

分子動力学法による気体の急冷

Rapid Cooling in Gaseous Ar with High Density

by Molecular Dynamics Simulation

小宮 力 片岡 洋右

Tsutomu Komiya, Yosuke Kataoka

法政大学工学部物質化学科

Gaseous Ar with high density is cooled rapidly by molecular dynamics simulation. The potential function is Lennard-Jones 12-6 potential. The ensemble is NVT in the simulation. The structure of the cooled sample is classified as cluster or gaseous state by average potential energy, the pair correlation function and the coordination number. The obtained structure depends on the density and the temperature of the sample. The temperature dependence of the energy is also examined.

1. 緒言

物質の構造や物性を評価・予測するために分子シミュレーションを利用することは、近年のコンピューター技術の発展によるものである。物質の現象を理解するために最も大切な鍵は分子であるが、それ一個のみで存在する分子はほとんどなく通常は、集団として存在しており互いに分子間力を及ぼしあっている。この分子間力をミクロに研究することにより物質の性質を明確にする。分子の微小集団をクラスターと言ひ、2～数 100 個集まったものを指す。¹⁾

2. 理論

2.1 分子運動シミュレーションについて

近年、計算機の性能が飛躍的に向上したため、コンピューターを用いたシミュレーションは盛んに行われている。分子運動のシミュレーションもその一つで、特にそれまで実験できなかったような分子レベルの現象に有効な研究方法として、その応用範囲は急速に広まっている。その代表的な手法を二つ述べる。²⁾

まず一つ目に、分子動力学法が挙げられる。分子動力学法は、分子の運動に対してニュートンの運動

方程式をたて、数値的に解いて調べる手法である。そして二つ目は、モンテカルロ法と呼ばれる手法である。モンテカルロ法は、計算機で発生させた乱数による確率過程に従って、分子の位置を次々と変えていく手法である。分子動力学法 (MD) とモンテカルロ法 (MC) は互いによく似ているが、相違点を簡潔にまとめると以下ようになる。

MC では時間に依存する量が求められないが、MD では求められる。

MD では古典力学に則った現象しか計算できない。MC では温度一定の条件が、MD では内部エネルギー一定の条件が実現しやすい。

MD はステップを重ねていくと誤差が蓄積されていくが、MC は試行を繰り返すほど精度が良くなる。

以上のように、どちらの方法にも一長一短はあるが、それぞれに同じポテンシャルを用いて計算すると同様な結果が得られる。本研究では、時間の経過を追っていける分子動力学法を用いた。分子動力学法とは、物質を構成する原子・分子を古典力学に従う質点又は剛体と見なし、目的に合った系について運動方程式を作り、その方程式の時間積分を行うことによって、分子の運動の軌跡を求めて追跡する方法の事である。

原稿受付 2009年3月5日

発行 2009年3月31日

法政大学情報メディア教育研究センター

2.2 ポテンシャル関数

ポテンシャル関数とは、原子・分子の相互作用を記述するもので「関数形」とそれに含まれる「ポテンシャルパラメーター」を与えることで決定する。シミュレーションを行うためには、入力情報としてポテンシャル関数が必要になる。ポテンシャル関数には、大きく分けて結合原子間相互作用と、非結合原子間作用とがある。Arによく合うポテンシャルとして Lennard-Jones ポテンシャルがある。分子間の相互作用として、構成原子間にこのタイプのポテンシャル関数を用いる。r は原子間距離を表している。ε と σ には、パラメーター値を代入させる。

$$\Phi(r) = 4 \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

$$(\varepsilon = 259.7 \text{ J/mol}, \sigma = 3.848 \text{ \AA})$$

距離 $r = \sigma$ において関数は 0 となり、 $r = \sqrt[6]{2}\sigma$ で最小となる。

$$\Phi(\sqrt[6]{2}\sigma) = -\varepsilon \quad (2)$$

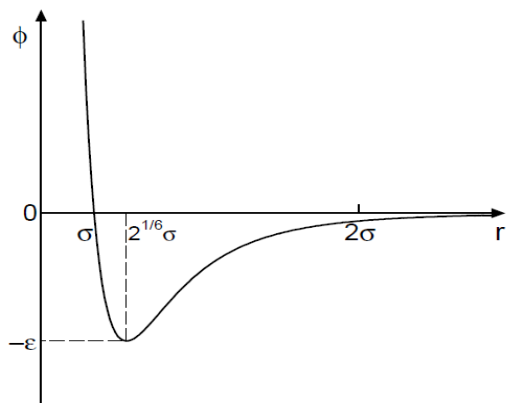


Fig.1 Lennard-Jones potential.

2.3 周期境界条件

物質の諸性質を考える時、通常マクロな性質を物質にはアボガドロ数個の分子が含まれることになるが、コンピューターでこれらすべてを取り扱うのは現実的ではない。そこで、一部の分子を取り出してきて立方体の計算領域（基本セル）の中に配置するが、ここで境界条件を設定する必要がある。一般に物質は表面付近と内部とは異なる性質を示すため、表面の影響のない内部の状態（バルク状態）をシミュレートしようとする時、表面の影響を無視できる程度の多数の分子を用いたマクロな系を構成し、その内部に関して性質を調べなければならない。しか

し周期境界条件を用いれば表面の影響のない内部の状態をマクロな系に比べて圧倒的に少ない分子数で表現できる。

周期境界条件では、基本セルの周りすべてに基本セルと全く同じ運動をするイメージセルを配置する。(Fig. 2 は二次元平面内の場合を表す)

基本セル内から飛び出した分子は反対側の壁から同じ速度で入ってくる。また、基本セル内の分子には基本セル内だけではなくイメージセルの分子からの力の寄与も加え合わせる。このような境界条件を課すと計算領域が無限に並ぶことになり、これによって表面の存在しないバルクの状態が再現できるといえる。

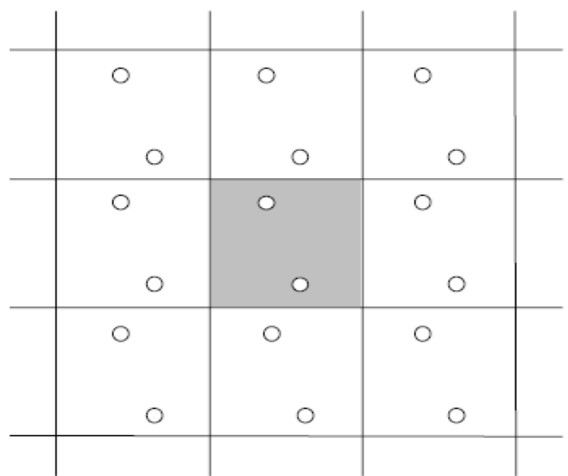


Fig.2 Periodic boundary condition in 2-D.

3. シミュレーションの方法と設定

Ar の分子数 N を 20、密度 = $0.00178 \cdot 0.1 \cdot 0.5 \cdot 1.0 \text{ g/cm}^3$ のサンプルを $T = 273 \text{ K}$ の気体を作る。例として Fig.3 に密度 0.00178 g/cm^3 の Ar 気体の最終配置を示す。そして、以下の設定で急冷させる。

使用ソフト：Materials Explorer V4

ポテンシャル関数 = Argon (LJ ポテンシャル)

分子数 = 20

Step 数 = 100 万

時間刻み dt = 8 fs

アンサンブル = NVT (定温法)

T = 10 ~ 100 K の 10 K 刻み

温度制御法 = Nose の方法

密度 = $0.00178 \cdot 0.1 \cdot 0.5 \cdot 1.0 \text{ g/cm}^3$

カットオフ距離 = セル辺の半分の距離

また、比較対象は Ar のモル質量を標準状態で密度に計算した値、 0.00178 g/cm^3 である。³⁾

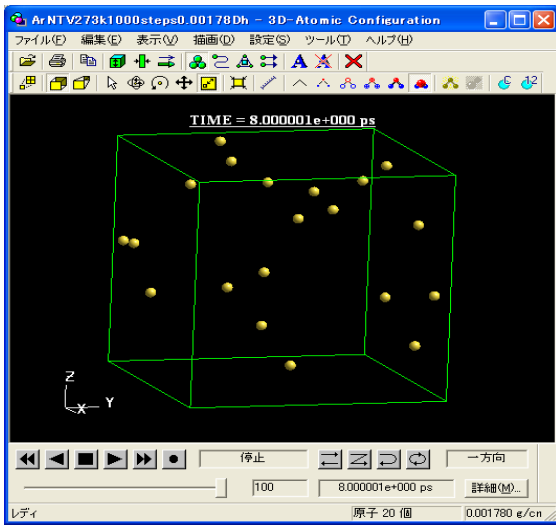


Fig.3 Configuration in gaseous state of Ar.

4. 解析

解析した結果を以下に示す。

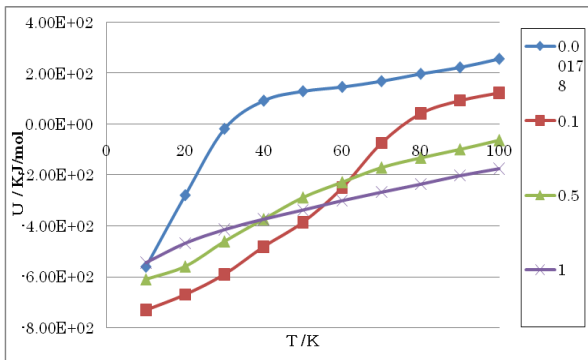


Fig. 4 Internal energy U vs. temperature T .

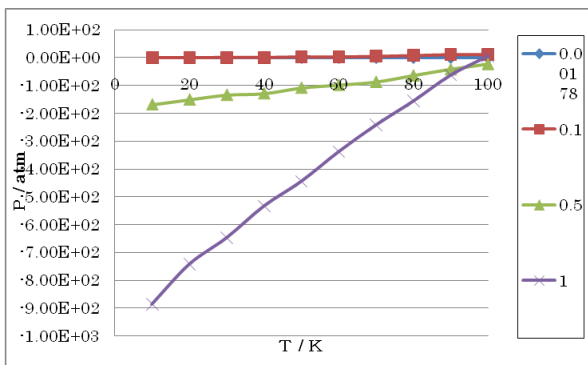


Fig.5 Pressure P vs. temperature T .

気体を急冷すると内部エネルギーは温度とともに下がる傾向にある。通常の理解からすると、低温でできたエネルギー的に安定な構造が温度上昇にともない徐々に構造を変え、エネルギーが高くなる現象に対応していると見られる。また、圧力は高密度になると下がる傾向にある。Fig.5 において、密度が 0.00178g/cm^3 のときのデータは、密度が 0.1g/cm^3 のときのものとはほとんど重なっている。

クラスターの判別表を Table1 に示す。判別にはエネルギーの他に 2 体相関関数と配位数も用いた。クラスター構造の例を Fig.6 に示す。

Table 1 Classification of state

(○:cluster, ×:gaseous state)

	10K	20K	30K	40K	50K
0.00178g/cm^3	○	○	○	×	×
0.1g/cm^3	○	○	○	○	○
0.5g/cm^3	○	○	○	○	○
1g/cm^3	○	×	×	×	×
	60K	70K	80K	90K	100K
0.00178g/cm^3	×	×	×	×	×
0.1g/cm^3	○	○	×	×	×
0.5g/cm^3	×	×	×	×	×
1g/cm^3	×	×	×	×	×

密度もしくは温度によってクラスターが出来るか出来ないかが分かる。一般的に温度が高いほど気体的構造が現れやすい。気体的構造は大きなエントロピーを持つからと理解される。また低温でクラスタ的構造が現れやすい。気体的構造よりエネルギー的に安定だからである。密度による構造の現れ方を見ると、密度が 0.1g/cm^3 のときがクラスタ領域が一番広い。この密度がクラスタ的構造が自由エネルギー的に最も低いと予想される。

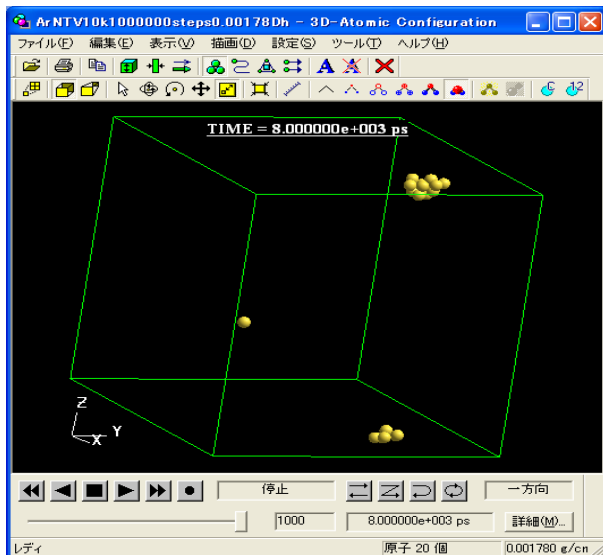


Fig. 6 An example of configuration in the case of density = 0.00178 g/cm³, T = 10 K.

Figure 6 の最終配置を見ると、1 個だけ分子が離れてしまっているが、あとの 19 個は一つの塊になっているのがわかる。これがクラスター構造である。図で上の方と下の方にある塊は周期境界条件のため実体としては繋がった一つの塊である。

5. 結言

もっとも安定した Ar 原子でも気体の状態から急冷すると温度または密度によって構造変化を示す事が実験から分かった。

高密度になるとクラスター構造が出来なくなるのも実験結果から容易にわかる。高密度になるとクラスター状態以外に通常の凝縮相も安定性を増してくるため、この状態との競合が起こるようになって見られる。実際、液体状態でのアルゴンの密度は 1.4 g/cm³ 程度である。低温では固体が安定であるが結晶相・アモルファス相ともに液体の密度より 10% 程度高い。こうした固体の構造との安定性の競合が起こっていると見られる。内部エネルギーがクラスターと比べ密度の高いところで十分に低下していないことが Fig.4 で見られる。これは気体的分子配置からの急冷のため十分安定な構造が得られていない可能性もある。

今回の実験では出来なかったが、クラスター構造を調べる上での大まかなデータが出来たので、クラスターが出来る温度での細かい実験を行えばクラスターの原理が調査出来ると思われる。

クラスターの成長過程を調べることも当初目指したが実現できなかった事項である。今後こうした問題も調べてゆきたいと考えている。

アルゴンは等方的な相互作用である。これに対し、水やメタノールに代表される水素結合系では分子間相互作用が異方的である。異方的な相互作用が支配的な系でのクラスターの構造や成長過程はさらに興味のある問題である。

6. 参照・引用文献

- [1] 丸岡伸也, 2001 年度法政大学工学部物質化学科卒論
- [2] 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”,
三井出版 (2000)
- [3] P. W. ATKINS,
“アトキンス物理化学 (上) 第 6 版”,
東京化学同人 (1998)