

第2部 構造のシミュレーション

Simulation of structure

物質あるいは材料の特性は構造によって決まります。物質の構造を実験的に決める方法としては、

(i) X線回折

(ii) 電子顕微鏡, 電子回折

が代表的ですが、いずれにしても少し大掛かりな装置が必要になります。パソコンで構造のシミュレーションができれば、役に立ちます。

物質の化学組成がわかっている場合に、最も安定な分子構造あるいは結晶構造は一義的に決まります。絶対零度では、もっともエネルギーの低い構造が安定な構造です。同じ化学組成で（実際には）安定な構造が2種類以上存在する場合もありえますが、逆にそのすべてを推定することも原理的には可能です。常温常圧で用いられる材料は、絶対零度で安定な構造と同じだったり、近い構造をとることが普通です。高温での構造やダイナミクスなどはモンテカルロシミュレーションや分子動力学計算という方法で計算されますが、これらについては後で扱うことにします。まず手始めに、主に無機化合物を対象として、化学組成がわかっているときに、熱力学的に（絶対零度で）安定な結晶構造を推定する方法を中心に扱います。

5. 原子の間に働く力 (1) –原子間ポテンシャル–

Interatomic forces (1) - interatomic potential -

5-1 ペアポテンシャル

Pair potential

物質は結合エネルギーにより安定化して特定の構造をとります。全体のエネルギーは個々の原子の間の結合エネルギーの和として表されます。

原子の間に働く力のもっとも単純なモデルが「ペアポテンシャル pair potential」です。ペアポテンシャルは、2つの原子の間の距離だけに依存するポテンシャル関数で、原子間距離 r の関数、 $V_2(r)$ と表されます（2という添字を付けているのは、2体ポテンシャルという意味をはっきりさせるためです）。本当は、原子の間に働くポテンシャルのすべて

がペアポテンシャルで表されるわけではないということに注意する必要がありますが、それでも実際上かなり役に立つモデルです。

ペアポテンシャルを使うことを前提とすれば、結晶全体のエネルギー Φ_P は、すべての原子ペアの間に働くポテンシャルの和で表されると考えます。つまり、全部で N 個の原子がある場合、結晶全体のエネルギーが

$$\Phi_P = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N V_2(r_{ij})$$

と表されるとします。ここで、 r_{ij} は i 番目の原子と j 番目の原子の間の距離を意味します。

ペアポテンシャルのモデルは、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、酸化物などのイオン結合をする無機化合物の原子間相互作用をよく再現できます（逆に純金属や合金、共有結合性結晶、有機化合物などでは単純にペアポテンシャルで構造の推定をするのが難しい場合もあります）。

分子性結晶などでは、分子の形を決める相互作用は分子内原子間のペアポテンシャルで単純には表されないことが多いのですが、分子の形そのものを固定して考えれば、分子の間に働く力を、分子を構成する原子の間のペアポテンシャルの和として計算すれば良い例が多いことも良く知られています。

ここでは代表的なペアポテンシャルであるレナード・ジョーンズ Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルとボルン・マイヤ・ハギンス Born-Mayer-Huggins (BMH) ポテンシャルとを紹介します。実際の構造シミュレーションや分子動力学計算では BMH ポテンシャルが使われることが多いようです。

5-2 レナード・ジョーンズ ポテンシャル Lennard-Jones potential

原子の間には引力と反発力（斥力）がはたらくので、隣り合う原子はこれらがちょうど釣り合う位置をとろうとして、原子の種類によって大体決まった間隔をとります。引力の原因には

共有結合、金属結合

イオン結合（静電クーロン力、電荷が異符号の場合）

ファンデルワールス力

があります。反発力（斥力）の原因には

静電クーロン力（電荷が同符号の場合）

交換斥力（やや難しいが、別のものが同時に同じ場所にいられないこと）

があります。

原子間に働く力の強さ f とポテンシャル $V_2(r)$ の間には,

$$f = \frac{dV_2(r)}{dr}$$

の関係があります。

レナード-ジョーンズ Lennard-Jones ポテンシャルは主にファンデルワールス力と交換斥力 (反発力) とをモデル化するもので, 以下の式で表現されます。

$$\phi_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right]$$

ポテンシャルの形は原子の種類によって異なり, この式で i, j はそれぞれ原子の種類を表します。原子の組が決まれば, σ_{ij} と ϵ_{ij} が決まります。 σ_{ij} は原子の大きさ (平均的な原子間距離: 2つの原子の半径の和) に対応するパラメータで, ϵ_{ij} は力の強さ (ポテンシャルの大きさ) を表すパラメータです。また 12 乗の項が反発力, 6乗の項が引力を表しています。イオン性結晶の場合にはクーロンポテンシャルと組み合わせて用いられます。

異種の原子が混ざっている場合, ローレンツ-ベルテロ Lorentz-Berthelot の組み合わせ法則が用いられます。

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$$

平均原子間距離には算術平均 arithmetic average, ポテンシャルの大きさには幾何平均 geometric average が用いられています。平均原子間距離に算術平均を用いるのは, 「原子半径の和をとる」と考えればわかりやすいでしょう。ポテンシャルの大きさが, それぞれの原子が持つ仮想的なポテンシャルを「かけあわせた」ものだと考えれば幾何平均を用いるのが適当だと考えられます。

5-3 ボルン・マイヤ・ハギンス ポテンシャル Born-Mayer-Huggins (BMH) ポテンシャル

ボルン-マイヤ-ハギンス Born-Mayer-Huggins (BMH) (Born-Mayer-Huggins-Tosi-Fumi) ポテンシャルはイオン結合を持つ物質に用いられる原子間ポテンシャルです。次の式に関数の形を示します。

$$\phi_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r} + A_{ij} b \exp \left[\frac{\sigma_i + \sigma_j - r}{\rho} \right] - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{D_{ij}}{r^8}$$

この式の第1項はクーロン項, 第2項は Born-Mayer 斥力項, 第3項は双極子-双極子分散項, 第4項は双極子-四重極子分散項です。 Z_i はイオンの電荷数, A_{ij} はポーリング因

子, b は反発力の大きさを表すパラメータ, σ_i はイオンの大きさを表すパラメータ, ρ はソフトネスパラメータと呼ばれます。 C_{ij} は双極子-双極子相互作用のパラメータ, D_{ij} は双極子-四重極子相互作用のパラメータです。

ポーリング因子は次式で定義されます。

$$A_{ij} = 1 + \frac{Z_i}{n_i} + \frac{Z_j}{n_j}$$

ここで n_i は最外殻の電子数です。ポーリング因子は陽イオンでは斥力を大きめに、陰イオンでは斥力を小さめにする働きがあります。

C_{ij} , D_{ij} は以下の式を使い、分極率の実験値から見積もられます。

$$C_{ij} = \frac{3\alpha_i\alpha_j E_i E_j}{2(E_i + E_j)}$$

$$D_{ij} = \frac{9C_{ij}}{4e^2} \left(\frac{\alpha_i E_i}{N_i} + \frac{\alpha_j E_j}{N_j} \right)$$

ここで N_i はイオンの全電子数, E_i は第一イオン化エネルギーであり、分極率と以下の関係を持ちます。

$$\alpha_i = \frac{N_i e^2 h^2}{m E_i^2}$$

未知数 b , ρ , σ_i は結晶の圧縮率, 膨張率などの実験値を使って決定されます。