

分子動力学法を用いた研究と教育

Research and Education by Use of the Molecular Dynamics Method

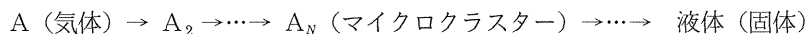
尾 崎 裕*
Yasushi Ozaki

分子動力学法とは個々の分子の運動を運動方程式にしたがって解くことにより、分子集団の温度や圧力などの巨視的な量を推定する方法である。もちろん運動方程式を解く過程で必要な膨大な計算には大型汎用計算機が必要であり、液体や固体の物性を調べる有力な方法として計算機の進歩とともに発展してきた。⁽¹⁾ 適当な大きさの箱の中に数百から数千個の分子を配置し、各分子に初期速度を与える。分子間に働く力は既に解っているものとする、以降の分子の動きは計算機で追跡していくことができる。例えば圧力を知りたいときには、その間の圧力の時間変化を調べて平均すれば求められることになる。著者らはここ数年、城西大学情報科学研究センターの大型汎用計算機、富士通 M770 を用いてマイクロクラスターの振動を分子動力学法を用いて研究してきたので、これまでに得られた結果を以下に簡単にまとめる。また、分子動力学法は文字通り分子の動きそのものを計算することになるので、結果として分子の世界を「見てきたように」表現することができ、非常に解りやすい物理化学の教材を提供する。著者は研究で用いている分子動力学法のプログラムで、理学部化学科1年次の「基礎物理化学」の教材も作成しているのでそれについても報告する。

1. マイクロクラスターと分子動力学法

マイクロクラスターとは数十～数千個の分子が分子間引力によって互いに引合うことによって集合したものである。マイクロクラスターは非常に不安定で、他の分子や容器の内壁に衝突しただけで簡単に壊れるため、これまでは研究の対象とはならなかったものである。ところが最近の分子線技術の進歩によって、実験室の真空容器中で容易に生成できるようになり、その研究が活発に行われるようになった。気体分子 A を低温にすると、まず分子 2 個の集合体ができ、さらにそれに多数の分子が付加し、マイクロクラスター A_N を形成する。これがさらに成長したものが液体（あるいは固体）であり、目に見える状態となる。

* 城西大学理学部



このようにマイクロクラスターは簡単にいうと気体と液体や固体の中間の状態であり、気体や液体にはない新しい性質をもつものとして研究されている。

マイクロクラスターはその分子間引力の違いから金属クラスター、水素結合クラスター、共有結合クラスター、分子クラスターなどに分類される。このうち分子クラスターは分子間引力が分子内の化学結合に比べてかなり弱く、分子内の化学結合を作る電子等の振舞いを無視して分子を一つのまとまった物体と考え、それらの間に分子間力が働くと考える近似が比較的よいものとなる。このような場合、マイクロクラスターのふるまいを調べるのに分子動力学法が威力を発揮する。つまり適当な分子間力を仮定し、一方でマイクロクラスター内の各分子にその温度にみあった速度を与えてやれば、以後のマイクロクラスター内の各分子の動きを計算機で追っていくことができるのである。これまで研究対象となってきた気体分子や液体、固体と比べると、マイクロクラスターにはまだ未知の部分が多いので実験だけではなかなかその性質を予想しにくい。このような点を補うものとして分子動力学法はマイクロクラスターの全体像を把握するのに大いに役立っている。

2. マイクロクラスターの振動

著者らの研究結果を述べる前に、分子動力学法で見いだされたマイクロクラスターの融解に関する特徴的な現象について簡単に紹介する。普通固体はある決まった温度で融解するのに対して、マイクロクラスターの融解はかなり異なっている。シカゴ大学の Berry らはアルゴンのマイクロクラスターの融解について分子動力学法で計算した。⁽²⁾ その結果、固体のマイクロクラスターの温度を上げていくと、ある温度からは固体状態と液体状態が時間的に混在する状態になることが解った。つまり固体のように定まった構造をもっていたマイクロクラスターが、突然液体のような流動性を示すようになり、しばらく液体になっていたものがまた固体のようにがっちりとした構造をもつようになる、というような繰り返しが起こる温度領域が見いだされた。もちろんもっと温度を上げて行くと完全に液体状態になる。このことはマイクロクラスターにおいては、普通の固体と異なり、決まった融点というものがないことを示している。

このように分子動力学法はマイクロクラスターの性質を調べる有力な方法であることが示された。ところで融解などの現象は結局のところマイクロクラスターの変形を通しておきており、変形はマイクロクラスターの特定の振動、特に集団振動が強く励起されることによると考えられる。そこで著者らはマイクロクラスター内の分子の動きを分子動力学法で解析し、マイクロクラスターの振動運動を調べた。

振動運動を解析する方法としては、分子に対して行われる基準振動解析という方法がある。しか

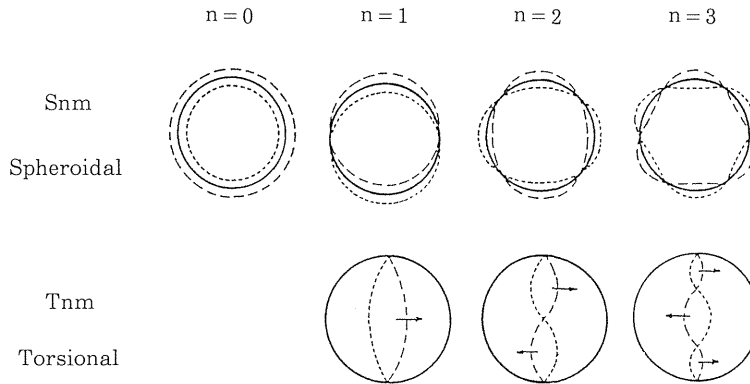


図1 球の固有振動。Snm は変形振動，Tnm はねじれ振動を表す。S1m, T1m はそれぞれ並進および回転運動に対応。

しこの方法は決まった構造を持つことを前提としているものであるため、マイクロクラスターのよ
うな弱い分子間引力でできているものには不適當である。そこで、マイクロクラスターは、水滴が
表面張力で球になるように、安定構造がほぼ球形であることに着目し、球の固有振動をもとにマイ
クロクラスターの振動を解析することを考えた。幸い球の振動は地球振動の研究と関連してよく知
られている。⁽³⁾ 図1にその固有振動のいくつかを示した。地球はその内部構造から図1のS20振動
をする場合の周期は40~50分であると計算されている。もちろん周期は全く異なっているであろ
うが、マイクロクラスターも同様の固有振動をもつはずである。またこの周期はマイクロクラ
スターを大きくなるにつれて地球の振動周期に近づくはずである。このことを調べるため、マイク
ロクラスター内の分子の速度の時間変化を分子動力学法で計算し、それが図1の振動のどのような重
なりによるものであるかを調べた。そのうち特定の振動(例えばS00)を取り出し、その時間変化
をフーリエ変換して周期を求めた。⁽⁴⁾

マイクロクラスターとしてはアルゴンのマイクロクラスター Ar_N , $N = 13, 20, 25, 30, 55$ の
計算を行った。固有振動を計算するにはマイクロクラスター中での縦波と横波の速度が必要である
が、これは固体のアルゴンの値を用いた。図1のS00振動の周期の計算結果を図2に示した。⁽⁴⁾ マ
イクロクラスターが大きくなるにつれ、つまりマイクロクラスター内のアルゴン原子数が増えるに
つれ、振動の周期は長く(つまり、エネルギー E が小さく)なっていくことがわかる。図中の破
線はマイクロクラスターが密な球であると考えたときの振動周期で、マイクロクラスターが大き
くなると(h_0 が小さくなると)分子動力学法による計算結果はこの線に近づいていく。同様の傾
向は他の振動についても見いだされた。⁽⁵⁾

このような振動周期のマイクロクラスターの大きさに対する依存性は最近 Max-Planck 研究所
の Buck らによって実験的にも見いだされた。⁽⁶⁾ 彼らはアルゴンのマイクロクラスターを作り、こ
れにヘリウム原子を衝突させて、衝突の前後での運動エネルギーの変化を調べた。エネルギー保存

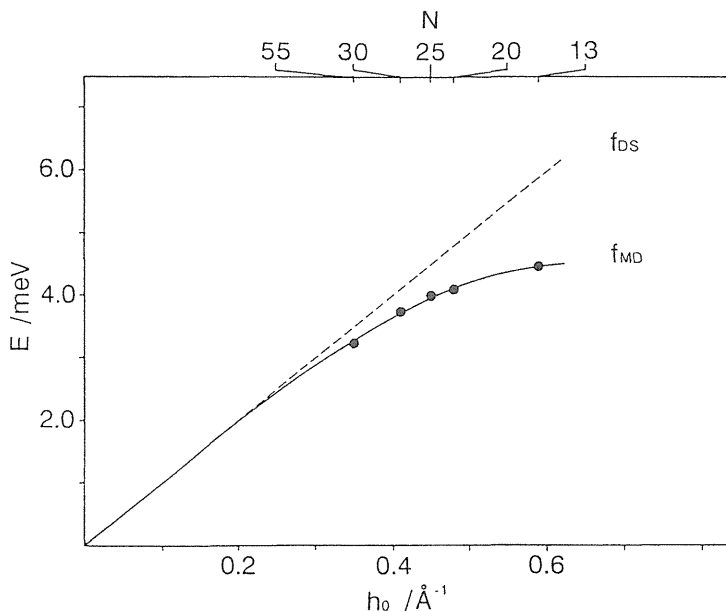


図2 アルゴンのマイクロクラスターのS00振動周期（対応する電磁波のエネルギーに換算してある）のクラスターの大きさに対する依存性。 h_0 はフォノンの波数であり、ほぼマイクロクラスターの径の逆数に比例している。 f_{MD} は分子動力学法による計算結果、 f_{DS} はマイクロクラスターが密な球であるとしたときの結果。

則より、運動エネルギーの減少した分だけマイクロクラスターの振動が励起されたことになる。マイクロクラスターの大きさをいろいろ変えて調べた結果、分子動力学法で予想されたのと同様にマイクロクラスターが大きくなるにつれて振動の周期は長くなっていった。彼らはさらに大きなマイクロクラスターではヘリウム原子の衝突によって表面振動が励起されると推定している。

マイクロクラスターを球形であるとみなしたが、実際には必ずしも球形になるとは限らない。マイクロクラスターにはほぼ同程度の安定性をもった構造が多数存在し、それらの中には球形に近いものから球形からだいぶかけはなれた構造のものまである。そこで、意図的に球形からはずれたマイクロクラスターを生成し、この振動運動の解析も行った。その結果、マイクロクラスターを球対称に振動励起すると、球形に近い場合にはS00振動のみが強く励起されるのに対して、球形からはずれてくるとS20振動も同時に励起されることが解った。⁽⁵⁾

以上のように現在は振動を解析している段階であるが、今後はさらにどのような振動がマイクロクラスターの変形を引き起こし、マイクロクラスターの融解をもたらすかを予想していきたい。最後に計算そのものについて特徴的な点を簡単に述べておく。分子動力学計算は、比較的短いプログラムであるが、プログラムの短さに比べて計算時間はかなり長くなる。情報科学センターの汎用計算機は課金されないの、この点ではかなり助かっている。また分子動力学法では計算していく途中では各分子の位置と速度が出力されるので、直接の計算出力がかなり大量になる。工夫しない

とページいっぱいにならぬように数値が書かれた数百枚のデータを前に呆然とすることになる。ここでは上に述べたようにマイクロクラスターの振動という点に注目して大量の出力データのなかから振動の解析に必要なデータのみを取り出すことにし、出力データ量を抑えるようにした。現在比較的煩わしく感じている点は、汎用計算機で計算途中で分子の動きを見ることができない点である。しかたがないので途中で汎用計算機からの出力をパーソナルコンピュータに出力し、パソコンで図示させているが、もっと簡便に分子の動きを見ることができればずっと能率的に全体の計算を進めることができる。この点は汎用機だけでは解決できないので、最近整備されてきたネットワーク等を活用していければと考えている。

3. 分子動力学法を用いた教材

以上述べてきた分子動力学法は教育にもきわめて有効である。物理化学において（おそらく化学一般においても）「物質は分子で構成されている」ということを理解することは最も重要な点のひとつである。著者は平成6年度より化学科1年次生に基礎物理化学を講義することになったので、ここで分子動力学法を活用しようと考えた。

図3に汎用計算機で計算した分子動力学法の計算結果をパーソナルコンピュータに転送し、アニメーションにしたものの画面の例を示した。図3(a)はボイル・シャルルの法則の説明に用いたものである。紙面では分子の動きをお見せできないが、図中の球がアルゴン原子を表し、これが27°Cの温度のときに立方体の容器の中を動き回り、壁面に衝突して圧力を生じる様子を示すことができた。圧力を計算すると約0.8気圧であり、図3(a)はほぼ我々の回りの空気中の分子の様子を示していることになる。この図は模式図ではなく、分子の大きさ、分子間力、速度等が分子動力学法で正

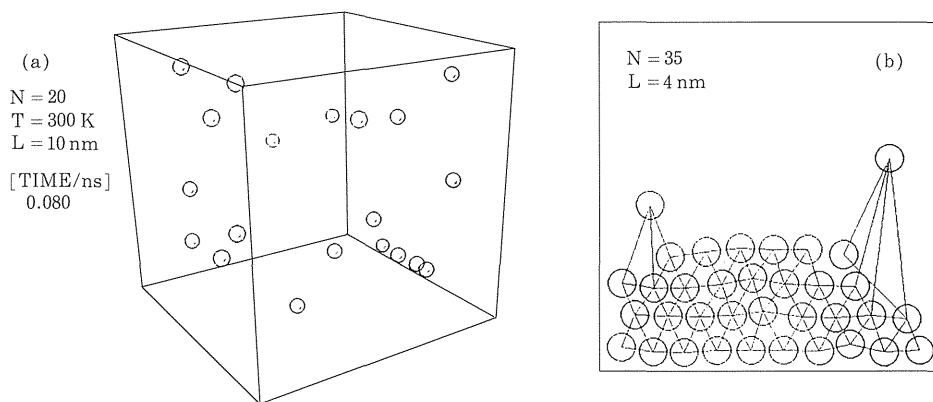


図3 (a)気体アルゴンの分子運動を示したアニメーションの1画面。(b)2次元アルゴン固体の相変化を示したアニメーションの1画面。図中のアルゴン原子間の線は初期配置の格子を示している。N: アルゴン原子数, T: 温度, L: 容器の一辺の長さ。

確に再現されていることを強調しておく。当然のことながら分子は目にみえないので、このように分子の動きをみせることによって、講義で説明するよりもずっと「物質は分子からできている」ということを理解してもらえたのではないかと思っている。図3(b)は固体が融けて液体になり、液体が蒸発して気体になる、という相変化を2次元で示したものの1画面である。残念ながら3次元で相変化を再現するのはかなり計算時間を要するので今年度は2次元で示した。この点は今後改良していきたい。しかし2次元でも図にみられるように分子が表面から飛び出す(蒸発する)様子などが再現され、それなりの効果を上げたのではないかと考えている。

このような分子運動のデモンストレーションは最近ではいろいろなところでビデオが作成されているようである。しかし、自前で計算することによって必要に応じて特定の現象を強調できるなどの利点があるので、今後も機会があれば積極的に分子動力学法を活用していきたい。

《参考文献》

- (1) 田中 實・山本良一編, 計算物理学と計算化学, 海文堂 (1988).
- (2) R.J. Hinde and R.S. Berry, *J. Chem. Phys.* **99**, 2942 (1993).
- (3) Y. Sato and T. Usami, *Geophys. Mag.* **31**, 15, 25, 49 (1962).
- (4) Y. Ozaki, M. Ichihashi and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **182**, 57 (1991); *ibid.* **188**, 555 (1992).
- (5) Y. Ozaki, Y. Shinoda, M. Ichihashi and T. Kondow, *Surf. Rev. Lett.* in press.
- (6) U. Buck and R. Krohne, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 947 (1994).