

分子動力学法の局所圧力計算に対するビリアル定理の適用 に関する基礎的検討

Fundamental Investigation of Virial Theorem for Local Pressure in Molecular Dynamics

- 矢口 久雄, 群馬高専, 群馬県前橋市鳥羽町 580, E-mail: yaguchi@mech.gunma-ct.ac.jp
- 宮澤 拓也, 北大, 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目
- 大島 伸行, 北大, 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目

Hisao Yaguchi, National Institute of Technology, Gunma College, Toriba-machi 580, Maebashi, Gunma, Japan

Takuya Miyazawa, Hokkaido University, Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido, Japan

Nobuyuki Oshima, Hokkaido University, Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido, Japan

An approximate method is proposed for calculating of local pressure in nonuniform system on the basis of virial theorem. To confirm the approximation, we perform molecular dynamics simulation of argon liquid film and its vapor in vapor-liquid equilibrium state at 90 K. Consequently, space-averaged pressures obtained in bulk liquid and bulk vapor agree with saturated vapor pressure from experiment within 4 %.

1. はじめに

分子動力学シミュレーションでは系を構成する全分子の位置と速度(運動量)の時間発展を求め、これらの微視的データをサンプルとして統計処理を行うことで巨視的物理量を得る。圧力は、密度、速度、温度などとともに、熱流体力学における基礎的かつ重要な巨視的物理量であるが、密度などと比べて収束が遅く、より多くのサンプルを必要とする。さらに問題なのは、広く用いられるビリアル定理による圧力計算では、計算系に周期境界条件が課せられている場合、原理的に系の巨視的一様性が適用の条件として加わることである^(1,2)。このことは、周期境界条件下にある気液二相系などの非一様系のシミュレーションにおいて圧力を求める際の障壁となる。他の方法としてビリアル定理によらずに分子間力と運動量輸送量から圧力を直接的に評価することもできるが、その場合、さらに多くのサンプルが必要となり、計算方法も複雑となるため、簡便な手法とは言いがたい⁽³⁾。そこで、本研究では、従来のビリアル定理による圧力の計算を最小限の変形にとどめて拡張し、周期境界条件下のアルゴン気液二相系におけるバルク気相とバルク液相の局所圧力を近似的に求めることが可能か検討する。

2. ビリアル定理による圧力計算

ビリアル定理に基づいた圧力 p の計算式は一般に以下のように与えられる^(1,2)：

$$p = \frac{1}{3V} \left[\left\langle \sum_i^{i \in V} m \xi_i^2 \right\rangle + \left\langle \sum_i \sum_j^{j > i} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right\rangle \right] \quad (1)$$

ここで、 V は検査体積、 m は分子の質量、 ξ_i は分子 i の速度、 \mathbf{F}_{ij} は分子 i と分子 j の分子間力を表し、分子 i と分子 j の位置ベクトルをそれぞれ $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ として $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ と表している。また、 $\langle \rangle$ は時間平均(アンサンブル平均)を表す。なお、検査体積が系の全体積と一致するときは条件 $i \in V$ と $i, j \in V$ は自動的に満たされる。式(1)の右辺第1項は分子運動にともなう運動量輸送による圧力への寄与を表し、右辺第2項は分子間力相互作用による圧力への寄与を表す。右辺第2項は計算効率の観点から条件 $j > i$ で求められる形が一般的であるが、これの元となる式として条件 $j \neq i$ で

$$p = \frac{1}{3V} \left[\left\langle \sum_i^{i \in V} m \xi_i^2 \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \sum_i \sum_j^{j \neq i} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right\rangle \right] \quad (2)$$

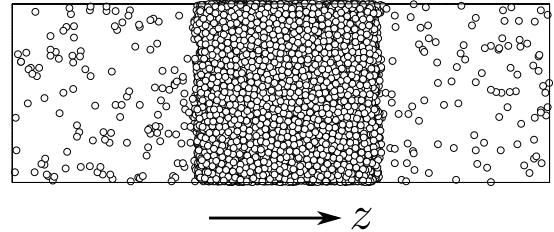


Fig. 1: Snapshot of vapor-liquid equilibrium simulation of argon liquid film and its vapor at 90 K.

のようにも表すことができる⁽²⁾。ここで、式(1)と式(2)は同値であるため、本研究では式(2)を通常のビリアル定理による圧力計算式として議論を進める。

周期境界条件下では、式(1)と式(2)はともに系の一様性が適用条件となり、その全体の圧力を求めることはできるが、非一様系への適用や検査体積を系全体の体積よりも小さくとして局所圧力を求めることは原理的にできない。その理由は導出過程によるため、詳細は文献(1)もしくは文献(2)を参照されたい。ここでは、式(2)に注目して最小限の変形を行い、これを局所圧力の計算に近似的に適用する方法を提案する。いま、系の全体積 V の内部に局所的な検査体積 V_C をとり ($V_C \in V$)、式(2)を以下のように近似する：

$$p \approx \frac{1}{3V_C} \left[\left\langle \sum_i^{i \in V_C} m \xi_i^2 \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \sum_i \sum_j^{j \neq i} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right\rangle \right] \quad (3)$$

ここで、右辺第1項は運動量輸送の圧力への寄与を理論的に正しく与えるのに対して、右辺第2項は分子間相互作用の寄与を近似的に与えている。具体的には、分子 i と分子 j がともに検査体積 V_C 内に存在するときは式(3)は通常の式(2)と同じ分子間相互作用の寄与を与えるが、分子 i が検査体積 V_C 内に存在して分子 j が外に存在するときはこれらの寄与を通常の $1/2$ と近似して与えている。以下では、式(3)を非一様な平衡系であるアルゴン単成分の気液二相平衡系に適用し、バルク気相とバルク液相の局所圧力を求め、実験値と比較することで近似の妥当性を検討していく。

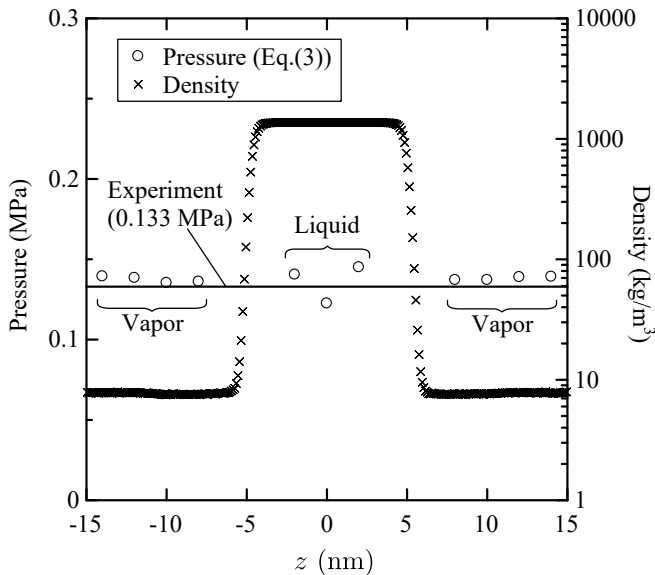


Fig. 2: Profiles of pressure and density. Solid line denotes saturated vapor pressure from experiment⁽⁵⁾.

3. シミュレーション方法

図1に示すように、アルゴンを対象物質として温度 90 K の気液二相平衡系の分子動力学シミュレーションを行う。系は巨視的に静止しており、系の重心を原点として気液界面に垂直な方向を z 軸とする直交座標系 (x, y, z) を適用する。計算セルは x, y 方向の長さがそれぞれ 10 nm, z 方向の長さが 30 nm の直方体とし、すべての境界面に周期境界条件を課す。系の全分子数 $N=20000$ とし、各分子は Newton の運動方程式に従う質点とする。分子間ポテンシャルには 12-6 Lennard-Jones ポテンシャルを用い、アルゴンのポテンシャルパラメータとして $\epsilon/k=119.8$ K (k は Boltzmann 定数) および $\sigma=0.3405$ nm を用いる⁽⁴⁾。分子間相互作用の影響を打ち切るカットオフ距離 r_c は 1.5 nm ($=4.4\sigma$) とする。運動方程式の時間積分には蛙跳び法を用い、時間 step は 5 fs とする。はじめに速度スケールリング法による温度制御で系の平衡化を行い、平衡状態に達した後に温度制御を解除して 25 ns ($=5 \times 10^6$ step) の計算を行う。この際、全分子の位置と速度のデータを 1 ps ($=200$ step) 間隔で保存し、合計で 25000 のサンプルを得る。なお、本シミュレーションで得られるアンサンブルは、系の全分子数 N 、全体積 V 、全エネルギー E が保存される (NVE 一定)。

4. 結果と考察

図2に z 方向の式(3)から求めた圧力分布および密度分布を示す。原点を中心とする密度の高い領域が液相であり、その両側の密度の低い領域が気相である。また、気相と液相の間は密度が連続的に変化する遷移層が確認できる。遷移層は微視的にとらえた気液界面の姿である。なお、今回、遷移層内の圧力は最小で -0.3 MPa を下回る負圧となっており、示されたグラフの範囲外にある。図2において、バルク領域における圧力分布は、サンプル不足と考えられる変動も見られるが、気相領域と液相領域ともほぼ一定値をとっていることがわかる。このことから、気液平衡状態における気相と液相の圧力のつりあい状態が正しく再現できていると考えられる。また、空間分布から求めた気相および液相の平均圧力はそれぞれ 0.137 MPa および 0.136 MPa であり、これらの値は図2に実線で示した飽和蒸気圧の実験値⁽⁵⁾である 0.133 MPa と 4%以内で一致している。以上から式(3)による近似に一定の妥当性が示されたと言える。

5. おわりに

従来のビリアル定理による圧力計算式を最小限の変形で拡張し、非一様系の局所圧力を求めるための近似式を提案した。近似の妥当性を検討するために、非一様な平衡系であるアルゴン単成分の気液二相平衡系の分子動力学シミュレーション実行し、バルク気相とバルク液相の局所圧力を求めた。その結果、気液平衡状態における気相と液相の圧力のつりあい状態が確認できた。また、空間分布から求めた気相および液相の平均圧力はそれぞれ 0.137 MPa および 0.136 MPa であり、飽和蒸気圧の実験値 0.133 MPa と 4%以内での一致が見られた。これらのことから本研究で提案する近似式に一定の妥当性が示された。今後は、様々な条件下での系統的かつ精密な検証、等方性が成立しない遷移層内部の圧力への適用などが課題と考えられる。

参考文献

- (1) Haile, J. M., "Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods," Wiley-Interscience (1992).
- (2) 神山新一, 佐藤明, "モンテカルロ・シミュレーション," 朝倉書店 (1997).
- (3) Yaguchi, H., Yano, T. and Fujikawa, S., "Molecular Dynamics Study of Vapor-Liquid Equilibrium State of an Argon Nanodroplet and Its Vapor," Journal of Fluid Science and Technology, Vol. 5, No. 2 (2010), pp. 180-191.
- (4) 上田顕, "コンピュータシミュレーション-マクロな系の中の原子運動-, 朝倉書店 (1990).
- (5) Tegeler, Ch., Span, R. and Wagner, W., "A New Equation of State for Argon Covering the Fluid Region for Temperatures From the Melting Line to 700 K at Pressures up to 1000 MPa," Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 28, No. 3 (1999), pp. 779-850.