法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-12-21

アルゴンとクリプトン混合物における蒸発の 定容分子動力学シミュレーション

YAMADA, Yuri / 片岡, 洋右 / 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)
22
(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
5
(発行年 / Year)
2008-08-18
(URL)
https://doi.org/10.15002/00003292

アルゴンとクリプトン混合物における蒸発の

定容分子動力学シミュレーション

Evaporation in Argon-Krypton Mixture by Constant Volume Molecular Dynamics Simulation

片岡 洋右 山田 祐理 Yosuke Kataoka, Yuri Yamada

法政大学生命科学部環境応用化学科

Evaporation in Argon-Krypton mixture 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 thermodynamic properties, the pair-correlation functions and the self-diffusion coefficients are obtained at temperature T = 110 K, N = 7776 and the mole fraction of Argon is 0.5. The cpu time is counted as a function of the cut off distance.

Keyword : Molecular Dynamics Simulation, Evaporation in Argon-Krypton Mixture

1. はじめに

先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。¹⁾ 今 回はアルゴンとクリプトン混合物の蒸発を多数の分 子を含む系について観察を試みる。

合わせてラボラトリシステムにおける分子動力 学シミュレーション用アプリケーション²⁾の実際的 な使用方法を説明する。実際に計算した場合の cpu 時間なども報告する。

2. 初期分子配置

アルゴンとクリプトン混合物の液体と気体の共存する状況を観察する目的で、まず*NTPアンサンブ*ルで基本セルに含まれる分子の総数が*N* = 864の液体サンプルを通常の立方体の基本セルを仮定し周期境界条件のもとで作成した。アルゴンとクリプトンの組成は個数が等しいものとした。温度*T* = 100 K,

原稿受付 2008年7月14日
 発行 2008年8月18日
 法政大学情報メディア教育研究センター

Copyright © 2008 Hosei University

圧力p=1 atm である。²

このサンプルを a 軸 b 軸方向にそれぞれ 3 個連ね て液体部分を作成し、この液体部分の両側に等しい 体積で分子を含まない気体的領域を用意した。この 意味でこの条件の初期配置から出発した計算を V(G)/V(L) = 2 と表す。

この初期配置から T = 100 K で NTV アンサンブル の分子動力学シミュレーションを行って Fig.1 を得た。



Fig.1 Initial Configuration, N = 7776, V(G)/V(L) = 2.

アルゴン分子は黄色クリプトン原子は青色で表示 している。これらの原子の間には Lennard-Jones 型の 相互作用関数を仮定した。Table 1 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。



 $U(r) = \varepsilon^*[(\sigma/r)^{**12-2*(\sigma/r)^{**6}}]$

atom pair	ε/J	σ∕m
Ar–Ar	1.654033E-21	3.4100E-10
Ar–Kr	1.935253E-21	3.6200E-10
Kr-Kr	2.264286E-21	3.8300E-10

3. 分子動力学シミュレーション

分子動力学ソフトウエア Materials Explorer V5²⁾ を用い、周期境界条件のもとで時間刻み *dt* = 8 fs, ステップ数 5 万で NTV 法³⁾のシミュレーション結 果を Figs.2-4 に示した。系の温度 *T* が 110 K の計 算でカットオフ距離を変えた時の内部エネルギーの 変化を調べた結果を Fig.2 に示した。この図からカ ットオフ距離に内部エネルギーは強く依存すること が分かる。この依存性は Fig. 1 に示したように、こ の系が均質ではなく、強い異方性を持つためである。 cpu 時間がカットオフ距離 (cut off distance) に依存 する様子を Fig.3 に示した。このときの総ステップ 数は 5 万である。カットオフ距離がセルの一辺の長 さの半分までは次の式であらわされるように規則的 な変化をする。

cpu time/s = 4.3244 *(cut off distance/A)^(2.4027)

カットオフ距離がセルの一辺の長さの半分を超え るとこの式で予想されるより短い時間で計算は終わ る。これは一つには、系の不均一性が原因と見られ る。また Materials Explorer では粒子登録法とリンク セル法を使用しているためと思われる。

Fig.4に温度110Kにおける分子配置の例を示した。 図から、黄色のアルゴン分子が青色のクリプトン原 子より多く気相に存在することが分かる。Table 1 からわかるように、アルゴンーアルゴン間の相互作 用がクリプトンークリプトン間の相互作用より大き いためである。

図4にはアニメーションで分子の動きも示した。 Fig.4 をクリックすることによりアニメーションを 見ることができる。



Fig.2 Internal Energy U vs. Cut off distance, N = 7776, V(G)/V(L) = 2.



Fig.3 Cpu time vs. cut off distance, N = 7776, V(G)/V(L) = 2.



Fig.4 An example of Configuration at T = 110 K, N = 7776, V(G)/V(L) = 2.56,70

Copyright © 2008 Hosei University

Fig.5には内部エネルギーU, 圧力 p と温度 T の モニター図を示した。系が極めて短い時間で緩和し ていて、平衡状態が得られていると判断できる。熱 力学量の平均値を示す。



Fig.5 Monitoring on Internal energy *U*, pressure *p* and temperature *T*, at T = 110 K, N = 7776, V(G)/V(L) = 2.



Fig.6 Ar-Ar pair correlation function vs. molecular distance *r*, at T = 110 K, N = 7776, V(G)/V(L) = 2.⁸⁾

Copyright © 2008 Hosei University

Fig.6にAr-Arの2体相関関数を示した。大きな 距離では単調に減少するのはFig,4に示すように 液体部分の厚さを超えると、気体部分が平均の際重 みが増すからである。



Fig.7 The pair correlation function vs. molecular distance *r*, at T = 110 K, N = 7776, V(G)/V(L) = 2. 1:Ar-Ar, 2:Ar-Kr, 3:Kr-Kr, 4:Ar-Ar, 5:Ar-Kr, 6:Kr-Ar, 7:Kr-Kr.⁹⁾



Fig.8 The mean square displacement vs. time *t*, at T = 110 K, N = 7776, V(G)/V(L) = 2. 1:Ar, 2:Kr.

ほかのペアについても、2体相関関数と積算配位 数の短距離部分をしめしたのが Fig.7 である。この

法政大学情報メディア教育研究センター研究報告 Vol.22

図の上に示された2体相関関数で第一ピークの距離 が少しずれているのは原子サイズの違いが表れたも のである。ピークの高さの違いは相互作用の強さの 差によると理解される。下側に示された積算配位数 のグラフからはアルゴンとクリプトンはよく混合し ていることが読み取れる。

平均2乗変位を時間に対してプロットしたのが Fig.8 である。赤で示した Ar の方が動きやすいこと が分かる。この図から得られた自己拡散係数を次に 示す。これらの値は気体分子も平均に含まれている ため液体としては大きめの値である。

 $D(Ar) = 1.5 A^2/ps = 1.5 e^{-4} cm^2/s$ $D(Kr) = 0.67 A^2/ps = 0.67 e^{-4} cm^2/s$

4. ラボラトリシステムの利用

ラボラトリシステムで分子動力学シミュレーションを行う方法を簡潔に述べる。

- 教員が研究室あるいは研究グループ単位で 研究プロジェクト登録をする。研究室に所 属する学部生以上をグループのメンバーと することができる。
- ワークステーション3に Materials Explorer
 5 がインストールされているので、Windows
 アプリケーションとして使用する。
- 3 大規模な計算などは、ワークステーション あるいは自分の研究室などの ME4 または ME5 から Linux サーバ上の ME/MD を使え るように ME のシミュレーションメニュー からサーバマネージャを選択しサーバマネ ージャの設定を行う。
- 4 このときの主な入力データは アカウント名:任意
 サーバ名:a6.cms.k.hosei.ac.jp
 ポート番号:10001
 ユーザ名:各自のユーザ ID
 パスワード:各自のパスワード
 実行モジュール:/usr/ME/1PE
 入力データ:/usr/ME/input
 出力データ:/usr/ME/output
- 5 以後は端末として利用する pc 上でインプッ トファイルを用意し、Linux サーバ上の ME/MD でシミュレーションを実行し、計算 が終わったら、結果を PC 側に転送して、結 果を検討・解析を行う。サーバー上の計算

結果は消去する。

5. ラボラトリシステムでの計算規模

どの程度の分子数まで計算できるかをテスト計 算で調べた。

Fig.9 に分子配置の例を示した。このようにアル ゴンとクリプトンからなる混合液体である。セルの 形は立方体であり、組成はモル分率が 0.5 である。 温度は 100K で *NTV* アンサンブルの計算を行った。

Fig.10 には粒子数Nを大きくしていったとき、cpu time がどのくらいになるかを示した。ここに示したのは 10 ステップの場合の cpu time である。



Fig.9 Initial configuration, N = 6912.



Fig.10 Cpu time vs. system size N, 10 MD steps.

Fig.10 の N 依存性は次の式で表すことができる。

Cpu time/s = -5.1702 + 0.00061485 N

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 Vol.22

この図から N=10000 程度の規模の計算は困難ではないことが分かる。

参考文献

[1] 片岡洋右,山田 祐理,法政大学情報メディア 教育研究センター 研究報告 Vol. 21, 51, 2008

http://hdl.handle.net/10114/1516

- [2]http://software.fujitsu.com/jp/materials-explore r/
- [3] 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
- [4] 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",共立出 版,1996
- [5] <u>T110K-1cut=110.inp</u>,
- [6] T110K-1cut=110.sim
- [7] <u>AviT=110K.avi</u>
- [8] <u>T110K-1cut=1100000.par</u>
- [9] <u>T110K-1cut=1100000.rin</u>