

# 分子動力学法による石英の熱膨張係数の計算

名古屋大学工学研究科

徐庸碩

東京工業大学理工学研究科

河村雄行

名古屋大学工学研究科 正会員

市川康明

**Abstract:** We describe the calculation of thermal expansion coefficient of  $\alpha$ -quartz using a molecular dynamics simulation method. Interatomic potentials are important for the MD calculation, and we used a generalized potential function [1]. The coefficient is calculated using a differential operation of the temperature dependence of the lattice constant obtained from the NPT ensemble molecular dynamics simulation. Reasonable agreement is found between the analytical results and measured data.

## 1 序論

物性科学における基本的考えは、研究対象としての物質のマクロな性質、変化を原子、分子、イオン、電子等の構成粒子の挙動に基づいて理解しようとするものである。しかしながら、鉱物などは粒子間が複雑に相互作用する多体問題であり、温度、圧力、時間とともに変化するので解析的に解を得ることはそれほど簡単ではない。最近、計算機の発展に伴い、分子シミュレーション手法の一つである分子動力学法 (MD 法) が物性科学研究に活発に活用されるようになった。この手法は原子またはイオン間相互作用に基づき、各粒子について運動方程式を数値積分して時々刻々の各粒子の位置と速度を求め、統計力学を用いて各種の物性値を計算するものである。また、この手法を用いることにより、系の温度、圧力、原子間相互作用などの諸条件を任意に選ぶことができ、実験的に実現することが困難な極限状態 (例えば、超高温、超低温あるいは超高压など) を計算機の中で再現し、各種の物性値を求めることができる。

本研究ではこのような背景をもとに、分子動力学法 (MD 法) による  $\alpha$ -石英の熱膨張係数を算出する過程を取り上げる。原子間相互作用は部分イオン性 2 体中心力ポテンシャルモデル [1] を用い、温度、圧力一定の条件 (NPT アンサンブル) 下でシミュレーションを行った。これらの解析結果を実験値と比較し、適用限界を検討する。

## 2. 分子動力学法

### 2.1. 概要

分子動力学法とは、ニュートンの運動方程式に従う  $N$  個の粒子からなる仮想的な系を考え、その運動方程式を数値積分して時々刻々の全粒子の位置と速度を求め、これを解析して所要の量を計算し、系のマクロな性質、または系の起こす現象の特徴を調べるものである。

---

Title: Calculation of the thermal expansion coefficient of quartz using molecular dynamics simulation

Authors: Yong-Seok SEO, Yasuaki ICHIKAWA and Katsuyuki KAWAMURA\*

Address: Dept. of Geotechnical and Environmental Engineering, Nagoya University, JAPAN

Tel: +81-52-789-3830; e-mail: seo@genv.nagoya-u.ac.jp

Address: \*Dept. of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology, JAPAN

他の粒子から力を受けながら動く粒子の質量を  $m_i$ 、ある時刻  $t$  における粒子  $i$  の位置ベクトルを  $r_i$ 、粒子  $i$  の受ける力を  $F_i$  とすれば、物体の運動は次式のように表される。

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i \quad (1)$$

この運動方程式は一般的には解くことができないため、差分法で近似し時間微分を表現することによって多粒子系において位置  $r$  や速度  $v$ 、加速度  $a$  を求める。ここでは Verlet の方法を用いる。

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{F_i(t)}{m_i} \quad (2)$$

$$v_i(t) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3)$$

これにより時刻  $t - \Delta t, t + \Delta t$  の粒子座標を用いて、時刻  $t$  における速度を計算するので、座標と速度とは  $\Delta t$  だけ時間のずれが伴う。従って離散時刻  $n\Delta t (n = 1, 2, 3, \dots)$  における粒子の位置と速度の値が求まる。

## 2.2. 原子間相互作用

本研究では原子間相互作用に部分イオン性 2 体中心力ポテンシャルモデル [1] を使い、パラメータは常温の結晶構造を安定に保持するように分子動力学計算による試行錯誤により決定された。ここで (4) 式の第 1 項は Coulomb 項、第 2 項は近接反発作用項、第 3 項は双極子・双極子相互作用項 (van der Waals 項、または、電気 4 重極ポテンシャル項)、第 4 項は分子間力・共有結合ポテンシャル項 (Morse 項) である。

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_0 (b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + D_{ij} \left[ \exp\{-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)\} - 2 \exp\{-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)\} \right] \quad (4)$$

$U_{ij}(r_{ij})$ : 位置  $r_i$  と  $r_j$  にある粒子間に作用するポテンシャル

$(r_{ij} = |r_i - r_j|, r_{ij}^*$ : 真空下にある粒子間にイオンの平衡距離)

$z_i, z_j$ :  $i$  番目と  $j$  番目の粒子のイオン価 ( $e$ : 電気素量)

$f_0$ : 単位を整合させるための物質定数:  $f_0 = 1 [\text{kcal}/(\text{mol} \text{ \AA})]$

$a, b, c$ : 材料定数。常温下で格子定数を安定的に維持するように決められる。

$D_{ij}$ : ポテンシャル関数の深さ  $[\text{kcal}/\text{mol}]$

$\beta_{ij}$ : 形状を決める定数  $[1/\text{ \AA}]$

表 1 に  $\alpha$ -石英の材料定数を示す。ただし、 $w(\text{g}/\text{mol})$  は原子量である。

表 1.  $\alpha$ -石英 ( $\text{SiO}_2$ ) の材料定数

	$w$	$z(e)$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	Morse 項	$D_{ij}$ (kcal/mol)	$\beta$ (1/Å)	$r^*$ (Å)
O	16.00	-1.200	1.926	0.160	20.00				
Si	28.09	2.400	0.945	0.090	0.000	Si-O	74.0	2.00	1.51

## 2.3. 温度と圧力の制御

温度は粒子の質量  $m_i$  と速度  $v_i$  を用いて、粒子の運動エネルギー  $E_k$  から計算され、運動エネルギーは、次式のように表される。

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (5)$$

また、温度  $T$  は、粒子速度  $v_i$  を用いて次式のように表される。

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 = \frac{\sum_i m_i v_i^2}{3Nk_B} \quad (6)$$

したがって、温度の制御は、次式のようになり、

$$v'_i = \left( \frac{T_{set}}{T} \right)^{\frac{1}{2}} v_i \quad (7)$$

設定温度 ( $T_{set}$ ) と各ステップにおける温度 ( $T$ ) の比の平方根を係数として、各粒子の速度を一律に増減することより行われる。

古典的に粒子間の相互作用があるとき圧力の計算には、ビリアル定理により次式が使える。

$$P = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j} (-F_{ij}) \cdot r_{ij} \right\rangle, \quad (8)$$

ここで  $k_B$  ボルツマン定数、 $F_{ij}$  は距離  $r_{ij}$  を持つ粒子  $i$  と  $j$  間に働く力である。応力テンソルは

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left( Nk_B T_{\alpha\beta} - \left\langle \sum_{i < j} F_{\alpha}^{ij} \cdot r_{\beta}^{ij} \right\rangle \right), \quad (9)$$

で表現できる。ここで  $\alpha, \beta$  はデカルト座標の各方向で総和規約に従う。また、温度テンソル  $T_{\alpha\beta}$  はいかのようである。

$$T_{\alpha\beta} = \frac{\sum_i m_i v_{i\alpha} v_{i\beta}}{Nk_B}. \quad (10)$$

### 3. 考察および結論

本計算で用いられる  $\alpha$ -石英の初期構造は Wright ら [2] による観測構造データから与えられた。結晶構造を再現する格子定数は  $a, b=4.913 \text{ \AA}, c=5.405 \text{ \AA}, \gamma = 120^\circ$  である。基本セルは 100 個の単位セル ( $5a \times 5b \times 4c$ ) から構成されている。計算に用いられる時間刻みは  $2.0 \text{ fs} (2 \times 10^{-15} \text{ sec})$ 、また 3 次元周期的境界条件が適用されている。

初期構造から 300K 温度における結晶構造を求めるため、NPT アンサンブル下で 20000 step の初期緩和を行った。格子定数の温度に対する変化は、ある設定温度において基本セルを体積変動させることによって調べられる。各温度における計算は NPT アンサンブル下で初期緩和 5000 step の後、20000 step 行い、そのアンサンブル平均から格子定数を求めた。熱膨張係数  $\alpha$  は  $a$ -軸については次のように計算される。

$$\alpha = \frac{1}{a_{[273.15K]}} \left[ \frac{da}{dT} \right]_{p=\text{constant}} \quad (11)$$

NPT アンサンブル計算から得られた石英の  $a$  軸、 $c$  軸、体積などの格子定数の変化を図 1、2 に示す。Ackermann ら [3] による実験結果と MD 計算値が 773K まではよく一致していることが分かる。しかしながら、773K からは  $\alpha$ -石英から  $\beta$ -石英へと相転移する区間であるため、相転移の現象の傾向は見られるものの、二つの値の間に差が見られる。

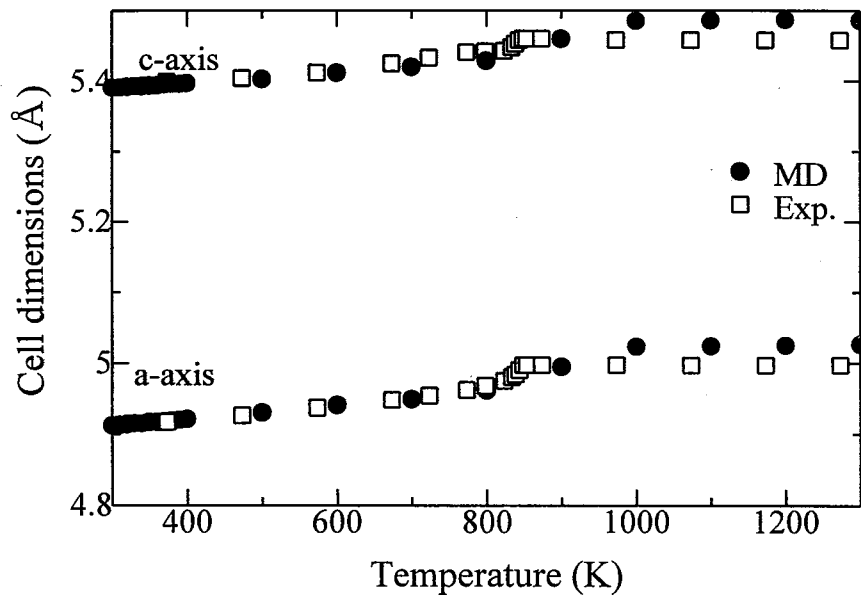


図 1. 石英の温度による格子定数の変化

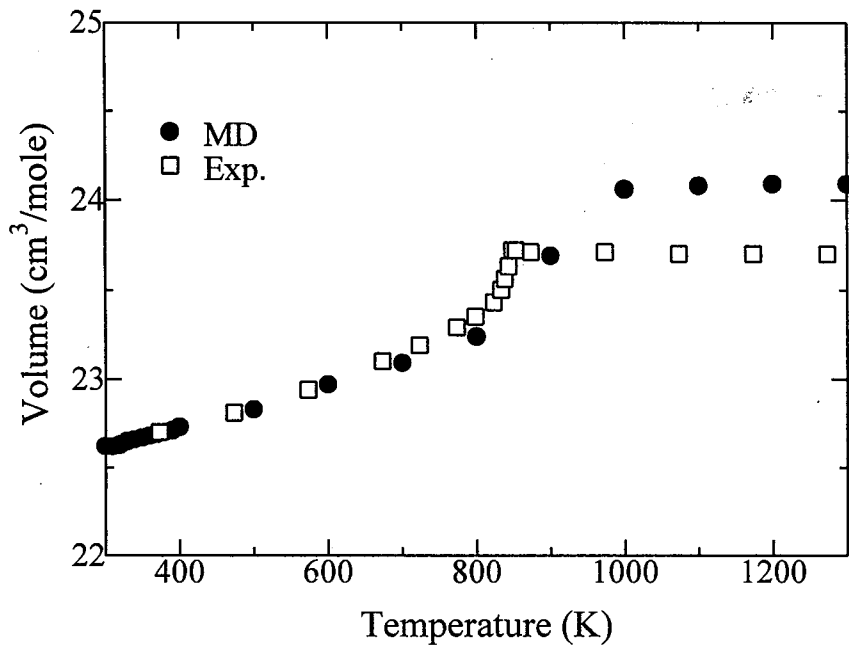


図 2. 石英の温度による体積の変化

参考文献

1. K. Kawamura, Molecular Dynamics Simulations (ed. by F. Yonezawa), Springer, Tokyo (1992).
2. A. F. Wright and M. S. Lehmann, J. Solid State Chemistry, vol.36 (1981) 371.
3. R. J. Ackermann, Thermal Expansion and the High-Low Transformation in Quartz, J. Appl. Cryst., Vol.7 (1974) 461.