

## 温度一定の分子動力学法によるアルゴンの融解曲線

# Melting Curve of Argon by Constant Temperature Molecular Dynamics Simulations

片岡 洋右  
Yosuke Kataoka

法政大学生命科学部環境応用化学科  
Department of Chemical Science and Technology, Hosei University

Melting curve of argon was calculated by constant temperature molecular dynamics simulations. Lennard-Jones potential function was assumed. The initial configuration was consisted with solid part and liquid part. The melting point was obtained as solid-liquid co-existent state. The surface tension was also calculated.

**Keywords** : Melting Curve, Argon, Molecular Dynamics, Surface Tension, Lennard-Jones Potential

### 1. はじめに

温度一定の分子動力学シミュレーション (NTV-MD) [1][2][3]によってアルゴンの融解曲線を計算できることを示す。温度と基本セル全体での平均密度を与えた上で、初期分子配置として、固体部分と液体部分からなる配置から出発して、 $z$ 軸方向に長いセルで熱平衡状態までシミュレーションを続ける。固体と液体の共存する状態が得られたら、そのときの温度が融解温度であり、この平衡状態での圧力テンソルの $z$ 成分が融解点における圧力となる。平均圧力 $p$ ではなく圧力テンソル $P_z$ 成分が融点での圧力となるのは、他の $P_x, P_y$ 成分は界面がある場合、表面張力の影響を受けるからである。

圧力テンソルの $x, y$ 軸成分と $z$ 軸成分の差から表面張力を計算できる[4]。基本セルを $z$ 軸方向に長い直方体とし、周期境界条件を課すと界面が $z$ 軸に垂直にできやすい。このため、圧力テンソル $P_x$ と $P_y$ は表面張力の影響を受けるのに対し、 $P_z$ はその影響を受けにくい。このため、系の圧力は $P_z$ で知ることができる。

### 2. 分子動力学法

アルゴン分子間にはレナード-ジョーンズ相互作用を仮定した。その関数形は次の式で与えられる。

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

ここで $\epsilon$ はポテンシャルの谷の深さをしめすエネルギーパラメータであり、 $\sigma$ は分子直径に相当する長さのパラメータである。使用したパラメータの値を表1に示す。計算結果はエネルギーについては $\epsilon$ を、長さは $\sigma$ を単位として示す。また時間の単位は次の式で定義される $\tau$ である。

$$\tau = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}} \quad (2)$$

分子動力学シミュレーションの条件は表2にまとめた。

表 1 相互作用パラメータ等の値  
Table 1 Parameters.

$\epsilon/J$	$\sigma/m$	$\tau/s$
1.7258E-21	3.4282E-10	1.6422E-12

表面張力 $\gamma$ は圧力テンソルとセル長  $L_z$  から次の式で計算できる[4]。

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left( P_z - \frac{1}{2} (P_x + P_y) \right) \quad (3)$$

表 2 MD シミュレーションの条件  
Table 2 MD conditions.

quantities	notation	value
number of molecules in basic cell	$N$	2592
total number of MD steps		1.00E+06
time increment	$dt/s$	1.00E-15
ensemble		NVT
initial configuration		FCC+Liquid+FCC
boundary condition		periodic
cut off distance		half of short cell length
software		SCIGRESS-ME[5]

初期分子配置は図 1 のように FCC 格子の間に液体構造を挿入したものを使用した。このように固体と液体構造をあらかじめ初期分子配置に用意しておくのは、比較的短いシミュレーションステップで固体あるいは液体さらには固液共存状態を得るためである。

今回は、密度  $1.8 \text{ g/cm}^3$  において一定体積の条件の下で温度を上げて、高温で液体状態を作り、この分子配置を液体の分子配置とした。系の密度を  $1.4 \text{ g/cm}^3$  から  $2.2 \text{ g/cm}^3$  までの範囲でシミュレーションを繰り返した。

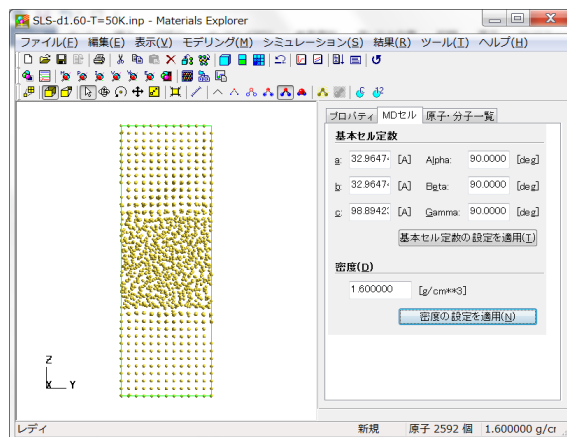


図.1 初期分子配置  
Fig.1 Initial configuration.

### 3. 計算結果

MD シミュレーションによる分子配置の変化の例を図 2 に示す。これは密度  $1.6 \text{ g/cm}^3$  で温度  $T = 121 \text{ K}$  ( $=0.968 \epsilon/k$ ) の場合である。

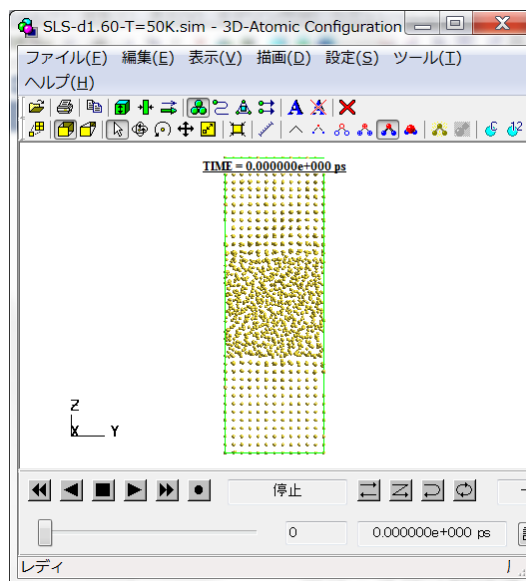


図.2 初分子配置の時間経過。密度  $1.6 \text{ g/cm}^3$ 、  
温度  $T = 121 \text{ K}$  ( $=0.968 \epsilon/k$ )

Fig.2 Time dependent configuration.  
Density =  $1.6 \text{ g/cm}^3$ ,  $T = 121 \text{ K}$  ( $=0.968 \epsilon/k$ )

図 2 の例では平衡状態での構造は固体であることが分かる。設定温度が  $T = 122 \text{ K}$  ( $0.976 \epsilon/k$ ) と  $T = 148 \text{ K}$  ( $1.184 \epsilon/k$ ) の場合とあわせて、系のポテンシャルエネルギーの時間経過を図 3 に示した。

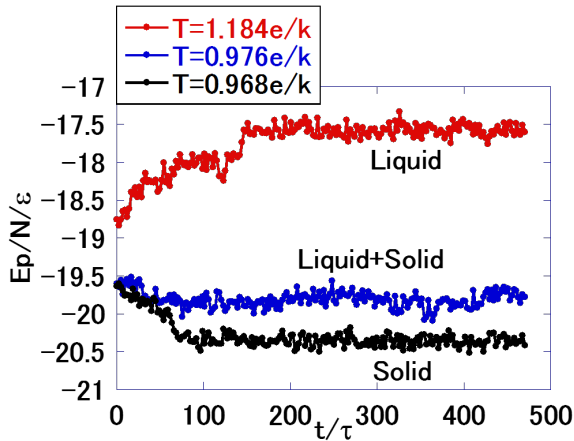


図.3 ポテンシャルエネルギーの時間経過  
 $T = 1.184 \epsilon/k, 0.976 \epsilon/k$  および  $0.968 \epsilon/k$ .  
 密度 =  $1.6 \text{ g/cm}^3$

Fig.3 Potential energy vs time.  $T = 1.184 \epsilon/k, 0.976 \epsilon/k$ , and  $0.968 \epsilon/k$ . Density =  $1.6 \text{ g/cm}^3$

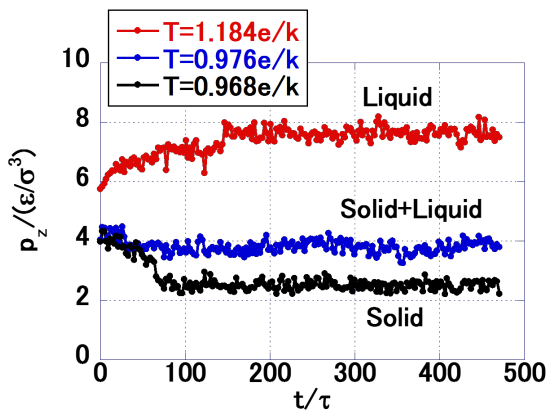


図.4 圧力テンソル  $P_z$  の時間経過  
 $T = 1.184 \epsilon/k, 0.976 \epsilon/k$ , and  $0.968 \epsilon/k$ .  
 Density =  $1.6 \text{ g/cm}^3$

Fig.4 Pressure tensor  $P_z$  vs time.  $T = 1.184 \epsilon/k, 0.976 \epsilon/k$ , and  $0.968 \epsilon/k$ . Density =  $1.6 \text{ g/cm}^3$

図3と図4から、図の中に示したようにそれぞれ液体、固体と液体の共存、固体状態の平衡状態が得られた。この方法で圧力テンソル  $P_z$  の平均値を温度に対してプロットしたのが図5である。

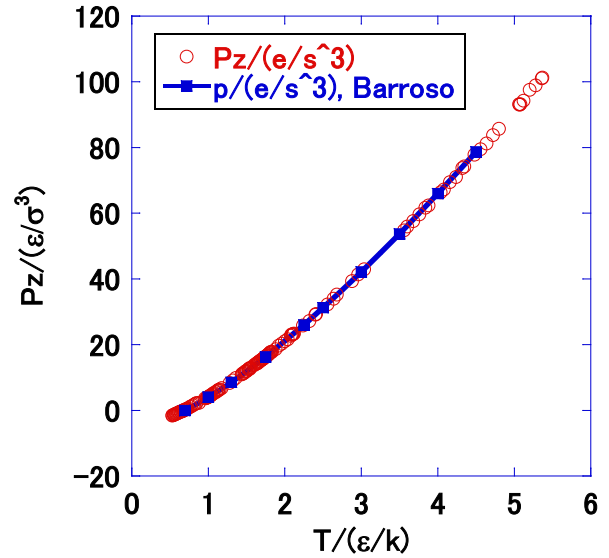


図.5 圧力テンソル  $P_z$  の温度変化、Barroso らの結果[6]と比較した。

Fig.5 Pressure tensor  $P_z$  vs  $T$ , compared with Barroso et al's results [6].

図5において Barroso らの LJ 系の自由エネルギー計算から得られた融解曲線と比較した[6]。良い一致を示している。

図6には低温部分の拡大図を示した。

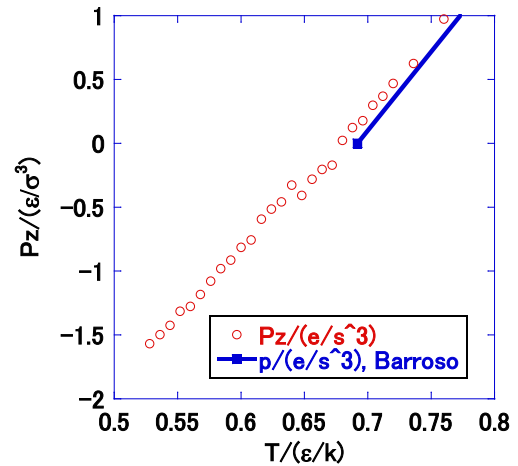


図.6 圧力テンソル  $P_z$  の温度変化(低温部分)

Fig.6 Pressure tensor  $P_z$  vs  $T$  (Low temperature part).

図6から低温部分では Barroso らの計算結果とは少し食い違いがあることが分かる。また Barroso らの最も低温の点が3重点であるから、これよりも低温領域に、固体と液体の共存する領域が得られたことが分かる。こうした状態が得られた理由は以下のように考えられる。基本セルの平均の密度を固定し

た計算では、密度が低いと液体と固体では負の圧力の状態がシミュレーションでは実現するためである。現実の系でも、系を引き伸ばすことにより実現可能な状態である。

今回の計算は十分密度が低くかつ広範囲に広がった気体状態と凝縮相の共存を許すような計算にはなっていないので、3重点は得られていない。

図7に計算で得られた表面張力の値を示した。値がばらついているのは式(3)のように圧力テンソルの差から計算しているため、精度が落ちていると見られる。 $P_z$ は図5のように十分な精度でも、表面張力を得るには計算で得られた圧力テンソルの値は精度が不十分であると考えられる。

低温での表面張力の大きさは通常の固体の表面張力の大きさ[7]とあっているのが、全体的に大ききの程度は得られていると判断できる。

表面張力が精度良く得られる計算方法は今後の研究課題の一つである。

動画1に固液界面の時間経過の例を示した。界面自体が動く様子が分かる。界面の面積をより大きくとることが望ましい。

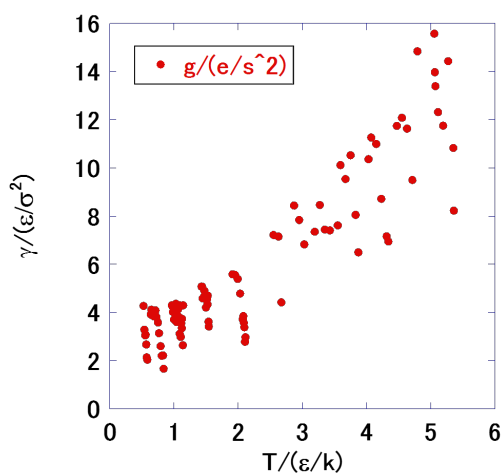
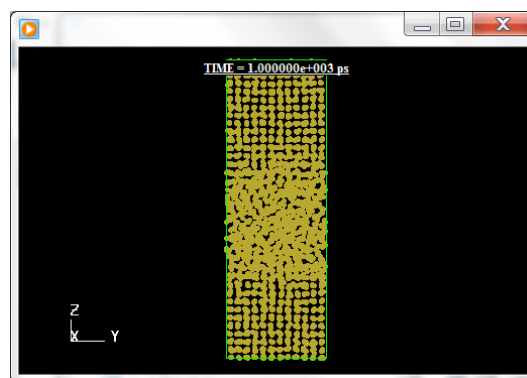


図.7 圧力テンソル  $P_z$  の温度変化

Fig.7 Pressure tensor  $P_z$  vs  $T$ .



動画 1 固液界面の時間経過の例[7]

$T=160$  K(=1.28  $\epsilon/k$ ), 密度 = 1.6 g/cm<sup>3</sup>

Animation 1 Example of solid-liquid coexistence structure [7],  $T=160$  K (=1.28  $\epsilon/k$ ), density = 1.6 g/cm<sup>3</sup>

計算の一部は法政大学情報メディア教育研究センターの資源を用いて行われた。

#### 参考文献

- [1] 田中實, 山本良一, “計算物理学と計算化学”, 海文堂, 1988 年.
- [2] 上田顕, “コンピュータシミュレーション”, 朝倉書店, 1990 年.
- [3] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 115(2014).
- [4] J. Alexandre and R. M. Lynde, *Mol. Phys.*, **105**, 3029, 2007
- [5] 計算化学ソリューション FUJITSU Technical Computing Solution SCIGRESS <http://www.fujitsu.com/jp/solutions/business-technology/tc/sol/scigress/>
- [6] M. A. Barroso and A. L. Ferreira, *J. Chem. Phys.*, **116**, 7145-7150 (2002).
- [7] [http://www.media.hosei.ac.jp/bulletin\\_archives/vol3\\_2\\_02/T=160K.avi](http://www.media.hosei.ac.jp/bulletin_archives/vol3_2_02/T=160K.avi)