δ	a_0	c_0	d_0
Type 1	2.0	0.80469	0.011304	19	2.5
Type 2	2.0	0.5	0.00020813	330	3.5

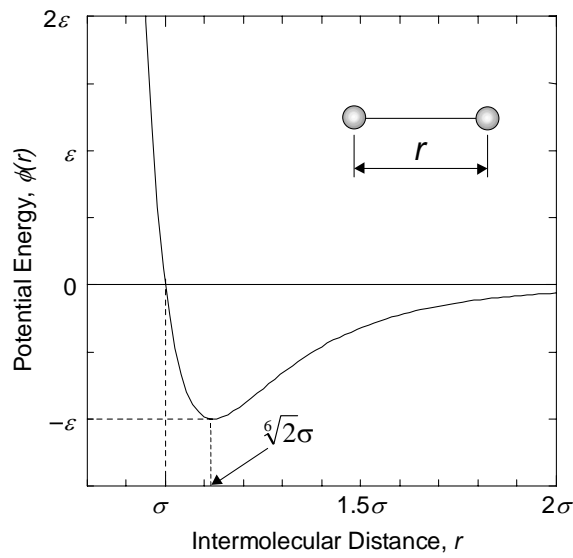


図 14.1 Lennard-Jones (12-6)ポテンシャル

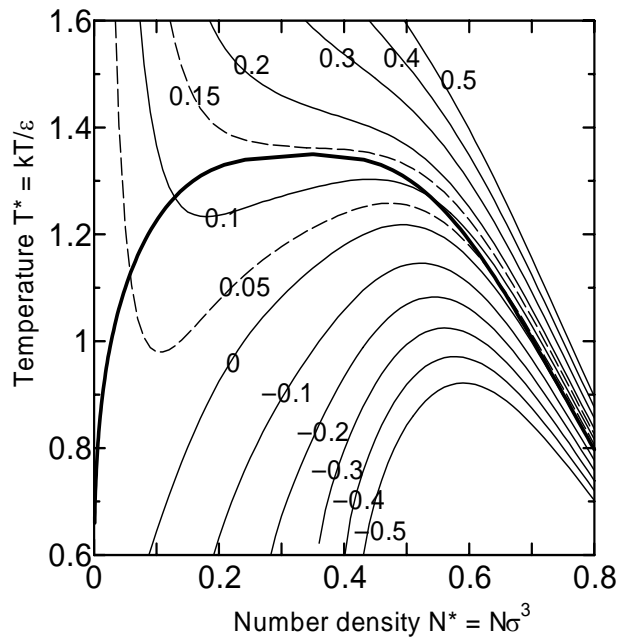


図 14.2 Lennard-Jones 流体の相図 (等圧線, 図中の数値は無次元圧力 $p^*=p\sigma^3/\epsilon$)

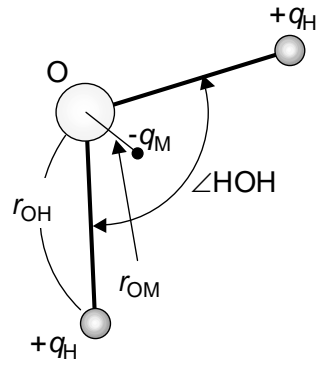


図 14.3 水の構造とポテンシャル

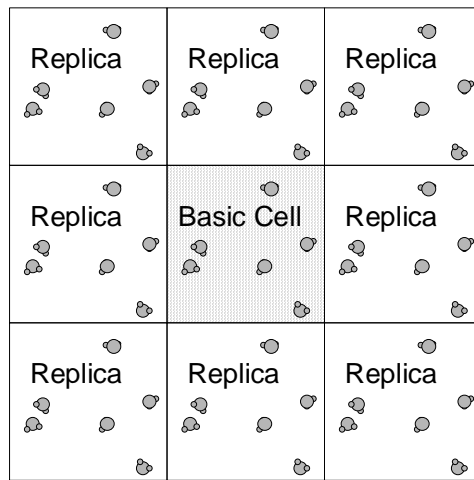


図 14.4 周期境界条件

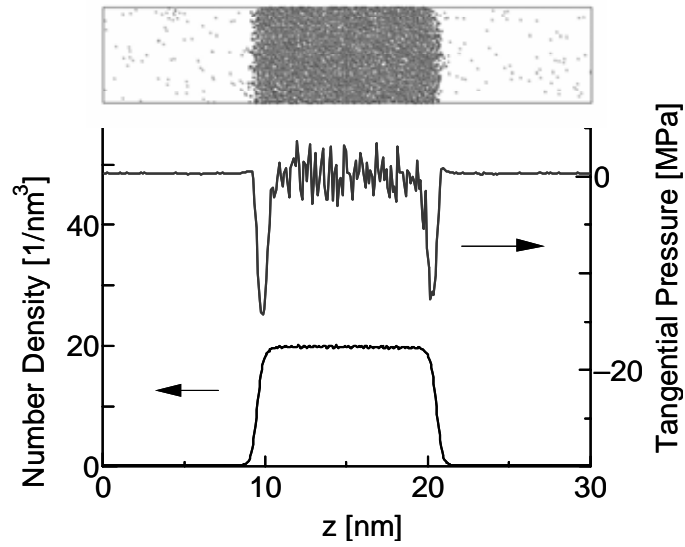


図 14.5 気液界面における，密度，界面接線方向圧力成分

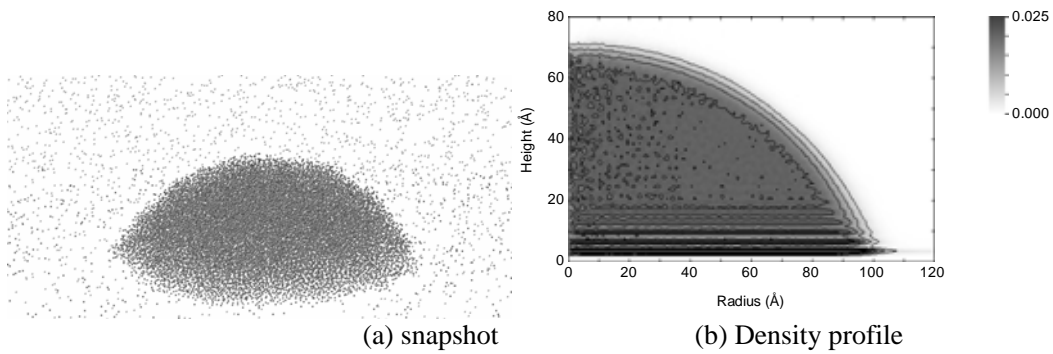


図 14.6 固体面上の液滴のスナップショットと2次元の密度分布(32000個の Lennard-Jones 分子による)

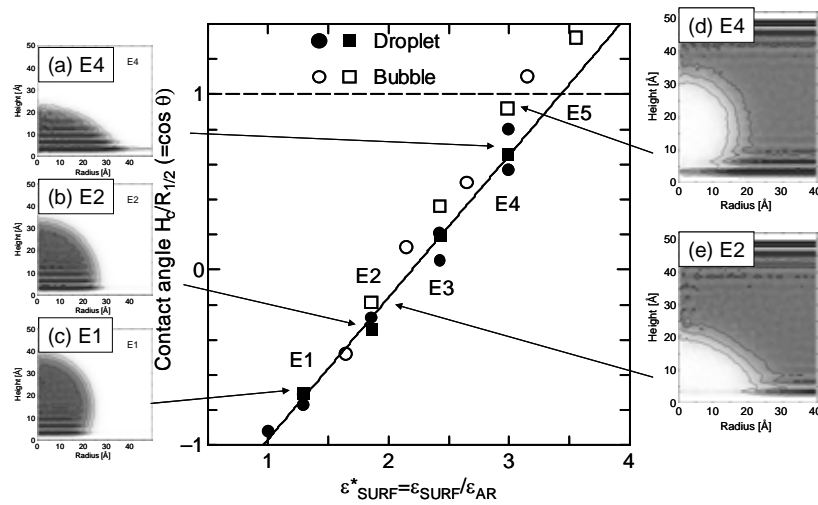


図 14.7 積分表面ポテンシャルのエネルギーと接触角の関係．挿入図は，液滴(a-c)および気泡(d, e)

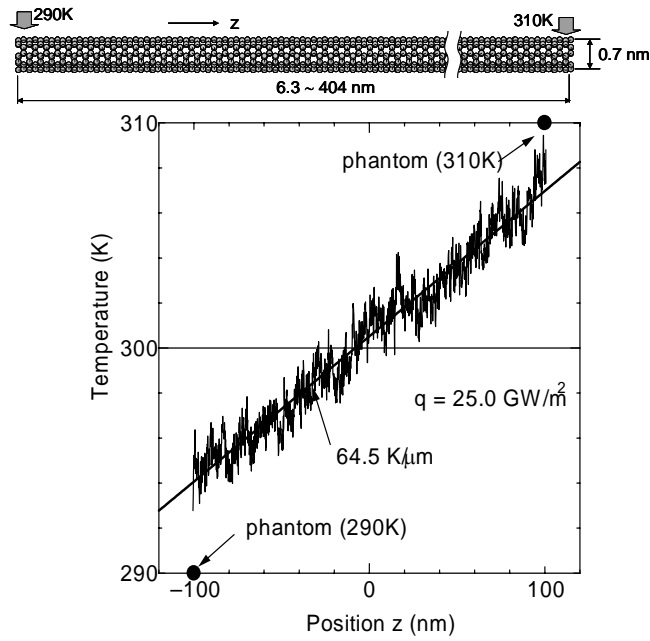


図 14.8 単層カーボンナノチューブの温度分布（長さ 202 nm の(5,5)ナノチューブ）

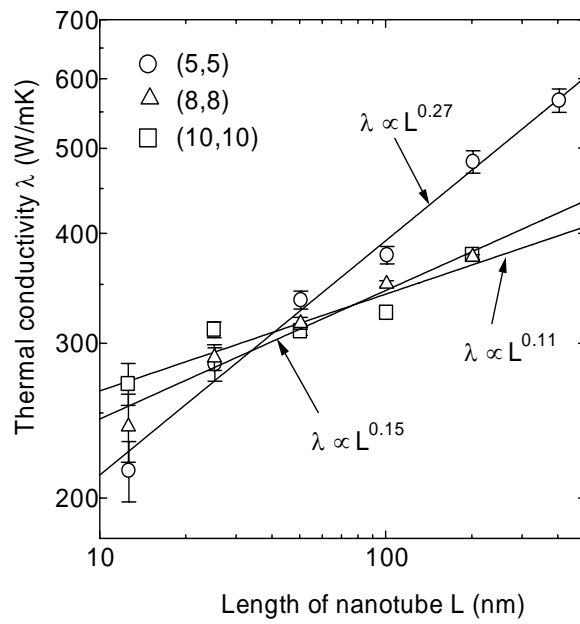


図 14.9 単層カーボンナノチューブの熱伝導率の長さ依存性

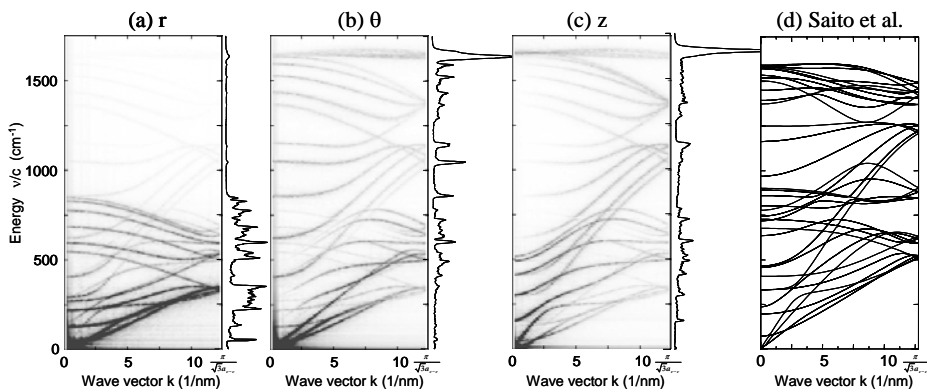


図 14.10 単層カーボンナノチューブのフォノンの分散関係のフーリエ変換による直接観察 (長さ 101 nm の(5,5)ナノチューブ). (a-c)は,それぞれ, r , θ , z 方向の変位のフーリエ変換による. 分散関係の右のフォノンの状態密度は,速度のパワースペクトルより計算した. (d)は,ダイナミカルマトリクスによる方法.

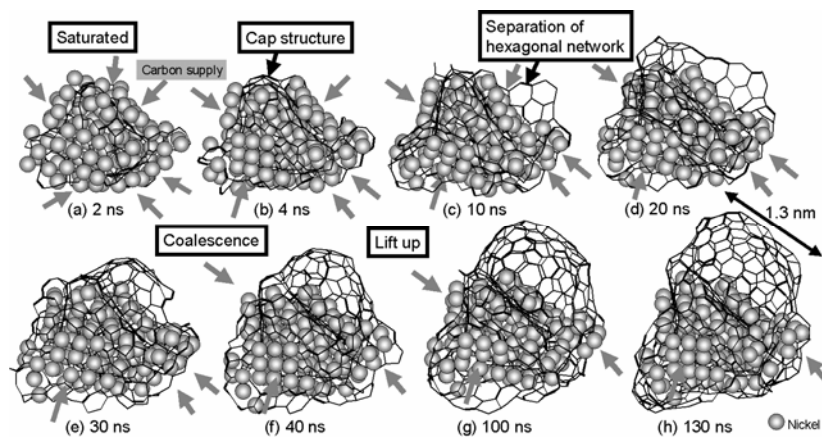


図 14.11 金属クラスター触媒による単層カーボンナノチューブ生成の分子動力学法シミュレーション. グレーの丸が金属原子を表し,炭素は結合でのみ表現している. (金属原子数 108, 温度 2500K)