

井戸型ポテンシャル系の分子動力学法シミュレーション

竹内 潤太郎

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程

片岡 洋右

法政大学工学部物質化学科

井戸型ポテンシャル系を剛体球の場合と同じアルゴリズムを使って分子動力学シミュレーションを行った。圧力・ポテンシャルエネルギーの平均値・自己拡散係数を幅広い温度で固定し、密度を変数として計算した。その結果この系の蒸気相・液相さらに固相を分子動力学法でシミュレートできることが分かった

1. 結論

井戸型ポテンシャル系における相転移

井戸型ポテンシャル系は通常のレナード・ジョーンズ系のポテンシャル関数を単純化したものであるから、結果の理解が比較的容易である。そこでこの系の蒸気相・液相さらに固相を分子動力学法でシミュレートして、圧力・ポテンシャルエネルギーの平均値を幅広い温度・密度空間で調べる。

分子動力学法は剛体球について開発された分子動力学法のアルゴリズムを井戸型ポテンシャル系に拡張した。圧力はピリアル方程式を使って計算する。2体相関関数による検討も行う。

2. 理論

2.1 分子動力学法

分子動力学法(Molecular Dynamics)とは、多数の原子または分子を配置した系を考え、配置した全ての粒子が古典力学に従うとして、運動方程式を解き、それらの各時刻における位置と運動量を決定することによって、構造に関する量や熱力学量などを得る手法である。分子動力学法の特長としては、以下のようなものがある。

- ・ 時間依存現象(ダイナミクス)を扱うこと

ができる

- ・ 計算対象が周期性を持った多数の粒子系であることから、マクロな情報を得ることができる
- ・ 有機物から無機物、金属まで幅広い材料に対し、固相、液相など様々な状態をシミュレートできる

分子動力学法によるシミュレーションを行うためには入力情報として「初期状態」と「ポテンシャル関数」が必要となる。この2つの情報をもとに、数値積分により運動方程式を繰り返し解き、系の時間発展を追跡すると、個々の粒子座標、運動量などの時系列データを得られる。これらのデータは直接に系の原子構造や熱力学的性質に結びついている。

2.2 ポテンシャル関数

ポテンシャル関数は原子・分子間相互作用を記述する。本研究で用いる3つのポテンシャルの式を以下に示す。また井戸型・階段型については、その概形も示す。

a) 剛体球ポテンシャル

$$u(r) = \begin{cases} \infty & (r \leq \sigma) \\ 0 & (r > \sigma) \end{cases} \quad (1)$$

b) 井戸型ポテンシャル

$$u(r) = \begin{cases} \infty & (r \leq \sigma) \\ -\varepsilon & (\sigma < r \leq \lambda\sigma) \\ 0 & (r > \sigma) \end{cases}$$

3. シミュレーション方法と条件

a) 井戸型ポテンシャルのシミュレーション

計算条件

- ・粒子数：108
- ・ステップ数：10000
- ・初期位置：面立方（fcc）格子
- ・井戸の深さ：-
- ・井戸の範囲： $< r \leq 1.5$
- ・アンサンブル：NVT（粒子数・温度・体積一定）
- ・温度の制御は速度スチール法
- ・kをボルツマン定数とする

温度の単位は ϵ/k , 圧力の単位は ϵ/σ^3 , 密度の単位は ρ/σ^{-3} , ポテンシャルエネルギーの平均値の単位を ϵ , 時間の単位は τ を粒子の質量として $\tau = \sqrt{m/\epsilon}$ で

あり自己拡散係数の単位は σ^2/τ として以下に結果を示す。

4. 結果

圧力の等温曲線を図1に示した。

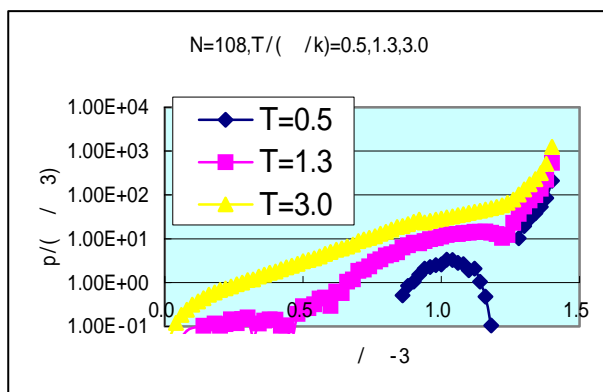


図1. 圧力の等温曲線

等密度条件での圧力の温度依存性を図2に示した。

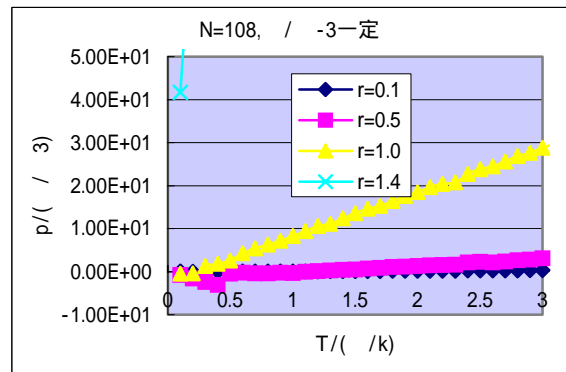


図2. 圧力の等密度線

図3に比較のために van der Waals 状態方程式の等温線を示した。

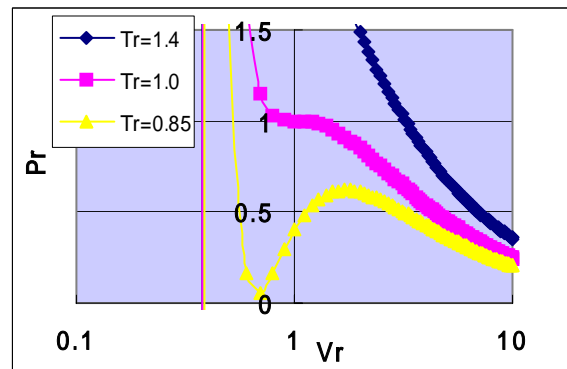


図3. van der Waals 等温線

ポテンシャルエネルギーの平均値の密度依存性を図4に示した。

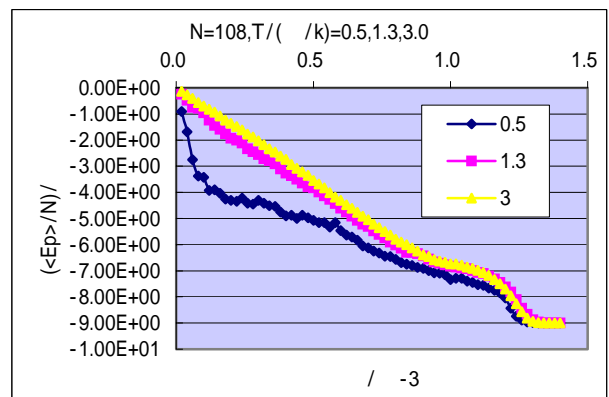


図4. ポテンシャルエネルギーの平均値（密度）

自己拡散係数の密度依存性を図5に示した。

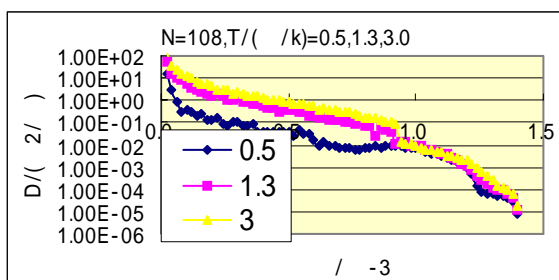


図5．自己拡散係数（密度）

ポテンシャルエネルギーの平均値の温度依存性を図6に示した。

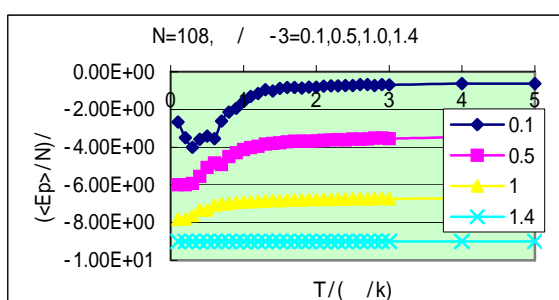


図6．ポテンシャルエネルギーの平均値（温度）

自己拡散係数の温度依存性を図7に示した。

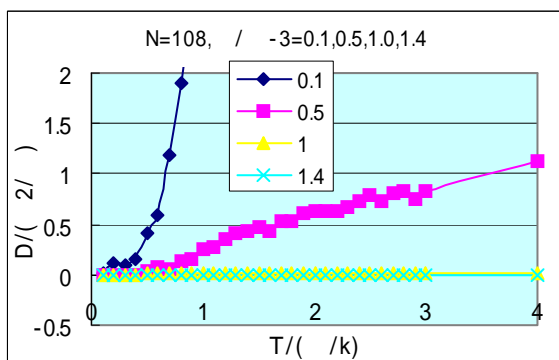


図7．自己拡散係数（温度）

4.1. 解析

図1の圧力の等温線は図3の van der waals 等温線のループに近い計算結果が得られた。高温では圧力は固体と流体の境界の密度において極大極小を持つことが明らかになった。臨界温度以下では気体と液体の間の相転移に対応した圧力の極大極少点以外に、固体と液体の間の相転移に対応する極大極小も得られた。

自己拡散係数も同様に温度を固定し、密度の関数として計算した。その密度依存性は先に述べた結論と矛盾しない。

ポテンシャルエネルギーの平均値を、密度を固定して温度の関数として調べた。低温で安定な固体となる密度領域では温度上昇にともない、融解に対応するポテンシャルエネルギーの温度変化が得られた。

5. 緒言

以上から井戸型ポテンシャル系はレナード・ジョーンズ系と比較でき、固・液・気の実現するポテンシャル系であることが、分子動力学シミュレーションから明らかになった。

6. 参考文献

- [1]上田顯、“コンピュータシミュレーション”、朝倉書店、1990
- [2]David M. Heyes、“THE LIQUID STATE”、JOHN WILEY & SONS、1998
- [3]J. M. Haile、“MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION”、Wiley-Interscience、1997
- [4]“理化学辞典 第5版”、岩波書店、1998
- [5]片岡洋右、“分子動力学法とモンテカルロ法”、講談社サイエンティフィック、1994
- [6]2002 年度修士論文 剛体球・井戸型・階段型ポテンシャルの分子動力学法シミュレーション 大学院工学研究科物質化学専攻 秋野 洋佑

キーワード

分子動力学法シミュレーション、井戸型ポテンシャル、van der Waals 等温線

Summary

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION ON SQUARE WELL FUNCTION SYSTEM

Juntaro Takeuchi

Materials Chemistry Major, Graduate School, Hosei University

Yousuke Kataoka

Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Hosei University

We carried out molecular dynamics simulation on square well function system. In this system, the fluid-solid phase transition and vapor-liquid phase transition were confirmed from the pressure, average potential energy and self diffusion coefficient.

Keywords

MOLECULAR DYNAMICS simulation, SQUARE WELL FUNCTION, van der Waals isotherm