

# 分子動力学による希ガスの相転移の研究

メタデータ	言語: jpn
	出版者:
	公開日: 2013-12-13
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 近藤, 豊, 有末, 宏明
	メールアドレス:
	所属:
URL	https://doi.org/10.24729/00007633

## 分子動力学による希ガスの相転移の研究

### 近藤豊\*,有末宏明\*\*

Molecular Dynamics Simulation of the Phase Transition for Rare Gases

### Yutaka KONDOU<sup>\*</sup>, Hiroaki ARISUE<sup>\*\*</sup>

#### ABSTRACT

We have made a computer simulation of the motion of molecules in large enough number. The simulation is based on the equation of motion for the molecules interacting with each other via the van der Waals forces. The Maxwell-Boltzmann distribution for the molecular velocity was checked to be reproduced in the thermal equilibrium and the transition among the vapor, liquid and solid states was observed. Especially we found that the vapor-liquid phase transition is the first order, that is, the temperature of the vapor-liquid co-existing phase stays constant when the heat is taken out of the system with the pressure fixed constant. The obtained boiling point is consistent with the experimental value for such rare gases as neon, argon, krypton and xenon.

#### 1. 序論

熱力学とは、温度、圧力、熱量といったマクロな熱的 諸量の関係を取り扱うものであり、それに対して、統計 熱力学とは、このマクロな世界における熱現象の熱力学 的事実を、ミクロな世界の基本構成要素とその相互作用 から多粒子系の統計的性質として説明するものである.

マクロな世界での熱の正体は、ミクロな世界では分子 運動のエネルギーである.したがって、その分子運動を 解析することにより、その物質の熱的性質を導くことが 可能となる.この際、熱力学的諸性質の多く、とりわけ 相転移現象については、極めて多数の分子の集合体とし ての運動の統計的結果として発現するものである.

よって、本研究の目的は計算機を用いて、十分多数の 分子から成る系における分子運動をシミュレーションし、 熱現象の解析を行うことにある.具体的には、物質の気 相、液相、固相の各相間の相転移の様子を分子間力に基 づく分子運動のシミュレーションによって説明する.そ の方法には大きく分けて、乱数を使う確率論的なモンテ

2006年4月12日受理

- \* 豊橋技術科学大学(Toyohashi University of Technology)
- \*\* 総合工学システム学科 機械システムコース (Dept. of Industrial Systems Engineering: Mechanical Systems Course)

カルロ法と運動方程式を解く決定論的な分子動力学法と があるが、本研究ではより直感的な理解が可能な後者を 採用した.

#### 2. 理論

#### 2.1 運動方程式

粒子を質点と捉える場合は次のニュートンの運動方程 式に従った運動をする.

$$\boldsymbol{m}_{i}\frac{d^{2}\mathbf{r}_{i}}{dt^{2}}=\mathbf{F}_{i}(\boldsymbol{r}_{1},\cdots,\boldsymbol{r}_{i},\cdots,\boldsymbol{r}_{N}).$$
<sup>(1)</sup>

ここで、mi, n は分子 i の質量と位置ベクトルで、Fi は粒子 i が他の全ての粒子との相互作用によって受ける 力の合力である.この運動方程式は 3 粒子系以上では特 別な場合を除いて解析的には解けないため、数値積分(数 値シミュレーション)が必須である.式(1)の運動方程式 に従って微少時間/tごとの粒子の位置 n と速度 viを求め る数値積分の基本的方法として、時刻 t から微少時間/t 後の粒子の位置 r(t+/t)の計算には精度が/t の 3 乗に比 例するベルレ (Verlet) 法を使用した.<sup>1)</sup>

#### 2.2 ポテンシャル関数

本シミュレーションで対象とする希ガス分子(単原子分子)間に働く力はファンデルワールス力の相互作用であり, 次式のレナード・ジョーンズ型の位置エネルギーU(ri) がよく用いられる.

$$U(\mathbf{r}_{ij}) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{\mathbf{r}_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\mathbf{r}_{ij}}\right)^{6} \right\}.$$
 (2)

ここで、 $\mathbf{r}_{ij}$ は粒子 i, j間の距離,  $\epsilon$ は位置エネルギー の最小値であり、一般に電子数の多い原子ほど大きく,  $\sigma$ はポテンシャルが 0 となる距離であり、原子の大きさ を表す.希ガスのパラメータは表 2.1 のようになる.

表2.1 希ガスのポテンシャルパラメータ

$\sim$	ε [J]	σ[Å]
ネオン	5.00E-22	2.74
アルゴン	1.67E-21	3.40
クリプトン	2.25E-21	3.65
キセノン	3.20E-21	3.98

そして、全ての粒子からの力を加算することで、式(2) から時刻tにおける力Fiを得ることができる.

$$\mathbf{F}_{i}(t) = \frac{4\varepsilon}{\sigma} \sum_{i}^{N} \left\{ 12 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{13} - 6 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{7} \right\} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (3)$$

2粒子間のこのエネルギーと力は図2.1に示す形状をし ており、点線を境界として、左側では引力、右側では斥 力が分子間に働くことを意味している. なお、ここで示 す値は 2.7 節で説明する無次元化を行った値を用いてい る.

#### 2.3 初期条件

熱平衡状態での平均運動エネルギー・圧力などの値は, 保存される内部エネルギーと系の体積のみで決まり,初 期条件によらない.各粒子の座標は,接近し過ぎて極端



図 2.1 位置エネルギーとファンデルワールス力

にファンデルワールスカの大きな状態にならないように, お互いの距離が σ 以上の範囲で,系の中にランダムに配 置するものとし、初速度も各成分を-v₀≦v≦v₀の区間で ランダムに与える.ただし、v₀の大きさは系の内部エネ ルギー(=位置エネルギー+運動エネルギー)が設定し たい値になるように調節する.

#### 2.4 境界条件

系の壁面をどう捉えるかに対して、本研究では固定境 界条件と周期境界条件の下で計算を行った. 前者は系の 壁面を固定した粒子の集まりであると考え、粒子間と同 様に静止した壁面とのファンデルワールス力を計算する 方法であり、直感的に理解しやすい、ただし、数百個~ 数千個程度の粒子数でのシミュレーションでは、この境 界条件の採り方に熱力学量が強く依存してしまう、とく にこの影響は、液体・固体という凝集状態のシミュレー ションにおいては顕著である。例えば、壁を剛体壁とし た場合は、液体や固体状態のように高い分子密度で分子 が壁面衝突すると、壁が分子から受ける圧力は極端に高 いものとなってしまうことから容易に理解できるように、 結果的に壁面近傍だけは分子密度が自動的に気体状態で の密度の程度にまばらなものになってしまう、この様な 影響は、上述のように壁面との仮想的なファンデルワー ルス力を仮定すれば回避する事はできるが、その場合で も結果は仮想的なファンデルワールスカのパラメータの 取り方に少なからず影響を受けてしまう. このような固 定境界条件のデメリットを避けるための便利な方法が以 下で述べる周期境界条件であり, 擬似的に空間的境界(表 面)の無い状態でのシミュレーションが可能である.

独立に考える粒子を系の中(基本セル)に入れ、図22



図 2.2 周期境界条件

に示すようにその周辺にそのレプリカ(イメージセル) を規則的に置く.ファンデルワールス力 U<sub>i</sub> (r<sub>ij</sub>)の計算で は、基本セル内の粒子 i について相手となる粒子 j が基 本セル内にあるかイメージセル内にあるかを区別しない で求める.また、粒子位置の更新は全てのセル内で同様 第40巻

に行う.従って、ある粒子 k が基本セルから外に出た場合は、反対側のイメージセルから基本セルの等価な位置 にイメージ粒子 k' が入りそれが基本粒子 k となる.

このようにして、少ない粒子数で仮想的に無限に大き な空間を考えるわけであるが、基本セルの大きさ以上に 大きな空間的周期を持つ系はシミュレーションできない ことに気をつけなければならない.

#### 2.5 熱平衡とマクスウェル・ボルツマン分布

熱力学では、接している二つの系の間に見かけ上、熱の移動がなくなったとき、熱平衡に達したという. 温度が異なる二つの物体を接触させると、高温の物体から低温の物体に熱が流れる. そして、次第に物体の温度差は減少し、温度が等しくなったところで熱の移動がとまる. 微視的に見ればエネルギーの交換がとまったわけではないが、一方から他方へのエネルギーの流れが反対向きの流れと等量になるため、移動がないように見える. そのため、本シミュレーションにおいても、ある程度長い間シミュレーションを繰り返し、分子の運動エネルギー(すなわち絶対温度)が平衡状態となった以降について、熱的諸量を測定している.

また,熱平衡状態においては,統計熱力学の基本法則 として,各時刻での粒子の速度分布が次式のマックスウ ェル・ボルツマン分布 P<sub>MB</sub>に従うことが理論的に証明さ れている.

$$P_{MB}(v_i) \propto \exp\left[-\frac{\frac{1}{2}m_i v_i^2}{kT}\right]$$

ここで、kはボルツマン定数、Tは絶対温度である. また、絶対温度Tはエネルギー等分配則に基づき

$$\frac{3}{2}kT = \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle \tag{4}$$

と、1分子の平均運動エネルギーにより定義される.

#### 2.6 制御方法

ここで述べるのは、いかにして計算して得た位置エネ ルギーと運動エネルギーの合計を、与えられた設定エネ ルギーと同じになるように制御するかということである. 本研究では、制御対象に運動エネルギーを選択した.

その方法として、(12) 式でも明らかなようにマクロな 世界での熱を加えたり、奪ったりするということがミク ロの世界では、分子の速度を加減速させることに対応し ていることを利用する.運動エネルギーは速度の2乗に 比例するので、加減速の比率は、

である.これによりエネルギーを制御することが可能と なる.この分子速度の加減は、ある時刻に一気に行うの ではなく、適切な時間を掛けて徐々に行う方が、加減後 に系が新たなエネルギー(温度)での平衡状態に達するま での時間を短くすることが出来る.

#### 2.7 無次元化

本シミュレーションは無次元化した系での計算を行っている. 具体的には、長さの単位を σ、時間の単位を

$$\tau = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{4\varepsilon}},$$
速度の単位を $\frac{\sigma}{\tau},$ エネルギーの単位を

4 ε,圧力の単位を
$$\displaystyle rac{4arepsilon}{\sigma^3}$$
,力の単位を $\displaystyle \displaystyle rac{4arepsilon}{\sigma}$ として表記すれ

ば、全ての式は無次元量を用いて記述できる.

例えば、分子のを運動方程式は、 $\mathbf{r}_i = \sigma \mathbf{r}_i^{\prime}$ ,  $t = \tau t^{\prime}$ で無次元量の位置ベクトル  $\mathbf{r}_i^{\prime}$ と時刻  $t^{\prime}$ を導入する

と,運動方程式は, 
$$r_{ij} = |\mathbf{r}_i' - \mathbf{r}_i'|$$
 として,

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i'}{dt^2} = \overline{\mathbf{F}}_i(r_1', \cdots, r_N')$$
(5)

$$\overline{\mathbf{F}}_{i}(\mathbf{r}_{1}^{\prime},\cdots,\mathbf{r}_{N}^{\prime}) = \left(\frac{12}{\mathbf{r}_{ij}^{\prime 13}} - \frac{6}{\mathbf{r}_{ij}^{\prime 7}}\right) \frac{\mathbf{r}_{ij}^{\prime}}{\mathbf{r}_{ij}} \qquad (6)$$

の無次元式で与えられる.

以下では、とくに断らない限り無次元化された量です べてを記述するものとする.

表2.2は、ネオン(Ne)、アルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)、 キセノン(Xe)の4種類の希ガスの沸点と融点を K(ケルビ ン)単位で測ったもの、および、1分子の平均運動エネル ギーに換算して上述の無次元量として記したものである. K 単位で測った絶対温度では沸点と融点は4種類の希ガ ス間で大きく異なるが、この無次元化を行った1分子の

表 2.2 大気圧下での希ガスの沸点,融点

	文献值		無次元量	
	融点 [K]	沸点 [K]	融点[-]	沸点[-]
ネオン	24.45	27.25	0.253	0.282
アルゴン	83.95	87.25	0.260	0.270
クリプトン	116.55	120.25	0.268	0.277
キセノン	161.35	166.05	0.261	0.269

- 3 -

平均運動エネルギーでみると、4種類の希ガスの沸点と 融点はそれぞれ極めて近い値をとる.

この事実は、希ガス系をファンデルワールス力によっ て統一的に記述することが当を得ていることを示してお り、我々の目標は、融点、沸点における1分子の平均運 動エネルギーがそれぞれ約0.26 および0.27 となること をファンデルワールス力に基づくシミュレーションによ り再現することである.

3. 計算アルゴリズム

#### 3.1 カットオフ距離

図2.1より、ファンデルワールス力は距離が2.0を超え たあたりからほぼ0の値をとることがわかる.よって、 注目している粒子が他の粒子から受けるファンデルワー ルス力の計算は、距離が2.0以下の粒子間だけとし、そ れより遠い距離にある粒子に対しては影響がないと考え、 力の計算を省略する.この距離をカットオフ距離として シミュレーションを行っている.

#### 3.2 計算時間のオーダーを O(N<sup>2</sup>)から O(N)へ

ファンデルワールス力の計算において、前述のカットオ フ距離を用いたとしても、各粒子間の距離を計算しなく てはならないことに変わりはないため、全体で見た計算 時間のオーダーは結局 O(N<sup>9</sup>)に変わりはない. これでは 粒子数を10倍に取ると計算時間は100倍となってしまう. これを回避するために考案したのが、図 3.1 のように系 全体(周期境界条件の場合は基本セル)を一定のサイズの セルに分割し、各セルに粒子をすべて割り当て、計算対 象セル、およびそれに隣接するセルに属する粒子につい てのみ距離計算する方法である. このアルゴリズムを適 用すると計算時間を O(N)へと劇的に削減することがで きる.

#### 3.3 粒子ペア

粒子 i, j間に働くファンデルワールス力は互いに大き さが等しく、方向は逆であり、i が j から受ける力をい ったん計算すれば、j が i から受ける力は計算しなくて もよい. その代わり、その正の力を i に、負の力を j に用 いれば計算時間は 1/2 ですむことになる.



図 3.1 O(N)アルゴリズム

#### 4. Moleculator 3D

以上で述べた理論とアルゴリズムを用いた計算をコン ピュータ上で扱うため、専用のシミュレーションソフト を開発した.ソフト名である Moleculator3D とは Molecule「分子」と Calculator「計算機」を組み合わせ た造語であり、計算ソフトである Solver と、その結果の 表示ソフトである Viewer で構成されている.

#### 4.1 Moleculator3D Solver

プログラミング言語にはプログラムの視認性が高く, 途中から機能を拡張していく際にもそれが行いやすく, さらに、メモリの動的割り当てによる動的配列の作成や, ファイル関数がC言語に比べて扱いやすいC++を使用し た.そしてもう一つ、C++を採用したことによる非常に 大きいメリットがある.それはSolverの核の部分である 、プログラムをヘッダーファイルとして作成することによ り、Windows でのGUI(Graphical User Interface)ソ フトの統合開発環境である Microsoft Visual C++.NET でもそのファイルをインクルードするだけで、そのまま 再利用することが可能となり、作業時間の削減ができる 点である.

計算機サーバとしてよく利用される LINUX などの Windows 以外の OS で利用する場合は CUI (Character based User Interface) ソフトとして、また、 Windows ではGUI, CUI 問わず利用できるようになる. これは他の計算用言語である FORTRAN, PASCAL な どでは実現不可能な非常に意味のある利点となる. 作成 した CUI 版, GUI 版の Moleculator3D Solver を図 4.1 に示す.



図 4.1 Moleculator3D Solver (CUI版とGUI版)

#### 4.2 Moleculator3D Viewer

Solver とは違い, 生産性の高い Microsoft Visual C#.NET を使用して開発した. 実は図 4.2 の左側に示す





X 4.2 Moleculator3D Viewer

ように Viewer の初期バージョンは Solver と同じく C++ で開発していたが、C#のマウス、キーボードのイベント 処理やフォームデザイナによるインターフェイスの開発 の容易さや、生産性の高さが確認できたので、途中から C#での開発へと移行した. 描画エンジンには Windows 標準の GDI (Graphic Device Interface) ではなく、三次 元処理に長けた Microsoft DirectX 9.0 API を利用してお り、PC のグラフィック描画能力に合わせて画質、再生速 度を調整することができ、膨大な粒子数に対してもスム ーズな再生が可能である.<sup>2)</sup>また、回転・拡大縮小も可 能にし、固体状態で粒子のクラスタの構造が面心立法体 構造になっているかなどを容易に確認することもできる. さらに、三次元だけではなく、二次元のシミュレーショ ン結果も読み込み・表示可能にしている点が特徴である. 5.1 マックスウェル・ボルツマン分布

この節では、初期条件をどの様に採っても必ずマック スウェル・ボルツマン分布に移行するということを示し ておくのが目的なので、座標分布を容器全体に一様分布 させたり、ある領域に集中させたりと異なった分布で試 すとともに、すべての分子に同一の速度を持たせること も行っている.

なお、系は一辺の長さ32、体積V=32<sup>3</sup>=32768 の立方 体、 分子数 N=1024 の下で、内部エネルギーが E=0.5×N という気体の状態が予測される値に設定した. 熱平衡後の各時刻での速度分布を平均してグラフ化して いる.また、(2) に関しては初期分布に偏りがありすぎ るため、ここでは初期分布の表示は省略している.

#### (1) 初期座標の分布別

図 5.1 のように初期座標を一様のものと、そうではな く系の X方向を0~2.0の範囲に限定した図5.2のような 集中分布させている場合の両方の速度分布を図 5.3 に示 す.

図を見ても明らかなように、十分時間が経過後の速度 分布は、初期分布の違いに関係なく、マクスウェル・ボ ルツマン分布に従うことがわかる.また、後者の初期座 標の分布は容器の特定の方向に集中していたにもかかわ らず、熱平衡状態での速度分布に方向性は見られない.





図 5.1 一様分布 (N=1024)

図 5.2 集中分布 (N=1024)



図 5.3 熱平衡後の速度分布

#### (2) 初速度の分布別

座標分布は一様に採り,初速度は一様分布と,X 方向 のみに速度を等速で与え,Y,Z 方向は0にとる分布の両 方について,熱平衡後のv'x とv'yの速度分布を図5.4 に示す.



図 5.4 熱平衡後の速度分布(初速度の分布別)

後者の初速度分布は、全ての分子の速度をある値に固 定しているため、初速度の分布が偏りすぎてグラフの視 認性が低下するので、図では省いている.初速度を固定 したにもかかわらず、熱平衡後は図 5.3 とほぼ同じ分布 具合となった.また X 方向と Y 方向の初速度の分布が非 対称であったにもかかわらず、熱平衡後の両者の分布は 同じマクスウェル・ボルツマン分布となった.

(1),(2)より,熱平衡後の速度分布は初期条件によらないと実証できた.

#### 5.2 定積変化

#### 5.2.1 内部エネルギーと絶対温度の関係

シミュレーション対象の沸点,融点あるいは気相一液 相一固相の相転移の様子を得るために、粒子数 N=256, 体積 V=32<sup>3</sup>=32768 の条件の下で,気相状態から 2.4 節 の制御方法に従って段階的に系から熱を奪っていき(= 粒子の速度を一定の割合で減らし),平均運動エネルギー が0になる(=絶対温度が0となる)までをシミュレー ションした結果が図 5.5 である.なお,図中に示す融点, 沸点の値は表 2.1 のより求めた 4 種類の希ガスの文献値 の無次元量を平均したものを使用している.

このグラフの特徴は内部エネルギーE/N=0.1 を境に 運動エネルギーはほとんど変動しなくなり、その代わり に位置エネルギーが下がり始めるということである. さ らに熱を奪っていくと、内部エネルギーE/N=-0.8 で 位置エネルギーだけでなく、一旦ほとんど止まっていた 運動エネルギーが再び下がり始める.



図 5.5 内部エネルギーと絶対温度の関係

内部エネルギーの各値での運動の様子は Viewer で見ることができる。そのうちの特徴的なエネルギー値での分子の様子を表示した結果を図 5.6~図 5.11 に示す。

これらの特定のエネルギーを含めて、E/N=0.1 では、 図 5.6 に見られるように、各分子はほぼ自由に飛び交っ ており、気体の状態であることが分かる. E/N=0.1 で 小さな液滴(分子のクラスター)が発生し始め、それが さらに周りの分子を吸着しあって次第に大きなクラスタ に成長していき、E/N=-0.8 あたりでは一部の分子を 除いてほとんどの分子が単一クラスタに集まった状態と なっており、その内部では分子が流動的に動いている. すなわち、-0.8≦E/N≦0.1 では気体と液体の共存状 態にあると言える. E/N=-0.8 よりエネルギーを下げ ると、まわりで飛び交っていた一部の分子も徐々にクラ スタに吸収され、クラスタ内での分子の流動的な運動も 徐々にゆるやかとなっている. そして, E/N=-1.4 あ たりではすべての分子が球形の単一クラスタに吸収され てしまい、そのクラスタ内で分子全体がある結晶構造を 保ちながら、各分子は結晶構造の格子点のまわりに微小 振動を起こしている. すなわち, -1.4≦E/N≦-0.8 で は液体状態, E/N=-1.4 では固体状態にあると言える.



⊠ 5.9 E/N =-0.5 ⊠ 5.10 E/N =-1.0 ⊠ 5.11 E/N =-1.4

#### 5.2.2 圧力と絶対温度の関係

前節のシミュレーションでは体積を固定して内部エネ ルギーあるいは温度を変化させ、単原子分子系の気体・ 液体・固体間の相転移のシグナルを見出した.とりわけ 気体・液体間の相転移において、気液共存相の運動エネ ルギーすなわち温度が内部エネルギーの変化に対してほ とんど不変であるということは、この相転移が1次相転 移であることを強く示唆している.しかしながら、1次 相転移を正確に証明するには、圧力が一定の条件下で2 相共存状態の内部エネルギーを変化させたときに、系全 体に占める2相相互の割合は変化するが、温度は不変で あることを示す必要がある.

前節と同じ条件の下で,系の体積を変化させ,その密 度別に圧力と絶対温度を計測したものが図 5.12 である. 圧力は2章の理論に従って計算した値である.図中でL は系の一辺の長さをあらわしている.



図 5.12 各密度別の絶対温度-圧力の関係

高圧状態の L=10 を除いたどの体積の場合でも、高温での気体の直線的変化から、気液共存相では体積によらない共通の曲線に乗り移り、さらに温度が低下すると共通の曲線から再び離れていく様子がわかる.

ただ、気体の直線から気液共存相の共通曲線に移行する.この「過冷却現象」の改善については次章で述べる. さらに大気圧でのシミュレーション対象の沸点温度はお よそ0.18で、現実の希ガスの沸点に比べ 2/3 程度しか ない.その理由についても次章で考察する.

#### 5.3 定圧変化

沸点, 融点, 気化熱等の文献値は大気圧(1気圧)という 圧力一定の条件下での値である.よって,本節では,大 気圧下での定圧変化のシミュレーション結果を報告する. 定圧変化は以下の意味で擬似的に実現している.すなわ ち,各体積から次の体積に移るときに,まず理想気体の 状態方程式 pV=nRT にしたがって体積変化に応じた内 部エネルギーの調節を行う. もちろん我々の系は粒子間 相互作用が入った系なので,これでは新しい体積での圧 力は元の体積での圧力と正確には同じにはならない. し たがって新しい体積でのシミュレーションによって得ら れる圧力に応じて,さらに内部エネルギーを増減させる. その結果が図 5.4 である.



図 5.4 擬似的な定圧変化

気液共存相の温度が理論どおり一定となり、このシミュ レーションにより、気体と液体の間の相転移が1次相転 移であることは明確に再現できた.また、内部エネルギ ーE/N=0.07~0.15の範囲では前節と同様に「過冷却」 の状態になっている.

一方,このグラフからでは固液共存相のシグナルは発見できず,液相から固相へと潜熱なしに相転移しており,かつ文献値と比べて明らかに融点が低い.この原因として考えられるのは、本シミュレーションで採用した圧力の測定方法が影響しているものと考えられる.

#### 6. 考察

#### 6.1 過冷却の改善

5章で見たように、気相から気液共存相へ移る際に、気 相のまま系の温度が本来の相転移温度より下がりすぎ、 内部エネルギーと温度がある程度まで下がって、初めて やっと気づくかのように気液共存相の共通曲線上の温度 に戻るという「過冷却」現象を示す.実際これを Viewer で見てみると、「過冷却」状態においては分子のクラスタ は形成されておらず、各分子がほとんど独立に運動して いる「気相」と呼ぶべき状態であった.

では、今度はそれまでとは逆に絶対温度 T'=0から加 熱するシミュレーションを行ったら、過冷却に対応する 「過加熱」が起こるのかどうかを調べてみた結果が図 6.1 である.



図 6.1 加熱と冷却の違い

予想していた加熱の過程での温度が上がりすぎる「過 加熱」の現象は見受けられず、むしろ「過冷却」と同じ 結果になった. つまり、今まで「過冷却」が原因と考え ていた温度のオーバーシュートは違う理由によるもので あることがわかった.

そこで本シミュレーションで採用したいくつかの技法 について再検討した.ファンデルワールス力のカットオ フ距離を 2.0 から 2 倍の 4.0 に変更し, さらにもう一つ として, 粒子数を 256 から 4 倍の 1024 に増加させてみ る (分子の平均密度が一致するように系の体積を変えて いる).その二つの合わせた結果を図 6.2 に示す.



図 6.2 カットオフ距離と粒子数による違い

図からもわかるように、大気圧での相転移の絶対温度 は約 0.6 も上昇し、今まで分子間距離が 2≤r≤4 の範囲 では無視していたファンデルワールス力の影響が実は結 構大きかったと考えられる.また、粒子数を増加させる ことにより、過冷却から脱するのにかかる時間も減って おり、この二つの改善策により、文献値との相対誤差 δ[%]は

## $\delta = \frac{0.27451 - 0.24782}{0.27451} \times 100 = 3.7\%,$

となり、非常に信頼性の高いシミュレーション結果を残 すことができた.

#### 6.2 固相の存在の実証

先述したように、気相一液相の相転移は見た目にも明 らかにその境界を知ることができた.しかし、その先の 液相、液相一固相の共存相、固相の違いは見た目だけで 区別することは難しい.

そこでまず、構造解析の道具である空間相関関数の中の1つとして、動径分布関数 g(r) を用いて固相の存在を明確なものにする. この関数は、ある粒子からどれだけの距離にどれだけの数の粒子が存在するかを表し、次式で与えられる.

$$g(r) = \frac{1}{\rho} \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r}$$

ここで、 $\rho$  は平均粒子密度、n(r)はある粒子からの距離  $r \ge r + 2r$ の間にいる粒子数を表す.  $\rho$  で規格化し ているため、遠距離で1に収束する.気相の動径分布関数は特に特徴のないものであるが、液相では近距離にい くつかのピークが現れ、固相では更に多くのピークがそ の結晶構造によって決まる特徴的な位置に現れる.その ピークは分子運動の激しさの小さい低温ほど鋭くなる. 希ガス固体の結晶構造は右図 6.3 のような面心立方格子 である.最近接分子間の距離は r = 1.12 で、分子間距離 がこの距離の1倍、 $\sqrt{2}$ 倍、 $\sqrt{3}$ 倍、2倍、 $\sqrt{5}$ 倍、……の位置に 粒子が存在する確率が高くなる.



図 6.3 面心立法格子

実際にそれを再現できているかを計測した結果を図 6.4 に示す. 系のサイズは L=12 である. なお, この図で は  $1/\rho$  で規格化せず, ある時間内に観測された分子数 そのもので示している. 内部エネルギーE/N がある値以 下になると, 分子間の距離が r = 1.12 の近傍のピーク以 外に, その $\sqrt{2}$  倍, $\sqrt{3}$  倍,2 倍の各近傍に明確なピークが 現れている. これは, 対応する温度以下において, 面心 立方格子構造の固体結晶状態が実現していることを示し ている.



図 6.4 動径分布関数

7. PC クラスタ

PC クラスタとは単一で稼働するコンピュータの集まり であり、それらを一つの計算機資源として使用可能な並 列もしくは分散システムである.本来、計算機として 5 台の PC を利用した PC クラスタを構築し、それを使っ て並列計算させることにより、より大きい粒子数の系に 対しても計算する予定であった.そのために図 7.1、表 7.1 に示す 5 台の高性能な PC (1 台は制御・外部アクセ ス用のマスターノード、残りが実際に計算を行う計算ノ ード)を準備した.



図 7.1 PC クラスタの概観

40		DO	A Date	Ltt: _	2
T	1	PU	() + 99	「黄わ」	v
22	1.1	LU	VI.X	コナナノーン	۰,

パーツ	仕様
CPU	Intel Pentium4 3.0EGHz
メモリ	2048MB
HDD	S-ATA 160GB
LANカード	Intel PRO/1000 MT

OSにはPCクラスタの構築,管理するソフトウェアと して同志社大学三木研究室開発のDCASTという開発支 援ツールを組み込んだLINUX ディストリビューション であるDCAST in KNOPPIXを使用した.<sup>3)</sup>これにより, システム構築に必要な面倒な初期設定や,並列計算用の ライブラリーのインストール作業などがなくなり、短時 間でマスターノードが構築できる.よって、これをマス ターノードにインストールし、他4台はフロッピーディ スク起動して、マスターノードからLAN 経由でOSのカ ーネルイメージをダウンロードするネットワークブート で起動するローカルのハードディスクを一切使用しない ディスクレス方式を採用したため、普段は Widows をイ ンストールした PC として使用するといったマルチブー ト環境で使用することも可能となっている.

そのシステム構築に努めたが時間の制約のため完成に 至ることはできなかった.したがって上記の計算は、単 体PCおよび大阪府立高専IT統括室計算サーバを用いて 実施した.

#### 8. 結論

本研究「計算機シミュレーションによる分子運動の統 計熱力学的研究」として,目的に挙げた以下のすべての 課題に対し,非常に意義のある結果を得ることができた.

- マクスウェル・ボルツマン分布
   集中分布,初速度固定など,偏った初期条件など,様々な初期条件に対して,熱平衡後の粒子の速度分布はマクスウェル・ボルツマン分布に従うことを実証した.
- 気相-液相-固相の相転移
   気相-液相の相転移の再現はもちろんのこと、
   当初,再現困難と考えていた固相-液相の相転
   移までもその存在を示し、一連の過程を
   Viewer で観測することにより、粒子が次第に
   凝集していく様子を確認することに成功した。

・ 文献値との比較
 沸点の比較では、大気圧下におけるシミュレーション結果と文献値との相対誤差が5%以下という非常に高精度の結果を得、本シミュレーションの信頼性の高さを証明した。

しかし、残念なことに当初、本研究の第二の目的であった PC クラスタシステムの構築、運用に関しては未解 決のままの状況である.もし、このシステムを実際に運 用できていれば、計算時間は劇的に短縮され、より大規 模な粒子数の系に対して解析することができたであろう. そうなれば、実験結果からもわかるように実際の系との 誤差はより減少し、更なる精度の上昇が可能となるはず である.

- 1) 上田類, "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
- N2Factory, "DirectX ゲームグラフィックスプロ グラミング", ソフトバンククリエイティブ,

2003

3) http://mikilab.doshisha.ac.jp/dcast/ , DCAST Home Page