

# 熱流体力学における分子動力学法(第1回)

Molecular Dynamics Method for Thermofluid Engineering

徳増 崇\*, 小原 拓\*

\*東北大学流体科学研究所

Takashi Tokumasu\* and Taku Ohara\*

\*Institute of Fluid Science, Tohoku University

E-mail: tokumasu@ifs.tohoku.ac.jp

## 1 序論

近年の半導体技術の発達に伴って、流れ場の原子・分子レベルでの制御の需要が増しており、そのため原子・分子運動の視点から熱エネルギー輸送、伝達現象を理解することが重要になってきている。しかし分子レベルの現象には実験による計測が困難なものが多く、現段階では計算機の中で現実の世界をある程度モデル化した系を用いて現象を解釈・説明することで理解を深めることが有効である。このような背景と近年のコンピュータの発達により、熱流体力学においても大容量高速計算機による分子動力学数値計算、数値実験が次第に注目されてきている<sup>[1]</sup>。

流体を構成する分子は、周囲の分子から力を受けており、この力によりその運動を支配されている。流体の熱力学的性質、輸送物性はこの分子間に働く力に大きく依存している。この力は主として原子・分子を構成する原子核及び電子間の電氣的な力であり、最近では分子軌道計算などで様々な分子の精密な分子間力が求められている。この分子間力が決定すると、原子・分子の運動はシュレーディンガー方程式によって記述される。しかし熱流体力学で取り上げる現象ではこれをニュートンの運動方程式で近似的に記述できる場合が多い<sup>[1][2]</sup>。分子動力学法はこの分子間力をポテンシャル力として与え、ニュートンの運動方程式を数値積分することにより流体を構成する分子の運動状態をシミュレートするものである。そしてこの流体の温度、圧力などの熱力学的諸量や、運動量やエネルギーの輸送はこれら分子の運動の組み合わせにより求められる。分子動力学法を用いて解析を行うことにより我々は流体の状態やエネルギー、運動量の伝達などのマクロな量についての情報を分子レベルから理解することができる。

分子動力学法では上述のポテンシャル力が与えられれば、分子運動を記述する基礎式を数値積分することによって様々な系の数値計算が可能であるが、実際にはその系を構成する全ての分子を扱うことはできず、その数は計算機的能力から制限される。現在までに行われている最高の分子数は百万個程度であるが通常は  $10^2$  から  $10^6$  個の分子が用いられる<sup>[3]</sup>。このくらいの大きさの分子集団を対象にすれば、マクロな熱物性値などの計算は統計的にほぼ十分であるといわれているが、密度ゆらぎなど系のサイズに大きく依存する量もあるので注目している現象がこの系のサイズで正しく表現されるかどうかについては注意が必要である。またミクロな熱流体现象を分子動

原稿受理 2001年5月23日

力学法で解析する際には、このミクロな系の分子運動から得られる連続体の諸量でこの系の挙動が表現できるのかどうかということに注意しなければならない。即ち連続流体としての諸量(圧力、温度、自由エネルギーなど)が分子の運動状態で表現できるのは分子の数が非常に多い場合に限られるため、分子数個のレベルでおこる現象を(半ば強引に)連続体の諸量で整理しようとしても無理がある。この連続体力学との結びつきを十分理解したうえで流体の分子動力学計算を行う必要がある<sup>[2]</sup>。こうした分子動力学の熱流体問題で現在対象とされている代表的な例としては、伝熱現象、熱流体粘性流れ、凝縮や蒸発などの相変化現象の基礎的な機構の解明、比熱、熱伝導率などの物性値の算出予測などが挙げられる。また分子レベルからのこれらの現象の制御についても期待がかけられている。

本解説では分子動力学法の一般的な数値計算法と最近の熱流体工学分野における適用例について述べる。この第 1 部ではよく用いられている分子間ポテンシャルやその決定法について紹介する。また初期条件や境界条件の設定法についても紹介する。紙面の都合上、本解説は非常に簡単な系での分子シミュレーションを行うのに必要な知識のみを記述しているため、より複雑な系の計算を行うに当たっては文献を参照されたい。また分子動力学計算を行うに当たり、筆者らが経験的に注意しなければならないと感じたことについてはなるべく触れるようにした。

## 2 分子間ポテンシャル

分子が従う力学法則を記述する上で最も重要な問題は分子間相互作用の定式化である。上述したように、これらは原理的には量子力学の問題に帰着し、最近ではこのような量子計算を行って分子間相互作用を計算し、分子の挙動を求める研究もある<sup>[4]</sup>。しかし流体を構成する分子に対してこのような厳密な相互作用を計算するのは時間がかかりすぎるため、実際にはこれらの相互作用を分子間距離の代数関数で置き換える場合が多い。このようなポテンシャルを 2 体ポテンシャルと呼ぶ。また流体中の分子に働くポテンシャルは近似的に周囲分子から受けるポテンシャルの和で表される。本来ある分子間に働くポテンシャルはその分子間距離が同じでも周囲分子の影響によって変化するものであるが、ほとんどの分子動力学計算では簡単のためこの影響を無視していることを留意しなければならない。本解説ではこのような 2 体ポテンシャルのうち、経験的によく用いられているポテンシャルを 2,3 紹介する。

### 2.1 Lennard - Jones (LJ) ポテンシャル<sup>[5-8]</sup>

このポテンシャルは 1 対の分子間に働く力を分子間距離の逆べき関数として表現している。2 個の分子間の距離が  $r$  のとき、このポテンシャルは  $r$  の関数として

$$f_{LJ}(r) = 4e \left\{ \left( \frac{s}{r} \right)^{12} - \left( \frac{s}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

の形で与えられる。第 1 項が斥力項を、第 2 項が引力項を表している。 $e$  と  $s$  はそれぞれエネルギー及び長さの次元をもつ定数であり、 $f_{LJ}(r)$  を用いて計算された流体の物性を実験と比較することによってその値を推定する。多くは粘性係数やビリアル係数などの実験値が用いられる。

$f_{LJ}(r)$  は  $r_0 = \sqrt[6]{2}s$  で極小値  $-e$  をとる. その形をグラフで示したのが図 1 である. このポテンシャルは単純な形で表されているものの, 短距離の反発力と長距離の引力という分子間力の特徴を備えており, そのためアルゴンなどの単原子分子のみならず  $CO_2, N_2$  などの分子間力としてもよく用いられる. また計算負荷が軽いのも魅力の一つである. 熱流体系での計算では, 界面現象や表面張力など液体の普遍的な性質についての研究によく用いられている. いくつかの分子の  $e$  と  $s$  の値は文献 [9] に掲載されているので参照されたい. また異種分子間における LJ ポテンシャルには, 以下に示す組み合わせ法則がよく用いられる.

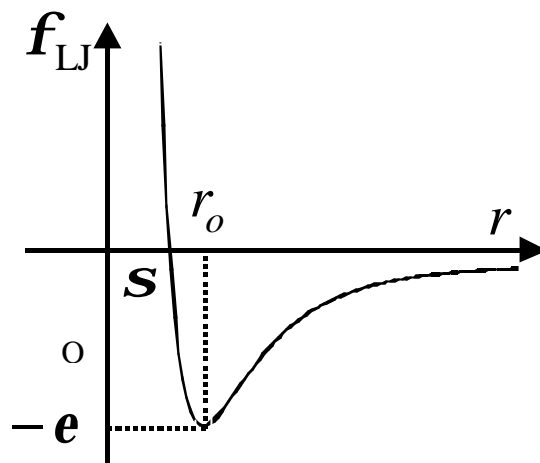


Fig.1 Lennard - Jones Potential

$$s_{ij} = \frac{1}{2}(s_{ii} + s_{jj}), \quad e_{ij} = \sqrt{e_{ii}e_{jj}} \tag{2}$$

ここで添え字  $ij$  は分子種  $i$  と分子種  $j$  間のポテンシャルパラメータを,  $ii$  と  $jj$  はそれぞれ分子種  $ii$  間と  $jj$  間のポテンシャルパラメータを表している. 混合液体の分子動力学シミュレーションには上の法則により計算されたポテンシャルパラメータがよく用いられる.

### 2.2 2 Center Lennard - Jones (2CLJ) ポテンシャル<sup>[5][10][11]</sup>

窒素や酸素などの二原子分子の場合には, 分子を構成する原子の位置に LJ ポテンシャルの中心を持ち, 分子間ポテンシャルをこれら 4 つの原子間ポテンシャルの和として

$$f_{2CLJ} = \sum_{a=1}^2 \sum_{b=1}^2 f_{LJ}(r_{ajb}) \tag{3}$$

と表すポテンシャルがよく用いられる. ここで  $r_{ajb}$  は分子  $i$  の原子  $a$  ( $a=1,2$ ) と分子  $j$  の原子  $b$  ( $b=1,2$ ) との距離を表す. 2CLJ ポテンシャルのパラメータとしては LJ ポテンシャルのパラメータ  $e, s$  の他に核間距離  $l$  が用いられる. これらのパラメータはこのポテンシャルを持つ液体が示す熱力学的状態量(臨界温度, 密度, ビリアル係数)が実験値をよく表すように決められることが多い. このポテンシャルは分子の回転を表すことができ, 単純な二原子分子の計算によく用いられる. 主な二原子分子の 2CLJ ポテンシャルのパラメータは文献 [10] を参照されたい. またこれら二原子分子液体の熱力学的諸量をよく表せるようにこの 2CLJ ポテンシャルに電荷分布を加えて二原子分子のポテンシャルを表す試みもなされている<sup>[5][12]</sup>. 詳細は文献 [5] を参照されたい.

### 2.3 水のポテンシャル

水のポテンシャルは単原子分子や直線形状の分子に比べて分子形状が複雑で, かつ強い分極を有することから固相・液相で形成する構造も特異なものとなるため, ポテンシャルの定式化も簡単ではないが, その物質としての重要性から数多くのポテンシャルが提案されている. ここでは代表的なものとその特徴について述べる. 詳細は文献 [7], [13] を参照されたい.

分子の変形を考慮しない剛体ポテンシャルとしては、SPC/E(Extended Simple Point Charge)ポテンシャル<sup>[14]</sup>が最も成功している。これは経験的なポテンシャルであるが、状態方程式や気液界面張力などの再現に極めて良い結果が得られている。また分子の変形振動や固気液各相における分子形状の違いを再現するため H-O-H 変角振動を取り入れたポテンシャルが多くみられる。その他、電子状態の量子力学的計算により決定された MCY ポテンシャル、CC ポテンシャルやイオンへの分離を再現できるポテンシャルなど、様々なものが報告されている。

### 3 初期条件

#### 3.1 分子の初期状態

まず計算領域の大きさを決める。数密度  $r$  と全分子数  $N$  から計算領域の体積  $V$  が  $V = N/r$  により計算される。ここで数密度  $r$  は設定温度  $T$  に対して注目している相が再現できるように設定する。ここで実在の流体の凝固点や飽和点と LJ 系の流体の凝固点や飽和点が違うことに注意する必要がある。LJ 系での流体の相を再現したければ LJ 系の状態線図に従って温度や密度を設定しなければならない。LJ 系の状態線図については文献[15], [16]を参照されたい。

流体の分子配置は通常ランダムであるので、この配置を乱数で与えるのが最も簡単な方法である。しかしこの方法で分子の初期位置を与えると、分子が極めて近い距離に配置された場合その分子間に非常に大きな力が働き、分子が計算領域を飛び出してしまう可能性がある。これを防ぐには計算領域の全面に周期境界条件(後述)を課し、また計算の初期段階で系の温度制御(後述)を行う必要がある。固体壁面条件などで周期境界条件がかけられない場合は、分子を面心立方格子状に配置する方法もある。分子の初期速度は 0 として、温度制御をかけてこれを設定された温度  $T$  の平衡状態まで緩和させるのが最も簡単な方法である。詳細は文献[6]を参照されたい。

多原子分子のシミュレーションの場合には上記の変数に加えて初期位相  $q_i(0)$  や初期角速度  $w_i(0)$  を与える必要がある。多原子分子のシミュレーションでは、分子位相  $q_i$  を図 2 に示すようなオイラー角  $(j, q, y)$  で表現すると便利である。ここで  $(x, y, z)$  は空間に固定された座標系を、 $(x, h, z)$  は分子に固定された座標系を表す。分子座標系はまず空間座標系の座標軸を  $z$  軸を中心に  $j$  回転させ、これにより得られた  $x'$  軸を中心に  $q$  回転させ、これにより得られた  $z''$  軸を中心に  $y$  回転させることにより得られる。分子の初期位相はこのオイラー角の初期値を乱数で与える。また分子の角速度についても初期角速度を 0 として温度制御をかければよい。

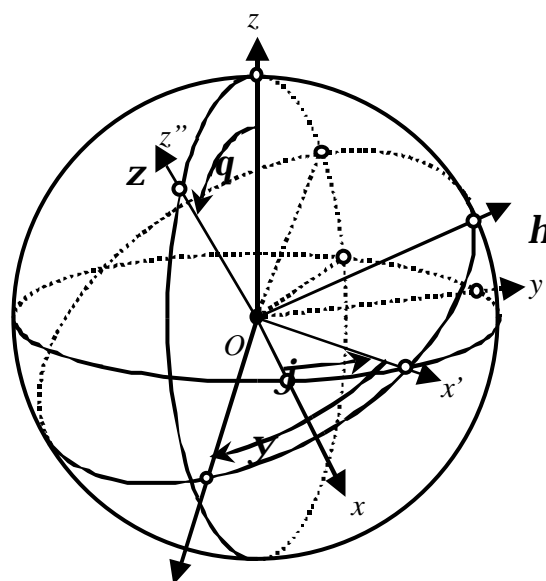


Fig.2 Definition of Euler angles

#### 3.2 温度制御

系の全エネルギーが与えられれば、そのエネルギーの運動エネルギーとポテンシャルエネルギーへの

配分は一意に決定されるが、初期条件としてはその配分が正しく与えられていない。そのため計算を設定した温度で実行するためには計算過程で系を構成する分子の速度(および角速度)を人為的に変更することにより温度制御を行う必要がある。具体的には数値積分していく過程での時刻  $t$  での温度  $T_t$  と目的の温度  $T_0$  を用いて各分子の速度を(多原子分子のシミュレーションならば角速度も)  $\sqrt{T_0/T_t}$  倍する。なおエネルギー一定の分子動力学シミュレーションを行っている系では、このように人工的に温度調節行っている間のデータは統計平均には用いずに温度設定のプロセスが終了した後のデータを使って統計平均を取らなければならない。熱平衡状態が実現されているかどうかを判定するには縦軸に温度、横軸にステップ数をとったプロットをしたとき、平均値のまわりを揺らぐだけになっていることを確認する。温度制御の方法については様々な手法が開発されているが、詳細は文献[3]を参照されたい。

#### 4 境界条件及び相互作用の打ち切り

現在のコンピュータの能力では 100 万個程度の分子系のシミュレーションが可能であるが、1モル中の分子数  $6.02 \times 10^{23}$  に比べるときわめて小さく、実在の流体のように境界に壁を置いてシミュレーションをしたのでは壁と分子との相互作用が分子同士の相互作用と同じくらい大きさになって流体のバルクの性質が観察できない。そのため分子動力学法では周期境界条件を用いて数百個程度の分子系からマクロな系の性質を計算することが多い。その他にも問題に応じて様々な境界条件が工夫されているが、ここでは周期境界条件の設定法を述べるにとどめる。他の境界条件(壁面条件など)については文献[6], [13]を参照されたい。

$N$  個の分子が 1 辺  $L$  の立方体の容器の中で運動している系を考える。周期境界条件では、分子は壁から力を受けることなく、そのまま容器の外に出てしまい、対面の壁の相対する位置から同じ速度で入ってくる(図3参照)。

中央の立方体を注目する系とし、この立方体を基本セルと呼ぶ。また他の上下、左右の基本セル以外のセルをイメージセルと呼ぶ。図に示したように基本セル内の分子の運動と全く同じ運動が全てのイメージセルでおこっているため、ある分子が基本セルから飛び出すと相対する壁から別の分子が入ってくることになる。周期境界条件のもとでは運動方程式は基本セル内の  $N$  個の分子について数値積分する。分子  $i$  から分子  $j$  に働くポテンシャル力の計算には、基本セルとイメージセルにある全ての分子  $j$  のうち分子  $i$  に最も近い分子  $j$  の座標を用いる。また運動方程式の積分の結果、分子  $i$  が容器の外に出た場合には、分子の座標を  $x_i > L$  ならば  $x_i$  を  $x_i - L$  で、 $x_i < 0$  ならば  $x_i$  を  $x_i + L$  で置き換える。

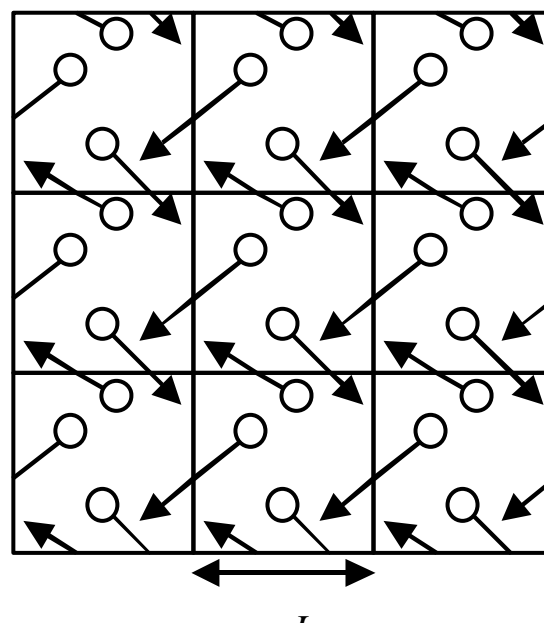


Fig.3 Periodic boundary condition

上述のように分子動力学法では  $N$  個の分子全体のポテンシャルを近似的に2体ポテンシャルの和で与える。しかしLJポテンシャルなどのように分子間距離の増加に従って急激に減衰するポテンシャル力の系においては遠距離にある分子からの寄与は無視できるほど小さい。そのため分子動力学法ではある距離  $r_c$  を決め、 $r_c$  以上からの分子間相互作用は無視することが多い。この  $r_c$  を切断距離と呼ぶ。計算精度と計算時間の観点から、 $r_c$  は  $3.5\sigma$  程度に取られることが多い。この取りかたによって熱力学量などに影響がでることがあるので注意が必要である。ただしクーロン力など減衰の遅いポテンシャル力ではこの方法は近似が悪くて使えない。そのため一般にはEwaldの方法<sup>[5][6]</sup>などを用いてポテンシャル力の補正を行う。詳細は文献[6]を参照されたい。

### 参考文献

- [1] 日本機械学会編, "原子・分子モデルを用いる数値シミュレーション", コロナ社 (1996)
- [2] 小竹 進, "分子熱流体", 丸善 (1990)
- [3] 片岡 洋右, "分子動力学法とモンテカルロ法", 講談社 (1994)
- [4] 川添 良幸, 三上 益弘, 大野 かおる, "コンピュータシミュレーションによる物質科学(分子動力学法とモンテカルロ法)", 共立出版 (1996)
- [5] Allen, M.P. and Tildesley, D.J., "Computer Simulation of Liquids", Clarendon Press, Oxford (1986)
- [6] 上田 顕, "コンピュータシミュレーション", 朝倉書店 (1990)
- [7] 岡田 勲, 大澤 映二, "分子シミュレーション入門", 海文堂 (1989)
- [8] 河村 雄行, "パソコン分子シミュレーション入門", 海文堂 (1990)
- [9] Reid, R.C, Prausnitz, J.M. and Sherwood, T.K., "The Properties of Gases and Liquids, 3rd ed.", McGraw-Hill, New York (1977)
- [10] Born, M., Lustig, R. and Fisher J., "Description of polyatomic real substances by two-center Lennard-Jones model fluids", Fluid Phase Equilibria, 25, (1986), 251-262
- [11] Singer, K., Taylor A. and Singer, J.V.L., "Thermodynamic and structural properties of liquids modelled by '2-Lennard-jones centres' pair potentials", Mol. Phys., 33, (1977), 1757-1795
- [12] Dubey, G.S., O'shea, S.F. and Monson, P.A., "Vapour-liquid equilibria for two centre Lennard-Hones diatomics and dipolar diatomics", Mol. Phys., 80, (1993), 997-1007
- [13] Maruyama, S., "Molecular dynamics method for microscale heat transfer", Adv. Numer. Heat Transfer, 2, (2000), 189-226
- [14] Berendsen, H.J.C., Grigera, J.R. and Straatsma, T.P., "The missing term in effective pair potentials", J. Phys. Chem., 91, (1987), 6269-6271
- [15] Nicolas, J.J., Gubbins, K.E., Streett, W.B. and Tildesley, D.J., "Equation of state for the Lennard-Jones fluid", Mol. Phys, 37, (1979), 1429-1454
- [16] Johnson, J.K., Zollweg, J.A. and Gubbins, K.E., "The Lennard-Jones equation of state revisited", Mol. Phys., 3, (1993) 591-618