

定容分子動力学シミュレーションによるアルゴンの蒸発観察

片岡, 洋右 / YAMADA, Yuri / KATAOKA, Yosuke / 山田, 祐理

(出版者 / Publisher)

法政大学情報メディア教育研究センター

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学情報メディア教育研究センター研究報告

(巻 / Volume)

21

(開始ページ / Start Page)

51

(終了ページ / End Page)

57

(発行年 / Year)

2008-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00003001>

定容分子動力学シミュレーションによるアルゴンの蒸発観察

Evaporation in Liquid Argon by Constant Volume Molecular Dynamics Simulation

片岡 洋右 山田 祐理
Yosuke Kataoka, Yuri Yamada

法政大学工学部物質化学科

Evaporation in Liquid Argon is observed by Constant Volume Molecular Dynamics Simulation. The molecular interaction potential energy is Lennard-Jones function. The initial configuration has the liquid part and the gas part which is empty. The NEV simulations and the NTV ones give the same thermodynamic properties and the self-diffusion coefficient. The number of the molecules in the unit cell is 108 or 256. The optimum configuration is searched for easy observation on the evaporation by the personal computer.

Keyword : Molecular Dynamics Simulation, Evaporation in Liquid Argon, Constant Volume

1. はじめに

液体からの蒸発過程を分子レベルで容易に観察するための分子動力学法の条件を探した。安定な液相をシミュレートするためには十分に多数の分子を含む液相¹を用意するのが望ましいがシミュレーションに長時間を要することになる。それに対しここでは最小限の分子数で比較的短時間で定性的に蒸発過程を観察する方法を提案する。またこの方法の定量性を改善するための方策も述べる。温度やシステムサイズを変更したときとの位置関係も明らかにする。

2. 定エネルギー法(NEV)と定温法(NTV)の比較

従来は液体と気体の相平衡を分子動力学シミュレーションで調べる時は数千個の分子からなる液相を用意し、定エネルギー法で平衡状態が実現するまでシミュレーションを続け、その後の平衡状態を解析することが行われてきた。¹この方法が望ましいが長時間を要するのが欠点である。そこで Fig.1 のように小さな分子系を用意し、定エネルギー法(NEV)²と定温法(NTV)²の結果を比較した。初期分子配置は、

K, 圧力 $p = 1 \text{ atm}$ の液体をシミュレーションし定圧定温法²で基本セルに含まれるアルゴン分子数 $N = 108$, 温度 $T = 100$ で得られた分子配置を Fig.1 のように長方形のセルの中心に置いたものである。液体部分以外は気体に相当するが初期配置では分子を含まない。気体部分の体積 $V(G)$ は液体部分の体積 $V(L)$ の2倍にとった。

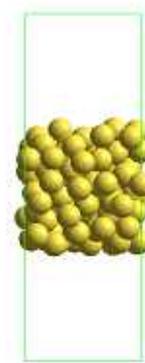


Fig.1 Initial Configuration, $N=108$, $V(G)/V(L)=2$.

アルゴン分子間は Lennard-Jones 型の相互作用関数である。Table1 に分子間距離 R の関数 $U(R)$ の式とポテンシャルパラメータを示した。

Table 1 Potential Function and Parameters

$$U(R) = D0 * [(R0/R)**12 - 2 * (R0/R)**6]$$

原稿受付 2008 年 2 月 29 日

発行 2008 年 3 月 31 日

法政大学情報メディア教育研究センター

Copyright © 2008 Hosei University

| DO (kcal/mol) | RO (angstrom) |
|-----------------|-----------------|
| 2.4830000e-01 | 3.8480000e+00 |

分子動力学ソフトウェア Materials Explorer V3 & V4³ を用い、周期境界条件のもとで時間刻み $dt = 0.1$ fs, ステップ数 1000 万で NEV 法と NTV 法のシミュレーション結果を Figs.2-4 に示した。系の温度 T は 100 K から上昇させる系列と低下させる系列の 2 種類の計算で 1 K から 200 K までを調べた。内部エネルギー U は Fig.2 に温度 T にたいしてプロットした。圧力 p は Fig.3 で比較した。動的性質を見るために自己拡散係数 D を温度の関数として調べ Fig.4 に結果を示した。これらの図から計算誤差内で NEV 法と NTV 法が同じ結果を与えることが分かる。NTV 法の方が扱いやすいため以下では NTV 法を使用する。

蒸発の過程の詳細を解析する目的の場合¹ はなんらの操作を加えていない NEV 法が良いが今回のような定性的な蒸発の様子を観察するには速度のスケールで温度調節を行う NTV が使えると見られる。

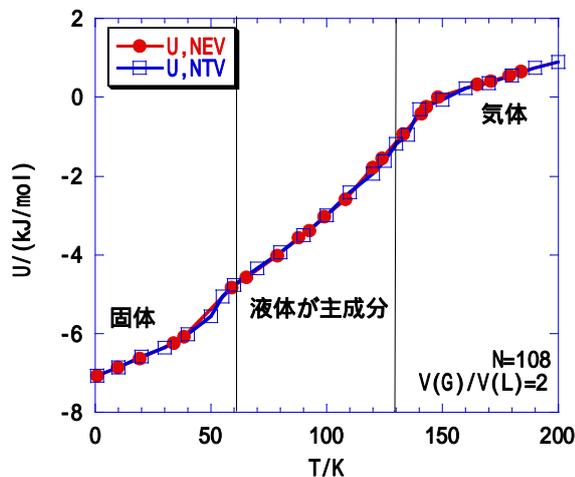


Fig.2 Internal Energy U vs. Temperature T , $N = 108$, $V(G)/V(L)=2$.

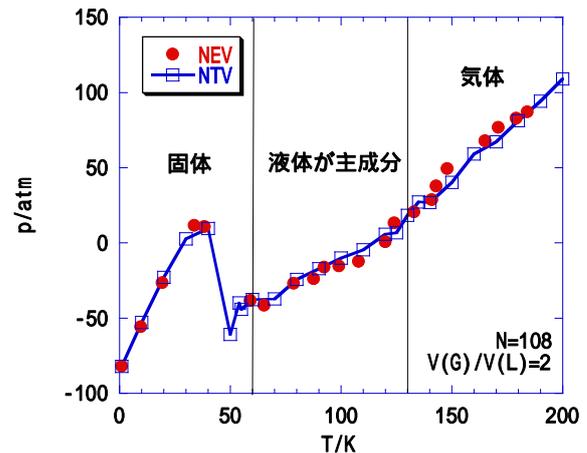


Fig.3 Pressure p vs. Temperature T , $N=108$, $V(G)/V(L)=2$.

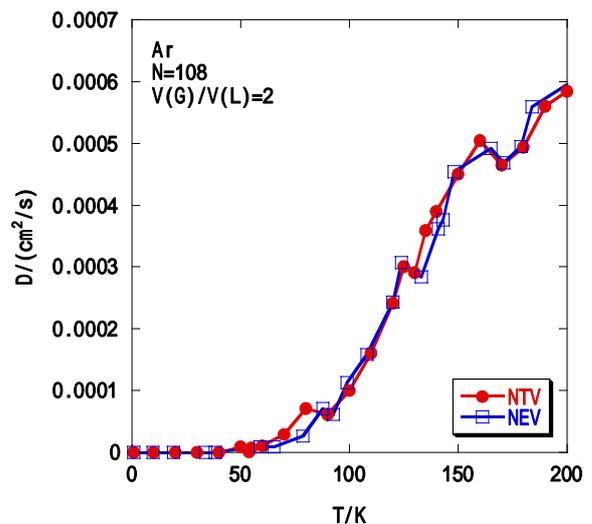


Fig.4 Self-Diffusion Constant vs. Temperature, $N = 108$, $V(G)/V(L)=2$.

3. 内部エネルギーの気体部分の大きさ依存性

先の結果は初期配置において気体部分の体積が液体部分の体積の 2 倍であった。この比率を変えると内部エネルギー・圧力がどのように変化するかを調べた。結果を Figs.5 と Figs.6 に示した。

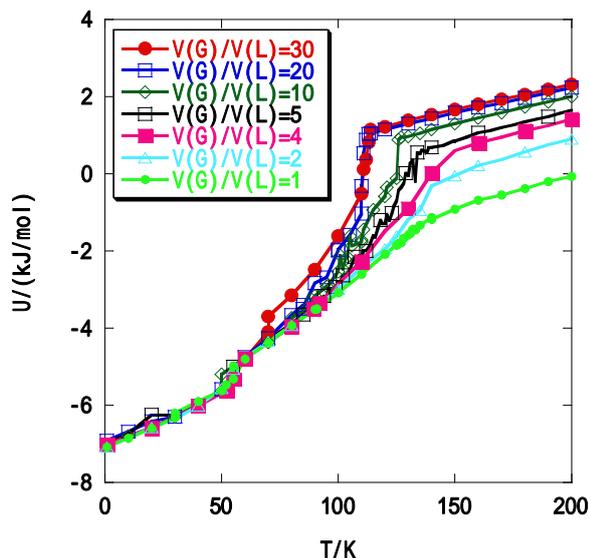


Fig.5 Internal Energy vs. Temperature, $N = 108$, $V(G)/V(L)$ -dependence.

内部エネルギーの図から系は約 60 K 以下の低温では固体、中間温度では大部分が液体で最も高温領域(約 130 K 以上)では気体的であると同一定できる。

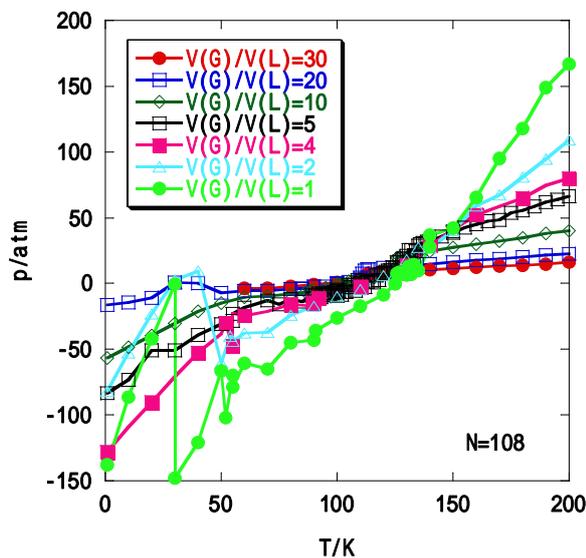


Fig.6 Pressure p vs. Temperature T , $N = 108$, $V(G)/V(L)$ -dependence.

この相の構造の同一定は分子配置を観察することで容易に行うことができる。2 体相関関数と積算配位数のプロットから決めることもできる。これらの関数の計算結果は後ほど示す。

内部エネルギーは気体部分の体積の大きさに依存するが、液体部分の 2-4 倍程度あれば定性的な結果を得るには十分であることが分かる。

圧力については気体部分の体積が十分に大きくないと 110 K 以下において負の値をとる。液体は負の圧力でも準安定であるが気体は不安定であるから気・液平衡を得るためには負の圧力は好ましくない。負の圧力が出現した理由は液相の厚みが十分ではなく気体部分に向かって液相は膨らむ傾向を持つためと考えられる。そこで次の節では液体部分の厚みを増やす。

各相の安定限界については後で述べる。

4. 圧力の液体の厚み依存性

液体の安定性を増すために先の液体の分子配置を重ねて置いて分子数 $N = 216$ とし、液体部分の厚みを 2 倍にした場合と元の場合について内部エネルギー U と圧力 p を Fig.7 と Fig.8 で比較した。予想通り液体部分の厚みを増すと圧力が負の温度範囲が減少する。気体部分の体積が液体部分の 2 倍あれば 100 K 以上で正の圧力と言える。また液相と固相が大部分である温度領域では $N = 216$ の系の内部エネルギーが $N = 108$ のときと比べ低下していることが分かる。気体領域が大部分である温度領域では $N = 216$ の時の方が内部エネルギーは高くなっている。

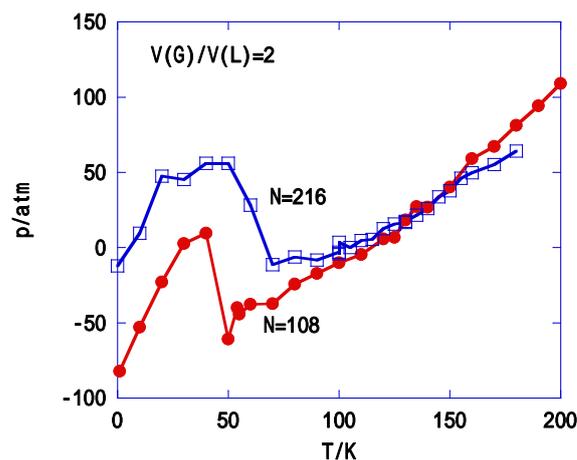


Fig.7 Pressure p vs. Temperature T , N -dependence, $V(G)/V(L)=2$.

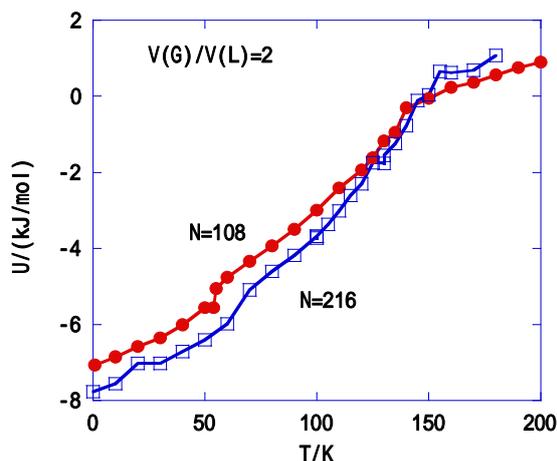


Fig.8 Internal Energy U vs. Temperature T , N -dependence, $V(G)/V(L)=2$.

5. 相の安定限界

定容のシミュレーションでは負の圧力が現れることがある。そこで固相と液相の圧力を負にしてその絶対値を大きくしていったときの安定限界をNTP法で調べた結果を示す。この節では立方体的な周期境界条件を仮定した。

液相については次の Fig.9 に示すように $T = 100\text{K}$ においては $p = -230\text{ atm}$ まではNTPシミュレーションで安定な解が得られた。熱力学的には準安定相と見られる。

固相については $T = 10\text{ K}$ での結果を Fig. 10 に示した。 $p = -2500\text{ atm}$ までは収束解が得られた。

気相の場合は圧力が低い状態は通常は極めて希薄な状態である。このとき分子間相互作用は事実上有効には作用していない。密度が低く平均分子間距離が十分長いためである。一方気相の限界はむしろ圧力を上げた場合に現れる。気体の圧力をあげていって限界値を超えると気体1相としての状態は不安定となり、気液共存状態が安定な状態へ変わることが期待されるが通常分子動力学シミュレーションではこの状態へ変わる前の気液未分離の不安定状態が得られる。この状態の中に負の圧力領域がある。

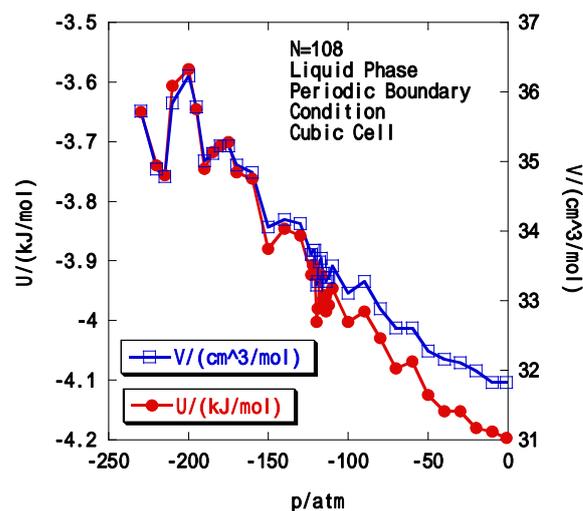


Fig.9 Liquid under Minus Pressure, Internal Energy U and Volume V vs. Pressure p , $N=108$, Periodic Boundary Condition, Cubic Cell

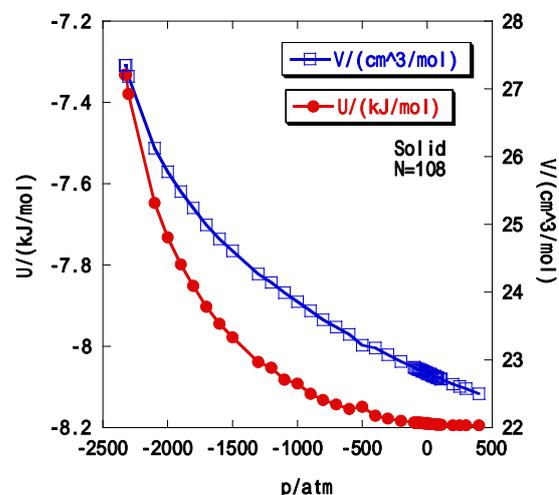


Fig.10 Solid under Minus Pressure, Internal Energy U and Volume V vs. Pressure p , $N=108$, Periodic Boundary Condition, Cubic Cell

こうした性質のため、気体は定容法(NTV)で調べるほうが楽である。そこで温度 $T = 100\text{K}$ における内部エネルギーと圧力を密度の関数として幅広く求めたものを Fig.11 に示した。密度を増した時圧力が減少する領域では不安定である。図の中に気体・液体・固体が安定な領域を示した。気体が安定な領域と液体が安定な領域に挟まれた密度領域が気・液共存状態(2相状態)へと変わることが期待される部分である。

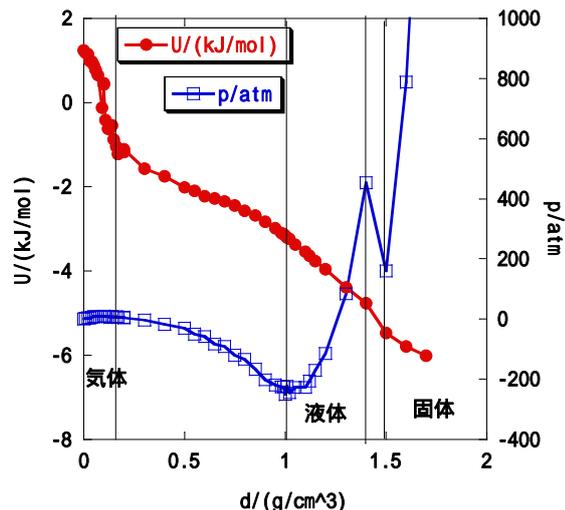


Fig.11 Pressure p and Internal Energy U vs. Density d , $N=108$, Periodic Boundary Condition, Cubic Cell

6. 定圧法(NTP)との比較

この節では液体から気体への蒸発を分子動力学法で調べるときに用いられる NTP 法との比較を行う。一定圧力 $p = 1 \text{ atm}$ のもとで温度を $T = 100 \text{ K}$ から出発して、昇温と冷却過程から Fig.12 を得た。内部エネルギーと体積の温度変化が著しい温度として凝固点と沸点を定めることができる。沸点では体積が約 1000 倍と極めて大きな変化が起こる。この過程を調べるためには分子間相互作用のカットオフ距離を十分長くにとって、気体的な体積に十分対応するようにあらかじめ備える必要がある。

NTP 法からは沸点は 130 K と求められた。この温度で体積が急激に増加していることが図から分かる。NTP 法では圧力を望みの値にするために体積の大きさを調節している。液体から気体へと変わる時に体積変化が急激なために、分子動力学シミュレーションの短い時間間隔ごとに体積は激しく変化する。このため、NTP 法では蒸発の様子を分子レベルで観察するには適していない。

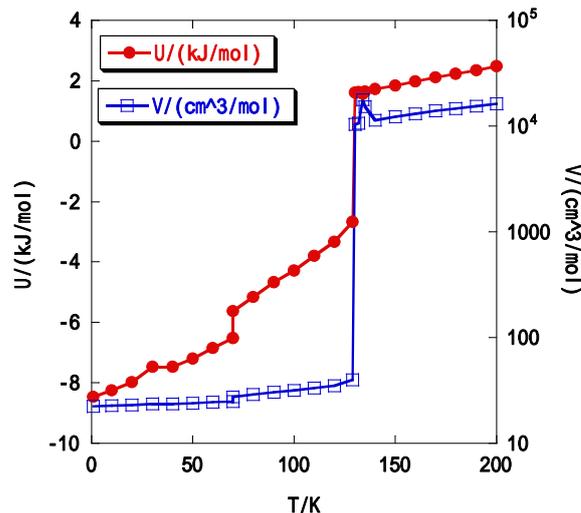
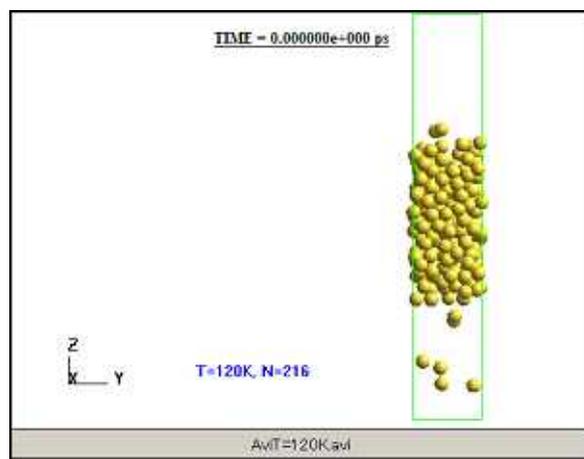


Fig.12 Volume V and Internal Energy U vs. Temperature T , $N=108$, Periodic Boundary Condition, Cubic Cell

7. 蒸発過程の観察

今回の方法で蒸発の様子は Animation 1 のように観察できる。選んだ温度は比較的活発な蒸発分子が見られる $T = 120 \text{ K}$ である。気体部分の体積は液体部分の 2 倍にとった場合である。この比率を上げると Fig.5 の内部エネルギーの温度変化の図から分かるように液体が主成分の状態から気体状態への変化はシャープに起こる。



Animation 1 Evaporation in Liquid Ar.

第一印象としては液体分子が予想外に大きく激しく運動していることが指摘できる。気体分子内の衝突なども観察できる。

では今回の一定体積のもとで温度を上げていったときの通常の一定圧力のもとで沸点に相当するも

のはどこにあるのであろうか。もちろん外的条件が違っているので沸点そのものではないが、系が気体になったと見なせる温度を考える。シミュレーションから得られた内部エネルギーの揺らぎが大きくなる温度がそれに相当すると考える。下の Fig. 13 に内部エネルギーの標準偏差値を温度の関数として示した。この図から $T = 140 \text{ K}$ で内部エネルギーの揺らぎが最も大きいことが分かる。内部エネルギーの揺らぎは定容熱容量と関係している。

この図の中には圧力の標準偏差値も示した。圧力

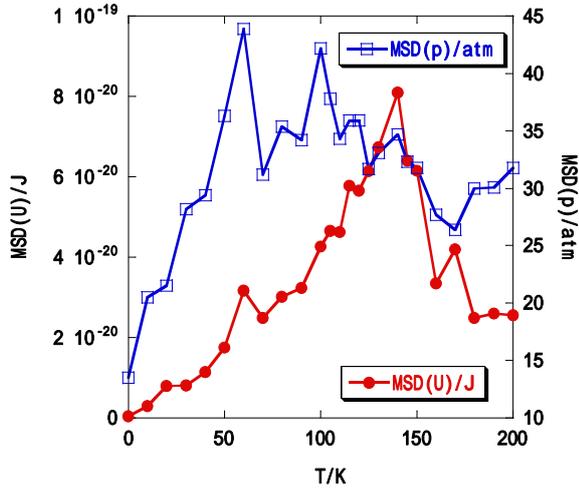


Fig.13 Mean Square Deviation of Internal Energy U and Pressure vs. Temperature T , $N=216$.

の揺らぎが特に大きいのは固体と液体の間の相転移点近傍である。

最後に典型的な分子配置の例を Fig.14 に示す。図の左から順に $T=10\text{K}$, 100K , 200K である。また 2 体相関関数および積算配位数を Fig.15, Fig.16, Fig.17 に示す。

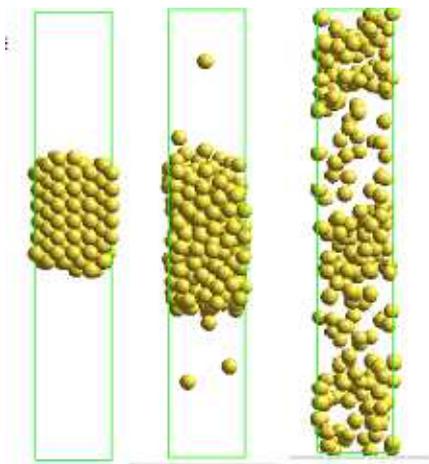


Fig.14 Molecular Configurations at $T=10\text{K}$, 100K , and 200 K , $N=216$.

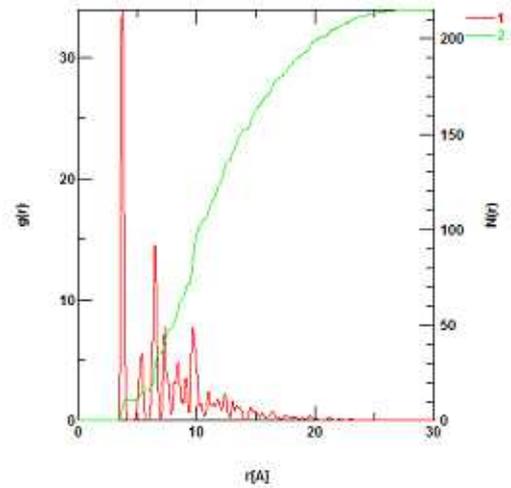


Fig.15 Molecular Configurations at $T=10 \text{ K}$, 100K , and 200K , $N=216$.

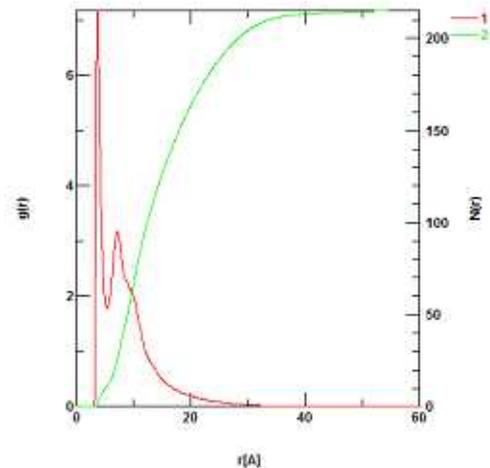


Fig.16 Pair Correlation function $g(r)$ and Running Coordination Number $N(r)$ at $T=100 \text{ K}$, $N=216$

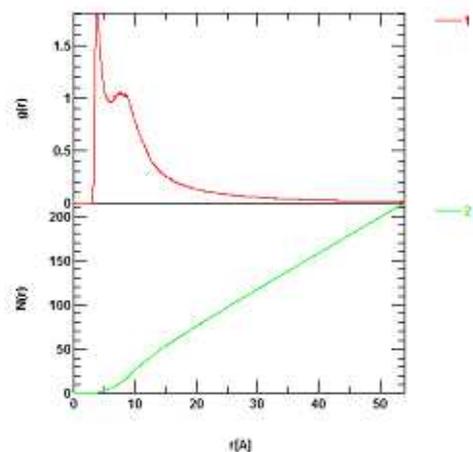


Fig.17 Pair Correlation function $g(r)$ and Running Coordination Number $N(r)$ at $T=200 \text{ K}$, $N=216$

参考文献

- [1]M. Matsumoto, Y. Kataoka 、 " Study of Liquid-Vapor Interface of Water, Smulational Results of Thermodynamic Properties and Orientational Structure", J. Chem. Phys. Vol.88 No. 5、1988/05.
- [2]片岡洋右,三井崇志,竹内宗孝、"分子動力学法による物理化学実験"、三共出版、2000/12
- [3] <http://venus.netlaboratory.com/me4/>