

定圧分子動力学法による Lennard-Jones 系の相平衡

Phase Equilibria of a Lennard-Jones System Obtained through Constant-Pressure Molecular Dynamics Simulations

山田 祐理¹⁾²⁾ 片岡 洋右³⁾
Yuri Yamada, Yosuke Kataoka

¹⁾ 東京電機大学理工学部共通教育群

²⁾ 法政大学情報メディア教育研究センター

³⁾ 法政大学生命科学部環境応用化学科

Constant-pressure molecular dynamics simulations (*NpH*-MD) are performed to obtain phase equilibria of a Lennard-Jones (LJ) system. As we have already reported, an elongated cuboid unit cell containing a fcc crystal and a vacuum/liquid domain provides two-phase equilibria by *NpH*-MD. In this paper, we report the present situation of investigation about the relaxation process in the low pressure and the orientation of the crystal phase in the initial configuration.

Keywords : Molecular Dynamics, Lennard-Jones System, Phase Equilibrium, Phase Diagram

1. はじめに

我々は分子動力学 (*molecular dynamics*; MD) シミュレーションによって Lennard-Jones (LJ) 系の相平衡を得るために、MD の初期配置を工夫することにより、固液、気液および固気二相平衡をそれぞれ得る手法を提案した^[1]。また、その手法を用いて二相平衡を簡便に得るには、定圧アンサンブルによる MD が最も適していることを見出した^[2]。しかしこれまでの手法では、低圧における固気平衡の緩和と、固液および固気平衡における結晶相の方位に関して課題が残っていた。本稿では、それらの課題に対する検討の現況を述べる。

2. 定圧分子動力学法^[3-8]

最も基本的な MD は、系を構成する粒子について Newton の運動方程式を数値積分し、粒子個々の運動を追跡する。Newton の運動方程式はエネルギー保存則を満たすので、最も基本的な MD においては系の粒子数 N 、全エネルギー E および体積 V が保存され、系はミクロカノニカル (*NEV*) アンサンブルを構成する。これに対して、系の圧力 p を制御する方法^[6-8]、および温度 T を制御する方法^[9-12]が提案さ

れ、定圧 (*NpH*)、カノニカル (*NVT*)、および定温定圧 (*NTp*) アンサンブルによる MD がそれぞれ行えるようになった。

定圧分子動力学 (*NpH*-MD) 法では、図 1 のような模式図で表される拡張系を用い、ピストンの重みによる外圧 p_{ex} を利用して、系の圧力 p を p_{ex} に等しく一定に保つ (ただし、 p_{ex} は図のように上からのみでなく、全方向から等方的に掛かる)。この拡張系の全エネルギー E は

$$E = \frac{m}{2} \sum_i \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right)^2 + U(\mathbf{r}^N) + \frac{M}{2} \left(\frac{dV}{dt} \right)^2 + p_{\text{ex}} V \quad (1)$$

と書ける。この式の各項は順に、系の運動エネルギーの和、系のポテンシャルエネルギーの和、ピストンの運動エネルギー、ピストンの位置エネルギーに対応する (詳しい解説は成書^[3-5]を参照されたい)。ここで、ピストンの質量にあたる M を適当に選べば、ピストンの運動は粒子系のそれに比べて充分ゆっくりとなり、(1) の第三項は無視できる。また、(1) の前半二項の和は、系の内部エネルギー U にほかならないから

$$E = \frac{m}{2} \sum_i \left(\frac{dr_i}{dt} \right)^2 + U(\mathbf{r}^N) + p_{\text{ex}} V \quad (2)$$

$$= U + pV = H$$

となり、結局この拡張系では、 E はエンタルピー H と等しいとみなせ、圧力 p および H が一定のアンサンブルを構成する。

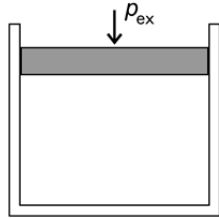


図 1. NpH -MD における圧力制御
Fig. 1 Pressure control on NpH -MD.

したがって NpH -MD においては、初期配置、圧力 p および初期温度 T_0 を指定すれば、系の総エンタルピーが定まる。ここから MD を進めると、系は温度および体積を変えながら、最初に定まった総エンタルピーに相応しい平衡状態に至る。

3. NpH -MD による LJ 系の二相平衡計算^[2]

3.1 粒子間ポテンシャルと換算単位系

本研究では、Lennard-Jones (LJ) 12-6 ポテンシャル

$$u(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (3)$$

€ にのみ従う粒子系を取り扱う。 r は粒子間距離、 ϵ と σ は、それぞれエネルギーと長さの次元を持つパラメータである。以下、これらのパラメータを用いて、物理量の表現に次のような換算単位系を用いる。

$$\begin{aligned} \text{エネルギー} / \epsilon, \text{ 長さ} / \sigma, \text{ 温度} / \epsilon k^{-1}, \\ \text{圧力} / \epsilon \sigma^{-3}, \text{ 数密度} / \sigma^{-3}, \text{ 時間} / \tau \end{aligned} \quad (4)$$

ただし k は Boltzmann 定数、 $\tau = \sigma(m/\epsilon)^{1/2}$ で、 m は LJ 粒子の質量である。

3.2 二相平衡を得るための初期配置

気液および固気平衡においては、気相側の体積が凝縮相側に比べてたいへん大きくなることもある。このため、MD セルの形は立方体やそれに近い形の直方体ではなく、一方向にたいへん長い直方体とし、限られた粒子数でも十分な厚みのある凝縮相が得られるようにしたい。

このような目的で、本研究では図 2(a) のような構造を MD セルの初期配置とした。凝縮相側は数密度

$1 \sigma^{-3}$ の fcc 完全結晶とし、その上下に長い真空領域を貼り付けた。完全結晶は、fcc の単位格子を $5 \times 5 \times 10$ 個積み重ねたもので、したがってセル内の粒子数 $N = 1000$ となる。この初期配置は、気液あるいは固気平衡が得られるような場合、すなわち指定する圧力が概ね臨界圧力 p_c 以下である場合に用いた。さらに、結晶相と真空領域の長さの比を、三重点圧力 p_3 以上では $1:9$ 、 p_3 以下では $1:99$ と調節した。

いっぽう、気相が得られないような高圧、すなわち p_c 以上においては、図 2(b) のような fcc 結晶と液相を貼り合わせた構造を初期配置として用いた。こちらも $N = 1000$ で、結晶相と液相はだいたい半々である。

以上のような初期配置の選び方について、表 1 に整理した。計算にあたっては、これらすべての初期配置において、三次元周期境界条件を適用した。

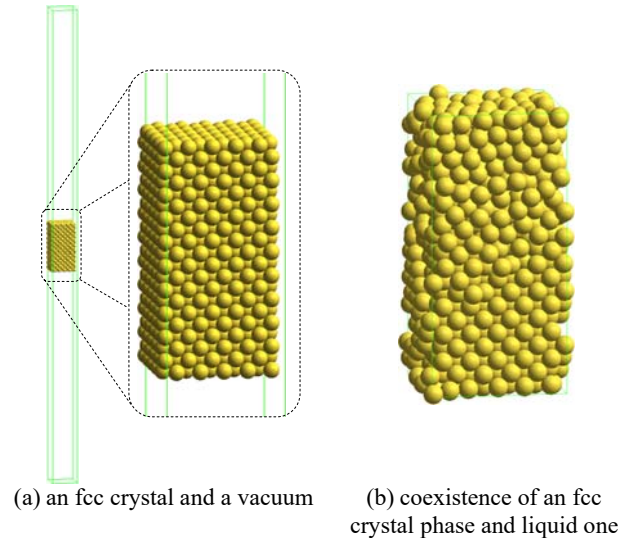


図 2. 二相平衡 NpH -MD における初期配置

Fig. 2 The initial configurations of two-phase equilibrium NpH -MD. Three-dimensional periodic boundary conditions are assumed.

表 1. 初期配置の選び方

Table 1 To choose an initial configuration, the set pressure p is compared with a triple point pressure p_3 and/or a critical pressure p_c .

set pressure p	initial configuration
$p < p_3$	fcc crystal & vacuum, 1 : 99
$p_3 < p < p_c$	fcc crystal & vacuum, 1 : 9
$p_c < p$	fcc crystal & liquid

3.3 計算例

以下に示す例では、MD 時間刻み $4.70 \times 10^{-4} \tau$ または $9.41 \times 10^{-4} \tau$ で 100 ~ 2,500 万ステップの NpH -MD

計算を行った。相互作用ポテンシャルのカットオフ距離は、初期配置(図 2)におけるセルの長軸方向の長さの半分とした。

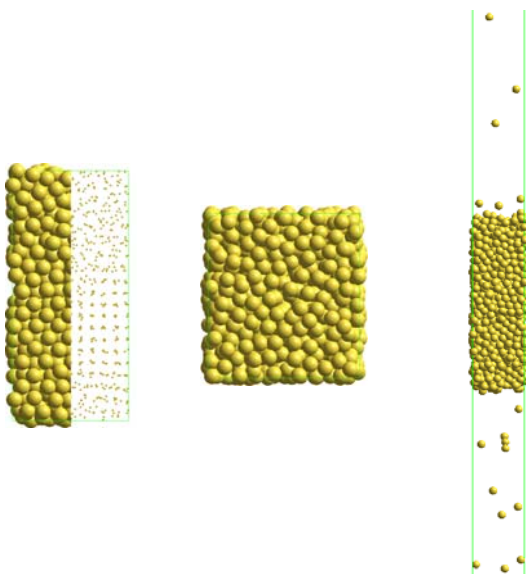
3.3.1 固液平衡および気液平衡

まず、圧力 $p = 0.00473 \epsilon \sigma^{-3}$ における計算の例を示す。この圧力は p_3 と p_c の間に相当するので、図 2(a) の初期配置を用い、気液固の三態とそれらの間の相平衡が生じうる。系がどの平衡状態(単相または二相)に至るかは、初期温度 T_0 の値によって決まる。図 3 には (a) 固液平衡、(b) 液相単相、および (c) 気液平衡となった計算の最終配置の例をそれぞれ示した。

図 4 および図 5 は、図 3 に示した計算についての、温度と体積それぞれの時間発展である。温度体積いづれも、平衡状態へ緩和していく様子が見られる。

図 4 からは、 T_0 の値によって(すなわち系の総エンタルピーによって)、系の平衡温度に違いがあることが分かる。それぞれの T_0 において、緩和後の温度の時間平均を平衡温度 T とした。

図 6 と図 7 には、 $p = 0.00473 \epsilon \sigma^{-3}$ において T_0 をさまざまに変え、それぞれ得られた平衡温度 T を、 T_0 に対してプロットした。図 6 は全体図、図 7 は低温領域の拡大図をそれぞれ示す。単相(固相 S、液相 L、あるいは気相 G)が得られる領域では、 T は T_0 に対してほぼ線形に増加し、いっぽう二相平衡(固液 SL、あるいは気液 LG)が得られる領域では、 T は T_0 に対してほぼ一定であることが分かる。「unstable LG」は、液相が細かく分かれて、気液平衡とみなせない状態になったことを示す。



(a) $T_0 = 1.657 \epsilon k^{-1}$, SL equilibrium (b) $T_0 = 2.561 \epsilon k^{-1}$, L monophase (c) $T_0 = 2.801 \epsilon k^{-1}$, LG equilibrium

図 3. $p = 0.00473 \epsilon \sigma^{-3}$ における計算の最終配置の例

例：(a) の右半分はスケルトンモデルで示した Fig. 3 Examples of the final configuration at pressure $p = 0.00473 \epsilon \sigma^{-3}$. The right half of the figure (a) depicts a skeleton model.

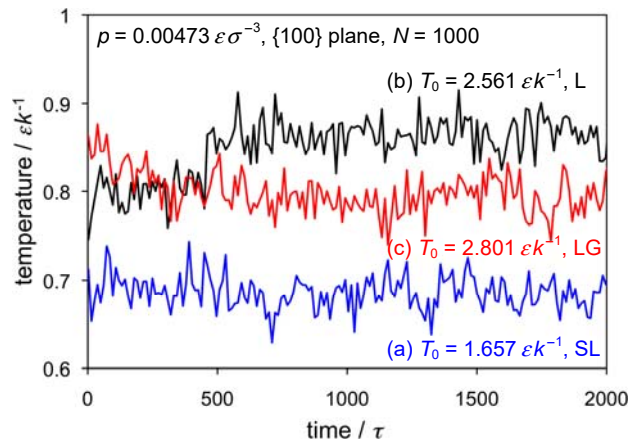


図 4. $p = 0.00473 \epsilon \sigma^{-3}$ における温度の時間発展 Fig. 4 Time development of temperature at $p = 0.00473 \epsilon \sigma^{-3}$.

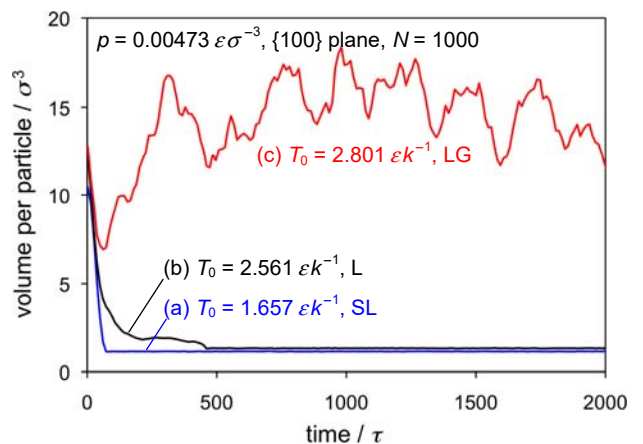


図 5. $p = 0.00473 \epsilon \sigma^{-3}$ における一粒子あたりの体積の時間発展 Fig. 5 Time development of volume per particle at $p = 0.00473 \epsilon \sigma^{-3}$.

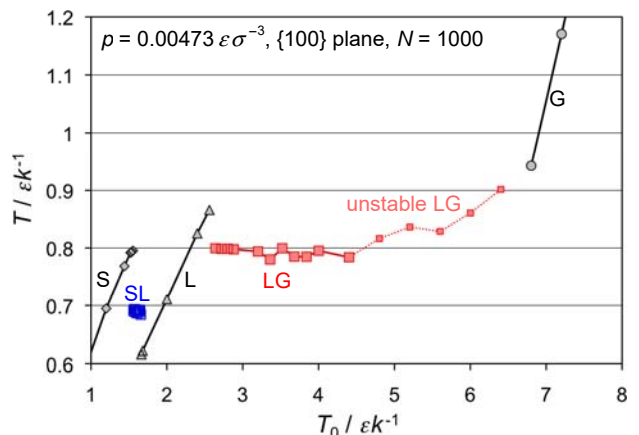


図 6. $p = 0.00473 \epsilon \sigma^{-3}$ における平衡温度 T の初期

温度 T_0 に対するプロット

Fig. 6 The equilibrium temperature T plotted against the initial temperature T_0 at $p = 0.00473 \epsilon \sigma^{-3}$.

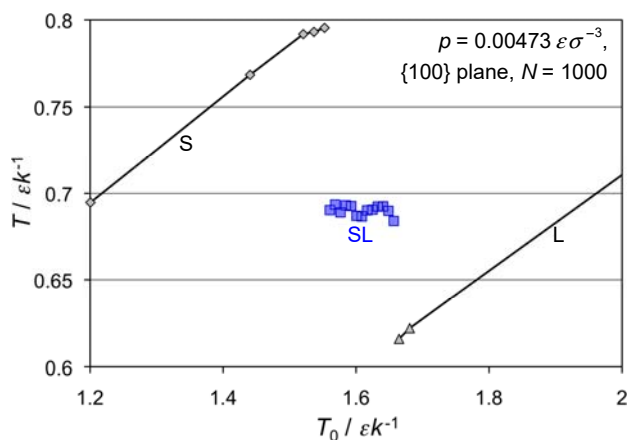


図 7. $p = 0.00473 \epsilon \sigma^{-3}$ における平衡温度 T の初期温度 T_0 に対するプロット (低温部の拡大図)

Fig. 7 The equilibrium temperature T plotted against the initial temperature T_0 at $p = 0.00473 \epsilon \sigma^{-3}$. A magnification of low-temperature region is shown.

この結果から、相境界温度は、二相平衡が得られた領域における T の平均値として解釈できる。この圧力 $p = 0.00473 \epsilon \sigma^{-3}$ における融点と沸点は、それぞれ $0.691 \epsilon k^{-1}$, $0.792 \epsilon k^{-1}$ と得られた。以上のような計算を他の圧力に関しても行えば、融解曲線と蒸気圧曲線がそれぞれ得られる。

3.3.2 固気平衡および三重点

次に、 $p = 0.00116 \epsilon \sigma^{-3}$ で固気 (SG) 平衡が得られた計算の最終配置を図 8 に、 T_0 - T プロットを図 9 に示

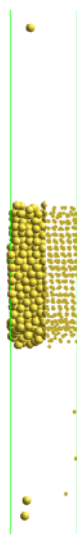


図 8. $p = 0.00116 \epsilon \sigma^{-3}$, $T_0 = 1.801 \epsilon k^{-1}$ における

最終配置 (右半分はスケルトンモデル)

Fig. 8 The final configuration of solid-gas equilibrium at $p = 0.00116 \epsilon \sigma^{-3}$, $T_0 = 1.801 \epsilon k^{-1}$. The right half of the figure depicts a skeleton model.

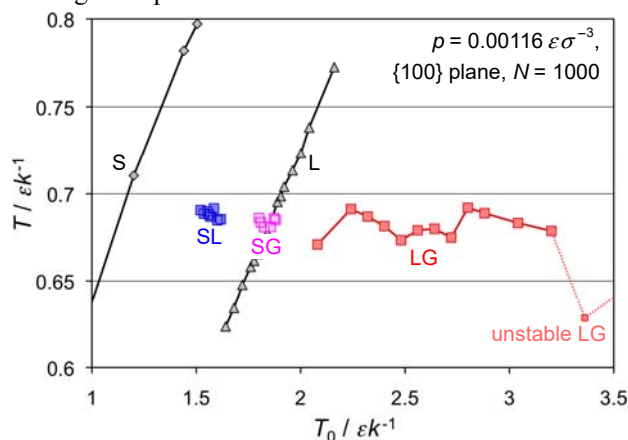


図 9. $p = 0.00116 \epsilon \sigma^{-3}$ における T_0 - T プロット

Fig. 9 The equilibrium temperature T plotted against the initial temperature T_0 at $p = 0.00116 \epsilon \sigma^{-3}$.

す。図 9 には SL および LG 平衡も現れており、この圧力が三重点圧力 p_3 近傍であることを示す。また、図 9 の SG 平衡の平均温度は $0.684 \epsilon k^{-1}$ で、これが三重点温度 T_3 近傍と考えられる。これらは以前の報告^[2]と殆ど変わらない。なお、これ以下の低圧では SG 平衡のみが安定して得られ、昇華曲線が描かれる。

設定圧力 p が p_3 に等しい場合、SL, LG および SG 平衡がそれぞれ安定して得られ、融点、沸点および昇華点の値が互いに等しくなることが期待される。ただし、凝縮相を含む計算では、系の圧力が指定圧力 p のまわりで大きく揺らぐため、あまり細かく p を調べることはできない。これは、粒子数を充分多くすれば改善できるものと考えられる。

3.3.3 臨界点

臨界点は蒸気圧曲線の終着点であるから、LG 平衡が見られなくなるような圧力を探せばよい。図 10 は、 $p = 0.130 \epsilon \sigma^{-3}$ における T_0 - T プロットである。LG 平衡が見られなくなり、L 相と G 相に対応する曲線が、傾きゼロの停留点をもってなめらかに接続する。この停留点における T が臨界温度とみなせる。前項と同じ理由で、圧力に関しては細かい検討はできないが、図 10 から $p = 0.130 \epsilon \sigma^{-3}$, $T = 1.31 \epsilon k^{-3}$ が臨界点近傍であると推測できる。

3.3.4 相図

以上の手続きによって描いた LJ 系の相図を、図 11 および図 12 に示す。NpH-MD の結果は、報告さ

れている状態方程式^[13-15]による相境界と概ね良く一致する。しかし図 12(三重点付近の拡大図)から, NpH -MD は低圧における昇華温度を低く見積もり過ぎてていることが分かる。

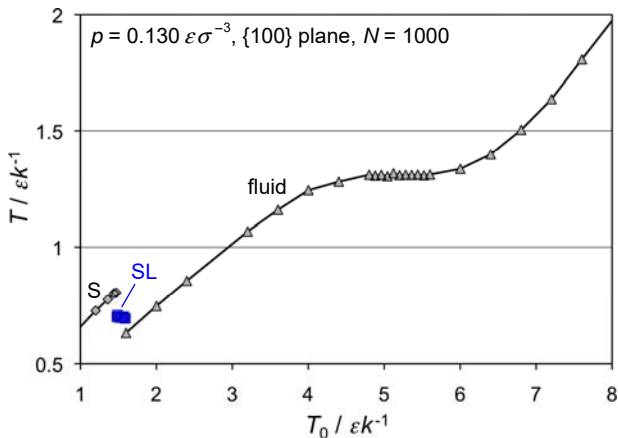


図 10. $p = 0.130 \epsilon \sigma^{-3}$ における T_0 - T プロット

Fig. 10 The equilibrium temperature T plotted against the initial temperature T_0 at $p = 0.130 \epsilon \sigma^{-3}$.

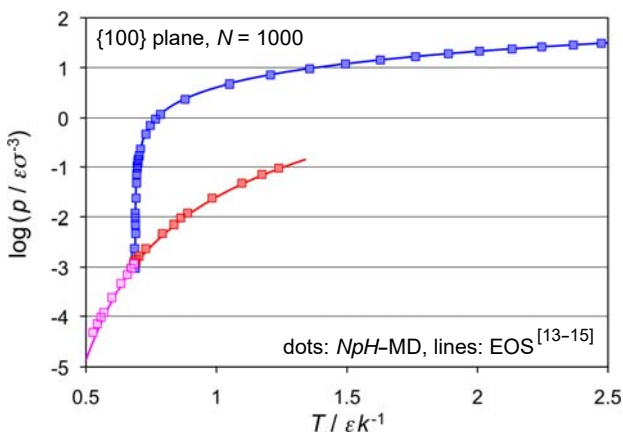


図 11. NpH -MD によって得られた LJ 系の相図

Fig. 11 Phase diagram of a Lennard-Jones system obtained through the NpH -MD.

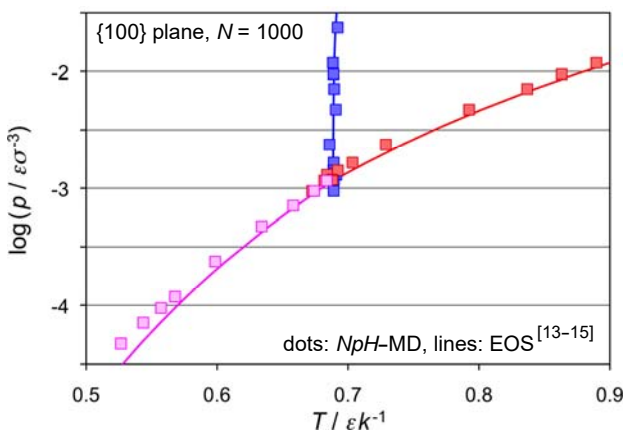


図 12. NpH -MD によって得られた LJ 系の相図(三重点付近を拡大)

Fig. 12 Phase diagram of a Lennard-Jones system obtained through the NpH -MD. A magnification around the triple point is shown.

4. 低圧における緩和についての検討

4.1 真空領域に気相粒子を置く

低圧の計算では, 図 2(a)の初期配置における真空領域を非常に長く設定しているため, MD を始めてから粒子が真空領域に飛び出し, 均一な気相を伴う SG 平衡となるまでに非常に長くかかる場合がある。そこで, 図 13 のように, 真空領域に 50 個の粒子を予め配置した, 計 1050 粒子による fcc 結晶+気相という初期配置を仮定して, 体積の緩和の速さについて検討した。

図 14 には, 真空, 気相それぞれの場合 (vac および gas と表した)について二通りずつの計算結果を示す。この図からは, vac よりも gas の方が緩和が速い傾向があることが窺える。気相部分の体積や粒子数について, 速い緩和に適した条件を検討中である。

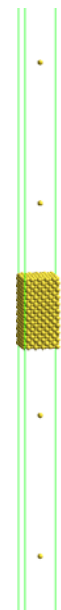


図 13. 図 2(a)の真空領域に気相粒子を置いた初期配置

Fig. 13 The initial configuration that placed gas-phase particles in the vacuum domain in Fig. 2(a).

4.2 真空領域に面する結晶相の方位

ここまで示した計算では, 初期配置において fcc 結晶相が真空領域(または気相)に面している結晶面を $\{100\}$ としていた。しかし結晶成長などに見られるように, 固相がかかわる表面現象においては, 表面を構成する結晶の方位が重要である。そこで, 真

空領域に面する fcc 結晶相の方位を、図 15 の要領で変えた初期配置について、比較計算を行った。結晶相の粒子数は、直方体セル内での繰り返し構造を考慮して、{111} 面の場合 $N = 1008$ 、{110} 面の場合 $N = 980$ とした。本節の計算については、気相粒子を置いた計算はまだ充分に行っていない。

これら結晶方位を変えた各初期配置について、 NpH -MD によって得られた固液 (SL) および固気 (SG) の平衡温度 T を、図 16 で比較した。図は、報告されている状態方程式^[14,15]による相境界温度 T_{EOS} に対する相対偏差 (%) としてプロットされている。結晶の構造からも推測できる通り、いずれの相境界温度も、{111} 面が最も高く、{110} 面が最も低くなる傾向が見られる。ただし SG 平衡の低圧部分などは、未だ計算の進捗が不十分である。

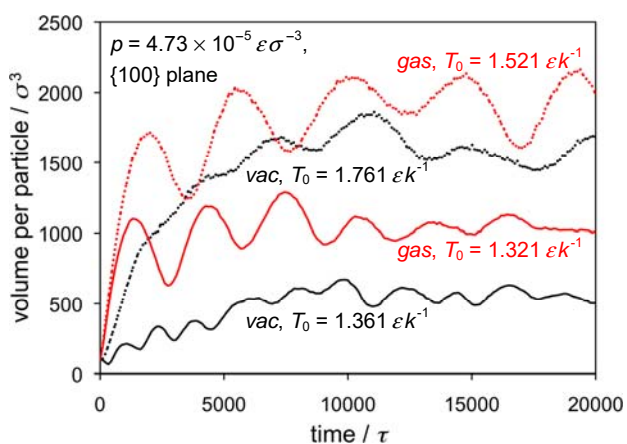


図 14. 初期配置が fcc + 真空の場合 (vac) と fcc + 気相の場合 (gas) の、体積の緩和の比較

Fig. 14 Comparison of volume relaxation by the initial configuration; fcc crystal & vacuum (vac), and fcc crystal & gas (gas).

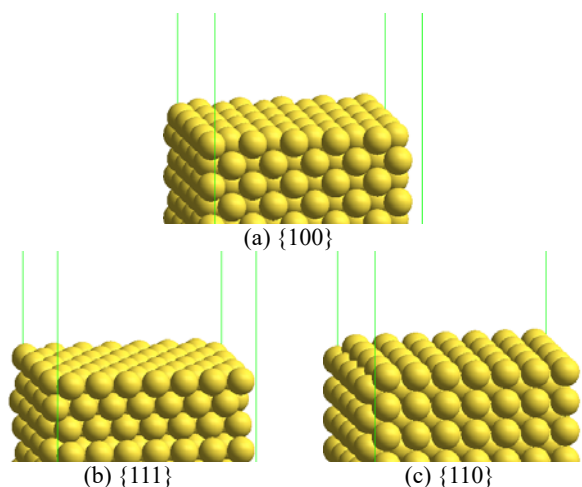


図 15. 真空領域に面する fcc 結晶面の方位；(a){100}面、(b){111}面、(c){110}面

Fig. 15 Orientations of an fcc crystal facing the vacuum domain; (a) {100}, (b) {111}, and (c) {110} plane.

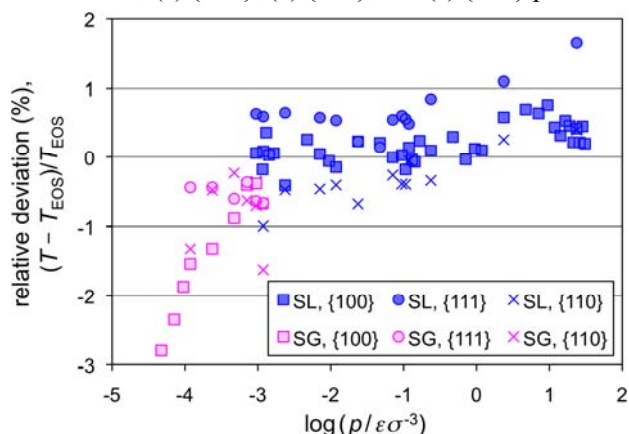


図 16. 真空領域に面する fcc 結晶相の方位による相境界温度 T の、状態方程式^[14,15]による相境界温度 T_{EOS} に対する相対偏差 (%)

Fig. 16 Comparison of the phase boundary temperature by the orientation of the fcc crystal facing the vacuum domain. Relative deviations of the temperature to the proposed equations of state^[14,15] are plotted.

5. まとめ

LJ 系の相平衡を得るための NpH -MD の手法は、特に三重点以下の低圧において、妥当な相境界を再現するには若干の修正が必要である。本稿では、計算途中のデータを示して、その修正の現状と展望を示した。今後は追加計算の結果をまとめたのち、固液、気液および固気のみ二相平衡をより簡便に得るための手法を報告する。

本研究は法政大学情報メディア教育研究センターのプロジェクトとして、東京電機大学および法政大学の計算機資産を用いて行われた。

参考文献

- [1] Kataoka, Y. and Yamada, Y., Phase Diagram for a Lennard-Jones System Obtained through Constant-Pressure Molecular Dynamics Simulations, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 257-262 (2014).
- [2] Kataoka, Y. and Yamada, Y., Phase Diagram of a Lennard-Jones System by Molecular Dynamics Simulations, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 115-123 (2014).
- [3] 岡崎進・吉井範行, “コンピュータ・シミュレーションの基礎 [第2版] 分子のミクロな性質を解明するために”, 化学同人 (2011).

- [4] 上田顯, “分子シミュレーション -古典系から量子系手法まで-”, 裳華房 (2003).
- [5] 神山新一・佐藤明, “分子シミュレーション講座2 分子動力学シミュレーション”, 朝倉書店 (1997).
- [6] Andersen, H.C., Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature, *J. Chem. Phys.*, **72**, 2384-2393 (1980).
- [7] Parrinello, M. and Rahman, A., Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1196-1199 (1980).
- [8] Parrinello, M. and Rahman, A., Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method, *J. App. Phys.*, **52**, 7182-7190 (1981).
- [9] Woodcock, L.V., Isothermal Molecular Dynamics Calculations for Liquid Salts, *Chem. Phys. Lett.*, **10**, 257-261 (1971).
- [10] Nosé, S., A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Mol. Phys.*, **52**, 255-268 (1984).
- [11] Nosé, S., A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *J. Chem. Phys.*, **81**, 511-519 (1984)
- [12] Hoover, W.G., Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A*, **31**, 1695-1697 (1985)
- [13] Kolafa, J. and Nezbeda, I., The Lennard-Jones fluid: An accurate analytic and theoretically-based equation of state, *Fluid Phase Equilib.*, **100**, 1-34 (1994).
- [14] van der Hoef, M.A., Free energy of the Lennard-Jones solid, *J. Chem. Phys.*, **113**, 8142-8148 (2000).
- [15] van der Hoef, M.A., Gas-solid coexistence of the Lennard-Jones system, *J. Chem. Phys.*, **117**, 5092-5093 (2002).