

### 炭素固体の物性と相転移

青木, 健太郎 / AOKI, Kentarou

---

(発行年 / Year)

2005-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2005-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2004 年度 修士論文

# 炭素結晶の物性と相転移

Physical properties and phase transition in carbon crystal

指導教員 片岡洋右

法政大学大学院工学研究科

物質化学専攻修士課程

03 R 2101

アオキ ケンタロウ

青木 健太郎

## 目次

1 . Abstract	01
2 . 緒言	02
3 . 理論	03
3.1 分子動力学法 (Molecular Dynamics)	03
3.2 アンサンブル	03
3.3 ポテンシャル関数	03
3.4 3体ポテンシャル	06
3.5 近距離力	06
3.6 二体相関関数、積算配位数	08
3.7 平均2乗変位	09
4 . シミュレーション方法と条件	10
4.1 シミュレーションの方法	10
4.2 シミュレーション条件	10
5 . シミュレーションの結果と考察	13
6 . 実際値との比較	28
7 . 結言	29
8 . 参考文献	29
0 . 謝辞	30

## 1 .【Abstract】

We used application program “ Materials Explorer 3.0 Professional ” for present molecular dynamics simulation. The solid phase with the diamond structure changed to the liquid state by heating. The vaporization was detected at the very high temperature. However, phase transition from the diamond to graphite was not observed.

## 2.【緒言】

炭素原子は固体でダイヤモンドの 4 配位型構造とグラファイトの 3 配位構造の外、不定形とフラーレンの 2 種の構造が知られている。また液体になったときも低密度型と高密度型が報告されている。炭素原子間の古典的分子シミュレーション用の分子間ポテンシャル関数としては、 Tersoff のポテンシャルが有名である。しかしこのポテンシャル系における相転移についての分子シミュレーションは Si と比べ炭素についての研究例は多くない。

そこでポテンシャルの特徴を明らかにし、ダイヤモンド構造を加熱して分子動力学法シミュレーションにより、炭素系の相転移の特徴を明らかにする。

### 3.【理論】

#### 3.1 分子動力学法(Molecular Dynamics)

分子動力学法とは、古典力学の運動方程式 (Newton の運動方程式) に従う多数の粒子群のモデルを数値積分で解析し、粒子一つ一つを追跡する方法である。

古典力学では、現時刻での粒子の座標、速度、力が分かれば、その後の運動は運動方程式から予測できる。液体を構成している粒子は周りの粒子から時々相互作用をうけて運動している。MD法のシミュレーションでは、粒子間の相互作用は簡単な関数で与えられ、そのような粒子群を観測することで実際の系での運動を推測できる。

#### 3.2 アンサンブル

MD では温度制御や圧力制御を行うことにより実現させる事のできる様々な統計的集合をアンサンブルという。

分子動力学法において最も簡単に実現される熱力学的アンサンブルはミクロカノニカルアンサンブルです。これは、与えられた原子・分子系が決まった粒子数を持ち、各原子の受ける相互作用が粒子間の相互作用に限られるためです。すなわちシミュレーション対象となる原子・分子系は閉じた系になっている。

今回の実験では、粒子数が一定で温度と圧力は指定した値の近傍で揺らく NTP (定温定圧法) を用いた。

#### 3.3 ポテンシャル関数

ポテンシャル関数とは、原子・分子間の相互作用を記述するもので、「関数形」とそれに含まれる「パラメーター値」を与えることで決定する。C結晶に合うポテンシャルとしては Tersoff ポテンシャルがあり、

$$\Phi = \sum_i \sum_{j>i} f_c [a_{ij} E_r(r_{ij}) - b_{ij} E_a(r_{ij})]$$

$$E_r(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij})$$

$$E_a(r_{ij}) = B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij})$$

$$a_{ij} = \varepsilon_{ij} (1 + \beta_i^{n_i} \tau_{ij}^{n_i})^{-\frac{1}{2n_i}}$$

$$b_{ij} = x_{ij} (1 + \beta_i^{n_i} \xi_{ij}^{n_i})^{-\frac{n_i}{2n_i}}$$

$$\tau_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ij}) \delta_{ik} g(\theta_{ijk})$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq ij} f_c(r_{ik}) \omega_{ik} g(\theta_{ijk}) \exp[\sigma_{ik} (r_{ij} - r_{ik})]$$

$$g(\theta) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2}$$

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & (r_{ij} < R_{ij}) \\ \frac{1}{2} \left[ 1 + \cos \left( \pi \frac{r_{ij} - R_{ij}}{S_{ij} - R_{ij}} \right) \right] & (R_{ij} < r_{ij} < S_{ij}) \\ 0 & (S_{ij} < r_{ij}) \end{cases}$$

という関数形で与えられる。この関数形に表 1 の各種パラメーター値を与えポテンシャル関数を求める。

表 1 ; Tersoff ポテンシャルのパラメーター

パラメーター	パラメーター値
A(eV)	1.39360E+03
B(eV)	3.46740E+02
(1/ )	3.48790E+00
$\mu$ (1/ )	2.21190E+00
R( )	1.80000E+00
S( )	2.10000E+00
$\chi$	1.00000E+00
	1.00000E+00
( )	0.00000E+00
	1.57240E-07
n	7.27510E-01
c	3.80490E+04
d	4.38400E+00
h	-5.70580E-01
m	1.00000E+00
	1.00000E+00
	0.00000E+00



### 3.4 3体ポテンシャル (図 1-1)

- ・  $ij$  ペアのエネルギーが第 3 体の  $k$  原子の位置に依存する。
- ・  $ijk$  のなす角度  $q_{ijk}$  が graphite, diamond 構造と矛盾しないときエネルギー的に安定となる。
- ・ この配置で  $b_{ij}$  が大きくなる  $b_{ij}=1 \cdots b_{ij}(q_{ijk})$  が角度に関するスイッチ関数

### 3.5 近距離力 (図 1-2)

- ・ 結合が伸びたら距離  $S$  で 0 とする。
- ・  $f_c(r)$  は  $r$  に関するスイッチ関数

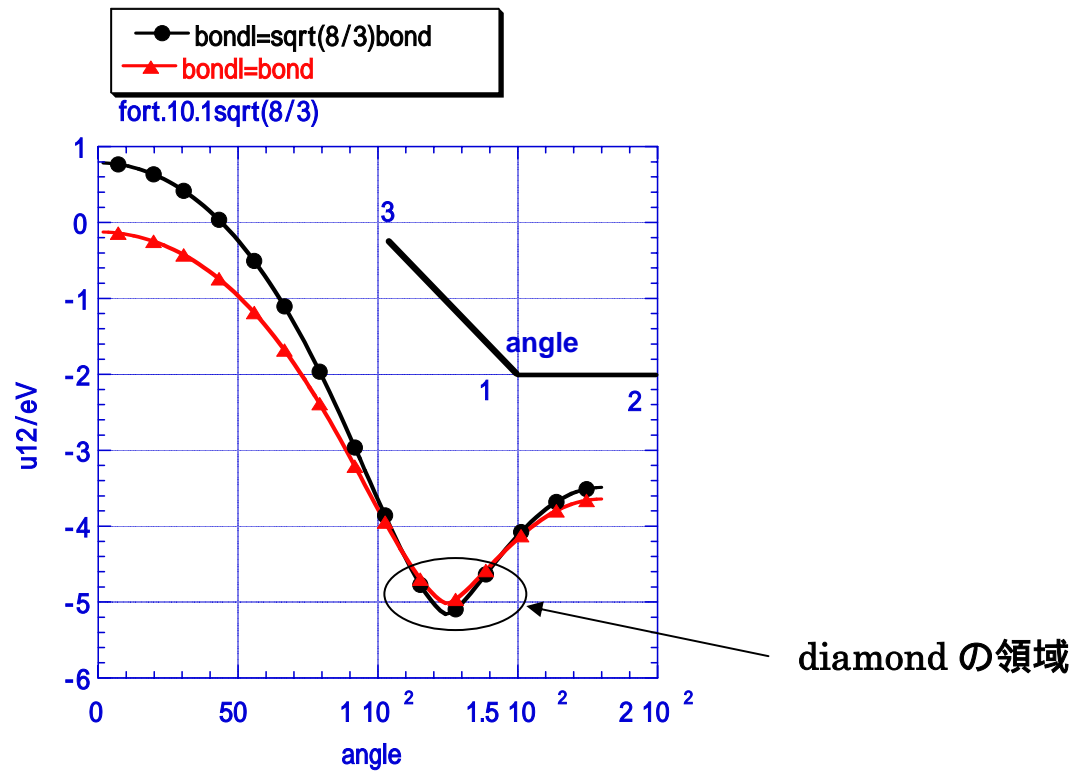


図 1-1 ; ペアポテンシャルの角度依存性

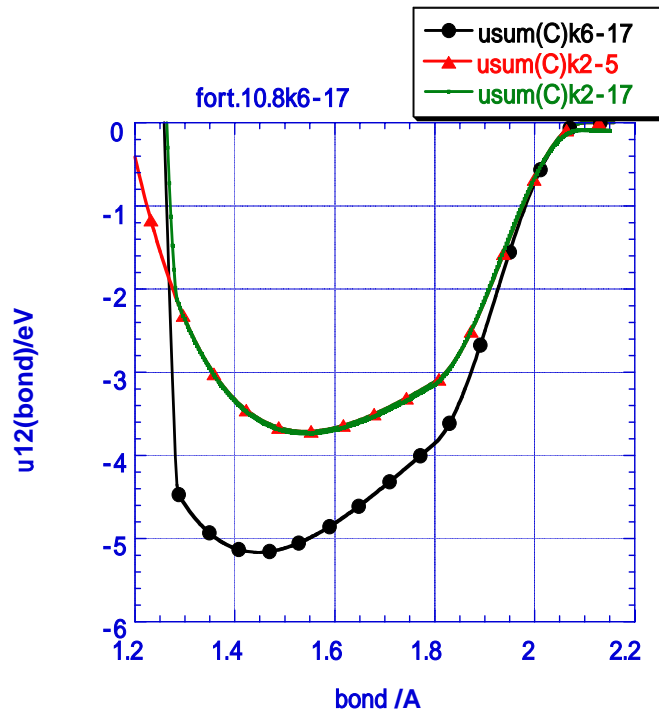


図 1-2 ; ペアポテンシャルの  $u_{12}$  分子間距離依存性

### 3.6 二体相関関数、積算配位数

二体相関関数  $g_{ij}(r)$  は、ある原子種  $i$  に着目したときに、距離  $r$  だけ離れた地点における原子種  $j$  の単位体積あたりの（原子種  $i$  の原子についての）平均原子数を、平均密度  $N_j/V$  を単位として表している。系に含まれる  $i$  番目の原子種の全原子数を  $N_i$  とし、 $n_{ik}$  を距離  $r$  の位置における厚さ  $\Delta r$  の球殻に含まれる  $k$  番目の原子種の原子の数とすると、 $g_{ij}(r)$  は

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{N_i \cdot N_j} \sum_k^{N_i} \frac{n(r - \Delta r/2, r + \Delta r/2)}{4\pi r^2 \Delta r}$$

と定義される。時系列データをいくつか用意し、それらについて平均化と、原子数による平均化を行って求めた。

また、積算配位数は、ある原子種  $i$  を中心とする、半径  $r$  の球内に存在する原子種  $j$  の個数を示している。二体相関関数から次のように求めることができる。

$$Z_{ij}(r) = \sum_n \frac{N_j}{V} g_{ij}(n \cdot \Delta r)$$

$n$  は  $n \cdot \Delta r$  が  $r$  に達するまで和をとる。時系列データをいくつか用意し、それらについて平均化と、原子数による平均化を行って求めた。

### 3.7 平均 2 乗変位

平均二乗変位  $L_{MSD}$  は、原子がある一定時間  $T$  の間に平均してどれだけ変位したかを表している。長さ  $T$  の時系列データをいくつか用意し、それらについての平均化と、原子数による平均化を行って求めている。

$$\begin{aligned} L_{MSD} &= \left\langle |r(T) - r(0)|^2 \right\rangle \\ &= \frac{1}{NM} \sum_i^N \sum_k^M |r_i(t_k + T) - r_i(t_k)|^2 \end{aligned}$$

$M$  は時系列データの数、 $t_k$  は  $k$  番目の時系列データの開始時間を表している。このときの自己拡散係数  $D$  はアインシュタインの式から、

$$D = \frac{1}{6T} L_{MSD}$$

となる。

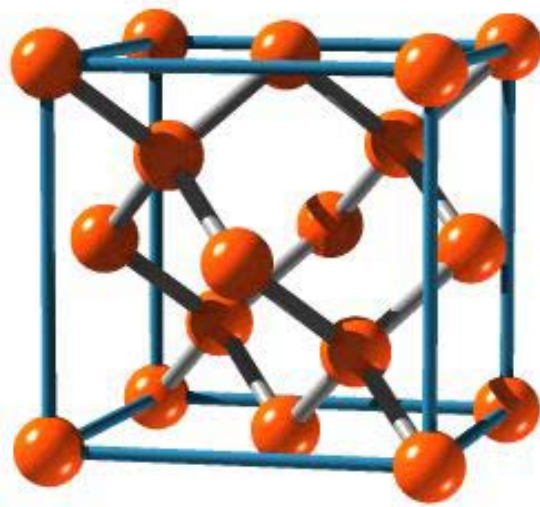
## 4.【シミュレーション方法と条件】

### 4.1 シミュレーションの方法

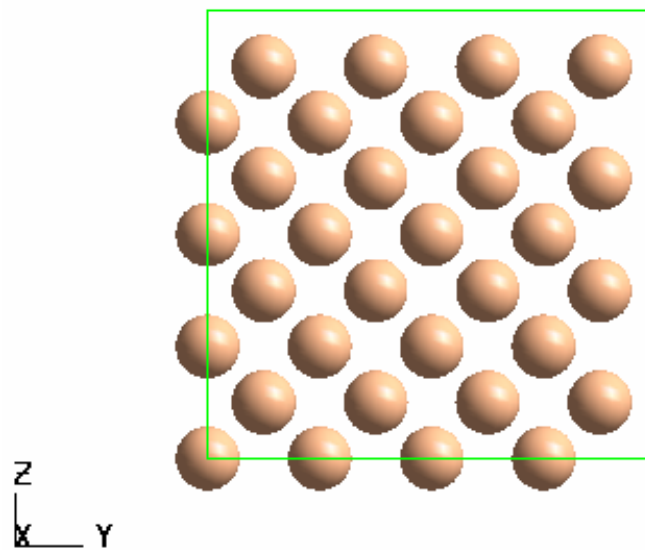
計算方法として、本実験では、まず相転移計算を行い、その結果から体積変化、エネルギー変化などを見て、さらにその結果を元に二体相関関数、積算配位数や、平均 2 乗変位を求めることで相転移の様子を観察した。

### 4.2 シミュレーション条件

使用ソフト	Materials Explorer 3.0 Professional
MDセル	C-diamond , C-Graphite
原子数	6 4 個
アンサンブル	N T P
総ステップ数	200001steps ~ 500001steps
時間刻み幅	0.1 f s
圧力	1 k b a r
温度	298K から十分な高温度まで

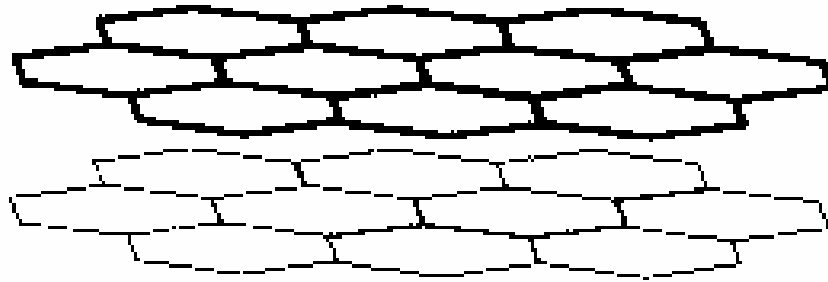


diamond 構造

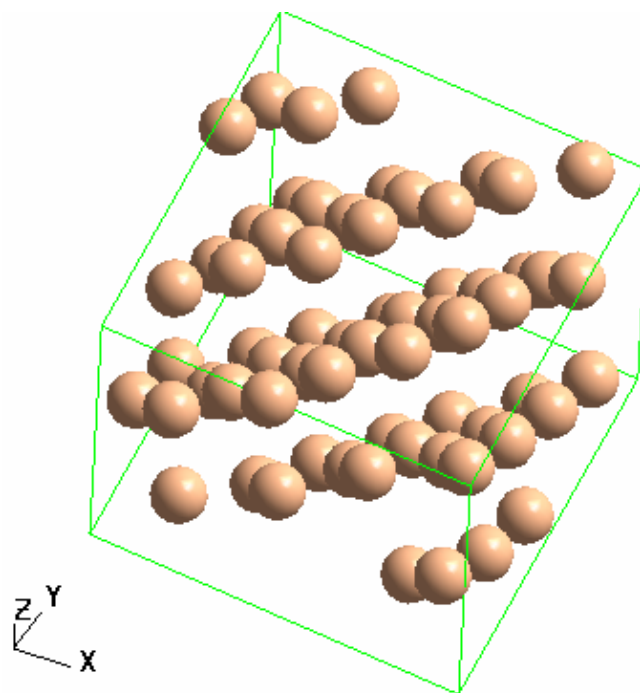


シミュレーション野初期配置 (diamond)

図 2 ; diamond の構造と初期配置



graphite 構造



シミュレーションの初期配置 ( graphite )

図 3 ; graphite の構造と初期配置

## 5.【シミュレーションの結果と考察】

ダイヤモンド系の初期配置からシミュレーションを始め、1 k b a r , 298 K から序々に温度を上げていき、そのときの体積変化、内部エネルギー変化の様子を観察した。結果は図 4、図 5 のようになった。また、二体相関関数、積算配位数、そして平均 2 乗変位を計算し、配位数と温度の関係を図 6 に、自己拡散係数と温度の関係を図 7 にそれぞれ示した。

その結果、8000 K 付近と 11000 K 付近で大きな変化を確認できた。よってこの温度での相転移が期待できる。

しかし、この場合 11000 K 付近の変化では図 4 に示す様な急激な体積の増加から気相に変化したと見ることができ、8000 K 付近の変化は、これだけでは、グラファイト相に転移したのか、液相に転移したのかは定かではない。そこで二体相関関数、積算配位数、そして平均 2 乗変位を求めることで何に転移したのかを求めた。

図 6 では、最初の 3000 K 程度までは固体（ダイヤモンド）として安定だがそれ以後ははっきりした数値を示していない。最初の変化でグラファイトになるなら配位数は 3.0 を示すはずなので、この実験ではダイヤモンドからグラファイトへの転移は認められない。

そこで図 7 の自己拡散係数の値から 8000 K 辺りでは液相になっていることが推測できる。この液体はダイヤモンドと比べ密度が低いので低密度液体と見られる。



表 2 ; diamond の T - V 表

T	298	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000
V	3.63E+02	3.67E+02	3.73E+02	3.80E+02	3.86E+02	3.96E+02	4.07E+02	4.28E+02
T	8000	9000	10000	11000	12000	12500	13000	
V	6.35E+02	6.76E+02	7.35E+02	9.37E+02	3.43E+04	6.35E+04	7.64E+04	

表 3 ; diamond の T - U 表

T	298	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000
U	-7.53E-17	-7.35E-17	-7.05E-17	-6.77E-17	-6.46E-17	-6.11E-17	-5.79E-17	-5.34E-17
T	8000	9000	10000	11000	12000	12500	13000	
U	-4.27E-17	-3.77E-17	-3.35E-17	-2.87E-17	-1.50E-17	-3.76E-18	-1.62E-18	

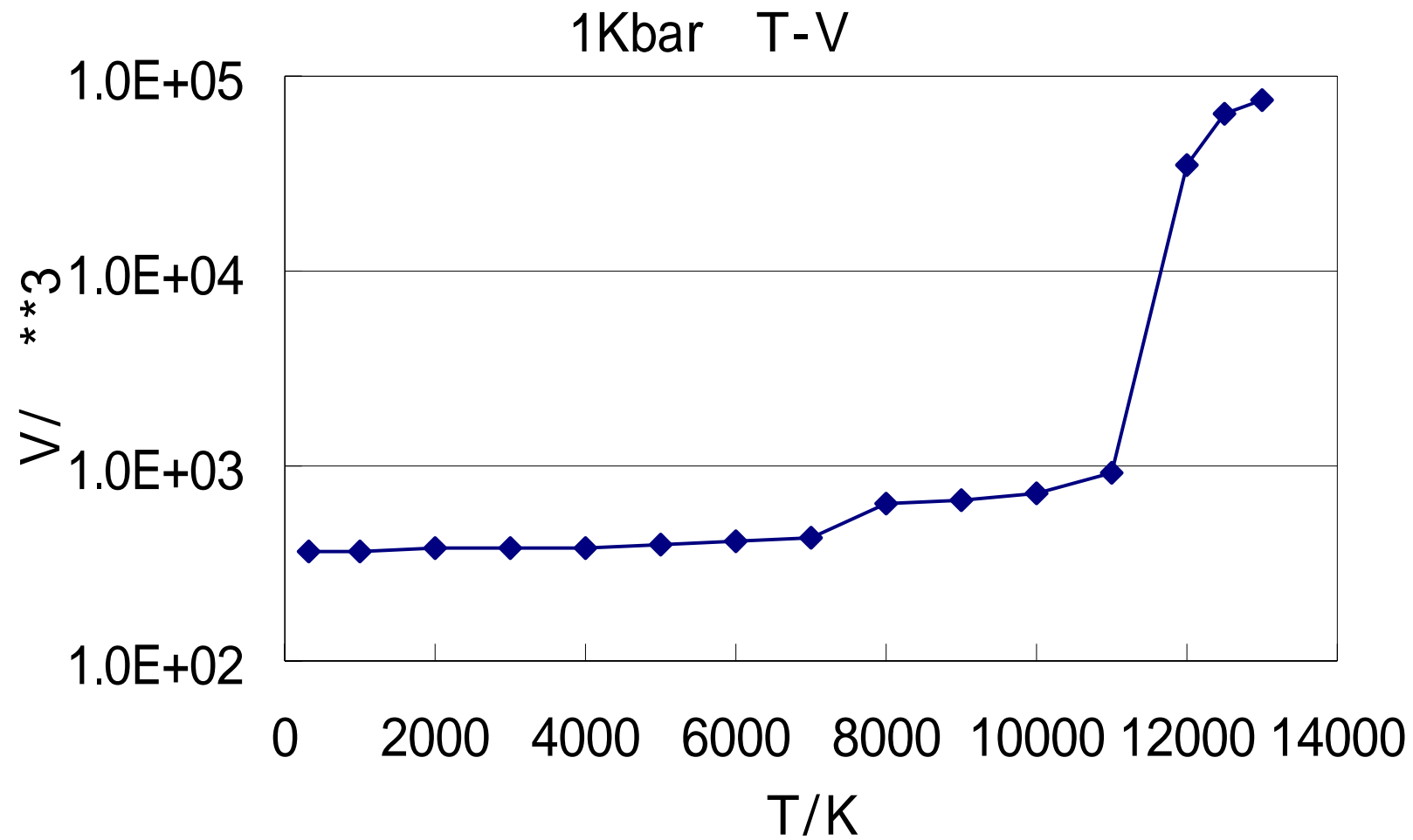


図 4 ; diamond の T - V グラフ

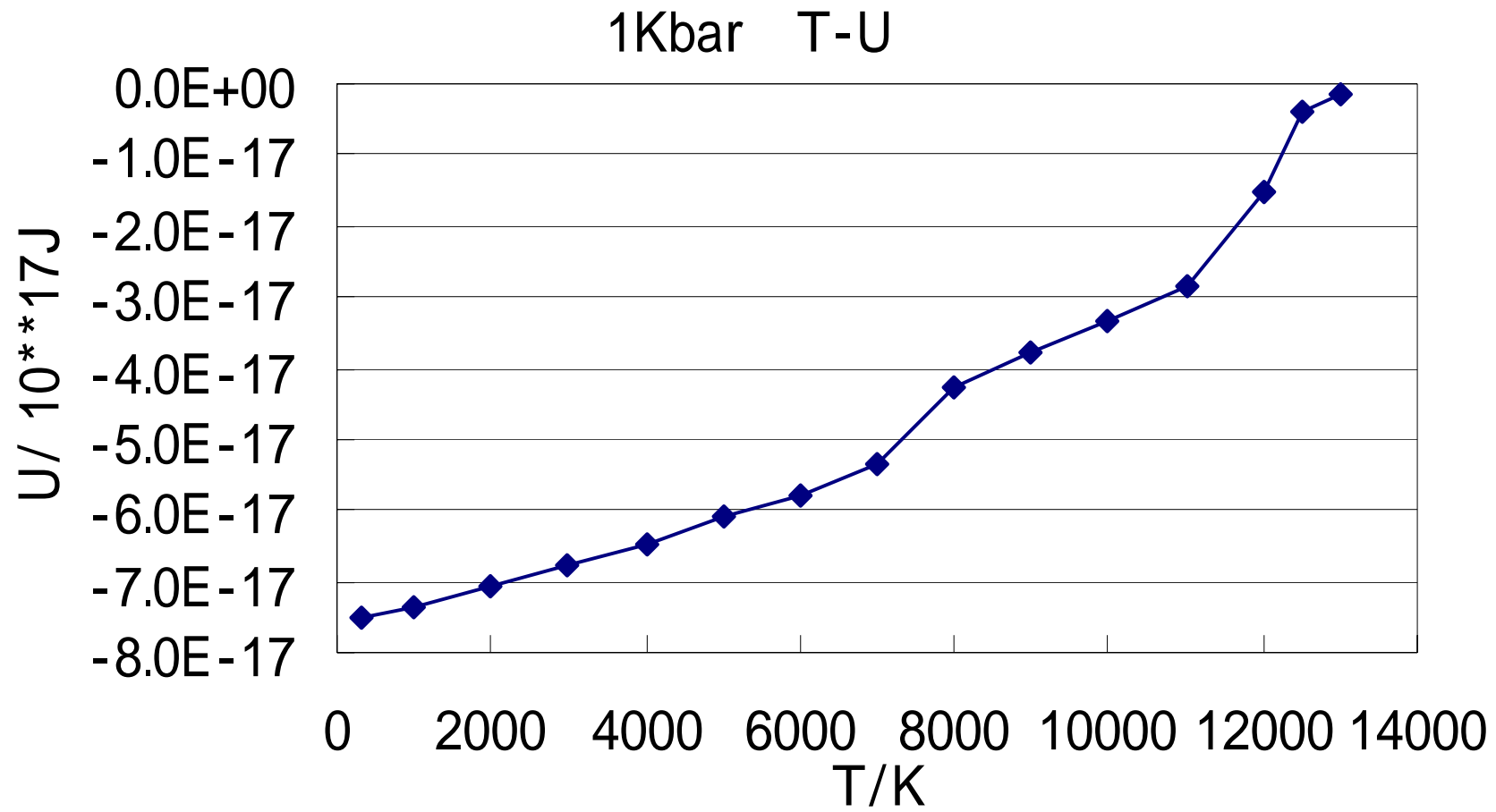


図 5 ; diamond の T - U グラフ

表 4 ; diamond の T - 配位数表

T	298	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000
配位数	4.000	4.000	4.000	3.981	3.954	3.872	3.819	3.575
T	8000	9000	10000	11000	12000	12500	13000	
配位数	2.850	2.813	2.541	2.370	1.511	0.931	0.819	

表 5 ; diamond の T - D表

T	298	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000
D	6.46E-04	1.99E-03	2.30E-03	3.95E-03	1.38E-03	3.31E-03	2.60E-02	8.73E-01
T	8000	9000	10000	11000	12000	12500	13000	
D	2.35E+00	3.53E+00	7.62E+00	9.08E+01	2.50E+02	2.71E+02	3.41E+02	

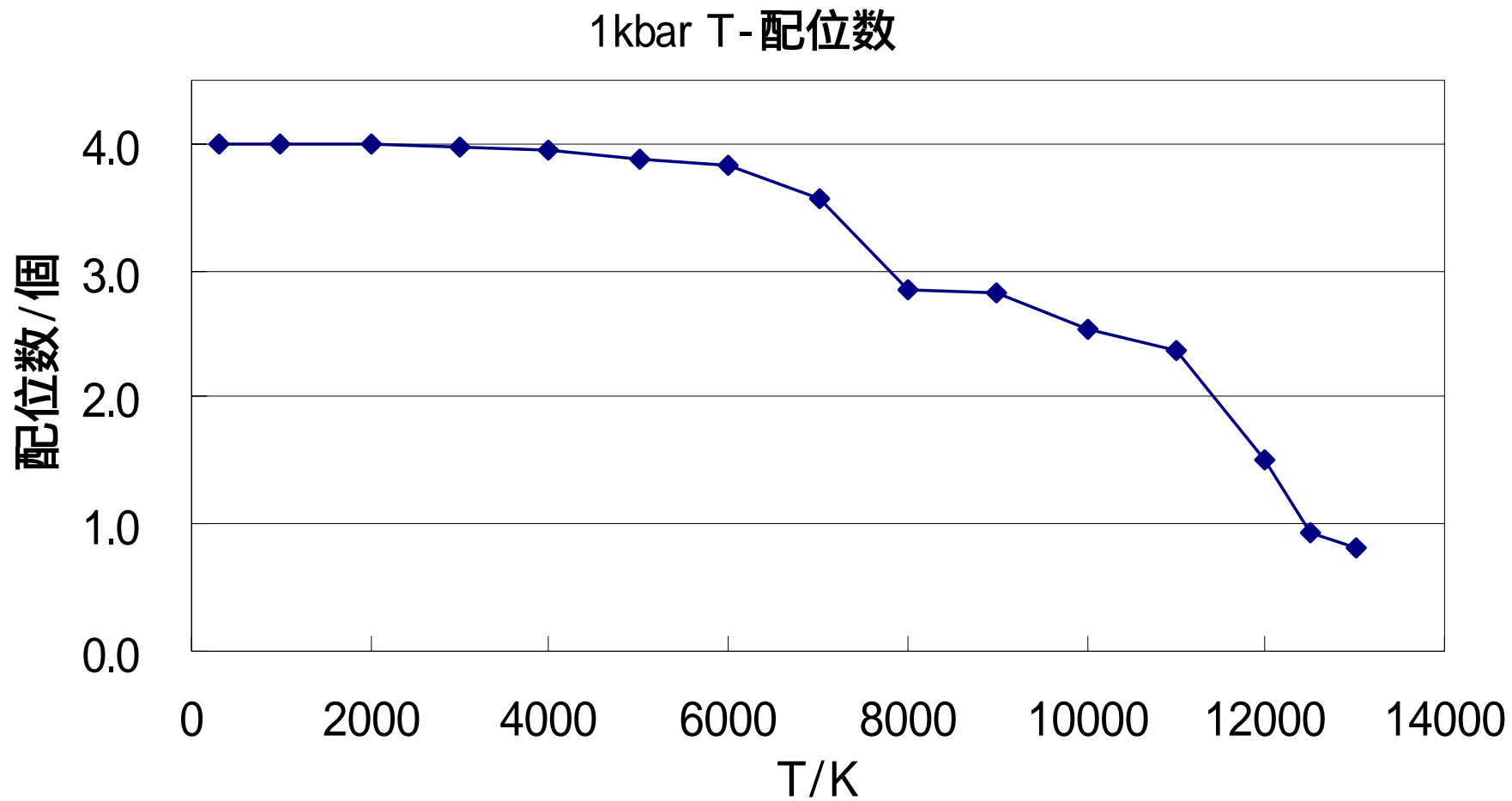


図 6 ; diamond の T - 配位数グラフ

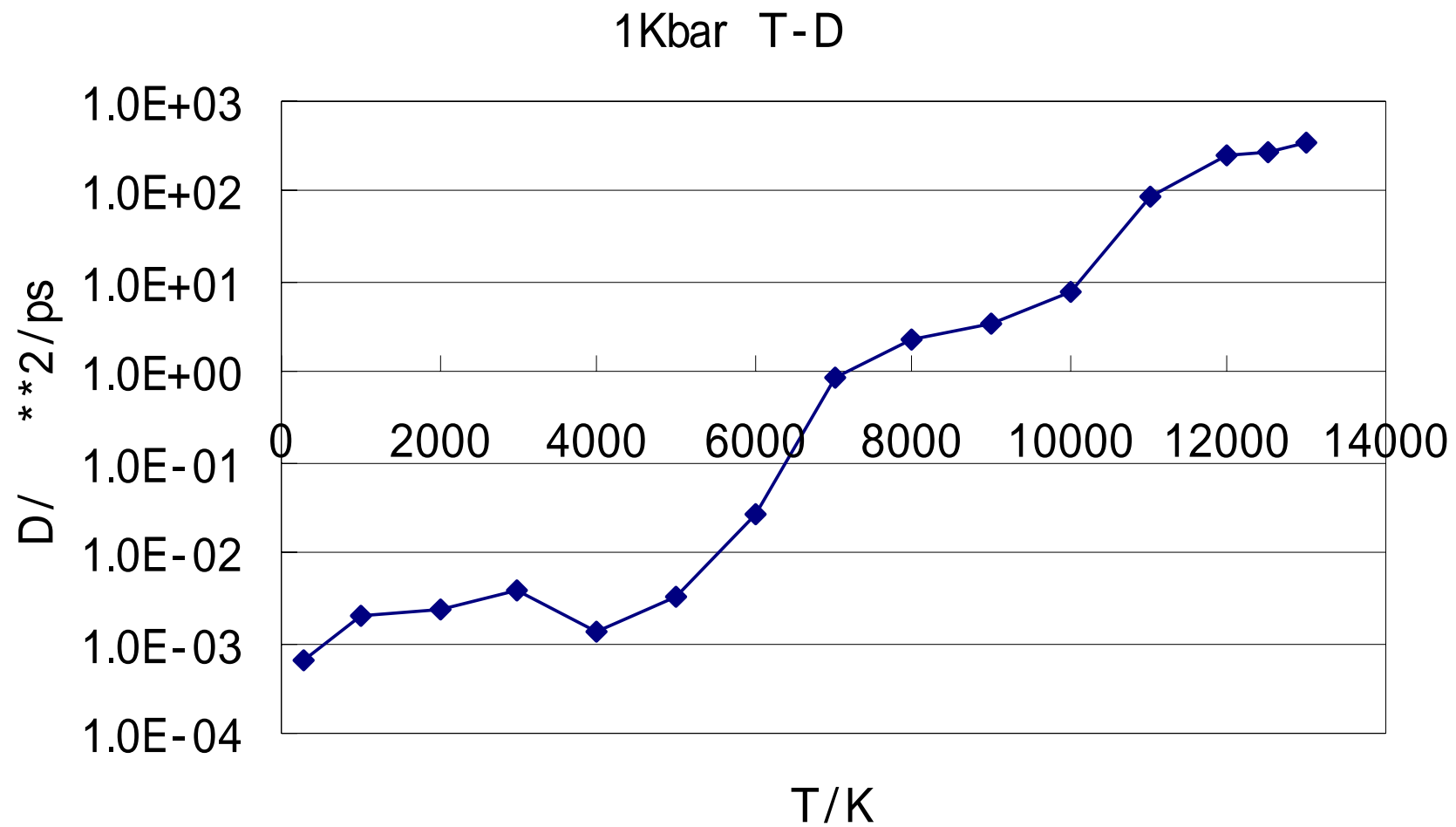


図 7 ; diamond の T - D グラフ

図6にはダイヤモンド固体と液体の二体相関関数  $g(r)$  と積算配位数  $n(r)$  を示した。ダイヤモンド固体の  $g(r)$  は固体の特徴をはっきり示している。液体の  $g(r)$  は第一極小点で値が0にならず、液体的特徴をもっている。

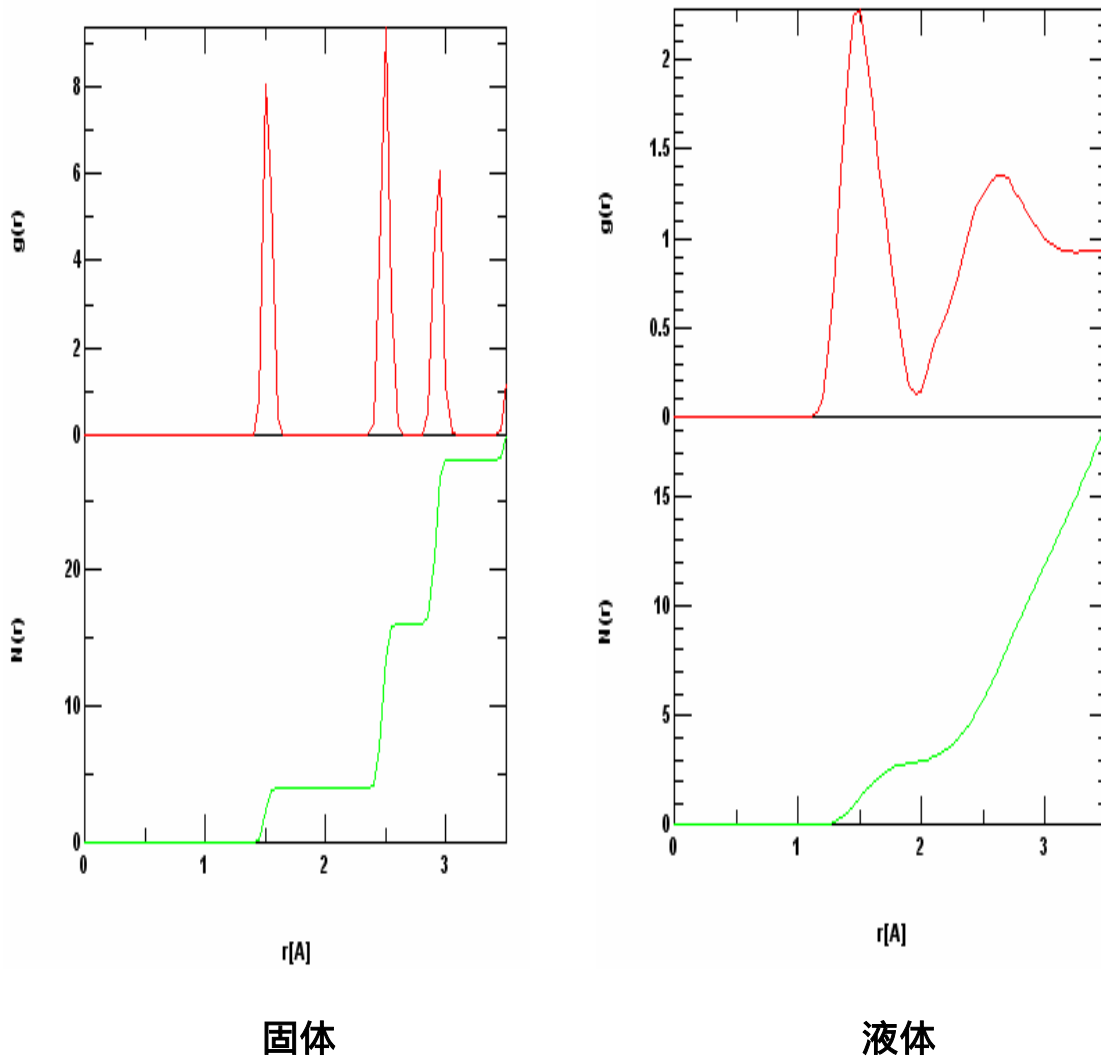


図8 ; diamond の固体 (左) と液体 (右) の二体相関関数  $g(r)$  図と積算配位数  $n(r)$  図

図 9～図 12 には、グラファイトの結果を示している。各図からグラファイトの 6500 K 付近に最初の変化が見られる。このとき、二体相関関数  $g(r)$  の第一極小点は 0 になっていないことと自己拡散係数  $D$  の値からグラファイトの最初の変化では、液体的な性質を持っていると思われる。

次に配位数が 5000 K から 6000 K にかけて値が 3.6～3.8 程度まであがっていることが分かる。このときの二体相関関数  $g(r)$  のピークの様子がダイヤモンドから液体に変化したときの様子に非常によく似ていることから、このときの状態は、ダイヤモンドから出発した時の液体へ変化する途中の状態と思われる。またこれは温度上昇の過程でおきた一時的なものと思われる。

図 12 の  $T - D$  グラフでは、8000 K でさらに変化がおきている。これは、温度上昇に伴い、原子の振動が活発になったことを示しているが、体積やエネルギーから見ると液体だといえる。

10000 K では、完全に気体になっていることが各図からわかる。



表 6 ; graphite の T - V 表

T	298	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4110	4500	5000
V	3.68E+02	3.70E+02	3.74E+02	3.79E+02	3.83E+02	3.88E+02	3.94E+02	3.99E+02	4.00E+02	4.08E+02	4.04E+02
T	5500	6000	6500	7000	7500	8000	8500	9000	9500	10000	
V	4.03E+02	4.12E+02	5.40E+02	6.15E+02	6.34E+02	6.24E+02	6.98E+02	7.30E+02	7.28E+02	4.44E+04	

表 7 ; graphite の T - U 表

T	298	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4110	4500	5000
U	-7.52E-17	-7.47E-17	-7.34E-17	-7.22E-17	-7.09E-17	-6.93E-17	-6.80E-17	-6.65E-17	-6.52E-17	-6.29E-17	-6.13E-17
T	5500	6000	6500	7000	7500	8000	8500	9000	9500	10000	
U	-5.97E-17	-5.78E-17	-5.04E-17	-4.72E-17	-4.39E-17	-4.31E-17	-3.94E-17	-3.64E-17	-3.58E-17	-9.94E-18	

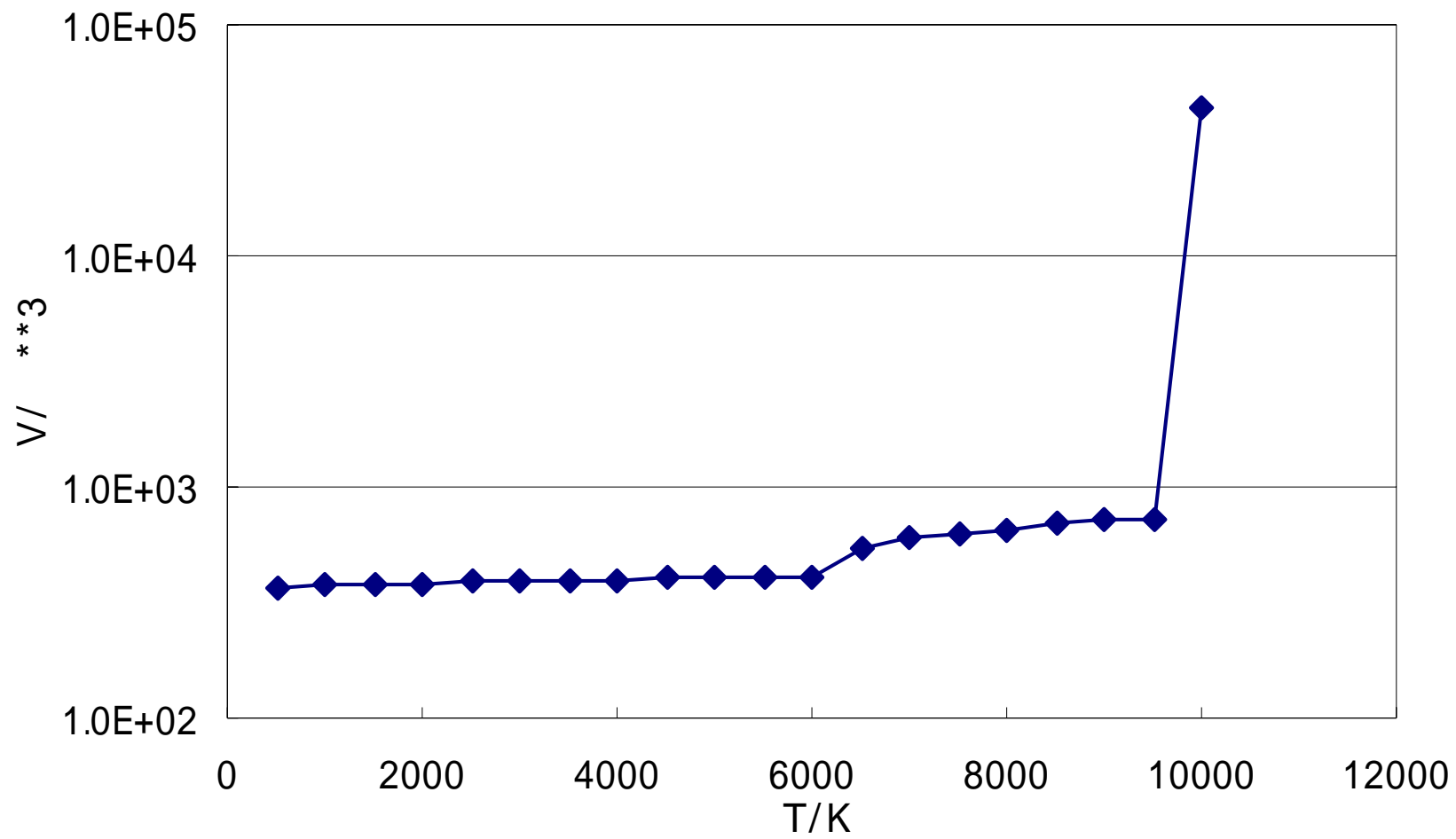


図 9 ; graphite の T - V グラフ

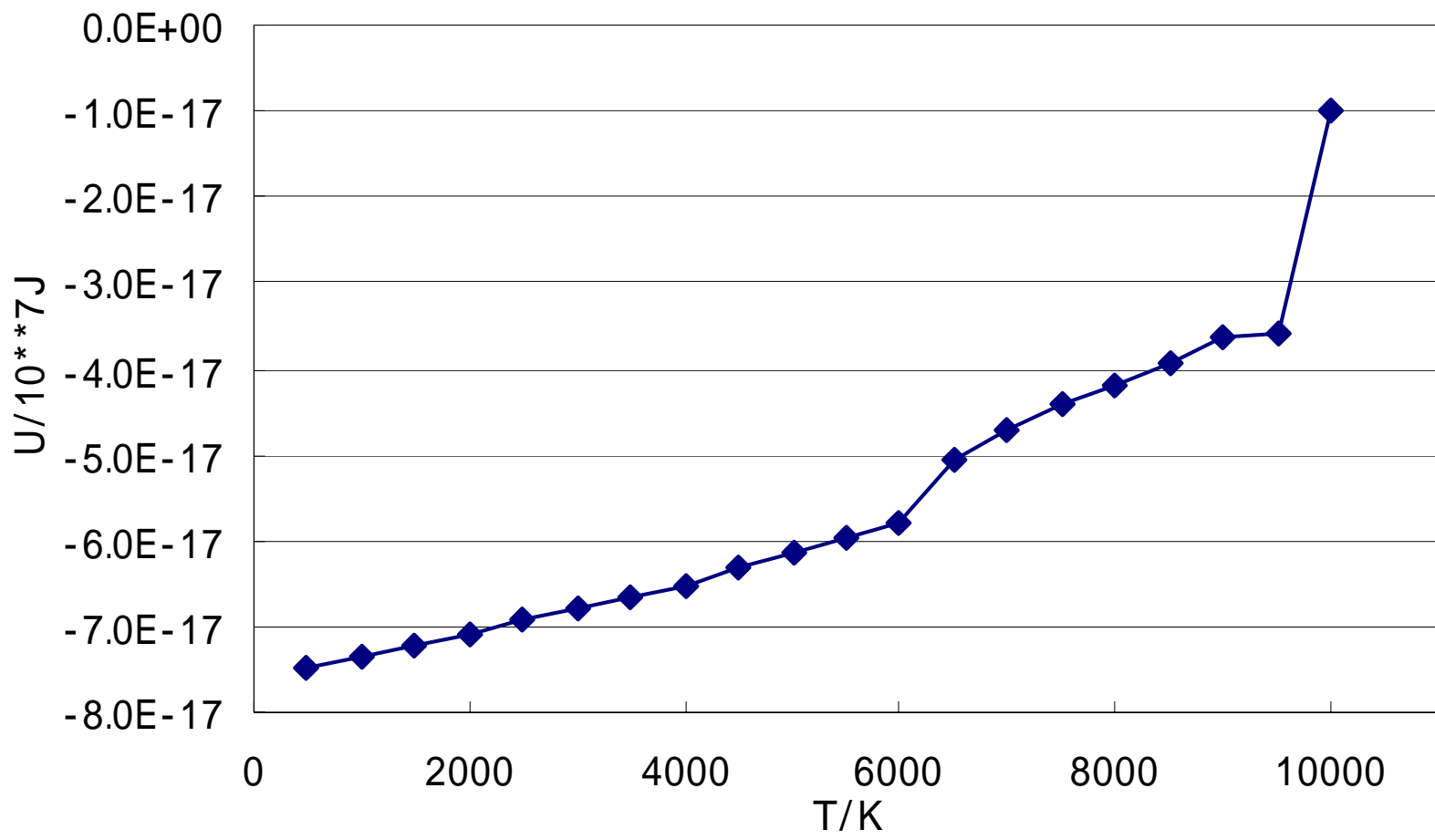


図 10 ; graphite の T - U グラフ

表 8 ; graphite の T - 配位数表

T	298	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4110	4500	5000
配位数	3	3	3	3	3	3	3	3.006497	3.049455	3.080037	3.672768
T	5500	6000	6500	7000	7500	8000	8500	9000	9500	10000	
配位数	3.816439	3.706258	3.012534	2.923438	2.88967	2.80932	2.76642	2.685151	2.631285	1.46408	

表 9 ; graphite の T - D表

T	298	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4110	4500	5000
D	5.70E-04	1.13E-03	2.18E-03	3.47E-03	5.15E-03	6.38E-03	8.68E-03	7.16E-03	8.06E-03	8.38E-03	8.14E-03
T	5500	6000	6500	7000	7500	8000	8500	9000	9500	10000	
D	4.25E-03	1.27E-02	5.25E-01	7.52E-01	1.15E+00	2.96E+01	5.01E+01	6.94E+01	9.09E+01	7.71E+02	

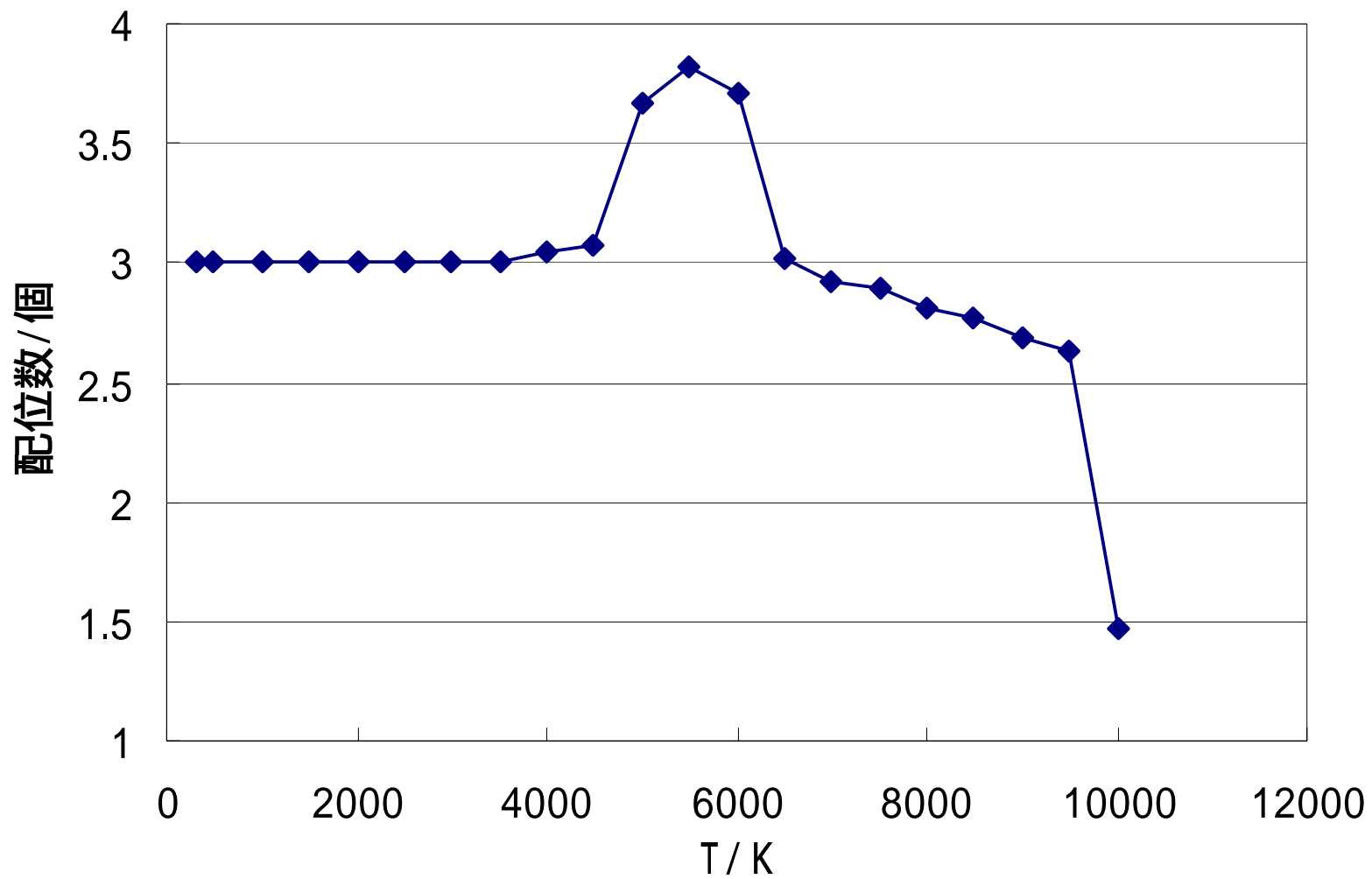


図 11 ; graphite の T - 配位数グラフ

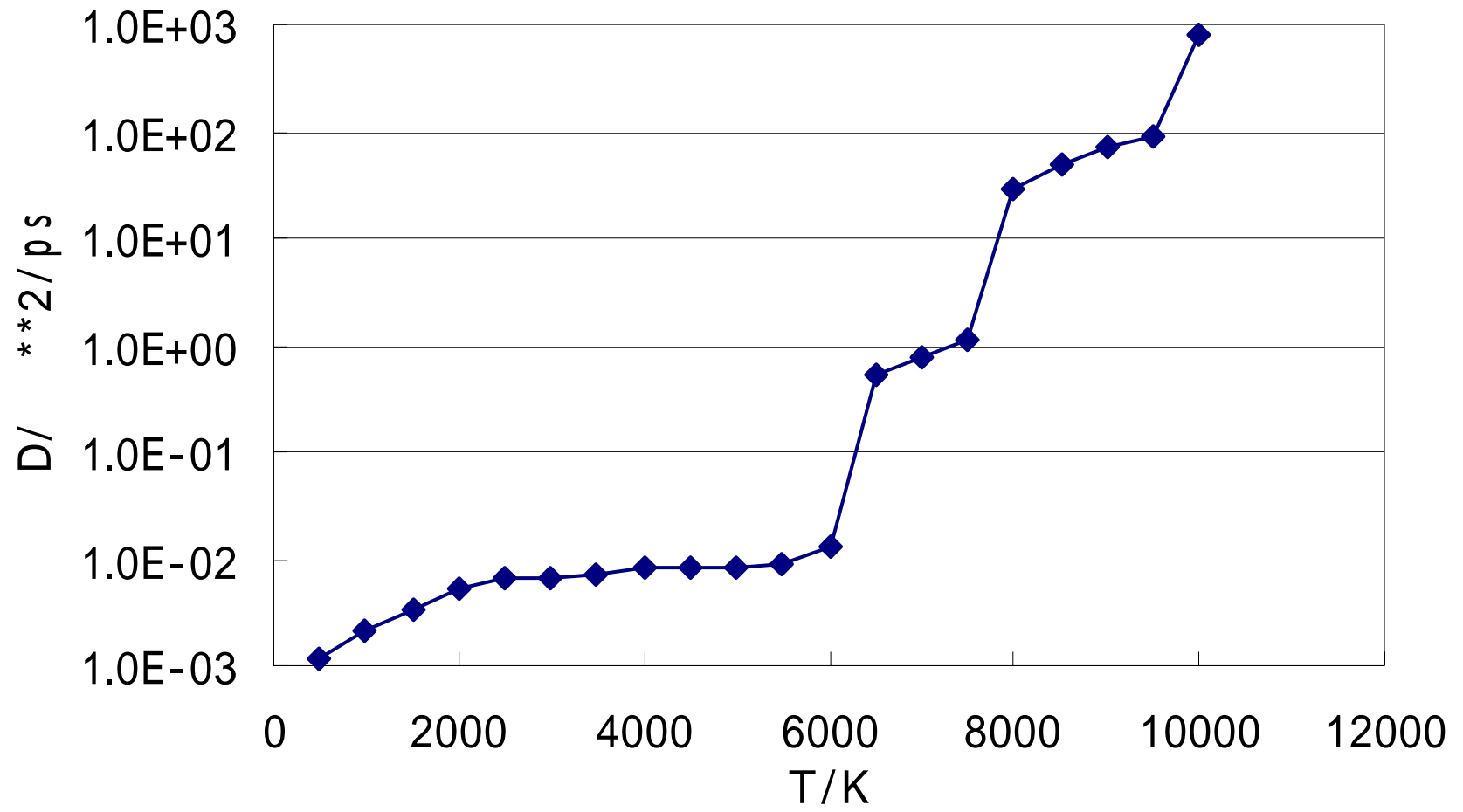


図 12 ; graphite の T - D グラフ

## 6.【実際の値との比較】

図 13 には炭素の相図を示した。いろいろな相の安定領域が極めて高い温度、圧力のところにあるため、データを集めるのが非常に困難で、あまり正確ではない。これによると、

- ・ C(L) . . . 4500K、1kbar  
    . . . 2000K、1000kbar
- ・ diamond . . . 1000K、104bar

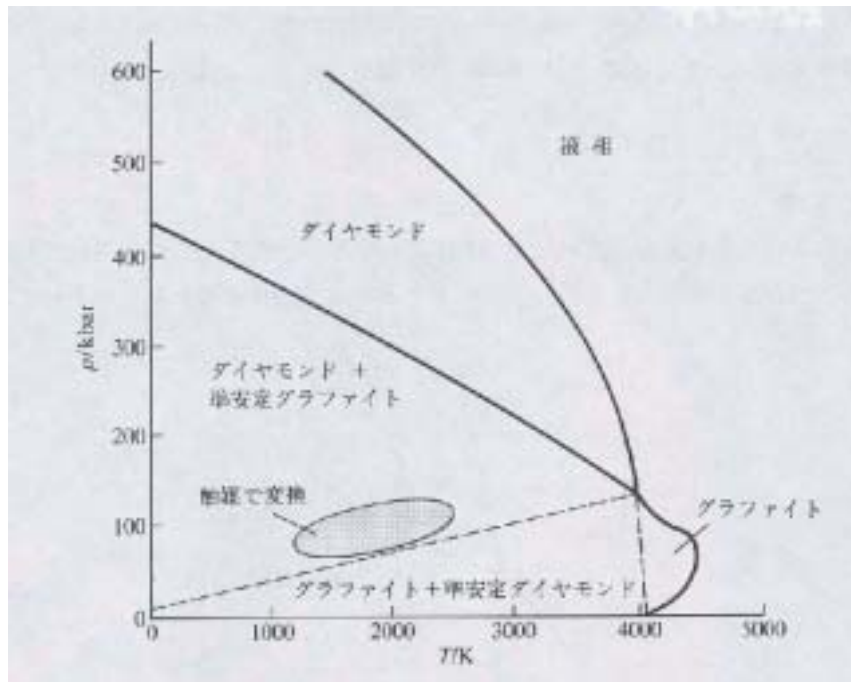


図 13 ; C の相図

小粒のダイヤモンドは工業的に合成されて広く使われているが、相図を見てもその全貌は分からない。変換速度が重要な因子だが、純グラファイトは 4000K 付近、200kbar 以上でだけ実用的な速度でダイヤモンドに変換される。しかしそのときには装置が先に消滅してしまう。したがって実用的な合成では、触媒を加える。その場合、変換は 100kbar、2000K の到達可能な条件で進行する。

## 7.【結言】

Tersoff ポテンシャルの特徴を調べた結果、分子間距離に関するスイッチ関数を全体に掛けているため、ポテンシャルは短距離の範囲にしか及ばないことが第一の特徴である。

次に 3 体ポテンシャルであって、ij 2 原子間のポテンシャルエネルギーは第 3 者の k 原子が ij となす角度に強く依存する。この角度依存性部分にもスイッチ関数が仮定されている。

ポテンシャルエネルギーの角度依存性からはグラフィット構造も可能な関数形をしているのでグラフィットについてもより詳細に調べる必要がある。

## 8.【参考文献】

- [1] “ Win MASPYC 2.0 ユーザーズガイド ” 富士通
- [2] “ MATERIALS EXPLORER 3.0 ユーザーズガイド ” 富士通
- [3] J.Tersoff , Phys. Rev . B39,5566(1989)



## 0.【謝辞】

本研究を実施するにあたり、片岡洋右教授には研究の方向性や、技術的なアドバイスのご指導を、折に触れて教えていただき感謝の念にたえません。同学年の丸山氏、竹内氏には、技術的に助けていただき大変お世話になりました。その他、研究室の修士、4年生諸氏には研究以外の面でも精神的に叱咤激励していただきました。これらの皆様の支えがなければこの研究が形になることはなかったと思います。

この場を借りて、皆様に深い感謝の意を表します。

2005年3月

青木健太郎