

非平衡分子動力学法によるガラス融液の粘性のシミュレーション

東京工業大学工学部 矢野 哲司

Simulation of viscosities of glass melts by Non-equilibrium Molecular Dynamics method

Tetsuji Yano

Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

ここ十年足らずの年月の間にコンピュータの計算処理能力は飛躍的に発達し、種々の科学計算が広く行われるようになった。特に並列処理を行うスーパーコンピュータの登場により、これまで實際上不可能と思われていた種類の計算に手を伸ばすことが可能となっている。さらに、高速処理のワークステーションを比較的安価に手に入れることが出来るようになったことも、科学計算が広く普及してきた一因となっている。そのような環境の中で最近、いわゆる計算機材料科学の代表的手法である分子動力学法(MD)において従来までの活用方法とは異なる新しい計算法の試みが始められており、新しい展開を見せはじめている。それらの代表としてポテンシャル計算への量子化学的手法の導入や新しい材料作製プロセスのシミュレーションなどいくつか挙げる事ができる。ここでは、それらのうち筆者らが現在取り組んでいる非平衡MD法を用いた融液の粘性のシミュレーションについてその手法や研究例を紹介する。

2. 非平衡分子動力学法

非平衡分子動力学法を簡単に説明すると以下の通りである。平衡MD法では計算された分

子の動きより種々の相関関数を求め、それより物性を導くという方法をとるのが一般的に行われている¹⁾。粘性係数の場合、自己拡散係数とストークス-アインシュタイン関係式より求めることが可能である。このような間接的な導出法に対して、相関関数を用いる点では同じだがもっと直接的に求める方法も一部行われており、グリーン-久保による線形応答理論を利用するのがそれである²⁾。相関関数にはその物性に関係する量の記憶関数が用いられる。これらの方法に対し、非平衡法はさらに発展させたものといえる。作用を系に積極的に与え、実際の測定により近い方法で物性を得ようとするものである。これまで計算が難しかった粘性などの輸送現象における粒子集団の協調運動や、その名の示す非平衡現象の研究に有力であると期待される。前者の輸送現象の研究には、粘性に関するものが多くイオン伝導および熱伝導に関する報告も一部見られる³⁾。後者については、最近薄膜形成プロセスにおけるイオンクラスタービームの基板上での状態変化をシミュレートした研究例⁴⁾などがみられる。

さて、筆者らがプログラム作製のもとにしていく粘性現象のシミュレーションアルゴリズムは、LeesとEdward⁵⁾により1984年に提案されたも

ので、これまでの粘性に関する研究例のほとんどが彼らのアルゴリズムを用いているといってもよいだろう。分子動力学法では計算機内に設定した基本セル内に数百から数千個程度の粒子を配置し、それらの相互作用を逐次計算して運動の軌跡をシミュレートするが、セルの境界条件として基本セルの周りをそれと同じセル(レプリカとよぶ)で取り囲む。Lees らによって提案されたモデルでは、Fig. 1 に示すように計算の各ステップ毎にレプリカセルを一定方向に一定速度で動かすことにより、基本セル内に Couette flow と呼ばれる剪断速度勾配を形成させる。基本セル内の粒子の座標を (x, y, z) 、イメージセル内の同じ粒子の座標を (x', y', z') 、レプリカセルの位置を表す並進ベクトルを (n_x, n_y, n_z) 、剪断速度を D とすると、時刻 t では以下の式で表される。

$$\begin{pmatrix} x'_i \\ y'_i \\ z'_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & Dt & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} L \quad (1)$$

勾配の形成にともない基本セルには剪断応力が生じ、実際の測定法と同様に次式から粘度が計算される。

$$\eta = \sigma / D \quad (2)$$

ここで η, σ, D はそれぞれ剪断粘度、剪断応力、剪断速度勾配である。応力を作用させる方法としては、この方法以外にサイクリックに作用させる方法も考案されている⁹⁾。ここではこれまで多く報告されている Lees らによるアルゴリズムを用いた粘性のシミュレーションの研究例についていくつか紹介しよう。

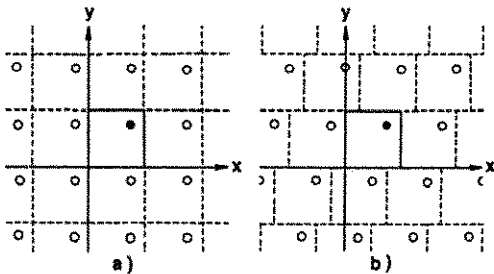


Fig. 1 The schematic arrangements of the unit and replica cells. (a) no shear applied; (b) shear applied to the direction of X-axis.

3. 研究例の紹介

以下にこれまで報告された研究の概略を紹介するが、私の独断で代表的と思われる報文のみを取り上げたので、この点については御容赦いただきたい。また前述したように、この分野における研究はまだ一部の研究者により行われているにすぎず、萌芽的な時期であるため、実際我々が最も関心がある実在する材料系に関する研究はまだまだ少ないというのが現状であるということをつけ加えておかねばならない。

3.1 レナードジョーンズ (LJ) 粒子系

平衡法においてもそうであったように、非平衡法による研究例も理論物理の分野の研究者の方々を中心に、液体アルゴンを念頭においたものから始められている。Fig. 2 は、Heyes⁷⁾ によりまとめられた剪断粘度の計算値と基本セルに与えた剪断速度との関係である。計算粒子数は数十から数千個のものが多く、セルに与える剪断速度は、計算時間の問題から現在のところ実際の実験で用いる値に比べ 4~6 桁程度大きい領域で行われている。そのため計算粘度特性には特有の非ニュートン性流動が見られる領域がある。しかし、低剪断速度域ではその非ニュートン性は弱まり、実測の粘度にきわめて近い値に収束している。この領域での剪断速度依存性は、Kawasaki-Gunton-Yamada によるモードカップリング理論⁹⁾の式

$$\eta = \eta_0 - AD^{-0.5} \quad (3)$$

により表されることが知られている。ここで η_0 はゼロ剪断粘度である。この非ニュートン性は通常の測定条件下ではあまり見られない現象であるため、実測の粘度の値と比較するためには、非ニュートン性の弱い小さい剪断速度条件で計算することが必要だが、現時点では KGY 理論式へ回帰させることにより求められるゼロ剪断速度での粘度を実測値と比較するのが一般に行われている。Fig. 3 に Ashurst ら⁹⁾ による計算結果を示すが、実測値と非常によく一致した値が得られている。

3.2 身近な物質系への応用例

我々が実際に関心を持っている材料系に関する研究例は前述のように余り多くはないのが現状だが、最近の分子シミュレーション学会のプログラムをみると日本においてもようやく研究報告が見

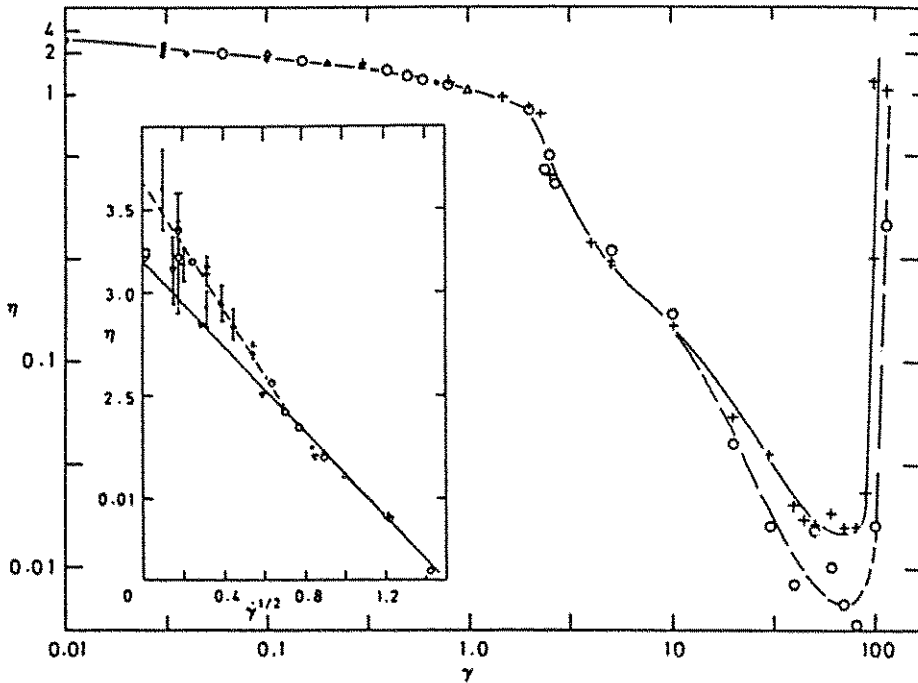


Fig. 2 Shear viscosity against shear rate on a log-log plot. The insert shows the shear viscosity plotted against the square root of the shear rate.

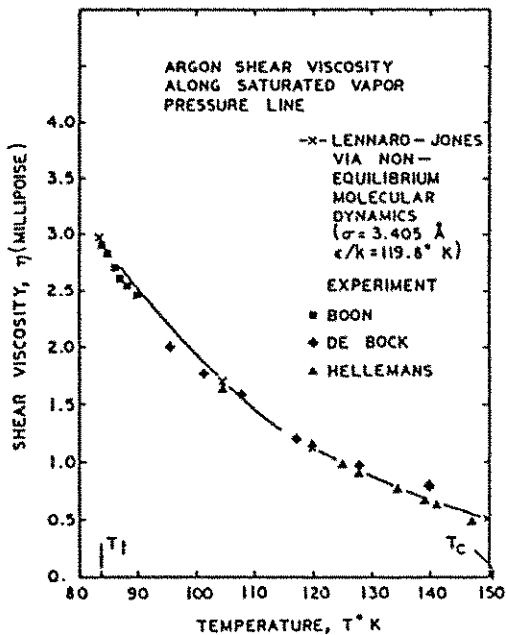


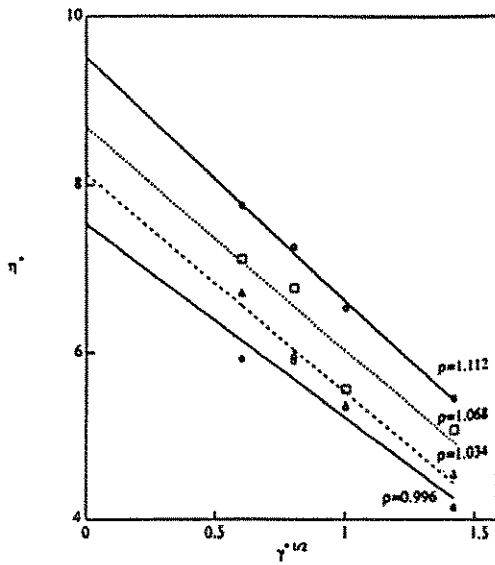
Fig. 3 Argon shear viscosity along saturated-vapor-pressure line. The line is the estimated zero-shear-rate infinite-system size shear viscosity by NEMD calculations.

られるようになっている。以下の紹介例は、国外の研究者によるものであるが、取り扱われている物質は極性分子の水¹⁰⁾と鎖状あるいは環状構造の硫黄融液¹¹⁾である。これらは共に粒子間相互作用としてLJモデルに極性及び角度依存性を加えたポテンシャルを用いている。Fig. 4, 5はその剪断速度依存性を示しており、図中の直線および曲線はKGY理論式への回帰結果である。液体アルゴンと同様に式(3)ではほぼ近似でき、ゼロ剪断速度への外挿値はいくつかの相違はみられるものの実測値にはほぼ一致した値を示していることがわかる。

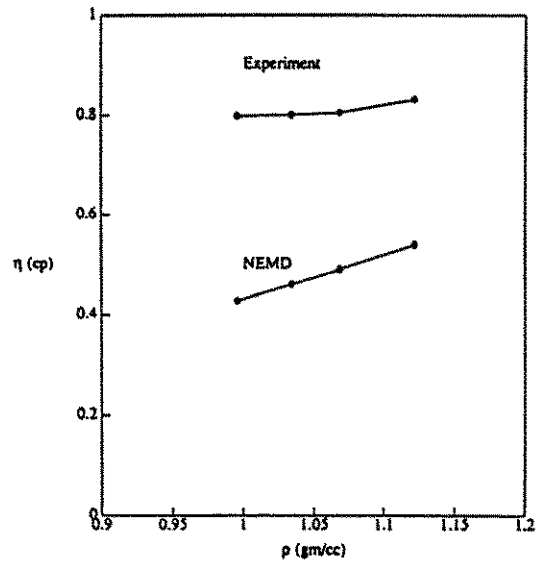
3.3 ガラス融液への応用

全てを網羅したわけではないが、これまでの研究例を見るとそのほとんどがLJ粒子に関するものであり、実在する物質についての報告はまだ少ない。従って、ガラス融液への応用例はほとんどないのが現状である。

国外を含め、ガラスに対して非平衡法を試みたのはおそらく小川氏ら¹²⁾の $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 系ガラス融液の粘性のシミュレーションが最初であろう



(a)



(b)

Fig. 4 (a) The reduced shear viscosity of water at four densities at 303.15 K as a function of the squared root of the reduced shear rate. (b) The comparison of shear viscosity in cp calculated by NEMD at lowest shear rate and experimental values.

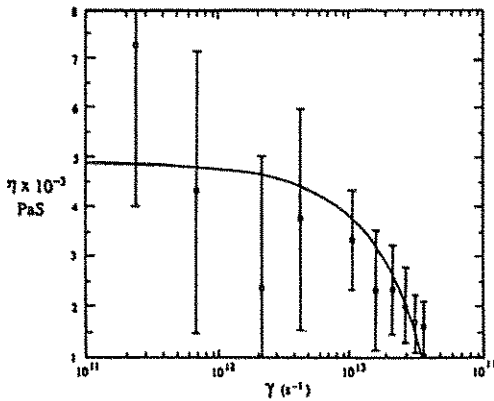


Fig. 5 Calculated shear viscosity vs shear rate for liquid sulfur of 1372 particles at 1583 K.

と思われる。彼らはこれまでのMD法による粘性計算のすべての方法について比較検討をおこなっている。Fig. 6にNEMD法による彼らの計算結果を示す。それによると非平衡法ではこれまで報告されている研究結果にみられているような剪断速度依存性がみられず、特に低剪断域で一定の値に収束する傾向がみられないため、ゼロ剪断速度

への外挿が不可能であること、そして温度依存性もシミュレートできなかったためこの手法に否定的な見解をしている。この原因についてはまだ明らかになっていない。

さて、現在我々が研究の対象としている物質は、強いイオン結合性を有するガラス系として特徴的なZrF₄系フッ化物ガラスである。このガラスは1975年に発見されて以来、超低損失光ファイバーやレーザーホストとしての応用が期待され、広く研究されている。ガラス構造についても一時精力的に研究が行われ、従来までのガラス形成系とは大きく異なる特徴を持っていることが示されている。融液の粘度特性もその一つであり、非アレニウスのであると同時に非フルチャー的な傾向を示し、ガラス形成の構造の変化に大きな特徴を有しているためと考えられている^{13,14}。Fig. 7はZrF₄系フッ化物ガラスの代表的な組成である53ZrF₄·20BaF₂·4LaF₃·3AlF₃·20NaF (mol%)類似の粒子系に対する計算粘度の剪断速度依存性の結果である。この粒子系についても高い剪断速度域で非ニュートン性流動を示しているが、速度

が低くなるほど一定の値に漸近していき、これまで他の系に見られたような依存性と同じ傾向である。Fig. 8 はもっとも低い剪断速度での結果を実測値とともにアレニウスプロットしたものである。

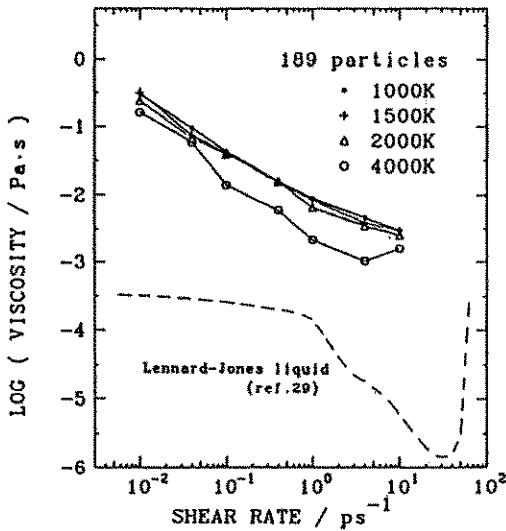


Fig. 6 Simulated shear viscosity with NEMD method as a function of shear rate for $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ 189 particle system.

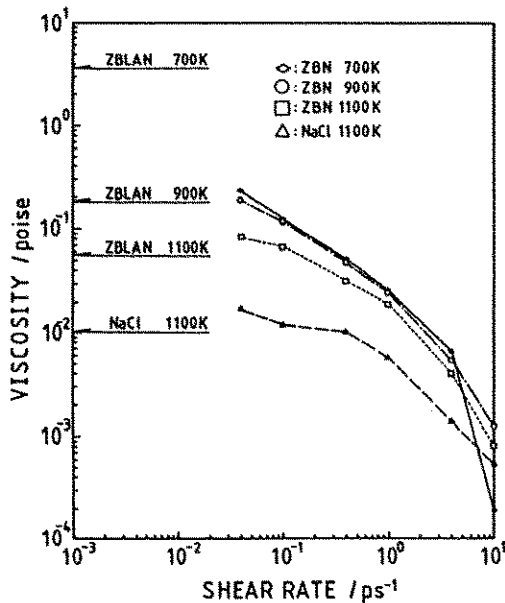


Fig. 7 Shear rate dependence of calculated viscosity of ZrF_4 -based fluoride glass melt (360 particles) and NaCl melt (216 particles).

る。粒子数が少ないときのシミュレーションでは、高温域(低粘度域)で実測に近いものの、低温(高粘度)になるほどその違いが大きい。しかし粒子数を増やすことにより、徐々に低温域でも実測値に近い値を示し、高温付近では活性化エネルギーも含めほぼ実測に一致した傾向を示していることがわかる。このことは計算機内に実際に近い流動機構がシミュレートされていることを示唆していると思われる。また、粒子数に対する依存性はガラス融液特有の流動単位の変化を反映しているものと推測される。現実の粘性流動にどの程度近い状態がシミュレートされているか判断するにはまだ多くの蓄積が必要だが、これまでの結果はその可能性が充分あることを示していると思われる。

4. おわりに

実のところ、材料を取り扱っている者にとって関心があるもの、興味深いものほど分子動力学法による計算が難しく、これには平衡法・非平衡法の区別はない。その主な理由は粒子間の相互作用

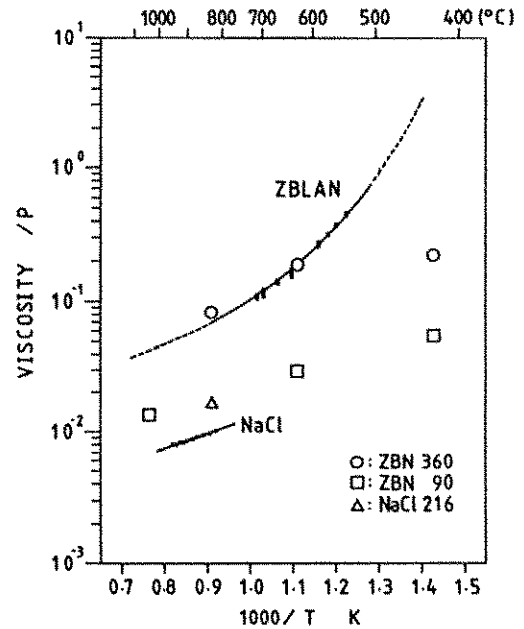


Fig. 8 Arrhenius plot of shear viscosity of ZrF_4 -based fluoride glass melts (90 and 360 particle systems) and NaCl 216 particle system. Solid lines show measured viscosity-temperature curves.

計算のポテンシャルにあるといえるだろう。この問題は分子動力学法が始まってから常につきまってきた問題である。そうした点では、粘性のような粒子集団の協調運動が大きく反映される計算では、静的な物性の計算以上に結合角の異方性などポテンシャルに関した問題点をより強く意識する必要があると思われる。幸い、ポテンシャル問題についてさらに正確な、現実をよく反映したものを求めようとする試みも盛んに行われるようになってきているため、より複雑な興味ある物質系について計算することも可能となると思われる。前述のように非平衡法はまだまだ蓄積の少ない研究分野であるが、これらMD法の新しい展開と共に今後さまざまな分野で広く研究が行われると期待される。

参考文献

- 1) R. Vogelsang, C. Hoheisel and M. Luckas, *Molec. Phys.*, **64** (1988) 1203
R. Vogelsang, C. Hoheisel and G. Ciccotti, *J. Chem. Phys.*, **86** (1987) 6371 など
- 2) M. Schoen and C. Hoheisel, *Molec. Phys.*, **56** (1985) 653
C. Hoheisel, R. Vogelsang and M. Schoen, *J. Chem. Phys.*, **87** (1987) 7159 など
- 3) G. Ciccotti and G. Jacucci, *Phys. Rev. Lett.*, **35** (1975) 789
G. V. Paolini, G. Ciccotti and C. M. Massobrio, *Phys. Rev.* **A34** (1986) 1355 など
- 4) Y. Sasajima, T. Sakuta, S. Ozawa and R. Yamamoto, *Computer Aided Innovation of New Materials* (1991), eds. M. Doyama, T. Suzuki and R. Yamamoto, Elsevier Sci. Pub. B. V. (North-Holland), 375
- 5) A. W. Lees and S. F. Edwards, *J. Phys.* **C16** (1983) 860
- 6) D. J. Evans, *Molec. Phys.*, **37** (1979) 1745
- 7) D. M. Heyes, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **82** (1986) 1365
- 8) K. Kawasaki and D. Gunton, *Phys. Rev.* **A8** (1973) 2048
- 9) W. T. Ashurst and W. G. Hoover, *Phys.*

Rev. Lett. **31** (1973) 206

- 10) P. T. Cummings and T. L. Varmer, Jr., *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 6391
- 11) J. R. Rustad, D. A. Yuen and F. J. Spera, *J. Chem. Phys.*, **91** (1989) 3662
- 12) H. Ogawa, Y. Shiraiishi, K. Kawamura and T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **119** (1990) 151
- 13) T. Yano, S. Inoue and M. Yamane, *Mater. Sci. Forum*, **67&68** (1991) 563
- 14) M. Koide, T. Komatsu and K. Matsushita, 1991, *Proc. 7th Int. Symp. Halide Glasses*, 8.25

〔筆者紹介〕



矢野 哲司 (やの てつじ)

昭和62年 東京工業大学工学部無機材料工学科卒業

平成元年 同大学院無機材料工学専攻修士課程修了
博士課程中退、同校工学部助手

〔連絡先〕

〒152 目黒区大岡山 2-12-2

東京工業大学工学部無機材料工学科

TEL 03-3726-1111

Abstract

Non-equilibrium Molecular Dynamics simulation of viscosity of glass melts has been performed for ZrF₄-based fluoride glass system and simple alkaline halide system. The calculated viscosity of each system show good agreement with experimental values and at high temperature and low viscosity region, its temperature dependence also well simulated. These results show this new MD method has good potential to simulate viscos behavior of glass melt.