

分子動力学法によるシミュレーションの解釈について

丸山茂夫 (東京大学工学部)

1. はじめに

分子スケール伝熱研究の代名詞にもなっている分子動力学法が多くの特長現象に対して適応されているが、これらの計算結果の本当の意味での解釈は必ずしも容易でなく、実験的裏付けなしでは信用できないとの見解もあり得る。本来、分子動力学法は分子の量子効果が無視できる範囲内では、波動方程式の正確な解を与えることが期待できるが⁽¹⁾、実際にはどの程度妥当なポテンシャルを用いるかの問題と、一般に取り扱える空間的・時間的制約のためにマクロな現象との比較は容易ではない。

この点に関して著者らの 2 つの対照的なシミュレーションを例にして検討する。一方は、できるだけリスクを避けた「壁面に接触する微小液滴」の計算であり、他方は、極めて実用的な系を対象とする「フラレンの生成過程」のシミュレーションである。

2. 壁面に接触する微小液滴

初期凝縮核の挙動や接触角といった現象のミクロスケールでの定性的理解を目標として、図 1 に示すような系のシミュレーションを行っている⁽²⁾。液滴と周りの蒸気とを Lennard-Jones ポテンシャルで表し (物理的な理解のためにアルゴンと考える)、壁面はバネマス系と仮定した。さらに、壁面分子と液体分子との間のポテンシャルにも Lennard-Jones ポテンシャルを仮定している。壁面から垂直方向に密度分布が示す層状の構造やそれにも関わらず接触角が壁面の積分ポテンシャルで整理されてしまう点は必ずや定性的事実であると考えられる。また、液滴の 2 次元ブラウン運動に関しては系の大きさの制約がやや問題となるが恐らく事実であると考えられ、10nm 程度の小さな液滴を直接にマクロスケールの液滴と比較しない限りにも問題は生じないと考えられる。

3. フラレンの生成機構

C₆₀ などのフラレン構造がアーク放電法などで炭素原子の凝縮過程で自立的に生成する現象の解明のために行っているシミュレーションは、分子動力学法のすべての困難を内包する⁽³⁾。炭素原子に対して用いた Tersoff 型の経験的多体ポテンシャルは、実に巧妙ではあるものの図 3 に示した計算結果のようにクラスター構造の成長とともに変化する炭素原子の結合状態を π 電子の影響まで表現することはとうてい望めない。さらに、実際のクラスター成長に要する時間は少なくとも数十 μ s と考えられるが、現在のところ分子動力学法でこれほどの時間を計算するのは現実的でなく、この場合には密度を圧縮し、その分冷却を急激に行うという方法を用いている。このために各中間体は十分なアニールをされないままに次の衝突・反応へと駒を進めることになる。アニールの効果について最終

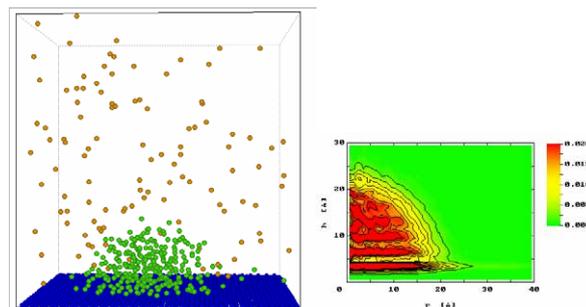


図 1 壁面に接触する液滴のシミュレーションと 2次元密度分布

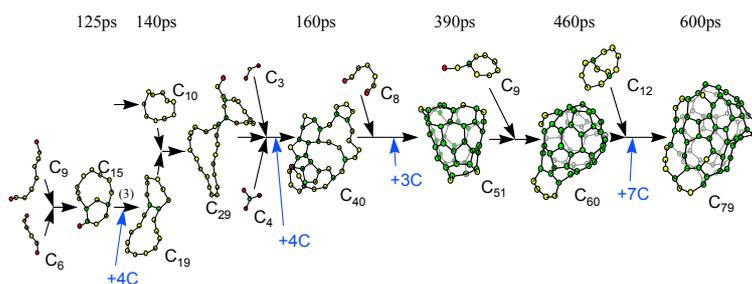


図 2 フラレン構造に至る炭素のクラスタリング

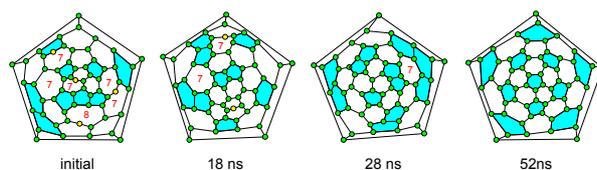


図 3 アニールによるサッカーボール型 C₆₀ の完成

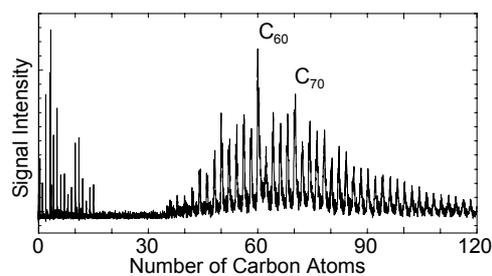


図 4 レーザー蒸発クラスター源で生成された炭素クラスターの質量スペクトル

段階のみ考察したのが図 3 の例であり、計算で現れた炭素原子 60 個のほぼケージ型のクラスターを非常に長時間に渡って一定温度に保った結果、完全なサッカーボール型の C₆₀ が勝手に生成された。このように、完全な C₆₀ が計算されたにしても実際にはクラスター成長過程のどの時点でアニールが最も重要であるか、本来の成長プロセスをどう考えるかの定性的なことに関してさえ、シミュレーションのみから結論することは困難である。このためには、図 4 に示したような実験をさらに拡張して、クラスター成長過程での温度や圧力をより正確に見積もるとともに、実

際に得られる比較的小さなクラスターの形状の同定までを行っていく必要があると考えている。最終ターゲットである生成機構のモデル化に対してはシミュレーションも実験結果も重要なヒントを与えるにすぎないと考えべきであろう。

[文献]

- (1) 小竹, 分子熱流体, (1990), 丸善.
- (2) 丸山ら, 第 33 回伝熱シンポ, (1996), 317.
- (3) S. Maruyama and Y. Yamaguchi, Therm. Sci. & Engng., 3-3 (1995), 105.
- (4) 丸山ら, 第 33 回伝熱シンポ, (1996), 299.