

# アルゴンとクリプトン混合物における蒸発の 定容分子動力学シミュレーション

## Evaporation in Argon-Krypton Mixture by Constant Volume Molecular Dynamics Simulation

片岡 洋右 山田 祐理  
Yosuke Kataoka, Yuri Yamada

法政大学生命科学部環境応用化学科

Evaporation in Argon-Krypton mixture is observed by constant volume molecular dynamics simulation. The molecular interaction potential energy is Lennard-Jones function. The initial configuration has the liquid part and the gas part which is empty. The thermodynamic properties, the pair-correlation functions and the self-diffusion coefficients are obtained at temperature  $T = 110$  K,  $N = 7776$  and the mole fraction of Argon is 0.5. The cpu time is counted as a function of the cut off distance.

**Keyword** : Molecular Dynamics Simulation, Evaporation in Argon-Krypton Mixture

### 1. はじめに

先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。<sup>1)</sup> 今回はアルゴンとクリプトン混合物の蒸発を多数の分子を含む系について観察を試みる。

合わせてラボラトリシステムにおける分子動力学シミュレーション用アプリケーション<sup>2)</sup>の実際的な使用方法を説明する。実際に計算した場合のcpu時間なども報告する。

圧力  $p = 1$  atm である。<sup>2)</sup>

このサンプルを a 軸 b 軸方向にそれぞれ 3 個連ねて液体部分を作成し、この液体部分の両側に等しい体積で分子を含まない気体的領域を用意した。この意味でこの条件の初期配置から出発した計算を  $V(G)/V(L) = 2$  と表す。

この初期配置から  $T = 100$  K で  $NVT$  アンサンブルの分子動力学シミュレーションを行って Fig.1 を得た。

### 2. 初期分子配置

アルゴンとクリプトン混合物の液体と気体の共存する状況を観察する目的で、まず  $NPT$  アンサンブルで基本セルに含まれる分子の総数が  $N = 864$  の液体サンプルを通常の立方体の基本セルを仮定し周期境界条件のもとで作成した。アルゴンとクリプトンの組成は個数が等しいものとした。温度  $T = 100$  K,

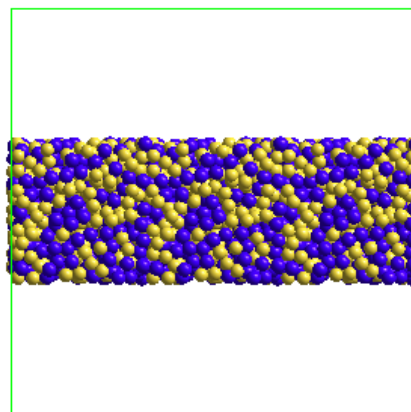


Fig.1 Initial Configuration,  $N = 7776$ ,  $V(G)/V(L) = 2$ .

原稿受付 2008 年 7 月 14 日

発行 2008 年 8 月 18 日

法政大学情報メディア教育研究センター

アルゴン分子は黄色クリプトン原子は青色で表示している。これらの原子の間には Lennard-Jones 型の相互作用関数を仮定した。Table 1 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

$$U(r) = \varepsilon * [(\sigma/r)**12 - 2*(\sigma/r)**6]$$

atom pair	$\varepsilon/J$	$\sigma/m$
Ar-Ar	1.654033E-21	3.4100E-10
Ar-Kr	1.935253E-21	3.6200E-10
Kr-Kr	2.264286E-21	3.8300E-10

### 3. 分子動力学シミュレーション

分子動力学ソフトウェア Materials Explorer V5<sup>2)</sup> を用い、周期境界条件のもとで時間刻み  $dt = 8$  fs、ステップ数 5 万で NTV 法<sup>3)</sup>のシミュレーション結果を Figs.2-4 に示した。系の温度  $T$  が 110 K の計算でカットオフ距離を変えた時の内部エネルギーの変化を調べた結果を Fig. 2 に示した。この図からカットオフ距離に内部エネルギーは強く依存することが分かる。この依存性は Fig. 1 に示したように、この系が均質ではなく、強い異方性を持つためである。cpu 時間がカットオフ距離 (cut off distance) に依存する様子を Fig.3 に示した。このときの総ステップ数は 5 万である。カットオフ距離がセルの一边の長さの半分までは次の式であらわされるように規則的な変化をする。

$$\text{cpu time/s} = 4.3244 * (\text{cut off distance}/\text{\AA})^{(2.4027)}$$

カットオフ距離がセルの一边の長さの半分を超えるとこの式で予想されるより短い時間で計算は終わる。これは一つには、系の不均一性が原因と見られる。また Materials Explorer では粒子登録法とリンクセル法を使用しているためと思われる。

Fig. 4 に温度 110K における分子配置の例を示した。図から、黄色のアルゴン分子が青色のクリプトン原子より多く気相に存在することが分かる。Table 1 からわかるように、アルゴン-アルゴン間の相互作用がクリプトン-クリプトン間の相互作用より大きいためである。

図 4 にはアニメーションで分子の動きも示した。Fig.4 をクリックすることによりアニメーションを見ることができる。

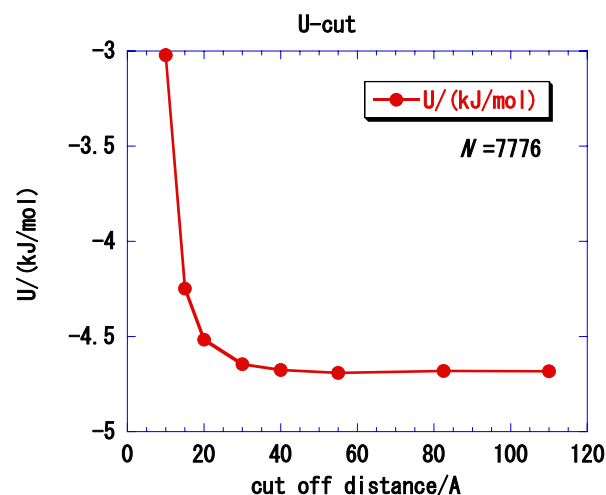


Fig.2 Internal Energy  $U$  vs. Cut off distance,  $N = 7776$ ,  $V(G)/V(L) = 2$ .

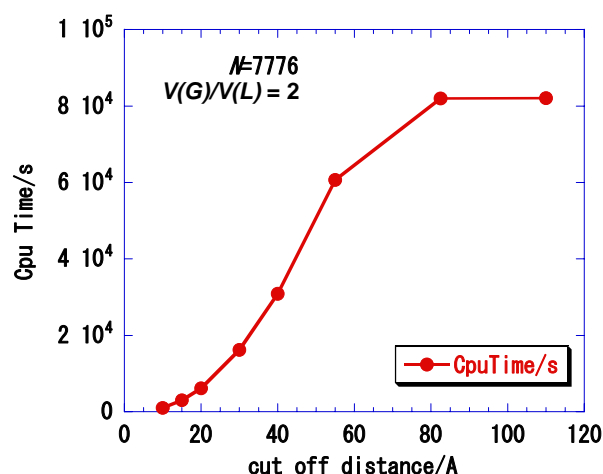


Fig.3 Cpu time vs. cut off distance,  $N = 7776$ ,  $V(G)/V(L) = 2$ .

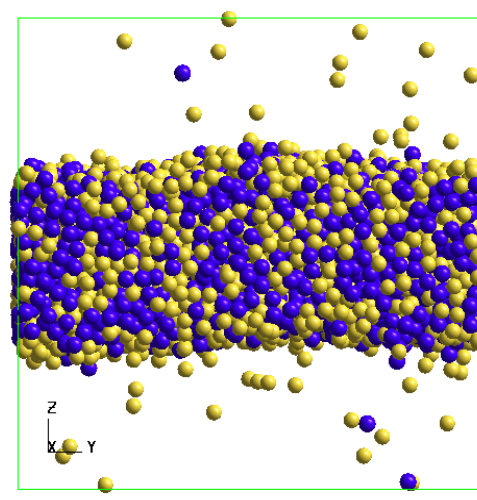


Fig.4 An example of Configuration at  $T = 110$  K,  $N = 7776$ ,  $V(G)/V(L) = 2$ .<sup>5,6,7)</sup>

Fig. 5 には内部エネルギー  $U$ 、圧力  $p$  と温度  $T$  のモニター図を示した。系が極めて短い時間で緩和して、平衡状態が得られていると判断できる。熱力学量の平均値を示す。

$$\langle U \rangle = -6.05e-017 \text{ J}, \quad V = 1.327305e+006 \text{ \AA}^3$$

$$\langle p \rangle = -15 \text{ atm}, \quad \langle T \rangle = 110 \text{ K}$$

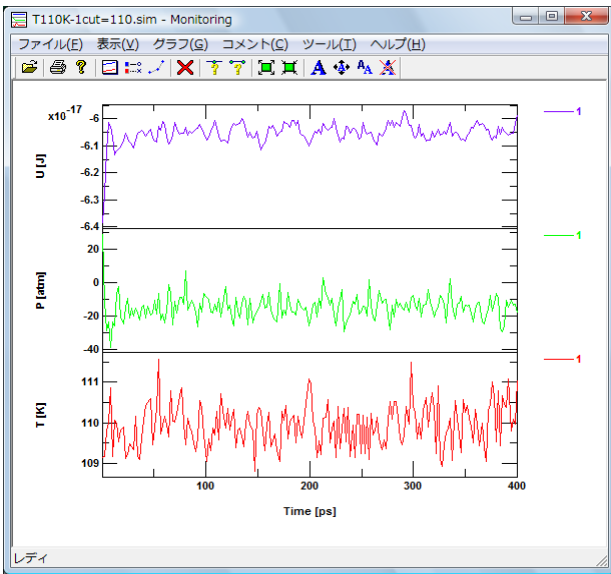


Fig.5 Monitoring on Internal energy  $U$ , pressure  $p$  and temperature  $T$ , at  $T = 110 \text{ K}$ ,  $N = 7776$ ,  $V(G)/V(L) = 2$ .

Fig. 6 に Ar-Ar の 2 体相関関数を示した。大きな距離では単調に減少するのは Fig. 4 に示すように液体部分の厚さを超えると、気体部分が平均の際重みが増すからである。

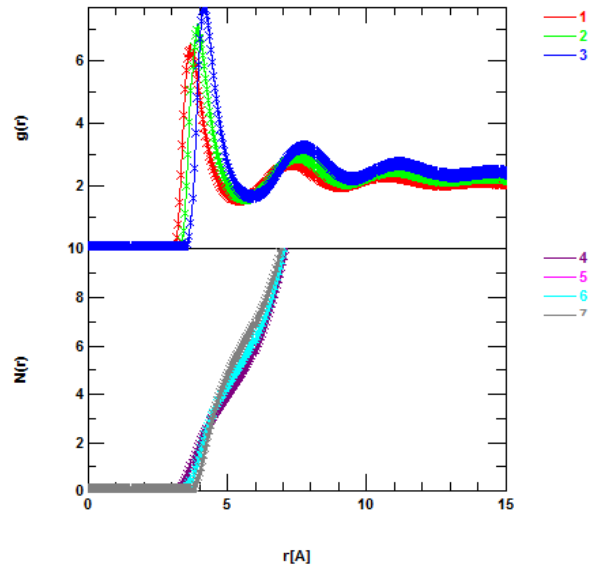


Fig.7 The pair correlation function vs. molecular distance  $r$ , at  $T = 110 \text{ K}$ ,  $N = 7776$ ,  $V(G)/V(L) = 2$ .  
1:Ar-Ar, 2:Ar-Kr, 3:Kr-Kr, 4:Ar-Ar, 5:Ar-Kr, 6:Kr-Ar, 7:Kr-Kr.<sup>9)</sup>

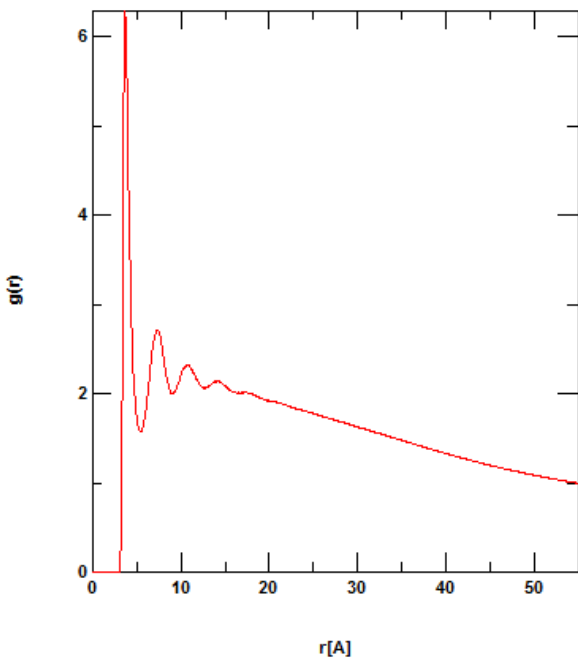


Fig.6 Ar-Ar pair correlation function vs. molecular distance  $r$ , at  $T = 110 \text{ K}$ ,  $N = 7776$ ,  $V(G)/V(L) = 2$ .<sup>8)</sup>

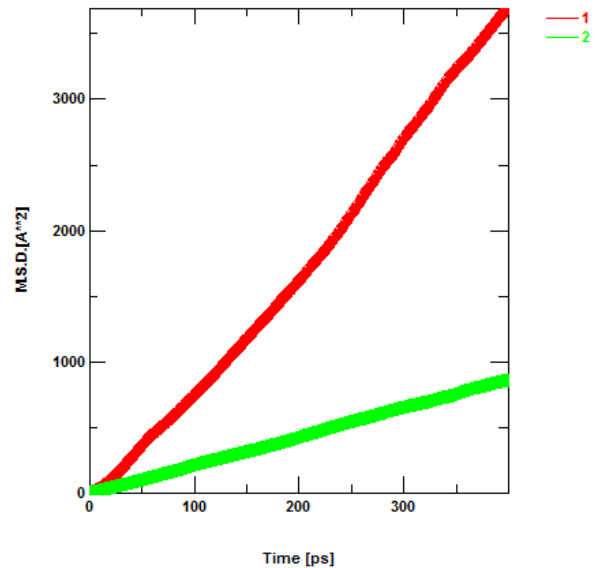


Fig.8 The mean square displacement vs. time  $t$ , at  $T = 110 \text{ K}$ ,  $N = 7776$ ,  $V(G)/V(L) = 2$ . 1:Ar, 2:Kr.

ほかのペアについても、2 体相関関数と積算配位数の短距離部分をしめしたのが Fig. 7 である。この

図の上に表示された2体相関関数で第一ピークの距離が少しずれているのは原子サイズの違いが表れたものである。ピークの高さの違いは相互作用の強さの差によると理解される。下側に示された積算配位数のグラフからはアルゴンとクリプトンはよく混合していることが読み取れる。

平均2乗変位を時間に対してプロットしたのが Fig. 8 である。赤で示した Ar の方が動きやすいことが分かる。この図から得られた自己拡散係数を次に示す。これらの値は気体分子も平均に含まれているため液体としては大きめの値である。

$$D(\text{Ar}) = 1.5 \text{ \AA}^2/\text{ps} = 1.5 \text{ e-4 cm}^2/\text{s}$$

$$D(\text{Kr}) = 0.67 \text{ \AA}^2/\text{ps} = 0.67 \text{ e-4 cm}^2/\text{s}$$

#### 4. ラボラトリシステムの利用

ラボラトリシステムで分子動力学シミュレーションを行う方法を簡潔に述べる。

- 1 教員が研究室あるいは研究グループ単位で研究プロジェクト登録をする。研究室に所属する学部生以上をグループのメンバーとすることができる。
- 2 ワークステーション3に Materials Explorer 5 がインストールされているので、Windows アプリケーションとして使用する。
- 3 大規模な計算などは、ワークステーションあるいは自分の研究室などの ME4 または ME5 から Linux サーバ上の ME/MD を使えるように ME のシミュレーションメニューからサーバマネージャを選択しサーバマネージャの設定を行う。
- 4 このときの主な入力データは  
アカウント名：任意  
サーバ名：a6.cms.k.hosei.ac.jp  
ポート番号：10001  
ユーザ名：各自のユーザ ID  
パスワード：各自のパスワード  
実行モジュール：/usr/ME/1PE  
入力データ：/usr/ME/input  
出力データ：/usr/ME/output
- 5 以後は端末として利用する pc 上でインプットファイルを用意し、Linux サーバ上の ME/MD でシミュレーションを実行し、計算が終わったら、結果を PC 側に転送して、結果を検討・解析を行う。サーバ上の計算

結果は消去する。

#### 5. ラボラトリシステムでの計算規模

どの程度の分子数まで計算できるかをテスト計算で調べた。

Fig.9 に分子配置の例を示した。このようにアルゴンとクリプトンからなる混合液体である。セルの形は立方体であり、組成はモル分率が 0.5 である。温度は 100K で NTV アンサンブルの計算を行った。

Fig.10 には粒子数  $N$  を大きくしていったとき、cpu time がどのくらいになるかを示した。ここに示したのは 10 ステップの場合の cpu time である。

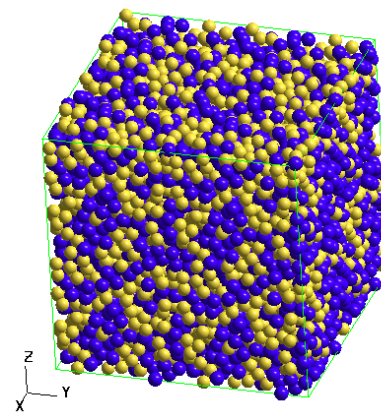


Fig.9 Initial configuration,  $N = 6912$ .

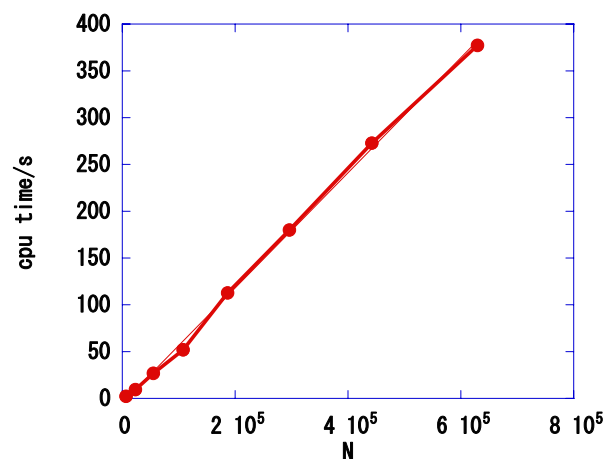


Fig.10 Cpu time vs. system size  $N$ , 10 MD steps.

Fig.10 の  $N$  依存性は次の式で表すことができる。

$$\text{Cpu time/s} = -5.1702 + 0.00061485 N$$

この図から  $N = 10000$  程度の規模の計算は困難ではないことが分かる。

## 参考文献

[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 研究報告 Vol. 21, 51, 2008

<http://hdl.handle.net/10114/1516>

[2]<http://software.fujitsu.com/jp/materials-explorer/>

[3] 片岡洋右, 三井崇志, 竹内宗孝, “分子動力学法による物理化学実験”, 三共出版, 2000/12

[4] 川添良幸, 三上益弘, 大野かおる, “コンピュータシミュレーションによる物質科学”, 共立出版, 1996

[5] [T110K-1cut=110.inp](#),

[6] T110K-1cut=110.sim

[7] [AviT=110K.avi](#)

[8] [T110K-1cut=1100000.par](#)

[9] [T110K-1cut=1100000.rin](#)