

珪酸塩融液の分子動力学シミュレーションにおける アーティファクトの研究

○則竹 史哉^{1,2}

¹ 東京工業大学 物質理工学院 (〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

² 理化学研究所 (〒351-0198 和光市広沢 2-1)

【緒言】

珪酸塩融液は SiO_4 四面体を基本ユニットとして、頂点の酸素を他の四面体と共有したネットワークを形成しており、そしてアルカリ金属イオンなどがそのネットワークを切断し修飾している不完全ネットワーク構造であると考えられている [1]。このような複雑液体に対して、その構造と物性の関係の特徴づけようとしたときに有効な手段となるのが、ユニットセル中の全原子の軌跡を得ることができる分子動力学法であると言える。しかしながら分子動力学法を用いて珪酸塩融液を研究しようとした際には、そのネットワーク構造の単位の大ささ、またダイナミクスの遅さなどから、コンピューターの中で珪酸塩融液を再現しようとするとしてもアーティファクトの存在に悩まされることになる [2, 3]。特に密度汎関数法を用いた Born-Oppenheimer もしくは Car-Parrinello 分子動力学法は結合の交換の際のポテンシャルを非経験的な表式から表わすことができるが、電子状態を取り扱っているために、ユニットセルのサイズ (粒子数) にも、計算時間にも大きな制限がかかる。本研究では古典分子動力学法を用いて、珪酸塩融液の分子動力学シミュレーションを行う際に(1)必要最低限の粒子数はいくつであるか(2)必要最低限の計算時間はどれくらいであるかを単純な準二成分系である $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 液体で明らかにした。

【方法】

分子動力学計算には MXDORTO[4]を用い、ポテンシャルモデルは[5]を用いた。MXDORTOにおいて、運動方程式は Verlet アルゴリズムで解かれ、クーロン力は Ewald 法で計算される。計算の対象は $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 液体 ($n = 1, 2, 3, 4$) としており、粒子数を 500, 1000, 2000, 4000, 8000, 12000, 20000 の 7 条件でサイズ効果の検証し、また運動方程式の積分時間を 8000 原子系に対して 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 fs でその依存性を検証し、物性を得るための Production-Run の時間を 125, 250, 500, 750, 1000 ps で検証した。この際の温度条件は一律 1873 K としてあるが、積分時間の効果を確認する際には 2400, 3000 K でも計算を行った。アンサンブルは NPT としており、圧力は 0.1 MPa で計算をおこなっており圧力・温度ともにスケールリング法で制御している。

【結果】

一連の計算で分かった 4 点を以下に列挙する。(1)ランダムな配置からエンタルピーが一定の値に落ち着くまでの時間は組成依存性があり SiO_2 成分が少ないほど短い時間で緩和が終わる。具体的には 1873K において $n = 1$ では 100 ps でよいが、 $n = 4$ では 1.5 ns ほどの時間が緩和に必要である。(2)サイズ効果は SiO_2 成分が少ないほど小さい。 $n = 1$ においてはおよそ 4000 原子ほどあれば酸素の自己拡散係数は一定値に収束するが、 $n = 4$ においては 8000 原子で収束する。(3) 3000 K までの温度であれば、運動方程式の積分時間を 2.0 fs にしても自己拡散係数・密度を見ている限りでは問題がないようだ。(4)Ballistic Regime を除いて計算しているにも関わらず、自己拡散係数は Production Run の長さに依存している。Production Run の長さが 500 ps に到達するまでは酸素の自己拡散係数は低下を続け、それ以降は一定値に収束する。

参考文献

[1] Waseda & Toguri (1977), Trans. Iron Steel Inst. Jpn. [2] Horbach et al. (1999) PRE [3] Zhang et al. (2004) J. Phys. Cond. Mat. [4] Sakuma and Kawamura (2009) GCA [5] Noritake et al. (2012) J. Non-Cryst. Sol.