

続報: 定圧分子動力学法による Lennard-Jones 系の相平衡

A continued report: 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理学系

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

We had reported a scheme that obtains solid-liquid, liquid-gas, or solid-gas equilibria of a Lennard-Jones 12-6 system through constant-pressure molecular dynamics simulations (Kataoka and Yamada, 2014-2015). This article shows a continued report about more-improved details of the scheme: Primary, an initial configuration that contains both fcc crystal phase and the gas phase in an elongated rectangular unit cell is developed. The configuration can obtain solid-gas equilibrium rapidly at the low pressure. Secondary, a dependence on the crystal orientation for the solid-liquid or solid-gas equilibria is investigated. Although the solid-liquid equilibrium temperature slightly depends on the crystal orientation, the solid-gas equilibrium temperature is hardly so.

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

1. はじめに

我々は既報^[1,2]の通り, 初期配置を工夫した定圧分子動力学 (*NpH*-MD) 法を用いて, Lennard-Jones (LJ) 12-6 ポテンシャルに従う粒子系の二相平衡シミュレーションを行い, 固液, 気液, および固気相境界を一貫して得る手法を開発した。本稿ではその続報として, 三重点以下の圧力において固気平衡を得る計算手法と, 固液または固気界面における固相結晶の方位と平衡温度の関係について述べる。

2. 計算方法

2.1 Lennard-Jones 12-6 ポテンシャル

本研究では, Lennard-Jones (LJ) 12-6 ポテンシャル

$$u(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

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。

$$\begin{aligned} \text{エネルギー} / \epsilon, \text{ 長さ} / \sigma, \text{ 温度} / \epsilon k^{-1}, \\ \text{圧力} / \epsilon \sigma^{-3}, \text{ 数密度} / \sigma^{-3}, \text{ 時間} / \tau \end{aligned} \quad (2)$$

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。

2.2 定圧分子動力学法の概要

NpH-MD では, 系に含まれる粒子数 N , 圧力 p , およびエンタルピー H が一定となる *NpH* アンサンブルが構成され,

$$H = U + pV = E_k + E_p + pV \quad (3)$$

が保存される。ここで, U , E_k , E_p , および V は, それぞれ系の内部エネルギー, 構成粒子の運動エネルギーの和, 構成粒子のポテンシャルエネルギーの和, および体積を示す。従って, MD セルの初期配置とともに p と初期温度 T_0 を指定すれば, (3) に従って系の総エンタルピーが定まる。この初期状態から 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。*NpH*-MD の詳細については, 昨年度の報告^[2]を参照されたい。

2.3 二相平衡を得るための初期配置

2.3.1 基本セルの構造

本研究は、LJ 12-6 系の固液、気液、または固気の二相平衡をそれぞれ得、そこからそれぞれの相境界を求めることを目的とする。そのために、ある設定圧力 p と LJ 12-6 系の三重点圧力 p_3 および臨界圧 p_c とを比較し、それぞれの圧力領域で得られるべき二相平衡が安定して得られるように、三種類の初期配置を使い分けた。これらの初期配置はいずれも、二相平衡を得るという目的から、細長く引き伸ばされた直方体 MD セルを用い、三次元周期境界条件を適用した。

図.1 の (a) および (b) は、昨年度の報告でも示した二種類の初期配置である。(a) は、密度 $1 \sigma^{-3}$ の fcc 完全結晶の上下に長い真空領域を貼り合わせた構造で、結晶相と真空領域の長さの比は 1:9 とした。この初期配置を「S9V」と呼ぶことにする。いっぽう (b) は、fcc 完全結晶のうち上部半分ほどを融解した固液共存構造で、これは「SL」と呼ぶ。(a) は固液および気液平衡が得られる $p_3 < p < p_c$ の圧力範囲で、(b) は固液平衡のみが得られる $p_c < p$ の圧力範囲で、それぞれ採用した。

本報告で新規に採用した初期配置は図.1 (c) である。これは (a) の真空領域をさらに長く引き伸ばし、そこに低密度で気相粒子を配置した構造である。結晶相と気相の長さの比は 1:99 とした。これは「S99G」と呼び、固気平衡のみが得られる $p < p_3$ の圧力範囲で採用した。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。

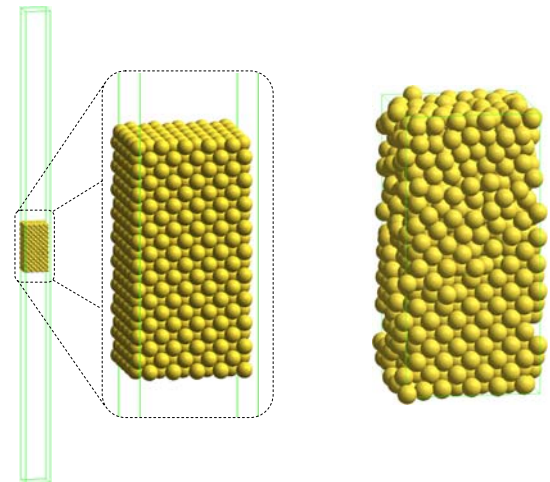
昨年度の報告^[2]では、(a)において結晶相と真空領域の長さの比を 1:99 とした「S99V」を、 $p < p_3$ の圧力範囲での初期配置として採用していた。しかし、この初期配置では NpH -MD の緩和が極めて遅く、低い p における固気平衡温度が安定して求められなかった。この点についての詳しい検討は後述する。

2.3.2 結晶相の方位を変える

図.1 では、それぞれの初期配置における結晶相と他相の界面が、fcc の {100} 面であった。しかし、現実の固液あるいは固気平衡状態においては、{100} 面が界面に安定して存在することは考えづらい。そこで、初期配置における結晶相の方位を {111} および {110} とした「S99G」「S9V」「SL」初期配置をそれぞれ作成し、 NpH -MD によって得られる相平衡温度を互いに比較した。

図.2 には、それぞれの結晶方位における界面の粒子配列を、S9V 初期配置を例にとり示した。また、

基本セルに含まれる粒子数は、直方体セル内での繰り返し構造を考慮して、表.2 に示すとおりとした。



(a) an fcc crystal and a vacuum, "S9V" configuration

(b) coexistence of an fcc crystal phase and liquid one, "SL" configuration



(c) an fcc crystal and a gas phase, "S99G" configuration

図.1 二相平衡 NpH -MD における初期配置
Fig. 1 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, we compare the set pressure p with a triple point pressure p_3 and/or a critical pressure p_c .

set pressure p	initial configuration
$p_c < p$	Fig. 1 (b), "SL"
$p_3 < p < p_c$	Fig. 1 (a), "S9V"
$p < p_3$	Fig. 1 (c), "S99G"

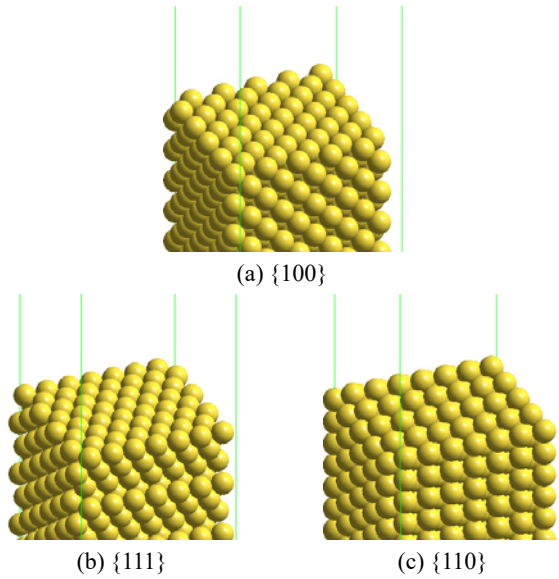


図.2 界面における fcc 結晶の方位 ; (a) {100} 面, (b) {111} 面, (c) {110} 面

Fig. 2 Orientations of fcc crystal particles on the surface; (a) {100}, (b) {111}, and (c) {110}.

表.2 基本セルに含まれる粒子数

Table 2 Numbers of particles contained the unit cells.

	N		
	{100}	{110}	{111}
SL	1000	980	1008
S9V	1000	980	1008
S99G	1000 (fcc) + 50 (gas)	1015 + 35	952 + 56

2.4 その他の計算条件

初期配置以外の計算条件は、昨年度の報告^[2]と同様である。NpH-MD の計算時間刻みは $4.70 \times 10^{-4} \tau$ または $9.41 \times 10^{-4} \tau$ ，計算ステップ数は 100 ~ 2500 万ステップ (気相が含まれる系では長い計算を要する) とした。圧力は $4.73 \times 10^{-5} < p / \epsilon \sigma^{-3} < 30.8$ の範囲で設定した。相互作用ポテンシャルのカットオフ距離は、初期配置 (図.1) におけるセルの長軸方向の長さの半分とした。気相を含む系の計算においては、系の体積やポテンシャルエネルギーがカットオフ距離に強く依存するので、カットオフ距離は充分に長く取る必要がある。

3. 結果および考察

3.1 低圧における S99G 初期配置の有効性

図.3 および図.4 に、{100} の初期配置を用いて得られた相図を示す。図.4 は三重点付近の拡大図である。実線は、それぞれ既に報告されている蒸気圧曲線^[3]，融解曲線^[4]，および昇華曲線^[5]の状態方程式 (equation of state; EOS) である。

S99V 初期配置から計算した昨年度の結果 (図中 \diamond)^[2]では、固気平衡温度が EOS に比べて低温側に偏っているのに対して、S99G 初期配置から計算した今回の結果 (同 \square) では、EOS への合致が良くなっていることが分かる。これは、図.5 に示した通り、S99V 初期配置からの計算が緩和に非常に長い時間を要し、安定な固気平衡状態に達していないことを示唆する。

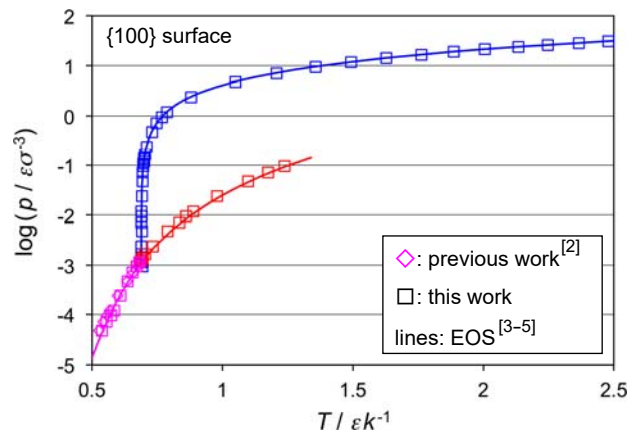


図.3 NpH-MD によって得られた LJ 12-6 系の相図
Fig. 3 Phase diagram of a Lennard-Jones 12-6 system obtained through the NpH-MD.

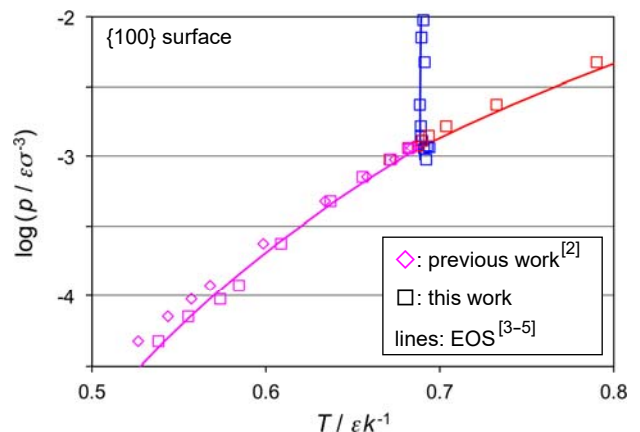


図.4 NpH-MD によって得られた LJ 12-6 系の相図 (三重点付近を拡大)

Fig. 4 Phase diagram of a Lennard-Jones 12-6 system obtained through the NpH-MD. A magnification around the triple point is shown.

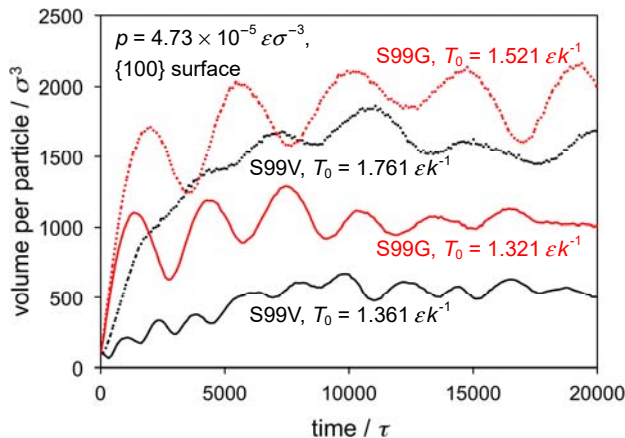


図.5 初期配置が S99V の場合と S99G の場合の、体積の緩和過程の比較 (Ref. [2] の図 14 と同じ)

Fig. 5 Comparison of volume relaxation by the initial configuration: this figure is same as Fig. 14 in Ref. [2].

3.2 固液および固気平衡温度の結晶方位による違い

図.6 および図.7 に、固液および固気平衡を得た計算について、平衡温度 T の結晶方位による比較を示した。図.7 は、EOS による相境界温度 T_{EOS} に対する相対偏差 $(T - T_{\text{EOS}})/T_{\text{EOS}}$ を百分率で示している。それぞれの計算における温度のゆらぎは高々 $10^{-2} \epsilon k^{-1}$ 程度、割合でも 1% 程度なので、 NpH -MD の結果は、このゆらぎの範囲内で EOS によく合っていることが分かる。

図.7 より、固液平衡においては、平衡温度は {111} の場合が最も高く、次いで {100}、{110} となる傾向がある。これは、図.2 から分かる通り、界面における結晶相粒子の疎密と対応していると考えられる。ただし、これらの違い ($-0.7\% \sim +1.6\%$) は MD の温度ゆらぎの範囲と同程度であるので、際立って大きな差ではない。

いっぽう固気平衡においては、結晶方位による平衡温度の傾向ははっきりしない。これは、固気平衡の計算全般において緩和が遅いことと、固相と気相の間に液膜状の中間層 (図.8 に示した) が生じ、結晶方位による違いが曖昧になったことが原因と考えられる。

以上の結果から、固液および固気平衡温度は、結晶方位によってそれほど大きな影響を受けないことが分かった。現実の現象と比較するうえでは、界面における粒子配列が最も密である {111} を用いて MD を行うのが最も相応しいと考えられる。

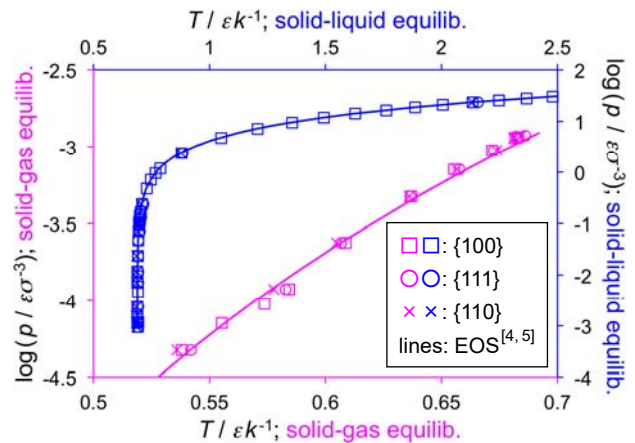


図.6 結晶方位による固液および固気平衡温度の比較

Fig. 6 Comparison of the solid-liquid and solid-gas equilibrium temperature by the orientation of the fcc crystal.

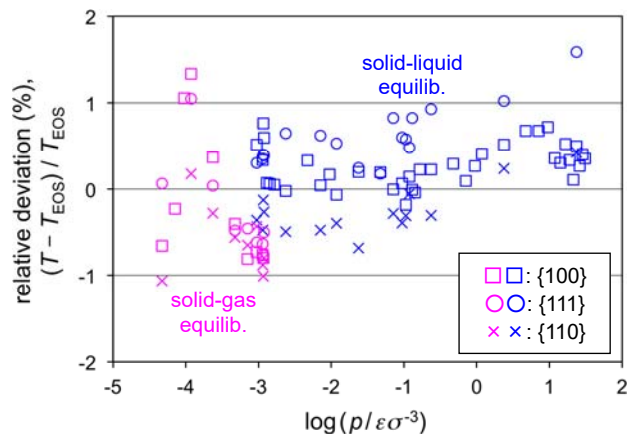


図.7 結晶方位による、平衡温度 T と状態方程式 [4,5] による相境界温度 T_{EOS} との間の相対偏差 (%) の比較

Fig. 7 Comparison of the phase equilibrium temperature by the orientation of the fcc crystal. Relative deviations to the phase boundary temperature of the proposed equations of state [4,5] are plotted.

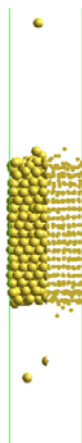


図.8 固気平衡状態における界面付近のスナップショット(右半分はスケルトンモデルでの表示)
Fig. 8 A snapshot of the solid-gas equilibrium. The right half of the figure depicts a skeleton model.

4. 結論

初期配置を工夫した定圧分子動力学法によって、Lennard-Jones 12-6 系の二相平衡温度を見積もる手法^[1,2]に関して、下記の二点の改善を提案した。

まず、低圧での固気平衡状態が得られにくいという欠点に対して、fcc 結晶相と気相からなる新たな初期配置を提案した。この初期配置からの計算では、従来よりも短い緩和時間で固気平衡が得られ、報告

されている状態方程式への一致も良くなった。

次に、固液および固気平衡を得る計算において、fcc 結晶相の方位を変えて平衡温度を比較した。固液平衡に関しては結晶方位に対する若干の依存が認められたが、固気平衡に関してははっきりした依存が見られなかった。これは、固気界面に存在する液膜状の中間層が原因であると考えられる。

参考文献

- [1] Y. Kataoka and Y. Yamada, “Phase Diagram for a Lennard-Jones System Obtained through Constant-Pressure Molecular Dynamics Simulations”, *J. Comput. Chem. Jpn.* **13**, 257-262 (2014).
- [2] 山田祐理, 片岡洋右, “定圧分子動力学法による Lennard-Jones 系の相平衡”, *法政大学計算科学研究センター研究報告* **29**, 76-82 (2015).
- [3] J. Kolafa and I. Nezbeda, “The Lennard-Jones fluid: An accurate analytic and theoretically-based equation of state”, *Fluid Phase Equilib.* **100**, 1-34 (1994).
- [4] M. A. van der Hoef, “Free energy of the Lennard-Jones solid”, *J. Chem. Phys.* **113**, 8142-8148 (2000).
- [5] M. A. van der Hoef, “Gas-solid coexistence of the Lennard-Jones system”, *J. Chem. Phys.* **117**, 5092-5093 (2002).