

アルゴンの定容における蒸発の分子動力学シミュレーション

片岡 洋右 山田 祐理
Yosuke Kataoka, Yuri Yamada
法政大学工学部物質化学科

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。¹⁾

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。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)² と定温法 (NTV)² の結果を比較した。初期分子配置は、 $N = 108$, 温度 $T = 100$ K, 圧力 $p = 1$ atm 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。

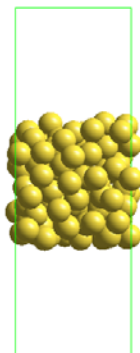


Fig.1 Initial Configuration, $N = 108$, $V(G)/V(L) = 2$.

アルゴン分子間には Lennard-Jones 型の相互作用関数を仮定した。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

$$U(R) = D0 * [(R0/R)**12 - 2 * (R0/R)**6]$$

D0 (kcal/mol)	R0 (angstrom)
2.4830000e-01	3.8480000e+00

分子動力学ソフトウェア Materials Explorer V3 & V4 を使い、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に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を観察するには速度のスケールで温度調節を行う NTV が使えると見られる。

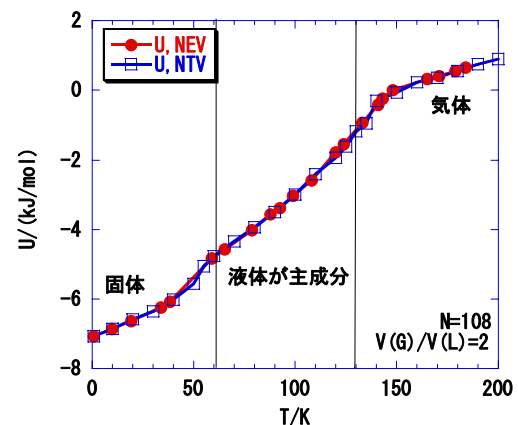


Fig.2 Internal Energy U vs. Temperature T , $N = 108$, $V(G)/V(L) = 2$.

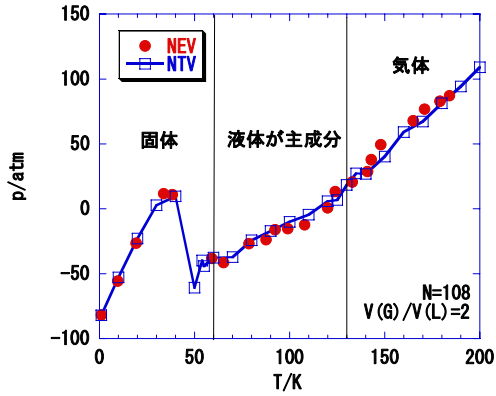


Fig.3 Pressure p vs. Temperature T , $N = 108$, $V(G)/V(L) = 2$.

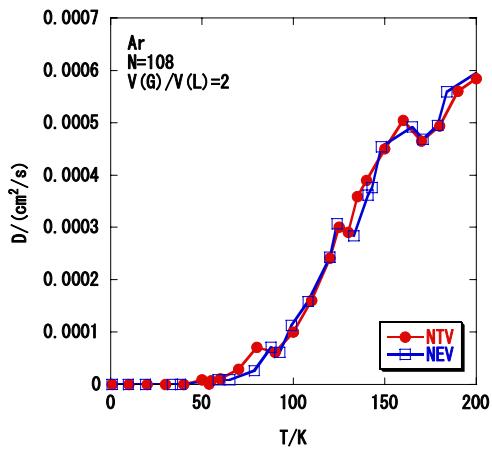


Fig.4 Self-Diffusion Constant vs. Temperature T , $N = 108$, $V(G)/V(L) = 2$.

3. 内部エネルギーと圧力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Fig.5とFig.6に示した。

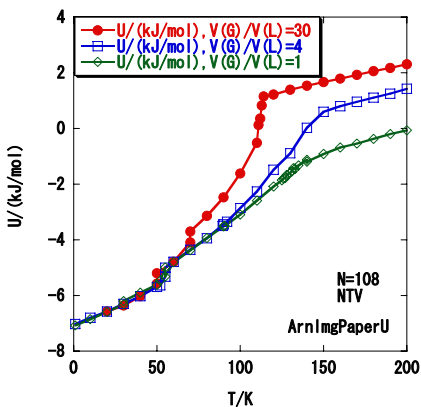


Fig.5 Internal Energy U vs. Temperature T , $N = 108$, $V(G)/V(L)$ -dependence.

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。

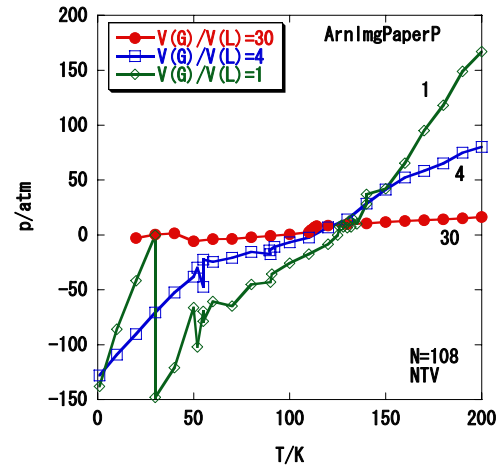


Fig.6 Pressure p vs. Temperature T , $N = 108$, $V(G)/V(L)$ -dependence.

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。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。

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。

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圧力 p と内部エネルギー U を比較した。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った。

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報告、2008。