

## 変形 Lennard-Jones 系の融解曲線

Melting curve of the modified Lennard-Jones system

岡本和馬・土居清志郎・瀧崎員弘

*Kazuma Okamoto, Seishiro Doi, Kazuhiro Fuchizaki*

愛媛大学理学部物理学科

Department of Physics, Ehime University 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama, 790-8577, Japan

### Abstract

The melting curve for the modified Lennard-Jones system was obtained conducting molecular dynamics simulation. The Parsafar–Mason equation of state was established at the equation of state for the solid phase. The thermodynamic quantities derived from this equation well capture the shape of the melting curve.

Key words : *modified Lennard-Jones system, melting curve, equation of state*

### 1 はじめに

単原子分子である希ガスの粒子間相互作用は、Lennard-Jones(LJ)ポテンシャルで定量的に表現できることが知られている。引力相互作用の影響は無遠慮に及ぶ。そのため数値計算では適当な距離で相互作用をカットオフしなければならない。そこで、相互作用の範囲が有限となるように変形した Lennard-Jones(mLJ)ポテンシャル [1] を用い、希ガスの融解現象をシミュレートした。

融点は固相と液相の境界を表わす。平衡融点は2相の自由エネルギーが等しくなる点として求められる。この方法を2相アプローチと呼ぶ。一方、融点を固相の熱力学限界と見なした場合、固相の熱力学情報のみから融点を定めることが可能となろう。この方法を前者に対して1相アプローチと呼ぶ。本研究では数値シミュレーションにより、後者の意味での mLJ 系の融点 (以下では単に融点と記す) を求めた。また固相での状態方程式を求め、これから得られる熱力学情報をもとに1相アプローチにより、シミュレーションで得られた融解曲線について考察した。

### 2 モデル

ここでは古典質点粒子系を考える。粒子間に働く相互作用として2体間相互作用のみを仮定し、次式で示した mLJ ポテンシャル  $\phi_m(r)$  を採用した。

$$\phi_m(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + C_1 & (r \leq 2.3 \sigma) \\ C_2 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} + C_3 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + C_4 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{-2} + C_5 & (2.3 \sigma < r \leq 2.5 \sigma) \\ 0 & (2.5 \sigma < r) \end{cases}$$

ここで、 $r$  は粒子間の距離を表す。 $\sigma$ 、 $\epsilon$  はそれぞれ、系に特徴的な長さおよびエネルギーを担う定数である。例えば、アルゴンならば  $\sigma = 3.405 \times 10^{-10}$  m、 $\epsilon = 1.654 \times 10^{-21}$  J [2] である。パラメータ  $C_i (i = 1, \dots, 5)$  には、 $C_1 = 0.0163169237 \epsilon$ 、 $C_2 = 3136.5686 \epsilon$ 、 $C_3 = -68.069 \epsilon$ 、 $C_4 = -0.0833111261 \epsilon$ 、 $C_5 = 0.746882273 \epsilon$  [1] を用いる。

### 3 計算方法

分子動力学 (MD) 法を用い系を時間発展させた。融点を求めるにあたり、定圧下で温度を上昇させ系の体積を求めた。また様々な温度・圧力下での平衡状態点を蓄積し状態方程式を決定した。

mLJ 系の融解に対しては  $\sim 5000$  粒子数以上で有限サイズの影響が小さくなることが知られている [3] ため、本研究では  $N = 6912$  個からなる粒子をはじめに面心立方格子点上に配置した。運動方程式は Runge–Kutta–Gill 法 [4] で解いた。実現したアンサンブルは等温定圧 ( $NpT$ ) アンサンブルである。温度

$T$  の制御には速度スケーリング法 [5], 圧力  $p$  の制御には Andersen の方法 [6] を用いた. 境界条件には周期性境界条件を適用した. 以下では無次元量,  $V/\sigma^3$ ,  $k_B T/\epsilon$ , および  $p\sigma^3/\epsilon$  をそれぞれ, 体積  $V$ , 温度  $T$ , および圧力  $p$  と書く.

状態方程式の決定と融点の決定におけるシミュレーション条件は, 時間刻み幅を前者が  $7.0 \times 10^{-3}$ , 後者が  $5.0 \times 10^{-3}$ , 速度スケーリング間隔を前者が 50 ステップ毎, 後者が 100 ステップ毎, 圧力浴の慣性を両者ともに  $1.0 \times 10^{-4}$  とした. 同温度, 同圧力下では前者に対して 10000 ステップ, 後者に対して 5000 ステップ時間積分後, 平衡への到達を確認し, 両者ともに続く 5000 ステップを平均体積の計算に費した.

#### 4 固相の状態方程式

固相の熱力学諸量は状態方程式から求めることができるが, mLJ 系固相の状態方程式に関する報告はない. そこで, 半現象論に基づいてはいるが, その関数形が簡単な Parsafar–Mason の状態方程式 [7]

$$p(v, T) = A_0(T)v^{-2} + A_1(T)v^{-3} + A_2(T)v^{-4} \quad (1)$$

の運用を試みる. ただし,  $v \equiv V/V_0$  ( $V_0$ : 基準の圧力  $p_0$  での体積) は比体積である. 数値計算シミュレーションで, 温度範囲  $0.2 \leq T \leq 0.7$ , 圧力範囲  $0.01 \leq p \leq 50$  における比体積を求めた. それらの状態点を用いて, この温度依存パラメータ  $\{A_i\}$  ( $i = 0, 1, 2$ ) を決定した.  $\{A_i\}$  の温度依存性を調べたところ, Fig. 1 に示したように, 温度に対して線形に変化することが判明した. そこで,

$$\begin{aligned} A_0(T) &= 63.5 + 3.05 \times T \\ A_1(T) &= -180 + 14.5 \times T \\ A_2(T) &= 115 - 9.32 \times T \end{aligned} \quad (2)$$

と決定した (Fig. 1).

シミュレーションでの設定圧力値と (1) 式から得られる圧力値を比較して Table 1 に示す.  $p \geq 1.00$  では, 設定値と適用結果がほぼ等しくなっている. しかし,  $p \leq 0.100$  ではどの温度でも両者は逸脱している. 即ち,  $p = 1.00$  が (1) 式の適用下限である. したがって, (2) 式の係数をもつ (1) 式は高圧状態に適した状態方程式と結論できる.

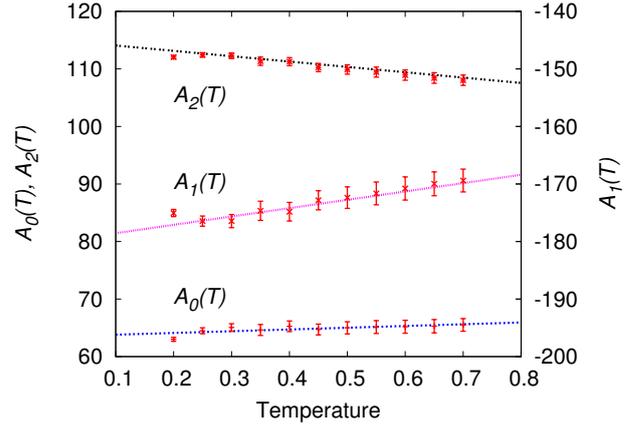


Fig. 1: The parameters  $\{A_i\}$  ( $i = 0, 1, 2$ ) are plotted with error bars against temperature. The parameters have linear temperature dependences, as described by Eq. (2)(lines).

Table 1: The first row represents the values for pressure, under which the MD simulations were carried out. The other rows represent those obtained from Eqs. (1) and (2) using the value for  $T$  indicated as input.

$p$	0.0100	0.100	1.00	10.0	50.0
$T = 0.20$	0.153	0.241	1.12	10.2	50.6
$T = 0.30$	0.142	0.224	1.09	10.2	50.5
$T = 0.40$	0.142	0.224	1.08	10.2	50.5
$T = 0.50$	0.158	0.234	1.09	10.2	50.5
$T = 0.60$	0.171	0.249	1.10	10.2	50.4
$T = 0.70$	0.169	0.248	1.11	10.2	50.5

#### 5 融点の決定

系の温度をある値から少しずつ上昇させながら系の体積の値の変化をモニターした. 温度上昇とともに系の体積は, 熱膨張により滑らかに増加するが, ある温度に達すると不連続な体積増加が見られる (Fig. 2). この温度が「はじめに」で述べた融点に相当する. 温度を  $8.35 \times 10^{-3}$  (例えば, アルゴンでは 1K に対応) ずつ変化させて, 融点の判定を行った.

圧力  $p$  が  $1.0 \times 10^{-4} \leq p \leq 10$  の範囲で融点を求めた. 得られた融点と平衡融点 [1] を比較した (Fig. 3). 同一圧力に対して, 融点が平衡融点に比べて高いことから, 平衡融点を越えて固相が準安定に存在できることがわかる.

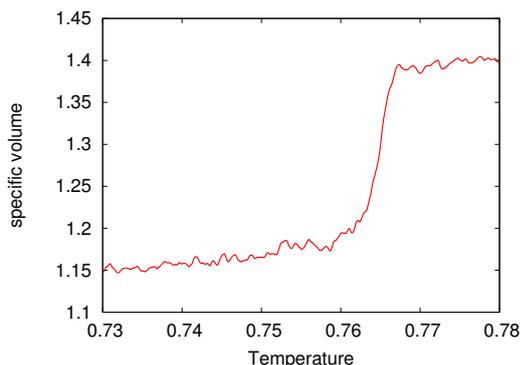


Fig. 2: Variation of the specific volume  $v$  upon heating under  $p = 0.01$ . An abrupt increase in  $v$  occurs at  $T = 0.763$ , indicating the melting point.

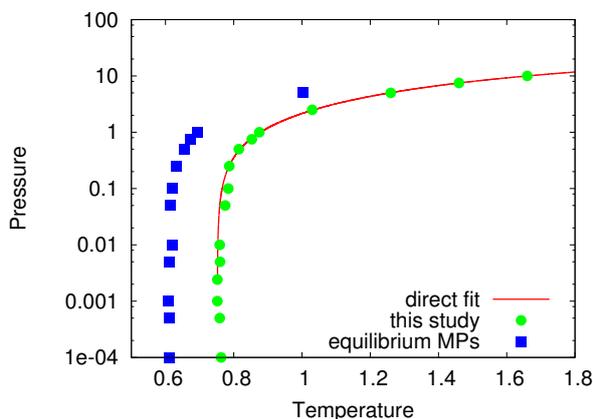


Fig. 3: Melting points (MPs), obtained through this study, are plotted on the pressure temperature phase diagram, in which the equilibrium MPs are shown for comparison.

## 6 融解曲線の決定

得られた融点を Kechin の融解曲線 [8] を用いてフィットした。Kechin の融解曲線  $T_m$  は、

$$T_m = T_{m0} \left(1 + \frac{p}{a}\right)^b e^{-cp} \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 $T_{m0}$  は基準の圧力  $p_0 = 2.417 \times 10^{-3}$  (アルゴンでは、1 気圧に相当) 下での融点  $T_{m0} = 0.752$  とした。  $a, b, c$  はパラメータであり、得られた融点を  $T_m$  に直接フィッティングし、  $a = 1.83 \pm 0.53$ ,  $b = 0.306 \pm 0.081$ ,  $c = -0.0221 \pm 0.0079$  が得られた (Fig. 3)。 (3) 式で表わされる融解曲線はパラメータ  $c$  の正負により性質が異なる。  $c$  が正の場合は圧力に対して単調増加関

数となり、  $c$  が負の場合は上に凸の関数となる。 mLJ 系に対しては  $c \simeq 0$  であり、融解曲線は  $a$  と  $b$  の値で特徴づけられるといえる。

## 7 1-相アプローチ

得られた固体相での状態方程式を用いて、融解曲線  $T_m$  のパラメータ  $a, b, c$  を 1-相アプローチにより求めた。パラメータ  $a, b, c$  は、それぞれ

$$a = \frac{K_{m0}}{K'_{m0}}, \quad b = \frac{\Gamma_{m0}}{K'_{m0}} + ac, \quad c = -\frac{\Gamma'_{m0}}{K'_{m0}}$$

で求めることができる [9]。

(1), (2) 式と得られた融点より  $K_{m0} = K_\tau(v = 1, T_{m0}) = 55.6 \pm 10.8$  と  $K'_{m0} = K'_\tau(v = 1, T_{m0}) = 8.4 \pm 1.0$  を得た。ここで、  $K_\tau$  は体積弾性率、  $K'_\tau$  は、その圧力微分を表わす。  $\Gamma_m \equiv -d \ln T_m / d \ln v_m$  は、  $d \ln T_m / dp$  と  $-d \ln v_m / dp$  の比から計算した。

$\Delta p \equiv p - p_0$  として、  $\ln T_m$  と  $-\ln v_m$  をそれぞれ 2 次の項まで Taylor 展開する:

$$\ln T_m \simeq \ln T_{m0} + t_0 \Delta p + \frac{t_1}{2} (\Delta p)^2 \quad (4a)$$

$$-\ln v_m \simeq -\ln v_m|_{p_0} + \omega_0 \Delta p + \frac{\omega_1}{2} (\Delta p)^2. \quad (4b)$$

$\Gamma_{m0} = \Gamma_m(p_0)$  と  $\Gamma'_{m0} = \Gamma'_m(p_0)$  は、係数  $t_0, t_1, \omega_0, \omega_1$  を用いて次のように表わすことができる:

$$\Gamma_{m0} = \frac{t_0}{\omega_0},$$

$$\Gamma'_{m0} = \frac{t_1}{\omega_0} - \Gamma_{m0} \frac{\omega_1}{\omega_0}.$$

融点を (4a) 式にフィットし、  $t_0 = 0.1343 \pm 0.0058$ ,  $t_1 = -0.0113 \pm 0.0013$  が得られた (Fig. 4 中の曲線)。また、  $\omega_0, \omega_1$  は、状態方程式  $p = p(v_m, T_{m0})$  を  $v_m$  について解き、これを (4b) 式にフィットすることで  $\omega_0 = 0.0205 \pm 0.0019$ ,  $\omega_1 = -0.00149 \pm 0.00045$  を得た (Fig. 5 中の曲線)。

これらの値を用いると  $\Gamma_m$  と  $\Gamma'_m$  は、  $\Gamma_{m0} = 6.53 \pm 0.89$ ,  $\Gamma'_{m0} = -0.08 \pm 0.27$  となった。従って、  $a, b, c$  は  $a = 6.6 \pm 2.1$ ,  $b = 0.84 \pm 0.37$ ,  $c = 0.009 \pm 0.033$  となる。この  $a, b, c$  を (3) 式に代入した融解曲線が Fig. 6 中の点線である。1-相アプローチの結果も、パラメータ  $c$  の値がほぼ 0 である。また、パラメータ  $a, b$  の値も直接フィットの値と同オーダーの値を再現できており、この結果、実際の融解曲線に近い曲線を与える。

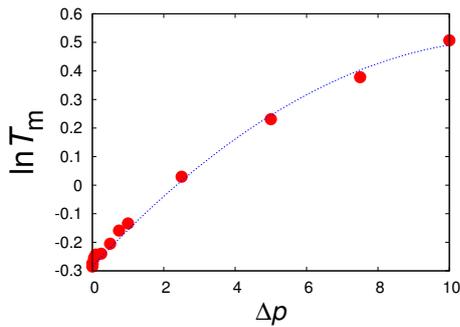


Fig. 4:  $\ln T_m$  is plotted against  $\Delta p$ , and then fitting to Eq. (4a).

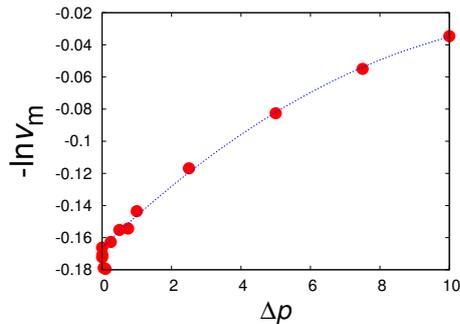


Fig. 5:  $-\ln v_m$  is plotted against  $\Delta p$ , and then fitting to Eq. (4b).

1-相アプローチからのパラメータ  $a, b, c$  の決定には状態方程式を決定した温度・圧力範囲を越えた領域をも議論の対象としている。単一固相に対する熱力学関数の連続性を考慮すれば、状態方程式の高温への拡張は不自然ではない。一方、低圧領域への拡張は、状態方程式の性格上、好ましくない。1-相アプローチにより決定した融解曲線が低圧部分の融解曲線を比較的良好に再現できているのは複数の因子の相殺による結果であると考えている。

## 8 おわりに

本研究では、MD法を用いた数値シミュレーションにより mLJ 系の固相での状態方程式と融解曲線を求めた。ここでの融解曲線は、ある圧力下での熱力学的安定限界としての融点を表わすものである。固相のみの熱力学情報から融解曲線を導出する 1-相アプローチにより、シミュレーションから得られた融解曲線がほぼ再現できた。従って、固体として存在できる限界は固体の情報に内在していると結論できる。

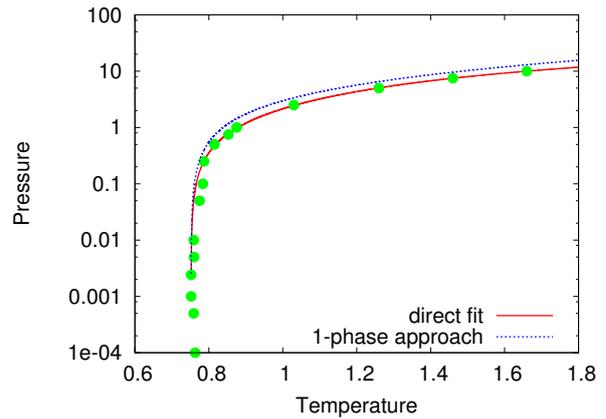


Fig. 6: The melting curve obtained from the one-phase approach, i.e., Eq. (3) with the parameters evaluated on the basis of the thermodynamic quantities regarding the solid phase, is delineated by a broken curve, which is to be compared with the melting curve (solid line) obtained through the direct fit.

## 文献

- [1] Y. Asano and K. Fuchizaki, J. Chem. Phys. **137**, 174502(2012).
- [2] W. D. Heermann, シミュレーション物理学 (シュプリンガー東京, 東京, 1990) p. 55.
- [3] Y. Asano and K. Fuchizaki, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 055002(2009).
- [4] 藤野清次, 数値計算の基礎 (サイエンス社, 東京, 1998) pp. 104–105.
- [5] [2] pp. 42–44.
- [6] [2] pp. 47–50.
- [7] G. Parsafar and E. A. Mason, Phys. Rev. B **49**, 3049(1994).
- [8] V. V. Kechin, J. Phys. : Condens. Matter **7**, 531(1995).
- [9] V. V. Kechin, Phys. Rev. B **65**, 052102(2001).