# 法政大学学術機関リポジトリ

## HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-11-09

## 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<sup>1</sup>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。<sup>1</sup>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)<sup>2</sup> と定温法(NTV)<sup>2</sup>の結果を比較した。初期分子配置は、

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

K, 圧力 p = 1 atm の液体をシミュレーションし 定圧定温法<sup>2</sup>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  $U(R) = D0^{*}[(R0/R)^{**}12 - 2^{*}(R0/R)^{**}6]$ 

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

分子動力学ソフトウエア Materials Explorer V3 & V4<sup>3</sup> 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<sup>1</sup>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の観察には速度のスケーリ ングで温度調節を行う 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。

Copyright © 2008 Hosei University

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 = 100K においてはp = -230 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。

固相につては T = 10 K での結果を Fig. 10 に示した。 *p* = -2500 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 = 100K 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 atm のもとで温度を T=100 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。

NPT 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 = 120K 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 違うので沸点そのものではないが、系が気体に変わ 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 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。

この図に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=10K, 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=10K, 100K, and 200 K, *N*=216.



Fig.15 Molecular Configurations at T=10 K, 100K, and 200K, N=216.



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



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

Copyright © 2008 Hosei University

法政大学情報メディア教育研究センター研究報告 Wol.21

#### 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/