

分子動力学法によるアルゴンの融解と秩序変数

KATAOKA, Yosuke / 片岡, 洋右

(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)

32

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

6

(発行年 / Year)

2018-06-01

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00014854>

分子動力学法によるアルゴンの融解と秩序変数

Melting of Argon and Order Parameter by
Molecular Dynamics Simulations片岡 洋右
Yosuke Kataoka

法政大学生命科学部環境応用化学科

The melting of argon was studied under the constant pressure and also under the constant volume conditions using molecular dynamics simulations. The Lennard-Jones potential function was assumed. The first minimum of the pair correlation function was assigned as order parameter in melting. It was lower than 0.5 in solid and it was larger than 0.5 in liquid.

Keywords : Melting of Argon, Order Parameter, Molecular Dynamics, Pair Correlation Function

1. はじめに

単純液体の代表例は液体アルゴンである。1種類の分子種だけを含み、並進の自由度のみの系であるため、融解過程も単純であると期待できる。2種類以上から成る系は、今後の研究対象である。また回転の自由度を持つ系では、回転の自由度の融解と並進運動の自由度についての融解を区別して調べる必要がある。ここではアルゴンの融解を分子動力学シミュレーション(MD)^[1]で調べる。融解に伴う各種量の変化を比べ、固体か液体かを簡潔に判定できる融解の秩序変数を導く。

初期分子配置として FCC 格子の結晶を仮定し、定圧 MD と定温 MD によって、熱力学量がジャンプする温度を融点とした。また構造の変化も同時に確かめた。自己拡散係数のジャンプも確認した。

2. 分子動力学法

レナードジョーンズ相互作用(LJ)[2]を仮定して、アルゴンの分子動力学シミュレーションを行う。LJ相互作用関数 $u(r)$ は分子間距離 r の関数として次の式で与えられる。

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

ここで ε はポテンシャルの谷の深さをしめすエネルギーパラメータであり、 σ は分子直径に相当する長さのパラメータである。使用したパラメータの値を表 1 に示す。計算結果はエネルギーについては ε を、長さは σ を単位として示す。また時間の単位は次の式で定義される τ である。

$$\tau = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\varepsilon}} \quad (2)$$

分子動力学シミュレーションの条件は表 2 にまとめた。

表 1 の時間の単位 τ には式(2)から分るように、分子の質量が関係している。ここではアルゴンの場合の値が示されている。

表 1 相互作用パラメータ等の値

Table 1 Parameters.

ε/J	σ/m	τ/s
1.7258E-21	3.4282E-10	1.6422E-12

表 2 MD シミュレーションの条件
Table 2 MD conditions.

quantities	notation	value
number of molecules in basic cell	N	864
total number of MD steps		1.00E+06
time increment	dt/s	1.00E-15
ensemble		NpT/NVT
initial configuration		FCC
boundary condition		periodic
cut off distance		half of cell length
software		SCIGRESS-ME [3]

3. 定圧下の融解

3.1 エンタルピーと体積

圧力 $p = 0.0024 \text{ } \epsilon/\sigma^3$, $14.2 \text{ } \epsilon/\sigma^3$ さらに $23.7 \text{ } \epsilon/\sigma^3$ における融解を NpT -MD で調べた。図 1 に 1 分子あたりのエンタルピー H/N の温度変化を示した。温度の単位に現れる定数 k はボルツマン定数である。

定圧下での融解は 1 次の相転移であるので、エンタルピーと体積は融解に伴い値はジャンプする。今回の計算結果を圧力 $1 \text{ atm}(=0.0024 \text{ } \epsilon/\sigma^3)$ で比較すると融点 T_m は約 $100 \text{ K}(=0.80 \text{ } \epsilon/k)$ であり、巨視的実験結果 83.8 K [4]より少し高い。圧力を指定した NpT -MD では期待される温度より高めに出ることが多い[5][6]。

図 1 においてエンタルピーの相転移にともなうジャンプ以外に $p = 0.0024 \text{ } \epsilon/\sigma^3$ では温度 $T = 0.13 \text{ } \epsilon/k$ 付近において急激な変化が見られる。これはこの圧力が低圧であり臨界点に近いからである。

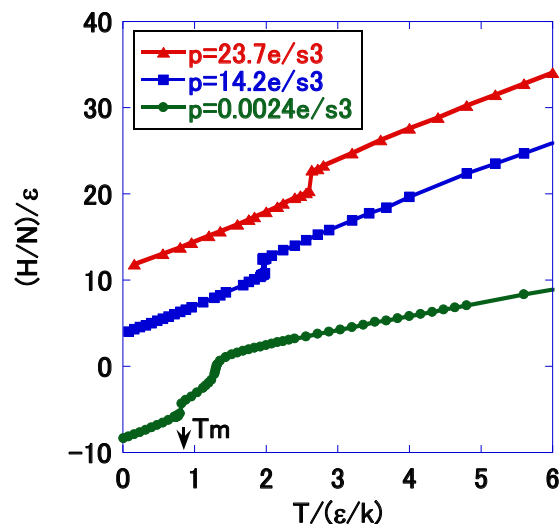


図.1 エンタルピー(H/N)の温度変化
Fig.1 Enthalpy (H/N) vs. T plot.

また図 2 には 1 分子あたりの体積 V/N の温度依存性を示した。ここで縦軸は対数目盛りを使用している。低圧では体積変化が極めて大きいからである。図 2 では低圧において体積変化が大きいのは臨界点近傍において液体的状態から気体的状態へ変化するためである。

これに対し、高圧の元では体積変化は大きくない。

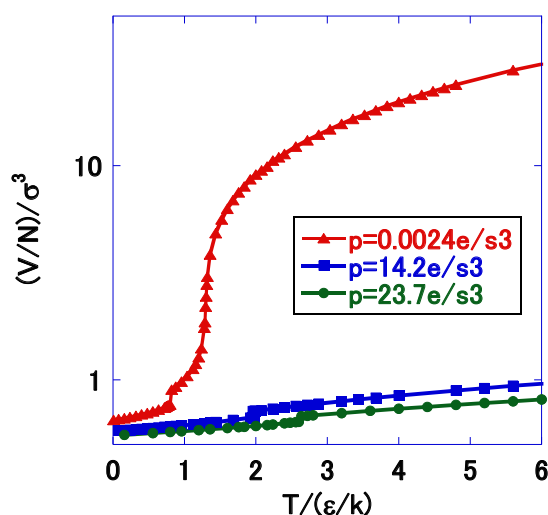


図.2 (V/N)の温度変化
Fig.2 (V/N) vs. T plot.

3.2 2体相関関数と秩序変数

融解に伴う構造変化の詳細は直接分子配置を観察する以外に 2 体相関関数[1][2]で見ることができる。

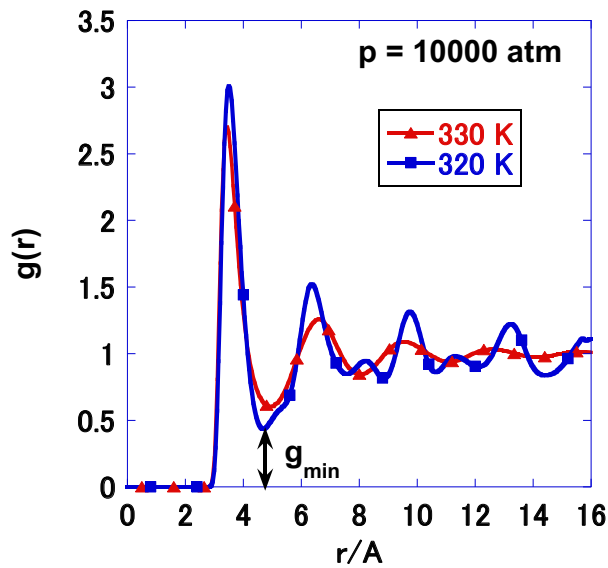


図.3 2体相関関数 $g(r)$ の分子間距離依存性の融点上下での比較, $p = 10000 \text{ atm}$

Fig.3 pair correlation function $g(r)$ vs. r plot, $p = 10000 \text{ atm}$

図 3 において $p = 10000 \text{ atm}$ ($=23.7 \text{ e}/\sigma^3$) の融点の上下の 2 体相関関数 $g(r)$ を比較した。固体 ($T = 325 \text{ K} = 2.60 \text{ e}/k$) では $g(r)$ の微細構造が見えるが、液体 ($T = 330 \text{ K} = 2.64 \text{ e}/k$) では微細構造が消えている。図 3 における長さの単位はオングストローム ($=1\text{e-}10 \text{ m}$) である。

構造のランダム化が進むと $g(r)$ は最近接分子間距離を除いて値 1 に収束すると期待される。それは $g(r)$ がランダムな配置を基準に定義されているためである[1][2]。

そこで図 3 の $r = 5 \text{ \AA}$ 付近の関数 $g(r)$ の第一極小の谷も徐々に浅くなる。そこで $g(r)$ の第一極小値 g_{\min} は固体か液体かを判定できると期待できる。この値の温度変化を 3 種類の圧力で比較したのが図 4 である。

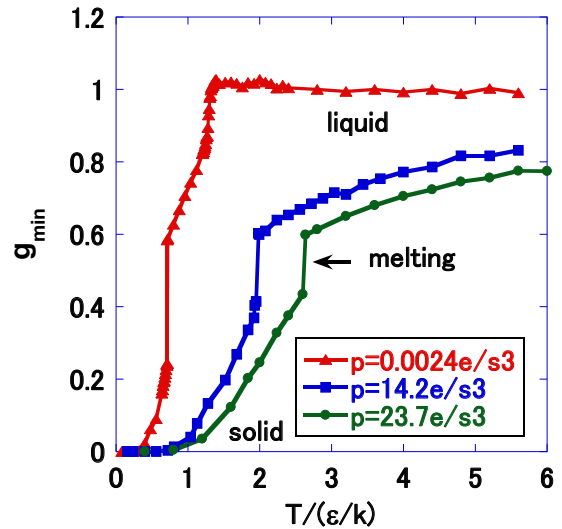


図.4 定圧 MD における g_{\min} の温度変化

Fig. 4 g_{\min} vs. T plot by NPT-MD.

図 4 から固体では $g_{\min} < 0.5$ であり液体では $g_{\min} > 0.5$ であることからこの不等号で固体か液体化の判定ができることが分かる。後半の一定体積の条件の下での融解でも同じ判定方法が使えることが示される。

そこで改めて次のように融解の秩序パラメータを定義する。

$$\text{order parameter in melting} \equiv g_{\min} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} 0 \leq g_{\min} < 0.5 & \text{ (solid)} \\ 0.5 < g_{\min} \leq 1 & \text{ (liquid)} \end{aligned} \quad (4)$$

3.3 自己拡散係数

MD シミュレーションから得られた自己拡散係数 D の値を図 5 に示した。 D は平均 2 乗変位の傾きから計算した。

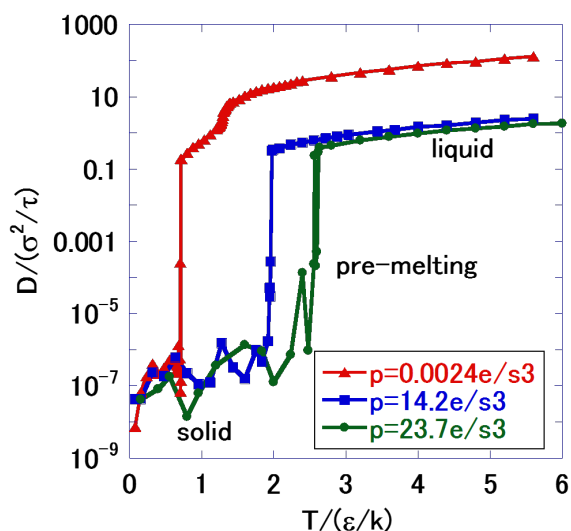


図.5 自己拡散係数 D の温度変化
Fig.5 Self-diffusion coefficient D vs. T plot.

自己拡散係数 D は融解に伴い値が 5~6 桁上昇する。また図 5 から分かるように融点近くになると D の値が固体と液体のときの値の間となることしばしば見受けられる。これは pre-melting と呼ばれる。この状態では、図 6 に一例を示したように分子は平衡点近傍での振動的運動以外に時々隣のサイトへの移動も行う。このためポテンシャルエネルギーの平均値やエンタルピーの値は固体のときとほぼ同じであるが、自己拡散係数は大きく低温の固体のときと異なる。相の分類としてはこの状態は固体と分類される。それは平衡構造が固体だからである。この意味で動的構造として pre-melting と判定される。

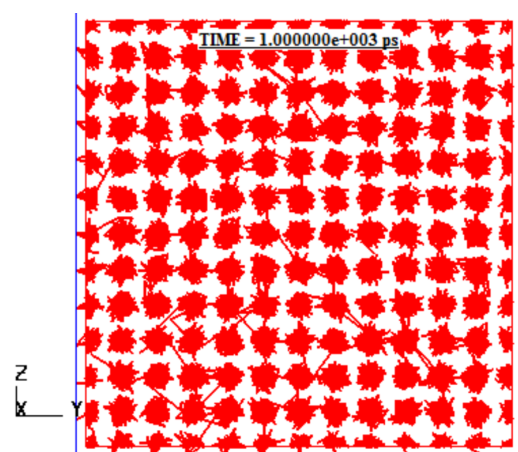


図.6 分子の運動の軌跡の例, $T = 320$ K,
 $p = 10000$ atm
Fig.6 An example of trajectory, $T = 320$ K,
 $P = 10000$ atm

Pre-melting の場合の平均 2 乗変位 (MSD) を図 7 に示した。固体では MSD はほぼ水平な直線となる。これに対し液体では図 8 に示すように原点付近から一定の勾配を持つ直線となって時間とともに増加する。Pre-melting での MSD はこれら 2 つの状態の MSD の特徴を併せ持つことが図から分かる。

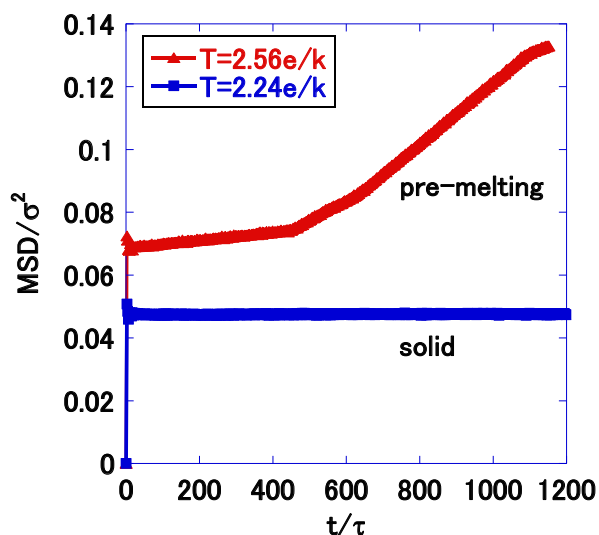


図.7 平均 2 乗変位, $T = 280$ K, $T = 320$ K,
 $p = 10000$ atm
Fig.7 MSD, $T = 280$ K, $T = 320$ K,
 $P = 10000$ atm

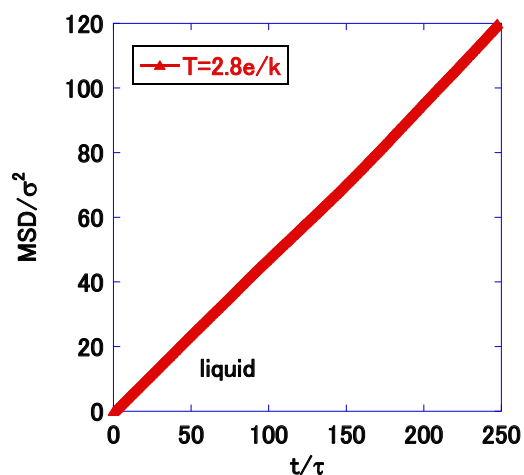
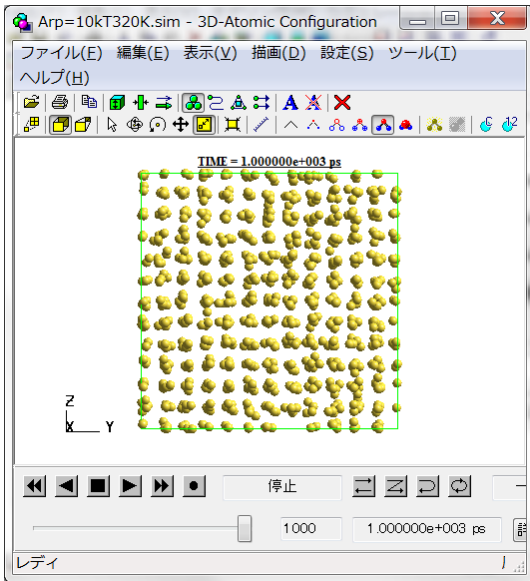


図.8 液体での平均 2 乗変位, $T = 350$ K,
 $p = 10000$ atm
Fig.8 MSD in liquid, $T = 350$ K, $P = 10000$ atm

図 6 に示された軌跡に対応する分子運動の様子を動画 1 に示す。この動画では、時々、隣のサイトへ分子が移動する様子を観察することができる。



動画 1 分子の運動の例, $T = 320 \text{ K}$,
 $p = 10000 \text{ atm}$ [7]

Animation 1 An example of molecular motion,
 $T = 320 \text{ K}$, $P = 10000 \text{ atm}$ [7]

4. 一定体積下の融解

4.1 ポテンシャルエネルギーと体積

定圧での融解では相転移の際に構造以外に体積も不連続的に変化する。この不連続的体積変化がないように一定体積のもので融解を調べる。

図9に1分子あたりのポテンシャルエネルギーの平均値 $\langle Ep \rangle / N$ の温度変化を示す。

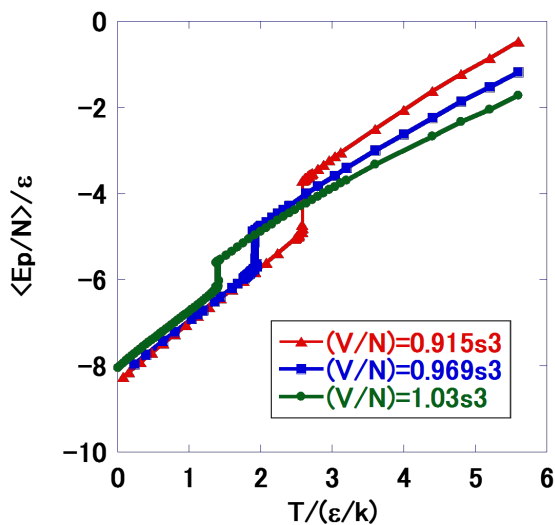


図.9 NVT -MD による 1 分子あたりのポテンシャルエネルギーの平均値 $\langle Ep \rangle / N$ の温度変化

Fig.9 Average of potential energy per particle $\langle Ep \rangle / N$ vs. T plot by NVT -MD.

融解に伴い $\langle Ep \rangle / N$ の値がジャンプすることが分かる。この値の変化量と相転移温度が転移エントロピーを決める[8]。今回の NVT アンサンブルの分子動力学シミュレーションでは相転移は唯一の温度で起こるわけではなくある程度の温度幅をもって起こっている[8]。

融解に伴う圧力変化の様子を図 10 に示した。一定体積の条件のため、相転移に伴い圧力の値がジャンプする。

一定体積のもので融解では、一定圧力の場合と比較して、低温での体積が共通でも、融解温度は高い値となる。これは液相においては大きな変位によってランダムな構造が頻繁に変わるのが特徴であり、特にランダムな構造の変化を実現するためには一般には大きな運動エネルギーを必要とするからである。定圧では融解にともない体積が増加するため、比較的低温でも融解する。

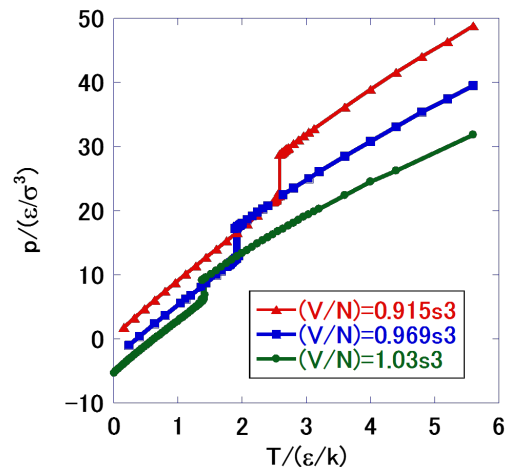


図.10 一定体積のもとでの圧力の温度変化
Fig.10 p vs. T plot under constant volume condition.

4.2 一定体積下の融解における秩序変数

図 11 に一定体積の時の秩序変数 g_{min} を温度の関数としてプロットした。この図から式(4)で示された判定条件が一定体積の条件下でも成立していることが分かる。

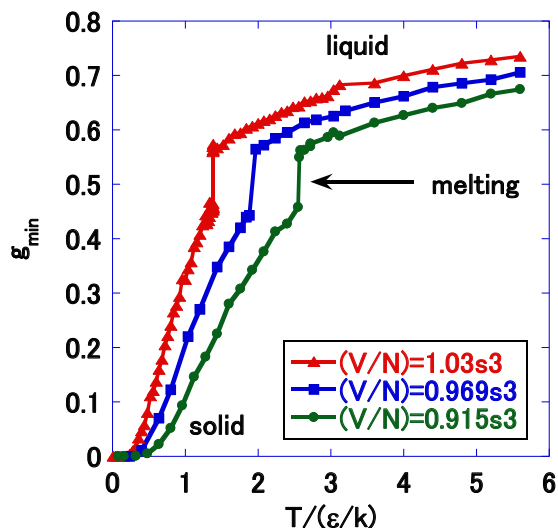


図.11 一定体積下の g_{min} の温度変化

Fig.11 g_{min} vs. T plot under constant volume condition

4.3 一定体積下の自己拡散係数

運動の激しさを見るために一定体積の下での自己拡散係数の温度変化を図 12 に示す。この条件のもとでも pre-melting が融点近傍で観察される。低温の固体における自己拡散係数の値がばらついているように見えるがこれは非常に小さな値であるためである。

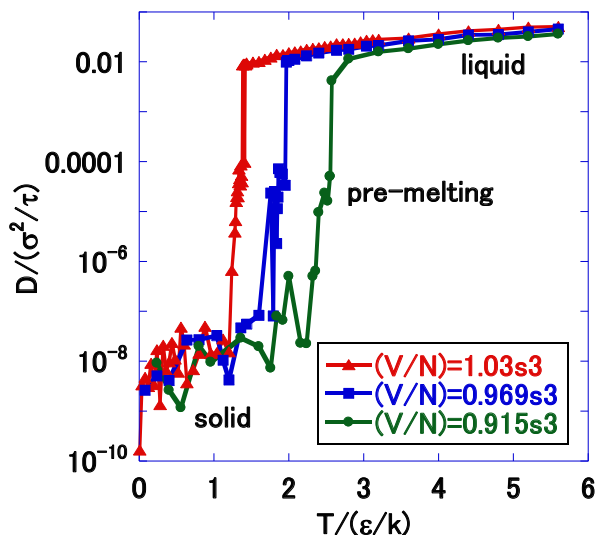


図.12 一定体積下の自己拡散係数 D の温度変化

Fig.12 Self-diffusion coefficient D vs. T plot under constant volume condition.

計算の一部は法政大学情報メディア教育研究センターの資源を用いて行われた。

参考文献

- [1] 田中實, 山本良一, “計算物理学と計算化学”, 海文堂, 1988 年.
- [2] 上田顕, “コンピュータシミュレーション”, 朝倉書店, 1990 年.
- [3] <http://www.fujitsu.com/jp/solutions/business-technology/tc/sol/scigress/>
- [4] アトキンス, “物理化学”, 第 8 版, 千原秀昭, 中村延男訳, 東京化学同人, 2009 年.
- [5] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 115-123 (2014).
- [6] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 257-262 (2014).
- [7] http://www.media.hosei.ac.jp/bulletin_archives/vol3_01/T320K-3.avi
- [8] Y. Kataoka, *J. Comput. Chem. Jpn. -International Edition*, **3**, 2017-0021 (2017)