法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-12-27

分子動力学法による液化過程とspinodal線

片岡, 洋右 / KATAOKA, Yosuke

(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)
34
(開始ページ / Start Page)
9
(終了ページ / End Page)
15
(発行年 / Year)
2019-07-18
(URL)
https://doi.org/10.15002/00022797

Liquefaction Process and Spinodal Line by Molecular Dynamics Simulation

片岡 洋右¹⁾²⁾ Yosuke Kataoka

注政大学情報メディア教育研究センター
 注政大学生命科学部環境応用化学科

The spinodal line of Lennard-Jones system was calculated by molecular dynamics simulation as a function of temperature. The relaxation processes were compared in the metastable and unstable states. The structure in the short term was nonlocal and different from the relaxed liquid structure.

Keywords : Spinodal line, Lennard-Jones, Molecular dynamics, Unstable state

1. はじめに

圧力等温線の極大あるいは極小点は spinodal と呼 ばれる [1]。気体と液体の間の平衡の場合は Van Der Waals 式で理解が容易となる。Van Der Waals 式の場 合を図 1 に示した。Van Der Waals 式は広く知られ ている [2]。式 (1) に Van Der Waals 式を示した。

$$p = \frac{NkT}{V - Nb} - a\left(\frac{N}{V}\right)^2 \tag{1}$$

図1では式(2)で示す臨界定数で換算した値(式(3))を示している。

$$V_c = 3b, \ p_c = \frac{a}{28b^2}, \ T_c = \frac{8a}{27kb}$$
 (2)

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$
(3)

図1で液体あるいは気体と示した状態はそれぞれの相は安定であるが、metastabeと示した状態では 隣接する安定な相の構造が主成分の構造へ緩和する。一方 unstable と示した状態では2相構造へ緩和 する。

気体状態から一定温度で十分な時間をかけて圧縮 すれば2相状態を経て液体へ変化する。3重点付近 における Gibbs エネルギーをプロットしたのが図2 である [3]。図2では次の式で導入したエネルギー



図 1 Van Der Waals 式における圧力等温線 Figure 1 Pressure vs. volume plot at $T/T_c = 0.8$

定数 *ε* を使用している [3]。*a/b* = *ε*

準安定な状態と不安定状態の間で、ランダムな状 態から出発した時の構造緩和の様子が著しく異なる との指摘がなされているので [3]、分子動力学シミュ レーション [4] により確かめる。

このためにもまず Lennard-Jones 関数をアルゴン に適用し spinodal 線を求める。さらに spinodal 線の 近傍では圧力を指定した場合、等温圧縮率が大きく なると予想されるので、これも数値的に確認する。





Figure 2 Gibbs energy of Van Der Waals EOS near the triple point



ε∕J	σ/m
1.7258E-21	3.4282E-10

2. 分子動力学シミュレーション

アルゴンのSpinodal線をもとめるため、NTV分子 動力学シミュレーション(NTV-MD)を行った。使 用したアルゴンのLennard-Jonesパラメータは表1に 示した [5]。ポテンシャル関数 u(r) は次の式(4)に示 した。

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

Spinodal 線を求める計算ではステップ数が1e5と 短いMDランを行った。後ほど行う緩和構造を求め る計算ではこれより長い時間範囲を調べた。

3. Spinodal 線

圧力等温線のT = 100 Kの例を図3に示した。また 対応するポテンシャルエネルギーの平均値<Ep>を 図4に示した。図で short と記した方が spinodal を求 める計算の結果である。これの拡大図を図5と図6に

表 2	分子動力学シミュレーションの条件
Table 2	Conditions in molecular dynamics simulation

quantities	notation	value
number of in basic cell	N	864
total number of	spinodal/	100000/
MD steps	relaxation	1000000
time increment	<i>dt/</i> s	1e-15/
		8e-15
inegral mehod	spinodal/	Verlet/
	relaxation	Hernandez
initial configuration		FCC
boundary condition		periodic
cut off distance		half of cell length
software		SCIGRESS- ME[5]



図3 T=100 K の圧力等温線 Figure 3 Pressure vs. density plot, T=100 K



図4 < Ep > vs. 密度のプロット, T = 100 K Figure 4 < Ep > vs density plot, T = 100 K



図 5(a) 圧力等温電の拡大図、低密度 Figure 5(a) *P* vs density plot, low density part



Figure 5(b) P vs density plot, high density part

示した、これら圧力の極大と極小点からspinodal 点 が定まる。また、対応する<*Ep*>のプロットを図7と 図8に示した。Spinodal 点近傍で<*Ep*>の密度依存性 の傾向が変化することが分かる。

以上の方法で得られた spinodal を図 8 に示した。 この図では Kolafa-Nezbeda の状態式 [6] による結 果と比較した。今回の結果は状態式の結果 [6] とよ く一致している。臨界点近傍では構造の揺らぎが大 きいため値のばらつきがある。

4. 構造の緩和

比較的長い 0.8~8 ns の MD ランを行って、構造 の緩和過程を調べた。緩和後の圧力と <*Ep*> の値を 図 3 と図 4 に long の説明を付けて示した。

密度の低い領域にある準安定領域の例として密度 が 0.05 g/cm³の構造の時間変化の例を図 9 と図 10 に示した。これらの図の比較から、緩和後には一部 にクラスターとして凝縮した部分が見えるが、全体 としては気体的構造であることが分かる。



図6 <*Ep*>の密度依存性の拡大図、低密度 Figure 6 <*Ep*> vs density plot, low density part



Figure 7 *<Ep>* vs density plot, high density part



Figure 8 Density of spinodal vs. temperature plot

密度のより高い領域にある不安定領域の例として 密度が 0.4 g/cm³の構造の時間変化の例を図 11 と図 12 に示した。これらの図の比較から、緩和初期と 緩和後では構造が異なることが分かる。

図9から図12までの比較から準安定領域での構 造緩和と不安定領域でのそれとでは異なることが分



図9 T = 100 K, d = 0.05 g/cm³, t = 40 ps での構造 Figure 9 Atomic configuration at T = 100 K, d = 0.05 g/cm³, t = 40 ps



図 10 T = 100 K, d = 0.05 g/cm³, t = 8 ns での構造 Figure 10 Atomic configuration at T = 100 K, d = 0.05 g/cm³, t = 8 ns

かったが、不安定領域での構造緩和の特徴をより鮮 明にみるためにはもっと大きな基本セルが望まし い。そこで基本セルを y 軸と z 軸方向に 2 倍に積み 重ねて構造緩和を調べた。その結果を図 13 と図 14 に示す。図13に示した緩和初期構造は図14の緩和 構造と大きく異なる。図13の構造は不安定状態を 早期に解消するためにセル全体に及ぶモードの運動 が励起されるためとされている [3]。

この例の動画を図15に示した。

次に、液相に近い spinodal 近傍の不安定状態に おける構造緩和の例を見る。図 16 と図 17 に T =



図11 T = 100 K, d = 0.4 g/cm³のt = 40 ps での構造 Figure 11 Atomic configuration at $T = 100 \text{ K}, d = 0.4 \text{ g/cm}^3, t = 40 \text{ ps}$



図 12 T = 100 K, d = 0.4 g/cm³, t = 8 ns での構造 Figure 12 Atomic configuration at T = 100 K, d = 0.4 g/cm³, t = 8 ns

100 K, d = 0.8 g/cm³ における構造緩和の様子を示 した。これらの図では主な構造は液体構造であり、 一部に気体構造が確認される。これは液体と気体の 2相構造である。図16においては安定な液体構造 が出現する前の未確定の構造と言える。

液体に近い準安定状態における構造緩和の例を図 18 と図 19 に示した。得られた構造液体に近いもの となっている。また初期の緩和構造と十分に緩和せ た構造はあまり区別がつかないくらいに似ている。 これらの特徴は、準安定状態に共通していると見ら れる。



図 13 T = 100 K, d = 0.4 g/cm³のt = 80 ps での構造、 N = 13824 Figure 13 Atomic configuration

at T = 100 K, d = 0.4 g/cm³, t = 80 ps, N = 13824



図 14 T = 100 K, d = 0.4 g/cm³の t = 0.8 ns での構造、 N = 13824

Figure 14 Atomic configuration

at T = 100 K, d = 0.4 g/cm³, t = 0.8 ns, N = 13824

5. 構造の密度変化

今回の長時間のランで得られた圧力や $\langle Ep \rangle$ は spinodal 付近で大きく変化することが確かめられ た。しかしこの密度は相平衡点とは大きくずれてい る。ここで圧力、 $\langle Ep \rangle$ さらに自己拡散係数の密度 変化を大局的に比較して、構造の密度変化を調べた。 自己拡散係数 D の密度依存性から T = 165 K におい て構造変化を求めた例を図 20 に示す。また $\langle Ep \rangle$



図 15 T=100 K, d = 0.4 g/cm³, N = 13824 の動画 Figure 15 Movie, T=100 K, d = 0.4 g/cm³, N = 13824 13824T100Kd0.4-1.avi



図 16 T = 100 K, d = 0.8 g/cm³ の t = 40 ps での構造 Figure 16 Atomic configuration at T = 100 K, d = 0.8 g/cm³, t = 40 ps

については図 21 のように、まず <*Ep*> を密度依存 性を 1 次関数に当てはめた後にそれからのずれをプ ロットした。圧力の密度変化から構造変化点を定め た例を図 22 に示した。

こうして定めた構造変化の点を状態式[6]から得 られる相平衡の点と比較すると図23のようになっ た。この図から、今回得られた構造変化点は相平衡 点に比較的近い。しかし気体側の構造変化の点は相 変化の点に十分近い値とはいえない。状態式が得ら れていない場合には今回の方法による値が最初の目



図 17 T = 100 K, d = 0.8 g/cm³のt = 8 ns での構造 Figure 17 Atomic configuration at T = 100 K, d = 0.8 g/cm³, t = 8 ns



図 18 T = 100 K, d=1.2 g/cm³ の t = 40 ps での構造 Figure 18 Atomic configuration at T = 100 K, d = 1.2 g/cm³, t = 40 ps

安として十分利用できると考えられる。

なお、相平衡点を状態式を使用しないで求める方 法には別のものもある [7]。

6. 等温圧縮率の密度変化

Spinodal 点近傍では圧力が指定された系では体積 の揺らぎが大きくなると考えられる。これを NTP 分子動力学シミュレーションで調べた。

このアンサンブルでは体積の揺らぎは次の式で等

図 19 T = 100 K, d=1.2 g/cm³のt=8 ns での構造 Figure 19 Configuration at T = 100 K, d = 1.2 g/cm³, t = 8 ns



図 20 T = 165 Kにおける自己拡散係数 Dの 密度依存性から定めた構造変化点 $DI \ge D2$ Figure 20 Structure change points DI and D2, determined by D, T = 165 K



$$\kappa_T = \frac{\left\langle \left(\delta V\right)^2 \right\rangle}{VkT} \tag{5}$$

この体積の揺らぎ $\langle (\delta V)^2 \rangle$ は NTV-MD で得られた 圧力を指定した NTp-MD シミュレーションで体積 の標準偏差の 2 乗として計算した。得られた等温圧 縮率を図 24 に示した。図から spinodal 点において 等温圧縮率の値はその近傍の密度における値と比べ て大きくなっている。気体側の spinodal 点で特に顕 著である。液体の側の spinodal 点の密度に近づくと、 そこでは密度が高いので等温圧縮率は全般的に小さ くなる。

7. まとめ

100 ps の長さの MD により得られた圧力等温線の 極大と極小点を spinodal 点と定めることにより、状 態式と一致する値を得た。0.8~8 ns の長さの MD により得られた、圧力, <*Ep>* さらに自己拡散係数 の密度依存性から得られた構造変化の点は相平衡点 に近い密度となった。不安定状態における構造緩和 の初期段階では系全体に及ぶ特異な構造が見られ た。

参考文献

- J. P. Hansen and I. R. McDonald, "Theory ofsilple liquids", Academic press, 1976.
- [2] 片岡洋右,"熱力学と分子動力学シミュレーションによる粒子系の相転移",法政大学,博士論文,2018.(最終閲覧日:2018年3月24日)
 http://hdl.handle.net/10114/14082
- [3] 川崎恭治,"相転移のダイナミクス",物性研究, 物性研究刊行会, Vol.43, No.181, 1985.
 http://hdl.handle.net/2433/91517
- [4] M. P. Allen and D. J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids", Clarendon Press, Oxford, 1992.
- [5] SCIGRESS-ME, http://www.fujitsu.com/jp/solutions/businesstechnology/tc/sol/sgme/summary/
- [6] J. Kolafa and I. Nezbeda, "Fluid Phase Equilib.", Vol.100, pp.1-34, 1994.
- [7] 片岡洋右, "分子動力学法による気液平衡密度", 法政大学情報メディア教育研究センター研究報告, vol.34, 2019.(投稿中)

