

材料科学・工学への分子動力学の適用に関する最近の研究動向

松宮 徹*

Current Movements in Molecular Dynamics Study with Regard to Its Application to Materials Science and Engineering

Tooru MATSUMIYA

1. はじめに

近年、コンピューターの高速度・大容量化を背景にバンド計算、分子軌道法、モンテカルロ法、分子動力学法等により、物質のエネルギー的構造、空間構造およびその動的変化が盛んに計算されている。その中では、高次の現象論的モデル化は極力排し、できる限り第一原理に近い、仮定・モデル化の少ない基本原理に基づいた計算がなされ、まさに、基本的計装を完備した実験が計算機によって実施されているようである。このような研究は実験でも理論でも行い得ない解析を可能とし、計算物理・計算化学とよばれる新しいカテゴリーを開き、今後ますます発展していくことが予測される。

翻つて材料科学・工学への電算機の適用を考えると、輸送現象についての流体力学、輸送方程式による解析や変形についての材料力学、構造力学による解析のような連続体力学的解析においてもこれまで以上に電算機が活用されるであろうし、一方では、上述の計算物理・化学的な展開が行われてくると思われる。すでに半導体デバイス、磁性材料等においては電子のエネルギー構造から製品の機能が予測されるので、電子構造の計算機解析を行いながら材料設計がなされつつある。一方、一般的な金属材料の世界ではこれほど単純ではなく、製造過程はもとより材料機能においても相変態、析出、塑性変形、化学反応というような動的現象が伴うことが多く、これらの現象を正確に把握することにより初めて材料機能の飛躍的向上が可能となる。そのためには、定常状態の物性解析のみならず、動的現象についても、コンピューター能力の許容する限り、現象制御上の要求を満たすまで精密なレベルでの電算機シミュレーションが必須となつて

くるであろう。

Fig. 1 は著者らがカリフォルニア工科大学の GODDARD 教授を訪問した際に同教授より示された電算機シミュレーションの時間・サイズスペクトルである¹⁾。量子力学的解析と現象論的モデル解析・連続体力学解析との中間に位置する原子レベルでのシミュレーションが電算機能力の向上に伴ってしだいに実施可能な部分が拡がりつつある。氏の言を待つまでもなく、量子力学と現象論的解析を結びつける解析が、材料科学・工学の発展にとっては極めて重要である。そして、この中間に位置する解析では、モンテカルロ法、分子動力学法がその中心的解

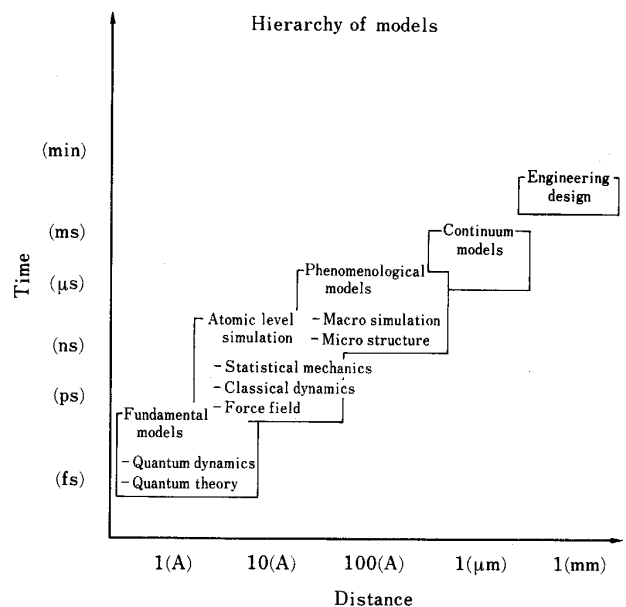


Fig. 1. Location of models on a time-size plane¹⁾.

昭和 62 年 7 月 22 日受付 (Received July 22, 1987) (依頼展望)

* 新日本製鉄(株)未来領域研究センター主任研究員 Sc. D (Future & Frontier Field Research Lab., Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

Key words : computer ; modelling ; simulation ; diffusion ; grain boundary ; interface ; solidification ; plastic deformation ; precipitation ; segregation.

析手法である。一方、昨年 10 月オーランドで開催された ASM の秋期学会の中で実施された“Computer Simulation in Materials Science”と題する ASM Materials Science Seminar においても、連続体力学に基づいた伝熱、変形等の有限要素法、差分法による解析の他に、分子動力学法による欠陥構造、粒界構造の解析、熱力学的物性の計算、破壊の伝播、転位の運動等のシミュレーションが取り上げられている。材料力学・工学の中に計算物理・化学の大的展開がまさに開始されようとしている感がある。そこで、分子動力学法の最近の動向をこうした観点から概説し、展望してみたいと思う。

2. 分子動力学法の概要と最近の話題

分子動力学法は原子一個ごとのニュートンの運動方程式を解く場合と、原子幾つかの集合を剛体とみなして、その並進と回転の運動方程式を解く場合とがあるが、前者の方が一般的であるので前者の場合に限って説明する。さて、ニュートンの運動方程式は原子の質量を m_i 、位置を r_i 、この原子に働く力を F_i として次式で表現される。

$$m_i \cdot d^2 r_i / dt^2 = F_i \dots\dots\dots (1)$$

この方程式も全原子 $i (i: 1 \sim N, N: \text{総原子数})$ について解いて、各原子の位置 r_i 、速度 v_i を時間 t を追って計算する。これが分子動力学シミュレーションの一次アウトプットである。これらの一次アウトプットからまず直接的には物質の構造を調べることができ、動径分布関数、3 体分布関数等が計算される。次に $r_i(t)$ 、 $v_i(t)$ をいろいろ加工して、統計力学的関係に基づいて各種の物性値を算出することができる (Table 1)。さらに重要なのは、物性を支配する機構を、分子構造・分子運動の中に観察することができ、時には本質を抽象して物理モデルを立てることができる点である。この点に関しては、不均質、非定常な物理現象のシミュレーションを行って、原子レベルでの観察を行うことは、その現象の機構解明への発展が期待される点で、均質系、定常系のシミュレーションよりもいつそう重要である。

均質な定常系のシミュレーションは通常、立方体の基本セルの中におおむね 100~10 000 個の原子を入れて、

その運動を解析する。基本セルに隣接するレプリカのセルの中にも同数の原子が同様の運動をしていると考えて、シミュレーションの途中で基本セルの境界から隣のレプリカのセルに原子がでて行くと、その対面の境界から反対のレプリカのセルから、出て行つた原子と同種で、同じ速度を持った原子が対応する位置に入ってくるとして、基本セル内の原子数を一定に保ちながら計算を続ける。この境界条件は周期境界条件と呼ばれる。系の温度、圧力を制御する方法は ABRAHAM の整書⁴⁾に従えば大別して Direct renormalization, Stochastic dynamics および Constrained dynamics とがあると言える。最初の方法は、(2)式で計算される温度 T が制御したい温度 T_R と異なれば各粒子速度に $\sqrt{T_R/T}$ を乗じて速度を修正し、また(3)式で計算される圧力 P が制御したい圧力 P_R になるように系の体積 V を変化させる⁵⁾方法である。この際、各粒子間の距離も、体積変化に応じて同一比率で変化させる。次式で k はボルツマン定数である。

$$3/2 \cdot NkT = \sum_i (1/2 \cdot m_i v_i^2) \dots\dots\dots (2)$$

$$PV = NkT - \{ \sum_i r_i (-F_i) \} / 3 \dots\dots\dots (3)$$

二番目の方法では温度制御法として、ある頻度で系内の原子を無作為に選んで、その原子の運動量を温度 T_R でボルツマン分布している運動量から無作為に選んだ運動量に瞬間的に取り替える。圧力制御については、ある時間間隔で系の体積をランダムに変化させてみて、その場合に生ずる総エネルギーの変化量 δE と体積変化 ($V' - V$)、一辺の長さの変化率 S'/S とから(4)式で計算される ΔW が負であればこの体積変化を受け入れ、 ΔW が正であれば $\exp(-\Delta W/kT)$ の確率で採択するモンテカルロ法的方法をとる。

$$\Delta W = \delta E + P(V' - V) + 3NkT \ln(S'/S) \dots\dots\dots (4)$$

三番目の方法としては、圧力制御については ANDERSEN⁶⁾、EVANS ら⁷⁾、PALLINERO ら⁸⁾、NOSE ら⁹⁾の方法等があるが、ここでは ABRAHAM の温度、圧力の時間変化率 \dot{T}_R 、 \dot{P}_R を指定したシミュレーション方法¹⁰⁾を例に挙げる。もちろん $\dot{T}_R=0$ 、 $\dot{P}_R=0$ と指定して、温度一定、圧力一定でのシミュレーションを行うこともできる。基本方程式は(5)、(6)式であり、式中の ζ 、 ϵ は(7)~

Table 1. Material's properties which can be calculated by molecular dynamic simulations.

Structural properties	Thermodynamic properties	Dynamical properties
Pair distribution function Structure factor	Equation of state data Isobaric thermal expansion coefficient Enthalpy Specific heat at constant pressure Specific heat at constant volume Isothermal compressibility	Velocity autocorrelation function Power spectrum
Transport properties	Microscopic information of the atomic distribution	Optical prperties*
Diffusion constant Shear viscosity Electric conductivity* Thermal conductivity*	Distribution of volumes of Voronoi polyhedra Distribution of shape parameters of Voronoi polyhedra Distribution of selected of Volonoi polyhedra	RAMAN scattering BRILLOUIN scattering Neutron inelastic scatteving

* : From ref. 3 Others : From ref. 2

(10)式で与えられる。(2),(3)式の時間微分をとつて(5),(6)式を代入すると $\dot{T}=\dot{T}_R, \dot{P}=\dot{P}_R$ が満たされていることが確認される。

$$d\mathbf{r}_i/dt = \mathbf{P}_i/m + \dot{\epsilon} \mathbf{r}_i \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$d\mathbf{P}_i/dt = \mathbf{F}_i - \dot{\epsilon} \mathbf{P}_i + \zeta \mathbf{P}_i \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\zeta = (\sum_i \mathbf{F}_i \mathbf{P}_i - 3/2 \cdot m k T_R) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\dot{\epsilon} = (3 N k T - 3 V \dot{P}_R + QN) / QD \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$QN = -1/2 \cdot m \sum_{i \neq j} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{P}_{ij}) (\phi_{ij}'' - \phi_{ij}' / r_{ij}) \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$QD = 1/2 \cdot \sum_{i \neq j} r_{ij}^2 (\phi_{ij}'' + \phi_{ij}' / r_{ij}) + 9 PV \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで \mathbf{P}_i : 粒子 i の運動量, ϕ_{ij} : i 粒子と j 粒子間の二体ポテンシャル, ϕ_{ij}', ϕ_{ij}'' : ϕ_{ij} の i, j 粒子間距離 r_{ij} に関する一次, 二次微分を示す。また \mathbf{P}_{ij} は $\mathbf{P}_j - \mathbf{P}_i$ である。

次に原子に作用する力 \mathbf{F}_i に関しては, 最も単純でありよく用いられるのは二体ポテンシャル近似である。すなわち, 二つの原子 i, j 間のポテンシャルエネルギーが 2 原子間の距離 r_{ij} にのみによつて表されるとして, 2 原子間に作用する力 f_{ij} をその微分により計算する。そして, 原子 i に作用する力 \mathbf{F}_i は周りの原子 j から作用する力の和であるとする近似である。

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i} f_{ij} = \sum_{j \neq i} \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial r_{ij}} \cdot \frac{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで, 総和は i 原子間から一定距離以内にある原子 j について留める場合が普通であるが, クーロン力については長距離にわたつて影響が大きいので, EWARD の方法¹¹⁾等を用いて, 基本セル外の原子の影響も, 基本セル内の原子配置がレプリカセルごとに周期的に繰り返されるとして, 考慮される。二体ポテンシャルの形としては LENNARD-JONES 型, BORN-MAYER 型, MORSE 型等があげられ, ファンデアワールス結合, イオン結合に対しては比較的良い近似である。しかし, 共有結合の場合には結合の方向性が強いので, 方向性を考慮した三体ポテンシャル近似が用いられる^{12)~16)}。すなわち, ある原子に作用するポテンシャルが周囲の原子との距離の関数のみでなく, 周囲の 2 個の原子が中心原子に対して張る角度にも依存することを取り込んでいる。さらに精度の高いポテンシャルとしては原子間の電子密度分布に基づいたものである。究極的には分子動力学法と分子軌道計算を組み合わせて, 分子動力学計算のタイムステップごとにその原子配列に基づいて電子密度を計算して各原子に作用する力を計算する量子分子動力学シミュレーションである。この方法も一部の系では可能になりつつある。しかし, 一般的にはこれを行うには計算機能力がまだ不十分であるので, 近似が用いられる。例えば Embedded atom method では, ある原子 i の位置での電子密度は周囲の原子の (原子単体での) 電子密度分布の重ね合わせ $\rho_{h,i}$ と考える。そして, この位置に原子 i を配置するのに必要なエネルギーをこの電子分布に対する部分と原子核同志の反発に関する部分との和であると考えて, 系全

体のエネルギー E_{tot} を(12)式で表す。 i 原子に働く力 f_i は i 原子の位置に対する E_{tot} の微分をとつて(13)式で計算される。

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi_{ij}(r_{ij}) \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$f_i = \sum_{j \neq i} (F_i' \rho_j' + F_j' \rho_i' + \Phi_{ij}') \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \quad \dots\dots\dots (13)$$

ここで F_i : 原子 i と周囲原子の電子との間で生じるポテンシャルエネルギー, Φ_{ij} : i 原子- j 原子核間の反発エネルギーであり, $\rho_{h,i}$ は(14)式で表される。 F_i', F_j' は F_i, F_j の $\rho_{h,i}, \rho_{h,j}$ に関する微分を, $\rho_j', \rho_i', \Phi_{ij}'$ は $\rho_j^a(j$ 原子の電子密度分布), ρ_i^a, Φ_{ij} の r_{ij} についての微分を示す。

$$\rho_{h,i} = \sum_{j \neq i} \rho_j^a(r_{ij}) \quad \dots\dots\dots (14)$$

この方法は BASKES ら¹⁷⁾によつて開発され, (12)式で示されるポテンシャルは n 体ポテンシャルである。このポテンシャルは電子密度を反映しているので, 電子密度分布がバルクと著しく異なる表面の関与する破壊, 吸着, 気相からの結晶成長等のシミュレーションに適している。最近ではこの方法は遷移金属について適用されている¹⁸⁾¹⁹⁾。

3. 分子動力学法の適用分野

3.1 構造の解析

ハロゲン化アルカリ金属や珪酸塩ガラスについては既に工業的材料を対象として解析されているが²⁰⁾²¹⁾, Fe-B 合金²²⁾, Fe-P 合金²³⁾, Ni-P 合金²³⁾, Cu-Zn 合金²³⁾ のアモルファス構造, 熔融 Si の構造¹⁶⁾, Ge の粒界構造 (Fig. 2)²⁴⁾ 等, 工業材料に近い物質が対象となつてきている。また, 先述の Embedded atom method ではその利点を活かして, 表面, 粒界の構造, あるいは転位, 点欠陥の構造が積極的に調べられている。静的な構造の解析には分子動力学法の他にモンテカルロ法がよく用いられている。例えば Ni₃Al の粒界における Ni の過剰量²⁵⁾, 空孔の分布状態²⁶⁾, Ni-Cu 合金の Cu の表面偏析 (Fig. 3)²⁷⁾²⁸⁾, 転位上の偏析 (Fig. 4)²⁹⁾ が調べら

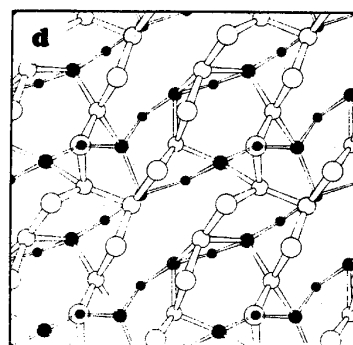
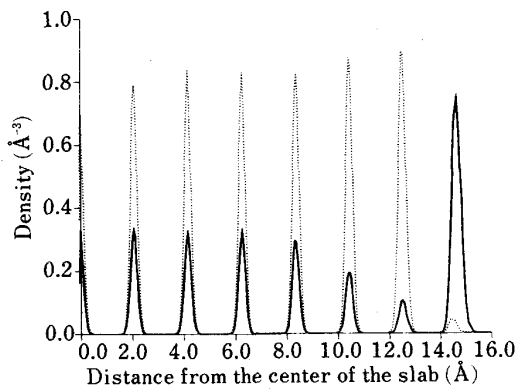


Fig. 2. $\Sigma 5$ grain boundary structure of germanium²⁴⁾.



Ni₇₁Cu₂₉ (111) face $T=800$ K --Ni —Cu

Fig. 3. Calculated atomic number density of Cu (solid line) and Ni (dotted line) averaged over planes parallel to the (111) surface as a function of the distance from the center of the computational slab. These result for a Cu concentration of 29 at % at $T=800$ K²⁷⁾.

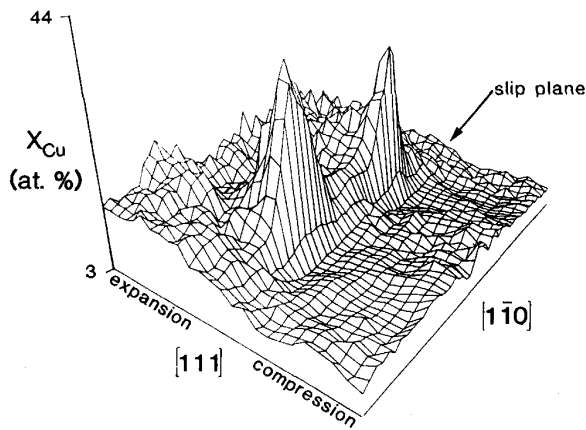


Fig. 4. Calculated Cu concentration of a $(a/2)[110]$ edge dislocation in NiCu(5%) at $T=800$ K as a function of position perpendicular to the dislocation core. The length of the [111] axis is 50 Å and the length of the $[110]$ axis is 62.5 Å. Note that the Cu enrichment occurs predominantly at the partial dislocation cores on the expansive side of the slip plane²⁹⁾.

れている。Ni-Cu合金では表面第一原子層にCuは正に偏析し、第2~4層ではむしろバルク濃度よりも低くなっていることがわかる (Fig. 3)。また、転位周りでは、すべり面上で部分転位のコアに格子間隔の広がる側に、Cuが偏析していることがわかる (Fig. 4)。Liが温度・圧力により、液体、FCC、BCCのいずれの相になるかを分子動力学シミュレーションした報告もある³⁰⁾。GODDARDら¹⁾はポリエチレンのシミュレーションを温度を変えて行つて、比熱のピークが現れる 400°C を境にして、低温側ではキックの数の少ないストレートな鎖になるが、高温側ではキックの多い鎖になることを示して

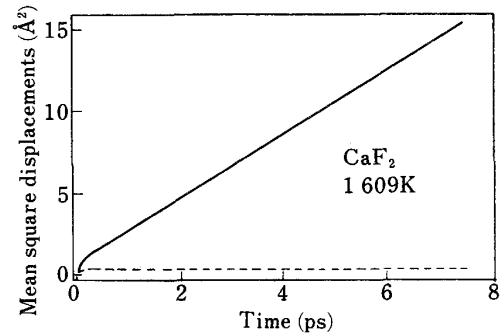


Fig. 5. Mean square displacements for cations (dashed line) and anions (solid line) for simulated CaF_2 . Diffusion coefficients can be calculated from the slopes of these lines³³⁾.

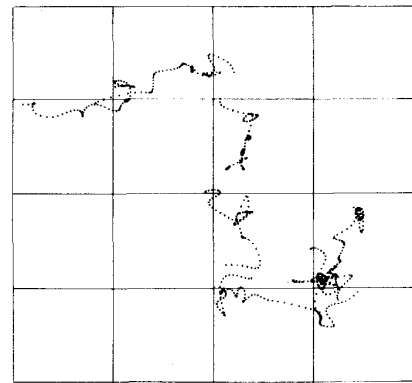


Fig. 6. Correlated trajectories associated with hopping of ions in simulated CaF_2 at 1657 K. Exposure time is 0.6 ps³³⁾.

いる。ポリエチレンのような長い鎖の構造を求めるに当たっては前半はモンテカルロ法を用いて効率的に安定構造に近づけ、後半を分子動力学法を用いて構造の変化を動的に調べている。

3.2 物性の予測

3.2.1 拡散係数

超イオン導電体 $\text{AgI}^{31)}$, $\text{CaF}^{32)33)}$ のイオンの拡散係数が計算され (Fig. 5), その拡散の機構が解明されつつある。拡散係数を D , 経過時間 t の間にイオンが移動した距離の2乗の平均を X^2 とすると、統計力学から $\overline{X^2} = 6Dt$ の関係が得られる。従つて、Fig. 5の曲線の傾きから拡散係数が求められる。図よりCaの拡散係数に比べてFの拡散係数が極めて大きいことがわかる。Fig. 6は8個のFイオンのジャンプが0.6psの間に連鎖的に起きた様子をシミュレーション中にとらえた例である。

3.2.2 粘性係数

粘性係数は平衡の分子動力学シミュレーションに基づいても計算することもできるが、実際に剪断流れをシミュレートする非平衡分子動力学法によつても調べられ

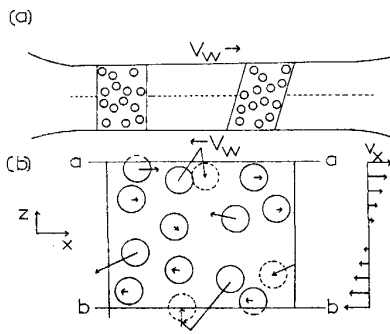


Fig. 7. (a) Microscopic visualisation of a small element containing spherical molecules being sheared by the relative motion of two boundaries moving in the opposite direction with x -velocities $\pm V_w$. (b) The transfer of this configuration with a MD scheme³⁴⁾.

ている。HEYES はそれらの幾つかについて解説している³⁴⁾。例えば Fig. 7 に示すように、 x 軸、 y 軸に垂直な境界については周期境界条件を適用し、 z 軸に垂直な境界については、基本セルを上面または下面から飛び出した粒子に対して、それぞれ $+V_w$ 、 $-V_w$ の x 方向平均速度でかつ温度 T_w でのマクスウェル分布に従う x 方向速度を与えて基本セルに戻すという操作により、 x - y 面を剪断面とする x 方向の剪断流れがシミュレートされる。この方法により計算された LENNARD-JONES 系の流体の粘性は Fig. 8 のように剪断歪み速度が 1.2~100 にかけては著しく減少する。この領域では歪み速度が増加すると剪断力が低下する関係にあるので、剪断流れは Fig. 9 に示すように局在している³⁵⁾。なお、Fig. 9 では x - z 面が剪断すべり面になっている。チタンの常温における粘度の歪み速度依存性が計算され、実験値とよ

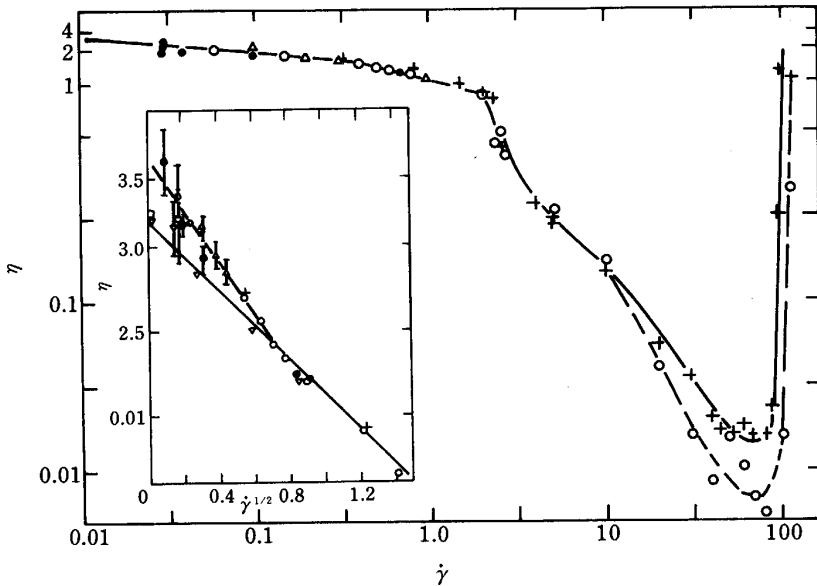


Fig. 8. Shear viscosity against shear rate on a log-log plot: solid circles, N (number of particles used in the simulation)=108; open circles, $N=256$; triangles, $N=500$; plus, $N=2048$. The insert shows the shear viscosity plotted against the square root of the shear rate. Other symbols refer to values taken from other work³⁵⁾.

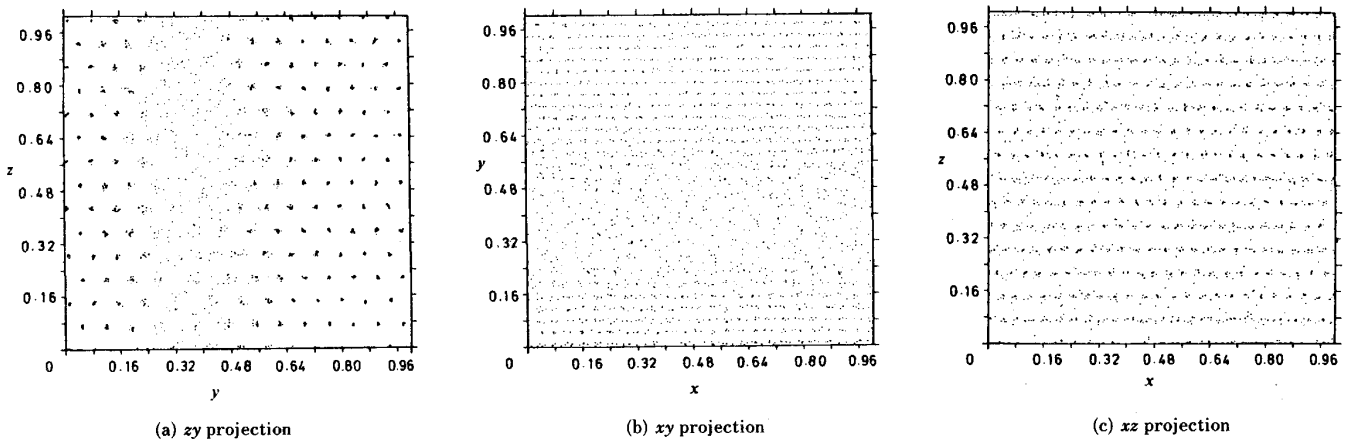


Fig. 9. Instantaneous configurations for the $N=2048$ states at density of 0.8442 and $T=0.722$. The points are the centers of the molecules. Shear rate=5. Units of density, temperature and shear rate used are normalized unites. xz plane is the shear plane³⁵⁾.

く一致している報告もある³⁶⁾.

3.2.3 自由エネルギー

自由エネルギーの計算を分子動力学法で行うに当たっては、次のいずれかを基準にとる。すなわち、低温における調和振動子近似の格子の動力学に基づいて自由エネルギーの絶対値を求めてこれを基準にするか³⁷⁾³⁸⁾、あるいは、高温においてはヘルムホルツの自由エネルギーが原子密度の一次項までのクラスター展開で近似できるので、このことを利用して計算した自由エネルギーを絶対値の基準にする³⁷⁾。そして、中間温度での自由エネルギーはコンピューター・カロリメトリーと呼ばれる方法で異なった二つの温度における自由エネルギー差、あるいは同じ温度で原子間ポテンシャルの異なる二つの系の自由エネルギー差を求めて、上述の基準値と組み合わせて算出する³⁸⁾。あるいは、下記の積分を実行して、基準値をベースに任意の温度、圧力における自由エネルギーを求める³⁷⁾。そのためにはこれらの積分を実施しうだけの分子動力学シミュレーションを温度 T 、体積 V を変えて実行し、内部エネルギー U 、圧力 P を求めておく必要がある。

$$F_1 - F_2 = - \int_2^1 U d(\ln T) \dots\dots\dots (15)$$

$$F_1 - F_2 = - \int_2^1 P d(\ln V) \dots\dots\dots (16)$$

STRAUB ら³⁷⁾ はこの方法で Na の固体、液体に対する自由エネルギーを計算し、両者を比較することにより、両相の境界を圧力-温度平面上に求めているが、実験値とよく一致している。Fig. 10 はモデル 2 元固溶体について計算された過剰自由エネルギーを示す³⁹⁾。分子動力学計算結果は熱力学的摂動理論による経験式とよく合致していることがわかる。

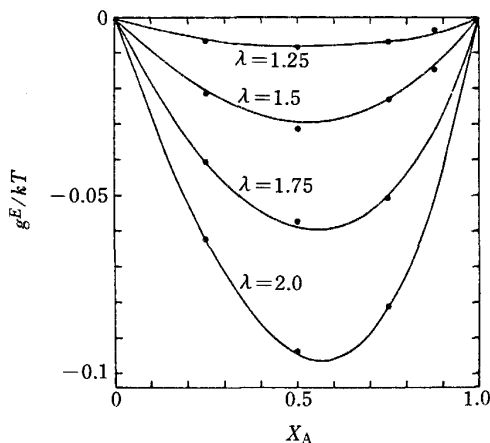


Fig. 10. Excess Gibbs free energies of binary mixtures of WCA-repulsive soft sphere³⁹⁾. Points are MD simulation results. Lines are from the empirical equation fit to the result from thermodynamic perturbation theory.

粒界を含む固相と、含まない固相の自由エネルギー差から粒界の自由エネルギーが求められている⁴⁰⁾。また、Fig. 11 に示すように(1)周期境界条件を保ちながら結晶に分断ポテンシャルを与えて分断し、(2)同様に液相を分断し、次に(3)分断された結晶と液体とを分断ポテンシャルを保ちながらくっつけ、接合面の周期境界条件をとりさり、全体の周期境界条件に改める。最後に(4)分断ポテンシャルをとりのぞくという操作を行うことにより、この全操作の前後の自由エネルギーの差を求めると、固液界面の自由エネルギーが計算される⁴¹⁾。

自由エネルギーは相平衡、化学平衡を論ずるのに不可欠であるし、界面エネルギーは相変態、析出、粒成長等の動力学の解析に不可欠であることは改めて述べるまでもないことである。

3.3 動的現象のシミュレーション

分子動力学法の利点のひとつは静的構造、静的な物性値以外に、粘性係数、拡散係数、熱伝導度等の動的物性

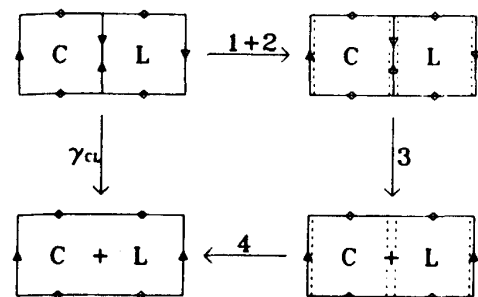


Fig. 11. Diagrammatic representation of the reversible path pursued in the evaluation of solid/liquid interface energy. C and L represent crystal and liquid, respectively. Arrows represent boundary conditions. Boxes represent a two dimensional xz slice through the systems. Dotted line represent the positions of the cleaving potentials⁴¹⁾.

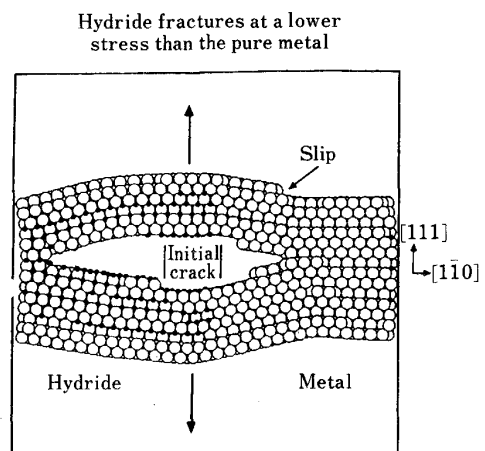


Fig. 12. Simulation of fracture in iron. Open circles show iron atoms and solid circles show hydrogen atoms⁴³⁾.

値が計算されることであるが、最大の利点は先述したように、動的現象を原子のレベルで観察できることである。

3.3.1 破壊・塑性変形

MULLINS ら⁴²⁾ は 2 体ポテンシャルを用いて鉄の脆化について、温度、水素の影響を見事にシミュレートしている。Fig. 12 は BASKES ら⁴³⁾ が Embedded atom method を用いて、Ni の水素による脆化の様子をシミュレートしたものである。BASKES らは He による Ni の脆化⁴⁴⁾、Ni 中の He 原子による転位のピンニング⁴⁴⁾、転位の運動速度の応力、時間による変化⁴⁵⁾をも解析している。今後は第三元素の影響が調べられることに興味を持たれる。金属系の他に OCHOA ら⁴⁶⁾ は SiO₂ ガラスの破壊を解析している。また石田ら⁴⁷⁾、KALONJI ら⁴⁸⁾ は粒界を含む系での塑性変形をシミュレートして粒界構造の変化を観察している。欠陥の運動のシミュレーションとしては転位の運動の他に、CoO 中の空孔⁴⁹⁾、NaCl, AgCl 中の空孔と浸入型原子との結合⁵⁰⁾、SrCl₂ 中の FRANKEL 型欠陥の移動⁵⁰⁾のシミュレーションも行われている。

3.3.2 MBE・表面吸着・表面での反応

SCHNEIDER らは MBE における気相からの結晶成長の様子を基盤温度による違いを解析し⁵¹⁾、また、元素 A の結晶基盤に元素 A, B の合金を成長させた場合の結晶成長に与える A, B 元素の大きさの違いの影響を調

べ⁵²⁾、一層ごとの成長が起きるための条件は基盤温度が高いこと、大きさの違いがある程度以下であることを示した。Fig. 13 は温度 0 K の場合の積層の計算結果を示す。おおむね稠密構造になっているが、粒界ならびに

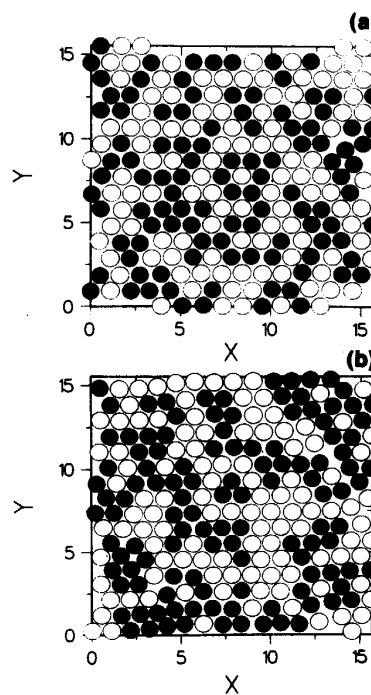


Fig. 14. Arrangement of atoms within layers with 0.9 in the size ratio of A and B molecules. (a) First deposited layer with 224 atoms. (b) Second deposited layer with 233 atoms. Particles of type A are drawn with open circles, those of type B with solid circles⁵²⁾.

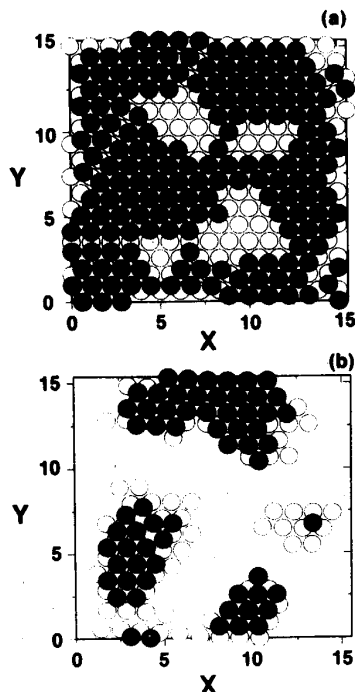


Fig. 13. Arrangement of atoms after the deposition of 680 particles at $T=0$ and a certain deposition rate. (a) Atoms in the first deposited layer on top of the substrate layer. (b) Atoms in the fifth deposited layer on top of the fourth layer. The closed-pack structures contain grain boundaries and voids⁵¹⁾.

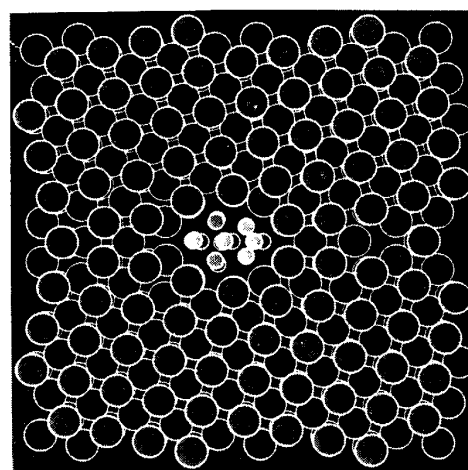


Fig. 15. Calculated geometry of a small helium cluster on a grain boundary nickel. The grain boundary is located on a horizontal plane through the center of the cluster. The larger circles are nickel atoms, shaded to show their depth. The cluster of helium atoms (small circles) is concentrated in an elongated region along the grain boundary⁴⁴⁾.

空孔が存在している。また Fig. 14 は原子半径比が 1:0.9 である 2 種の原子を積層させた場合の、基盤から第一層、第二層の積層の様子の計算結果を示している。第一層には 224 個の原子が、第二層には 233 個の原子が積層されている。

JOSHI らはグラファイト表面への O_2 の吸着を⁵³⁾、TALBOT らは N_2 の吸着をシミュレートしている⁵⁴⁾。BASKES らもプラズマと壁との干渉を対象として、水素の壁に対する衝突-反射⁵⁵⁾、離脱⁵⁶⁾の解析を行っている。ここでも、Embedded atom method が有効である。

3.3.3 凝固・核生成

Fig. 15 は Ni 中の He の析出をシミュレートしたものである。図中央の He クラスターを横ぎつて、かつ紙面に垂直な平面状に粒界があり、クラスターはこの粒界の空間が拡がった部分に集まっていることがわかる。分子動力学法の近い将来での興味ある適用は、このような変態・析出の核生成であると思われる。この場合、セルの大きさを変えて、核生成に影響のない大きさを選んで行う Super cell 近似法がとられる。次に、Fig. 16 に示すような境界条件を用いて LENNARD-JONES 粒子系の融液からの (100) 面での結晶成長がシミュレートされ、過冷度と成長速度との関係が調べられ、成長速度 v は次式に従うことが確認された⁵⁷⁾。

$$v = (a/\lambda)(3kT/m)^{1/2}f_0\{1 - e^{-\Delta\mu/kT}\} \dots (16)$$

ここで $(3kT/m)^{1/2}$: 平均熱運動速度, a : 原子間距離, λ : 液体から結晶に移るのに要する距離であり、半径 a の球内にランダムに分布した点と球中心との平均距離

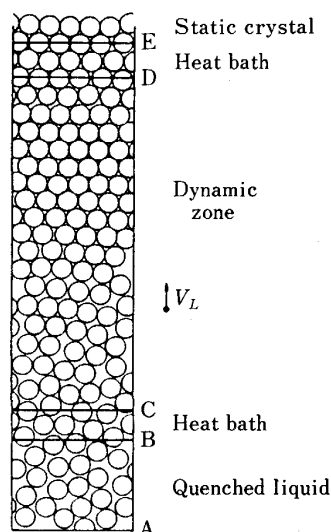


Fig. 16. Schematic diagram of the crystallization system. Quenched liquid is fed into the dynamic zone according to the crystal growth rate through the heat bath, where the molecule temperature is controlled at a desired value. Cyclic boundary conditions are used for planes parallel to the crystal growth direction⁵⁷⁾.

$0.4a$ をとる。 $\Delta\mu$: 固液自由エネルギー差, k : ボルツマン定数, T : 温度であり, $f_0=0.27$ をとると分子動力学法によるシミュレーション結果と最もよく合致した。なお Fig. 16 では上部が結晶で、下部が融液である。A~B の領域はあらかじめ 3 方位とも周期境界条件を用いて溶融状態のシミュレーションを行つて、ある時点で粒子の位置を凍結させたものである。この領域の粒子を、結晶の成長速度に応じて上部へ移動させ B~C 領域で温度を所定温度に制御した後、C~D の結晶成長シミュレーションの領域に供給している。上田らは原子間ポテンシャルが r^{-12} に比例する粒子系の固液二相共存のシミュレーションを行つて、(100) 界面での凝固の進展、再溶融を観察し、界面は 4~5 層からなることを見出した⁵⁸⁾。また、BROUGHTON らは同様に三体ポテンシャルを用いて Si の (111) 固液界面の急冷凝固を行つて界面が非常にシャープであることを示した⁵⁹⁾。また、熱パルスを与えて溶融させた場合は (111) 界面は非常にシャープであるが、(100) 界面はブロードであることを観察している (Fig. 17)⁶⁰⁾。図中、左右の白い領域は気相を示す。中央左側の粒子のトラジェクトリーが乱れている領域は液相であり、中央右側の粒子が規則正しく並んでいる領域は固相である。また、固相の右端のトラジェクトリーが乱れている部分は固体表面に対応する。さらに、分子動力学法でシミュレートした急冷の際の熱伝導は、熱伝導の拡散方程式を解いた結果とよく一致している⁵⁹⁾。熱伝導の拡散方程式は既によく知られているが、このような現象論的モデル化が、分子動力学シミュレーションによつて求められてくるのではないかと期待できる。

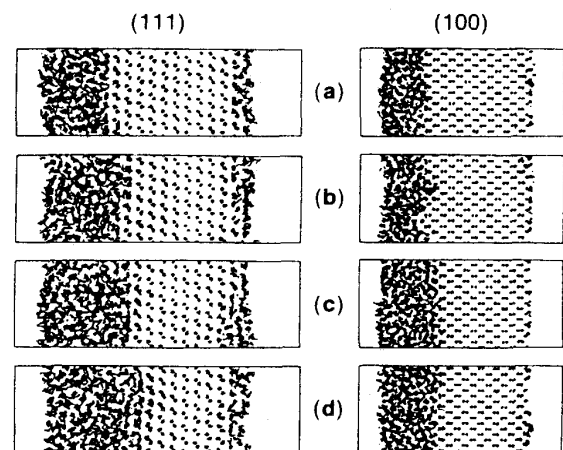


Fig. 17. Trajectory plots of thin slice through (111) and (100) systems covering elapsed time ranges of (a) $(15-20) \times 10^3 \Delta t$, (b) $(25-30) \times 10^3 \Delta t$, (c) $(45-50) \times 10^3 \Delta t$ and (d) $(95-100) \times 10^3 \Delta t$ ⁶⁰⁾. In each figure, four regions are shown, including two white-look regions in both sides. These correspond to vapor, liquid, solid and vapor phases, respectively, from left to right.

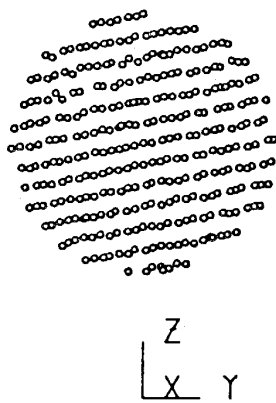


Fig. 18. Projection of all particles onto the y - z plane after solidification at slow cooling rate⁶³⁾.

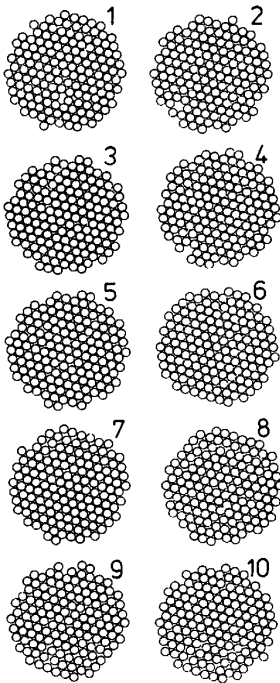


Fig. 19. Atomic configuration in each of ten layers in the system described in Fig. 18⁶³⁾.

Nose らは LENNARD-JONES 粒子系の融体を冷却速度を変化させて固化させ、冷却速度がある一定値以下であると結晶化するのに対して、一定値以上であると非晶質となること、この非晶質を焼鈍すると、固化の際の冷却速度により、焼鈍中の結晶化速度が複雑に変化することを観察している^{61)~63)}。Fig. 18 は結晶化した場合の結晶構造を x 方向から見たものを示す。Fig. 19 は Fig. 18 の各層の原子構造を各層に垂直方向から見たものを示す。また、Fig. 20 は過冷融体からの結晶の核形成・成長の様子を示すものであり、54 K に冷却されてから後の経過時間ステップ数を各図の左肩に示してある。1 タイムステップは 5×10^{-15} s である。

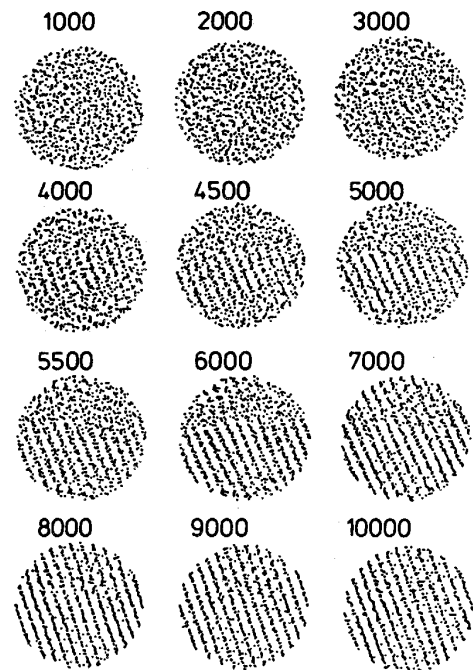


Fig. 20. Nucleation and growth of crystal phase in undercooled liquid. Figures show projections of particles onto the xy plane at various time steps elapsed after the system is cooled to 54 K. One time step is 5 femtoseconds.

4. あとがき

以上に分子動力学法の手法、応用例について最近の動向を材料科学・工学への適用の観点から関係深い事柄について述べたつもりであるが、何分、筆者は分子動力学法に携わつて日も浅いので、誤解を与える不十分な記述があるかもしれない。その点はどうか御容赦いただきたい。しかしながら、こういった手法が、材料科学・工学の分野に普及し、活用されるポテンシャルを十分に持っていることだけは確かである。Fig. 1 に示したように分子動力学シミュレーションは量子力学的解析から現象論的モデル解析を結ぶステップであるが、その結び方には以上に述べたように二つの側面がある。その一つは現象論的モデル化がすでに完成されている場合に、そのモデルの中に含まれる物理定数を分子動力学シミュレーションのデータを用いて統計力学等に基づいて計算する側面である。もう一つは、原子レベルで現象を観察することにより、現象論的モデル作りをすること、すなわち、現象の機構解明を行うことにある。現在の原子間ポテンシャルの精度から見れば、物理定数を計算することよりも、後者において分子動力学法は大いにその威力を発揮することと思われる。

次に、計算物理・化学を効率的に応用していく上には、研究成果の相互活用が大切である。すでに、アメリカの量子化学学会では QCPE (Quantum Chemistry Program

Exchange) という機構がインディアナ大学に設置され、分子軌道計算のコンピューター・プログラムが登録されている。この機構を通じて、プログラム開発者のオリジナリティーを尊重する条件で、誰でもこのプログラムを借り受けることができるので、プログラム開発に重複した時間を費やす代わりに、さらに一步先の研究に時間を振り向けることができる。分子動力学計算、モンテカルロ計算等のプログラムについては、英国では CCP-5 (Collaborative Computational Project No. 5) が組織され、やはり計算機プログラムは登録され、リバプール近郊の Daresbury Laboratory (SERC) に管理されている⁶⁴⁾⁶⁵⁾。こちらの場合のユーザーは大学、公的研究機関に限られるようである。また、U. K. Atomic Energy Authority の Harwell 研究所には原子間ポテンシャルのデータが集まるようになっており、そこからは原子間ポテンシャルのハンドブックが発行されている^{66)~68)}。日本においてもこのような機構が整備されてゆくことが望まれる。

文 献

- 1) W. A. GODDARD, III: 私信
- 2) M. KIMURA and F. YONEZAWA: *Topological Disorder in Condensed Matter* (1983), p. 80 [Springer-Verlag]
- 3) 三上益弘: 私信
- 4) F. F. ABRAHAM: *Advanced in Physics*, **35** (1986), p. 1
- 5) J. Q. BROUGHTON, G. H. GILMER and J. D. WEEKS: *J. Chem. Phys.*, **75** (1981), p. 5128
- 6) H. C. ANDERSEN: *J. Chem. Phys.*, **72** (1980), p. 2384
- 7) D. J. EVANS and G. P. MORRIS: *Chem. Phys.*, **77** (1983), p. 63
- 8) M. PARRINELLO and A. RAHMAN: *J. Appl. Phys.*, **52** (1981), p. 7182
- 9) S. NOSE: *Molecular Physics*, **52** (1984), p. 255
- 10) F. F. ABRAHAM: *J. Phys. Chem.*, **90** (1986), p. 203
- 11) P. P. EWALD: *Ann. Phys.*, **64** (1921), p. 253
- 12) 安井 至, 井上博之: *生産研究*, **38** (1986), p. 355
- 13) M. WOJCIK and E. CLEMENTI: *J. Chem. Phys.*, **85** (1986), p. 3544
- 14) M. J. SANDERS, M. LESLIE and C. R. A. CATLOW: *J. Chem. Soc.* (1984), p. 1271
- 15) M. WOJCIK and E. CLEMENTI: *J. Chem. Phys.*, **84** (1986), p. 5970
- 16) F. H. STILLINGER and T. A. WEBER: *Phys. Rev. B*, **31** (1985), p. 5262
- 17) M. S. DAW and M. I. BASKES: *Phys. Rev. B*, **29** (1984), p. 6443
- 18) S. M. FOILES, M. I. BASKES and M. S. DAW: *Phys. Rev. B*, **33** (1986), p. 7983
- 19) S. M. FOILES: *Phys. Rev. B*, **33** (1985), p. 3409
- 20) 河村和孝, 岡田 勲: *日本金属学会会報*, **16** (1977), p. 843
- 21) 岡田 勲: *日本金属学会会報*, **23** (1984), p. 600
- 22) J. LAAKKONEN and R. M. NIEMINEN: *J. Non-Crystalline Solids*, **75** (1985), p. 237
- 23) M. H. GRABOW and H. C. ANDERSEN: *J. Non-Crystalline Solids*, **75** (1985), p. 225
- 24) M. C. PAYNE, R. D. BRISTOWE and J. D. JOANNPOULOS: *Phys. Rev. Lett.*, **30** (1987), p. 1348
- 25) S. M. FOILES and M. S. DAW: *J. Mater. Res.*, **2** (1987) 1, p. 5
- 26) S. M. FOILES: *Proc. Mater. Res. Soc. Meet.*, Boston (1986), 発行予定
- 27) S. M. FOILES: *Phys. Rev. B*, **32** (1985), p. 7685
- 28) S. M. FOILES: *Proc. Mater. Res. Soc. Meet.*, Boston (1986), 発行予定
- 29) S. M. FOILES: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **63** (1985), p. 61
- 30) A. B. WALKER, W. SMITH and J. E. INGLESFIELD: *J. Phys. F.*, **16** (1986), p. L35
- 31) 上田 顕, 金子 豊: *日本物理学会誌*, **40** (1985), p. 866
- 32) P. A. CHEESEMAN and C. A. ANGELL: *Solid State Ionics*, **5** (1981), p. 597
- 33) M. J. GILLAN: *Physica*, **131B** (1985), p. 157
- 34) D. M. HEYES: *Physica*, **131B** (1985), p. 217
- 35) D. M. HEYES: *J. Chem. Soc.*, **82** (1986), p. 1365
- 36) A. D. SIMMONS and P. T. CUMMINGS: *Chem. Phys. Lett.*, **129** (1986), p. 92
- 37) G. K. STRAUB: *Computer Simulation in Materials Science* (1988), p. 79 [ASM International]
- 38) P. DEYMIER and G. KALONJI: *J. Chem. Phys.*, **85** (1986), p. 2937
- 39) J. M. HAILE: *Fluid Phase Equilibria*, **26** (1986), p. 103
- 40) P. DEYMIER and G. KALONJI: *Proc. JIMIS-4, Suppl. Trans. JIM* (1986), p. 171
- 41) J. Q. BROUGHTON and G. H. GILMER: *J. Chem. Phys.*, **84** (1986), p. 5759
- 42) M. MULLINS: *Acta Metall.*, **32** (1984), p. 381
- 43) M. I. BASKES and M. S. DAW: *Computer Simulation in Materials Science* (1988), p. 137 [ASM International]
- 44) M. I. BASKES: *Sandia Report*, SAND 86-8816 (1986) [Sandia National Laboratory, U. S. A.]
- 45) M. S. DAW and M. I. BASKES: *Sandia Report*, SAND 86-8863 (1986) [Sandia National Laboratory, U. S. A.]
- 46) R. OCHOA and J. H. SIMMONS: *J. Non-Crystalline Solids*, **75** (1985), p. 413
- 47) Y. ISHIDA, M. MORI and M. HASHIMOTO: *Surf. Sci.*, **144** (1984), p. 253
- 48) P. DEYMIER and G. KALONJI: *Scr. Metall.*, **20** (1986), p. 13
- 49) M. J. GILLAN, J. H. HARDING and R. J. TARENTO: *AERE M3494* (1985) [Harwell Laboratory, U. K.]
- 50) J. MOSCINSKI and P. W. M. JACOBS: *Physica*, **131B** (1985), p. 175
- 51) M. SCHNEIDER, A. RAHMAN and I. K. SCHULLER: *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985), p. 604
- 52) M. SCHNEIDER, A. RAHMAN and I. K. SCHULLER: *Phys. Rev. B*, **34** (1986), p. 1802
- 53) Y. P. JOSHI and D. J. TILDESLEY: *Surf. Sci.*, **166** (1986), p. 169
- 54) J. TALBOT, D. J. TILDESLEY and W. A. STEELE: *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **80** (1985), p. 91
- 55) M. I. BASKES: *J. Nuclear Mater.*, **128 & 129** (1984), p. 676
- 56) M. I. BASKES, S. M. FOILES and C. F. MELIUS: *Sandia Report*, SAND 86-8767 (1986) [Sandia National Laboratories, U. S. A.]
- 57) J. Q. BROUGHTON, G. H. GILMER and K. A. JACKSON: *Phys. Rev. Lett.*, **49** (1982), p. 1496
- 58) A. UEDA, J. TAKADA and Y. HIWATARI: *J. Phys. Soc. Japan*, **50** (1981), p. 307
- 59) J. Q. BROUGHTON: *J. Cryst. Growth*, **75** (1986), p. 613
- 60) F. F. ABRAHAM and J. Q. BROUGHTON: *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986), p. 734

-
- 61) S. NOSE and F. YONEZAWA: *Solid State Commun.*, **56** (1985), p. 1005
- 62) S. NOSE and F. YONEZAWA: 同上, p. 1009
- 63) S. NOSE and F. YONEZAWA: *J. Chem. Phys.*, **84** (1986), p. 1803
- 64) 片岡洋右: 京都大学大型計算機センタ広報, **19** (1986), p. 26
- 65) *Information Quarterly for Computer Simulation of Condensed Phase*, ed. by W. SMITH (1986) 23, p. 8 [Daresbury Laboratory, U. K.]
- 66) A. M. STONEHAM: *Handbook of Interatomic Potentials, Vol. 1 Ionic Crystals* (1981) [Harwell Laboratory, U. K.]
- 67) A. M. STONEHAM and R. TAYLOR: *Handbook of Interatomic Potentials, Vol. 2 Metals* (1981) [Harwell Laboratory, U. K.]
- 68) V. J. B. TORRES and A. M. STONEHAM: *Handbook of Interatomic Potentials, Vol. 3 Semiconductors* (1985) [Harwell Laboratory, U. K.]
-