

令和4年度(2022年度)

卒業論文

題目

パラフィン表面におけるアルカリ金属原子の
分子動力学シミュレーション

東京農工大学 工学部 化学物理工学科

学籍番号 19264037

氏名 熊原 思光

指導教員名 畠山温 教授

令和5年2月13日提出

目次

第 1 章	序論	1
1.1	背景	1
1.2	目的	2
1.3	結果	2
1.4	本論文の構成	3
第 2 章	分子動力学法	4
2.1	周期境界条件	4
2.2	運動方程式	5
2.3	ポテンシャル関数	5
2.4	数値積分法	6
2.5	計算の流れ	7
2.6	アンサンブル	8
2.7	拡散	8
2.8	衝突	8
2.9	ソフトウェア	9
	2.9.1 LAMMPS	10
	2.9.2 OVITO	10
2.10	ハードウェア	10
第 3 章	プログラム	11
3.1	Tetracontane、Rb の作成	11
3.2	Tetracontane 結晶バルク、表面の再現	12
3.3	平衡化	12
3.4	拡散	13
3.5	衝突	13
第 4 章	結果・考察	17
4.1	拡散	17
4.2	衝突	18

4.2.1	Rb の状態	18
4.2.2	吸着時間	19
4.2.3	脱離時の温度	22
第 5 章	結論	30
参考文献		31

第 1 章

序論

1.1 背景

真空にしたガラスセルの中に気体アルカリ金属原子を封入した「アルカリ金属蒸気セル」は原子物理実験分野において広く用いられている。このアルカリ金属蒸気セルが用いられているものとして原子時計や磁力計が挙げられる。これらはセル内におけるアルカリ金属原子のスピン偏極状態を利用している。スピン偏極状態とは、通常ばらつきのある原子のスピンの向きが上向き、下向きのどちらかに偏った状態のことである。しかし、このスピン偏極状態はその原子がセル壁に衝突することで、スピンの偏った状態が緩和し崩れていってしまう。このスピン偏極状態が崩れ、スピン偏極している割合であるスピン偏極度が減少することを「スピン緩和」という。

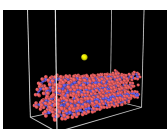
スピン緩和を防ぐために、セル内壁にはしばしば「スピン緩和防止コーティング」というものが施されている。このコーティングにより、セル内壁への衝突で原子のスピンの向きが変わる確率が減少し、スピン緩和していく時間を延ばすことができる。スピン緩和防止コーティングには「パラフィン」と呼ばれる炭素数の多いアルカン分子 C_nH_{2n+2} がよく用いられている。

スピン緩和防止コーティングは発見から 60 年以上が経ち、その間も研究され続けているが、最新のレビュー [1] においてもまだ解明しきれていないことが指摘されている。アルカリ金属原子はパラフィンなどのスピン緩和防止コーティングに対して、衝突の際にしばしば物理吸着を起こす。この際のスピン緩和のメカニズムとしては 2 つの相互作用があることが知られている [2] が、この相互作用を通じて緩和を起こすパラフィン表面におけるアルカリ金属原子の動的過程（散乱、吸着、拡散、脱離など）は解明されていない。

具体的には、パラフィン上に吸着したアルカリ金属原子であるルビジウム (Rb) の吸着時間（滞在時間）が挙げられる。表面に物理吸着すると吸着原子・分子が表面と熱平衡に達することがありえ、そのときの滞在時間は以下の式で示される [2]。

$$\tau_s = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.1)$$

τ_s は滞在時間、 τ_0 は弾性衝突時間 (τ_s の極限)、 E_a は吸着エネルギー、 k_B は Boltzmann 定数、 T は温



度である。

この式 (1.1) において、一般的な値 $\tau_0 \sim 10^{-12}$ s を用い、パラフィンであるテトラコンタン ($C_{40}H_{82}$) と Rb の吸着エネルギー 0.062 eV [1]、345 K とすると、 $\tau_s \sim 8 \times 10^{-12}$ s となる。しかし、先行研究 [3] において、パラフィン上の Rb の滞在時間は 1 μ s 程度とされている。

この違いは問題であり、滞在時間を直接測定した研究 [4] では数 μ s 以上の滞在時間は観察されず、より長い滞在時間の成分が先行研究 [3] の結果に寄与したのではないかと結論づけられている。しかし、この長い滞在時間成分を直接測定はされておらず、実験的な証明はされていない。

このように、実験結果とそれを裏付ける理論の間における整合性はまだ完全ではなく、パラフィン上でのアルカリ金属原子の動的過程にはまだ解明されていない点が多い。

1.2 目的

以上のような背景から、その動的過程を知ることにより優れたスピン緩和防止コーティングの探索にも意義をもつ。

そこで本研究では、パラフィン表面への入射原子の動的過程の解明を目的とし、分子動力学法によってパラフィン膜に対するアルカリ金属原子の挙動をシミュレーションした。なお、本研究ではパラフィンとして広く扱われているテトラコンタン ($C_{40}H_{82}$)、アルカリ金属原子としても広く扱われている Rb を用いた。行なったシミュレーションは大きく以下の二つに分けられる。

- ① パラフィン膜内におけるアルカリ金属原子の拡散シミュレーション
- ② パラフィン膜表面に対するアルカリ金属原子の衝突シミュレーション

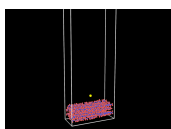
①ではスピン緩和防止コーティングとして重要な指標の一つである拡散係数を調べることでコーティング材料を評価することを目的とした。シミュレーションで得られた拡散係数の比較対象として、先行研究 [6] で見積もられたパラフィン中における Rb の拡散係数 8×10^{-7} cm²/s をおいた。

②では現実系とこのシミュレーションの整合性の確認を意図し、先行実験 [5] と同様の条件でシミュレーションをすることで、先行実験 [5] の再現を行なった。先行実験 [5] では、パラフィン膜に入射し散乱した Rb 原子の速度分布測定が行われている。その速度分布は Maxwell の速度分布に従っており、求められた温度は入射した Rb 原子の温度 (462 K) よりもパラフィン膜の温度 (300 K) と近かったと報告されている。この結果より、一回の散乱でも入射した Rb 原子はパラフィン膜と熱平衡に達しているのではないかと結論づけられている。これに加えて、衝突後の Rb がどの程度吸着しているかの調査と、脱離、散乱した Rb の速度分布を調べることでその動的過程の解明を目指した。

1.3 結果

Tetracontane 結晶を再現し、拡散計算を Rb の拡散計算を行なった。しかし、拡散を確認することはできず、拡散係数を得ることができなかった。

また、実験 [5] の再現を行い、同様の結果を得られた。これにより衝突シミュレーションにおける現実



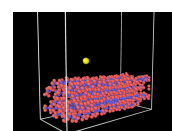
系との整合性を確認することができた。

さらに、入射 Rb の温度を固定し、tetracontane 結晶の温度を変化させ、それぞれの条件における衝突のシミュレーションを行なった。解析を行い、表面への吸着数においてはテトラコンタンの温度が下降するにつれて吸着する Rb の数が増加する妥当な結果が得られた。また、脱離、散乱 Rb の温度を解析し、吸着 Rb の散逸は tetracontane 温度によらないと考えられる結果を得た。加えて、今回行った 50 ps 間のシミュレーションにおいて見られた吸着後に脱離してきた Rb は、温度によっては表面と同じ温度に達して脱離はしていないという結果が得られた。

1.4 本論文の構成

本論文は全 5 章で構成されている。2 章では本研究で用いた分子動力学シミュレーションの原理を説明する。3 章では本研究のために作成したプログラムの概要について述べる。4 章ではシミュレーションによって得られたデータの解析結果、考察を述べる。最後に 5 章では結論として本研究の総括を行う。

また、本論文の奇数ページの右下に Rb 原子が吸着した様子を、偶数ページの左下に Rb 原子が散乱する様子を示した。



第 2 章

分子動力学法

本章では本研究で用いたシミュレーションの原理について記述する。

分子の運動を計算機でシミュレーションすることを分子シミュレーションといい、分子シミュレーションは大きく二つの手法に大別される。

一つがモンテカルロ法 (Monte Carlo simulation, MC 法) と呼ばれるものであり、これは乱数を用いて適切な統計集団を作り出し、対象系の性質を評価する。

もう一つが分子動力学法 (Molecular Dynamics simulation, MD 法) と呼ばれるものであり、粒子の従う運動方程式を数値的に時間積分し、その軌跡を追うことで対象系の性質を評価する。

本研究では原子の動的過程の解明を目的としているため、分子動力学法を用いてシミュレーションを行った。以下、分子動力学法、とりわけ古典分子動力学法の原理について述べる。

2.1 周期境界条件

現実にある系において、その原子・分子の数は莫大 ($\sim 10^{23}$) であり、その全てをコンピューター上で扱うことはできない。そのため、それよりも小さいオーダーの系で計算を行わなければならない、その際に有限サイズや系の表面の影響が問題になる。これを抑えるために「周期境界条件」というものを課す。

以下の図 2.1 に周期境界条件の概要 [7] を示す。

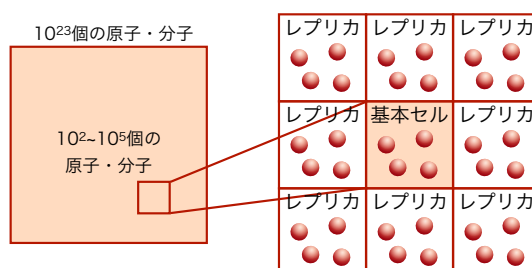


図 2.1: 周期境界条件の概要

現実の系の物質からごく一部の粒子を取り出し、その有限個の粒子を有限サイズの計算セル内に配置する。この計算セルを基本セルという。基本セル一つだけで周りに何も配置されていないと、その周囲は表



面になってしまい、バルクは再現できていない。そこで、基本セルの周りを基本セルの複製であるレプリカで囲い、周期的に並べることで、見たい系への表面の影響を緩和することができる。

また、これらのセル同士の境界に「壁」は存在せず、粒子はセル間を自由に行き来できる。つまり、一つの巨大な計算セルとみなすこともできる。ただ、周期的に増やしたセルにもやはり端（表面）は存在し、この端からセル外に出るような粒子は基本的にその端の反対側での対応する位置からセル内に入ってくる。例えば、計算セルをサイコロと考えると、一の面から出た粒子は六の面から入ってくるという次第である。

各粒子に寄与する相互作用においては、基本セル内の粒子どうしだけでなく、レプリカセル内の粒子から基本セル内の粒子への寄与も周期境界を超えて考慮する。考慮する相互作用は基本セル、レプリカセルを含めてその考慮する粒子に近い粒子からの寄与を考え、他の粒子からの寄与は考えない。粒子に寄与する相互作用をもつ粒子が存在する距離を、考える粒子中心に決めることができる（カットオフ距離）。この手法は *mimum image convention* と呼ばれる。

2.2 運動方程式

古典的な系において相互作用する粒子は以下に示されるような Newton の運動方程式に従う。

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i. \quad (2.1)$$

m_i は粒子 i の質量、 \mathbf{r}_i は粒子 i の位置、 t は時刻、 \mathbf{F}_i は粒子 i にはたらく原子間相互作用の合力である。分子動力学法においてはこの運動方程式を差分化して数値的に解いていくことで、粒子の経時変化を見ていく。

2.3 ポテンシャル関数

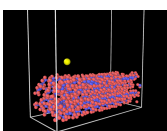
式 (2.1) における \mathbf{F}_i は粒子 i に寄与するポテンシャルの位置 \mathbf{r}_i に関する微分で表すことができ、以下のように表せる。

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i \sum_{j=1}^N \phi_{ij}. \quad (2.2)$$

ϕ_{ij} は粒子 i と粒子 j の間のポテンシャル関数である。このポテンシャル関数の例として、希ガスに用いられる Lennard-Jones ポテンシャルが挙げられる。Lennard-Jones ポテンシャルは以下のように表される。

$$\phi_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.3)$$

r は原子 i と原子 j の間の距離、 ϵ_{ij} は結合の強さ、 σ_{ij} は原子の半径を表すパラメーターである。この Lennard-Jones ポテンシャルにおけるグラフの概形を以下の図 2.2 に示す。



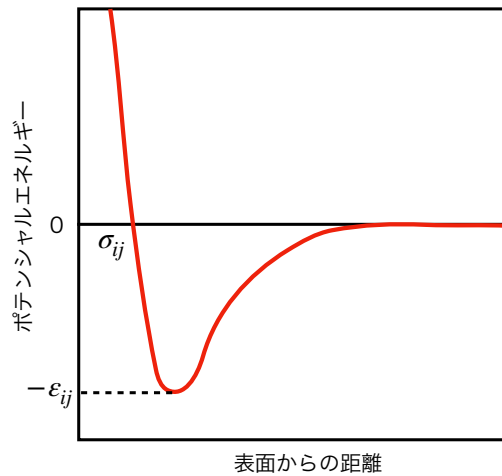


図 2.2: Lennard Jones ポテンシャルの概形

他にもそれぞれの原子、分子間に適したポテンシャル関数が考案されており、行うシミュレーションに適したものを選択することが重要である。

2.4 数値積分法

ここでは本研究で用いた数値積分法の一つである Verlet 法について述べる。

時刻 $t + \Delta t$ と $t - \Delta t$ での位置座標をそれぞれ時刻 t まわりでテーラー展開すると以下ようになる。なお、 $t \gg \Delta t$ である。

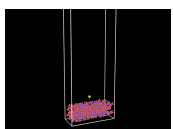
$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2\mathbf{r}(t)}{dt^2} + \dots \\ &= \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{a}(t)}{2} + \dots, \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t - \Delta t) &= \mathbf{r}(t) - \Delta t \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2\mathbf{r}(t)}{dt^2} + \dots \\ &= \mathbf{r}(t) - \Delta t \mathbf{v}(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{a}(t)}{2} + \dots. \end{aligned} \quad (2.5)$$

$\mathbf{r}(t)$ は時刻 t における位置、 $\mathbf{v}(t)$ は時刻 t における速度、 $\mathbf{a}(t)$ は時刻 t における加速度である。 $\mathbf{a}(t) = \mathbf{F}(t)/m$ と表せるので、式 2.4 と式 2.5 の和をとることで $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ は以下ようになる。

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}(t)}{m}. \quad (2.6)$$

さらに、式 2.4 と式 2.5 の差をとることで $\mathbf{v}(t)$ は以下ようになる。



$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (2.7)$$

Δt にその計算における Timestep (時間刻み) を代入していくことで系の時間変化を見ていくことができる。

2.5 計算の流れ

分子動力学法における大まかな計算の流れを次の図 2.3 に示す。なお、 t はシミュレーション中における時刻であり、 t_{\max} はシミュレーション時に設定する計算時間である。

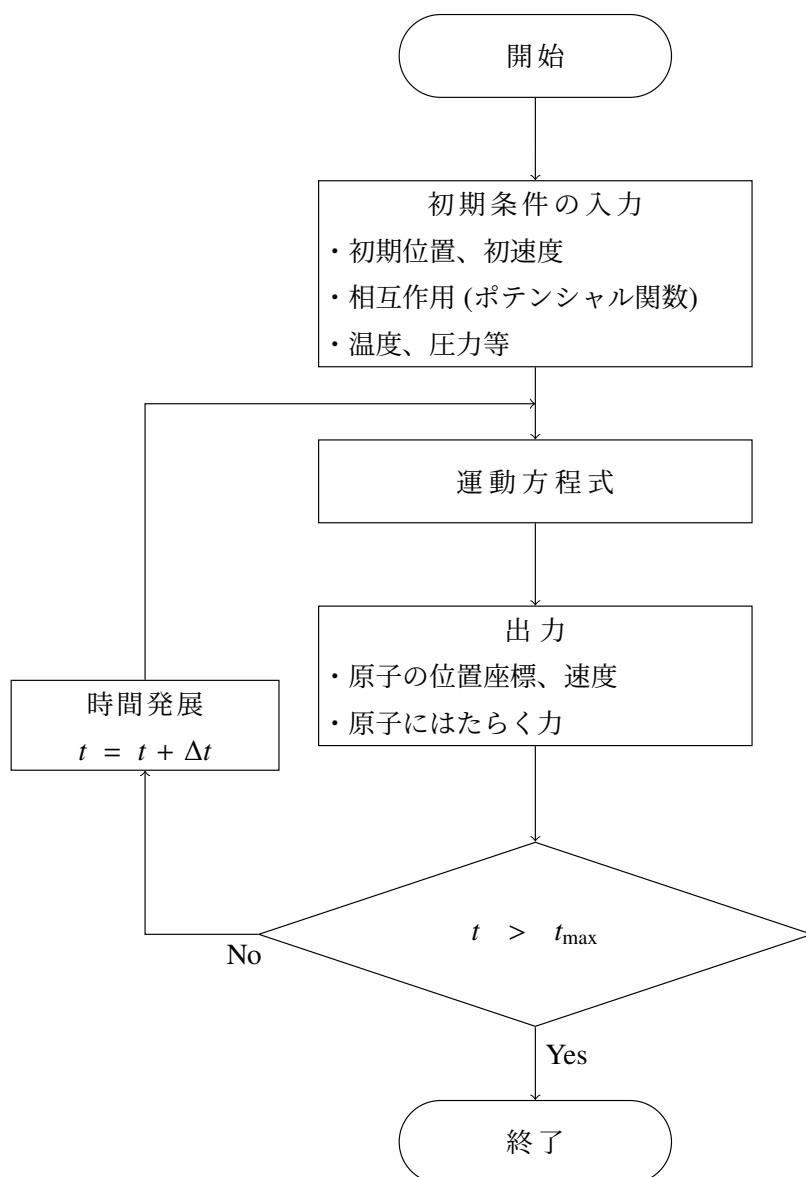
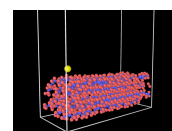


図 2.3: 分子動力学法による計算の流れ



2.6 アンサンブル

アンサンブルとは熱力学的系におけるある一つの巨視的状态に対して、微視的としてとりうるものすべてを集めた統計集合を意味する [8]。

特に何の制御も必要としない場合は、粒子数 N 、エネルギー E 、体積 V が一定に制御されるミクロカノニカルアンサンブル (NEV) をアンサンブルとして用いる。その他、カノニカルアンサンブル (NVT: 温度 T が一定)、等圧アンサンブル (NPT: 圧力 P と温度 T が一定) などがある。

本研究では温度による動的過程の変化を観察することから、主に NVT 制御を用いてシミュレーションを行なった。

2.7 拡散

ある物質中に注目する原子が存在し、任意の時刻でのその原子の位置を初期位置とする。時間が経過すると熱運動により、その移動はランダムに移動し、結果的に初期位置から離れていく。これを原子の拡散という。拡散現象は Einstein の式として以下の式 [8] が知られている。

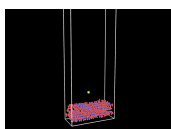
$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle}{6t} \quad (2.8)$$

D は拡散係数と呼ばれる拡散のしやすさを示す物性値である。また、 $\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle$ は平均二乗変位 (Mean Square Displacement: MSD) と呼ばれる、各原子のそれぞれの拡散による変位を二乗し、それを各原子にわたって平均したものである。つまり、原子の MSD は時間の一次関数となることを示している。

パラフィン中に入り込んだアルカリ金属原子がパラフィン膜を拡散し直接セル内壁に当たってしまうと、すぐにスピン緩和を起こしてしまう。それゆえに、スピン緩和を防止するという観点ではそうなる前に脱離することが望ましい。この意味で拡散係数はスピン緩和防止コーティングの重要な指標の一つである。

2.8 衝突

本研究において、着目しているしている系の現象は気体原子と固体表面の衝突である。衝突では以下の図 2.4 に示したようなグラフにおいて吸着ポテンシャル (吸着エネルギー) を用いて議論することができる [9]。



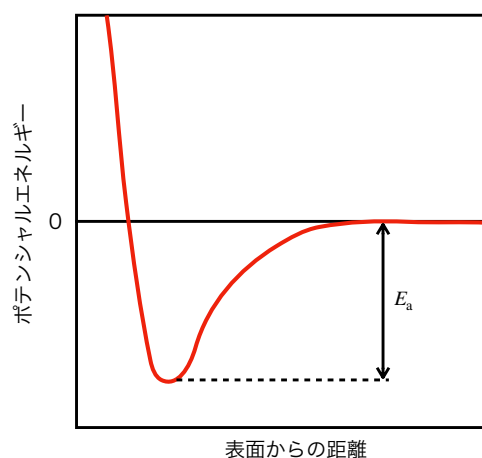


図 2.4: 吸着ポテンシャルの概形

図 2.4 中の E_a は吸着エネルギーであり、表面に吸着した原子が脱離していくのに必要なエネルギーである。表面に近づいてくる原子はポテンシャルにより加速され、結果的に表面に衝突する。このときの原子がもつエネルギーは元からもつ運動エネルギーと吸着エネルギーの和とみなせる。このように気体原子が固体表面に入射したとき、その後の過程としては吸着と散乱の二つに大きく分けられる。

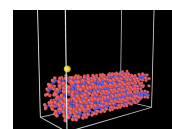
散乱には、弾性散乱と非弾性散乱と呼ばれる二つに分けることができる。弾性散乱は入射したときのエネルギーを失うことなく真空中に跳ね返される散乱をいう。一方、非弾性散乱は衝突したときの運動エネルギーを失う場合の散乱を指す。

また、ここでの吸着は図 2.4 中にある吸着ポテンシャルに捕らえられた状態を指す。加えて、衝突後に吸着ポテンシャルの極小点に落ちてく場合を付着と呼ぶ。表面に衝突した後の吸着過程には、そのまま付着する場合と非弾性散乱を繰り返した後に付着する場合の二つがある。後者において、一度の非弾性散乱で全運動エネルギーが失われない場合、原子は表面を何度かバウンドしながらエネルギーを失っていく。このとき、同じ箇所を衝突をし続けているわけではなく、表面に対して平行移動をしながら異なる箇所に衝突する。この状態は動的前駆状態と呼ばれる。そして、最終的には全エネルギーが散逸し、付着する。

この付着した原子は平衡点から変位した戻り振動を一定の周期で行い、これは熱ゆらぎとも呼ばれる。この振動エネルギーが吸着エネルギーよりも大きくなったときに、原子は吸着ポテンシャルから抜け出し、脱離する。付着した原子のみならず、吸着過程における原子には同様のことがいえる。また、熱ゆらぎはその系の温度を表す指標でもあり、温度が高いほど熱ゆらぎは大きく、温度が小さいほど熱ゆらぎは小さくなる。すなわち、温度が高くなると吸着ポテンシャルから抜け出しやすくなる。よって、温度が高いと吸着しにくく脱離しやすい。逆に、温度が低いと脱離しにくく吸着しやすいということがいえる。

2.9 ソフトウェア

本研究では、分子動力学シミュレーションソフトウェアとして LAMMPS、計算結果の可視化ソフトとして OVITO を用いた。どちらもフリーのソフトウェアである (OVITO は Basic 版のみフリー)。



2.9.1 LAMMPS

LAMMPS (**L**arge-scale **A**tomic/**M**olecular **M**assively **P**arallel **S**imulator) は、液体、固体、気体状態の粒子のアンサンブルをモデル化する古典分子動力学プログラムである。様々な原子間ポテンシャルと境界条件を利用して、原子、高分子、生体分子、固体（金属、セラミックス、酸化物）、粒子、粗い粒子、または巨視的なシステムをモデル化することができる [10]。

並列計算に特化しており、世界中で最も多く利用されている分子動力学シミュレーションソフトウェアの一つである。

今回使用した LAMMPS のバージョンは下記の通りである。

LAMMPS-64bit-23Jun2022-MPI

2.9.2 OVITO

OVITO (**O**pen **V**isualization **T**ool) は、原子モデルやその他の粒子モデルのための科学的な視覚化やデータ分析を行うソフトウェアである [11]。

本研究では LAMMPS でのシミュレーションで得られた結果を視覚化し、その挙動を観察するために用いた。

2.10 ハードウェア

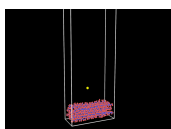
本研究では次の性能をもつ PC を用いてシミュレーションを行なった。

プロセッサ: Intel(R) Core(TM) i7-8700K CPU @ 3.70GHz 3.70GHz

実装 RAM: 64.0 GB

システム: 64 ビット オペレーティングシステム x64 ベース プロセッサ

OS: Windows 10 Pro



第3章

プログラム

本章では本研究を行うにあたって作成したプログラムの概要を述べる。

シミュレーション系として Tetracontane、Rb の作成、Tetracontane を利用した結晶バルク、表面の再現を行なった。Tetracontane と Rb はそれぞれ別のデータファイルで作成し、それらを実行ファイルに取り込んでシミュレーションを行なった。シミュレーションを行う際は、まずバルクの状態を熱平衡化させるために平衡化計算を行なった。その後、拡散と衝突の異なる状況でシミュレーションを実施した。

3.1 Tetracontane、Rb の作成

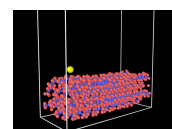
シミュレーションの実行ファイルでは、最初に使用する単位系やポテンシャル関数、二つの原子ペアに働く結合相互作用の関数を指定する型を宣言する。本研究では以下の表 3.1 のように設定した。

表 3.1: 実行ファイルにおける初期設定

style (型)	種類
units	real
atom_style	full
pair_style	lj/charmmfsw/coul/charmmfsh
bond_style	harmonic
angle_style	charmm
dihedral_style	charmm
improper_style	none

データファイルにおいては宣言した型に対応するそれぞれの原子の質量、ペア係数、結合係数、角度係数、二面角係数やシミュレーションセルの大きさを設定し、それぞれの原子の初期位置座標、電荷、どの原子ペアにどの係数を作用させるかを記述する。

Tetracontane データファイルでは先行研究 [13] にある Tetracontane 結晶を再現するために二つの Tetracontane を以下のように設置した。



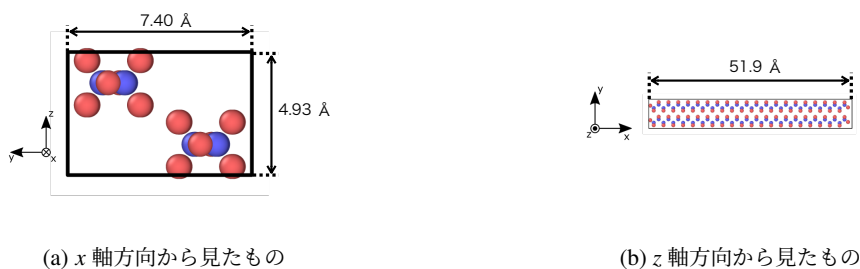


図 3.1: Tetracontane のシミュレーションセル (青色：炭素、赤色：水素)

3.2 Tetracontane 結晶バルク、表面の再現

拡散計算では上記の tetracontane データファイルのシミュレーションセルを y 軸方向に 3 つ、 z 軸方向に 3 つ複製し、Tetracontane の総数が 18 個の結晶を以下の図のように構築した。

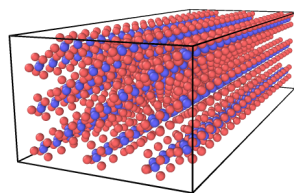


図 3.2: Tetracontane 結晶の再現

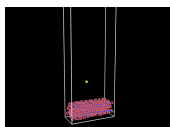
衝突計算では同様に y 軸方向に 3 つ、 z 軸方向に 2 つ複製し、tetracontane の総数が 12 個の結晶を構築した。

Rb データファイルは 1 原子のみで質量、ペア係数、初期位置、電荷を記述した。なお、Rb のペア係数は UFF(Universal Force Field)[12] から用いた。

3.3 平衡化

再現したい現実の系 (Tetracontane バルク、表面) は温度一定であり、その温度で熱平衡になっている。一方でシミュレーションでは、節 3.2 の設定を踏まえて実行しても最初は系の総エネルギーが安定しておらず、熱平衡状態になるまでエネルギーを緩和させる計算が必要である。

今回は数値積分の Timestep を 0.1 fs とし、出力される総エネルギーが安定するまで NVT 制御による平衡化計算を試行シミュレーションで確認した。その結果、拡散計算では 15,000 step、衝突計算では 30,000 step で総エネルギーが安定した。このことより、timestep 0.1 fs の平衡化計算を、拡散計算では 15,000 step、衝突計算では 30,000 step で行なった。なお、拡散計算では結晶内に Rb を配置して平衡化計算を行い、衝突計算では Rb を配置せずに平衡化計算を行なった。



3.4 拡散

Tetracontane 結晶の平衡化を終えた後、時間経過をリセットして Rb の二乗変位を計算し出力する。この拡散計算の際の Timestep は 1.0 fs、二乗変位出力は 10,000 step ごととした。同様の条件で別のシード値を設定したものを 5 回のシミュレーションに割り当て、同じ温度かつ異なる初期状態からの二乗変位のデータを 5 つ得た（この 5 回のシミュレーションは並列計算により行なっている）。ここでのシード値は設定された温度に則すようにランダムに初速度を生成させるためのものを指す。

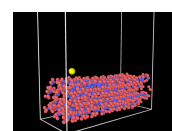
また、以下の表 3.2 に示したような二つの計算条件でそれぞれ 5 回行なった。なお、拘束とは Tetracontane への初期位置への拘束のことである。

表 3.2: 拡散計算における実験条件

実験番号	拘束	step 数 (時間)
1	なし	10,000,000 (10 ns)
2	あり	5,000,000 (5 ns)

3.5 衝突

Tetracontane 結晶の平衡化を終えた後、時間経過をリセットし、Rb の衝突のためにシミュレーションセルを z 軸正方向に拡張する（図 3.4 の緑色部分）。その後は衝突のループ計算を行う。ループ計算の流れを以下の図 3.3 に示す。



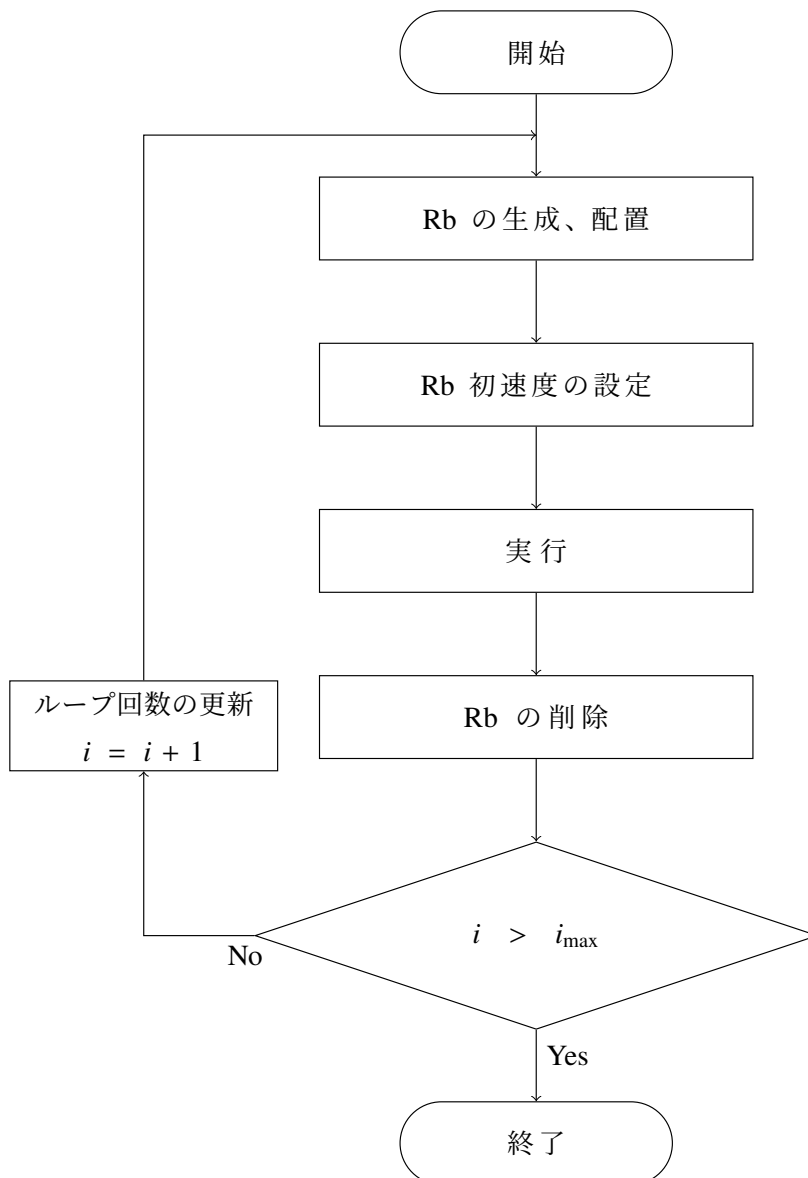


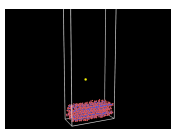
図 3.3: 衝突計算でのループ計算の流れ

ここで、 i は現在のループ回数を判定する変数であり、 i_{max} は設定したループ回数である。

まず、拡張した空間中に Rb 原子を 1 つ配置する。その Rb に Maxwell の速度分布に従った速度を設定する。なお、速度の z 成分は結晶表面に衝突させるために絶対値をとり、 -1 をかけて常に負の値にした。その後、Timestep を 1.0 fs とし、50,000 step (=50 ps) の計算を実行する。計算後は Rb をシミュレーションセルから削除し、再びループの先頭に戻って Rb の生成、配置といった計算を行なった。

また、この 1 ループ 50 ps の間に 2.5 ps の間隔で 20 回、以下の情報を出力した。

- ループ回数 i
- Rb の位置判定



- ・ Rb の x 軸、y 軸、z 軸方向におけるそれぞれの速度

Rb の位置判定では Rb が吸着していない領域（図 3.4 の緑色部分）にあるか、それ以外かで判定した。その概要を以下の図 3.4 に示す。

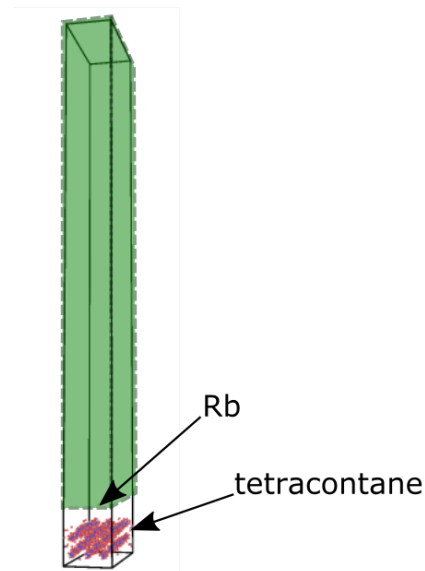


図 3.4: 吸着脱離判定の概要

まず、図 3.4 の下部に示した位置に Rb と Tetracontane が配置してある。そして、図 3.4 の上部緑色の領域にプログラム上で判定用の領域を設定した。この領域に任意の原子がいくつあるかを出力することができる。今回は Rb 原子が 1 個なので、この領域に Rb が入っている場合は 1 が出力され、ない場合は 0 が出力される。つまり、Rb が吸着しているときは 0、脱離しているときは 1 が出力される。

試行シミュレーションにおいて、吸着は表面上で捕らえられたように動かない場合と表面上を何度も飛び跳ねるような場合（表面拡散）が確認された。そこで、Rb が吸着され跳ねているときの最大高さをこの判定用領域の下限に設定した (Tetracontane 表面から約 1 nm 上方)。

また、シミュレーションセルが図 3.4 のように縦長に取られているのは、脱離、あるいは散乱した Rb が再び衝突しないようにするためである。脱離、あるいは散乱した Rb が図 3.4 における上面から出ていくと、周期境界条件より下面の対応する位置から再びシミュレーションセル内に入射する。下面には Tetracontane が並んでいるので、そこに衝突することで下面から Rb が出射し、対応する上面からシミュレーションセル内に戻ってくる。シミュレーションセルの容積が上方に十分に取られていないと、この Rb が再び表面に衝突してしまう。これは領域判定の解析を複雑にしてしまう。そのため、この状況を避けるためにシミュレーションセルを図 3.4 のように取った。

衝突はループにおける最初の 5 ps ほどで行われるので、その後の吸着脱離判定の結果をもとに衝突後の Rb がどういった状態にあるかを解析した。

今回行った衝突計算の条件を以下の表 3.3 に示す。

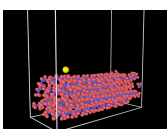
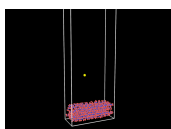


表 3.3: 衝突計算における実験条件

実験番号	Tetracontane 温度 [K]	Rb 温度 [K]
1	300	462
2	300	300
3	200	300
4	77	300
5	10	300

実験番号 1 では先行実験 [5] の再現を行い、実験番号 2、3、4、5 では入射 Rb の温度を 300 K で固定し、Tetracontane の温度を変化させてその吸着脱離過程を観察した。



第4章

結果・考察

4.1 拡散

Timestep 1.0 fs、10,000,000 step (=10 ns) での拡散計算で得られた5つの二乗変位の値を平均し、MSDを計算した。timestep に対する MSD のグラフを以下の図 4.1 に示す。

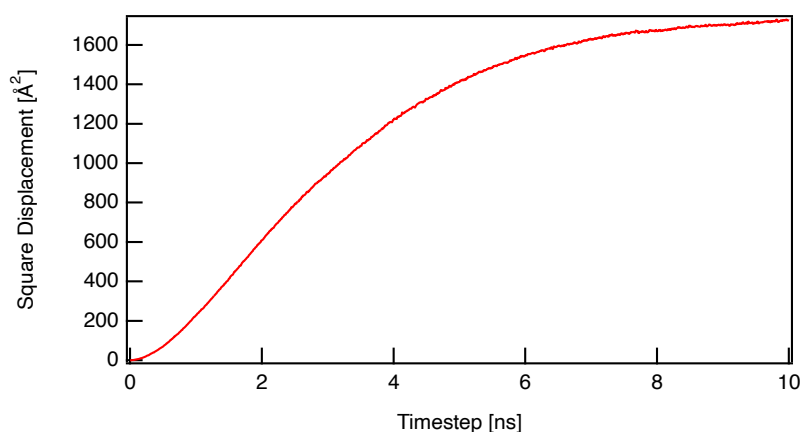
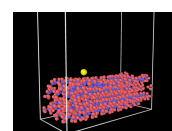


図 4.1: MSD (拘束なし、10 ns)

一見、Tetracontane 中で Rb が拡散しているようにも考えられる。しかし、この結果を Ovito で可視化したところ、Tetracontane の結晶が徐々に動いており、Tetracontane に対する Rb の相対的な位置はほとんど変わっていなかった。つまり、Tetracontane 中での Rb の拡散ではなく、Tetracontane がシミュレーションセル内を移動した結果、Tetracontane とともに移動し初期位置からずれた Rb の位置の MSD が得られていたことになる。

そこで、Tetracontane が動かないように Tetracontane に初期位置での拘束をかけて、同様のシミュレーションを行なった。timestep 1.0 fs、5,000,000 step (=5 ns) での拡散計算で得られた5つの二乗変位の値を平均し、MSD を計算した。Timestep に対する MSD のグラフを以下の図 4.2 に示す。



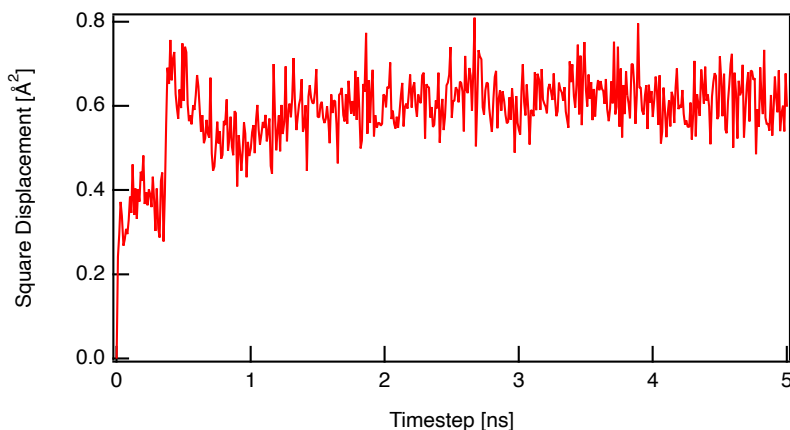


図 4.2: MSD (拘束あり、5 ns)

結果として、拘束をかけた場合は Rb が初期位置から動かず、拡散しないというデータが得られた。

一般的に、MD 計算で求められる自己拡散係数の値は実験値とはあまり良い一致を示さず、オーダーが合うだけのときもあると言われている。しかし、今回の結果はそもそも想定される拡散の挙動を示していない。これは現実の系においても Rb が拡散しないということではなく、シミュレーションにおいて Tetracontane 結晶中にある Rb という状況を再現しきれていない結果と考えられる。

4.2 衝突

衝突後において、それぞれ一つの時間ループから以下の三つの状態の Rb が観察された。

- ① 1 ループでの計算時間中はずっと表面に吸着しているもの（吸着）
- ② 少しの間吸着して脱離していくもの（吸着脱離）
- ③ 吸着はせずに散乱していくもの（散乱）

なお、ここでの散乱は衝突したときに吸着をすることなく、そのまま跳ね返る現象を指す。

4.2.1 Rb の状態

各条件における上記の状態に分けたときの Rb の数を次の表 4.1 と図 4.3 に示す。

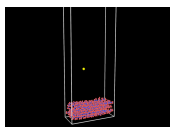


表 4.1: 各条件における Rb の状態

実験番号	Tetracontane 温度 [K]	Rb 温度 [K]	吸着 [個]	吸着脱離 [個]	散乱 [個]
1	300	462	67	320	613
2	300	300	77	381	542
3	200	300	149	335	516
4	77	300	310	246	444
5	10	300	465	152	383

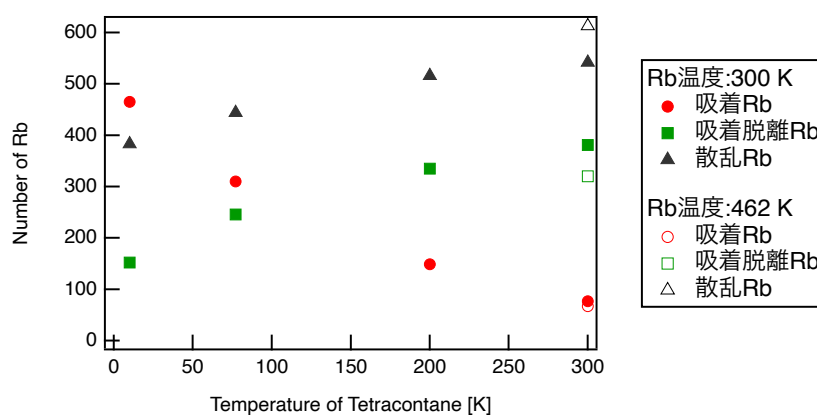
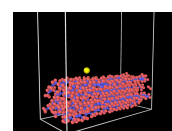


図 4.3: 各条件における Rb の状態

これらより、Tetracontane 温度が上昇するにつれて、吸着 Rb は減少、吸着脱離 Rb は増加、散乱 Rb は増加していることがわかる。これらは節 2.8 で述べた温度における吸着のしやすさ、脱離のしやすさと整合性の取れた結果となった。

4.2.2 吸着時間

吸着脱離判定の出力結果から吸着脱離 Rb 原子において 0 が出力されている回数を調べ、その吸着時間を見積もった。各条件における吸着脱離 Rb 原子の吸着時間のヒストグラムを次の図 4.4 図 4.8 に示す。なお、ヒストグラム中の横軸に記されている数値を t とすると、ビンの範囲は $t < \text{吸着時間} \leq t + 2.5$ である。



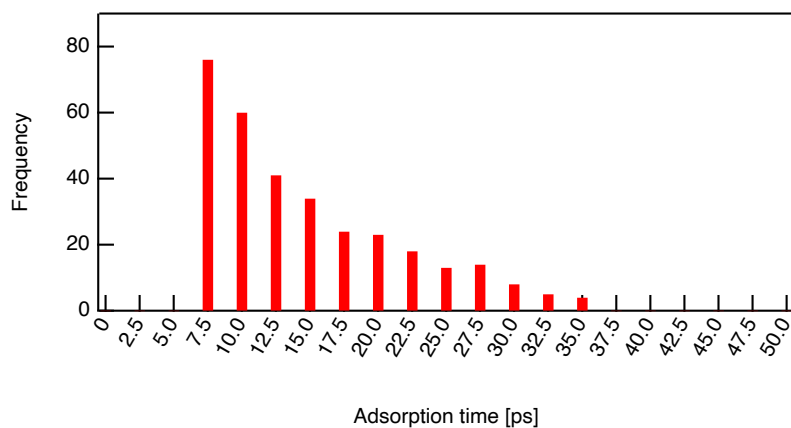


図 4.4: Tetracontane:300 K、Rb:462 K における吸着脱離 Rb の吸着時間

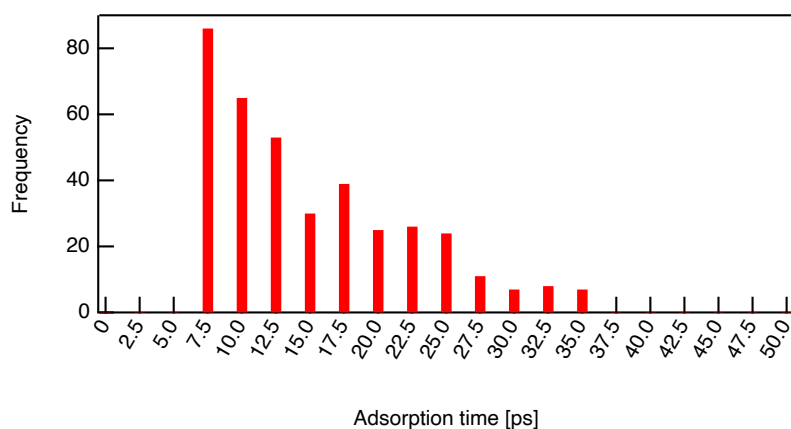


図 4.5: Tetracontane:300 K、Rb:300 K における吸着脱離 Rb の吸着時間

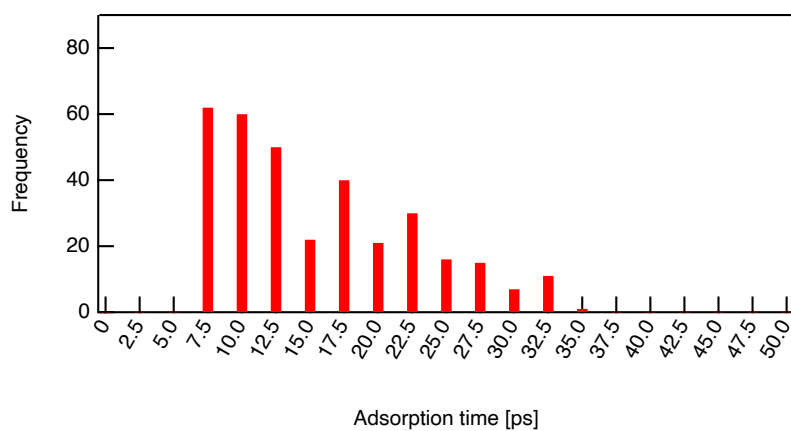
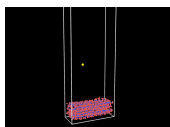


図 4.6: Tetracontane:200 K、Rb:300 K における吸着脱離 Rb の吸着時間



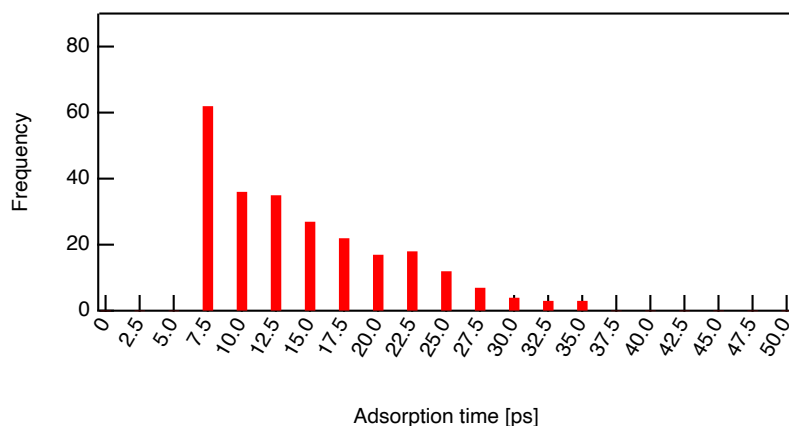


図 4.7: Tetracontane:77 K、Rb:300 K における吸着脱離 Rb の吸着時間

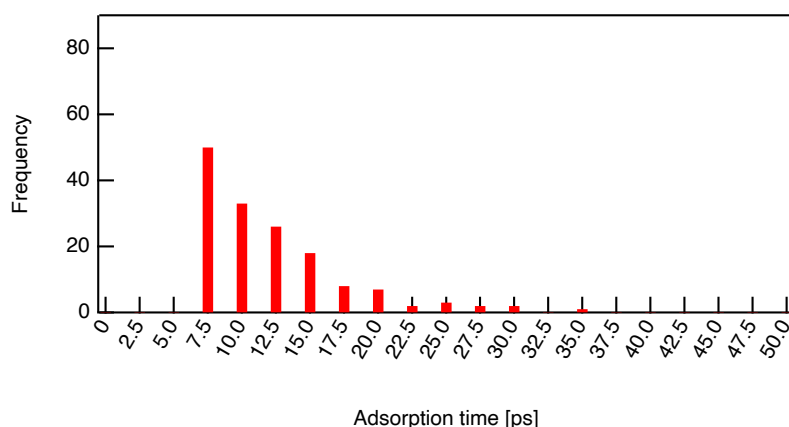


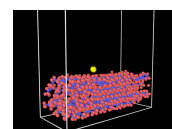
図 4.8: Tetracontane:10 K、Rb:300 K における吸着脱離 Rb の吸着時間

また、この吸着脱離 Rb 原子の吸着時間の平均は各条件において、それぞれ以下の表 4.2 のようになる。

表 4.2: 各条件における吸着脱離 Rb 原子の平均吸着時間

実験番号	Tetracontane 温度 [K]	Rb 温度 [K]	平均吸着時間 [ps]
1	300	462	14.8 ± 0.4
2	300	300	15.2 ± 0.4
3	200	300	15.6 ± 0.4
4	77	300	14.7 ± 0.5
5	10	300	12.2 ± 0.5

これらより、吸着時間の分布の概形、および平均吸着時間はどの条件においても大きく変わらないことがわかる。7.5 ps < 吸着時間 ≤ 10 ps の成分が最も多く、これよりも吸着時間が大きな成分は徐々に減少していくという結果となった。



また、どの条件においても図 3.4 に示したような初期位置から移動を開始して判定領域から抜け出し、吸着したか散乱したかの判定にかかる時間（判定領域の外にいる時間）がおよそ 5 ps である。したがって、 $7.5 \text{ ps} < \text{吸着時間} \leq 10 \text{ ps}$ には少しの間だけ吸着した成分と判定領域の問題で実質的には散乱した成分が混ざっていると考えられる。加えて、7.5 ps 以下の成分は存在しないという結果もこれに起因すると考えられる。

判定領域の問題とは、今回設定した判定用の領域の曖昧さを意味する。この解析においては、散乱するときに見られる Rb が判定領域外に出ている時間（0 が出力される回数）を基準とし、それよりも大きければ吸着脱離とみなしている。しかし、散乱した Rb においても、極端に速度が遅い、あるいは Tetracontane 表面に対してかなり平行に近い角度で散乱した場合には判定領域に入るのに時間がかかってしまう。このとき、本来は散乱している原子でも基準としている時間を超えて判定領域外にいてしまうことになる。そうすると、物理的には散乱していても今回の解析法では吸着脱離とみなされてしまう。

加えて、今回の計算では 37.5 ps よりも長く吸着して脱離した Rb 原子はどの条件においても確認されなかった。これは現実の系においても 37.5 ps よりも長く吸着して脱離した成分が存在しないということではなく、一度のループ計算における時間の少なさと衝突 Rb 原子のサンプル数（ループ数）の少なさに起因するものと考えられる。今回の結果において吸着 Rb として分類された Rb 原子もいずれは脱離してくると考えられる。その脱離が確認されるまでの計算時間が足りなかったことが一つの原因である。さらに、図 4.4～図 4.8 において、その減衰の形は指数関数的になっている。つまり、吸着時間が長くなるにつれて脱離してくる原子の割合が少なくなることを意味する。この指数関数的減衰のことを考慮すると、その概形から 37.5 ps よりも長く吸着して脱離した Rb 原子は確認されないことは十分に考えられる。これは今回行った計算の衝突 Rb 原子のサンプル数に起因するものであり、これを増加させることで 37.5 ps 以上の成分が見られると考察する。

今回の手法においても実質的な散乱成分が含まれている割合は少ないと考えられるが、判定領域の改善、出力回数を増加させることで時間分解能が小さいより細かい基準を取ることができ、それによる実質的には散乱した Rb がこの吸着脱離成分に含まれにくくなると考えられる。

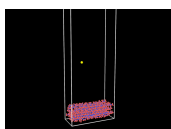
4.2.3 脱離時の温度

吸着脱離した Rb 原子と散乱した Rb 原子において、x 軸方向の速度分布を以下に示した三種類作成した。なお、用いた速度はループの中で最後の速度、つまり衝突計算が開始してから 50 ps 後の速度である。

- ① 吸着脱離したものと散乱したものの両方を含めた速度分布
- ② 吸着脱離したもののみの速度分布
- ③ 散乱したもののみの速度分布

各条件において得られた速度分布を以下に示す Maxwell の速度分布式でフィッティングした。

$$f(v) = A \exp \left[-\frac{m(v - v_0)^2}{2k_B N_A T} \right] \quad (4.1)$$



A は規格定数、 m はモル質量、 v は原子の速度、 v_0 原子の平均速度、 k_B は Boltzmann 定数、 N_A は Avogadro 定数、 T は温度である。

次に各条件における①、②、③の速度分布をそれぞれ示す。

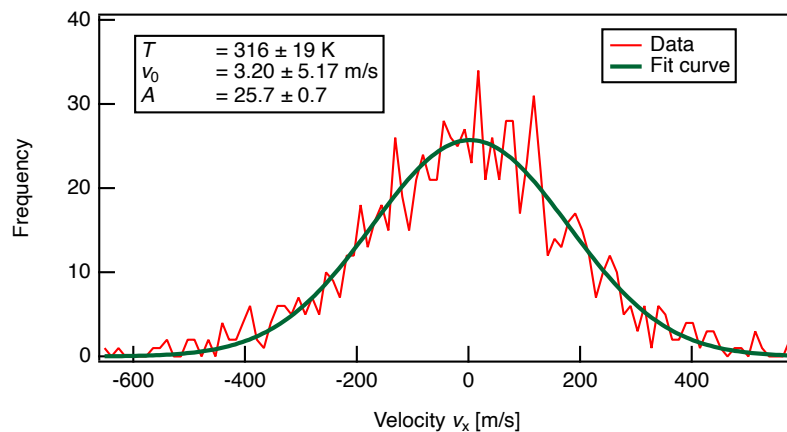


図 4.9: Tetracontane:300 K、Rb:462 K、①

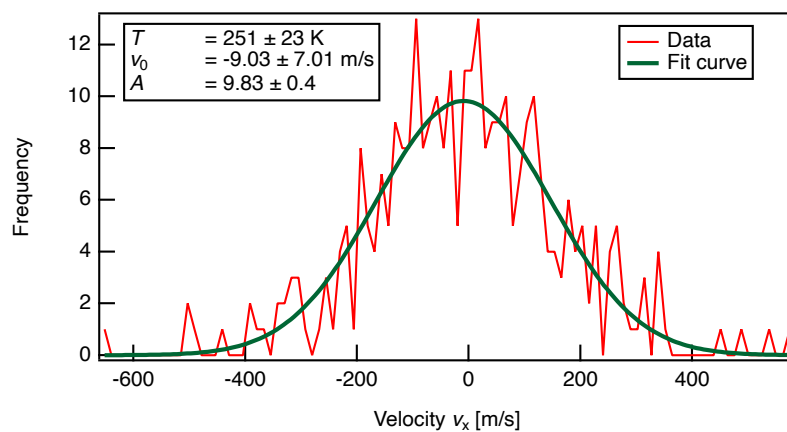
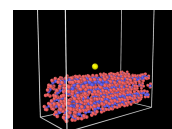


図 4.10: Tetracontane:300 K、Rb:462 K、②



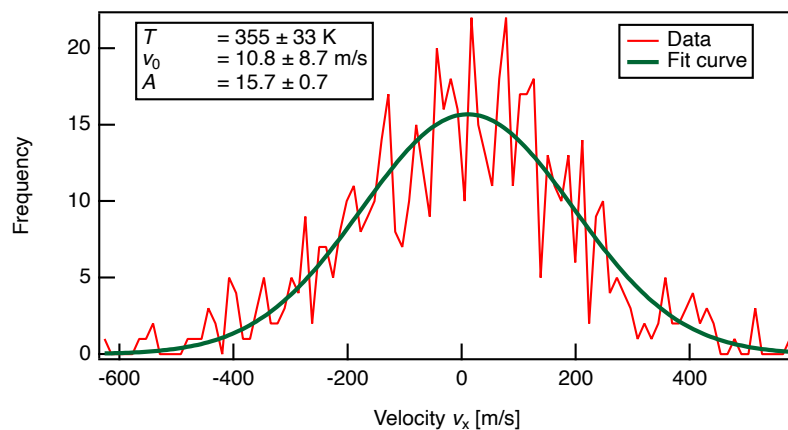


図 4.11: Tetracontane:300 K、Rb:462 K、③

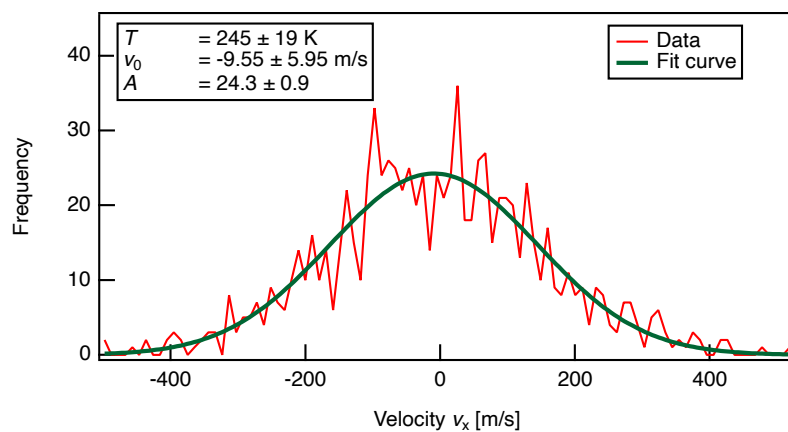


図 4.12: Tetracontane:300 K、Rb:300 K、①

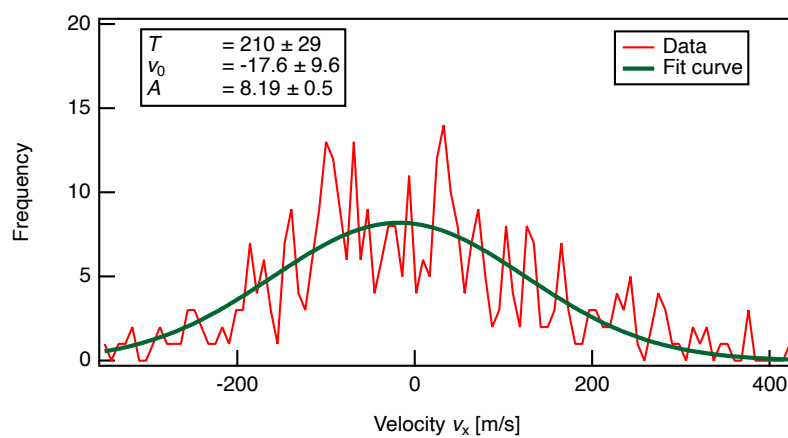
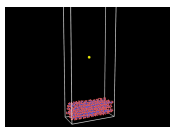


図 4.13: Tetracontane:300 K、Rb:300 K、②



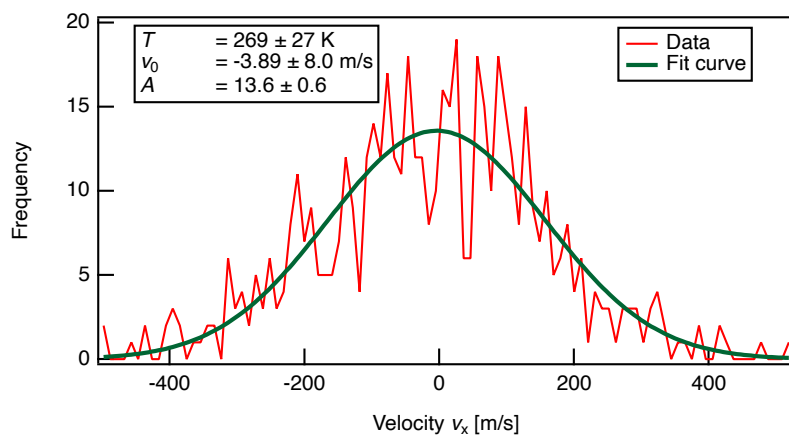


図 4.14: Tetracontane:300 K、Rb:300 K、③

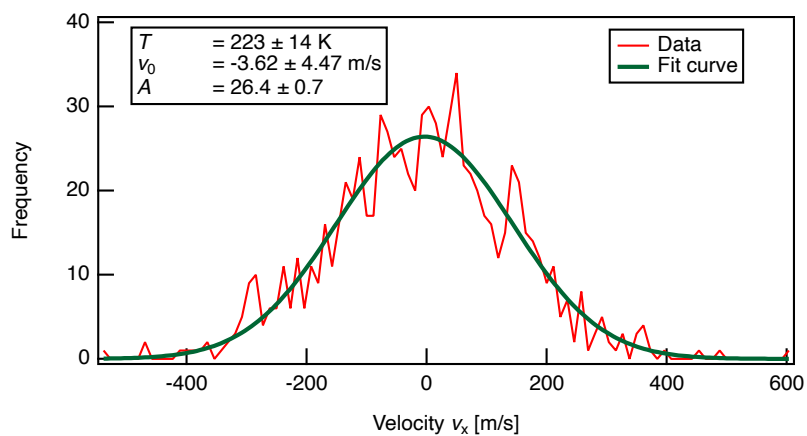


図 4.15: Tetracontane:200 K、Rb:300 K、①

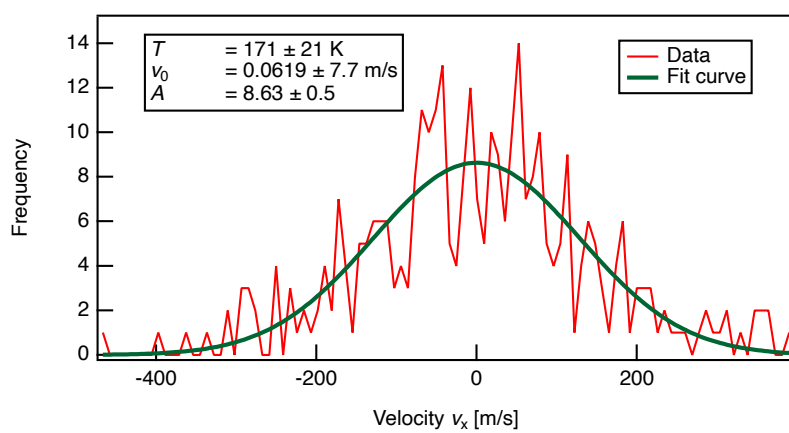
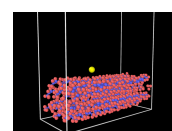


図 4.16: Tetracontane:200 K、Rb:300 K、②



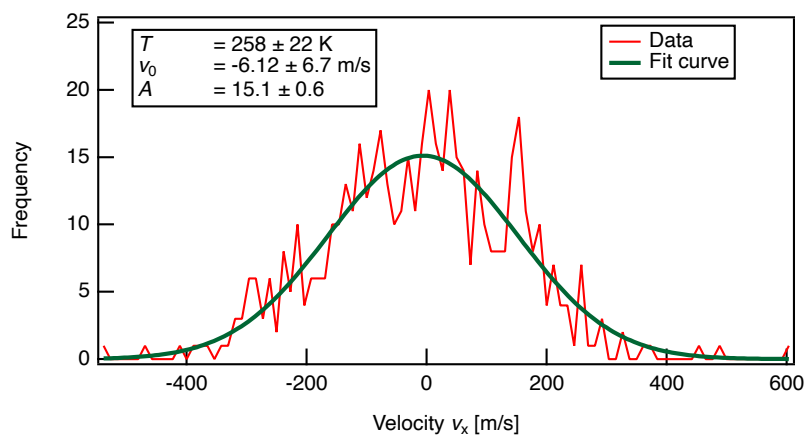


図 4.17: Tetracontane:200 K、Rb:300 K、③

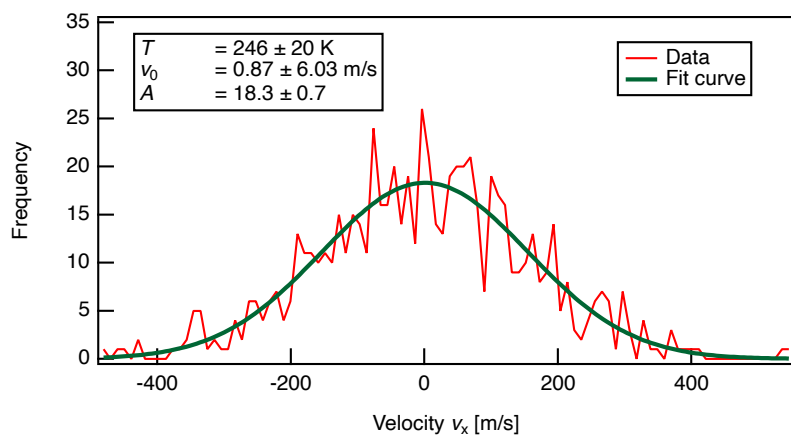


図 4.18: Tetracontane:77 K、Rb:300 K、①

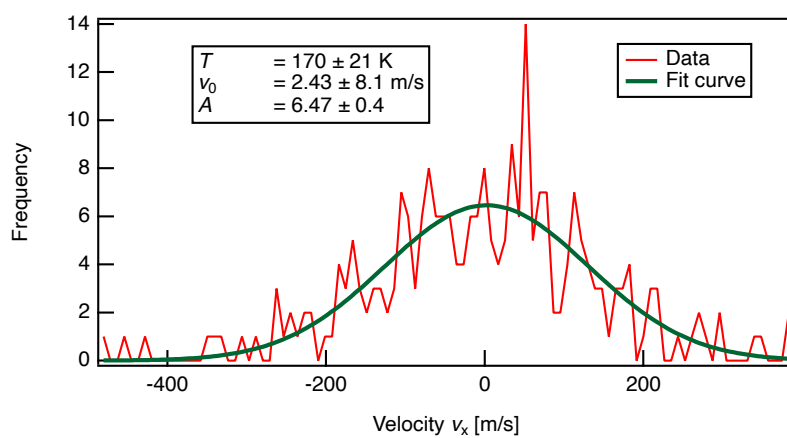
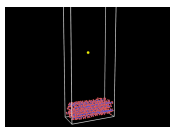


図 4.19: Tetracontane:77 K、Rb:300 K、②



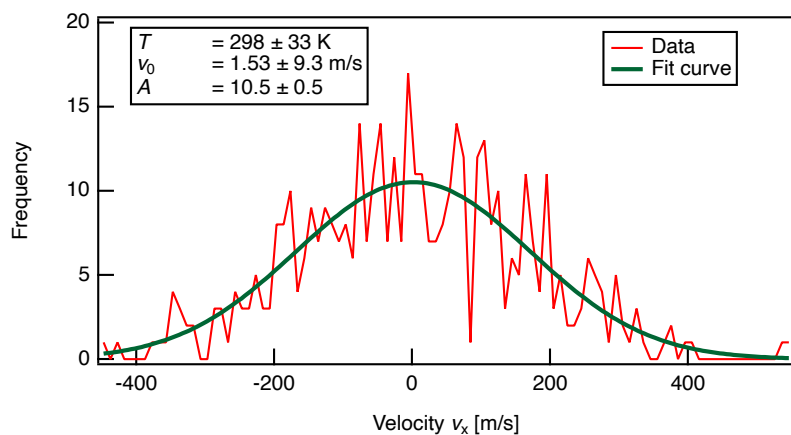


図 4.20: Tetracontane:77 K、Rb:300 K、③

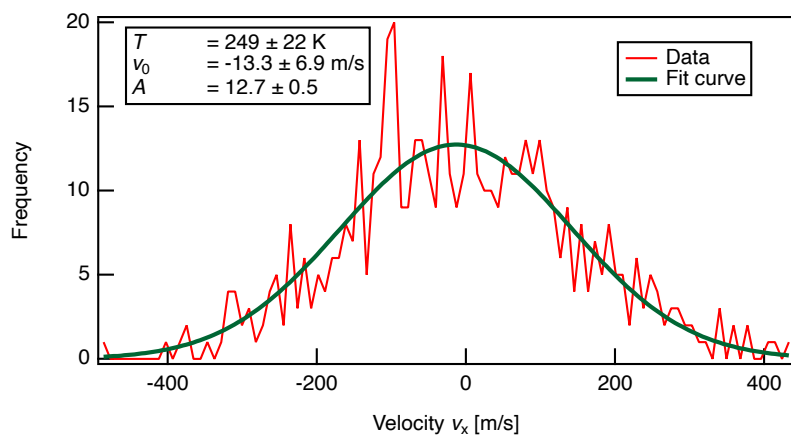


図 4.21: Tetracontane:10 K、Rb:300 K、①

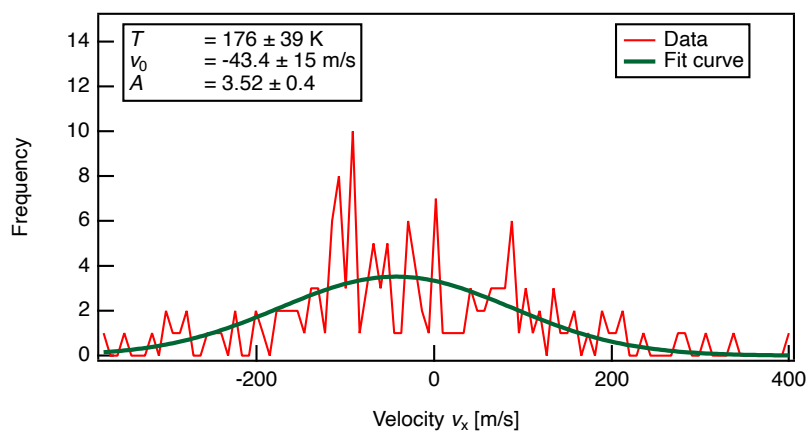
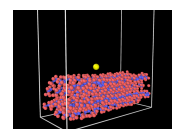


図 4.22: Tetracontane:10 K、Rb:300 K、②



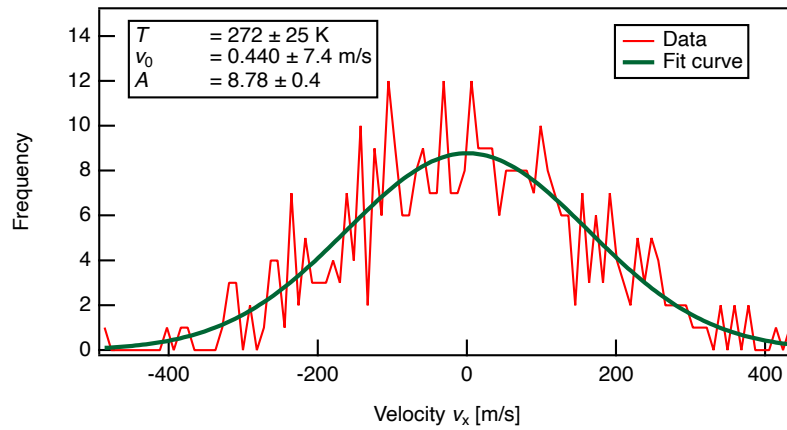


図 4.23: Tetracontane:10 K、Rb:300 K、③

これらの速度分布から求められた Rb の温度をまとめ、以下の表 4.3 と図 4.24 に示す。

表 4.3: 各条件における Rb の温度

実験番号	tetracontane 温度 [K]	Rb 温度 [K]	①	②	③
			温度 [K]	温度 [K]	温度 [K]
1	300	462	316 ± 19	251 ± 23	355 ± 33
2	300	300	245 ± 19	210 ± 29	269 ± 27
3	200	300	223 ± 14	171 ± 21	258 ± 22
4	77	300	246 ± 20	170 ± 22	298 ± 33
5	10	300	249 ± 22	176 ± 39	272 ± 25

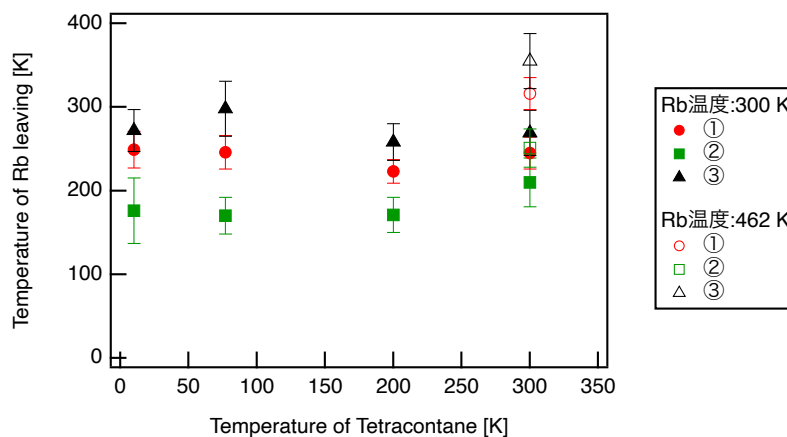
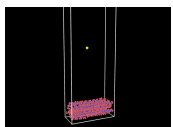


図 4.24: 各条件における Rb の温度

まず、実験番号 1 において、①の結果は Tetracontane 温度に近く、先行実験 [5] と同じ結果になったといえる。



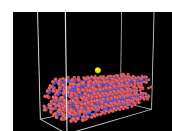
また、各条件における②と③を比較すると、どれも③の方が温度は高くなっている。このことより、吸着によって Rb のエネルギーが失われていることがわかる。次に実験番号 2、3、4、5 に着目する。それぞれにおける①の結果はどれも約 240 K となった。加えて、実験番号 2 を除きそれぞれにおける②の結果はどれも約 170 K となった。このことから、その吸着している Rb のエネルギー散逸は Tetracontane の温度によらず一定と考えられる。

また、特に実験番号 4、5 においては吸着して Tetracontane 表面の温度と近い温度にはならなかった。表 4.1 からわかるように、50 ps が経過した時点では、他のものと比べてまだ多くの Rb が吸着した状態にある。より時間をかけてこの吸着を見ることで、これらの Rb がより Tetracontane と平衡に近い状態になり脱離してくると考えられる。

ここまでは、脱離、散乱してくる Rb 原子がどの程度表面の温度と近いかの議論をしてきたが、ここで特に前述の議論とは異なる結果を生む考察を述べる。

節 2.8 で述べたように、吸着におけるポテンシャルの観点から考えると、捕えられている Rb 原子がポテンシャルから抜け出すことで脱離するはずである。そのため、熱ゆらぎにより Rb 原子が Tetracontane 表面との平衡点より高いエネルギーになったときに脱離する。よって、脱離してくる Rb 原子は Tetracontane の温度よりも高い状態であると予想される。特にシミュレーション下においては、脱離後の空間は完全な真空であり、相互作用のカットオフにより表面から一定の距離離れると、原子がもつ運動エネルギーの変化がなくなる。これにより、その原子の熱ゆらぎも発生しないので、表面の温度よりも少し高い温度で脱離してくるのではないかと考察する。

これを検証するためにも今回行った 50 ps よりも長い時間をかけたシミュレーションを行うことと衝突 Rb 原子のサンプル数を増やすことが求められる。



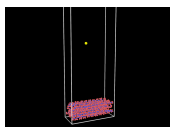
第 5 章

結論

シミュレーション上において、Tetracontane 結晶と Rb 原子を作成した。そして、シミュレーションにより Tetracontane に拘束をかけた状態とかけていない状態でその結晶中の Rb の拡散計算を行なった。どちらの条件においても想定される Rb の拡散を確認することはできなかった。想定される系を再現するために、シミュレーションとしてのさらなる改善が求められる。

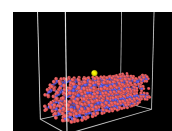
また、Tetracontane 表面への Rb の衝突シミュレーションを行い、先行実験 [5] の再現することができた。

さらに、入射 Rb の温度を固定し、Tetracontane 結晶の温度を変化させ、それぞれの条件における衝突のシミュレーションを行なった。このとき、表面への吸着数においては Tetracontane の温度が上昇するにつれて吸着する Rb の数は減少し、吸着エネルギーの観点に則した結果が得られた。また、脱離、散乱 Rb の温度を解析し、吸着 Rb の散逸は Tetracontane 温度によらないと考えられる結果を得た。加えて、今回行った 50 ps 間のシミュレーションにおいて見られた吸着後に脱離してきた Rb 原子は、温度によっては表面の温度と同じ温度の速度分布が得られないという結果が得られた。計算時間を増やし、原子情報の出力頻度を高くしたシミュレーションを行うことで、より詳細な吸着脱離過程の解明が見込める。



参考文献

- [1] Z. Wu, “Wall interactions of spin-polarized atoms,” *Reviews of Modern Physics*, **93**, 035006 (2021)
- [2] M. A. Bouchiat and J. Brossel, “Relaxation of optically pumped Rb atoms on paraffin-coated walls” , *Phys. Rev.* **147**, 41 (1966)
- [3] Ulanski, E, and Z Wu, “Measurement of dwell times of spin polarized rubidium atoms on octadecyltrichlorosilane and paraffin-coated surfaces,” *Appl. Phys. Lett.* **98**, 201115 (2011)
- [4] K. Asakawa *et al.*, “Measurement of the temperature dependence of dwell time and spin relaxation probability of Rb atoms on paraffin surfaces using a beam-scattering method” , *Phys. Rev. A* **104**, 063106 (2021)
- [5] N. Sekiguchi *et al.*, “Scattering of an alkali-metal atomic beam on anti-spin-relaxation coatings” , *Phys. Rev. A* **98**, 042709 (2018)
- [6] S. N. Atutov *et al.*, “Paraffin coated rubidium cell with an internal atomic vapor source,” *The European Physical Journal D*, **72**, 9, 155 (2018)
- [7] 川添良幸、三上益弘、大野かおる、「コンピュータ・シミュレーションによる物質科学 -分子動力学とモンテカルロ法」、共立出版 (1996)
- [8] 泉聡志、増田裕寿、「機械・材料設計に生かす 実践 分子動力学シミュレーション」、森北出版 (2013)
- [9] 岩澤康裕、中村潤児、福井賢一、吉信淳、「ベーシック表面化学」、化学同人 (2012)
- [10] “LAMMPS” , <https://www.lammps.org/>, アクセス日：2023年2月9日
- [11] “OVITO” , <https://www.ovito.org/>, アクセス日：2023年2月9日
- [12] A. K. Rappe *et al.*, “UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations” , *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 25 (1992)
- [13] C. W. Bunn, “The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The “SHAPE” of the >CH₂ group” , *Transactions of the Faraday Society*, 1939



謝辞

指導教員である畠山温教授には一から十まで、すべてのことを指導していただきました。感謝いたします。

また、議論しさまざまなことを教えていただいた浅川助教、先輩方、同期に感謝いたします。

