

定圧分子動力学シミュレーションによるレナード-ジョーンズ系の相平衡

○片岡洋右¹, 山田 祐理²¹法政大生命, ²東電大理工

[まとめ] 相図(状態図)を分子動力学で求めるには一般には NpT 法が使用されるが、低温低圧の固・気平衡線(昇華蒸気圧曲線)を得るのは難しい[1]。また2相の共存状態を得るのは困難である。そこで今回は定圧分子動力学(MD)シミュレーション(NpH)により、レナード-ジョーンズ(LJ)系の3相平衡図を求めた。圧力が高压、中圧、低圧に応じて、直方体セルで固体と真空部分からなる初期配置を適切に選ぶことにより、2相の共存状態を得て合理的な転移温度を得ることができた。自由エネルギー計算による転移温度と良い対応を示す。

[方法] LJ系は相互作用が簡単であり、エネルギー定数 ϵ , サイズパラメータ σ の2個のパラメータを持ち、これらで換算して系の熱力学的量を表示できる。

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

系の体積 V_{sim} をも変数とし外圧 p_{ext} の NpH 法の拡張系のハミルトニアンは次のように書かれる。 Φ は相互作用エネルギーである。第3項が大きくないときは、この量はエンタルピーと見なすことができる。

$$\tilde{H} = \sum_{n=1}^N \frac{\{P_i^{(n)}\}^2}{2\mu_n} + \Phi(r_i^{(n)}) + \frac{1}{2} W \dot{V}_{sim}^2 + P_{ext} V_{sim}$$

NpH 法分子動力学では、圧力 p のみを指定し、温度 T は初期構造と初期温度 T_0 に応じて、緩和後の平均値として求められる。固体をセルの中心部分に、真空部分をその上下に配置した。低温低圧で固・気平衡を得るためには長軸方向を c 軸と選んで $c(\text{真空})/c(\text{固体})=99$ とした。

MDの方法: NpH 法, 積分法 Gear 法と Hernandez 法, 時間刻み $dt=1\text{fs}, 0.1\text{fs}$, 周期境界条件 常圧から臨界圧付近までは $c(\text{真空})/c(\text{固体})=9$ の直方体セル、それ以上高压では固体を c 軸方向に5%引き伸ばした構造を初期配置とした。分子数は $N=1000$ 。Fujitsu の Materials Explorer を使用した。

[結果] 図1にアルゴンの場合のエンタルピー H 等の経時変化を示した。温度とポテンシャルエネルギーが緩和している。 H の変化は小さい。緩和した構造は固体と気体の共存系である。

図2に得られた相転移点を自由エネルギー計算から得られたもの[2]と比較した。こちらは換算変数で示した。広い温度圧力範囲について良い一致を得た。

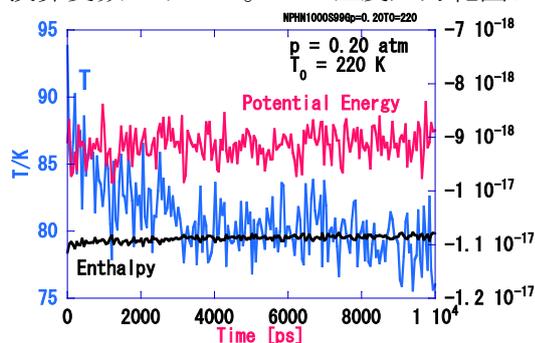


図1 瞬間の温度などの経時変化

参考文献

[1] Y. Kataoka Y. Yamada, DN/JST.JSTAGE/jccj/2013-0023

[2] M. A. van der Hoef, J. Chem. Phys. 113, 8142 (2000).

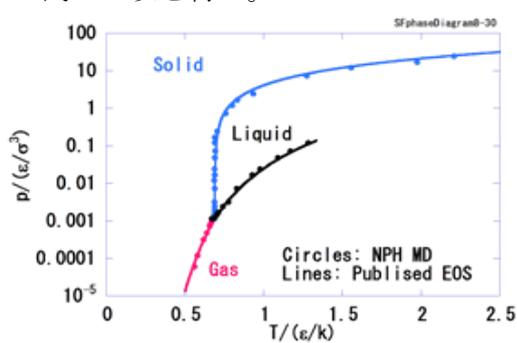


図2 LJ系の相図