

「コンピューターを使って結晶成長を観る」

—分子動力学シミュレーションによる実習—

灘 浩樹（産総研）、川野 潤（北大）

1. はじめに

コンピューター・シミュレーションは、結晶成長の学習・研究に欠かせないツールである。我々は、シミュレーションによって、結晶がどのようなメカニズムで成長するか、成長によってどのようなパターンが形成されるのか、などを定性的に理解したりまた予測したりすることができる。理論的に予測される現象をシミュレーションにより検証することができる。さらにシミュレーション結果と実験を比較することによりその理論を検証することもできる。シミュレーションにより、新たな理論モデルをつくりだすこともできる。最近では計算機器性能が著しく向上していることもあり、コンピューター・シミュレーション法を使って目に見えない分子一つ一つの動きから現実の物質の結晶成長や核生成のメカニズムを調べることができるようになってきた。

本実習では、分子一つ一つの動きを解析するコンピューター・シミュレーションである分子動力学シミュレーションを使って、結晶の形成を分子レベルで“その場観察”する。シミュレーションの基本原理を学び、そして実際に“手を動かして”パソコン上で分子レベルの結晶の核生成や成長をその場観察しながら、温度や分子間相互作用に依存して変わる分子の挙動を“頭を使って”学ぶことを本実習の目的とする。

2. 分子動力学シミュレーション

分子動力学シミュレーション (Molecular Dynamics, MD) とは、原子・分子

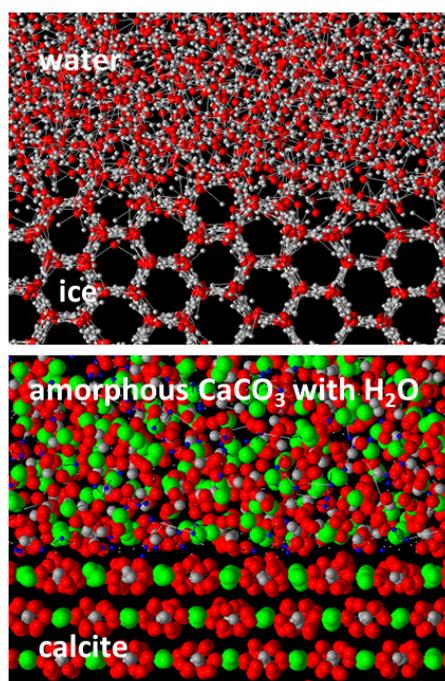


図1：分子動力学シミュレーションの例。(上) 成長している氷プリズム界面。(下) カルサイト(104)面-アモルファス炭酸カルシウム界面

間に働く相互作用ポテンシャルのモデルを用いて固体や液体など原子・分子が凝集したシミュレーション系の原子・分子一つ一つの運動方程式を解くことにより、凝集体の構造や動的性質、熱的性質などを解析する方法である。

通常、相互作用ポテンシャルのモデルは、クーロン相互作用やレナード・ジョーンズ相互作用など原子・分子間距離の関数である。現実の物質がシミュレーションの対象となる場合、その物質の再現性はポテンシャル関数中のパラメータに依存する。パラメータの決め方として、物質の物性を再現するように経験的に決めるやり方と、第一原理計算手法による相互作用エネルギー計算を用いて非経験的にパラメータを決めるやり方がある。

MD シミュレーションにおいては、各分子に対する運動方程式の常微分方程式を微小時間 (Δt) で数値積分して Δt 後の新しい分子の速度と座標を計算するプロセスを繰り返す (繰り返しの数はステップ数と呼ばれる) ことにより、各原子・分子の軌跡を計算する (図 2)。これにより、分子レベルの素過程はもちろん、構造の安定性やそのマクロな物性も解析することができる。運動方程式を立てるために必要な分子に働く力は、相互作用ポテンシャルを距離で微分することにより計算する。

Δt を小さく取れば軌跡の計算精度は良くなる一方で、ある長さの軌跡を描くのにより多くのステップ数 (つまり計算時間、cpu 時間) を要する。分子の種類に依存するが、通常 Δt は 0.1 フェムト秒のオーダーから 10 フェムト秒のオーダーの値に設定される。シミュレーション系のサイズ (分子数) やステップ数は、系の分子数や分子の種類に依存するが、計算機能力が著しく向上している今日では数千から数万分子の系で 10^7 以上のステップ数 (ナノ秒オーダーからマイクロ秒オーダー) のシミュレーションも珍しくない。

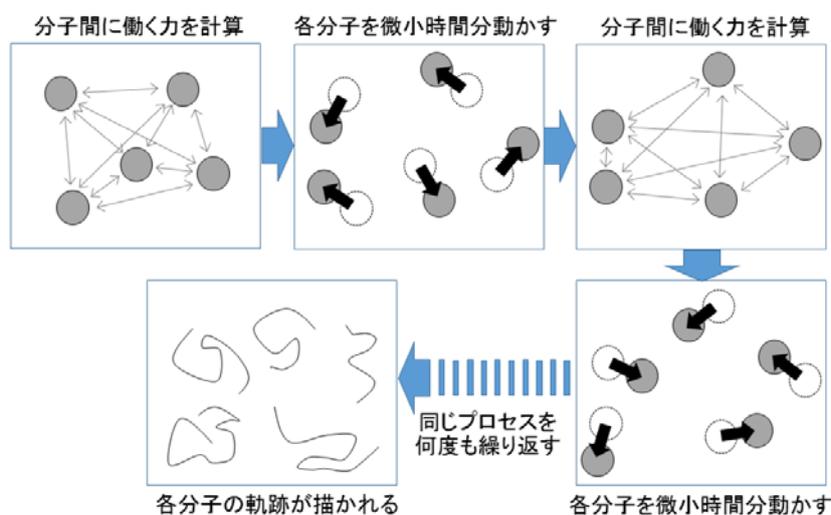


図 2 : MD シミュレーションの計算プロセス。

3. 実習の概要

本実習では、レナード・ジョーンズポテンシャルモデルを用いた結晶形成の MD シミュレーションを実施し、結晶形成に至る分子プロセスが温度や初期構造、密度にどのように依存するのかを学ぶ。本実習で用いるプログラムでは、温度、密度、粒子数を自在に設定できることに加え、シミュレーションの途中で温度を変えることができる。これにより、結晶を融解させて再び結晶化させたり、高温の気相を急冷させて結晶化させたりなど、様々な条件での結晶化シミュレーションを試みることができる。

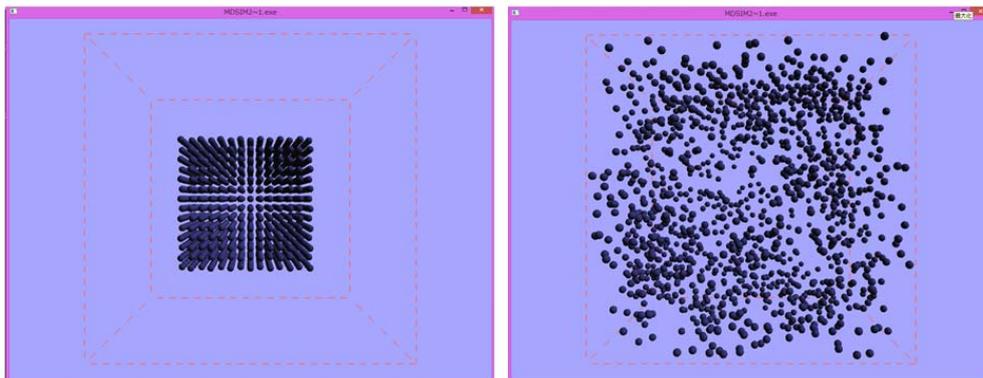


図 3: 実習で使う PC プログラムの実行例。FCC 結晶構造を初期状態 (左) として MD シミュレーションを開始する。温度を沸点以上にまで上げると分子がガス状に分散していく (右)。この後温度を融点以下に下げて結晶化を試みる。さて、どのような構造変化を経て結晶構造が形成されていくのか？

シミュレーションで得られた分子配列構造がどれだけ結晶に近いかを調べるために、二体分布関数 (動径分布関数) を計算する。二体分布関数 $g(r)$ とは、ある分子からの距離半径 r の位置での分子の存在確率を示すものである。例として、FCC 結晶とその融液の $g(r)$ を図 4 に示す。

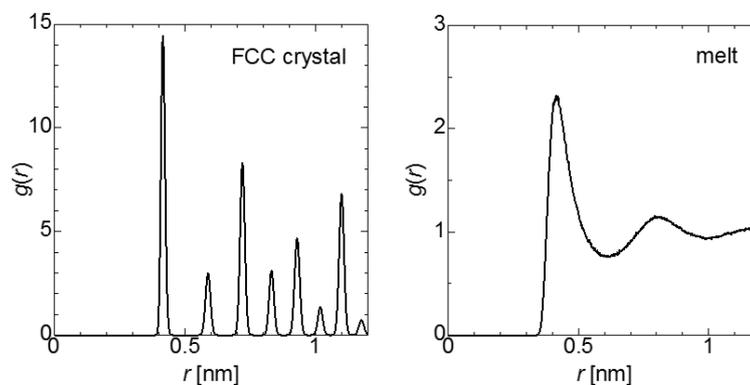


図 4: FCC 結晶とその融液の二体分布関数 $g(r)$ 。

また、シミュレーション系のある分子が結晶の分子であるかどうかを判定するために、各分子の最近接位置に存在する分子数も計算する。FCC 結晶の最近接分子数は 12 であるため、プログラムでは最近接分子数 12 の分子を結晶の分子と定義する。参考までに、二次元 MD シミュレーションの場合の結晶分子の分布（赤丸で表示。最近接分子数 6 の分子を結晶分子と定義）を図 5 に示す。

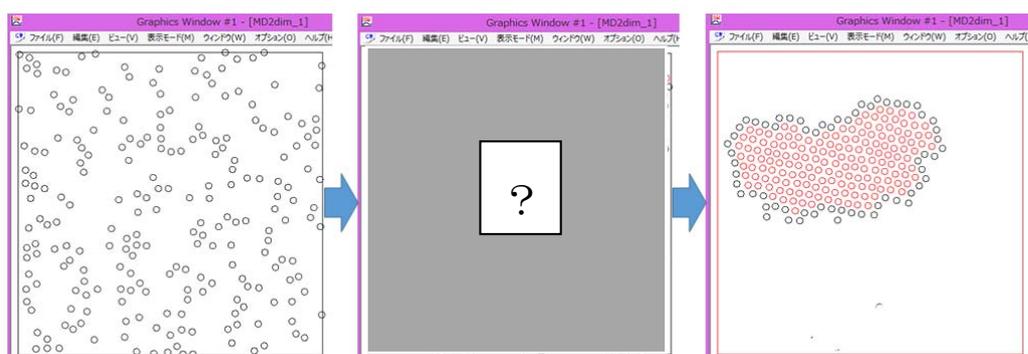


図 5: 二次元レナード・ジョーンズポテンシャルを用いた結晶形成の MD シミュレーション。赤丸は結晶分子（最近接分子数 6 の分子）である。気相の状態（左）を融点以下に冷却し、時間が経過すると大きな一つの結晶核が形成される（右）。さて、気相の状態からどのような構造変化を経て結晶核形成に至るのか（中央）？また、この後さらに時間が経過するとこの結晶核にどのような変化が起こるか？想像していただきたい。二次元シミュレーションはリアリティに欠けはするものの、分子の表面拡散がはっきり見えるなど、メリットも多い。

4. おわりに

第 39 回結晶成長討論会にて実施する MD シミュレーション実習の概要について述べた。MD シミュレーションの原理やプログラムの操作方法は、実習のときに詳しく説明する。実習では、温度をどう変えると分子がどう振る舞うのか、を予測しながら結晶形成に至る分子プロセスの観察を楽しんで学んでいただきたい。

本実習にて用いるプログラムは、学習院大学入澤寿美先生の作製したプログラムを結晶成長討論会用にアレンジしたものである。入澤先生に感謝する。