

### 分子動力学法により気液平衡を得る計算に対する相互作用のカットオフ距離の影響

山崎, 舜也 / IIJIMA, Azumi / 津田, 歴 / TSUDA, Reki / 山田, 祐理 / YAMADA, Yuri / YAMAZAKI, Shunya / 飯島, 安純

---

(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)

30

(終了ページ / End Page)

35

(発行年 / Year)

2019-07-18

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00022801>

# 分子動力学法により気液平衡を得る計算に対する 相互作用のカットオフ距離の影響

## Influence of Cut-off Distance of Interaction

### on Molecular Dynamics Simulation to Obtain Gas-Liquid Phase Equilibrium

山田 祐理<sup>1)</sup> 飯島 安純<sup>2)</sup> 山崎 舜也<sup>2)</sup> 津田 歴<sup>2)</sup>

Yuri Yamada, Azumi Iijima, Shunya Yamazaki, and Reki Tsuda

<sup>1)</sup> 東京電機大学理工学部理学系, 法政大学情報メディア教育研究センター

<sup>2)</sup> 東京電機大学理工学部理学系

In molecular simulation of gas-liquid or solid-gas equilibrium, if cut-off distance of the interaction is unduly short, an appropriate phase boundary can not be estimated. In this study, gas-liquid equilibrium simulations of Lennard-Jones 12-6 and 10-5 system were performed using constant-pressure molecular dynamics calculation based on direct-coexistence method, and influence of cut-off distance on the equilibrium temperature is investigated. If the cut-off distance is too short, the gas-liquid equilibrium temperature estimated from the simulations will be higher than the appropriate value. It was also found that the cut-off distance required to estimate an appropriate gas-liquid equilibrium temperature can not be determined uniquely because it varies depending on the setting of the potential function and pressure.

**Keywords** : Cut-off distance, Phase equilibrium, Molecular dynamics, Direct-coexistence method

## 1. はじめに

筆者らはこれまでに, direct-coexistence 法に基づいた分子動力学法を用いて, Lennard-Jones 12-6 ポテンシャルに従う粒子系の二相平衡を得, 三態相境界を簡便に求める計算手法を提案してきた [1, 2]。その計算において, 気液平衡および固気平衡を得る計算では, 相互作用のカットオフ距離をかなり長く設定しないと適切な相境界が得られないことが分かった。本研究は, カットオフ距離を十分に長く, または不当に短く設定したときに, 得られる気液平衡温度がどのように変化するかを調査したものである。カットオフ距離を (適切な範囲で) 短くした場合の計算時間の短縮についても考察する。

## 2. 扱った系と計算の概観

### 2.1 Lennard-Jones 2 $n$ - $n$ ポテンシャル

本研究で使用した相互作用ポテンシャル関数は, Lennard-Jones  $2n$ - $n$  (LJ  $2n$ - $n$ , または Mie  $2n$ - $n$ ) ポテンシャル群において  $n = 6$  および  $5$  の場合, すなわち LJ 12-6 および LJ 10-5 ポテンシャルである。

LJ 12-6 ポテンシャルは, 貴ガスのような球対称無極性分子に広く適用され, 粒子間距離  $r$  のみの関数として次のように表される。

$$\phi_{12-6}(r) = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

$\epsilon$  と  $\sigma$  はそれぞれエネルギーと長さの次元を持つパラメータである。式 (1) は,  $r = \sigma$  において  $\phi = 0$ , また  $r = 2^{1/6}\sigma$  において極小値  $\phi = -\epsilon$  をとる。

ここで, 式 (1) の指数 “6” と “12” を, 任意の正実

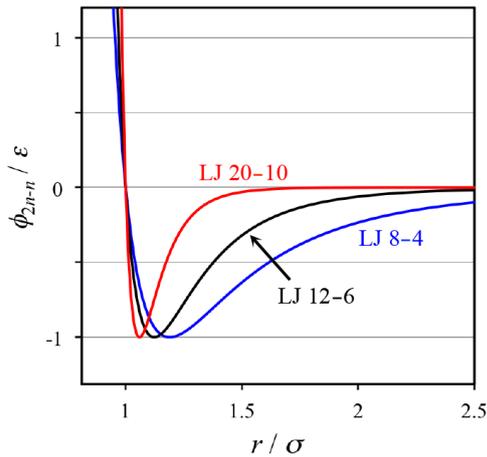


図 1 Lennard-Jones  $2n-n$  ポテンシャル関数の例

Figure 1 Some examples of Lennard-Jones  $2n-n$  potential functions.

quantities	LJ units
energy	$\epsilon$
length	$\sigma$
temperature	$\epsilon k^{-1}$
pressure	$\epsilon \sigma^{-3}$
number density	$\sigma^{-3}$
time	$\sigma m^{1/2} \epsilon^{-1/2}$

表 1 LJ パラメータを用いた単位の表現

$k$  は Boltzmann 定数,  $m$  は粒子の質量である

Table 1 An expression of units using the LJ parameters and physical constants.

The symbols  $k$  and  $m$  indicate the Boltzmann constant and mass of the particle, respectively.

数“ $m$ ”と“ $n$ ”(ただし  $m > n$ ) で置き換えることを考える。式 (1) と同じく極小値  $\phi = -\epsilon$  をとるように係数を調整すると

$$\phi_{m-n}(r) = \frac{m}{m-n} \left( \frac{m}{n} \right)^{\frac{n}{m-n}} \epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^m - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n \right\} \quad (2)$$

特に  $m = 2n$  のときは

$$\phi_{2n-n}(r) = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{2n} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n \right\} \quad (3)$$

となる。指数が異なれば, それぞれの関数に従う粒子系の性質も当然異なるため, 式 (2) や式 (3) に従う系の性質が  $m$  や  $n$  に対してどう変化するかについても興味を持たれている [3-5]。図 1 に LJ  $2n-n$  関数の例を示した。

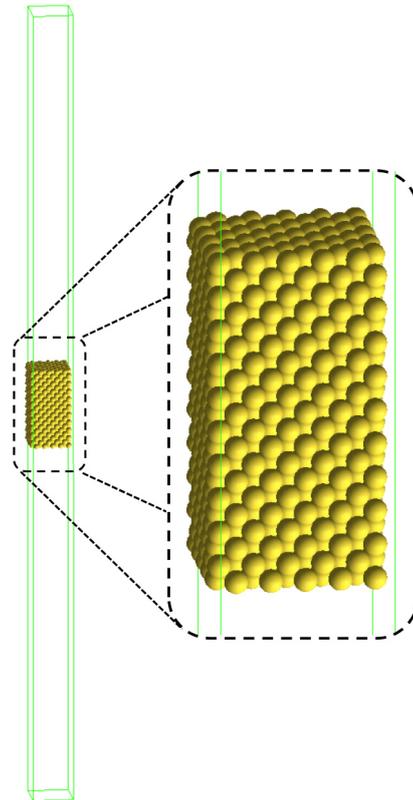


図 2 本研究で用いた、fcc 固相と真空部分を組み合わせた初期配置の例 (LJ 12-6 系, 粒子数  $N = 1000$ )。左はセルの全体図, 右は fcc 固相部分の拡大図

Figure 2 An example of the initial configuration; (left) a whole view of the cell, (right) an enlarged view of a part of the fcc lattice.

なお本稿では, 物理量を記述するために, LJ パラメータを用いた表 1 のような単位系を用いた。例えばアルゴンのパラメータ  $\epsilon = 1.725 \times 10^{-21} \text{J}$ ,  $\sigma = 0.3428 \text{ nm}$ , およびモル質量  $39.95 \text{ gmol}^{-1}$  を用いて, アルゴンの現実系とは  $1\epsilon k^{-1} = 125.0 \text{ K}$ ,  $1\epsilon \sigma^3 = 42.82 \text{ MPa} = 422.6 \text{ atm}$ ,  $1\sigma m^{1/2} \epsilon^{-1/2} = 2.126 \text{ ps}$  などに対応する。

## 2.2 direct-coexistence 法によって二相平衡を得るシミュレーション

direct-coexistence (DC) 法は, 分子動力学 (molecular dynamics; MD) 法やモンテカルロ (Monte Carlo; MC) 法といった分子シミュレーションにおいて二相平衡を得るために, 一方向にのみ細長い直方体セル内に予め二相を共存させた系を初期配置とする手法である [6]。初期配置セルを細長くすることで, 系を構成する粒子数を少なくしながら, バルクとみなせる二つの相の平衡を計算することができる。

図 2 に, 文献 [1, 2] および本研究で用いた初期配

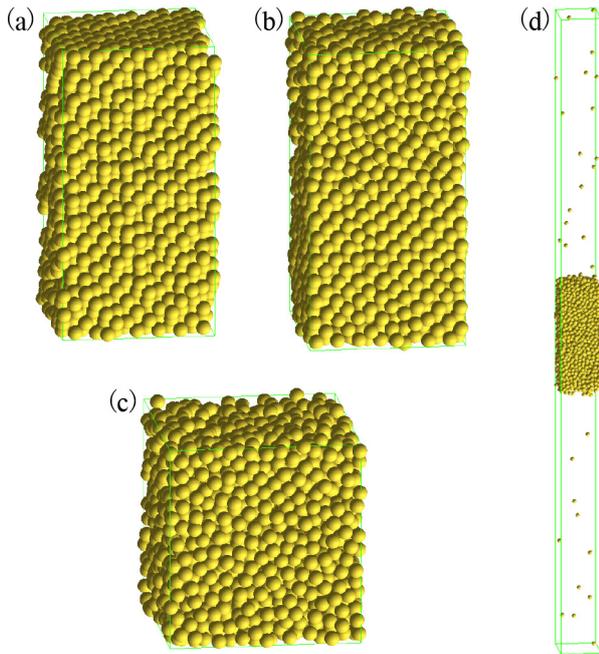


図3  $NpH$  MD の平衡配置の例

(a) 固相、(b) 固液平衡、(c) 液相、(d) 気液平衡。

Figure 3 Examples of equilibrium configurations obtained by  $NpH$  MD.

(a) solid, (b) solid-liquid equilibrium, (c) liquid, and (d) gas-liquid equilibrium.

置の例を示す。固相部分として fcc 完全結晶を配置し、その長軸方向の両端に長い真空部分を貼り合わせた。長い真空部分は、凝縮相と気相の体積比に対応する。この初期配置に三次元周期境界条件を適用することで、バルクな凝縮相とバルクな気相の二相平衡を適切に計算できる [1, 2]。

### 2.3 定圧分子動力学法によって二相境界の状態点を得る手法

本研究においては、粒子数  $N$  を一定とし、圧力  $p$  を制御する定圧 ( $NpH$ ) アンサンブルによる MD を用いた。 $NpH$  アンサンブルでは、系の総エンタルピー  $H$  が一定と見なせるようになる。

古典的 MD においては、系の内部エネルギー  $U$  は運動エネルギー  $E_k$  と相互作用によるポテンシャルエネルギー  $E_p$  のみの和 (全力学エネルギー) とみなせるから

$$H = U + pV = E_k + E_p + pV \quad (4)$$

と書ける。 $V$  は系の体積である。図 2 のように初期配置をひとつに決めると、 $E_p$  と  $V$  の初期値が定まる。加えて  $p$  および初期温度  $T_0$  を決めると、運動エネルギーは温度に比例するから、式 (4) に従って  $H$  が定まることになる。文献 [2] および本研究の計算で

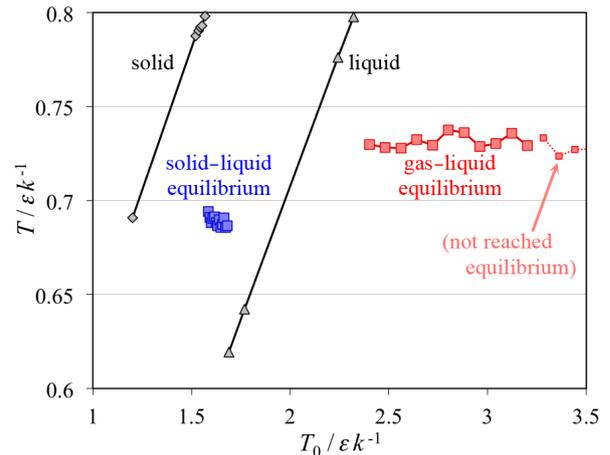


図4 二相平衡温度を求めるための初期温度  $T_0$ - 平衡温度  $T$  プロットの例。

LJ 12-6 系, 粒子数  $N = 1000$ ,  $p = 0.00237\epsilon\sigma^{-3}$ ,  
カットオフ距離  $r_{\text{cut}} = 80.2\sigma$

Figure 4 The initial temperature  $T_0$  vs. equilibrium temperature  $T$  plot to estimate the two-phase equilibrium temperature.

は、ある  $p$  に対して  $T_0$  をさまざまに変えながら多数の  $NpH$  MD を行い、その  $p$  における二相平衡温度を求めた。

$NpH$  MD によって二相平衡温度を求める手順の例を図 3 および図 4 に示す。設定した  $p$  が、系の三重点圧力  $p_r$  と臨界圧力  $p_c$  の間にある ( $p_r < p < p_c$ ) 場合、系の平衡配置は図 3 のように (a) 固相、(b) 固液平衡、(c) 液相、(d) 気液平衡、または気相のいずれかになる。これらは、一定の  $p$  のもと、 $T_0$  のみを変えることによってそれぞれ得られる。

この一連の計算に関して、それぞれの計算の平衡温度  $T$  を  $T_0$  に対してプロットすると図 4 のようになる。平衡配置として単相系が得られる場合、 $T_0$  の上昇 ( $H$  の増加) はそのまま系の平衡温度の上昇をもたらし、 $T$  は  $T_0$  に対して線形的に上昇する。いっぽう固液または気液の二相平衡系の場合、 $T_0$  が上昇した分の  $H$  の増加分は融解熱または蒸発熱として吸収されるから、 $T$  は  $T_0$  に対して一定となる。このときの  $T$  が、設定した  $p$  における融点または沸点とみなせる。図 4 の計算 (LJ 12-6 系,  $p = 0.00237\epsilon\sigma^{-3}$ , カットオフ距離  $r_{\text{cut}} = 80.2\sigma$ ) の場合、融点と沸点はそれぞれ  $0.6889 \epsilon k^{-1}$ ,  $0.7314 \epsilon k^{-1}$  と求められ、これらは既報の状態方程式 [7, 8] による値 ( $0.6887 \epsilon k^{-1}$ ,  $0.7416 \epsilon k^{-1}$ ) と充分良く一致する。

なお、 $p < p_r$  の場合には固気平衡 (昇華点) のみが、 $p > p_c$  の場合には融点のみが、それぞれ同様の手順で得られる。

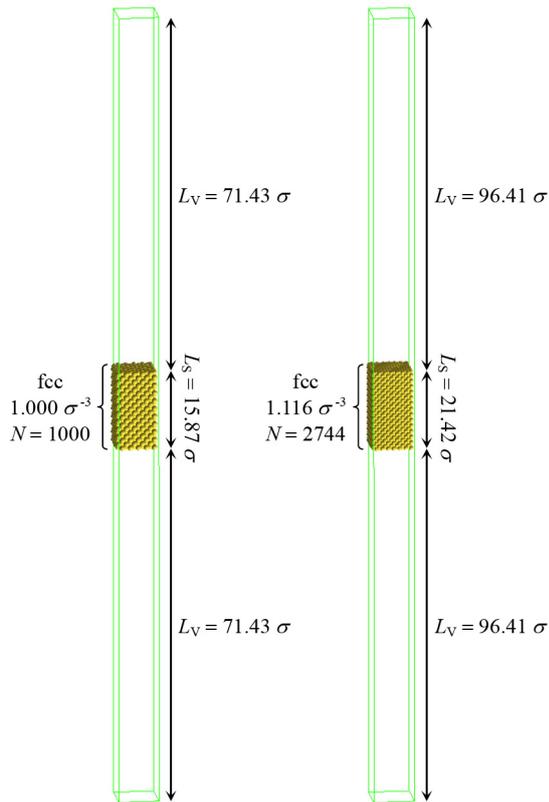


図5 本研究の  $NpH$  MD で用いた初期配置の詳細。セル全体の長軸方向の長さは、LJ 12-6 系 (左) で  $158.73 \sigma$ 、LJ 10-5 系 (右) で  $214.24 \sigma$

Figure 5 Details of the initial configurations; (left) for LJ 12-6 system and (right) for LJ 10-5 system.

### 3. 計算

本研究で取り扱った系は LJ 12-6 系および LJ 10-5 系である。これら二つの系について、DC 法に基づいた  $NpH$  MD を行い、相互作用のカットオフ距離  $r_{\text{cut}}$  の違いが気液平衡温度に与える影響を調査した。計算には富士通の Materials Explorer 5.0 を用いた。

#### 3.1 初期配置の詳細

本研究の計算で用いた初期配置は図2に例示した通りである。ここでは、改めてその詳細を述べる。

図5に初期配置の詳細を示す。固相とする fcc 完全結晶は、LJ 12-6 系では fcc 単位格子を  $5 \times 5 \times 10$  個積み重ねた 1000 粒子系、LJ 10-5 系では  $7 \times 7 \times 14$  個積み重ねた 2744 粒子系である。これらの固相の密度は、それぞれ低温低圧での予備計算で求められた  $1.000 \sigma^{-3}$  (LJ 12-6 系)、 $1.116 \sigma^{-3}$  (LJ 10-5 系) とした。こうして決まった固相部分の(長軸方向の)長さ  $L_s$  に対し、貼り合わせる真空部分の長さ  $L_v$  は  $L_s : L_v = 2 : 9$  とした。この初期配置セルにおける長軸方向の長さの半分が、本研究の  $NpH$  MD で設定

表2  $NpH$  MD の計算条件  
Table 2 Simulation conditions for  $NpH$  MD.

	LJ 12-6 system	LJ 10-5 system
number of particles, $N$	1000	2744
$p / \epsilon \sigma^{-3}$	0.00142, 0.00237	0.00142, 0.00237
MD time step $/ \sigma m^{1/2} \epsilon^{-1/2}$	0.00470	0.00470
number of MD steps	$1 \times 10^7$	$3 \times 10^6$
cut-off distance, $r_{\text{cut}} / \sigma$	$< 80.2$	$< 62.7$

できる  $r_{\text{cut}}$  の最大値となる (この制約は周期境界条件によるものである)。

#### 3.2 計算条件

前節で示した初期配置を用いて、それぞれの系に対して表2の条件で  $NpH$  MD を行った。ただし、LJ 10-5 系については、長い  $r_{\text{cut}}$  を設定した計算が異常終了したため、 $r_{\text{cut}}$  の最大値は図5の初期配置から設定できるもの ( $107\sigma$ ) よりもだいぶ短い。

### 4. 計算結果および考察

LJ 12-6 系について、それぞれの圧力で得られた気液平衡温度の平均  $T_{\text{LG}}$  を、 $r_{\text{cut}}$  に対してプロットしたのが図6および7である。これらの図には、以前に報告した  $NpH$  MD の結果 ( $r_{\text{cut}} = 79.4 \sigma$ ) [2]、および状態方程式による値 [8] をそれぞれ示した。

図6 ( $p = 0.00142\epsilon\sigma^{-3}$ ) では、 $r_{\text{cut}}$  が  $17\sigma$  程度を下回ると  $T_{\text{LG}}$  が上昇傾向を示す。粒子間の平均距離が長い気相の計算において、短過ぎる  $r_{\text{cut}}$  が不適切であることは明らかだから、この  $17\sigma$  程度が適切な  $r_{\text{cut}}$  の下限であることが分かる。同様に、図7 ( $p = 0.00237\epsilon\sigma^{-3}$ ) においては、適切な  $r_{\text{cut}}$  の下限は  $11\sigma$  程度と見積もられる。圧力が増加すれば気相の体積は減少するため、適切な  $r_{\text{cut}}$  の下限が高圧ほど短くなるものと考えられる。なお、図6および7のいずれにおいても、 $NpH$  MD による  $T_{\text{LG}}$  と状態方程式 [8] との間には  $0.1 \epsilon k^{-1}$  程度のずれが見られるが、この理由については検討が進んでいない。

図8には LJ 10-5 系の結果を示した。適切な  $r_{\text{cut}}$  の下限を定めるには未だ計算が不十分であるが、圧力に対する傾向については LJ 12-6 系と同様である

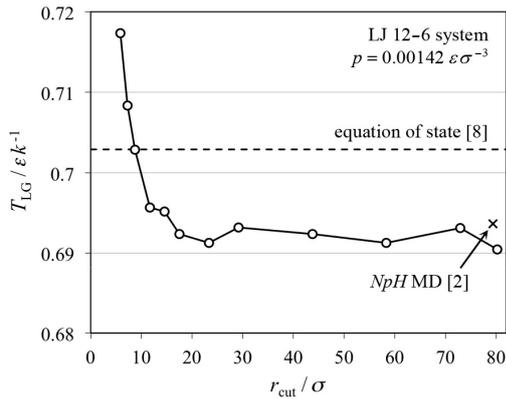


図6 気液平衡温度  $T_{LG}$  のカットオフ距離  $r_{cut}$  に対する変化 (LJ 12-6 系,  $p = 0.00142 \epsilon \sigma^{-3}$ )

Figure 6 Gas-liquid equilibrium temperature  $T_{LG}$  vs. cut-off distance  $r_{cut}$  plot about LJ 12-6 system,  $p = 0.00142 \epsilon \sigma^{-3}$

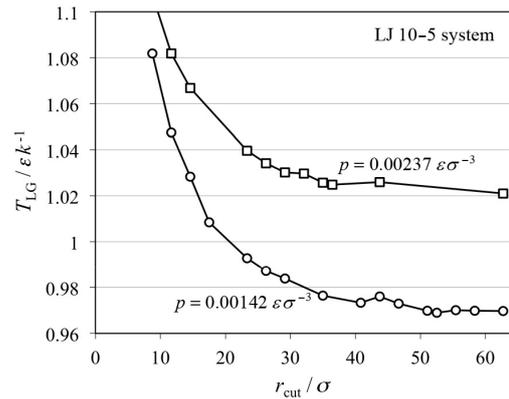


図8 気液平衡温度  $T_{LG}$  のカットオフ距離  $r_{cut}$  に対する変化 (LJ 10-5 系)

Figure 8 Gas-liquid equilibrium temperature  $T_{LG}$  vs. cut-off distance  $r_{cut}$  plot about LJ 10-5 system.

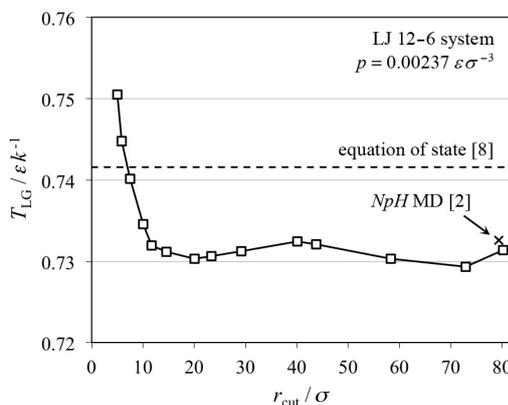


図7 気液平衡温度  $T_{LG}$  のカットオフ距離  $r_{cut}$  に対する変化 (LJ 12-6 系,  $p = 0.00237 \epsilon \sigma^{-3}$ )

Figure 7 Gas-liquid equilibrium temperature  $T_{LG}$  vs. cut-off distance  $r_{cut}$  plot about LJ 12-6 system,  $p = 0.00237 \epsilon \sigma^{-3}$

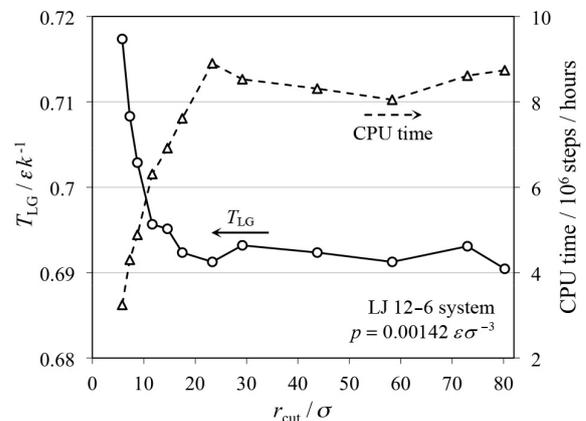


図9 計算時間の  $r_{cut}$  に対するプロット。  
図6の  $T_{LG}$  を重ね描きした。

Figure 9 CPU time vs.  $r_{cut}$  plot. Gas-liquid phase equilibrium temperature  $T_{LG}$  (same as Fig. 6) is also plotted.

と推測できる。

同じ圧力において両ポテンシャル系の結果を比較すると、LJ 12-6 系よりも LJ 10-5 系の方が、適切な  $r_{cut}$  の下限は長い傾向がある。これは、図1からも分かる通り、式(3)における指数  $n$  が小さいほど、相互作用が遠距離まで無視できずに及ぶためであると解釈できる。

最後に、適切な  $T_{LG}$  が得られる範囲で  $r_{cut}$  を短くすることによって、計算にかかる時間が節約できるかを検討した。図9に、LJ 12-6 系,  $p = 0.00142 \epsilon \sigma^{-3}$  の計算について、 $10^6$  ステップあたりの計算時間を  $r_{cut}$  に対してプロットした。重ね描きした  $T_{LG}$  (図6と同じプロット) と比較すると、 $r_{cut}$  を適切な下限近くに設定しない限り、計算時間の短縮効果はほとんど見られないことが分かる。適切な  $r_{cut}$  の下限は、

ポテンシャル関数や  $p$  によっても異なることから、計算時間の短縮を目的に  $r_{cut}$  を短く設定することは現実的でないと考えられる。逆に、 $r_{cut}$  を適切な下限値よりもはるかに長く設定しても、計算時間はほとんど変わらない。したがって、 $r_{cut}$  はむしろ充分に長い方が、適切な結果を得るには都合が良いことが分かる。

## 5. 結論

direct-coexistence 法に基づいた定圧分子動力学法で Lennard-Jones 12-6 系および 10-5 系の気液平衡温度を求める計算について、カットオフ距離が気液平衡温度に与える影響について調査した。気相の大きさに対して不当に短いカットオフ距離を設定する

と、適切な気液平衡温度が得られないことが分かった。しかし、適切なカットオフ距離の下限は、ポテンシャル関数や設定圧力によって異なるため、一義的に決めることは難しい。適切な範囲でカットオフ距離を短くしたところで、計算時間の短縮はほとんど見込めないことから、カットオフ距離は十分に長くとした方が合理的であると考えられる。

## 参考文献

- [1] Y. Kataoka and Y. Yamada, “Phase Diagram of a Lennard-Jones System by Molecular Dynamics Simulations”, *J. Comput. Chem. Jpn.*, Vol.13, No.2, pp.115-123, 2014.
- [2] Y. Kataoka and Y. Yamada, “Phase Diagram for a Lennard-Jones System Obtained through Constant-Pressure Molecular Dynamics Simulations”, *J. Comput. Chem. Jpn.*, Vol.13, No.5, pp.257-262, 2014.
- [3] M. Hasegawa and K. Ohno, “The dependence of the phase diagram on the range of the attractive intermolecular forces”, *J. Phys.: Condens. Matter* 9, pp.3361-3370, 1997.
- [4] G. A. Vliegenthart, J. F. M. Lodge, and H. N. W. Lekkerkerker, “Strong, Weak and Metastable Liquids: Structural and Dynamical Aspects of the Liquid State”, *Physica A* 263, pp.378-388, 1999.
- [5] N. S. Ramrattan, C. Avendaño, E. A. Müller, and A. Galindo, “A corresponding-states framework for the description of the Mie family of intermolecular potentials”, *Mol. Phys.*, Vol.113, pp.932-947, 2015.
- [6] M. M. Conde, M. A. Gonzalez, J. L. F. Abascal, and C. Vega, “Determining the phase diagram of water from direct coexistence simulations: The phase diagram of the TIP4P/2005 model revisited”, *J. Chem. Phys.*, Vol.139, 154505, 2013.
- [7] M. A. van der Hoef, “Free energy of the Lennard-Jones solid”, *J. Chem. Phys.*, Vol.113, pp.8142-8148, 2000.
- [8] J. Kolafa and I. Nezbeda, “The Lennard-Jones fluid: An accurate analytic and theoretically-based equation of state”, *Fluid Phase Equilibria*, Vol.100, pp.1-34, 1994.